



HAL
open science

Recherche et élaboration de nouveaux matériaux pour les applications laser non-linéaires du moyen infrarouge

Vincent Tabouret

► **To cite this version:**

Vincent Tabouret. Recherche et élaboration de nouveaux matériaux pour les applications laser non-linéaires du moyen infrarouge. Matériaux. Université Pierre et Marie Curie, 2018. Français. NNT : . tel-01132944v2

HAL Id: tel-01132944

<https://hal.science/tel-01132944v2>

Submitted on 17 Sep 2019 (v2), last revised 10 Mar 2020 (v3)

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

SORBONNE UNIVERSITE

Ecole Doctorale 397 : Physique et Chimie des Matériaux

Recherche et élaboration de nouveaux matériaux pour les applications laser non-linéaires du moyen infrarouge

Par Vincent TABOURET
Thèse de doctorat de **Chimie des matériaux**

Dirigée par
Bruno Viana & Johan Petit

Soutenue le 10 Décembre 2018

Devant le Jury composé de :

M. Philippe Veber	Ingénieur de Recherche HDR	Rapporteur
M. Alain Maillard	Professeur	Rapporteur
Mme. Patricia Segonds	Professeur	Examineur
M. Gilles Wallez	Professeur	Examineur
M. Philippe Adam	Docteur HDR	Examineur
M. Johan Petit	Docteur	Co-directeur de thèse
M. Bruno Viana	Directeur de recherche	Directeur de thèse

Thèse préparée à l'Office National d'Etudes et de Recherches Aérospatiales

Remerciements

Cette thèse a été financée par l'ONERA et préparée au Département MATériaux et Structure (DMAS) de l'ONERA Châtillon. Je tiens d'abord à remercier Jean François Maire de m'avoir accueilli au sein du DMAS ainsi que Pascal Geoffroy puis Jean-Michel Roche de m'avoir accueilli dans leur unité.

Je tiens ensuite à remercier l'ONERA, particulièrement Esteban Busso de la direction scientifique générale, pour m'avoir fait confiance et financé mes travaux.

Je remercie ensuite M. Philippe Veber et M. Alain Maillard pour avoir accepté de rapporter ce travail de thèse. Je remercie également Mme. Patricia Segonds, M. Gilles Wallez et M. Philippe Adam d'avoir accepté de participer à ce jury.

Je tiens à remercier vivement mon directeur de thèse, M. Bruno Viana de l'Institut de Recherche de Chimie Paristech, pour ses conseils avisés, ses encouragements et pour m'avoir suivi durant cette thèse. Je remercie particulièrement M. Johan Petit de m'avoir encouragé durant ces trois années de thèse. Il a su m'encourager et me pousser à donner le meilleur de moi-même.

Je tiens à remercier Gilles Hug, du département des microstructures, pour les nombreuses heures qu'il a pu m'accorder pour mon initiation au calcul *ab initio*. Sans lui, le travail théorique sur le ZGSe n'aurait pas été possible.

Je remercie aussi Jean-Claude Daux et Sylvie Lalanne pour leur aide et leurs interventions qui m'ont permis de faire souvent face à des situations inattendues.

Je remercie également Marie Hélène Ritti pour son aide pour les caractérisations de mes échantillons.

Je tiens aussi à remercier Pierre Beauchêne pour la pertinence de ses remarques pour le travail de modélisation du four Bridgman avec le logiciel Comsol.

Je remercie tous les membres de l'IRCP à Chimie Paris, Gerard Aka, Didier Gourier, Philippe Goldner et Philippe Barboux, de m'avoir accueilli dans leur laboratoire. Je tiens à remercier particulièrement Pascal Loiseau de m'avoir accordé de son temps pour partager ses connaissances en DRX. Je tiens également à remercier Sacha, Victor, Alban et Alexandre pour ces bons moments partagés au laboratoire ou en congrès.

Je souhaite également remercier tous mes collègues de l'ONERA, en particulier Aurélie, Gaëlle, Martine, Bruno et Jean-François pour ces moments de détente, partagés autour d'un succulent repas à la cantine ou bien autour d'un mot croisé endiablé.

Je remercie aussi mes co-bureaux Vincent, Julie et Johanna pour leur patience à mon égard et les moments de distractions que nous avons partagés.

Je remercie également mes collègues de l'ONERA du Centre de Palaiseau : Cédric, Olivier, Stéphane et Rémi pour leurs bonnes humeurs et les bons moments passés aux pauses.

Pour finir, mes proches, mes amis et ma famille qui ont su me soutenir pendant cette thèse, dans les bons moments comme les moins bons. Merci d'avoir été présents.

Contenu

Contenu	4
Introduction	9
Partie A : La conversion de fréquence dans l'infrarouge : état de l'art.....	12
1. Chapitre 1 : Mise en contexte des travaux de thèse et rappels de notions de cristallographie et d'optique non linéaire	12
1.1. Les applications principales des sources lasers infrarouges	12
1.1.1. Contre-mesure optique.....	13
1.1.2. Détection de gaz à distance	18
1.1.2.1. La technologie DIAL : « Differential Absorption LIDAR »	20
1.1.2.2. La technologie BAGI : « Backscattered Absorption Gas Imaging »	22
1.2. Couverture IR par les systèmes optiques.....	24
1.2.1. Laser cascade quantique (LCQ)	25
1.2.2. Sources paramétriques	29
1.2.2.1. Emission de rayonnement dans la gamme de longueur d'onde 2 – 4,5 μm	29
1.2.2.2. Emission de rayonnement dans l'infrarouge moyen (5 – 15 μm).....	31
1.3. Rappels d'Optique Non Linéaire et de Cristallographie.....	32
1.3.1. Notions fondamentales d'Optique Non Linéaire	32
1.3.1.1. Généralités	32
1.3.1.2. Les interactions du second ordre.....	33
1.3.1.3. Présentation du procédé OPO	35
1.3.2. Classification des cristaux	37
2. Chapitre 2 : Etat de l'art des cristaux non oxyde pour les applications non linéaire et procédés de croissance pour choisir le cristal étudié : ZGSe.....	39
2.1. Etat de l'art des cristaux pour l'optique non linéaire	39
2.1.1. Généralités	39
2.1.2. Origine du coefficient Non Linéaire et propriétés des cristaux	41
2.1.3. Définition d'un cahier des charges des cristaux	43
2.1.4. Etat de l'art des cristaux.....	44
2.1.4.1. Les composés biréfringents binaires et ternaires	45
2.1.4.2. Composés biréfringents quaternaires.....	51
2.1.4.3. Conclusion de cet état de l'art des cristaux	53
2.1.5. Un nouveau matériau : le ZnGa_2Se_4 (ZGSe)	53

2.1.5.1.	Choix du composé $ZnGa_2Se_4$	53
2.1.5.2.	Structure de $ZnGa_2Se_4$ (ZGSe) et méthode d'élaboration	54
2.2.	Elaboration des cristaux.....	60
2.2.1.	La méthode Czochralski	61
2.2.2.	La méthode Bridgman-Stockbarger	63
2.2.3.	La méthode par transport de vapeurs chimiques (CVT)	64
2.3.	Conclusion de l'état de l'art	67
Partie B : Utilisation de la modélisation afin d'améliorer le procédé de croissance Bridgman et d'étudier les défauts dans le ZGSe.....		68
1.	Chapitre 1 : Comment améliorer la qualité des cristaux issus de la croissance Bridgman à partir de la simulation du procédé par le logiciel Comsol	68
1.1.	Problématique	68
1.1.1.	Rappel du procédé Bridgman-Stockbarger.....	68
1.1.2.	Problèmes constatés sur la croissance	69
1.1.3.	Solution pour améliorer l'homogénéisation : le module ACRT	70
1.1.4.	COMSOL Multiphysics®	71
1.2.	Mise en place du modèle sans prise en compte de la transition liquide-solide.....	72
1.2.1.	Géométrie du four utilisée.....	72
1.2.2.	Modules COMSOL et physiques utilisés.....	73
1.2.3.	Propriétés pour les transferts thermiques.....	74
1.2.4.	Propriétés pour la mécanique des fluides	77
1.2.5.	Transport d'espèce chimique.....	79
1.2.6.	Maillage utilisé dans le modèle.....	80
1.2.7.	Plusieurs étapes de calcul	81
1.3.	Optimisation du profil de rotation ACRT sans prise en compte de la transition liquide-solide dans le modèle	82
1.3.1.	Paramètre temporel de discrimination : τ	82
1.3.2.	Influence des paramètres du profil de rotation.....	83
1.3.2.1.	Intérêt de la rotation alternée	83
1.3.2.2.	Influence de la vitesse maximale de rotation	85
1.3.2.3.	Influence du temps de palier (t_{pal} Figure 67).....	86
1.3.2.4.	Influence du temps à vitesse nulle (t_{v0} Figure 67).....	88
1.3.3.	Conclusion de l'étude de chaque paramètre.....	88
1.4.	Etude de la sensibilité du modèle du four Bridgman pour une gamme de viscosité ciblée (de 0,73 à 7 mPa.s).....	89

1.5.	Comparaison des cristaux étudiés (ZGSe et ZGP) d'après le modèle établi et le profil de rotation déterminé (profil I).....	91
1.6.	Conclusions sur l'optimisation du profil de rotation sans transition de phase	93
2.	Chapitre 2 : Amélioration du modèle du four Bridgman par la prise en compte de la transition de phase (liquide-solide).....	95
2.1.	Description du problème sur un modèle 3D simple : la double-boite.....	95
2.2.	Conclusion du modèle à double-boîte pour la mise à niveau du modèle du four Bridgman pour prendre en compte la transition de phase	100
2.3.	Conclusion de la simulation du procédé Bridgman	102
3.	Chapitre 3 : Utilisation des calculs <i>ab initio</i> pour la détermination de lacunes de sélénium au sein du ZGSe.....	104
3.1.	Outil théorique : la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité	104
3.2.	Etude de la phase ZGSe.....	106
3.2.1.	Objectif.....	107
3.2.2.	Détermination Théorique de la quantité de lacunes en Sélénium	108
3.2.2.1.	Principe du calcul de la quantité de lacune	108
3.2.2.2.	Détermination des énergies des différentes mailles	109
3.2.3.	Conclusion de l'étude des lacunes de sélénium dans le ZGSe	113
	Partie C : Elaboration de ZnGa ₂ Se ₄ : synthèse chimique, croissance cristalline et caractérisation	116
1.	Chapitre 1 : Procédé de synthèse chimique de ZnGa ₂ Se ₄ et caractérisations effectuées sur polycristaux.....	116
1.1.	Procédé de synthèse du ZGSe.....	116
1.1.1.	Rappel du choix de la synthèse chimique	116
1.1.2.	Préparation de la synthèse	117
1.1.3.	Principe de la synthèse	118
1.2.	Résultats des synthèses	123
1.2.1.	Premiers résultats, composition à 50% en Ga ₂ Se ₃	124
1.2.1.1.	Synthèse avec refroidissement rapide et non contrôlé.....	125
1.2.1.2.	Refroidissement contrôlé des échantillons	127
1.2.1.3.	Refroidissement lent avec gradient thermique	129
1.2.2.	Autre composition testée : 67% en Ga ₂ Se ₃	134
1.2.3.	Problèmes expérimentaux rencontrés	136
1.3.	Caractérisation des polycristaux	136
1.3.1.	Caractérisation de la transparence optique du lingot polycristallin de ZGSe.....	137
1.3.2.	Mesure de la conductivité thermique du lingot polycristallin de ZGSe.....	139

1.3.3.	Coefficient d'expansion thermique (CET) et résistance au choc thermique du lingot polycristallin de ZGSe.....	141
1.3.4.	Conclusions des caractérisations sur échantillon polycristallin.....	144
2.	Chapitre 2 : Croissance de monocristaux par la technique Bridgman.....	146
2.1.	Description du four Bridgman utilisé.....	146
2.2.	Résultats de la croissance Bridgman.....	148
2.2.1.	Croissance sans palier lors du refroidissement et avec une rotation alternée	148
2.2.2.	Croissance avec palier lors du refroidissement et avec une rotation constante.....	150
2.3.	Modification du procédé pour améliorer la qualité des cristaux de ZGSe	153
2.4.	Recristallisation en phase solide (« Solid Phase Recrystallization » ou SPR).....	156
2.5.	Conclusion.....	158
	Conclusions.....	160
	Perspectives.....	163
	Annexes.....	164
1.	Annexe A : L'accord de phase dans les OPO (Oscillateurs Paramétriques Optiques)	164
1.1.	Principe de l'accord de phase	164
1.2.	Limitations aux courtes et grandes longueurs d'onde.....	167
1.3.	Tolérances angulaire, spectrale et thermique	167
1.4.	Le walk-off.....	168
2.	Annexe B : Le Quasi accord de phase	169
3.	Annexe C : Différents procédés de croissance cristalline	171
3.1.	La méthode Verneuil.....	171
3.2.	La méthode Kyropoulos	172
3.3.	La croissance en flux	172
3.4.	Cas particulier : la croissance en solution aqueuse	173
3.5.	La croissance hydrothermale	173
3.6.	Structuration périodique des matériaux.....	174
3.6.1.	Retournement de domaine dans les matériaux ferroélectriques	174
3.6.2.	Retournement de domaine dans les matériaux non ferroélectriques.	175
4.	Annexe D : Présentation rapide du modèle RANS utilisé pour décrire la mécanique des fluides dans la simulation du four Bridgman par le logiciel Comsol	176
5.	Annexe E : Problèmes expérimentaux rencontrés durant la synthèse chimique de ZnGa ₂ Se ₄	178
5.1.	Sur le système de régulation en température	178
6.2	Explosion de l'ampoule contenant le mélange.....	179

6.3 Sur le système de chauffage	181
Bibliographie.....	182

Introduction

De nombreuses applications en photonique travaillant à longue distance et dans l'infrarouge nécessitent de propager un signal lumineux dans les bandes de transparence de l'atmosphère les plus favorables, notamment entre 3-5 μm (bande II) et entre 8-14 (bande III). Il est ainsi possible d'envisager différentes applications de tels systèmes optiques.

Une première application est la réalisation de spectroscopie à distance grâce à un laser accordable en longueur d'onde. En effet, en envoyant un signal laser variable en longueur d'onde dans l'infrarouge et en analysant le spectre du signal rétrodiffusé de cibles gazeuses civiles ou militaires (polluants, composés toxiques ou chimiques...), il est possible d'analyser la composition chimique de ces cibles (qui possèdent des signatures spectroscopiques propres).

Une seconde application de ces systèmes optiques est la réalisation de contre-mesures optiques pour la défense d'aéronefs civils ou militaires. En effet, les missiles d'interception utilisent un guidage infrarouge afin de se « verrouiller » sur les réacteurs des aéronefs pour les abattre. Il est possible de brouiller le capteur de ces missiles autodirecteurs en envoyant un rayonnement infrarouge puissant et en longueur d'onde variable dans la gamme de sensibilité des capteurs.

Ces systèmes nécessitent des sources laser puissantes pour atteindre des grandes distances et pour pouvoir « éblouir » voire détruire dans le cas de la contre-mesure. Ces sources doivent être accordables en longueurs d'onde et balayer un large spectre. Il n'existe pas de source laser « classique » compatible avec ces spécifications. En revanche, les systèmes paramétriques optiques se sont imposés comme une solution efficace pour générer de tels signaux. Ils sont basés sur la conversion d'un signal laser de longueur d'onde fixe en un (ou deux) signal (signaux) laser de plus grande longueur d'onde variable, par interaction avec un cristal aux propriétés optiques non linéaires. Les cristaux les plus couramment utilisés sont à base d'oxyde car ces matériaux sont plus répandus commercialement. Néanmoins, ils ont des difficultés pour couvrir toute la bande II et n'atteignent jamais la bande III. Ceci est dû aux énergies des phonons des matrices oxydes qui sont relativement élevées entraînant des absorptions multiphonons dans les bandes II et III. Il est donc nécessaire d'utiliser des cristaux non oxydes (avec des énergies de phonons plus faibles) tels que les phosphures, sulfures ou séléniures, par exemple, qui possèdent une limite de transparence dans des longueurs d'onde bien plus élevées et permettent ainsi de travailler dans une gamme plus étendue de l'infrarouge. Cependant, ces cristaux sont bien moins matures que les cristaux oxydes, même si l'on peut trouver quelques cristaux commerciaux de ZnGeP_2 par exemple. De nombreuses études ont lieu à travers le monde pour obtenir des tailles et qualités suffisantes pour des applications commerciales. De plus, les cristaux non oxydes sont de manière générale des composés sensibles à l'oxygène et sont généralement volatils au-delà de quelques centaines de degrés Celsius. En plus de cette condition forte sur la gamme de transparence, le cristal doit avoir des propriétés non linéaires d'ordre 2 avec des coefficients les plus élevés possibles mais également une forte résistance thermomécanique afin de résister à des puissances soutenues.

Des recherches ont ainsi été effectuées sur le développement de cristaux appartenant aux familles I-III-VI₂, II-IV-V₂ et II-III₂-VI₄ du tableau périodique de Mendeleïev et leurs dérivés. Certains cristaux ressortent ainsi pour certaines de leurs propriétés, tels le ZnGeP₂, l'AgGaSe₂ ou HgGa₂S₄. Le cristal de ZnGeP₂ est considéré comme étant le matériau de référence pour la conversion optique dans l'infrarouge et surtout dans la bande II (de 3 à 5 μm). Ce cristal présente ainsi un coefficient non linéaire, une conductivité thermique (respectivement de 75 pm.V⁻¹, de 18 W.m⁻¹.K⁻¹) et une résistance au flux laser élevés. Ce cristal n'est cependant pas parfait pour les applications dans le moyen infrarouge car il commence à absorber au-delà de 9 μm pour être complètement opaque à partir de 12,5 μm, ce qui limite son utilisation pour la bande III de l'atmosphère (de 8 à 14 μm). De plus, à cause de défauts inhérents à son procédé d'élaboration, il présente des absorptions résiduelles à basses longueurs d'onde, ce qui ne permet pas d'utiliser des sources laser de pompage à 1 μm, tandis que le pompage à 2 μm reste difficile. Pour pouvoir explorer toute la bande III, il faut se tourner vers les composés au sélénium comme cela sera présenté plus tard dans le manuscrit. Parmi ceux-ci, le cristal d'AgGaSe₂ possède une gamme de transparence large allant de 0,76 à 18 μm. Cette large gamme de transparence permet ainsi au cristal d'AgGaSe₂ d'être l'un des cristaux de référence pour l'optique non linéaire pour la bande III (de 8 à 14 μm). Cependant, ce cristal présente une conductivité thermique faible (1,2 W.m⁻¹.K⁻¹) et donc une tenue au flux laser faible.

De nombreux cristaux ont été étudiés afin d'être utilisés dans ces systèmes laser. Beaucoup présentent un ou deux paramètres physiques intéressants (gamme de transparence infrarouge large, coefficient non linéaire élevé ou tenue au flux laser élevée), mais il ne ressort pas de cristal idéal capable de générer efficacement des impulsions lumineuses de fortes intensités sur la gamme entière de la bande II à la bande III. Il existe ainsi un besoin pour le développement de nouveaux cristaux. Des organismes tels que l'Onera et la DGA se sont intéressés à ce domaine depuis plusieurs années pour ces applications stratégiques. Des cristaux de ZnGeP₂, AgGaS₂ et AgGaGeS₄ ont ainsi été élaborés à l'Onera ces dix dernières années. L'objectif de ces travaux de thèse cofinancés par l'Onera et la DGA a donc consisté à rechercher et développer de nouvelles solutions matériaux pour obtenir des sources laser exploitables sur toute les gammes spectrales des bandes II et surtout III, pour les deux applications citées précédemment.

Cette étude s'est donc déroulée à travers plusieurs aspects aussi bien théoriques qu'expérimentaux qui seront présentés dans ce manuscrit.

Dans la Partie A, après avoir effectué quelques rappels de cristallographie et d'optique, nous avons défini un cahier des charges des propriétés importantes pour le cristal afin de satisfaire les applications visées et utiles à la DGA. Nous avons ensuite effectué un état de l'art des cristaux non oxydes pour les applications non linéaires afin d'identifier et de sélectionner des matériaux potentiellement intéressants. A ce stade, au meilleur de notre connaissance, aucun cristal répondant à notre cahier des charges n'est apparu dans cet état de l'art. Ainsi, nous avons cherché parmi les cristaux dont l'existence thermodynamique était avérée, mais dont peu voire aucune propriété physique n'avait été reportée, celui qui avait le meilleur potentiel simplement au vu de sa structure et sa composition chimique sur des fondements de Chimie du Solide. Il fallait également que ce cristal puisse être élaboré avec le matériel disponible à l'Onera pour la croissance cristalline à savoir un four de type Bridgman. Nous expliquerons donc dans cette partie comment notre choix s'est orienté vers ZnGa₂Se₄ (nommé aussi ZGSe tout au long du manuscrit).

Dans la Partie B, avant de passer à l'étape de réalisation expérimentale, nous avons simulé le matériau selon deux points de vue différents.

Tout d'abord, nous avons simulé le procédé Bridgman de croissance de cristaux afin de trouver des voies d'amélioration. En effet, de précédentes études ont montré que des cristaux obtenus par ce procédé possédaient des inhomogénéités de concentration, ce qui impacte directement leur qualité optique. Ce défaut d'homogénéité est d'autant plus problématique pour le ZnGa_2Se_4 qui possède un comportement de fusion non congruente, comme décrit dans ce chapitre, ce qui rend sa croissance encore plus sensible à un défaut d'homogénéisation. Nous présenterons une possibilité d'améliorer cette homogénéisation en modifiant la rotation du mélange par la technique « Accelerated Crucible Rotation Technique » pour aider le mélange du cristal fondu. Pour simuler les phénomènes qui ont lieu dans le creuset, nous avons utilisé le logiciel Comsol Multiphysics qui doit permettre d'optimiser le procédé. Ceci est bien sûr plus rapide et moins coûteux que de réaliser un vaste plan d'expériences. De plus, cela permet de mieux comprendre comment varient les différents paramètres de croissance. Nous avons donc dû créer un modèle représentatif du four Bridgman utilisé durant ces travaux, afin d'aboutir à un profil de rotation efficace.

Dans un tout autre registre, un des problèmes de ces composés est leur tendance à contenir des défauts cristallins qui nuisent à leurs propriétés comme par exemple la transparence. Nous avons donc réalisé des simulations *ab initio* pour déterminer les probabilités d'apparition de lacunes de sélénium dans le cristal final de ZGSe. Ainsi, nous avons pu établir la concentration de lacunes de sélénium, qui est bien plus importante que les lacunes de phosphore dans le ZnGeP_2 . Ainsi, il est nécessaire de baisser cette quantité de lacunes dans le ZGSe à l'aide d'un recuit pour améliorer la qualité optique de ce cristal à la sortie de la croissance.

Pour finir, la Partie C présente l'étude expérimentale, de l'élaboration à la caractérisation des premiers cristaux de ZnGa_2Se_4 . Tout d'abord, des échantillons polycristallins de ZnGa_2Se_4 ont été obtenus par un procédé de synthèse chimique à l'aide d'un four à double zone de température, en milieu scellé. A partir des lingots polycristallins obtenus, nous avons pu réaliser une série de caractérisations du composé ZnGa_2Se_4 pour en évaluer le potentiel. Aucune de ces propriétés n'étaient reportées dans la littérature. Les échantillons polycristallins issus de la synthèse ont ensuite été utilisés pour réaliser plusieurs tentatives de croissance cristalline par la technique Bridgman, en testant les profils de rotation précédemment simulés.

Même si à ce jour nous n'avons pas pu réaliser de cristaux viables optiquement à cause de la difficulté de la synthèse chimique et de croissance du ZGSe. Difficultés relatives essentiellement aux problèmes thermodynamiques (fusion non congruente, températures d'élaboration plus élevées que les autres cristaux précédemment élaborés à l'Onera, composés volatils et toxiques) et aux problèmes techniques associés, nous montrons dans ce chapitre que les propriétés de ce matériau (obtenues sur polycristal) sont vraiment très intéressantes et pourraient conduire à un composé de choix pour les sources laser non linéaires en bandes II et III.

Partie A : La conversion de fréquence dans l'infrarouge : état de l'art

1. Chapitre 1 : Mise en contexte des travaux de thèse et rappels de notions de cristallographie et d'optique non linéaire

Le moyen infrarouge (3-20 μm) possède un grand intérêt technologique grâce à la présence de bandes de transparence dans l'atmosphère dans ce domaine spectroscopique. Cela permet d'envisager de nombreuses et diverses applications laser qui seront décrites dans la première partie de ce chapitre. Parmi toutes les applications présentées, celles qui nous intéressent dans ce travail sont les contre-mesures optiques et la détection de gaz à distance. Elles ont besoin de sources laser dans l'infrarouge moyen accordables sur une large plage et de relativement forte puissance. Deux technologies seront présentées: les sources paramétriques optiques ainsi que leurs concurrents principaux, les lasers à cascade quantique.

L'Onera s'intéresse plus particulièrement aux sources paramétriques. Pour fonctionner, celles-ci sont basées sur un monocristal aux propriétés optiques non linéaires.

Des rappels de notions fondamentales de cristallographie et d'optique non linéaire seront ensuite présentés pour aider à la compréhension du fonctionnement de ces sources laser.

1.1. Les applications principales des sources lasers infrarouges

Les sources Laser pouvant émettre dans l'infrarouge sont d'une grande importance pour de nombreuses applications [1] [2] [3] :

- Détection et identification à longue ou courte portée d'espèces chimiques présentes dans l'air (polluants, composés toxiques et dangereux...). L'infrarouge moyen, et surtout la gamme entre 3 et 20 μm , représente une zone d'empreintes spectroscopiques de nombreuses molécules, ce qui permet de les discriminer;
- Contre-mesures optiques avec le brouillage infrarouge de missiles autodirecteurs utilisant cette gamme de longueur d'onde pour se verrouiller sur les avions;
- Evaporation et dépôts de films minces de polymères grâce à des techniques utilisant des lasers pulsés comme le « Resonant InfraRed Pulsed Laser Deposition »
- Spectroscopie haute résolution « time resolved spectroscopy » afin d'exciter et ainsi de sonder les transitions vibrationnelles de molécules;
- Certaines applications médicales telles que la neurochirurgie avec l'ablation de tissus en travaillant dans le domaine 6,1-6,45 μm ;
- Télécommunication et autoguidage.

Cette thèse se concentre sur les cristaux des sources laser pour les deux applications que sont les contre-mesures optiques pour la défense d'avions et la détection de gaz à distance. Ces applications intéressent entre autres la DGA (Direction Générale de l'Armement) qui finance partiellement cette

thèse. Nous allons expliquer le fonctionnement de ces systèmes et décrire ce que l'on peut trouver dans le commerce aujourd'hui.

1.1.1. Contre-mesure optique

Dès le début des années 70, des systèmes pour la réalisation de contre-mesures optiques ont été développés afin de contrer les missiles autodirecteurs (ou dit « à tête chercheuse ») qui ont fait leur apparition dans cette décennie. Ces types de missiles traquent le rayonnement thermique émis par les moteurs ou réacteurs des aéronefs, qui se situe dans le domaine de l'infrarouge, afin de traquer la cible (Figure 1).

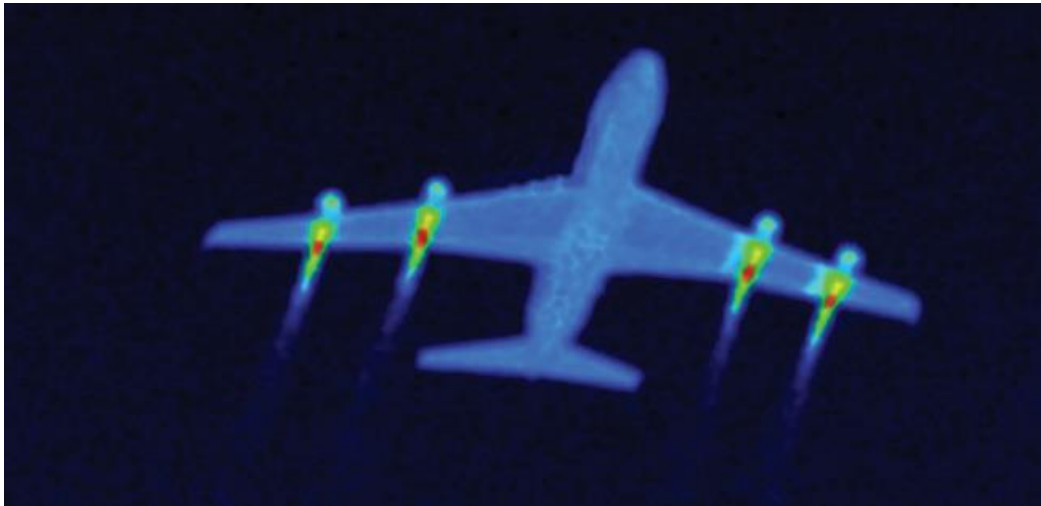


Figure 1: Signature infrarouge d'un avion de ligne commercial dans la bande 3-5 μm , montrant une forte émission thermique venant des réacteurs [4]

Les premières contre-mesures à avoir été développées consistent en des fusées lumineuses, larguées à partir des avions. Elles servent ainsi de leurre pour perturber l'autodirecteur du missile [5]. Cette technique est toujours utilisée, de par sa simplicité, sur les appareils militaires actuels tels que l'hélicoptère Tigre (Airbus Helicopters) ou l'A400M (Figure 2) [6].



Figure 2: Photographie d'un A400M libérant des fusées lumineuses pour leurrer des missiles anti-aériens autodirecteurs [6]

Cependant, les fabricants d'armes ont poursuivi le développement de système de guidage des missiles, les rendant plus sensibles et plus fiables, ce qui a conduit au développement de nouveaux systèmes de contre-mesures, basés cette fois sur le brouillage du système de guidage de ces missiles et non pas basé sur l'utilisation de leurres. Ces appareils de brouillage sont généralement composés de quatre constituants principaux [4] :

- Un brouilleur, généralement basé sur une source lumineuse dont le rayonnement émis perturbe le système de guidage du missile ;
- Un traqueur de missile, composé de caméras et d'optiques pour repérer et cibler le missile en approche ;
- Un composant mécanique afin de faire pivoter les systèmes de traque et de brouillage pour cibler en permanence le missile ;
- Un système de traitement des données pour contrôler les trois précédents constituants.

Les premiers dispositifs de contre-mesure à avoir été réalisés étaient des systèmes dirigés appelés « Directed InfraRed Counter Measure » (DIRCM). Ces derniers utilisaient une lampe dont la lumière modulée était dirigée avec un miroir sur le missile. Le rayonnement produit perturbait l'électronique au sein du système de guidage du missile et bloquait ainsi le verrouillage sur la cible. A cette époque, les missiles utilisaient principalement deux gammes de longueurs d'onde courtes, pour le domaine des infrarouges, entre 1-3 μm et 3-5 μm . Par conséquent, le système de brouillage devait être capable d'émettre un signal multi-bande afin d'être efficace [5]. De plus, les missiles de lance-roquettes tirés de l'épaule de type MANPADS (Man-Portable-Air-defense-Systems) comme le 9K32 Strela-2 en Figure 3 utilisent des fréquences de guidage dans le proche et le moyen infrarouge, confirmant l'intérêt d'avoir un système de brouillage multi-bande.

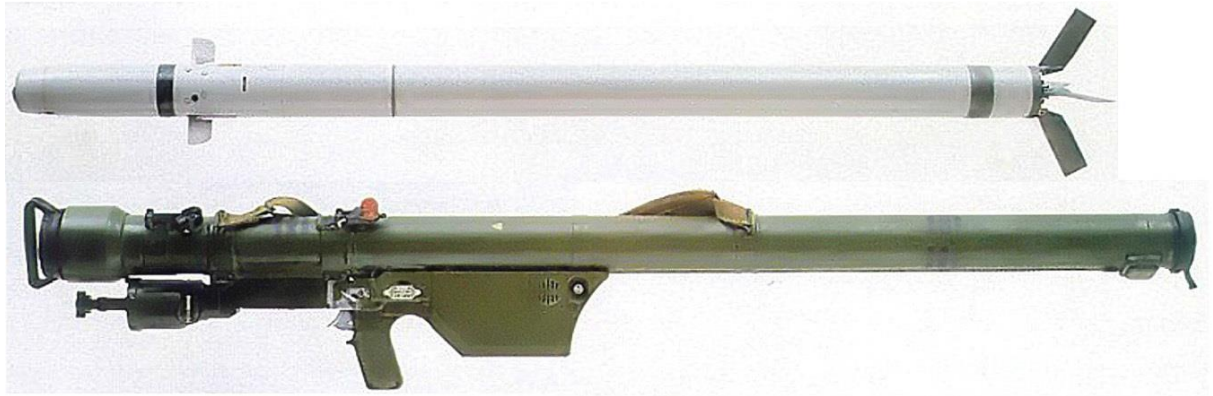


Figure 3: Système de missile sol-air 9K32 Strela-2 à guidage infrarouge créé dans les années 1970 [7]

Ce type de missile ne met que quelques secondes pour atteindre sa cible, nécessitant ainsi des dispositifs de contre-mesure réactifs et efficaces pour sauver l'aéronef. Cette catégorie de missiles est toujours utilisée à notre époque : son utilisation a été avérée dans le conflit qui a débuté en 2014 en Ukraine par les miliciens pro-Russes pour abattre des appareils de l'armée Ukrainienne [8].

Dans les années 70, la société Sanders Associates (devenue plus tard BAE Systems) a réalisé la mise au point d'un système de contre-mesure AN/ALQ-144 (Figure 4): composé d'un bloc de carbure de silicium chauffé qui émettait une grande quantité d'énergie infrarouge ; ainsi qu'un obturateur mécanique cylindrique permettant d'obtenir un signal pulsé synchronisé avec la rotation du réticule de verrouillage du missile. Ce signal pulsé empêchait le missile de se verrouiller sur sa cible et permettait ainsi de dévier la trajectoire du missile loin de l'aéronef.



Figure 4: Système de contre-mesure AN/ALQ-144 de BAE Systems [9]

Par la suite, de nouveaux systèmes de guidage ont vu le jour dans les années 90, ce qui a conduit au développement d'une nouvelle génération de contre-mesures basée sur les Oscillateurs Paramétriques Optiques (OPO) afin de contrôler plus précisément la longueur d'onde du signal utilisé pour réaliser le brouillage. Les systèmes laser classiques ne pouvaient être utilisés car il était difficile d'émettre dans les bandes 1-2 μm et 3-5 μm avec une grande puissance. Ces systèmes envoyaient des pics de forte intensité pour saturer le capteur du missile et faire perdre leur focalisation sur le signal infrarouge émis par l'aéronef, puis se coupaient pour éviter que le missile se verrouille sur le système de brouillage. En plus des critères d'accordabilité et de puissance du signal émis, les systèmes devaient être compacts et robustes pour supporter les conditions opérationnelles.

Les lasers à doublage de fréquence de type CO₂ n'ont pu être retenus pour ces applications, car bien qu'ils puissent atteindre de grandes longueurs d'onde et de fortes puissances, les systèmes n'étaient pas assez robustes et ne sont guère accordables. **C'est ainsi que les OPO se sont imposés comme technologie de choix pour les contre-mesures** [5].

Une nouvelle génération de contre-mesures est apparue dans les années 2000 : « Large Aircraft Counter Measure » ou LAIRCM. Dans ce procédé, le système de traque de l'appareil détecte les missiles grâce à la lumière ultraviolette émise par les gaz d'échappements de ces derniers. De plus, les appareils sont montés sur un socle pivotant à 360° permettant un repérage et un brouillage de missile dans toutes les directions. De nombreux appareils se sont vus doter de ce système tel que les avions de l'US Air Force C-5, C-7, C-130 ou des hélicoptères de l'US Navy CH-46 et 53. La société BAE System produit le AN/ALQ-212 Advanced Threat Infrared Countermeasure à placer sous les ailes d'avion [9]. Le groupe Northrop Grumman's, principal concurrent de BAE Systems réalisa le modèle Guardian (cf. Figure 5), constitué d'une nacelle de 250 kg et devant être placé sous les aéronefs [10].



Figure 5: Photo d'une tourelle Guardian à faisceau dirigé, produite par Northrop Grumman's [10]

Ces dispositifs présentent cependant un fort encombrement ainsi qu'un poids et un coût élevés, limitant leur utilisation aux appareils de grandes tailles. Néanmoins, les hélicoptères et avions de plus petites tailles, qu'ils soient civils ou militaires, restent des cibles de choix pour des missiles. Il y a donc un besoin pour la réalisation de systèmes moins encombrants et moins chers pour ces appareils, justifiant ainsi les recherches dans ce domaine pour développer de nouveaux systèmes de contre-mesures. Le Pentagone a ainsi lancé le programme « Common Infrared Counter Measure » (CIRCM), qui demeure le projet phare dans ce domaine avec plus de 120 et 140 millions de dollars investis en 2014 et 2016. Les deux sociétés BAE Systems et Northrop Grumman's se partagent majoritairement le contrat pour produire plus de 1000 unités de contre-mesures optiques [11]. Ce programme vise à étendre l'utilisation des systèmes de contre-mesures pour des aéronefs de petites tailles devant être envoyées sur zones à risque, où l'utilisation de MANPADS est possible.

Pour cela, les systèmes se doivent d'être plus légers et moins encombrants, tout en conservant une puissance suffisante pour réaliser le brouillage.

La technologie OPO n'est cependant pas la seule utilisable pour ces applications. En effet, d'autres entreprises se sont tournées vers les **lasers à cascade quantique (LCQ)** pour atteindre ces objectifs [12], car ces systèmes permettent de produire des signaux continus ou pulsés, accordables de manière à brouiller efficacement les systèmes de guidage [5]. La société Northrop Grumman's a produit un système CIRCM basé sur cette technologie (Figure 6) [13].



Figure 6: Système de contre-mesure CIRCM basé sur un laser à cascade quantique multiwatt produit par Northrop Grumman's [13]

La société BAE System a, quant à elle, continué à développer la technologie OPO et produit un système CIRCM basé sur l'utilisation de cristaux de $ZnGeP_2$ (Figure 7) [14]. D'autres entreprises en dehors des Etats-Unis proposent des systèmes de contre-mesures : Selex Es (Ecosse, travaillant sur des systèmes pour avions et hélicoptères) ; Indra (Espagne, réalisant le système MANTA capable de brouiller plusieurs missiles simultanément) ; Elbit Systems Electro-Optics (Israël).



Figure 7: Système de contre-mesure CIRCM de BAE Systems basé sur un cristal de $ZnGeP_2$ [14]

1.1.2. Détection de gaz à distance

En plus de la présence de gammes de transparence de l'atmosphère (de 3 à 4 μm , de 4,5 à 5,5 μm ou de 8 à 14 μm visibles dans la Figure 8), le moyen infrarouge est le domaine de la signature spectroscopique de nombreuses molécules (Figure 9). Il est ainsi possible de réaliser la détection et l'identification à distance de composés au sein des gammes 3-5 μm et 8-14 μm . Cette application de détection permet de couvrir de nombreux domaines [2] :

- Mesure de la qualité de l'environnement avec l'analyse de la qualité de l'air à l'intérieur de pièces (formaldéhyde, dioxyde d'azote, toluène...) ou la détection de polluants atmosphériques (méthane, dioxyde et monoxyde de carbone, halocarbures...);
- Détection de composés toxiques (gaz sarin, arsine...) ou explosif (TNT, PETN, nitroglycérine...) pour le domaine de la défense ;
- Maintenance et surveillance de sites grâce à la détection de fuites ;
- Diagnostic et optimisation de performance de moteurs en analysant les gaz rejetés ;
- Développement de diagnostics en biomédical par l'analyse de l'air expiré où le contrôle de glucose de manière non invasive [15] ;
- Contrôle de l'alcoolémie au volant en analysant l'air des habitacles de véhicules passant à travers le laser.

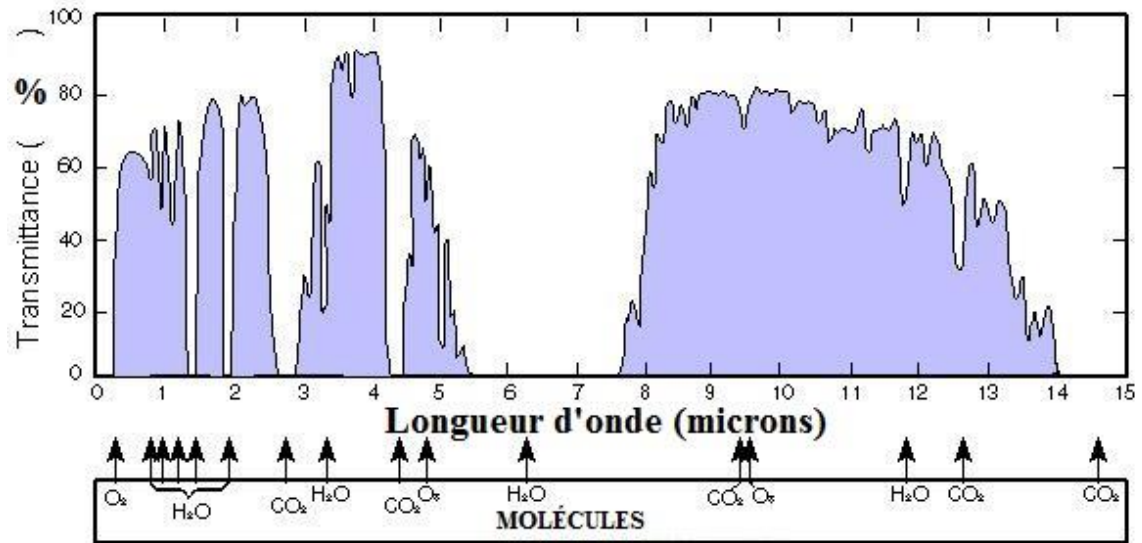


Figure 8: Gamme de transparence de l'atmosphère dans l'infrarouge, avec les principales molécules responsables de l'absorption [16]

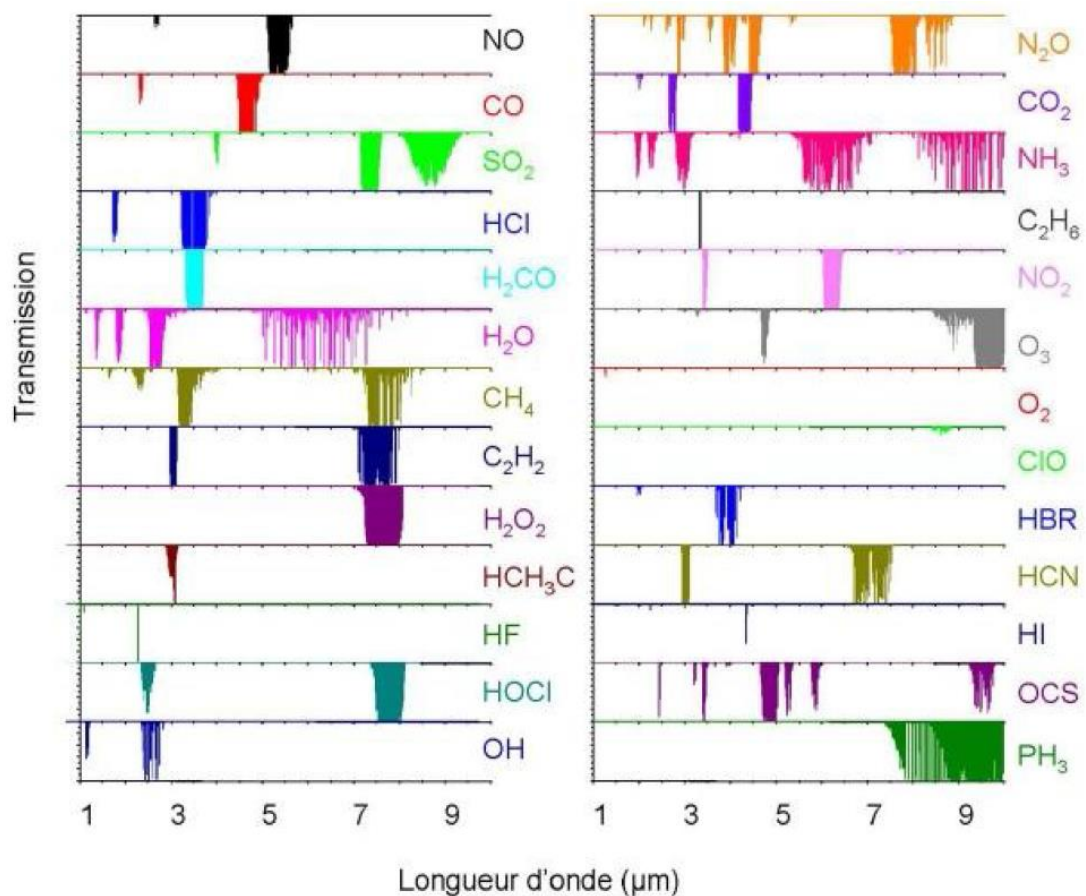


Figure 9: Raies d'absorption spectroscopique dans l'infrarouge de plusieurs molécules gazeuses

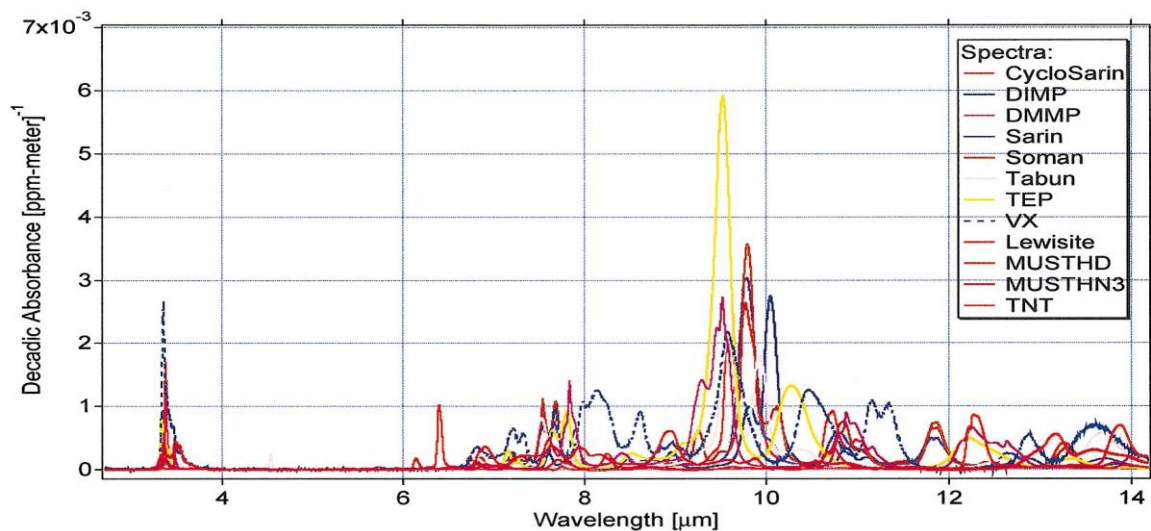


Figure 10: Raies d'absorption de différents composés chimiques dangereux

Plusieurs technologies présentant un fort potentiel pour ces applications sont basées sur des méthodes spectroscopiques :

- La spectroscopie par absorption différentielle LIDAR, « Differential Absorption Lidar » (DIAL) [17]
- L'imagerie de gaz par analyse du signal rétrodiffusé, « Backscattered Absorption Gas Imaging » (BAGI) [18]
- La spectroscopie Raman [19]
- La spectroscopie par diffusion cohérente anti-Stokes en Raman, « Coherent anti-Stokes Raman Diffusion » [20]
- La fragmentation par laser pulsé, « Pulsed Laser Fragmentation » (PLF) [21]
- La spectroscopie de plasma induit par laser, « Laser Induced Breakdown Spectroscopy », (LIBS) [22]

Grâce à leur forte sensibilité et la possibilité d'utilisation à longue portée, les deux premières technologies présentées, DIAL et BAGI, semblent les plus prometteuses. Cependant, elles ont besoin de sources laser de fortes puissances afin d'avoir un rapport signal rétrodiffusé collecté sur bruit suffisant pour l'identification des composés et pour pouvoir réaliser la détection à plusieurs kilomètres de distance. D'autre part, les deux technologies requièrent des sources accordables en longueur d'onde afin de pouvoir discriminer les différentes espèces chimiques qui présentent des pics d'absorption distincts (Figure 9). Ces deux technologies vont être présentées dans la suite de ce chapitre concernant la détection de gaz.

1.1.2.1. La technologie DIAL : « Differential Absorption LIDAR »

La technologie DIAL/LIDAR (Light Detection and RAnging), permet d'évaluer la distance avec un objet, qu'il soit solide ou gazeux, en émettant un signal dans sa direction et en mesurant la durée de trajet du signal pour atteindre la cible et revenir jusqu'au détecteur [23] (Figure 11).

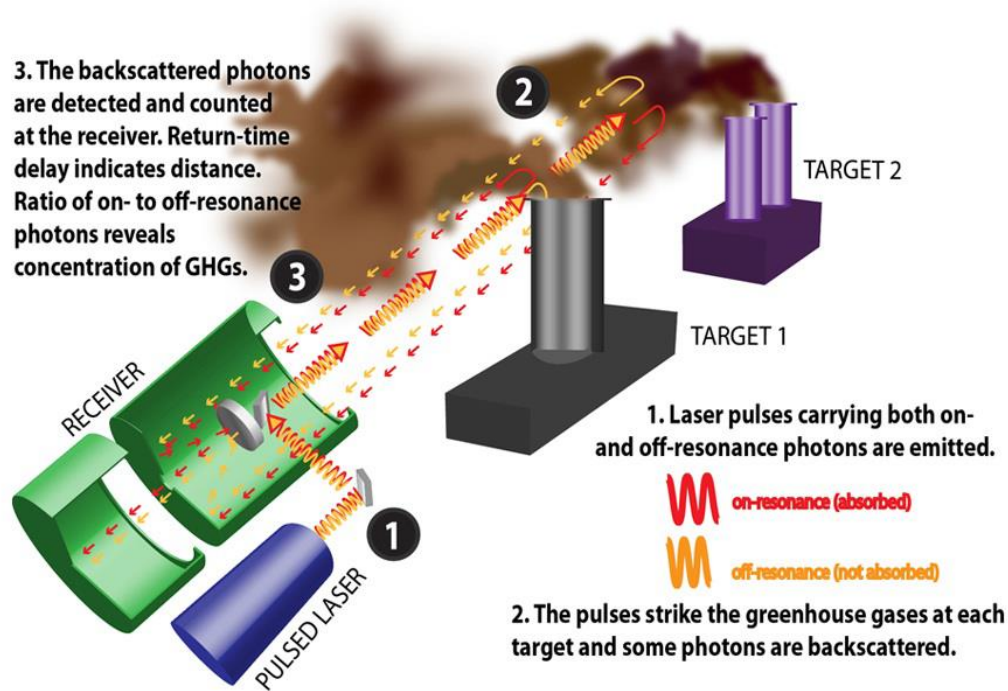


Figure 11 Principe de la technique DIAL sur deux cibles (dégagement de fumée) [23]

La technologie LIDAR nécessite l'utilisation de rayonnements dans la lumière visible ou dans l'infrarouge. Les dispositifs utilisés pour cette application possèdent trois éléments distincts :

- Un laser émettant le signal lumineux à envoyer sur la cible ;
- Un télescope afin de réceptionner les ondes rétrodiffusées émises par la cible suite à l'interaction avec le signal initial ;
- Un système de traitement de données pour analyser les résultats apportés par les ondes rétrodiffusées.

Les molécules diffusent, en général, le signal de manière élastique, c'est-à-dire qu'il n'y a pas d'échange d'énergie entre la molécule et le photon interagissant avec la molécule. Une telle interaction photon-matière occasionne ainsi une conservation de la fréquence de l'onde lumineuse diffusée. Dans le cas où la longueur d'onde est plus grande que la taille des particules, le type de diffusion qui se produit est la diffusion de Rayleigh. Si la taille de la molécule est du même ordre de grandeur ou plus grande que la longueur d'onde interagissant, on se retrouvera dans le cas de la diffusion de Mie.

La technique DIAL permet de mesurer la concentration d'une cible grâce à l'utilisation de deux rayonnements lumineux de longueurs d'onde proches, qui vont dépendre de la molécule à étudier (Figure 12 – (a)) : (i) une longueur d'onde λ_{on} de même longueur d'onde que la bande d'absorption de la molécule à détecter, qui sera donc en résonance avec cette bande ; (ii) une longueur d'onde λ_{off} dont la longueur d'onde ne correspondra pas à la bande d'absorption de la molécule et qui ainsi n'entrera pas en résonance avec cette dernière pour servir de référence. Cependant, les deux rayonnements doivent posséder des longueurs d'onde suffisamment proches afin que la diffusion par les molécules soit identique pour les deux signaux.

Ainsi la différence occasionnée entre les deux signaux rétrodiffusés provient de l'absorption du rayonnement λ_{on} par la molécule, ce qui va permettre de donner le profil de concentration et la distance de la cible (Figure 12 (b)). Grâce à l'effet Doppler, il est aussi possible de déterminer la vitesse de la cible par rapport au système de mesure.

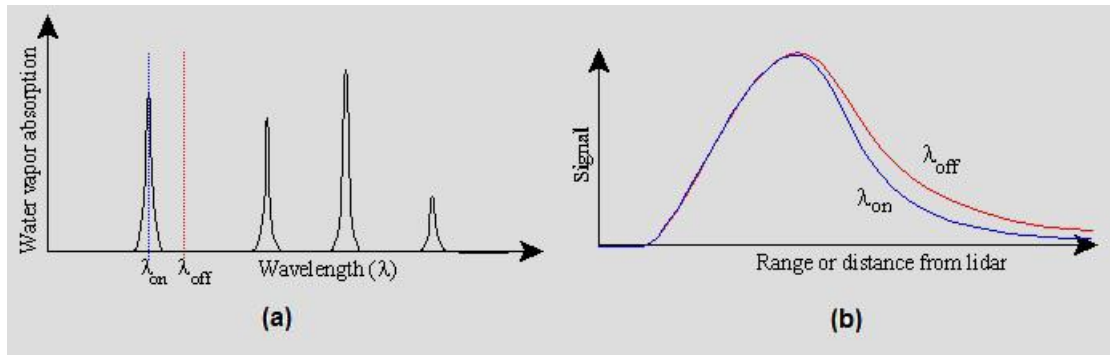


Figure 12: (a) Absorptions caractéristiques de la vapeur d'eau et longueurs d'ondes émises -on (λ_{on}) et -off (λ_{off}) et des résonances de λ_{on} avec les molécules. (b) Variation de l'intensité des signaux -on et -off en fonction de la distance [24]

Grâce à cette technologie, il est ainsi possible de réaliser des détections à plusieurs kilomètres de distance si les conditions atmosphériques le permettent, tout en ayant une résolution spatiale de quelques dizaines de centimètres. Cette technique est ainsi utilisée, par exemple, pour mesurer la concentration et le déplacement de produits polluants et gaz à effets de serre tel le dioxyde de carbone (CO_2), le protoxyde d'azote (NO_2) ou le méthane (CH_4).

Les premiers modèles de système DIAL utilisaient des diodes laser pour émettre les signaux lumineux. Mais du fait de la faible puissance émise par ces sources à l'époque et de leur manque d'accordabilité, les systèmes ne permettaient pas d'effectuer des mesures à longues distances. Pour remplacer ces sources, les Oscillateurs Paramétriques Optiques ont été envisagés et ils se sont imposés comme une source prometteuse de rayonnements de grandes puissances. Ils seront décrits plus loin dans ce chapitre, ainsi que les Lasers à Cascade Quantique, qui sont des concurrents pour ces applications.

1.1.2.2. La technologie BAGI : « Backscattered Absorption Gas Imaging »

La technologie BAGI est, contrairement à la technique DIAL, une méthode d'imagerie en temps réelle. Elle ne permet pas d'évaluer la concentration de la cible, mais elle permet de visualiser en temps réel la position ainsi que la forme du nuage de gaz ciblé [18] [25]. On peut ainsi la considérer comme une technique au croisement entre le LIDAR et l'imagerie laser radar (LADAR). Grâce à l'imagerie qu'elle permet, cette technologie est pratique et facile d'utilisation pour la détection de fuites de gaz lors d'accident. Par exemple une fuite sur un gazoduc ou sur un réservoir de produits chimiques [26], ou bien la détection de fuites de gaz naturel dans l'environnement pour la prospection [27] (Figure 13). En effet, la visualisation des nuages de composés chimiques sur un écran rend la prise en main aisée et permet à n'importe quel utilisateur de repérer le composé gazeux à distance et rapidement (Figure 14).

Le gaz est observé à l'aide de l'appareil quand la cible, en passant dans le champ de vision du capteur, absorbe une partie de la lumière émise ce qui diminue la quantité de rayonnement rétrodiffusé et ainsi fait ressortir la zone du milieu ambiant [28]. La source laser doit être accordable en longueur d'onde afin de pouvoir cibler des composés différents. De plus, elle doit émettre une forte puissance afin de permettre une meilleure identification à longue portée et permettre un meilleur contraste entre le signal rétrodiffusé et le bruit de fond. En réglant la longueur d'onde du système, il est possible de discriminer les composés chimiques.

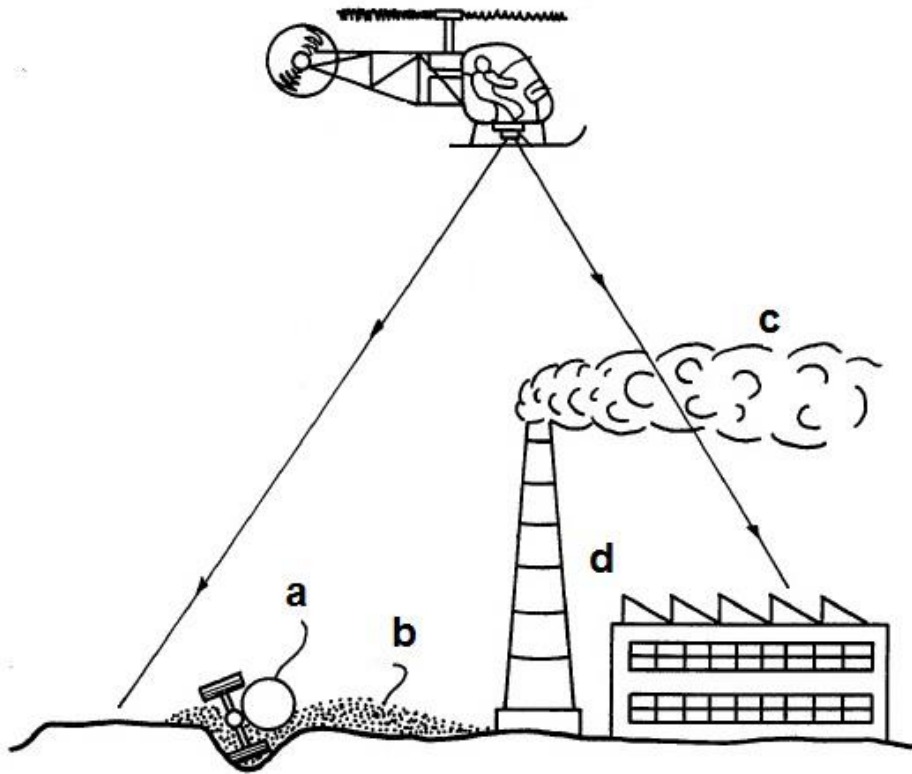


Figure 13: Schéma d'utilisation du système BAGI à bord d'un hélicoptère, permettant de discriminer la présence d'un gaz toxique (b) issu d'un accident (a), face à un gaz toxique (c) produit par une usine (d) [18]

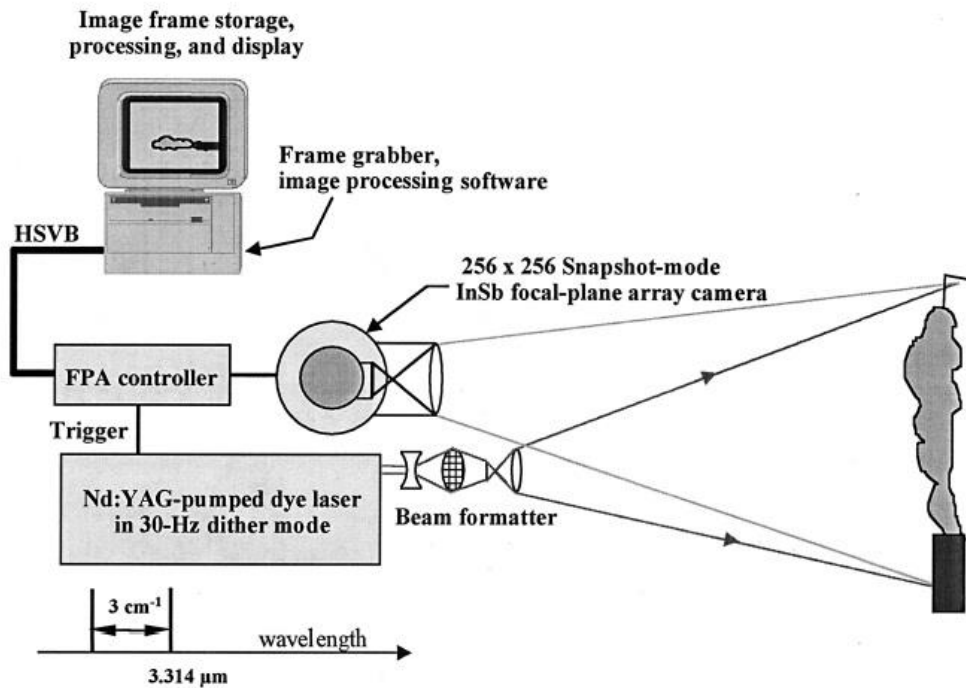


Figure 14: Schéma du principe de la technologie BAGI en visé sur une cible, avec un rayonnement à 3.314 μm [28]

Les premières sources utilisées pour ce système, développées par McRae et al. [25] dans les années 1990, étaient des lasers CO₂ qui fonctionnaient en régime continu dans la gamme de longueurs d'onde 9-11 μm et émettant entre 5 et 20 W. Cela permettait au système de détecter des fuites de produits chimiques, allant respectivement jusqu'à 30 et 125 m de distance. Par la suite, les sources ont été remplacées par des lasers pulsés [27] qui permettent une plus grande accordabilité en longueur d'onde ainsi qu'une plus grande puissance crête. Ces améliorations ont permis d'améliorer la sensibilité de la technologie BAGI, permettant de détecter des fuites de plus en plus diffuses à des distances de plus en plus lointaines [25, 29].

1.2. Couverture IR par les systèmes optiques

Comme nous avons pu le voir dans la partie précédente, il y a un besoin de sources capable d'émettre dans le moyen infrarouge (avec une large gamme de longueurs d'onde), présentant une forte accordabilité et capable d'émettre des fortes puissances de rayonnement. Malheureusement, les lasers classiques ne permettent pas de répondre à ces exigences, principalement en termes de gamme de longueur d'onde, comme nous pouvons l'observer sur la Figure 15 montrant les couvertures spectrales dans l'infrarouge de plusieurs sources laser.

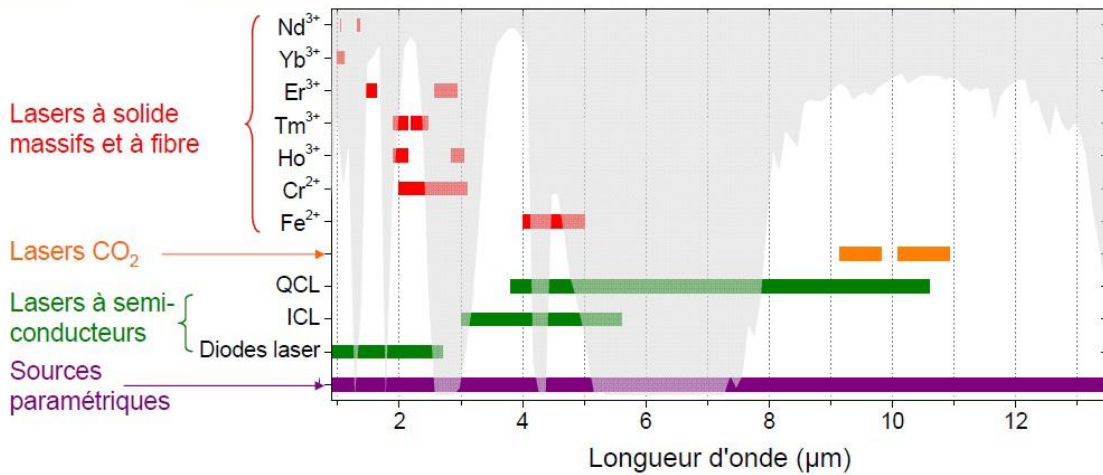


Figure 15: Couverture spectrale de sources laser dans le moyen infrarouge

En effet, la plupart des lasers solides dopés (avec Cr^{2+} , Er^{3+} ou Ho^{3+} par exemple) ne permettent pas d'émettre au-delà de 3 μm . Il est possible d'atteindre des longueurs d'ondes plus élevées grâce aux transitions du Fe^{2+} , mais cela ne permet pas de dépasser les 5 μm [3] [30].

Actuellement les deux technologies principales, qui seront présentées ci-après, permettant d'émettre un rayonnement laser sur une large gamme dans l'infrarouge et étant utilisables pour les applications présentées dans la partie précédente sont:

- Les lasers à cascade quantique
- Les sources paramétriques

1.2.1. Laser cascade quantique (LCQ)

Les Lasers à cascade quantique sont des lasers basés sur l'utilisation de composés semi-conducteurs dont l'émission lumineuse provient de la transition énergétique de deux sous bandes au sein de la bande de conduction du composé utilisé (Figure 16-b). Cette technique a été développée au sein des laboratoires Dell en 1994 par l'équipe de J. Faist et al. [31]. Ces sources diffèrent des diodes laser bipolaires par la transition mise en jeu, car les diodes émettent grâce à une transition inter-bandes qui dépend donc du gap (largeur de la bande interdite) du semi-conducteur utilisé et dont l'émission provient de la recombinaison d'une paire électron-trou entre les deux bandes (Figure 16-a). Comme toutes les sources laser, les LCQ possèdent trois parties distinctes afin d'obtenir une émission stimulée, ce qui permet une amplification de la lumière et donc un gain laser [32] :

- Une **énergie de pompe** qui va apporter l'énergie au système pour provoquer l'inversion de population et la maintenir. Cette énergie est souvent apportée grâce à un courant électrique ou un pompage laser. Pour les LCQ et la plupart des lasers à semi-conducteur, un courant électrique est utilisé ;
- Un **milieu excitable** (composé de semi-conducteurs) qui permet d'amplifier la lumière grâce à l'émission stimulée de photons issus d'une inversion de population où les niveaux énergétiques les plus élevés sont plus peuplés que les niveaux les plus faibles ;
- Une **cavité optique** (le montage optique) qui permet d'amplifier le signal provenant du milieu excitable. Cette cavité est généralement constituée d'une paire de miroirs semi-réfléchissants

à chaque extrémité du milieu amplificateur, ce qui permet à la lumière de se réfléchir et ainsi de s'amplifier en repassant dans le milieu excitable.

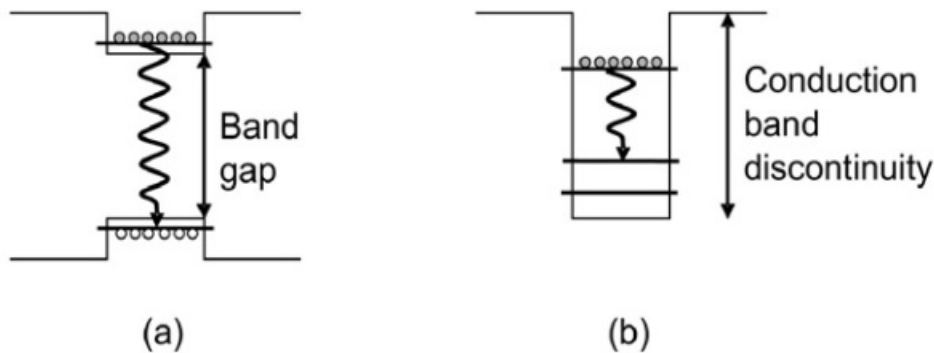


Figure 16: Schémas simplifiés de diagrammes de bandes illustrant les deux types de transition pouvant intervenir dans les semi-conducteurs : (a) transition entre la bande de conduction (bande haute) et la bande de valence avec la recombinaison électron-trou à travers le gap ; (b) transition inter sous-bande entre deux états électroniques dans l'une des bandes [33]

Les LCQ sont basés sur l'utilisation d'un semi-conducteur qui, grâce à la présence d'un puit quantique lié à sa structure, crée un confinement quantique qui permet la relaxation d'un électron en le faisant passer d'un état haut en énergie à une sous bande de plus faible énergie au sein de la bande de conduction (comme sur la Figure 16-b). Cette relaxation électronique émet ainsi l'énergie de la transition sous la forme d'un photon, d'énergie qui dépend de la différence d'énergie séparant les deux sous bandes mises en jeu. Dans les LCQ, le semi-conducteur est constitué d'un enchaînement de puits quantiques qui permet à l'électron ayant relaxé sur la sous bande inférieure, de traverser l'interstice entre les puits par effet tunnel pour repeupler une sous bande de haute énergie dans le puit suivant. Etant de nouveau dans un état haut en énergie, l'électron concerné peut de nouveau se relaxer dans une sous bande de plus faible énergie et repasser dans un nouveau puit quantique par effet tunnel (Figure 17). Cet enchaînement de relaxation est l'un des avantages de cette technologie car cela permet de générer à partir d'un électron autant de photons que de nombre de puits quantiques présents (en moyenne 30 et au maximum 75 [2]) et ceci est à l'origine de l'appellation de la technique « cascade » de ce type de laser.

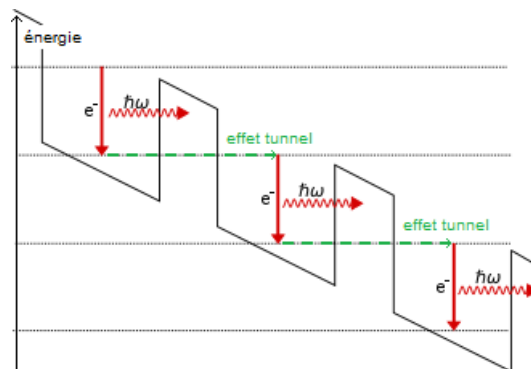


Figure 17: Schéma illustrant l'enchaînement de puits quantiques et de relaxations présents au sein d'un LCQ. La descente globale en énergie des puits est provoquée par la mise sous tension du système

Dans les LCQ, l'enchaînement de puits quantiques est obtenu par la structuration en série de couches minces (tailles nanométriques) de différents matériaux semi-conducteurs. La différence d'énergie des sous bandes peut être ajustée en modifiant l'épaisseur de ces couches de semi-conducteurs, ce qui permet ainsi de sélectionner la longueur d'onde émise (Figure 18). La fabrication de telles hétérostructures quantiques est aujourd'hui bien connue, principalement à partir de semi-conducteurs tel que GaAs ou InP dont les techniques d'élaboration sont largement connues. Dans cette technologie, la longueur d'onde la plus courte (de plus haute énergie) est limitée par le décalage en énergie de la bande de conduction entre les différents matériaux composant l'hétérostructure. Ces valeurs de longueurs d'onde pour les systèmes basés sur les composés GaAs et InP sont respectivement à 8 μm et 3,4 μm . Il a été possible de descendre à une émission à 2,75 μm [34] en contrôlant la profondeur des puits quantiques et en utilisant des hétérostructures basées sur les systèmes InAs/AlSb. De plus, il n'y a pas de limite théorique pour les grandes longueurs d'onde, où seul l'élargissement des niveaux quantiques devient problématique. Des systèmes opérant à température ambiante ont été capables de générer des signaux jusqu'à 16 μm [35]. Des systèmes capables d'atteindre des longueurs d'onde dans le domaine THz jusqu'à 161 μm ont été proposés [36], mais ces systèmes requièrent alors un refroidissement cryogénique pour fonctionner.

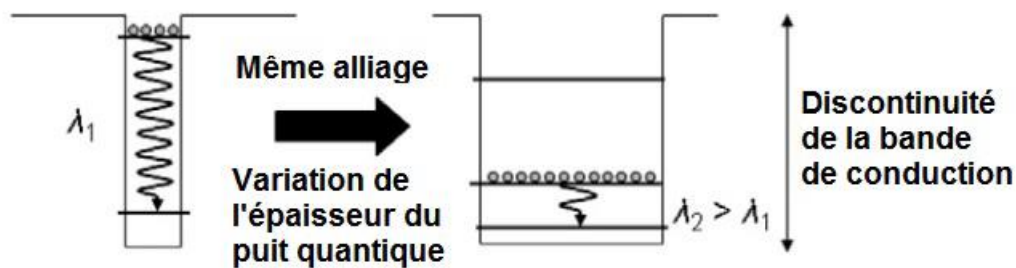


Figure 18: Schéma illustrant la dépendance de la transition inter-bande avec la largeur du puit quantique pour une hétérostructure de même composition [33].

L'un des problèmes majeurs de l'utilisation des LCQ provient de la grande quantité de chaleur émise par le système lors des émissions lasers, ce qui nécessite un important refroidissement du système afin de générer des rayonnements continus. Malheureusement, dans ces systèmes, l'efficacité de conversion de l'énergie initiale n'est généralement que de quelques pourcents et n'est au mieux qu'une dizaine de pourcents d'après des simulations [37].

Ainsi, plus de 90% de l'énergie électrique injectée dans le système est convertie en chaleur, ce qui explique l'emploi de systèmes de refroidissement : un système travaillant à 10V avec un courant de 1 A produit un peu moins de 10 W de chaleur qui doivent être dissipés pour conserver une température constante et basse. Cet échauffement est problématique car il diminue l'efficacité de la conversion du système et peut même bloquer l'émission en permettant le remplissage de niveaux dans la bande de conduction à partir d'électrons de la bande de valence. Il est donc nécessaire de dissiper cette chaleur, ce qui est d'autant plus problématique compte tenu des petites surfaces qui sont mises en jeu pour réaliser des échanges thermiques ($5 \times 20 \times 2000 \mu\text{m}^3$) [38]. Deux principales techniques sont utilisées pour pallier à la production de chaleur. La première technique est un système de refroidissement, la seconde est de moduler le courant de la pompe pour réaliser des cycles d'émission et éviter que le système ne chauffe en continu. Cela permet d'améliorer l'utilisation des LCQ tout en conservant une bonne puissance moyenne. Le rapport cyclique (pourcentage d'une période pendant lequel un signal

est actif) d'un LCQ émettant à $8.9 \mu\text{m}$ en fonction de la puissance moyenne est montré en Figure 19. Dans cet exemple, la puissance moyenne atteignable pour ce LCQ est d'environ 170 mW pour un rapport cyclique de 42%, c'est-à-dire quand le signal est coupé 58% du temps. Des puissances de l'ordre de 5 W ont été générées dans des LCQ à base d'InP, qui opéraient en régime continu à $8 \mu\text{m}$ et à température ambiante [39], tandis que des puissances de 15 W ont été atteintes à l'aide d'interféromètres cette année [40].

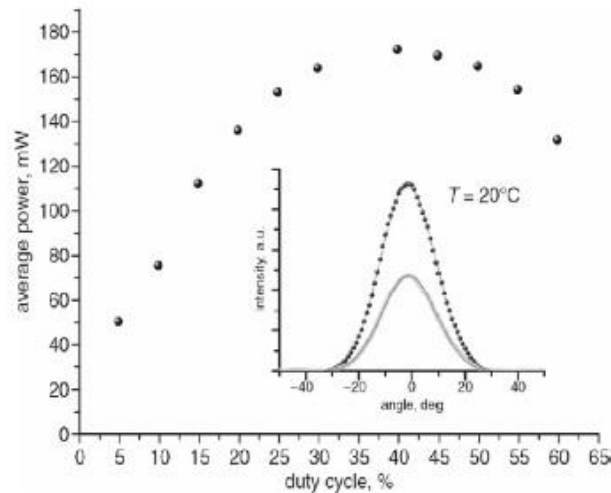


Figure 19: Puissance moyenne d'un LCQ émettant à $8,9 \mu\text{m}$ en fonction du rapport cyclique d'utilisation, à température ambiante [33]

L'accordabilité de ces systèmes continue également de s'améliorer depuis leurs débuts. En 2005, les systèmes ne pouvaient émettre que sur une gamme de 200 cm^{-1} [41] [42] [43]. L'accordabilité était d'environ 500 cm^{-1} [44] en 2010, d'environ 1100 cm^{-1} en 2014 [45], pour atteindre près de 1800 cm^{-1} en 2017 [46]. Du fait des fortes puissances d'émission disponibles et de leur accordabilité de plus en plus croissante, les LCQ sont les plus importants concurrents des sources paramétriques.

1.2.2. Sources paramétriques

Comme cela a été affirmé précédemment dans ce manuscrit, les sources paramétriques représentent une technologie de choix pour les applications visées et présentées dans la Partie 1.1. Leurs avantages proviennent de la possibilité de réalisation des impulsions très courtes à grandes puissances et de l'accordabilité que ces systèmes permettent. Ces sources optiques sont basées sur un cristal aux propriétés optiques non linéaires qui va convertir un faisceau de pompe issu d'un laser classique en deux signaux de plus faibles énergies (donc avec des longueurs d'onde plus élevées) et dont les énergies sont accordables. Le principe du fonctionnement des OPO sera décrit plus tard dans la Partie 1.3. De par leur structuration et des différents cristaux qui peuvent être utilisés, les sources paramétriques présentent de nombreux avantages [2]:

- Ces sources sont accordables en longueurs d'onde sur l'ensemble du moyen infrarouge (difficile avec les lasers classiques);
- Elles permettent d'émettre des signaux de plusieurs Watts (de manière continue ou pulsée);
- Elles permettent d'émettre des impulsions laser de plusieurs centaines de millijoules avec une puissance crête élevée;
- Elles permettent de concevoir des systèmes compacts et robustes, idéaux pour les applications de défense grâce aux progrès effectués dans ce domaine ces dernières années.

Par la suite, nous présenterons les systèmes et surtout les cristaux utilisés pour émettre dans l'Infrarouge à 2-4,5 μm , puis les systèmes avec les cristaux utilisés pour émettre à des longueurs d'ondes plus élevées (5-15 μm).

1.2.2.1. Emission de rayonnement dans la gamme de longueur d'onde 2 – 4,5 μm

Pour émettre dans cette gamme de longueur d'onde, les cristaux les plus utilisés et les plus performants sont des oxydes. En effet grâce à leur maturité technologique, les composés ferroélectriques tels que le niobiate de lithium (LiNbO_3), le tantalate de lithium (LiTaO_3), le titanyl arsenate de potassium (KTiOAsO_4) et le titanyl phosphate de potassium (KTiOPO_4) sont les plus utilisés dans des systèmes où les cristaux peuvent être inversés périodiquement (technologie décrite dans l'Annexe B) De plus, ces systèmes peuvent être compatibles avec des lasers commerciaux émettant à 1 μm ou 2 μm , ce qui facilite d'autant plus leur utilisation [2]. Ils ont ainsi permis la réalisation d'OPO compacts, fiables, et avec des émissions de fortes puissances et des faisceaux de bonne qualité optique adaptées aux applications visées. Un exemple d'un tel système est montré en Figure 20-(a), qui représente un OPO compact capable d'émettre un faisceau de plusieurs Watts de puissance moyenne, à une longueur d'onde de 2,5 μm , avec un taux de répétition élevé (10 kHz) et avec une impulsion nanoseconde. Dans cet exemple, un cristal de LiNbO_3 retourné périodiquement a été utilisé (« Périodically Polled LiNbO_3 », ou PPLN).

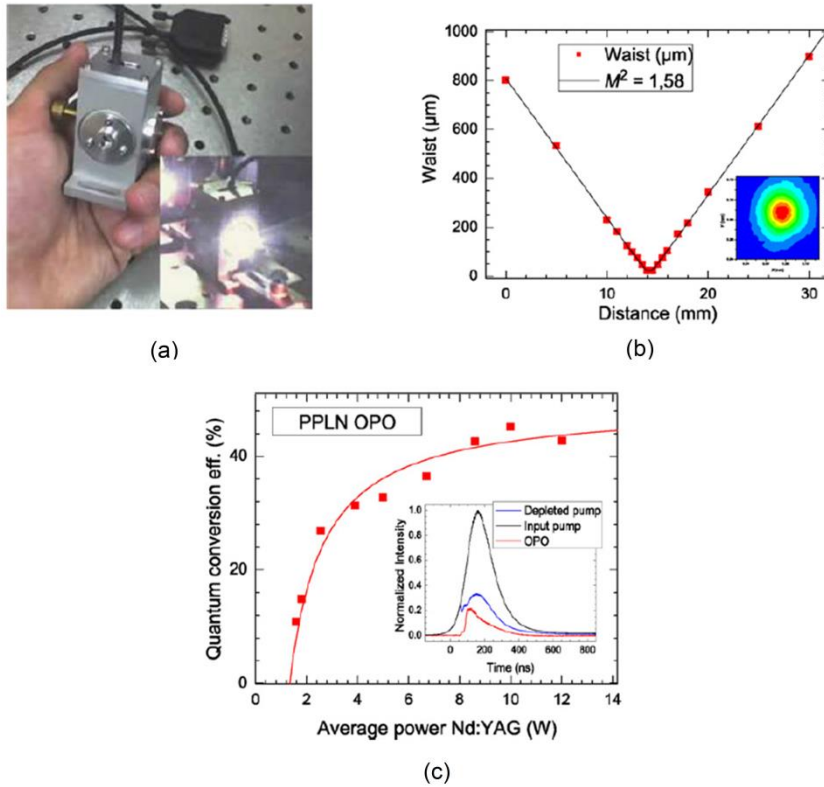


Figure 20: (a) Photographie d'un système OPO PPLN émettant à 2,5 μm et lors de son utilisation (encart); (b) qualité du faisceau émis; (c) Efficacité de la conversion du système en fonction de l'énergie de pompage et profil temporel du signal complémentaire, du signal de pompage et du signal OPO [2]

D'autres systèmes ont pu être mis au point tels que les OPO à cavités imbriqués (« Nested Cavity OPO », ou NesCOPO) [47] [48]. Ces dispositifs utilisent 3 ou 4 miroirs (le schéma du dispositif est montré en Figure 21) pour former deux cavités résonantes, l'une chargée d'amplifier le rayonnement signal, l'autre le signal complémentaire. Cela permet d'ajuster chaque cavité indépendamment de l'autre, facilitant la réalisation de ce montage optique qui est basé sur le principe de l'oscillateur doublement résonant (dont le principe est expliqué plus loin dans la sous-partie 1.3.1.3.2) Grâce à leur structure, ce type de dispositifs (Figure 21) est bien adapté pour la réalisation de systèmes compacts et pouvant être embarqués pour la détection de gaz à distance [49] [50]. Il permet d'émettre un signal accordable de 3,8 à 4,5 μm et de fortes puissances (100 W), et ce dispositif est envisagé pour être utilisé dans la gamme 8-10 μm avec d'autres composés [47] [49].

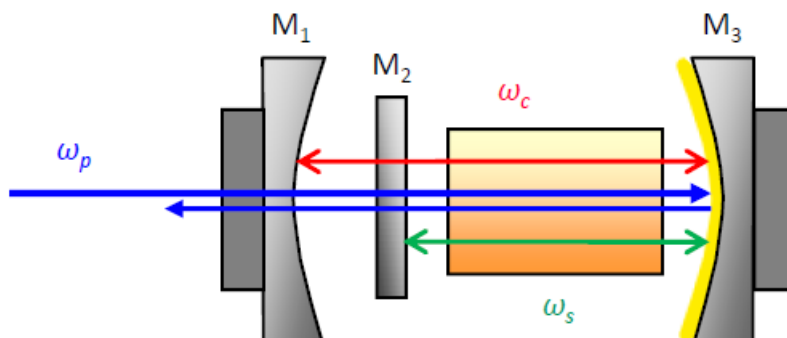


Figure 21: Schéma d'un système NesCOPO [48]

1.2.2.2. Emission de rayonnement dans l'infrarouge moyen (5 – 15 μm)

Malheureusement, les composés oxydes ne peuvent pas être utilisés pour la réalisation de système émettant au-delà de 4,5 μm . En effet, à cause d'absorptions multi-phonons (issues des liaisons oxydes) ils ne sont pas transparents au-delà de 4,5 μm . Afin d'avoir des systèmes utilisant des longueurs d'ondes plus élevées, il est nécessaire d'utiliser des matériaux non-oxydes tels que les phosphures, les arséniures, les sulfures, les séléniures, les tellures, qui présentent des transparences à de plus grandes longueurs d'onde (pouvant aller jusqu'à 30 μm dans le cas de tellures [51] [52] [53] [54]). Malheureusement, ces composés sont moins murs technologiquement que les cristaux à base d'oxydes. De plus, ils sont constitués d'éléments sensibles à l'air et souvent bien plus volatils que dans les oxydes, ce qui nécessite de travailler avec une ampoule scellée afin de confiner les réactifs et produits. Le procédé Bridgman (décrit plus loin dans la sous-partie 2.2.2) pour la croissance est donc une méthode bien adaptée. Le confinement permet de conserver la pureté des réactifs (oxydation potentielle avec l'oxygène de l'air), d'éviter la volatilisation des composés (écart de composition chimique) et aussi d'éviter que les personnes travaillant sur ces composés n'entrent en contact avec ces composés volatils (qui sont parfois toxiques tels l'arsenic ou le sélénium). Réaliser le procédé dans un milieu scellé n'est cependant pas sans risque. En effet, du fait de la pression liée aux composés volatils, l'ampoule peut exploser. De plus, les cristaux issus de ces procédés présentent souvent des défauts ponctuels, des inhomogénéités de concentration et, ainsi, une qualité optique plus difficile à obtenir, requérant donc des post-traitements comme par exemple une étape de recuit. En général, les composés non oxydes pour les applications non linéaire possèdent des gaps énergétiques très différents de ceux des composés oxydes, ce qui peut poser des problèmes lors de l'utilisation de source pompant à 1 μm , qui représentent une grande partie des sources commerciales (laser basé sur les ions Nd^{3+} ou Yb^{3+}). Les sources à 2 μm sont désormais plus murs technologiquement et sont capables d'émettre de fortes puissances. Ces systèmes de pompage sont d'ailleurs plus intéressants pour la réalisation d'émission dans l'infrarouge permettant un meilleur rendement énergétique de conversion. C'est d'ailleurs ces sources qui sont privilégiées par nos collègues du département de physique de l'Onera pour la réalisation des sources OPO à partir de ces types de cristaux.

De nombreux cristaux ont été étudiés à travers la planète, mais ils sont encore pour certains peu matures technologiquement. Au contraire, d'autres cristaux sont commercialisés tels ZnGeP_2 [55] [56] ou AgGaS_2 [55] [56]. Comme souvent, il n'existe pas de cristal idéal se démarquant des autres et répondant à toutes les attentes liées aux applications désirées. Il faut faire des compromis ou bien choisir plusieurs types de cristaux en fonction des performances voulues. Cette thèse a été réalisée afin de répondre au manque de sources OPO exploitable sur toute la bande III en cherchant à développer des cristaux nécessaires. L'Onera a déjà travaillé sur l'étude d'autres cristaux pour ces applications tels le ZnGeP_2 [57] ou l' AgGaS_2 [57], qui visent plutôt la bande II de l'atmosphère (de 3 à 5 μm) et l' AgGaGeS_4 qui vise la bande III [58].

1.3. Rappels d'Optique Non Linéaire et de Cristallographie

Dans cette partie, nous allons réaliser un rappel de notions fondamentales en optique non linéaire et en cristallographie pour comprendre le fonctionnement des sources laser qui vous ont été présentées dans la sous-partie précédente 1.2. Le second objectif de cette partie est de permettre de faire le lien entre les propriétés des cristaux qui seront décrits dans la sous-partie 2.1 et les paramètres importants pour les sources non linéaires et les applications ciblées.

1.3.1. Notions fondamentales d'Optique Non Linéaire

1.3.1.1. Généralités

Quand un composé est soumis à un champ électrique \vec{E} (suite au passage d'une onde lumineuse par exemple), ses atomes et ses électrons peuvent réagir à ce champ. Il se produit alors un changement dans la répartition spatiale et temporelle des charges dans le matériau. L'effet des forces causées par le champ électrique sur les particules chargées au sein du volume est principalement de déplacer les électrons de valence de leur orbite habituelle. Il y aura ainsi création de dipôles électriques dans le composé dont la conséquence mesurable sera la polarisation \vec{P} du composé. Quand le champ électrique est de faible intensité, la valeur de polarisation est proportionnelle à ce champ : les propriétés optiques du composé sont alors indépendantes de l'intensité du champ (pour nos travaux, il s'agit d'une onde lumineuse) et la longueur d'onde est constante. Cette situation correspond à l'optique dit linéaire qui est décrite par la relation sur la polarisation :

$$\vec{P} = \varepsilon_0 \chi^{(1)} \vec{E} \quad (1.1)$$

Avec :

- \vec{P} et \vec{E} la polarisation du milieu et le champ électrique
- ε_0 la permittivité diélectrique dans le vide
- $\chi^{(1)}$ la susceptibilité électrique linéaire de premier ordre du composé

Cette dernière est liée à l'indice de réfraction du composé par la relation (avec Re la partie réelle) :

$$n_0 = \sqrt{1 + Re \chi^{(1)}} \quad (1.2)$$

Elle est aussi liée à la permittivité diélectrique ε du composé par la relation :

$$\varepsilon = \varepsilon_0 (1 + \chi^{(1)}) \quad (1.3)$$

La susceptibilité électrique linéaire influe sur de nombreuses propriétés linéaires des matériaux telles que :

- La réfraction ;
- La biréfringence (par son aspect tensoriel) ;
- La réfraction (par sa partie réelle) ;
- L'absorption (par sa partie imaginaire).

Cependant, quand le composé est soumis à un champ intense (c'est-à-dire à un rayonnement de forte intensité) comme dans le cas d'un laser, les dipôles présents dans le milieu ne reproduisent pas

fidèlement le champ électrique qui les génère, ce qui produit le rayonnement d'une onde déformée contenant des fréquences différentes de l'onde initiale. Cet effet non linéaire est généralement faible par rapport à la composante linéaire si l'on se cantonne à l'échelle microscopique, et cela même si l'onde d'origine est de haute intensité. Afin d'avoir un effet plus intense à une échelle plus grande, les ondes non linéaires doivent interagir de manière cohérente. Cela implique que les ondes générées et les ondes incidentes soient en phase. Dans ce cas, la polarisation du composé dépend de l'intensité du champ électrique de l'onde initiale. On peut alors écrire la relation (en supposant que les interactions se fassent loin de la résonance, sans perte d'énergie et sans dispersion) :

$$\vec{P} = \varepsilon_0(\chi^{(1)}\vec{E} + \chi^{(2)}\vec{E}\vec{E} + \chi^{(3)}\vec{E}\vec{E}\vec{E} + \dots) \quad (1.4)$$

Avec $\chi^{(2)}$ et $\chi^{(3)}$ les susceptibilités non-linéaires de 2^{ème} et 3^{ème} ordre.

Habituellement, nous avons les rapports: $\chi^{(1)}\vec{E} \gg \chi^{(2)}\vec{E}\vec{E} \gg \chi^{(3)}\vec{E}\vec{E}\vec{E}$, ce qui implique que les effets non-linéaires sont négligeables devant les effets linéaires jusqu'à ce que le champs électrique soit suffisamment important.

1.3.1.2. Les interactions du second ordre

Les interactions du premier ordre décrivent l'optique linéaire qui ne permet pas de réaliser de conversion de fréquence optique. Ainsi, les interactions qui nous intéressent sont des interactions du second ordre, dépendant de la susceptibilité de second ordre $\chi^{(2)}$. Ces procédés optiques impliquent l'interaction entre trois photons :

- Génération de second harmonique (« Second Harmonic Generation » ou SHG) ;
- Génération de somme de fréquence (« Sum Frequency Generation » ou SFG) ;
- Génération de différence de fréquence (Difference frequency generation » ou DFG) ;
- Génération paramétrique optique (« Optical Parametric Generation » ou OPG) ;
- Amplification paramétrique optique (« Optical Parametric Amplification » ou OPA) ;
- Oscillateur paramétrique optique (« Optical Parametric Oscillator » ou OPO), qui est l'interaction qui nous intéresse pour les applications décrites plus tôt.

Dans ces procédés, les ondes lumineuses interagissent en conservant le moment et l'énergie des photons. Les champs électriques des trois ondes sont alors couplés entre eux, représentés par la susceptibilité du second ordre. Le couplage ainsi réalisé fournit le mécanisme d'échange d'énergie, où la susceptibilité non linéaire du premier ordre peut être écrite sous la forme, en coordonnées cartésiennes :

$$\vec{P}_i = \varepsilon_0 \chi_{ijk}^{(2)} \overrightarrow{E_j^{\omega_j}} \overrightarrow{E_k^{\omega_k}}, \text{ avec } i, j, k = 1, 2, 3 \text{ pour chaque onde} \quad (1.5)$$

La susceptibilité d'ordre deux $\chi^{(2)}$ est un tenseur de rang trois constitué de 27 coefficients $\chi_{ijk}^{(2)}$. Grâce à la commutativité du tenseur et des conditions de symétrie, il est possible de réduire $\chi^{(2)}$ par un tenseur bidimensionnel 3x6 appelé **tenseur d**, allant de d_{11} à d_{36} [59].

Du fait des symétries, le tenseur $\chi^{(2)}$ possède une valeur nulle pour les cristaux possédant un centre d'inversion, ce qui signifie que seuls les cristaux non-centrosymétriques peuvent réalisés des interactions non linéaires du second ordre (Tableau 1 dans la sous-partie **Erreur ! Source du renvoi introuvable.**).

D'un point de vue historique, un an après la création du laser par Maiman en 1960 [60], l'équipe de Franken et al. a observé la première interaction du second ordre : la SHG [61], en irradiant un cristal de quartz à l'aide d'un laser rubis (Figure 22).

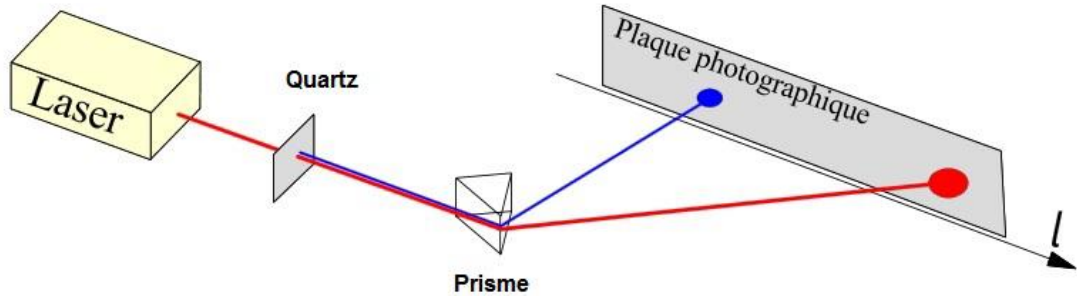


Figure 22: Schéma du montage optique utilisé par Franken pour réaliser un doublage de fréquence (la lumière rouge est convertie en lumière UV) [61]

Dans le procédé mis en jeu lors de l'expérience de Franken, deux photons de même énergie interagissent avec le cristal de quartz pour former un troisième photon possédant donc une énergie double par rapport au rayon incident (Figure 23) (par conservation de l'énergie), c'est-à-dire une fréquence double (équation 1.6) ou une longueur d'onde divisée par deux:

$$\omega_3 = 2 \cdot \omega_1 \tag{1.6}$$

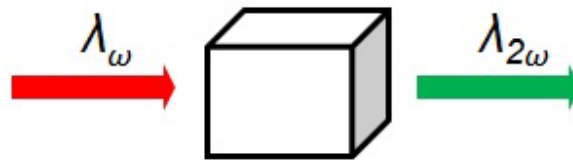


Figure 23: Représentation schématique d'une interaction de type SHG

La SHG correspond à un cas particulier d'une autre interaction à trois ondes qu'est la SFG, où deux photons d'énergie différentes (ω_1 et ω_2) vont interagir pour émettre un troisième photon (Figure 24) dont l'énergie (ω_3) sera la somme des deux photons incidents :

$$\omega_3 = \omega_1 + \omega_2 \tag{1.7}$$

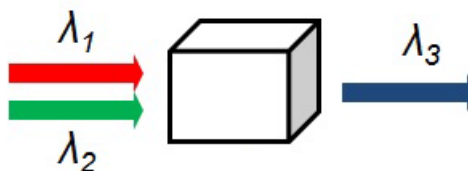


Figure 24: Représentation schématique d'une interaction de type SFG ou DFG

Par ailleurs, la somme de fréquences n'est pas le seul type d'interaction possible. Le procédé DFG permet d'émettre un photon en réalisant la différence des fréquences des deux ondes incidentes :

$$\omega_3 = \omega_1 - \omega_2 \quad (1.8)$$

De plus, il est possible de réaliser l'émission de deux photons (ω_s et ω_c , pour signal et complémentaire respectivement) de faible énergie à partir d'un photon incident (ω_p dit pompe) de haute énergie. Le procédé correspondant est l'OPG (Figure 25):

$$\omega_s + \omega_c = \omega_p \quad (1.9)$$

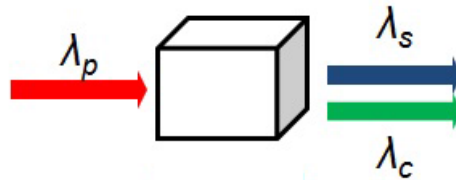


Figure 25: Représentation schématique d'une interaction de type OPG

Malheureusement, les rayonnements issus de ce procédé sont en général de faible intensité par rapport au rayon incident (ou dit rayon pompe) car ce procédé est généré par le bruit quantique dans le composé. Toutefois, il est possible de pallier ce manque d'intensité par l'utilisation du procédé OPA [62] qui utilise la pompe ω_p et le signal ω_s . L'OPA permet d'amplifier l'onde signal ω_s en dépeuplant la pompe ω_p , toujours selon l'équation (1.9). Cela nécessite de disposer des deux ondes en entrée, et requiert donc un montage optique pour coupler l'OPG et l'OPA (cf Figure 26).

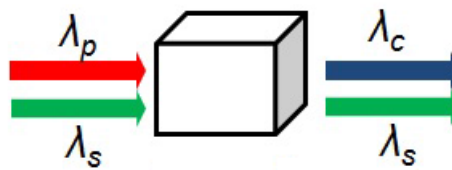


Figure 26: Représentation schématique d'une interaction de type OPA

1.3.1.3. Présentation du procédé OPO

Comme nous l'avons rappelé précédemment l'OPG, qui permet d'atteindre des rayonnements de plus faible énergie et donc de plus grande longueur d'onde, présente un gain faible. Concernant l'OPA, qui possède un meilleur gain que l'OPG, il est nécessaire de disposer de deux des trois ondes mises en jeux. Il est possible de contourner ces deux problèmes en plaçant un cristal entre deux miroirs qui serviront de cavité optique pour permettre d'amplifier le gain potentiel si celui-ci est supérieur aux pertes du système. Ce procédé est appelé « Oscillateur Paramétrique optique » ou OPO (cf Figure 27). Il permet ainsi d'amplifier les ondes signal et complémentaire, générées selon le principe de l'OPG [59]. En modifiant les conditions d'accord de phase des ondes, il est possible d'accorder les fréquences des deux ondes générées. Les deux principaux moyens de modifier les conditions d'accord de phase sont de modifier l'angle d'incidence du rayon pompe en faisant tourner le cristal par exemple ou en changeant la température du cristal.

Ces conditions d'accord de phase définissent la largeur de gain du cristal et donc déterminent la largeur spectrale de l'onde de sortie du système.

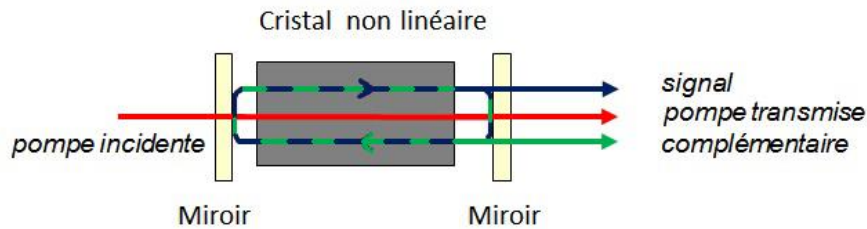


Figure 27: Représentation schématique d'un OPO

Le premier système OPO a été réalisé en 1965 par Giordmaine dans les laboratoires Bell Tel en utilisant un cristal de LiNbO_3 pour convertir un signal impulsionnel (ns) de forte intensité provenant d'un laser de type Nd:CaWO_4 [63].

Les OPO possèdent plusieurs caractéristiques :

- Le seuil d'oscillation ;
- L'efficacité de conversion de la pompe ;
- La puissance de l'onde signal en sortie du système ;
- L'accordabilité en longueur d'onde ;
- La stabilité de l'onde signal (en termes de puissance et de longueur d'onde) ;
- La largeur spectrale de l'onde signal ;
- La qualité optique du faisceau.

Les OPO actuels peuvent être regroupés en deux catégories qui représentent les montages optiques utilisés pour la réalisation de l'OPO (et seront présentées par la suite) :

- Les oscillateurs simplement résonants (« Simply Resonant Oscillators », ou SRO) ;
- Les oscillateurs doublement résonants (« Doubly Resonant Oscillators », ou DRO).

Le fonctionnement de l'accord de phase dans les OPO est décrit dans l'annexe A et est basé sur l'accord de phase par biréfringence. Dans certains cas, le cristal utilisé ne permet pas cet accord de phase ce qui nécessite alors le développement de systèmes optiques différents. Ces systèmes utilisent alors le Quasi Accord de Phase (« Quasi Phase Matching » ou QPM) qui est basé sur le retournement périodique de la polarisation de cristaux. Le fonctionnement de cette dernière technique est décrit dans l'annexe B, mais ne sera pas utilisée dans ces travaux. Par la suite, nous allons décrire les deux catégories des montages utilisés pour la réalisation de l'OPO.

1.3.1.3.1. Les systèmes SRO

Dans un système simplement résonant, le cristal est placé entre deux miroirs fortement réfléchissant à une seule longueur d'onde : le rayonnement signal (Figure 28). Ainsi, seule cette onde est résonante et est amplifiée par le dispositif. Le système est ainsi simple car les miroirs n'ont pas besoin d'être ajustés pour dimensionner la cavité résonante. Les fluctuations d'énergies potentielles issues de l'onde lumineuse de la pompe ne sont guère transmises à l'onde signal amplifiée (une onde signal parasitée par cette fluctuation sera en effet directement transmise par le miroir), améliorant ainsi la stabilité en énergie du rayonnement signal en sortie. Le système possède, de plus, une grande accordabilité en longueur d'onde grâce au contrôle de la longueur de la cavité.

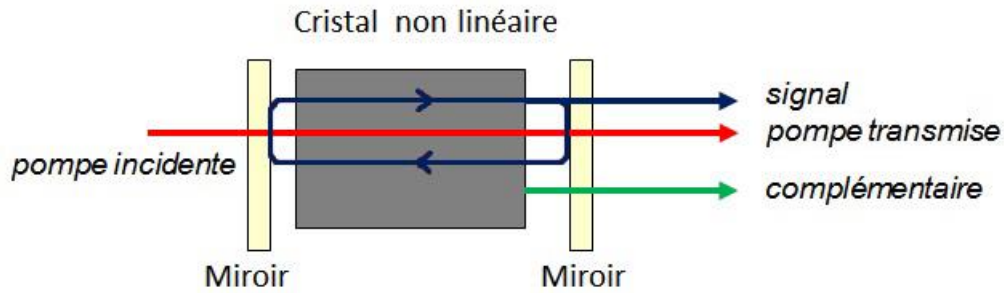


Figure 28: Schéma du principe de fonctionnement d'un oscillateur simplement résonant (SRO)

1.3.1.3.2. Les systèmes DRO

Dans les systèmes doublement résonants, les deux miroirs utilisés sont fortement réfléchissants aux deux ondes générées au sein du cristal : le signal et le complémentaire. Ces deux ondes sont donc toutes les deux résonantes au sein de la cavité optique (d'où le nom du procédé) (Figure 29). Cette configuration a l'avantage d'avoir un seuil d'oscillation bien plus faible que le SRO et une meilleure efficacité de conversion. Cependant, comme il est nécessaire de maintenir l'oscillation de deux ondes d'énergie différente, le système requiert soit une stabilisation interférométrique de la longueur de la cavité, soit l'utilisation de deux cavités optiques imbriquées (tel le NESCOPO [48] qui a été présenté dans la partie 1.2.2.1) qui peuvent alors être de longueur différentes [64] [65].

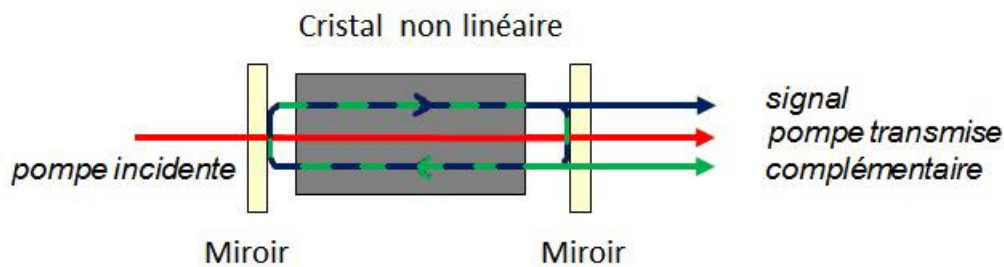


Figure 29: Schéma du principe de fonctionnement d'un oscillateur doublement résonant (DRO)

1.3.2. Classification des cristaux

Dans la partie précédente, nous avons vu différents mécanismes d'optique non linéaire qui sont utilisés dans les systèmes optiques développés pour les applications décrites dans la sous-partie 1.2. L'élément central de ces systèmes optiques est un cristal qui correspond au milieu où se produisent les interactions non linéaires. Dans cette partie, nous allons rappeler des bases en cristallographie qui nous ont permis de discriminer les cristaux et de restreindre la sélection du cristal à étudier dans ces travaux .

Les cristaux sont des milieux condensés possédant une structure tridimensionnelle périodique, avec un repère cristallographique $(\vec{a}, \vec{b}, \vec{c})$ qui permet de caractériser la structure du cristal et de repérer les différents éléments chimiques (atomes, ions) au sein d'un volume périodique, désigné comme maille cristalline (Figure 30). Ce repère est utilisé comme référence pour réaliser l'orientation des cristaux dans l'espace. Ces derniers sont classés en 32 groupes ponctuels de symétrie qui sont ainsi discriminés par les opérations de symétrie qui laissent invariant la morphologie du cristal.

Ces groupes sont eux-mêmes regroupés en 7 systèmes cristallins qui sont discriminés par les paramètres de maille et les angles entre les trois axes du repère (Tableau 1). Comme évoqué dans le paragraphe 1.3.1.2, seuls les cristaux ne présentant pas de centre d'inversion peuvent être utilisés pour les applications en optique non linéaire d'ordre 2. Par conséquent, seules 21 classes cristallines sur 32 peuvent convenir pour ces applications (ces 21 classes ont été marquées en gras dans le Tableau 1). Nous ne nous sommes pas intéressés aux composés cubiques car ils sont isotropes (du point de vue de leur indice de réfraction), ce qui ne permet pas l'accord de phase par la biréfringence).

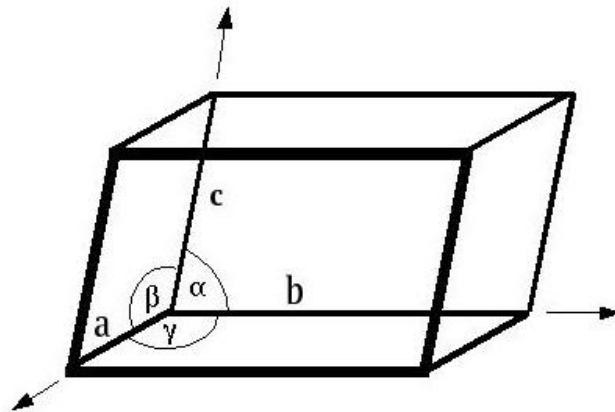


Figure 30: Repère cristallographique d'une maille cristalline triclinique, avec les angles entre les trois axes (α , β et γ)

Tableau 1: Récapitulatif des classes cristallines et systèmes cristallins (les classes non centrosymétriques sont mis en gras)

Système cristallin	Axes	Angles	Classes cristallines
Triclinique	$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	1, -1
Monoclinique	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \gamma = 90^\circ; \beta > 90^\circ$	2, m, 2/m
Orthorhombique	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	222, 2mm, mmm
Trigonal/Rhomboédrique	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	3, 32, -3, 3m, -3m
Hexagonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = 90^\circ; \gamma = 120^\circ$	6, 622, -6, 6/m, 6mm, -62m, 6/mmm
Quadratique	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	4, 422, -4, 4/m, 4mm, -42m, 4/mmm
cubique	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	23, 432, m-3, -43m, m-3m

2. Chapitre 2 : Etat de l'art des cristaux non oxyde pour les applications non linéaire et procédés de croissance pour choisir le cristal étudié : ZGSe

Dans ce Chapitre, un état de l'art des cristaux aux propriétés optiques non linéaires utilisables dans les sources paramétriques sera présenté et nous développerons les arguments qui nous ont conduits à choisir le ZnGa_2Se_4 (ZGSe). Enfin, les principales techniques utilisées pour l'élaboration de ces cristaux seront rappelées.

2.1. *Etat de l'art des cristaux pour l'optique non linéaire*

Comme cela a été dit dans la partie 1.2.2.1, les matériaux à base d'oxydes ne sont pas utilisables au-delà de $4,5 \mu\text{m}$ à cause d'absorptions multiphonons (causées par les liaisons X-O) qui rendent ces composés opaques. Les composés non oxydes possèdent une limite de transparence plus élevée que les composés oxydes. En général, les phosphures sont transparents jusqu'à $9 \mu\text{m}$, les sulfures jusqu'à $11 \mu\text{m}$, les séléniures jusqu'à $15 \mu\text{m}$, les arséniures jusqu'à $18 \mu\text{m}$ et les tellures jusqu'à $20 \mu\text{m}$. De plus, les anions présents dans ces familles (S, P, Se, As et Te) sont plus polarisables que l'oxygène ce qui conduit en général à des valeurs de coefficients non-linéaires plus importants [66], apportant un intérêt supplémentaire pour l'étude de ces composés pour les sources laser non linéaires dans le moyen infrarouge. En revanche, l'énergie de la bande interdite (gap) diminue aussi. Ainsi, les arséniures et les tellures ne sont en général pas pompables à $2\mu\text{m}$.

Dans un premier temps, nous allons décrire les structures de ce type de cristaux, puis présenter quelques méthodes permettant de prédire certaines de leurs propriétés telles que le coefficient non linéaire. Enfin, nous ferons un état de l'art des différents cristaux étudiés pour la conversion de fréquence et présenterons le composé choisi pour les travaux expérimentaux.

2.1.1. Généralités

De manière générale, les composés utilisés pour la conversion de fréquence dans l'infrarouge sont des dérivés des composés du groupe IV du tableau périodique de Mendeleïev. Ces éléments (C, Si, Ge, Sn) ont une structure de type diamant constituée de deux réseaux interpénétrés de type cubique face centrée (cfc) avec une symétrie $Fd\bar{3}m$ (ou O_h^7). Ces composés, dont la structure est composée de tétraèdres, obéissent en général à la règle de Grimm-Sommerfeld où chaque site présente quatre électrons de valence [67]. Les composés dérivés à empilements tétraédriques, appelés aussi adamantines, possèdent dans un premier temps une structure de type III-V et II-VI obtenue par « échange d'un proton » des atomes d'un sous réseau vers le réseau complémentaire. Si on prend l'exemple du germanium (groupe IV), l'échange de proton va conduire aux composés GaAs (pour la famille III-V) et ZnSe (pour la famille II-VI), tel qu'illustrer dans la Figure 31.

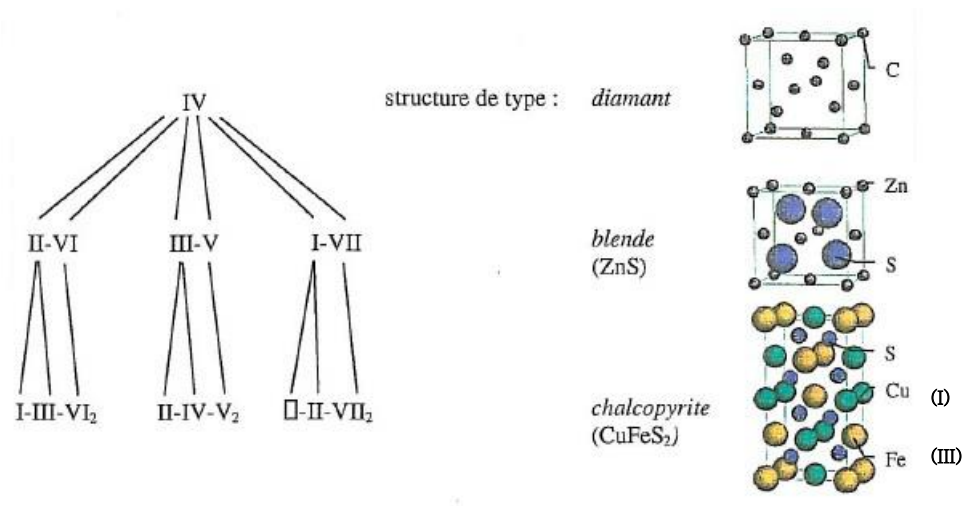


Figure 31: Diagramme de substitution ionique, avec les structures correspondantes [68]

Les dérivés de ces familles III-V et II-VI adoptent majoritairement une structure de type chalcopyrite, qui s'obtient en divisant le réseau cfc de cations en deux parties symétriques pour que chaque anion ait deux cations de chaque type pour voisin [69] (Figure 32). En reprenant l'exemple de GaAs, on tombe ainsi sur le composé ZnGeAs₂ appartenant à la famille II-IV-V₂, où chaque anion « As³⁻ » est entouré de deux cations « Zn²⁺ » et deux cations « Ge⁴⁺ ». Ce mélange de cations dans la structure conduit à un changement de symétrie de T_d² pour la structure blende à D_{2d}¹² (maille cristalline F43m) à une structure I-42d pour les chalcopyrites (Figure 32).

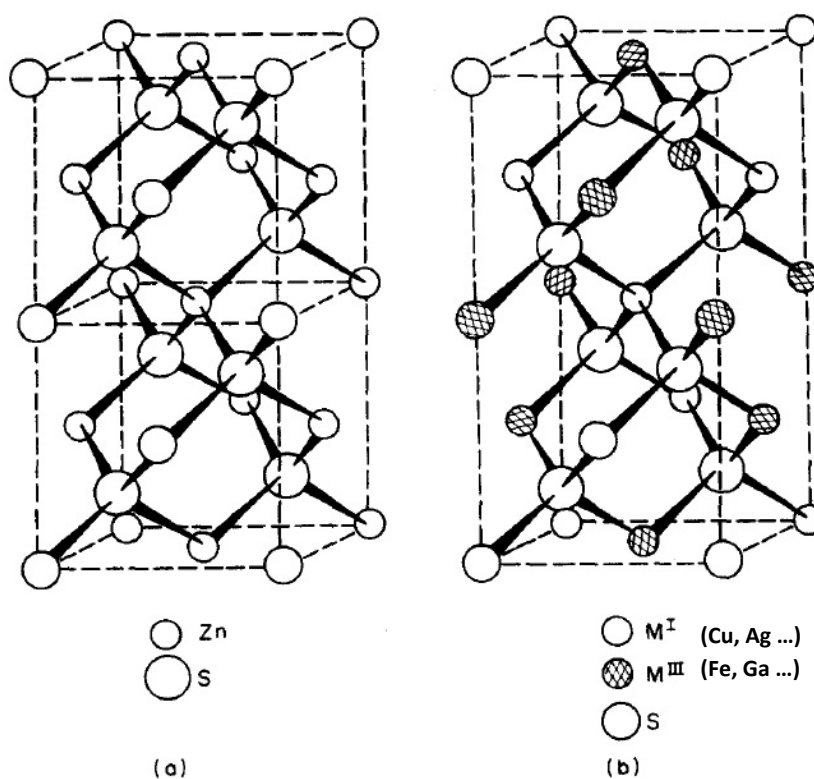


Figure 32: Comparaison des structures cristallographiques blends (a) et chalcopyrites (b) [68]

Il est donc possible d'envisager l'existence de différents matériaux de type « adamantine » en procédant à des échanges de protons, comme le prévoit la méthode de Pamplin [70, 71] (basée sur le calcul de propriétés à partir des règles de valence et de l'analogie des structures cristallines), ce qui a conduit à la préparation de nombreux composés présents dans la littérature. Pour la suite, nous allons voir comment il est possible de prévoir le coefficient non linéaire des composés.

2.1.2. Origine du coefficient Non Linéaire et propriétés des cristaux

On peut rappeler tout d'abord les tendances générales d'évolution des propriétés des semi-conducteurs [72]:

- La conductivité thermique diminue quand l'énergie du gap (E_g) diminue pour les semi-conducteurs [72];
- Le gap diminue quand les paramètres du réseau cristallin augmente [72];
- Les indices de réfraction augmentent quand le gap diminue [73], [74], [75] ;
- La constante diélectrique augmente quand le gap diminue [72] [76], [77], [78] ;
- Le coefficient non linéaire $\chi^{(2)}$ augmente quand le gap diminue [72] [76], [77], [78] .

Dans l'Annexe A décrivant le principe de l'accord de phase, nous avons montré que les composés non centrosymétriques possèdent un $\chi^{(2)}$ non nul. De manière générale, tous les semi-conducteurs de type III-V et II-VI ainsi que leurs analogues chalcopyrites possèdent un $\chi^{(2)}$ élevé, où l'anion est l'élément le plus déterminant pour ce coefficient [79]. Il est, de plus, possible d'évaluer la valeur du coefficient non linéaire $\chi^{(2)}$ à partir de la règle empirique de Miller [80], où a été démontré en 1964 que la valeur du coefficient $\chi^{(2)}$ est proportionnelle au produit des susceptibilités du premier ordre ($\chi^{(1)}$) aux trois fréquences dont $\chi^{(2)}$ dépend (relation pour un doublage de fréquence):

$$\chi^{(2)}(2\omega) = \frac{\varepsilon_0^2 m \zeta_2}{N^2 q^3} \chi^{(1)}(\omega) \chi^{(1)}(\omega) \chi^{(1)}(2\omega) \quad (2.1)$$

Avec :

- $\chi^{(2)}$ la susceptibilité électrique du second ordre, ou coefficient non linéaire ;
- $\chi^{(1)}$ la susceptibilité du premier ordre ;
- ε_0 la permittivité diélectrique du vide ;
- ζ_2 le premier coefficient anharmonique ;
- N la densité en nombre de porteurs de charges oscillants (électrons) ;
- q la valeur de la charge élémentaire (proton).

Cette règle fait intervenir une constante de proportionnalité, notée $\delta_{ij}^{(2)}$, appelée constante de Miller et ayant pour expression [81]:

$$\delta_{ij}^{(2)} = \frac{\varepsilon_0^2 m \zeta_2}{N^2 q^3} \quad (2.2)$$

Cette constante $\delta_{ij}^{(2)}$ peut aussi être exprimée en fonction du coefficient non-linéaire et des indices de réfraction selon l'expression (avec $\chi_{ij}^{(2)}$ en pm.V^{-1}):

$$\chi_{ij}^{(2)} = 2(8.85 * 10^{-12})(n_{\omega}^2 - 1)^2(n_{2\omega}^2 - 1)\delta_{ij}^{(2)} \quad (2.3)$$

Cette relation peut être exprimée de manière simplifiée sous la forme :

$$\delta_{ij}^{(2)} = \frac{d_{ij}}{(n^2 - 1)^3} = \frac{d_{ij}}{(\chi^{(1)})^3} \quad (2.4)$$

La valeur du paramètre $\delta_{ij}^{(2)}$ reste quasiment constante, alors que la valeur de d_{ij} (termes du tenseur réduit de $\chi^{(2)}$) peut beaucoup varier. De manière générale, l'indice de réfraction varie en fonction du gap selon la formule empirique suivante [72]:

$$n \sim E_g^{-1/4} \quad (2.5)$$

En 1969, Flytzanis et Ducuing ont montré que la constante de Miller était corrélée avec le moment dipolaire de la liaison anion-cation en étudiant la variation de $\delta_{ij}^{(2)}$ au sein de la famille des semi-conducteurs de type III-V [82]. Par la suite, Levine a proposé une méthode permettant d'estimer la valeur de $\delta_{ij}^{(2)}$ pour un semi-conducteur, à plus ou moins 20% des valeurs expérimentales [83]. Néanmoins, le paramètre δ_{ij} n'est plus une constante et le calcul de ce paramètre par cette méthode devient relativement complexe. Il est cependant possible de simplifier la règle de Miller car les cristaux non oxydes possèdent un indice de réfraction élevé en général ($n^2 - 1 \sim n^2$). On se retrouve ainsi avec la relation [72] :

$$\chi^{(2)} \sim E_g^{-3/2} \quad (2.6)$$

Ainsi, pour qu'un cristal non oxyde possède un coefficient non linéaire élevé, ce dernier doit posséder un gap de faible énergie.

Par ailleurs, comme l'indice de réfraction fait partie de la constante de couplage dans une interaction à trois photons, on utilise généralement une figure de mérite (FM) plutôt que directement la valeur de $\chi^{(2)}$ pour comparer l'efficacité de conversion des différents cristaux : plus la valeur de cette FM est élevée, meilleur est le composé. Cette FM a pour expression [72]:

$$FM \sim \frac{(\chi^{(2)})^2}{n^3} \quad (2.7)$$

Comme l'indice de réfraction est considéré comme élevé ($n^2 - 1 \sim n^2$), on peut utiliser les relations (2.6) et (2.7) pour estimer la figure de mérite à partir du gap du matériau :

$$FM \sim E_g^{-9/4} \quad (2.8)$$

D'après la relation (1.17) et la relation (1.15), on peut constater que la FM et le $\chi^{(2)}$ augmentent rapidement quand le gap diminue. Cette évolution est illustrée dans la Figure 33 où sont reportées les valeurs du $\chi^{(2)}$ et de la FM de différents matériaux en fonction de l'énergie du gap. Figure qui indique qu'il est nécessaire d'avoir deux lois d'évolution pour décrire la variation du $\chi^{(2)}$ sur une large gamme d'énergie. Ainsi, pour un gap de 0 à 1,2 eV, l'évolution du $\chi^{(2)}$ et de la FM suivent les lois [72] (avec E_g en eV ; $\chi^{(2)}$ en pm.V⁻¹ ; et FM en pm².V⁻²):

$$FM = 1904. E_g^{-1,7} \text{ et } \chi^{(2)} = 589. E_g^{-1} \quad (2.9)$$

De 1,2 à 8,4 eV, les évolutions suivent les lois :

$$FM = 1394. E_g^{-4,2} \text{ et } \chi^{(2)} = 501. E_g^{-2,7} \quad (2.10)$$

Ces expressions permettent d'estimer les valeurs du $\chi^{(2)}$ avec une précision d'un facteur 2 pour 70% des matériaux, d'un facteur 3 pour 80% des matériaux et un facteur 4 pour 95 % des matériaux [72].

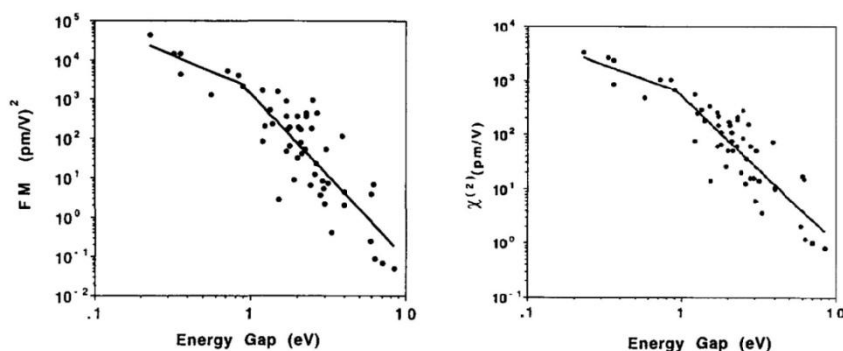


Figure 33: Variation du $\chi^{(2)}$ et de la FM de différents matériaux en fonction de l'énergie de leur gap E_g , la liste des différents composés étudiés pour réaliser ces figures est reportée dans l'article [72]

2.1.3. Définition d'un cahier des charges des cristaux

Avant de réaliser un état de l'art des différents cristaux étudiés pour l'optique non linéaire, il convient de définir les différentes propriétés recherchées afin de pouvoir discriminer les différents cristaux et les classer. Voici la liste de ces propriétés :

- **Structure cristalline non cubique** : pour permettre l'accord de phase par biréfringence ;
- **La biréfringence** : elle doit être suffisante pour permettre l'accord de phase (au-delà de 0,01);
- **La structure doit être non centrosymétrique** : pour pouvoir réaliser des interactions non linéaires d'ordre 2;
- **Le domaine de transparence** : il détermine la gamme d'utilisation du cristal et doit être le plus large possible (dans l'idéal de 0.5 à 15 μm);
- **Le coefficient non linéaire**: plus cette valeur est élevée, meilleur est le processus de conversion d'énergie au sein du système optique (dans l'idéal supérieur à 10 pm.V^{-1});
- **La conductivité thermique** : plus elle est élevée, plus le cristal est capable de dissiper la chaleur générée (supérieure à 2 $\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$);
- **La tenue au flux laser** : qui est la puissance par unité de surface à partir de laquelle le cristal est endommagé, limitant ainsi l'énergie maximale de pompe pouvant être utilisée avec le cristal. Elle doit être le plus élevée possible (dans l'idéal supérieure à 100 MW.cm^{-2} pour des impulsions laser de plusieurs dizaine de nano seconde);
- **La stabilité chimique** : le cristal doit être stable à l'air et être non hygroscopique ;
- **La faisabilité**: implique que la phase recherchée existe aux conditions normales de pression et de température et que des méthodes d'élaboration existent. Pour les applications en ONL, il est important de pouvoir réaliser des échantillons d'au moins 1 cm^3 .

2.1.4. Etat de l'art des cristaux

Actuellement, on connaît peu de matériaux qui possèdent une grande gamme de transparence (qui dépasse les 12 μm , pour être efficace dans la bande III) ainsi qu'une biréfringence suffisante pour pouvoir réaliser l'accord de phase et une conductivité thermique suffisamment élevée. Petrov a publié en 2012 une liste non exhaustive de cristaux pour les applications laser non linéaires en les classant à l'aide d'une figure de mérite FM (relation 2.7 dans la partie 2.1.2 et A.3 de l'Annexe A : L'accord de phase dans les OPO (Oscillateurs Paramétriques Optiques)) (Figure 34) :

$$FM \sim \frac{(d_{eff})^2}{n^3}$$

Il est à noter que cette FM n'est qu'un indicateur de l'efficacité de conversion liée aux propriétés non linéaires des composés pour pouvoir les comparer, qui ne prend pas en compte tous les paramètres. Par exemple, cette FM ne prend pas en compte la conductivité thermique (ou la résistance au flux laser) qui est un paramètre important pour la réalisation d'un système optique opérationnel. De plus, afin de réaliser la comparaison des cristaux (Figure 34), Petrov a considéré l'indice de réfraction des cristaux constant sur la gamme de transparence. Par la suite, nous présenterons des cristaux biréfringents de type binaire ou ternaire. Nous présenterons enfin des composés de type quaternaire, qui sont moins étudiés.

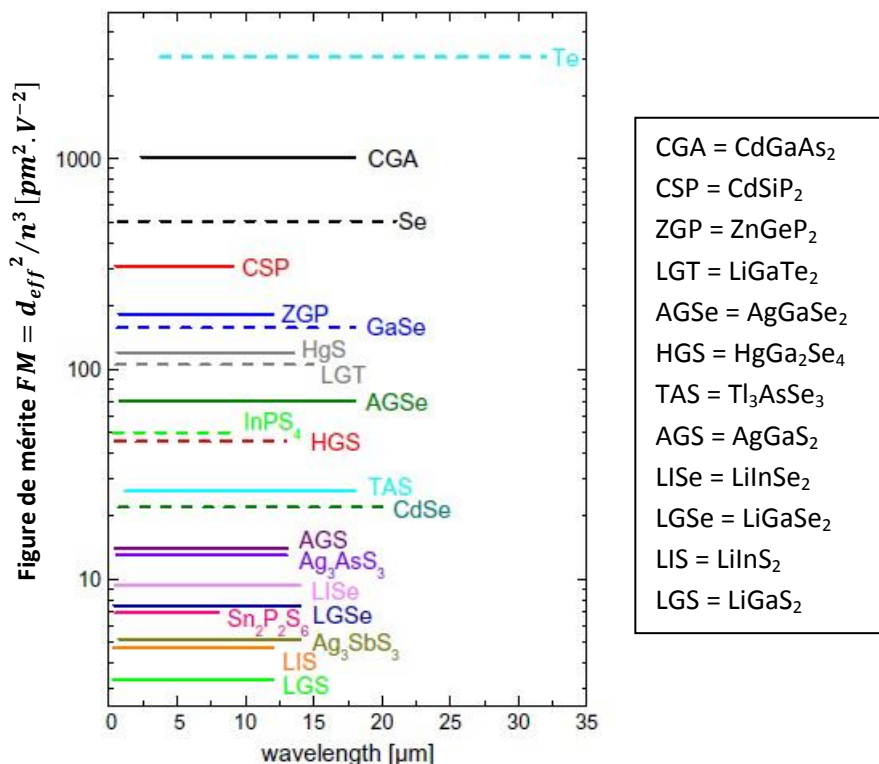


Figure 34: Figure de mérite (FM) des principaux matériaux non-linéaires non-oxydes en fonction de leur gamme de transparence [3]

2.1.4.1. Les composés biréfringents binaires et ternaires

Ces dernières années, les composés binaires et ternaires dérivés des matériaux de la famille IV du tableau périodique ont été beaucoup étudiés. Nous allons présenter les principales propriétés des cristaux pour les applications visées que nous avons trouvés dans la littérature, et qui ont été regroupés dans le Tableau 2 en page 52. La plupart de ces composés sont présents dans le rapport de Petrov (Figure 34) [3].

- Plusieurs composés présentent une FM très élevée (entre 100 et 1000 pm².V⁻²) tel **GaSe** qui possède un fort coefficient non linéaire ($d_{\text{eff}} = 28 \text{ pm.V}^{-1}$) et est transparent de 0.65 à 18 μm [84]. Toutefois ce matériau présente une faible résistance mécanique ce qui pose problème lors de l'usinage des cristaux, et une conductivité thermique de 2 W.m⁻¹.K⁻¹ [85] [86] [87] ;
- Le composé **HgS** possède une FM supérieure à 100 pm².V², mais présente des difficultés d'élaboration à cause de la présence de plusieurs phases, dont certaines ne sont pas stables ;
- Le composé **CdGeAs₂** (ou CGA) qui possède un coefficient non linéaire élevé ($d_{\text{eff}} = 104 \text{ pm.V}^{-1}$) et est transparent de 2,5 à 18 μm. Cependant, il n'est pas pompable à 2 μm et présente de fortes pertes résiduelles ce qui limitent fortement son utilisation [88] [89] [90] ;
- Le composé **CdSiP₂** (ou CSP) (dérivé du matériau précédent) présente lui aussi une FM élevée grâce à son coefficient non linéaire élevé ($d_{\text{eff}} = 91 \text{ pm.V}^{-1}$) et son gap à 2.2 eV (0,56 μm) qui le rend compatible avec une pompe à 1μm. A notre connaissance, il s'agit du composé avec le plus haut coefficient non linéaire pouvant être pompé à 1 μm. Il possède de plus une forte conductivité thermique (13 W.m⁻¹.K⁻¹). Cependant, ce composé est limité à 6.5 μm en terme de transparence ce qui empêche son utilisation pour la génération de signaux en bande III (8 à 14 μm) [91] [34] [92] [93] [94] ;
- Le composé **ZnGeP₂** (ou ZGP) (dérivé des deux composés précédents) (Figure 35) possède lui aussi une FM élevée grâce à son coefficient non linéaire élevé ($d_{\text{eff}} = 75 \text{ pm.V}^{-1}$). Il présente la plus forte conductivité thermique (35 W.m⁻¹.K⁻¹ [89] [3] ou 18 W.m⁻¹.K⁻¹ [95], valeur mesurée sur des échantillons au cours de ces travaux) des matériaux présentés ainsi qu'une forte tenue au flux laser (2 J.cm² sous des impulsions à 15 ns, soit 133 MW.cm⁻²). Ces paramètres ont permis à ce matériau de devenir l'une des références pour la conversion de fréquence dans l'infrarouge [89] [91] [57] [96] [97] [98] et d'être utilisé pour les applications de contre-mesure optiques et de détection de gaz (présenté en partie 1.1). Toutefois, il présente lui aussi une absorption à partir de 9 μm (Figure 36), ce qui limite son utilisation pour la bande III. Il présente de plus de fortes absorptions résiduelles aux faibles longueurs d'onde entre 0,7 et 2 μm, nécessitant des post-traitements [99] afin de permettre son utilisation dans ces longueurs d'onde;



Figure 35: Photographie d'un cristal de $ZnGeP_2$ élaboré à l'Onera

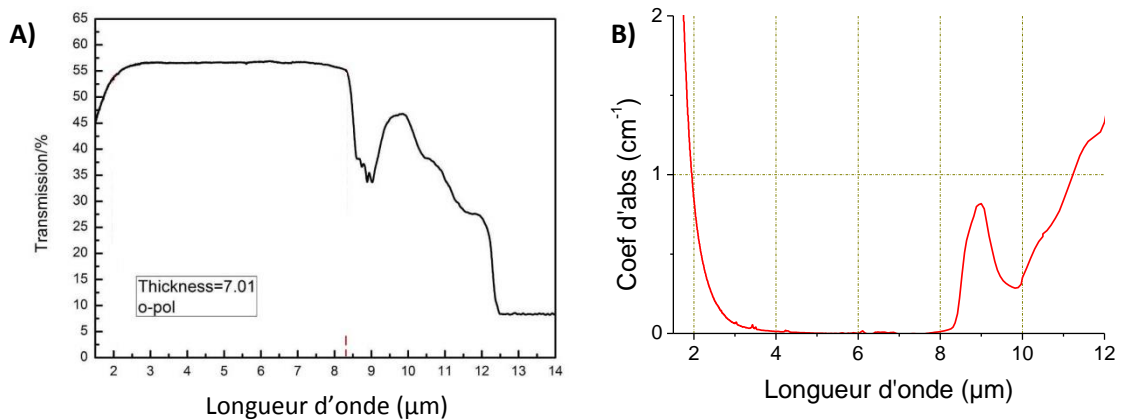


Figure 36: A) transmission dans l'infrarouge d'un lingot de ZGP [100] ;
B) coefficient d'absorption mesuré sur un lingot élaboré à l'Onera (brut de croissance)

- Le composé $LiGaTe_2$ (LGT) est le dernier composé présenté possédant une FM supérieure à $100 \text{ pm}^2 \cdot \text{V}^{-2}$, grâce à son coefficient non linéaire moyen ($d_{\text{eff}} = 43 \text{ pm} \cdot \text{V}^{-1}$) [101]. Il est de plus transparent de 0,95 à 13 μm avec une conductivité thermique à $4,5 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$. Néanmoins, ce composé est peu stable à l'air, limitant son utilisation [3] ;
- Le composé suivant, en termes de FM, est l' $AgGaSe_2$ (AGSe) avec une valeur de $70 \text{ pm}^2 \cdot \text{V}^{-2}$. Il possède un coefficient non linéaire $d_{\text{eff}} = 35 \text{ pm} \cdot \text{V}^{-1}$ et est transparent de 0,78 à 18 μm (cf Figure 37). Grâce à ses propriétés intéressantes, il est l'un des cristaux de référence pour la conversion de fréquence en bande III (8-14 μm). Cependant, sa médiocre conductivité thermique ($1,2 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) limite son utilisation aux faibles puissances [102] [103] [104] [105] [106] [107] [108];

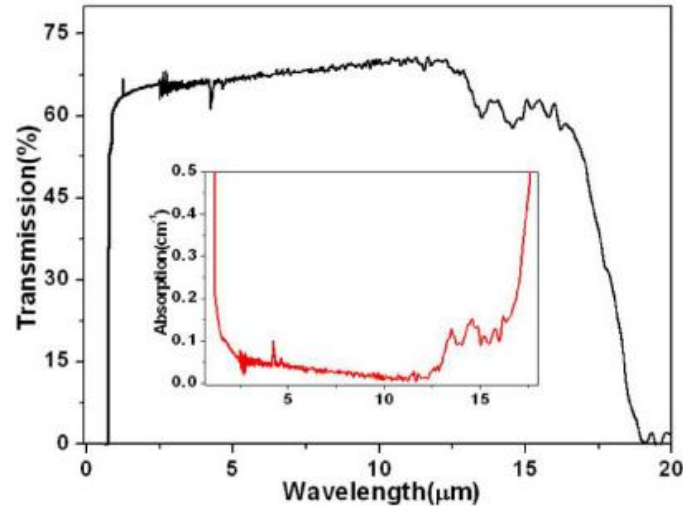


Figure 37: Transmission et absorption d'un lingot d'AgGaSe₂ [109]

- Le composé **AgGaS₂** (Figure 38, AGS) (dérivé du précédent cristal) possède un coefficient non linéaire plus faible ($d_{\text{eff}} = 13 \text{ pm.V}^{-1}$) et est transparent de 0,53 à 12 μm [103] [110] [111]. Les principaux inconvénients de ce cristal viennent de sa conductivité thermique médiocre ($1,4 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$) et de sa faible résistance au flux laser. Malgré ces défauts, il s'agit de l'un des matériaux de référence de la conversion de fréquence, surtout pour le pompage à 1 μm , grâce à la grande qualité des cristaux synthétisés et leur faible absorption dans leur gamme de transparence. Il est utilisé dans des systèmes de conversion pour les contre-mesures optiques à partir de laser CO₂ [112];

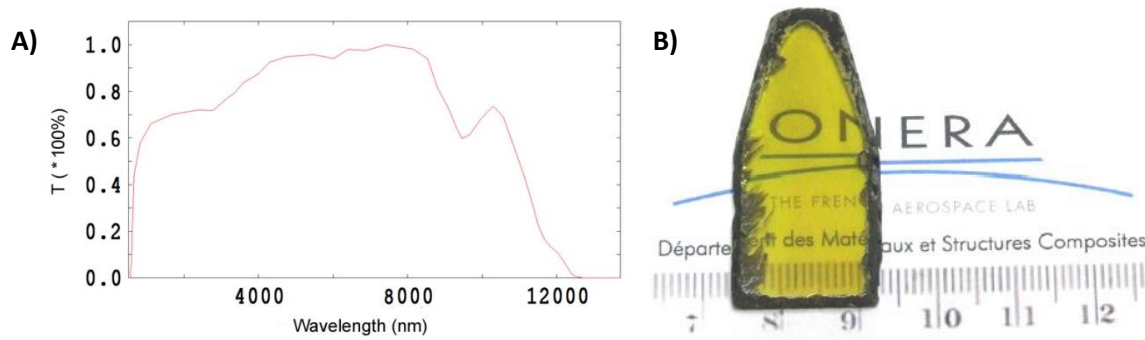


Figure 38: A) Gamme de transmission d'un lingot d'AgGaS₂ de 1 cm d'épaisseur [113]. B) Photographie d'un monocristal d'AgGaS₂ élaboré à l'Onera

- Le composé **InPS₄** possède une FM de $50 \text{ pm}^2.\text{V}^{-2}$, un coefficient non linéaire moyen ($d_{\text{eff}} = 35 \text{ pm.V}^{-1}$) et est transparent de 0,4 à 8 μm . Toutefois le développement d'une méthode de croissance pour ce cristal semble avoir été abandonnée;
- Le composé **HgGa₂S₄** (HGS) a un coefficient non linéaire $d_{\text{eff}} = 16 \text{ pm.V}^{-1}$ et est transparent de 0,55 à 11 μm . Il présente un seuil de résistance aux dommages laser assez élevé à 300 MW.cm^{-2} (pour des impulsions de 56mJ pendant 30ns), ce qui le rend très prometteur pour des applications en doublage de fréquence ou de conversion de fréquence. Cependant, à cause d'une fusion de type non congruente, l'élaboration de ce matériau est compliquée ce qui rend l'obtention de cristaux de grandes tailles difficile [114] ;

- Le composé **Tl₃AsSe₃** a un coefficient non linéaire $d_{\text{eff}} = 46 \text{ pm.V}^{-1}$ et est transparent de 1,23 jusqu'à 18 μm . Cependant, ce composé présente une faible résistance au flux laser (10 MW.cm^{-2} pour une impulsion de 70ns à 9,6 μm) et ne présente que peu d'avantage comparé au composé de référence **AgGaSe₂** [115] [116];
- Les composés **Ag₃AsS₃** et **Ag₃SbS₃** possèdent des coefficients non linéaires relativement faibles (respectivement de 23 et 14 pm.V^{-1}) et sont transparents de 0,4 à 12 et 14 μm [3] [117]. Néanmoins, leur trop faible conductivité thermique ($0,1 \text{ W.m}^{-1}\text{.K}^{-1}$) ne permet pas d'utiliser facilement ces cristaux;
- Les composés **BaGa₄S₇** (BGS) et **BaGa₄Se₇** (BGSe) ont des coefficients non linéaires de respectivement 12 et 18 pm.V^{-1} , sont transparents de 0,35 jusqu'à 13,7 μm (18 μm pour le séléniure, montré en Figure 39) mais ont des conductivités thermiques faibles ($1,5$ et $0,6 \text{ W.m}^{-1}\text{.K}^{-1}$) [118] [119] [120] [121] [122]. Le BGS possède une résistance intéressante au flux laser de $7,1 \text{ J.cm}^{-1}$ à 2,1 μm et de $1,2 \text{ J.cm}^{-1}$ à 1.06 μm (pour des impulsions de 15 ns, donnant ainsi des tenues au flux respectivement de 473 et 80 MW.cm^{-2}), tandis que le BGSe possède une résistance aux dommages laser plus importante à 557 MW.cm^{-2} que le cristal de référence qu'est **AgGaS₂**. Ces deux cristaux, malgré leur faible conductivité thermique, présentent ainsi un fort potentiel pour la conversion de fréquence dans l'infrarouge pour travailler en régime pulsé;

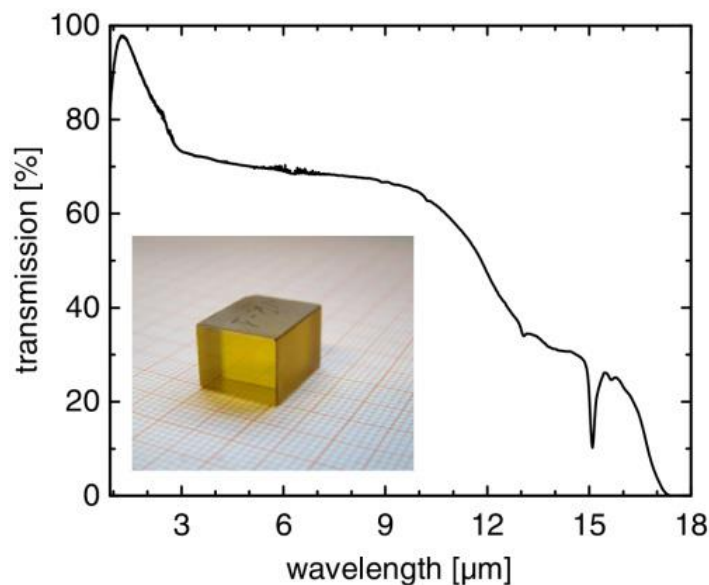


Figure 39: Gamme de transparence pour un lingot de BaGa₄Se₇ [123]

- Les composés de type **LiMX₂** (avec M= Ga,In et X=S,Se) possèdent une FM faible inférieure à $10 \text{ pm}^2.\text{V}^{-2}$, principalement à cause de leur faible coefficient non linéaire de l'ordre de 8 pm.V^{-1} . Néanmoins, cette famille reste intéressante grâce aux propriétés thermomécaniques intéressantes (conductivité thermique de $6 \text{ W.m}^{-1}\text{.K}^{-1}$, bien supérieure à la famille **AgMX₂**) et à leur gamme de transparence allant globalement de 0,7 à 11 μm (pertes optiques au sein d'un lingot de **LiInSe₂** en Figure 40). Il est ainsi possible de pomper cette famille avec des lasers Ti :saphir à 0,8 μm [3] [124] [125] [126] [127] [128] ;

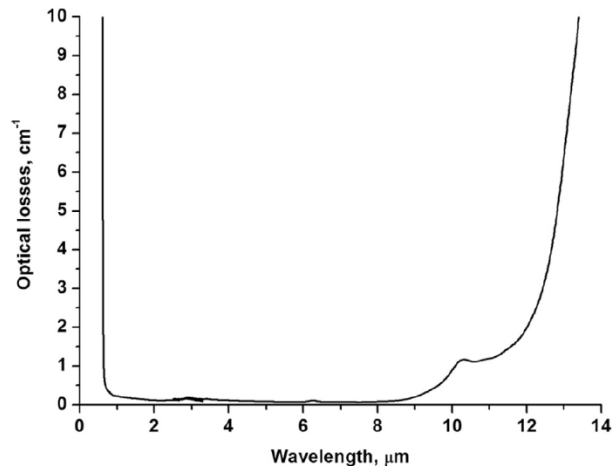


Figure 40: Evolution des pertes optiques d'un lingot de LilnSe₂ de 4 mm d'épaisseur [129]

- Le composé **Na₂Ge₂Se₅** est un composé encore peu étudié mais qui semble présenter un fort potentiel avec sa gamme de transparence allant de 0,5 à 18 μm et son coefficient $\chi^{(2)}$ évalué à 290 pm.V⁻¹ qui est ainsi 7 fois supérieur à celui d'AgGaS₂ [130]. Cependant, malgré une température de fusion très basse facilitant son élaboration (576 °C), ce composé subit une transition de phase rendant l'obtention de cristaux de ce matériau complexe [66];
- Les derniers composés cités par Petrov sont **KPSe₆** et **RbPSe₆** qui sont transparents de 0,6 à près de 20 μm [131] [132]. Ils présentent de plus un fort coefficient $\chi^{(2)}$ évalué à près de 150 pm.V⁻¹ pour les deux composés (environ quatre fois supérieur à celui d'AgGaS₂). Ces matériaux possèdent une température de fusion très basse (315 °C) (qui est souvent lié à une conductivité thermique faible et ont un coefficient de dilatation thermique isotrope, facilitant ainsi leur élaboration.

Tableau 2: Résumé des composés ternaires et binaires biréfringents ayant un intérêt pour les applications visées (SDL: seuil de dommage laser, et k la conductivité thermique)

[‡] La gamme de transparence indiquée pour les cristaux dépend des articles et de leur critère de sélection

[°] Les valeurs de tenue au flux laser dépendent beaucoup des conditions de réalisation du test, rendant la comparaison difficile entre différentes équipes

Composés	T _f (°C)	E _g (eV)	d _{eff} (pm.V ⁻¹)	Gamme [‡] de transparence (μm)	SDL [°] (MW.cm ⁻²)	k (W.m ⁻¹ .K ⁻¹)
GaSe	960		28**	0,65 – 18***		2**
HgS	580	2.1				
CdGeAs ₂	660	0.6	104***	2.5 – 18*		
CdSiP ₂	1133	2,2	91***	0,5 - 6,5*		13***
ZnGeP ₂	1028		75***	1,5 – 9*	133 (15 ns)	18 ou 35***
LiGaTe ₂	667	2,41	43***	0,95 – 13,8**		4,5**
LiGaSe ₂	915	3.65	10*	0.4 – 11**		5**
LiInS ₂	1000	3,2	10,5*	0,5 – 10**	6000 (5μm, 500 fs)	7**
LiInSe ₂	904	2,8	10,6*	0,7 – 10**		5**
AgGaS ₂	990	2,73	13*	0,53 – 12**	150 (30 ns, 56 mJ)	1,4*
AgGaSe ₂	857	1,83	35***	0,76 – 18***	139 (30 ns, 56 mJ)	1,2*
InPS ₄		3,2	35***	0,4 – 8*		
HgGa ₂ S ₄	880 non congruent	2,79	16**	0,55 – 11**	300 (30 ns, 56 mJ)	2,5**
Tl ₃ AsSe ₃			46*	1,23 – 18**	10	
Ag ₃ AsS ₃		2,2	23**	0,4 – 12**	169 (30 ns, 56 mJ)	0,1*
Ag ₃ SbS ₃		2,2	14*	0,4 – 14**		0,1*
BaGa ₄ S ₇	1088	3,54	12*	0,35 – 13,7**	473 (2,1 μm, 15 ns)	1,5*

Composés	T _f (°C)	E _g (eV)	d _{eff} (pm.V ⁻¹)	Gamme de transparence (μm)	SDL ^o (MW.cm ⁻²)	k (W.m ⁻¹ .K ⁻¹)
BaGa ₄ Se ₇	968	2,64	18*	0,47 – 18***	557 (5ns)	0,6*
Na ₂ Ge ₂ Se ₅	576	2.8	X ⁽²⁾ = 290	0,5 – 18***		
KPSe ₆	315	2,16	X ⁽²⁾ = 151	0,57 – 19***		
RbPSe ₆	315	2,18	X ⁽²⁾ = 149	0,57 – 20*		

Code couleur : *** bonne valeur ou gamme, ** valeur moyenne et * faible valeur

Parmi les cristaux cités précédemment, seuls quelques-uns sont disponibles dans le commerce tels qu'AgGaSe₂, AgGaS₂, GaSe et ZnGeP₂. D'autres composés sont disponibles auprès de certaines institutions de recherche tels que LiInS₂, LiInSe₂, LiGaS₂, LiGaSe₂ et HgGa₂S₄ [3]. En tant que cristaux non disponibles à la vente, seuls BaGa₄S₇ et BaGa₄Se₇ semblent ressortir.

2.1.4.2. Composés biréfringents quaternaires

Nous allons présenter des composés de type quaternaire. Dans cette étude, nous nous concentrerons sur des composés biréfringents dont le coefficient non linéaire est suffisamment élevé pour que ces composés soient utilisables pour réaliser un accord de phase. Cependant, ces composés ont été bien moins étudiés que les cristaux de types binaire ou ternaire, limitant ainsi les données concernant leurs propriétés. De plus, ils sont potentiellement beaucoup plus nombreux. La conductivité thermique est en général plus faible pour les matériaux quaternaires, ce qui limite ainsi leur résistance laser. **Pour cette raison, nous n'avons pas retenu la possibilité d'étudier un composé quaternaire pour ces travaux de thèse.** Nous allons tout de même présenter une liste de composés ayant retenu notre attention vis-à-vis de leur biréfringence (liste résumée dans le Tableau 3) :

- Les composés **BaGa₂GeS₆** et **BaGa₂GeSe₆** semblent prometteurs pour la conversion de fréquence. BaGa₂GeS₆ est transparent de 0,4 à 13,7 μm et a montré une efficacité de conversion deux fois plus importante qu'AGS pour la génération de seconde harmonique (SHG) à partir d'une pompe à 1 μm [66]. BaGa₂GeSe₆ a quant à lui montré une efficacité 3,5 fois supérieure à AGS. Leurs conductivités thermiques n'ont pas été rapportées.
- Le composé **β-K₂Hg₃Ge₂S₈** est transparent de 0,5 à 10 μm. Son coefficient X⁽²⁾ a été estimé à 40 pm.V⁻¹ et ce composé possède une large biréfringence, une relativement bonne résistance au flux laser et est stable à l'air [66] [133] [134].
- Le composé **LiGaGe₂Se₆** a un coefficient non linéaire moyen (d_{eff} = 18,6 pm.V⁻¹), une gamme de transparence de 0,5 à 10 μm et fond de manière congruente ce qui rend son élaboration par la technique Bridgman-Stockbarger possible [135]. De la même façon, les autres composés au lithium (**LiInSi₂S₆**, **LiInSi₂Se₆**, **LiInGe₂S₆** et **LiInGe₂Se₆**) fondent de manière congruente à des températures inférieures à 900°C. Les sulfures et séléniures ont des coefficients non linéaires similaires à AGS et AGSe [66].
- La famille des **Cu₂ZnGeS₄**, **Cu₂ZnSiS₄**, **Cu₂CdSiS₄** et **Cu₂CdSiSe₄** possèdent des gammes de transparence allant jusqu'à 10 μm [136]. Peu d'autres données ont été reportées dans la littérature.

- Le composé **AgGaGeS₄** (Figure 41) étudié très récemment à l’Onera est transparent de 0,5 à 12 μm (il commence à absorber à partir de 8 μm). Il a une très faible conductivité thermique de $0,4 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ [58] [137]. Il fond de façon congruente à 850°C , permettant ainsi son élaboration par croissance Bridgman-Stockbarger.

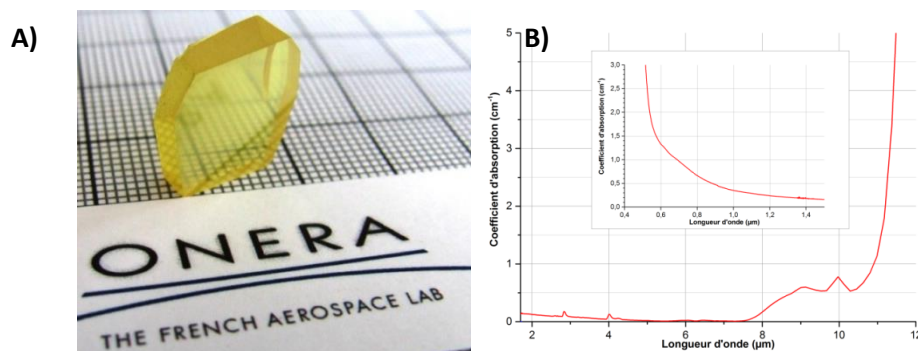


Figure 41: A) Photographie d'un cristal d'AgGaGeS₄ élaboré à l'Onera [58];
 B) Coefficient d'absorption mesuré dans l'infrarouge pour le cristal élaboré à l'Onera [58].

Tableau 3: Résumé de quelques composés quaternaires ayant retenu notre attention

Composés	T _f (°C)	E _g (eV)	$\chi^{(2)}$ (pm.V ⁻¹)	Gamme de transparence (μm)	k (W.m ⁻¹ .K ⁻¹)
AgGaGeS ₄	850	3	d _{eff} = 4	0,5 – 8*	0,4* travail Onera
BaGa ₂ GeS ₆		3,26	72	0,4-13,7**	
BaGa ₂ GeSe ₆		2,81	126		
K ₂ Hg ₃ Ge ₂ S ₈		2,7	40	0,5 – 10**	
LiGaGe ₂ Se ₆	701	2,64	d _{eff} = 18,6	0,5 – 10**	
LiInSi ₂ S ₆	858	3,61	36		
LiInSi ₂ Se ₆	801	2,54	66		
LiInGe ₂ S ₆	780	3,54	36		
LiInGe ₂ Se ₆	722	2,3	66		
Cu ₂ ZnGeS ₄		2,04		0,6 – 12**	
Cu ₂ ZnSiS ₄		2,0			
Cu ₂ CdSiS ₄		2,04		0,6 - 10**	
Cu ₂ CdSiSe ₄		2,20		0,6 - 12**	

Code couleur : *** bonne valeur ou gamme, ** valeur moyenne et * faible valeur

2.1.4.3. Conclusion de cet état de l'art des cristaux

Ainsi après cet état de l'art présentant de nombreux cristaux aux propriétés intéressantes, nous pouvons constater qu'il n'existe pas de cristal idéal pour les applications pour l'optique non linéaire. Le ZnGeP_2 est un cristal très prometteur avec un bon coefficient non-linéaire permettant (75 pm.V^{-1}) une bonne efficacité de conversion optique, une bonne conductivité thermique ($18 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$) et une forte résistance laser (133 MW.cm^{-2} pour des impulsions de 15 ns). Malheureusement, ce cristal est limité dans sa gamme de transparence dans l'infrarouge moyen (besoin de pompage à $2 \text{ }\mu\text{m}$ et est limité à $9 \text{ }\mu\text{m}$). Le HgGa_2S_4 possède une transparence optique plus intéressante (il peut aller jusqu'à $11 \text{ }\mu\text{m}$, tout en présentant une bande d'absorption à $9 \text{ }\mu\text{m}$), mais il est moins efficace en terme de conductivité thermique ($2 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$) et de tenue laser (300 MW.cm^{-2}). Les cristaux de la famille LiMSe_2 (avec $M=\text{Ga, In}$) représentent une famille de cristaux possédant une bonne valeur de conductivité thermique (au-delà de $5 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$) et possèdent une gamme de transparence légèrement supérieure ($12 \text{ }\mu\text{m}$). Les cristaux AgGaSe_2 et BaGa_4Se_7 sont capables d'aller bien plus loin dans l'infrarouge ($18 \text{ }\mu\text{m}$ pour les deux cristaux), mais ils possèdent une mauvaise conductivité thermique (respectivement 1.2 et $0.6 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$) ce qui limite leur résistance à l'utilisation de forte puissance laser. Il n'existe ainsi pas de cristal, d'après notre liste, qui soit transparent dans le lointain infrarouge (plus de $14 \text{ }\mu\text{m}$) et qui possède une bonne conductivité thermique et un bon coefficient non linéaire.

Les matériaux quaternaires, quant à eux, présentent une très large possibilité de compositions fournissant un large panel pour trouver des propriétés optiques intéressantes. Cependant, et comme il avait été précisé plus tôt, les composés quaternaires présentent une conductivité thermique très faible [138] (inférieure à $1 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$) limitant ainsi fortement leur utilisation pour la conversion de fréquence où les cristaux peuvent s'échauffer sous l'action du laser de pompe. Pour cette raison, les cristaux quaternaires n'ont pas été retenus.

2.1.5. Un nouveau matériau : le ZnGa_2Se_4 (ZGSe)

2.1.5.1. Choix du composé ZnGa_2Se_4

N'ayant pas identifié explicitement un cristal qui serait adapté à la bande III tant au niveau des propriétés optiques que thermomécaniques, nous avons cherché un composé à fort potentiel sans en connaître ses propriétés a priori. Pour faire cela, nous avons identifié un composé connu intéressant et, qui par substitution anionique et cationique, pourrait donner un matériau à fort potentiel. Il ressort en effet de la littérature, où la tendance est aussi observable dans les tableaux récapitulatifs précédents (Tableau 2 et Tableau 3), qu'effectuer la substitution d'élément chimique dans un cristal permet de modifier fortement ses propriétés. Par exemple au sein d'une famille cristalline, remplacer un anion par un anion plus lourd de la même colonne du tableau périodique ($\text{O} \rightarrow \text{S} \rightarrow \text{Se} \rightarrow \text{Te}$ ou bien $\text{P} \rightarrow \text{As} \rightarrow \text{Sb}$) permet d'augmenter la valeur du coefficient non linéaire $\chi^{(2)}$ et donc l'efficacité de conversion par accord de phase [79]. Cette substitution permet de plus de diminuer le gap du composé (et donc, d'après la description des tendances de comportement des cristaux dans la partie 2.1.2 cela permet d'augmenter le coefficient non linéaire), et d'augmenter la plage de transparence IR (dans les grandes longueurs d'onde). Malheureusement, par la même, cela diminue la conductivité thermique du composé, diminuant sa résistance au flux laser. En outre, le remplacement d'un cation par un cation plus léger (par exemple les familles $\text{Ag} \rightarrow \text{Cu}$ ou $\text{Rb} \rightarrow \text{K} \rightarrow \text{Na} \rightarrow \text{Li}$) permet d'améliorer la conductivité thermique du composé, mais en diminuant le coefficient non linéaire.

En substituant l'anion et le cation et en faisant des compromis, il doit être possible d'obtenir un cristal transparent à une longueur d'onde plus élevée et possédant un coefficient non-linéaire plus élevé, ou bien d'améliorer la conductivité thermique. Il est même possible que le cristal voit ces trois propriétés améliorées par rapport au cristal parent.

Ainsi, grâce à ces règles, il est possible de trouver de nouveaux cristaux à partir de cristaux déjà étudiés dans la littérature.

Un composé, qui a été cité précédemment dans le Tableau 2 et qui présente un anion léger et un cation lourd, a ainsi attiré notre attention pour réaliser cette substitution : HgGa_2S_4 (HGS). En effet, ce « parent » déjà étudié sur banc laser possède une conductivité thermique relativement élevée (2,5 W/m/K) et une gamme de transparence large (de 0,55 à 11 μm). Avec les règles de substitution décrites précédemment, nous aboutissons à plusieurs composés : CdGa_2Se_4 , CdGa_2Te_4 , ZnGa_2Se_4 et ZnGa_2Te_4 . La principale propriété à modifier est la transparence IR. En substituant S par Se ou Te, celle-ci devrait être bien meilleure. Par ailleurs, si on suppose que pour des cations identiques, la conductivité thermique d'un composé au Te serait moins bonne qu'avec du Se elle-même moins bonne qu'avec du S, et si en plus on suppose qu'avec Te, le gap devrait être trop faible pour un pompage à 2 μm , nous ne devons pas aller au-delà du sélénium dans la colonne du tableau périodique. La conductivité thermique d'un composé du type « HgGa_2Se_4 » serait néanmoins impactée par rapport à HGS. C'est pour cela que nous avons considéré la substitution cationique pour remplacer Hg par un élément plus léger comme Cd ou Zn dans la même colonne du tableau périodique. Le cadmium étant assez difficile à manipuler du fait de sa toxicité, le zinc nous donc paru un bon choix d'où le composé ZnGa_2Se_4 (ZGSe). Bien sûr, avant de nous lancer dans l'étude de sa croissance cristalline, nous avons bien vérifié que cette phase existait et pouvait conduire à un cristal aux propriétés optiques non linéaires.

2.1.5.2. Structure de ZnGa_2Se_4 (ZGSe) et méthode d'élaboration

Comme nous l'avons décrit précédemment, ZGSe est un dérivé du composé II-III₂-VI₄ HgGa_2S_4 , ce dernier étant de type « defect chalcopyrite » [139]. Le ZGSe existe et semble avoir été étudiée pour la première fois dans les années 1955 par l'équipe de H. Hahn [140], et l'étude de sa structure semble avoir été poursuivie dans les années 80 par l'équipe de Lottici [141] [142]. Cependant, il ressort de la littérature que le ZGSe a été classé dans deux groupes cristallins différents mais proches : I-4 [143] [144] [145] [146] (présenté en Figure 42-A) et I-42m [143][137] [147] (présenté en Figure 42-B et désigné comme étant « defect stannite »). Ces deux structures non centrosymétriques ne peuvent être différenciées à l'aide de la diffraction de rayons X (les deux phases possèdent des angles de diffractions identiques). Il est ainsi nécessaire d'utiliser de la diffraction de neutrons [143] ou de la diffusion Raman [148] pour les différencier, ce qui rend l'identification de la structure du cristal (I-4 ou I-42m) plus difficiles au sein du laboratoire.

Il ressort tout de même de la littérature que la structure I-4 est celle la plus considérée pour décrire le ZGSe [144] [146] (et fiche 04-006-9425 de DRX de la base de donnée ICDD). De plus, l'équipe de M. Morocoima [146] et celle de M. Vilaplana [148] concluent que le cristal de ZGSe présente bien ces deux structures cristallines allotropiques, et que la structure I-4 correspond à la phase stable à température ambiante. Ainsi, selon leurs résultats, la structure I-42m serait obtenue à haute température et les équipes ayant caractérisé cette phase ont procédé à un refroidissement trop rapide de leur échantillon qui n'a pas permis d'effectuer la transition I-42m \rightarrow I-4.

La température de cette transition de phase a été évaluée à environ 470°C [148], température à utiliser pour réaliser de potentiels recuits pour n’obtenir que la structure de basse température.

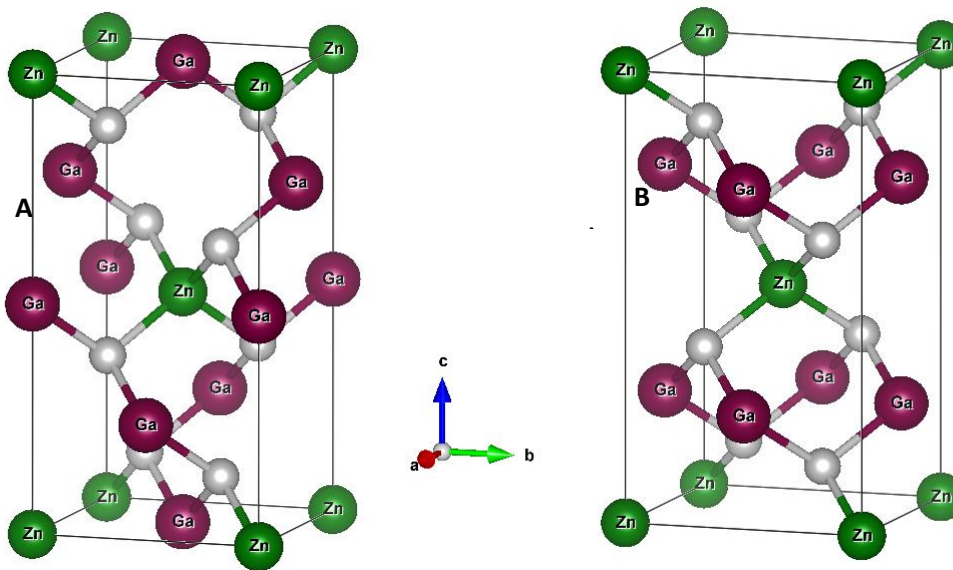


Figure 42: Représentation de la maille cristalline de ZGSe (avec l’atome de Zn à l’origine) dans la classe de symétrie I-4 (A) et I-42m (B)

Ainsi, la structure de ZGSe à la température ambiante est I-4 (groupe cristallin du HgGa_2S_4) qui est désignée comme une structure « defect chalcopyrite » où la différence avec la structure chalcopyrite (des composés ABX_2 tel AgGaS_2) provient de la substitution d’un cation du sous réseau cristallin par une lacune. Les cations du composé sont regroupés en tétraèdres de ZnSe_4 et GaSe_4 tandis que les anions Se sont entourés par une paire de cation Ga, un cation Zn et une lacune. L’atome de Zn est à la position 2a (0, 0, 0), les atomes de Ga sont en 2b (0.5, 0.5, 0) et 2c (0, 0.5, 0.25) et les atomes de sélénium sont en position 8g (0.25, 0.25, 0.125) [145]. Les paramètres de maille de cette structure ont été mesurés : $a = b = 5,48 \text{ \AA}$ et $c = 10,9 \text{ \AA}$ [145].

Le gap a été évalué à 2.41 eV [136] c’est-à-dire 514 nm (contre 2.31 eV ou 537 nm [136] pour la structure I-42m) (Figure 43). La valeur de ces gap (aux alentours de 520 nm) est observée par d’autres études, qui ont cherché à doper ces cristaux avec des métaux de transition pour des applications potentielles dans le proche infrarouge (Figure 44) [149] [150], où la limite de transparence des échantillons est proche de 500 nm. Ce deuxième point est également en faveur de ce matériau car il montre qu’un pompage à 2 μm voire même 1 μm serait possible d’un point de vue de la transparence (reste bien sûr à connaître les courbes d’accord de phase).

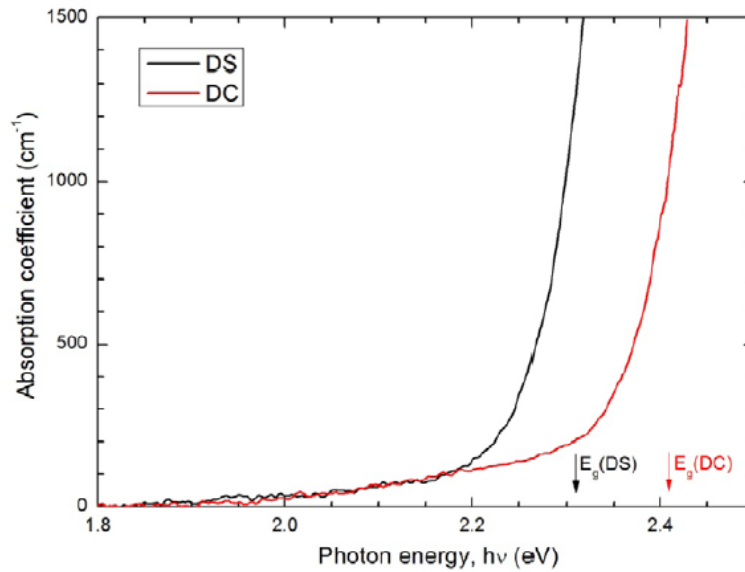


Figure 43: Absorption optique d'échantillons de ZnGa_2Se_4 : « defect chalcopyrite » (en noir, du groupe I-4) et « defect stannite » (en rouge, du groupe I-42m) [148]

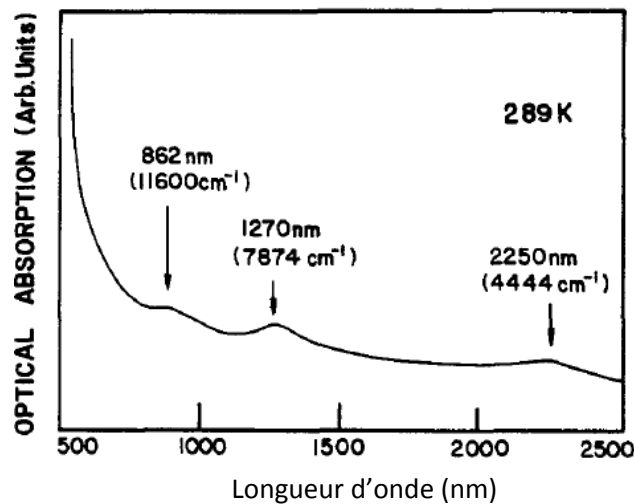


Figure 44 : Absorption optique dans le proche infrarouge d'un lingot de $\text{ZnGa}_2\text{Se}_4:\text{Ni}^{2+}$ [150]

Il ressort de la littérature (Tableau 4) deux méthodes différentes pour l'obtention de cristaux de ZnGa_2Se_4 : la croissance Bridgman-Stockbarger [151] et la croissance par transport de vapeur chimique (CVT) [152] utilisant de l'iode comme agent de transport. Dans ces références, la taille des cristaux obtenus est petite et ne dépasse pas quelques millimètres. La CVT est une technique de croissance cristalline (décrite dans la sous-partie 2.2) qui permet d'obtenir des cristaux malgré des comportements de type non congruent ou la présence de transition de phase intermédiaire. Elle est cependant plus difficile à mettre en pratique que la croissance Bridgman (procédé décrit aussi dans la sous-partie 2.2) et requiert un montage de taille plus importante afin d'obtenir des cristaux de taille suffisante pour les applications visées. Nous rappelons que le ZGSe présente un comportement non congruent : le procédé CVT permet ainsi de se soustraire à ce problème. Notre laboratoire n'est pas équipé avec ce montage mais possède un four Bridgman. **Nous allons ainsi utiliser la méthode Bridgman dans cette étude pour réaliser la croissance de cristaux de ZnGa_2Se_4 (ZGSe) en ayant pour objectif l'obtention de monocristaux de taille importante (de l'ordre du centimètre).**

Tableau 4: Tableau récapitulatif des méthodes d'élaboration de ZnGa₂Se₄ reportées dans la littérature

Référence	Technique utilisée	Matériaux de départ	germe	taille	couleur
Vilaplana [148]	CVT	ZnSe et Ga ₂ Se ₃ dans Iode	/		
Morocoima [146]	Bridgman	Zn, Ga, Se	/		
Allakhverdiev [153]	Bridgman	Zn, Ga, Se	/	5x5x12 mm ³	
Antonioli [144]	CVT	ZnSe et Ga ₂ Se ₃ dans Iode	/		
Eiffer [143]	CVT		/	3 mm	rouge
Kim [150]	CVT	Dans Iode	/		

L'équipe d'Olekseyuk semble être, à notre connaissance, la seule équipe à avoir proposé une étude du diagramme de phases de ce composé [154]. Il ressort de ce diagramme (Figure 45) que ce composé présente une fusion de type non congruente, c'est-à-dire qu'un liquide et le solide de part et d'autre du liquidus ont une composition différente. On observe ainsi la présence d'un point péritectique à 1405K (ou 1132 °C) pour près de 67 %_{mol} en Ga₂Se₃ par rapport à ZnSe. Le diagramme de phases a été zoomé en Figure 46 pour montrer l'enchaînement des phases cristallines que l'on obtient à partir d'une solution à 50%_{mol} en Ga₂Se₃. Lors d'un refroidissement très lent, qui permet de conserver l'équilibre thermodynamique du système, la composition du mélange fondu se déplace le long du liquidus.

Ainsi, pour un refroidissement lent (tel qu'opéré dans les procédés de croissance cristalline passant par la fusion des composés comme le procédé Bridgman) d'un mélange fondu à 50%_{mol}, la première zone d'équilibre à être atteinte correspond à la zone d'équilibre 2 sur la Figure 45 (qui correspond à l'équilibre entre le liquide et la phase solide à base de ZnSe). En baissant la température, la phase à base de ZnSe continue de cristalliser, tandis que le liquide s'enrichit en Ga₂Se₃ (chemin a) sur la Figure 46). Arrivé à la température (1405 K) du point péritectique, désigné par « P », pour une composition autour de 67%_{mol}, le système passe dans la zone d'équilibre ZGSe/liquide. On a alors la cristallisation de ZGSe, tandis que le mélange fondu continue de s'enrichir en Ga₂Se₃ (chemin b) sur la Figure 46). Arrivé au point à 81,5%_{mol} Ga₂Se₃, le système est dans un nouvel état d'équilibre entre le mélange liquide et une phase solide à base de Ga₂Se₃, qui commence alors à cristalliser. Ainsi, la réalisation de la croissance cristalline à partir d'un mélange fondu à 50%_{mol} en Ga₂Se₃ (qui correspond à la composition du composé ZGSe) forme un échantillon polyphasique présentant d'abord une phase à base de ZnSe (le Ga₂Se₃ est en solution solide dans cette phase), puis le ZGSe, puis enfin une phase à base de Ga₂Se₃ (où du ZnSe est en solution solide). Cet enchainement limite la taille maximale de lingot que l'on peut obtenir par des procédés passant par la fusion à cause des pertes de matière. Il est possible de calculer le rendement théorique de cette croissance.

Le détail du calcul est explicité dans l'encadré ci-dessous, et évalue le rendement massique à 26,6%_{mas} pour une composition de départ à 50% en Ga₂Se₃, c'est-à-dire que moins de 27% de la masse du lingot représente la phase ZGSe. Il est possible d'améliorer cette valeur de rendement à environ 40% en utilisant une composition à 67%_{mol} en Ga₂Se₃.

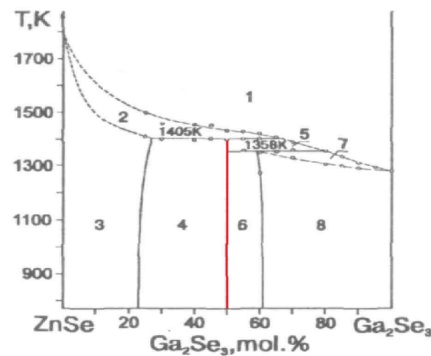


Figure 45: Diagramme de phases pseudo binaire ZnSe-Ga₂Se₃, la barre rouge représentant le composé ZnGa₂Se₄ [154]

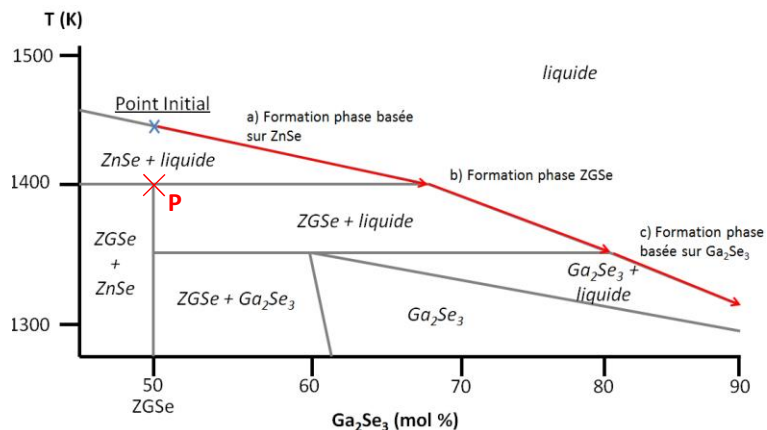


Figure 46: Zoom du diagramme de phases précédent au niveau du liquidus, montrant l'évolution des phases formées à partir d'un mélange à la composition du ZGSe (soit 50%_{mol} en Ga₂Se₃)

Calcul du rendement du procédé:

A partir des données du diagramme de phases (montré en Figure 45), il est possible de calculer les rendements maximaux à la suite du refroidissement du liquide. Nous considérons ainsi que le refroidissement pour établir le rendement maximal est suffisamment lent pour ne considérer que les résultats thermodynamiques montrés par le diagramme de phases.

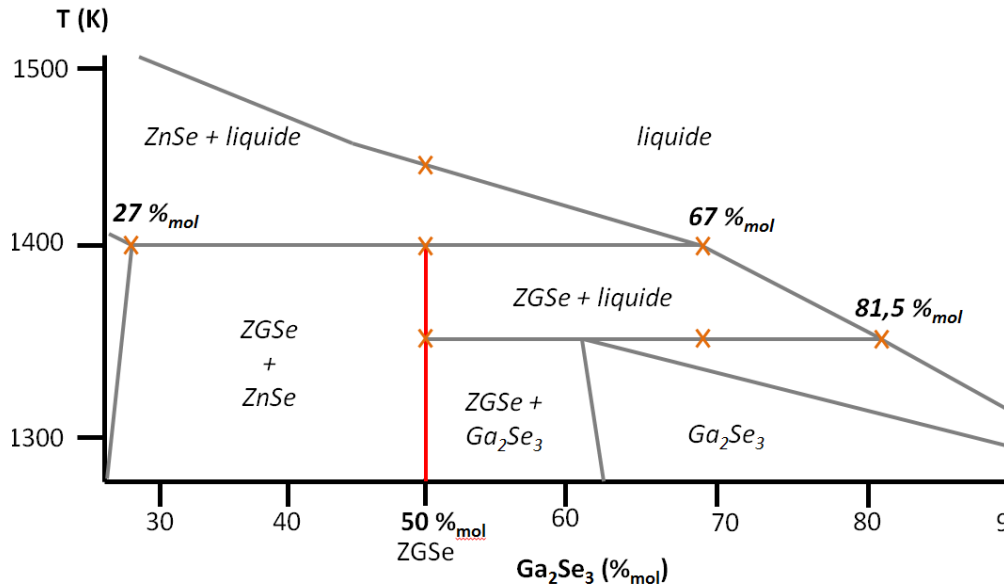


Figure 47: Zoom du diagramme de phases pseudo binaire (tiré de la référence [154]) et illustration des points importants pour le calcul des rendements (3 par palier)

Le premier rendement à calculer pour un refroidissement à partir d'un liquide à 50%_{mol} en Ga₂Se₃ correspond à la perte de matière suite à la formation de la phase basée sur ZnSe (qui est la première phase à cristalliser). Le diagramme de phases nous indique qu'à l'équilibre, les points à considérer sont : 27%_{mol} (correspondant à la limite de la phase à base de ZnSe); 50%_{mol} (composition globale de l'échantillon); et 67%_{mol} (correspondant à la limite du liquide). Pour effectuer ce calcul, nous avons cependant besoin de convertir ces données en proportion massique (et non molaire). Les équivalences de tous les points sont résumées dans le Tableau 5.

Tableau 5: Tableau récapitulatif des conversions des proportions molaires en proportions massiques

Proportion molaire	27%	50%	67%	81,5%
Proportion massique	49,1%	72,3%	84,1%	92,0%
Différence des proportions massique	72,3 – 49,1 = 23,2		84,1-72,3 = 11,8	92-84,1 = 7,9

L'utilisation du théorème des moments chimiques nous donne la relation suivante pour le premier palier de composition atteint lors du refroidissement du liquide:

$$23,2. m_{ZnSe} - 11,8. m_{liquide} = 0 \tag{2.11}$$

$$m_{ZnSe} + m_{liquide} = m_{tot}$$

La proportion massique de liquide que l'on obtient est ainsi évaluée à:

$$\rho_{liquide} = \frac{m_{liquide}}{m_{tot}} = \frac{23,2}{35} = 66,3\% \tag{2.12}$$

Suite du calcul de rendement du procédé:

Une fois le liquide arrivé au point péritectique, le liquide (représentant 66,3% de la masse totale d'après le calcul précédent) forme des cristaux de ZGSe. Nous pouvons ensuite calculer le rendement de formation de cette phase à partir du liquide qui est à la composition de 67%_{mol}. Pour cet équilibre, nous considérons trois nouveaux points de concentration : 72,3%_{mas} (correspondant au composé ZGSe, soit la composition de 50%_{mol}) ; 84,1%_{mas} (correspond à la composition du liquide initial, 67%_{mol}) ; et 92%_{mas} (correspond à la composition du liquide à la fin de cette étape, 81,5%_{mol}). Nous obtenons en appliquant la même méthode pour ce deuxième équilibre:

$$11,8. m_{ZGSe} - 7,9. m_{liquide} = 0 \quad (2.13)$$
$$m_{ZGSe} + m_{liquide} = m_{tot}$$

Le rendement de ce deuxième équilibre est ainsi s'évaluer à :

$$\rho_{ZGSe} = \frac{m_{ZGSe}}{m_{tot}} = \frac{7,9}{19,7} = 40,1\% \quad (2.14)$$

Le rendement massique total correspond ainsi à la proportion de ZGSe issu des 66,3%_{mas} de liquide :

$$\rho_{total} = \rho_{liquide} * \rho_{ZGSe} = 26,6\% \quad (2.15)$$

Ainsi, le rendement massique total concernant l'obtention de la phase ZGSe pur est estimé à 26,6%_{mas} à partir d'une composition à 50%_{mol} (ou 72,3%_{mas}) en Ga₂Se₃, c'est-à-dire que moins de 27% de la masse du lingot total représente la phase ZGSe (le reste correspond ainsi à d'autres phases qui ne nous intéressent pas pour la conversion de fréquence). Il est cependant possible d'améliorer le rendement d'un procédé thermique comme le procédé Bridgman en travaillant directement avec une composition du liquide de 67%_{mol} (ou 84,1%_{mas}). Cela permet d'avoir environ 40% de la masse du lingot total sous la forme ZGSe.

Cependant, il faut garder à l'esprit que l'obtention de ZGSe pose un problème supplémentaire à cause de la présence d'un composé volatil : le sélénium, qui a une pression de vapeur de l'ordre de 50 bars à 1000°C. Il est ainsi nécessaire de travailler en ampoule scellée pour conserver cet élément durant le procédé, ce que permet la méthode Bridgman. Par contre, la réalisation de la croissance à partir des éléments purs et pour des grandes quantités serait dangereuse à cause de la pression. L'ampoule risquerait d'exploser. Ce problème n'existe pas uniquement pour le ZGSe, mais aussi pour tous les matériaux possédant des éléments volatils (phosphore, soufre, sélénium, arsenic, tellure...) qui sont susceptibles d'augmenter la pression dans l'ampoule scellée utilisée. La méthode appliquée ici sera donc la même que celle déjà appliquée au laboratoire pour les composés ZGP, AGS, AGGS. Elle sera décrite dans la Partie C de cette thèse.

2.2. *Elaboration des cristaux*

Ici nous allons faire un tour d'horizon de quelques méthodes de croissances cristallines et des cristaux associés.

La confection de cristaux industriels a débuté en 1910 dans le laboratoire du Pr. Verneuil, qui produisait des cristaux de rubis pour la joaillerie. Il a ainsi mis au point la première technique de croissance de cristaux, dont il décrit le principe de fonctionnement en 1904 [155]. Depuis cette innovation, la cristallogenèse n'a cessé de progresser, surtout grâce à l'apparition et au développement des semi-conducteurs et de l'électronique.

La réalisation de l'un des premiers cristaux industriels de grandes dimensions, le germanium [156], a suivi la découverte du transistor au sein des laboratoires BELL en 1947. Le silicium, puis les semi-conducteurs des familles III-V (arséniure de gallium et phosphure d'indium) et II-VI (tellure de cadmium) ont ensuite été élaborés [157].

Le développement de la croissance cristalline pour l'optique a vraiment débuté dans les années 1960 suite à la découverte du premier effet laser dans un cristal de rubis ($\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$) [60] dans les laboratoires d'Hughes Research. Au sein de cette partie du manuscrit nous allons décrire trois procédés de croissance cristalline : la croissance Czochralski (qui est l'une des plus ancienne à avoir été développée) ; **la croissance Bridgman et la croissance par Transport de Vapeur Chimique (ces deux dernières sont les méthodes de croissance qui ont été utilisées pour l'obtention de lingot de ZGSe).** Une liste plus complète mais non exhaustive de procédés de croissance cristalline est présentée dans l'annexe C.

2.2.1. La méthode Czochralski

La méthode de croissance Czochralski a été mise au point en 1918 et est basée sur le tirage d'un germe monocristallin à partir d'un bain fondu de la phase à faire croître [158]. Ce bain, dont la surface est à la température de fusion, cristallise au contact d'un germe dont la température est légèrement inférieure. Le germe est quant à lui déplacé verticalement et lentement pour faire croître le cristal de manière continue. Le procédé peut être réalisé sous air, ou bien sous atmosphère contrôlée. De plus, le bain doit être disposé dans un creuset qui doit être composé d'un matériau inerte vis-à-vis du matériau fondu et de l'atmosphère utilisée. Des creusets en quartz ou graphite sont couramment utilisés pour des matériaux non oxydes, tandis que des creusets en iridium ou en platine le sont pour des oxydes. En cas de présence de composés volatils, il est possible d'utiliser des techniques d'encapsulation du bain pour éviter la perte de ces composés ce qui modifierait la composition du bain, et donc modifierait la composition du cristal. Ces techniques consistent à isoler le bain sous une épaisse couche de matériau fondu inerte et non-miscible avec le bain [159]. Il est aussi possible d'éviter la vaporisation du mélange fondu en utilisant une pression contrôlée dans une enceinte adaptée [160].

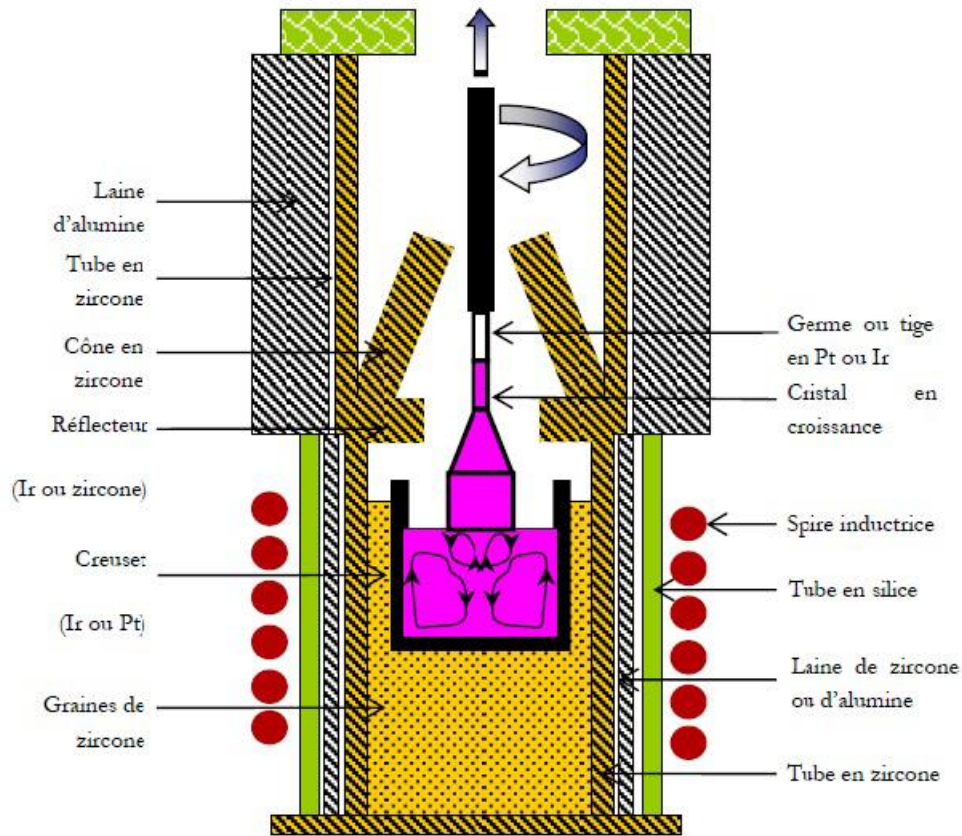


Figure 48: Schéma du principe de la méthode de croissance Czochralski à partir d'un germe [161]

Cette technique permet de faire croître les cristaux à fusion congruente à une vitesse de l'ordre de quelques millimètres par heure. Cette vitesse est plus faible lors de l'élaboration de matériaux dopés qui nécessitent une concentration homogène en dopant dans le cristal. Les cristaux obtenus sont, en général et pour un creuset de 50 mm de diamètre, de 150 mm de long (dépendant du dimensionnement de la hauteur de creuset) pour 30 mm de diamètre. Les cristaux de silicium peuvent cependant atteindre des diamètres de 300 mm. Cette méthode de croissance présente plusieurs avantages. Tout d'abord, le cristal peut être extrait à tout moment de la croissance ce qui facilite l'étude des conditions de croissance et de leurs effets. De plus, comme le cristal et le creuset ne sont pas en contact, les contraintes mécaniques formées lors du refroidissement sont fortement diminuées. Enfin, il est possible d'ajuster le diamètre du cristal en modifiant la vitesse de tirage, la chaleur fournie au bain ou la taille du creuset utilisé. Un gros inconvénient de cette technique est l'utilisation d'un creuset pouvant contaminer le bain et donc le cristal.

En plus de ceux cités, cette méthode permet d'obtenir de nombreux monocristaux tels que les niobates (LiNbO_3), aluminates (YAlO_3 ou YAP, $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ou YAG, $\text{LaMgAl}_{11}\text{O}_{19}$), silicates (Y_2SiO_5 , Lu_2SiO_5), vanadates (YVO_4), borates ($\text{YCa}_4\text{Ba}_3\text{O}_{10}$), tungstates (CaWO_4), germanates ($\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$) ou fluorures (LiYF_4 , CaF_2).

2.2.2. La méthode Bridgman-Stockbarger

Cette méthode consiste à réaliser la cristallisation d'un mélange fondu dans un creuset en déplaçant lentement le creuset dans un gradient de température (où la valeur maximale de ce gradient coïncide avec la valeur de la température de fusion du composé à cristalliser). La forme du cristal est ainsi conditionnée par la forme du creuset utilisé. Le four tubulaire utilisé nécessite au moins deux zones de température afin de créer une zone de haute température où le composé passe sous forme liquide et une zone de basse température où le composé passe sous forme solide. Pour réaliser la croissance, le creuset contenant le composé fondu est amené lentement dans la zone de basse température [162]. La méthode Bridgman a été mise au point en 1923, originalement réalisée en configuration horizontale, où la cristallisation était réalisée en diminuant la température du four (dans cette configuration, le gradient de température est déplacé le long du creuset qui reste fixe). Stockbarger a ensuite adapté cette méthode en 1936 en réalisant la croissance de cristaux en déplaçant verticalement le creuset contenant le mélange fondu, préalablement placé dans la zone de plus haute température (dans cette configuration, le creuset se déplace au travers du gradient de température fixe) (Figure 49).

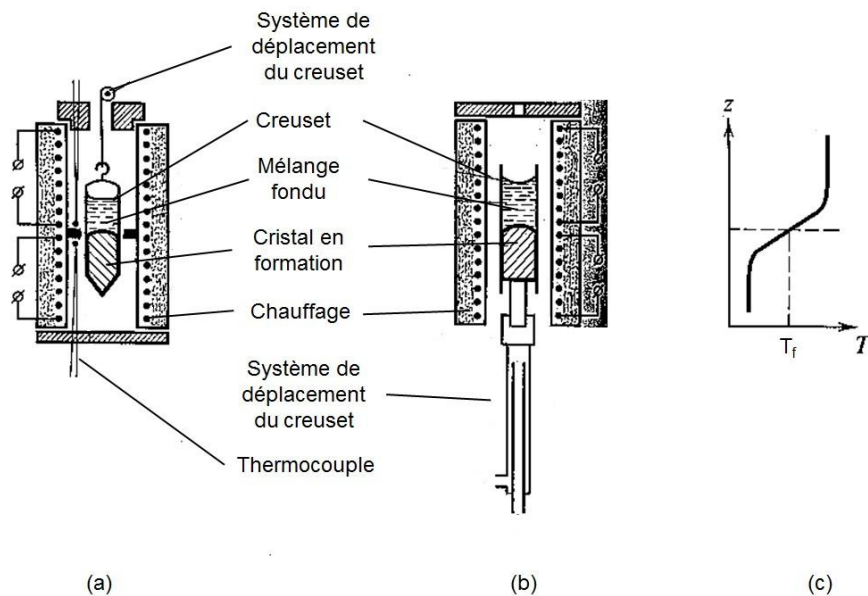


Figure 49: Schémas de principe de la technique de croissance Bridgman-Stockbarger pour un déplacement de l'ampoule par le haut de l'ampoule (a) ou par une tige soutenant l'ampoule par le bas (b) ; (c) profil de température le long du four en (a) et (b) [151]

Cette méthode présente des vitesses de tirage faibles (de l'ordre de 0,01 à 1 mm/h) afin de permettre l'homogénéisation du mélange fondu et pour ne pas déstabiliser le front de cristallisation, ce qui pourrait induire des contraintes et des défauts au sein du cristal. Il est possible d'utiliser un germe monocristallin afin de faciliter le début de cristallisation, ce qui permet de ne pas passer par l'étape thermodynamique de la germination qui peut conduire à la formation de plusieurs cristaux au sein du creuset et ainsi créer un échantillon polycristallin. De plus, comme le mélange fondu est confiné au sein du creuset, il est possible de travailler sous différentes atmosphères (atmosphère contrôlée telle argon ou azote, sous vide ou à l'air) à l'aide d'une ampoule scellée.

Cette possibilité est d'autant plus intéressante pour des composés pouvant former des espèces chimiques volatiles, voire même toxiques : ces espèces restant confinées dans l'ampoule scellée.

Le principal inconvénient de cette méthode provient, comme pour les méthodes Kyropoulos (décrite dans l'Annexe C) et Czochralski, de l'utilisation d'un creuset qui peut entraîner une contamination du mélange fondu ainsi qu'un stress dans le cristal à cause de la différence de dilatation entre le creuset et le cristal lors du refroidissement. Ce stress supplémentaire peut causer l'apparition de défauts cristallographiques voire des fissures.

Cette méthode est utilisée pour l'élaboration d'oxydes tels que Y_2O_3 ou $YAlO_3$. Néanmoins, elle est surtout utilisée pour les cristaux à base de composés volatils tels que les sulfures ($AgGaS_2$, $LiGaS_2$, $HgGa_2Se_4$), séléniures ($AgGaSe_2$, $BaGa_4Se_7$), phosphures ($ZnGeP_2$, $CdSiP_2$) ou halogénures (CaF_2 , MgF_2). **Il s'agit de la méthode de choix pour l'élaboration des cristaux non oxydes utilisés pour la conversion de fréquence dans le moyen infrarouge. Cette méthode peut convenir pour l'élaboration de cristaux à fusion non-congruente et c'est la méthode retenue dans cette thèse.**

L'équipe de Morocoima [146] a donc réalisé la croissance de ZGSe avec ce procédé avec un échantillon de 1,5 g. La fusion a été réalisée à 1150 °C. Cependant, aucun détail concernant le gradient thermique ou la vitesse de refroidissement n'a été donné, tout comme la taille des échantillons obtenus. L'équipe d'Allakhverdiev [153] n'a pas non plus donné d'information quant aux paramètres utilisés pour la croissance Bridgman. Ils ont cependant obtenus des blocs monocristallins de 5x5x12 mm³ soit environ 1,6 g.

2.2.3. La méthode par transport de vapeurs chimiques (CVT)

La méthode par transport de vapeurs chimiques (« Chemical Vapor Transport » ou CVT) a été réalisée pour la première fois en 1925 par l'équipe de van Arkel et de Boer [163] pour réaliser l'élaboration de métaux purs tels que le titane. Elle est basée sur la dissolution d'un solide sous l'effet d'un gaz (appelé « agent de transport ») [152], dont l'un des plus utilisés est l'iode. L'agent de transport réagit avec les réactifs (en général des polycristaux ou de la poudre de la phase désirée) pour former d'autres composés gazeux qui seront alors en équilibre avec le solide (pression de vapeur saturante) à une température suffisamment élevée: la Figure 50 montre la pression de vapeur des composés formés lors du transport de zirconium par de l'iode en fonction de la température. Afin d'obtenir le cristal, dont les éléments sont en phase vapeur avec l'agent de transport, il est nécessaire de diminuer la température de manière lente et contrôlée pour abaisser la pression de vapeur de ces phases gazeuses, permettant ainsi la croissance du cristal désiré. Pour que ce procédé soit réalisé de manière continue (et non en utilisant des cycles chauffage/refroidissement) et que la croissance soit localisée en un point du montage, le procédé utilise un gradient de température. Le montage possède alors une zone de haute température (Figure 51-zone T2), où les réactifs (poudres ou échantillons polycristallins) réagissent avec l'agent de transport pour former les espèces gazeuses contenant les éléments chimiques de la phase désirée ; et le montage possède une zone de basse température (Figure 51-zone T1) où les espèces gazeuses se dissocient et permettent la croissance de la phase désirée, sous forme monocristalline si les conditions du procédé sont maîtrisés.

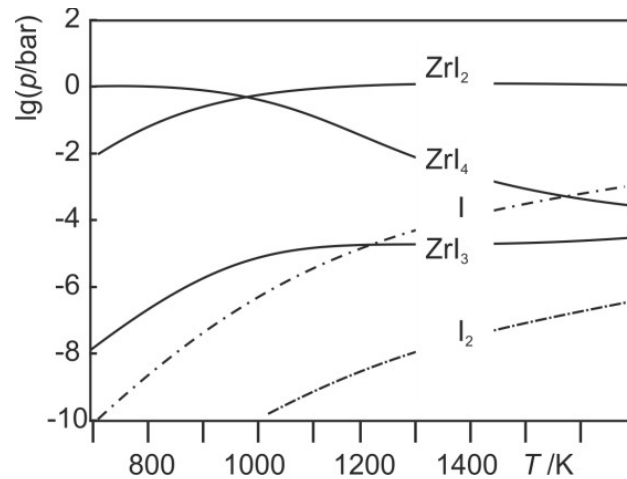


Figure 50: Pression de vapeur partielle pour les différentes espèces présentes dans le système Zr/I (l'iode est utilisé pour réaliser la croissance de monocristaux de zirconium, dont la température de fusion est de 2128 K) [152]

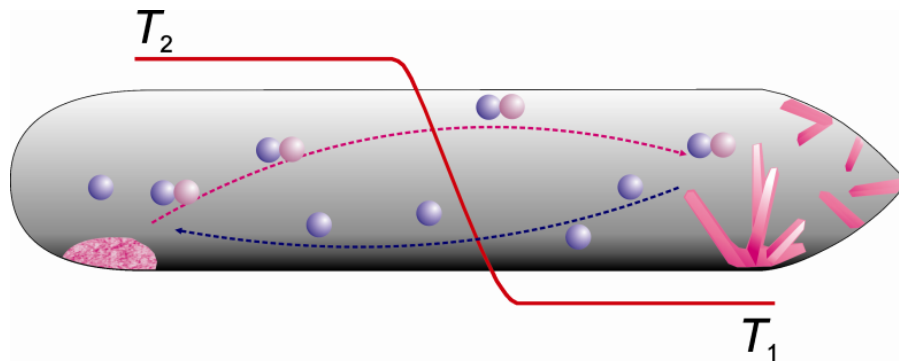


Figure 51: Schéma de la croissance par CVT dans une ampoule placée dans un gradient thermique (le composé à cristalliser en rose, l'agent de transport en violet) [152]

Ce procédé peut être assimilé à un procédé de croissance par flux (décrit dans l'Annexe C) où le cristal est dissout dans un fluide (gaz pour la CVT, liquide pour la croissance par flux) à la température correspondante, puis le mélange est amené à une température où la solubilité du cristal est plus faible dans le fluide pour permettre son dépôt. Pour certains systèmes pour la CVT, les composés à faire croître possèdent une pression de vapeur plus faible à haute température. Dans ce cas-là, la zone où la croissance s'effectue est dans la zone de haute température (tel est le cas pour la croissance du fer à l'aide d'iode, Figure 52) [152].

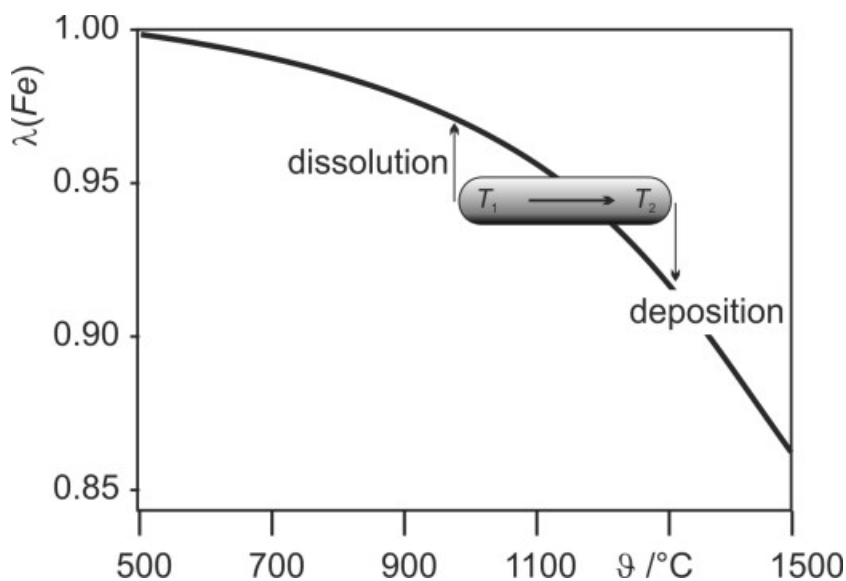


Figure 52: Evolution de la solubilité du fer dans l'iode et direction du transport de matière : le fer se dépose à haute température. [152]

Cette méthode permet de réaliser la croissance de cristaux à des températures bien inférieures à leur point de fusion. En effet, la Figure 50 montre que l'on peut travailler à 1200K, permettant de former la phase ZrI_2 , pour réaliser la croissance par la CVT de cristaux de Zr, alors qu'une technique passant par la fusion du Zr tel le procédé Bridgman nécessite de monter à plus de 2128 K. De plus, travailler à des températures plus faibles permet d'éviter de passer par des transitions de phase intermédiaires qui peuvent être présentes pour certains composés à hautes températures. Cependant cette méthode est adaptée pour l'élaboration de cristaux de petites tailles, qui ne conviennent guère pour les applications visées.

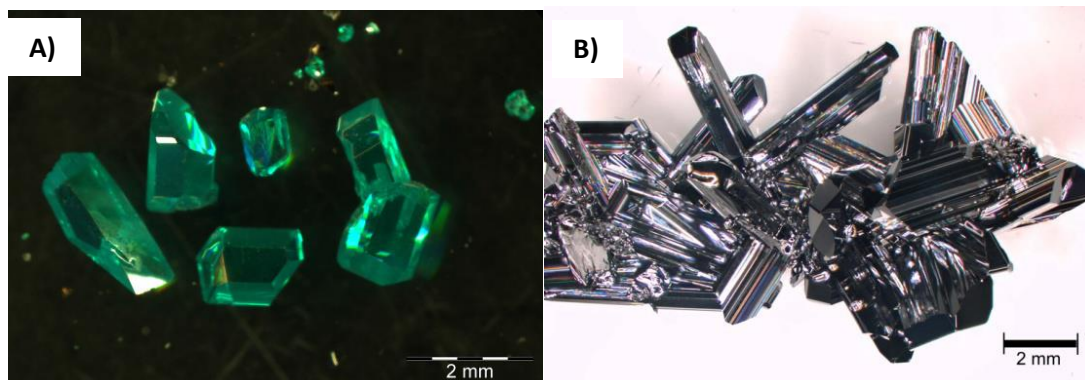


Figure 53: Cristaux de $CuTe_2O_5$ (A) et de $ZrAs_2$ (B) obtenus par le procédé CVT [152]

L'équipe de Vilaplana [148] a utilisé ce procédé pour obtenir des échantillons de ZGSe à partir de lingots de Ga_2Se_3 et de ZnSe et en utilisant de l'iode comme agent de transport. Cependant aucun autre détail n'a été décrit concernant les paramètres du procédé ni les dimensions des échantillons. L'équipe d'Eiffer [143] ne donne pas plus de détail sur le procédé CVT utilisé (à part l'iode comme agent de transport). Ils ont cependant réussi à obtenir des cristaux de 3 mm de côté.

2.3. Conclusion de l'état de l'art

Dans ce chapitre, nous avons discuté de l'intérêt de travailler dans le domaine du moyen infrarouge et des applications qui en découlent. Les deux principales applications visées par l'Onera concernent les systèmes de contre-mesure optiques pour la défense d'aéronefs par le brouillage des missiles autodirecteurs (qui utilisent le rayonnement infrarouge émis par les aéronefs) et la détection à distance de composés chimiques gazeux (grâce à leur signature spectroscopique dans l'infrarouge). Pour ces applications, il est nécessaire de posséder de puissantes sources laser qui soient aussi accordables en longueurs d'onde. La technologie laser permet certes d'atteindre de telles puissances, mais n'est guère accordable en longueur d'onde. Pour combler cette lacune, la technologie qui semble être la plus intéressante est celle des Oscillateurs Paramétriques Optiques (OPO), dont le principe de fonctionnement est basé sur l'interaction entre un signal pompe et un cristal (qui est ainsi la pièce maîtresse du système optique). Ce dernier est chargé de convertir le signal pompe (émis par une source laser) en un rayonnement de plus faible énergie (fréquence plus faible) et donc un rayonnement avec une longueur d'onde plus élevée.

Un état de l'art des cristaux pour la conversion de fréquence et des techniques d'élaboration ont ensuite été présentés afin de définir un cristal à réaliser pour ces applications. Il ressort de cet état de l'art qu'il n'existe pas à notre connaissance de cristal idéal en terme de gamme de transparence, de coefficient non-linéaire (qui influe sur l'efficacité de conversion du signal pompe) ou de résistance au flux laser. L'un des cristaux les plus efficaces est le ZnGeP_2 et servira de référence pour ces travaux, mais ce cristal est limité en transparence dans le moyen infrarouge ($9 \mu\text{m}$). Notre objectif est d'étudier un cristal capable d'effectuer cette conversion optique dans des longueurs d'onde plus élevées (jusqu'à $14 \mu\text{m}$, voire au-delà). Le composé qui a été retenu pour cette étude est le ZnGa_2Se_4 (ZGSe). La méthode de croissance retenue est la méthode Bridgman malgré un comportement non congruent du composé. La méthode CVT non disponible au laboratoire pourrait également permettre d'obtenir des cristaux de ZGSe.

Partie B : Utilisation de la modélisation afin d'améliorer le procédé de croissance Bridgman et d'étudier les défauts dans le ZGSe

1. Chapitre 1 : Comment améliorer la qualité des cristaux issus de la croissance Bridgman à partir de la simulation du procédé par le logiciel Comsol

Comme nous avons pu le décrire dans la Partie A, l'obtention de monocristaux se fait au laboratoire à l'aide d'un four de type Bridgman-Stockbarger (fabriqué par la société française Cyberstar). Dans un premier temps, nous allons présenter certaines difficultés occasionnées par l'utilisation de ce four et les raisons qui nous ont poussées à simuler le procédé. Nous nous intéresserons en particulier aux profils de rotation du creuset. Ensuite, nous décrirons le modèle utilisé pour optimiser cette rotation ainsi que les jeux de paramètres les plus intéressants..

1.1. *Problématique*

1.1.1. Rappel du procédé Bridgman-Stockbarger

Un four de croissance Bridgman-Stockbarger est un four possédant au moins deux zones de températures avec un gradient plus ou moins fort contenant le point de cristallisation entre ces deux zones, pour réaliser la croissance de monocristaux. Usuellement, la partie de haute température (au-delà du point de fusion du cristal à faire croître) se situe au-dessus de la partie basse température (un peu moins chaude) (exemple en Figure 54). Le principe du procédé est alors, en partant d'une ampoule fermée contenant le matériau à faire croître, de lentement déplacer l'ampoule/creuset de la zone haute température où le matériau est fondu, vers la zone de basse température où il est cristallisé. Ceci peut se faire soit par translation de l'ampoule dans un profil thermique fixe, soit par un abaissement de la température du profil autour de l'ampoule/creuset fixe. Nous n'avons utilisé que le premier cas de figure dans ce travail. Les vitesses de croissance sont de l'ordre de quelques dixièmes de millimètres à quelques millimètres par heure.

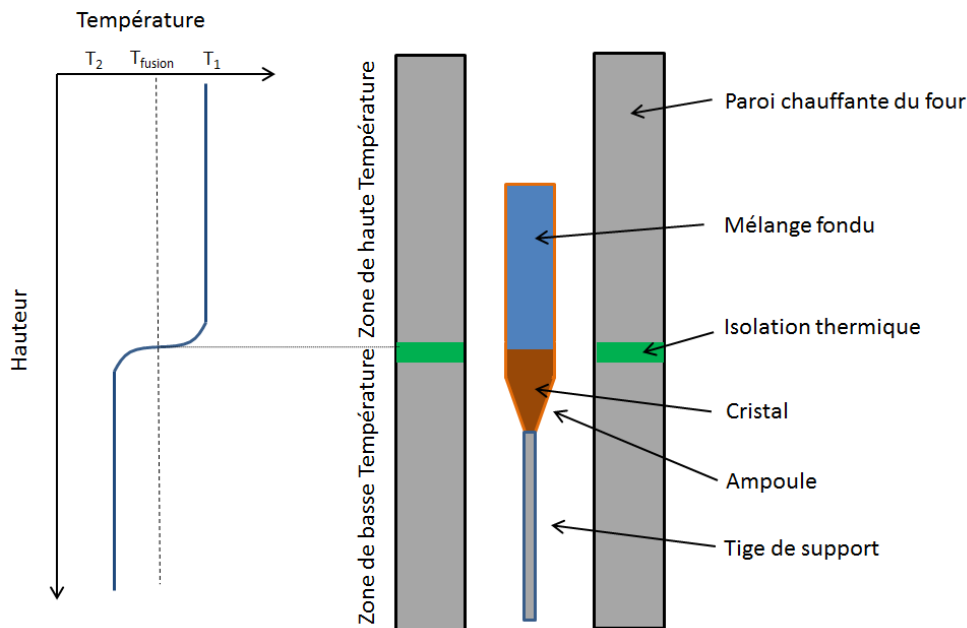


Figure 54: Schéma du fonctionnement d'un four Bridgman

Si les paramètres du procédé ne sont pas adéquats, la croissance peut aboutir à l'obtention d'échantillons polycristallins, qui peuvent même être polyphasiques, et donc inutilisables en optique. Sur notre système expérimental, l'opérateur peut facilement influencer sur :

- Le profil de température au sein du four ;
- Le profil de translation de l'ampoule au cours de la croissance ;
- Le profil de rotation de l'ampoule depuis l'ajout d'un module dit ACRT.

Compte tenu de la durée d'une telle expérience de croissance, qui peut durer près de trois semaines, l'optimisation empirique de ces paramètres peut être extrêmement longue. La simulation trouve donc ici un très fort intérêt.

1.1.2. Problèmes constatés sur la croissance

Lors de précédentes études effectuées [58] [164] dans le laboratoire sur des cristaux d'AgGaGeS₄ (AGGS), il a été constaté un problème de concentration au sein d'un cristal issu de la croissance Bridgman. En effet, une analyse au MEB-EDS a montré que la concentration en éléments chimiques (argent, gallium, germanium et soufre) au sein d'un cristal varie dans le volume (cette variation est montrée en Figure 55) tant dans le sens longitudinal (sens de croissance) que dans un plan transversal. Ce défaut d'homogénéité est problématique pour la qualité optique des cristaux obtenus car ces défauts induisent de « forts » changements des indices de réfraction.

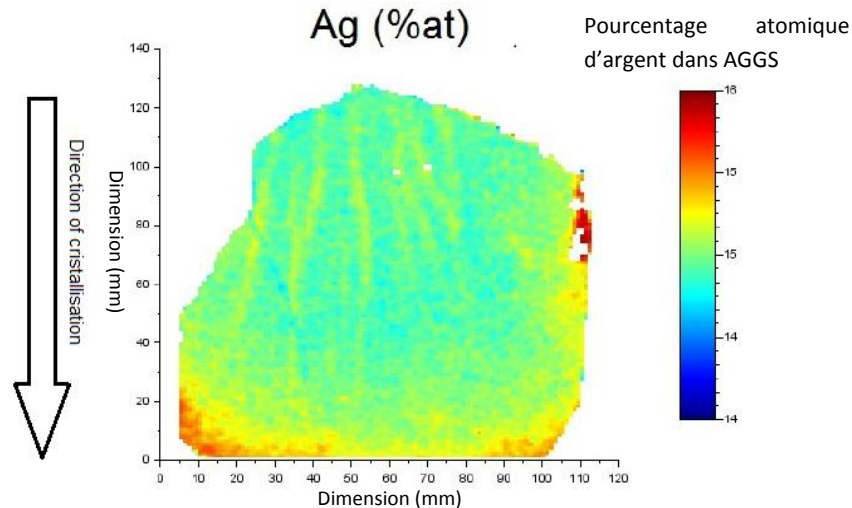


Figure 55: Evaluation de la concentration en argent dans un lingot d'AGGS obtenu par croissance Bridgman lors d'une précédente étude [58]

Cette constatation est d'autant plus dramatique concernant la croissance de ZGSe. En effet, les composés réalisés avant ma thèse dans le laboratoire étaient congruents : c'est-à-dire que le liquide et le solide ont la même composition de part et d'autre du liquidus. Or, le ZGSe n'est pas congruent, d'après les travaux d'Olekseyuk [154], c'est-à-dire qu'un mélange fondu avec la composition de ZGSe ne formera pas directement la phase ZGSe. Ainsi, la composition du liquide et du solide évolue au fur et à mesure de la croissance. Dans ce cas, il est impératif d'avoir une concentration à l'interface liquide-solide dans le creuset la plus stable possible en termes de composition tout au long de la croissance pour espérer obtenir une bonne qualité du lingot.

1.1.3. Solution pour améliorer l'homogénéisation : le module ACRT

Ainsi, afin d'améliorer la qualité des cristaux obtenus par la méthode Bridgman, il est nécessaire d'améliorer l'homogénéisation du mélange fondu.

Naturellement, les boucles de convection au sein du liquide peuvent agir dans ce sens. Néanmoins, dans la configuration Bridgman verticale, la zone chaude étant en haut, les courants de convections sont de fait amortis. Il faut donc exalter ces courants. Le moyen le plus simple via les paramètres accessibles listés précédemment est de jouer sur la rotation du creuset/ampoule.

Jusqu'au début de ce travail de thèse, le mélange fondu (pour ZGP, AGGS, AGS) était soumis à une rotation constante (de l'ordre de 20 tours par minute). Intuitivement, on peut se dire qu'arrivé au régime stationnaire de rotation, l'effet reste limité. C'est pour cela qu'une méthode envisagée a ainsi été de modifier le profil de rotation afin de faire varier la vitesse au cours de la croissance et donc de créer des accélérations au sein du liquide. Nous avons ainsi commandé un module de rotation à CyberStar (fournisseur du four de Bridgman utilisé) permettant de réaliser des profils de vitesses de rotation variables : le module ACRT (pour « Accelerated Crucible Rotation Technique »). Le module permet, en accélérant périodiquement le liquide, d'améliorer l'homogénéisation du mélange et ainsi, en contrôlant les paramètres, d'améliorer la qualité des cristaux [165] [166].

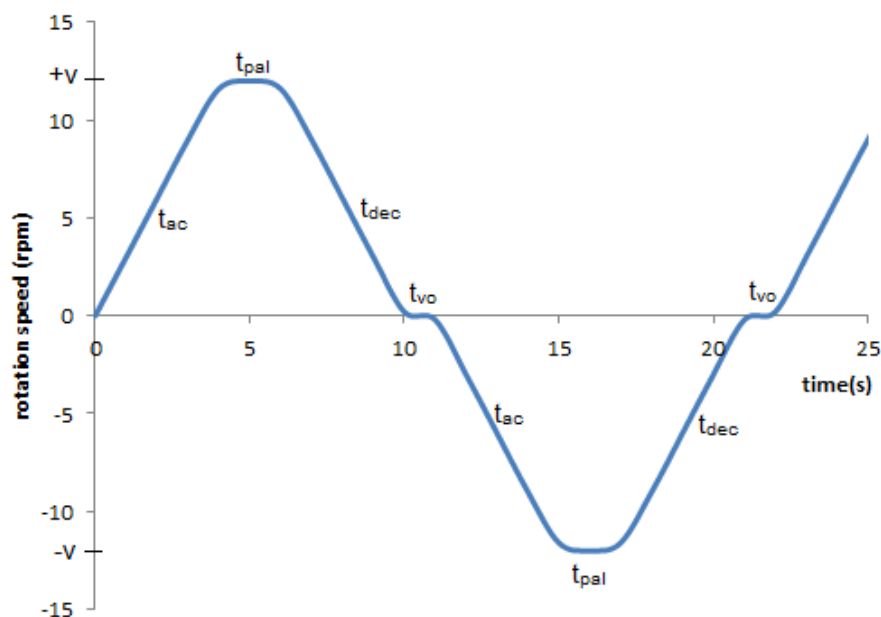


Figure 56: Représentation du profil de rotation créneaux avec les cinq paramètres accessibles

La société Cyberstar nous a donné accès à cinq paramètres du profil de rotation comme illustrés en Figure 56 :

- v : la vitesse maximale du profil (en tour/min) ;
- t_{ac} : le temps de l'accélération où le module passe d'une vitesse nulle à la vitesse maximale ;
- t_{pal} : le temps de pallier où le module reste à la vitesse maximale ;
- t_{dec} : le temps de la décélération où le module passe de la vitesse maximale à une vitesse nulle ;
- t_{vo} : le temps où la vitesse est nulle.

Ainsi, afin d'obtenir un profil de rotation efficace sans avoir recours à une campagne de tests expérimentaux longue et fastidieuse, nous avons décidé d'utiliser la simulation par éléments finis.

Ce profil efficace issu de la simulation a pour vocation d'être utilisé pour la réalisation des croissances cristallines par la méthode Bridgman comme illustré dans la partie C.

1.1.4. COMSOL Multiphysics®

Pour réaliser la simulation du procédé de croissance Bridgman, nous avons utilisé le logiciel COMSOL Multiphysics. Ce logiciel de simulation présente de nombreux modules de physiques différents qui peuvent être ajoutés à la version de base [167] (transfert thermique, dynamique des fluides, ondes acoustiques, corrosion...). Il est, de plus, aisé de réaliser les couplages des différentes physiques pour réaliser la simulation : couplages forts ou couplages faibles selon les cas.

Le gros intérêt de ce logiciel est qu'il est « facile » d'utilisation dans le sens où toutes les parties dites « numériques » (maillage, solveurs, couplages,...) sont déjà pré-implémentées. Les ingénieurs/chercheurs peuvent donc se concentrer sur l'essentiel lié à leur métier c'est-à-dire dans notre cas les sciences liées à notre procédé. Néanmoins, sur certains systèmes simulés, la résolution numérique même déjà implémentée est très difficile.

C'était notre cas où il nous a fallu beaucoup d'essais « numériques » pour trouver les bons paramètres de « solveur », de maillage, de conditions initiales... pour que le logiciel puisse trouver une solution. Nous avons créé un couplage fort entre la mécanique des fluides et la thermique.

Cependant, nous ne disposons pas des paramètres physiques du composé ZGSe pour établir un modèle numérique. Afin de réaliser ce modèle, nous avons donc utilisé les paramètres matériaux issus d'un autre cristal pour les applications non linéaire étudié dans le laboratoire : le ZnGeP₂ (dont beaucoup de propriétés physiques sont connues).

1.2. Mise en place du modèle sans prise en compte de la transition liquide-solide

Dans un premier temps, nous avons décidé de ne pas considérer de transition de phase liquide-solide au sein de l'ampoule. Cela nous a permis de simplifier l'étape de la réalisation du modèle en enlevant un phénomène physique et aussi de réduire drastiquement les temps de calcul. Ceci a permis d'établir un premier jeu de paramètres optimaux pour l'homogénéisation du mélange fondu lors de la croissance.

1.2.1. Géométrie du four utilisée

Pour se rapprocher le plus possible de la réalité, la géométrie utilisée du four consiste en un cylindre en alumine (Figure 57-A), dans lequel est placée une ampoule en silice (Figure 57-B et C) qui est supportée par une tige en alumine (Figure 57-B) dans la partie inférieure du four (Figure 54). Les dimensions de l'intérieur du cylindre représentant le four, le diamètre de la tige en alumine et toutes les dimensions de l'ampoule ont été mesurées directement sur les pièces réelles et sont reportées dans le Tableau 6. Les dimensions externes du cylindre du four ont été fixées arbitrairement car seule la surface interne de ce cylindre est utile pour le modèle. La longueur de la tige en alumine (Figure 57-B) correspond à la hauteur nécessaire pour que le centre de l'ampoule soit dans la zone de fort gradient et donc vers la température de fusion/cristallisation. Le bouchon de l'ampoule (situé au-dessus du liquide) n'a pas été pris en compte, tout comme l'espace entre ce bouchon et la surface du liquide.

Tableau 6: Report des cotes utilisées

Paramètres	Valeur (mm)	Description succincte
H _{col}	792	Hauteur interne de la colonne du four
R _{col}	21.7	Rayon interne de la colonne du four
R _{max}	15.7	Rayon externe de l'ampoule dans sa partie supérieure
R _{min}	4.45	Rayon externe de la tige en alumine et de l'ampoule dans sa partie inférieure
e _p	2	Epaisseur du verre de l'ampoule
h _q	44.8	Hauteur de la partie inférieure et fine de l'ampoule
h _r	100	Hauteur de la partie supérieure et large de l'ampoule
h _{ampoule}	169.3	Hauteur totale de l'ampoule
h _{tige}	380	Hauteur de la tige en alumine

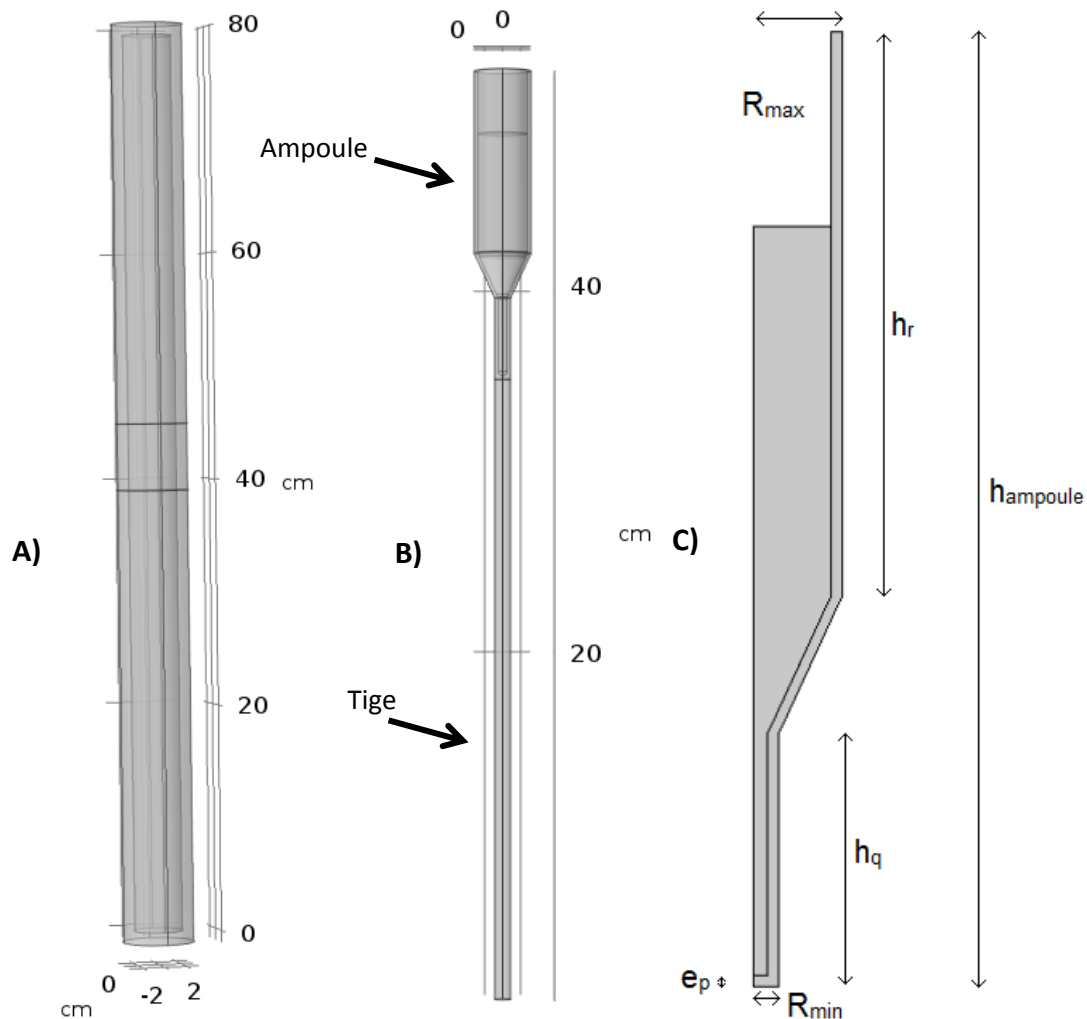


Figure 57: A) Vue extérieure du tube du four. B) représentation de l’ampoule en silice sur la tige en alumine. C) demi plan de coupe de l’ampoule et des différents paramètres géométriques

Nous rappelons qu’expérimentalement l’ampoule est scellée à l’aide d’un bouchon concave afin d’éviter la perte des composés volatils qui peuvent se former durant le procédé. Comme nous n’étudions que l’homogénéisation du mélange fondu, dans ce modèle, nous ne prenons pas en compte les échanges liquide-gaz. La géométrie de ce bouchon d’ampoule a été simplifiée pour le modèle en considérant qu’il est de forme purement cylindrique et que son fond repose entièrement sur la surface du liquide. La hauteur de liquide a été fixée arbitrairement.

1.2.2. Modules COMSOL et physiques utilisés

Comme nous l’avons précisé précédemment au début de cette sous-partie 1.2, la transition de phase n’a pas été considérée, dans un premier temps, afin de se concentrer uniquement sur la mise au point du modèle et sur l’étude de l’homogénéisation du mélange fondu.

Les premiers phénomènes à prendre en compte sont les échanges thermiques entre les différents composés. Du fait des températures (de l’ordre de 1000°C), l’échange thermique par radiation est pris en compte en plus des phénomènes de diffusion et de convection par le module COMSOL « Transfert de Chaleur » et seront présentés dans la sous-partie 1.2.3.

Ce travail visant à améliorer l'homogénéisation du mélange, nous avons aussi pris en compte la mécanique des fluides, avec le sous-module « flux turbulent » qui sera présenté dans la sous-partie 1.2.4.

Enfin, nous avons considéré le mélange fondu comme étant une solution diluée d'une espèce arbitraire et qui présente une différence de concentration à l'instant initial pour pouvoir simuler son homogénéisation dans le temps. Nous avons ainsi utilisé le module « Transport d'Espèces Diluées » présenté dans la sous-partie 1.2.5.

1.2.3. Propriétés pour les transferts thermiques

Pour modéliser un four (dont l'agencement est présenté succinctement en Figure 54), le premier paramètre qu'il a fallu obtenir expérimentalement est le profil de température au sein de ce four. Le laboratoire travaillant déjà sur d'autres cristaux pour l'optique non linéaire tel que le ZnGeP_2 , nous avons récupéré le profil habituellement utilisé par le laboratoire pour la croissance des cristaux de ZnGeP_2 qui est présenté en Figure 58. **Ce profil de température représente la condition aux limites utilisées sur l'enceinte interne du four pour réaliser le chauffage de l'ensemble. Nous avons aussi utilisé ce profil de température comme valeur initiale de tout le système (four + tige + ampoule + liquide).**

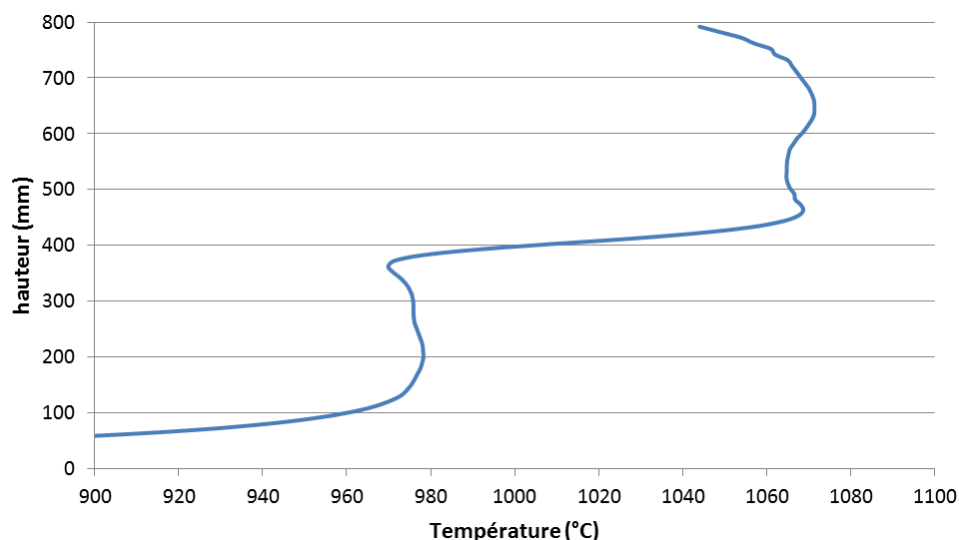


Figure 58: Profil de température type utilisé pour la croissance de ces cristaux (par exemple, ici pour ZnGeP_2) et pour le modèle Comsol

Dans un essai de croissance, une translation est appliquée soit sur l'ampoule, soit sur le gradient thermique. Il est possible de représenter ces phénomènes par un déplacement de l'ampoule (impliquant alors un remaillage constant dans l'espace afin que ce maillage suive le déplacement programmé). Cette méthode, correspondant à la situation réelle, rajoute cependant des contraintes numériques supplémentaires et allonge drastiquement les temps de calcul. Une méthode plus simple pour représenter le déplacement correspond au déplacement du gradient thermique le long du tube au cours du temps. Cependant, du fait des faibles vitesses de translation utilisées lors des croissances (de l'ordre de 0.5 mm/h), nous avons supposé que le système était en pseudo équilibre thermodynamique et **nous avons donc considéré un profil thermique fixe**. Cette simplification permet aussi de réduire les temps de calcul.

Comme évoqué plus haut, du fait des températures étudiées (de l'ordre de 1000°C), un phénomène de transfert de chaleur supplémentaire apparaît dans les systèmes thermiques : le transfert thermique par radiation. **Dans notre système, il est surtout présent pour transférer la chaleur du bord du tube du four vers l'ampoule.** L'intérieur du four ainsi que la tige et l'ampoule en silice ont été considéré comme étant totalement opaque pour l'irradiation. L'émissivité des surfaces a été considérée comme identique, avec une valeur de 0,8, correspondant à l'émissivité moyenne de l'alumine [168].

Les équations utilisées par les modules COMSOL pour calculer le transfert de chaleur dans le liquide et les solides sont :

$$\rho C_p \frac{\partial T}{\partial t} + \rho C_p u \nabla T + \nabla \cdot q = Q \quad (1.1)$$

$$q = -k \nabla T + \varepsilon (G - e_b(T)) \quad (1.2)$$

Avec ρ la masse volumique, C_p la capacité calorifique, u le champ de vitesse, Q la source (valant dans notre modèle 0) de chaleur, k la conductivité thermique, ε l'émissivité du matériau, G l'irradiation et $e_b(T)$ l'émission par un corps noir à la température T .

Plusieurs données sont ainsi nécessaires pour définir le modèle. Le four ainsi que la tige ont été considérés comme étant composés d'alumine pure pour la conductivité thermique et la capacité calorifique, tandis que l'ampoule est constituée de verre de silice. Nous avons aussi besoin de ces valeurs pour le liquide et le cristal au sein de l'ampoule. Le cristal de ZGSe étudié étant très peu connu, nous avons utilisé les valeurs connues de ZnGeP₂. Cependant, la plupart des valeurs que l'on peut trouver pour le matériau ZnGeP₂ sont des valeurs à température ambiante : ceci conduit donc à une nouvelle incertitude. Nous avons considéré la capacité calorifique ainsi que l'émissivité de surface constantes, tandis que nous avons approximé l'évolution en température de la masse volumique et de la conductivité thermique par les équations, avec α le coefficient d'expansion thermique :

$$\rho_{phase(T)} = \rho_{0,phase} \left(\frac{1}{1 + \alpha_{phase} \cdot (T - T_{0,phase})} \right) \quad (1.3)$$

$$k_{(T)} = k_0 \cdot \left(\frac{T_0}{T} \right)^{1.23} \quad (1.4)$$

L'équation de la conductivité thermique est issue de l'analyse de J. Wilson [169] réalisée sur l'évolution de la conductivité de cristaux semi-conducteurs dont sont dérivés ces matériaux pour l'optique non linéaire.

L'équation de la masse volumique a été appliquée à la phase liquide et à la phase solide représentant les deux états du cristal étudié. L'état de référence du cristal solide (ρ_0 et k_0) est la température ambiante. L'état de référence utilisé pour calculer les propriétés du liquide correspondent aux valeurs des propriétés du cristal à la température de fusion à 1300 K.

Les valeurs utilisées pour les équations liées au transfert thermique sont résumées dans le Tableau 7.

Tableau 7: Paramètres utilisés pour le module de transfert thermique

paramètres	valeurs	description
$\rho_{0,solide}$	4126 kg.m ⁻³	Densité du cristal à température ambiante. [170]
α_{solide}	110 ⁻⁵ K ⁻¹	Coefficient d'expansion du cristal, supposé constant
$\alpha_{liquide}$	10 ⁻⁴ K ⁻¹	Coefficient d'expansion du liquide, supposé constant
$\rho_{0,liquide}$	$\rho_{solide}(T_{fusion})$	Masse volumique de la phase à la température de fusion
$T_{0,solide}$	298 K	Température ambiante de référence
$T_{0,liquide}$	$T_{fusion} = 1300 K$	Température de fusion utilisée comme référence pour le calcul de la masse volumique de liquide [57]
$\rho_{alumine}$	3900 kg.m ⁻³	Masse volumique du four et de la tige en alumine, supposée constante *
ρ_{silice}	2203 kg.m ⁻³	Masse volumique de l'ampoule en verre de silice, supposée constante *
k_0	18 W.m ⁻¹ .K ⁻¹	Conductivité thermique du cristal à température ambiante mesurée sur échantillon de ZnGeP ₂ et retrouvée dans la littérature [95]
$k_{0,liquide}$	59.9 W.m ⁻¹ .K ⁻¹	Conductivité thermique du liquide à la température de fusion [171]
$k_{alumine}$	27 W.m ⁻¹ .K ⁻¹	Conductivité thermique du four et de la tige en alumine, supposée constante *
k_{silice}	1.38 W.m ⁻¹ .K ⁻¹	Conductivité thermique de l'ampoule en verre de silice, supposée constante *
$C_{p,cristal}$	393 J.kg ⁻¹ .K ⁻¹	Capacité calorifique du cristal, mesurée sur échantillon de ZnGeP ₂ et considérée comme constant. Proche de la valeur de la littérature à 392 J.kg ⁻¹ .K ⁻¹ [95].
$C_{p,alumine}$	900 J.kg ⁻¹ .K ⁻¹	Capacité calorifique du four et de la tige en alumine, supposée constante *
$C_{p,silice}$	703 J.kg ⁻¹ .K ⁻¹	Capacité calorifique de l'ampoule en verre de silice, supposée constante *
ε	0,8	Emissivité de surface (pour le four, la tige et l'ampoule) considéré identique pour l'alumine ou la silice [168]

* Valeurs issues de la banque de données du logiciel Comsol

1.2.4. Propriétés pour la mécanique des fluides

Ce module physique s'applique à la partie de cristal fondu dans l'ampoule. Pour notre modèle, nous avons considéré que le liquide (c'est-à-dire le mélange fondu) se trouve dans la partie supérieure de l'ampoule. La partie ainsi concernée par l'écoulement fluide est représentée en bleu sur la Figure 59.

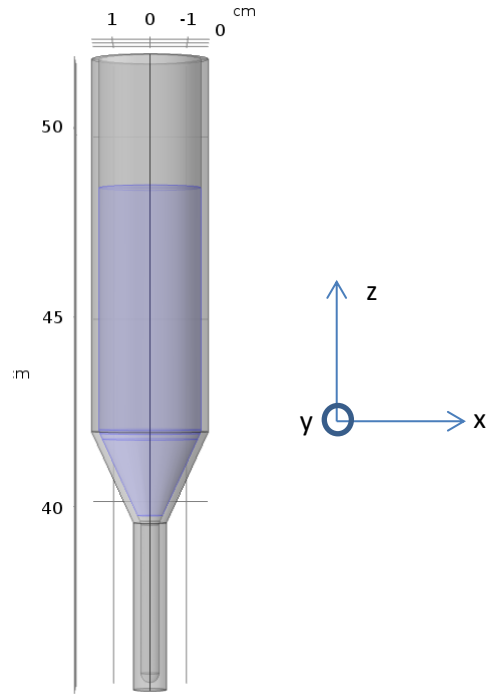


Figure 59: Schéma de l'ampoule en silice contenant le liquide (en bleu)

Un premier critère à appliquer sur ce liquide est la rotation provoquée dans le liquide par la rotation de l'ampoule effectuée autour de l'axe de symétrie. Nous avons considéré que la différence de vitesse entre l'interface liquide/ampoule était nulle, c'est-à-dire **qu'il n'y avait pas de glissement libre entre l'ampoule et le liquide**. Cela permet ainsi à l'ampoule de transmettre son mouvement de rotation au liquide. Les équations décrivant ce déplacement linéaire de l'interface sont alors :

$$v_x(t) = -2 \cdot y \cdot \pi \cdot v_{profil}(t) \quad (1.5)$$

$$v_y(t) = 2 \cdot x \cdot \pi \cdot v_{profil}(t) \quad (1.6)$$

Avec $v_{profil}(t)$ représentant la vitesse angulaire de rotation à l'instant t (le profil constant ou le profil alterné) en tour/minute. Afin de décrire l'évolution du liquide sous l'effet de la rotation, nous avons besoin de la viscosité du liquide. **Cette viscosité dynamique a été considérée comme dépendante de la température**, le four travaillant à des températures de l'ordre de 1100°C. L'équation décrivant l'évolution de la viscosité en fonction de la température est dérivée de la loi d'Arrhenius et proposée par D. Snaditov [172] :

$$\mu_{(T)} = \mu_0 e^{1000 \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right)} \quad (1.7)$$

Pour utiliser cette équation, il faut connaître la viscosité du liquide à sa température de fusion. Malheureusement, nous n'avons pas trouvé de valeur dans la littérature pour des composés utilisés pour l'optique non linéaire. Nous nous sommes alors basés sur la valeur des éléments purs qui nous semblaient proches de nos composés. Il ressort de l'étude de Battezzati [173] que la viscosité des éléments chimiques à leur température de fusion est comprise entre 0,73 (viscosité du germanium) et 7 mPa.s. De plus, le travail effectué par Kostal [174] sur les mesures de viscosité de chalcogénures à leur point de fusion concorde avec cette observation : les viscosités dynamiques sont comprises dans la gamme 0,7 à 7 mPa.s (des exemples de valeurs sont montrés dans le Tableau 8). Ainsi, il est fort probable que la viscosité de nos composés à leur point de fusion soit comprise dans cet intervalle. Malheureusement, cette incertitude sur la viscosité implique une variable supplémentaire à ajouter lors de l'optimisation du modèle : le profil optimisé devant être alors efficace pour la plus grande gamme de viscosité possible pour pallier cette incertitude.

Tableau 8: Valeurs de viscosité de quelques composés chalcogénures à leur point de fusion

Composé	Ag ₂ S	PbS	SnS	CuGaTe ₂
Viscosité cinématique (m ² .s ⁻¹)	10 ^{-6.5} – 10 ⁻⁶ [174]	10 ⁻⁷ – 10 ^{-6.5} [174]	10 ^{-6.5} – 10 ⁻⁶ [174]	10 ^{-6.5} – 10 ⁻⁶ [174]
Masse volumique (kg.m ⁻³)	7317 [175]	7600 [176]	5220 [177]	5940 [178]
Viscosité dynamique (mPa.s)	2.3 - 7.3	0.76 - 2.4	1.65 - 5.2	1.9 - 5.9

En plus des données du matériau (propriétés pour la mécanique des fluides résumés dans le Tableau 9), nous avons dû aussi sélectionner le modèle de mécanique des fluides proposé par COMSOL le plus approprié. En effet, il est possible de décrire un liquide en mouvement par un modèle laminaire ou un modèle turbulent. Un critère efficace pour discriminer ces deux régimes est l'utilisation du nombre de Reynolds. Cependant, dans notre cas, ce nombre de Reynolds est de l'ordre de 3000, valeur comprise dans la gamme limite entre les régimes laminaires et turbulents. **Nous avons choisi de considérer que le liquide est soumis à un régime turbulent** afin de prendre en compte les cellules convectives pouvant se former au sein du liquide sous l'effet de l'apparition des turbulences. Le modèle proposé par COMSOL qui a été utilisé pour décrire ce régime est le Reynolds Average Navier Stokes k-ε (les équations utilisées par ce modèle de calcul numérique sont présentées dans l'Annexe D), qui se concentre sur le mécanisme influençant la variation d'énergie cinétique des turbulences. Ce modèle est l'un des plus simples pour les régimes turbulents et est très utilisé dans l'industrie. Notre modèle étant simplifié et présentant certaines incertitudes, nous avons décidé de ne pas utiliser des modèles plus précis et plus gourmand en temps de calcul.

Tableau 9: Tableaux des paramètres utilisés pour la mécanique des fluides

Paramètres	valeurs	Description
ρ	$\rho_{\text{liquide}}(T)$	Masse volumique du liquide, décrit dans la sous-partie 1.2.3
μ_0	Entre 0,7 et 7 mPa.s	Viscosité dynamique de référence à température ambiante [173] [174]

1.2.5. Transport d'espèce chimique

Enfin, le troisième module de physique utilisé concerne l'évolution de la concentration d'une solution diluée afin d'évaluer l'homogénéisation du mélange. En effet, nous simplifions le système physique réel, qui consiste en un mélange fondu d'espèces chimiques concentrées et où l'on ne peut considérer la présence d'un solvant, pour l'assimiler à une solution chimique diluée. Cette simplification nous a permis de déterminer à quelle vitesse le système est capable d'homogénéiser par mélange un état d'inhomogénéité initial de concentration donné. Ainsi, ce module considère deux parties (illustrées dans la Figure 60) dans le liquide :

- Une zone de haute concentration (mise arbitrairement à 0,5 mol/L) montrée en Figure 60-A);
- Une zone de faible concentration (mise arbitrairement à 0,1 mol/L) montrée en Figure 60-B).

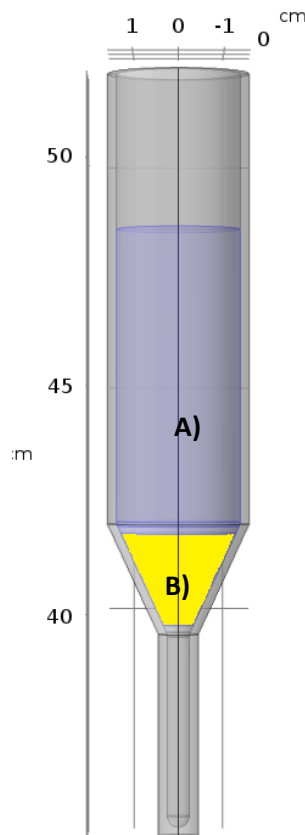


Figure 60: Schéma des deux zones de concentration dans l'ampoule de croissance : A) zone concentrée, B) zone diluée

Deux phénomènes influent sur l'évolution de la concentration :

- La diffusion des espèces chimiques ;
- Le déplacement des espèces chimiques par l'effet de la convection du liquide qui est décrit par le modèle k-ε précédent.

Du fait des vitesses présentes dans le liquide (de l'ordre de 1 cm/s) nous avons estimé que seule la convection dicte l'évolution de la concentration dans le système. Nous n'avons ainsi pas cherché à affiner les coefficients de diffusion des espèces chimiques considérées. Un coefficient de diffusion D par défaut faible (à 10^{-9} m²/s) a été associé à la solution. L'équation utilisée par ce module est dérivée de la loi de Fick avec la convection en considérant qu'il n'y a aucune réaction chimique dans la solution :

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} + \nabla \cdot (-D_i C_i) + u \nabla C_i = 0 \quad (1.8)$$

Avec u le champ de vitesse du liquide et C_i la concentration de l'espèce i et D_i le coefficient de diffusion.

Dans notre modèle, nous aurions pu réaliser la simulation en travaillant dans la partie cylindrique où est présent, en général, la plus grande quantité de matière et d'où est issu le lingot monocristallin. Ainsi dans le cas général, cette partie cylindrique a un plus grand intérêt que la partie conique qui est présente uniquement pour passer du germe au diamètre de lingot souhaité. Malgré le fait que nous avons utilisé les propriétés physiques du ZnGeP₂, cette simulation vise à améliorer le procédé pour la croissance du ZGSe. Or, nous avons vu que le ZGSe est un composé avec une fusion non congruente [154] : la croissance d'un lingot voit ainsi la formation d'une phase de ZGSe, puis d'un mélange ZGSe-Ga₂Se₃ pour finir par une phase de Ga₂Se₃. Ainsi, lors de la croissance d'échantillons de ZGSe, une très grande partie de la zone cylindrique (qui, de par sa forme, impacte la convection) n'est pas composée de la phase désirée. Celle-ci se forme plutôt dans la partie conique. **Nous avons ainsi choisi de réaliser la simulation en considérant la partie conique comme étant la zone de concentration diluée** (comme le montre la Figure 60) afin d'obtenir la meilleure homogénéisation possible lors des croissances expérimentales de ZGSe (dont les résultats sont décrits dans la Partie C de ce mémoire).

1.2.6. Maillage utilisé dans le modèle

Le maillage a été découpé en trois zones principales pour décrire le système au complet. Nous avons tout d'abord un maillage fin au sein du liquide, afin de bien prendre en compte les évolutions dans son volume qui sont bien plus complexes (mécanique des fluides) que dans le reste du système solide n'étant soumis qu'à la diffusion thermique. De plus, afin de prendre en compte de manière efficace l'influence de la rotation sur le liquide, le maillage a été affiné le long des frontières liquide-solide en couche mince (visible sur la Figure 61-A)).

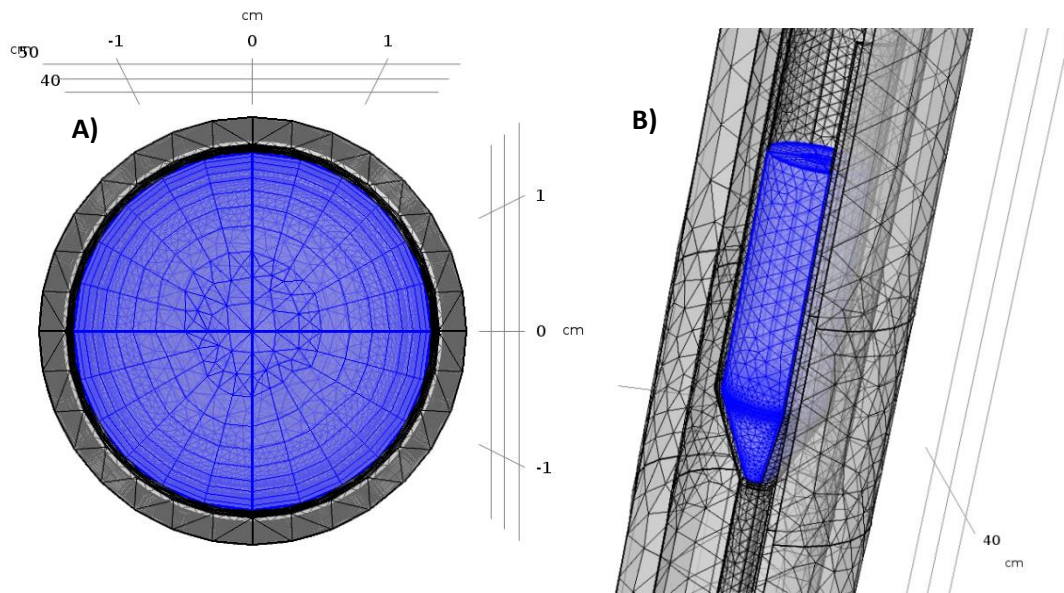


Figure 61: Maillage en couche mince du liquide. A) Vue du dessus du maillage en couche mince. B) Vue globale

Le reste du système a été complété avec un maillage grossier en tétraèdre, sauf au niveau de la zone de fort gradient thermique. Le maillage utilisé à ce niveau est plus fin pour mieux décrire le gradient thermique (illustré en Figure 62).

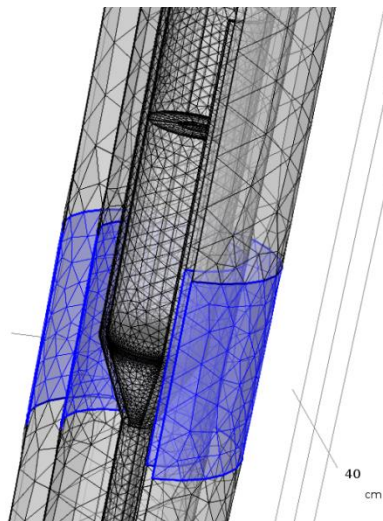


Figure 62: Maillage dans la zone de fort gradient thermique du profil de croissance

1.2.7. Plusieurs étapes de calcul

Une fois le modèle établi, nous avons dû choisir le régime de calcul. Comme nous travaillons sur l'homogénéisation d'une solution liquide, nous avons utilisé un régime temporel (transitoire) pour étudier l'évolution du système au cours du temps. Cependant, nous n'avons pas réalisé la modélisation à l'aide d'une seule étape de calcul, mais en considérant les deux étapes suivantes :

- Etape 1 : Calcul sans prendre en compte la concentration afin d'amener le système à l'équilibre en terme de température et en terme de champs de vitesse du liquide ;

- Etape 2 : Calcul en prenant en compte l'évolution de la concentration à partir des données thermiques et des champs de vitesse calculés à l'étape précédente. Cette étape correspond à l'étude de l'homogénéisation proprement dite.

Ainsi, après la première étape, le système a le temps de se mettre dans un état de pseudo équilibre thermique avant d'ajouter l'étape correspondant à l'inhomogénéité de concentration.

1.3. Optimisation du profil de rotation ACRT sans prise en compte de la transition liquide-solide dans le modèle

Afin de balayer efficacement notre jeu de cinq paramètres du profil de rotation, il nous est possible de recourir à l'« optimisation génétique », méthode d'optimisation inspirée des mutations génétiques des êtres vivants [179] [180] [181]. Cette méthode génère aléatoirement des jeux de paramètres puis compare leur efficacité à partir d'une fonction de contrôle servant de critère discriminant (dans notre modèle, cette fonction de contrôle serait la valeur du critère τ qui serait à minimiser).

La méthode génétique sélectionne ensuite les meilleurs jeux de paramètres (qui sont dénommés « parents ») pour en tirer de nouveaux jeux de paramètres à discriminer (le pas des modifications est alors abaissé à chaque génération de calcul) afin de s'approcher d'une solution optimale. Cette méthode permet ainsi d'effectuer un balayage de nombreuses combinaisons de paramètres pour déterminer les plus efficaces. Cependant, cette méthode pose trois problèmes. Le premier inconvénient provient du jeu de paramètres utilisé à l'étape initiale : si ce dernier est trop éloigné du jeu de paramètres idéal, la méthode atteindra un minimum local du critère de discrimination. Le deuxième inconvénient vient du fait que dans notre système, la viscosité du composé est inconnue et que nous cherchons à obtenir un profil performant sur toute la gamme de viscosité ciblée (0,73 à 7 mPa.s). Mais le jeu de paramètres issu de cette méthode d'optimisation n'aura été optimisé que pour une seule viscosité. Il est fort possible que ce jeu de paramètres soit mauvais pour l'homogénéisation sur une grande partie de notre gamme de viscosité. Enfin, le dernier problème est le temps de calcul. En effet, la méthode d'optimisation génétique est certes bien adaptée quand les temps de calcul de chaque jeu de paramètres sont faibles (moins d'une minute), où la méthode peut ainsi couvrir une large gamme de jeux de variables. Cependant, les temps de calculs de notre modèle étant longs (dans l'ordre de 22h), une génération de jeux de paramètres issue d'un algorithme génétique prendrait plusieurs mois pour être testée.

Dans la sous-partie précédente, nous avons présenté le modèle qui a été utilisé pour optimiser les paramètres de rotation du procédé Bridgman. Cependant, avant de nous lancer dans la campagne de simulations, nous devons établir un paramètre simple permettant de discriminer l'efficacité des profils simulés.

1.3.1. Paramètre temporel de discrimination : τ

Nous rappelons que ce modèle est utilisé pour améliorer l'homogénéisation du mélange fondu durant la croissance cristalline, c'est-à-dire permettre au liquide de se mélanger et donc d'atteindre rapidement un état de concentration homogène des espèces en présence lorsqu'il y a des démixtions de phases possibles ou juste des écarts, même faibles, par rapport à la stœchiométrie du composé recherché.

Afin de discriminer les différents profils, nous avons besoin de proposer un critère relatif à la vitesse de mélange du système. Nous avons décidé d'utiliser un critère temporel, illustrant la rapidité d'homogénéisation du mélange. Ce terme a été désigné par τ .

Nous avons considéré le critère temporel τ comme étant le temps nécessaire pour que la concentration d'un point central de la zone diluée franchisse un certain seuil. Ce seuil a été fixé arbitrairement à 90% de la concentration à l'équilibre (voir Figure 63) correspondant à la concentration moyenne du milieu liquide dans sa globalité. Plus le paramètre τ est faible, meilleure est la vitesse d'homogénéisation associée à un profil de rotation donné. Par la suite, nous désignerons cette limite de concentration par « 90% Cinf » dans les représentations de l'évolution des concentrations.

$$\lim_{n \rightarrow \infty} (C_{globale}) = \lim_{n \rightarrow \infty} (C_{cylindre}) + \lim_{n \rightarrow \infty} (C_{cone}) = C_{moyenne} = 460 \text{ mol.m}^{-3} \quad (1.9)$$

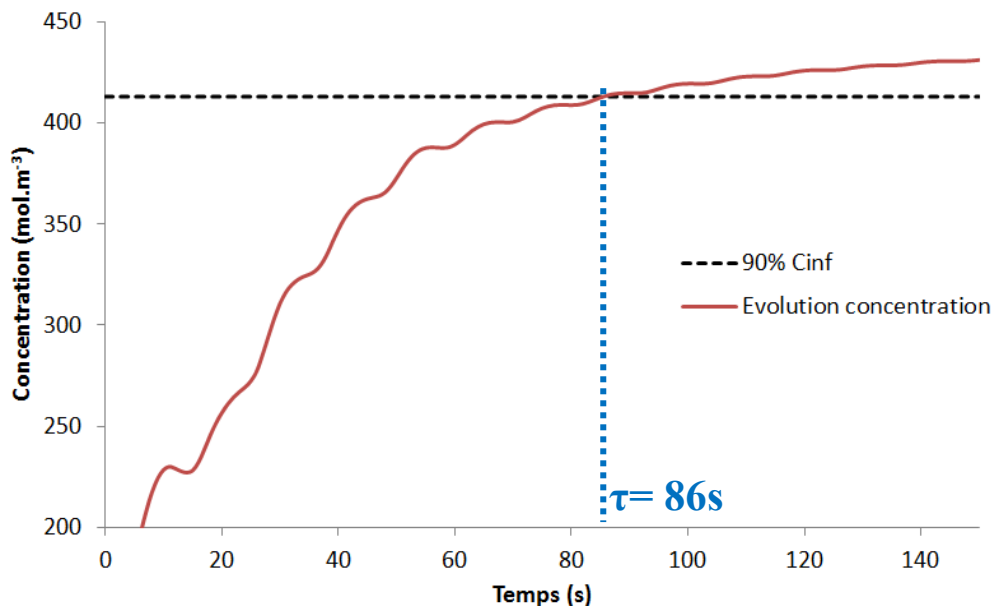


Figure 63: Evolution de la concentration de la partie diluée sous l'effet d'une rotation alternée. Pour cet exemple, le paramètre τ vaut 86 s. Les oscillations de concentration viennent de la variation de la rotation.

Ainsi, nous chercherons à diminuer ce paramètre τ , associé à chaque profil, dans les prochaines sous-parties.

1.3.2. Influence des paramètres du profil de rotation

1.3.2.1. Intérêt de la rotation alternée

Comme nous l'avons présenté dans la sous-partie 1.1.3, le module de rotation appliqué au four est capable de faire varier la vitesse de rotation de l'ensemble tige/ampoule selon un certain profil (montré en Figure 56 et rappelé en Figure 66). L'utilisation de ce module permet, en créant des accélérations tangentielles de l'ampoule, de générer des cellules convectives au sein du liquide permettant de faciliter le mélange de la solution.

Cette différence est illustrée sur les Figure 64 et Figure 65 où est représentée l'évolution au cours du temps de la concentration de la solution et où l'on constate qu'à vitesse maximale égale, la rotation alternée possède bien des cellules convectives brassant la partie diluée au sein de la zone concentrée. Ceci rend bien plus performant ce type de profil alterné pour le mélange. Les flèches présentes sur les illustrations correspondent à la valeur et à la direction du champ de vitesse du liquide.

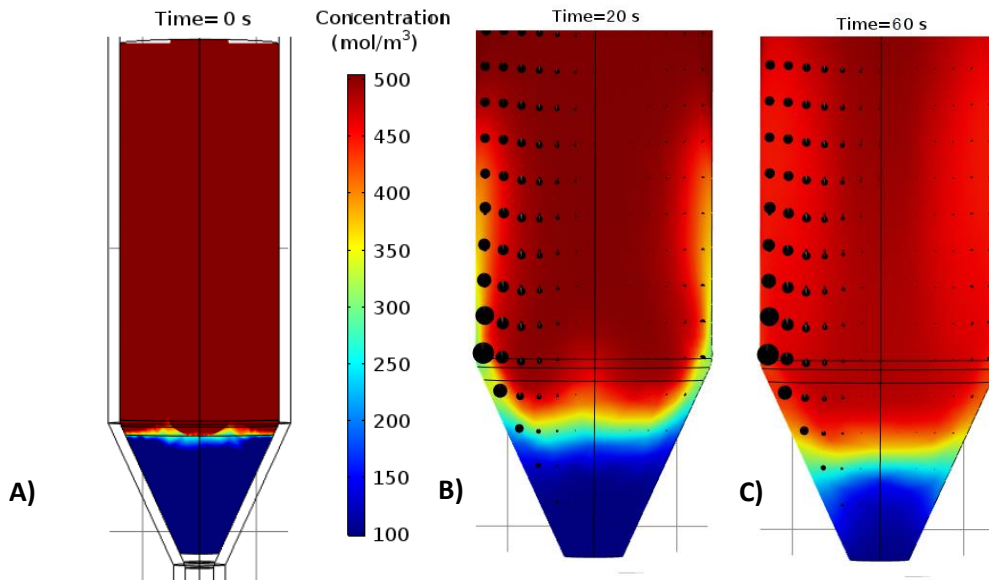


Figure 64: Evolution simulée au cours du temps de la concentration de la solution pour une rotation à vitesse constante de 40 rpm et illustration du champ de vitesses (les flèches noires). Le paramètre τ associé est égal à 155s. A) Système initial avec inhomogénéité fictive de concentration, B) Concentration après 20s, C) Concentration après 60s.

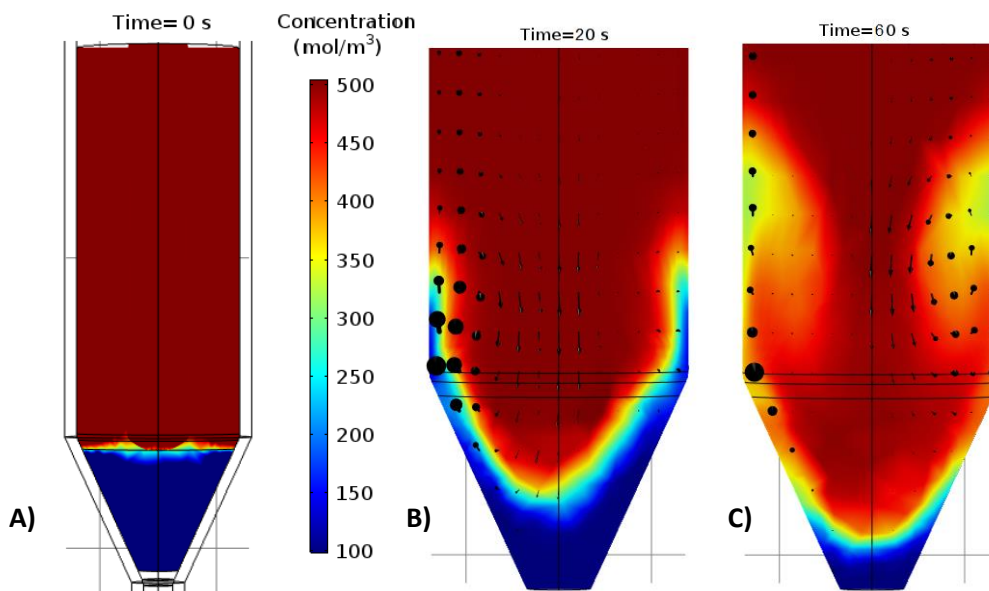


Figure 65: Evolution simulée au cours du temps de la concentration de la solution pour une rotation à vitesse variable (vitesse maximale de 40 rpm, correspondant au profil « τ_{pa1} » sur la Figure 68) et illustration du champ de vitesse (les flèches noires). Le paramètre τ associé vaut 86s. A) Système initial avec inhomogénéité fictive de concentration, B) Concentration après 20s, C) Concentration après 60s

Le profil alterné présente cinq paramètres différents (correspondants aux paramètres accessibles expérimentalement) que nous devons optimiser afin d’avoir le profil de rotation permettant de mélanger le liquide le plus efficacement (montré dans la Figure 66).

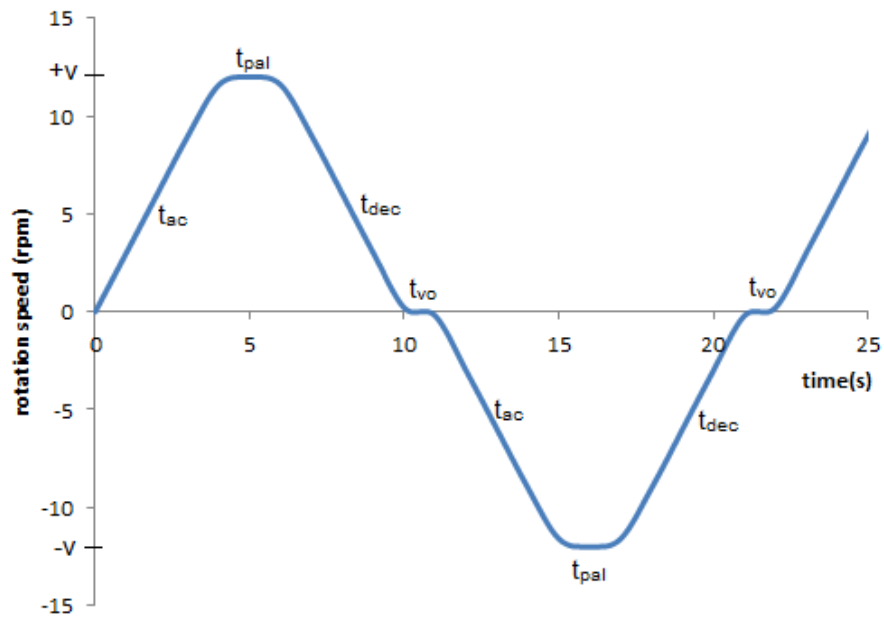


Figure 66: Rappel de l'aspect du profil de rotation réalisable à l'aide du module ACRT et des différents paramètres pour décrire ce profil

Nous avons d’abord étudié l’influence de chaque paramètre du profil de rotation, indépendamment les uns des autres, sur la vitesse d’homogénéisation. La viscosité a été fixée à 0,73 mPa.s pour cette sous-partie (nous rappelons que cette valeur correspond à la viscosité dynamique du germanium à son point de fusion).

1.3.2.2. Influence de la vitesse maximale de rotation

L’influence de cette vitesse a été étudiée sur une large plage de 10 à 40 rpm pour un profil de rotation constant. Les résultats sont reportés en Figure 67 et Tableau 10.

Tableau 10: Influence de la vitesse maximale sur le critère de discrimination τ

Vitesse maximale (rpm)	10	20	40
Valeur du critère τ (s)	>200s	>200s	155

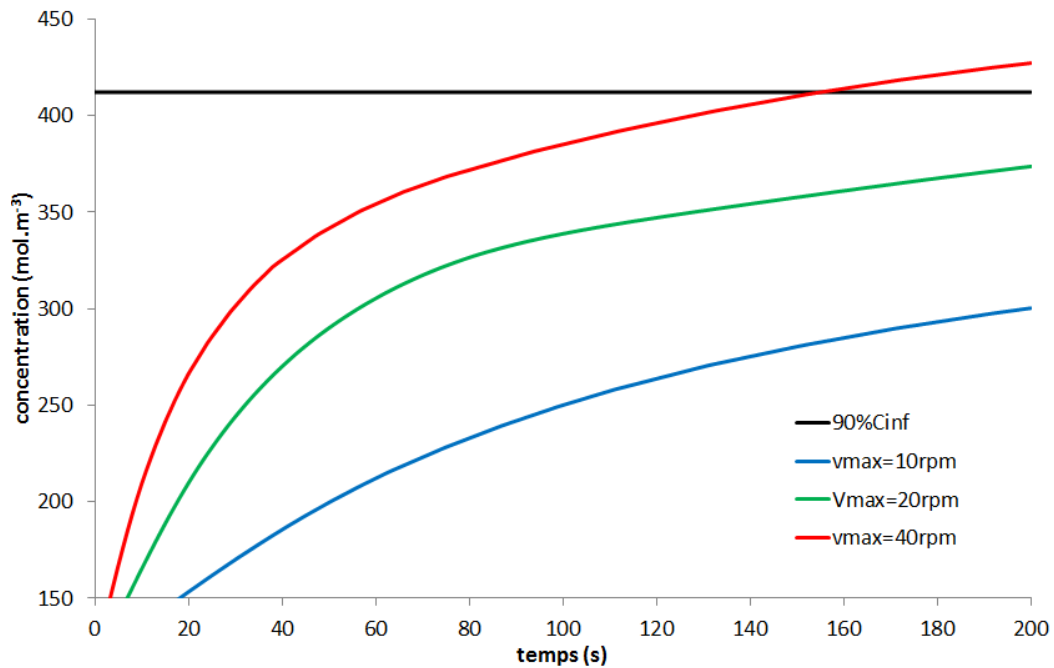


Figure 67: Evolution temporelle de la concentration de la partie diluée en fonction de la vitesse maximale du profil de rotation (vitesse constante)

Il apparaît que pour ce modèle, l’homogénéisation est plus efficace pour une vitesse maximale de rotation élevée. En effet, une vitesse plus élevée permet d’accélérer la convection au sein d’un liquide et aussi d’augmenter le nombre de Reynolds (se rapprochant ainsi du régime turbulent, plus efficace pour mélanger, qu’un régime laminaire). **Pour la suite des calculs, nous utiliserons une vitesse maximale de 40 rpm.** Nous avons préféré ne pas utiliser une vitesse de rotation trop rapide, qui pourrait déstabiliser le front de cristallisation [165] et abaisser la qualité de la croissance (le modèle décrit dans cette sous-partie ne prend pas en compte ce phénomène).

1.3.2.3. Influence du temps de palier (t_{pal} Figure 66)

Dans un second temps, nous avons testé l’influence du temps de palier. Des valeurs de 1 à 40 s avec les autres paramètres constants et égaux à : $t_{v0}=1$ s ; $t_{ac}=t_{dec}=5$ s. Des résultats concernant l’influence de ce paramètre sont présentés dans la Figure 68 et le Tableau 11 associé.

Tableau 11: Influence du temps de palier sur le critère de discrimination τ

Temps de palier (s)	1	10	20	40
Valeur du critère τ (s)	85	116	106	120

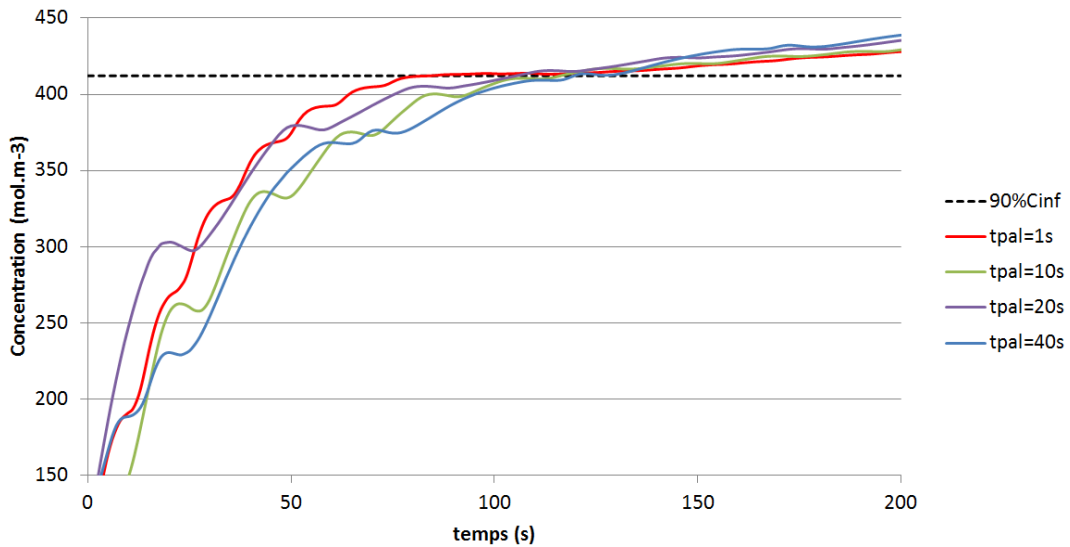


Figure 68: Evolution temporelle de la concentration de la partie diluée en fonction du temps de palier à vitesse maximale du profil de rotation ($v_{\max}=40$ rpm, $t_{ac}=t_{dec}=5s$, $t_{vo}=1s$)

On constate ainsi que plus le temps de palier est faible, meilleure est l'homogénéisation du mélange. En effet, réduire les temps de palier permet de diminuer le temps de formation entre chaque cellule convective formée au sein du liquide. La Figure 69 (représentant l'évolution pour un temps de palier de 40s et où le temps de demi-cycle est de 51s) montre en effet que la solution est mélangée plus efficacement lors de l'apparition des cellules de convection, ce qui correspond aux changements de sens de rotation de l'ampoule. Cette observation a aussi été effectuée par l'équipe de Y. Liu dans leur étude sur le four Bridgman [165]. **Ainsi, un temps de palier faible ainsi qu'un temps de cycle faible permet d'obtenir une meilleure homogénéisation.**

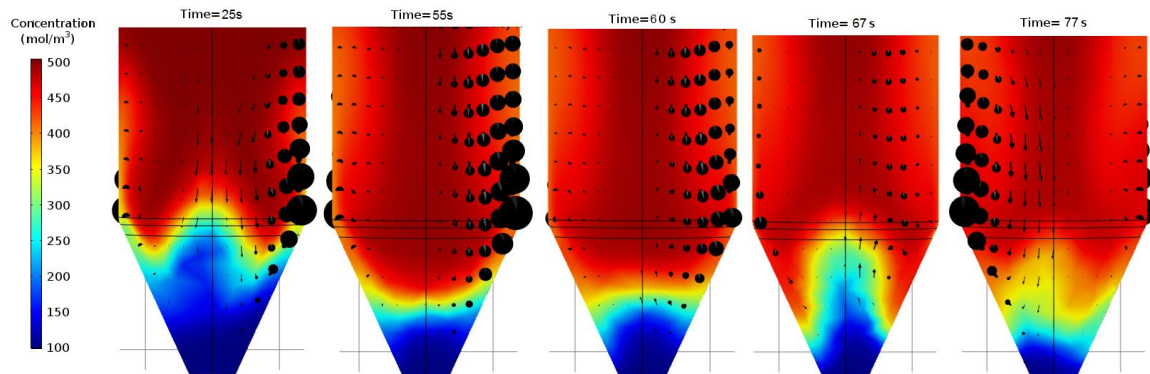


Figure 69: Evolution temporelle (à 25, 55, 60, 67 et 77s) de la concentration pour un temps de palier de 40s présenté Figure 68 (le temps de demi-cycle est de 51s et débute à 11s pour cette représentation) montrant l'impact de la création des cellules convectives (avant 25s et entre 67 et 77s). Les flèches représentent le champ de vitesses au sein du liquide.

1.3.2.4. Influence du temps à vitesse nulle (t_{v0} Figure 66)

Nous avons ensuite étudié l'influence du temps passé à une vitesse nulle : t_{v0} . Des valeurs de 1 à 10 s avec les autres paramètres constants et égaux à : $t_{pal}=2$ s ; $t_{ac}=t_{dec}=5$ s. Les résultats présentés dans la Figure 70 et le Tableau 12 montrent que si le temps à vitesse nulle augmente, le critère τ augmente aussi. Les paliers observés sur la Figure 70 correspondent aux temps passés à vitesse faible.

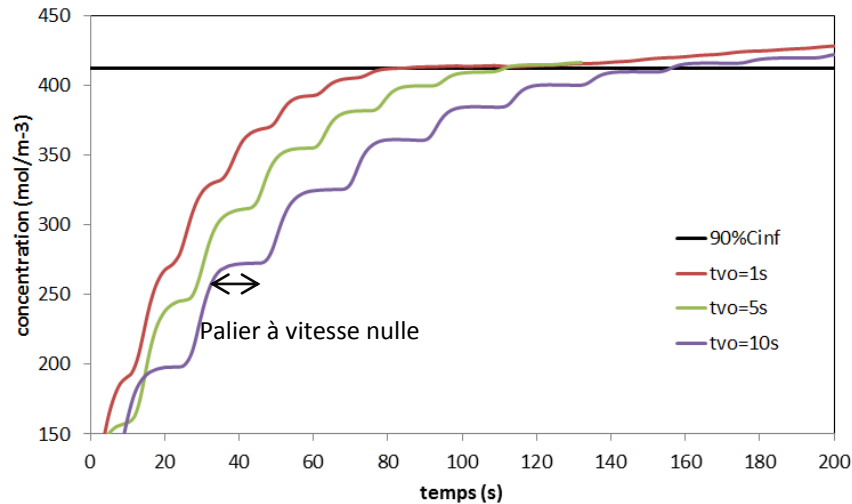


Figure 70: Evolution temporelle de la concentration de la partie diluée en fonction du temps de palier à vitesse nulle ($v_{max}=40$ rpm, $t_{pal}=2$ s, $t_{ac}=t_{dec}=5$ s)

Tableau 12: Influence du temps à vitesse nulle sur le critère de discrimination τ

Valeur de t_{v0} (s)	1	5	10
Valeur du critère τ (s)	85	112	157

On retombe ainsi sur la même observation qu'à la sous-partie précédente 1.3.2.3 où l'accélération du fluide sous l'effet du changement de direction (générant ainsi les cellules convectives) est le principal moteur convectif de l'homogénéisation. Cet effet est encore plus renforcé avec la variable à vitesse nulle car, dans cette partie du profil, la vitesse au sein du fluide ne permet plus d'assurer une convection suffisante. **Ainsi, pour améliorer l'homogénéisation du mélange, le temps passé à une vitesse nulle doit être faible.**

1.3.3. Conclusion de l'étude de chaque paramètre

Ainsi, dans cette sous-partie, nous avons montré que la rotation alternée est plus efficace que la rotation constante (à une viscosité dynamique de 0,73 mPa.s) pour homogénéiser le mélange. L'étude des paramètres nous a montré que pour améliorer l'homogénéisation avec un profil alterné nous devons :

- Avoir une vitesse maximale élevée ;
- Avoir un temps de palier faible ;
- Avoir un temps de cycle faible (attention, s'il est trop faible, le système ne sera pas capable de générer des cellules convectives nécessaires à l'homogénéisation) ;
- Avoir un temps à vitesse nulle faible.

1.4. Etude de la sensibilité du modèle du four Bridgman pour une gamme de viscosité ciblée (de 0,73 à 7 mPa.s)

Dans la sous-partie précédente, nous avons étudié l'influence de chaque paramètre sur la vitesse d'homogénéisation en utilisant une viscosité dynamique de 0,73 mPa.s. Malheureusement, comme nous ne connaissons pas les valeurs exactes de viscosité des composés étudiés (ZGP et ZGSe), nous ne pouvons réaliser l'optimisation qu'à partir d'une seule valeur de viscosité qui appartient à une gamme large allant de 0,73 à 7 mPa.s (cette gamme est décrite plus tôt dans la sous-partie 1.2.4). Donc l'optimisation d'un profil doit permettre de réaliser une bonne homogénéisation sur cette large gamme des valeurs de viscosité pour être sûr d'englober la valeur réelle de notre liquide. Les conclusions issues de la sous-partie 1.3.3 sont conservées pour accélérer cette longue étape d'étude sur plusieurs valeurs de viscosité.

Comme nous l'avons expliqué dans la sous-partie 1.3, nous n'avons pas utilisé d'algorithme génétique pour déterminer un profil de rotation efficace. Cependant, nous avons utilisé un raisonnement proche pour déterminer un profil efficace: comparer des jeux de paramètres différents. Ainsi, afin de déterminer un profil efficace, nous avons dû expérimenter différents jeux de paramètres en utilisant le modèle décrit dans la sous-partie 1.2 et en faisant varier 4 des paramètres (la vitesse maximale ayant été fixée à 40 rpm), en gardant à l'esprit les conclusions des influences des paramètres présentées dans la sous-partie 1.3.3. Puis nous avons comparé chaque critère τ associé aux différents profils testés afin de discriminer les profils les plus performants (avec donc un critère τ faible).

Cette campagne d'essais de sensibilité, nous a permis d'aboutir à un profil de rotation variable efficace à faible viscosité et étant l'un des meilleurs pour une viscosité élevée (nous avons utilisé une vitesse de rotation maximale de 40 rpm). Les paramètres de ce profil que nous désignerons par « **profil I** » sont résumés dans le Tableau 13, tandis que son allure est montrée dans la Figure 71.

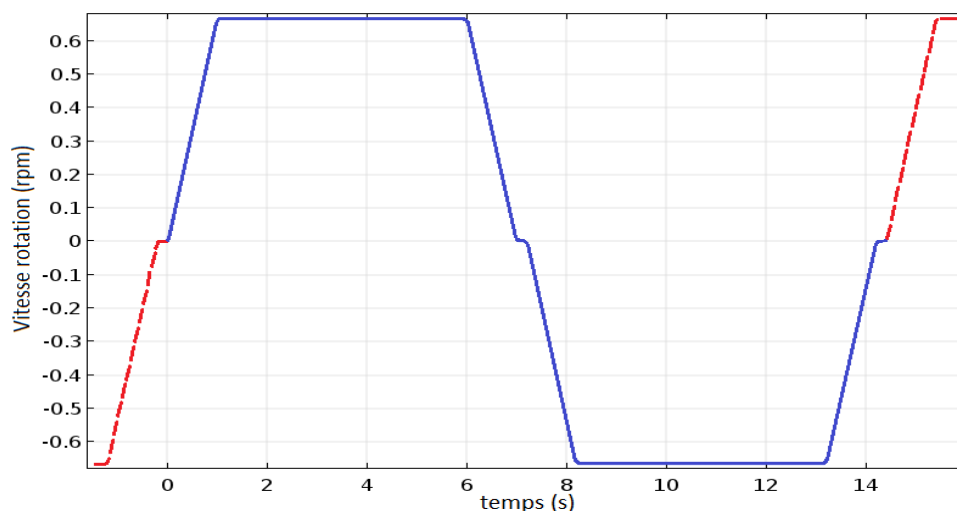


Figure 71: Représentation du profil de rotation retenu, désigné « profil I » (paramètres donnés dans le Tableau 13). Efficace sur la gamme de viscosité ciblée (de 0,73 à 7 mPa.s). Les parties en rouge correspondent à l'extrapolation du logiciel pour établir le profil de rotation à partir du motif initial (en bleu).

Tableau 13: Valeurs des paramètres du profil de rotation retenu (profil I) à l'aide de ce modèle pour la gamme de viscosité de 0,73 à 7 mPa.s

Paramètres	V (tour/min)	t_{vo} (s)	t_{pal} (s)	t_{ac} (s)	t_{dec} (s)
Valeurs du nouveau profil retenu	40	0,2	5	1	1

Cependant, lors de cette étude de sensibilité nous avons constaté que les profils variables que nous avons testés étaient moins efficaces pour l'homogénéisation du mélange que la rotation constante pour les fortes valeurs de viscosité, et cela même pour le **profil I** retenu, visible dans la Figure 72. Cette observation confirme **l'intérêt de connaître la valeur de la viscosité du mélange fondu pour réaliser la simulation du procédé** afin de déterminer un profil de rotation alternée efficace, et éviter au système de passer en régime laminaire. Ainsi, la formation des cellules convectives illustrée dans la Figure 69 qui est la conséquence de turbulences au sein de liquide est moins prononcée en passant en régime laminaire comme l'illustrent les Figure 73 et Figure 74. Elles présentent l'évolution de la concentration pour des viscosités de 0,73 et 7 mPa.s.

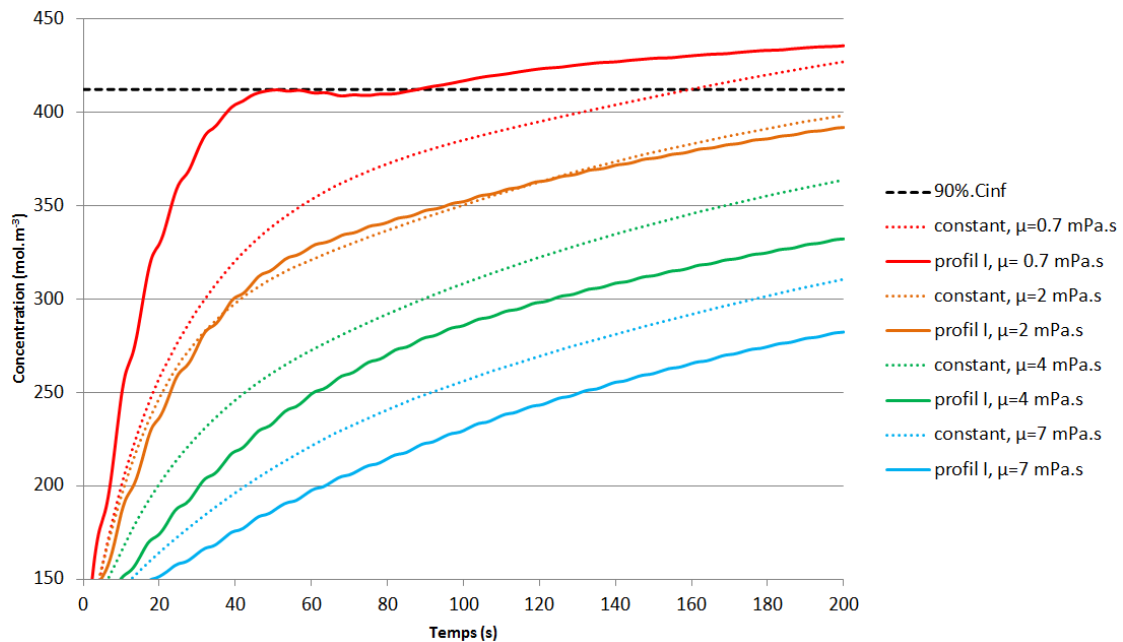


Figure 72: Evolution temporelle de la concentration dans la partie diluée à différentes viscosités (indiquées pour chaque courbe), pour le profil à vitesse constante (« constant » avec une vitesse de 40 tour/min) et pour le profil alterné issu du calcul (« Profil I », paramètres montrés dans le Tableau 13 et la Figure 71).

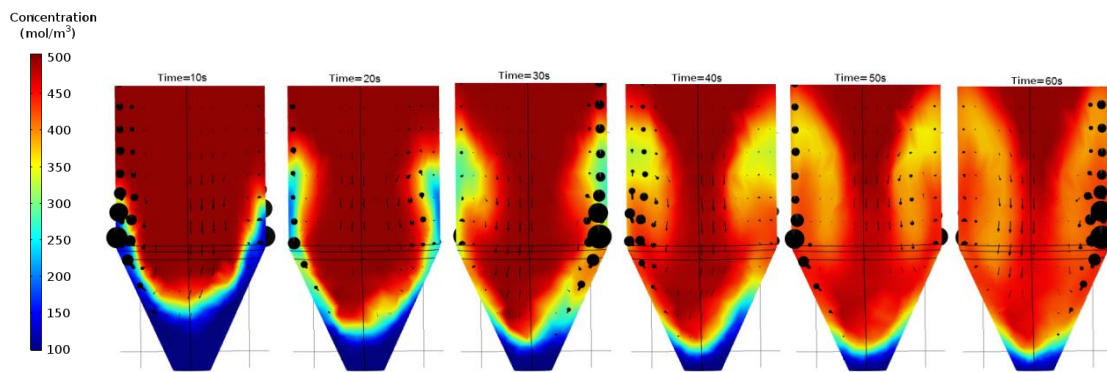


Figure 73: Evolution au cours du temps du mélange soumis au profil de rotation alternée retenu (profil I) et présenté en Figure 71 avec une viscosité de 0,73 mPa.s (à 10, 20, 30, 40, 50 et 60 s)

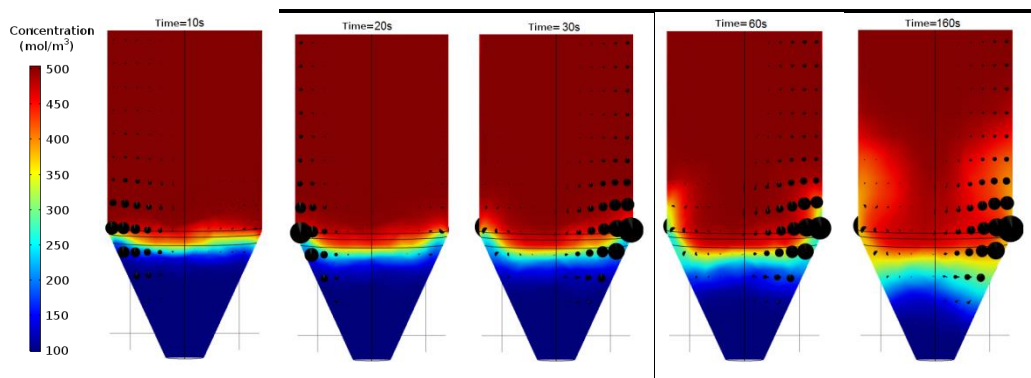


Figure 74: Evolution au cours du temps du mélange soumis au profil de rotation alternée retenu (profil I) et présenté Figure 71 avec une viscosité de 7 mPa.s (à 10, 20, 30, 60 et 160 s)

Afin d'augmenter le nombre de Reynolds et ainsi de conserver un régime turbulent sur une plus grande gamme de viscosité, il est possible d'utiliser une ampoule de plus grand diamètre (mais expérimentalement sa taille est limitée) ou d'utiliser des vitesses maximales de rotation plus élevées. Cependant une vitesse de rotation trop élevée peut empêcher la croissance d'un monocristal en modifiant fortement le front de cristallisation et provoquer l'apparition de défauts (inclusions, fissures, joints de grains...) en perturbant l'interface de cristallisation [165].

1.5. Comparaison des cristaux étudiés (ZGSe et ZGP) d'après le modèle établi et le profil de rotation déterminé (profil I)

Précédemment, nous avons déterminé un profil de rotation efficace grâce à la simulation. Cependant, ce profil a été déterminé en se basant sur des propriétés d'un cristal (ZnGeP_2 ou ZGP), dont les différences de propriétés (température de fusion, densité, conductivité thermique, capacité calorifique et coefficient d'expansion) sont explicitées dans le Tableau 14. Dans cette sous-partie, nous présenterons les résultats de ce profil de rotation concernant l'homogénéisation d'une solution de ZGSe. Le profil de température utilisé pour le cristal de ZGSe (possédant une température de fusion 105°C au-dessus de ZGP) est montré dans la Figure 75 : il correspond au profil de température présenté dans la sous-partie 1.2.3 pour le ZGP où la température a été élevée de cet écart de 105°C (afin que le point de plus fort gradient se situe à la température du liquidus).

Tableau 14: Tableau des différents paramètres affectant la simulation pour deux composés (ZGP et ZGSe) présentés dans cette étude

Cristal	Température fusion (°C)	densité	Conductivité thermique ($W.m^{-1}.K^{-1}$)	Capacité calorifique ($J.kg^{-1}.K^{-1}$)	Coefficient d'expansion ($10^{-6}.K^{-1}$)
ZGP	1027	4.162 [170]	Cristal : 18 [182] Liquide : 41.4 [182]	Cristal : 392 [182] Liquide : 682 [182]	16 [170]
ZGSe	1132 [154]	5.3*	2.9*	166.6*	8*

* Propriétés mesurées durant ces travaux

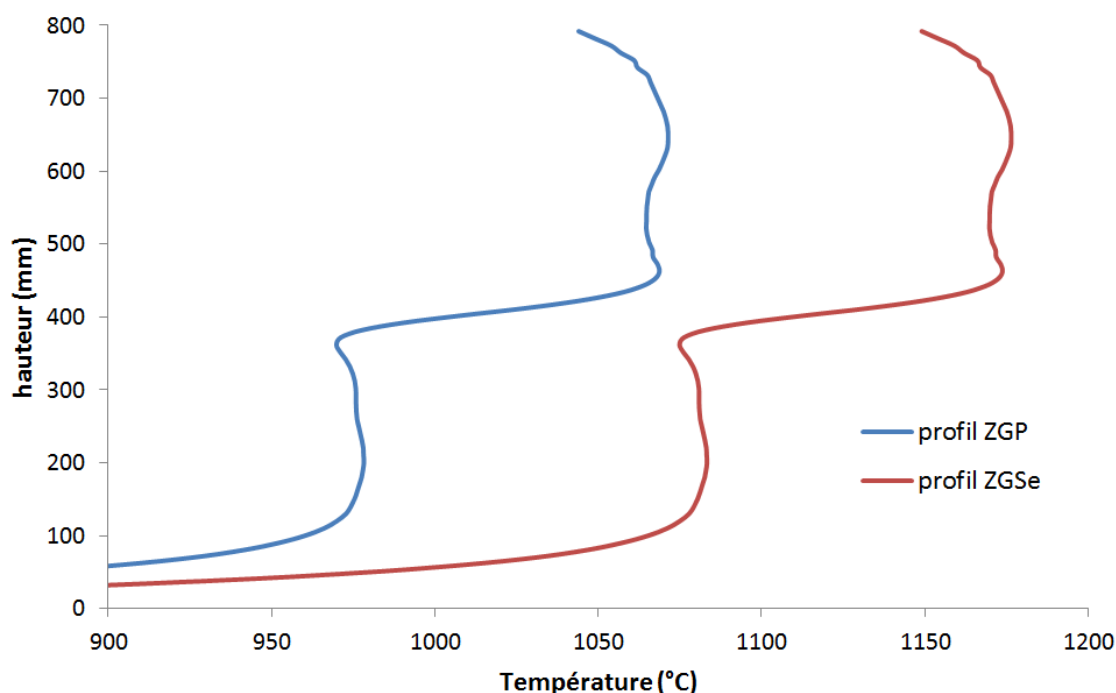


Figure 75: Représentation des profils de température utilisés pour le ZGP (fusion à 1027°C) et le ZGSe (fusion à 1132°C)

Les calculs ont été effectués sur la gamme de viscosités ciblée dans la sous-partie 1.2.4 de 0,73 à 7 mPa.s, pour étudier la sensibilité du profil de rotation retenu (profil I) sur des composés possédant des propriétés différentes. Les évolutions au cours du temps de la concentration de la partie diluée pour les deux cristaux ZGP et ZGSe sont montrées respectivement dans les Figure 72 et Figure 76. Les valeurs du critère τ des profils de rotation pour chaque composé sont montrées dans le Tableau 15 pour les différentes valeurs de viscosité testées. Tout d'abord, il est à noter qu'à partir d'une certaine viscosité le profil de rotation alternée que nous avons proposé devient moins efficace que le profil à rotation constante. Ce phénomène a été décrit dans la sous-partie 1.4 comme correspondant au passage d'un flux turbulent à un flux laminaire, qui empêche la formation des cellules convectives le long de la paroi. On constate de plus que le profil de rotation retenu est plus efficace pour homogénéiser la solution de ZGSe que la solution de ZGP. Le passage au régime laminaire, où la rotation constante est plus efficace, se fait à des valeurs de viscosité plus fortes avec le ZGSe (au-delà de 2 mPa.s) qu'avec le ZGP (sous 2 mPa.s). Ainsi d'après notre modèle, les profils de rotation alternée testés sont efficaces sur une plus grande gamme de viscosité avec le ZGSe. Nous constatons de nouveau que **la viscosité est un point crucial pour calculer l'homogénéisation** du mélange et pour pouvoir déterminer un profil optimisé.

Tableau 15: Tableau montrant les valeurs de τ pour les deux cristaux (ZGP et ZGSe) en fonction des deux profils de rotation et de la viscosité. Les évolutions de la concentration sont visualisées en Figure 72 pour le ZGP et en Figure 76 pour le ZGSe

Cristal	ZGP			
Viscosité (mPa.s)	0,73	2	4	7
Profil constant	$\tau = 159s$	$\tau > 200s$	$\tau > 200s$	$\tau > 200s$
Profil I	$\tau = 88s$	$\tau > 200s$	$\tau > 200s$	$\tau > 200s$

Cristal	ZGSe			
Viscosité (mPa.s)	0,73	2	4	7
Profil constant	$\tau = 152s$	$\tau = 194s$	$\tau > 200s$	$\tau > 200s$
Profil I	$\tau = 29s$	$\tau = 180s$	$\tau > 200s$	$\tau > 200s$

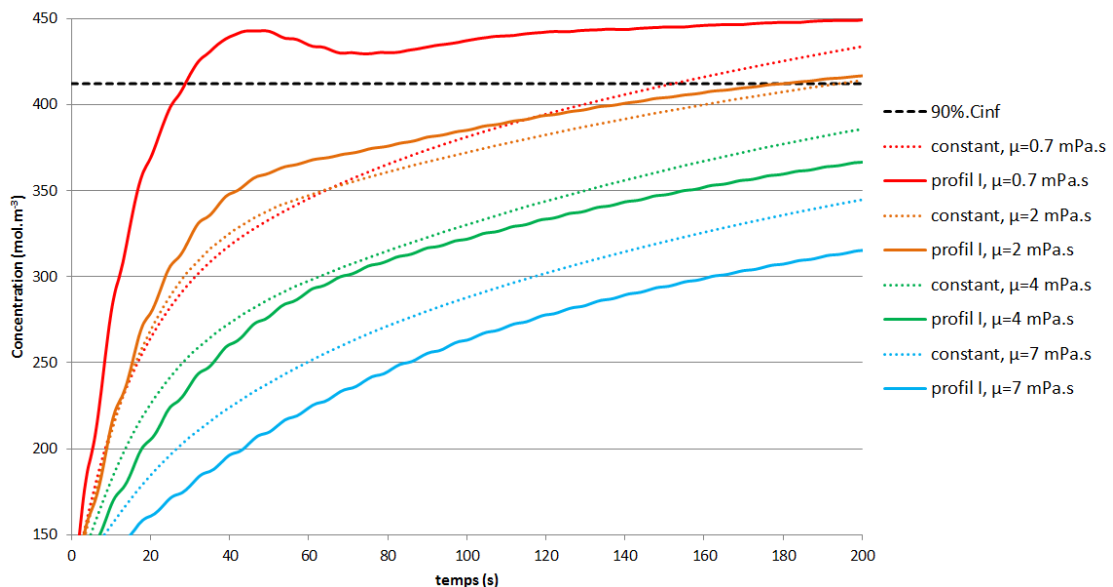


Figure 76: Evolution temporelle de la concentration pour le mélange de ZGSe dans la partie à différentes viscosités, pour le profil à vitesse constante (« constant » avec une vitesse de 40 tour/min) et pour le profil alterné issu du calcul (« Profil I »)

1.6. Conclusions sur l'optimisation du profil de rotation sans transition de phase

Ainsi, dans cette sous-partie, nous avons réalisé l'optimisation des paramètres de rotation afin d'améliorer l'homogénéisation d'une solution fondue au sein d'un four Bridgman. Nous avons dû établir un modèle simple (pas de prise en compte de la transition liquide → solide) du système thermique afin de réaliser cette optimisation par le calcul et non par l'expérimentation qui est trop longue et contraignante pour réaliser une telle campagne d'optimisation. Le modèle présenté dans cette sous-partie est basé sur l'étude temporelle de l'homogénéisation d'une inhomogénéité de concentration fictive initiale au sein d'une solution (correspondant au mélange fondu).

Dans cette étude, après avoir présenté le modèle réalisé, nous avons étudié l'influence des paramètres de rotation sur la vitesse d'homogénéisation du mélange. Nous avons constaté l'impact positif des cellules de convection dans le liquide causées par la géométrie conique et la rotation alternée.

Cependant, il existe dans notre modèle un paramètre matériau dont nous ne connaissons qu'une gamme de valeurs : la viscosité du fluide devant être comprise entre 0,7 et 7 mPa.s. Or, ce paramètre est de grande importance pour notre modèle car nous avons constaté qu'à partir d'une certaine valeur de viscosité, le liquide se soumet à un régime laminaire où la rotation alternée (avec les limites des paramètres que nous avons choisies) est moins efficace pour l'homogénéisation. Une comparaison avec les valeurs des propriétés des composés ZGP et de ZGSe a ensuite été effectuée pour aboutir aux mêmes observations sur l'importance de connaître la valeur de la viscosité. Le ZGSe semble tout de même plus tolérant pour la valeur de la viscosité.

Par contre, nous avons étudié dans ce modèle l'homogénéisation du mélange liquide sans prendre en compte la transition de phase liquide/solide qui est un phénomène important dans le procédé de croissance cristalline. Nous avons basé l'étude sur l'inhomogénéité de concentration dans la partie conique qui correspond à la zone où les cristaux de ZGSe se forment (description et photographies dans la Partie C de ce mémoire de thèse). Or, sous l'effet de la transition de phase durant le procédé, la hauteur et la forme de l'interface solide-liquide varie au cours du temps, pouvant adopter des formes variées (convexe, concave, plane [165]), modifiant ainsi l'évolution du champ de vitesse au sein du liquide, qui influe en retour sur l'homogénéisation. Le profil de rotation alternée, en créant les cellules de convection peut jouer sur la forme de l'interface solide-liquide. Si celle-ci s'éloigne trop de la forme plane elle peut provoquer des défauts de cristallisation. Par ailleurs, une meilleure homogénéisation du liquide signifie également un aplatissement du gradient thermique. Ceci peut nuire à la croissance en modifiant les conditions thermodynamiques à l'interface. Dans le prochain chapitre, une amélioration du modèle, pour prendre en compte cette interface, est proposée.

2. Chapitre 2 : Amélioration du modèle du four Bridgman par la prise en compte de la transition de phase (liquide-solide)

Pour ce faire, nous devons non seulement ajouter les équations décrivant la transition de phase, mais aussi modifier le maillage du modèle de simulation qui doit s'adapter aux changements occasionnés à l'interface solide-liquide (le maillage doit pouvoir se déformer pour suivre l'interface). Le logiciel Comsol possède un module capable de modifier le maillage : en utilisant le maillage à « géométrie déformée ». Pour pouvoir utiliser ce module, la géométrie du système doit rester fixe pour que seul le maillage soit modifié (le cas de figure où la géométrie se déplace et où le maillage reste fixe dans cette géométrie correspond à un autre module de Comsol). Ainsi, pour utiliser ce module en prenant en compte la translation de l'ampoule dans le gradient de température, nous devons garder le déplacement de l'ampoule nul et faire translater le gradient de température.

Dans ce chapitre, nous présenterons les calculs qui ont été réalisés pour utiliser ce module afin de prendre en compte la transition de phase. Dans un premier temps, nous décrirons le modèle simple qui a été utilisé pour comprendre ce maillage mobile et le mettre en pratique. Ensuite, nous décrirons succinctement les résultats obtenus.

2.1. Description du problème sur un modèle 3D simple : la double-boîte

Afin de prendre en main le nouveau module de maillage mobile, nous avons réalisé un nouveau modèle, bien plus simple que le four Bridgman simulé précédemment (sous-partie 1.2). Tout d'abord, le système nécessite l'utilisation d'une boîte (qui correspond à l'ampoule, si on se réfère à notre modèle du four Bridgman) autour de l'ensemble cristal/liquide (où se situe la transition de phase) afin de permettre de réaliser un maillage mobile (description plus détaillée de ce maillage plus loin dans cette sous-partie). Cette disposition est illustrée en Figure 77. Ensuite, le système utilise une boîte externe (représentation des deux boîtes en Figure 78), qui représente la paroi du four chauffant tout l'ensemble (pour se rapprocher ainsi de la géométrie utilisée pour le four Bridgman et donc du comportement de ce dernier thermiquement). Cette boîte externe est reliée à la boîte interne par deux parties cylindriques, comme montré Figure 78. Les dimensions utilisées pour ce modèle sont résumées dans le Tableau 16.

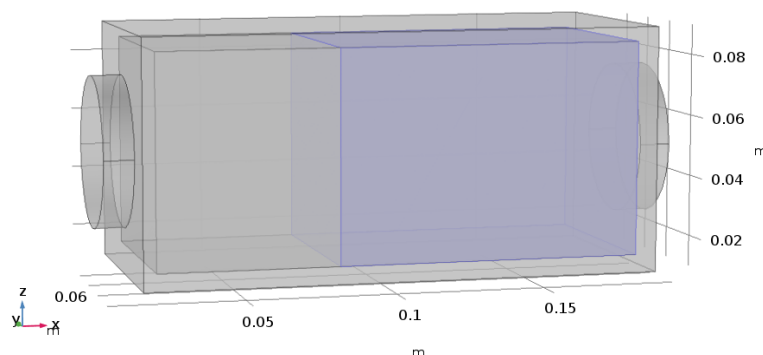


Figure 77: Géométrie de la boîte interne du nouveau modèle et des joints (cylindres) entre les boîtes. La zone en bleue correspond au liquide au sein de cette boîte (la zone correspondant au cristal est aussi dans la boîte interne, en gris).

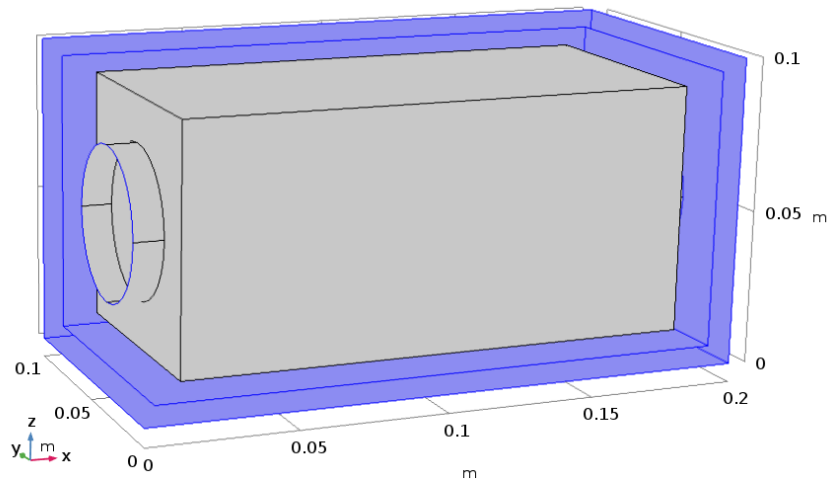


Figure 78: Représentation du système à double boîte, où la boîte externe est en bleu

Nous avons considéré pour notre test le système entier comme étant constitué d'étain, qui est un matériau dont les valeurs des propriétés nécessaires pour cette simulation sont connues (les données matériaux utilisées sont décrites dans le Tableau 17). C'est-à-dire que les boîtes, le liquide et le solide ont les propriétés matériaux de l'étain (mis à part que les boîtes ont été considérées solides à toute température), pour simplifier ce modèle.

Tableau 16: Tableau résumant les dimensions utilisées pour le système de double-boîte

Valeurs (mm)	Description
200	Longueur de la boîte externe, nommé « L » (axe x)
100	Largeur et profondeur de la boîte externe (axe y et z)
5	Epaisseur de la boîte externe
50	Diamètre des joints cylindriques
10	Epaisseur des joints cylindriques
170	Longueur de la boîte interne (axe x)
80	Largeur et profondeur de la boîte interne (axe y et z)
5	Epaisseur de la boîte interne

Tableau 17: Tableau récapitulatif des données matériaux utilisées pour le système de double-boîtes [183]

Température fusion (K)	Conductivité thermique ($W.m^{-1}.K^{-1}$)	Capacité calorifique ($J.kg^{-1}.K^{-1}$)	Coefficient d'expansion (K^{-1})	Viscosité dynamique (mPa.s)	Masse volumique ($kg.m^{-3}$)	Enthalpie de fusion massique ($kJ.kg^{-1}$)
505	60	200	$2,67 \cdot 10^{-4}$	6	7500	60

Afin d'avoir un gradient de température au sein du système, permettant aux phases solide et liquide (les deux zones au sein de la boîte interne, en Figure 77) d'être en équilibre, nous avons établi la condition aux limites suivant un modèle simple à la surface externe de la boîte extérieure:

$$T_{(x)} = T_c + \frac{x}{L} (T_h - T_c) \quad (2.1)$$

Avec $T_c = 503 \text{ K}$ et $T_h = 508 \text{ K}$ les températures des faces latérales de la boîte externe (illustrées en Figure 79). Cette condition est également propagée dans l'ensemble du volume comme condition initiale. En condition initiale également, l'interface entre le cristal solide et le liquide (les deux zones au sein de la boîte interne, cf Figure 77) a été placée à la position où la température correspond à la température de fusion de l'étain (c'est-à-dire à $X_f = 80 \text{ mm}$, avec $T_{(x_f)} = T_{\text{fusion}} = 505 \text{ K}$).

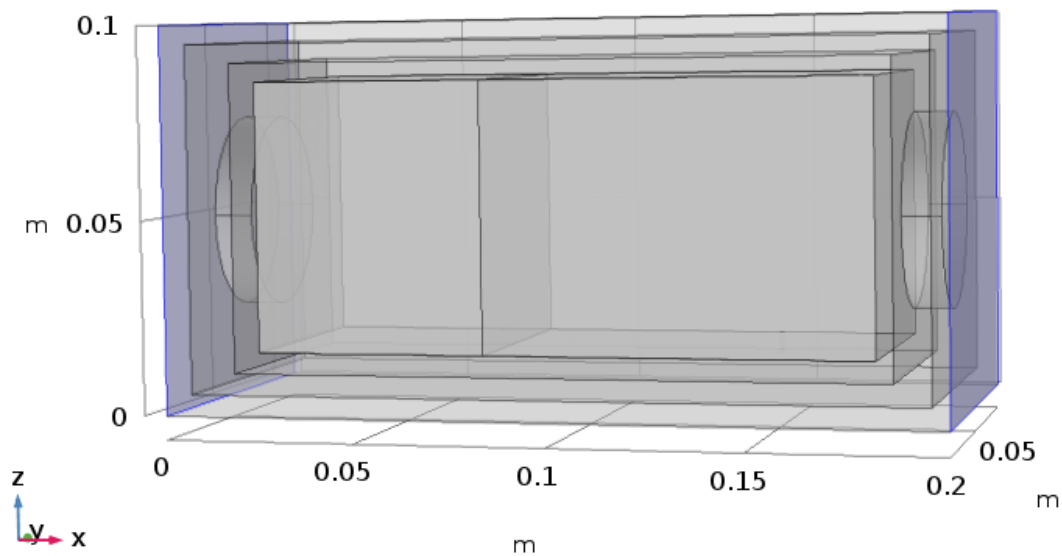


Figure 79: Représentation du système de double boîte avec les faces latérales de température en bleu (T_c à gauche, T_h à droite)

Pour ce modèle, les propriétés (sauf la masse volumique) ont été considérées constantes avec la température du fait du faible écart de température au sein de ce modèle (moins de 5 K d'écart). Le fluide n'est soumis qu'à son poids (la gravité est dans le sens $-z$) et ne glisse pas librement sur la paroi de la boîte inerte. Ainsi, il n'est soumis qu'à la convection naturelle provoquée par la différence de température et son poids.

Afin de prendre en compte la transition de phases se déroulant sur la frontière liquide/solide (présentée Figure 80), nous devons indiquer au logiciel l'échange de flux de chaleur entre les deux phases ainsi que lui signifier que cette frontière présente une température fixe (la température de fusion du composé, soit 505 K). Cela permet ainsi au système de modifier la frontière en fonction de ce flux de chaleur [184] (le flux de chaleur provenant du liquide est impacté par la convection en son sein) afin d'atteindre l'équilibre. Ce déplacement est dicté par l'équation :

$$\rho_0 \Delta H \times \vec{v} \cdot \vec{n} = (\vec{\phi}_l - \vec{\phi}_s) \cdot \vec{n} \quad (2.2)$$

Avec ρ_0 la masse volumique des deux phases (considérée comme identique à la température de fusion), ΔH l'enthalpie de fusion du composé (évalué à 60 kJ.kg^{-1} pour l'étain [183]), \vec{v} le champ de vitesse de la frontière, \vec{n} le vecteur normal à la frontière et $\vec{\phi}_l$ et $\vec{\phi}_s$ sont les flux de chaleur émis respectivement par le liquide et par le solide (exprimé en W.m^{-2}).

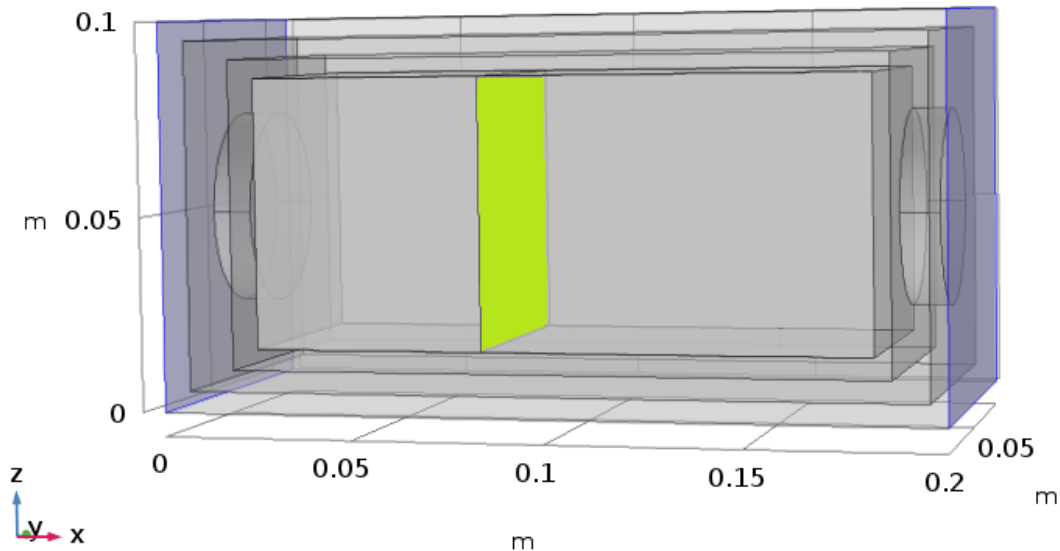


Figure 80: Illustration de la frontière (mise en surbrillance en vert) où s'applique en permanence la condition de température correspondant à la transition de phase dans le système à double boîte.

Il est possible de procéder directement au calcul à partir des données calculées autour de la frontière (en utilisant le point de maillage le plus proche de la frontière, illustré Figure 81) pour déterminer le gradient de flux de chaleur entre $\vec{\phi}_l$ et $\vec{\phi}_s$. Cependant, la valeur de cette différence est dépendante de la qualité du maillage car elle n'évalue pas les flux de chaleurs directement sur la frontière. Le comportement de la frontière peut alors être altéré par cette imprécision de calcul. Cependant, il est possible d'utiliser un multiplicateur de Lagrange qui utilise les flux de chaleurs sur les points de maillage proche de la frontière pour établir une fonction de ce flux et évaluer ainsi la valeur du flux de température sur la frontière. Cela permet ainsi au calcul de ne plus dépendre de la qualité du maillage et limite les imprécisions pour le bilan d'énergie (équation 2.2).

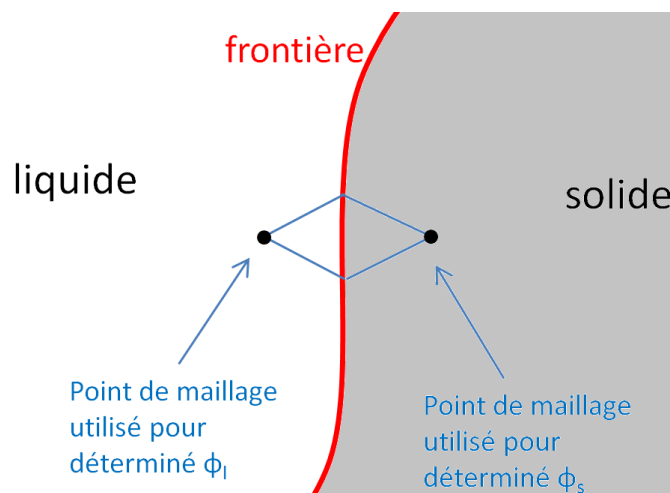


Figure 81: Représentation de l'interface selon le calcul du gradient

Le dernier point pour la réalisation de ce modèle est la réalisation du maillage du système. Un maillage tétraédrique simple a été utilisé. Cependant, il faut séparer le maillage entre le système cristal/liquide et la boîte interne. En effet, si cette séparation n'est pas effectuée, le maillage de la boîte suivra l'évolution du maillage du système cristal/liquide généré par la transition de phase. On aurait ainsi deux cas de figure pour la simulation :

- 1) Le module de Comsol « maillage mobile » n'est utilisé que pour le système cristal/liquide (). Dans ce cas, le maillage dans la paroi de la boîte reste fixe. Cependant, le maillage dans tout le système est lié : le logiciel considère alors que le maillage à la surface interne de la boîte (c'est-à-dire sur la paroi en contact avec le système cristal/liquide) reste fixe, au contraire du reste du volume du système cristal/liquide. Cela ajoute ainsi des conditions aux frontières du système cristal/liquide qui n'existent pas, bloquant ainsi le front de cristallisation qui ne peut se déplacer librement (le diamètre du front de cristallisation en contact avec la paroi de la boîte reste fixe). Ces conditions alourdissent de plus les calculs ;

- 2) Le module « maillage mobile » est utilisé pour la boîte interne. Dans ce cas de figure, tout l'ensemble boîte/cristal/liquide possède un maillage mobile que le logiciel doit calculer. Cette méthode n'ajoute pas une contrainte fautive sur le modèle (comme le fait le cas de figure précédent). Cependant, elle n'est pas optimale car elle force le logiciel à calculer l'évolution du maillage dans des zones où la géométrie n'est pas modifiée, alourdissant ainsi inutilement les calculs.

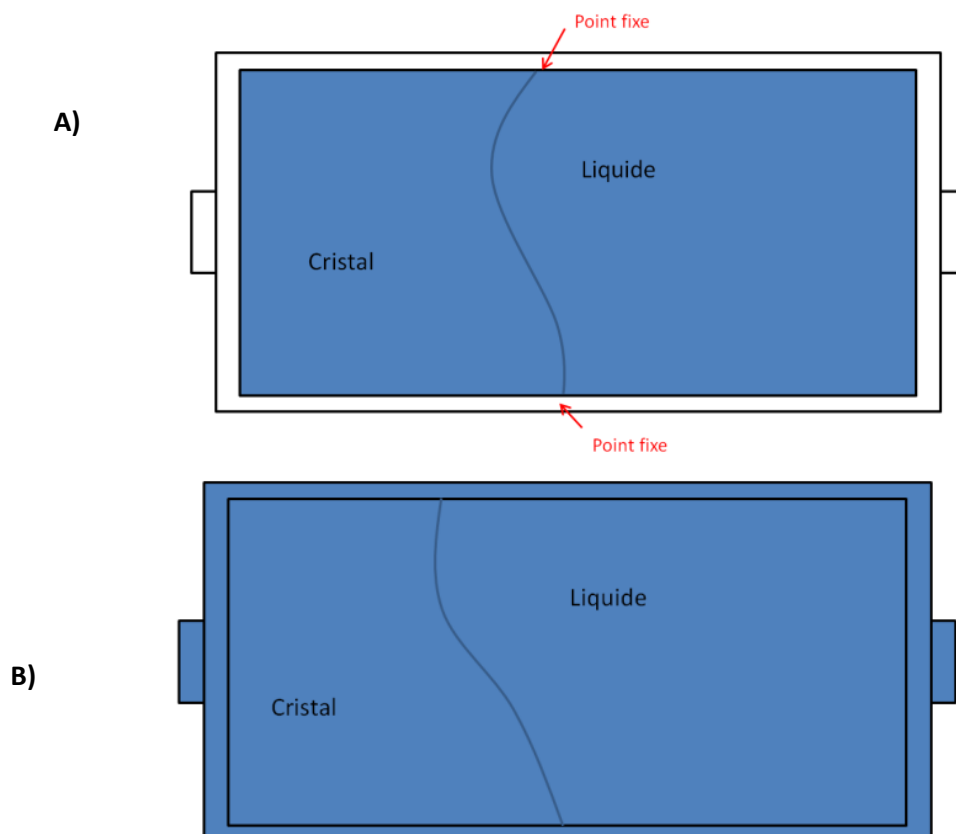


Figure 82: Schéma des deux cas de figures du maillage au sein de la boîte interne: A) seul le système cristal/liquide a un maillage mobile, entraînant des points fixes sur l'interface entre ces deux phases ; B) Toute la boîte interne a un maillage mobile, alourdissant les calculs

Le logiciel Comsol permet de séparer les maillages pour créer deux ensembles indépendants : l'ensemble « boîte vide » et l'ensemble « cristal/liquide ». Ainsi le maillage dans un ensemble à la frontière commune (frontière illustrée dans la Figure 83) n'est plus forcé de coïncider avec le maillage de l'autre ensemble. Ce procédé s'appelle un « **Assemblage de géométrie** ». Cependant, ce procédé rend les deux systèmes totalement indépendants : le logiciel considère alors qu'il y a deux modèles n'ayant aucune interaction physique. Il est ainsi nécessaire d'indiquer au logiciel une condition de continuité thermique sur la frontière entre les ensembles (illustrée dans la Figure 83) afin de relier thermiquement les deux ensembles. L'utilisation de l'assemblage permet ainsi de localiser le maillage mobile uniquement dans la zone où ce type de maillage est nécessaire, tout en conservant un maillage fixe pour le reste de la géométrie (ce qui permet de ne pas perdre de la puissance de calcul inutilement).

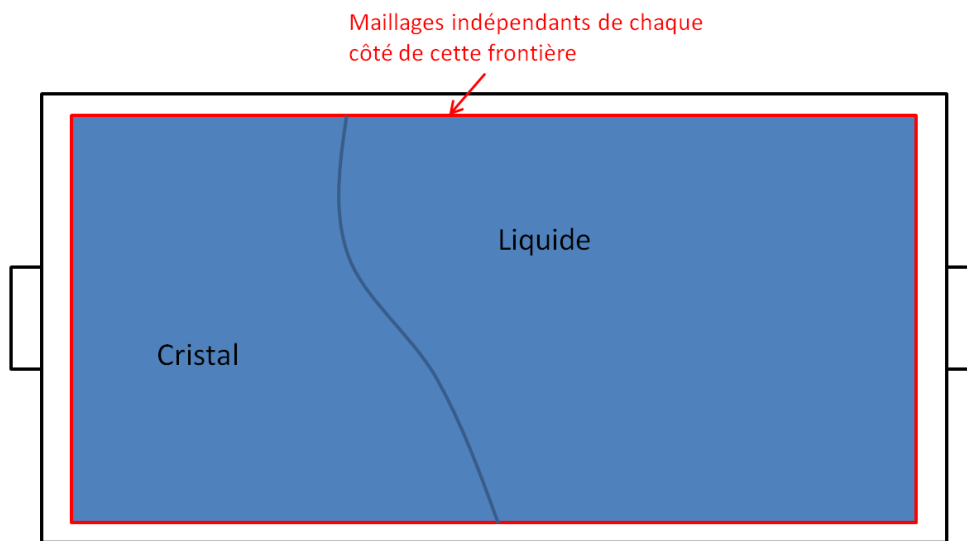


Figure 83: Représentation de la frontière où les maillages sont indépendants. L'ensemble « cristal/liquide » possède le maillage mobile

2.2. Conclusion du modèle à double-boîte pour la mise à niveau du modèle du four Bridgman pour prendre en compte la transition de phase

L'évolution au cours du temps du système est montrée dans la Figure 84 où l'on peut observer le déplacement de la frontière solide/liquide sous l'effet de la convection naturelle au sein du liquide. Ainsi, grâce à l'ajout du module « maillage mobile » au modèle, nous avons pu prendre en compte la transition de phase au sein d'un système liquide/solide en équilibre.

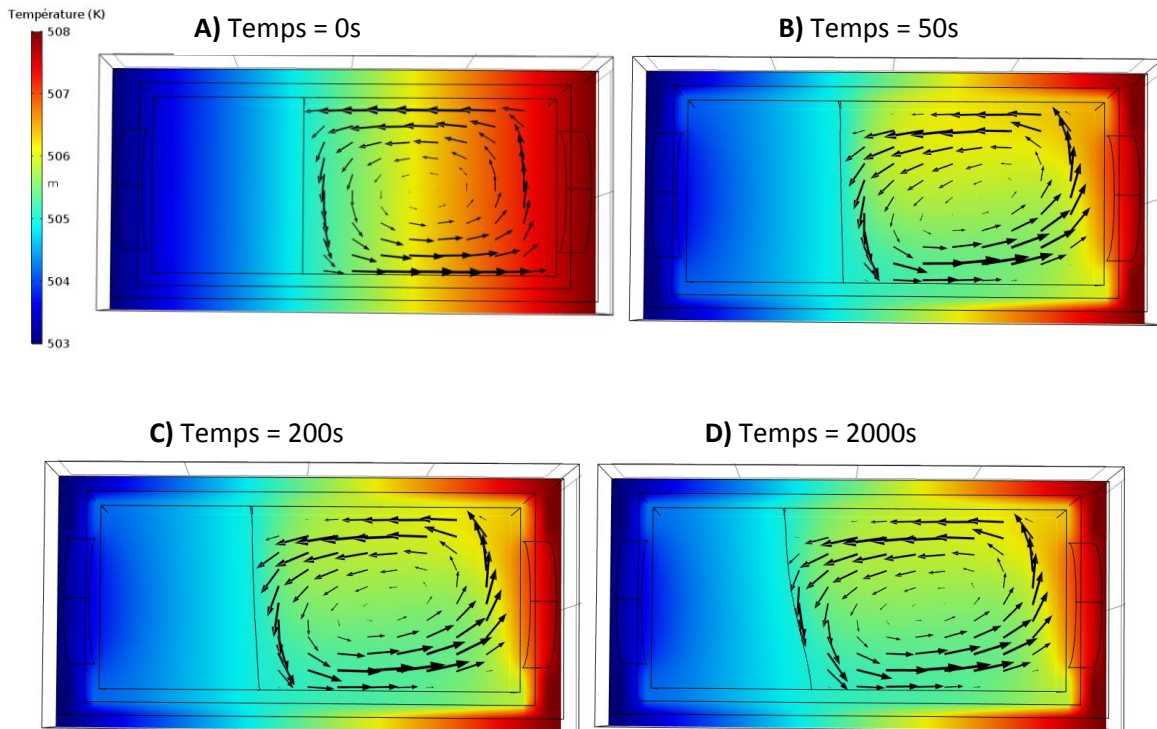


Figure 84: Evolution de la température dans le système ainsi que de la frontière liquide/solide au cours du temps et représentation du champ de vitesse au sein du liquide (flèche noire). A) système initial, B) Système après 50s, C) Système après 200s et D) système après 2000s

Pour résumer, afin de réaliser la mise à jour de la simulation du four Bridgman présentée dans la sous-partie 1.2, les modifications à réaliser sont :

- Utilisation du module « maillage mobile » dans le logiciel Comsol ;
- Lors de la création de la géométrie du four, réaliser un « Assemblage » de géométrie entre le système en équilibre « cristal/liquide » et le reste du four pour dissocier les maillages de ces deux zones ;
- Appliquer une contrainte en température à la frontière des deux phases en équilibre (température de fusion). La surfusion n'est pas prise en compte pour ce modèle ;
- Cependant, il est nécessaire de connaître la valeur de l'enthalpie de fusion du composé pour pouvoir calculer l'équilibre énergétique à la frontière liquide/solide.

Nous avons donc besoin de l'enthalpie de fusion de nos composés afin de pouvoir décrire le phénomène de transition de phase. Malheureusement, nous n'avons pas trouvé la valeur de l'enthalpie de fusion dans la littérature. Nous avons donc utilisé la valeur de l'enthalpie du ZnSe pour la simulation, comme ce cristal est proche du cristal principalement étudié dans cette thèse : le ZnGa_2Se_4 . **La valeur utilisée est de : $\Delta H_{\text{fusion}} = 66.9 \text{ kJ.kg}^{-1}$.** [185] Dans le modèle que nous avons présenté dans la sous-partie 1.2, la position de l'ampoule au sein du champ de température est fixe. Ainsi, la frontière séparant le cristal du liquide doit rester fixe. Cependant, la rotation que nous utilisons sur le système peut modifier cette frontière [165], modifiant ainsi le champ de vitesse du fluide au environ de cette frontière. De plus, prendre en compte ce phénomène nous permet de simuler la cristallisation durant le déplacement de l'ampoule dans le champ de température du four.

Malheureusement, nous n'avons pas été capables d'améliorer le modèle du four Bridgman avec les modifications décrites au début de cette sous-partie 2.2. Le logiciel n'était pas capable d'initier le calcul et arrêta de lui-même les calculs. Plusieurs pistes peuvent causer ce problème de convergence :

- Les conditions initiales décrites dans le modèle (présentées dans la sous-partie **Erreur ! Source u renvoi introuvable.**) et la contrainte en température sur la frontière posent des contraintes trop importantes au modèle pour pouvoir converger ;
- La géométrie axisymétrique du système « liquide/cristal », particulièrement la partie conique, pose des contraintes supplémentaires au module « maillage déformé » empêchant sa convergence ;
- La rotation exercée sur la paroi en contact avec le liquide ajoute des contraintes supplémentaires au module « maillage déformé » empêchant sa convergence ;
- Un maillage mal défini pour simuler la mécanique des fluides ainsi que le déplacement du maillage.

2.3. Conclusion de la simulation du procédé Bridgman

Dans des travaux précédents cette thèse [58], il a été démontré que des cristaux de AgGaGeS_4 obtenus par le procédé Bridgman-Stockbarger, qui est le procédé de croissance utilisé dans notre laboratoire pour la réalisation d'échantillons de ZGSe, possédaient une inhomogénéité de concentration (visualisée Figure 55). Ce défaut de répartition de matière dans le cristal limite ainsi la qualité des lingots obtenus par le procédé. Ce problème est encore plus conséquent concernant le ZGSe car ce matériau est un composé ayant une fusion non-congruente. Lors de la croissance, seule une partie du mélange fondu aboutit à la formation de ZGSe, l'autre partie correspondant à la croissance de Ga_2Se_3 [154]. Ainsi une mauvaise homogénéisation du mélange fondu peut causer la formation de cristaux de Ga_2Se_3 au sein de la partie ZGSe, réduisant le volume de ZGSe utilisable.

Afin d'améliorer l'efficacité de mélange du four Bridgman utilisé, nous avons rajouté un module ACRT (« Accelerated Crucible Rotation Technique ») permettant de contrôler la rotation de l'ampoule contenant le mélange fondu. Ce module propose cinq paramètres à prendre en compte pour améliorer l'homogénéisation du mélange. Du fait de la difficulté de la croissance et du long temps du procédé (plusieurs semaines), il n'est pas envisageable de réaliser l'optimisation des cinq paramètres expérimentalement. Nous avons ainsi eu recours à la simulation qui permet d'étudier des systèmes physiques complexes pour aider à l'expérimentation. Nous avons utilisé le logiciel de simulation Comsol Multiphysics pour modéliser le procédé Bridgman.

Dans un premier temps, nous avons établi un modèle simplifié du système ne prenant pas en compte la transition solide. Nous avons considéré le liquide dans le système comme une solution présentant une inhomogénéité de concentration d'une espèce chimique fictive. Nous avons de plus constaté que le système et le comportement du liquide dépendent fortement de la viscosité qui n'est malheureusement pas un paramètre connu. Nous avons ensuite déterminé un profil de rotation efficace en termes d'homogénéisation du liquide sur la gamme de viscosité ciblée (de 0,73 à 7 mPa.s). Les paramètres de ce profil ont été retenus pour la réalisation de la croissance cristalline qui est présentée dans la Partie C de ce mémoire.

Cependant, nous rappelons que le modèle que nous avons utilisé ne considère pas la transition de phase liquide-solide qui influe sur le champ de vitesse du liquide et ainsi qui affecte l'homogénéisation du mélange. Il est donc impératif de réaliser cette amélioration du modèle. Si nous avons réussi à prendre en compte ce phénomène dans un modèle simplifié, nous n'avons pas réussi à l'intégrer dans notre modèle du four Bridgman.

3. Chapitre 3 : Utilisation des calculs *ab initio* pour la détermination de lacunes de sélénium au sein du ZGSe

Les calculs *ab-initio* permettent de simuler les propriétés des matériaux en calculant leur structure électronique. Ils permettent ainsi, en fonction de la composition chimique et de la structure d'un cristal étudié, de prédire ses propriétés. Dans notre cas, nous nous sommes intéressés à plusieurs propriétés :

- Structurale (paramètre du réseau et position atomique, distances interatomiques ...)
- Electronique (énergie de gap, densité d'état, structure de bande...)
- Optiques (fonction diélectrique, spectre de transmission).

Dans cette étude, nous avons réalisé ces calculs avec pour objectif d'estimer le taux de lacunes en anion dans le composé, qui causent des absorptions optiques impactant ainsi la qualité optiques des cristaux.

Nous allons, dans un premier temps, décrire les outils mathématiques et les méthodes utilisées pour réaliser ces calculs avant de présenter les résultats obtenus pour ZGSe.

3.1. *Outil théorique : la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité*

La théorie de la fonctionnelle de la densité (ou DFT pour Density Functional Theory) est une théorie permettant de résoudre les équations de Schrödinger et est très utilisée en physique de la matière condensée ou en chimie. Elle stipule que l'hamiltonien ne dépend que de la densité locale d'électrons et que le potentiel d'échange et corrélation peut être exprimé par une fonctionnelle de la densité.

La recherche de la solution est alors obtenue en déterminant la densité électronique correcte plutôt qu'en recherchant la fonction d'onde exacte comme dans le cas Hartree-Fock. Alors que la fonction d'onde ψ d'un système à N électrons possède $3N$ variables, la densité électronique $\rho(r)$ n'est fonction que des coordonnées r .

Lorsque l'on résout un problème réel, il est nécessaire de prendre en compte le système à N particules comme par exemple un atome avec beaucoup d'électrons, des molécules ou des solides qui contiennent une grande quantité de noyaux ou d'électrons. Des simplifications et des approximations sont néanmoins nécessaires pour résoudre les calculs :

(1) **Approximation de Born-Oppenheimer**, ou approximation adiabatique, permet de découpler le mouvement des électrons de celui des ions, beaucoup plus lourds. Les noyaux sont supposés immobiles et l'on ne traite que le mouvement des électrons.

(2) **Approximation de Hartree-Fock**, ou approximation à un électron, lequel est supposé se déplacer dans un potentiel équivalent à celui de tous les autres électrons. Ce potentiel est déterminé de façon auto-cohérente. Ainsi le problème multi-électronique à N corps est remplacé par N équations à un électron.

(3) **Conditions aux limites périodiques.** La théorie des bandes est l'une des classiques et performantes composantes de la physique de la matière condensée et est à la base de la théorie des électrons dans un solide. Elle permet la compréhension de nombreux phénomènes physiques comme la conductivité électrique ou thermique, le magnétisme ou les vibrations atomiques. Pour calculer la structure de bandes à l'aide de la méthode DFT, il est nécessaire de considérer le potentiel comme périodique, c'est à dire: $U(r) = U(r + R_n)$, où $R_n = n_1 a_1 + n_2 a_2 + n_3 a_3$ et $\{a_1, a_2, a_3\}$ sont les vecteurs de base du réseau cristallin.

La DFT est fondée sur le théorème d'Hohenberg et Kohn [186] qui permet d'exprimer l'état fondamental d'un système à N électrons soumis à un potentiel extérieur V_{ext} comme une fonctionnelle de la densité des charges électroniques $\rho(r)$ selon l'expression :

$$E[\rho] = \int V_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r})d(\vec{r}) + \Gamma[\rho] \quad (3.1)$$

Le minimum de $E[\rho]$ correspond à la densité de l'état fondamental dans ce système à N électrons. On peut alors écrire $\Gamma[\rho]$ sous la forme :

$$\Gamma[\rho] = T[\rho] + E_H[\rho] + E_{XC}[\rho] \quad (3.2)$$

Avec :

- $T[\rho]$ l'énergie cinétique des électrons non interagissants de densité $\rho(r)$;
- $E_H[\rho]$ l'énergie Hartree ou de Coulomb des électrons ;
- $E_{XC}[\rho]$ l'énergie d'échange et de corrélation prenant en compte les interactions entre électrons.

Plus tard, Kohn et Sham [187] ont pu simplifier cette expression pour ramener le traitement d'un système à N électrons en interactions à un système d'électrons sans interaction mutuelle mais qui sont soumis à un potentiel effectif V_{eff} tel que :

$$V_{eff}(r) = V_{ext}(r) + V_{XC}(r) + \frac{1}{2\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho(r')}{r - r'} dr' \quad (3.3)$$

Le potentiel d'échange et de corrélation, $V_{XC}(r)$, étant défini par la relation :

$$V_{XC}(r) = \frac{\delta E_{XC}[\rho]}{\delta \rho(r)} \quad (3.4)$$

Grâce à la résolution de l'équation de Schrödinger, il est possible de déterminer les états propres ψ_i et énergies E_i du système :

$$H_{eff}\psi_i(r) = E_i\psi_i(r) \quad (3.5)$$

Avec H_{eff} l'hamiltonien effectif du système, qui est défini par la relation :

$$H_{eff} = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + V_{eff}(r), \quad (3.6)$$

et où :

$$\rho(r) = \sum_{\text{états occupés}} |\psi_i(r)|^2 \quad (3.7)$$

La résolution de cette équation 3.5 doit s'effectuer de manière auto-cohérente car le potentiel effectif V_{eff} dépend de la densité d'états $\rho(r)$, qui dépend elle-même des fonctions d'onde $\psi_i(r)$ telles qu'illustrées dans l'équation 3.7. La résolution du problème à un électron nécessite en pratique une densité $\rho_m(r)$ d'essai qui est utilisée pour déterminer le potentiel effectif $V_{eff}(r)$. Ainsi, résoudre l'équation 3.5 permet d'obtenir une nouvelle densité $\rho_{out}(r)$ correspondant au résultat à l'issue de la procédure de calcul. Cette dernière est ensuite réitérée jusqu'à obtenir l'auto-cohérence (c'est-à-dire quand $\rho_{in}(r) = \rho_{out}(r)$).

Le terme d'échange et de corrélation utilisé pour simplifier les équations permet de rendre compte de manière approchée de l'interaction entre les électrons. Afin de pouvoir calculer l'énergie totale du système, il est nécessaire d'approximer ce terme [188]. Plusieurs approximations sont utilisées :

- la densité locale (« Local Density Approximation » ou « LDA ») ;
- le gradient généralisé (« Generalized Gradient Approximation » ou « GGA »).

L'approximation LDA consiste à considérer le gaz inhomogène d'électrons en interactions mutuelles par un gaz homogène d'électrons. L'énergie d'échange et de corrélation s'exprime ainsi sous la forme :

$$E_{XC}^{LDA}[\rho] = \int \varepsilon_{XC}[\rho(r)]\rho(r)dr \quad (3.8)$$

Avec ε_{XC} la densité d'énergie d'échange et de corrélation. En général, cette approximation est valide pour des densités qui varient lentement et donne des résultats satisfaisants pour de nombreux systèmes chimiques, bien qu'elle surestime l'intensité des liaisons chimiques dans les molécules et les solides.

Ce défaut peut être amoindri en développant au second ordre le terme d'échange et de corrélation grâce à l'approximation GGA [189]. L'énergie d'échange et de corrélation s'écrit alors :

$$E_{XC}^{GGA}[\rho] = \int f(\rho, \vec{\nabla}\rho)d\vec{r} \quad (3.9)$$

Avec f une fonction semi-locale de la densité et du gradient de densité. Pour certains systèmes, la GGA donne de meilleurs résultats et une précision plus importante que la LDA. Pour cette raison, la GGA a été utilisée pour réaliser les calculs présentés dans le reste de ce chapitre.

3.2. Etude de la phase ZGSe

Maintenant que nous avons décrit les outils mathématiques permettant de calculer les propriétés des cristaux à partir de la maille cristalline, nous allons présenter les résultats obtenus à partir de ces calculs sur le ZGSe.

3.2.1. Objectif

A cause des procédés utilisés, de la thermodynamique du composé ou des espèces chimiques non désirées, les cristaux expérimentaux présentent une certaine proportion de défauts. Ces derniers peuvent impacter de manière significative les propriétés du matériau (propriétés mécaniques, absorption optique,...). Ainsi, dans la plupart des cas, il est important de limiter la quantité de ces défauts qui peuvent être classés en deux catégories :

- Les défauts linéaires qui correspondent aux dislocations dans le cristal ;
- Les défauts ponctuels qui englobent les lacunes, les atomes en substitution et les interstitiels, etc.

La surface des cristaux, à cause des arrangements atomiques particuliers que l'interface produit, peut être aussi considérée comme un défaut, qui peut nuire aux propriétés. Par exemple pour un cristal optique biréfringent, la surface provoque une diffusion de la lumière : un échantillon polycristallin présente ainsi beaucoup de surfaces (tous les joints de grains) qui diffusent la lumière, le rendant ainsi opaque et non utilisable. Pour cette raison, la plupart des cristaux pour l'optique est réalisé sous une forme monocristalline.

Nous n'avons pas trouvé d'étude concernant les lacunes dans les cristaux de ZGSe. Cependant, ce domaine a été bien plus étudié concernant d'autres cristaux pour l'optique non linéaire dans le moyen infrarouge tel que ZnGeP₂. Il ressort de la littérature que les principales lacunes présentes dans ce cristal sont les lacunes de zinc ou de phosphore [190] [191]. Elles seraient provoquées par un défaut de stœchiométrie engendré par la formation de phases indésirables (souvent volatiles) durant l'élaboration [98] [190]. De plus, elles impactent fortement la transparence dans l'infrarouge du composé ZGP. En effet, d'après certaines équipes, les lacunes de zinc (V_{Zn}) provoqueraient l'absorption à 1 μ m dont souffre le cristal ZGP [192], tandis que les lacunes de phosphore auraient une influence sur le pic d'absorption à 2 μ m [193] (qui n'est pas visible sur la Figure 36), pouvant ainsi limiter l'utilisation de cristaux de ZGP pour fabriquer les pompes optiques [194]. Il ressort de la littérature que pour des cristaux dont les anions sont des sulfures (tels AgInS₂ [195] ou LiInS₂ [196]) ou des sélénures (tel AgGaSe₂ [197]) possèdent en général de fortes présences de lacunes de ces anions, impactant la transmission dans l'infrarouge.

Afin d'améliorer la qualité des cristaux, deux traitements permettent de diminuer la concentration de ces défauts :

- des recuits thermiques : ils consistent à réaliser des traitements de plusieurs centaines d'heures à une température inférieure au point de fusion du cristal. La température permet grâce à l'agitation thermique d'augmenter la diffusion des espèces [190] et ainsi de favoriser la dissolution de précipités, de diminuer les contraintes au sein du cristal et de revenir à l'équilibre thermodynamique ;
- l'irradiation consistent à soumettre le cristal à un faisceau d'électrons ou de rayons γ [198] [199], permettant de déplacer ou de compenser des défauts ponctuels. Cependant, ces irradiations peuvent elles aussi créer de nouveaux défauts au sein du cristal, diminuant ainsi la qualité optique de ce dernier pour d'autres longueurs d'onde [200].

Concernant ZGSe, nous n'avons pas trouvé d'étude concernant la détermination et l'influence des défauts, mis à part les dopages. Par analogie avec AgInS₂, LiInS₂ et AgGaSe₂, il semblerait que l'élément le plus volatile soit le sélénium (sous forme atomique), provoquant ainsi des lacunes de sélénium au sein de la maille. Nous rappelons de plus que le composé a une fusion non congruente [154]. Toute modification locale de concentration en espèces chimiques peut ainsi modifier la composition à laquelle est franchie le liquidus et faciliter la formation de défauts et de lacunes au sein du cristal.

Dans cette étude, nous nous sommes intéressés à la détermination de la quantité théorique de lacunes de sélénium à l'équilibre thermodynamique. Nous présenterons dans un premier temps la théorie permettant de déterminer la concentration des défauts.

3.2.2. Détermination Théorique de la quantité de lacunes en Sélénium

3.2.2.1. Principe du calcul de la quantité de lacune

On peut évaluer la variation d'énergie libre du cristal par la formation de n lacunes. Si on appelle ΔG la variation d'énergie libre, celle-ci dépend d'une variation d'enthalpie ΔH et d'entropie ΔS . Si on note ΔH_V^F la variation d'enthalpie associée à la formation d'une lacune unique dans le composé, on peut écrire dans le cas dilué où les lacunes sont supposées indépendantes les unes des autres :

$$\Delta H = n. \Delta H_V^F \quad (3.10)$$

Cette approximation est strictement valide dans un état dilué où l'énergie de formation ne dépend pas de la concentration.

La variation d'entropie du système ΔS peut être décomposée en deux termes. Le premier, ΔS_C , correspond à l'entropie de configuration dépendant du nombre d'états microscopiques possibles pour le système composé de n lacunes et N atomes disposés sur $n+N$ sites. Cette variation peut être considérée comme l'entropie de mélange. Le second terme $n. \Delta S_V^F$ représente le reste de la variation d'entropie qui est liée à la modification du spectre de vibration du cristal par la présence des lacunes. Ce second terme peut être assimilé à l'entropie d'excès. En considérant un cristal parfait (d'entropie S_P) ayant N atomes pour N sites, et un cristal lacunaire (d'entropie S_L) avec N atomes et n lacunes répartis sur $n+N$ sites, on peut écrire :

$$S_P = k. \log(\omega_P) = k. \log\left(\frac{N!}{N!}\right) \quad (3.11)$$

$$S_L = k. \log(\omega_L) = k. \log\left(\frac{(N+n)!}{N! n!}\right) \quad (3.12)$$

L'entropie de configuration s'écrit alors :

$$\Delta S_C = k. \log\left(\frac{(N+n)!}{N! n!}\right) \quad (3.13)$$

En utilisant la formule de Stirling, l'expression peut se simplifier à :

$$\Delta S_C = -k. \left[N. \log \frac{N}{N+n} + n. \log \frac{n}{N+n} \right] \quad (3.14)$$

On peut ainsi écrire la variation d'enthalpie libre du cristal sous la forme :

$$\begin{aligned}\Delta G &= n.\Delta H_V^F - T.\Delta S_C - T.n.\Delta S_V^F \\ &= n(\Delta H_V^F - T.\Delta S_V^F) + k.T.\left[N.\log\frac{N}{N+n} + n.\log\frac{n}{N+n}\right]\end{aligned}\quad (3.15)$$

À température et pression constante, la quantité $(\Delta H_V^F - T.\Delta S_V^F)$ est une constante si l'on considère que la création d'une $(m+1)^{\text{ème}}$ lacune ne dépend pas de la présence des m précédentes. L'existence de lacunes à l'état d'équilibre du système signifie qu'il existe une quantité de lacune n^* minimisant l'énergie. Cette quantité correspondant à cet équilibre est donnée par :

$$\left(\frac{\partial\Delta G}{\partial n}\right)_{n^*} = 0 \quad (3.16)$$

où :

$$(\Delta H_V^F - T.\Delta S_V^F) + k.T \log\left(\frac{n^*}{N+n^*}\right) = 0 \quad (3.17)$$

Ainsi, la fraction molaire de lacunes à l'équilibre ($x_v = \frac{n^*}{N+n^*}$) peut s'écrire :

$$x_v = \exp\left(\frac{\Delta S_V^F}{k}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H_V^F}{kT}\right) = \exp\left(\frac{-\Delta G_V^F}{kT}\right) \quad (3.18)$$

Nous avons ainsi besoin d'évaluer les deux termes ΔS_V^F et ΔH_V^F , ou bien le terme ΔG_V^F afin d'évaluer la quantité de lacunes à l'équilibre dans le cristal.

Il est possible d'évaluer ce terme grâce aux calculs DFT. Pour cela, nous devons déterminer l'énergie d'une maille de ZGSe dans son état stable ainsi que l'énergie d'une maille contenant une lacune de sélénium et l'énergie correspondant à un atome de sélénium (qui correspond au potentiel chimique de cet élément chimique), selon l'expression :

$$\Delta G_V^F = G_{\text{maille lacunaire}} - G_{\text{maille stable}} + G_{\text{atome Se}} \quad (3.19)$$

3.2.2.2. Détermination des énergies des différentes mailles

La première étape de l'étude de ZGSe a donc consisté à obtenir la structure cristalline de ce composé pour pouvoir débiter la relaxation de la maille et ainsi obtenir l'énergie de cette maille dans son état d'équilibre. Dans la Partie A, nous avons vu que le ZGSe pouvait exister sous deux structures allotropiques : I-4 [143] [144] [145] [146] et I-42m [143] [145] [147]. À partir des travaux de Vilaplana et al. [148], nous avons conclu que la forme de basse température est la structure I-4, que nous avons donc utilisé pour effectuer les calculs. Les positions atomiques et les coordonnées ont été tirées de la publication de Xiao-Shu et al. [145] et ont servi d'état initial avant de débiter la relaxation de la maille. L'atome de Zn est situé à la position 2a (0, 0, 0), les atomes de Ga sont en 2b (0.5, 0.5, 0) et 2c (0, 0.5, 0.25) et les atomes de sélénium sont en position 8g (0.25, 0.25, 0.125). Les paramètres de la maille sont $a = b = 5.48 \text{ \AA}$ et $c = 10.9 \text{ \AA}$ (valeurs comparées à celles calculées dans le Tableau 18). Il est à noter que les calculs de structure électronique pour ce composé ont été particulièrement longs, ce qui a aussi été mentionné par Vilaplana et al. [148]. Cet effet est vraisemblablement dû au fait que deux structures très proches coexistent.

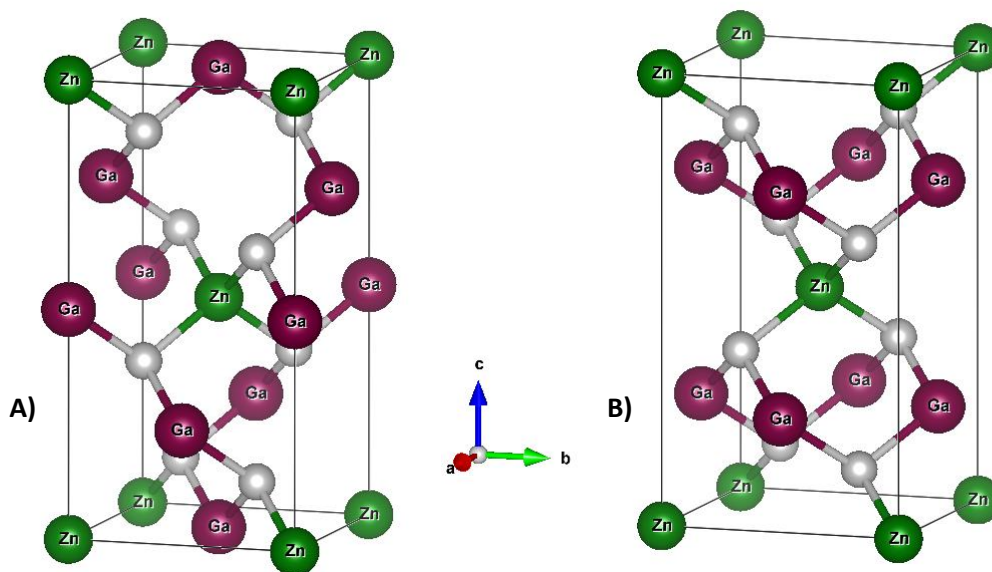


Figure 85: Rappel des représentations de la maille cristalline de ZGSe (avec Zn à l'origine) dans la classe de symétrie I-4 (A) et I-42m (B)

Une fois la structure sélectionnée, nous avons minimisé l'énergie totale du système en fonction du rapport c/a , du volume de la maille et des positions atomiques. Les paramètres de mailles, volume et rapport c/a calculés ont été comparés aux valeurs issues des caractérisations rapportées dans la littérature (cf. Tableau 18). On constate ainsi des écarts de près de 10 % entre le volume mesuré et le volume calculé. Cet écart est relativement important pour des calculs DFT et souligne la difficulté d'atteindre l'état fondamental.

Tableau 18: Comparaison des paramètres de maille et du volume calculés avec la littérature

	$a=b$ (Å)	c (Å)	c/a	Volume (Å ³)	Densité
Calculé	5.29	10.36	1.958	289.9	5.97
Théorique [145]	5.48	10.9	1.989	327.3	5.28
Fiche ICDD [201] [04-006-9425]	5.531	10.95	1.980	335.0	5.16

L'énergie de la maille cristalline dans son état stable a alors été évaluée à **-51.0070 eV**. L'étape suivante a consisté à déterminer l'énergie d'une maille cristalline possédant une lacune de sélénium. Cependant, travailler avec une maille simple induit une surestimation de l'énergie de formation de la lacune à cause des forts déplacements atomiques causés par cette dernière au sein d'une seule maille (le modèle considère ainsi une concentration de lacune de 12,5 %, valeur élevée où le champ de déformation d'une lacune influe sur une autre lacune). Afin de se rapprocher de l'hypothèse diluée et afin de faciliter la relaxation de cette maille lacunaire, nous avons travaillé avec une supermaille 3x3x1 en plaçant la lacune de sélénium proche du centre de cette maille (Figure 87).

En Figure 86 ont été placés la structure I-4 de ZGSe ainsi que la maille, issue de la supermaille 3x3x1, présentant la lacune de sélénium. Le pourcentage de lacunes en sélénium correspond ainsi à une concentration de 1,4 %. L'idéal serait de travailler avec une supermaille de plus grande taille que celle à 3x3x1, mais cela causerait des temps de calcul beaucoup trop longs. L'énergie totale de cette supermaille 3x3x1, après relaxation des positions atomiques, a été évaluée à **-452,8996 eV**. D'après le modèle utilisé, les atomes situés à une distance de plus de 3,6 Å n'ont guère été déplacés (Figure 86-B) par rapport à leur position d'équilibre dans la maille parfaite (Figure 86-A). Ainsi, une maille 3x3x1 s'est avérée suffisante pour réaliser ce calcul et avoir une erreur faible pour la détermination de l'énergie d'une supermaille lacunaire.

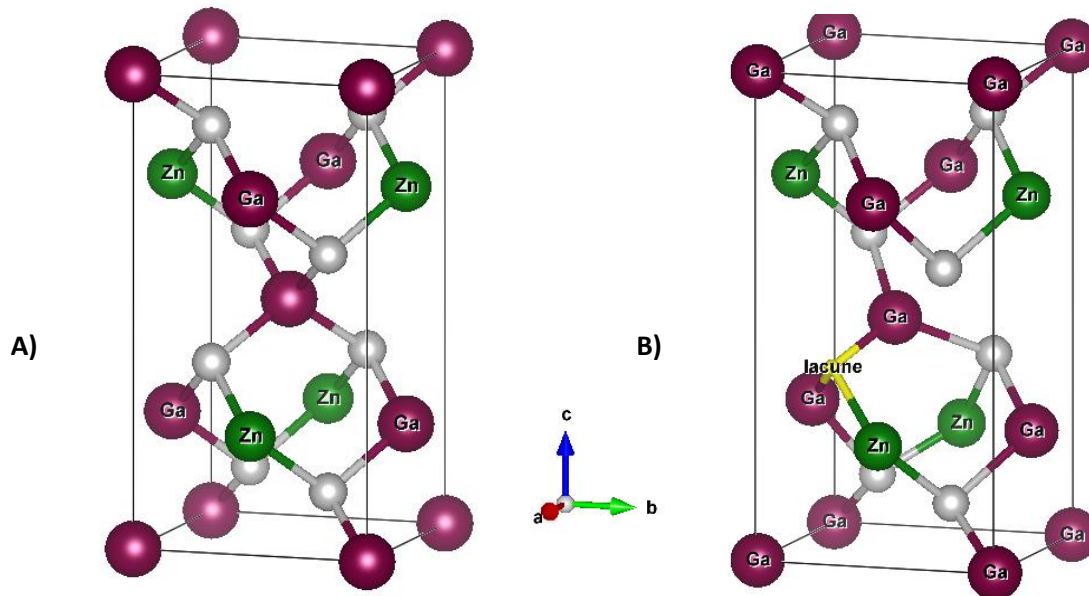


Figure 86: A) Représentation de la maille cristalline de ZGSe en I-4 avec Ga à l'origine; B) Représentation de la maille cristalline avec la lacune de sélénium issue de la supermaille.

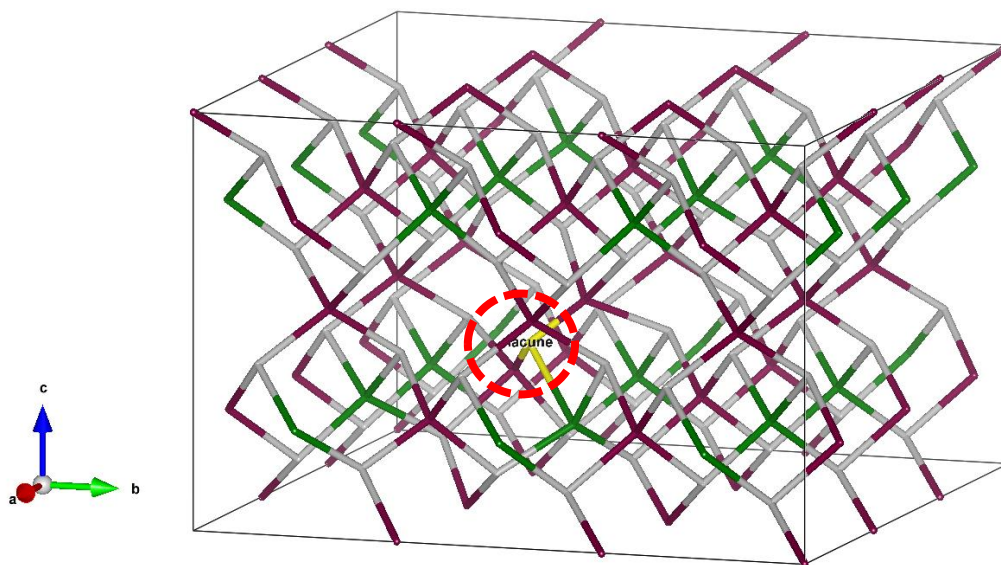


Figure 87: Supermaille 3x3x1 avec une lacune de sélénium (au centre du cercle rouge). Les jonctions vertes représentent le zinc, les violettes le gallium et les grises le sélénium.

La dernière étape de l'évaluation consiste à obtenir l'énergie d'un atome de sélénium dans son état le plus stable (son potentiel chimique de référence). Cependant, le sélénium possède différentes formes stables à température et pression ambiante. Le sélénium cristallin peut se présenter sous une phase monoclinique [202] (consistant en l'enchaînement de cycles à huit atomes) mais aussi sous une phase trigonale [203] [204] (consistant en l'enchaînement de chaîne hélicoïdale). Nous avons réalisé la relaxation pour ces deux phases afin d'obtenir, d'après le modèle, celle présentant la plus grande stabilité (c'est-à-dire l'énergie du système la plus faible possible).

La maille monoclinique relaxée a donné une énergie de -3,4977 eV par atome de sélénium. Cependant, comme le montre la Figure 88, la maille relaxée ne correspond guère à la maille du cristal parfait décrit dans la littérature : modification des dimensions des axes (6% de différence pour l'axe a, 26% pour l'axe b et 27% pour l'axe c) et, surtout, la structure est devenue triclinique. Par conséquent, cette valeur d'énergie calculée n'est pas fiable et ne sera pas prise en compte pour la suite.

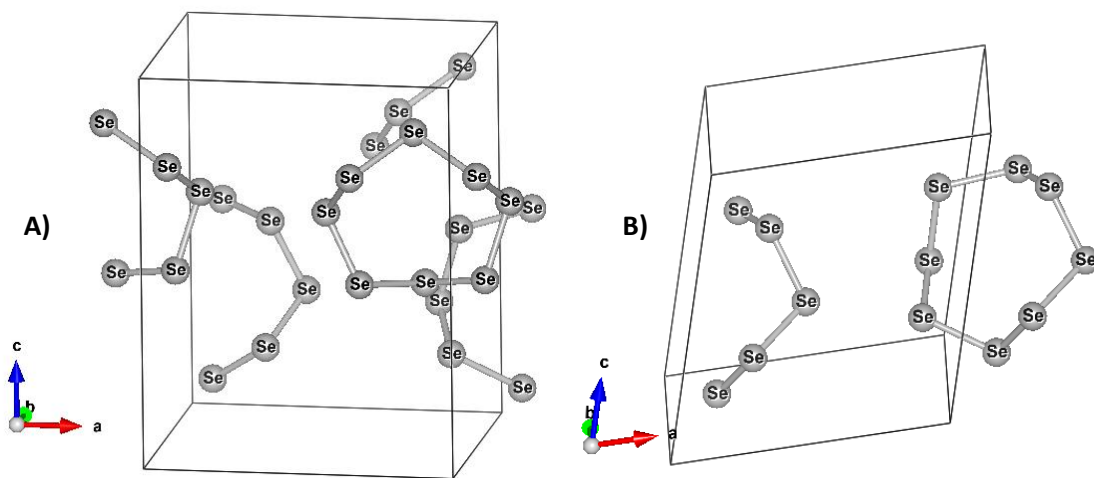


Figure 88: A) Représentation de la maille monoclinique du sélénium d'après la littérature [202] et B) la maille obtenue après relaxation.

La maille trigonale relaxée donne une énergie de -3,4982 eV, ce qui est plus faible que la valeur obtenue pour la maille monoclinique. De plus, la structure après relaxation est restée très proche de la structure parfaite (montrée en Figure 89), laissant penser que la valeur de l'énergie calculée est beaucoup plus fiable. **Ainsi, cette valeur de -3,4982 eV** est retenue pour l'énergie d'un atome de sélénium dans son état stable.

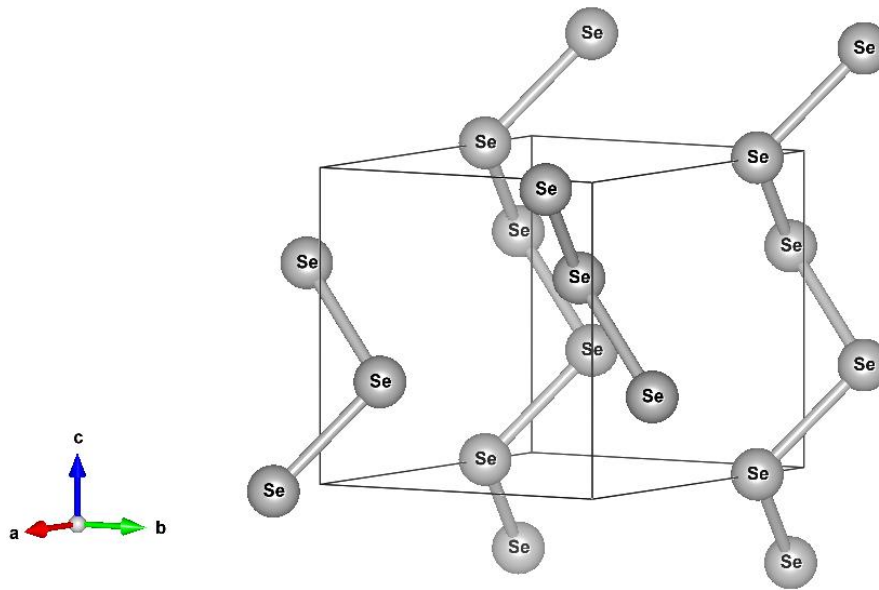


Figure 89: Représentation de la maille trigonale du sélénium (peu de changement entre la maille de la littérature et celle relaxée)

Par conséquent, à partir des trois valeurs d'énergie de la maille cristalline de la maille lacunaire et de l'atome de sélénium, on trouve **une valeur ΔG_V^F de 2,662 eV (ou 255,96 kJ/mol)**. D'après les données de la littérature sur les lacunes dans le $ZnGeP_2$, l'énergie de formation des lacunes de phosphore dans ce cristal a été évaluée entre 2,05 et 4,8 eV [205]. L'énergie de formation des lacunes de sélénium dans le ZGSe est ainsi faible par rapport à l'énergie de formation des lacunes dans le ZGP, signifiant que la formation de lacunes de sélénium dans le ZGSe est plus favorisée que la formation de lacunes de phosphore dans le ZGP.

3.2.3. Conclusion de l'étude des lacunes de sélénium dans le ZGSe

Nous avons vu que la phase ZGSe est plus favorable à la formation de lacunes de sélénium que ne l'est le ZGP pour la formation de lacunes de phosphore. Nous rappelons que la quantité de lacunes de phosphore dans le ZGP est suffisante pour impacter sa transmission optique dans le proche infrarouge [190] [191]. Il est ainsi possible que la quantité de lacunes en sélénium dans le ZGSe soit suffisamment élevée pour impacter sa transmission. A partir de cette énergie de formation, et comme il l'a été décrit dans l'équation 3.18, il est possible d'évaluer la fraction molaire de lacunes dans le cristal. Afin de comparer les concentrations de lacunes dans les cristaux de ZGSe et de $ZnGeP_2$, nous allons évaluer la concentration de ces lacunes à la température de fusion des cristaux. Cependant, à haute température, nous devons utiliser le potentiel de l'anion dans son état d'équilibre à cette température : pour les deux cristaux, la forme la plus stable de l'élément lacunaire est la phase gazeuse. Les équations 3.18 et 3.19 peuvent s'écrire sous la forme (valide pour n'importe quelle phase considérée):

$$x_v(T) = \exp\left(\frac{-\Delta G_V^{F0} - \mu_{atome,phase}(T)^*}{kT}\right) \quad (3.20)$$

Avec ΔG_V^{F0} l'énergie de formation de la lacune par rapport à l'état de référence de l'anion et $\mu_{atome, phase}(T)^*$ le potentiel chimique de l'anion par rapport à son état de référence (cristal). On peut écrire (avec $\mu_{atome, phase}^0$ le potentiel chimique de la phase par rapport à l'état de référence et $\varphi_{atome, phase}$ le coefficient d'évolution thermique du potentiel chimique de la phase considérée) :

$$\mu_{atome, phase}(T)^* = \mu_{atome, phase}^0 + \varphi_{atome, phase} \cdot T \quad (3.21)$$

Précédemment, nous avons évalué ΔG_V^{F0} pour ZGSe et tiré de la littérature un intervalle pour ZnGeP₂. Pour ce dernier et pour réaliser les calculs, nous prendrons la valeur la plus faible (formant ainsi le plus de lacunes) de 2,05 eV (ou 197,12 kJ/mol), nous comparons ainsi la concentration de lacunes dans le ZGSe avec une estimation haute des lacunes dans le ZGP. Les données des potentiels sont résumées dans le Tableau 19:

Tableau 19: Résumé des valeurs des potentiels chimiques des anions pour les cristaux de ZGSe ($T_{fus} = 1132^\circ\text{C}$) et de ZnGeP₂ ($T_{fus} = 1027^\circ\text{C}$)

Atome lacunaire	ΔG_V^{F0} (kJ/mol)	phase	$\mu_{anion, phase}^0$ (kJ/mol)	$\varphi_{atome, phase}$ (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)
Sélénium (pour ZGSe)	255,96	Solide	0 [206]	-42,44 [206]
		Gaz	187,07 [206]	-176,61 [206]
Phosphore (pour ZGP)	197,12 [205]	Solide	0 [206]	-41,09 [206]
		Gaz	280,02 [206]	-163,09 [206]

Nous trouvons ainsi une concentration d'équilibre de 51,9 ppb de lacunes de sélénium dans le ZGSe à sa température de fusion et une concentration d'équilibre de 0,02 ppb de lacunes de phosphore dans le ZnGeP₂ à sa température de fusion. L'évolution de la concentration de lacune de sélénium à l'état d'équilibre dans le ZGSe a été tracée en fonction de la température en Figure 90, jusqu'à la température de fusion ($T_f = 1132^\circ\text{C}$).

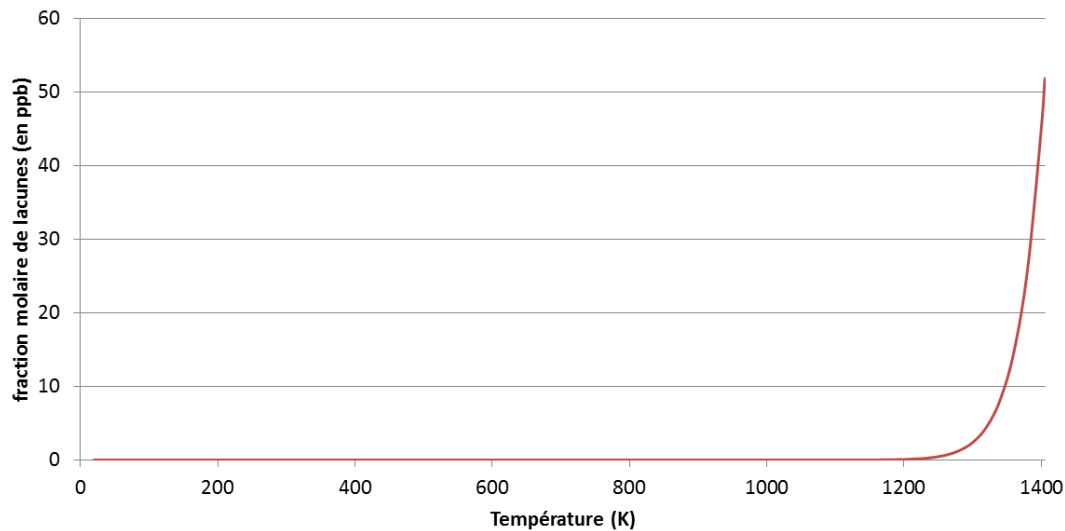


Figure 90: Evolution de la fraction de lacunes en Se (en partie par milliard ou « ppb ») en fonction de la température, jusqu'à la température de fusion (par rapport au sélénium gazeux)

On constate ainsi que la concentration de lacunes en sélénium dans le ZGSe est bien plus importante que la quantité de lacunes de phosphore dans le ZnGeP₂ à leur point de fusion. D'après la littérature [207], ces deux quantités restent cependant plus faibles que la concentration de lacunes de zinc dans le ZGP mesurée à 10⁶ ppb, qui impacte lourdement la transmission à 1 μm. Des équipes [208] ont pu diminuer la quantité de ces défauts à 10⁻³ ppb à l'aide de recuit améliorant ainsi drastiquement sa transmission dans la gamme 1-2 μm, mais présentant toujours une influence de ces lacunes. Or, la concentration des lacunes de sélénium dans ZGSe que nous avons évaluée est de l'ordre de 50 ppb, bien supérieure que les valeurs de 10⁻² et 10⁻³ ppb (respectivement pour les lacunes de phosphore sans recuit et de zinc après recuit). Ainsi ces lacunes de sélénium devraient avoir un impact sur la transmission du cristal. **Afin de baisser leur quantité dans les cristaux de ZGSe, il est nécessaire de procéder à des recuits** après la réalisation de la croissance cristalline pour améliorer la qualité optique de ces cristaux. Un recuit à 727°C (l'état de référence du sélénium est la phase gazeuse) permettrait de faire passer cette concentration d'équilibre à 10⁻⁵ ppb (basée sur l'équation 3.20 à 727°C).

Dans la prochaine Partie du mémoire de thèse, nous parlerons des expériences qui ont été réalisées afin d'obtenir et de caractériser le ZGSe.

Partie C : Elaboration de ZnGa_2Se_4 : synthèse chimique, croissance cristalline et caractérisation

1. Chapitre 1 : Procédé de synthèse chimique de ZnGa_2Se_4 et caractérisations effectuées sur polycristaux

Dans la Partie A, nous avons décrit les applications ciblées par ce sujet de thèse : la défense d'aéronefs par les systèmes de contre-mesure optique ; et la détection à distance de composés chimiques (DIAL et BAGI), ainsi qu'un état de l'art des cristaux non linéaires qui a abouti au choix du composé étudié dans cette thèse : ZnGa_2Se_4 ou « ZGSe ». Nous avons par ailleurs conclu que le procédé Bridgman est le plus intéressant pour la croissance de monocristaux de tailles suffisantes, mais nous avons aussi souligné qu'à cause d'espèces volatiles (Se) nous devons réaliser une étape de synthèse chimique à partir des éléments purs avant de pouvoir réaliser la croissance. La partie B a consisté en l'étude par les calculs du procédé Bridgman et des quantités de lacunes en sélénium dans le ZGSe. Nous y avons montré que le procédé Bridgman pouvait être amélioré en utilisant une rotation variable de l'ampoule contenant le mélange fondu, ainsi que de l'intérêt de faire un recuit sur les cristaux de ZGSe. Dans cette Partie C du manuscrit, nous allons présenter les expérimentations et caractérisations effectuées pour étudier cette phase, ainsi que les différents procédés utilisés pour obtenir des cristaux de ZGSe.

1.1. *Procédé de synthèse du ZGSe*

1.1.1. Rappel du choix de la synthèse chimique

Pour réaliser l'élaboration de monocristaux de ZGSe, nous utilisons les éléments chimiques sous forme native : granules de Zinc et Sélénium et lingots de Gallium. Cependant, à cause de la toxicité du sélénium et des risques de contamination par l'atmosphère (principalement par l'oxygène), toutes les étapes d'élaboration doivent être réalisées sous ampoule scellée sous vide. Cependant, la présence d'espèces volatiles comme le sélénium (dont la pression de vapeur saturante à 1000°C est de l'ordre de 50 bar) peut provoquer l'explosion des ampoules et endommager le four de croissance. Il est donc crucial de pallier à ce problème.

Pour limiter les risques de rupture de l'ampoule lors de la croissance, et comme il a été précisé précédemment dans la sous-partie 2.1.5.2 de la Partie A, nous avons procédé à une première étape de synthèse chimique. Cette étape est réalisée dans un four à double zone de température afin d'obtenir la phase désirée à partir des éléments purs. Les échantillons issus de cette synthèse sont polycristallins, ne contiennent plus d'espèces volatiles (le sélénium étant désormais intégré dans les phases cristallines) et seront ensuite utilisés pour la réalisation de la croissance Bridgman.

1.1.2. Préparation de la synthèse

Les systèmes optiques exigent des cristaux de haute qualité afin de pouvoir utiliser de fortes puissances, d'éviter au mieux les pertes et de garder une qualité de faisceau suffisante. En effet, la présence de défauts ou d'impuretés influe grandement sur la qualité du cristal. Au-delà d'une certaine limite, le cristal n'est plus utilisable. Afin de limiter la présence d'espèces chimiques parasites, la synthèse chimique est réalisée à partir d'éléments de haute pureté (de 5N à 7N selon les coûts et les disponibilités commerciales) (Tableau 20).

Tableau 20: Provenance, pureté, coût et forme (granules ou lingots) des différents composés utilisés pour la synthèse de ZGSe

Composés	Fournisseur	Pureté	Coût (€/g)	Dimension
Zn	ESPI	6N	~1,5	Granules de 3-6mm
Ga	Neyco	7N5	~2,5	Lingot de 10g
Se	Neyco	5N	~0,5	Granule de 1-10 mm

Ces espèces chimiques sont sensibles à l'oxydation et sont donc manipulées sous forme grossière de taille millimétrique voire centimétrique (limitant ainsi la surface de contact avec l'air, par rapport à des poudres) et sous atmosphère inerte dans une boîte à gants (montrée en Figure 91-A) sous argon épuré de l'eau et de l'oxygène (épuration assurée par passage en continu sur des sels de cuivre et des zéolithes).

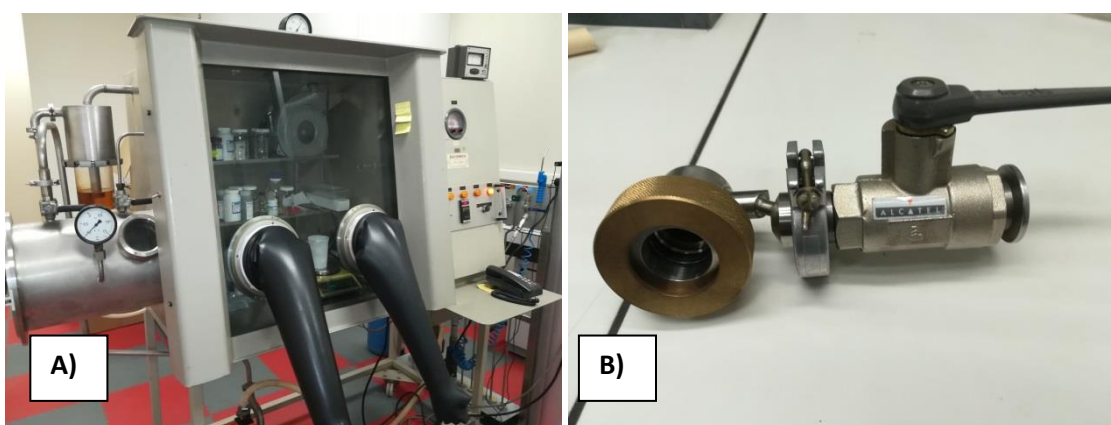


Figure 91: Photographie de la boîte à gants utilisée (A) et du bouchon pour sceller les ampoules (B)

Pour réaliser la synthèse chimique, les réactifs sont placés dans une ampoule en quartz de haute pureté (qualité semi-conducteur), ce qui permet de limiter la contamination des échantillons par des impuretés présentes dans le verre de l'ampoule. Ces ampoules sont réalisées sur mesure par la société Multi-Lab et sont fournies emballées sous argon.

Elles ne sont ouvertes que dans la boîte à gants, c'est-à-dire sous atmosphère d'argon pour éviter au maximum la contamination des réactifs par l'oxygène. Afin de pouvoir sortir l'ampoule pour la sceller, un bouchon réalisé sur mesure est utilisé (Figure 91 B). Il permet d'isoler l'intérieur de l'ampoule de l'atmosphère, mais aussi, grâce à une vanne, l'utilisation d'une pompe pour la mise sous vide de l'ampoule avant le scellement.

Pour le scellement, l'ampoule est donc mise sous vide (10^{-4} mbar) pendant 1h pour diminuer la présence de traces d'eau et d'oxygène. L'ampoule est ensuite scellée à l'aide d'un chalumeau oxygène/hydrogène (Figure 92). Les ampoules sont scellées selon deux volumes différents : les ampoules pour la synthèse chimique (en Figure 92-A) sont scellées pour obtenir un volume de vide de 200 mL (la raison de ce volume requis est présentée plus tard dans la sous-partie 1.1.3). L'ampoule scellée, contenant les réactifs, est ensuite placée dans le four.

En plus des ampoules pour la synthèse chimique, nous utilisons aussi des ampoules scellées (en Figure 92-B) pour réaliser la croissance cristalline (le procédé et les résultats sont décrits plus loin dans ce chapitre dans la sous-partie 2)

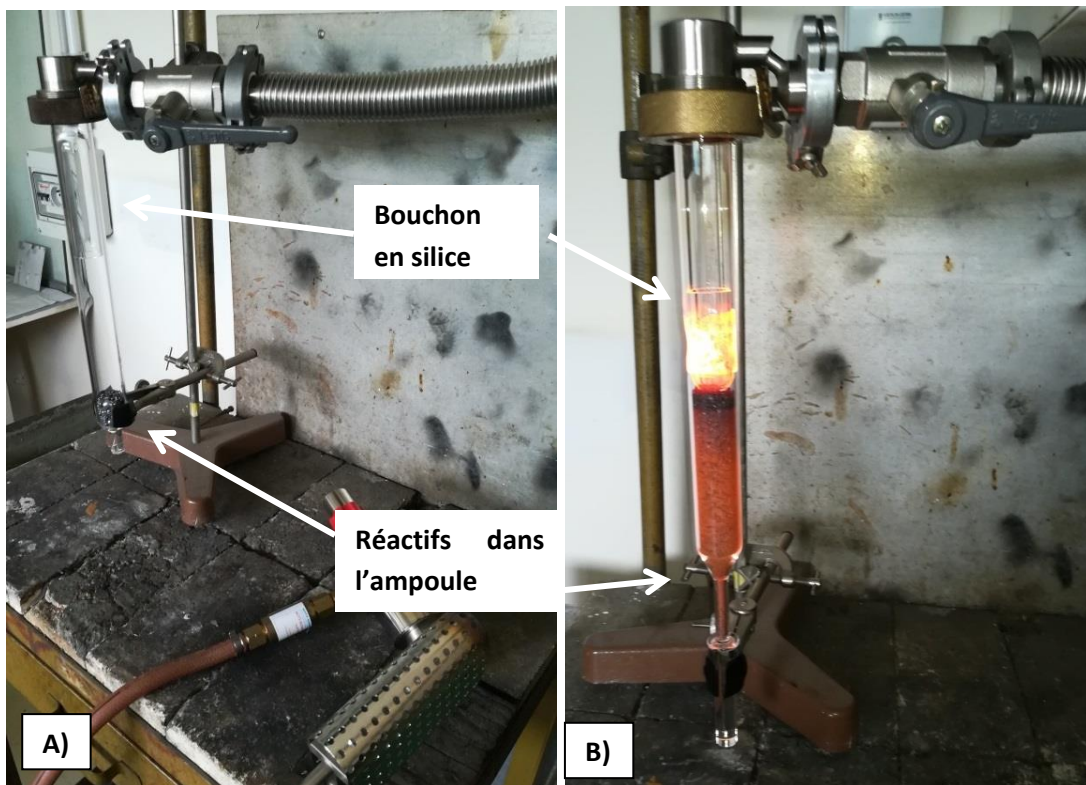
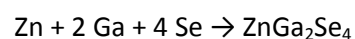


Figure 92: Photographies du montage et de l'ampoule pour la soudure (A : échantillon pour la synthèse avant soudure avec un grand volume entre le bouchon et les réactifs, B : échantillon pour la croissance quelques secondes après la soudure, avec un faible volume entre le bouchon et les réactifs)

1.1.3. Principe de la synthèse

La synthèse chimique consiste à faire réagir les différents éléments chimiques en se plaçant au-dessus de leur point de fusion et au-dessus du point de fusion de la phase ciblée : le ZGSe. (Rappel : $T_{\text{fus Zn}} = 419.5 \text{ } ^\circ\text{C}$; $T_{\text{fus Ga}} = 29.8 \text{ } ^\circ\text{C}$; $T_{\text{fus Se}} = 220 \text{ } ^\circ\text{C}$, $T_{\text{fus ZGSe}} = 1132 \text{ } ^\circ\text{C}$). La réaction peut s'écrire :



Les travaux d'Olekseyuk et al. [154] montrent que la phase ciblée possède une fusion de type non congruente à 1132 °C (Figure 93, diagramme de phase). L'idéal pour réaliser la synthèse est de se placer à près de 100 °C au-dessus de cette température pour être certain d'assurer la fusion totale des constituants et permettre une cinétique de réaction plus rapide. Cependant, il ne nous est pas permis d'atteindre de telles températures car le four n'a été prévu que pour des températures inférieures à 1200 °C. La synthèse a donc été effectuée vers 1150 °C. D'après les mesures de Baker [209], la pression de vapeur saturante du sélénium à cette température est proche de 50 bar (52,7 bar mesurés à 1149 °C) ce qui exerce ainsi de fortes contraintes au sein de l'ampoule utilisée pour la synthèse et provoquerait son explosion. Il est possible d'évaluer la pression maximale supportée par une ampoule cylindrique grâce à la formule :

$$S = \frac{pr}{e} \quad (1.1)$$

Avec :

- S le coefficient de résistance maximale du composé à la température étudiée. Le fournisseur de ces ampoules en quartz en a donné une valeur de $7 \cdot 10^6$ Pa, à température ambiante ;
- p la pression interne dans l'ampoule (en Pa) ;
- r le rayon interne de l'ampoule (14 mm) ;
- e l'épaisseur de l'ampoule (3,5 mm).

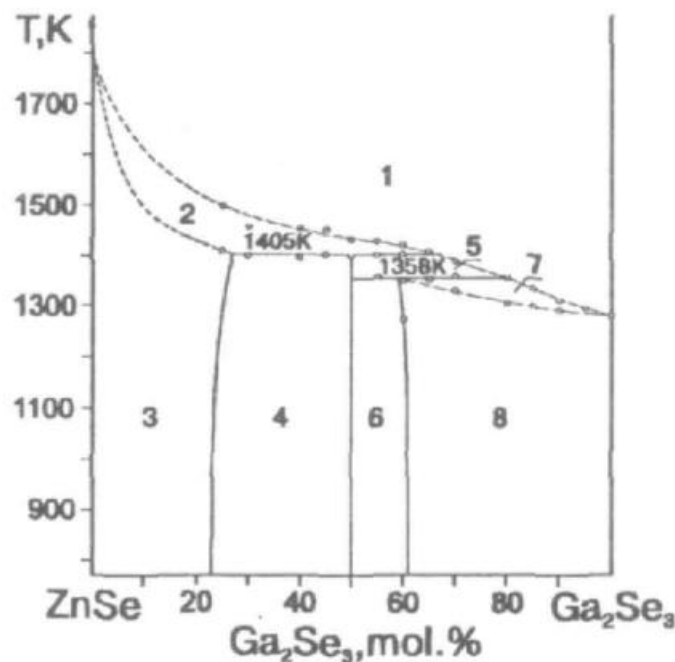


Figure 93: Rappel du diagramme de phases pseudo-binaire ZnSe-Ga₂Se₃ [154]

D'après ces données, la pression maximale que peut supporter de telles ampoules est d'environ 18 bar (ou $1,8 \cdot 10^6$ Pa) à température ambiante. La pression ainsi générée par le sélénium (pouvant atteindre 50 bar) provoquerait l'explosion de l'ampoule dans ces conditions. Cela induirait non seulement des dommages aux installations alentours ou des blessures sur les utilisateurs du four, mais aussi une contamination de la salle par des espèces toxiques (la DL50 du sélénium a été estimée à 6,7g/kg et présente de plus des risques pour le foie et les organes de reproduction [210]).

Ainsi, afin de protéger les opérateurs et le laboratoire des risques liés à l'explosion de l'ampoule de quartz, le four a été confiné au sein d'un autoclave en acier inoxydable (Figure 94). L'ouverture de l'autoclave est réalisée à l'aide d'un vérin pneumatique qui est contrôlé par ordinateur. L'autoclave est refroidi par circulation d'eau dans sa partie supérieure et est capable de supporter des pressions de l'ordre de 80 bar. Il est de plus parfaitement étanche, ce qui permet d'y introduire un gaz (en l'occurrence de l'argon), pour éviter la réaction des composés avec l'oxygène lors d'une potentielle explosion et surtout de compenser la pression au sein de l'ampoule en quartz.

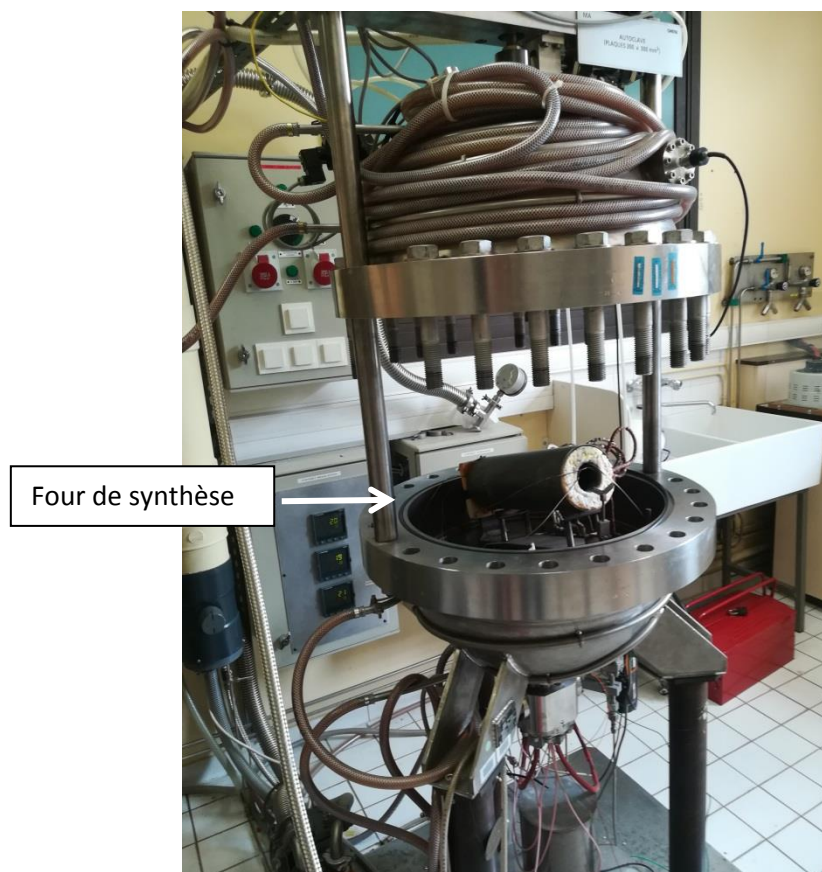


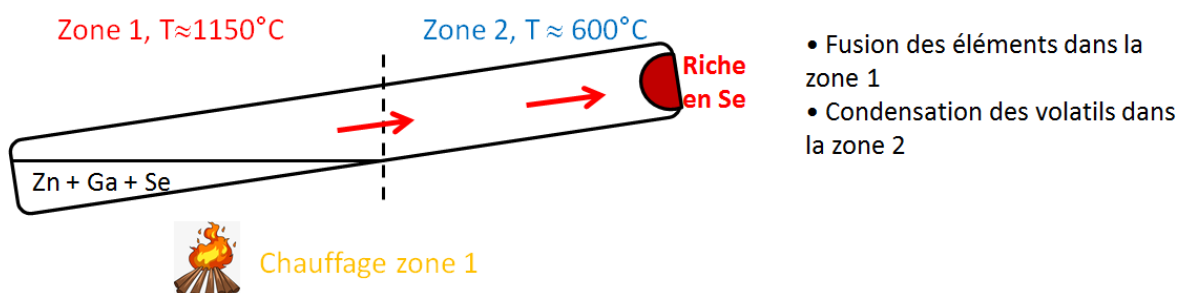
Figure 94: Photographie du four de synthèse (tube métallique noir) au sein de l'autoclave en inox

Néanmoins, pour que la synthèse soit possible, il faut réduire la pression interne. Pour cela, l'étape de synthèse chimique est réalisée dans un four à double zone de température. Cette méthode est utilisée couramment pour réaliser la préparation de polycristaux de matériaux présentant des espèces volatiles telles qu' AgGaS_2 [57] ou ZnGeP_2 [96] [211], et est donc adaptée pour la réalisation de cristaux de ZGSe. Cette méthode est basée sur la présence d'une zone de faible température qui va permettre de condenser les espèces volatiles au sein de l'ampoule tout en permettant la réaction entre les éléments dans la zone plus chaude.

Cette synthèse est réalisée en deux étapes, représentées en Figure 95. Durant la première étape, la température est augmentée dans la zone chaude (zone 1 de la Figure 95) correspondant à la partie basse de l'ampoule pour permettre aux composés fondus (liquides) de rester dans cette zone, et donc de réagir, et permettre aux composés volatils (gaz) de rejoindre la partie supérieure.

Cette zone (zone 2, Figure 95), étant à une température plus faible, elle permet la condensation des espèces volatiles ce qui diminue la pression totale au sein de l'ampoule. Une fois la majorité des éléments volatils consommés (au bout de quelques heures), la température dans la zone 2 est augmentée pour dépasser légèrement celle de la zone 1 contenant le mélange fondu. Cela permet de consommer le reste des réactifs pour atteindre la composition ciblée par l'opérateur dans la phase liquide avant refroidissement.

Etape 1: chauffage de la zone 1



Etape 2: chauffage de la zone 1 et 2

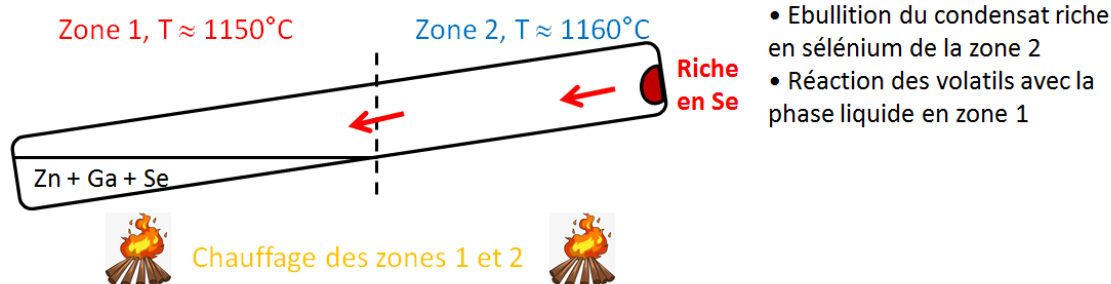


Figure 95: Schéma du principe de la méthode de synthèse en four double zone avec les 2 étapes représentées

Le four utilisé doit donc être capable de contrôler la température des deux zones quasi indépendamment. Il a été conçu à l'Onera en 2009 [57] et est de forme cylindrique (Figure 96). Quatre résistances chauffantes enrobées dans une céramique résistant à des températures de 1200°C sont utilisées et peuvent être contrôlées presque indépendamment les unes des autres, permettant ainsi un meilleur contrôle de la température des deux zones du four (représentation des quatre sections de résistance liées aux résistances en Figure 97, vues par l'ampoule dans le four de synthèse). L'ensemble est tenu à l'extérieur par un corps métallique cylindrique. De plus, un cylindre en acier de type INCONEL 600 (résistant à l'oxydation à haute température) est placé à l'intérieur du four pour protéger les résistances et la céramique des potentielles explosions. La température est mesurée à l'aide de deux catégories de thermocouples : a) des thermocouples de régulation pour le contrôle de la puissance électrique traversant chaque résistance (un thermocouple par résistance, Figure 97). Ces thermocouples sont placés entre le tube métallique de protection et les résistances chauffantes afin d'avoir la meilleure sensibilité aux variations de température. b) Des thermocouples de contrôle placés à chaque entrée du four et chargés de mesurer la température à chaque extrémité de l'ampoule de synthèse.

Un moteur est aussi présent pour réaliser la rotation de l'ampoule pendant la synthèse afin d'améliorer la réaction chimique en homogénéisant le mélange fondu. Par ailleurs, le four est placé selon un angle de 15° par rapport à l'horizontale afin d'augmenter la surface de contact entre la phase fondue et les espèces volatiles gazeuses tout en conservant le mélange fondu au sein de la zone « chaude » pour l'étape 1. Si le four était placé à la verticale, la surface d'échange liquide/gaz correspondrait au disque de rayon intérieur (soit environ 6 cm²), ce qui diminuerait la cinétique de réaction des volatils avec le mélange fondu. Une configuration horizontale correspondrait à la plus grande surface d'échange, mais le liquide serait alors présent aussi dans la zone « froide » (et serait donc cristallisé) empêchant ainsi la réaction des composés. Une inclinaison de 15° est un bon compromis et permet d'avoir une surface d'échange d'environ 18 cm².

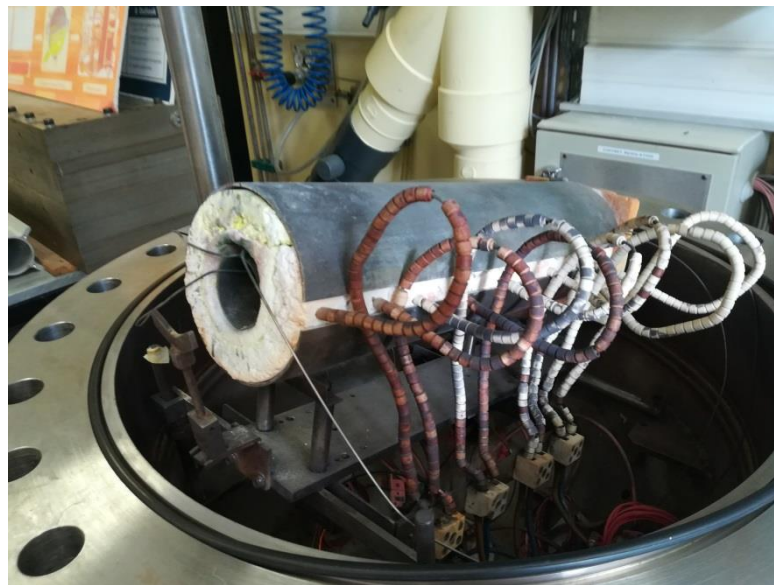


Figure 96: Photographie du four de synthèse

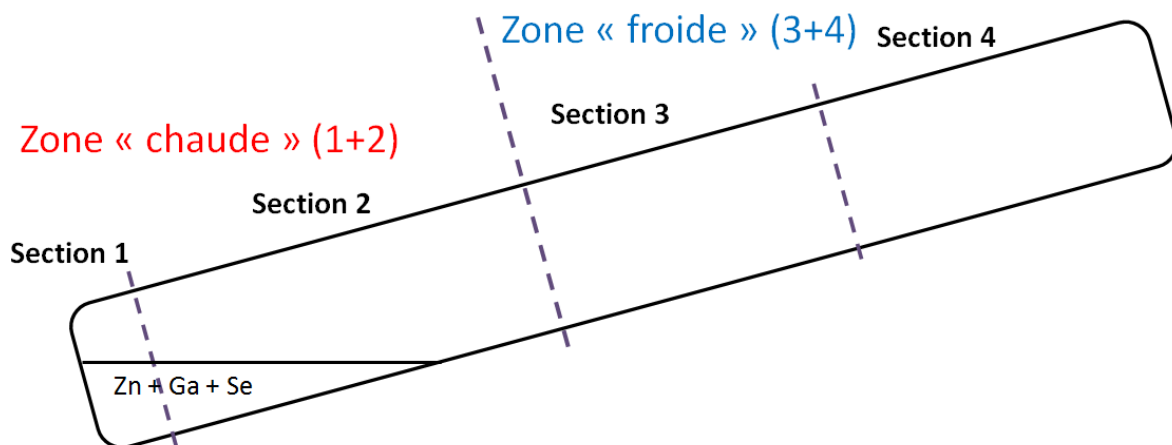


Figure 97: Schéma des zones de chauffe (correspondant aux quatre résistances) vues par l'ampoule

Le procédé ayant déjà été utilisé dans le laboratoire pour réaliser d'autres composés tels AgGaS_2 , ZnGeP_2 et AgGaGeS_4 , nous avons pu établir le protocole pour synthétiser des polycristaux de ZGSe :

- (i) Dans un premier temps, la température est augmentée dans les sections 1 et 2 (cf Figure 97) à une vitesse de $7\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ pour atteindre 650°C . Aucune consigne de chauffe n'est appliquée pour les sections 3 et 4 (cf Figure 97) afin d'avoir une zone « froide » dans l'ampoule comme décrit plus tôt dans l'étape 1 de la Figure 95.
- (ii) La température est ensuite élevée à une vitesse de $0,3\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ dans les sections 1+2 pour atteindre la température de $1150\text{ }^\circ\text{C}$ mesurée par les thermocouples de régulation. La vitesse lors de cette deuxième phase de chauffe est ralentie afin de permettre aux composés volatils de commencer à réagir pour diminuer leur quantité dans les sections 3+4. Il a été observé que pour des rampes supérieures à $0,3^\circ\text{C}/\text{min}$ l'ampoule explosait systématiquement
- (iii) Une fois le palier de température atteint dans le four (stabilité thermique dans les quatre zones de chauffe), la température dans les sections 3 et 4 est augmentée à une vitesse de $2\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ pour atteindre une température de $1160\text{ }^\circ\text{C}$, au-delà de celle dans les sections 1 et 2 afin de forcer le transfert des composés volatils restant vers le liquide pour compléter leur réaction. Cette troisième phase correspond ainsi à l'étape 2 de la Figure 95.
- (iv) Le four est ensuite soumis à un palier de 24 h à cette température de 1150°C dans les deux zones afin de permettre la réaction des différents composés chimiques.
- (v) Le four est enfin refroidi uniformément à une vitesse de $2\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ jusqu'à température ambiante. L'ampoule est cassée pour récupérer l'échantillon.

1.2. Résultats des synthèses

Dans un premier temps, la synthèse a été réalisée sur une composition correspondant au composé ZGSe, c'est-à-dire à $50\%_{\text{mol}}$ en ZnSe et $50\%_{\text{mol}}$ en Ga_2Se_3 . Dans notre cas, c'est un mélange $1\text{ Zn} + 2\text{ Ga} + 4\text{ Se}$. D'après les travaux d'Olekseyuk [154], les polycristaux obtenus à partir d'une telle composition de départ doivent présenter plusieurs phases (décrit dans la sous-partie 2.1.5.2 de la Partie A, et cf. le rappel du diagramme de phases en Figure 93) selon le chemin montré en Figure 98 :

- formation d'une partie contenant une phase à base de ZnSe,
- puis une partie contenant le ZGSe,
- enfin, une partie contenant une phase à base de Ga_2Se_3 .

Les différences de conditions expérimentales des échantillons présentés dans cette partie sont résumées dans le Tableau 21.

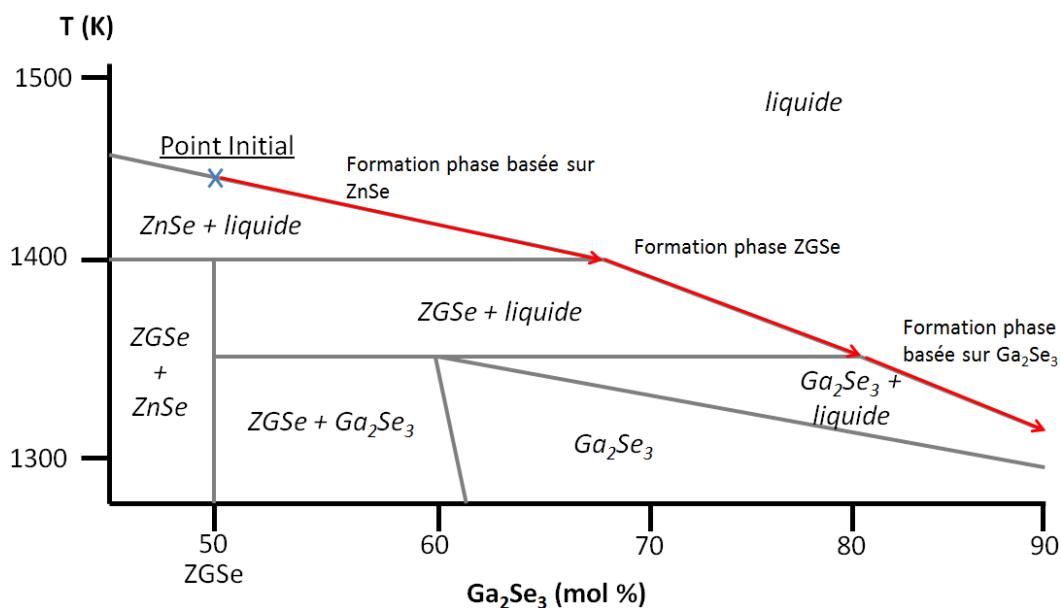


Figure 98: Zoom du diagramme de phase pseudo-binaire ZnSe-Ga₂Se₃ [154] montrant le chemin de parcours du liquidus lors d'un refroidissement lent à partir du liquide à 50%_{mol} en Ga₂Se₃ (point initial).

Tableau 21: Tableau récapitulatif des échantillons issus de la synthèse et présentés dans cette sous-partie

	refroidissement	composition	Masse réactifs (g)	Phases présentes
Echantillon I	Refroidissement Non Contrôlé	50% _{mol}	50	ZGSe, Ga ₂ Se ₃
Echantillon II	Refroidissement à 2°C/min	50% _{mol}	50	ZGSe, Ga ₂ Se ₃
Echantillon III	Refroidissement à 0.3°C/min avec gradient	50% _{mol}	50	ZGSe, Ga ₂ Se ₃ , ZnSe
Echantillon IV	Refroidissement à 0.3°C/min avec gradient	67% _{mol}	64.2	ZGSe, Ga ₂ Se ₃

1.2.1. Premiers résultats, composition à 50% en Ga₂Se₃

Les premières synthèses ont été réalisées selon le procédé décrit dans la sous-partie 1.1.3 pour la partie de chauffe, avec les éléments mis en proportion stœchiométrique (50mol% Ga₂Se₃) pour une masse totale d'environ 50 g.

1.2.1.1. Synthèse avec refroidissement rapide et non contrôlé

Les premiers échantillons n'ont pas été soumis à une vitesse de refroidissement telle que prescrite par notre protocole à cause de plusieurs pannes du four qui ont provoqué un refroidissement rapide non contrôlé de l'ensemble. Ces accidents nous ont permis néanmoins d'étudier des échantillons issus d'un refroidissement rapide (Echantillon I montré en Figure 99 et Figure 100). Ces lingots ne présentaient pas de fracture à leur surface. Peu de réactif se trouvait en dehors du lingot polycristallin ce qui nous faisait penser que la quasi-totalité des réactifs avait réagi. Nous avons, de plus, constaté que ce dernier ne collait pas à l'ampoule de quartz utilisée. En effet, le lingot en Figure 99 présente une surface, en contact avec l'ampoule, lisse et sans débris de verres.

Cette information est très utile pour la poursuite de cette étude car cela montre que le matériau ne réagit pas avec l'ampoule de quartz. Il n'était donc pas nécessaire d'utiliser un creuset en pBN [212] ou de recouvrir l'ampoule d'une couche inerte telle que du carbone [213]. Ces techniques sont utilisées par certaines équipes pour limiter l'interaction entre la phase liquide (lors de la synthèse) et l'ampoule. Ceci aurait compliqué fortement le procédé : obtenir un dépôt régulier de carbone au fond de l'ampoule peut présenter une difficulté expérimentale supplémentaire ; le creuset peut conduire à une condensation des espèces volatiles dans la partie entre le creuset et l'ampoule, appauvrissant ainsi le mélange réactionnel en ces composés et donnant un échantillon à la concentration non contrôlée [58].



Figure 99: Photographies de l'échantillon I de synthèse avec une vitesse de refroidissement rapide non contrôlée.

L'intérieur de l'échantillon, vu à partir de la tranche, semble être homogène mais avec des pores. De plus, aucun cristal n'est visible à l'œil nu dans l'échantillon I, à cause de la vitesse de refroidissement trop élevée. Cette répartition homogène est observable au microscope optique (Figure 100) ainsi qu'au MEB (Figure 101). L'analyse DRX effectuée sur cet échantillon (Figure 102), à partir d'un morceau prélevé au milieu de l'échantillon, montre cependant qu'il est polyphasique et est composé principalement de deux phases : $ZnGa_2Se_4$ et Ga_2Se_3 . Celles-ci correspondent aux phases attendues d'après le diagramme de phase réalisé par Olekseyuk et al [154].



Figure 100: Photographie de la tranche de l'échantillon I avec une vitesse de refroidissement rapide non contrôlée

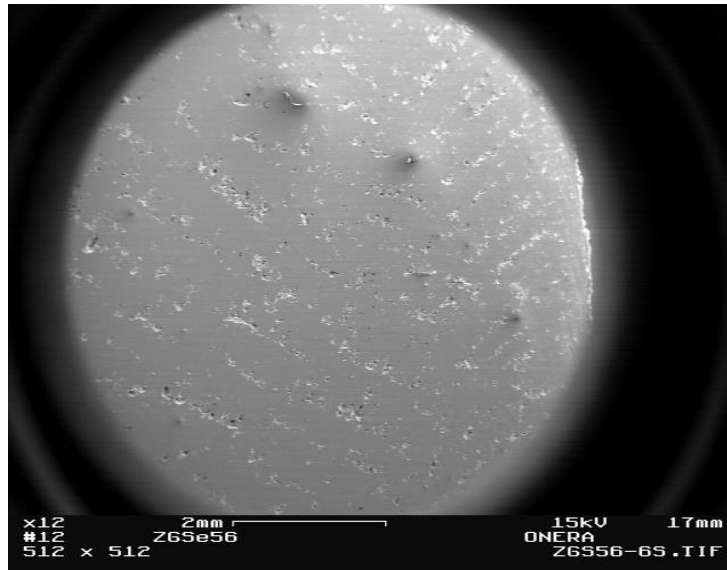


Figure 101: Vue au MEB de la tranche de l'échantillon I montré en Figure 99

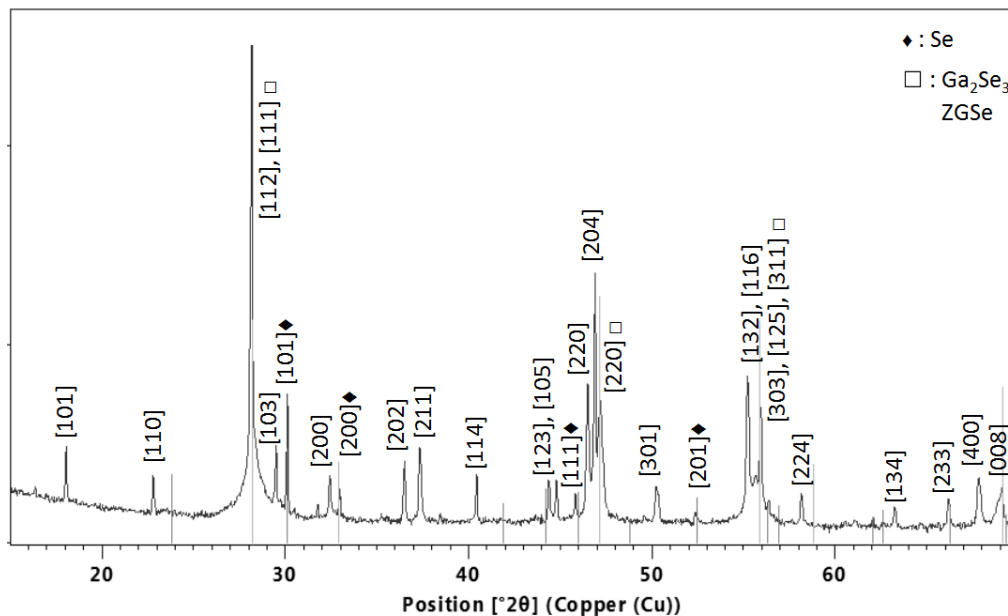


Figure 102: Analyse DRX de l'échantillon I avec une vitesse de refroidissement rapide non contrôlée. Présence majoritaire de ZGSe (fiche ICDD [201] 04-006-9425), trace de sélénium (fiche ICDD [201] 01-086-2246) et de Ga₂Se₃ (fiche ICDD 04-004-8651). Les traits correspondent aux pics théoriques des phases de Se et de Ga₂Se₃

1.2.1.2. Refroidissement contrôlé des échantillons

Les échantillons suivants ont pu être réalisés en suivant le protocole décrit dans la sous-partie 1.1.3, c'est-à-dire qu'ils ont été refroidis à une vitesse de 2°C/min uniformément sur l'ensemble de l'ampoule. Cette vitesse permet au four d'atteindre la température ambiante durant la nuit. Ainsi, les polycristaux synthétisés présentaient des grains visibles à l'œil nu, tels que montrés en Figure 103-A. Comme pour l'échantillon I montré précédemment, les ampoules présentaient peu de matériaux ailleurs que dans le lingot principal, indiquant que quasiment tous les réactifs de départ ont bien réagis et se trouvaient dans le lingot. De plus, en observant la tranche de l'échantillon après découpe longitudinale (Figure 103-B), on constate la présence d'une phase au fond du lingot qui se démarque s'étant formée en premier durant le refroidissement. En effet, la température la plus basse durant le refroidissement se situe dans la partie basse de l'ampoule car elle se trouve à une extrémité du four tubulaire, conduisant l'échantillon à cristalliser de bas en haut (Figure 103 B). On constate aussi, en observant la tranche, que les échantillons présentent de grands pores qui sont situés principalement dans la partie haute de l'échantillon (qui est ainsi la dernière zone à cristalliser).

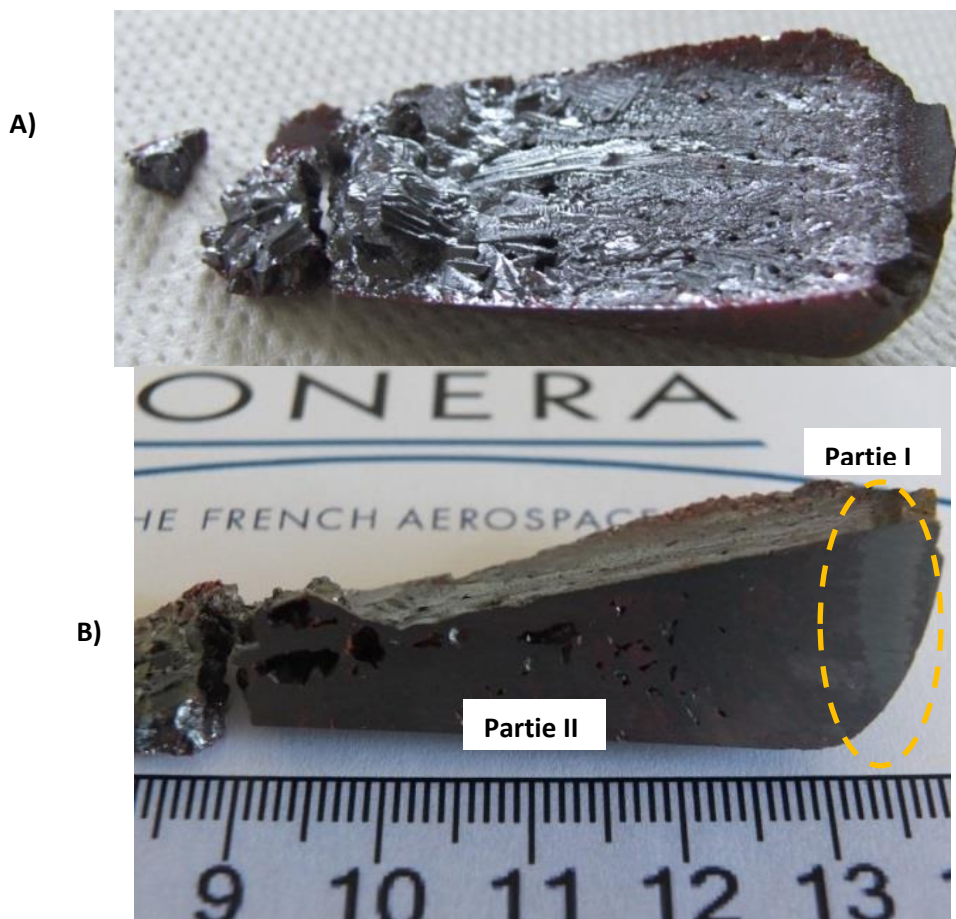


Figure 103: A) Photographie de l'échantillon II; B) Photographie de la tranche de l'échantillon II avec la répartition des deux parties (partie I et partie II)

Afin d'analyser les compositions des deux parties de l'échantillon, nous avons à nouveau utilisé l'analyse DRX : Figure 104 pour la partie I et Figure 105 pour la partie II. La partie I qui correspond à la partie cristallisée en premier contient majoritairement du ZGSe avec un peu de phase à base de ZnSe.

La partie II, cristallisée après, contient principalement une phase à base de Ga_2Se_3 additionnée d'un peu de phase à base de ZnSe. On retrouve ainsi la présence des trois phases cristallines telles qu'indiquées dans le diagramme de phase à savoir une phase à base de ZnSe, du ZGSe et une phase à base de Ga_2Se_3 .

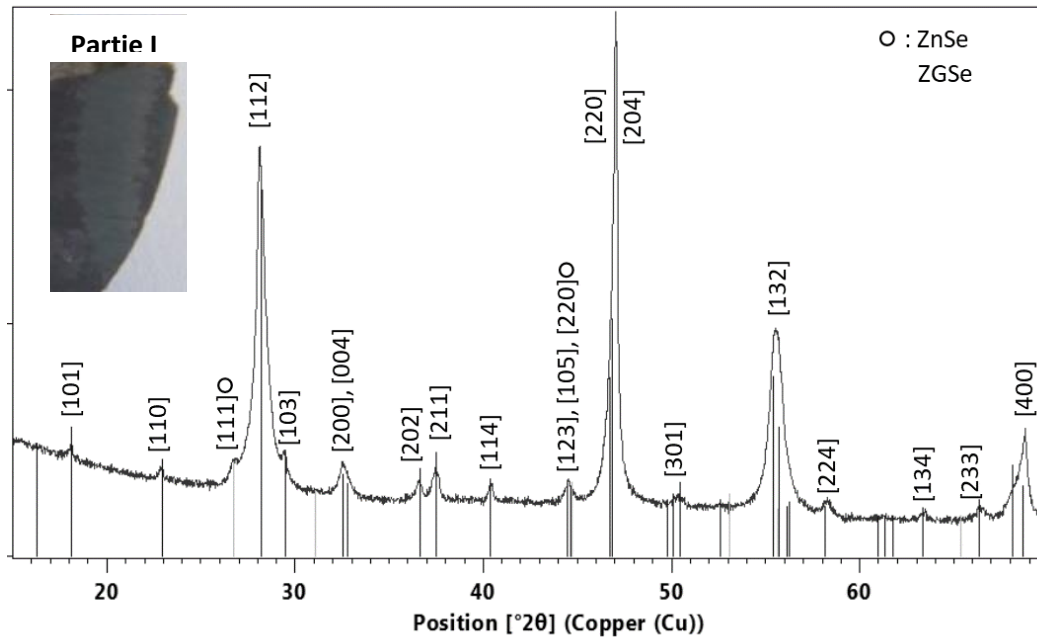


Figure 104: DRX de la partie I de l'échantillon II présenté en Figure 103. Présence majoritaire de ZGSe (fiche ICDD [201] 04-006-9425) et de ZnSe (fiche ICDD [201] 01-081-8293)

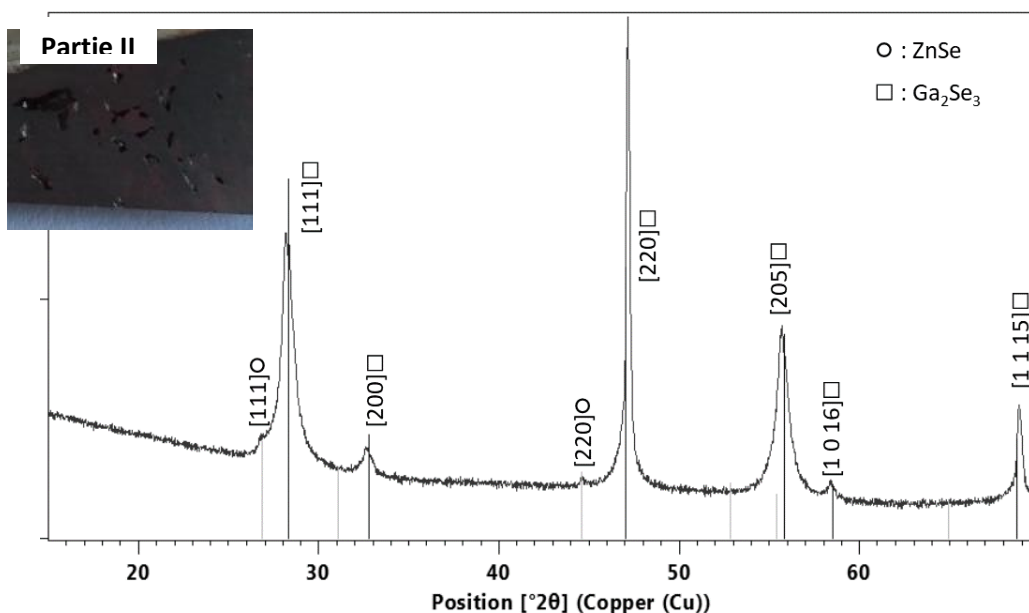


Figure 105: DRX de la partie II de l'échantillon II présenté en Figure 103. Présence majoritaire de Ga_2Se_3 (fiche ICDD [201] 04-004-8651) et trace de ZnSe (fiche ICDD [201] 01-081-8293)

La maîtrise du refroidissement à 2°C/min a ainsi permis d'obtenir une petite quantité de ZGSe au sein des échantillons cristallisés. Cependant, ces derniers restent très poreux. De plus, la présence de la phase de ZGSe est relativement peu marquée car une grande partie est mélangée à la phase à base de ZnSe.

Afin d'augmenter la taille de la partie contenant la phase de ZGSe, il faut réussir à la concentrer, ou la ségréger. Nous avons donc envisagé d'augmenter légèrement le gradient thermique dans la partie basse du four, qui contient le liquide, lors du refroidissement.

1.2.1.3. Refroidissement lent avec gradient thermique

Comme il cela a été suggéré dans la partie précédente, nous avons mis en place un faible gradient de température durant la cristallisation du lingot. Cette répartition de température se rapproche ainsi du fonctionnement d'un four de type Bridgman. On rappelle que dans un four Bridgman (décrit dans la sous-partie 2.2.2 de la Partie A de ce mémoire), il est possible soit de translater l'ampoule contenant le mélange au sein d'un profil de température fixe, soit de modifier le gradient de température englobant l'ampoule fixe. Utiliser un tel gradient durant la cristallisation permet de mieux ségréger les phases comme attendu en parcourant le liquidus.

Afin de réaliser ce gradient dans le mélange fondu, la température est abaissée dans un premier temps à une vitesse de 0,1°C/min pendant 12 heures dans la section 1 du four (illustrée en Figure 97), c'est à dire dans la partie basse de l'ampoule. Laisant à la fin un écart de ~72°C entre les sections 1 et 2 du four. L'ensemble du four est ensuite refroidi à une vitesse de 0,3°C/min pendant une durée de 8 heures permettant ainsi de passer sous la température de cristallisation de la dernière phase. Enfin, le four est ramené à température ambiante à une vitesse de 3°C/min.

Le lingot ainsi obtenu (photographies de l'échantillon III en Figure 106) présente plusieurs parties avec des tailles de grains et surtout des couleurs différentes. En effet, à la différence des précédents lingots, celui-ci possède une partie de couleur jaune-orangée, couleur en accord avec l'énergie de transition bande à bande (gap) du ZGSe qui correspond à une longueur d'onde de « coupure » de 0,5 µm [148]. La forme du lingot provient d'une erreur dans la programmation du refroidissement : en effet la rotation n'a pas été arrêtée avant le début du refroidissement mais seulement au bout de 2 heures. Une photographie de la coupe longitudinale de ce lingot (Figure 107) montre la présence de trois parties polycristallines distinctes qu'il est nécessaire d'identifier.

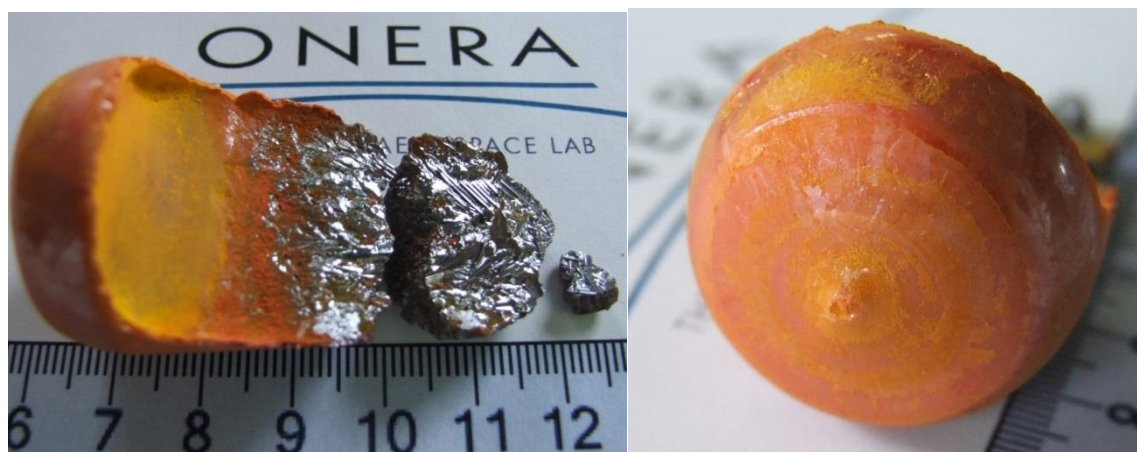


Figure 106: Photographies de l'échantillon III refroidi avec le gradient de température



Figure 107: Photographie de la tranche de l'échantillon III, où trois zones sont observables (parties I, II et III).

L'analyse DRX de la partie I montre que cette zone est composée de deux phases : présence de la phase à base de ZnSe et composition majoritaire de ZGSe (diffractogramme en Figure 109). La partie II du lingot est composée à près de 100% de ZGSe (diffractogramme en Figure 110) tandis que la partie III du lingot ayant cristallisée en dernier est composée de Ga_2Se_3 et de GaSe (diffractogramme en Figure 111). On retrouve ainsi la succession des phases décrites par le diagramme de phases (chemin le long du liquidus explicité en Figure 98). Les distinctions entre ces phases sont de plus visibles au microscope optique (partie I et II visible dans la Figure 108-A, partie III dans la Figure 108-B).

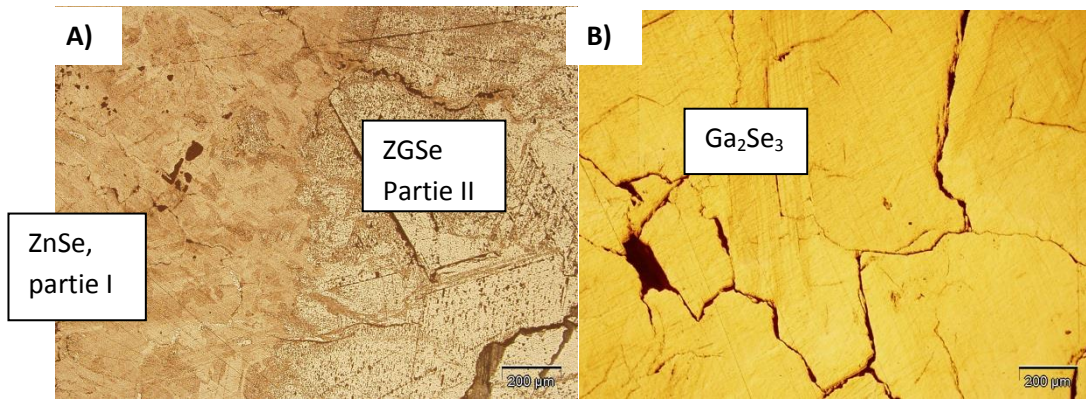


Figure 108: Photographies microscopes de la zone de transition entre la partie I et II (A) et dans la partie III (B) de l'échantillon III.

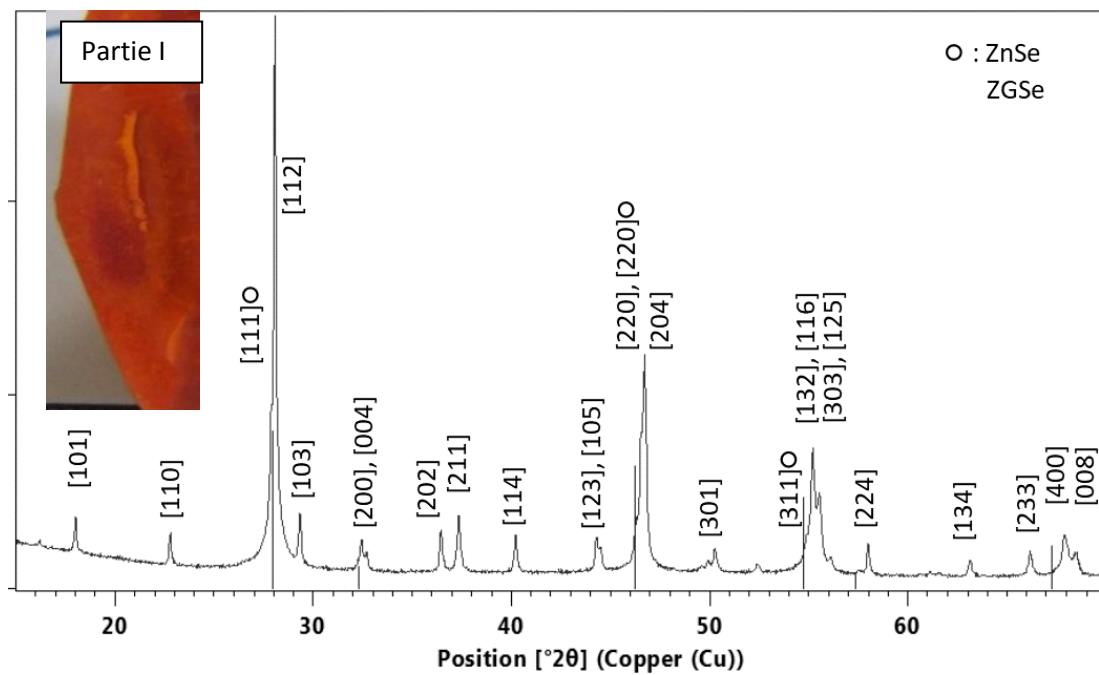


Figure 109: Diffractogramme de la partie I issu de l'échantillon III: présence majoritaire de ZGSe (fiche ICDD [201] 04-006-9425) et trace de ZnSe (fiche ICDD [201] 01-081-8293) et représentation des pics théoriques)

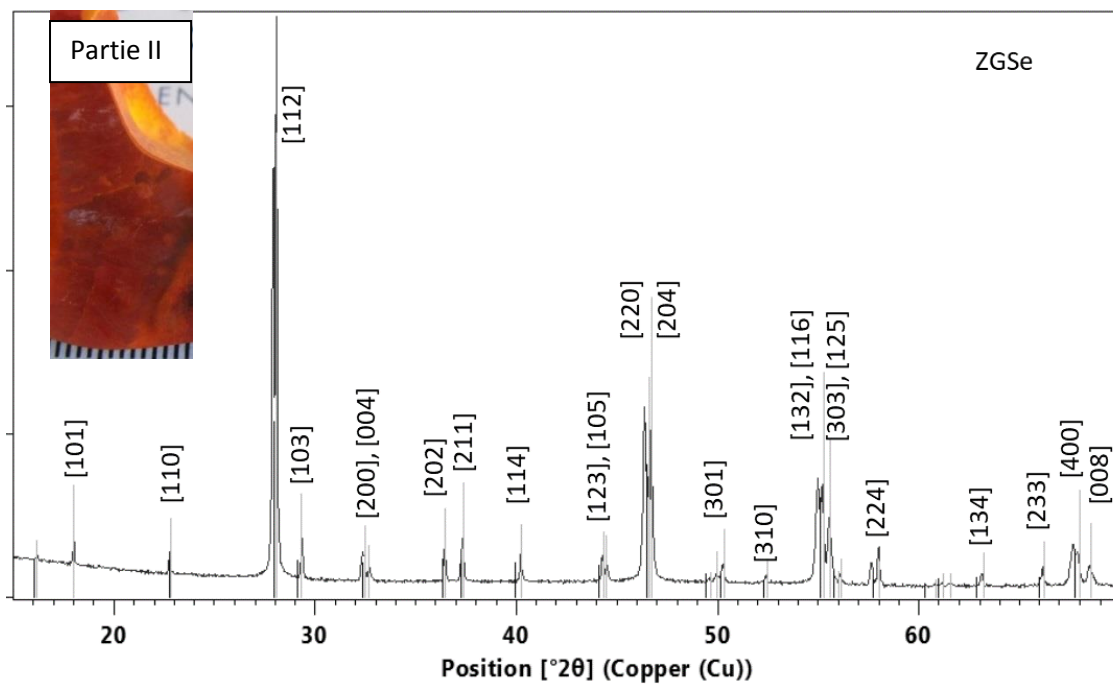


Figure 110: Diffractogramme de la partie II issu de l'échantillon III: présence exclusive de ZGSe (fiche ICDD [201] 04-006-9425)

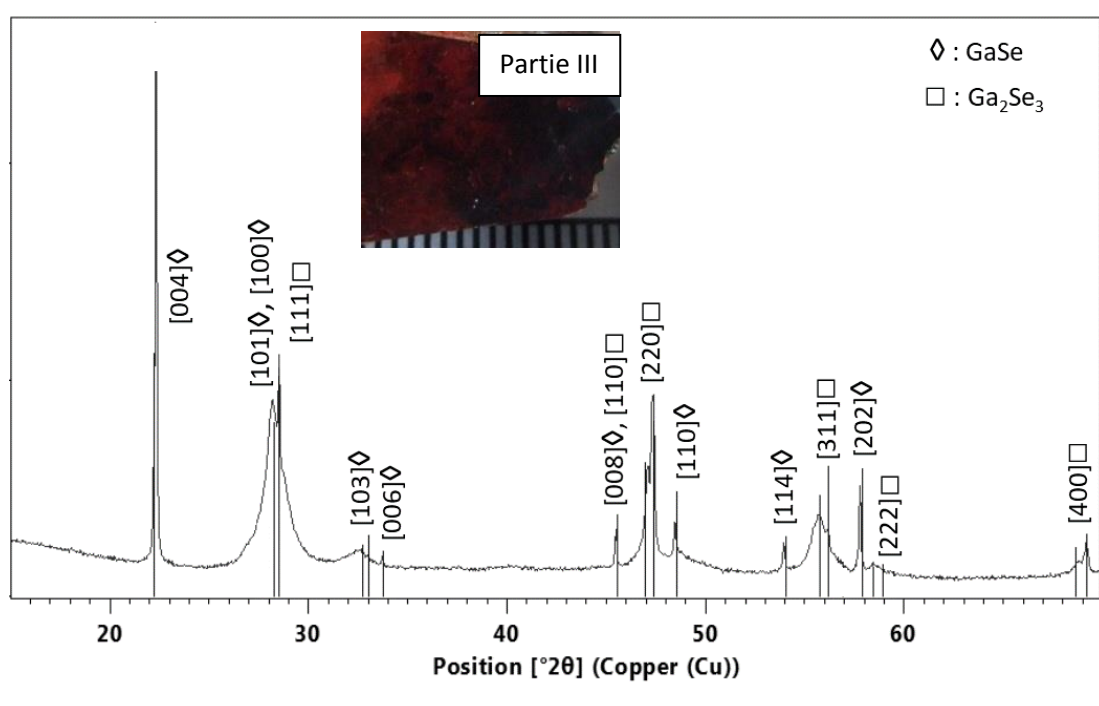


Figure 111: Diffractogramme de la partie III issu de l'échantillon III : Présence majoritaire de Ga_2Se_3 (fiche ICDD [201] 04-006-9425)

En plus d'observer l'enchaînement de phases décrit par la littérature, le lingot obtenu à l'aide du gradient lors du refroidissement possède, d'après l'analyse DRX décrite précédemment, une zone de ZGSe quasi pure située au centre. Il est ainsi possible de réaliser une caractérisation préliminaire de la phase ZGSe sur un lingot polycristallin (photographie du morceau polycristallin et monophasique en Figure 112-B) dans l'attente d'échantillons monocristallins. Cette caractérisation est décrite plus loin dans ce chapitre dans la sous-partie 1.3. Nous avons vu que les phases étaient discernables au microscope optique (Figure 108). Malheureusement, une image au MEB ne permet pas de différencier les phases (Figure 113) : ce problème provient du fait que les éléments présents dans nos échantillons sont de masses molaires très proches (65.38 g.mol^{-1} pour le zinc, 69.72 g.mol^{-1} pour le gallium et 78.96 g.mol^{-1} pour le sélénium) et les différentes phases présentes possèdent toutes ces trois éléments chimiques, ne permettant pas un contraste visible au MEB. On constate tout de même que l'échantillon est de bonne qualité cristallographique et possède peu de fissures ou de pores.

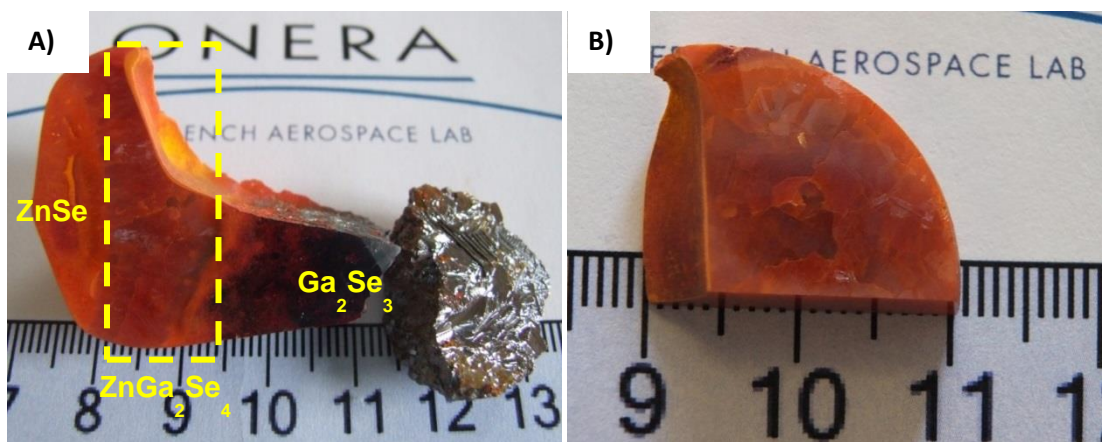


Figure 112: A) Photographie de l'échantillon III avec la représentation des zones et des phases importantes; B) photographie du morceau monophasique et polycristallin de ZGSe extrait du lingot polyphasique

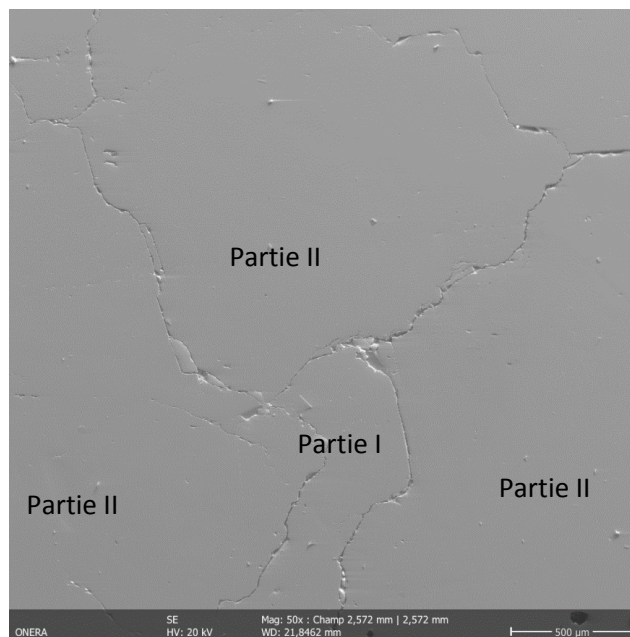


Figure 113: Vue MEB de la frontière entre la partie I et la partie II de l'échantillon III

D'après les observations précédentes, le protocole utilisé, et tout particulièrement le refroidissement lent à travers un gradient thermique, permet d'obtenir des lingots de qualité suffisante pour l'étape de croissance par la méthode Bridgman : une réaction complète des réactifs conduisant à un mélange de phases comme attendu d'après le diagramme de phases. Cependant, la composition pose problème pour la réalisation de la croissance. En effet, nous avons observé grâce à la DRX et le diagramme de phases issu de la littérature [154], la présence de ZnSe dans la première zone à cristalliser. Certes, la présence de cette phase ne pose guère de problème pour la réalisation de la synthèse chimique mais l'effet est différent pour la croissance cristalline, car pour amorcer la croissance d'un lingot monocristallin par le procédé Bridgman, un petit monocristal dit « germe » (orienté dans la direction désirée) doit être utilisé [57]. Cependant, il n'est guère intéressant d'utiliser un germe à cette composition de 50% du fait de la formation d'une phase à base de ZnSe en premier lieu neutralisant l'intérêt du germe : la phase de ZGSe qui se formerait ensuite cristalliserait sur la phase de ZnSe et non sur le germe. De plus, le rendement total pour former du ZGSe pur est impacté par cette formation de la phase à base de ZnSe, abaissant ainsi le rendement global. L'encadré dans la sous-partie 2.1.5.2 de la Partie A de ce manuscrit décrit le calcul du rendement, qui a ainsi été évalué à environ 27 %_{mas}, ce qui est une valeur médiocre.

Afin d'améliorer le rendement de la cristallisation et de pouvoir utiliser un germe pour le procédé Bridgman, il est nécessaire d'utiliser une composition qui cristallise ZGSe en premier lieu et non ZnSe.

1.2.2. Autre composition testée : 67% en Ga₂Se₃

D'après les travaux d'Olekseyuk, des compositions permettant la formation de ZGSe dès le début du refroidissement du liquide existent et sont situés au-delà du point péritectique. C'est-à-dire qu'elles correspondent à des mélanges avec une fraction molaire de Ga₂Se₃ supérieure à 67% (Rappel du diagramme de phase en Figure 114-A), jusqu'à environ 81.5% (au-delà, il se forme du Ga₂Se₃). Afin de former le plus de ZGSe possible lors de la cristallisation lente, il est nécessaire de se placer à la composition 67%_{mol} (parcours le long du liquidus à partir de ce point montré en Figure 114-B). Le rendement d'une cristallisation à partir d'un mélange liquide de cette composition a été calculé dans l'encadré précédemment dans la sous-partie 2.1.5.2 de la Partie A. Il a été évalué à 40%_{mas}, contre 27%_{mas} en partant d'un mélange à la composition de 50%_{mol}. Cette composition nous permettrait ainsi d'obtenir une plus grande quantité de ZGSe pur et permettrait de plus l'utilisation de germe pour la croissance Bridgman.

Pour la réalisation des échantillons (comme les lingots de gallium utilisés sont des lingots de 10 g), les masses de réactifs utilisés ont été ajustées pour obtenir la composition désirée sans devoir couper les lingots de gallium. La masse des réactifs pour la synthèse correspond alors à un multiple de 32,1 g (on a alors 2,3 g de Zinc, 10 g de Gallium et 19,8 g de Sélénium).

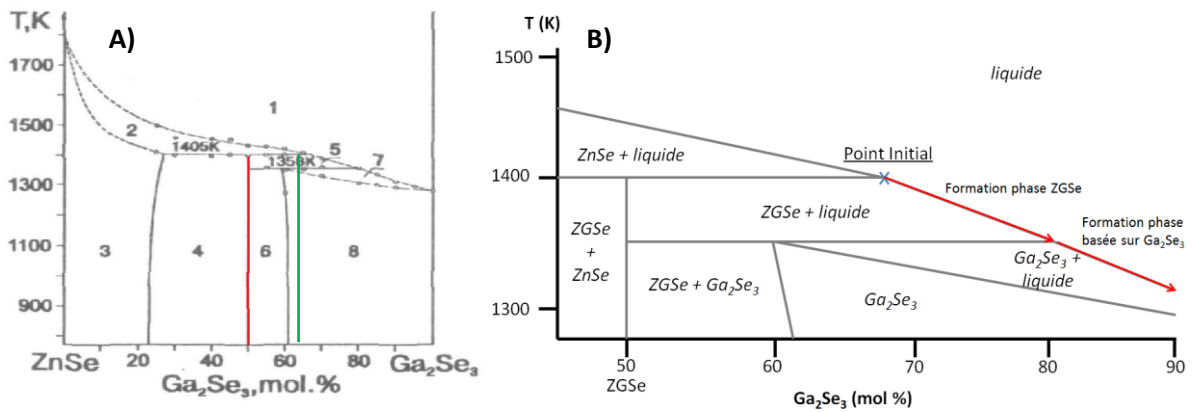


Figure 114: A) Rappel du diagramme de phases pseudo-binaire ZnSe-Ga₂Se₃. La barre verticale en rouge correspond au composé défini ZGSe, la barre verte à la composition à 67%_{mol} en Ga₂Se₃ [154]. B) Représentation du parcours le long du liquidus pour la composition à 67%_{mol} en Ga₂Se₃

Cette composition à 67%_{mol} a ainsi été retenue pour la réalisation des croissances. Les échantillons ainsi synthétisés (un lingot, désigné ici par échantillon IV, est présenté dans la Figure 115) ont été utilisés pour la croissance Bridgman, qui est décrite dans le chapitre 2.

Malheureusement, à cause des conditions explosives liées aux conditions de synthèse et des éléments chimiques utilisés, de nombreuses explosions et détériorations du four de synthèse se sont produites, limitant drastiquement le nombre d'essais. Une optimisation complète n'a pu être réalisée.

Par ailleurs, la quantité de matière utilisable pour la réalisation des synthèses chimiques ne pouvait excéder une certaine quantité (les synthèses à 64,2g étaient possibles alors que les synthèses à 96,3g explosaient systématiquement), limitant ainsi la taille des lingots de synthèse réalisables. Dans la prochaine sous-partie, nous allons décrire un peu plus en détail ces problèmes qui ont ponctué ces travaux de thèse et des solutions que nous avons proposées.

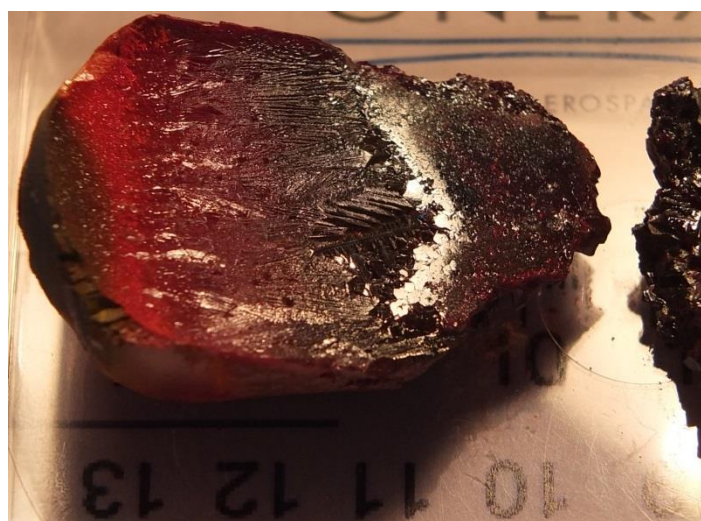


Figure 115: Photographie de l'échantillon IV réalisé avec une composition à 67%_{mol} en Ga₂Se₃ et en utilisant le gradient lors du refroidissement

1.2.3. Problèmes expérimentaux rencontrés

Les travaux expérimentaux de cette thèse ont fortement été impactés par de nombreux problèmes techniques. Certains étaient liés à la limite de l'équipement compte tenu de la température de synthèse plus élevée de ZGSe ($\sim 1160^\circ\text{C}$) comparativement aux autres matériaux précédemment étudiés à l'Onera : ZnGeP_2 (1060°C), AgGaS_2 (1030°C) ou AgGaGeS_4 ($\sim 900^\circ\text{C}$). Les types de problèmes rencontrés lors de cette étape de synthèse sont explicités plus en détail dans l'Annexe E.

1.3. *Caractérisation des polycristaux*

Dans la sous-partie 1.2.1.3, nous avons décrit un échantillon polycristallin de ZGSe pur. Nous avons ainsi pu réaliser une caractérisation préliminaire de cette phase à partir d'un échantillon extrait de cette partie de lingot (Figure 116). Plusieurs propriétés ont ainsi été déterminées telles que la transparence optique, l'expansion thermique, la conductivité thermique.



Figure 116: photographie de l'échantillon polycristallin extrait de la partie II de ZGSe pur du lingot III (montré en Figure 107 et Figure 112)

1.3.1. Caractérisation de la transparence optique du lingot polycristallin de ZGSe

La première propriété à avoir été analysée est la gamme de transparence optique du matériau, qui doit être la plus large possible. Il s'agit de la condition première de l'objectif de cette thèse, c'est-à-dire la recherche des cristaux pour l'optique non linéaire dans le moyen infrarouge. La mesure de transmission des échantillons a été réalisée en utilisant deux spectromètres en transmission :

- Spectromètre Varian Agilent Cary 6000i, pour balayer de 0,2 à 1,8 μm en longueur d'onde ;
- Spectromètre FTIR Nicolet 5700, pour balayer de 1 à 20 μm en longueur d'onde

La mesure effectuée sur une tranche de 1,2 mm d'épaisseur de l'échantillon polycristallin décrit dans la sous-partie 1.2.2 est présentée en Figure 117. Tout d'abord, nous constatons à partir de la mesure des pertes optiques (Figure 117-A) que l'échantillon laisse passer du signal lumineux à partir de 0,55 μm . Cette valeur correspond au gap théorique calculé par l'équipe de Vilaplana [148] et mesuré par d'autres équipes [149]-[150] pour la phase de haute température (« defect-stannite ») du ZGSe. Le gap théorique pour la phase de basse température (« defect chalcopyrite ») a été évalué à 0,51 μm [148], proche de la valeur mesurée. Nous constatons ensuite une diminution de la transparence au-delà de 17 μm , mais laissant toujours transmettre une faible partie du signal lumineux jusqu'à 25 μm .

Nous rappelons que la transparence d'un échantillon est impactée par la présence de défauts absorbants ou diffusants. Ici les défauts diffusants sont des pores ou les joints de grains à cause de la biréfringence du ZGSe par exemple [214]. Il y a également des défauts absorbants comme des lacunes, des centres chargés, des impuretés,... Dans notre cas, c'est la diffusion aux joints de grains qui cause le plus de pertes dans la partie 0,55 -17 μm car c'est un polycristal. C'est à notre avis cela qui cause les pertes observées sur les courbes de la Figure 117. Avec un monocristal, ces pertes aux joints de gains seraient annulées. Il resterait néanmoins encore d'autres défauts principalement absorbants comme déjà observés dans le ZGP.

En ne tenant compte que de la transmission, la gamme d'utilisation du ZGSe, d'après notre observation, est estimée de 0,55 à plus de 17 μm , couvrant ainsi toute la bande III de l'infrarouge. D'après la littérature (quelques exemples de cristaux avec une grande gamme de transparence sont reportés dans le Tableau 22), seuls quelques composés présentent une gamme aussi intéressante tels que AgGaSe_2 [3] [215] ou BaGa_4Se_7 [215] qui sont eux aussi transparents jusqu'à 17 μm . De plus, les cristaux dont la gamme de transparence débute entre 0,6 et 1 μm ne peuvent être pompés optiquement à 1 μm à cause l'absorption à double photon. Grâce à son gap vers 0,5 μm , le ZGSe est potentiellement utilisable pour du pompage à 1 ou 2 μm . La gamme de transparence du ZGSe est donc très large comparée aux autres cristaux biréfringents pour les applications non linéaires.

Cependant, une fois les premiers monocristaux obtenus, il faudra caractériser leurs indices de réfraction et voire les courbes d'accord de phases du matériau pour déterminer si elles permettent bien d'exploiter le potentiel de transparence du ZGSe.

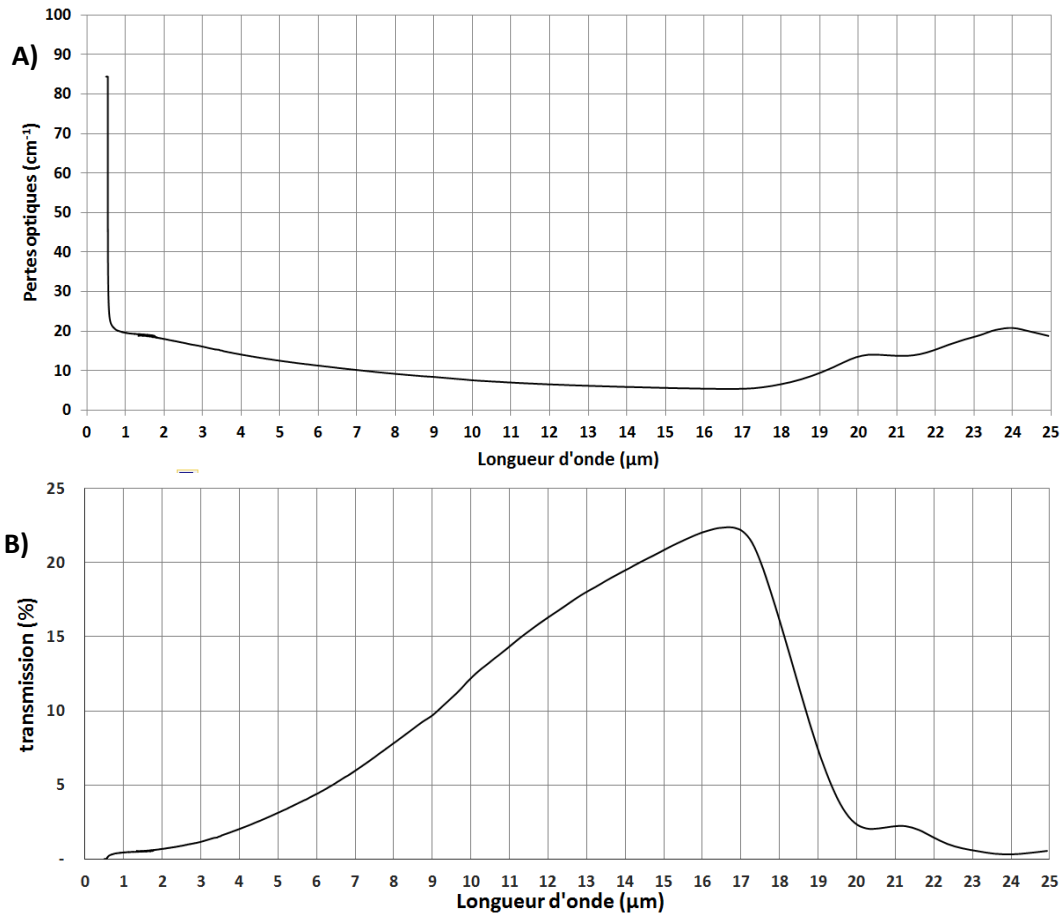


Figure 117: Mesure de la transparence obtenue sur l'échantillon IV polycristallin de la sous-partie 1.2.2 (effectuée sur une tranche de $L=1,2$ mm d'épaisseur) :
A) Pertes optiques (P) ; B) Transmission optique ($T(\%) = 10^{2-L \times P}$).

Par ailleurs, les valeurs des gammes spectrales concernant les cristaux présentés dans la littérature sont à nuancer. Pour notre échantillon de ZGSe, nous avons défini la gamme de transparence comme étant les deux longueurs d'onde à partir desquelles l'échantillon commence à absorber le signal lumineux. Or, les valeurs issues de la littérature précisent rarement si cette gamme correspond au début de l'absorption du composé (critère que nous avons utilisé) ou à la limite de transparence du composé (qui est totalement opaque au-delà de cette gamme). Cette imprécision peut fausser la comparaison entre cristaux : selon le second critère, la limite de transparence du cristal ZGSe devrait dépasser les 17 μm , renforçant l'intérêt de ce cristal en termes de gamme de transparence.

Tableau 22: Comparaison de la transparence de différents composés (*= ce travail)

Composé	<u>ZGSe</u> <u>(Polycristal)</u>	ZnGeP ₂ [215] [3]	HgGa ₂ Se ₄ [215]	AgGaSe ₂ [215]	LiInSe ₂ [215]	BaGa ₄ Se ₇ [215]
Gamme transparence (μm)	<u>0.5 – 17*</u>	0.7 – 9	0.96 - 13	0.8 - 17	0.6 – 12°	0.5 – 18

° Cette valeur de 12 μm pour le LiInSe₂ ne correspond pas à la diminution de la transmission ce composé présente en effet un pic absorbant à 10 μm (cf. Figure 40)

1.3.2. Mesure de la conductivité thermique du lingot polycristallin de ZGSe

La deuxième propriété à avoir été analysée est la conductivité thermique du composé qui influe fortement la résistance au flux laser du composé. En effet, à cause des fortes puissances laser utilisées pour les applications décrites dans le premier chapitre de la Partie A du manuscrit, le composé peut subir un fort échauffement localisé. Si le composé n'est pas capable d'évacuer cette chaleur générée, la température peut causer l'apparition de lentilles thermique voire d'endommagement. Ainsi, comme nous l'avons décrit dans la sous-partie 2.1.3 de la Partie A, plus un composé possède une conductivité thermique élevée, plus la chaleur générée sous l'effet du laser peut être évacuée, limitant les effets indésirables jusqu'à des puissances laser élevées.

La mesure a été réalisée grâce à la méthode MTPS (« Modified Transient Plane Source ») [216] décrite dans l'encadré ci-dessous, en utilisant un appareil C-therm TCI TH130041. Nous avons caractérisé l'échantillon présenté en Figure 116 en utilisant de l'eau comme agent de contact et en travaillant à température ambiante. **La conductivité thermique de cet échantillon polycristallin ZGSe a été évaluée à $2.9 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$.**

Méthodologie de la mesure de conductivité thermique :

La méthode MTPS consiste à envoyer une onde thermique sur l'échantillon pour mesurer la conductivité thermique [216]. En mesurant l'élévation de température et en connaissant la conductivité thermique du porte échantillon en contact avec l'échantillon à caractériser, il est possible de déterminer la conductivité thermique de l'échantillon.

Le porte échantillon consiste en un support cylindrique (visible en Figure 118-A) où le capteur de température est inclus en son centre (capteur montré en Figure 118-B). Ce capteur est aussi le point émetteur du choc électrique modulé chargé d'élever faiblement la température. Afin d'assurer un contact thermique efficace, un agent de contact (eau, glycol...) est utilisé entre l'échantillon et le porte échantillon. De plus, pour améliorer le contact entre les deux pièces en présence, un poids (500g dans notre cas) est posé sur l'échantillon. Cette méthode possède ainsi les avantages d'être non destructif (l'échantillon à caractériser ne voit qu'une légère élévation de température de moins de 1°C) et rapide (une mesure dure moins de 10 s). Cependant, l'échantillon doit être de dimension suffisante pour couvrir entièrement le capteur (surface disque de 2 cm²) et suffisamment épais (épaisseur de 5 mm minimum) pour que l'onde thermique soit totalement absorbée par l'échantillon. L'appareil utilisé est un C-therm TCI TH130041, capable de mesurer une gamme importante de conductivités thermiques (allant de 0,1 à 120 W.m⁻¹.K⁻¹) avec une erreur de 5%. Des échantillons témoins connus sont utilisés pour valider le système de mesure.

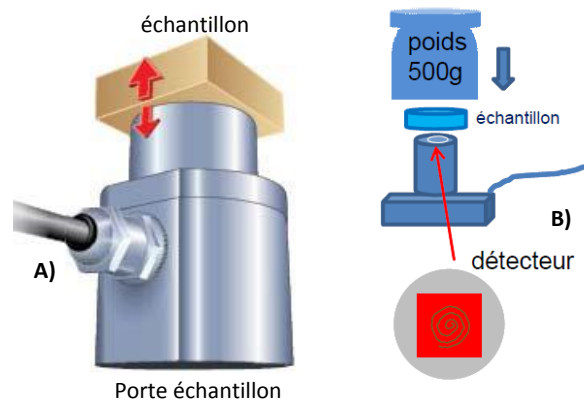


Figure 118: Représentation du porte-échantillon (A) avec le positionnement du détecteur de température (chargé aussi d'émettre le choc électrique) (B)

Cette valeur doit être comparée à d'autres cristaux utilisés pour les mêmes applications. Les cristaux les plus conducteurs présentent une conductivité thermique supérieure à 10 W.m⁻¹.K⁻¹ (18 W.m⁻¹.K⁻¹ pour ZnGeP₂ [182], 13 W.m⁻¹.K⁻¹ pour CdSiP₂ [3]). Cependant, ces cristaux présentent une gamme de longueurs d'onde limitée ne dépassant pas les 9 μm pour les utilisations en optique non-linéaire [127]. En comparant avec d'autres composés au sélénium (AgGaSe₂, BaGa₄Se₇ et LiInSe₂, résumés dans le Tableau 23), on constate que seuls les composés au lithium possèdent une conductivité thermique plus élevée. Cependant, ces composés au lithium présentent une gamme de transparence plus réduite que celle du ZGSe (décrit dans le Tableau 22). Ainsi, en termes de gamme de longueurs d'onde, ZGSe semble être le cristal le plus intéressant avec une bonne conductivité thermique (pour un sélénure), tandis que le LiInSe₂ sera plus intéressant pour des applications à longueur d'onde un peu plus faible. Une analyse plus détaillée des propriétés thermomécaniques est réalisée dans la sous-partie suivante 1.3.3 où nous discuterons du paramètre de résistance au choc thermique (dépendant de la conductivité thermique).

Tableau 23: Comparaison des conductivités thermiques pour différents composés au sélénium et ZnGeP₂ (*=ce travail ; ** autre cristal de l'Onera)

Composé	ZGSe (Polycristal)	ZnGeP ₂	AgGaSe ₂ [215] [3]	LiInSe ₂ [129] [215]	BaGa ₄ Se ₇ [122]
Conductivité (W.m ⁻¹ .K ⁻¹)	2.9 *	18 **	1	6.5	0.7

1.3.3. Coefficient d'expansion thermique (CET) et résistance au choc thermique du lingot polycristallin de ZGSe

La troisième propriété à avoir été analysée est le coefficient d'expansion thermique afin de pouvoir évaluer le paramètre de résistance au choc thermique qui informe de la tenue du composé à une élévation brutale de la température, permettant d'évaluer rapidement la capacité du cristal à résister à un échauffement.

Nous rappelons que le composé est de structure quadratique. Ainsi, il est possible que la dilatation suivant l'axe c de la maille cristalline soit différente de la dilatation suivant les axes a ou b. Comme l'échantillon utilisé était polycristallin, nous n'avons pas pu mesurer les coefficients d'expansion selon les différents axes. Nous avons ainsi mesuré le coefficient d'expansion moyen du ZGSe sur un échantillon de 2 mm d'épaisseur sur une gamme de températures allant de la température ambiante (25°C) à 800°C à l'aide d'un **Setaram Setsys Evolution** (description de l'appareil dans l'encadré ci-dessous). Le test a été réalisé sous atmosphère d'argon pour éviter l'oxydation du composé. L'évolution du coefficient d'expansion linéique tangent est représentée par une approximation linéaire (équation 4.4) en Figure 119.

$$\alpha(T) = 7,0 \cdot 10^{-9}T(^{\circ}C) + 8,1 \cdot 10^{-6} \quad (1.2)$$

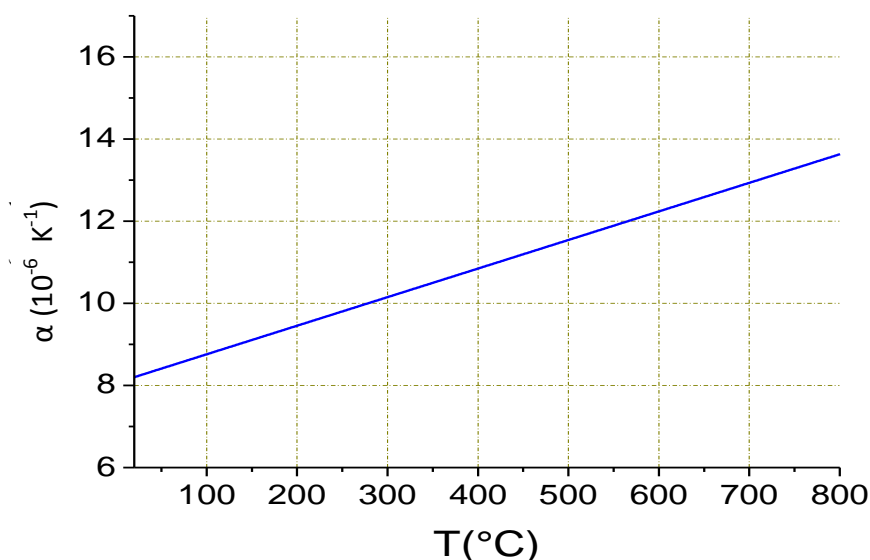


Figure 119: Evolution du coefficient de dilatation linéique moyen du ZGSe polycristallin avec la température

Description de l'appareil de mesure de dilatométrie :

L'appareil utilisé dans ces travaux est un Setaram Setsys Evolution. Cet appareil est composé d'un tube cylindrique chauffant, d'une sonde et d'un capteur de position (Figure 120). L'échantillon à caractériser est placé au sein du four (tube chauffant) et est mis en contact avec la sonde. L'ensemble sonde-capteur permet de mesurer l'évolution de l'épaisseur de l'échantillon soumis à un changement de température. A partir de cette variation de longueur, il est ainsi possible d'évaluer la valeur du coefficient de dilatation thermique de l'échantillon, grâce à la formule (où $\alpha_{(T)}$ est le coefficient d'expansion linéique tangent, $l_{(T)}$ la longueur à la température T):

$$\alpha_{(T)} = \frac{1}{l_{(T)}} \left(\frac{dl}{dT} \right)_T \quad (1.3)$$

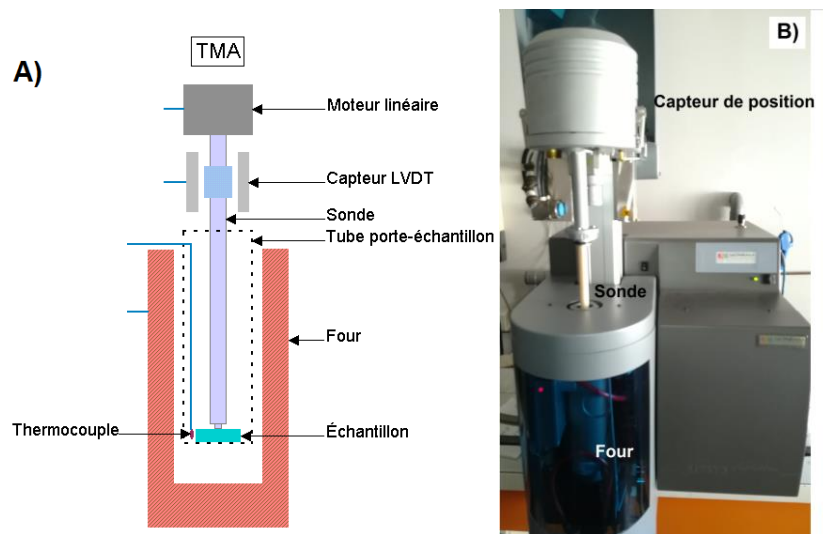


Figure 120: A) Schéma de principe de fonctionnement d'un appareil de mesure dilatométrique.
B) Photographie de l'appareil

Il est à noter que cette mesure peut déterminer les coefficients d'expansion thermique dans les axes cristallographiques ($\alpha_a(T)$, $\alpha_b(T)$ et $\alpha_c(T)$) si l'échantillon utilisé est un monocristal orienté. Dans le cas d'un échantillon polycristallin (ce qui est le cas pour ces travaux), **il n'est possible que de déterminer le coefficient moyen de dilatation**. De plus, afin de prévenir des potentielles oxydations d'échantillon causées par la montée en température et la réaction avec l'oxygène de l'air, ou d'autres composants, l'appareil peut être soumis à un balayage d'atmosphère inerte (argon, azote).

Le coefficient d'expansion moyen a ainsi été évalué à $8,1 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ à température ambiante, qui est une valeur assez faible – donc meilleure – en comparaison avec d'autres cristaux pour ce domaine d'application (Tableau 24).

A partir de ce paramètre et de la conductivité thermique il nous est possible d'approximer ce que nous désignerons le paramètre de Résistance au Choc Thermique (paramètre RCT). En effet, il est possible de définir un paramètre caractérisant la résistance du matériau à l'amorçage d'une fissure à la suite d'un choc thermique désigné R_T [217]. L'expression de ce paramètre est :

$$R_T = \frac{K_c \cdot \kappa \cdot f(v)}{E \cdot \alpha} \quad (1.4)$$

Avec K_c la ténacité, κ la conductivité thermique de l'échantillon, $f_{(v)}$ une fonction du coefficient de Poisson dont l'expression dépend de la forme de la géométrie de l'échantillon, E le module d'Young du matériau et α le coefficient d'expansion thermique. La valeur de ce paramètre permet d'évaluer la résistance du matériau à un choc thermique, qui peut être causé par l'utilisation d'une forte puissance laser (les cristaux étudiés dans cette étude ont pour vocation à être utilisés dans des appareillages optiques de fortes puissances, comme il a été décrit dans la sous-partie 1.1 de la Partie A). Ainsi, plus la valeur de ce paramètre est élevée, meilleure est la tenue au flux du composé étudié. Ce paramètre n'est cependant pas utilisable tel quel du fait du manque de données de notre composé. Romain Gaumé [138] a montré qu'il était possible de simplifier ce paramètre R_T [217] pour des monocristaux par le paramètre RCT :

$$RCT \approx \frac{\kappa}{\alpha} \quad (1.5)$$

Ce paramètre permet de comparer plus simplement les cristaux en n'utilisant que deux paramètres. Il est à noter que la valeur absolue de ce paramètre RCT n'a pas de grande signification et ne peut être utilisé que de manière comparative : un cristal avec un paramètre RCT plus élevé résistera en principe mieux à un choc thermique. **Le paramètre RCT du ZGSe a été évalué à 0.28 MW.m^{-1} .** Cette valeur est comparée avec les valeurs des paramètres RCT d'autres cristaux pour le domaine d'application ciblé dans le Tableau 24. On constate, en termes de composés au sélénium, que seul le LiInSe_2 présente un paramètre RCT plus élevé que le ZGSe (qui est ainsi plus résistant au choc thermique que les cristaux d' AgGaSe_2 et de BaGa_4Se_7). Le ZnGeP_2 , connu pour sa grande résistance à la puissance laser (et donc au choc thermique causé par le laser de pompe), possède la plus grande valeur au sein de notre tableau. Le cristal de LiInSe_2 (pour les cristaux à base de sélénium) est ainsi plus intéressant que le ZGSe quant à la tenue au choc thermique.

Tableau 24: Comparaison du coefficient d'expansion et du paramètre de résistance au choc thermique avec d'autres cristaux pour l'optique non linéaire (* = ce travail).

Composé	<u>ZGSe</u> <u>(polycristal)</u>	ZnGeP_2	AgGaSe_2	LiInSe_2	BaGa_4Se_7
Coefficient (10^{-6} K^{-1})	<u>8,1*</u>	20 [218] [219]	14 [220]	12 [215]	11 [215] [122]
Résistance Choc thermique (MW.m^{-1})	<u>0.28</u>	0,9	0,07	0,54	0,06

1.3.4. Conclusions des caractérisations sur échantillon polycristallin

Quatre propriétés ont ainsi été analysées sur des échantillons polycristallins (résumé des valeurs et comparaison avec d'autres cristaux dans le Tableau 25). Le ZGSe présente une gamme de transparence très large (de 0,5 à 17 μm) que seuls quelques autres composés au sélénium (AgGaSe_2 et BaGa_4Se_7) possèdent. Nous avons vu aussi que la conductivité thermique et le coefficient d'expansion thermique peuvent être combinés pour décrire le paramètre de Résistance au Choc Thermique (RCT), qui représente la capacité d'un échantillon monocristallin à résister à l'apparition/propagation de fissures suite aux chocs thermiques. Ce paramètre permet de comparer les différents cristaux quant à leur tenue thermomécanique et peut ainsi être considéré comme un important facteur de mérite. Le paramètre RCT du ZGSe a été évalué à $0,28 \text{ MW}\cdot\text{m}^{-1}$ pour un échantillon polycristallin, ayant une conductivité thermique plus faible qu'un échantillon monocristallin. D'après ce paramètre, et malgré l'état polycristallin, le ZGSe est l'un des meilleurs cristaux au sélénium (devancé par le LiInSe_2 , qui possède l'une des plus hautes conductivités thermiques des composés ternaires au sélénium [3] [215]). Cependant, la phase LiInSe_2 possède une gamme de transparence plus réduite que le ZGSe, ne permettant pas son utilisation pour des applications au-delà de 12 μm , contrairement au ZGSe qui peut atteindre les 17 μm . De plus le LiInSe_2 pose lui aussi des difficultés pour sa croissance cristalline : ce composé a une fusion non congruente et le lithium diffuse dans les réacteurs utilisés lors des procédés thermiques (au contraire de ZGSe qui réagit très peu avec les ampoules en silice, limitant les contraintes expérimentales mais qui est également très difficile à synthétiser). Nous pouvons représenter ainsi la valeur du paramètre RCT, considéré comme un facteur de mérite, en fonction de la gamme de transparence des composés (Figure 121) : illustrant que pour la gamme de transparence la plus large, le meilleur composé est le ZGSe.

Tableau 25: Tableau récapitulatif des propriétés évaluées sur ZGSe et comparaison avec d'autres cristaux pour l'optique non linéaire

Composé	Gamme de transparence (μm)	Conductivité thermique ($\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)	Coefficient d'expansion (10^{-6}°C^{-1})	Résistance choc thermique
ZGSe (Polycristal)	0,5 - 17	2,9	8,1	0,28
ZnGeP_2	0,7 – 9 [12] [215]	18 [3] [215] [182]	20 [218] [219]	0,9
HgGa_2Se_4	0,6 – 13 [12] [13]	2,5 [12]	/	/
AgGaSe_2	0,8 – 17 [12] [13]	1 [215] [3]	14 [20]	0,07
LiInSe_2	0,6 – 12 [12] [13]	6,5 [129] [215]	12 [215]	0,54
BaGa_4Se_7	0,5 – 18 [13]	0,7 [122]	11 [215] [122]	0,06

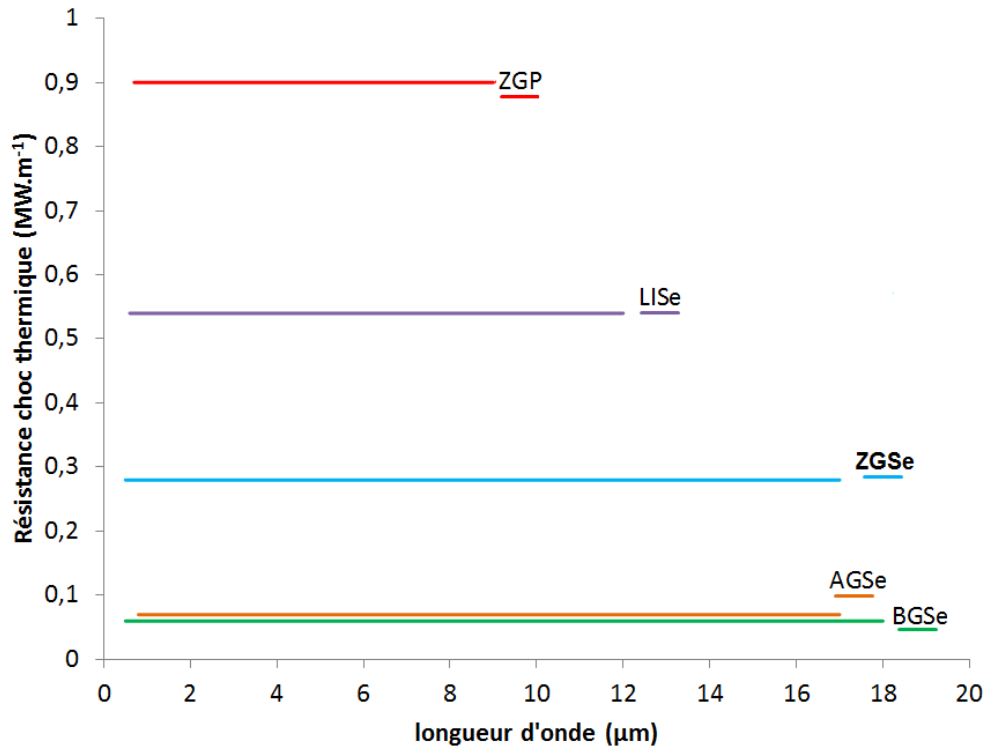


Figure 121: Facteur de mérite proposé pour la résistance au choc thermique (RCT) des cristaux en fonction de la gamme de transparence

Cependant, il ne faut pas oublier que toutes ces données mesurées de ZGSe l'ont été à partir d'un échantillon polycristallin. Il faut ainsi confirmer ces résultats et ce bon potentiel en caractérisant des monocristaux de ZGSe. Nous pourrions de plus avoir accès aux CTE dans les deux directions principales ; la conductivité thermique et la gamme de transparence devraient être meilleures.

De même, sur un échantillon polycristallin, nous n'avons pas accès à des propriétés qui sont fondamentales pour les applications OPO. Nous pouvons ainsi citer les indices de réfraction en fonction de la direction et de la longueur d'onde pour déterminer les courbes d'accord de phase et les coefficients non linéaires. Sans ces valeurs, il est impossible de dire si ZGSe est un bon matériau pour l'application visée. Néanmoins, il est prometteur et il nous apparaît important de poursuivre l'étape de croissance cristalline.

Dans le prochain chapitre, nous allons décrire le travail qui a été effectué pour tenter d'obtenir des monocristaux de ZGSe à l'aide d'un four Bridgman.

2. Chapitre 2 : Croissance de monocristaux par la technique Bridgman

Afin d'obtenir des monocristaux, nous avons utilisé le procédé Bridgman de croissance cristalline qui passe par la fusion du mélange à faire croître. A cause de la volatilité de certains éléments chimiques utilisés, nous avons dû passer par une première étape de synthèse chimique (décrite dans la sous-partie précédente 1.1.1) afin d'obtenir des lingots polycristallins ne contenant plus d'espèces (trop) volatile. Ainsi, alors que la synthèse chimique utilisait des éléments chimiques purs (zinc, gallium et sélénium), le procédé Bridgman utilise les lingots de synthèse, réduits en poudre grossière (Figure 122). La croissance est, elle aussi, réalisée à l'intérieur d'une ampoule en quartz scellée sous vide dans le laboratoire (description plus détaillée du procédé de soudure de l'ampoule décrite dans la sous-partie 1.1.2). Dans ce cas, n'ayant plus d'espèces fortement volatiles, l'épaisseur du quartz est plus faible (2mm au lieu de 3.5 mm pour la synthèse). Les cas de rupture d'ampoule dans le four Bridgman sont très rares.



Figure 122: Poudre grossière (issue du broyage d'échantillon de synthèse) utilisée pour la croissance Bridgman. La couleur rouge provient de la phase à base de Ga_2Se_3

Dans un premier temps, nous allons décrire l'appareil utilisé pour réaliser la croissance Bridgman. Ensuite, nous décrirons les croissances effectuées. Enfin, nous décrirons la modification apportée au four de croissance ainsi qu'à la composition pour améliorer la qualité des échantillons.

2.1. Description du four Bridgman utilisé

Le principe du procédé Bridgman, qui est le procédé de croissance monocristalline retenu pour ces travaux, est une méthode consistant à réaliser la cristallisation à partir d'un mélange fondu dans un creuset en déplaçant lentement le creuset dans un gradient de température du « chaud » vers le « froid ». Ce procédé a été décrit dans la sous-partie 2.2.2 de la Partie A. Nous avons utilisé un four de croissance de la société Cyberstar, capable de pivoter sur un axe pour passer en configuration horizontale ou verticale. Dans ces travaux, nous nous sommes concentrés sur l'étude de la croissance en configuration verticale. Ce four (montré en Figure 123-A) est entouré d'une enceinte de protection en plexiglas ventilée, qui est chargée de contenir les espèces volatiles pouvant être relâchées en cas de fuite des ampoules lors de la croissance. L'enceinte n'est cependant pas fermée hermétiquement, ne permettant pas de contrôler l'atmosphère au sein du four.

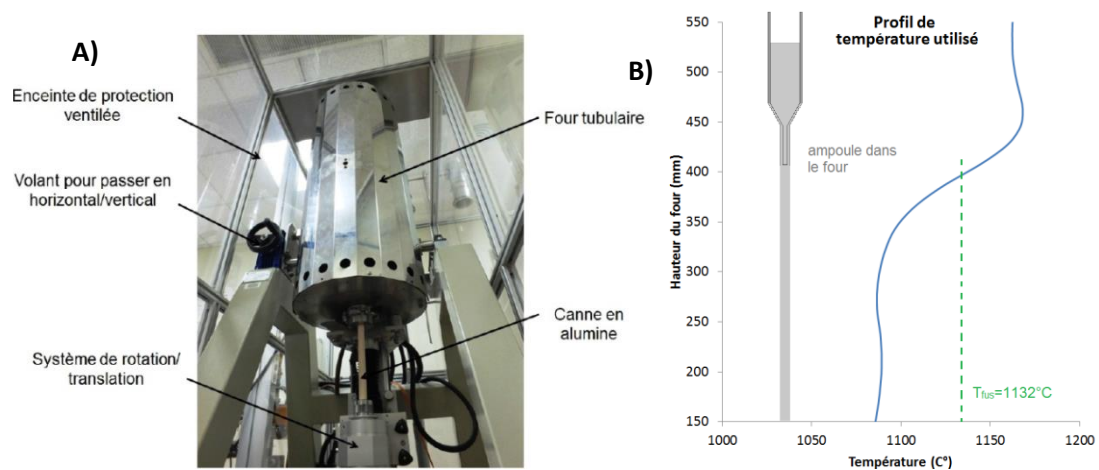


Figure 123: A) Photographie du four Bridgman utilisé pour ces travaux, au sein de l'enceinte de plexiglas; B) Mesure de la température au sein du four de croissance (représentation de l'ampoule et de la tige en alumine à côté de ce profil de température à l'instant initial).

Comme il avait été expliqué plus tôt dans la sous-partie 1.1.1 (à cause de la toxicité, risque d'oxydation et de pollution, volatilité...), la croissance est réalisée dans une ampoule en quartz. A la différence de celles utilisées pour réaliser la synthèse chimique (décrit dans la sous-partie 1.1.2), les ampoules de croissance utilisées possèdent une partie de faible rayon dans leur partie inférieure (la géométrie a été décrite dans la sous-partie 1.2.1 de la Partie B, concernant la simulation du four) prévue pour permettre l'utilisation d'un germe et la sélection d'une direction cristallographique (cf. Figure 124). Cette ampoule est déplacée verticalement (à partir de la zone de haute température) dans le four au sein du champ de température fixe (visualisé dans la Figure 123-B) pour faire croître les cristaux, à une vitesse de l'ordre de $0,4 \text{ mm.h}^{-1}$ permettant de réaliser la croissance en deux semaines. Afin d'améliorer l'homogénéisation, le four est doté d'un module capable de faire tourner l'ampoule sur son axe de manière constante ou variable. Dans un premier temps, les croissances ont été réalisées à l'aide d'une rotation alternée, capable de mieux homogénéiser le mélange fondu dans le four Bridgman comme il a été décrit dans la Partie B [165]. Dans la suite, nous allons décrire les résultats obtenus sur les essais de croissance.

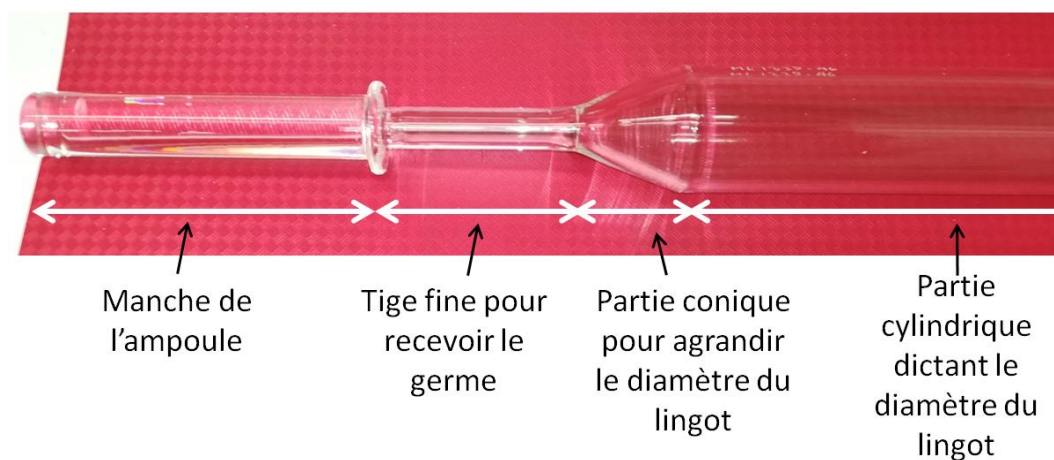


Figure 124: Photographie d'une ampoule de croissance utilisée pendant ces travaux

2.2. Résultats de la croissance Bridgman

2.2.1. Croissance sans palier lors du refroidissement et avec une rotation alternée

Plusieurs essais de croissance à une composition de 67%_{mol} en Ga₂Se₃ ont pu être ainsi réalisés. Comme nous avons détaillé dans la sous-partie 1.1.3 de la Partie B, le module ACRT, permettant de créer un profil de rotation alternée simple, permet une homogénéisation plus efficace du mélange qu'un profil de rotation constant. Du fait du caractère non congruent du composé ZGSe, qui peut poser problème lors de la croissance cristalline en créant des écarts de composition et donc des défauts dans le cristal, améliorer l'homogénéisation du mélange fondu permet de limiter l'apparition de ces défauts de concentration. L'échantillon a ainsi été soumis à un profil de rotation alterné tel que montré en Figure 125 et à une vitesse de translation de 0,4 mm.h⁻¹. Une fois la translation finie, l'échantillon a été refroidi à une vitesse de 5°C.h⁻¹ jusqu'à 975°C pour limiter l'apparition de contraintes à haute température liées au changement de température [166], ce qui peut causer l'apparition de fissures supplémentaires. Le four est ensuite refroidi à une vitesse de 50°C/h jusqu'à température ambiante.

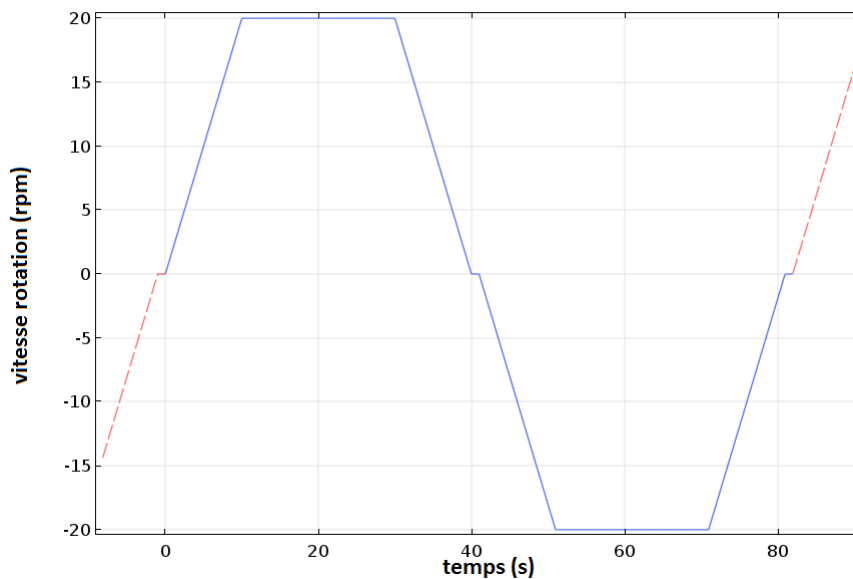


Figure 125: Profil de rotation alterné utilisé

Le lingot (**lingot I**) obtenu à la suite de ce protocole était polyphasique en accord avec le diagramme de phase et les précédents essais de synthèse chimique (photographie du lingot à la sortie de l'ampoule en Figure 126-A), confirmé par l'analyse DRX des différentes parties (Figure 127). Malheureusement, à la différence de la partie de Ga₂Se₃ composée de cristaux de plusieurs millimètres, la partie composée de ZGSe ne présente pas de cristaux de taille millimétrique (photographie en Figure 126-B). On constate sur cette dernière photographie la présence d'une inter-partie au milieu (barre jaune sur la Figure 126-B) composée d'un mélange de cristaux de ZGSe et de phase à base de Ga₂Se₃. Ce mélange de phase est causé par la composition du liquide qui est alors riche en Ga₂Se₃ et est proche de la composition pour ne plus former le ZGSe, les petites variations de concentration forment alors les deux phases (diagramme montré en Figure 114-A et B).

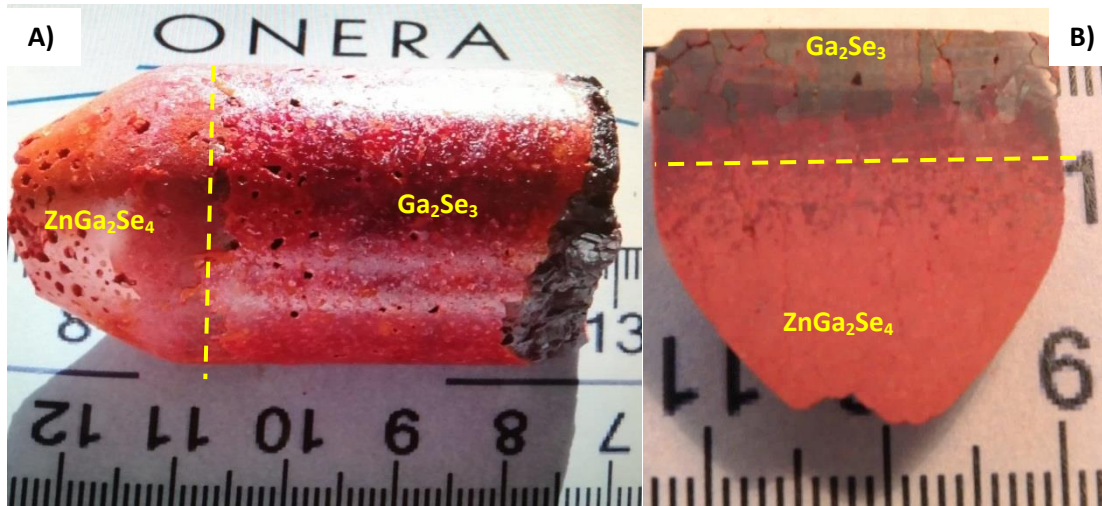


Figure 126: Photographies du lingot I de croissance (A), et coupe longitudinale du lingot au niveau de la zone de transition où le ZGSe est en bas (B).

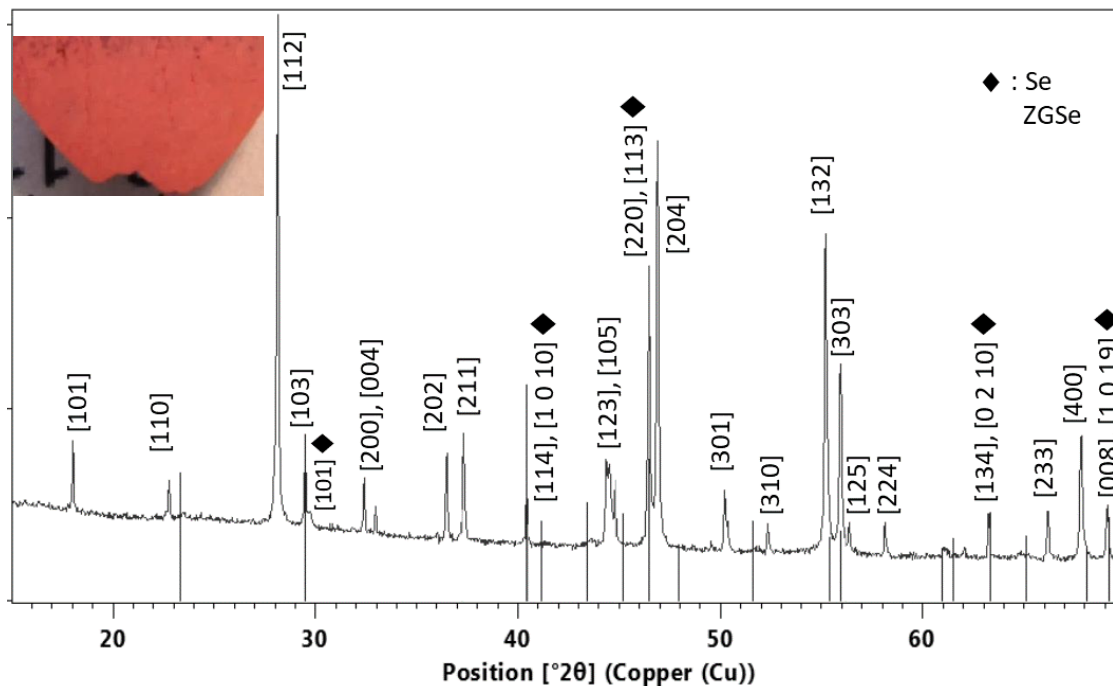


Figure 127: Diffractogramme de la zone de ZGSe (fiche ICDD [201] 04-006-9425) du lingot 1 (zone montrée en haut de la figure): trace de sélénium (fiche ICDD [201] 01-086-2246)

Une vue au microscope optique a permis d'observer la taille des cristaux de la phase de ZGSe (photos montrées en Figure 128). Tout d'abord, on peut observer une différence notable en termes de qualité cristallographique et de réflexion de la lumière incidente du microscope entre les deux phases cristallines (Figure 128-A) permettant une identification assez aisée au microscope des deux phases. De plus, une vue au microscope optique sur la zone de ZGSe (en Figure 128-B) montre que les cristaux de ZGSe sont de petites tailles (quelques centaines de microns) et présentent de nombreux défauts : porosités et fissures. Malheureusement, nous n'avons pas réussi à obtenir des échantillons de meilleure qualité avec l'utilisation de la rotation alternée.

Nous rappelons que l'optimisation de cette rotation alternée est plus complexe car il y a cinq paramètres contre un seul pour la rotation constante.

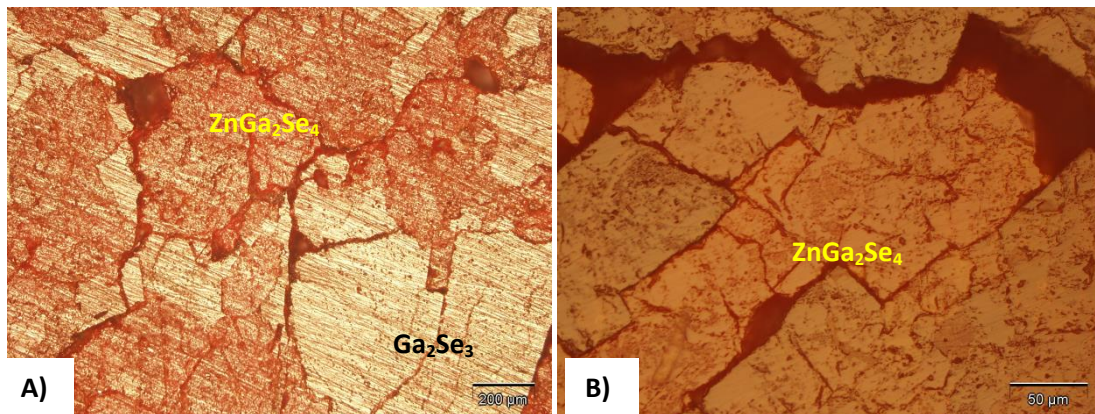


Figure 128: Photographies prises au microscope de la zone de transition (A, les gros grains sont du Ga₂Se₃) et de la zone de ZGSe zoomée (B) dans le lingot I

2.2.2. Croissance avec palier lors du refroidissement et avec une rotation constante

Dans la sous-partie précédente, nous avons utilisé la rotation alternée pour réaliser la croissance Bridgman. Cependant, les lingots obtenus étaient de mauvaise qualité (présence de fissures et de pores). Afin d'améliorer la qualité des échantillons, nous avons dû recourir à des modifications du procédé. Comme l'utilisation de la rotation alternée rajoute des variables supplémentaires à contrôler, nous avons décidé de poursuivre l'étude en utilisant la rotation constante de l'échantillon. Cela nous permet de nous concentrer sur des modifications à faire sur le four sans avoir à prendre en compte les paramètres de rotation et aussi pouvoir comparer l'influence sur la zone de transition entre les phases ZGSe et Ga₂Se₃ des régimes de rotation.

De plus, nous avons ajouté une étape supplémentaire lors du procédé Bridgman : réalisation d'un palier en température lors du refroidissement du four, après la croissance. Ce palier sert de recuit aux cristaux ce qui permet d'en améliorer la qualité en diminuant la quantité de défauts (baisse des lacunes d'éléments dans la maille cristalline, légère homogénéisation de la concentration dans une phase) sans modifier la croissance cristalline. Ainsi, lors du refroidissement, le four est refroidi à une vitesse de 5°C/h jusqu'à 975°C, tout comme les échantillons de la sous-partie précédente 2.2.1). S'en suit alors le palier de 100 h, puis un refroidissement à 50°C/h jusqu'à la température ambiante.

Nous avons poursuivi la croissance d'échantillons à partir de la composition à 67%_{mol}. L'échantillon obtenu (**lingot II**) est toujours polycristallin, cependant les cristaux à l'intérieur sont de taille plus importante que les échantillons précédents issus du lingot I (photographies de la tranche de l'interzone en Figure 129), confirmé par une caractérisation au microscope optique sur la phase de ZGSe (composition confirmée par l'analyse DRX Figure 131). Les cristaux au sein du lingot I font environ 100 µm de côté, contre plus de 300 µm pour le lingot II (comparaison de la taille des cristaux en Figure 130 : environ 100 µm pour le lingot I, plus de plus de 300 µm pour le lingot II). Malheureusement, la qualité cristalline reste toujours faible avec la présence de beaucoup de pores. Ces derniers peuvent expliquer en partie le manque de transparence des cristaux de ZGSe observé dans la Figure 129-B, contrairement à la zone de Ga₂Se₃.

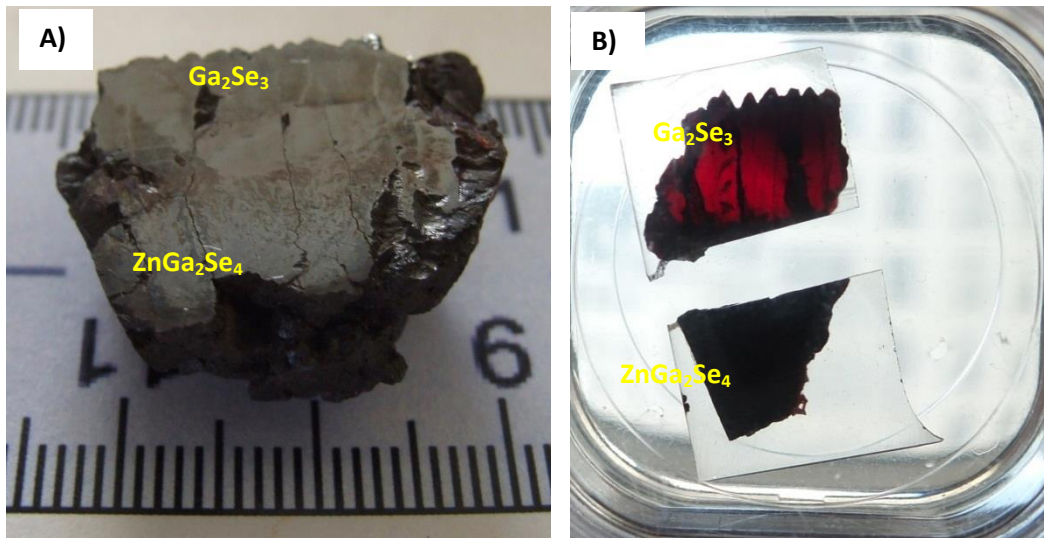


Figure 129: Photographies de la tranche du lingot II présentant des dendrites (A) et d'une tranche de 1 mm d'épaisseur extrait de ce lingot II (B)

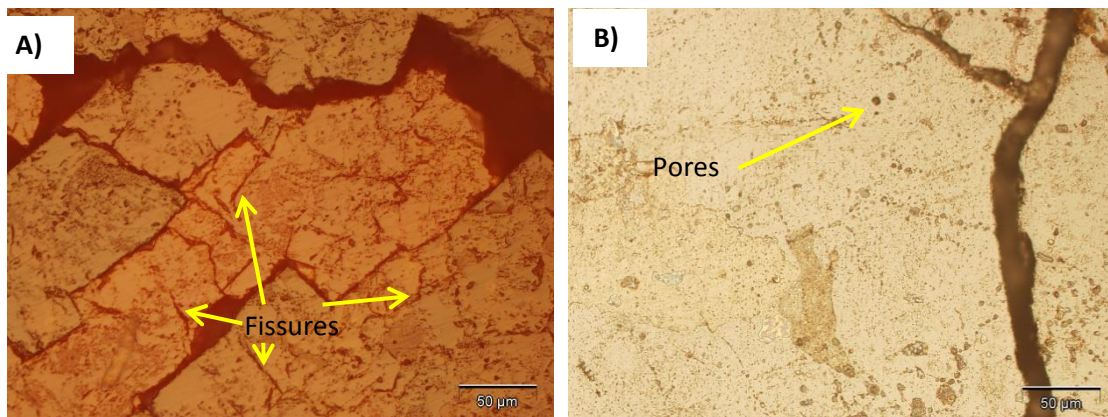


Figure 130: Photographies prises au microscope optique de la zone de ZGSe (présence de nombreuses fissures) du lingot I cuit sans palier à 975°C (A) et du lingot II, cuit avec un long palier de 100h (B), présentant moins de fissures

On constate, de plus, la présence de cristaux de formes dendritiques dans l'inter-partie de phase (cf. Figure 132) qui n'était pas présents dans les cristaux précédents. Le palier de température ne permettant pas de transfert entre les différentes phases, nous pensons que la présence de ces dendrites peut venir de l'utilisation d'une vitesse de rotation constante, censée mélanger de manière moins efficace le mélange fondu. Une photographie au MEB (cf. Figure 133) de cette zone de transition nous confirme bien la présence de pores dans le ZGSe. De plus, la comparaison entre la photographie optique avec celle issue du MEB nous remontre clairement la difficulté pour discerner les phases à partir du MEB (observation faite dans la sous-partie 1.2.1.3 sur la Figure 113), qui n'est ainsi pas une méthode permettant d'analyser efficacement nos échantillons.

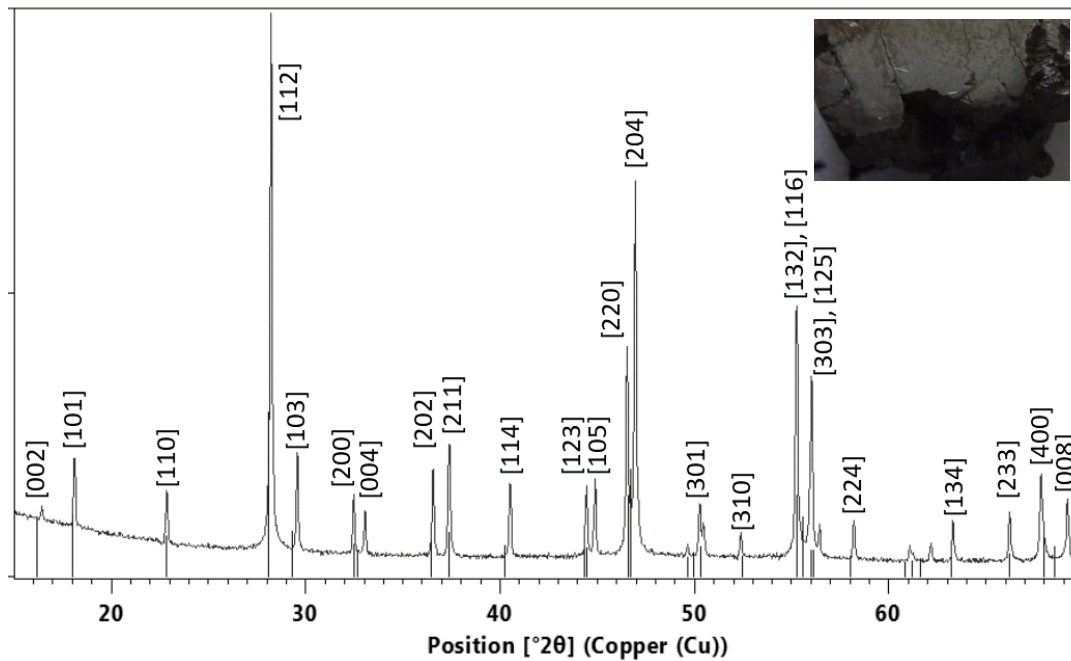


Figure 131: Diffractogramme RX du lingot II dans la partie de ZGSe : présence exclusive du ZGSe (fiche ICDD [201] 04-006-9425)

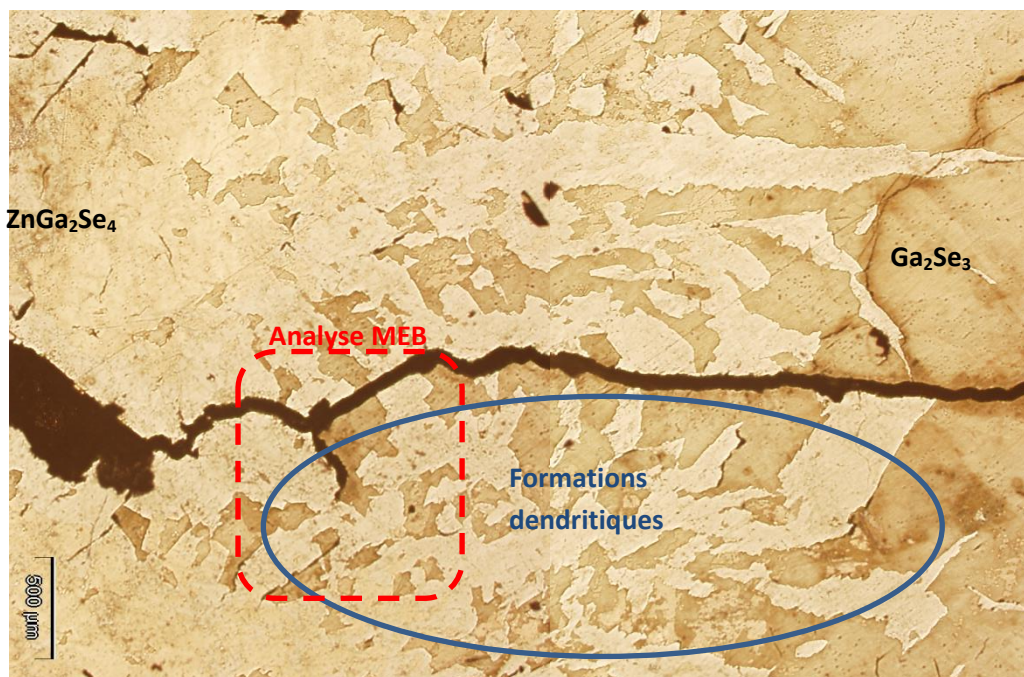


Figure 132: Photographie au microscope de l'inter-partie entre la phase de ZGSe (à gauche) et de Ga_2Se_3 (à droite) : présence de formations dendritiques

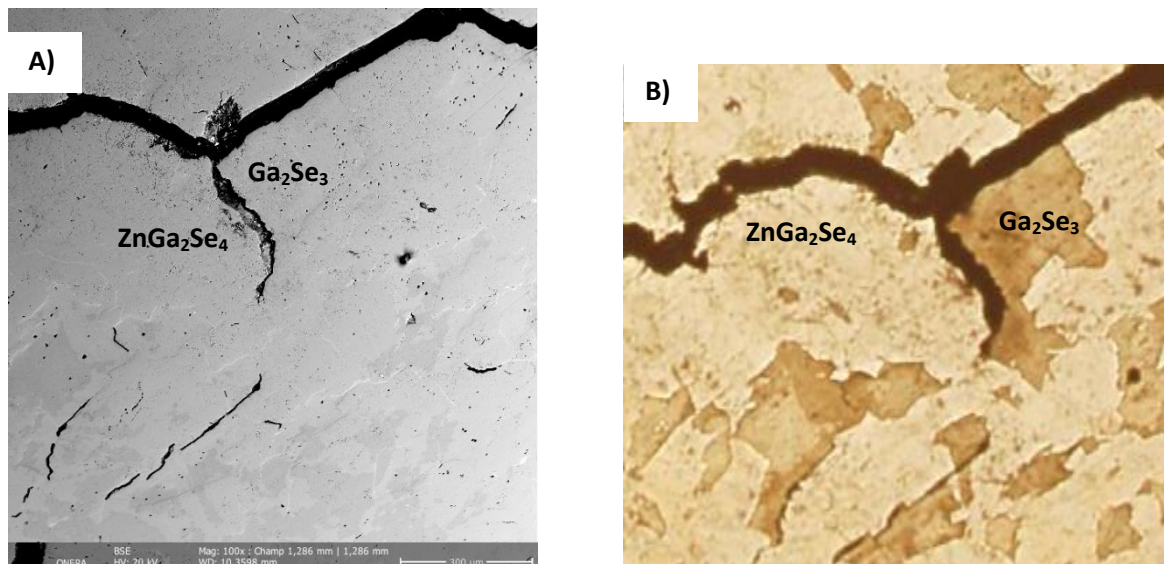


Figure 133: A) Photographie MEB de la zone de transition ZGSe-Ga₂Se₃ en électrons rétrodiffusés. Les phases ne sont pas discernables, mais les porosités et les fissures sont visibles ; B) Photographie optique de la même zone où les deux phases sont distinctes.

Ainsi, l'utilisation d'un **profil de rotation alternée par l'ACRT permet par l'homogénéisation, comme il a été estimé dans le chapitre précédent, de mieux mélanger le liquide** et de limiter la formation des inhomogénéités de concentration du mélange fondu (qui conduit ainsi à la formation de ces dendrites). Dans cet échantillon, nous avons pu obtenir des cristaux de plus grande taille (nous ne savons pas si cette différence provient de l'utilisation de la rotation constante ou du palier de température à 975°C). Malheureusement, la présence de nombreux pores microscopiques et de fissures ne permet pas une bonne caractérisation de la phase cristalline ZGSe. Une amélioration du procédé est donc nécessaire pour augmenter la qualité des échantillons. Nous présenterons dans la sous-partie suivante les modifications qui ont été réalisées sur le procédé.

2.3. Modification du procédé pour améliorer la qualité des cristaux de ZGSe

Dans la sous-partie précédente, nous avons constaté que les échantillons obtenus par la croissance Bridgman, avec le profil de température présenté au début de cette sous-partie (Figure 123-A), étaient de mauvaise qualité avec des cristaux de faibles tailles (quelques centaines de micromètres) et possédant beaucoup de fissures et de pores. Leur état ne permettait pas de réaliser de meilleures caractérisations de la phase et ne permettait pas de nouvelles caractérisations.

Il ressort de la littérature [221] qu'un champ de gradient de température faible peut déstabiliser le front de cristallisation lors du procédé de croissance Bridgman diminuant la qualité cristalline des échantillons. Afin de l'améliorer, nous avons augmenté le gradient de température au niveau de la température de transition de phase. Jusque-là, le gradient thermique était de 10°C/cm au maximum. Afin d'augmenter ce gradient, il est possible d'augmenter la perte thermique du four dans cette zone afin de dissiper un maximum de chaleur venant de la zone de haute température vers la zone de basse température. L'inconvénient de cette méthode est d'augmenter la puissance devant être fournie par les résistances chauffantes du four afin de conserver la même gamme de températures avec une plus grande perte.

Cela peut amener à une saturation des unités de puissances alimentant les résistances qui empêchent d'atteindre les températures désirées. Il y a donc un compromis à trouver surtout que pour ZGSe, les températures demandées sont relativement importantes par rapport aux capacités du four Bridgman dont nous disposons.

Initialement, la zone haute température et la zone basse température étaient séparées par un espace de 2 cm rempli de feutre en alumine faisant office d'isolant thermique. La partie haute température a été relevée de 5 cm afin de créer une zone plus large et avec plus de pertes thermiques. Cependant, nous avons dû rajouter une petite quantité de feutre en alumine autour du tube central en céramique pour atténuer un peu ces pertes et permettre au four d'atteindre les températures souhaitées (changement de la géométrie du four en Figure 134). L'influence de cette modification est montrée en Figure 135-A: le nouveau gradient est désormais à 18 °C/cm (contre 10°C/cm avant, illustré en Figure 135-B). Cependant, dans cette configuration, une des alimentations du four est à la limite de la saturation en puissance, pouvant poser des problèmes lors des essais.

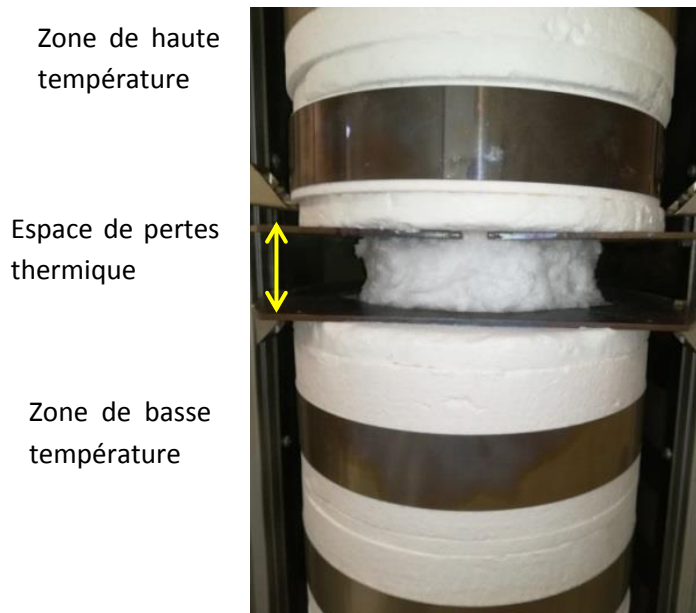


Figure 134: Photographie du four Bridgman après la modification pour augmenter le gradient thermique.

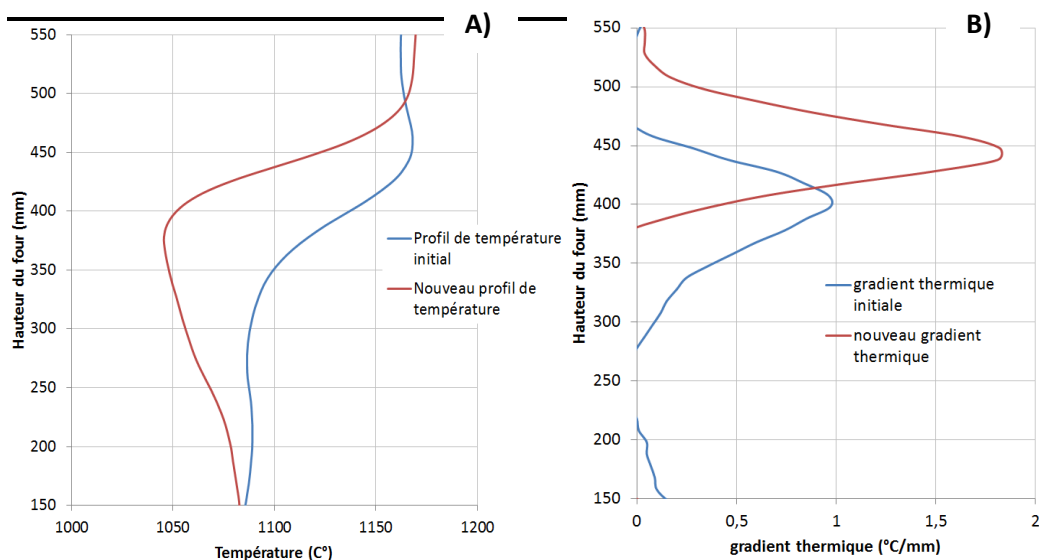


Figure 135: A) Comparaison des deux profils de températures du four ; B) Comparaison des gradients de températures associés (fonctions dérivées des courbes de A)

Des essais de croissance (vitesse de rotation constante de 20 tours par minute, vitesse de translation de $0,3 \text{ mm.h}^{-1}$ et composition à 67 %mol) ont pu être réalisés avec cette nouvelle répartition de température et sont présentés dans la Figure 136. Sur la vue au microscope optique dans la Figure 136-B, les cristaux observables (de couleur jaune) correspondent à la phase Ga_2Se_3 tandis que la phase blanche correspond à la phase ZGSe désirée (qui présente de nombreuses fissures et beaucoup de pores). On constate ainsi que la modification sur le gradient thermique n'a pas permis d'améliorer la qualité des cristaux. Cependant, lors de la croissance cristalline, nous avons constaté que la température dans la zone de haute température n'était pas fixe et oscille de 10°C (oscillation d'une heure de période) pendant toute la durée de l'expérience. Cette oscillation de température (causée par la saturation en puissance de la résistance) a fait ainsi varier la position, où la température correspond à la température de fusion de ZGSe, de près de 3 mm/h. Cette oscillation est d'autant plus problématique pour la croissance cristalline du fait de la cinétique de croissance cristalline et de la vitesse de translation de l'ampoule au sein du four qui est de l'ordre de $0,3 \text{ mm/h}$, réduisant l'intérêt de cette vitesse de translation lente.

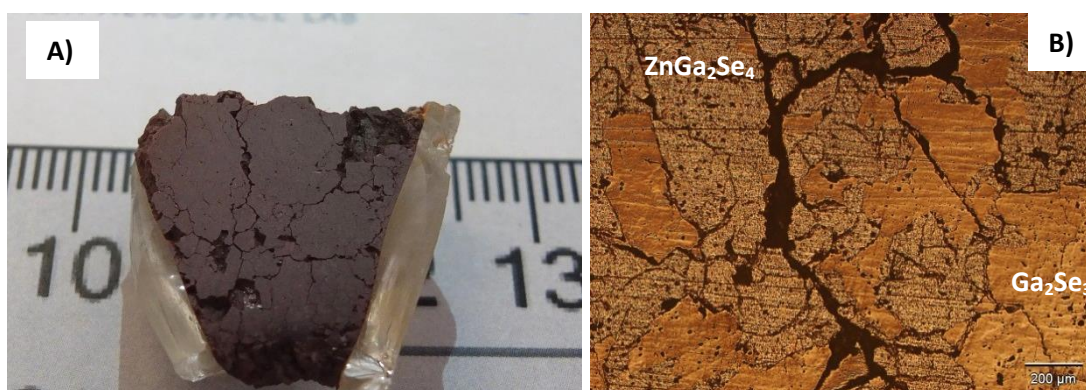


Figure 136: A) Photographie de l'échantillon (correspondant à la phase ZGSe) après la modification et du four. B) vue au microscope optique de cette zone (les cristaux observés sont des cristaux de Ga_2Se_3)

Afin de corriger ce problème de température, il est possible de diminuer la perte thermique dans l'interzone de température afin de permettre aux résistances de ne pas saturer. Bien que cette solution soit la plus rapide à mettre en œuvre, elle présente l'inconvénient de diminuer le gradient thermique. La seconde solution envisagée est de fournir des résistances plus puissantes au four de croissance afin de conserver ce gradient thermique. Cette solution est cependant bien plus longue à mettre en place à cause des délais de livraison et est beaucoup plus coûteuse. Nous n'avons pas pu tester ces améliorations au cours de ces travaux par manque de temps.

2.4. Recristallisation en phase solide (« Solid Phase Recrystallization » ou SPR)

Dans la partie précédente, nous avons constaté une mauvaise qualité des cristaux obtenus par la croissance Bridgman, particulièrement dans la zone correspondant à la phase ZGSe. Afin d'améliorer la qualité des cristaux, il a été envisagé de réaliser une recristallisation en phase solide (désignée comme procédé SPR) des échantillons obtenus à l'issue de la synthèse chimique. Les échantillons obtenus à partir de la croissance Bridgman n'ont pas été retenus pour cette technique à cause de la quantité de fissures plus importante que dans l'échantillon III (cf. Figure 137) de synthèse utilisé pour les caractérisations, que nous avons utilisé.

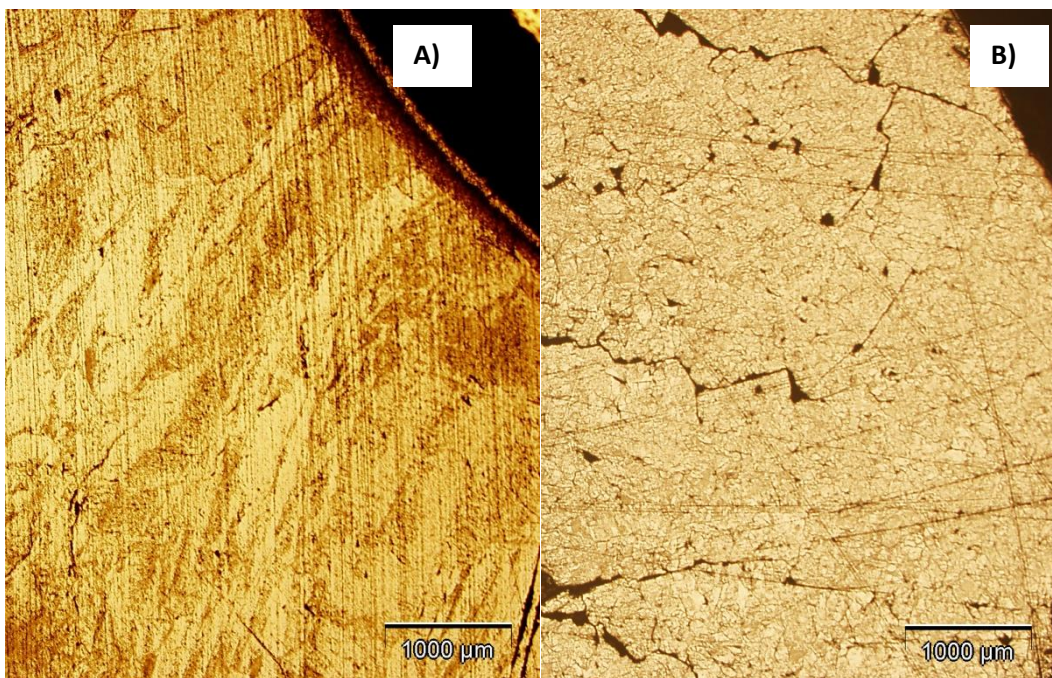


Figure 137: Photographie microscope du lingot de ZGSe issu de la synthèse (échantillon III) et utilisé pour la caractérisation, B) Photographie microscope de la zone de ZGSe du lingot I de croissance

Le procédé SPR consiste à élever la température afin de permettre la diffusion des dislocations et des joints de grains au sein d'un échantillon polycristallin [222] [223]. La force motrice de ce procédé est la diminution de l'énergie du système en diminuant la quantité de défauts tels que la surface des joints de grain. Afin de permettre une diffusion efficace dans les polycristaux, il est nécessaire d'avoir peu de pores et de fissures qui représentent des barrières pour ce phénomène. En effet, afin d'améliorer la cinétique qui est très lente, une température élevée est nécessaire.

Des équipes [222] [223] [224] ayant travaillé sur ZnS et ZnSe ont utilisé des températures de l'ordre de 1000°C (1185°C pour la fusion de ZnS et 1525°C pour le ZnSe). L'inconvénient d'utiliser une telle température est l'évaporation des composés volatils (soufre et sélénium pour ces cristaux). Il faut donc contrôler la pression par l'utilisation d'un milieu scellé ainsi que l'ajout d'éléments volatils appropriés pour maintenir une pression de vapeur adéquate.

Afin de réaliser ce procédé, nous avons employé une nouvelle géométrie d'ampoule en quartz. Ces types d'ampoules sont utilisés à l'Onera depuis plusieurs années pour le recuit de ce type de cristaux (ZGP, AGS...) [225]. Cette ampoule (schématisée dans la Figure 138) est composée d'une zone de travail contenant le polycristal (ainsi que la poudre qui peut potentiellement être ajoutée pour fournir la pression de vapeur nécessaire à la stabilisation du polycristal). La zone de travail est hermétiquement isolée à l'aide d'une tige mobile en silice avec un contact par rodage. Cette tige peut coulisser dans le montage afin de permettre l'ouverture de la zone de travail et de réaliser le vide en son sein pour limiter la pollution pouvant venir de l'air (le bout de l'ampoule est ainsi relié à une pompe à vide). Ce montage permet de confiner la zone où se trouve le cristal à recristalliser au sein du four (les composés volatils ne se condensent ainsi pas à l'extérieur du four, empêchant d'atteindre la pression d'équilibre) et dans un petit volume (limitant les pertes de composés volatils de l'échantillon).

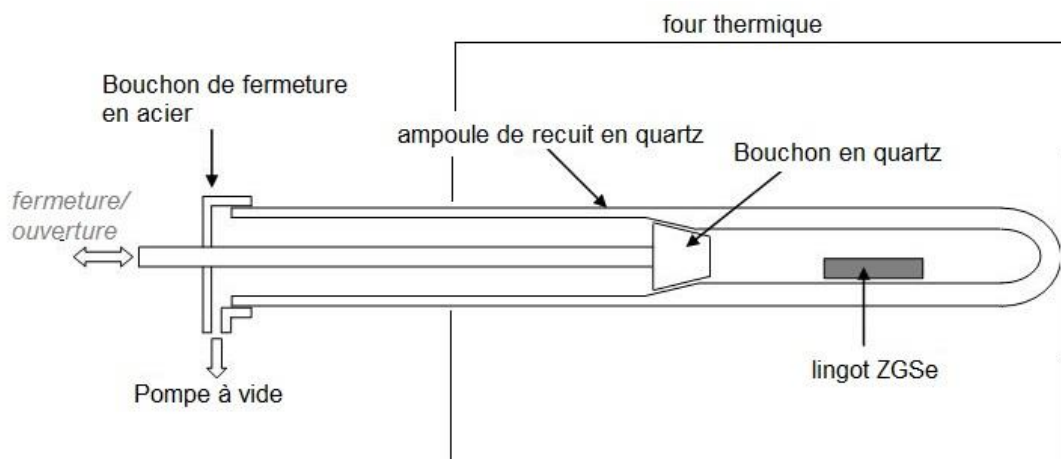


Figure 138: Schéma du montage utilisé pour la réalisation de la recristallisation en phase solide

Le résultat du test effectué est présenté dans la Figure 139 et dans la Figure 140. On constate ainsi la formation d'une couche jaune sur l'intérieur de l'ampoule à cause d'une mauvaise étanchéité de la zone de travail (cette couche à droite s'est formée à la position correspondant à la sortie du four de l'ampoule, c'est-à-dire là où la température diminue, (cf. en Figure 139). De plus l'échantillon de ZGSe utilisé présente l'apparition d'une couche à sa surface. Au contraire de l'équipe de Bandic [222] qui n'observe aucun changement externe sur leur échantillon de ZnS, ici une modification de la surface est observée (cf Figure 140) : la surface semble avoir été endommagée. Cet endommagement provient du défaut d'étanchéité de la zone de travail, qui a causé une perte de matière (matière condensée en sortie du tube, visible en Figure 139).

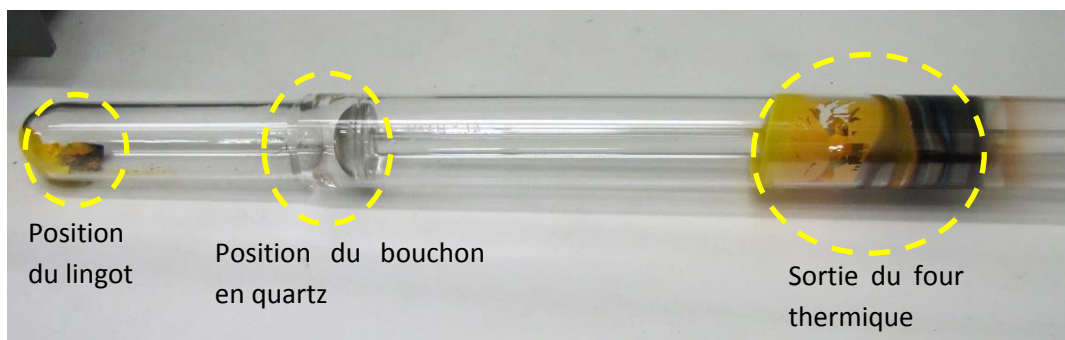


Figure 139: Photographie de l'ampoule pour la recristallisation après le chauffage



Figure 140: Photographie de l'échantillon de ZGSe après l'essai de recristallisation

Malgré le bon potentiel de cette technique, nous ne sommes guère allés plus loin dans son étude. Nous avons en effet préféré nous concentrer sur l'étude du procédé Bridgman qui n'a pas besoin de la même qualité de lingots issus de la synthèse que cette technique. En effet, nous avons besoin pour la croissance Bridgman de lingots polycristallin des phases désirées où la présence de fissures ou de porosité a peu d'importance sur la croissance car le mélange est fondu. Tandis que la méthode SPR requiert des échantillons de bonne qualité présentant peu de fissures, qui sont des obstacles au déplacement de matière par diffusion.

2.5. Conclusion

A l'issue de la synthèse chimique, nous avons pu obtenir des échantillons de ZGSe polycristallins purs que nous avons pu caractériser à partir d'une composition à 50%_{mol} en Ga₂Se₃. Les mesures effectuées ont montré une gamme de transparence **allant de 0,5 à 17 μm, une conductivité thermique à température ambiante de 2,9 W.m⁻¹.K⁻¹ et un coefficient d'expansion thermique à température ambiante de 8.1.10⁻⁶K⁻¹ et un paramètre de résistance au choc thermique de 0.28 MW.m⁻¹**. Ces valeurs sont très encourageantes concernant le potentiel du ZGSe pour les applications pour l'optique non linéaire, qui le démarque de ses concurrents (tableau récapitulatif cf. Tableau 25). Il faut garder en mémoire que ces analyses ne sont que partielles et ne couvrent pas certaines propriétés importantes pour les applications visées telles que les coefficients de non linéarité et la biréfringence (courbes d'accord de phase) qui sont primordiales pour statuer sur l'intérêt ou non d'un cristal. De plus, **ces résultats ont été obtenus à partir d'échantillons polycristallins**. Faire les mesures sur des échantillons monocristallins de bonne qualité permettrait de confirmer éventuellement le bon potentiel du ZGSe et de réaliser des caractérisations optiques plus poussées.

La composition la plus intéressante pour la réalisation de la croissance monocristalline est à 67%_{mol} en Ga₂Se₃, correspondant au point péritectique sur le diagramme de phase [154], fournissant un rendement massique théorique de 40%. Cette composition permettrait d'obtenir le plus grand rendement massique en composé et permettrait aussi de pouvoir utiliser un germe de ZGSe. **Malheureusement, les essais de croissance cristalline à l'aide du four Bridgman n'ont pas permis d'obtenir des échantillons de ZGSe de taille et de qualité suffisante pour une caractérisation plus poussée.** Malgré la mauvaise qualité de ces échantillons de croissance, nous avons pu constater une amélioration au niveau de l'inter-partie entre les deux phases cristalline en utilisant la rotation alternée (utilisée pour améliorer l'homogénéisation du mélange fondu comme il avait été décrit dans la sous-partie 1.1 de la Partie B concernant la simulation du procédé Bridgman).

Le procédé de Recristallisation en Phase Solide (ou SPR) a été testé afin d'obtenir des lingots avec des cristaux de taille centimétrique, à partir des échantillons issus de la synthèse chimique (qui présentaient la meilleure qualité cristalline dans la phase ZGSe concernée). Cependant, à cause de la faible quantité de matériau disponible et des mauvais résultats obtenus (détérioration de l'échantillon pour un gain non constaté), **cette technique n'a pas été étudiée plus en avant.**

Une modification du four de croissance cristalline a été réalisée afin d'augmenter le gradient de température autour du point de fusion et ainsi faciliter la cristallisation du mélange fondu dans cette zone. La qualité des échantillons n'a pas été améliorée, potentiellement à cause de la saturation de puissance du four qui avait du mal à compenser les pertes thermiques générées par la modification du four.

Dans le futur, il serait ainsi intéressant de stabiliser cette température dans le four Bridgman pour tirer pleinement avantage du gradient thermique soit en isolant plus la zone de pertes thermiques (solution qui n'a pas été effectuée par manque de temps) soit en changeant les générateurs de puissance du four afin d'obtenir une marge de sécurité quant à la température maximale que le four peut atteindre. Il serait intéressant aussi de réaliser la croissance cristalline à partir de plus de matière première (qui n'a pas pu être expérimenté à la fin de ces travaux de thèse par manque de temps et de réactifs). Enfin, en plus de modifier les paramètres de croissance (vitesse de translation plus lente et refroidissement plus lent), il serait envisageable de réaliser la croissance à partir d'une composition à 50%_{mol} en Ga₂Se₃ afin d'obtenir des cristaux de ZGSe de bonnes qualités.

Conclusions

La présence de bandes de transmission optique dans le domaine du moyen infrarouge (bande II à 3-5 μm et bande III à 8-14 μm) au sein de l'atmosphère présente un grand intérêt. En effet, elles permettent de réaliser diverses applications optiques à longue portée (de quelques centaines de mètres à plusieurs kilomètres) civiles ou militaires telles que la détection et l'identification à distance de composés chimiques ou bien le brouillage infrarouge de missiles autodirecteurs pour la défense d'aéronefs. Plusieurs technologies permettent d'émettre dans ces gammes de longueurs d'onde, mais les sources paramétriques optiques sont une technologie de choix pour ces applications. En effet, ces dernières permettent de générer des rayonnements laser de forte puissance et d'accorder leur longueur d'onde d'émission sur une large plage spectrale. Ces sources sont basées sur l'interaction d'un cristal aux propriétés optiques non linéaires et d'un signal de « pompe », issu d'une source laser commerciale telle que le Nd :YAG (pour une émission à 1,06 μm) et le Tm, Ho :YLF (pour une émission à 2,05 μm), vers des émissions laser dans l'infrarouge.

Cette thèse s'est ainsi consacrée à l'étude de ces composés aux propriétés optiques non linéaires et de leur procédé d'élaboration, afin d'obtenir des matériaux répondant à un cahier des charges.

La première partie a été consacrée à un descriptif de l'état de l'art. Les deux applications visées par cette thèse, intéressant l'Onera et la DGA, y sont décrites : la détection de composés à distance et le brouillage des missiles autodirecteurs. Par la suite, nous avons décrit les deux technologies concurrentes utilisées pour générer des signaux accordables de fortes puissances, à savoir les sources paramétriques optiques et les lasers à cascade quantique. Nous avons ensuite effectué un rapide rappel de notions d'optique non linéaire et de cristallographie. Un cahier des charges a alors été établi pour l'orientation du choix de cristaux. Les principales propriétés sur lesquelles nous nous sommes concentrés sont :

- (i) une gamme de transparence large permettant de travailler dans toute la bande III et la bande II tout en permettant un pompage à 2 voire à 1 μm ;
- (ii) une conductivité thermique élevée pour résister à l'échauffement potentiel causé par les fortes puissances utilisées dans ce domaine et ainsi augmenter le seuil de dommage laser ;
- (iii) la faisabilité d'élaboration du matériau sous forme monocristalline.

Après un état de l'art des cristaux pour le moyen infrarouge : comme aucun candidat ne ressortait vraiment, nous avons opté pour un matériau innovant : ZnGa_2Se_4 (ZGSe) à partir d'une ingénierie chimique basée sur des notions simples. Ce cristal doit en effet présenter une gamme de transparence plus étendue que le ZnGeP_2 (qui est le cristal de référence pour la conversion optique dans la bande II) et une conductivité thermique plus élevée qu' AgGaSe_2 (qui est le cristal de référence pour la bande III). ZGSe présente néanmoins une fusion de type non congruente, ajoutant ainsi une difficulté pour la réalisation de monocristaux.

La deuxième partie du travail a consisté en l'étude simulée du procédé de croissance cristalline d'une part, et de l'étude des défauts dans le ZGSe d'autre part. En effet, le procédé Bridgman, efficace pour réaliser la croissance de monocristaux déjà développés à l'Onera, présente cependant des limites quant à sa capacité d'homogénéisation du mélange fondu. Cette contrainte est d'autant plus problématique pour le ZGSe de par sa fusion de type non congruente qui rend ainsi la croissance beaucoup plus sensible à la variation de composition du mélange fondu. Dans un premier temps, nous avons simulé le procédé Bridgman amélioré par la technique ACRT (« Accelerated Crucible Rotation Technique ») modifiant la rotation de l'ampoule utilisée. Cette méthode permet en effet d'améliorer l'homogénéisation lors du procédé mais ajoute un jeu de paramètres supplémentaires, liés à cette rotation, à optimiser. Nous avons donc utilisé le logiciel Comsol afin d'étudier l'influence de ce jeu de paramètres et de déterminer un profil efficace pour améliorer l'homogénéisation. Nous avons ainsi réalisé un modèle décrivant le four Bridgman utilisé pour ces travaux. L'optimisation du jeu de paramètres a été effectuée en ne prenant pas en compte la transition de phase liquide/solide et en considérant le mélange fondu comme étant une solution avec une inhomogénéité de concentration. Le modèle simule ainsi le temps que met le système à revenir à une concentration d'équilibre. Il en ressort que le profil de rotation doit avoir une vitesse maximale de rotation élevée, des temps de palier faibles et des phases d'accélération et de décélération fortes. Cependant, nous n'avons pas accès à la valeur réelle de la viscosité du composé : nous l'avons néanmoins encadrée entre 0,73 et 7 mPa.s, des valeurs réalistes compte tenu de la littérature. A partir de là, nous avons déterminé un profil de rotation tolérant qui est efficace sur toute cette gamme de viscosités. Après ce travail d'optimisation, nous avons voulu améliorer le modèle pour prendre en compte la transition de phases liquide-solide. La rotation peut en effet modifier l'interface entre la phase cristalline et le mélange fondu ce qui peut influencer la qualité du cristal. Malheureusement, nous n'avons pas eu le temps de finir ce modèle.

Dans un tout autre registre, un des problèmes de ces composés est leur tendance à contenir des défauts cristallins et en particulier des lacunes anioniques qui nuisent à leurs propriétés et en particulier à leur transparence. Nous avons donc réalisé des simulations *ab initio* pour déterminer les probabilités d'apparition de lacunes de sélénium dans le cristal final de ZGSe, qui sont les lacunes les plus probables. En effet, dans le ZnGeP_2 , les défauts ponctuels comme les lacunes de phosphore créent des absorptions parasites et nous avons voulu anticiper ce phénomène sur ZGSe. Afin de déterminer l'énergie de formation de ces lacunes, nous avons dû calculer la structure du cristal à son équilibre, ainsi qu'une supermaille avec des lacunes anioniques et une maille de sélénium. Nous avons pu déterminer ainsi la concentration théorique maximale des lacunes de sélénium au point de fusion et l'évaluer à 52 ppb, concentration plus élevée que pour les lacunes présentes dans d'autres cristaux comme le ZnGeP_2 où des lacunes de phosphore à des concentrations de 0,02 ppb suffisent à impacter la transparence. Afin de baisser cette quantité de lacunes dans les cristaux de ZGSe, il sera nécessaire de procéder à un recuit post croissance. Des estimations indiquent qu'un recuit (à 727°C) doit permettre de faire diminuer cette concentration de lacunes de plusieurs ordres de grandeur.

Enfin, la troisième partie a été consacrée à l'étude expérimentale de la réalisation des cristaux de ZGSe. L'objectif était d'élaborer ce matériau sous forme monocristalline pour en analyser ses propriétés. L'élaboration de ce composé a nécessité deux étapes : une étape de synthèse chimique à partir des éléments purs puis une étape de croissance cristalline à l'aide du procédé Bridgman en utilisant les lingots polycristallins issus de l'étape précédente. Du fait de la volatilité du sélénium aux températures de travail, nous avons utilisé des réacteurs en quartz scellés.

Cependant, la pression interne peut dépasser la résistance de l'ampoule ce qui peut ainsi causer son explosion. Nous avons utilisé un four à « double zone » pour limiter ce problème permettant de condenser les espèces volatiles durant la montée en température. Le four a d'ailleurs été mis à niveau afin de pouvoir fonctionner correctement aux températures de travail plus élevées que pour les cristaux précédemment étudiés à l'Onera. Un contrôle du procédé a permis d'obtenir des lingots polycristallins de 64,2 g de bonne qualité et de phase pure (monophasique). Des échantillons polycristallins monophasiques de ZGSe ont pu être extraits pour les caractériser. Ainsi, nous avons pu conclure que le ZGSe :

- est transparent de 0,5 à 17 μm ;
- possède une conductivité thermique à minima de $2,9 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ (étude réalisée sur polycristal) ;
- possède un coefficient d'expansion thermique moyen de $8,2 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ à l'ambiante ;
- possède ainsi un paramètre de résistance au choc thermique de $0,28 \text{ MW}\cdot\text{cm}^{-1}$.

Au vu de ces données, ZGSe serait le matériau aux propriétés optiques non linéaires transparent sur toute la bande III de l'atmosphère qui posséderait la meilleure conductivité thermique. Ensuite, nous avons procédé à la réalisation de la croissance monocristalline pour confirmer le potentiel du ZGSe sur des monocristaux. Nous avons donc utilisé le procédé Bridgman-Stockbarger avec une ampoule en quartz scellée pour empêcher la perte d'espèces volatiles. Le profil ACRT déterminé par la simulation a été utilisé et a permis d'améliorer le procédé, notamment en réduisant la zone de transition entre les différentes phases solides. Malgré l'utilisation de ce profil, la modification de la géométrie du four et des paramètres de refroidissement, à ce jour, nous n'avons pu obtenir de lingot monocristallin exploitable.

De manière générale, cette thèse a contribué à enrichir les aspects théoriques et expérimentaux des cristaux pour la conversion infrarouge avec l'étude d'un nouveau cristal au potentiel très intéressant. Ces travaux représentent ainsi un pas supplémentaire vers l'indépendance de la France pour la fourniture de ce type de cristaux d'intérêt stratégique. Cependant, l'amélioration de la qualité des cristaux de ZGSe est encore nécessaire pour confirmer le fort potentiel de ce nouveau cristal et envisager par la suite des essais sur banc laser puis à plus long terme sa commercialisation.

Perspectives

Dans le futur et en perspectives de ces travaux, un travail doit être effectué sur la simulation du procédé Bridgman afin de prendre en compte la transition de phase. Cela permettra d'étudier l'influence de la rotation ACRT sur l'évolution du front de cristallisation (un front déformé peut causer des contraintes supplémentaires dans le cristal et ainsi provoquer l'apparition de fissures). Une fois cette mise à niveau effectuée, le modèle peut être amélioré en prenant en compte la concentration de la solution liquide qui influence la concentration des éléments au sein du cristal lors de la cristallisation. Cela permettrait alors de pouvoir simuler la méthode Bridgman durant tout le processus de cristallisation. Il serait tout de même important pour ces études d'obtenir les valeurs exactes de viscosité des cristaux fondus.

Concernant l'élaboration du cristal de ZGSe, les deux étapes (synthèse chimique et croissance) peuvent être modifiées. Augmenter la puissance autorisée des fours permettrait d'avoir une plus grande flexibilité sur le contrôle de leur température (il faudrait cependant prévoir des ampoules plus résistantes à la température pour éviter les explosions) et permettre d'obtenir une température stable pour le four de croissance (éviter ainsi l'instabilité causée par l'augmentation des pertes thermiques). Le four de synthèse pourrait aussi être agrandi afin de permettre la réalisation d'échantillon de plus grande masse, et il faudrait changer par la même occasion l'autoclave de protection qui limite la taille possible du four de synthèse. La croissance cristalline pourrait aussi être réalisée à partir de plus de matière (dictée par la masse des échantillons issus de la synthèse chimique). Enfin, il serait envisageable de réaliser la croissance cristalline à partir d'une composition à 50%_{mol} en Ga₂Se₃ pour obtenir des cristaux de ZGSe de bonne qualité, n'ayant pas encore de germe à utiliser

Une méthode alternative pourrait être la croissance du ZGSe à l'aide du procédé CVT (« Chemical Vapor Transport ») qui présente d'autres contraintes et difficultés expérimentales mais permet de ne pas passer par la fusion du composé et permet ainsi d'éviter les problèmes liés à la fusion de type non congruente du ZGSe.

Annexes

1. Annexe A : L'accord de phase dans les OPO (Oscillateurs Paramétriques Optiques)

1.1. Principe de l'accord de phase

Dans une interaction de type OPO, chaque photon ω_p est convertie en paire de photons générés ω_s et ω_c afin de satisfaire la condition de conservation de l'énergie. Cette interaction implique aussi une conservation de la quantité de mouvement ($\vec{p} = \hbar \cdot \vec{k}$) entre le photon pompe et les deux photons générés. Cette quantité de mouvement est déterminée par le vecteur d'onde \vec{k} et la relation de conservation de quantité de mouvement peut s'écrire :

$$\vec{k}_p = \vec{k}_s + \vec{k}_c \quad (\text{A.1})$$

Il est possible de satisfaire cette relation (appelée **condition d'accord de phase**) de deux manières différentes : accord colinéaire ou non-colinéaire (Figure 141).

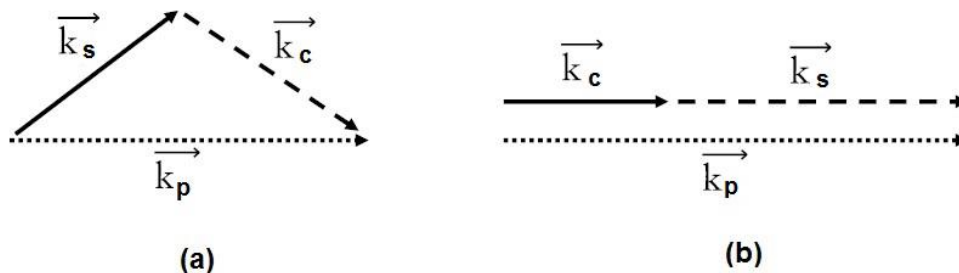


Figure 141: Représentation de l'accord de phase non colinéaire (a) et colinéaire (b)

Quand l'interaction est non-colinéaire (Figure 141-(a)), la relation d'accord de phase est satisfaite en ajustant les angles entre les trois vecteurs d'onde. L'inconvénient de cet accord de phase vient de la faible distance sur laquelle les ondes interagissent entre elles, ce qui réduit fortement le processus de conversion du système. Par conséquent, l'accord de phase colinéaire (Figure 141-(b)) est préféré car il permet aux ondes d'interagir sur une longue distance, ce qui améliore la conversion de fréquence. Cependant, les ondes ne peuvent interagir indéfiniment sur cette distance, car à cause de la dispersion de la lumière, la vitesse des ondes au sein d'un cristal dépend de leur longueur d'onde. Ainsi, les ondes incidentes et les ondes générées, ayant des longueurs d'onde différentes, ne restent en phase que sur une courte distance (10 à 100 μm dans l'infrarouge) mais cela est suffisant pour interférer de manière constructive. La puissance des rayonnements générés dans le cristal est cependant limitée. En considérant une interaction la plus favorable, c'est-à-dire un accord de phase colinéaire, on peut introduire les indices de réfraction dans la relation d'accord de phase (A.1), en rappelant que $k = \frac{n \cdot \omega}{c_0}$ (avec c_0 la vitesse de la lumière dans le vide) :

$$n_p \omega_p = n_s \omega_s + n_c \omega_c \quad (\text{A.2})$$

Avec n_p , n_s et n_c les indices de réfraction dépendant de la direction de propagation, de la polarisation et de la longueur d'onde des ondes pompe, signal et complémentaire (respectivement). Afin de satisfaire cette condition (équation A.2), les indices de réfraction doivent être différents, ce qui est possible dans un cristal anisotrope biréfringent où les indices de réfraction dépendent de la polarisation. On appelle ce cas de figure un **accord de phase par biréfringence**, (« Birefringence Phase Matching » ou BPM).

Quand la condition d'accord de phase est respectée, l'interaction entre les ondes est constructive et la puissance des ondes générées est déterminée par la non-linéarité effective du composé, qui est notée d_{eff} et qui est obtenu en projetant la polarisation non-linéaire P (équation 1.5 de la Partie A) sur une des polarisations de propagation propres du cristal. Cette non-linéarité, qui correspond une combinaison linéaire des d_{ij} , peut être évaluée selon l'approximation:

$$d_{eff} \sim d_{ij} = \frac{\chi_{ij}^{(2)}}{2} \quad (\text{A.3})$$

Ce coefficient dépend de plusieurs paramètres : conditions d'accord de phase ; polarisations correspondantes à cette condition ; et direction de la propagation des ondes (qui sont supposées colinéaires) caractérisée par les angles θ et ϕ (repère sphérique). Ainsi, il est nécessaire de réaliser des cristaux non-linéaires présentant un à plusieurs coefficients d_{ij} élevés mais aussi une grande anisotropie permettant l'accord de phase dans une direction (θ , ϕ) particulière afin d'aboutir à un paramètre d_{eff} élevé.

De plus, on parle d'**accord de phase critique** (« Critical Phase Matching » ou CPM) quand les directions de polarisation ne concordent pas avec les axes diélectriques dans un cristal biaxe. Dans le cas contraire, on parle d'**accord de phase non critique** (« Non Critical Phase Matching » ou NCPM) [226]. En plus de ces deux distinctions, on peut séparer les accords de phase en deux groupes, en fonction de la polarisation entre les deux ondes générées :

- L'accord de phase de **type I**, où le signal et le complémentaire sont polarisés dans la même direction entre eux et dans une direction orthogonale par rapport à la polarisation de la pompe (Figure 142-(a));
- L'accord de phase de **type II**, où le signal et le complémentaire ont leur polarisation croisée (Figure 142-(b)).

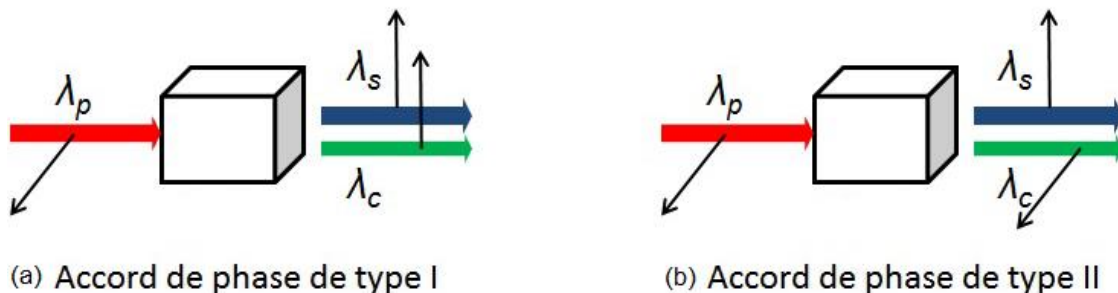


Figure 142: (a) représentation d'un accord de phase de type I, où la polarisation des ondes générées est dans la même direction; (b) accord de phase de type II avec les polarisations croisées

Quand l'accord de phase est parfait, l'énergie de la pompe est transférée aux ondes générées sur toute la longueur du cristal. L'énergie ainsi générée varie en général avec le carré de la longueur parcourue au sein du cristal non linéaire, la taille a donc une influence sur la puissance générée. **Par conséquent, il est nécessaire de disposer de cristaux de taille conséquente** pour qu'ils puissent être utilisés pour les applications visées, requérant en général une forte puissance.

Dans le cas où il n'y a pas d'accord de phase (les conditions ne sont pas respectées), l'énergie transférée de la pompe vers les ondes générées est rendue périodiquement à la pompe avec une période $2.L_c$, avec L_c la longueur de cohérence qui est définie par la relation :

$$L_c = \frac{\pi}{|\Delta K|} \quad (\text{A.4})$$

Avec ΔK le désaccord de phase défini par :

$$\Delta \vec{K} = \vec{k}_p - (\vec{k}_s + \vec{k}_c) \quad (\text{A.5})$$

Cette perte d'énergie des ondes générées crée des franges d'interférences constructives et destructives de demi période L_c , dépendant des longueurs d'onde mises en jeu lors de l'interaction et du cristal utilisé (Figure 143).

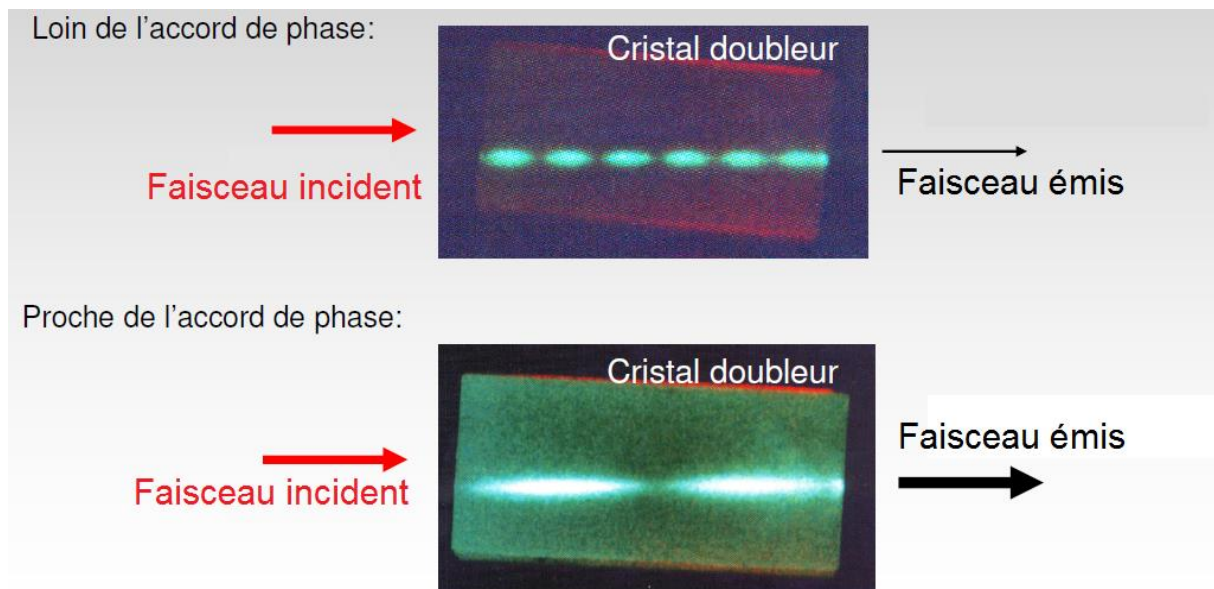


Figure 143: Illustration du désaccord de phase dans un cristal lors d'une SHG [227].

Par ailleurs, l'efficacité de la conversion du rayonnement dépend aussi de l'absorption résiduelle du composé pour les longueurs d'onde mises en jeu. Cette dernière grandeur est liée au coefficient d'absorption, noté α , qui illustre la capacité du cristal à absorber une onde lumineuse et donc à sa capacité à être traversée par cette onde. Pour améliorer le procédé de conversion, le cristal doit absorber le moins de lumière possible afin que le plus de photons puissent interagir avec le cristal pour la conversion. Ainsi, plus faible est ce coefficient α , meilleur est le rendement de la conversion au sein du cristal. Ce coefficient peut être exprimé par la loi de Beer-Lambert :

$$I = I_0 e^{-\alpha x} \quad (\text{A.6})$$

Avec :

- I l'intensité du rayonnement transmis ;
- I_0 l'intensité du rayonnement incident n'étant pas réfléchi par la surface de l'échantillon (causant ainsi des pertes supplémentaires) ;
- x l'épaisseur de matériau traversée par l'onde lumineuse.

Dans les systèmes optiques de type OPO, ce coefficient α doit être faible ($\leq 0,1 \text{ cm}^{-1}$) pour tous les rayonnements mis en jeu (la pompe, le signal et le complémentaire).

1.2. Limitations aux courtes et grandes longueurs d'onde

Le premier paramètre à prendre en compte concernant la limitation en transparence d'un cristal est sa bande interdite (= gap) du composé utilisé. Afin de ne pas avoir d'absorption de la part du matériau, l'énergie du rayonnement pompe doit être inférieure à l'énergie du gap (c'est-à-dire une longueur d'onde plus élevée).

Si le cristal doit être utilisé dans un système avec des impulsions courtes (ns, ps ou fs), un autre phénomène doit être pris en compte. En effet, sous ces conditions, il se produit un phénomène non linéaire d'ordre 3 appelé absorption à deux photons (« Two-Photon Absorption » ou TPA) où deux photons de même énergie, dont l'énergie cumulée dépasse la valeur seuil du gap, sont absorbés. Pour éviter ce cas de figure, il est nécessaire de réaliser un pompage du système avec une longueur d'onde au moins deux fois supérieur au gap.

La transparence est aussi limitée dans les grandes longueurs d'onde. Cette limite provient cette fois d'interactions de type multiphonons qui dépendent du type de liaisons chimiques présentes au sein du composé.

De plus, les échantillons doivent être de bonne qualité cristalline car la présence de défauts (dislocations, joints de grains, inclusions, fissures, porosités...) peut conduire à l'absorption ou à la diffusion de l'onde lumineuse traversant le cristal, impactant ainsi son efficacité de conversion.

1.3. Tolérances angulaire, spectrale et thermique

Comme nous l'avons illustré plus tôt, la conversion est maximale dans la direction d'accord de phase. Ainsi, quand une onde se propage avec un angle par rapport à cette dernière, la conversion est moins importante. On peut définir le paramètre $\Delta\theta$ comme l'angle de tolérance d'un cristal, qui dépend du type d'accord de phase mis en jeu. Cet angle est en général plus élevé pour un accord de phase non critique (NCPM), ce qui signifie que cet accord de phase permet une focalisation du rayon plus importante pour obtenir un meilleur rendement de conversion ; ainsi qu'une plus grande marge d'erreur lors de l'orientation du cristal.

De même, il est possible de définir d'autres facteurs de tolérance tels que la tolérance thermique et la tolérance spectrale. Des tolérances élevées signifient que le cristal est moins sensible aux variations de température (qui peuvent provenir d'échauffements localisés dans le cristal par absorption laser) ou de fréquence (du rayonnement incident), ce qui rend l'utilisation du cristal plus aisée.

1.4. Le walk-off

A cause de la biréfringence du cristal, les ondes polarisées différemment se propagent dans des directions différentes. Ce phénomène est appelé **walk-off**. Plus précisément, les vecteurs de Poynting qui indiquent la direction de propagation de l'énergie, ne sont plus confondus avec les vecteurs d'onde. Par exemple, dans un cristal uniaxe, les ondes ordinaires et extraordinaires voient des indices de réfractions différents, ce qui cause un décalage entre les deux ondes d'un angle ρ , appelé angle de walk-off (ou angle de double réfraction). Seule l'onde extraordinaire subit cet effet de walk-off, dont l'angle peut être calculé à partir de l'équation suivante (le signe moins indique que le walk-off se fait dans la direction où l'indice de réfraction augmente):

$$\rho = -\frac{1}{n_e} \frac{\partial n_e}{\partial \theta} \quad (\text{A.7})$$

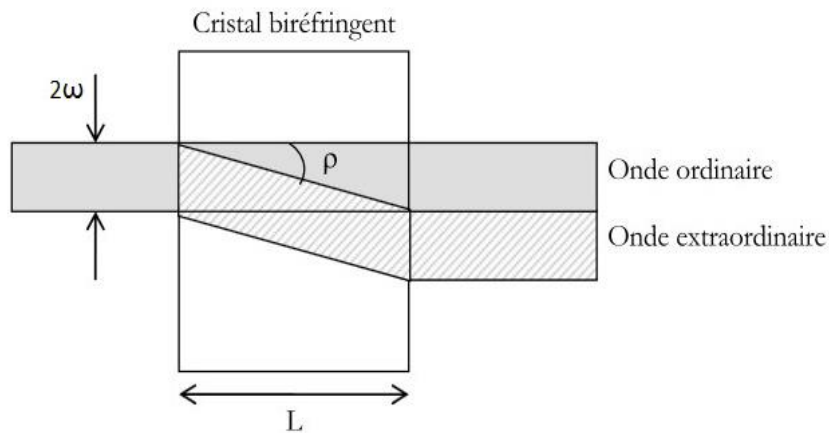


Figure 144: Schéma illustrant le principe du walk-off avec ρ l'angle de walk-off et 2ω le diamètre du faisceau incident [161]

Ce phénomène est problématique car, à cause du décalage entre les ondes, la longueur d'interaction entre les faisceaux est plus faible ce qui diminue le rendement de la conversion optique par le système. Il est donc nécessaire de connaître l'amplitude du walk-off afin d'adapter les cristaux utilisés en fonction des phénomènes de conversion de fréquence. En général, cet angle varie de quelques milliradians à quelques dizaines de milliradians, mais ces valeurs peuvent être plus faibles si les directions de propagations sont proches de l'axe de l'ellipsoïde des indices [228]. Il est ainsi possible de s'affranchir du walk-off grâce à l'accord de phase non critique, c'est-à-dire quand la direction de propagation des ondes se fait le long de l'un des axes diélectriques X, Y ou Z [229]. Cela n'est cependant pas possible pour tous les cristaux, car ces derniers doivent posséder des courbes d'accord de phase compatibles avec les longueurs d'onde ciblées pour les applications.

2. Annexe B : Le Quasi accord de phase

Nous avons vu dans la partie précédente qu'il est possible de réaliser un accord de phase par biréfringence (BPM) en vérifiant l'accord de phase. Dans le cas où cet accord n'est pas réalisable (à cause de l'isotropie d'indice du matériau utilisé qui ne permet pas ce BPM), il est possible de réaliser un quasi accord de phase (« Quasi Phase Matching » ou QPM) où le désaccord de phase entre les ondes lumineuses est périodiquement remis à zéro pour éliminer les interactions destructives entre les ondes. Pour réaliser ce procédé, le cristal doit être structuré en segments périodiques de même épaisseur que la longueur de cohérence (L_c). De plus, un segment sur deux inverse l'orientation du cristal pour modifier la direction de la non linéarité du cristal. A chaque changement de segment, une phase π est rajoutée au désaccord de phase ce qui inverse le transfert d'énergie entre les ondes et permet à la puissance des ondes générées de croître à chaque longueur de cohérence au lieu de péricliter. L'inversion permet ainsi de compenser le désaccord de phase ($\Delta k \neq 0$) par un vecteur de réseau G tel que décrit par la relation [230]:

$$\Delta k_{QPM} = k_p - k_s - k_c \pm G = 0 \text{ avec } G = \frac{m\pi}{L_c} \quad (\text{B.1})$$

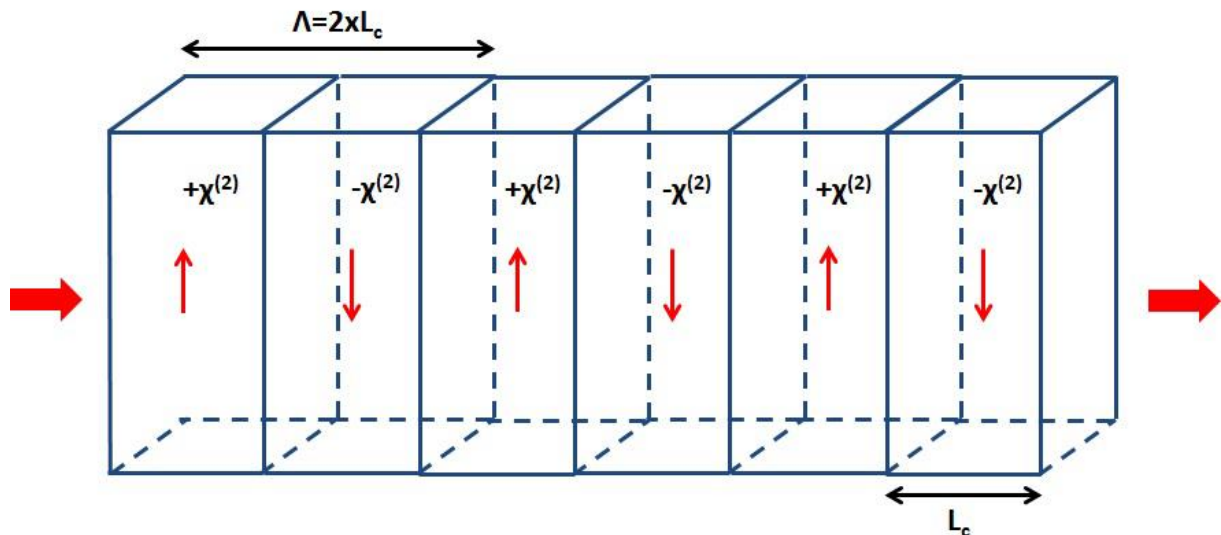


Figure 145: Schéma du principe d'un cristal présentant une inversion de périodes toutes les longueurs de cohérence L_c

L'efficacité du QPM est maximale au premier ordre ($m = 2$) quand la période de matériau structuré est de deux fois la longueur de cohérence. L'efficacité des harmoniques du vecteur G diminue par m^2 quand m augmente. Pour une direction de propagation identique au BPM, le QPM semble moins efficace en conversion d'onde car le coefficient non-linéaire effectif du QPM, noté d_Q suit la relation:

$$d_Q = \frac{2}{m^2\pi} d_{eff} \quad (\text{B.2})$$

Cependant, le QPM possède plusieurs avantages par rapport à l'accord de phase par biréfringence qui permet à ce procédé de rester intéressant :

- Le choix de L_c permet de réaliser la plupart des mélanges à 3 ondes (présentés dans la sous-partie 1.3.1 de la Partie A) sans que l'accord de phase ne dépende de la dispersion du matériau comme cela est le cas dans le BPM ;
- La direction de propagation peut être choisie afin d'utiliser le coefficient du tenseur non linéaire d_{ij} le plus élevé ;
- Les trois ondes qui interagissent pour la conversion se propagent de façon colinéaire et sans subir de walk-off ;
- Grâce à la configuration pour réaliser l'accord de phase non critique NCPM, les tolérances angulaire et spectrale sont importantes ;
- Possibilité d'utiliser certains cristaux cubiques.

3. Annexe C : Différents procédés de croissance cristalline

Dans la sous-partie 2.2 de la Partie A, nous avons présenté trois procédés de croissance cristalline :

- La croissance Czochralki ;
- La croissance Bridgman ;
- La croissance par CVT.

Dans cette annexe, nous allons décrire d'autres procédés pour réaliser la croissance de monocristaux.

3.1. La méthode Verneuil

La première technique de croissance cristalline a été développée dans le laboratoire du Pr Verneuil. Elle a été décrite en 1904 [155] dans un compte rendu à l'académie des Sciences comme étant une méthode de croissance par fusion à la flamme. Au sein de cette méthode, le matériau dont l'on souhaite réaliser la croissance est introduit sous forme de poudre dans un réservoir qui permet l'écoulement de cette poudre par gravité vers la flamme d'un chalumeau (hydrogène/oxygène). Après le passage au travers de la flamme, la poudre partiellement fondue se dépose en fine couche ($\sim 0,1\text{ mm}$) à la surface d'un germe monocristallin qui est lentement déplacé vers le bas grâce à un support mobile permettant au film fondu de cristalliser de manière continue. En synchronisant la consommation de la poudre avec la vitesse de translation du germe, la vitesse de croissance et l'épaisseur du film restent constantes.

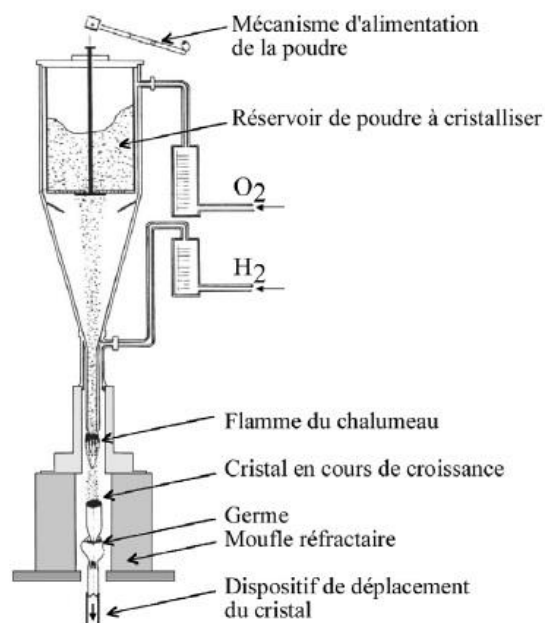


Figure 146: Schéma de principe de la technique de croissance Verneuil [157]

Cette technique permet d'atteindre des vitesses de croissance de l'ordre de la dizaine de millimètres par heure et de confectionner des cristaux de quelques dizaines de millimètres de diamètres et pouvant aller jusqu'à 500 mm de longueur. Elle permet de plus de réaliser la fusion de composés à très haute température grâce à la flamme du chalumeau et ne nécessite pas d'emploi de creuset, limitant la contamination du cristal par ce dernier.

Cependant, cette technique produit de forts gradients de température qui peuvent causer l'apparition d'inclusions de gaz et des contraintes importantes au sein du cristal, diminuant ainsi la qualité cristalline des cristaux.

Cette méthode est utilisée pour l'élaboration des cristaux d' Al_2O_3 dopés tels que le rubis (dopé Cr^{3+}) ou le saphir (dopé Ti^{3+} , Fe^{3+}).

3.2. La méthode Kyropoulos

La méthode est très proche de celle de Czochralski. La différence majeure vient du fait que la croissance n'est pas provoquée par le déplacement du cristal, mais en diminuant de manière progressive la chaleur fournie au bain. La croissance peut être amorcée en amenant un germe monocristallin en contact avec le bain de la même manière que dans la méthode Czochralski (Figure 147-(a)), mais elle peut aussi être initiée de manière spontanée à l'aide d'un refroidissement localisé du creuset (Figure 147-(b)). Le principal avantage de cette méthode est de cristalliser entièrement le bain utilisé ce qui permet d'obtenir des cristaux de grande taille pouvant atteindre plusieurs kilogrammes, tout comme le procédé Czochralski.

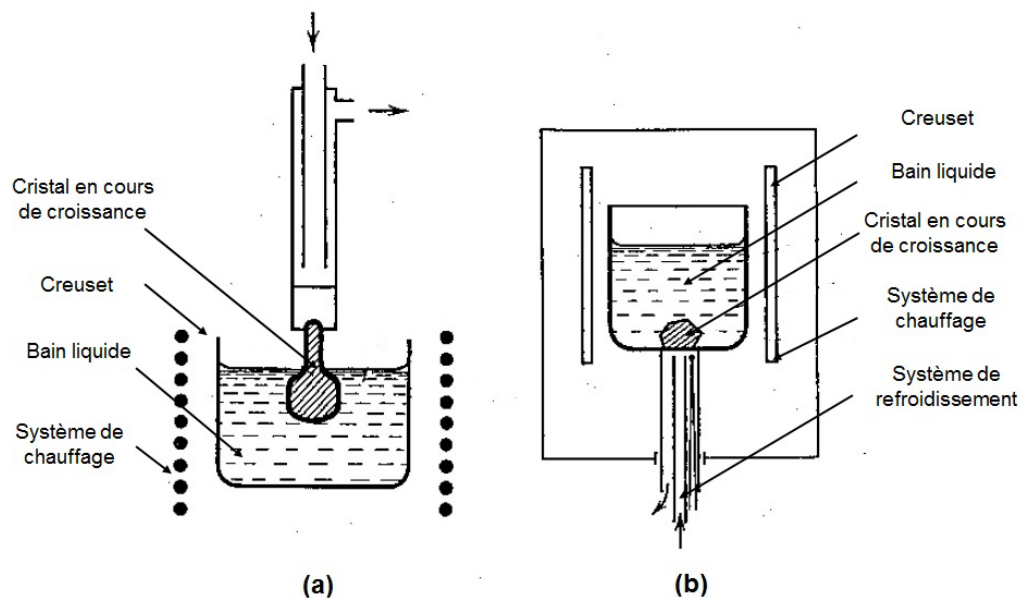


Figure 147: Schéma de principe de la technique de croissance Kyropoulos à partir d'un germe (a) ou en nucléation spontanée (b) [151]

Cette méthode est utilisée pour la croissance d'halogénures alcalins de grand diamètre tels que NaI ou CsI , mais aussi du saphir:Ti de haute qualité et d'autres cristaux de grandes tailles (YAG, Al_2O_3 ...).

3.3. La croissance en flux

Dans cette méthode de croissance, le matériau à faire croître, appelé soluté, est dissout dans un solvant, ou flux, ce qui permet d'abaisser la température d'élaboration du cristal. La difficulté majeure de cette méthode est de trouver le solvant pour réaliser l'opération [157], car il doit être capable de dissoudre une grande quantité du soluté à haute température, ne pas réagir avec le composé formé et être inerte avec le creuset utilisé pour l'opération.

La croissance est en général réalisée à partir d'un germe placé à la surface du bain fondu. La température de ce dernier doit être parfaitement ajustée afin d'éviter la dissolution du germe ou une nucléation spontanée potentielle au sein du bain [231]. Un contrôle précis du lent refroidissement (vitesse de l'ordre de 0,1 °C par jour) permet d'élaborer un monocristal en se déplaçant sur la courbe d'équilibre de dissolution de l'ensemble soluté-flux.

Habituellement, les oxydes sont élaborés avec ces flux : oxydes de baryum ; de plomb ; de molybdène ; de bore ; de bismuth ; fluorures de plomb ; d'alcalino-terreux ou d'alcalins [232]. Cette méthode est utilisée pour l'élaboration de cristaux très utilisés en optique non-linéaire tel que KTiOPO_4 (KTP), LiB_3O_5 (LBO) ou BaB_2O_4 (BBO) chez l'industriel français Cristal Laser.

3.4. Cas particulier : la croissance en solution aqueuse

Cette méthode est un cas particulier du procédé précédent où le flux utilisé est l'eau. L'évaporation contrôlée de l'eau ou un abaissement lent de la température (comme pour la croissance en flux classique) permet d'obtenir la saturation de l'eau et de réaliser la croissance. Cette technique a été utilisée pour réaliser la croissance du KH_2PO_4 (KDP), le cristal non-linéaire utilisé dans le projet Laser Mégajoule [233], ou du quartz. Des monocristaux de plus de 300 kg ont été obtenus grâce à ce procédé (Figure 148).

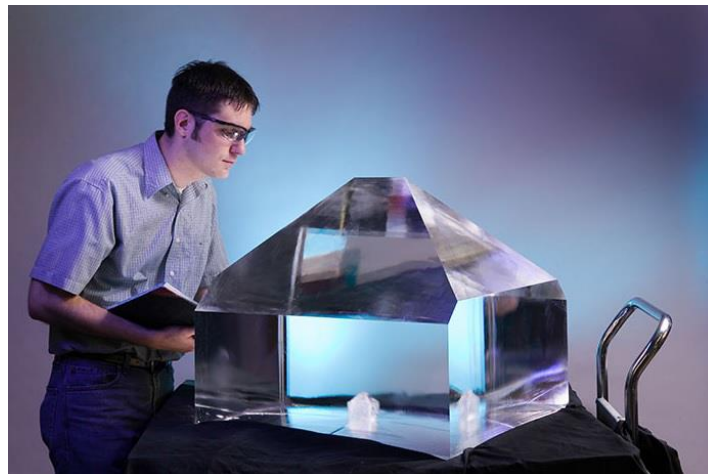


Figure 148: Monocristal de KDP élaboré au laboratoire Lawrence Livermore [233]

3.5. La croissance hydrothermale

Ce procédé consiste à effectuer la croissance cristalline sous haute pression et haute température, ce qui permet à certains composés insolubles sous des conditions classiques de température et de pression de se dissoudre dans l'eau. L'eau et le composé à cristalliser sont ainsi placés dans un autoclave fermé hermétiquement qui va pouvoir monter en pression et être porté à une température suffisante pour permettre une dissolution importante du composé à cristalliser. L'utilisation d'un gradient de température et d'un germe permet ensuite de faire croître les cristaux à une vitesse de l'ordre du millimètre par jour. Cette méthode permet de réaliser la croissance sous des températures basses (<500°C) par rapport aux croissances cristallines classiques (méthode Verneuil, Bridgman-Stockbarger...), mais requiert de fortes pressions pour être utilisée (de l'ordre du millier de bars).

Cette méthode est utilisée pour l'élaboration de cristaux de grenats, émeraudes, AlPO_4 , GaPO_4 , TiO_2 , KYiOPO_4 (KTP) et de quartz.

3.6. Structuration périodique des matériaux

Certains cristaux binaires tels que GaAs ou ZnSe possèdent des propriétés intéressantes pour les applications en optiques non linéaire. Cependant, ces composés ne sont pas biréfringents, rendant l'emploi de monocristaux pour l'accord de phase inutile. Malgré cela, ces cristaux peuvent être utilisés à l'aide du procédé de quasi accord de phase (QPM, présenté dans l'annexe A), sous condition d'une structuration périodique du composé. Plusieurs techniques ont ainsi été développées afin de réaliser cette inversion périodique nécessaire.

3.6.1. Retournement de domaine dans les matériaux ferroélectriques

Il est possible de provoquer le retournement d'orientation des matériaux ferroélectriques, tels que LiNbO_3 (LN) ou KTiOPO_4 (KTP), à l'aide d'un champ électrique intense issu d'électrodes déposées périodiquement sur la surface du cristal (Figure 149) [234].

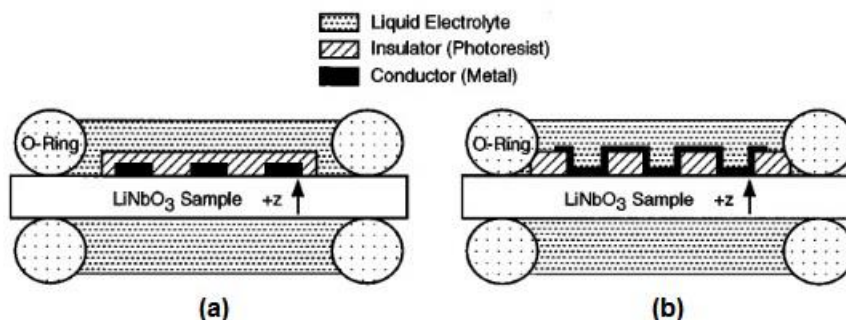


Figure 149: Schéma du procédé d'inversion de domaines par application d'un champ électrique avec présence d'électrolyte pour connecter le circuit et former un isopotential en surface : (a) configuration avec isolant au-dessus du conducteur ; (b) configuration avec conducteur au-dessus de l'isolant [235]

Ce procédé permet de réaliser des périodes de retournement d'orientation allant de quelques micromètres (applications UV) jusqu'à quelques centaines de micromètres (applications moyen-infrarouge). Les électrodes devant être utilisées pour cette méthode peuvent être fabriquées par un procédé de lithographie. Le retournement de domaines se produit quand la force du champ électrique appliqué devient supérieure au champ coercitif (entre 2 et $20 \text{ kV} \cdot \text{mm}^{-1}$ pour le niobate de lithium) du composé. Cette importante force requiert ainsi une grande précaution d'emploi pour ne pas créer des décharges potentielles avec l'air et éviter ainsi la destruction du cristal. De plus, la qualité du retournement diminue si l'épaisseur de l'échantillon est trop importante (au-delà de 0,5 mm en général) et si la période visée est trop petite (en dessous de $10 \mu\text{m}$).

D'autres procédés plus marginaux ont été étudiés pour réaliser l'inversion de domaines dans des composés ferroélectriques, tels que la croissance de cristaux de LiNbO_3 avec un dopant, l'exodiffusion de Li_2O par traitement thermique, bombardement électronique ou la découpe et collage de fines lames [236]. Cependant, la technique la plus utilisée reste l'inversion périodique par application d'un champ électrique.

3.6.2. Retournement de domaine dans les matériaux non ferroélectriques.

Du fait de la très faible sensibilité des composés non ferroélectriques par rapport aux champs électriques, il n'est pas possible d'utiliser le procédé décrit précédemment pour ce type de composés. Ainsi, d'autres techniques ont été mises au point pour réussir l'inversion de domaines. La méthode la plus connue est la technique de croissance par épitaxie (« High Pressure Vapor Epitaxy » ou HPVE) utilisée pour la croissance de matériaux GaAs et GaN. Cette technique utilise un film mince (wafer) du composé désiré (GaAs par exemple) qui est soudé sur un monocristal de même composition mais d'orientation contraire. Le film est ensuite gravé de façon périodique (la période désirée pour l'inversion de domaine) par photolithographie pour laisser apparaître le substrat périodiquement. Enfin, une croissance par épitaxie est réalisée sur toute la surface de l'échantillon, et les domaines du composé croissent ainsi avec une orientation différente, comme l'illustre la Figure 150.

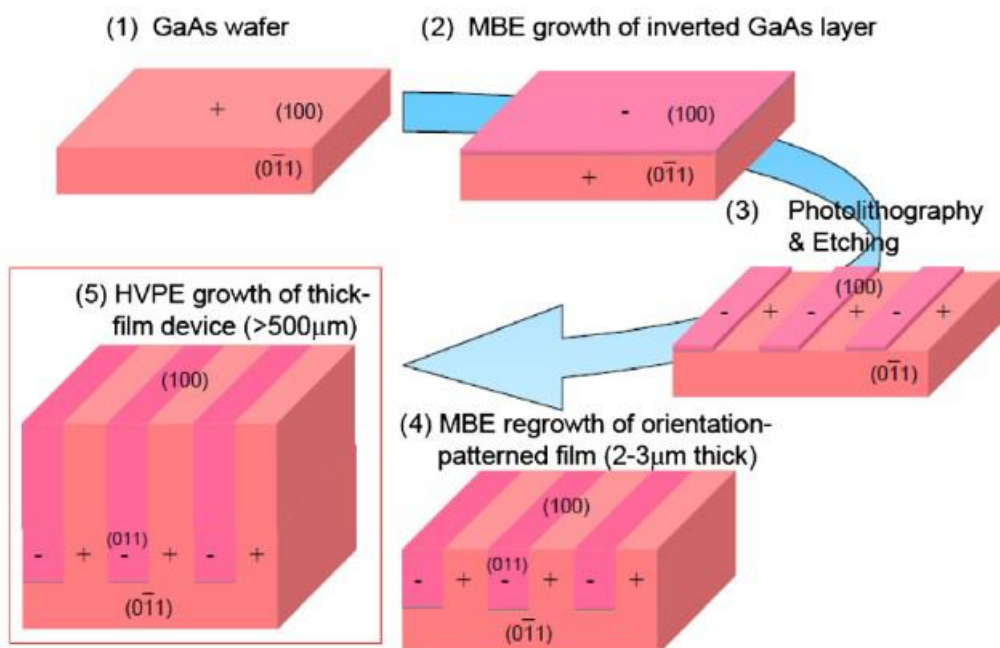


Figure 150: Schéma du procédé de croissance par HPVE mis au point à l'université de Stanford et utilisé par la société BAE Systems [237] et la société française Thalès

4. Annexe D : Présentation rapide du modèle RANS utilisé pour décrire la mécanique des fluides dans la simulation du four Bridgman par le logiciel Comsol

Afin de réaliser la simulation du four Bridgman pour étudier l'homogénéisation durant ce procédé, nous avons utilisé le modèle de mécanique des fluides RANS k-ε (« Reynolds Average Navier Stokes k-ε »), qui est basé sur la moyenne de Reynolds appliquée aux équations de Navier-Stokes (RANS). Cette moyenne considère l'écoulement turbulent en deux termes (l'indice i représente une direction) :

$$u_i = U_i + u'_i \quad (\text{E.1})$$

Avec U_i la valeur moyenne de la vitesse et u'_i la fluctuation de la vitesse par rapport à cette moyenne (la moyenne de u'_i valant 0). Il est alors possible de simplifier l'équation de continuité (bilan de masse) sous la forme :

$$\frac{\partial U_i}{\partial x_i} = 0 \quad (\text{E.2})$$

L'équation de bilan de quantité de mouvement peut aussi se simplifier sous la forme :

$$\frac{\partial U_i}{\partial t} + U_j \frac{\partial U_i}{\partial x_j} = -\frac{1}{\rho} \frac{\partial P}{\partial x_i} + \frac{\mu}{\rho} \frac{\partial^2 U_i}{\partial x_i \partial x_j} - \frac{\partial \overline{u'_i u'_j}}{\partial x_i} \quad (\text{E.3})$$

Il apparaît ainsi un terme supplémentaire qui correspond alors au terme d'un tenseur, désigné comme le « tenseur des contraintes de Reynolds » où $\tau_{ij} = \rho \overline{u'_i u'_j}$. Ce tenseur présente ainsi 6 composantes indépendantes, ce qui conduit le système à posséder dix inconnues pour seulement quatre équations.

Afin de fermer numériquement ce problème (se ramener au cas où il y a autant d'inconnus que d'équations), nous avons utilisé le modèle k-ε qui considère les contraintes de Reynolds τ_{ij} comme le taux moyen de déformation du champ des vitesses moyennes :

$$\overline{u'_i u'_j} = -\nu_t \left(\frac{\partial U_i}{\partial x_j} + \frac{\partial U_j}{\partial x_i} \right) + \frac{2}{3} k \delta_{ij} \quad (\text{E.4})$$

Avec ν_t la viscosité turbulente (qui est une propriété de l'écoulement, au contraire de la viscosité dynamique ν qui est une propriété du fluide) et k l'énergie cinétique turbulente massique ($k = \frac{1}{2} \sum_i \overline{u'_i{}^2}$). Avec les équations 3 et 4, on obtient alors l'équation:

$$\frac{\partial U_i}{\partial t} + U_j \frac{\partial U_i}{\partial x_j} = -\frac{1}{\rho} \frac{\partial P}{\partial x_i} - \frac{2}{3} \frac{\partial k}{\partial x_i} + (\nu + \nu_t) \frac{\partial^2 U_i}{\partial x_i \partial x_j} \quad (\text{E.5})$$

Le modèle k-ε permet d'exprimer la viscosité turbulente à partir de l'énergie cinétique turbulente k et de la dissipation turbulente ϵ , qui correspond à la puissance massique convertie sous forme de chaleur par les plus petits tourbillons dans l'écoulement:

$$v_t = C_\mu \frac{k^2}{\varepsilon} \quad (\text{E.6})$$

L'ensemble du système à résoudre numériquement s'exprime alors sous la forme :

$$\frac{\partial U_i}{\partial x_i} = 0 \quad (\text{E.7})$$

$$\frac{\partial U_i}{\partial t} + U_j \frac{\partial U_i}{\partial x_j} = -\frac{1}{\rho} \frac{\partial P}{\partial x_i} - \frac{2}{3} \frac{\partial k}{\partial x_i} + (v + v_t) \frac{\partial^2 U_i}{\partial x_i \partial x_j} \quad (\text{E.8})$$

$$\frac{\partial k}{\partial t} + U_j \frac{\partial k}{\partial x_j} = \frac{\partial}{\partial x_j} \left(v + \frac{v_t}{\sigma_k} \frac{\partial k}{\partial x_j} \right) + v_t \left[\left(\frac{\partial U_i}{\partial x_j} + \frac{\partial U_i}{\partial x_i} \right) \frac{\partial U_j}{\partial x_i} \right] - \varepsilon \quad (\text{E.9})$$

$$\frac{\partial \varepsilon}{\partial t} + U_j \frac{\partial \varepsilon}{\partial x_j} = \frac{\partial}{\partial x_j} \left(v + \frac{v_t}{\sigma_\varepsilon} \frac{\partial \varepsilon}{\partial x_j} \right) + v_t C_{\varepsilon 1} \frac{\varepsilon}{k} \left[\left(\frac{\partial U_i}{\partial x_j} + \frac{\partial U_i}{\partial x_i} \right) \frac{\partial U_j}{\partial x_i} \right] - C_{\varepsilon 2} \frac{\varepsilon^2}{k} \quad (\text{E.10})$$

Les constantes du modèle $C_{\varepsilon 1}$, $C_{\varepsilon 2}$, σ_ε , σ_k et C_μ ont été obtenues empiriquement [238] : voir Tableau 26 ci-dessous.

Tableau 26: Valeurs des paramètres internes du modèle k-ε

$C_{\varepsilon 1}$	$C_{\varepsilon 2}$	C_μ	σ_ε	σ_k
1.44	1.92	0.09	1.3	1

5. Annexe E : Problèmes expérimentaux rencontrés durant la synthèse chimique de ZnGa_2Se_4

Les travaux expérimentaux de cette thèse ont fortement été impactés par de nombreux problèmes techniques. Certains étaient liés à la limite de l'équipement compte tenu de la température de synthèse plus élevée de ZGSe ($\sim 1160^\circ\text{C}$) comparativement aux autres matériaux précédemment étudiés à l'Onera : ZnGeP_2 (1060°C), AgGaS_2 (1030°C) ou AgGaGeS_4 ($\sim 900^\circ\text{C}$).

Ceci a conduit à trois types de problèmes.

5.1. *Sur le système de régulation en température*

Le premier problème rencontré durant ces travaux portait sur la régulation en température du four de synthèse. Nous avons expliqué dans la sous-partie 1.1.2 de la Partie C que la température le long du four est mesurée à l'aide de thermocouples, dont une partie contribue à la régulation en température du four.

Initialement, les thermocouples utilisés étaient des thermocouples K pouvant être utilisés jusqu'à 1200°C [239]. Le four était en effet utilisé avant ces travaux pour la synthèse chimique d'autres composés pour l'optique non linéaire tel le ZnGeP_2 [57] ou l' AgGaGeS_4 [58], ne requérant que des températures inférieures à 1100°C . Ces températures plus faibles n'usaient guère les thermocouples. Mais afin de réaliser la synthèse du composé ZGSe, nous devons dépasser les 1160°C , température proche de la valeur limite des thermocouples. Cette température a ainsi conduit à l'endommagement prématuré des thermocouples qui devaient régulièrement être changés, conduisant à l'arrêt des synthèses lors de leur endommagement. Ce problème a été réglé par le remplacement des thermocouples K en thermocouples N, pouvant supporter de plus hautes températures (1280°C) [240], limitant ainsi leur dégradation.

En plus de ce problème lié à la nature des thermocouples, nous avons aussi été confrontés à un défaut de positionnement des thermocouples de régulation. En effet, à la différence de la description de la sous-partie 1.1.2 de la Partie C, ces thermocouples de régulation étaient au préalable insérés dans la céramique entourant chaque résistance chauffante dans un petit trou cylindrique prévu à cet effet, comme le montre la **Erreur ! Source du renvoi introuvable.** Cependant, nous avons constaté que ce positionnement causait une surchauffe au sein du four : un chauffage à 1150°C au niveau des thermocouples de régulation causait ensuite l'explosion de l'ampoule (description de ce problème dans la sous-partie 6.2). En effet, en mesurant la température entre la résistance et le tube métallique de protection nous avons constaté un décalage de 100°C entre cette température et la température qu'indiquaient les thermocouples de régulation (qui indiquaient une température inférieure à la température réelle). Afin d'éviter cette erreur de chauffage (dans l'exemple précédent, l'ampoule avait été soumise à des températures de plus de 1200°C), nous avons positionné les thermocouples de régulation dans cet espace entre le tube de protection et la résistance (**Erreur ! Source du renvoi introuvable.**), comme il a été décrit dans la sous-partie 1.1.2 de la Partie C.

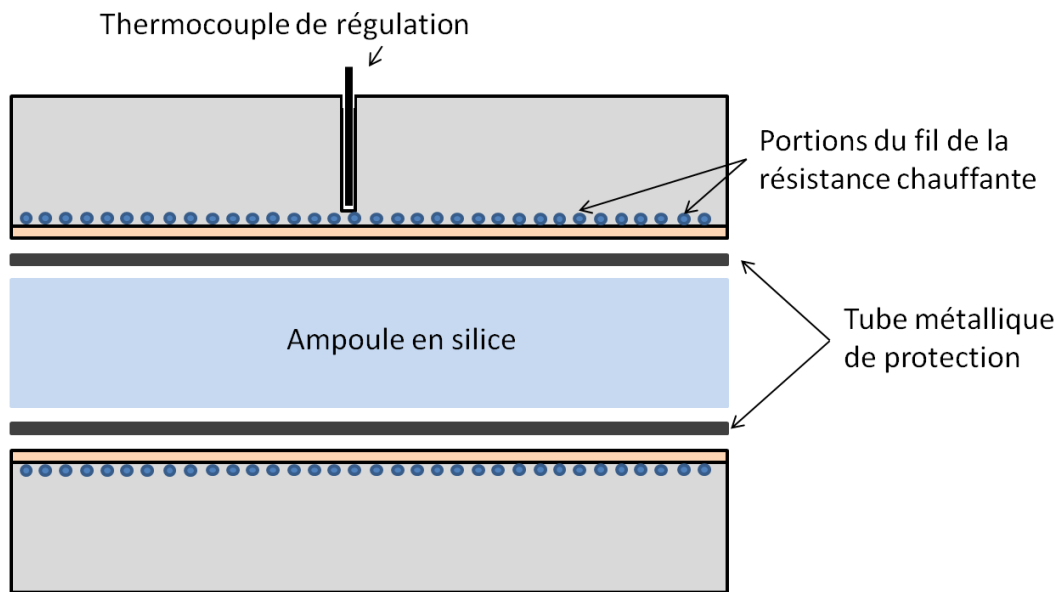


Figure 151: Représentation de la coupe d'une section de résistance du four de synthèse autour du cylindre de protection en acier chargé de séparer la paroi des résistances avec l'ampoule

6.2 Explosion de l'ampoule contenant le mélange.

Enfin un type de problèmes rencontrés beaucoup plus problématique correspond à l'explosion de l'ampoule de synthèse contenant les éléments chimiques sous forme liquide ou vapeur. Ces explosions, en plus de détruire l'ampoule et de perdre les réactifs chimiques (photographies en **Erreur ! Source du renvoi introuvable.**), contribuent à l'usure rapide des pièces décrites précédemment et polluent l'intégralité de l'autoclave à cause des espèces chimiques mises en jeu et expulsées par la détonation de l'ampoule (photographies d'un four pollué en **Erreur ! Source du renvoi introuvable.**). Ces composés, dont le sélénium, sont toxiques [210]. Ainsi, il était nécessaire de nettoyer le four après chaque explosion pour limiter les risques. Pour ce nettoyage, l'utilisation d'un masque à cartouche filtrante était nécessaire pour limiter au maximum le contact de ces produits avec les voies respiratoires et les yeux. Le nettoyage était réalisé dans un premier temps à l'aide d'un aspirateur dédié aux produits chimiques et poudres, puis des chiffons humides étaient utilisés pour le nettoyage de l'autoclave.

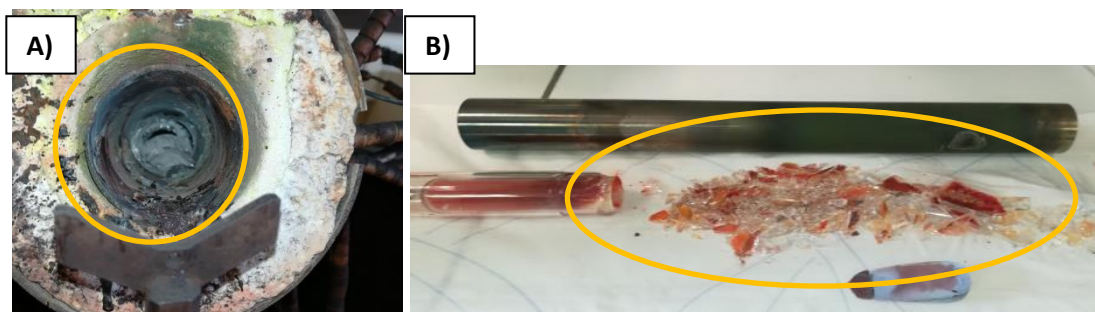


Figure 152: Photographies des débris de l'ampoule après des explosions (au sein des cercles jaunes) : A) photographie prise directement dans le four ; B) photographie des débris de l'ampoule une fois le tube de protection retiré du four



Figure 153: Photographies du four de synthèse après explosion d'une ampoule. Les amas violets (dans les cercles jaunes) correspondent aux composés s'étant condensés sur la paroi supérieure de l'autoclave de protection et étant retombés sous forme fibreuses.

Lors de ces événements, le tube de protection en acier a permis de protéger les résistances chauffantes en encaissant le choc de la détonation ainsi qu'en « absorbant » une bonne partie des éléments chimiques réactifs (photographies du tube endommagé en **Erreur ! Source du renvoi introuvable.**).

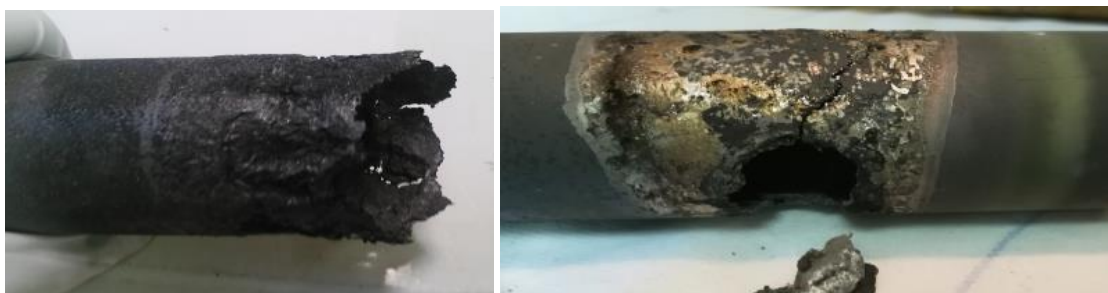


Figure 154: Photographies du tube de protection en INCONEL 600 endommagé après explosion de l'ampoule

Ces explosions ne sont pas causées par l'usure de l'ampoule qui est changée à chaque synthèse comme il a été décrit dans la sous-partie 1.1.2 de la Partie C, mais par un mauvais contrôle des conditions de synthèse. En effet, la raison de ces explosions est une incapacité de l'ampoule à résister à la pression interne due aux composés volatils. Cette faiblesse provient de trois sources :

- Source 1 : Vitesse de chauffe trop rapide ;
- Source 2 : Trop de matière réactive ;
- Source 3 : Contrainte mécanique sur l'ampoule.

Les sources 1 et 2 causent une pression plus importante dans l'ampoule (qui ne peut résister qu'à une pression maximale voisine de 18 bar. Le calcul est présenté dans la sous-partie 1.1.3). Alors que la source 1 d'explosion a été contrôlée grâce à un protocole plus adapté (présenté dans la sous-partie 1.2.1.3 de la Partie C), la source 2 limite la quantité maximale utilisable (64,2 g pour ces travaux) comme il a été présenté dans la sous-partie 1.2.2 de la Partie C. Cette limite en masse de réactif conduit à devoir réaliser plusieurs synthèses lorsque l'on désire augmenter la quantité de matière pour la croissance cristalline dans le four Bridgman. La source 3 d'explosion provient d'un mauvais alignement de l'axe de rotation de l'ampoule utilisé pour mélanger celle-ci, créant ainsi une contrainte mécanique supplémentaire de flexion sur la paroi du tube métallique de protection. Seul un meilleur

contrôle de cet axe de rotation pour empêcher l'ampoule de forcer sur la paroi permet de diminuer cette source 3.

6.3 Sur le système de chauffage

A cause des explosions qui se sont produites dans l'enceinte de l'autoclave du four, les fils électriques utilisés ainsi que les boîtiers de branchement ont été détériorés par les composés corrosifs libérés (zinc, gallium et sélénium pendant ces travaux, mais aussi germanium, phosphore, soufre, argent lors des expérimentations précédents ces travaux [57] [58]). Tout le système électrique (fils de branchement des thermocouples et fils pour les résistances chauffantes) a ainsi dû être changé en milieu de thèse.

Enfin, les résistances chauffantes ont elles aussi été détériorées à cause des températures. Bien que ces dernières utilisent des fils en alliage de Fer-Chrome-Aluminium (kanthal A1 ou équivalent) capable de supporter des températures de 1400°C, l'utilisation à des températures de 1150°C au niveau de l'échantillon ont causé des points chauds au niveau du fil d'alliage qui a fondu. Ce problème est amplifié pour les résistances en bout de four (zone 1 et 4 sur la Figure 97), qui doivent compenser une perte de chaleur par les bords plus importante (et donc une température locale au niveau des fils de la résistance plus élevée). Cette usure a conduit à la destruction occasionnelle de résistances, que nous avons ainsi dû changer. Les résistances étant faites sur mesure, les délais d'approvisionnements étaient de plusieurs mois, ralentissant d'autant plus les expérimentations.

Bibliographie

- [1] D. Bubb, J. Horwitz, M. Papantonakis et R. Haglund, «Resonant infrared pulsed laser deposition of polymers using a picosecond tunable free-electron laser,» *Opt. Soc. America*, pp. 94-95, 2002.
- [2] A. Godart, «infrared (2-12 μ m) solid-state laser sources: a review,» *Comptes rendus Physique*, vol. 8, n° 10, pp. 1100-1128, décembre 2007.
- [3] V. Petrov, «Parametric down-conversion devices: the coverage of the mid-infrared spectral range by solid-state laser sources,» *optical materials*, vol. 34, n° 3, pp. 536-554, 2012.
- [4] O. Gail, «Photonics applied - defense: IR countermeasures aim for safer flights,» *Laser Focus World*, vol. 47, n° 8, 2011.
- [5] J. Hecht, «Photonics frontiers : Laser countermeasures: scaling down mid-IR laser countermeasures for smaller aircraft,» *Laser Focus World*, vol. 50, n° 4, pp. 31-38, 2014.
- [6] «New & events single , airbus, a leading aircraft manufacturer,» [En ligne].
- [7] «Portable air defense missile system "strela-2m" (9k32m),» [En ligne]. Available: http://rbase.newfactoria.ru/missile/wobb/strela_2m/strela_2m.shtml.
- [8] E. Banco, «30 deaths, shooting down of third military helicopter in ukraine take conflict to new level,» May 2014. [En ligne]. Available: www.ibtimes.com.
- [9] «AN/ALQ-212 - ATIRCM advanced threat infrared countermeasure,» [En ligne]. Available: www.baesystems.com.
- [10] G. a.-m. system. [En ligne]. Available: www.northropgrumman.com.
- [11] «Army's CIRCM Program Moves forward after award protest,» [En ligne]. Available: <https://www.defensenews.com/land/2016/01/06/army-s-circm-program-moves-forward-after-award-protest/>.
- [12] T. Day, M. Pushkarsky, D. Caffey, K. Cecchetti, R. Arp, A. Whitmore, M. Henson et E. Takeuchi, «Quantum cascade lasers for defense and security,» p. 889802, October 2013.
- [13] «CIRCM,» [En ligne]. Available: www.northropgrumman.com.
- [14] «CIRCM,» [En ligne]. Available: <http://www.baesystems.com>.
- [15] P. Barthélémy, «Bientôt des radars pour mesurer l'alcoolémie des conducteurs?,» [En ligne].

- [16] [En ligne]. Available: <https://web.archive.org/web/20010913094914/http://ewhdbks.mugu.navy.mil/transmit.gif>. [Accès le 2018].
- [17] E. Browell, S. Ismail et W. Grant, «Differential absorption lidar (DIAL) measurements from air and space,» *Applied Physics B : Lasers and Optics*, vol. 67, n° 4, pp. 399-410, October 1996.
- [18] T. McRae, «Backscatter absorption gas imaging system». 1985.
- [19] P. Larkin, «Infrared and raman spectroscopy : principles and spectral interpretation,» Boston, 2011.
- [20] F. El-Diasty, «Coherent anti-stokes raman scattering: spectroscopy and microscopy,» *Vibrational Spectroscopy*, vol. 55, n° 1, pp. 1-37, January 2011.
- [21] R. Meyers, «Encyclopedia of Analytical Chemistry : Applications, Theory and instrumentations,» October 2000.
- [22] F. Fortes, J. Moros, P. Lucenna, L. Cabalin et J. J. Laserna, «Laser-induced breakdown spectroscopy,» *Analytical Chemistry*, vol. 85, n° 2, pp. 640-669, January 2013.
- [23] K. Douglas, «Progress and promise in DIAL LIDAR,» *NIST, Physical Measurement Laboratory*, 2002.
- [24] N. U. D. o. Commerce, Atmospheric remote sensing: Instruments: DIAL. NOAA ESRL Chemical Sciences Division (CSD): Discovering, understanding, and quantifying the processes that control the chemical makeup of earth's atmosphere to better understand its future- and ours..
- [25] T. McRae et T. Kulp, «Backscatter absorption gas imaging: a new technique for gas visualization,» *Applied Optics*, vol. 32, n° 21, p. 4037, July 1993.
- [26] J. Celic, A. Cuculic et M. Valcic, chez *Proceedings ELMAR 2012 54th International Symposium*, Zadar, Croatia, 12-14 September 2012.
- [27] T. Kulp, P. Powers, R. Kennedy et U. Goers, «Development of a pulsed backscatter-absorption gas imaging system and its application to the visualization of natural gas leaks,» *Applied Optics*, vol. 37, n° 18, p. 3912, June 1998.
- [28] P. E. Powers, T. Kulp et R. Kennedy, «Demonstration of differential backscatter absorption gas imaging,» *Applied optics*, vol. 39, n° 9, p. 1440, March 2000.
- [29] H. Kariminezhad, P. Parvin, F. Borna et A. Bavali, «SF6 leak detection of high-voltage installations using TEA-CO2 laser-based DIAL,» *Optic and Lasers in Engineering*, vol. 48, n° 4, pp. 491-499, 2010.
- [30] S. Mirov, V. Fedorov, I. Moskalev, D. Martyshkin et C. Kim, «Progress in Cr²⁺ and Fe²⁺ doped mid-IR laser materials,» *Laser & Photonics Reviews*, vol. 4, n° 1, pp. 21-41, January 2010.

- [31] J. Faist, F. Capasso, D. Sivco, C. Sirtori, A. Hutchinson et A. Cho, «Quantum cascade laser,» *Science*, vol. 264, n° 5158, pp. 553-556, april 1994.
- [32] L. Bush, «Quantum cascade lasers for infrared spectroscopy: theory, state of the art, and applications,» *Spectroscopy*, vol. 28, n° 4, pp. 26-33, April 2013.
- [33] C. Sirtori et J. Nagle, «Quantum cascade laseres: the quantum technology for semiconductors lasers in the mid-far-infrared,» *Comptes Rendus Physiques*, vol. 4, n° 6, pp. 639-648, July 2003.
- [34] S. Kumar, M. Jelinek, M. Baudish, K. Zawilski, P. Schunemann, V. Kubecek, J. Biegert et M. Ebrahim-Zadeh, «Tunable, high-energy, mid-infrared, picosecond optical parametric generator based on CdSiP₂,» *Opt. Express*, vol. 20, n° 14, pp. 15703-15709, July 2012.
- [35] M. Rochat, D. Hofstetter, M. Beck et J. Faist, «Long-wavelength ($\lambda=16 \mu\text{m}$), room-temperature, single-frequency quantum-cascade lasers based on a bound-to-continuum transition,» *Applied Physics Letters*, vol. 79, n° 26, p. 4271, 2001.
- [36] S. Kumar, B. Williams, Q. Hu et J. Reno, «1.9 THz quantum-cascade lasers with one-well injector,» *Applied Physics Letters*, vol. 88, n° 12, p. 121123, 2006.
- [37] I. Vurgaftman et J. Meyer, «Analysis of limitations to wallplug efficiency and output power for quantum cascade lasers,» *J. of Applied Physics*, vol. 99, n° 12, p. 123108, 2006.
- [38] S. Slivken, Z. Huang, A. Evans et M. Razeghi, «High-power ($\lambda=9 \mu\text{m}$) quantum cascade laser,» *Applied Physics Letters*, vol. 80, n° 22, p. 4091, 2002.
- [39] Y. Bai, N. Bandyopadhyay, S. Tsao, S. Slivken et M. Razeghi, «Room temperature quantum cascade laser with 27 wall plug efficiency,» *Applied Physics Letters*, vol. 98, n° 18, p. 181102, 2011.
- [40] W. Zhou, S. Slivken et M. Razeghi, «Phase-locked, high power, mid-infrared quantum cascade laser arrays,» *Applied Physics Letters*, vol. 112, p. 181106, 2018.
- [41] G. Luo, C. Peng, H. Le, S. Pei, W. Hwang, B. Ishaug, J. Um, J. Baillargeon et C. Lin, «Grating-tuned external-cavity quantum-cascade semiconductor lasers,» *Applied Physics Letters*, vol. 78, n° 19, p. 2834, 2001.
- [42] C. Gmachl, A. Straub, R. Colombelli, F. Capasso, D. Sivco, A. Sergent et A. Cho, «Single-mode, tunable distributed-feedback and multiple-wavelength quantum cascade laser,» *IEEE J. of Quantum Electronics*, vol. 38, n° 6, pp. 569-581, June 2002.
- [43] R. Maulini, M. Beck, J. Faist et E. Gini, «Broadband tuning of external cavity bound-to-continuum quantum-cascade lasers,» *Applied Physics Letters*, vol. 84, n° 10, p. 1659, 2004.
- [44] A. Hugi, R. Terazzi, Y. Bonetti, A. Wittman, M. Fischer, M. Beck, J. Faist et E. Gini, «External cavity quantum cascade laser tunable from 7.6 to 11.4 μm ,» *Applied Physics Letters*, vol. 95, n°

- 6, p. 061103, 2009.
- [45] «Quantum cascade laser products,» 2014. [En ligne].
- [46] W. Zhou, D. Wu, R. McClintock, S. Slivken et M. Razeghi, «high performance monolithic, broadly tunable mid-infrared quantum cascade lasers,» *The Optical Society of America*, vol. 4, n° 10, pp. 1228-1231, 2017.
- [47] Q. Clement, E. Lucs, J. Melkonian, M. Dherbecourt, M. Raybaut, G. Canat et A. Godart, «Nested cavity optical parametric oscillator emitting at 8 μm pumped by a pulsed single-frequency 2 μm fiber laser,» 2014.
- [48] Q. Clément, Sources paramétriques optiques pour la détection de gaz à distance dans l'infrarouge lointain, Doctorat de l'Ecole Polytechnique, 2015.
- [49] J. Armougom, Q. Clément, J. Melkonian, J. Dherbecourt, M. Raybaut, A. Grisart, E. Lallier, B. Gérard, B. Faure, G. Souhaité et A. Godard, «Single-frequency tunable long-wave infrared OP-GaAs OPO for gas sensing,» chez *Proceeding Volume 10088, Nonlinear Frequency Generation and Conversion: Materials and Devices XVI*, San Francisco, California, SPIE LASE, February 2017, p. 100880Z.
- [50] A. Berrou, A. Godart, E. Rosencher, M. Lefebvre et S. Spiekermann, «Mid-IR entangled-cavity doubly resonant OPO pumped by a micro-laser,» *Opt. Soc. America*, 2007.
- [51] T. Allik, S. Chandra, D. Rines, P. Schunemann, J. Hutchinson et R. Utano, «Tunable 7-12 μm optical parametric oscillator using a Cr,Er:YSGG laser to pump CdSe and ZnGeP2 crystals,» *Optics Letters*, vol. 22, n° 9, p. 597, May 1997.
- [52] M. Haakestad, F. Arisholm, E. Lippert, S. Nicolas, G. Rustad et K. Stenersen, «High-pulse-energy mid-infrared laser source based on optical parametric amplification in ZnGeP2,» *Optics Express*, vol. 16, n° 18, p. 14263, September 2008.
- [53] C. Kieleck, M. Eichhorn, A. Hirth, D. Faye et E. Lallier, «High-efficiency 20-50 kHz mid-infrared orientation-patterned GaAs optical parametric oscillator pumped by a 2 μm holmium laser,» *Optics Letters*, vol. 34, n° 3, p. 262, February 2009.
- [54] D. LeCoq, S. Cui, C. Boussard-Plédel, P. Masselin, E. Bychkov et B. Bureau, «Telluride glasses with far-infrared transmission up to 35 μm ,» *Optical materials*, vol. 72, pp. 809-812, 2017.
- [55] «Nonlinear crystals,» [En ligne]. Available: http://www.dientech.com/product_cate/56.html?gclid=EAlaIqobChMlrLuQ9pL13QIVVYXVCh2ygw6xEAAAYASAAEgKRu_D_BwE.
- [56] «Infrared nonlinear AgGaS2, AgGaSe2, GaSe, ZnGeP2 crystals,» [En ligne]. Available: http://eksmaoptics.com/nonlinear-and-laser-crystals/nonlinear-crystals/infrared-nonlinear-aggas2-aggase2-gase-zngep2-crystals/?gclid=EAlaIqobChMlrLuQ9pL13QIVVYXVCh2ygw6xEAAAYAiAAEgK2xfD_BwE.

- [57] J. Petit, A. Hassani, P. Galtier, A. Godard, M. Raybaut et M. Lefevbre, «Progress in ZnGeP₂ and AgGaS₂ crystal growth : first results on difference-frequency generation and optical parametric oscillation,» *Optical Materials in defense system technology VI*, vol. 7487, p. 748701, September 2009.
- [58] J. Rame, Recherche et élaboration de nouveaux matériaux pour les applications laser non-linéaires du moyen infrarouge, Doctorat de l'université Pierre et Marie Curie, 2014.
- [59] R. Sutherland, Handbook of nonlinear Optics, 2nd edition éd., vol. volume chap 3, New York: Marcel Dekker, 2003.
- [60] T. Maiman, «Stimulated optical radiation in ruby,» *Nature*, vol. 187, n° 4736, pp. 493-494, August 1960.
- [61] P. Franken, A. Hill, C. Peters et G. Weinreich, «Generation of optical harmonics,» *Phys. rev. Letters*, vol. 7, n° 4, pp. 118-119, 1961.
- [62] N. Forget, Des amplifications laser aux amplificateurs paramétriques: études de l'amplification paramétrique optique à dérive de fréquence et du bocage de modes dans les oscillateurs paramétriques optiques, Doctorat de l'Ecole Polytechnique X, 2005.
- [63] J. Giordmaine et R. Miller, «Tunable coherent parametric oscillation in LiNbO₃ at optical frequencies,» *Physical Review Letters*, vol. 14, n° 24, pp. 973-976, June 1965.
- [64] B. Scherrer, I. Ribet, A. Godart, E. Rosencher et M. Lefevbre, «Dual-cavity doubly resonant optical parametric oscillators: demonstration of pulsed single-mode operation,» *J. of the Optical Soc. of America B*, vol. 17, n° 10, p. 1716, 2000.
- [65] A. Desormeaux, M. Lefevbre, E. Rosencher et J. Huignard, «Mid-infrared high-resolution absorption spectroscopy by use of a semimonolithic entangled-cavity optical parametric oscillator,» *optics Letters*, vol. 29, n° 24, p. 2887, 2004.
- [66] I. Chung et M. Kanatzidis, «Metal chalcogenides: a rich source of non linear optical materials,» *Chemistry of Materials*, vol. 26, n° 1, pp. 849-869, January 2014.
- [67] H. Grimm et A. Sommerfeld, «Über den. zusammenhang des abschlusses der elektronengruppen im atom mit den chemischen valenzzahlen,» *Zeitschrift fur Physik*, vol. 36, n° 1, pp. 36-59, January 1926.
- [68] A. Simonnet, Optimisation des paramètres de croissance, par la technique Bridgman, de monocristaux d'AgGaX₂ (X=S ou Se), Bordeaux I: PhD thesis, 1999.
- [69] B. Pamplin, T. Kiyosawa et K. Masumoto, «Ternary chalcopyrite compounds,» *Progress in Crystal Growth and Characterization*, vol. 1, n° 4, pp. 331-387, January 1979.
- [70] B. Pamplin, «Supercell structure of semiconductors,» *Nature*, vol. 188, n° 4745, pp. 136-137,

October 1960.

- [71] B. Pamplin, «A systematic method of deriving new semiconducting compounds by structural analogy,» *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 25, n° 7, pp. p675-684, 1964.
- [72] A. Jackson, M. Ohmer et S. LeClair, «Relationship of the second order non-linear optical coefficient to energy gap in inorganic non-centrosymmetric crystals,» *Infrared Physics & Technology*, vol. 38, n° 4, pp. 233-244, June 1997.
- [73] T. Moss, «A relationship between the refractive index and the infra-red threshold of sensitivity for photoconductors,» *Proceedings of the Physical Society. Section B*, vol. 63, n° 3, pp. 167-176, March 1950.
- [74] N. Ravindra et V. Srivastava, «Variation of refractive index with energy gap in semiconductors,» *Infrared Physics*, vol. 19, n° 5, pp. 603-604, October 1979.
- [75] R. Reddy et Y. Ahammed, «A study on the moss relation,» *Infrared Physics & Technology*, vol. 36, n° 5, pp. 825-830, August 1995.
- [76] J. Phillips, «Dielectric definition of electronegativity,» *Physical Review Letters*, vol. 20, n° 11, pp. 550-553, March 1968.
- [77] J. V. Vechten, «Quantum dielectric theory of electronegativity in covalent systems. I. electronic dielectric constant,» *Physical Review*, vol. 182, n° 3, pp. 891-905, June 1969.
- [78] R. Soref, «Electro-optical and nonlinear optical coefficients of ordered group IV semiconductor alloys,» *J. of Applied Physics*, vol. 72, n° 2, p. 626, 1992.
- [79] S. Rashkeev et W. Lambrecht, «Second-harmonic generation of I-III-VI₂ chalcopyrite semiconductors: effect of chemical substitutions,» *Physical Review B*, vol. 63, n° 16, April 2001.
- [80] R. Miller, «optical second-harmonic generation in piezoelectric crystals,» *Applied Physics Letters*, vol. 5, n° 1, pp. 17-19, July 1964.
- [81] R. Boyd, *Nonlinear optics*, 3rd edition éd., Boston, Éd., Amsterdam: Academic Press, 2008.
- [82] C. Flytzanis et J. Ducuing, «Second-order optical susceptibilities of III-V semi-conductors,» *Physical Review*, vol. 178, n° 3, pp. 1218-1228, February 1969.
- [83] B. Levine, «Bond-charge calculation of nonlinear optical susceptibilities for various crystal structures,» *Physical Review B*, vol. 7, n° 6, pp. 2600-2626, March 1973.
- [84] G. Abdullaev, K. Allakhverdiev, M. Karasev, V. Konov, L. Kulebskii, N. Mustafaev, P. Pashinin, A. Prokhorov, Y. Starodumov et N. Chapliev, «Efficient generation of the second harmonic of CO₂ laser radiation in a GaSe crystal,» *Soviet journal of Quantum Electronics*, vol. 19, n° 4, pp. 494-498, April 1989.

- [85] K. Kokh, Y. Andreev, V. Svetlichnyi, G. Lanskii et A. Kokh, «Growth of GaSe and GaS single crystals,» *Crystal Research and Technology*, vol. 46, n° 4, pp. 327-330, April 2011.
- [86] K. Vodopyanov et L. Kulevskii, «new dispersion relationships for GaSe in the 0.65-18 μm spectral region,» *Optics Communications*, vol. 118, n° 3-4, pp. 375-378, July 1995.
- [87] O. Madelung, U. Rössler et M. Schulz, Éd.s., «Gallium selenide (GaSe) electrical and thermal conductivity,» chez *Non-Tetrahedrally Bonded Elements and Binary Compounds I*, vol. 41, Landolt-Börnstein - Group III Condensed Matter 41C, 1998.
- [88] G. Iseler, H. Kildal et N. Menyuk, «Optical and electrical properties of CdGeAs₂,» *Journal of Electronic Materials*, vol. 7, n° 6, pp. 737-754, 1978.
- [89] P. Schunemann, K. Schepler et P. Budni, «Nonlinear frequency conversion performance of AgGaSe₂, ZnGeP₂ and CdGeAs₂,» *MRS Bulletin*, vol. 23, n° 7, pp. 45-49, 1998.
- [90] L. Koroleva, D. Zashchirinskii, T. Khapaeva, A. Morozov, S. Marenkin, I. Fedorchenko et R. Szymczak, «Manganese-doped CdGeAs₂, ZnGeP₂ and ZnSiAs₂ chalcopyrites: A new materials for spintronics,» *Journal of Magnetism and magnetic Materials*, vol. 323, n° 23, pp. 2923-2928, December 2011.
- [91] K. Zawilski, P. Schunemann, T. Pollak, D. Zelmon, N. Fernelius et F. Hopkins, «Growth and characterization of large CdSiP₂ single crystals,» *Journal of Crystal Growth*, vol. 312, n° 8, pp. 1127-1132, April 2010.
- [92] L. Fan, S. Zhu, B. Zhao, B. Chen, Z. He, H. Yang et G. Liu, «Synthesis of high-quality CdSiP₂ polycrystalline materials directly from the constituent elements,» *Journal of Crystal Growth*, vol. 223, n° 1, pp. 228-231, January 2012.
- [93] S. Mughal, A. Payne et B. Ray, «Preparation and phase studies of the ternary semiconducting compounds ZnSnP₂, ZnGeP₂, ZnSiP₂, CdGeP₂ and CdSiP₂,» *Journal of Material Science*, vol. 4, n° 10, pp. 895-901, October 1969.
- [94] G. Marchev, A. Tyazhev, V. Petrov, P. Schunemann, K. Zawilski, G. Stöppler et M. Eichhorn, «Optical parametric generation in CdSiP₂ at 6.125 μm pumped by 8ns long pulses at 1064 μm ,» *Optics Letters*, vol. 37, n° 4, pp. 740-742, February 2012.
- [95] M. Philippov, Y. Babushkin, S. Efimov, S. Zamyatin, V. Rudnicki, A. Trofimov et A. Gribenyukov, «Modeling of dynamics of big size ZnGeP₂ crystal growth by vertical Bridgman technique,» *Bulletin of the Polish academy of sciences*, vol. 66, n° 3, pp. 283-290, 2018.
- [96] Z. Lei, C. Zhu, C. Xu, B. Yao et C. Yang, «Growth of crack-free ZnGeP₂ large single crystals for high-power mid-infrared OPO applications,» *Journal of Crystal Growth*, vol. 389, pp. 23-29, March 2014.
- [97] G. Verozubova, A. Gribenyukov, V. Korotkova et M. Ruzaikin, «ZnGeP₂ synthesis and growth

- from melt,» *Materials Science and Engineering: B*, vol. 48, n° 3, pp. 191-197, August 1997.
- [98] J. Cheng, S. Zhu, B. Zhao, B. Chen, Z. He, Q. Fan et T. Xu, «Synthesis and growth of ZnGeP₂ crystals : Prevention of non-stoichiometry,» *Journal of Crystal growth*, vol. 362, pp. 125-129, january 2013.
- [99] A. Gribenyukov, Preparation of ZnGeP₂ for nonlinear optical applications: melt and homoepitaxial vapor growth, properties of the grown crystals, ISTC 2051-2001, 2004.
- [100] «products>IR crystals>ZnGeP₂,» [En ligne]. Available: <http://www.yagcrystal.com/public/home/index/productinfo/id/145.html>. [Accès le 2018].
- [101] L. Isaenko, I. Vasilyena, A. Merkulov, A. Yelisseyev et S. Lobanov, «Growth of new nonlinear crystals LiMX₂ (m=Al, Ga, In; x=S, Se, Te) for the mid-IR optics,» *Journal of Crystal Growth*, vol. 275, n° 1-2, pp. 217-223, February 2005.
- [102] G. Babu, R. Subramaniyan, N. Karunagaran, R. Ramasamy, P. Ramasmy, S. Ganesamoothy et P. Gupta, «Growth improvement of AgGaSe₂ single crystal using the vertical bridgman technique with steady ampoule rotation and its characterization,» *Journal of Crystal Growth*, vol. 338, n° 1, pp. 42-46, 2012.
- [103] R. Eckardt, Y. Fan, R. Byer, R. Route, R. Feigelson et J. v. d. Laan, «Efficient second harmonic generation of 10- μ m radiation in AgGaSe₂,» *Applied Physics Letters*, vol. 47, n° 8, p. 786, 1985.
- [104] J. Zondy, «Experimental investigation of single and twin AgGaSe₂ crystals for CW 10.2 μ m SHG,» *optics Communications*, vol. 119, n° 3-4, pp. 320-326, September 1995.
- [105] K. Nigge, F. Baumgartner et E. Bucher, «CVT-growth of AgGaSe₂ single crystals: Electrical and photoluminescence properties,» *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 43, n° 4, pp. 335-343, October 1996.
- [106] W. Shen, S. Shen, Y. Chang, W. Tang, G. Chen et L. Yang, «Identification of near-infrared absorption bands in AgGaSe₂,» *infrared Physics & technology*, vol. 38, n° 2, pp. 113-116, March 1997.
- [107] B. Zhao, S. Zhu, S. Fu, Q. Li, Y. Jin et Z. Li, «New way od preparation and orientation processing of AgGaSe₂ crystals,» *materials Research Buletin*, vol. 35, n° 9, pp. 1525-1532, July 2000.
- [108] S. Zhu, B. Zhao, J. Liu, Z. Li et W. Li, «heat treatment and its effects oin the optical quality of AgGaSe₂ single crystals,» *Materials Chemistry and Physics*, vol. 50, n° 1, pp. 94-97, August 1997.
- [109] Y. Ni, H. Wu, M. Mao, W. Li, Z. Wang, J. Ma, S. Chen et C. Huang, «Growth and characterization of mid-far infrared optical material CdSe crystal,» *Optical materials express*, vol. 8, n° 7, pp. 1796-1805, july 2018.

- [110] G. Bhar et R. Smith, «Silver thiogallate (AgGaS₂) - part II: Linear optical properties,» *IEEE journal of Quantum Electronics*, vol. 10, n° 7, pp. 546-550, July 1974.
- [111] P. Canarelli, Z. Benko, A. Hielscher, R. Curl et F. Tittel, «Measurement of nonlinear coefficient and phase matching characteristics of AgGaS₂,» *IEEE journal of Quantum Electronics*, vol. 28, n° 1, pp. 52-55, January 1992.
- [112] P. Kupecek, C. Schwartz et D. Chemla, «Silver thiogallate (AgGaS₂) - part 1: Nonlinear optical properties,» *IEEE Journal of Quantum Electronics*, vol. 10, n° 7, pp. 540-545, July 1974.
- [113] «Newlight Photonics Inc - AgGaS₂ Crystals,» [En ligne]. Available: <http://www.newlightphotonics.com/Nonlinear-Optical-Crystals/AgGaS2-Crystals>.
- [114] F. Rotermund, V. Petrov et F. Noack, «Difference-frequency generation of intense femtosecond pulses in the mid-IR (4-12 μm) using HgGa₂S₄ and AgGaS₂,» *optics Communications*, vol. 185, n° 1-3, pp. 177-183, November 2000.
- [115] S. Singh, D. Desai, A. Singh, M. Tyagi, S. Sen, A. Sinha, S. Gadkari et S. Gupta, «Growth of CsI:TI crystals in carbon coated silica crucibles by the gradient freeze technique,» *Journal of Crystal Growth*, vol. 351, n° 1, pp. 88-92, July 2012.
- [116] M. Gottlieb, «Acousto-optic properties of some chalcogenide crystals,» *Journal of Applied Physics*, vol. 45, n° 12, p. 5145, 1974.
- [117] W. Gandrud, «nonlinear optical properties of Ag₃SbS₃,» *Applied Physics Letters*, vol. 16, n° 2, p. 59, 1970.
- [118] Y. Guo, Y. Zhou, X. Lin, W. Chen et N. Ye, «Growth and characterization of BaGa₄Se₇ crystal,» *optical Materials*, vol. 36, pp. 2007-2011, January 2014.
- [119] A. Tyazhev, D. Kolker, G. Marchev, V. Badikov, D. Badikov, G. Shevyrdyaeva, V. Panyutin et V. Petrov, «Mid-infrared optical parametric oscillator based on the wide-bandgap BaGa₄Se₇ nonlinear crystal,» *optic Letters*, vol. 37, n° 19, p. 4146, October 2012.
- [120] X. Lin, G. Zhang et N. Ye, «growth and characterization of BaGa₄Se₇: A new crystal for mid-IR nonlinear optics,» *Crystal Growth & Design*, vol. 9, n° 2, pp. 1186-1189, February 2009.
- [121] J. Yao, D. Mei, L. Bai, Z. Lin, W. Yin, P. Fu et Y. Wu, «BaGa₄Se₇: A new congruent-melting IR nonlinear optical material,» *Inorganic Chemistry*, vol. 49, n° 20, pp. 9212-9216, 2010.
- [122] J. Yao, W. Yin, K. Feng, X. Li, D. Mei, Q. Lu, Y. Ni, Z. Zhang, Z. Hu et Y. Wu, «Growth and characterization of BaGa₄Se₇ crystal,» *Journal of Crystal Growth*, vol. 346, n° 1, pp. 1-4, May 2012.
- [123] N. Kostyukova, A. Boyko, V. Badikov, D. Badikov, G. Shevyrdyaeva, V. Panyutin, G. Marchev, D. Kolker et V. Petrov, «Widely tunable in the mid-IR BaGa₄Se₇ optical parametric oscillator

- pumped at 1064nm,» *Optics letters*, vol. 41, n° 15, pp. 3667-3670, 2016.
- [124] V. Petrov, A. Yelisseyev, L. Isaenko, S. Lobanov, A. Titov et J. Zondy, «Second harmonic generation and optical parametric amplification in the mid-IR with orthorombic biaxial crystals LiGaS₂ and LiGaSe₂,» *Applied Physics B: Lasers and Optics*, vol. 78, n° 5, pp. 543-546, March 2004.
- [125] S. Fossier, S. Salaün, J. Mangin, O. Bidault, I. Thénot, J. Zondy, W. Chen, F. Rotermund, V. Petrov, P. Petrov, J. Henningsen, A. Yelisseyev, L. Isaenko, S. lobanov, O. Balachninaite, G. Slekyš et V. Sirutkaitis, «optical, vibrational, thermal, electrical, damage and phase-matching properties of lithium thioindate,» *Journal of the Optical Society of America B*, vol. 21, n° 11, p. 1981, November 2004.
- [126] E. Majid et I. Sorokina, Éd., Mid-infrared coherent sources and applications, Dordrecht: Springer Verlag, 2008.
- [127] V. Petrov, J. Zondy, O. Bidault, L. Isaenko, V. Vedenyapin, A. Yelisseyev, W. Chen, A. Tyazhev, S. Lobanov, G. Marchev et D. Kolker, «optical, thermal, electrical, damage and phase-matching properties of lithium selenoindate,» *Journal of the optical Society of America B*, vol. 27, n° 9, p. 1902, September 2010.
- [128] A. Yelisseyev, M. Starikova, V. Korolev, L. Isaenko et S. Lobanov, «Photoluminescence of lithium thiogallate LiGaS₂,» *journal of the Optical Society of America B*, vol. 29, n° 5, p. 1003, May 2012.
- [129] T. Ma, H. Zhang, J. Zhang, Z. Lei et C. Zhu, «Preparation and optical properties of LiInSe₂ crystals,» *Journal of Crystal growth*, vol. 448, pp. 122-127, 2016.
- [130] I. Chung, J. Song, J. Jang, A. Freeman et M. Kanatzidis, «Na₂Ge₂Se₅: A highly nonlinear optical material,» *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 195, pp. 161-165, november 2012.
- [131] I. Chung, M. Kim, J. Jang, J. He, J. Ketterson et M. Kanatzidis, «Strongly nonlinear optical chalcogenide thin films of APSe₆ (A=K, Rb) from spin-coating,» *Angewandte Chemie*, vol. 50, pp. 10867-10870, 2011.
- [132] J. Jang, A. Haynes, F. Souma, C. Otieno et M. Kanatzidis, «Broadband studies of the strong mid-infrared nonlinear optical responses of KPSe₆,» *optical Society of America*, vol. 3, n° 9, pp. 1302-1312, September 2013.
- [133] K. Kim et M. Kanatzidis, «Counterion effects in pd polyselenides: evolution from molecular to three-dimensional framework structures,» *Journal of the American Society*, vol. 120, n° 32, pp. 8124-8135, August 1998.
- [134] G. Marking, J. Hanco et M. Kanatzidis, «New quaternary thioantimonates and thioarsenates A₂Hg₃M₂S₈ (A=Cs, Rb; M=Sn, Ge) through molten A₂Sx. reversible glass formation in Cs₂Hg₃M₂S₈,» *Chemistry of Materials*, vol. 10, n° 4, pp. 1191-1199, April 1998.

- [135] D. Mei, W. Yin, K. Feng, Z. Lin, L. Bai, J. Yao et Y. Wu, «LiGaGe₂Se₆: A new IR nonlinear optical material with low melting point,» *Inorganic Chemistry*, vol. 51, n° 2, pp. 1035-1040, 2011.
- [136] G. Yao, H. Shen, E. Honig, R. Kershaw, K. Dwight et A. Wold, «Preparation and characterization of the quaternary chalcogenides Cu₂b(II)c(IV)_x4 [B(II)=Zn,Cd; c(IV)= Si, Ge; x=S, Se],» *Solid State Ionics*, n° 24 (3), pp. 249-252, August 1987.
- [137] P. Schunemann, K. Zawilski et T. Pollak, «Horizontal gradient growth of AgGaGeS₄ and AgGaGe₅S₁₂,» *Journal of Crystal Growth*, vol. 287, n° 2, pp. 248-251, January 2006.
- [138] R. Gaume, Relations structures - propriétés dans les lasers solides de puissance à l'ytterbium. Elaboration et caractérisation de nouveaux matériaux et de cristaux composites soudés par diffusion., Thèse de doctorat de l'Univeristé Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2002.
- [139] O. Gomis, D. Santamaria-Pérez, R. Vilaplana, R. Luna, J. Sans, F. Manjon, D. Errandonea, E. Pérez-Gonzalez, P. Rodriguez-Hernandez, A. Munoz, I. Tiginyanu et V. Ursaki, «Structural and elastic properties of defect chalcopyrite HgGa₂S₄ under high pressure,» *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 583, pp. 70-78, 2014.
- [140] H. Hahn, G. Frank, W. Klinger, A. Storger et S. Storger, *Z. Anorg. Allg. Chemie*, vol. 279, p. 241, 1955.
- [141] P. Lottici et C. Razetti, «A comparison of the raman spectra of ZnGa₂Se₄ and other gallium defect chalcopyrite,» *Solid State Communications*, vol. 46, n° 9, pp. 681-684, 1983.
- [142] P. Lottici, G. Antonioli et C. Razzetti, «Bond Strenghts in defect chalcopyrite ZnGa₂Se₄ by teperature dependence of exafs,» *Journal of Physial chemical solids*, vol. 49, n° 9, pp. 1057-1061, 1988.
- [143] A. Eiffer, G. Krauss, V. Riede, V. Krämer et W. Grill, «Optical phonon modes and strutcure of ZnGa₂Se₄ and ZnGa₂S₄,» *J. of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 66, pp. 2052-2057, 2005.
- [144] G. Antonioli, P. Lottici, C et Razetti, «The structure of the defect chalcopyrite ZnGa₂Se₄ studied by EXAFS,» *Physics State Solid*, vol. 152, p. 39, 1989.
- [145] J. Xiao-Shu, Y. Ying-Ce, Y. Shi-Min, M. Shu, N. Zhen-Guo et L. Jiu-Quing, «Trends in the band-gap pressure coefficients and bulk moduli in different structures of ZnGa₂Se₄, ZnGa₂Se₄ and ZnGa₂Te₄,» *Chin. Phys. B*, vol. 19, n° 10, p. 107104, 2010.
- [146] M. Morocoima, M. Quintero, E. Guerrero, R. Tovar et P. Conflant, «Temperature variation of lattice parametres and thermal expansion coefficients of the compound ZnGa₂Se₄,» *Journal of Physical Chemical Solids*, vol. 58, n° 3, pp. 503-507, 1996.
- [147] A. Eiffer, J. Hecht, G. Lippold, V. Riede, W. Grill, G. Krauss et V. Krämer, *Physica B*, vol. 806, pp. 263-264, 1999.

- [148] R. Vilaplana, O. Gomis, E. Pérez-Gonzalez, H. Ortiz, F. Manjon, P. Rodriguez-Hernandez, A. Munoz, P. Alonso-Gutiérrez, M. Sanjuan, V. Ursaki et I. Tigynyuanu, «Thermally activated cation ordering in ZnGa₂Se₄ single crystals studied by Raman scattering, optical absorption and ab initio calculations,» *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 25, p. 165802, 2013.
- [149] W. Kim, M. Jin et S. Hyeon, «Optical absorption of ZnGa₂Se₄:Cr²⁺ single crystals,» *Solid State Communications*, vol. 74, n° 2, pp. 123-125, 1990.
- [150] W. Kim, M. jin, S. Cheon et Y. Kim, «impurity optical absorption spectra of ZnGa₂Se₄:Ni²⁺ single crystals,» *Solid State Communications*, vol. 74, n° 2, pp. 127-129, 1990.
- [151] P. Paufer et A. Chernov, «modern crystallography III,» *Crystal Research and Technology*, vol. 20, n° 2, p. 274, February 1985.
- [152] P. Schmidt, M. Binnewies, R. Glaum et M. Schmidt, «Chemical Vapor Transport Reactions-Methods, Materials, Modeling,» chez *Advanced Topics on Crystal Growth*, S. Ferreira, Éd., InTech, 2013, p. 227.
- [153] K. Allakhverdiev, F. Gashimzade, T. Kerimova, T. Mitani, T. Naitou, K. Matsuishi et S. Onari, «Raman scattering under pressure in ZnGa₂Se₄,» *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 64, pp. 1597-1601, 2003.
- [154] I. Olekseyuk, O. Parasyuk et L. Sysa, «The ZnSe-Ga₂Se₃ system,» *Polish journal of Chemistry*, vol. 70, pp. 1111-1113, 1996.
- [155] A. Verneuil, *Annales de Chimie et de Physique*, série III éd., vol. 8, Gauthier-Villar, 1904.
- [156] G. Teal et J. Little, «Growth of germanium single crystals,» *Physical Review*, vol. 78, p. 647, 1950.
- [157] B. Ferrand, «Méthodes d'élaboration de cristaux massif pour l'optique,» *EDP Sciences*, vol. 8, pp. 3-21, 2003.
- [158] J. Czochralski, *Z. Physik. Chem*, vol. 92, p. 219, 1918.
- [159] J. Mullin, B. Straughan et W. Brickell, «Liquid encapsulation techniques: The use of an inert liquid in suppressing dissociation during the melt-growth of InAs and GaAs crystals,» *J. of Physics and Chemistry of solids*, vol. 26, n° 4, pp. 782-784, April 1965.
- [160] M. Neubert et P. Rudolph, «Growth of semi-insulating GaAs crystals in low temperature gradients by using the vapour pressure controlled czochralski method (VCz),» *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*, vol. 43, n° 2-3, pp. 119-185, January 2001.
- [161] S. Ilas, *Elaboration et caractérisation de matériaux non linéaires pour la conception de dispositifs laser émettant dans l'ultraviolet*, P. thesis, Éd., Pierre et Marie Curie, 2014.

- [162] L. Shen et D. Wu, «Influence of the pulling rate on the properties of ZnGeP₂ grown by vertical Bridgman method,» *Journal of crystal growth*, vol. 445, pp. 37-41, 2016.
- [163] E. v. Harkel et J. d. Boer, *Z. Anorg. Allg. Chem*, vol. 148, p. 345, 1925.
- [164] J. Rame, J. Petit, D. Boivin, N. Horezan, J. Melkonian, A. Godard et B. Viana, «Inhomogeneity in AgGaGeS₄ crystals, a material for non linear mid IR laser applications,» *under review*, 2018.
- [165] Y. Liu, B. Roux et C. Lan, «Effects of cycle patterns of accelerated crucible rotation technique (ACRT) on the flows, interface and segregation in vertical Bridgman crystal growth,» *International Journal of Heat and Mass transfer*, vol. 50, pp. 5031-5040, 2007.
- [166] R. Yang, W. Jie et H. Liu, «growth of ZnTe single crystals from Te solution by vertical Bridgman method with ACRT,» *journal of crystal growth*, vol. 400, pp. 27-33, 2014.
- [167] «Comsol products,» 2018. [En ligne]. Available: <https://www.comsol.com/products>.
- [168] «Tableau émissivités en thermographie,» 2015. [En ligne]. Available: http://www.thethermographiclibrary.org/index.php?title=Tableau_%C3%A9missivit%C3%A9s_en_thermographie.
- [169] J. Wilson, «Thermal Conductivity of III-V Semiconductors,» 2006. [En ligne]. Available: <https://www.electronics-cooling.com/2006/02/thermal-conductivity-of-iii-v-semiconductors/#>. [Accès le 2018].
- [170] «Dien Tech - ZnGeP₂,» [En ligne]. Available: http://www.dientech.com/pro_info/134.html. [Accès le 2018].
- [171] D. Lide, *Handbook of chemistry and physics*, CRC Press Inc, 2009.
- [172] D. Snaditov, «Deformation-activation model of viscous flow of glass-forming liquids,» *journal of non-crystalline Solids*, vol. 400, pp. 12-20, 2014.
- [173] L. Batezzati et A. Greer, «The viscosity of liquid metals and alloys,» *Acta metallica*, vol. 37, n° 7, pp. 1791-1802, 1989.
- [174] P. Kostal, J. Shanelova et J. Malek, «Chapter 10: Viscosity measurements applied to chalcogenide glass-forming systems,» chez *Hot topics in Thermal Analysis and Calorimetry*, Springer Science Business Media, 2011.
- [175] «Silver Sulfide, Chem Spider,» [En ligne]. Available: <http://www.chemspider.com/Chemical-Structure.145878.html>. [Accès le 2018].
- [176] Patnaik et Pradyot, *Handbook of Inorganic Chemical Compounds*, McGraw-Hill, 2003.
- [177] «Tin(II) sulfide, Sigma-Aldrich,» [En ligne]. Available: https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/741000?lang=fr®ion=FR&cm_sp=Insite-_-prodRecCold_xviews-_-

- prodRecCold5-1. [Accès le 2018].
- [178] V. Gudelli, V. Kanchana, G. Vaitheeswaran, A. Svane et N. Christensen, «Thermoelectric properties of chalcopyrite type CuGaTe₂ and chalcostibite CuSbS₂,» *Journal of Applied Physics*, vol. 114, p. 223707, 2013.
- [179] N. Durand, Algorithmes Génétiques et autres méthodes d'optimisation appliqués à la gestion de trafic aérien, Thèse de l'Institut National Polytechnique de Toulouse, 2016.
- [180] N. Barnier et P. Brisset, «Optimisation par algorithme génétique sous contraintes,» *Technique et science informatique*, vol. 18, n° 1, pp. 1-29, 1999.
- [181] I. Saad, F. Tangour et P. Borne, «Application des algorithmes génétiques aux problèmes d'optimisation,» *Revue de l'Electricité et de l'Electronique*, vol. 4, pp. 33-38, 2009.
- [182] M. Philippov, Y. Babushkin, S. Efimov, S. Zamyatin, V. Rudnicki, A. Trofimov et A. Gribenyukov, «Modeling of dynamics of big size ZnGeP₂ crystal growth by vertical Bridgman technique,» *Bulletin of the Polish academy of sciences*, vol. 66, n° 3, pp. 283-290, 2018.
- [183] V. laexiades, N. Hannoun et T. Mai, «Tin melting: effect of grid size and scheme on the numerical solution,» *Proc. 5th Mississippi State Conf. Differential Equations and Computational Simulations*, pp. 55-69, 2003.
- [184] F. Wolff et R. Viskanta, «Solidification of a Pure Metal at a vertical wall in the presence of liquid superheat,» *Int. J. Heat and Mass Transfer*, vol. 31, n° 8, pp. 1735-1744, 1988.
- [185] P. Walker et W. Tarn, Handbook of metal etchants, CRC Press LLC, 1991.
- [186] P. Hohenberg et W. Kohn, «Inhomogenous electron gas,» *Physical Review*, vol. 136(3B), n° B864-B871, November 1964.
- [187] W. Kohn et L. Sham, «Self-consistent equations including exchange and correlation effects,» *Physical Review*, vol. 140(4A), n° A1133-A1138, November 1965.
- [188] A. Ponchel, «Champs de déformation locaux autour d'éléments d'addition en solution solide dans les alliages ordonnés TiAl+X (X = Cr, Mn, Ni, Zr, Nb). Détermination expérimentales et théoriques: application à l'étude de l'interaction soluté-dislocation,» Paris, October 2001.
- [189] J. Perdew, K. Jackson, M. Pederson, D. Singh et C. Fiolhais, «Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation,» *Physical review B*, vol. 46, n° 11, pp. 6671-6687, September 1992.
- [190] G. Verozubova, A. Okunev, A. Gribenyukov, A. Trofimiv, E. Trukhanov et A. Kolesnikov, «Growth and defect structure of ZnGeP₂ crystals,» *Journal of Crystal Growth*, vol. 312, n° 8, pp. 1122-1126, April 2010.

- [191] G. Verozubova, A. Gribenyukov, V. Korotkova, A. Vere et C. Flynn, «ZnGeP₂ growth: melt non-stoichiometry and defect substructure,» *Journal of Crystal Growth*, vol. 237, pp. 2000-2004, April 2002.
- [192] S. Setzler, P. Schunemann, T. Pollak, M. Ohmer, J. Goldstein, F. Hopkins, K. Stevens, L. Halliburton et N. Giles, «Characterization of defect-related optical absorption in ZnGeP₂,» *Journal of Applied Physics*, vol. 86, n° 12, p. 6677, 1999.
- [193] N. Giles, L. Bai, M. C. N. Garces, K. Stevens, P. Schunemann, S. Setzler et T. Pollak, «Infrared absorption bands associated with native defects in ZnGeP₂,» *Journal of Applied Physics*, vol. 93, n° 11, p. 8975, 2003.
- [194] K. Vodopyanov et P. Schunemann, «Broadly tunable noncritically phase-matched ZnGeP₂ optical parametric oscillator with a 2- μ J pump threshold,» *Optical Letters*, vol. 28, n° 6, p. 441, March 2003.
- [195] G. Massé et E. Redjai, «S-vacancy energy levels in AgInS₂,» *Journal of Applied Physics*, vol. 59, n° 5, pp. 1544-1547, 1986.
- [196] T. Kamijoh et K. Kuriyama, «Blue band emission in LiInS₂ crystals,» *Journal of Applied Physics*, vol. 51, n° 3, pp. 1827-1828, march 1980.
- [197] M. Whittaker, T. Stenger, D. Krause et D. Matthiesen, «Infrared absorption and electrical properties of AgGaSe₂,» *Journal of Crystal growth*, vol. 310, pp. 1904-1909, 2008.
- [198] M. Rakowsky, W. Lauderdale, R. Mantz, R. Pandey et P. Drevinsky, «EPR studies of e-beam and gamma irradiated ZnGeP₂: A nonlinear optical material for the infrared,» *Symposium A - Beam solid interactions for materials synthesis and characterization*, vol. 354, p. 735, 1994.
- [199] M. Rakowsky, J. Mitchell, W. Kuhn et P. Drevinsky, «Effects of irradiation on native defects in ZnGeP₂,» *207th ACS national meeting*, 1994.
- [200] I. Zwieback, J. Maffetone, D. Perlov, J. Harper, W. Ruderman, K. Bachmann et N. Dietz, «Effect of fast electron irradiation on electrical and optical properties of CdGeAs₂ and ZnGeP₂,» *MRS Online proceedings Library*, vol. 607, 1999.
- [201] «International Centre for Diffraction Data,» [En ligne]. Available: <http://www.icdd.com/>.
- [202] R. Burbank, «The crystal structure of α -Monoclinic Selenium,» *Acta Crystallographica*, vol. 4, n° 140, pp. 140-141, 1951.
- [203] R. Grosse, H. Swoboda et A. Tausend, «Lattice constants a and c of trigonal selenium between 85 and 380K,» *Journal of Physics C*, vol. 8, n° 21, pp. 445-446, 1975.
- [204] R. Keller, W. Holzapfle et H. Schulz, «Effect of pressure on the atom positions in Se and Te,» *Physical Review B*, vol. 16, n° 10, pp. 4404-4412, November 1977.

- [205] X. Jiang, M. Miao et W. Lambrecht, «Theoretical study of the phosphorus vacancy in ZnGeP₂,» *Physical review B*, vol. 73, p. 193203, 2006.
- [206] «Table of chemical potential,» [En ligne]. Available: <https://www.job-stiftung.de/index.php?data-collection>. [Accès le 2018].
- [207] L. Halliburton, G. Edwards, M. Sripsick, M. Rakowsky, P. Schunemann et T. Pollak, «Electron-nuclear resonance of the zinc vacancy in ZnGeP₂,» *Applied Physics Letters*, vol. 66, n° 20, pp. 2670-2672, 1995.
- [208] Q. Fan, S. Zhu, B. Zhao, B. Chen, Z. He, J. Cheng et T. Xu, «Influence of annealing on optical and electrical properties of ZnGeP₂ single crystals,» *Journal of Crystal Growth*, vol. 318, n° 1, pp. 725-728, 2010.
- [209] E. Baker, «The vapour pressure and resistivity of selenium at high temperatures,» *journal of the chemical society, A: Inorganic, physical, theoretical*, n° 0, pp. 1089-1092, 1968.
- [210] «Fiche de sécurité du sélénium,» [En ligne]. Available: <https://www.alfa.com/fr/content/msds/french/10603.pdf>. [Accès le 2018].
- [211] K. Zawilski, S. Setzler, P. Schunemann et T. Pollak, «Increasing the laser-induced damage threshold of single-crystal ZnGeP₂,» *Journal of the Optical Society of America B*, vol. 23, n° 11, p. 2310, 2006.
- [212] L. Isaenko, A. Yelisseyev, S. Lobanov, V. Petrov et F. Rotermund, «LiInS₂: a new nonlinear crystal for the mid-IR,» *Materials science in semiconductor processing*, vol. 4, pp. 665-668, 2001.
- [213] Y. Andreev, V. Atuchin, G. Lanskii, N. Pervukhina, V. Popov et N. Trocenco, «Linear optical properties of LiIn(S_{1-x}Se_x)₂ crystals and tuning of phase matching conditions,» *Solid State Sciences*, vol. 7, pp. 1188-1193, 2005.
- [214] W. Li, Z. Liu, Z. Zhou, J. Song, B. Mei et L. Su, «Characterizations of a hot-pressed Er and Y codoped CaF₂ transparent ceramic,» *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 36, pp. 3481-3486, 2016.
- [215] L. Isaenko et A. Yelisseyev, «Recent studies of nonlinear chalcogenide crystals for the mid-IR,» *Sci. Technology*, vol. 31, p. 123001, 2016.
- [216] H. Zhang, Y. Li et W. Tao, «Effect of radiative heat transfer on determining thermal conductivity of semi-transparent materials using transient plane source method,» *Applied Thermal Engineering*, vol. 114, p. 337, 2017.
- [217] J. Petit, B. Viana, P. Goldner, J.-P. Roger et D. Fournier, «Thermomechanical properties of Yb³⁺ doped laser crystals: experiments and modeling,» *Journal of applied physics*, vol. 108, p. 123108, 2010.

- [218] S. Zhang, S. Zhu, L. Xie, X. Chen et K. Song, «Theoretical study of the structural, elastic and thermodynamical properties of chalcopyrite ZnGeP₂,» *Material Science in Semiconductor Processing*, vol. 38, p. 41, 2015.
- [219] O. Madelung, U. Rössler et M. Schluz, «Zinc germanium phosphide (ZnGeP₂) crystal structure, lattice parameters, thermal expansion, Debye temperature, melting point, thermal conductivity, hardness,» *Ternary compounds, Organic semiconductors, Group III Condensated Matters 41E*, 2000.
- [220] G. Iseler, «Thermal expansion and seeded Bridgman growth of AgGaSe₂,» *Journal of crystal growth*, vol. 41, p. 146, 1977.
- [221] C. Stelian et T. Duffar, «Modeling effect of solute concentration in Bridgman growth of cadmium zinc telluride,» *Journal of crystal growth*, vol. 446, pp. 42-49, 2016.
- [222] Z. Bandic, E. Piquette, J. McCaldin et T. McGill, «Solid phase recrystallization of ZnS thin films on sapphire,» *Applied Physics Letters*, vol. 72, n° 22, pp. 2862-2864, june 1998.
- [223] S. Fuil, P. Lemasson, J. Ndap, A. Rivière, A. Lusson, G. Neu, E. Tounié, G. Geoffroy, A. Zozime et R. Triboulet, «new results on the solid-phase recrystallisation of ZnSe,» *Journal of Crystal growth*, vol. 184, pp. 1021-1025, 1998.
- [224] E. Gavrishuk, V. Ikonnikov, T. Kotereva, V. Pimenov, D. Savin, P. Yunin, E. Mozhevitina et R. Avetisov, «Growth of high optical quality zinc chalcogenides single crystals by solid phase recrystallization technique at barothermal treatment,» *journal of crystal growth*, vol. 457, pp. 275-281, 2017.
- [225] J. Petit, M. Bejet et J. Daux, «Highly transparent AgGaS₂ single crystals, a compound for mid IR laser sources, using a combined static/dynamic vacuum annealing method,» *Materials Chemistry and Physics*, vol. 119, pp. 1-3, 2010.
- [226] R. Eckart et J. Reintjes, «Phase matching limitations of high efficiency second harmonic generation,» *IEEE J. of Quantum Electronics*, vol. 20, n° 10, pp. 1178-1187, October 1984.
- [227] N. Forget, «Optique non linéaire,» Ecole de physique des Houches, 12-16 janvier 2009. [En ligne].
- [228] «Photonics encyclopedia,» [En ligne]. Available: www.rp-photonics.com/spatial_walk_off.html.
- [229] R. Danielius, A. Piskarskas, P. D. Trapani, A. Andreoni, C. Solcia et P. Foggi, «Matching of group velocities by spatial walk-off in colinear three-wave interaction with tilted pulses,» *optics Letters*, vol. 21, n° 13, p. 973, July 1996.
- [230] A. Rihan, E. Andrieux, T. Zanon-Willette, M. Cadoret et J. Zondy, «Réalisation d'un oscillateur paramétrique optique continûment accordable dans l'infrarouge pour des applications

- radiométrique et pyrométrique,» *Revue française de métrologie*, vol. 28, pp. 3-15, june 2012.
- [231] D. Elwell, P. Capper et M. D'Agostino, «Apparatus for top-seeded growth from high temperature solutions,» *Journal of Crystal Growth*, vol. 29, n° 3, pp. 263-268, July 1975.
- [232] R. Nitsche, «Crystal growth from high-temperature solutions,» *Kristall und Technik*, vol. 11, n° 3, pp. 28-29, 1976.
- [233] «Rapid-growth crystals».
- [234] P. Smith, C. Gawith et L. Ming, «Fabrication of optical waveguides in periodically poled lithium niobate». Brevet U.S. Classification 385/132, 385/37; International Classification G02B6/10, G02F1/355, G02B6/134, G02B6/12; Cooperative Classification G02B2006/121, G02F1/3558, G02B2006/12107; European Classification G02F1/355R, April 2007.
- [235] L. Myers, R. Eckardt, M. Fejer, R. Byer, W. Bosenberg et J. Pierce, «Quasi-phase-matched optical parametric oscillators in bulk periodically poled LiNbO₃,» *J. of the Optical Society of America B*, vol. 11, n° 11, p. 2102, November 1995.
- [236] E. Courjon, *Transducteurs à domaines ferroélectriques alternés pour composants à ondes de surface appliqués au traitement du signal radio-fréquence par composants passifs*, PhD thesis éd., L. d. Franche-Comté, Éd., 2009.
- [237] P. Schunemann, L. Mohnkern, A. Vera, D. Creeden et T. Pollak, *All-epitaxial growth of low-loss, large-aperture orientation-patterned gallium arsenide (OPGaAs)*, p. A. OSA, Éd., 2009.
- [238] H. Versteeg, *An introduction to computational fluid dynamics: the finite volume method*, P. education, Éd., 2007.
- [239] «Type K thermocouple,» [En ligne]. Available: <https://www.thermocoupleinfo.com/type-k-thermocouple.htm>.
- [240] «Type N thermocouple,» [En ligne]. Available: <https://www.thermocoupleinfo.com/type-n-thermocouple.htm>.
- [241] «Cristallogénèse/orientation optique,» [En ligne].
- [242] T. Kulp, T. Reichardt, R. Schmitt et R. Bambha, «Pulsed Laser Linescanner for a backscatter absorption gas imaging system,» *Patent N° US6690472B2*, 2004.

Recherche et élaboration de nouveaux matériaux pour les applications laser non linéaires du moyen infrarouge

Résumé :

Le moyen infrarouge (MIR) présente un fort intérêt technologique du fait de la présence de bandes de transparence de l'atmosphère dans ce domaine de longueur d'onde. En effet, elles permettent d'envisager de nombreuses applications à longue distance, telles que la détection de gaz ou le brouillage de missiles pour la défense d'aéronefs. Les sources paramétriques optiques font partie des technologies de choix pour ces applications et sont basées sur la conversion d'un signal laser à l'aide d'un cristal aux propriétés optiques non linéaires. Un état de l'art de ces cristaux a ainsi été effectué pour sélectionner un candidat innovant prometteur : ZnGa_2Se_4 (ZGSe). Afin d'améliorer le procédé de croissance cristalline par la méthode Bridgman, nous avons établi un modèle numérique sur COMSOL afin de quantifier l'homogénéisation du bain en fusion en optimisant les paramètres de rotation du creuset. Une analyse thermodynamique par calculs *ab initio* a, en outre, permis d'estimer la quantité de lacunes de sélénium (défaut absorbant). En parallèle, la synthèse chimique de ZGSe a permis d'obtenir des lingots polycristallins. A ce jour, les essais de croissance cristalline, compliquée du fait de la non congruence, n'ont pas permis d'obtenir des échantillons exploitables même si l'utilisation des résultats d'optimisation COMSOL semble encourageante. Néanmoins, la caractérisation des polycristaux a révélé une gamme de transparence large (de 0,5 à 17 μm) et une conductivité thermique parmi les plus élevées ($2,9 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) quand on considère les composés transparents aussi loin dans l'IR.

Mots-clefs : ZnGa_2Se_4 , optique non linéaire, simulations Bridgman, synthèse chimique, cristallogenèse, conductivité thermique

Research and processing of new materials for mid infrared nonlinear laser applications

Abstract:

Mid-infrared laser sources have attracted a particular attention due to the transparency of the atmosphere in this spectral range allowing potential applications in different fields, such as chemical sensing or counter-measure for aircrafts safety. One way to produce tunable sources is the down conversion process in optical parametric oscillator using a crystal with nonlinear optical properties. After a state of the art presentation, a promising candidate was chosen: ZnGa_2Se_4 . In order to improve growth crystal by Bridgman process, we have simulated the process with COMSOL to quantify the melt homogenization and improving the rotation parameters. Thermodynamic study was then performed with *ab initio* calculus to determine the concentration of selenium vacancies in crystals. Then polycrystals of ZnGa_2Se_4 were synthesized but monocrystals were not obtained from crystal growth, despite the improvement of the process coming from the Comsol simulation. Characterizations were still performed on this new material, which has a large transparency range (from 0.5 to 17 μm) and one of the best thermal conductivity ($2.9 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) for crystals transparent this far in the IR.

Keywords: ZnGa_2Se_4 , nonlinear optics, Bridgman simulations, chemical synthesis, crystal growth, thermal conductivity

