



HAL
open science

Elaboration et caractérisation de monocristaux de AgGaX_2 ($X = \text{S}, \text{Se}$) pour l'optique non-linéaire dans l'infrarouge

Olivier Brisson

► **To cite this version:**

Olivier Brisson. Elaboration et caractérisation de monocristaux de AgGaX_2 ($X = \text{S}, \text{Se}$) pour l'optique non-linéaire dans l'infrarouge: Approche par simulation numérique de l'hydrodynamique dans la phase fluide. Matériaux. Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, 1995. Français. NNT: 1995BOR10518 . tel-00138555

HAL Id: tel-00138555

<https://theses.hal.science/tel-00138555>

Submitted on 26 Mar 2007

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.

THESE

PRESENTEE A

L'UNIVERSITE BORDEAUX I

ECOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES

Par **Olivier BRISSON**

Ingénieur E.N.S.C.P.B.

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR

SPECIALITE : SCIENCES DES MATERIAUX

Titre:

**ELABORATION ET CARACTERISATION DE MONOCRISTAUX DE
AgGaX₂ (X = S, Se) POUR L'OPTIQUE NON-LINEAIRE DANS
L'INFRAROUGE.**

**APPROCHE PAR SIMULATION NUMERIQUE DE L'HYDRODYNAMIQUE
DANS LA PHASE FLUIDE.**

Soutenu le: 21 Mars 1995

Après avis de: Docteur. J. OUAZZANI
Docteur. M. PAPUCHON

Directeur "ARCOFLUID"
Ingénieur THOMSON

Devant la commission d'examen formée de:

M. J. ETOURNEAU	Professeur	Président
M. G. LEFLEM	Directeur de recherche CNRS	rapporteur
M ^{lle} S. ALABLANCHE	Ingénieur DRET	} Examineurs
MM. L. CABARET	Ingénieur de recherche CNRS	
J. C. LAUNAY	Ingénieur de recherche CNRS	
C. RULLIERE	Directeur de recherche CNRS	} Invités
MM. J. BOITAUD	Ingénieur AEROSPATIALE	
A. HORDONNEAU	Ingénieur AEROSPATIALE	

A mes parents,

A Catherine et Elodie,

A tous ceux qui me sont chers.

Les résultats présentés dans ce mémoire ont été obtenus dans le laboratoire PRAME (Pôle de Recherche Aquitain pour les Matériaux dans l'Espace) devenu 3AR (Action Aquitaine de Recherche en Apesanteur) au cours de 1994.

Tout d'abord, nous tenons à remercier Monsieur J. ETOURNEAU, directeur de l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux pour l'accueil qu'il nous a réservé, et pour avoir accepté de présider le jury de cette thèse.

Monsieur M. PAPUCHON, adjoint au directeur scientifique et technique de Thomson-TTD Optronique, a bien voulu nous faire l'honneur de juger ce travail. Nous lui en sommes très reconnaissant. Nous remercions également ses anciens collaborateurs du groupe de recherche optronique du Laboratoire Central de Recherche de Thomson-CSF pour la grande disponibilité dont ils ont fait preuve au cours de mes différents séjours, notamment Messieurs M. POCHOLLE, J. RAFFY et T. DEBUISSCHERT.

Monsieur J. OUZZANI, Directeur de la société Arcofluid, sans qui, simulation numérique et mécanique des fluides seraient encore pour nous des domaines obscurs et qui nous a permis de nous familiariser avec le code CFD2000, nous a fait l'honneur d'être rapporteur de ce manuscrit. Qu'il veuille accepter nos plus chaleureux remerciements. Ceux-ci s'adressent également à ses collaborateurs, et en particulier à Monsieur M. GANAOUI de l'Institut de Mécanique des Fluides de Marseille sans qui les calculs de simulation numérique n'auraient pu être menés à temps pour être présentés dans ce mémoire.

Que Messieurs J. BOITAUD et A. HORDONNEAU, ingénieurs Aérospatiale, veuillent trouver ici tous nos remerciements pour avoir accepté de participer au jury de thèse, mais surtout pour l'accueil qu'ils nous ont réservé, ainsi que leurs collègues, en tant que boursier CIFRE - Aérospatiale.

Mademoiselle S. ALABLANCHE, responsable du groupe 04 - Optique Optronique de la DRET et qui nous a encouragé tout au long de ce travail, a bien voulu juger ce manuscrit, qu'elle en soit vivement remerciée.

Mes remerciements vont également à Monsieur L. CABARET, ingénieur de recherche au CNRS et consultant à la société Laserdot, qui a bien voulu caractériser l'homogénéité de nos cristaux et participer à notre jury de thèse.

A Messieurs G. LE FLEM et C. RULIERE, directeurs de recherche au CNRS, qui ont bien voulu faire partie de notre jury de thèse, nous exprimons toute notre reconnaissance.

Monsieur J.C. LAUNAY, ingénieur de recherche au CNRS, nous a guidé tout au long de ces trois années de recherche et nous a initié à la croissance cristalline. Nous le remercions pour les nombreux conseils qu'il nous a prodigués mais aussi pour la patience, la compréhension, et la confiance dont il a fait preuve à notre égard. Pour toutes ces raisons et bien d'autres encore, nous lui exprimons toute notre gratitude et notre amitié.

Nous remercions vivement les membres de la Société Anonyme des Télécommunications, Messieurs J.C. FARCY, directeur de l'établissement de Cachan, A. HEUZE, sous-directeur, et E. SIMON, scientifique du contingent, pour leur collaboration lors de la caractérisation optique de nos cristaux.

Monsieur le professeur B. DARRIET nous a initié, toujours avec gentillesse et patience à la microscopie électronique par transmission. Qu'il trouve ici avec Monsieur CHAMBON, ingénieur au Centre Universitaire de Microscopie et de Microanalyse par Sonde Electronique, l'expression de notre sympathie et nos plus vifs remerciements.

Nous tenons également à exprimer toute notre gratitude et nos plus sincères remerciements à tous les membres de l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux, chercheurs et techniciens, avec lesquels nous avons collaboré. En particulier:

- Monsieur le professeur P. GRAVEREAU

pour sa disponibilité lors de l'étude cristallographique

- Messieurs L. TRUT et J.P. CAZORLA

- Messieurs A. GARCIA et F. GUILLEN

- Messieurs L. RABARDEL, E. MARQUESTAUT, et M. LAHAYE

pour leur aide, leurs conseils et leur amitié.

Nous ne saurions oublier Monsieur O. VIRAPHONG qui, amicalement et dans la bonne humeur, nous a fait profiter de son expérience et a su trouver une solution à tous les problèmes techniques qui se sont présentés.

Enfin nous voudrions également remercier tous nos camarades et complices durant ces trois ans: Stéphanie BOUCHER, Valérie MAZOYER, Véronique CHEVRIER, Jean François LAMBERT et Jérôme HOLUIGUE, thésards au PRAME, Xavier LAUNAY et Thierry ARNOUX, les militaires de service, Bernadette SARRAZY, "our lab secretary", François Yronde, colocataire du bâtiment, ainsi que tous les membres de l'ICMCB et de l'Aérospatiale que nous avons côtoyés durant ce travail, pour l'amitié qu'ils nous ont toujours témoignée.

Sommaire

	Pages
<u>Introduction</u>	5
<u>1. Structure et équilibres chimiques</u>	9
1.1. Les structures à environnements tétraédriques	10
1.2. La structure chalcoppyrite	11
1.2.1. Etude radiocristallographique sur monocristaux	15
1.2.2. Résultats et discussion	16
a) AgGaS ₂	16
b) AgGaSe ₂	21
1.3. Diagrammes de phases	24
1.4. Thermodynamique et équilibres chimiques	27
1.5. Conclusion	29
<u>2. Cristallogénèse</u>	34
2.1. Etat de l'art	35
2.2. Problèmes liés à la dilatation thermique	38
2.3. Synthèse des matériaux polycristallins	43
2.3.1. AgGaS ₂	44
2.3.2. AgGaSe ₂	46
2.4. Préparation des monocristaux par la méthode Bridgman	46
2.4.1. Le four de croissance	46
2.4.2. L'ampoule de croissance	47
2.4.3. Composition chimique des matériaux de synthèse	50
2.4.4. Premières analyses sur les monocristaux	52
a) Aspect	52
b) Cristallinité	55
c) Qualité optique	55
* Microprécipités	55
* Interprétation par le diagramme de phases	58
2.5. Traitement thermique	59
2.5.1. Principe	59
2.5.2. Procédure expérimentale	60
2.5.3. Influence de la durée et de la température des recuits	66
a) Figures d'attaque et spectre de transmission	66
b) Bandes d'absorption	66
2.6. Discussion	70

	Pages
<u>3. Caractérisations physico-chimiques</u>	77
3.1. Etude de la stoechiométrie	78
3.1.1. Microsonde de Castaing (EPMA)	78
3.1.2. Analyses par ICP	80
3.2. Microscopie électronique en transmission (MET)	80
3.3. Propriétés électriques	87
3.3.1. AgGaS ₂	87
3.3.2. AgGaSe ₂	92
3.4. Détermination de quelques paramètres thermiques	95
3.4.1. Mesure de capacité calorifique	95
3.4.2. Mesure de diffusivité thermique	95
3.4.3. Conductivité thermique	99
3.5. Conclusion	101
<u>4. Propriétés et caractérisations optiques</u>	106
4.1. Domaine de transmission, absorption optique	107
4.2. Indices de réfraction	107
4.3. Tenue au flux laser	110
4.3.1. Définition	110
4.3.2. Dispositif expérimental	114
4.3.3. Résultats et interprétation	114
4.4. Génération de second harmonique	119
4.4.1. Composantes de la polarisation non linéaire	119
4.4.2. Accord de phase	120
a) AgGaS ₂	120
b) AgGaSe ₂	122
4.4.3. Mesure du rendement de conversion dans un cristal de AgGaSe ₂	123
4.4.4. Mesure d'acceptance angulaire d'un cristal de AgGaSe ₂	124
4.5. Conclusion	126
<u>5. Modélisation numérique</u>	131
5.1. Introduction	132
5.2. Etude préliminaire	134
5.2.1. Modèle physique	134
5.2.2. Mise en équation	136
a) Equations générales	136

	Pages
b) Modélisation mathématique de l'écoulement	136
c) Modélisation du processus de solidification	137
d) Equations de bilan dimensionnées	138
e) Adimensionnalisation des équations	138
5.2.3. Résultats	141
a) Ecoulement	141
b) Etude de la forme de l'interface	142
c) Conclusion	142
5.3. Deuxième étude	146
5.3.1. Modèle physique	146
a) Paramètres extérieurs	146
b) Caractérisations physiques du fluide étudié	146
5.3.2. Mise en équation et domaine d'étude	148
5.3.3. Résultats	151
a) Début de croissance	151
b) Milieu du processus de croissance	156
5.3.4. Comparaison entre résultats expérimentaux et numériques	157
5.4. Conclusion	162
<u>Conclusion générale</u>	167
<u>Annexes</u>	170

Introduction

Peu de temps après l'avènement du premier laser à rubis relaxé de Maiman (1) en 1960, Franken et al. (2) réalisent la première génération de second harmonique dans une lame de quartz. Le succès de cette expérience repose directement sur l'énorme augmentation de puissance lumineuse produite par une source laser par rapport aux sources incohérentes disponibles jusqu'alors. Grâce aux lasers, des densités d'énergie supérieures à 10^9 W/cm² sont alors disponibles, ce qui correspond à des intensités de champ électrique supérieures à 10^6 V/cm. Une telle valeur est comparable à celle du champ électrique qui, à l'échelle microscopique, assure la cohésion des atomes. Il est donc normal que des matériaux soumis à de tels champs électriques répondent de façon non linéaire.

Début 1962, Giordmaine (3) à la Bell Telephone, Maker et Terhune (4) chez Ford réalisent l'accord de phase dans un cristal biréfringent de KDP (KH₂PO₄), faisant ainsi voyager l'onde incidente et l'onde doublée à la même vitesse dans le cristal, et multipliant par là-même le rendement de conversion par 1000. Quelques mois plus tard, Mayer et Gires (5) font fonctionner le premier laser "déclenché" produisant un champ électrique qui, focalisé, dépasse aisément les forces de liaison interatomiques.

Tous les moyens nécessaires au développement de l'optique non linéaire deviennent alors disponibles. Depuis, les propriétés non linéaires de nombreux cristaux non-centrosymétriques ont été étudiées, et leur coefficient de doublage déterminé. Les plus largement utilisés sont les cristaux de KDP, KD*P (KD₂PO₄), LN (LiNbO₃) destinés à des applications dans le visible.

En pratique, les performances des cristaux non linéaires sont caractérisées non seulement par leur coefficient non linéaire, mais également par d'autres paramètres: la tenue au flux laser, l'angle et le type d'accord de phase, l'acceptance angulaire, l'angle de double réfraction, le domaine de transmission, l'absorption, la biréfringence, la stabilité thermique, le coefficient de doublage effectif, et enfin la dimension du cristal. Seule la connaissance de l'ensemble de ces propriétés permet de déterminer le cristal le mieux adapté à une application donnée.

En particulier, dans le domaine de l'infrarouge, et en prenant en compte les propriétés annoncées précédemment, les cristaux les mieux adaptés appartiennent à la catégorie des chalcogénures (AgGaS₂, AgGaSe₂, Tl₃AsSe₃) dont la transparence couvre bien les fenêtres atmosphériques aux longueurs d'ondes comprises dans les gammes 3 - 5 μ m et 8 - 12 μ m. Il est évident tout d'abord que la cristallogénèse de ces matériaux demande un savoir faire, et une connaissance de la corrélation entre les paramètres de croissance et les caractéristiques mécaniques et optiques. Compte tenu de l'intérêt des sources laser accordables dans

l'infrarouge, il est certain que les monocristaux de AgGaS_2 et AgGaSe_2 feront l'objet d'une demande croissante, à condition qu'ils répondent aux exigences.

Dans le cadre des activités scientifiques du laboratoire, nous nous sommes intéressés à la croissance cristalline du thiogallate et du sélénogallate d'argent, AgGaS_2 et AgGaSe_2 . La maîtrise de cette croissance reste difficile en raison:

- de l'anisotropie du coefficient de dilatation thermique de ces composés,
- de la complexité du diagramme de phases,
- des traitements thermiques nécessaires afin d'éliminer les défauts intrinsèques à ces matériaux,
- des instabilités hydrodynamiques de la phase fluide.

Dans le premier chapitre, nous nous sommes attachés à rassembler les connaissances de base nécessaires à la cristallogénèse de ces matériaux. En particulier, nous rappelons après vérification les propriétés structurales de ces deux matériaux. Les diagrammes de phases et les équilibres thermodynamiques régissant la synthèse de ces composés, tels qu'ils peuvent être déterminés à partir des données bibliographiques, sont présentés et discutés.

Le deuxième chapitre est consacré aux différentes méthodes d'élaboration étudiées sachant que celles-ci se décomposent obligatoirement en trois étapes qui sont la synthèse polycristalline, la cristallogénèse proprement dite, et les traitements thermiques sous atmosphère contrôlée.

Le troisième et le quatrième chapitre sont consacrés respectivement aux caractérisations physico-chimiques et optiques utilisées afin de rendre compte de la qualité des cristaux obtenus et de la nature des défauts éventuellement observés, ceci afin de mieux les éliminer.

Enfin, dans le cinquième chapitre nous avons abordé sous un angle particulier l'étude par simulation numérique de l'hydrodynamique de la phase fluide. En effet, au cours de l'année 1991, l'Agence Spatiale Européenne (E.S.A.) a lancé un appel à proposition à la communauté scientifique européenne dans le cadre du programme "Columbus precursor-flights". La proposition comprenant la croissance de thiogallate et de sélénogallate d'argent a reçu un avis très favorable de la part du comité d'experts de l'E.S.A., et ceci pour sa pertinence spatiale. Pour ce faire, il est primordial d'optimiser les paramètres de croissance et leurs influences, par exemple, sur la ségrégation des précipités intrinsèques au matériau, l'absorption résiduelle et les propriétés non linéaires de ces cristaux. A partir de deux codes numériques et en fonction des conditions aux limites imposées nous présentons, et ceci pour quelques cas types, la configuration hydrodynamique de la phase fluide en équilibre avec le cristal.

bibliographie

- (1) T.H. MAINMAN
Nature 187, 493 (1960)
- (2) P.A. FRANKEN, A.E. HILL, C.W. PETERS, G. WEINREICH
Physical Review Letters 7, 118 (1961)
- (3) J.A. GIORDMAINE
Physical Review Letters 8, 19 (1962)
- (4) P.D. MAKER, R.W. TERHUNE, M. NISENOFF, C.M. SAVAGE
Physical Review Letters 8, 21 (1962)
- (5) G. MAYER, F. GIRES
Proceedings of the NATO Symposium on Laser, La Haye 3 - 5 Avril 1962

Chapitre I
Structure et équilibres
chimiques

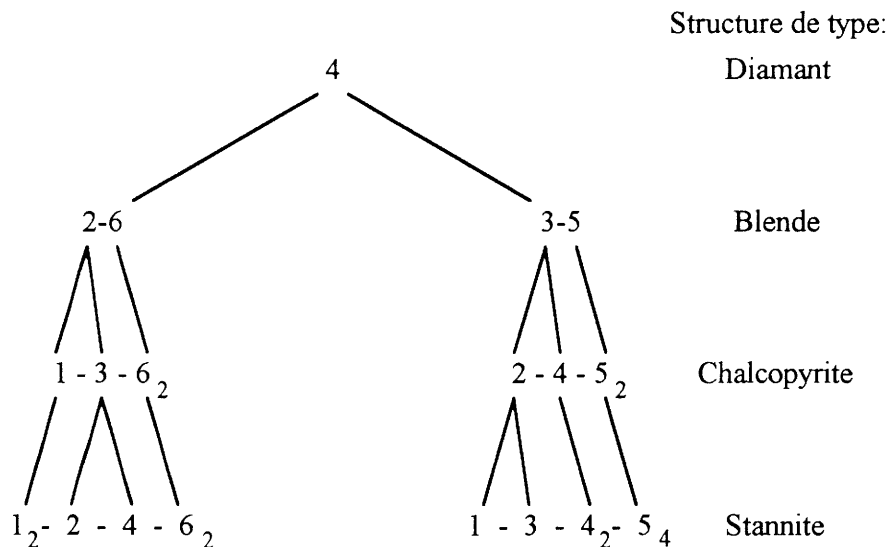
1.1. Les structures à environnements tétraédriques

AgGaS_2 et AgGaSe_2 font partie d'un ensemble de 18 composés appelés communément I-III-VI₂ formés à partir d'éléments des colonnes I, III et VI du tableau périodique:

Ces 18 composés cristallisent tous dans une même structure à environnement tétraédrique.

Les composés I-III-VI₂, de même que leurs homologues les composés II-IV-V₂, font partie de la famille des composés de structure à empilement tétraédrique. Ces deux types de composés peuvent être considérés comme des dérivés polycationiques d'un composé monoatomique de la quatrième colonne du tableau de Mendeleïev. Cette relation peut être exprimée par un diagramme de substitution cationique, représenté page suivante, qui peut même être étendu au-delà des composés ternaires (1).

On constate que les substitutions cationiques successives conservent le caractère tétraédrique de l'empilement des structures. En plus de l'analogie structurale (2), les structures électroniques des I-III-VI₂ peuvent être déduites de celles des composés II-VI. En particulier, si on tient compte de l'influence des électrons 3d du cation I, on peut déterminer la valeur de la bande interdite et la séparation de la bande de valence sous l'influence de l'interaction spin-orbite.



1.2. La structure Chalcopyrite

La structure chalcopyrite dérive de la structure blende par mise en ordre des deux cations A et B, la composition étant représentée par ABC_2 . Dans ce travail, nous avons plus particulièrement étudié les chalcopyrites $AgGaS_2$ et $AgGaSe_2$ issues des II-VI, faisant partie de la famille des composés I-III-VI₂ à laquelle appartient la chalcopyrite elle-même: $CuFeS_2$. Bien entendu, il existe une autre famille de composés à structure chalcopyrite, les composés de type II-IV-V₂ issus des III-V.

La maille élémentaire quadratique de la structure chalcopyrite peut être considérée comme deux mailles blende l'une au-dessus de l'autre suivant l'axe z, mais avec alternativement deux plans cationiques différents suivant cette direction ainsi que suivant la direction (110) (Fig.1). Le fait de remplacer le cation unique dans la structure blende par deux cations différents crée deux distorsions majeures dans la structure "mère". L'une est le déplacement des anions par rapport à leur position $(a/4; a/4; a/4)$ dans la blende (Fig.2), l'autre est la compression de la maille élémentaire suivant l'axe z. Ces deux distorsions confèrent à la structure chalcopyrite une anisotropie qui n'était pas présente dans la structure blende.

La structure est décrite dans le groupe d'espace $I\bar{4}2d$ avec les positions atomiques suivantes (3):

Site	Site de Wyckoff	Symétrie du site	Position atomique
A	4a	$\bar{4}$	0 0 0
B	4b	$\bar{4}$	0 0 $\frac{1}{2}$
C	8c	.2.	x $\frac{1}{4}$ $\frac{1}{8}$

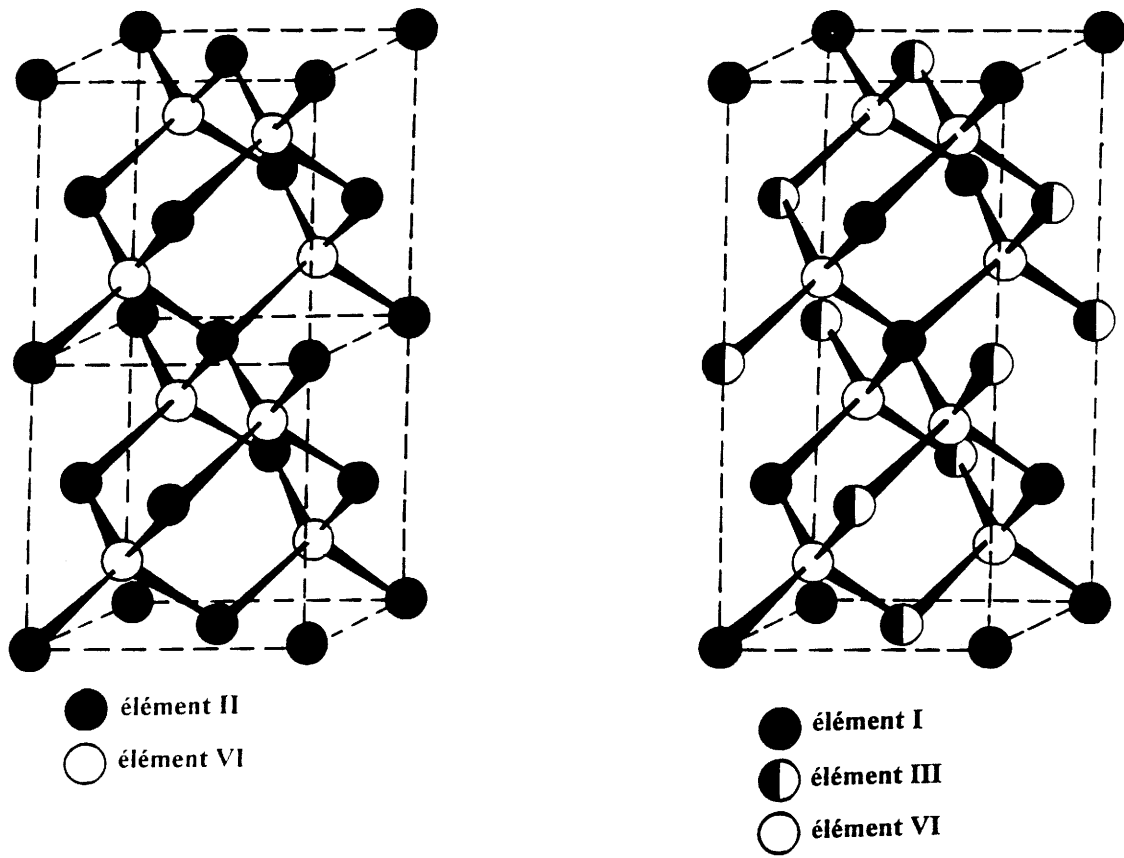


Fig.1: La structure blende et la structure chalcopryrite

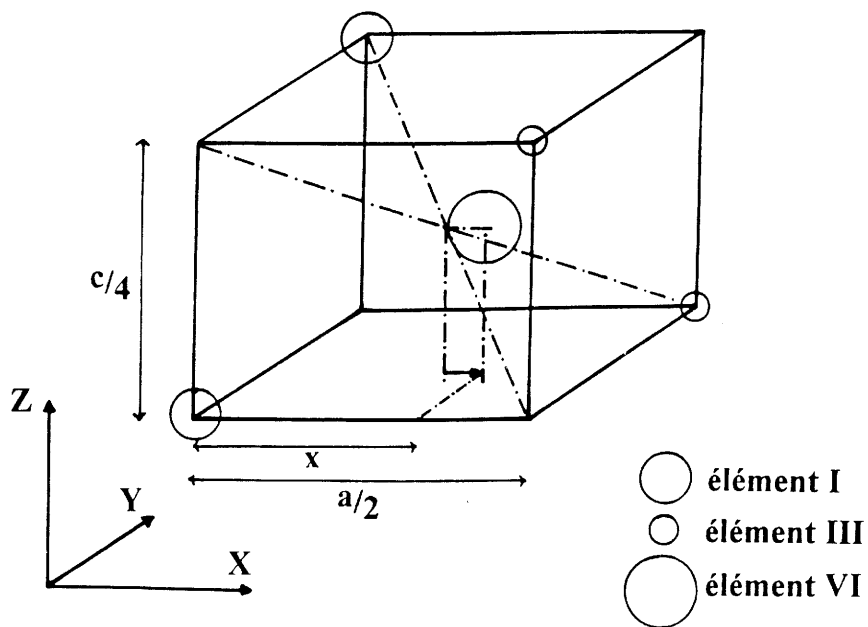


Fig.2: Site anionique dans la structure chalcopryrite

Il est commode de représenter les distorsions géométriques caractéristiques de cette structure par les deux paramètres:

$$\tau = 2 - \frac{c}{a} \qquad c = 2a \text{ dans le cas de la blende}$$

$$\sigma = 4x - 1 \qquad x = \frac{1}{4} \text{ dans le cas de la blende}$$

Dans un composé I-III-VI₂ chaque cation se situe dans un site tétraédrique presque parfait ($\tau \approx 0$). Les anions forment un angle ψ autour de l'axe $\bar{4}$ par rapport aux axes Ox et Oy (Fig.3). Chaque anion est par contre entouré par deux cations I et deux cations III également dans une configuration tétraédrique. En conséquence, la symétrie ponctuelle des sites cationiques et anioniques est différente: elle est respectivement S₄ et C₂.

Une valeur du paramètre x différente de 1/4 introduit une inéquivalence des sites cationiques I et III. Les deux sites cationiques I différents, comme ceux des cations III, se distinguent par une rotation des tétraèdres de soufre autour de l'axe [001] d'un angle $+\tau$ et $-\tau$. Dans un même plan (001), le signe de l'angle de rotation est identique pour tous les cations I et contraire à celui des cations III. Il change pour un cation d'un plan (001) à l'autre. Bien évidemment, les distances interatomiques I-VI et III-VI sont différentes.

On peut ainsi écrire un certain nombre de relations géométriques caractéristiques de la structure chalcopyrite en fonction de τ et σ :

a) De la figure 3 on tire facilement l'angle de rotation ψ des tétraèdres d'anions par rapport aux axes Ox et Oy:

$$\text{tg}\psi = \frac{\sigma}{2 - \sigma}$$

b) En négligeant les termes de second ordre de τ^2 et σ^2 on peut calculer les distances interatomiques (4):

$$d^2(AC) = \frac{a^2}{16} (3 - \tau + 2\sigma)$$

$$d^2(BC) = \frac{a^2}{16} (3 - \tau - 2\sigma)$$

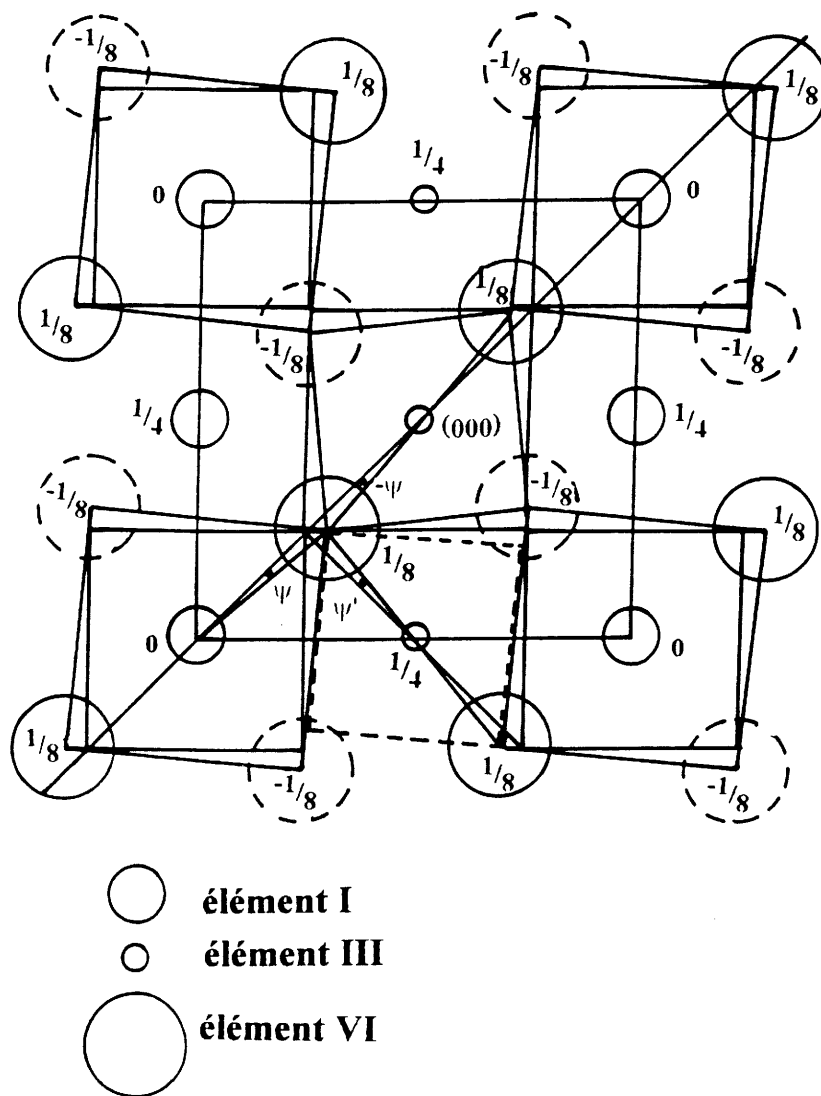


Fig.3: Projection de la maille élémentaire de la structure chalcopyrite sur le plan (001)

ainsi que les angles entre les liaisons AC ou BC et l'axe Oz:

$$\cos^2 \theta(AC - Oz) = \frac{1}{3} \left(1 - \frac{2}{3} \sigma - \frac{2}{3} \tau \right)$$

$$\cos^2 \theta(BC - Oz) = \frac{1}{3} \left(1 + \frac{2}{3} \sigma - \frac{2}{3} \tau \right)$$

La structure chalcopryrite possède deux sites interstitiels d'une haute symétrie et d'un "volume libre" élevé (Fig.3): le premier, (1/2 0 0), se trouve au centre d'un tétraèdre formé par quatre atomes de soufre à une distance $\sim 0.25a$. Le deuxième, (3/4 1/4 1/8), se trouve au centre d'un tétraèdre formé par deux cations I et deux cations III à une distance $\sim 0.25a$.

1.2.1. Etude radiocristallographique sur monocristaux

Afin de déterminer de façon précise le paramètre x caractéristique de chacun des composés à structure chalcopryrite, nous avons effectué une étude radiocristallographique sur un monocristal de $AgGaS_2$ et de $AgGaSe_2$.

La symétrie quadratique (groupe de Laüe 4/mmm) et le groupe d'espace ont été vérifiés par des études sur films (cristal tournant, Weissenberg). Les extinctions systématiques observées ((h,k,l): $h + k + l \neq 2n$; (h,h,l): $2h + l \neq 4n$) sont compatibles avec les groupes d'espace $I\bar{4}2d$ et $I4_1md$. La recherche de la structure cristalline a été effectuée dans le groupe $I\bar{4}2d$ de la chalcopryrite.

L'enregistrement des intensités a été réalisé à l'aide d'un diffractomètre automatique CAD-4 utilisant la radiation K_α du molybdène. Les corrections d'absorption par la technique du balayage azimutal et de Lorentz polarisation sont appliquées aux réflexions observées. L'affinement de la structure est effectué grâce au programme SHELX (1.6). Le schéma de pondération $w = \frac{1}{\sigma^2(F_0)}$ a été adopté.

Les facteurs de diffusion et les termes de dispersion anormale sont tirés des tables internationales.

Les facteurs de désaccord utilisés dans ce cas sont:

$$R = \frac{\sum (|F_o| - |F_c|)}{\sum F_o} \quad \text{et} \quad R_w = \left[\frac{\sum w (|F_o| - |F_c|)^2}{\sum w F_o^2} \right]^{1/2}$$

Le tableau 1 résume les caractéristiques cristallographiques et les conditions d'acquisition des données pour AgGaS_2 et AgGaSe_2 .

1.2.2. Résultats et discussion

a) AgGaS_2

Le modèle structural de départ est celui de la chalcopyrite. Pour 358 réflexions, avec des facteurs d'agitation thermique anisotropes, l'affinement converge rapidement vers une valeur de $R = 0.05$ ($R_w = 0.045$). La valeur de l'abscisse anionique ainsi obtenue est:

$$x = 0.29200(34)$$

Ces résultats sont à comparer avec ceux publiés dans la littérature (Tab.2).

On constate de faibles différences même pour des matériaux préparés à partir de deux techniques distinctes puisque a varie entre 5.74 et 5.757, c entre 10.255 et 10.305, et τ entre 0.2102 et 0.214. Toutefois la valeur du déplacement anionique reste imprécise sans doute à cause du numéro atomique relativement faible du soufre qui lui confère un facteur de diffusion des rayons X peu élevé.

Des disparités importantes apparaissent concernant la coloration des cristaux. Ceci peut être expliqué par deux raisons majeures:

a) Comme nous le verrons plus loin, les cristaux de AgGaS_2 peuvent présenter une faible variation de stoechiométrie due à l'existence d'un domaine de solution solide à haute température. Parfaitement stoechiométrique, les cristaux sont jaunes transparents. Ils deviennent de plus en plus opaques, d'un aspect blanchâtre, lorsqu'ils présentent un excès de gallium ou de soufre.

b) Les cristaux de AgGaS_2 sont sensibles à l'eau et à l'oxygène qui leur donne une couleur verte. Comme H. M. Kasper (7), nous avons constaté que des échantillons conservés à l'air, sans protection particulière, deviennent verts après quelques semaines, alors que ceux conservés sous vide ou sous gaz neutre restent jaunes.

La connaissance de a , c et x permet de déterminer l'ensemble des distances interatomiques et les différents angles (Tab.3).

	AgGaS ₂	AgGaSe ₂
<u>Données cristallographiques:</u>		
Symétrie	Quadratique	
Conditions d'existence	(h,k,l): $h + k + l = 2n$ (h,h,l): $2h + l = 4n$	
Groupe d'espace	I $\bar{4}$ 2d	
Nombre de groupements formulaires par maille	Z = 4	
<u>Paramètres de maille déduits du diffractogramme de poudre:</u>		
Nombre de réflexions utilisées:	33	46
a (Å)=	5.7550(10)	5.98900(63)
c (Å)=	10.2986(14)	10.8840(10)
Masse volumique calculée (g/cm ³)	4.70	5.72
<u>Conditions d'acquisition des données:</u>		
Radiation	Mo K α	
Domaine angulaire du relevé (°)	-11 < h < +11 -11 < k < +11 0 < l < +20	
Mode de balayage	mode ω	
Largeur de balayage (°)	0.80 + 0.35 tg θ	
Largeur de fente (mm)	3.00 + 2.00 tg θ	
<u>Nombre de réflexions mesurées</u>	2894	3353
I > 3 σ (I)	2134	2593
Nombre de réflexions indépendantes	361	422
Coefficient de cohérence sur les réflexions équivalentes R _(INT)	0.034	0.045

Tab.1: Caractéristiques cristallographiques et conditions d'acquisition des données

a (Å)	c (Å)	$\tau = 2-c/a$	x	ρ (g/cm ³)	Coloration	Méthode de préparation	Réf.
5.743	10.26	0.213	0.28	-	-	fusion	(5)
5.74	10.27	0.211	-	-	-	fusion	(6)
5.75	10.305	0.208	-	-	jaune clair à vert sombre	fusion	(7)
5.75722(±3)	10.3036(±2)	0.2103	0.29083 (12)	4.68 (±4)	vert clair	fusion	(8)
5.754 (2)	10.295 (6)	0.2108	0.304 (6)	-	-	transport	(9)
5.755	10.255	0.218	-	-	jaune	fusion	(10)
5.7544	10.299	0.2102	-	-	-	fusion	(11)
5.7556 (1)	10.2989 (2)	0.2106	-	-	-	fusion	(12)
5.7563	10.3003	0.2106	-	-	-	fusion	(13)
5.742	10.260	0.213	-	-	-	fusion	(14)
5.755	10.28	0.214	-	-	jaune opaque à transparent	fusion	(15)
5.755(1)	10.2986(14)	0.2105	0.29200(34)	4.70	jaune opaque à transparent	fusion	nos travaux

Tab.2: Paramètres cristallins de AgGaS₂ selon divers auteurs

(les déviations standard sont données entre parenthèses)

Site	Distances interatomiques (Å)		Angles tétraédriques	
Ag	Ag - S	2.5600(7)		
	Ag - Ag	3.861(1)	(S - Ag - S) ₁	104.65°(2)
	(Ag - Ga) ₁	3.861(1)	(S - Ag - S) ₂	119.61°(2)
	(Ag - Ga) ₂	4.069(1)		
Ga	Ga - S	2.2720(7)		
	Ga - Ga	3.861(1)	(S - Ga - S) ₁	108.73°(3)
	(Ga - Ag) ₁	3.861(1)	(S - Ga - S) ₂	110.96°(3)
	(Ga - Ag) ₂	4.069(1)		
S	(S - S) ₁	4.052(1)		
	(S - S) ₂	4.424(1)	Ag - S - Ag	97.93°(2)
	(S - S) ₃	3.692(1)	Ga - S - Ga	116.40°(2)
	(S - S) ₄	3.743(1)	(Ag - S - Ga) ₁	105.96°(2)
	S - Ag	2.5600(7)	(Ag - S - Ga) ₂	114.64°(2)
	S - Ga	2.2720(7)		

Tab.3: Distances et angles interatomiques dans AgGaS₂

(les déviations standard sont données entre parenthèses)

Les tétraèdres de soufre autour des cations sont déformés surtout celui des atomes d'argent. Il en résulte l'existence de quatre distances (S - S) différentes, deux par site cationique, et des angles "tétraédriques" différents de 109°28'. Ces résultats sont en bon accord avec ceux de S.C. Abrahams et J.L. Bernstein (8), qui toutefois ne dénombrent que trois distances différentes entre les atomes de soufre.

D'autre part, il faut noter les valeurs élevées des coefficients d'agitation thermique anisotrope des atomes d'argent par rapport au gallium et au sélénium (Tab.4). Dans un environnement identique, l'atome le plus lourd devrait être thermiquement plus stable. Cependant, la plus grande régularité du site tétraédrique des atomes de gallium par rapport à celui des atomes d'argent tend à montrer que le caractère covalent de la liaison Ga - S est plus marqué que celui de la liaison Ag - S. Ceci est confirmé par l'étude de M. Bernard (16) qui a calculé l'ionicité de liaison f pour chacune des deux liaisons I - VI et III - VI dans de nombreux composés chalcopyrites.

Atome	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Ag	0.0227(4)		0.0286(7)	0	0	0
Ga	0.0087(3)		0.0091(5)	0	0	0
S	0.0072(7)	0.0087(7)	0.0137(7)	0	0	0.0031(6)

Tab.4: Coefficients d'agitation thermique anisotrope dans AgGaS_2 à 298°C

(les déviations standard sont données entre parenthèses)

D'après Phillips (17), l'ionicité d'une liaison AB est définie comme:

$$f_{AB} = \frac{C^2}{E_G^2}$$

où E_G se compose d'une contribution covalente E_h et d'une composante ionique C:

$$E_G^2 = E_h^2(1_{AB}) + C^2(V_A - V_B)$$

E_G est déterminé par la constante diélectrique ϵ_0 et la fréquence de plasma ω_p :

$$\epsilon_0 = 1 + \left(\frac{\hbar\omega_p}{E_G} \right)^2 A$$

A est un facteur de correction proche de 1.

E_h est déterminé par: $E_h = b(r_A + r_B)^{-2.5}$ où r_A et r_B sont des rayons covalents rationalisés.

Pour un composé ternaire I-III-VI₂, on obtient ainsi:

$$f_{16} = \frac{C_{16}^2}{E_G^2(16)} \quad \text{et} \quad f_{36} = \frac{C_{36}^2}{E_G^2(36)}$$

Ainsi l'ionicité des liaisons Ag - S et Ga - S dans AgGaS_2 est la suivante d'après M. Bernard (16):

$$f_{\text{Ag-S}} = 0.7 \quad \text{et} \quad f_{\text{Ga-S}} = 0.54$$

Une liaison covalente étant par définition une liaison dirigée, contrairement à une liaison ionique, il s'ensuit une plus grande rigidité des liaisons Ga - S par rapport aux liaisons Ag - S (18), d'où une déformation moins importante des tétraèdres (GaS_4) par rapport aux tétraèdres (AgS_4).

b) AgGaSe₂

Pour 420 réflexions, avec des facteurs d'agitation thermique anisotrope, l'affinement converge rapidement vers une valeur de $R = 0.04$ ($R_w = 0.037$). La valeur de l'abscisse anionique ainsi obtenue est:

$$x = 0.28334(15)$$

Ces résultats sont à comparer avec ceux publiés dans la littérature (Tab.5).

Leurs variations sont comparables à celles des paramètres de AgGaS₂. Cependant, ce matériau n'étant pas transparent dans le visible, il est moins facile par observation de mettre en évidence des variations de stoechiométrie ou sa sensibilité éventuelle à l'oxydation:

- a) En ce qui concerne sa stoechiométrie, l'utilisation d'un microscope infrarouge permet de la corréler avec l'aspect interne du matériau.
- b) Pour ce qui est de la sensibilité éventuelle de AgGaSe₂ à l'eau ou à l'oxygène, elle n'a pas pu être mise en évidence mais on peut raisonnablement penser, étant donnée la similitude avec AgGaS₂, qu'il en soit de même.

La connaissance de a , c , et x permet de déterminer l'ensemble des distances interatomiques et les différents angles (Tab.6).

τ et σ sont plus proches de 0 pour AgGaSe₂ que pour AgGaS₂. La différence de déformation entre les sites tétraédriques de Ag et Ga est donc plus faible. Ceci est également en accord avec l'ionicité des liaisons Ag - Se et Ga - Se dans AgGaSe₂ calculée par M. Bernard (16):

$$f_{\text{Ag - Se}} = 0.68 \quad \text{et} \quad f_{\text{Ga - Se}} = 0.51$$

Comme pour AgGaS₂, la rigidité plus élevée de la liaison Ga - Se par rapport à la liaison Ag - Se se traduit dans les valeurs des coefficients d'agitation thermique anisotrope obtenues par notre étude structurale (Tab.7).

a (Å)	c (Å)	$\tau = 2-c/a$	x	ρ (g/cm ³)	Méthode de préparation	Réf.
5.973	10.88	0.178	0.27	-	fusion	(5)
5.97	10.87	0.179	-	-	fusion	(6)
5.99202(2)	10.88626(3)	0.183	-	-	fusion	(7)
5.985(2)	10.73(1)	0.207	0.276(3)	-	fusion	(19)
5.973	10.88	0.178	-	-	fusion	(20)
5.990	10.900	0.180	-	-	fusion	(21)
5.9912(1)	10.8851(2)	0.1832	-	-	fusion	(22)
5.933	10.847	0.172	-	-	fusion	(23)
5.992	10.886	0.183	-	-	fusion	(14)
5.98900(63)	10.8840(10)	0.182	0.28334(15)	5.72	fusion	nos travaux

Tab.5: Paramètres cristallins de AgGaSe₂ selon divers auteurs

(les déviations standard sont données entre parenthèses)

Site	Distances interatomiques (Å)		Angles tétraédriques	
Ag	Ag - Se	2.6410(3)		
	Ag - Ag	4.046	(Se - Ag - Se) ₁	118.0°(1)
	(Ag - Ga) ₁	4.046	(Se - Ag - Se) ₂	105.4°(1)
	(Ag - Ga) ₂	4.235		
Ga	Ga - Se	2.4040(3)		
	Ga - Ga	4.046	(Se - Ga - Se) ₁	111.05°(1)
	(Ga - Ag) ₁	4.046	(Se - Ga - Se) ₂	108.69°(1)
	(Ga - Ag) ₂	4.235		
Se	(Se - Se) ₁	4.5260(5)		
	(Se - Se) ₂	4.2010(5)	Ag - Se - Ag	100.020°(7)
	(Se - Se) ₃	3.9630(5)	Ga - Se - Ga	114.648°(7)
	(Se - Se) ₄	3.9060(5)	(Ag - Se - Ga) ₁	106.581°(7)
	Se - Ag	2.6410(3)	(Ag - Se - Ga) ₂	114.113°(7)
	Se - Ga	2.4040(3)		

Tab.6: Distances et angles interatomiques dans AgGaSe₂

(les déviations standard sont données entre parenthèses)

Atome	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₁₂	U ₁₃	U ₂₃
Ag	0.0290(4)		0.0320(8)	0	0	0
Ga	0.0110(4)		0.0091(7)	0	0	0
Se	0.0108(4)	0.0124(4)	0.0178(5)	0	0	0.0060(3)

Tab.7: Coefficients d'agitation thermique anisotrope dans AgGaSe₂ à 298°C

(les déviations standard sont données entre parenthèses)

1.3. Diagrammes de phases

La connaissance du diagramme de phases d'un composé est primordiale pour le choix de la technique de synthèse et de croissance de celui-ci.

La première étude du diagramme de phases $\text{Ag}_2\text{Se} - \text{Ga}_2\text{Se}_3$ date de 1967 (24). L. S. Palatnik et E. K. Belova ont mis en évidence l'existence d'une zone de solution solide à haute température au voisinage de la composition AgGaSe_2 , du côté d'un excès de Ga_2Se_3 inférieur à 2% (Fig. 4a). La solubilité de Ga_2Se_3 dans AgGaSe_2 est donc rétrograde, elle diminue lorsque la température décroît. Cela se traduit par la présence de précipités riches en gallium et sélénium dans les cristaux de AgGaSe_2 .

En 1974, une nouvelle étude (25) corrobore la thèse de L. S. Palatnik et E. K. Belova mais indique que même pour des compositions de départ stoechiométriques en AgGaSe_2 , les cristaux obtenus révèlent la présence de précipités au microscope IR. La volatilité bien connue du sélénium au-delà de sa température de fusion de 217°C , pousse les auteurs à étendre cette étude dans le diagramme ternaire $\text{Ag} - \text{Ga} - \text{Se}$ à la section $\text{AgGa} - \text{AgGaSe}_2 - \text{Se}$ (Fig. 5).

Ces mêmes auteurs montrent deux ans plus tard, que des recuits en présence de Ag_2Se améliorent sensiblement la transparence des cristaux de AgGaSe_2 (26). Ils supposent alors que AgGaSe_2 ne fond pas tout à fait de façon congruente, mais que le point de contact entre le liquidus et le solidus est légèrement déplacé vers Ga_2Se_3 (Fig. 4b).

Une autre interprétation de la présence de ces précipités viendra en 1977 de J. C. Mikkelsen qui a repris l'étude complète du diagramme de phases $\text{Ag}_2\text{Se} - \text{Ga}_2\text{Se}_3$ (27). Ces résultats diffèrent des précédents essentiellement sur deux points: d'une part il montre l'existence du composé défini Ag_9GaSe_6 , et d'autre part il explique la présence des précipités dans la phase AgGaSe_2 par la planéité du liquidus et du solidus au-dessus de la zone de solution solide de Ga_2Se_3 dans AgGaSe_2 (Fig. 6). Ainsi, le liquidus ne présente pas de maximum bien franc dans ce domaine de composition. Il est alors probable qu'à partir d'une composition de départ stoechiométrique, on assiste à la solidification d'une multitude de compositions proches de la stoechiométrie, dues à des inhomogénéités locales de composition de la phase liquide au niveau de l'interface de croissance.

Dans le cas de AgGaS_2 , L. S. Palatnik et E. K. Belova font état d'une zone de solution solide du même type que pour AgGaSe_2 , mais ce n'est qu'en 1976 qu'une première représentation du diagramme de phases $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Ga}_2\text{S}_3$ est publiée (28) (Fig. 7a). Celle-ci ne fait apparaître aucune zone de solution solide au voisinage de AgGaS_2 . Cependant, ces auteurs attribuent la présence de précipités à la différence de volatilité des espèces chimiques en équilibre au-dessus de la phase liquide.

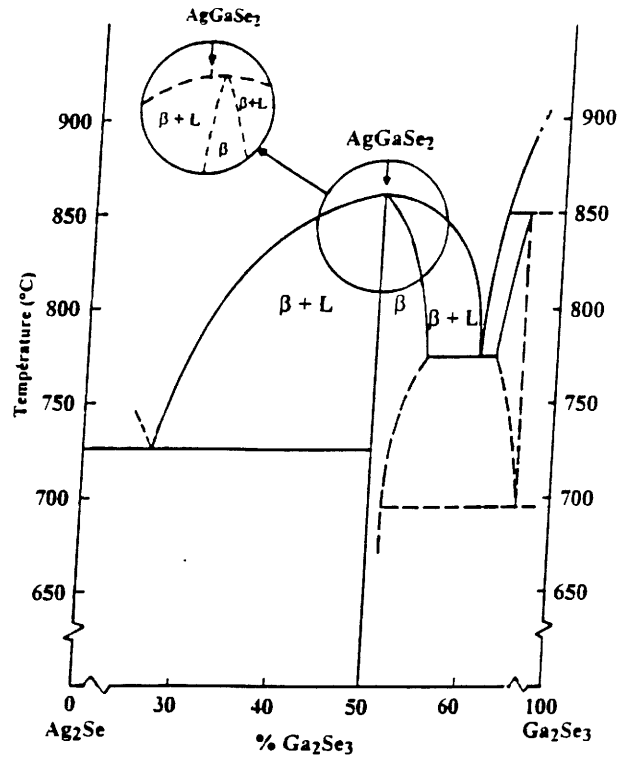
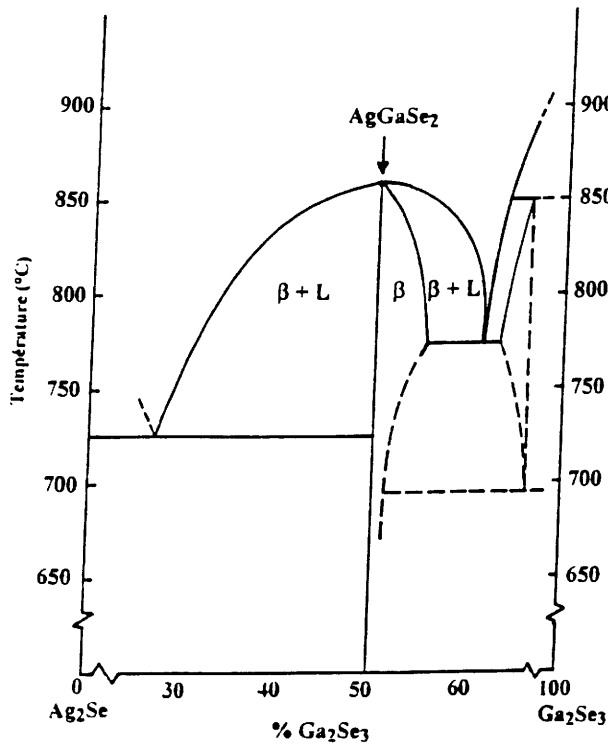


Fig.4: a) Diagramme de phases $\text{Ag}_2\text{Se}-\text{Ga}_2\text{Se}_3$ selon Palatnik et al.

b) Corrigé selon Route et al.

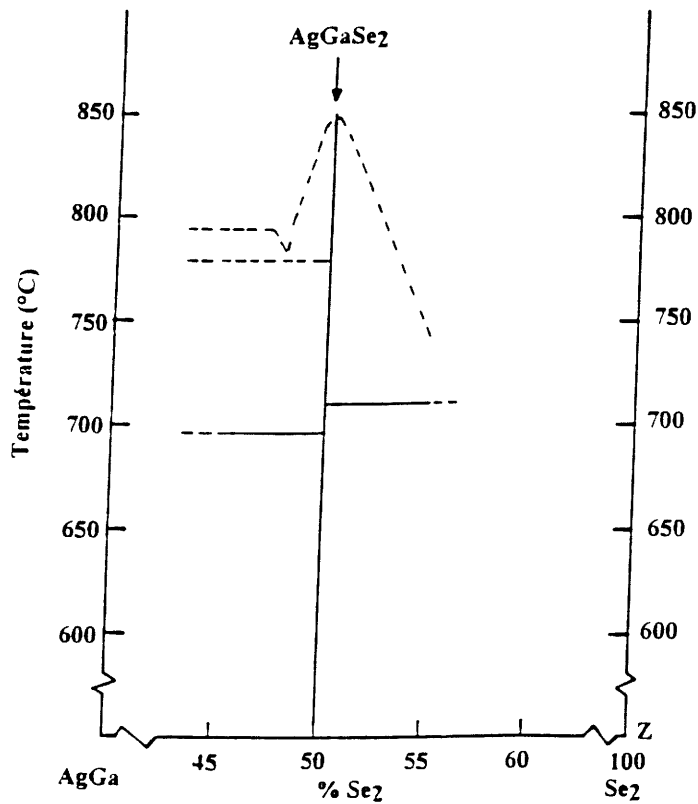


Fig.5 : Diagramme de phases $\text{AgGa}-\text{AgGaSe}_2-\text{Se}$ selon Route et al.

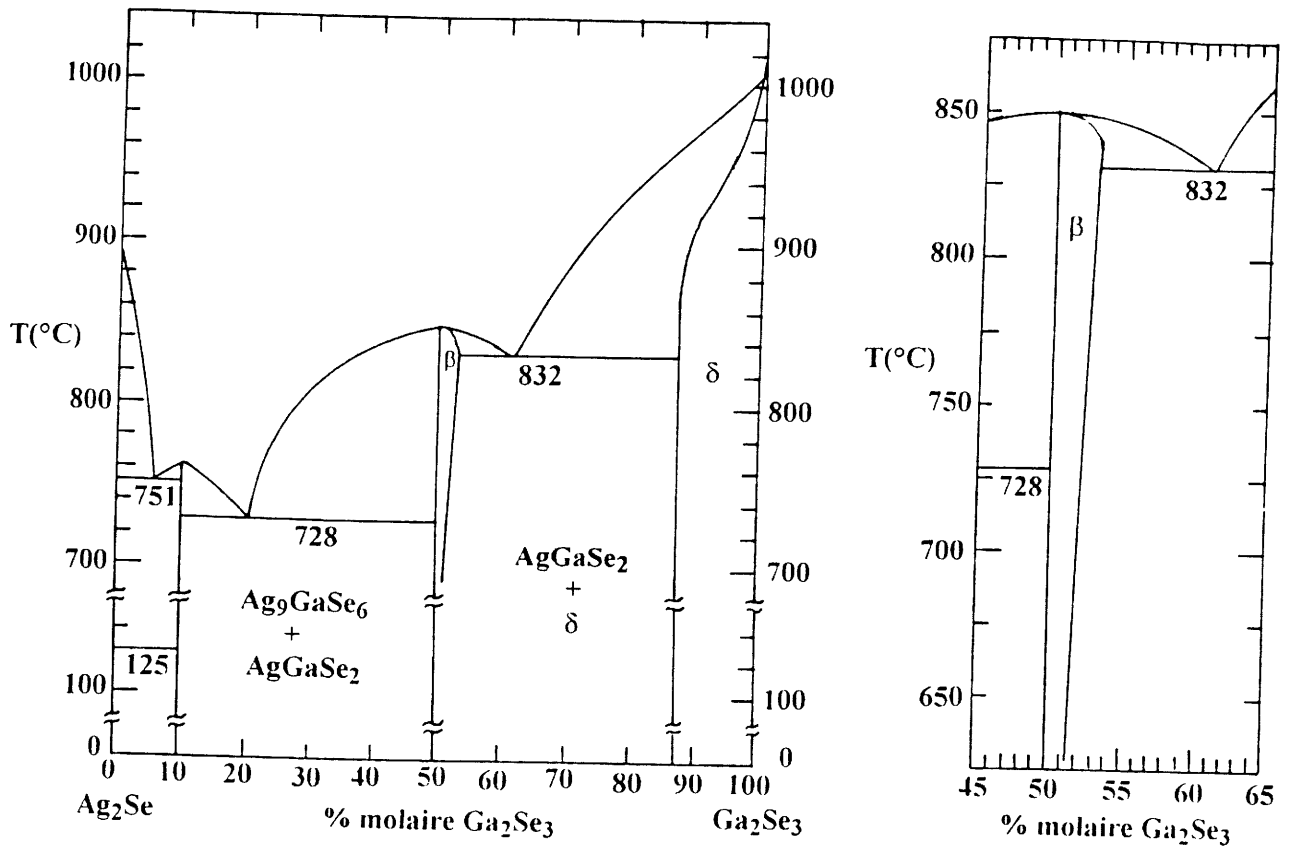


Fig.6 : Diagramme de phases $\text{Ag}_2\text{Se-Ga}_2\text{Se}_3$ selon Mikkelsen

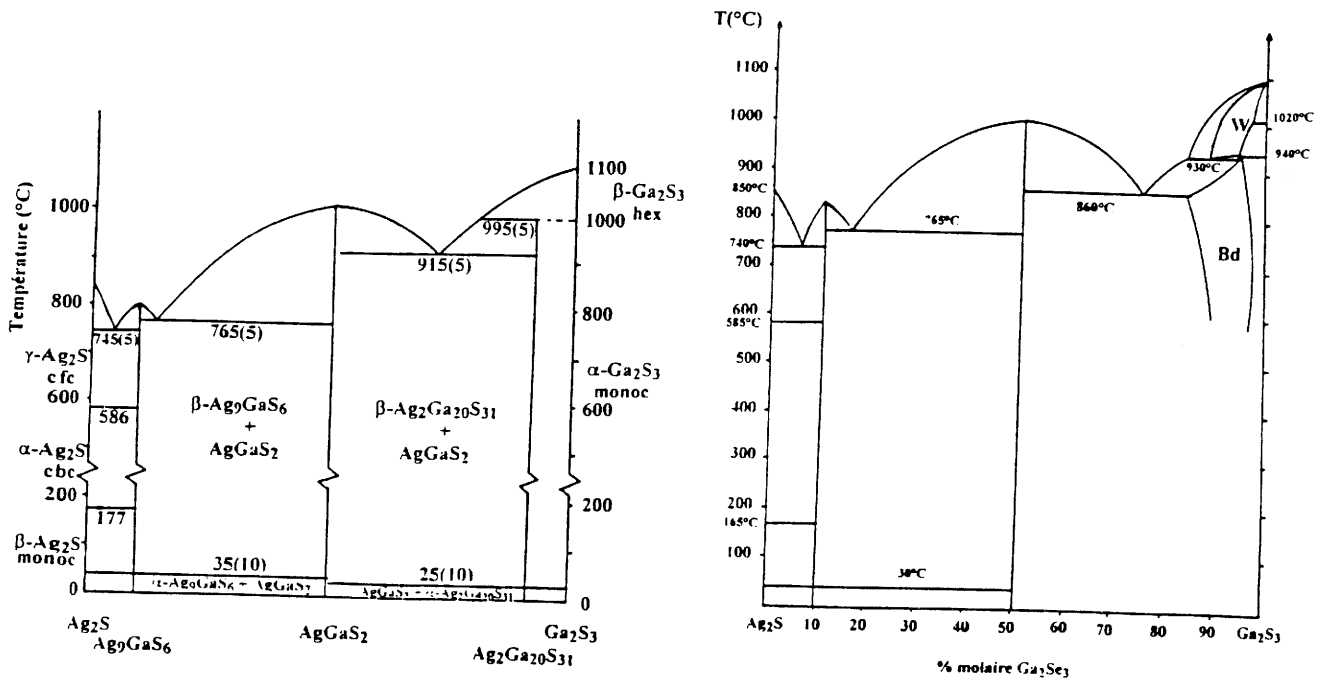


Fig.7: a.) Diagramme de phases $\text{Ag}_2\text{S-Ga}_2\text{S}_3$ selon Brandt et al. b.) Diagramme de phases $\text{Ag}_2\text{S-Ga}_2\text{S}_3$ selon Guittard et al.

Il faut noter que, la même année, Route et al. (26) montrent qu'en plus des recuits sous pression de soufre, des recuits en présence de Ag_2S améliorent sensiblement la transparence des cristaux de AgGaS_2 , ce qui n'infirme pas la possibilité d'un départ de soufre, très volatil, mais qui créditerait tout de même la thèse de la présence d'une zone de solution solide.

Un autre diagramme de phases (Fig. 7b), publié en 1983 (29), remanie le domaine proche de Ga_2S_3 sans toutefois apporter de modifications importantes au voisinage de AgGaS_2 .

1.4. Thermodynamique et équilibres chimiques

La connaissance des enthalpies standard de formation des différentes espèces chimiques en présence permet de déterminer la nature de la phase gazeuse en équilibre au-dessus d'un cristal à la température considérée. Ces grandeurs sont bien connues pour les espèces chimiques élémentaires, voire les binaires. Il n'en est pas de même pour les ternaires. A notre connaissance, un seul article datant de 1992 donne une valeur théorique de l'enthalpie standard de formation de AgGaS_2 et AgGaSe_2 à leur température de fusion ainsi qu'aux points de transition de phases de leurs éléments constitutifs (30):

		Température (K)	$-\Delta G(T)$ (KJ·mol ⁻¹)
AgGaS ₂	$\text{Ga}_{(S)} \rightarrow \text{Ga}_{(L)}$	302.94	229.1
	$\text{S}_{(S)} \rightarrow \text{S}_{(L)}$	392	227.8
	$\text{S}_{(L)} \rightarrow \text{S}_{(G)}$	717.76	220.8
	$\text{Ag}_{(S)} \rightarrow \text{Ag}_{(L)}$	1234	209.2
	$\text{AgGaS}_{2(S)} \rightarrow \text{AgGaS}_{2(L)}$	1300	207.3

		Température (K)	$-\Delta G(T)$ (KJ·mol ⁻¹)
AgGaSe ₂	$\text{Ga}_{(S)} \rightarrow \text{Ga}_{(L)}$	302.94	220.7
	$\text{Se}_{(S)} \rightarrow \text{Se}_{(L)}$	490.6	214.8
	$\text{Se}_{(L)} \rightarrow \text{Se}_{(G)}$	1000	186.6
	$\text{AgGaSe}_{2(S)} \rightarrow \text{AgGaSe}_{2(L)}$	1133	166.6

Les pressions partielles des espèces gazeuses à l'équilibre thermodynamique sont évaluées à partir du logiciel GEMINI 1 (Gibbs Energy Minimizer). Ce dernier permet de calculer les équilibres chimiques complexes, par minimisation de la fonction énergie libre totale de Gibbs du système dans des conditions de pression constante ou de volume constant. La méthode de minimisation est basée sur une technique générale d'optimisation appliquée aux problèmes d'équilibres chimiques. L'énergie de Gibbs totale d'un système thermochimique avec une phase gazeuse idéale et des phases condensées d'activités fixées s'exprime sous la forme:

$$\frac{G}{RT} = \sum_i n_i \left(\frac{\mu_i^\circ}{RT} + \ln P + \ln x_i \right) + \sum_j n_j \left(\frac{\mu_j^\circ}{RT} + \ln a_j \right)$$

avec:

n_i : le nombre de moles du composant gazeux i

n_j : le nombre de moles du composant condensé j

μ° : le potentiel chimique standard

P : la pression totale

T : la température

x : la fraction molaire

a_j : l'activité du composant condensé j

L'objectif est de minimiser la valeur de la fonction $G(n)$ en cherchant les paramètres n_i et n_j les mieux appropriés.

Les ΔG_f° des différentes espèces chimiques présentes à la température de fusion des ternaires, et les résultats des calculs sont donnés aux tableaux 1a et 1b en annexe 1. Le calcul est effectué à volume constant; nous attribuons des valeurs initiales au nombre de moles du composé AgGaX_2 ($X = \text{S}$ ou Se). Les enthalpies libres des autres espèces chimiques élémentaires ou binaires susceptibles d'être présentes dans le système sont fournies par la banque de données THERMODATA. La pression totale et les pourcentages relatifs des atomes en phase gazeuse obtenus après calcul sont rassemblés ci-dessous:

pour AgGaS_2 :	Ag	Ga	S	P_{totale}
	18%	27%	55%	$4 \cdot 10^{-5}$ atm

pour AgGaSe ₂ :	Ag	Ga	Se	P _{totale}
	0.00052%	0%	99.99%	2 atm

A la vue de ces résultats on peut tirer quelques conclusions quant à l'influence d'un volume libre au-dessus d'un bain fondu de AgGaX₂ (X = S ou Se) sur la stoechiométrie de celui-ci.

Dans le cas de AgGaS₂, la pression totale est très faible et la composition de la phase vapeur correspond pratiquement à celle du cristal (25% Ag, 25% Ga, 50% S).

En ce qui concerne AgGaSe₂, la phase gazeuse est essentiellement composée de sélénium avec une pression non négligeable. Dans ce cas, non seulement le risque d'écart à la stoechiométrie du bain mais aussi la haute toxicité du sélénium imposent d'effectuer la croissance en enceinte fermée avec un volume libre minimum.

1.5. Conclusion

Dans ce chapitre nous avons rassemblé les données préliminaires nécessaires à la compréhension des phénomènes observés lors de l'élaboration des cristaux.

Les propriétés de la structure chalcopyrite ont été décrites, suivies d'une détermination des paramètres structuraux spécifiques au thiogallate et au sélénogallate d'argent.

Enfin, la nature des équilibres chimiques régissant l'élaboration des cristaux a été discutée à partir des diagrammes de phases et des paramètres thermodynamiques tels qu'ils ont été décrits dans la littérature. Les deux chapitres suivants montreront que cette description est incomplète voire erronée.

Liste des figures

- Fig.1 La structure blende et la structure chalcopyrite
- Fig.2 Site anionique dans la structure chalcopyrite
- Fig.3 Projection de la maille élémentaire de la structure chalcopyrite sur le plan (001)
- Fig.4 a.) Diagramme de phases $\text{Ag}_2\text{Se}-\text{Ga}_2\text{Se}_3$ selon Palatnik et al.
b.) Corrigé selon Route et al.
- Fig.5 Diagramme de phases $\text{AgGa}-\text{AgGaSe}_2-\text{Se}$ selon Route et al.
- Fig. 6 Diagramme de phases $\text{Ag}_2\text{Se}-\text{Ga}_2\text{Se}_3$ selon Mikkelsen
- Fig. 7 a.) Diagramme de phases $\text{Ag}_2\text{S}-\text{Ga}_2\text{S}_3$ selon Brandt et al.
b.) Diagramme de phases $\text{Ag}_2\text{S}-\text{Ga}_2\text{S}_3$ selon Guittard et al.

Liste des tableaux

- Tab.1 Caractéristiques cristallographiques et conditions d'acquisition des données
- Tab.2 Paramètres cristallins de AgGaS_2 selon divers auteurs
- Tab.3 Distances et angles interatomiques dans AgGaS_2
- Tab.4 Coefficients d'agitation thermique anisotrope dans AgGaS_2 à 298°C
- Tab.5 Paramètres cristallins de AgGaSe_2 selon divers auteurs
- Tab.6 Distances et angles interatomiques dans AgGaSe_2
- Tab.7 Coefficients d'agitation thermique anisotrope dans AgGaSe_2 à 298°C

Bibliographie du chapitre I

- (1) GOODMAN C.H.L.
J. Phys. Chem. Sol. 6, 305 (1958)
- (2) SHAY J.L., WERNICK J.H.
"Ternary Chalcopyrite Semiconductors"
Pergamon Press (1975)
- (3) WYCKOFF R.W.G.
"Crystal Structures"
Interscience (1963)
- (4) CHEMLA D.S., MERCEY B., DESCHANVRES A.
Journal of Physics 36, C3, 17 (1975)
- (5) HAHN H., FRANK G., KLINGLER W., MEYER A.D., STÖRGER G.
Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie 271, 153 (1953)
- (6) GORYUNOVA N.A.
"Chemistry of diamond like semiconductors"
Chapmann & Hall, LONDON (1965)
- (7) KASPER H.M.
Physical Review B 4, 4455 (1971)
- (8) ABRAHAMS S.C., BERNSTEIN J.L.
Journal of Chemistry and Physics 59, 1625 (1973)
- (9) BRANDT G., RAÜBER A., SCHNEIDER J.
Solid State Communication 12, 481 (1973)
- (10) FEIGELSON R.S.
Journal of Physics 36, C3, 57 (1975)
- (11) BRANDT G., KRÄMER V.
Material Research Bulltin 11, 1381 (1976)

- (12) KISTAIAH P., et al.
Journal of Material Science 16, 1417 (1980)
- (13) BODNAR I.V., ORLOVA N.S.
Physical Status Solidi (a) 91, 503 (1985)
- (14) BADIKOV V.V., et al.
Inorg. Materials 27, 2, 177-180 (1991)
- (15) MOCHIZUKI K., NIWA E., IWANAGA H., MASUMOTO K.
J. Crys. Growth 131, 41-48 (1993)
- (16) BERNARD M.
J. de Physique 36, C3 - 1 (1975)
- (17) PHILLIPS J.C.
"Bonds and Bands in Semiconductors"
Academic Press, New-York (1973)
- (18) HOLAH G.D., WEBB J.S., MONTGOMERY H.
J Phys. C: Solid State Phys. 7, 3875-90 (1974)
- (19) SPIESS H.W., et al.
Physical Status Solidi B 62, 183 (1974)
- (20) JAYARAMAN A., et al.
High Temperature - High Pressure 9, 97-102 (1977)
- (21) LINES M.E., WASZCZAK J.V.
Journal of Applied Physics 48, 1395 (1977)
- (22) KISTAIAH P., et al.
Journal of Less-Common Metal 77, 17-19 (1981)
- (23) HAHN S.-R., et al.
Journal of Applied Physics 69, 11, 7797-9 (1991)
- (24) PALATNIK L.S., BELOVA E.K.
Izv. Akad. Nauk SSSR Neorg. Mater. 3, 967 (1967)

traduction: Inorg. Mater. 3, 1914, (1967)

- (25) ROUTE R.K., FEIGELSON R.S., RAYMAKERS R.J.
J. of Crystal Growth 24/25, 390-395 (1974)

- (26) ROUTE R.K., FEIGELSON R.S., RAYMAKERS R.J.
J. of Crystal Growth 33, 239-245 (1976)

- (27) MIKKELSEN J.C.
Mat. Res. Bull. 12, 497-502 (1977)

- (28) BRANDT G. et KRÄMER V.
Mat. Res. Bull. 11, 1381-1388 (1976)

- (29) GUITTARD M., et al.
Ann. Chim. Fr. 8, 215-225 (1983)

- (30) VOEVODINA O.V., IVANOVA M.A.
Russian Journal of Inorganic Chemistry 37, 12, 1438 (1992)

Chapitre II
Cristallogénèse
et traitement thermique

2.1. Etat de l'art

Plusieurs techniques ont été utilisées pour la croissance cristalline des chalcopyrites:

- * Bridgman-Stockbarger, refroidissement dans un gradient thermique soit horizontal soit vertical
- * En solution
- * Transport chimique en phase vapeur
- * Fusion de zone
- * Czochralski encapsulé

Parmi celles-ci, la méthode Bridgman-Stockbarger ainsi que les techniques de refroidissement dans un gradient thermique ont été les plus souvent utilisées. Le procédé Bridgman vertical est préféré du point de vue de la symétrie thermique et du faible rapport surface libre sur volume, tandis que la technique horizontale facilite l'utilisation d'un germe orienté par observation directe.

La méthode de transport chimique en phase vapeur (1) a permis de réaliser des cristaux de l'ordre du cm^3 d'une grande variété de composés qui n'auraient pas pu être obtenus par d'autres techniques. Généralement, la dimension est l'une de ses principales limitations.

Cela est vrai également pour les techniques de croissance en solution pour lesquelles s'ajoutent d'autres désavantages importants, notamment la présence d'inclusions (solvant) dans les cristaux.

La méthode de fusion de zone a été appliquée par Lerner (2) à la croissance de certaines chalcopyrites à fusion non congruente.

Les principaux critères qui déterminent le choix d'une technique de croissance adaptée sont:

- a) La réactivité chimique du composé ou de ses constituants vis-à-vis du milieu environnant
- b) La pression de vapeur saturante des constituants et les pressions de dissociation des composés à la température de croissance
- c) L'étendue des solutions solides

- d) Le type de fusion: congruente ou non congruente
- e) La dimension requise des cristaux
- f) L'orientation requise des cristaux
- g) Le degré de pureté ou la concentration de dopant nécessaire
- h) Les problèmes liés aux propriétés mécaniques (contraintes, expansion)

Le choix des matériaux compatibles avec les chalcopyrites liquides est plutôt limité; la silice et le carbone (graphite, amorphe ou pyrolitique) sont les plus utilisés aussi bien lors de la synthèse que de la croissance. Cependant, ils ne sont pas totalement inertes et des précautions doivent être prises pour éviter toute contamination.

Plus particulièrement, en ce qui concerne le thiogallate et le sélénogallate d'argent, pratiquement toutes les techniques citées ci-dessus ont été utilisées. Le tableau 1 rassemble chronologiquement les références des articles accompagnés de la technique utilisée.

La première synthèse de thiogallate et de sélénogallate d'argent a été réalisée par Hahn et al. (22) en 1953; ces matériaux furent ensuite étudiés par Palatnik et Belova (23) en 1967. Les premiers résultats obtenus par ces auteurs au niveau des propriétés non linéaires ont motivé les recherches de Hobden (3), en 1968, et Boyd (6), en 1972, sur la cristallogénèse de AgGaS_2 et AgGaSe_2 respectivement.

Les premières études de ces cristaux utilisaient des échantillons de l'ordre du millimètre, préparés par solidification lente, ou à partir d'une phase vapeur (4,5,6). Très vite, pour les applications optiques, la méthode Bridgman s'est imposée (7,9,10,11,12). La technique Czochralski encapsulée (8) fut également rapidement abandonnée non pas pour des questions de dimension de cristaux, mais plutôt pour des problèmes d'inclusions dues au liquide encapsulant (B_2O_3).

En 1982, de nouvelles applications optiques potentielles sont apparues telles que des modulateurs ou des filtres électrooptiques accordables (EOTF) (24). Elles sont basées sur l'utilisation de couches minces de AgGaS_2 de faible résistivité (14). Cela a donc motivé le développement de nouvelles techniques de préparation de couches minces de ces matériaux: l'épitaxie en phase liquide (13), puis, à partir de 1990, la croissance en phase vapeur à l'aide de différents gaz porteurs (17,20). En URSS, Badikov a également étudié les propriétés de filtre optique de ces matériaux et a généralisé ses expériences aux solutions solides $\text{AgGaS}_{1-x}\text{Se}_x$ (12).

Année	Composé	Technique	Nationalité, Laboratoire	Ref.
1968	AgGaS ₂	Solidification lente	Grande Bretagne Royal Radar Establishment	3
1971	AgGaS ₂	CVD	Grande Bretagne Brighton Polytechnie	4
1971	AgGaS ₂	Fusion de zone Solidification lente CVD	Grande Bretagne Royal Radar Establishment	5
1972	AgGaSe ₂	Solidification lente	Etats Unis Bell Telephone Laboratories	6
1973	AgGaSe ₂	Bridgman	Etats Unis M.I.T.	7
1974	AgGaS ₂	Czochralski encapsulé	RFA AEG - Telefunken Forschungsinstitut	8
1974	AgGaSe ₂	Bridgman	Etats Unis Université de Stanford	9
1975	AgGaS ₂	Bridgman	RFA AEG - Telefunken Forschungsinstitut	10
1977	AgGaSe ₂	Bridgman	Italie Université de Milan	11
1981	AgGaS ₂ AgGaSe ₂ AgGaS _{1-x} Se _x	Bridgman	URSS	12
1985	AgGaS ₂	LPE	Etats Unis Hughes Research Laboratories	13,14
1986	AgGaS ₂ AgGaSe ₂	Bridgman	Etats Unis Westinghouse R&D Center	15
1990	AgGaS ₂ AgGaSe ₂	Croissance à l'état solide	Japon Université de Osaka	16
1990	AgGaS ₂	CVD	Japon Université de Tohoku	17
1991	AgGaSe ₂	Bridgman	République de Corée Université Nationale de Chonnam	18
1991	AgGaS ₂ AgGaSe ₂	Bridgman	Inde Bhabha Atomic Research Center	19
1992	AgGaS ₂ AgGaSe ₂	CVD	Inde Université de Anna, Madras	20
1993	AgGaS ₂	Bridgman THM	RFA Université de Fribourg	21

Tab.1: Liste chronologique des premiers travaux publiés par chaque laboratoire sur la croissance de AgGaX₂ (X = S ou Se)

Enfin, une étude de la croissance par THM (Travelling Heater Method) de AgGaS_2 (21) avec comme solvant PbCl_2 ou AgBr a donné lieu à une expérience en microgravité sur la plate-forme spatiale EURECA 1 en 1993. Les matériaux sont en cours d'analyses.

2.2. Problèmes liés à la dilatation thermique

La connaissance de la variation du coefficient d'expansion thermique suivant les trois directions cristallographiques est très importante surtout du point de vue de la cristallogénèse. Korczak et Staff (8) se sont intéressés les premiers à ce problème dans le cadre de leurs expériences de croissance de AgGaS_2 par la méthode Czochralski encapsulée. Iseler (25), quant à lui, a étudié l'anisotropie de la dilatation thermique de AgGaSe_2 afin d'expliquer la rupture des ampoules de croissance par la méthode Bridgman. Ce paramètre est également important pour le choix du substrat lors de la croissance par épitaxie de ces matériaux (26), ou encore, dans la compréhension de la dépendance thermique de leurs propriétés électroniques (27).

Afin d'optimiser la configuration de l'ampoule de croissance, nous avons voulu déterminer d'une façon précise la variation de la dilatation des matériaux en fonction de la température, et d'une façon redondante. Nous avons donc enregistré les spectres de diffraction X pour deux échantillons sous forme de poudre de chaque composé à l'aide d'une chambre de Guinier-Simon. Celle-ci permet de suivre, en fonction de la température (30 à 800°C), l'évolution des paramètres structuraux du matériau considéré. La montée en température s'est effectuée en 40 heures. Au-delà de 500°C, l'exploitation est rendue plus difficile en raison de l'oxydation progressive des échantillons. Les figures 1 et 2 représentent la variation des paramètres de maille (à 0.01 Å près) des deux ternaires résultant du dépouillement des spectres de diffraction X.

Les différentes mesures de dilatation thermique $\Delta L/L(T)$ trouvées dans la littérature, ainsi que nos propres résultats sont rassemblés dans les figures 3 et 4, pour AgGaS_2 et AgGaSe_2 respectivement.

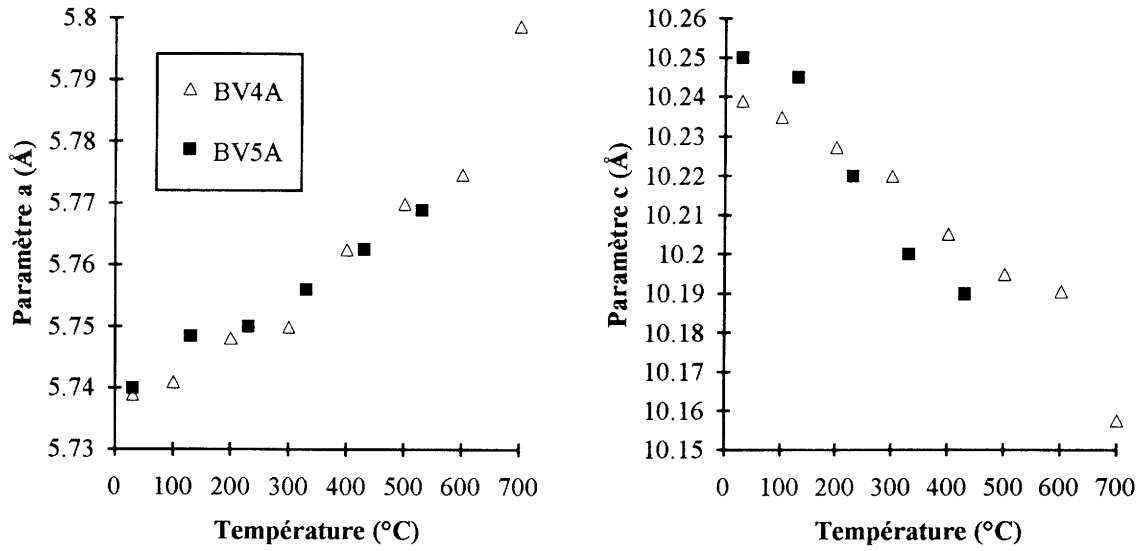


Fig.1: Mesures sur deux échantillons de la variation des paramètres de maille de AgGaS_2 avec la température

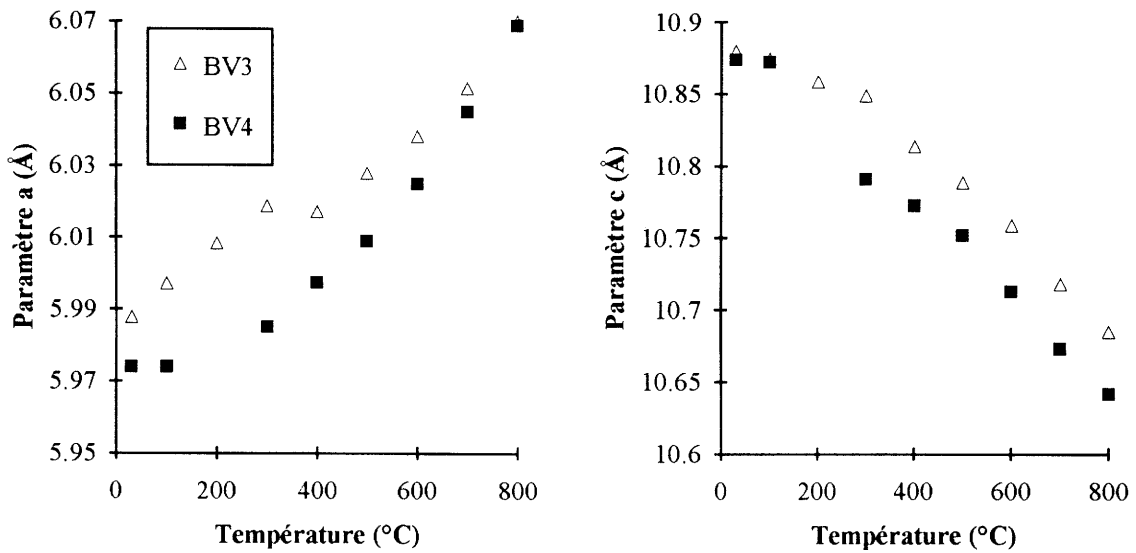


Fig.2: Mesures sur deux échantillons de la variation des paramètres de maille de AgGaSe_2 avec la température

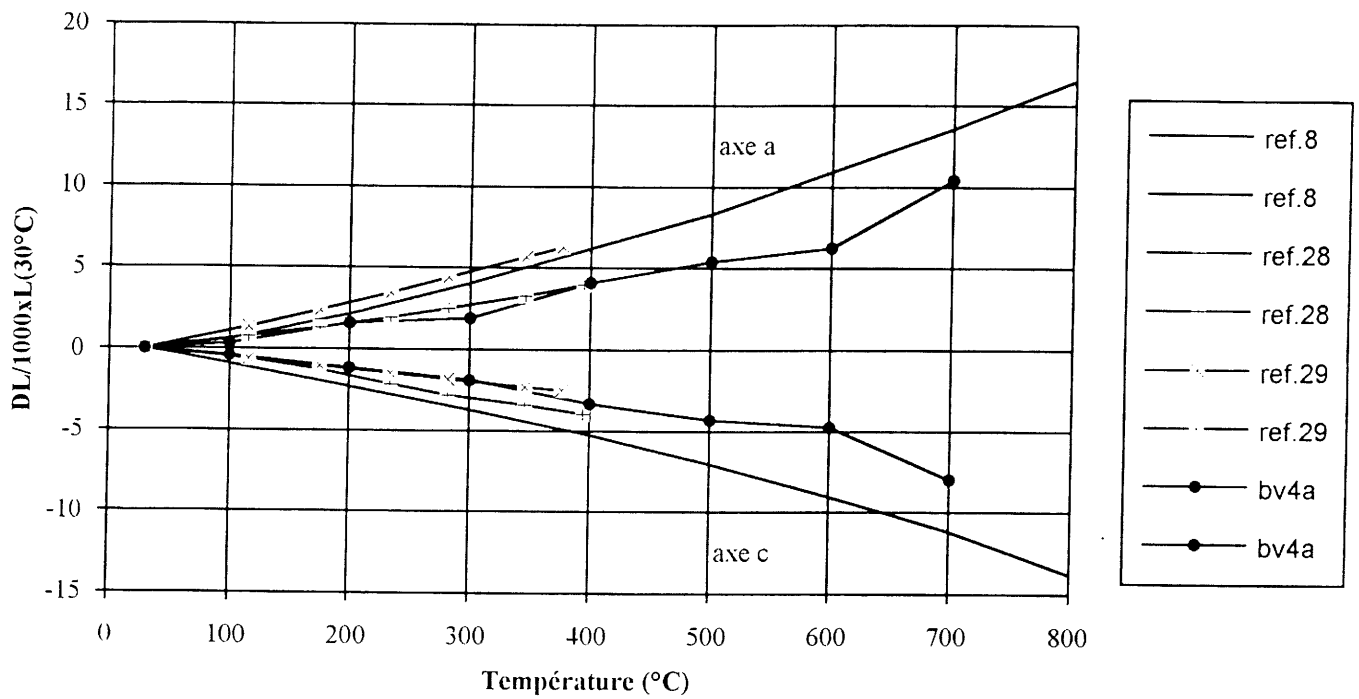


Fig.3: Mesures de la dilatation thermique de AgGaS₂ selon divers auteurs

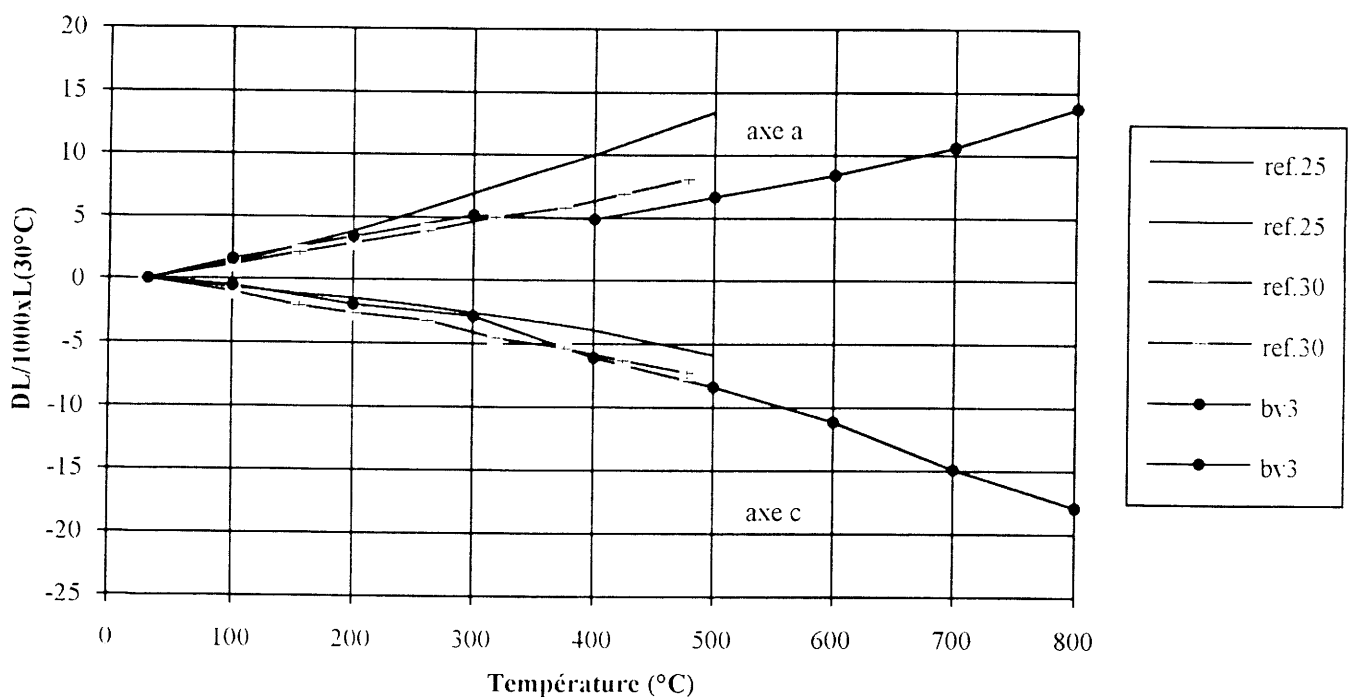


Fig.4: Mesures de la dilatation thermique de AgGaSe₂ selon divers auteurs

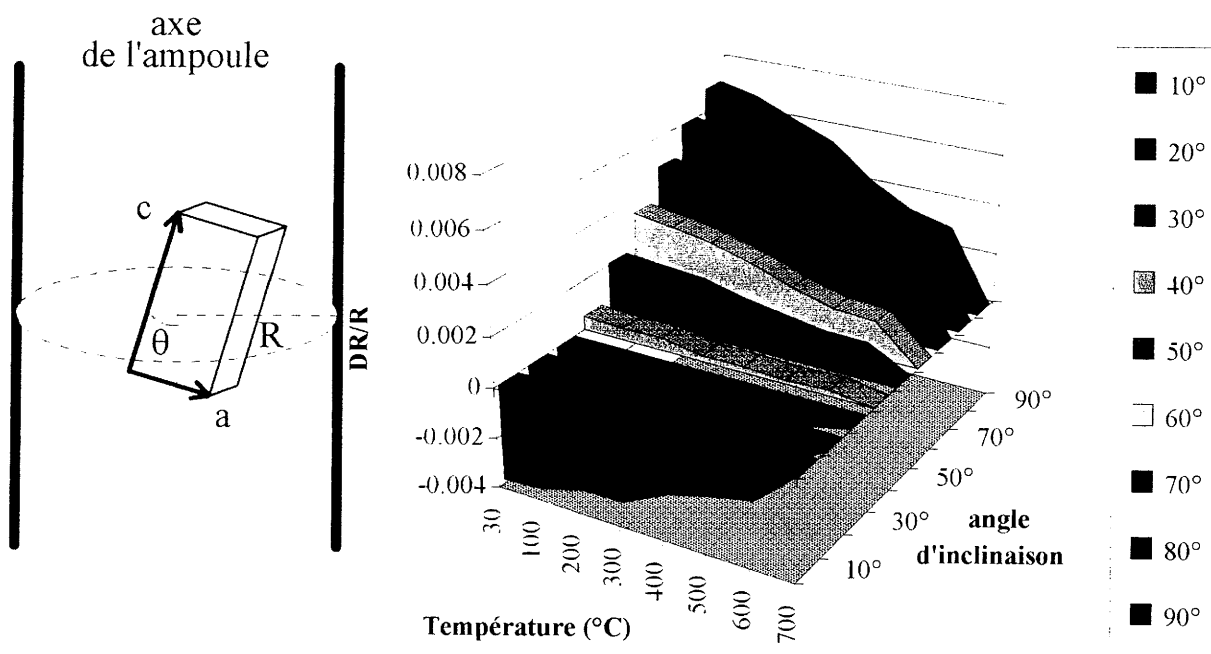


Fig.5a: Variation du diamètre d'un cristal de AgGaS_2 lors de son refroidissement entre 700 et 30°C en fonction de l'angle d'inclinaison de l'axe c avec l'axe de l'ampoule dans le plan (100) d'après l'échantillon BV4A

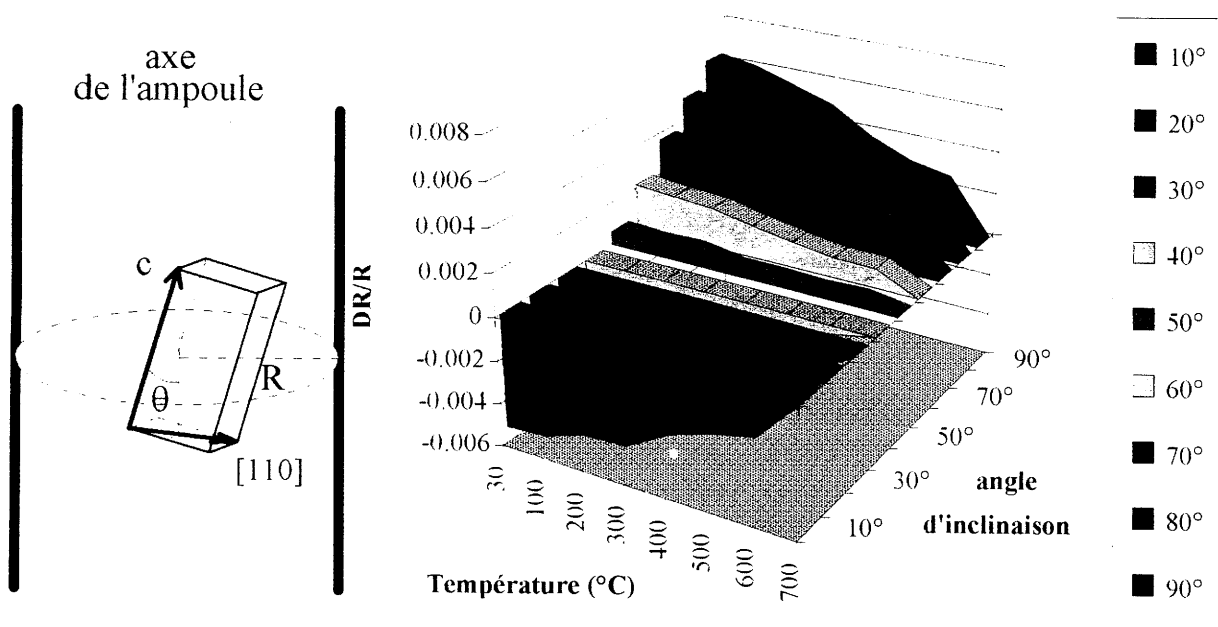


Fig.5b: Variation du diamètre d'un cristal de AgGaS_2 lors de son refroidissement entre 700 et 30°C en fonction de l'angle d'inclinaison de l'axe c avec l'axe de l'ampoule dans le plan (110) d'après l'échantillon BV4A

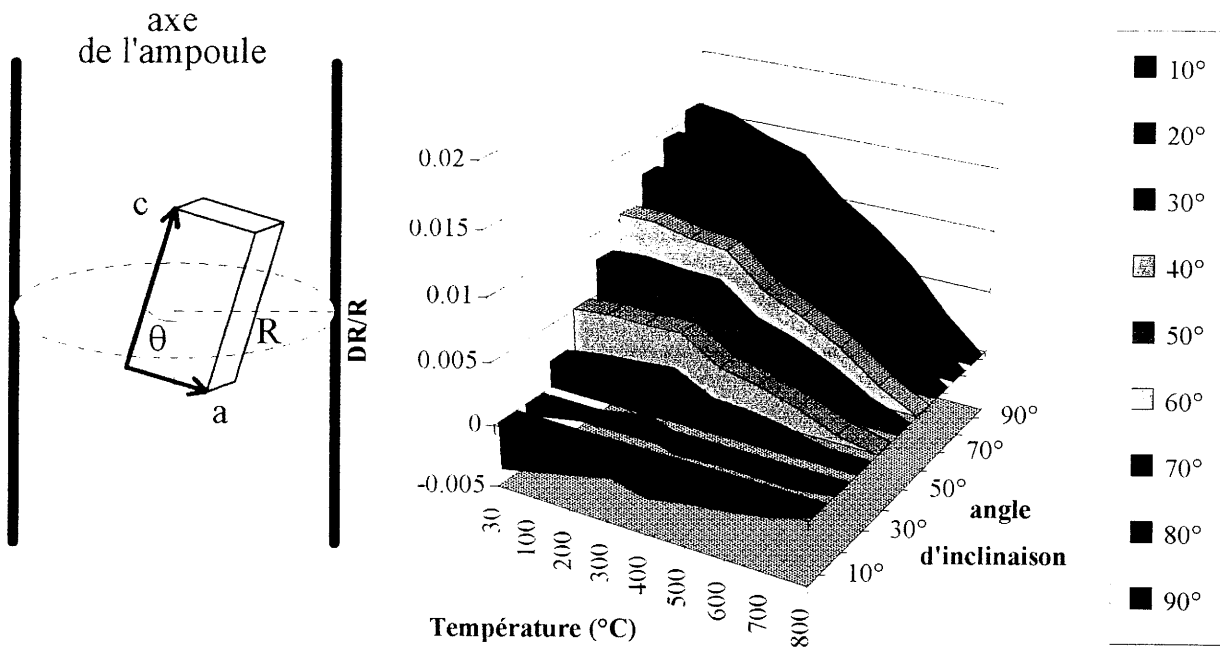


Fig.6a: Variation du diamètre d'un cristal de AgGaSe_2 lors de son refroidissement entre 800 et 30°C en fonction de l'angle d'inclinaison de l'axe c avec l'axe de l'ampoule dans le plan (100) d'après l'échantillon BV3

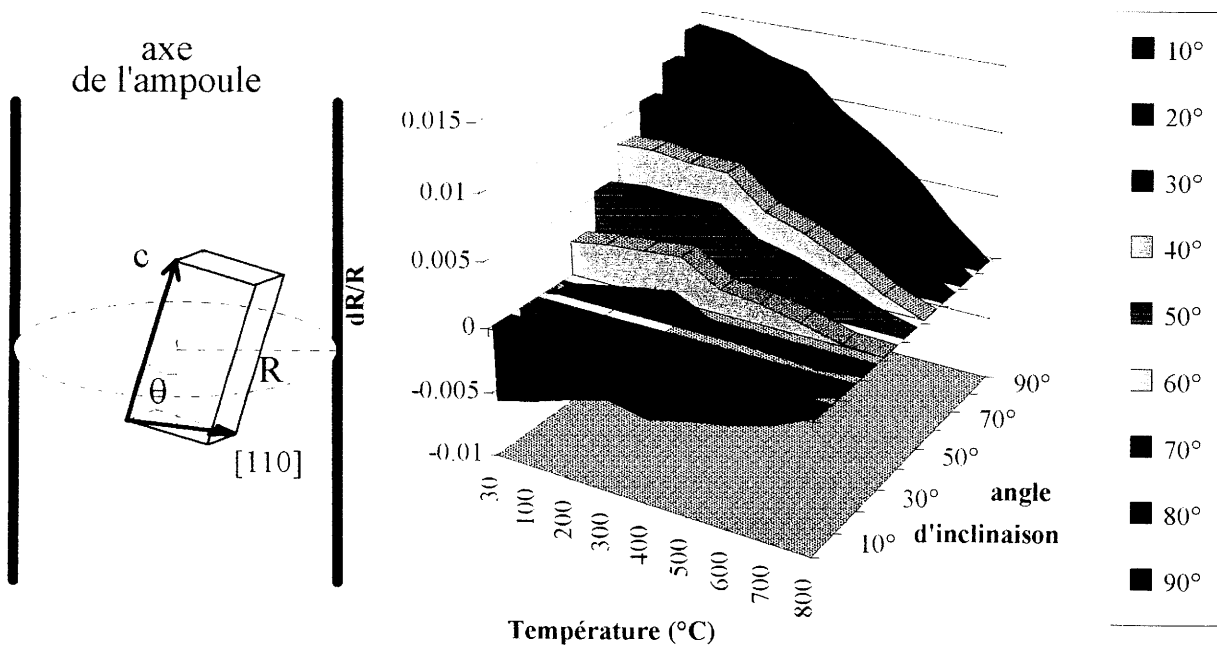


Fig.6b: Variation du diamètre d'un cristal de AgGaSe_2 lors de son refroidissement entre 800 et 30°C en fonction de l'angle d'inclinaison de l'axe c avec l'axe de l'ampoule dans le plan (110) d'après l'échantillon BV3

Tous les résultats montrent que le thiogallate et le sélénogallate d'argent présentent une dilatation thermique anisotrope, positive suivant l'axe cristallographique [100] (ou [010]) et négative suivant [001]. Ainsi, à l'issue d'une expérience de croissance, par Bridgman, lors du refroidissement, le cristal va exercer des contraintes sur l'ampoule qui le contient, d'autant plus importantes que l'axe c sera dirigé vers la paroi. A partir des résultats des figures 1 et 2, nous avons représenté aux figures 5 et 6, pour AgGaS₂ et AgGaSe₂ respectivement, la variation du diamètre d'un cristal en fonction de la température et de l'angle entre l'axe c du cristal et l'axe de l'ampoule dans un plan (100) ou (110).

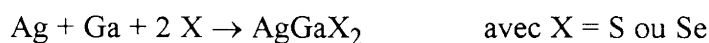
Cette étude nous donne trois informations importantes:

- * En dessous d'un angle d'inclinaison de l'axe c par rapport à l'axe de l'ampoule, d'environ 40° pour AgGaS₂ et entre 20 et 30° pour AgGaSe₂, le diamètre du cristal diminue lors de son refroidissement. Si cet angle est plus grand, il augmente. Dans ce cas, il en résulte de nombreux défauts: macles, fissures, voire même rupture de l'ampoule avec cassure du cristal (8, 25, 31).
- * Pour un même angle d'inclinaison, la dilatation radiale d'un cristal de AgGaS₂ sera moins importante que pour un cristal de AgGaSe₂.
- * Pour un même angle d'inclinaison de l'axe c par rapport à l'axe de l'ampoule, la dilatation radiale n'est pas la même dans toutes les directions du plan. L'anisotropie de dilatation radiale sera maximum si la section de l'ampoule correspond au plan cristallographique (100) ou (010) du cristal.

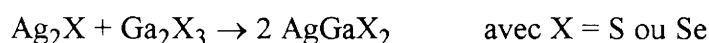
2.3. Synthèse des matériaux polycristallins

De nombreuses méthodes ont été utilisées pour la synthèse des composés chalcopyrites:

- * La fusion directe des éléments (9):



- * La réaction de composés binaires (par fusion ou à l'état solide) (8):



- * La réaction d'un élément avec un alliage (par fusion, à l'état solide, ou par réaction avec la phase vapeur):



Afin de prévenir toute réaction avec l'oxygène, les synthèses de ces matériaux sont réalisées en ampoule de silice scellée sous vide (10^{-6} torr) ou sous faible pression d'argon. L'ampoule est préalablement nettoyée avec un mélange d'acides (1/3 HF, 1/3 HNO₃, 1/3 H₂O). Elle est ensuite recouverte intérieurement d'une couche de carbone pyrolysé obtenue par craquage de méthane; cette couche prévient tout contact entre la paroi en silice (qui contient essentiellement des ions OH⁻) et les matériaux de synthèse.

Le thiogallate et le sélénogallate d'argent ayant une fusion congruente, la fusion directe des éléments est généralement admise. Pour cela nous utilisons de l'argent et du sélénium ou du soufre de pureté de 5N, et du gallium 6N.

Toutefois deux problèmes subsistent:

* La dilatation anisotrope de ces matériaux qui représente un risque de cassure de l'ampoule de synthèse lors du refroidissement.

* La pression élevée de vapeur saturante des éléments VI à haute température, surtout dans le cas du composé à base de soufre, entraîne un risque d'explosion de l'ampoule de synthèse tant que la réaction n'est pas complète.

Pour chacun des composés, une méthode de préparation a été mise au point.

2.3.1. AgGaS₂

La figure 7 représente le schéma du montage utilisé pour la synthèse de AgGaS₂. Comme la pression de vapeur saturante du soufre à la température de fusion du ternaire (970°C) dépasse 20 atm, nous sommes tenus de conserver l'élément soufre à une température telle que cette pression soit de l'ordre d'une atmosphère.

Le soufre, à une température proche de son point d'ébullition, réagit en phase vapeur avec un mélange équimolaire d'argent et de gallium en fusion, maintenu à une température supérieure à celle de fusion du ternaire. La vitesse de translation de l'ampoule dans le four permet de contrôler la pression par réaction chimique du soufre sur les éléments argent et gallium pour former le ternaire AgGaS₂.

Des ampoules de 20 mm de diamètre extérieur et de 3 mm d'épaisseur capables de supporter une pression interne de 25 atm sont utilisées afin d'éviter toute rupture lors du refroidissement sous l'effet de la dilatation du produit.

Le matériau obtenu, de couleur jaune clair, contient parfois la phase du ternaire plus riche en argent qui est noire.

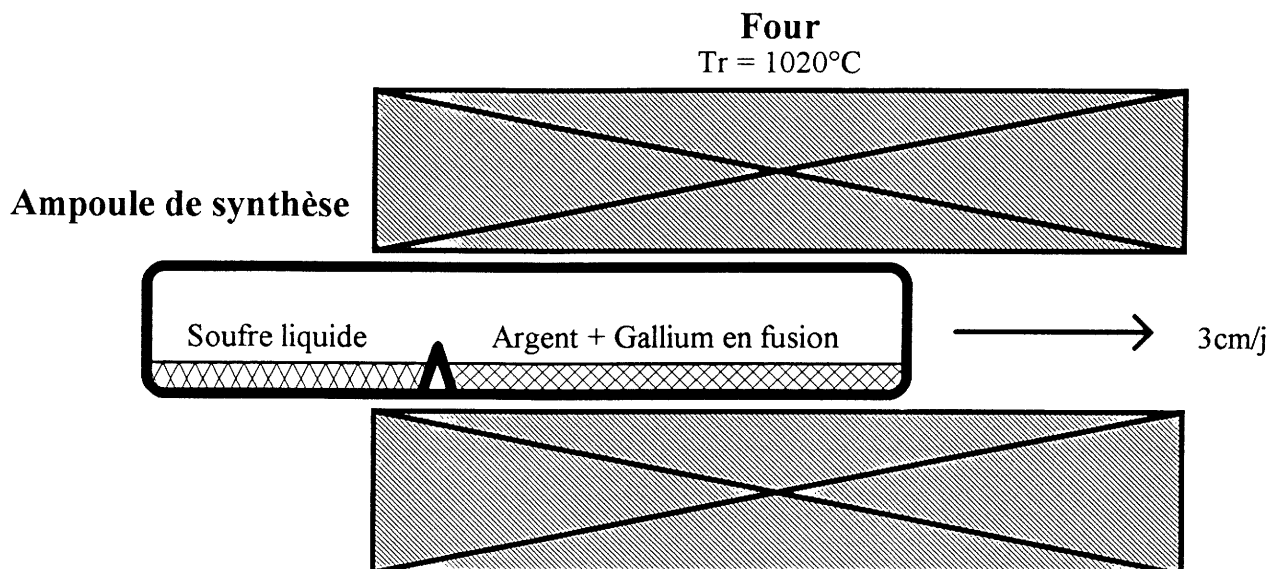


Fig.7: Montage pour la synthèse de AgGaS_2

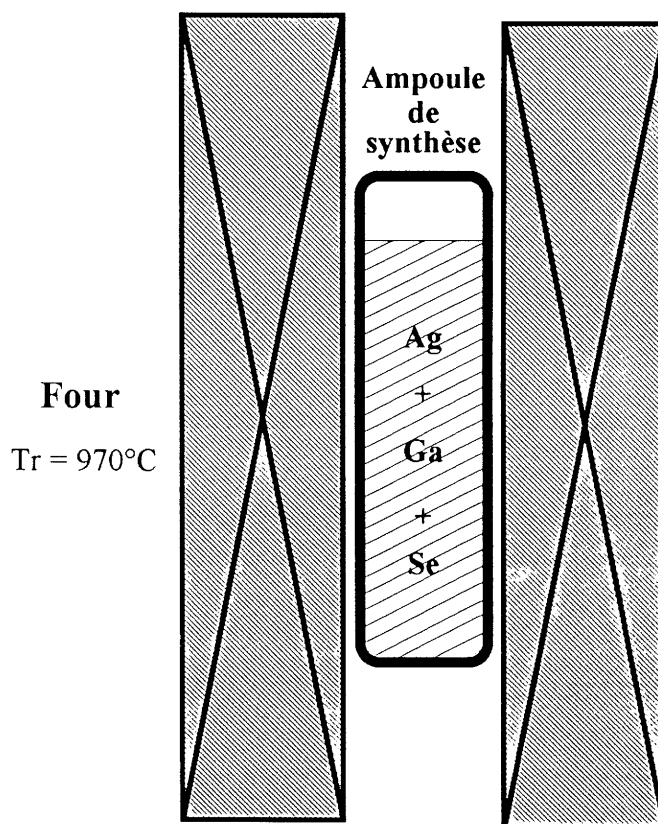


Fig.8: Montage pour la synthèse de AgGaSe_2

2.3.2. AgGaSe₂

Les températures de fusion du ternaire AgGaSe₂ et de l'argent sont respectivement de 850 et 960°C. Pour être sûr que la réaction soit complète, l'ampoule de synthèse est chauffée à une température proche de 970°C. La pression de vapeur saturante du sélénium à cette température est de l'ordre de 7 atm. Toutefois, une telle pression est supportée par des ampoules identiques à celles utilisées pour la synthèse du thiogallate d'argent. La figure 8 représente le schéma du montage utilisé pour la synthèse de AgGaSe₂.

2.4. Préparation des monocristaux par la méthode Bridgman

2.4.1. Le four de croissance

Plusieurs essais de croissance ont été menés dans différents fours à deux zones afin de déterminer les meilleures conditions de croissance. Le concept final est représenté sur la figure 9. Le tube central, en alumine, de diamètre intérieur 34 mm et de longueur 500 mm, est entouré de deux éléments chauffants séparés par une zone adiabatique.

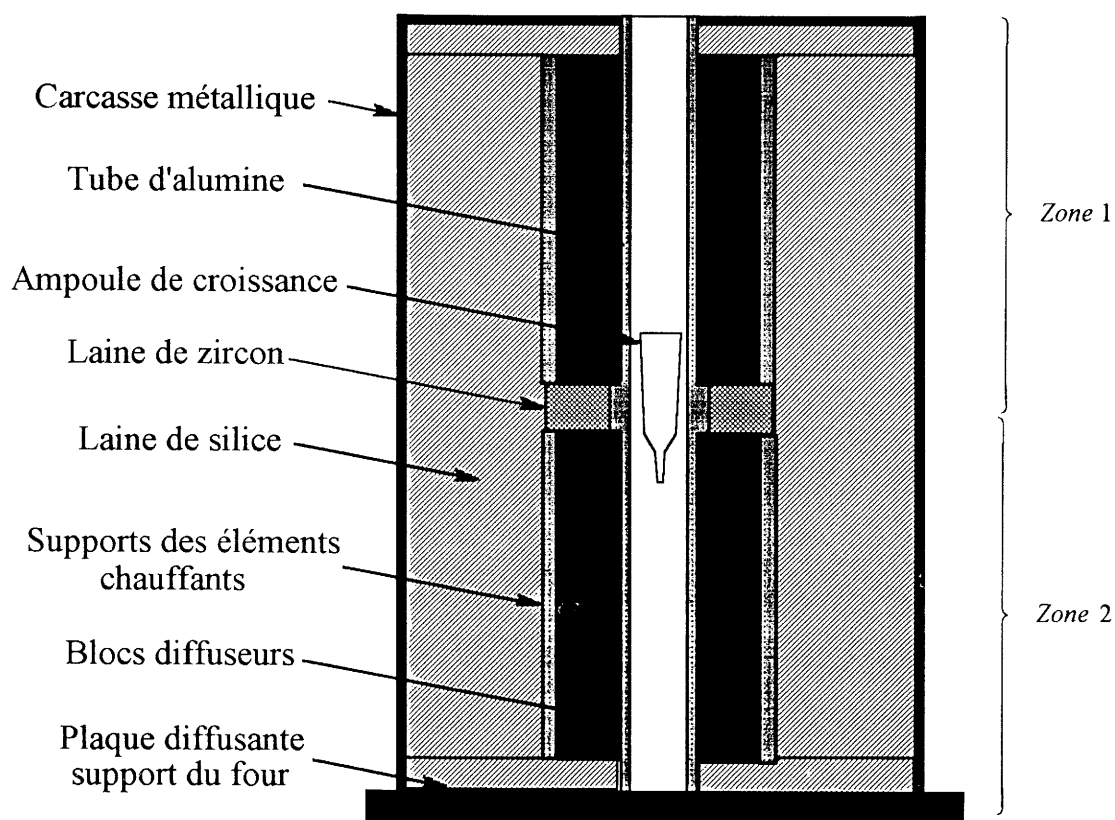


Fig.9: Schéma du four de croissance

La stabilité thermique du four est améliorée du fait de son intégration dans une cuve thermostatée. La pente du gradient de température au niveau de l'interface de croissance est mieux contrôlée du fait que le four est sous vide statique (Fig.10). Cette pente est d'environ 15°C/cm.

La tête de tirage nous permet de contrôler les vitesses de translation (0 à 4 mm/h), et de rotation (0 à 60 tr/min) de l'ampoule.

2.4.2. L'ampoule de croissance

Deux points essentiels conditionnent le succès de la croissance Bridgman de AgGaS_2 et de AgGaSe_2 en ampoule de silice. Tous deux sont liés au problème de dilatation anisotrope de ces composés que nous avons déjà étudié dans ce chapitre (cf. §2.2):

- * Comme la nucléation spontanée de ces cristaux s'effectue généralement suivant des directions trop éloignées de l'axe c, il est donc nécessaire d'utiliser un germe orienté [001].
- * Il faut faire en sorte qu'aucune contrainte mécanique lors du refroidissement ne vienne entraver la dilatation du cristal suivant sa longueur. Pour cela nous utilisons des ampoules présentant différentes conicités (Fig. 11) comme cela a été proposé par Feigelson et al.(32).

Le traitement de ces ampoules est identique à celui des ampoules de synthèse.

Les germes orientés suivant c et légèrement coniques sont obtenus par polissage manuel.

Les ampoules de croissance sont scellées sous une pression d'argon d'environ 0.5 atm. Selon la composition chimique du matériau de synthèse, la vitesse de croissance est de 7 à 15 mm par jour pour une vitesse de rotation de 20 tr/min.

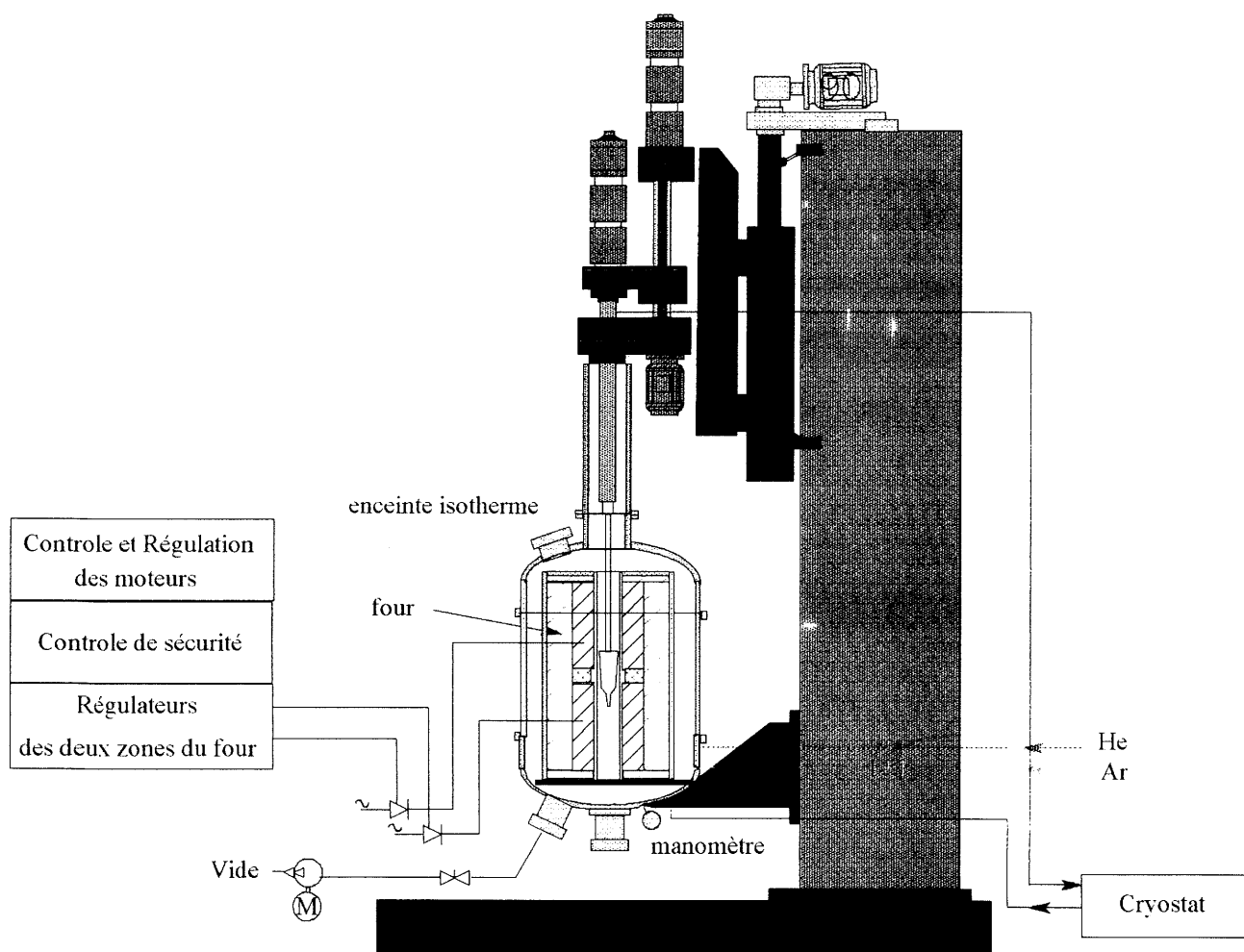


Fig.10: Schéma de l'ensemble de croissance

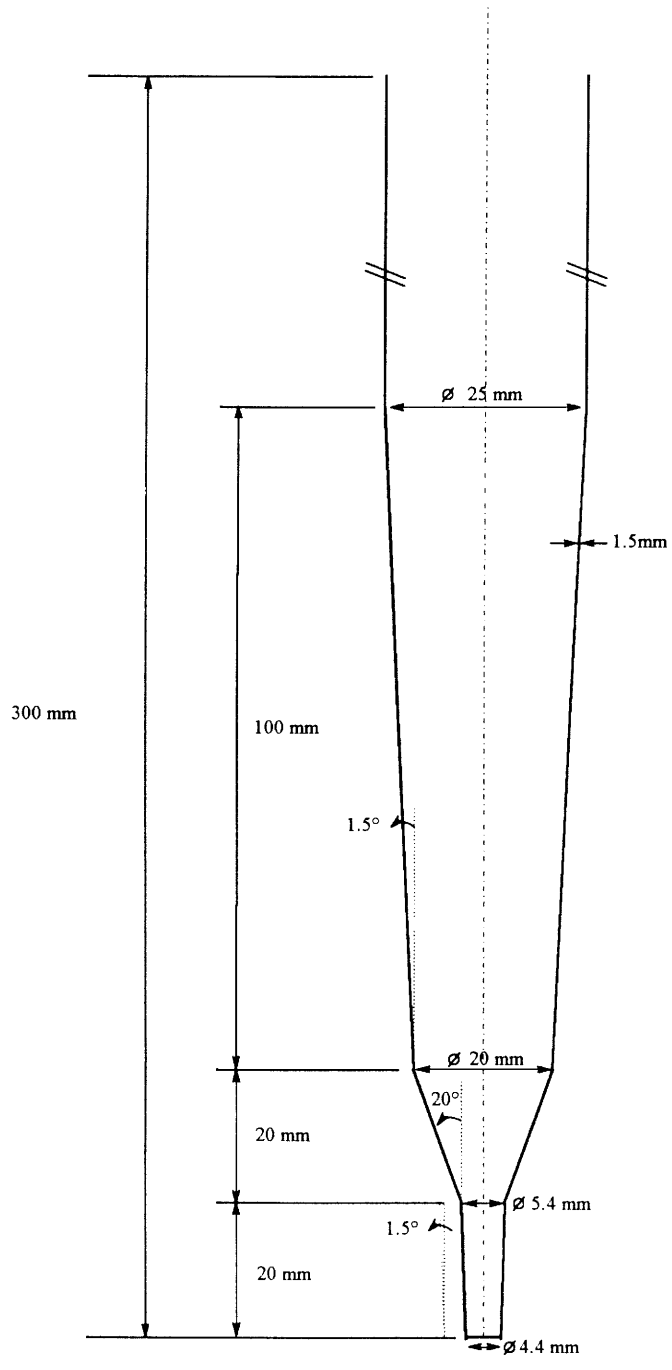


Fig.11: Schéma des ampoules de croissance

2.4.3. Composition chimique des matériaux de synthèse

La méconnaissance du diagramme de phases au voisinage de la composition stoechiométrique (50% molaire de Ag_2X - 50% molaire de Ga_2X_3) nous a incités à préparer des monocristaux à partir de différentes compositions de la charge polycristalline de départ. Celles-ci sont rassemblées dans les deux tableaux suivants:

Référence de l'expérience de cristallogénèse	Composition molaire de la charge polycristalline de départ
BV1A	50% Ag_2S - 50% Ga_2S_3
BV2A	50% Ag_2S - 50% Ga_2S_3
BV3A	50% Ag_2S - 50% Ga_2S_3
BV4A	50% Ag_2S - 50% Ga_2S_3
BV5A	50% Ag_2S - 50% Ga_2S_3
BV6A	50% Ag_2S - 50% Ga_2S_3
BV7A	52% Ag_2S - 48% Ga_2S_3

Tab.2: Références des expériences de cristallogénèse de AgGaS_2 en fonction de la composition molaire de leur charge polycristalline de départ

Référence de l'expérience de cristallo-génèse	Composition molaire de la charge polycristalline de départ
BV1	50% Ag ₂ Se - 50% Ga ₂ Se ₃
BV2	50% Ag ₂ Se - 50% Ga ₂ Se ₃
BV3	50% Ag ₂ Se - 50% Ga ₂ Se ₃
BV4	52% Ag ₂ Se - 48% Ga ₂ Se ₃
BV5	52% Ag ₂ Se - 48% Ga ₂ Se ₃
BV6	50% Ag ₂ Se - 50% Ga ₂ Se ₃
BV7	52% Ag ₂ Se - 48% Ga ₂ Se ₃
BV8	52% Ag ₂ Se - 48% Ga ₂ Se ₃
BV9	52% Ag ₂ Se - 48% Ga ₂ Se ₃
BV10	52% Ag ₂ Se - 48% Ga ₂ Se ₃
BV11	50.5% Ag ₂ Se - 48.5% Ga ₂ Se ₃ - 1% Se
BV12	52% Ag ₂ Se - 48% Ga ₂ Se ₃
BV13	53% Ag ₂ Se - 47% Ga ₂ Se ₃
BV14	48.5% Ag ₂ Se - 51.5% Ga ₂ Se ₃
BV15	53% Ag ₂ Se - 47% Ga ₂ Se ₃

Tab.3: Références des expériences de cristallo-génèse de AgGaSe₂ en fonction de la composition molaire de leur charge polycristalline de départ

2.4.4. Premières analyses sur les monocristaux

a) Aspect

Les cristaux de thiogallate d'argent ont une couleur qui varie en fonction de la composition de départ. Ils sont jaunes clairs, d'un aspect laiteux lorsqu'ils sont issus d'une composition stoechiométrique. Ils sont plus sombres, mais plus transparents lorsque cette composition est enrichie en Ag_2S (52% molaire Ag_2S - 48% molaire Ga_2S_3) (Fig. 12 et 13).

Ceux de sélénogallate d'argent ont quant à eux un aspect gris métallique (Fig.14) et sont opaques dans le visible.

Indépendamment de la composition de la charge, les lingots présentent tous une variation de composition dans leur partie supérieure. Une fine couche de matériau noir pour AgGaS_2 , argentée pour AgGaSe_2 , est toujours observable en haut des lingots. L'analyse par microsonde de Castaing révèle que cette phase est riche en argent et en soufre ou sélénium selon le matériau considéré (cf. §3.1.1.). L'analyse par rayons X sur une poudre issue de la partie supérieure des lingots montre la présence de Ag_9GaX_6 (X=S ou Se) (Fig. 15).

Ce résultat est en accord avec ceux de Feigelson et al (23) et de Mikkelsen (24), selon lesquels, dans le diagramme de phases, le point de contact entre le liquidus et le solidus ne correspond pas à la composition stoechiométrique de AgGaX_2 , mais se trouve décalé vers une composition plus riche en Ga_2X_3 .

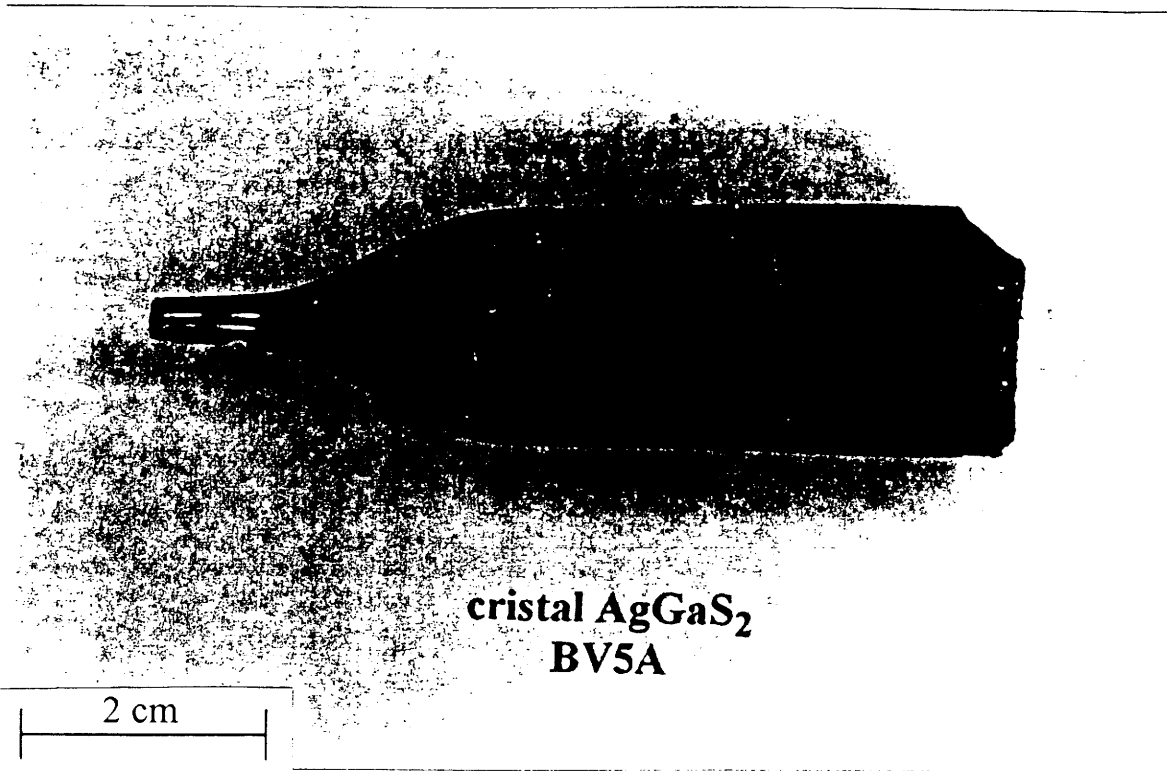


Fig. 12: Cristal de AgGaS₂

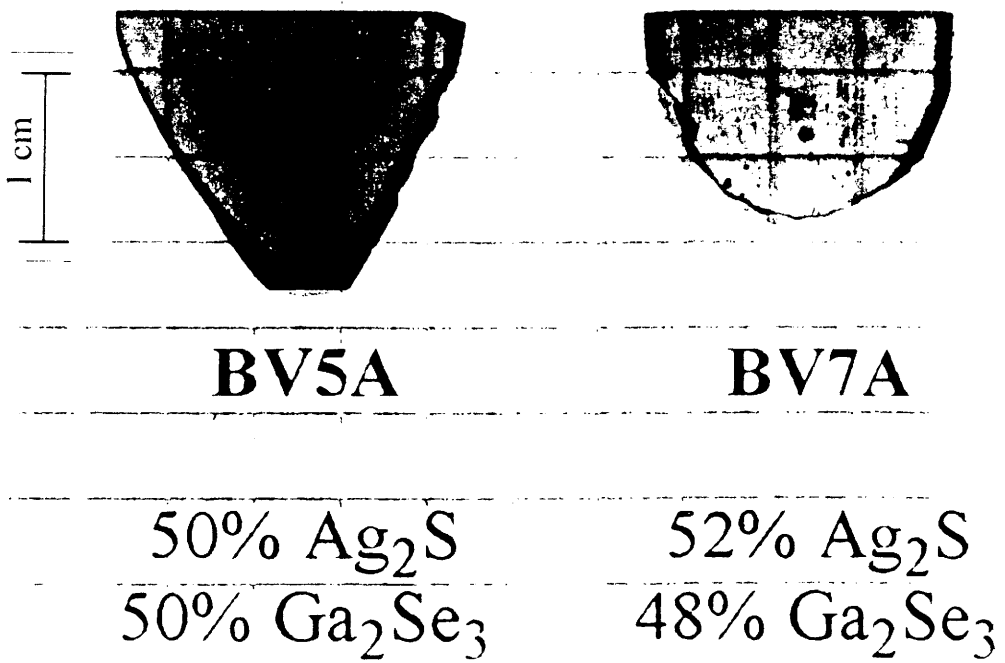


Fig. 13: Lamelles de AgGaS₂ issues de cristallogénèses de compositions chimiques de départ différentes (ep = 1.6 mm)



2 cm

Croissance Bridgman BV7

Fig. 14: Cristal de AgGaSe_2

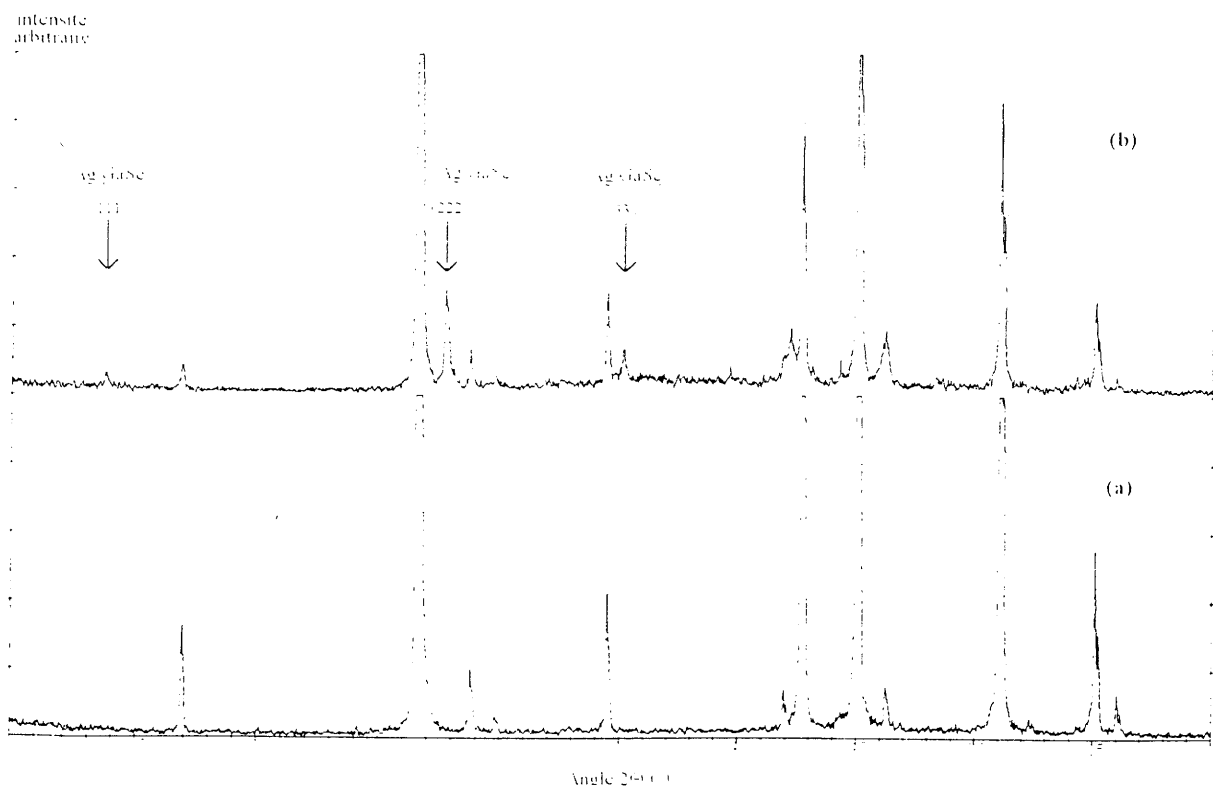


Fig.15: Spectre de diffraction X de deux poudres issues du même cristal de AgGaSe_2 (ref.: BV13)

a) coeur du cristal b) phase argentée au-dessus du cristal

b) Cristallinité

Lors des premières expériences de croissance de AgGaSe_2 , des nucléations parasites ont été observées à la périphérie du lingot dans la partie conique. La présence de ces grains désorientés associée à l'expansion thermique anisotrope de ces matériaux a été responsable de l'apparition de nombreuses fêlures dans le grain principal lors du refroidissement.

La rotation de l'ampoule durant la cristallogénèse a apporté deux modifications importantes au niveau de la qualité des cristaux:

* Aucune germination hétérogène au niveau du cône n'a été observée lors des croissances avec rotation. Cette dernière facilite l'homogénéisation du bain surtout dans cette partie conique où l'hydrodynamique de la phase liquide est complexe.

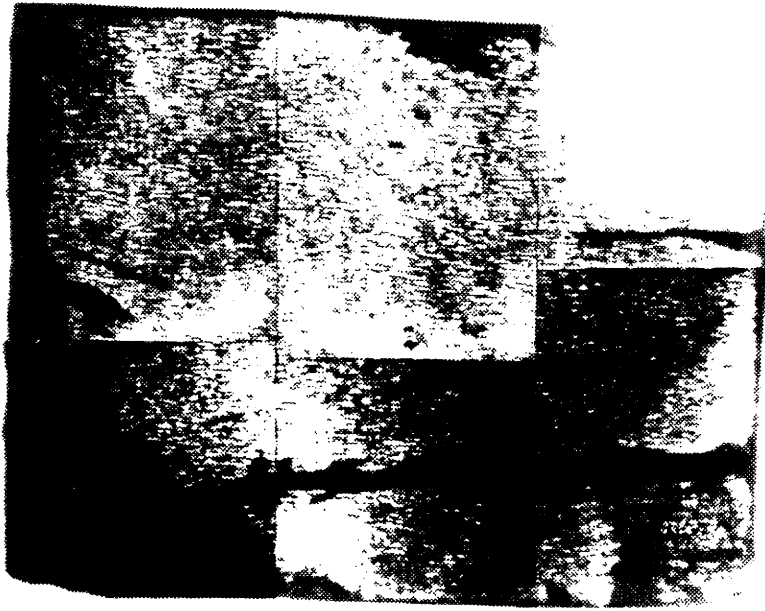
* La forme de l'interface entre le cristal et la phase riche en argent et en sélénium lors des croissances de AgGaSe_2 varie avec la rotation de l'ampoule. Ainsi, pour des cristaux issus de compositions excédentaires en Ag_2Se , l'interface a une forme convexe lorsqu'il n'y a pas de rotation (Fig. 14), alors qu'elle est pratiquement plane et qu'une fine couche de cette phase est rejetée à la périphérie du cristal lorsqu'il y a rotation.

c) Qualité optique

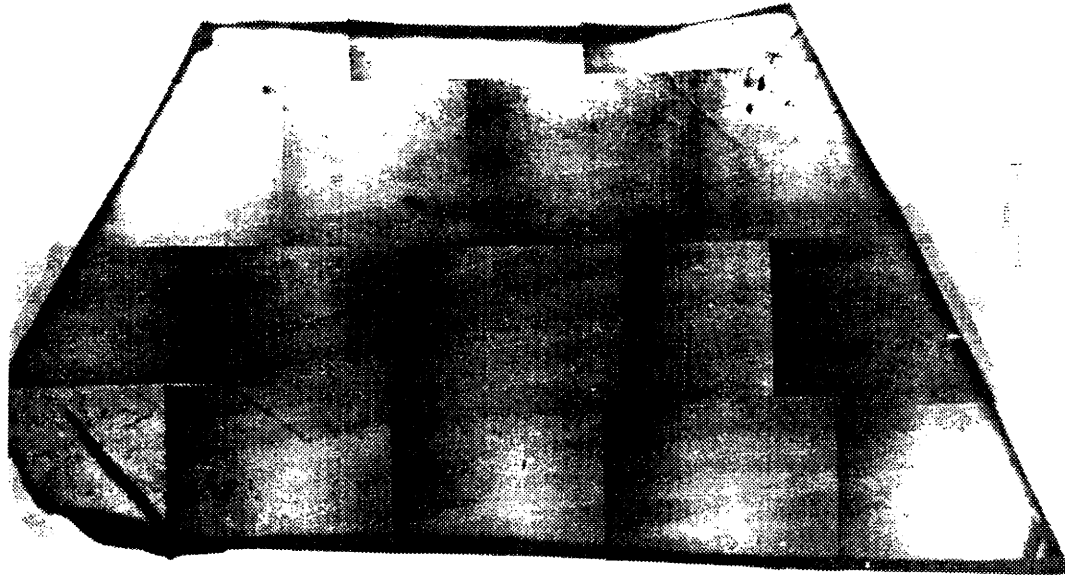
Malgré une bonne qualité structurale, les cristaux de thiogallate et de sélénogallate d'argent présentent toujours un aspect "laiteux". Cela est observable dans le visible pour AgGaS_2 (Fig. 12), et dans l'infrarouge pour AgGaSe_2 .

*** Microprécipités:**

L'observation microscopique de AgGaS_2 en transmission révèle la présence de défauts linéaires de quelques dizaines de micromètres de long, orientés suivant les directions [100] et [010] que Korczak et Staff (8) ont décrits comme des microfissures. En fait, il s'agit de précipités de forme rectangulaire intercalés entre des plans (100) ou (010) entourés d'un champ de contrainte local. Une situation équivalente est observable dans l'infrarouge pour AgGaSe_2 (Fig. 16 et 17).



ep = 1.45 mm
 48.5% Ag₂Se - 51.5% Ga₂Se₃
ref. B114



ep = 1.71 mm
 50.5% Ag₂Se - 48.5% Ga₂Se₃ - 1% Se
ref. B111



ep = 1.66 mm
 53% Ag₂Se - 47% Ga₂Se₃
ref. B113

Fig.16: Microscopie par transmission à 1.06 μm de trois lamelles monocristallines de AgGaSe₂ issues de cristallisations de compositions de départ différentes

50 μm

Fig.17: Inclusions microscopiques linéaires observées dans le plan (001) d'un cristal de AgGaSe_2

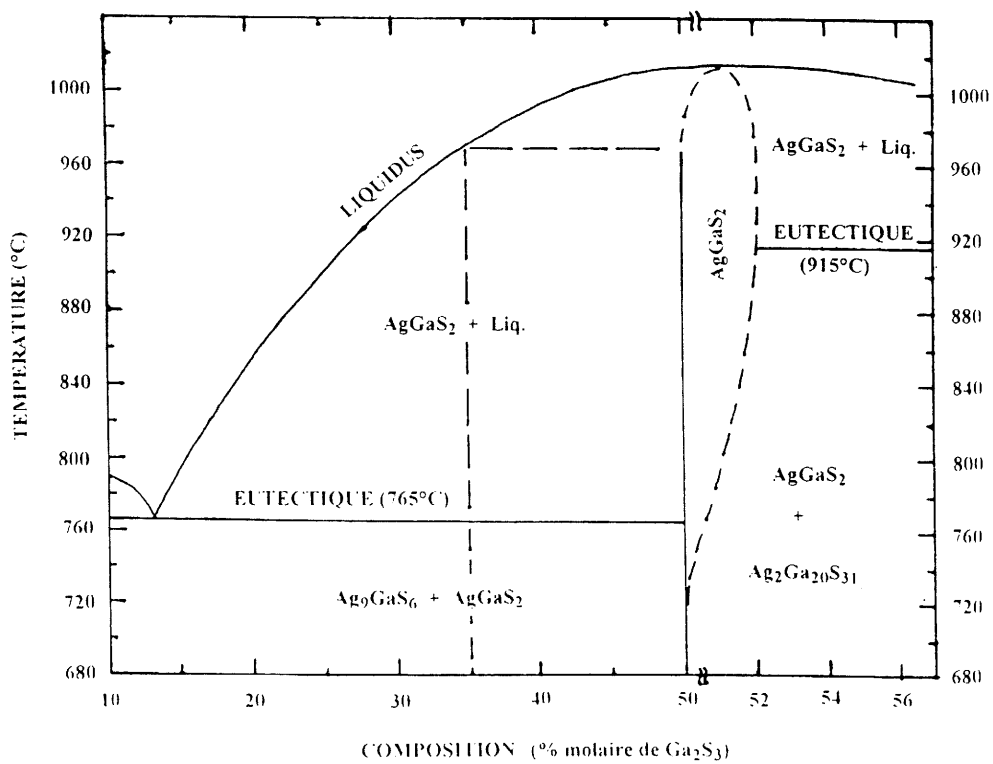


Fig.18: Diagramme de phases de Ag_2S - Ga_2S_3 proposé par Feigelson et al. (32)

* Interprétation par le diagramme de phases:

Plusieurs auteurs ont montré que les précipités sont éliminés du cristal de AgGaS_2 soit par trempe depuis une température supérieure à 750°C , soit par traitement thermique au voisinage de 900°C en présence de Ag_2S (33,34). Cela suppose donc, contrairement au diagramme de phases proposé par Brandt et Krämer (cf. §1.3), qu'il existe une zone de solution solide de Ga_2S_3 dans AgGaS_2 . Ainsi, toutes les cristallogénèses dont la charge polycristalline de départ est proche de la stoechiométrie conduisent à des cristaux présentant un excès en Ga_2S_3 . Celui-ci précipite ensuite pendant le refroidissement sous forme d'une phase intermédiaire en raison de sa solubilité rétrograde. Cette hypothèse est en parfait accord avec la présence de Ag_9GaSe_6 en haut des lingots, rejeté, durant la croissance dans la phase liquide.

De plus, cette interprétation suppose que des cristaux transparents, exempts de précipités, puissent être obtenus à partir de compositions de départ riches en Ag_2S . Nous avons effectivement observé la diminution du nombre de précipités lors de la croissance d'un cristal de AgGaS_2 à partir de la composition: 52% molaire Ag_2S - 48% molaire Ga_2S_3 . Feigelson et al. (32) ont montré qu'au-delà de 65% molaire d' Ag_2S , les cristaux ne présentent plus de précipité. Cependant, partir d'une telle composition pose un problème de rejet de grandes quantités de matière à l'interface de croissance, et n'est pas compatible avec l'utilisation d'un germe.

Une interprétation identique peut être faite pour AgGaSe_2 . Les spectres de transmission entre 500 et 2500 nm des trois lamelles représentées à la figure 16 ont été enregistrés sur un spectromètre CARY 2415 VARIAN. Ils montrent une augmentation de la transmission lorsque la concentration de départ en Ag_2Se augmente (Fig. 19).

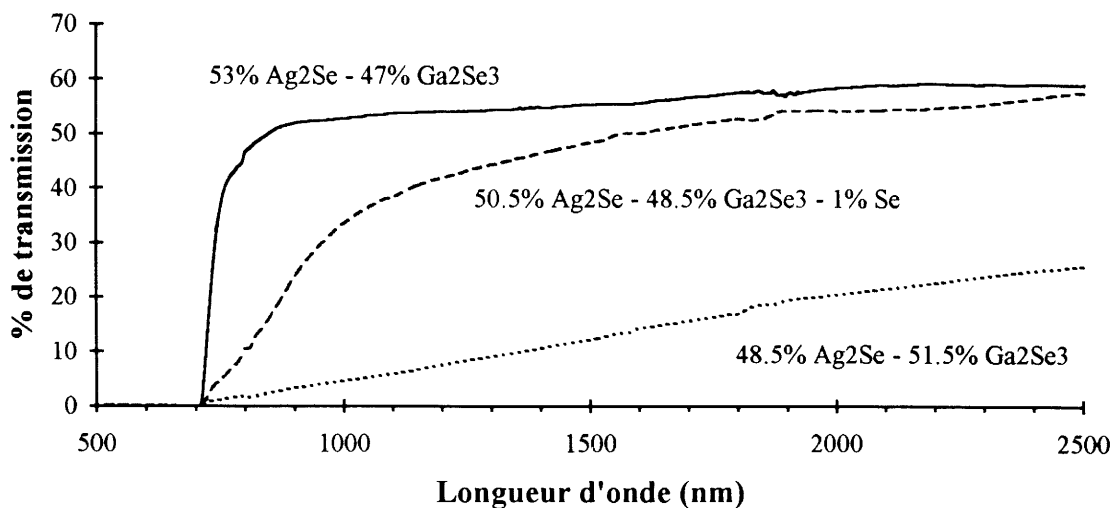


Fig.19: Spectres de transmission entre 500 et 2500 nm des trois lamelles de AgGaSe_2 représentées Fig.16

2.5. Traitement thermique

2.5.1. Principe

A 800°C, la ligne X - Y sur la figure 20 représente le couple de diffusion formé pendant le traitement thermique entre Ag_2Se (X) et le cristal de AgGaSe_2 (Y) directement issu de la cristallogénèse. Le domaine de solution solide de Ga_2Se_3 dans AgGaSe_2 est noté β dans la figure 20. Lorsqu'un cristal brut de croissance (Y) est refroidi à la température ambiante suivant la ligne d'isoconcentration Y - Z, on obtient AgGaSe_2 comme phase majoritaire, et la phase δ sous forme de précipité. Pendant le traitement thermique, les cristaux bruts de croissance sont réchauffés jusqu'à la zone de solution solide et les précipités sont alors redissous. La composition de la phase unique ainsi obtenue peut être modifiée par interdiffusion chimique de manière à se rapprocher le plus possible de la stoechiométrie (Y'). Le refroidissement suivant Y' - Z' du cristal ainsi traité ne fait plus apparaître de précipités.

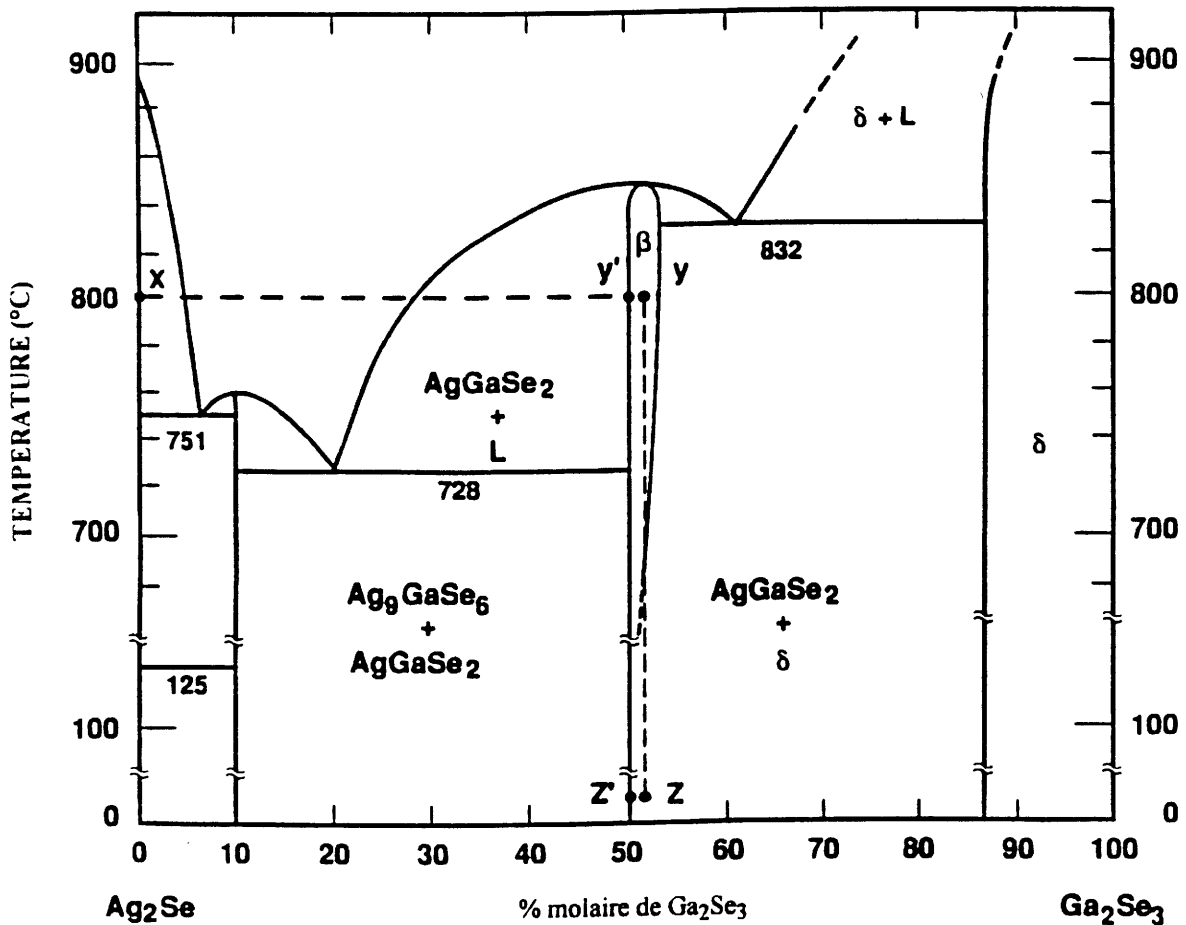


Fig.20: Diagramme de phases de Ag_2Se - Ga_2Se_3 montrant le couple de diffusion (X - Y) mis en présence lors du traitement thermique, et les deux lignes d'isoconcentration correspondant au refroidissement d'un cristal non traité (Y - Z) et traité (Y' - Z')

2.5.2. Procédure expérimentale

Différentes configurations de recuit ont été successivement testées (Fig.21):

- Contact direct entre Ag_2X et AgGaX_2
- Contact non direct, Ag_2X et AgGaX_2 sont à quelques millimètres l'un de l'autre
- Contact non direct, uniquement par diffusion en phase gazeuse et dans un gradient thermique minimisé grâce à l'utilisation d'une enveloppe métallique.

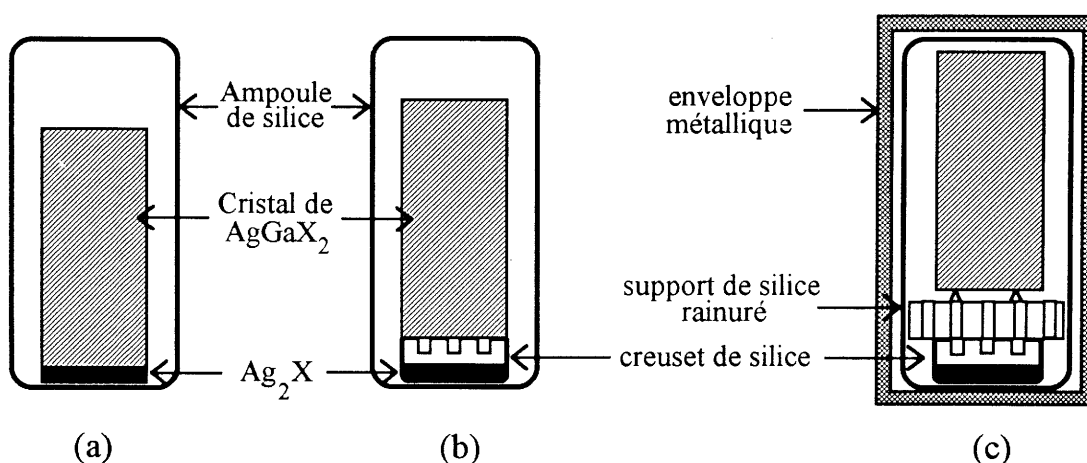


Fig.21: Les trois configurations de recuit expérimentées

Si le traitement thermique de AgGaX_2 en présence de Ag_2X n'était qu'une interdiffusion entre deux solides, on devrait observer à l'issue de celui-ci une augmentation de la concentration des précipités de la surface vers le centre du cristal. Or, on observe une disparition pratiquement uniforme des précipités dans tout le cristal.

La configuration de recuit notée (a) dans la figure 21 a été étudiée par Kim et al. (35) pour AgGaSe_2 . Le contact direct entre le cristal et Ag_2X provoque l'attaque de la surface tout autour du cristal et l'apparition d'une phase que les rayons X permettent d'identifier comme étant Ag_9GaX_6 . L'épaisseur de cette couche varie suivant la durée du recuit et la quantité de Ag_2X présente.

Kim a montré qu'en fait il s'agit d'une diffusion réactive entre deux solides conduisant à la formation d'une troisième phase Ag_9GaSe_6 , un composé intermétallique, suivant la réaction:



Les deux membres du couple de diffusion sont progressivement consommés au fur et à mesure de la formation de la phase intermédiaire qui recouvre progressivement tout le cristal.

Cette technique de recuit ne peut être utilisée que pour des cristaux de grande taille, car en raison de ce phénomène, les pertes relatives sont d'autant plus importantes que les cristaux sont petits.

Nous avons donc tenté de réduire la réactivité de Ag_2X vis à vis de AgGaX_2 en les séparant afin de favoriser l'homogénéisation à partir d'une phase gazeuse. Pour cela nous avons placé la poudre de Ag_2X (~1% massique du cristal à traiter) dans un creuset de silice sur lequel le cristal est posé (Fig.21b).

Lors du traitement thermique à 750°C pendant deux mois de deux cristaux de AgGaSe_2 , nous avons observé un comportement très différent par rapport à la première configuration de recuit:

La face inférieure du cristal proche de Ag_2Se présente des figures d'attaque triangulaires en grand nombre se propageant à l'intérieur du cristal sur plusieurs millimètres. La face supérieure est quant à elle couverte de dépôts de forme pyramidale à base triangulaire plus ou moins attaqués en leur centre par des figures d'attaque semblables à celles de la face inférieure (Fig.22).

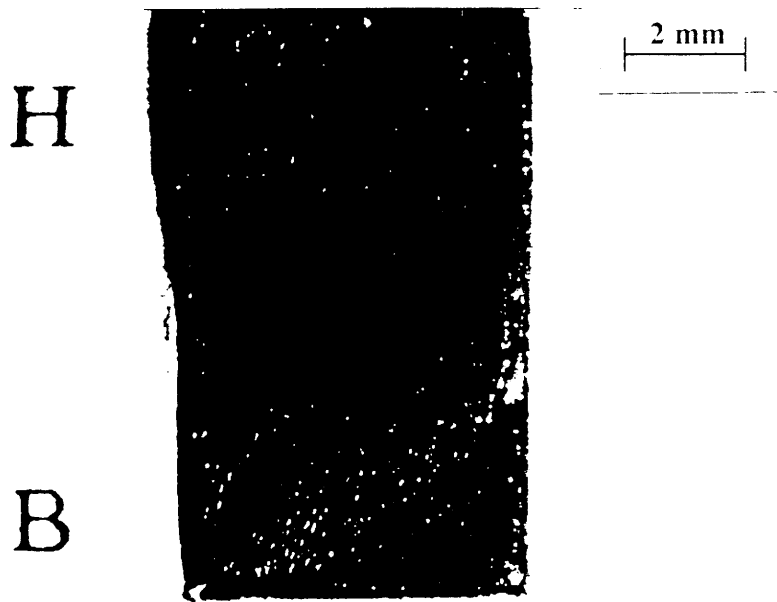
La transition est observable sur les faces latérales du cristal comme le montre la figure 23.

Cet état de surface du cristal montre clairement un transfert de matière du bas du cristal vers le haut par transport en phase gazeuse à cause du gradient de température imposé le long de l'ampoule.

Cette configuration ne semble pas toutefois diminuer l'efficacité du recuit quant à la disparition des précipités. Ceux-ci semblent avoir disparu de façon aussi efficace que dans la configuration précédente comme le montre les spectres de transmission avant et après recuit d'un cristal ainsi traité (Fig.24). L'analyse par RX du contenu du creuset après traitement montre la présence d' Ag_9GaX_6 comme dans le cas précédent et confirme l'échange sous forme gazeuse entre le cristal et Ag_2Se .



Fig.22: Dépôt et figures d'attaque de forme pyramidale à base triangulaire observés sur la face supérieure d'un cristal de AgGaSe_2 traité thermiquement pendant deux mois à 750°C selon la configuration (b) décrite à la figure 21



BV7 TYPE I recuit 2x1mois

Fig.23: Face latérale d'un cristal de AgGaSe_2 traité thermiquement pendant deux mois à 750°C selon la configuration (b) décrite à la figure 21

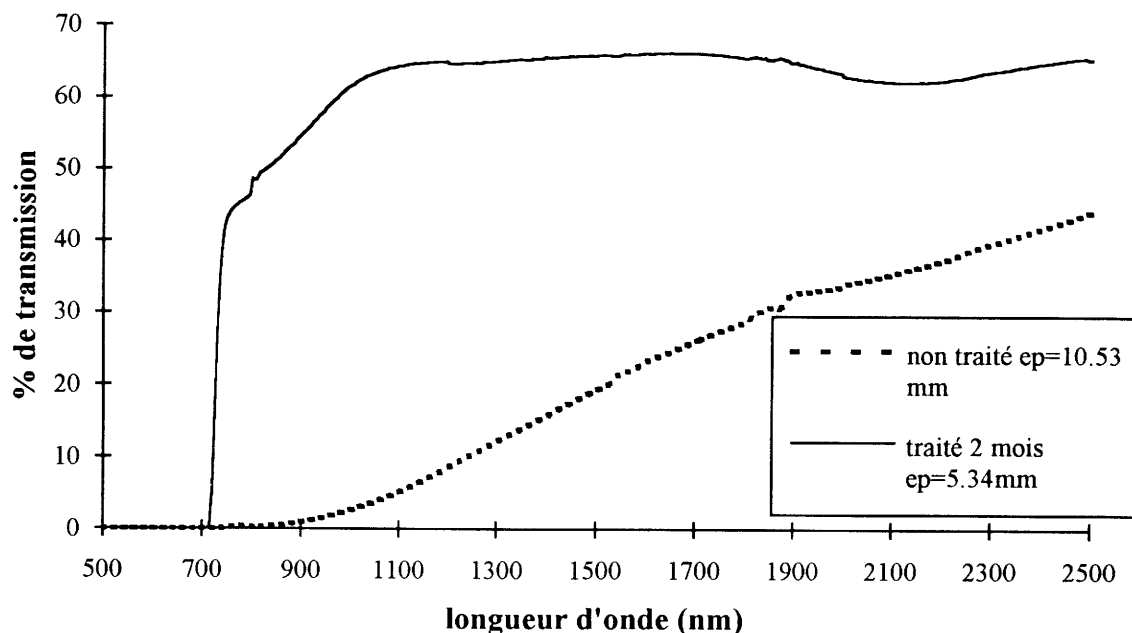


Fig.24: Spectres de transmission de 500 à 2500 nm d'un cristal de AgGaSe_2 avant et après traitement de deux mois à 750°C selon la configuration (b) de la figure 21

Afin de limiter ces échanges et ces figures d'attaque, nous avons voulu réduire la réactivité de Ag_2X vis à vis de AgGaX_2 en limitant la convection de la phase gazeuse autour du cristal. Pour cela, d'une part, un support de silice rainuré est placé entre le cristal et le creuset, de manière à favoriser la diffusion des espèces gazeuses par rapport à la convection et, d'autre part, les ampoules sont placées dans une enveloppe métallique, bon conducteur thermique.

Les cristaux ainsi traités ne présentent plus de dépôt pyramidal sur leur face supérieure. Les faces latérales et supérieures sont recouvertes d'une fine pellicule qui n'adhère pas au cristal. Son analyse n'a pas pu être effectuée étant donnée sa fragilité et la faible quantité de matière qui la constitue. On peut supposer toutefois qu'il s'agit du composé intermétallique Ag_9GaX_6 car la disparition des précipités semble uniforme dans tout le cristal comme dans les cas précédents. La face inférieure de ces cristaux présente encore de nombreuses figures d'attaque de forme pyramidale. Cependant, à température et durée de recuit identiques, celles-ci ne se propagent plus que sur environ 1mm à l'intérieur des cristaux (Fig.25).

En ce qui concerne le thiogallate d'argent, un cristal traité à 850°C suivant cette configuration pendant 1 mois présente encore des précipités à proximité des faces supérieure et inférieure du cristal. Cela semble montrer que cette configuration de recuit favorise la diffusion

par les parois latérales du cristal (Fig 26). De même que pour AgGaSe_2 , certains cristaux de AgGaS_2 présentent des figures d'attaque triangulaires

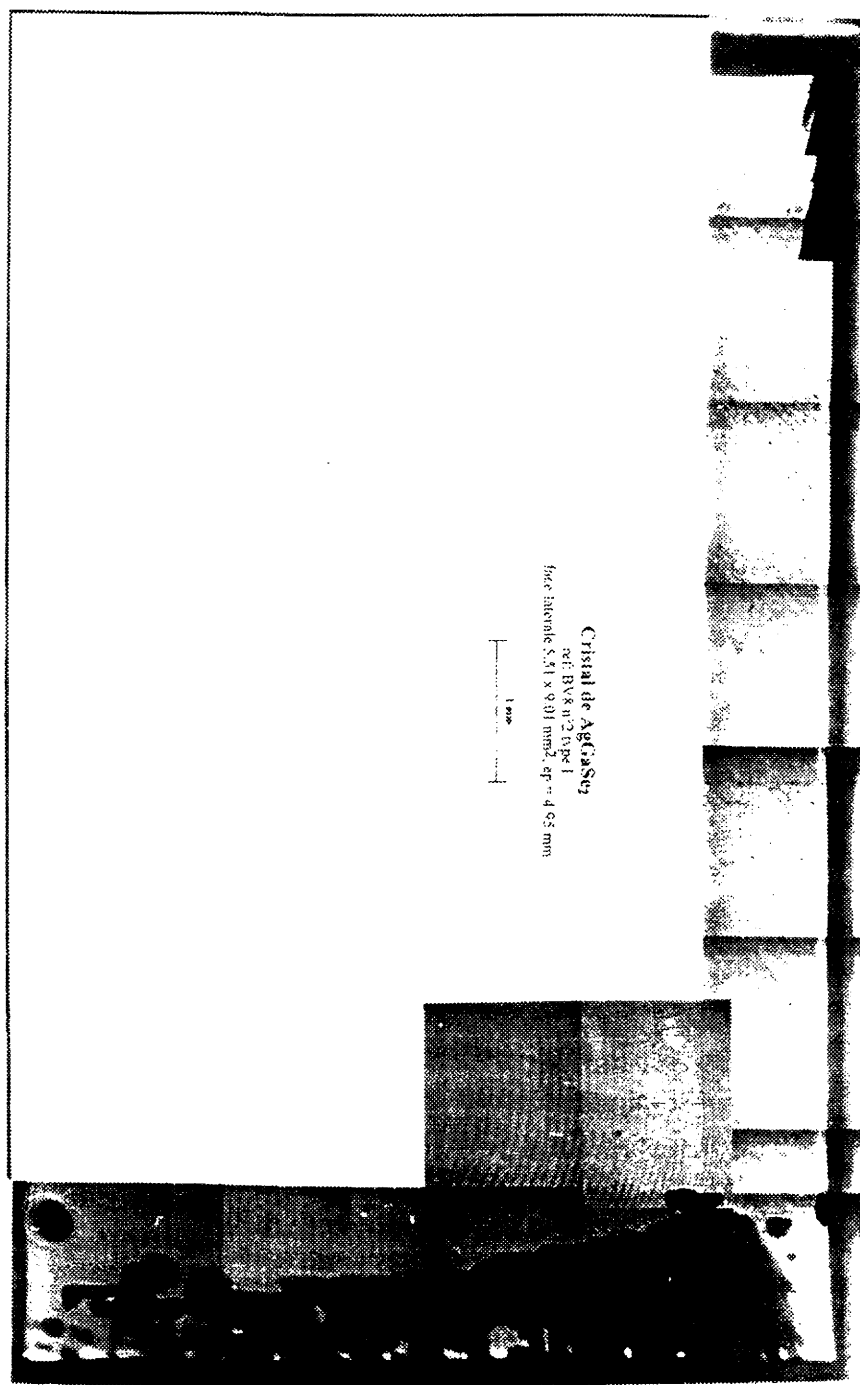
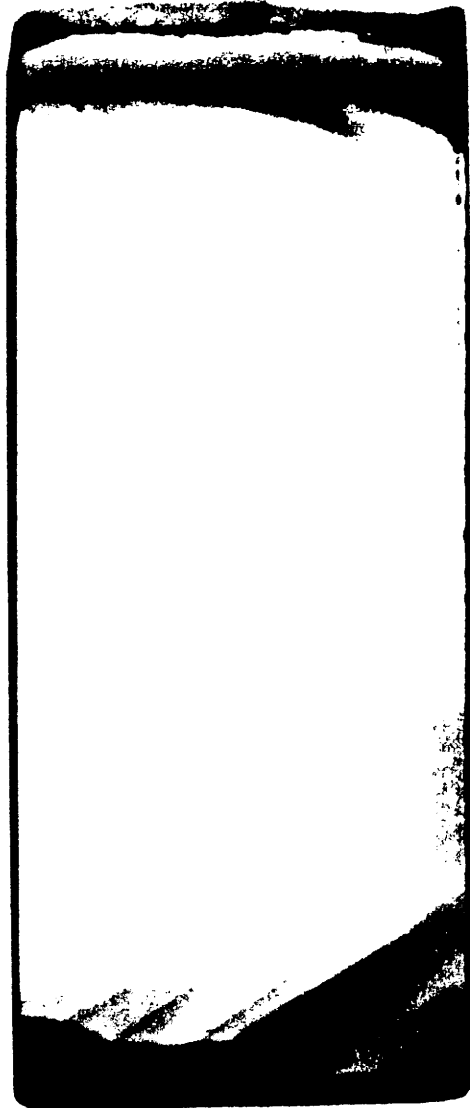


Fig.25: Cristal de AgGaSe_2 traité à 700°C pendant 2 mois selon la configuration (c) de la figure 21 et observé au microscope infrarouge en transmission à $1,06\mu\text{m}$



5 mm

Fig.26: Cristal de AgGaS_2 traité à 850°C pendant 1 mois selon la configuration (c) de la figure 21

La troisième configuration de recuit semble donc préférable si on souhaite limiter l'attaque du cristal. Toutefois, du point de vue de l'élimination des précipités, les trois méthodes donnent des résultats comparables.

2.5.3. Influence de la durée et de la température des recuits

Quelle que soit la méthode de traitement thermique utilisée, le temps nécessaire pour éliminer les précipités dépend de la température appliquée. Nous avons effectué des expériences de recuit de cristaux de AgGaSe_2 avec des durées variant de huit jours pour des monocristaux de moins d'un millimètre d'épaisseur, à trois mois pour des cristaux de $\sim 0.75 \text{ cm}^3$ ($7 \times 7 \times 15 \text{ mm}^3$), avec des températures de 700 à 750°C. Nous avons pu ainsi observer grâce à des mesures de transmission sur un spectromètre CARY 2415 VARIAN, qu'au-delà d'une certaine durée, le traitement thermique déstabilisait la qualité du cristal.

a) Figures d'attaque et spectre de transmission

Les figures d'attaque se propagent progressivement dans tout le cristal à partir de la face la plus proche de Ag_2X . Cela se traduit par une absorption importante et uniforme sur toute la bande de transmission (Fig.27).

b) Bandes d'absorption

Après avoir éliminé la zone présentant des figures d'attaque, nous observons une bande d'absorption vers 2300 nm et un épaulement au niveau de la bande interdite sur les spectres de transmission des cristaux de AgGaSe_2 pour des temps de recuit de l'ordre de deux mois (Fig.27).

La présence de Ag_2Se dans l'ampoule provoque un excès d'argent et un déficit en sélénium et en gallium dans la phase gazeuse autour du cristal par rapport aux tensions de vapeur à l'équilibre thermodynamique d'un cristal seul. On peut conclure que des modifications structurales interviennent alors telles que l'occupation de sites interstitiels par des atomes d'argent ou la formation de lacunes de sélénium et de gallium.

Des expériences de traitement thermique d'aussi longue durée n'ont pas été réalisées sur des cristaux de AgGaS_2 . Cependant, l'aspect plus sombre des cristaux de thiogallate d'argent obtenus à partir d'une composition de départ excédentaire de Ag_2S révèle un épaulement au niveau de la bande interdite dans la bande de transmission. Un traitement thermique d'un mois à 850°C a permis d'éliminer les précipités et de rendre le matériau parfaitement transparent sans modifier sa couleur (Fig.29). Son spectre de transmission entre 500 et 2500 nm est représenté à la figure 30. Les absorptions observées rappellent celles des cristaux de AgGaSe_2 recuits au-delà de 2 mois.

Mochizuki et al. (36), par une étude en photoluminescence de AgGaS_2 , ont montré également l'effet du traitement thermique par une évolution structurale du matériau. Ces auteurs attribuent deux émissions proches du bord de bande (2.63 et 2.673 eV) à des lacunes

d'atome d'argent, et deux autres (2.654 et 2.66 eV) à des lacunes de gallium ou des atomes de soufre interstitiels. Au cours d'un traitement thermique en présence de Ag_2S et sous une pression de soufre de 2 atm, les deux premières disparaissent alors que les autres deviennent de plus en plus intenses.

Route et al. (34) ont effectué des recuits en présence de Ag_2S puis en présence de soufre. Si le premier traitement élimine les précipités, il subsiste tout de même une bande d'absorption proche de $5 \mu\text{m}$ qu'ils attribuent à des lacunes de soufre puisque le second recuit la fait disparaître (Fig.28).

En conclusion, pour AgGaS_2 un recuit de 1 mois à 850°C en présence de Ag_2S , selon la troisième configuration, permet d'éliminer les précipités. Cependant un autre recuit en présence de soufre semble nécessaire afin de combler les lacunes d'atome de soufre apparues lors de la croissance. Des expériences sont en cours pour vérifier cette hypothèse.

Pour le sélénogallate d'argent, un recuit de 1 mois à 750°C en présence de Ag_2Se suffit pour obtenir des cristaux de bonne qualité optique sans provoquer une attaque trop importante du cristal.

Il faut cependant remarquer que ces résultats sont en désaccord avec les résultats des calculs de thermodynamique effectués au paragraphe §1.4.. Cela peut s'expliquer par l'absence de données thermodynamiques concernant le composé intermétallique Ag_9GaX_6 ($\text{X} = \text{S}$ ou Se).

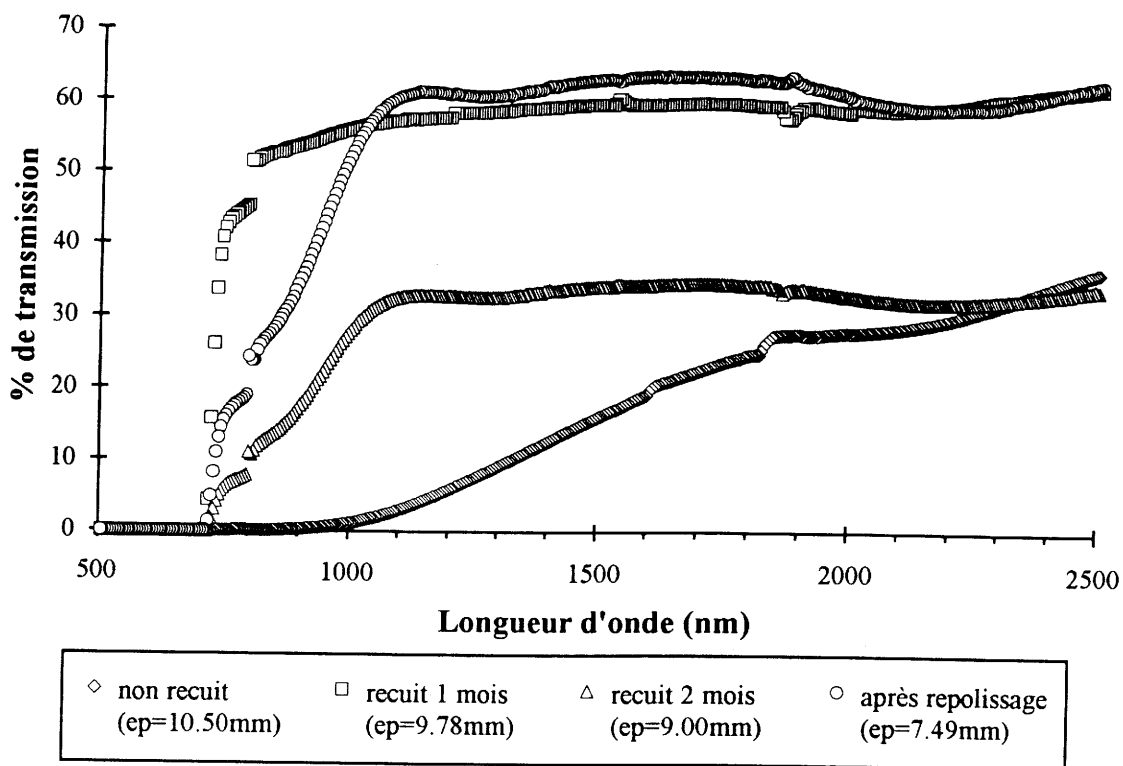


Fig.27: Evolution du spectre de transmission du cristal de AgGaSe₂ représenté à la figure 25 en fonction du temps de recuit
(largeur de bande interdite théorique ~ 700nm)

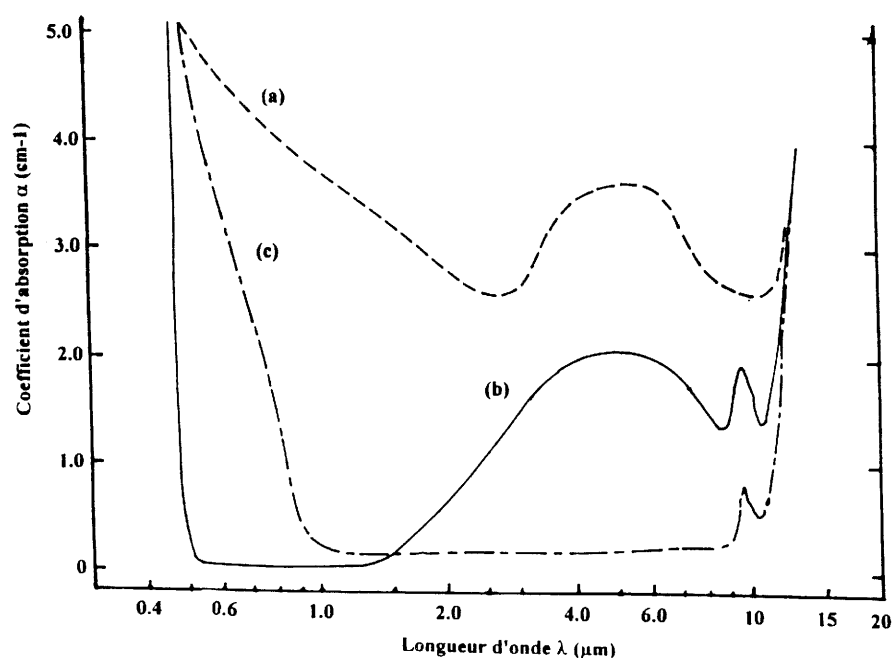


Fig.28: Spectre d'absorption d'un cristal de AgGaS₂ (a) brut de croissance (b) recuit en présence de Ag₂S (c) recuit en présence de Ag₂S puis de soufre selon (37)



Fig.29: Cristal de AgGaS₂ issu d'une croissance de composition de départ excédentaire de 2% en Ag₂S recuit 1 mois

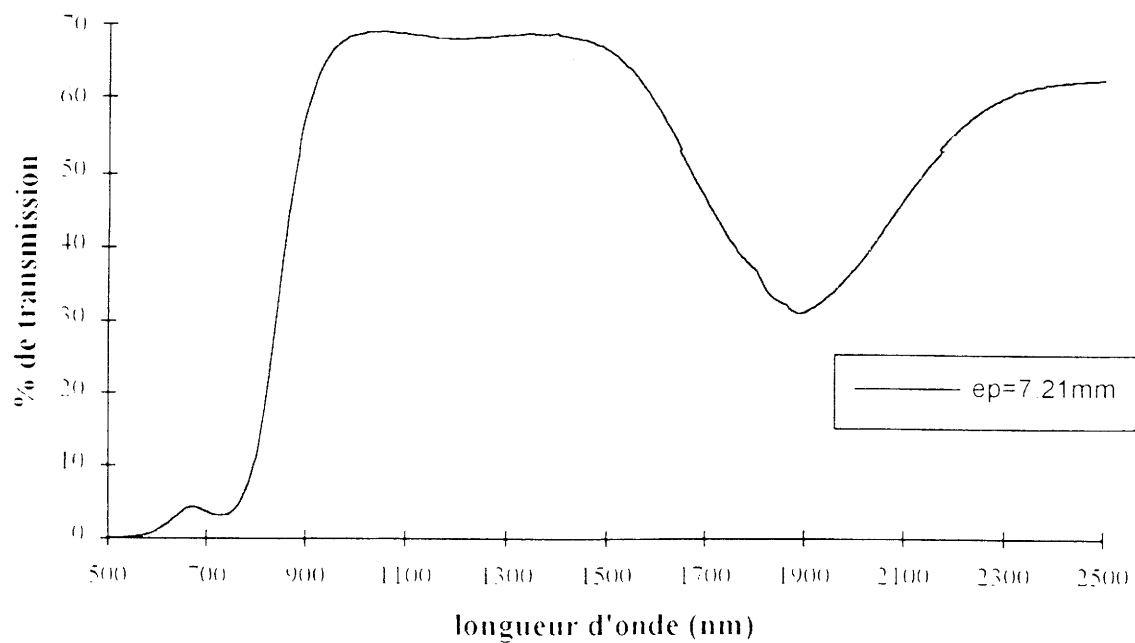


Fig.30: Spectre de transmission du cristal de AgGaS₂ représenté à la figure 29 (largeur de bande interdite théorique ~500nm)

2.6. Discussion

L'analyse des différentes cristallogénèses réalisées a permis de déterminer les conditions favorables à l'obtention de cristaux de qualité optique. La composition chimique du matériau de départ de la cristallogénèse, et l'optimisation de la méthode de recuit sont deux des paramètres qui ont été les plus déterminants. Des améliorations peuvent toutefois être encore apportées, surtout au niveau des recuits des cristaux de thiogallate d'argent. En effet, la volatilité élevée du soufre au-dessus de AgGaS_2 , non prévue par l'étude thermodynamique du chapitre 1, impose d'effectuer des recuits de ces cristaux en présence de soufre en plus de Ag_2S . Des études sont en cours. Les premiers résultats concernant la conductivité électrique sont discutés dans le chapitre suivant.

Liste des figures

- Fig.1: Mesures sur deux échantillons de la variation des paramètres de maille de AgGaS_2 avec la température
- Fig.2: Mesures sur deux échantillons de la variation des paramètres de maille de AgGaSe_2 avec la température
- Fig.3: Mesures de la dilatation thermique de AgGaS_2 selon divers auteurs
- Fig.4: Mesures de la dilatation thermique de AgGaSe_2 selon divers auteurs
- Fig.5: Variation du diamètre d'un cristal de AgGaS_2 lors de son refroidissement entre 700 et 30°C en fonction de l'angle d'inclinaison de l'axe c avec l'axe de l'ampoule: a) dans le plan (100)
b) dans le plan (110) d'après l'échantillon BV4A
- Fig.6: Variation du diamètre d'un cristal de AgGaSe_2 lors de son refroidissement entre 800 et 30°C en fonction de l'angle d'inclinaison de l'axe c avec l'axe de l'ampoule: a) dans le plan (100)
b) dans le plan (110) d'après l'échantillon BV3
- Fig.7: Montage pour la synthèse de AgGaS_2
- Fig.8: Montage pour la synthèse de AgGaSe_2
- Fig.9: Schéma du four de croissance
- Fig.10: Schéma de l'ensemble de croissance
- Fig.11: Schéma des ampoules de croissance
- Fig.12: Cristal de AgGaS_2
- Fig.13: Lamelles de AgGaS_2 issues de cristallogénèses de compositions chimiques de départ différentes
- Fig.14: Cristal de AgGaSe_2
- Fig.15: Spectre de diffraction X de deux poudres issues du même cristal de AgGaSe_2 :
a) coeur du cristal b) phase argentée au-dessus du cristal

- Fig. 16: Microscopie par transmission à $1.06\mu\text{m}$ de trois lamelles monocristallines de AgGaSe_2 issues de cristallogénèses de compositions de départ différentes
- Fig. 17: Inclusions microscopiques linéaires observées dans le plan (001) d'un cristal de AgGaSe_2
- Fig. 18: Diagramme de phases de $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Ga}_2\text{S}_3$ proposé par Feigelson et al. (32)
- Fig. 19: Spectres de transmission entre 500 et 2500 nm des trois lamelles de AgGaSe_2 représentées Fig. 16
- Fig. 20: Diagramme de phases de $\text{Ag}_2\text{Se} - \text{Ga}_2\text{Se}_3$ montrant le couple de diffusion (X - Y) mis en présence lors du traitement thermique, et les deux lignes d'isoconcentration correspondant au refroidissement d'un cristal non traité (Y - Z) et traité (Y' - Z')
- Fig. 21: Les trois configurations de recuit expérimentées
- Fig. 22: Dépôt et figures d'attaque de forme pyramidale à base triangulaire observés sur la face supérieure d'un cristal de AgGaSe_2 traité thermiquement pendant deux mois à 750°C selon la configuration (b) décrite à la figure 21
- Fig. 23: Face latérale d'un cristal de AgGaSe_2 traité thermiquement pendant deux mois à 750°C selon la configuration (b) décrite à la figure 21
- Fig. 24: Spectres de transmission de 500 à 2500 nm d'un cristal de AgGaSe_2 avant et après traitement de deux mois à 750°C selon la configuration (b) de la figure 21
- Fig. 25: Cristal de AgGaSe_2 traité à 700°C pendant 2 mois selon la configuration (c) de la figure 21 et observé au microscope infrarouge en transmission à $1.06\mu\text{m}$
- Fig. 26: Cristal de AgGaSe_2 traité à 850°C pendant 1 mois selon la configuration (c) de la figure 21
- Fig. 27: Evolution du spectre de transmission du cristal de AgGaSe_2 représenté à la figure 25 en fonction du temps de recuit
- Fig. 28: Spectre de transmission d'un cristal de AgGaSe_2 (a) brut de croissance (b) recuit en présence de Ag_2S (c) recuit en présence de Ag_2S puis de soufre selon (37)

Fig.29: Cristal de AgGaS_2 recuit 1 mois issu d'une croissance de composition de départ excédentaire de 2% en Ag_2S

Fig.30: Spectre de transmission du cristal de AgGaS_2 représenté à la figure 29

Liste des tableaux

Tab.1 Liste chronologique des premiers travaux publiés par chaque laboratoire sur la croissance de AgGaX_2 ($X = \text{S}$ ou Se)

Tab.2 Références des expériences de cristallogénèse de AgGaS_2 avec la composition molaire de leur charge polycristalline de départ

Tab.3 Références des expériences de cristallogénèse de AgGaSe_2 avec la composition molaire de leur charge polycristalline de départ

Bibliographie du chapitre II

- (1) NITSCH R.
Journal de Physique Colloque, S9, 36, C3-9 (1975)
- (2) LERNER L.S.
J. Phys. Chem. Solids 27 (1966) 1
- (3) HOBDEN M.V.
Acta Cryst. A24, 676 (1968)
- (4) HONEYMAN W.N., WILKINSON K.H.
J. Phys. D: Appl. Phys.4, 1182 (1971)
- (5) CHEDZEY H.A., MARSHALL D.J., PARFITT H.T., ROBERTSON D.S.
J. Phys. D: Appl. Phys.4, 1182 (1971)
- (6) BOYD G.D., KASPER H.M., McFEE J.H., STORZ F.G.
IEEE Journal of quantum electronics, QE-8, 12, 900 (1972)
- (7) KILDAL H., MIKKELSEN J.C.
Optics Communications 9, 3, 315 (1973)
- (8) KORCZAK P., STAFF C.B.
J. Crystal Growth 24/25, 386 - 389 (1974)
- (9) ROUTE R.K., FEIGELSON R.S., RAYMAKERS R.J.
J. Crystal Growth 24/25, 390 - 395 (1974)
- (10) MATTHES H., VIEHMANN R., MARSCHALL N., KORCZAK P.
Journal de Physique Colloque, S9, 36, C3-9 (1975)
- (11) AIROLDI G., BEUCHERIE P., RINALDI C.
J. Crystal Growth 38, 239 - 244 (1977)
- (12) BADIKOV V.V., MATVEEV I.N., PSHENICHNIKOV S.M., SKREBNEVA O.V., TROTSSENKO N.K., USTINOV N.D.

- Kristallografiya 26, 537 - 539 (1981)
traduction: Sov. Phys. Crystallogr. 26, 3 (1981)
- (13) SASHITAL S.R.
J. Crystal Growth 71, 33 - 40 (1985)
- (14) SASHITAL S.R.
J. Crystal Growth 74, 203 - 209 (1986)
- (15) SINGH N.B., HOPKINS R.H., FEICHTNER
J. Materials Science 21, 837 - 841 (1986)
- (16) YAMAMOTO N., YOKOTA K., HORINAKA H.
J. Crystal Growth 99, 747 - 751 (1990)
- (17) NODA Y., KURASAWA T., SUGAI N., FURUKAWA Y., MASUMOTO K.
J. Crystal Growth 99, 757 - 761 (1990)
- (18) HAHN S.R., KIM W.T., KIM Y.G., KIM H.G.
J. Appl. Phys. 69, 11, 7797 (1991)
- (19) SINGH A.J., DEB S.K.
Current trends in Crystal Growth and Characterization, 450 - 457 (1991)
K. Byrappa, MIT Associates Pvt. Ltd.
- (20) BALAKRISHNAN K., VENGATESAN B., RAMASAMY P.
Communication at the 30th international conference on Crystal Growth, B84
San Diego, CA, USA, 16 - 21 August 1992
- (21) POST E., KRÄMER V.
J. Crystal Growth 129, 485 - 490 (1993)
- (22) HAHN H., FRANK G., KLINGER W., MEYER A., STÖRGER G.
Z. Anorg. Chem. 271, 153 (1953)
- (23) PALATNIK L.S., BELOVA E.K.
Izv. Akad. Nauk SSSR Neorg. Mater. 3, 967 (1967)
traduction: Inorg. Mater. 3, 1914, (1967)

- (24) LOTSPEICH J.P., STEPHENS R.R., HENDERSON D.M.
IEEE J. of Quantum Electron. QE-18, 125 (1982)
- (25) ISELER G.W.
J. Crystal Growth 41, 146-150 (1977)
- (26) BACHMAN J.K., BUEHLER E., SHAY J.L., WAGNER S.
Z. Phys. Chem. NF 98, 365 (1975)
- (27) YAMAMOTO N., HORINAKA H., MIYAUCHI T.
Jap. J. Appl. Physics 18, 255 (1979)
- (28) KISTALIAH P., et al.
J. of Materials science 16, 1417 (1981)
- (29) BODNAR I.V., ORLOVA N.S.
Phys. Stat. Sol. (a) 91, 503 (1985)
- (30) KISTALIAH P., et al.
J. of the Less-Common Metals 77, 17-19 (1981)
- (31) FEIGELSON R.S.
Journal de Physique Colloque, S9, 36, C3-57 (1975)
- (32) FEIGELSON R.S. et ROUTE R.K.
Optical Engineering 26, 2, 113-119 (1987)
- (33) MATTHES H., VIEHMANN R., MARSCHALL N.
Appl. Phys. Lett. 26, 5, 237-239 (1975)
- (34) ROUTE R.K., FEIGELSON R.S., RAYMAKERS R.J.
J. Cryst. Growth 33, 2, 239-245 (1976)
- (35) KIM N.H., FEIGELSON R.S., ROUTE R.K.
J. Mater. Res. 7, 5, 1215-20 (1992)
- (36) MOCHIZUKI K., NIWA E., MASUMOTO K.
J. of Luminescence 51, 231-5 (1992)

Chapitre III
Caractérisations physico-
chimiques

3.1. Etude de la stoechiométrie

Deux techniques de caractérisation ont été utilisées afin de déterminer avec le maximum de précision la composition chimique des cristaux. En particulier, nous avons cherché ici à détecter une variation éventuelle de la composition de la matrice cristalline durant la croissance, et à déterminer la nature et la composition chimique des inclusions.

3.1.1. Microsonde de Castaing (EPMA)

La microsonde électronique de Castaing permet une analyse de surface qualitative et quantitative des éléments chimiques majeurs d'un solide présents dans un volume d'environ $1 \mu\text{m}^3$.

Le principe de l'analyse repose sur l'interaction d'un faisceau d'électrons, focalisé sur la zone d'analyse, avec les atomes du solide. Le spectre de raies X émis par la cible (dû aux transitions entre niveaux énergétiques discrets) est caractéristique des éléments présents dans le matériau par les longueurs d'onde et les intensités des raies qui le composent. L'intensité d'une raie émise par un élément étant proportionnelle à son titre massique, des mesures quantitatives peuvent être obtenues par comparaison avec des échantillons témoins (éléments purs ou composés connus) avec une incertitude de l'ordre de 1% suivant les éléments dosés. Pour éviter toute aberration, les échantillons doivent présenter un excellent état de surface.

Les témoins utilisés sont les éléments purs argent et sélénium (6N). Etant donnée la température de fusion du gallium (30°C), nous avons utilisé de l'arséniure de gallium comme échantillon témoin. Les cristaux sont noyés dans de la résine, puis polis.

Les mesures effectuées suivant l'axe de croissance des cristaux permettent de rendre compte de l'évolution de la composition du lingot au cours de la croissance. Le lingot dont la variation de composition au cours de la croissance est représentée à la figure 1 est issu d'une cristallogénèse de composition de départ excédentaire en Ag_2Se (52% Ag_2Se - 48% Ga_2Se_3).

Ces résultats montrent qu'il y a un rejet à l'interface de croissance dans la phase liquide de l'excès de Ag_2Se au cours de la croissance. La partie supérieure du lingot présente des zones de composition riche en Ag, que les rayons X ont révélé être la phase Ag_9GaSe_6 . L'effet de ménisque est bien visible sur la figure 1 (cf. §2.4.3.a Fig.14).

D'autre part, on observe un excès de Ga et de Se tout au long du cristal ce qui tend à montrer que les inclusions dues à la solubilité rétrograde de Ga_2Se_3 dans AgGaSe_2 sont présentes dans tout le cristal de manière uniforme. Suffisamment petites, ces inclusions sont de concentration telle que, malgré la distance entre chaque point de mesure, leur présence soit détectable dans les valeurs des pourcentages atomiques de chaque atome.

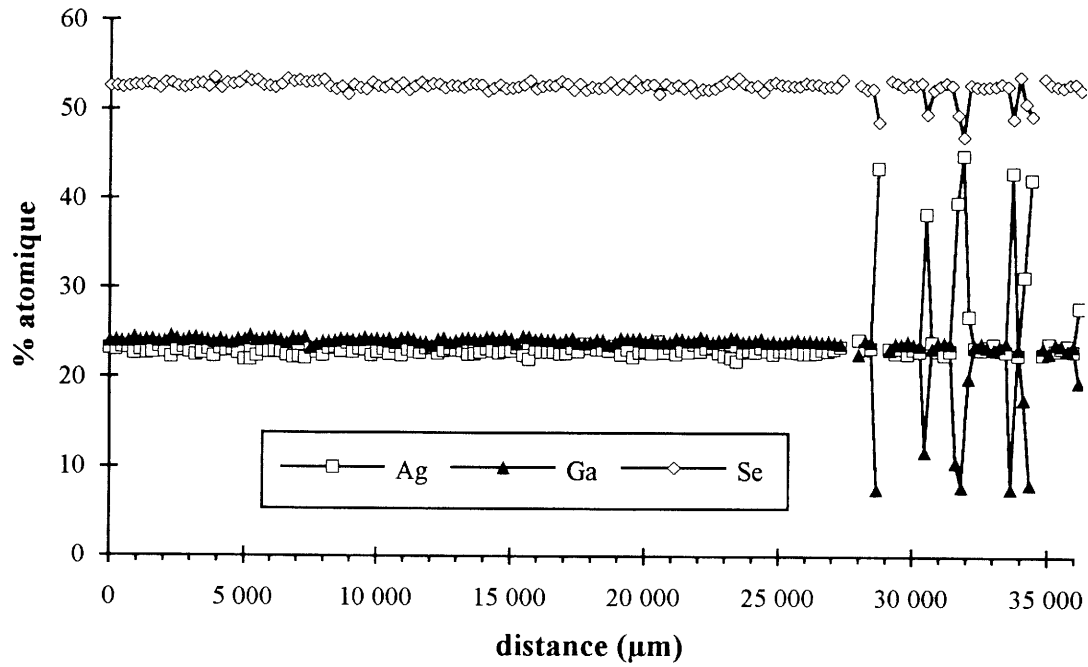


Fig.1: Variation des pourcentages atomiques de Ag, Ga et Se suivant l'axe de croissance du cristal BV7 d'après une analyse par microsonde de Castaing

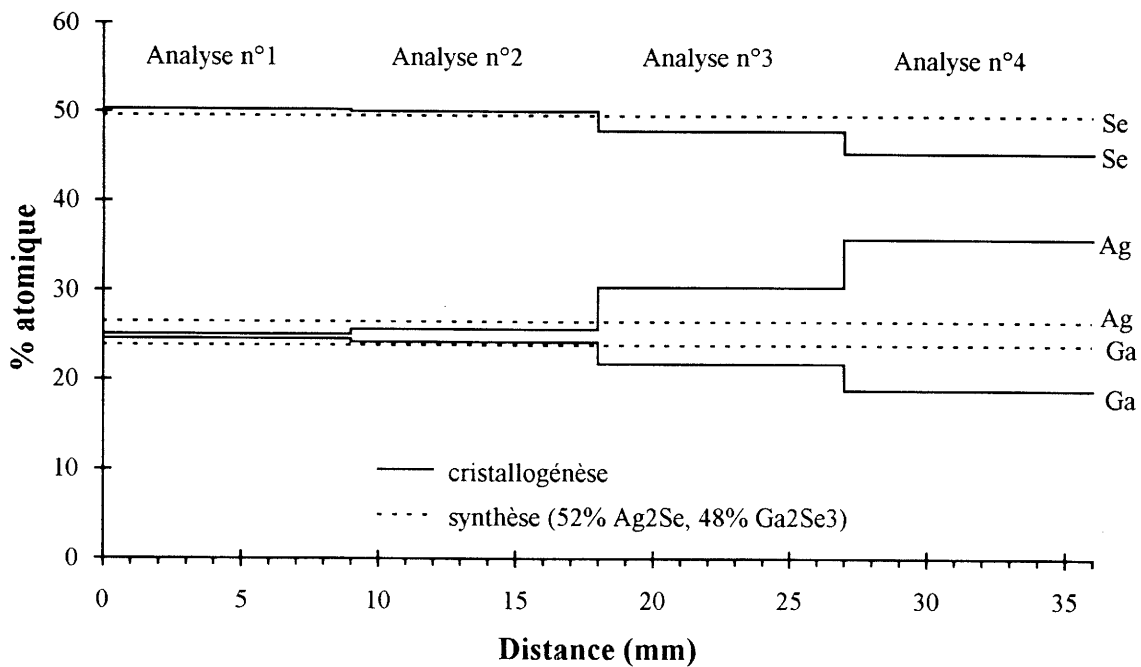


Fig.2: Variation des pourcentages atomiques de Ag, Ga et Se suivant l'axe de croissance du cristal BV7 d'après quatre analyses par ICP

3.1.2. Analyse par ICP

A titre de comparaison avec la méthode précédente, des analyses par spectrométrie d'émission de plasma (Inductiv Coupling Plasma) ont été effectuées au laboratoire central d'analyse du CNRS à Vernaison. La principale différence avec la méthode précédente est due à la dimension du domaine étudié: si la microsonde de Castaing est un moyen d'analyse de surface portant sur un volume de l'ordre du μm^3 , l'analyse par ICP est limitée par la masse minimum de produit à doser (20mg) et porte donc sur un volume plus important. L'incertitude de mesure est toutefois du même ordre de grandeur (1% massique relatif). Quatre échantillons découpés suivant l'axe de croissance des cristaux, au même niveau que ceux utilisés pour la microsonde, permettent de suivre l'évolution de la composition au cours de la croissance. La composition de la masse polycristalline de départ a également été analysée et portée comme référence sur la figure 2. Les variations brutales de composition ne doivent pas être prises en compte. Les plateaux désignent une valeur moyenne pour l'échantillon considéré.

Les précipités de Ag_9GaSe_6 piégés à l'interface de croissance lorsque la phase liquide s'enrichit en Ag_2Se sont détectables pour des concentrations beaucoup plus faibles par ICP que par Microsonde. Lorsque la taille des précipités est très inférieure au pas de déplacement entre chaque mesure de microsonde, la probabilité qu'une inclusion se trouve dans le microvolume analysé est faible, elle augmente avec la taille des inclusions.

En ce qui concerne les précipités dus à la solubilité rétrograde de Ga_2Se_3 dans AgGaSe_2 , leur présence est moins détectable par cette méthode étant donné l'effet de moyenne dû au volume plus important de produit analysé. Un excès de Ga et de Se est cependant révélé par cette méthode d'analyse dans la partie basse du cristal, là où Ag_9GaSe_6 n'a pas commencé à précipiter.

3.2. Microscopie électronique en transmission (MET)

Pour déterminer la nature de l'intégration des précipités dans la matrice AgGaSe_2 , nous avons effectué des observations par microscopie électronique en transmission. Cette étude a été réalisée au CUMEMSE (Centre Universitaire de Microscopie Electronique et de Microanalyse par Sondes Electroniques), à l'université de Bordeaux I, avec un microscope électronique en transmission JEOL 2000 FX, dont la résolution dans la configuration utilisée peut atteindre 3 Å.

Nous avons tout d'abord étudié une lamelle monocristalline (amincie par polissage mécanique puis par bombardement ionique) de AgGaSe_2 issue d'une expérience de cristallogénèse de composition de départ stoechiométrique.

Plusieurs clichés de diffraction électronique ont été obtenus par sélection d'aire pour des orientations correspondant à différents axes de zone (Fig.3). Les indexations et les conditions d'extinction déterminées à partir de ces clichés sont en parfait accord avec les résultats de la diffraction X. A la précision près de la diffraction électronique, les paramètres cristallins de AgGaSe_2 sont retrouvés. L'examen de ces différents clichés ne laisse apparaître aucun phénomène de maillage.

Une image haute résolution obtenue à partir du cliché de diffraction électronique correspondant à l'axe de zone [201] montre la présence de défauts d'empilement orientés suivant une direction [010] du réseau direct (Fig. 4). Ceci est en accord avec les observations faites par ailleurs en microscopie optique, par nous même et par Feigelson et Route (1), concernant les inclusions dues à la solubilité rétrograde de Ga_2Se_3 dans AgGaSe_2 (cf. §2.4.4.).

Afin d'explicitier la nature de ce défaut d'empilement, une transformée de Fourier inverse du réseau réciproque à partir d'une image numérique de ce défaut fait apparaître, au sein du cliché de diffraction reconstitué, deux taches correspondant à une distance réticulaire d'environ 7.5 Å. Ces deux taches ne peuvent être attribuées au réseau réciproque de AgGaSe_2 (Fig.5).

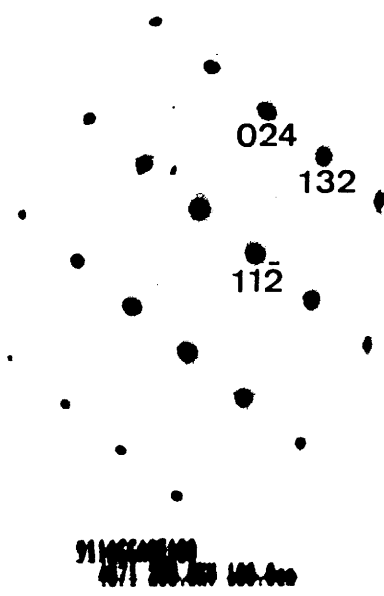
Pour déterminer à quelle phase pourrait correspondre la distance réticulaire de 7.5 Å, nous avons tenté d'étudier indépendamment les phases susceptibles d'être présentes sous forme de précipités dans le cristal:

* Ag_9GaSe_6 , rejeté dans la partie supérieure des lingots de croissance, et dont la présence a été révélée par rayons X, microsonde de Castaing et dosage par ICP.

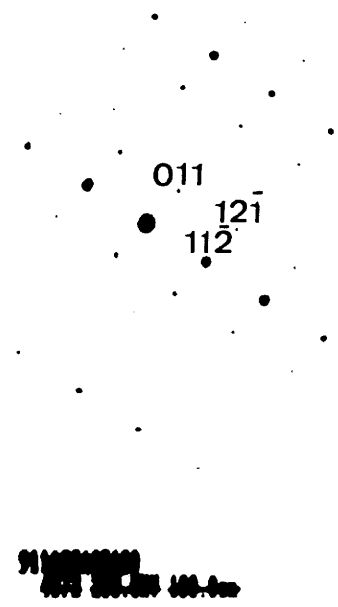
** La solution solide de AgGaSe_2 dans Ga_2Se_3 , notée δ , qui d'après le diagramme de phases (cf. §1.3.) doit précipiter dans le cristal lors du refroidissement en raison de la solubilité rétrograde de Ga_2Se_3 dans AgGaSe_2 .

C'est pourquoi, nous avons effectué la synthèse de ces matériaux par fusion directe des éléments. Les rayons X montrent que la qualité cristalline de ces composés est bien moins bonne que celle de AgGaSe_2 .

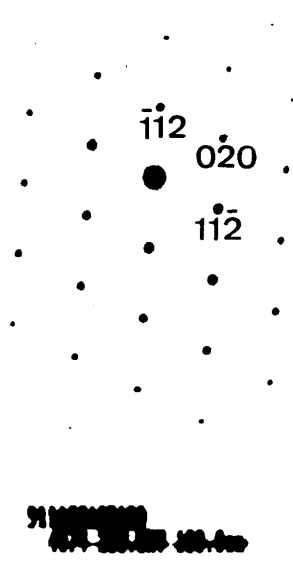
Dans le cas de Ag_9GaSe_6 , les clichés de diffraction électronique présentent des traînées de diffusion suivant certaines directions du réseau réciproque (Fig.6). L'analogie avec Ag_9GaS_6 et sa conductivité ionique par les ions argent (2) laissent supposer l'existence d'un désordre des ions argent dans la structure similaire de Ag_9GaSe_6 suivant certains plans cristallographiques. De tels défauts de structure se manifestent sur les clichés de diffraction électronique sous la forme de traînées de diffusion.



axe de zone $[4\bar{2}1]$



axe de zone $[3\bar{1}1]$



axe de zone $[201]$

Fig.3: Clichés de diffraction électronique de AgGaSe_2

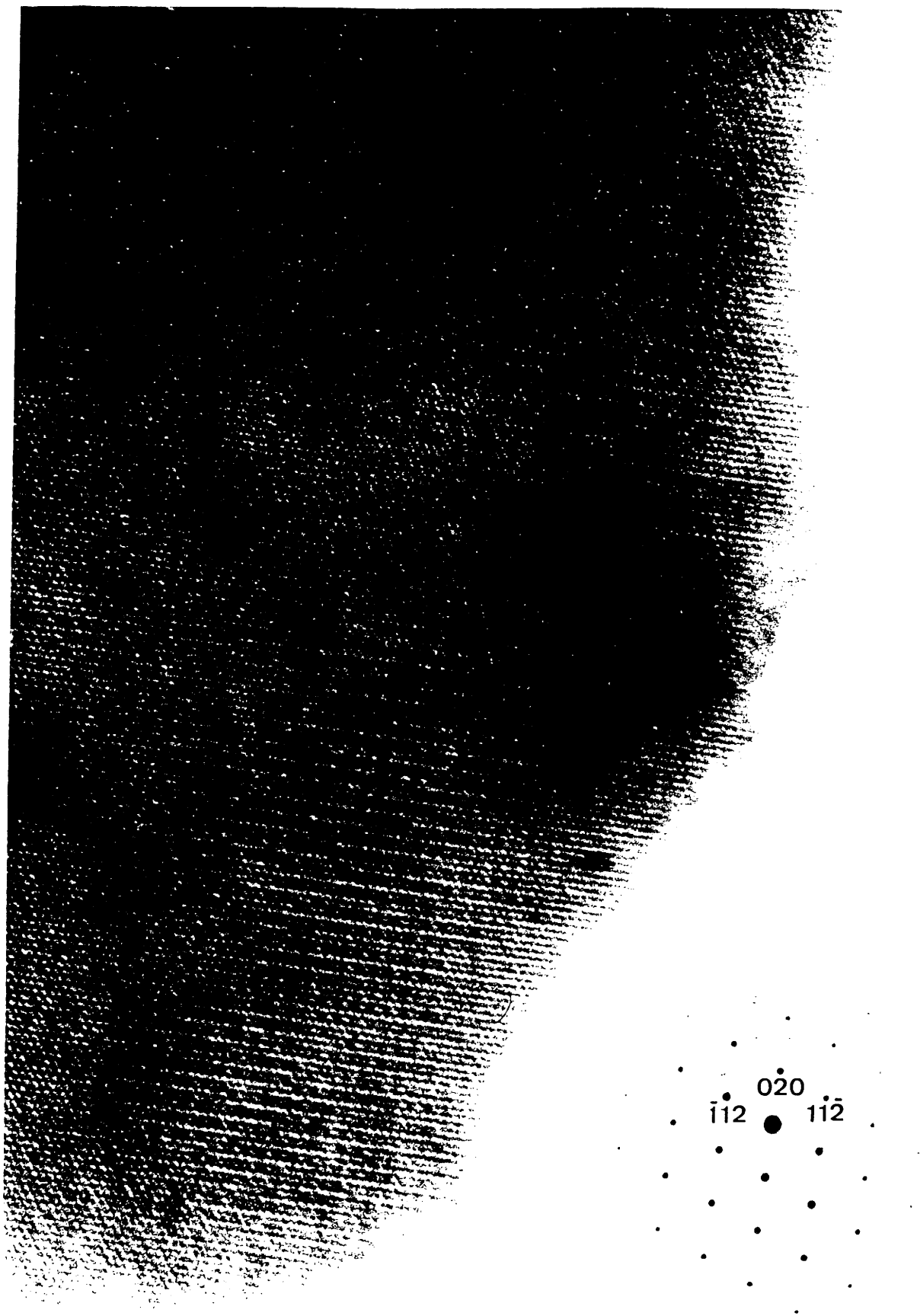


Fig.4: Détail de l'image haute résolution obtenue à partir du cliché de diffraction électronique correspondant à l'axe de zone $[201]$ ($G=1\ 680\ 000$)

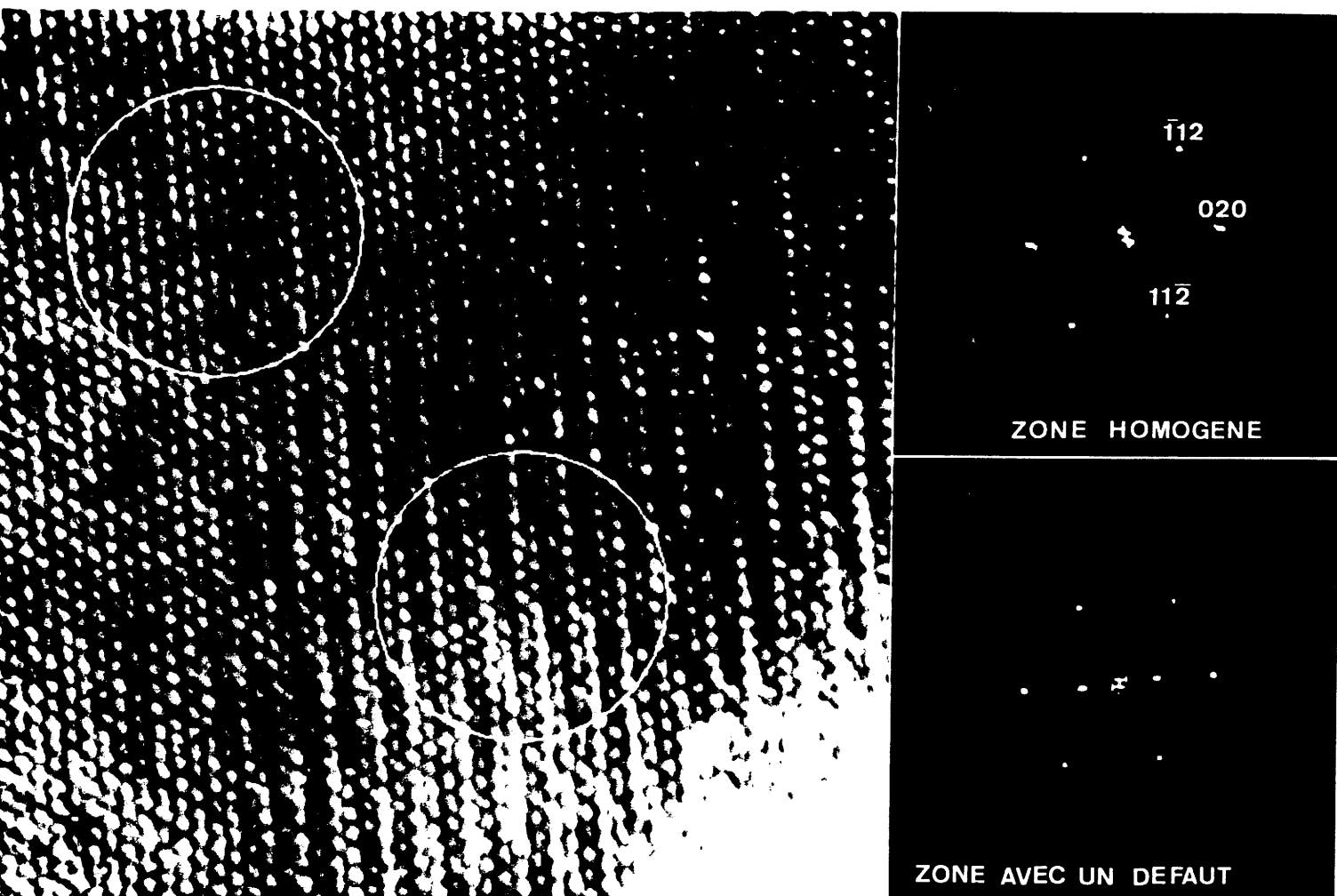


Fig.5: Transformée de Fourier inverse d'une zone homogène et d'une zone avec un défaut

Les distances réticulaires correspondant aux données cristallographiques connues de Ag_9GaSe_6 (3) sont toutes inférieures à 7.5 Å. Par conséquent, les deux taches de diffraction observées ne peuvent être attribuées au réseau réciproque de ce composé.

Dans le cas de la solution solide δ , seulement deux clichés de diffraction ont pu être exploités étant données la faible intensité des taches diffractées et la mauvaise qualité des clichés (Fig.7). Cette phase étant mal caractérisée, nous avons tenté d'indexer ces clichés à partir des données cristallographiques de Ga_2Se_3 , qui a le même type structural que la solution solide. Le polymorphisme de Ga_2Se_3 a été étudié par plusieurs auteurs (4 - 8). Diverses mailles cristallines ont été proposées pour décrire la phase $\beta\text{-Ga}_2\text{Se}_3$; elles sont toutes basées sur des résultats comparables de diffraction X. Seul Khan (7) indique que, sur un diagramme X de rotation effectué suivant l'axe a , les strates les plus intenses correspondent à une distance réticulaire de l'ordre de 7.75 Å. Cette distance est comparable à celle attribuée aux deux taches de diffraction supplémentaires de la figure 5. Les paramètres cristallins proposés par Khan pour $\beta\text{-Ga}_2\text{Se}_3$ ont permis en outre d'indexer les clichés de diffraction électronique que nous avons obtenus pour la phase δ .

On peut donc raisonnablement considérer que les précipités observés par microscopie électronique en transmission dans les cristaux de AgGaSe_2 sont de même nature que la phase δ synthétisée par ailleurs; leur type structural serait proche de celui de la structure de la forme β de Ga_2Se_3 .

De plus, la taille et la concentration des défauts observés confirment l'hypothèse faite à la suite des mesures effectuées par microsonde de Castaing (cf. §3.1.1.) quant à la répartition de ces inclusions dans le cristal.

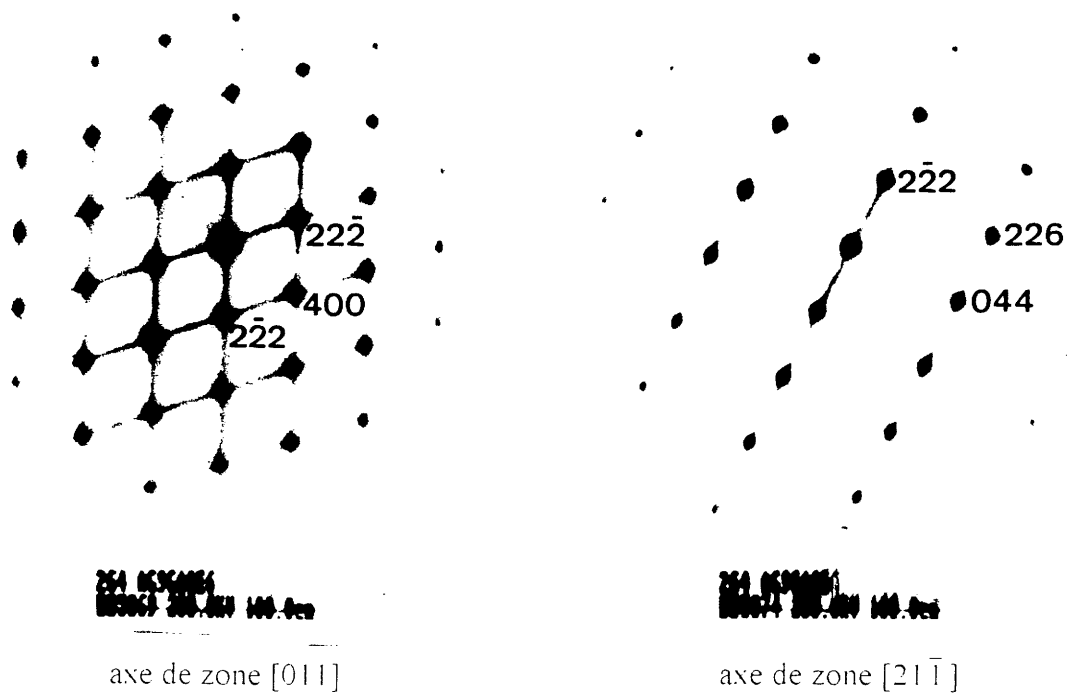


Fig.6: Clichés de diffraction électronique de Ag_9GaSe_6

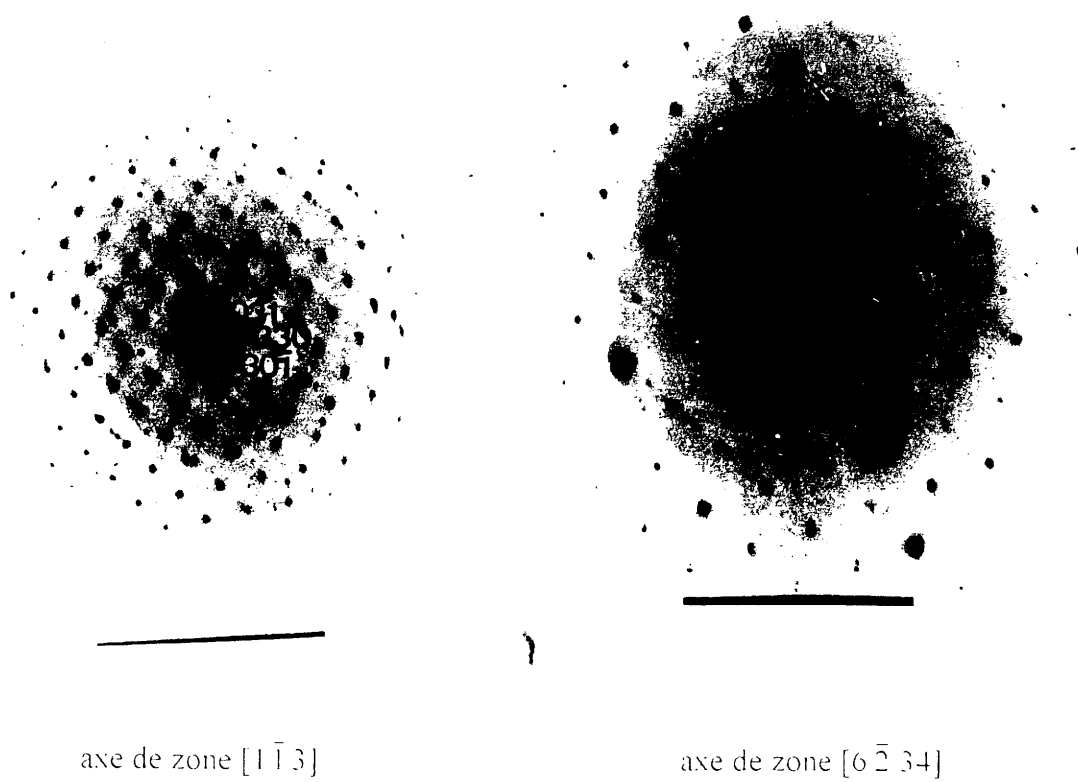


Fig.7: Clichés de diffraction électronique de la phase δ

3.3. Propriétés électriques

Peu de mesures concernant les propriétés électriques de ces composés ont pu être relevées dans la littérature. Ceci doit être dû au caractère isolant de ces matériaux.

La conductivité électrique d'échantillons monocristallins de thiogallate et de sélénogallate d'argent a été mesurée entre 300 et 900 K par la méthode des quatre pointes en ligne, au Laboratoire de Chimie du Solide. Des contacts ohmiques à l'argent ont été utilisés. Les mesures ont été effectuées sous vide dynamique ou sous argon.

Quels que soient les échantillons des deux composés issus directement des expériences de croissance, ceux-ci présentent une instabilité importante et une dérive en fonction du temps de leur conductivité à la température ambiante. Ce n'est qu'à partir de 450 à 500 K qu'un comportement semiconducteur peut être observé.

3.3.1. AgGaS₂

Les quelques résultats trouvés dans la littérature ne concernent que AgGaS₂. Yu (9) a effectué des mesures de transport sur des cristaux bruts de croissance et recuits sous atmosphère d'argon. Les cristaux non traités, très résistifs ($10^7 < \rho < 10^{11} \Omega\cdot\text{cm}$), montrent une conductivité de type p. La conductivité faible change de type après des recuits sous atmosphère d'argon. Des mesures d'effet Hall et de résistivité en fonction de la température ont permis d'obtenir les valeurs de la mobilité et les profondeurs de certains niveaux. Ainsi les cristaux de type p présentent deux niveaux accepteurs à 0.72 eV et 0.11 eV. Dans les cristaux de type n, le niveau à 0.69 eV de la bande de conduction serait dû, pour Yu, à des lacunes de soufre. A température ambiante, les mobilités mesurées sont:

$$\mu_p \approx 10 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$$

$$9 < \mu_n < 37 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$$

Antonov V. B. et al (10) ont déterminé, par des mesures de photocourant et de courant d'obscurité en fonction de la température, des niveaux d'impuretés à 0.05, 0.09, 0.45 eV.

Les spectres de mesure de courant stimulé (TSC) obtenus sur des cristaux bruts de croissance, entre 25 K et 300 K, par Von Bardeleben H. J. et al. (11), donnent deux niveaux à $E_v + 0.46 \text{ eV}$ et $E_c - 0.11 \text{ eV}$. Une corrélation de ces mesures avec une étude par résonance paramagnétique électronique permet d'attribuer le niveau $E_v + 0.46 \text{ eV}$ à un défaut associé à une liaison $\text{Fe}^{3+} - \text{X}$, et le niveau $E_c - 0.11 \text{ eV}$ à un défaut associé à Ni^{3+} .

Pour ce qui nous concerne, deux mesures ont été effectuées sur des monocristaux bruts de croissance de thiogallate d'argent issus de compositions de départ différentes (Fig. 8 et 9)

(stoechiométrique, et 52% Ag_2S - 48% Ga_2S_3 respectivement). Dans les deux cas, on observe une transition entre 700 et 750 K lors de la montée en température, que l'on retrouve lors du refroidissement (Fig.9).

Dans les deux cas, la pente de la courbe $\log \sigma = f(1000/T)$ correspond à une énergie d'activation d'environ 0.6 eV entre 500 et 750 K, et de 0.9 eV au-delà.

Une mesure de conductivité sur monocristal de composition de départ stoechiométrique, recuit 1 mois en présence de Ag_2S , montre encore une forte instabilité en dessous de 500K. On retrouve une énergie d'activation d'environ 0.54 eV entre 500 et 750 K, mais au-delà, la pente de la courbe $\log \sigma = f(1000/T)$ correspond à une énergie d'activation de 1.56 eV (Fig.10), valeur légèrement supérieure à la moitié de la largeur de la bande interdite ($E_G = 2.5$ eV). Le recuit semble donc avoir éliminé le niveau à 0.9 eV présent dans les cristaux bruts de croissance. Mais la valeur élevée de la nouvelle énergie d'activation obtenue semble montrer que le cristal n'est pas encore stabilisé. De plus, le comportement du cristal n'est pas réversible avec la température, et l'observation de l'échantillon montre qu'il est devenu plus sombre.

C'est pourquoi, nous avons effectué une mesure de conductivité sur un échantillon de composition de départ stoechiométrique recuit 1 mois en présence de Ag_2S (1% massique), puis encore un mois en présence de Ag_2S et de S_2 (1% massique chacun) (Fig.11). On retrouve encore une énergie d'activation d'environ 0.52 eV entre 500 et 750 K, mais au-delà, la pente correspond alors à 1.2 eV, valeur proche de la moitié de la largeur de la bande interdite ($E_G = 2.5$ eV). Le cristal présente alors un comportement semiconducteur intrinsèque. De plus, le comportement du matériaux s'avère, dans ce cas, réversible lors de la descente en température. Le monocristal ainsi traité semble donc avoir atteint un état relativement stable.

L'énergie d'activation de 0.52 eV peut être comparée avec la large bande d'absorption observée sur les spectres de transmission optique des monocristaux dans lesquels ont été découpés les deux échantillons précédents (Fig.12). Cette bande d'absorption s'étend de 1.5 à 2.3 μm (0.83 à 0.54 eV), avec un maximum vers 1.8 μm (0.7 eV). D'après ces deux résultats, il est raisonnable de penser que cette absorption correspond à un niveau d'énergie de largeur non négligeable dans la bande interdite (Fig.13). Cette bande d'absorption est observable sur les spectres de transmission de cristaux recuits en présence de Ag_2S , et particulièrement intense dans les cristaux issus d'une cristalllogénèse de composition de départ excédentaire en Ag_2S (cf. §2.5.3. Fig.29 et 30). On peut donc supposer que le niveau d'énergie observé peut être attribué à des atomes d'argent interstitiels ou à des lacunes de soufre ou de gallium. Le type de conductivité n'ayant pas pu être déterminé pour l'instant, la position de cette bande par rapport à un bord de bande ne peut être précisée exactement. Cependant, les valeurs des énergies obtenues semblent en assez bon accord avec celle relevée par Yu (9), à 0.69 eV dans les

cristaux de type n, et qu'il attribue à des lacunes de soufre. L'épaulement observable au bord de la bande de transmission semble être également lié à la présence d'un excès de Ag_2S lors de la préparation des cristaux.

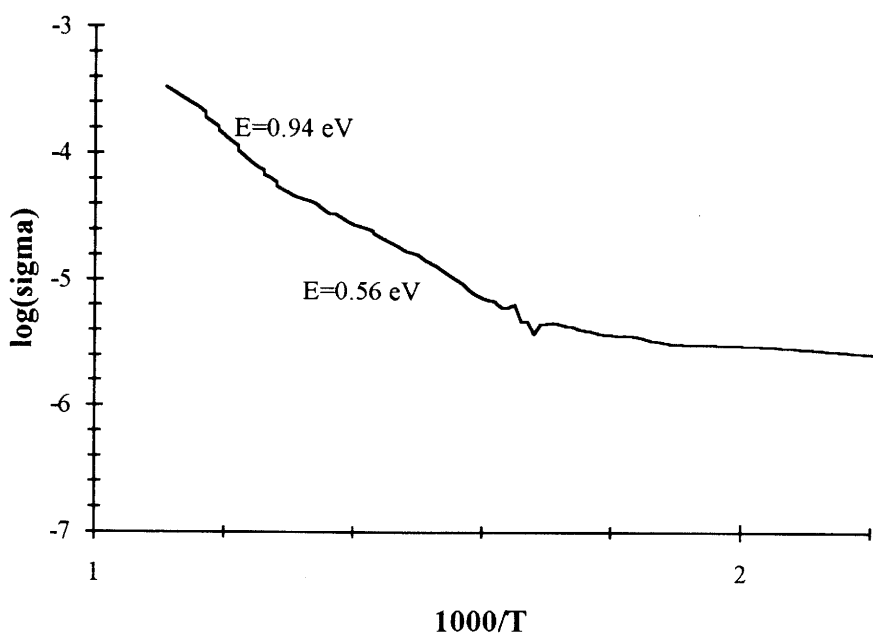


Fig.8 : Mesure de conductivité sur un monocristal de AgGaS_2 ; 1ère montée en température (composition de départ stoechiométrique)

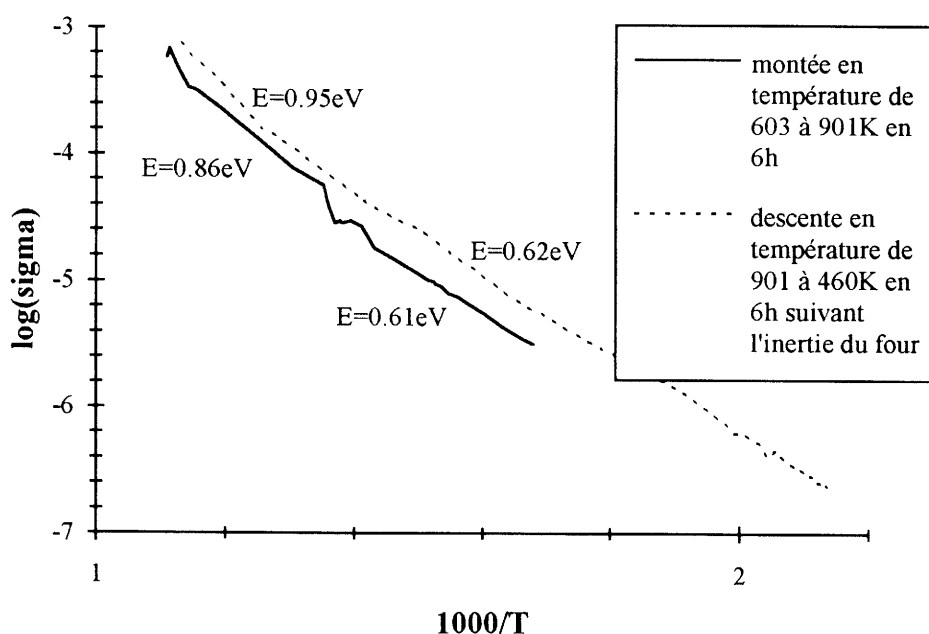


Fig.9 : Mesure de conductivité sur un monocristal de AgGaS_2 ; montée et descente en température (composition de départ 52% Ag_2S - 48% Ga_2S_3)

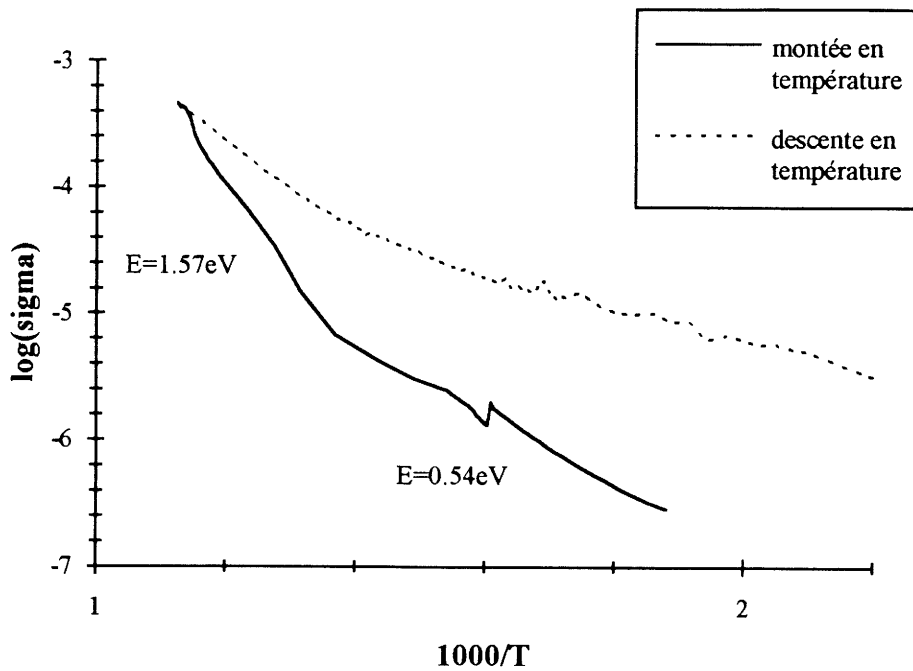


Fig.10 : Mesure de conductivité sur un monocristal de AgGaS₂ recuit 1 mois en présence de Ag₂S; montée et descente en température (composition de départ stoechiométrique)

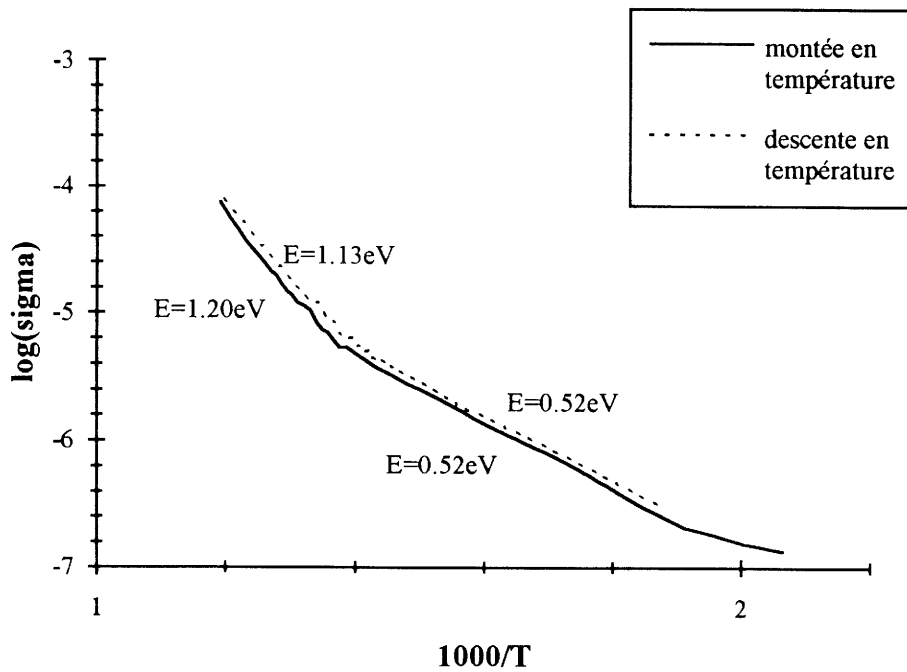


Fig.11 : Mesure de conductivité sur un monocristal de AgGaS₂ recuit 1 mois en présence de Ag₂S puis 1 mois en présence de Ag₂S et de S₂; montée et descente en température (composition de départ stoechiométrique)

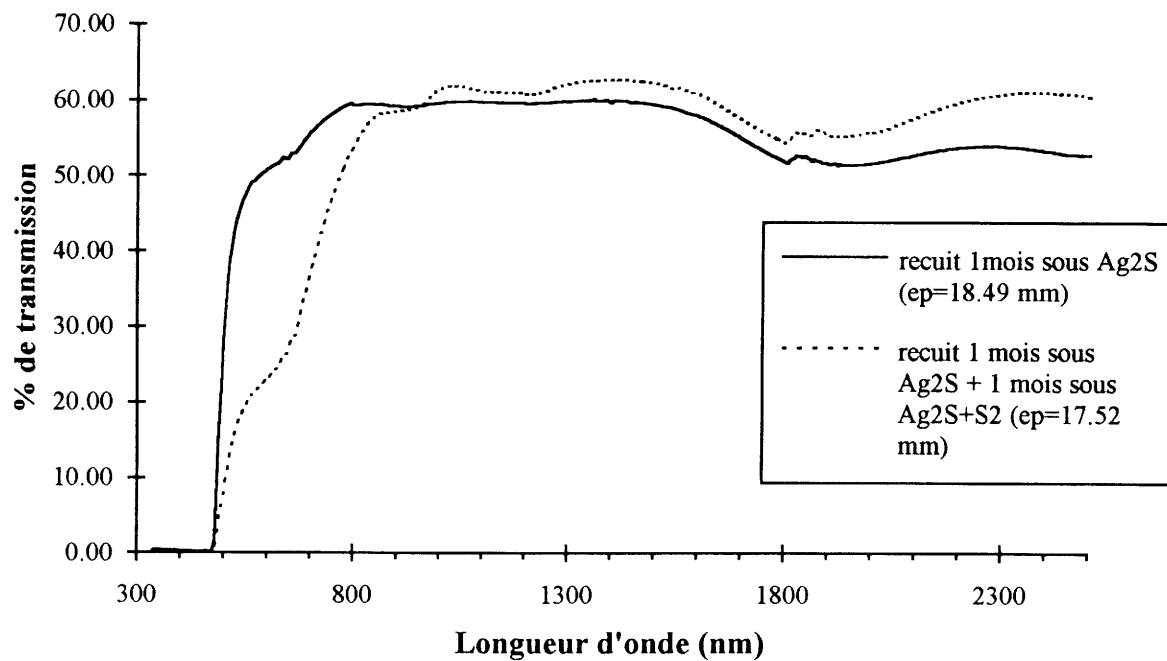


Fig.12: Spectres de transmission des monocristaux dans lesquels ont été découpés les échantillons dont les courbes $\log\sigma = f(1000/T)$ sont représentées aux figures 10 et 11

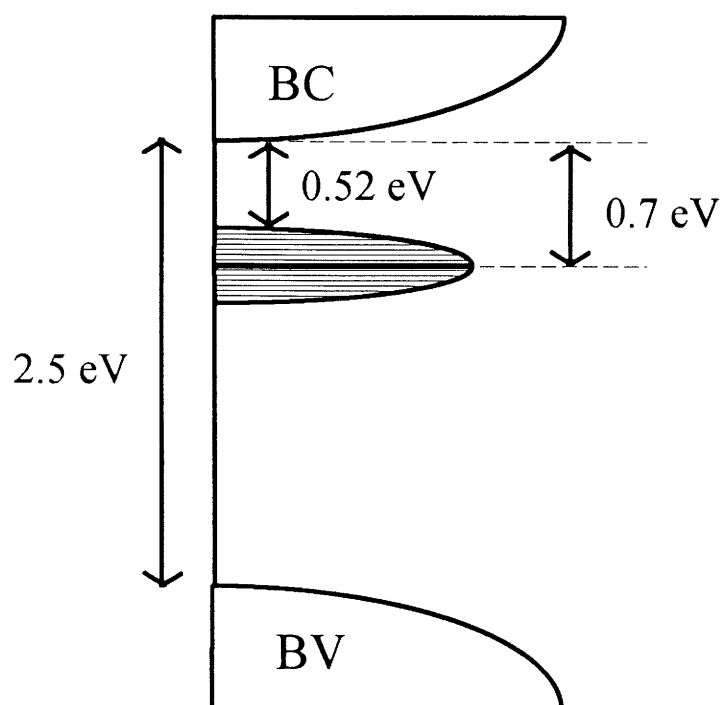


Fig.13: Schéma de la structure de bande de AgGaS_2 d'après nos résultats et selon l'hypothèse de Yu (9) d'une conductivité de type n

3.3.2. AgGaSe₂

Des mesures ont été effectuées sur des monocristaux bruts de croissance de sélénogallate d'argent issus de cristallogénèses de compositions de départ différentes (Fig.14 et 15). Dans le cas de la figure 14, on observe une transition vers 700K avec un changement de pente. Les énergies d'activation correspondantes sont d'environ 1.15 eV entre 600 et 700 K, et de 0.7 eV entre 700 et 800 K. Ces valeurs sont très différentes de la moitié de la largeur de la bande interdite ($E_G = 1.77$ eV). De plus, la diminution de la pente de la courbe $\log\sigma = f(1000/T)$ au-delà de 700 K laisse supposer que la transition observée est due à une réorganisation de la structure électronique du matériau. La solubilité à haute température dans la matrice cristalline des précipités riches en gallium et en sélénium pourrait expliquer ce phénomène (cf. §1.3.).

Dans le cas des échantillons issus de la cristallogénèse de composition de départ: 53% Ag₂Se - 47% Ga₂Se₃ (Fig.15), une transition importante est observée lors de la montée en température pour l'échantillon provenant du bas du lingot de croissance, mais n'apparaît pas pour l'échantillon issu de la partie supérieure, là où la concentration des précipités est la plus faible du fait de l'enrichissement de la phase liquide en Ag₂Se tout au long de la croissance (cf. §1.3.). Ce résultat est en parfait accord avec l'hypothèse que la dissolution des précipités est responsable de la transition observée sur la conductivité vers 700 K pour le premier monocristal et vers 600 K pour le second.

Il faut cependant noter la dérive importante des mesures, lors du refroidissement suivant l'inertie du four, par rapport à celles relevées lors de la montée en température. Cela semble montrer que le cristal n'est pas stabilisé chimiquement.

Une mesure de conductivité sur un monocristal de composition de départ 52% Ag₂Se - 48% Ga₂Se₃, recuit deux fois en présence de Ag₂Se (1% massique) pendant un mois, montre une nette amélioration de la stabilité thermique du cristal (Fig.16). La pente de la courbe $\log\sigma = f(1000/T)$, lors de la montée et de la descente en température correspond à une énergie d'activation de 0.9 eV, valeur proche de la moitié de la largeur de la bande interdite ($E_G = 1.77$ eV). Le cristal présente donc, après traitement thermique, un comportement semiconducteur intrinsèque et a atteint un état relativement stable.

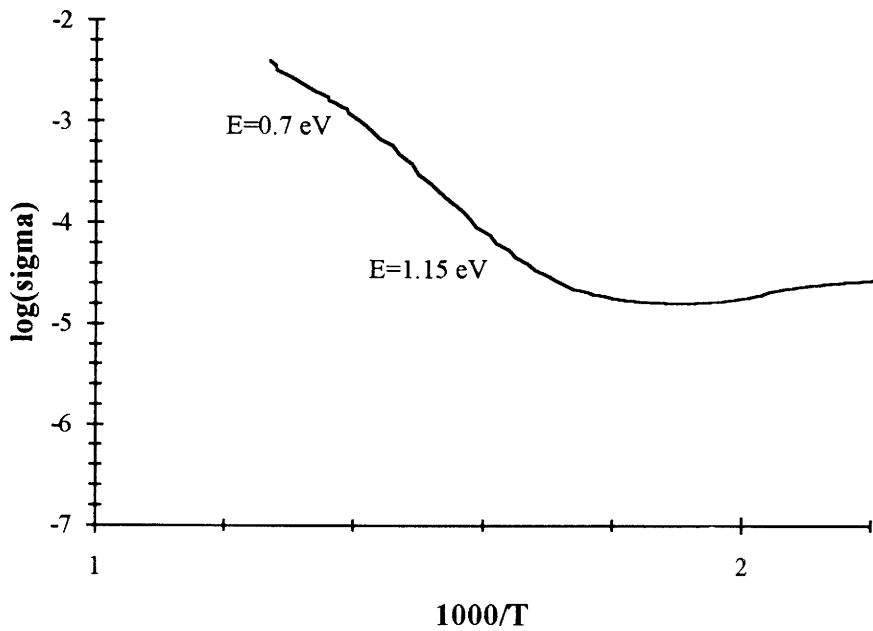


Fig.14 : Mesure de conductivité sur un monocristal de AgGaSe_2 ; 1ère montée en température (composition de départ: 52% Ag_2Se - 48% Ga_2Se_3)

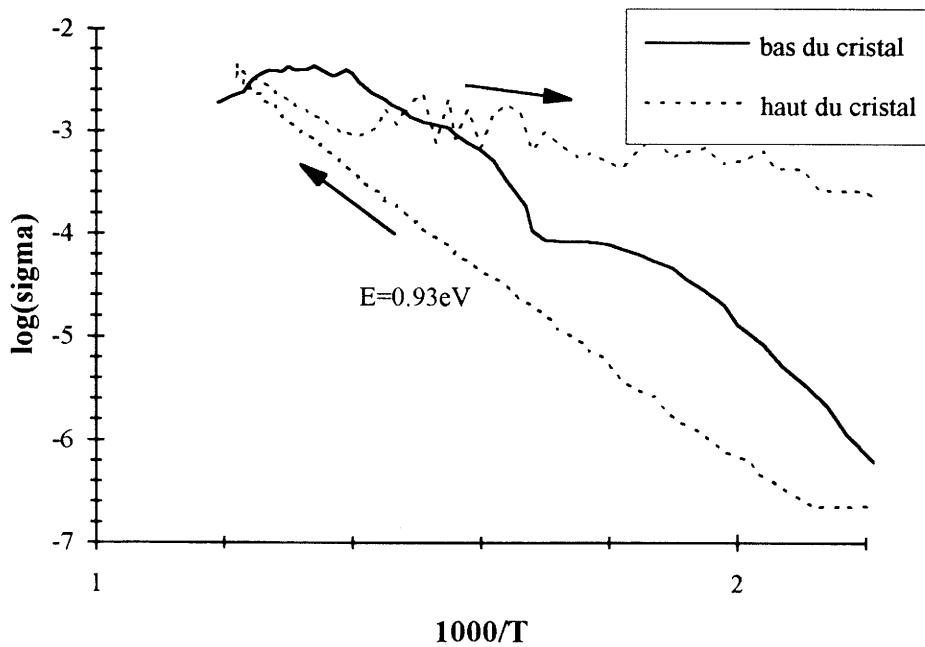


Fig.15 : Mesure de conductivité sur deux monocristaux de AgGaSe_2 issus de la même cristallogénèse (composition de départ: 53% Ag_2Se - 47% Ga_2Se_3)

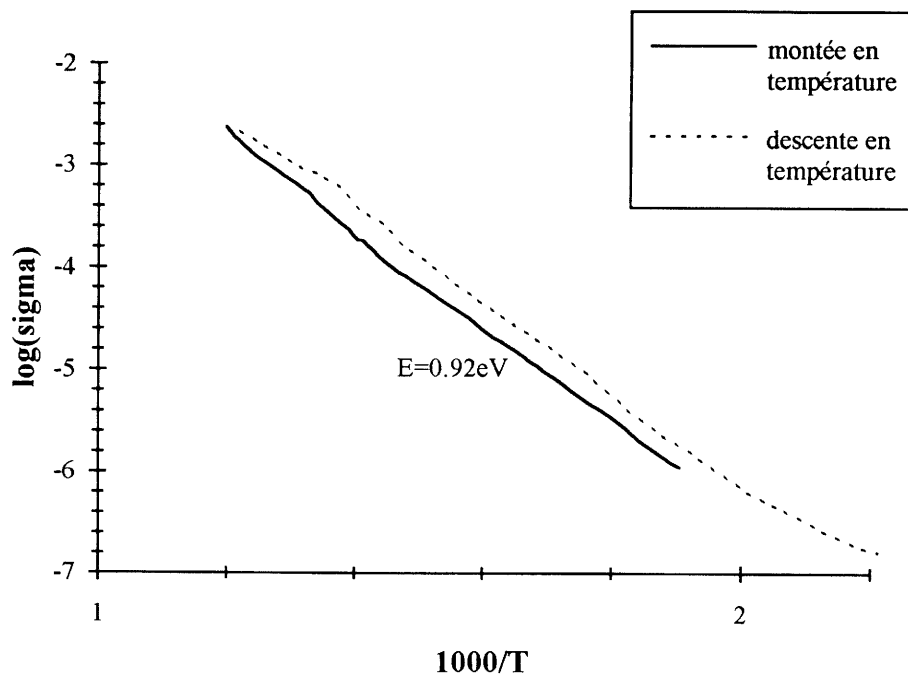


Fig.16 : Mesure de conductivité sur un monocristal de AgGaSe_2 recuit deux fois en présence de Ag_2Se pendant un mois; montée et descente en température (composition de départ: 52% Ag_2Se - 48% Ga_2Se_3)

3.4. Détermination de quelques paramètres thermiques

Le but de cette étude est de déterminer certains paramètres fondamentaux pour l'étude des processus de croissance par simulation numérique. Malheureusement, les paramètres que nous avons pu déterminer ne concernent que la phase solide, et dans des domaines de température relativement éloignés de la température de fusion. Cependant, ils permettent par extrapolation de donner un ordre de grandeur de leur valeur au voisinage de la fusion. Des relations empiriques permettront ensuite d'en déduire l'ordre de grandeur de ces mêmes paramètres pour les matériaux fondus. Nous pourrions ainsi, à défaut de valeurs exactes, définir un domaine d'étude pour la modélisation de l'hydrodynamique de la phase fluide, que nous aborderons au chapitre 5.

3.4.1. Mesure de capacité calorifique

Des mesures de capacité calorifique en fonction de la température ont été effectuées au Laboratoire de Chimie du Solide (LCS), à l'aide d'un microcalorimètre de type fluxmètre. Le domaine de température étudié s'étend de l'ambiante à 673 K, avec une incertitude absolue inférieure à $0.01 \text{ cal}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$.

Dans le cas de AgGaS_2 , une mesure a été effectuée à partir d'un échantillon monocristallin provenant d'une cristallogénèse de composition de départ stoechiométrique (Fig.17). La mesure conduit à une valeur de capacité calorifique pratiquement constante jusqu'à 623 K, de l'ordre de $0.08 \text{ cal}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ (soit $81 \pm 10 \text{ J}\cdot\text{mole}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$).

Quant à AgGaSe_2 , plusieurs mesures ont été effectuées avec des échantillons provenant de différentes cristallogénèses (Fig.18). Compte tenu de la précision des mesures, la composition de départ de la cristallogénèse ne semble pas influencer de façon notable la capacité calorifique du cristal. Celle-ci est pratiquement constante jusqu'à 673 K, avec une valeur d'environ $0.09 \text{ cal}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ (soit $126 \pm 14 \text{ J}\cdot\text{mole}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$).

Ces résultats sont à comparer avec les quelques valeurs publiées dans la littérature (Tab.1 et 2).

3.4.2. Mesure de diffusivité thermique

Des mesures de diffusivité thermique par la méthode flash en fonction de la température ont été effectuées au laboratoire de l'Aérospatiale, établissement d'Aquitaine.

Le principe de la méthode consiste à soumettre une face de l'échantillon à une perturbation thermique de courte durée (flash), et à observer la réponse en température qu'elle engendre sur l'autre face. L'échantillon étudié se présente sous la forme d'une lamelle monocristalline de AgGaSe_2 , d'épaisseur 1.43 mm, à faces parallèles orientées (001).

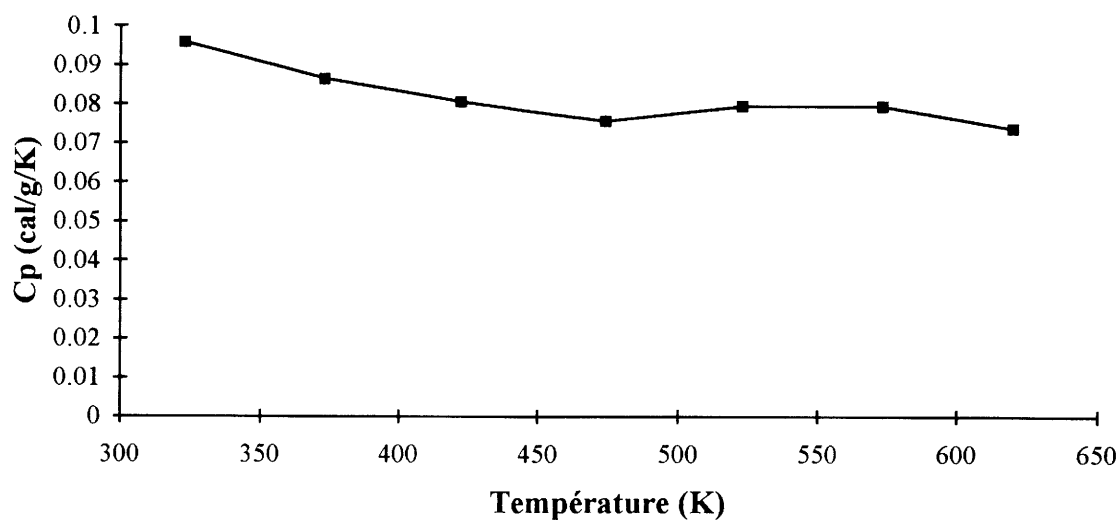


Fig.17: Mesure de la capacité calorifique C_p d'un échantillon monocristallin de $AgGaS_2$ en fonction de la température

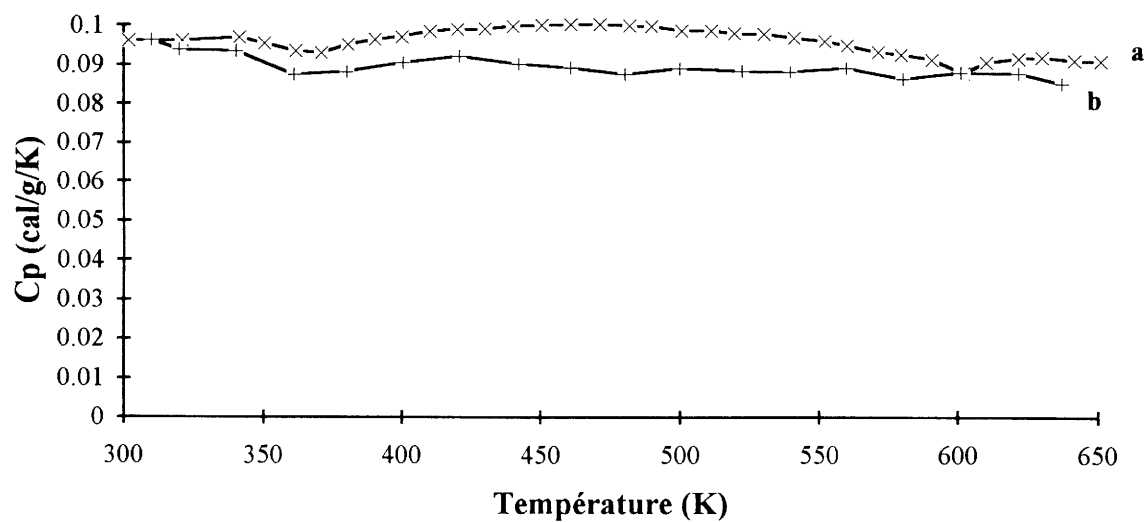


Fig.18: Mesure de la capacité calorifique C_p de deux échantillons monocristallins de $AgGaSe_2$ en fonction de la température

a) composition de départ: 52% Ag_2Se - 48% Ga_2Se_3

b) composition de départ: stoechiométrique

Cp (T) (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	Domaine de validité en température	Méthode de détermination	Réf.
117+7.10 ⁻³ T	T # 298.15 K	Estimation numérique d'après les C _p atomiques	12
66.4+78.87.10 ⁻³ T	-	Loi de Neumann - Kopp $\frac{1}{2}\{C_p(\text{Ag}_2\text{S}) + C_p(\text{Ga}_2\text{S}_3)\}$	13
81 ± 10	320 K < T < 620 K	Mesure calorimétrique	Nos travaux

Tab.1: Expression de Cp (T) de AgGaS₂ selon divers auteurs

Cp (T) (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	Domaine de validité en température	Méthode de détermination	Réf.
$12R (F(\theta_D/T) + c_1T + c_2T^2 + c_3T^3)$ <i>avec</i> $F(x_D) = \frac{3}{x_D^3} \int_0^{x_D} \frac{x^4 e^x dx}{(e^x - 1)^2}$ $12R=99.77 \quad \theta_D=220$ $c_1=-3.995 \quad c_2=2.393$ $c_3=-2.571$	300 K < T < 500 K	Paramétrage des résultats de mesures calorimétriques	14
95+23.10 ⁻³ T	T # 298.15 K	Estimation numérique d'après les C _p atomiques	12
126 ± 14	300 K < T < 650 K	Mesure calorimétrique	Nos travaux

Tab.2: Expression de Cp (T) de AgGaSe₂ selon divers auteurs

L'impulsion thermique est sous la forme d'un pulse laser; l'évolution de la température est enregistrée sur la face opposée à l'aide d'un détecteur infrarouge. La valeur de la diffusivité thermique a été déduite du thermogramme selon la méthode de Degiovanni (15).

Le problème majeur posé par l'emploi de la méthode flash dans le cas du thiogallate et du sélénogallate d'argent est dû à la nécessité que les transferts au sein de l'échantillon soient exclusivement de type diffusif. Or, le laser utilisé pour ce qui nous concerne est un laser YAG à 1.06 μm , longueur d'onde à laquelle ces matériaux sont transparents. Il a donc été nécessaire d'opacifier les faces des échantillons par un dépôt de carbone; un dépôt d'or n'étant pas accepté vue la réactivité de ces matériaux vis à vis des métaux. La transparence de l'échantillon testé a pu ainsi être réduite mais pas totalement éliminée comme le montre le thermogramme de la figure 19. Cependant, la répétition des mesures entre 373 et 473 K a montré une bonne reproductibilité des valeurs obtenues.

$$T = 373 \text{ K} \quad \kappa = 0.0044 \pm 0.0001 \text{ cm}^2/\text{s}$$

$$T = 473 \text{ K} \quad \kappa = 0.0032 \pm 0.0001 \text{ cm}^2/\text{s}$$

Des mesures à des températures plus élevées n'ont pas pu être effectuées étant donnée la réactivité du matériau vis à vis de l'enceinte métallique de l'appareil utilisé. Cependant, ces résultats montrent une décroissance de la diffusivité thermique de AgGaSe_2 avec la température. A titre de comparaison, aucune valeur de diffusivité thermique du thiogallate ou du sélénogallate d'argent n'ont pu être relevées dans la littérature.

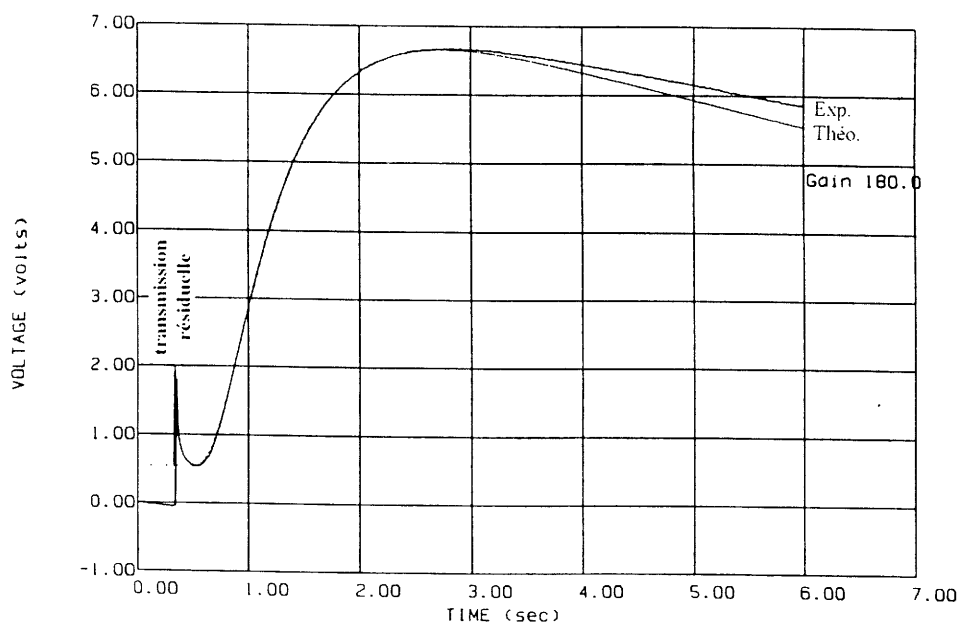


Fig.19: Thermogramme de mesure de diffusivité thermique d'un échantillon de AgGaSe_2 d'épaisseur 1.43 mm

3.4.3. Conductivité thermique

Les valeurs de diffusivité thermique, de capacité calorifique et de densité mesurées peuvent être comparées globalement avec celles de la littérature du point de vue de la conductivité thermique puisque:

$$\lambda = \rho \cdot C_p \cdot \kappa$$

avec

λ	conductivité thermique
ρ	masse volumique
C_p	capacité calorifique
κ	diffusivité thermique

Ainsi on obtient pour AgGaSe_2 :

$$T = 373 \text{ K} \quad \lambda = 0.94 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$$

$$T = 473 \text{ K} \quad \lambda = 0.68 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$$

Ces valeurs sont à comparer avec celles trouvées à l'ambiante dans la littérature (Tab.3).

Quels que soient les modèles employés, le calcul théorique de la conductivité thermique de AgGaS_2 et de AgGaSe_2 semble conduire à des résultats très différents de ceux obtenus par des mesures. Nos résultats sont en bon accord avec les dernières valeurs de conductivité publiées (21), d'autant plus que, d'une manière générale, la conductivité thermique d'un matériau diminue avec la température.

	Conductivité thermique (Wm ⁻¹ K ⁻¹)			Réf.
AgGaS ₂	11.5		c	16
	11.5		c	17
	4.5		c	18
	2.3		m	19
	11.7		c	20
	1.4	(//c)	m	21
	1.5	(⊥c)	m	
AgGaSe ₂	4.8		c	16
	3.1		c	17
	2.5		c	18
	2.5		m	19
	7.5		c	20
	1.0	(//c)	m	21
	1.1	(⊥c)	m	

Tab.3: Conductivité thermique de AgGaS₂ et de AgGaSe₂ selon divers auteurs
(m: mesuré c: calculé)

3.5. Conclusion

A l'aide d'analyses par microsonde de Castaing et par ICP, nous avons donc mis en évidence les phénomènes de ségrégation des deux phases qui précipitent dans la matrice monocristalline du sélénogallate d'argent:

* Ag_9GaSe_6 rejeté dans la partie supérieure des lingots de croissance

** la solution solide de Ag_2S dans Ga_2Se_3 , notée δ , qui précipite dans le cristal lors du refroidissement en raison de la solubilité rétrograde de Ga_2Se_3 dans AgGaSe_2 .

Grâce à une étude par microscopie électronique en transmission, les précipités de la phase δ ont pu être observés et leur structure comparée avec celle de la matrice cristalline.

Nous avons également montré que la présence de ces précipités était un facteur d'instabilité pour la conductivité électrique des monocristaux. L'évolution de la conductivité des monocristaux en fonction des recuits a donc pu être suivie.

Pour le thiogallate d'argent, un mois de recuit en présence de Ag_2S n'est pas suffisant pour stabiliser le matériau. Après un recuit d'un mois supplémentaire en présence de Ag_2S et de soufre, le matériau présente un comportement réversible avec la température, mais un niveau d'énergie est observé dans la bande interdite. Sa nature et sa position par rapport à un bord de bande n'ont pas pu être précisées dans l'état actuel des mesures, même si l'on propose que cette bande soit liée à des lacunes de soufre et que le matériau soit de type n.

Dans le cas de AgGaSe_2 , après un mois de recuit en présence de Ag_2Se , le matériau présente un comportement semiconducteur intrinsèque réversible avec la température.

La détermination de la capacité calorifique, de la diffusivité et de la conductivité thermique de AgGaS_2 et AgGaSe_2 est importante en vue de la modélisation numérique des échanges thermosolutaux dans l'ampoule de croissance. Bien qu'insuffisante pour déterminer de façon précise les nombres adimensionnels représentatifs du système étudié, leur connaissance permettra, au chapitre 5, de fixer les limites d'un domaine d'étude représentatif des conditions expérimentales.

Liste des figures

- Fig.1 Variation des pourcentages atomiques de Ag, Ga et Se suivant l'axe de croissance du cristal BV7 d'après une analyse par microsonde de Castaing
- Fig.2 Variation des pourcentages atomiques de Ag, Ga et Se suivant l'axe de croissance du cristal BV7 d'après quatre analyses par ICP
- Fig.3 Clichés de diffraction électronique de AgGaSe_2
- Fig.4 Détail de l'image haute résolution obtenue à partir du cliché de diffraction électronique correspondant à l'axe de zone [201] ($G=1\ 680\ 000$)
- Fig.5 Transformée de Fourier inverse d'une zone homogène et d'une zone du défaut
- Fig.6 Clichés de diffraction électronique de Ag_9GaSe_6
- Fig.7 Clichés de diffraction électronique de la phase δ
- Fig.8 Mesure de conductivité sur un monocristal de AgGaS_2 ; 1ère montée en température (composition de départ stoechiométrique)
- Fig.9 Mesure de conductivité sur un monocristal de AgGaS_2 ; montée et descente en température (composition de départ 52% Ag_2S - 48% Ga_2S_3)
- Fig.10 Mesure de conductivité sur un monocristal de AgGaS_2 recuit 1 mois en présence de Ag_2S ; montée et descente en température (composition de départ 52% Ag_2S - 48% Ga_2S_3)
- Fig.11 Mesure de conductivité sur un monocristal de AgGaS_2 recuit 1 mois en présence de Ag_2S puis 1 mois en présence de Ag_2S et de S_2 ; montée et descente en température (composition de départ 52% Ag_2S - 48% Ga_2S_3)
- Fig.12 Spectres de transmission des monocristaux dans lesquels ont été découpés les échantillons dont les courbes $\log\sigma = f(1000/T)$ sont représentées aux figures 10 et 11
- Fig.13 Schéma de la structure de bande de AgGaS_2 d'après nos résultats et selon l'hypothèse de Yu (9) d'une conductivité de type n
- Fig.14 Mesure de conductivité sur un monocristal de AgGaSe_2 ; 1ère montée en température (composition de départ: 52% Ag_2Se - 48% Ga_2Se_3)
- Fig.15 Mesure de conductivité sur deux monocristaux de AgGaSe_2 issus de la même cristallogénèse (composition de départ: 52% Ag_2Se - 48% Ga_2Se_3)

- Fig.16 Mesure de conductivité sur un monocristal de AgGaSe_2 recuit deux fois en présence de Ag_2Se pendant un mois; montée et descente en température (composition de départ: 52% Ag_2Se - 48% Ga_2Se_3)
- Fig.17 Mesure de la capacité calorifique C_p d'un échantillon monocristallin de AgGaS_2 en fonction de la température
- Fig.18 Mesure de la capacité calorifique C_p de deux échantillons monocristallins de AgGaSe_2 en fonction de la température
- Fig.19 Thermogramme de mesure de diffusivité thermique d'un échantillon de AgGaSe_2 d'épaisseur 1.43 mm

Liste des tableaux

- Tab.1 Expression de C_p (T) de AgGaS_2 selon divers auteurs
- Tab.2 Expression de C_p (T) de AgGaSe_2 selon divers auteurs
- Tab.3 Conductivité thermique de AgGaS_2 et de AgGaSe_2 selon divers auteurs

Bibliographie du chapitre III

- (1) FEIGELSON R.S., ROUTE R.K.
Optical Engineering 26, 2, 113 - 119 (1987)
- (2) GUITTARD M., et al.
Ann. Chim. Fr., 8, 215-25 (1983)
- (3) MIKKELSEN J.C.
J. Mater. Res. Bull. XII, 497-502 (1977)
- (4) PALATNIK L.S., BELOVA E.K.
Izv. Akad. Nauk SSSR Neorg. Mater. 1, 1883 (1965)
- (5) GORYUNOVA N.A., BORSHCHEVSKII A.S., TAKHTAREVA N.K.
Zh. Tekh. Fiz. 27, 1408 (1957)
- (6) EHOLIE R.
Thèse, Abidjan (1972)
- (7) KHAN M.Y.
J. Appl. Crystallogr. 10, 70 (1977)
- (8) OLLITRAULT-FICHET R., RIVET J., FLAHAUT J.
J. Solid State Chemistry 33, 49 - 61 (1980)
- (9) YU P.W., PARK Y.S.
Journal of Applied Physics 45, 823 (1974)
- (10) ANTONOV V.B., et al.
Dokl. Akad. Nauk. Az SSR, 13 (1974)
- (11) Von BARDELEBEN H.J., et al.
Physical. Status. Solidi. (a) 58, 143 (1980)
- (12) VOEVODINA O.V., IVANOVA M.A.
Russian Journal of Inorganic Chemistry 37, 12, 1438-40 (1992)

- (13) ENDO S., NODA Y., FURUKAWA Y.
Jpn. J. Appl. Phys. 32, 2118-20 (1993)
- (14) NEUMANN H., KÜHN, MÖLLER W.
Cryst. Res. Technol. 20, 9, 1225-9 (1985)
- (15) DEGIOVANNI A.
Rev. Gen. Them. 185, 420-41 (1977)
- (16) KISTAIAH P., SATYANARAYANA MURTHY K., LEELA IYENGAR
Thermal Conductivity 18, 127-37 (1985)
- (17) WASIM S.M.
Phys. Status Solidi (a) 51, 1, K35-40 (1979)
- (18) GARBATO L., RUSSI A.
Chem. Phys. Lett. 64, 2, 350-1 (1979)
- (19) BODNAR I.V.
Neorg; Mater. 28, 5, 965-8 (1992)
- (20) VALERI-GIL M.L., RINCON C.
Materials Letters 17, 59-62 (1993)
- (21) DONALD BEASLEY J.
Applied Optics 33, 6, 1000-3 (1994)

Chapitre IV
Propriétés et
caractérisations optiques

4.1. Domaine de transmission, absorption optique

Le domaine de transmission du thiogallate et du sélénogallate d'argent s'étend respectivement de 0.5 à 13 μm , et de 0.7 à 18 μm . Il est limité aux faibles longueurs d'onde par le bord de la bande d'absorption électronique, et aux grandes longueurs d'onde par l'absorption biphonon (Fig.1 et 2).

L'absorption électronique (1) ainsi que les vibrations de réseau (2 - 5) de ces deux matériaux ont été étudiées en détail par de nombreux auteurs.

Entre ces deux limites, la bande de transmission des cristaux bruts de croissance présente plusieurs domaines d'absorption attribués essentiellement, d'après la littérature, à deux phénomènes:

* La présence de précipités dans les cristaux qui provoque une diffusion importante aux faibles longueurs d'onde (§ 2.5.3.a).

** La non-stoechiométrie de la matrice cristalline due au départ en phase vapeur de soufre ou de sélénium plus volatils que les autres éléments (§ 2.5.3.b).

Selon la méthode de croissance utilisée, l'importance de ces phénomènes varie. Par analogie avec les procédés utilisés pour les semiconducteurs binaires II-VI dont les problèmes de non-stoechiométrie sont bien connus, les premiers auteurs se sont orientés vers des traitements de recuits des cristaux. Divers environnements ont été testés lors de ces recuits: air (6), vide (6,7), pression partielle de soufre ou de sélénium (8,10), et enfin en présence de sulfure ou de séléniure d'argent (9,10), lorsque les diagrammes de phase ont été mieux connus (cf. § 2.5.).

4.2. Indices de réfraction

La connaissance des indices de réfraction du thiogallate et du sélénogallate d'argent est un des éléments essentiels pour la réalisation d'un système optique non linéaire avec ces cristaux. En effet, ils conditionnent, selon les longueurs d'onde utilisées, les angles de découpe des cristaux. C'est pourquoi nous nous sommes appliqués à rassembler les valeurs trouvées dans la littérature, et les différents paramètres adaptés aux équations de Sellmeier.

Les indices de réfraction de AgGaS_2 ont été mesurés pour la première fois sur tout le domaine de transmission par Boyd (11) à l'aide d'un cristal préparé à la Bell Telephone .

D'autres mesures ont été effectuées sur des cristaux d'origines différentes et sur des domaines plus restreints (6). Certains auteurs se sont servis en partie des données de Boyd pour établir de nouvelles équations de Sellmeier (6,12,13).

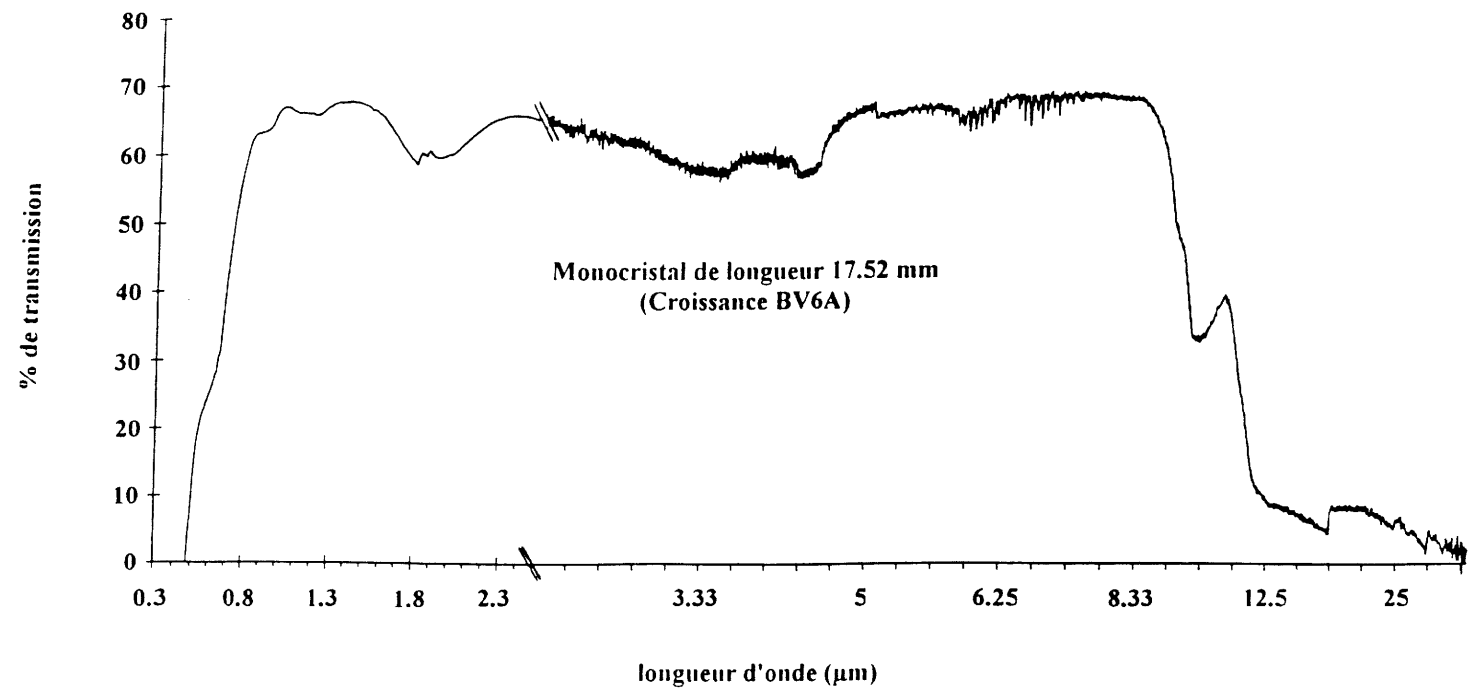


Fig.1: Bande de transmission d'un cristal de AgGaS_2

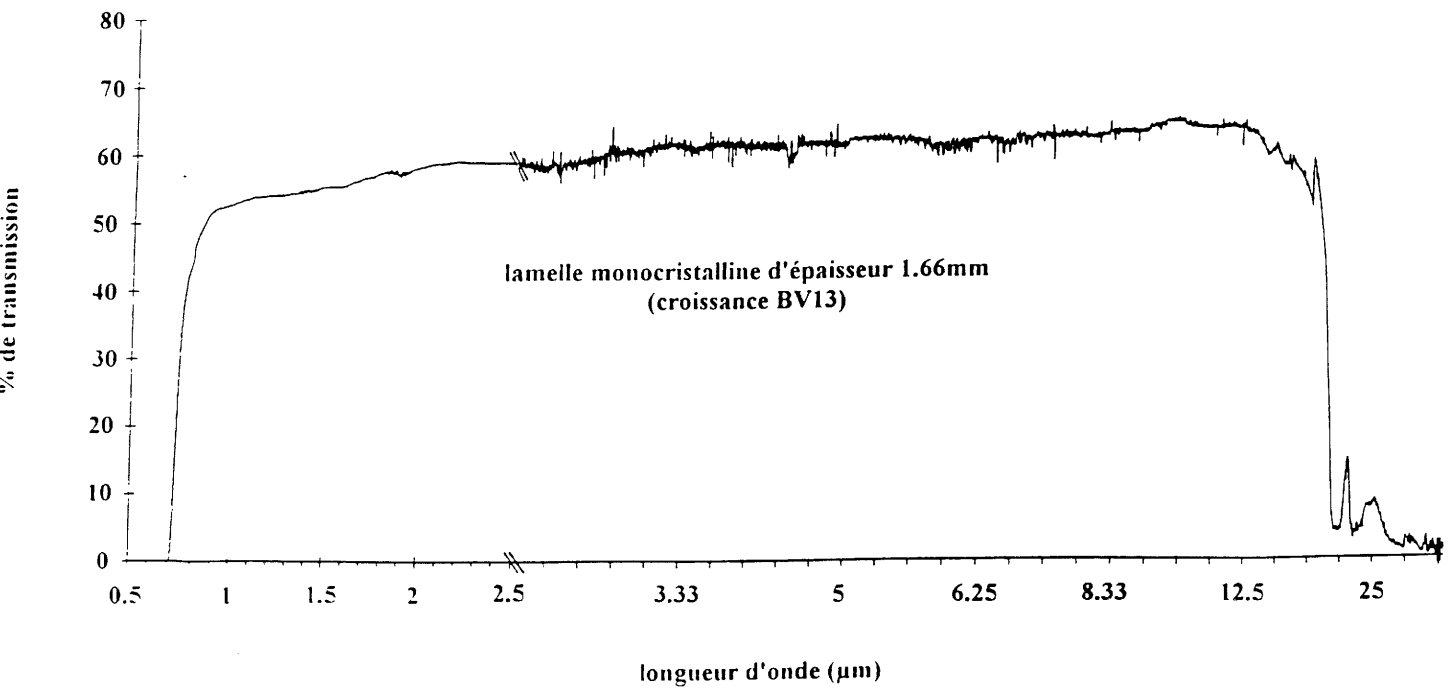


Fig.2: Bande de transmission d'un cristal de AgGaSe_2

$$n^2 = A + \frac{B}{1 - \frac{C}{\lambda^2}} + \frac{D}{1 - \frac{E}{\lambda^2}}$$

Le tableau 1 rassemble les différents paramètres de l'équation de Sellmeier pour AgGaS₂ rencontrés dans la littérature.

Domaine de longueur d'onde	Polarisation	A	B	C	D	E	Ref.
485 - 700 nm	Ordinaire	4.6187	1.3758	0.1205	199.28	950	6
	Extraordinaire	5.5373	0.5685	0.1725	636.85	950	
0.7 - 13 μm	Ordinaire	2.6149	3.1769	0.0739	2.1328	950	11
	Extraordinaire	3.0398	2.4973	0.0912	2.1040	950	
0.7 - 13 μm	Ordinaire	2.6149	3.1769	0.0739	2.1328	950	6
	Extraordinaire	2.0772	3.4519	0.0703	2.1168	950	
0.49 - 12 μm	Ordinaire	3.6280	2.1686	0.1003	2.1753	950	12
	Extraordinaire	4.0172	1.5274	0.1310	2.1699	950	
0.49 - 13 μm	Ordinaire	3.3970	2.3982	0.09311	2.1640	950	13
	Extraordinaire	3.5873	1.9533	0.11066	2.3391	1030.7	

Tab.1: Les paramètres de Sellmeier de AgGaS₂ selon les auteurs cités en référence

Quant à AgGaSe₂, la première mesure sur tout le domaine de transmission a été effectuée par Boyd (14) à l'aide d'un cristal obtenu par refroidissement lent. Deux paramétrages de ses résultats sont rassemblés dans le tableau 2.

Domaine de longueur d'onde	Polarisation	A	B	C	D	E	Ref.
0.725 - 13.5 μm	Ordinaire	3.9362	2.9113	0.38821	1.7954	40	15
	Extraordinaire	3.3132	3.3616	0.38201	1.7677	40	
0.725 - 13.5 μm	Ordinaire	4.6453	2.2057	0.1879	1.8377	1600	12
	Extraordinaire	5.2912	1.3970	0.2845	1.9282	1600	

Tab.2: Les paramètres de Sellmeier de AgGaSe₂ selon les auteurs cités en référence

4.3. Tenue au flux laser

4.3.1. Définition

La question de la limite d'endommagement d'un cristal par un flux laser est très importante pour la conception et la réalisation d'un système optique non linéaire en raison des intensités laser élevées auxquelles sont soumis les cristaux. Ce n'est pas à proprement parler une propriété linéaire du matériau mais plutôt la conséquence de plusieurs d'entre elles telles que l'absorption optique et la diffusivité thermique. Dans la littérature, nous trouvons plusieurs définitions du seuil de tenue au flux laser d'un cristal. Toutefois, celle généralement admise correspond à la puissance lumineuse maximale par unité de surface que peut supporter un cristal sans subir de dommage. Les tableaux 3 et 4 rassemblent les valeurs publiées à ce jour pour AgGaS_2 et AgGaSe_2 :

Longueur d'onde	Seuil de dommage optique (MW/cm^2)	Durée de l'impulsion laser	Réf
590 nm	O 3.8	0.5 μs	16
	E >4		
625 nm	O 4	0.5 μs	16
	E 5		
694 nm	20	10 ns	6
1.06 μm	20 - 25	35 ns	6
1.06 μm	25	10 ns	17
10.6 μm	25	200 ns	18

Tab.3 : Seuil de tenue au flux laser en MW/cm^2 de AgGaS_2 selon divers auteurs

Longueur d'onde	Seuil de dommage optique (MW/cm^2)	Durée de l'impulsion laser	Réf
1.06 μm	30	35 ns	15
2.1 μm	24	60 ns	19
2.1 μm	5 - 10	180 ns	
10.6 μm	13 - 40	50 ns	
10.6 μm	20 - 30	10 ns	17

Tab.4 : Seuil de tenue au flux laser en MW/cm^2 de AgGaSe_2 selon divers auteurs

D'un point de vue pratique, la plupart de ces cristaux sont destinés à une utilisation en continu. Il est donc plus important de connaître en dessous de quelle puissance laser un cristal peut être utilisé sans risque de l'endommager. C'est pourquoi, certains auteurs préfèrent définir la tenue au flux d'un cristal en fonction de la fréquence de répétition et du nombre d'impulsions laser que peut supporter ce cristal sans être endommagé (Tab.5 et 6).

De nombreux paramètres interviennent dans la valeur du seuil de tenue au flux laser. Quelques uns sont présentés ci-dessous:

a) La longueur d'onde du faisceau incident:

L'absorbance d'un cristal variant avec la fréquence, pour une longueur d'onde utilisée, le comportement du cristal sera différent à puissance égale. En particulier, dans le Tableau 3, Hanna (16) et Bhar (6) ont montré que le seuil d'endommagement de AgGaS_2 diminue avec la longueur d'onde au voisinage de la bande interdite. Nous avons vu précédemment (§4.1) que ce domaine de longueur d'onde correspond à l'absorption maximale des précipités présents dans les cristaux. On peut donc supposer que le phénomène observé par Hanna et Bhar est lié à l'absorption résiduelle due à ces inclusions.

b) La polarisation de l'onde dans un cristal optiquement actif:

Comme l'a montré Bhar (6), AgGaS_2 présente aux extrémités de sa bande de transmission un dichroïsme important avec des coefficients d'absorption très différents selon la polarisation de l'onde ($\alpha_E \gg \alpha_O$ au niveau de la bande interdite) (Fig.3). La mise en évidence d'une anisotropie de conductivité thermique dans AgGaS_2 et AgGaSe_2 (20) a pour conséquence que la tenue au flux sera différente suivant que l'onde lumineuse est polarisée de façon ordinaire ou extraordinaire (16).

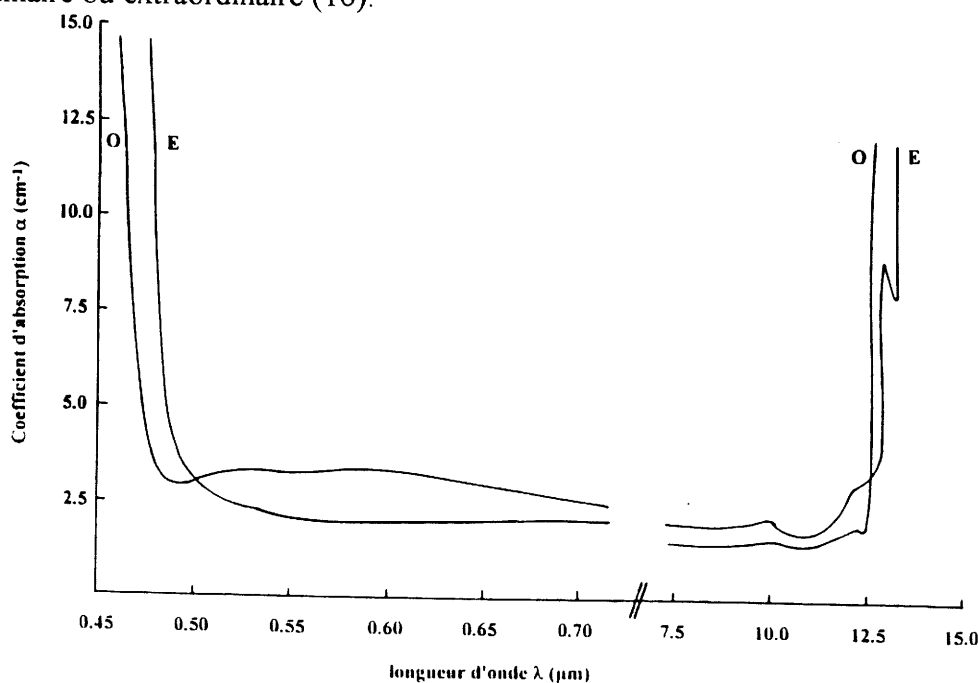


Fig.3: Influence de la polarisation sur le coefficient d'absorption de AgGaS_2 selon Bhar et Smith (6)

Longueur d'onde	Seuil de dommage optique (MW/cm ²)		Nombre d'impulsions laser	Durée de l'impulsion laser (ns)	Fréquence de répétition (Hz)	Réf.
580 nm	O	0.8	10	500	-	16
	E	1.2				
590 nm	O	2.4	3	500	-	
	E	3				
590 nm	O	1.8	10	500	-	
	E	2				
625 nm	O	3.6	3	500	-	
	E	4.5				
625 nm	O	2.5	10	500	-	
	E	3.6				
1.06 μm	13		100	20	10	13
1.06 μm	10		1000	20	10	
1.06 μm	12		1000	17.5	2	18
10.6 μm	25		1000	220 190	207 190	

Tab.5 : Seuil de tenue au flux laser en MW/cm² de AgGaS₂ en fonction du nombre et de la fréquence des impulsions selon divers auteurs

Longueur d'onde	Seuil de dommage optique (MW/cm ²)		Nombre d'impulsions laser	Durée de l'impulsion laser (ns)	Fréquence de répétition (Hz)	Réf.
1.06 μm	11		1000	35	6.6	15
10.6 μm	12		10	75	-	13

Tab.6 : Seuil de tenue au flux laser en MW/cm² de AgGaSe₂ en fonction du nombre et de la fréquence des impulsions selon divers auteurs

c) L'état de surface du cristal

Ziegler et Schepler (19) ont étudié à partir de cristaux de AgGaSe_2 commercialisés, l'influence du polissage et du traitement antireflet sur leur tenue au flux. Ils ont montré qu'ils pouvaient doubler la tenue au flux laser d'un même cristal traité antireflet en abaissant la valeur de la rugosité de surface de 26 -42 Å à 6 -14 Å.

d) La durée et la répartition dans le temps de l'impulsion laser:

A puissance égale, l'intensité lumineuse reçue par le cristal est inversement proportionnelle à la durée de l'impulsion appliquée. Ainsi un cristal supportera mieux une impulsion laser d'autant plus longue que sa diffusivité thermique sera élevée. Par contre, cela aura moins d'influence sur un cristal de faible diffusivité thermique. De même, dans le cas d'une mesure par impulsions multiples, pour que la fréquence de répétition n'intervienne pas sur la valeur du seuil, l'intervalle de temps entre chaque impulsion doit être suffisant afin que le cristal puisse se relaxer thermiquement. Il semble donc souhaitable d'utiliser des lasers ayant des durées d'impulsion très courtes et des fréquences de répétition faibles pour pouvoir comparer deux cristaux indépendamment de leur diffusivité thermique. Ainsi, certains auteurs (19,21) se sont aperçus que, pour des impulsions laser inférieures ou égales à 100 ns, l'influence de la durée et de la répartition temporelle de celles-ci devenait négligeable. Ils considèrent alors que la cause d'endommagement la plus représentative est la quantité d'énergie absorbable "instantanément" par le matériau plutôt que la puissance de l'impulsion ou l'intensité du champ électrique. On trouve donc également dans la littérature le seuil d'endommagement laser exprimé en terme de densité d'énergie (Tab.7).

Matériaux	Longueur d'onde	Seuil de dommage optique (J/cm^2)	Ref.
AgGaS_2	10.6 μm	3 - 3.5	21
AgGaSe_2	2.1 μm	2.8 - 3.3*	19
	10.6 μm	1.5 - 3	21

* Cristaux traités antireflet

Tab.7 : Seuil de tenue au flux laser en J/cm^2 de AgGaS_2 et AgGaSe_2 dans la littérature

4.3.2. Dispositif expérimental

Des mesures de tenue au flux laser à la longueur d'onde de 1.064 μm ont été effectuées au laboratoire central de recherche de Thomson - CSF sur des échantillons de thiogallate et de sélénogallate d'argent.

Le faisceau, issu d'un laser YAG déclenché à une cadence de 50 Hz, est focalisé par l'intermédiaire d'une lentille de 150 mm de focale, placée à 940 mm de la sortie du laser. Un système optique composé d'une lame demi-onde et d'un polariseur permet de doser finement l'énergie incidente sur l'échantillon. La zone de l'impact est visualisée à l'aide d'un microscope pour déterminer le seuil exact de l'apparition d'un dommage optique. L'énergie incidente sur l'échantillon est mesurée par un détecteur pyroélectrique. La largeur de l'impulsion à mi-hauteur est de 25 ns. Le diamètre du faisceau, au foyer de la lentille, a été mesuré grâce à une caméra CCD et à un système d'analyse de faisceau; au foyer de la lentille, il est de 73 μm dans le plan vertical et de 85 μm dans le plan horizontal. Ces valeurs sont celles, à $1/e^2$, de l'amplitude de la gaussienne qui lisse le mieux le profil spatial transverse du faisceau. Le coefficient de corrélation est de 0.975 dans le plan vertical et de 0.983 dans le plan horizontal. La surface de l'impact est alors de $2.45 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2$. Dans ces conditions, à une énergie de 25 μJ correspondra une puissance de 1 KW et une intensité de 41 MW/cm^2 . La durée de l'impulsion étant inférieure à 100 ns, on pourra considérer, comme Ziegler et Schepler (19), le seuil de tenue au flux laser en terme de densité d'énergie incidente, soit 1.02 J/cm^2 pour une énergie de 25 μJ .

4.3.3. Résultats et interprétation

L'expérience montre que, pour une intensité déterminée, la dégradation éventuelle apparaît avant une durée d'exposition au flux laser de deux minutes, correspondant à 6000 impacts. La tenue au flux laser ne sera donc définie que si le matériau a été soumis à au moins 6000 impulsions sans dégradation.

La plupart des échantillons étudiés ont été polis mécaniquement à la pâte diamantée.

Dans le cas de AgGaS_2 , 3 échantillons ont été testés (Tab.8):

* l'échantillon issu de l'expérience de croissance BV5A de composition de départ stoechiométrique et orienté suivant [110], se présente sous la forme d'une lamelle de dimension $36.73 \times 5.85 \times 2.10 \text{ mm}^3$ découpée à proximité de la périphérie du cristal brut de croissance, sur toute sa hauteur.

* les deux échantillons issus de l'expérience de croissance BV7A de composition de départ excédentaire de 2% en Ag_2S , orientés à 35° et 55° par rapport à l'axe c dans le plan

(100) sont des chutes de découpe d'un cristal en vue d'une expérience de doublage. Ils proviennent de la partie supérieure du cristal brut de croissance, proche de la périphérie, là où il est le plus transparent.

Echantillon	Puissance laser par impulsion (MW/cm ²)	Densité d'énergie par impulsion (J/cm ²)	Nombre d'impulsions	Commentaire
BV5A	26	1.06	6000	Une mesure tous les 7 mm depuis le haut de l'échantillon jusqu'en bas relativement à sa position dans le cristal initial
	19	0.77	"	
	21	0.86	"	
	22	0.90	"	
	23	0.94	"	
BV7A 55°c	16	0.41	6000	Tenue au flux homogène en surface
BV7A 35°c	16	0.41	6000	

Tab.8: Résultats des mesures de tenue au flux laser sur des cristaux de AgGaS₂

La variation de la valeur de tenue au flux laser de l'échantillon BV5A est relativement faible. Elle peut cependant s'expliquer par la faible qualité du polissage rendu difficile par la dimension de l'échantillon. Typiquement, celui-ci est meilleur aux extrémités qu'au centre en raison de l'effet de bord bien connu du polissage sur feutre.

Les échantillons issus de la croissance BV7A montrent quant à eux une bonne homogénéité de surface. La direction de propagation et de polarisation de l'onde incidente ne semble pas avoir une grande influence sur le seuil de tenue au flux laser puisque sa valeur est identique pour les deux échantillons. Bien qu'ils présentent très peu de précipités par rapport à l'échantillon BV5A, leur seuil de tenue au flux est plus faible. L'interprétation proposée se réfère au spectre de transmission du cristal, dont ces échantillons sont issus, représenté à la figure 32 du chapitre II. En effet, la bande d'absorption vers 720 nm s'étend jusqu'à proximité de 1.06 µm, longueur d'onde utilisée pour faire ces mesures.

Malgré ces problèmes de polissage et de bord de bande d'absorption, les valeurs du seuil de tenue au flux exprimées en MW/cm² sont du même ordre de grandeur que celles

trouvées dans la littérature. Il n'existe pas de valeur publiée du seuil de tenue au flux à $1.06\mu\text{m}$ en J/cm^2 . Il est raisonnable de penser qu'avec un bon polissage, et le dépôt d'une couche antireflet adaptée sur la surface du cristal, nos échantillons auraient une tenue au flux nettement améliorée.

Dans le cas de AgGaSe_2 , 14 échantillons issus de différentes expériences de croissance, et ayant subi ou non des recuits, ont été testés:

Echantillon	Puissance laser par impulsion (MW/cm^2)	Densité d'énergie par impulsion (J/cm^2)	Nombre d'impulsions	Commentaire
BV6B (100)	36	0.90	6000	Pas de dommage
	36	0.90	6000	Dompage instantané en certains points
BV6B (001)	29	0.73	6000	Noircissement
	29	0.73	6000	Dompage instantané en certains points
BV6M (100)	27	0.69	6000	Noircissement
	27	0.69	6000	Dompage instantané en certains points
BV7-1	31	0.78	6000	Noircissement
	33	0.82	6000	Dompage instantané en certains points
BV7-2	29	0.73	6000	Noircissement
	29	0.73	6000	Dompage instantané en certains points
RBV7-1.1	28	0.69	6000	Noircissement
	28	0.69	6000	Dompage instantané en certains points
RBV7-1.2	36	0.90	6000	Noircissement mais pas de dompage

BV8M(001)1	39	0.98	6000	Pas de dommage
	44	1.10	6000	Domage instantané en certains points
BV8M(001) 2	46	1.14	6000	Pas de dommage
	49	1.22	6000	Domage instantané en certains points
BV11 50°c	23	0.57	6000	Noircissement
	24	0.61	6000	Domage instantané en certains points
BV11 (001)	23	0.57	6000	Noircissement
	29	0.73	6000	Domage instantané en certains points
BV13H 50°c	38	0.90	6000	Pas de dommage
	38	0.90	6000	Domage instantané en certains points
BV13H (001)	26	1.06	6000	Noircissement
	26	1.06	6000	Domage instantané en certains points
BV13H 47°c	37	0.94	6000	Pas de dommage
	37	0.94	6000	Domage instantané en certains points

Tab.9: Résultats des mesures de tenue au flux laser sur des cristaux de AgGaSe₂

Ces expériences ont été effectuées exactement dans les mêmes conditions que pour les cristaux de thiogallate d'argent. Le comportement sous flux laser semble cependant très différent pour AgGaSe₂.

Certains échantillons, signalés dans les commentaires, montre que la dégradation du matériau se caractérise dans un premier temps par un noircissement de la surface de l'impact avant même que le seuil de dommage ne soit atteint. Cet effet concerne les échantillons ayant la plus faible tenue au flux laser. Au-delà de 35 MW/cm², aucun noircissement n'apparaît avant le seuil du dommage optique.

D'autre part, si on prend comme exemple le premier échantillon du tableau 9, en un point, son seuil de dommage est supérieur à 36 MW/cm^2 , mais pour une légère augmentation de l'intensité du faisceau on observe des détériorations instantanées du matériau à proximité ($< 0.1 \text{ mm}$) du point de référence. Cela semble montrer un caractère inhomogène de la résistance à la dégradation de AgGaSe_2 . Toutefois, étant données les faibles distances séparant les impacts, un effet de voisinage n'est pas à exclure.

Les échantillons RBV7-1.1 et RBV7-1.2, recuits ("R" dans la référence), ainsi que l'échantillon BV7-1, non recuit, ont tous été découpés au même niveau dans le lingot de la cristallogénèse BV7. Celui présentant le seuil de tenue au flux le plus élevé est l'échantillon RBV7-1.2, le seul qui présente un polissage optique $\lambda/4$ à $1.06 \mu\text{m}$. Cela montre l'importance prépondérante de la qualité du polissage sur la tenue au flux.

De même, si on considère les deux échantillons issus de la cristallogénèse BV8, découpés l'un à côté de l'autre dans la partie médiane ("M" dans la référence), et orienté de la même façon suivant (001), la différence de tenue au flux ne peut s'expliquer que par une qualité de surface différente.

Les résultats obtenus ne permettent pas de tirer pour le moment de conclusion quant à la dépendance du seuil de tenue au flux laser vis à vis de l'emplacement d'origine de l'échantillon dans le lingot monocristallin, ou du traitement thermique éventuellement subi par la suite.

Cependant, il faut noter que les échantillons issus de la croissance BV11, dont la composition de départ est excédentaire en sélénium, présentent les plus mauvaises valeurs de tenue au flux. D'autre part, les lamelles monocristallines découpées dans les dernières cristallogénèses issues de compositions excédentaires en Ag_2Se (2% pour BV8, et 3% pour BV13) conduisent aux meilleures valeurs de tenue au flux.

4.4. Génération de second harmonique

Les rappels théoriques nécessaires à la compréhension de ce phénomène sont rassemblés en annexe 2.

4.4.1. Composantes de la polarisation non linéaire

Le groupe spatial de AgGaS_2 et AgGaSe_2 étant $\bar{1}42d$, la relation $\mathbf{P}_{\text{NL}} = \chi^{(2)} [\mathbf{E}, \mathbf{E}]$ s'écrit alors vectoriellement:

$$\begin{pmatrix} P_x^{2\omega} \\ P_y^{2\omega} \\ P_z^{2\omega} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & d_{36} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & d_{36} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & d_{36} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_x^2 \\ E_y^2 \\ E_z^2 \\ 2E_y E_z \\ 2E_x E_z \\ 2E_x E_y \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 2d_{36}E_y E_z \\ 2d_{36}E_x E_z \\ 2d_{36}E_x E_y \end{pmatrix}$$

Les conditions d'accord de phase imposent que l'onde incidente soit ordinaire, donc sa composante suivant l'axe optique z est nulle ($E_z^\omega = 0$). Les composantes non linéaires du vecteur de polarisation s'écrivent alors:

$$\begin{aligned} P_x^{2\omega} &= 0 \\ P_y^{2\omega} &= 0 \\ P_z^{2\omega} &= 2 d_{36} E_x^\omega E_y^\omega \end{aligned}$$

Le vecteur champ électrique incident \vec{E}_0 étant orthogonal à l'axe c du cristal, si on note ϕ l'angle entre ce vecteur et l'axe a du cristal:

$$\vec{E}_0 \begin{pmatrix} E_x^\omega = E_0 \cos\phi \\ E_y^\omega = E_0 \sin\phi \\ E_z^\omega = 0 \end{pmatrix}$$

La composante de la polarisation vaut alors:

$$P_z^{2\omega} = 2 d_{36} E_0^2 \sin\phi \cos\phi = d_{36} E_0^2 \sin 2\phi$$

Afin d'obtenir une polarisation non linéaire maximum, il faut choisir $\phi = 45^\circ$.

De plus, seule la composante de la polarisation normale à la direction de propagation est effectivement exploitable. Si on note celle-ci $P_{\text{eff}}^{2\omega}$, on a comme le montre la figure 4:

$$P_{\text{eff}}^{2\omega} = P_z^{2\omega} \sin\theta_m$$

où θ_m est l'angle d'accord de phase entre l'axe c du cristal et la direction de propagation.

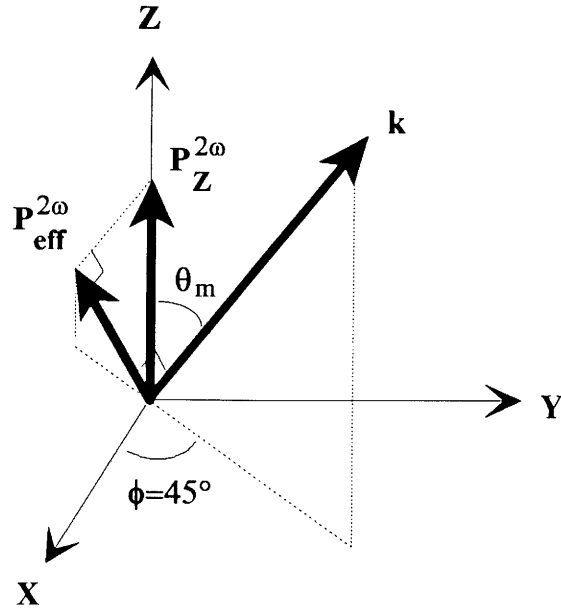


Fig.4: Représentation de la configuration de propagation optimale pour la génération de second harmonique dans un cristal de groupe spatial $I\bar{4}2d$ suivant un accord de phase de type I (X, Y, Z axes cristallographiques)

Finalement, la polarisation non linéaire effectivement exploitable s'écrit:

$$P_{\text{eff}}^{2\omega} = d_{36} E_0^2 \sin \theta_m = d_{\text{eff}} E_0^2$$

où $d_{\text{eff}} = d_{36} \sin \theta_m$ est le coefficient effectif non linéaire

4.4.2. Accord de phase

a) AgGaS₂

Des cristaux de AgGaS₂ ont été taillés afin de réaliser de l'harmonique deux suivant un accord de phase de type I à 9.2 μm à l'aide d'un laser CO₂. L'angle d'accord de phase est calculé à partir des valeurs de l'indice ordinaire et extraordinaire à la fréquence fondamentale et à la fréquence harmonique. Selon les paramètres de l'équation de Sellmeier considérés, les indices à la longueur d'onde de 9.2 μm et 4.6 μm varient peu (Tab.10).

L'angle d'accord de phase est donné par:
$$\sin^2 \theta_m = \frac{(n_o^\omega)^{-2} - (n_o^{2\omega})^{-2}}{(n_e^{2\omega})^{-2} - (n_o^{2\omega})^{-2}}$$

De plus, connaissant l'angle entre le vecteur champ électrique et l'axe a du cristal, 45°, qui donne un effet non linéaire maximum, nous en déduisons les orientations des découpes des cristaux (Fig.5).

Ref.	λ (μm)	n_o	n_e	θ_m
11	9.2	2.3635	2.3095	53.8°
	4.6	2.3988	2.3452	
6	9.2	2.3635	2.3076	52.6°
	4.6	2.3988	2.3436	
12	9.2	2.3636	2.3097	54.7°
	4.6	2.3995	2.3462	
13	9.2	2.3635	2.3095	54.3°
	4.6	2.3993	2.3456	

Tab.10: Indices de réfraction à 9.2 et 4.6 μm de AgGaS_2 selon les paramètres de l'équation de Sellmeier trouvés dans la littérature, ainsi que l'angle d'accord de phase correspondant

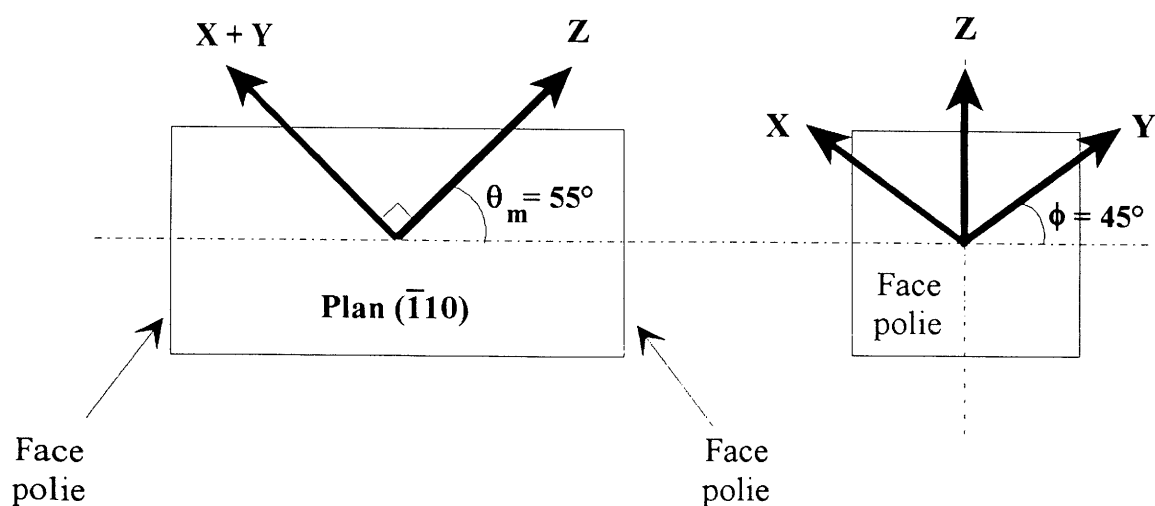


Fig.5: Schémas de découpe de monocristaux de AgGaS_2 en vue de génération de second harmonique à 9.2 μm

b) AgGaSe₂

Des cristaux de AgGaSe₂ ont été taillés afin de générer de l'harmonique deux suivant un accord de phase de type I à 10.4 μm à l'aide d'un laser CO₂. Les résultats du calcul de l'angle d'accord de phase, suivant les paramètres de l'équation de Sellmeier relevés dans la littérature, sont rassemblés au tableau 11. Une erreur a dû se glisser dans les valeurs des paramètres publiées par Kildal et Mikkelsen (15) car ils conduisent à des indices non compatibles pour la réalisation d'un accord de phase. Ces auteurs annoncent cependant qu'ils ont observé des angles d'accord de phase de type I entre 42.2 et 40.25° lors d'expériences de doublage de fréquences de laser CO₂ entre 5.2 et 6.0 μm.

Réf	λ (μm)	n _o	n _e	θ _m
15	10.4	3.1156	3.0809	accord de phase impossible
	5.2	1.7731	1.7421	
12	10.4	2.5926	2.5597	55.6°
	5.2	2.6144	2.5826	

Tab.11: Indices de réfraction à 10.4 et 5.2 μm de AgGaSe₂ selon les paramètres de l'équation de Sellmeier trouvés dans la littérature, ainsi que l'angle d'accord de phase correspondant

De même que pour AgGaS₂, l'angle φ doit être égal à 45° pour obtenir un effet non linéaire maximum, d'où les orientations des découpes des cristaux représentées à la figure 6.

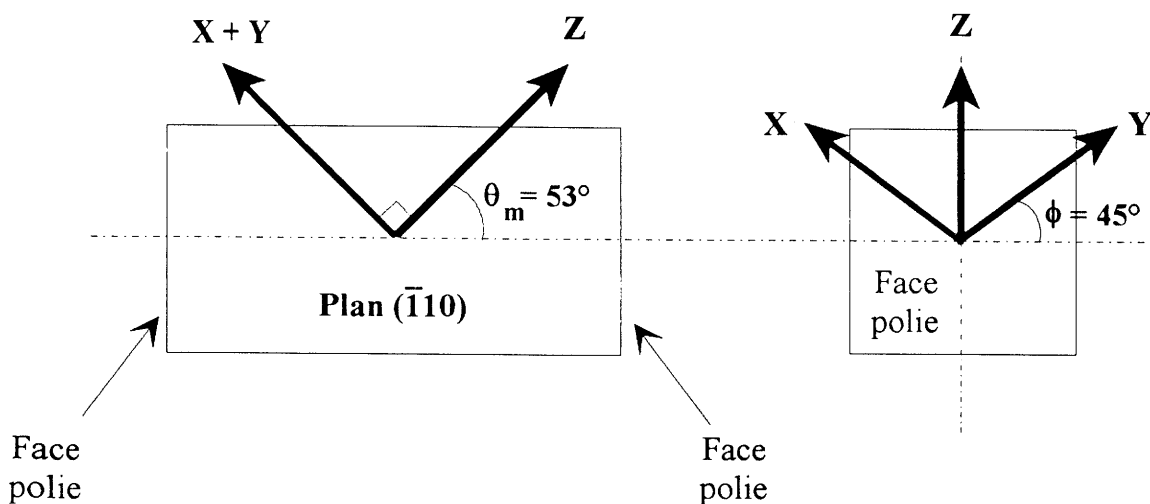


Fig.6: Schémas de découpe de monocristaux de AgGaSe₂ en vue de génération de second harmonique à 9.2 μm

4.4.3. Mesure du rendement de conversion dans un cristal de AgGaSe₂

Des mesures de doublage ont été effectuées à l'établissement de Cachan de la Société Anonyme de Télécommunication (SAT). L'échantillon testé est un monocristal de AgGaSe₂ de dimension 4 x 4 x 7 mm³, orienté à 53° de l'axe c et à 45° de l'axe a (Fig.6).

La mesure a été effectuée à la longueur d'onde de 10.29 μm. Le laser utilisé est un laser CO₂ déclenché à la cadence de 1.3 Hz. Le faisceau, gaussien, est focalisé par une lentille au niveau du cristal. Le rayon du mode au foyer de la lentille est de 1.7 mm.

L'énergie incidente étant de 25 mJ par impulsion, l'énergie obtenue à 5.15 μm est de 0.017 mJ par impulsion, soit un rendement de doublage de 0.07%. Ce résultat a été comparé à ceux de cristaux de AgGaSe₂ de diverses origines, dans des conditions similaires. Si l'on compense la faible longueur du cristal ainsi que l'absence de traitements antireflet, les résultats obtenus semblent corrects.

Théoriquement, une telle expérience doit permettre d'atteindre la valeur du coefficient de doublage d₃₆ du cristal testé, par la détermination des puissances incidente P^ω et doublée P^{2ω}. En effet, dans le cas où on peut considérer que la génération de second harmonique 2ω s'opère sur toute la longueur L du cristal, la puissance de second harmonique est donnée par:

$$P^{2\omega} = \frac{2\omega^2 (d_{\text{eff}})^2}{\pi n^{2\omega} (n^\omega)^2 \epsilon_0 c^3} \frac{(P^\omega)^2 L^2}{w_0^2} e^{-\left(\alpha^\omega + \frac{\alpha^{2\omega}}{2}\right)L} (T_c^\omega)^2 T_c^{2\omega} T_s$$

avec

n^ω, n^{2ω} l'indice du milieu vu par les pulsations ω et 2ω
α^ω, α^{2ω} l'absorption du cristal pour les pulsations ω et 2ω
T_c^ω, T_c^{2ω} la transmission du cristal pour les pulsations ω et 2ω
T_s la transmission de la lame de saphir servant à couper le faisceau pompe
ε₀ la permittivité du vide
c la vitesse de la lumière
w₀ "waist" du faisceau pompe
d_{eff} = d₃₆ sinθ_m le coefficient non linéaire effectif

Malheureusement, étant donnée la faible intensité du faisceau doublé détectée, la sensibilité de l'appareillage utilisé n'a pas permis de déterminer la répartition temporelle de l'impulsion. Il n'a donc pas été possible de déterminer le coefficient de doublage à partir de cette mesure. D'autres expériences sont en cours sur des cristaux de plus grande longueur.

4.4.4. Mesure d'acceptance angulaire d'un cristal de AgGaSe₂

Une mesure d'acceptance angulaire a été effectuée au laboratoire central de recherche de Thomson - CSF à l'aide d'un laser CO₂ travaillant en mode continu à la longueur d'onde de 10.29 μm. L'échantillon testé est un monocristal de AgGaSe₂ de dimension 5 x 5 x 8.22 mm³, orienté à 53° de l'axe c et à 45° de l'axe a (Fig.6).

En faisant varier l'angle entre le faisceau incident et la direction où l'efficacité du doublage est maximale, autour de l'angle d'accord de phase, on mesure l'acceptance angulaire du cristal que l'on compare avec l'acceptance angulaire théorique calculée à partir de l'expression suivante:

$$\frac{I^{2\omega}}{I_{\text{Max}}^{2\omega}} = \frac{\sin^2\left(\frac{\Delta k L}{2}\right)}{\left(\frac{\Delta k L}{2}\right)^2} \quad \text{où} \quad \Delta k = \frac{2\omega}{c} \left(n_e^{2\omega}(\theta) - n_o^\omega \right)$$

avec θ : angle à l'intérieur du cristal

Afin de comparer la courbe théorique avec le résultat expérimental obtenu en fonction de l'angle d'inclinaison du faisceau incident par rapport à la normale à la face d'entrée du cristal, il faut tenir compte de la réfraction à la surface du cristal (Fig.7). L'abscisse de la courbe d'acceptance angulaire théorique extérieure au cristal est donc $\theta_{\text{ext}} = \arcsin\left(n_o^\omega \sin(\theta)\right)$.

Cependant un angle interne au cristal d'environ 7° entre la normale aux faces du cristal et la direction d'accord de phase montre que les valeurs des indices du cristal diffèrent sensiblement des valeurs relevées dans la littérature. De plus, il a été observé que le montage n'était pas optimisé. En particulier, le cristal ne se trouvait pas exactement au point de focalisation du faisceau pompe, par conséquent, l'efficacité de doublage mesurée ne correspondait pas au maximum.

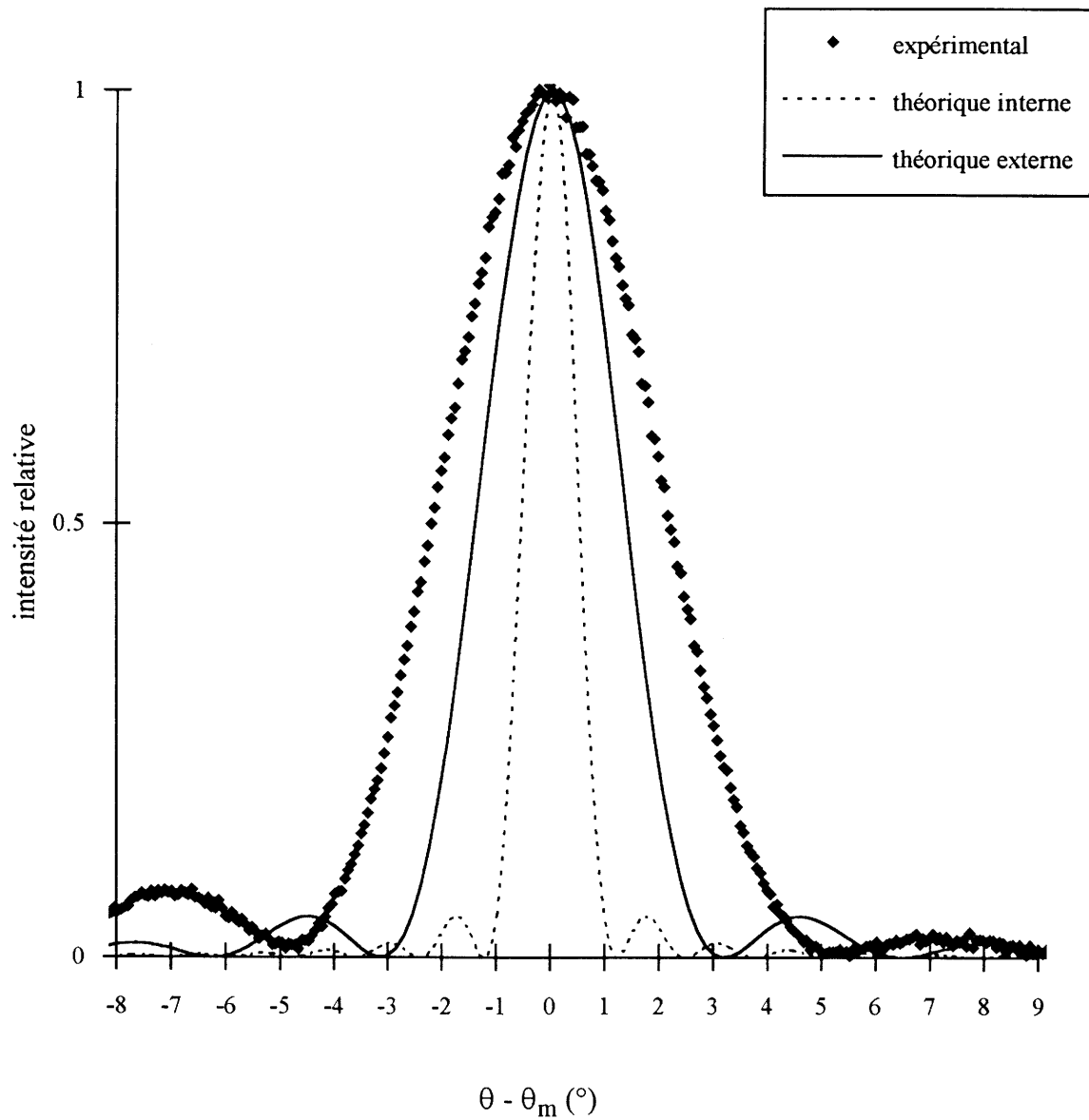


Fig.7: Acceptance angulaire d'un monocristal de AgGaSe₂

($P^\omega = 1W$ $L = 0.822 \text{ cm}$ $\omega_0 = 0.3 \text{ mm}$)

4.5. Conclusion

Le but de la caractérisation optique du thiogallate et du sélénogallate d'argent était de vérifier la qualité optique des cristaux synthétisés par la réalisation d'expériences de génération de seconde harmonique.

Les résultats obtenus montrent que nos cristaux présentent une qualité optique comparable à ceux dont l'étude a été relevée dans la littérature. Il faut noter toutefois le manque de données concordantes notamment pour les indices de réfraction de AgGaSe_2 , et la définition du seuil de tenue au flux.

La dimension actuelle des ampoules de croissance permet au mieux d'obtenir des cristaux, après recuit et repolissage, de 10 à 15 mm de long pour une coupe à 53° par rapport à l'axe c. Ces dimensions sont trop faibles pour permettre une mesure précise du rendement de conversion étant donnée la faible intensité de second harmonique détectée. Dans l'idéal, des cristaux de 25 à 30 mm de long sont nécessaires. C'est pourquoi un four de croissance permettant de réaliser des cristallogénèses de 35 mm de diamètre est en cours de développement.

Liste des figures

- Fig.1 Bande de transmission d'un cristal de AgGaS_2
- Fig.2 Bande de transmission d'un cristal de AgGaSe_2
- Fig.3 Influence de la polarisation sur le coefficient d'absorption de AgGaS_2 selon Bhar et Smith (6)
- Fig.4 Représentation de la configuration de propagation optimale pour la génération de second harmonique dans un cristal de groupe spatial $\bar{I}4_2d$ suivant un accord de phase de type I
- Fig.5 Schémas de découpe de monocristaux de AgGaS_2 en vue de génération de second harmonique à $9.2 \mu\text{m}$
- Fig.6 Schémas de découpe de monocristaux de AgGaSe_2 en vue de génération de second harmonique à $9.2 \mu\text{m}$
- Fig.7 Acceptance angulaire d'un monocristal de AgGaSe_2

Liste des tableaux

- Tab.1 Les paramètres de Sellmeier de AgGaS_2 selon divers auteurs
- Tab.2 Les paramètres de Sellmeier de AgGaSe_2 selon divers auteurs
- Tab.3 Seuil de tenue au flux laser en MW/cm^2 de AgGaS_2 selon divers auteurs
- Tab.4 Seuil de tenue au flux laser en MW/cm^2 de AgGaSe_2 selon divers auteurs
- Tab.5 Seuil de tenue au flux laser en MW/cm^2 de AgGaS_2 en fonction du nombre et de la fréquence des impulsions selon divers auteurs
- Tab.6 Seuil de tenue au flux laser en MW/cm^2 de AgGaSe_2 en fonction du nombre et de la fréquence des impulsions selon divers auteurs
- Tab.7 Seuil de tenue au flux laser en J/cm^2 de AgGaS_2 et AgGaSe_2 dans la littérature
- Tab.8 Résultats des mesures de tenue au flux laser sur des cristaux de AgGaS_2
- Tab.9 Résultats des mesures de tenue au flux laser sur des cristaux de AgGaSe_2
- Tab.10 Indices de réfraction à 9.2 et 4.6 μm de AgGaS_2 selon les paramètres de l'équation de Sellmeier trouvés dans la littérature, ainsi que l'angle d'accord de phase correspondant
- Tab.11 Indices de réfraction à 10.4 et 5.2 μm de AgGaSe_2 selon les paramètres de l'équation de Sellmeier trouvés dans la littérature, ainsi que l'angle d'accord de phase correspondant

Bibliographie du chapitre IV

- (1) TELL B., SHAY J.L., KASPER H.M.
Physical Review B 6, 8, 3008 (1972)
- (2) Van der ZIEL, MEIXNER A.E., KASPER H.M., DITZENBERGER J.A.
Physical Review B 9, 10, 4286 (1974)
- (3) POPLAVNOI A.S., TJUTEREV V.G.
Journal de physique , 36, 9, C3-169 (1975)
- (4) CAMASSEL J., ARTUS L., PASCUAL J.
Physical Review B 41, 9, 5717 (1990)
- (5) ARTUS L., PUJOL J., PASCUAL J., CAMASSEL J.
Physical Review B 41, 9, 5727 (1990)
- (6) BHAR G.C., SMITH R.C.
IEEE Journal of Quantum Electronics, QE-10, 7, 546 (1974)
- (7) AIROLDI G., BEUCHERIE P., RINALDI C.
Journal of Crystal Growth 38, 239 (1977)
- (8) TELL B., KASPER H.M.
Physical Review B4, 12, 4455 (1971)
- (9) MATTHES H., VIEHMANN R., MARSCHALL N.
Applied Physics Letters 26, 5, 237 (1975)
- (10) ROUTE R.K., FEIGELSON R.S., RAYMAKER R.J., CHOY M.M.
Journal of Crystal Growth 33, 239 (1976)
- (11) BOYD G.D., KASPER H., McFEE J.H.
IEEE Journal of Quantum Electronics, QE-7, 563 (1971)
- (12) BHAR G.C.
Applied Optics 15, 2, 305 (1976)
- (13) FAN Y.X., ECKARDT R.C., BYER R.L., ROUTE R.K., FEIGELSON R.S.

Applied Physics Letters 45, 4, 313 (1984)

- (14) BOYD G.D., KASPER H.M., McFEE J.H., STORZ F.G.
IEEE Journal of Quantum Electronics, QE-8, 12, 900 (1972)
- (15) KILDAL H., MIKKELSEN J.C.
Optics Communications, 9, 3, 315 (1973)
- (16) HANNA D.C., RAMPAL V.V., SMITH R.C.
IEEE Journal of Quantum Electronics, 461-462 (1974)
- (17) Notice fournisseur: Cleveland Crystals, Inc., 1990
- (18) HANNA D.C., LUTHER-DAVIES B., RUTT H.N.,
SMITH R.C., STANLEY C.R.
IEEE Journal of Quantum Electronics, QE-8, 3, 317 (1972)
- (19) ZIEGLER B.C., SCHEPLER K.L.
Applied Optics, 30, 34, 5077 (1991)
- (20) BEASLEY J.D.
Applied Optics, 33, 6, 1000 (1994)
- (21) KILDAL H., ISELER G.W.
Applied Optics, 15, 12, 3062 (1976)

Chapitre V
Modélisation numérique

5.1. Introduction

Au cours de la dernière décennie, pour appréhender les problèmes de cristallogénèse, les spécialistes de croissance cristalline ont intensifié leur intérêt pour les mécanismes de transfert de masse et de chaleur, et leur modélisation. Cet intérêt s'est d'abord concentré sur la compréhension des transferts de chaleur entre le liquide, le cristal et le container, et leurs conséquences sur la qualité du cristal obtenu (1). L'influence du transfert de chaleur sur l'hydrodynamique de la phase liquide et ses effets sur la composition du cristal et les défauts induits ont été ensuite abordés (2,3).

La spécificité du problème posé par la croissance du thiogallate et du sélénogallate d'argent repose sur la forme conique particulière des ampoules. Dans la littérature, rares sont les références traitant de la modélisation d'expériences de croissance par la méthode Bridgman dans des ampoules ou des creusets présentant une partie conique (transition entre le germe (4) ou le capillaire permettant de sélectionner un grain (5) et le cristal lui-même) de dimension importante par rapport à la taille finale du cristal. De plus, dans ces expériences, le gradient de température n'est pas appliqué directement à la paroi de l'ampoule de croissance, mais à son support extérieur permettant de positionner et de maintenir l'ampoule dans l'axe du four de croissance. En ce qui nous concerne, c'est une tige de silice soudée en haut de l'ampoule qui permet de la positionner dans le four.

Nous avons donc entrepris une étude de simulation numérique spécifique à la configuration de croissance utilisée. Une étroite coopération entre la modélisation hydrodynamique et l'expérimentation doit nous permettre d'optimiser les conditions expérimentales, et d'adapter les paramètres de croissance aux propriétés physiques et chimiques du matériau, ceci afin d'obtenir des cristaux homogènes et de grande qualité optique.

Suite à un appel à propositions lancé à la communauté scientifique européenne par l'E.S.A. (Agence Spatiale Européenne) en 1991, dans le cadre du programme "Columbus precursor-flights", la proposition comprenant la croissance de AgGaS_2 et AgGaSe_2 a reçu un avis très favorable de la part du comité d'experts à cause de sa pertinence spatiale. Aussi, la simulation numérique va prendre en compte le terme gravité (nombre de Rayleigh) ainsi que les paramètres comme le facteur de forme de l'ampoule et la valeur de la viscosité (nombre de Prandtl). Les principaux objectifs de l'étude numérique sont:

- 1.- d'affiner les conditions aux limites en fonction des résultats expérimentaux
- 2.- d'interpréter les défauts structuraux et/ou de composition induits par les instabilités hydrodynamiques
- 3.- de corréler les propriétés optiques du matériau avec les conditions de croissance

4.- de montrer que la simulation numérique peut être un outil au service du spécialiste de cristallogénèse

5.- de démontrer que la microgravité peut être un moyen pour:

i) comprendre et analyser les mécanismes, à l'échelle microscopique, de croissance du matériau considéré par la méthode Bridgman

ii) prendre en compte des phénomènes secondaires à $g=1$ et devenant prépondérants dans un environnement de gravité réduite

iii) améliorer un code numérique non validé voire même validé (code commercialisé)

iiii) préparer un monocristal optimisé dans son homogénéité chimique et par voie de conséquence, possédant une tenue au flux laser et des effets non linéaires améliorés.

6.- de modéliser un four de cristallogénèse adapté à ces matériaux.

Deux études ont été menées successivement en collaboration avec l'Institut Méditerranéen de Technologie de Marseille, et la société ARCOFLUID dirigée par Mr Jalil OUAZZANI. La première s'articule autour de trois paramètres:

* Afin d'optimiser la croissance du cristal, l'angle θ de la partie conique évoluera entre 10° et 30° . L'étude de son influence se fera surtout sur le champ de vitesse des écoulements dans la phase liquide, ainsi que sur la forme de l'interface obtenue.

** Le matériau étudié possède à ce jour de nombreuses propriétés physiques inconnues. Le rôle de la simulation effectuée est donc, dans un premier temps, utile au dimensionnement de l'ampoule (facteur de forme) et permettra une meilleure compréhension du phénomène étudié. Dans cette optique, le nombre de Grashof et le nombre de Prandtl seront également des paramètres variables.

Afin de mieux relier la modélisation hydrodynamique à l'expérimentation, une seconde étude a été mise en oeuvre. Le profil thermique réel du four a ainsi été introduit dans le calcul. La détermination de quelques paramètres thermiques de nos matériaux (cf. §3.4.) nous a également permis de mieux cibler le domaine d'étude. Dans ce cadre, nous avons étudié l'équilibre thermique de l'ensemble "cristal + phase liquide", ainsi que l'hydrodynamique de la phase liquide pour deux positions caractéristiques de l'ampoule dans le four:

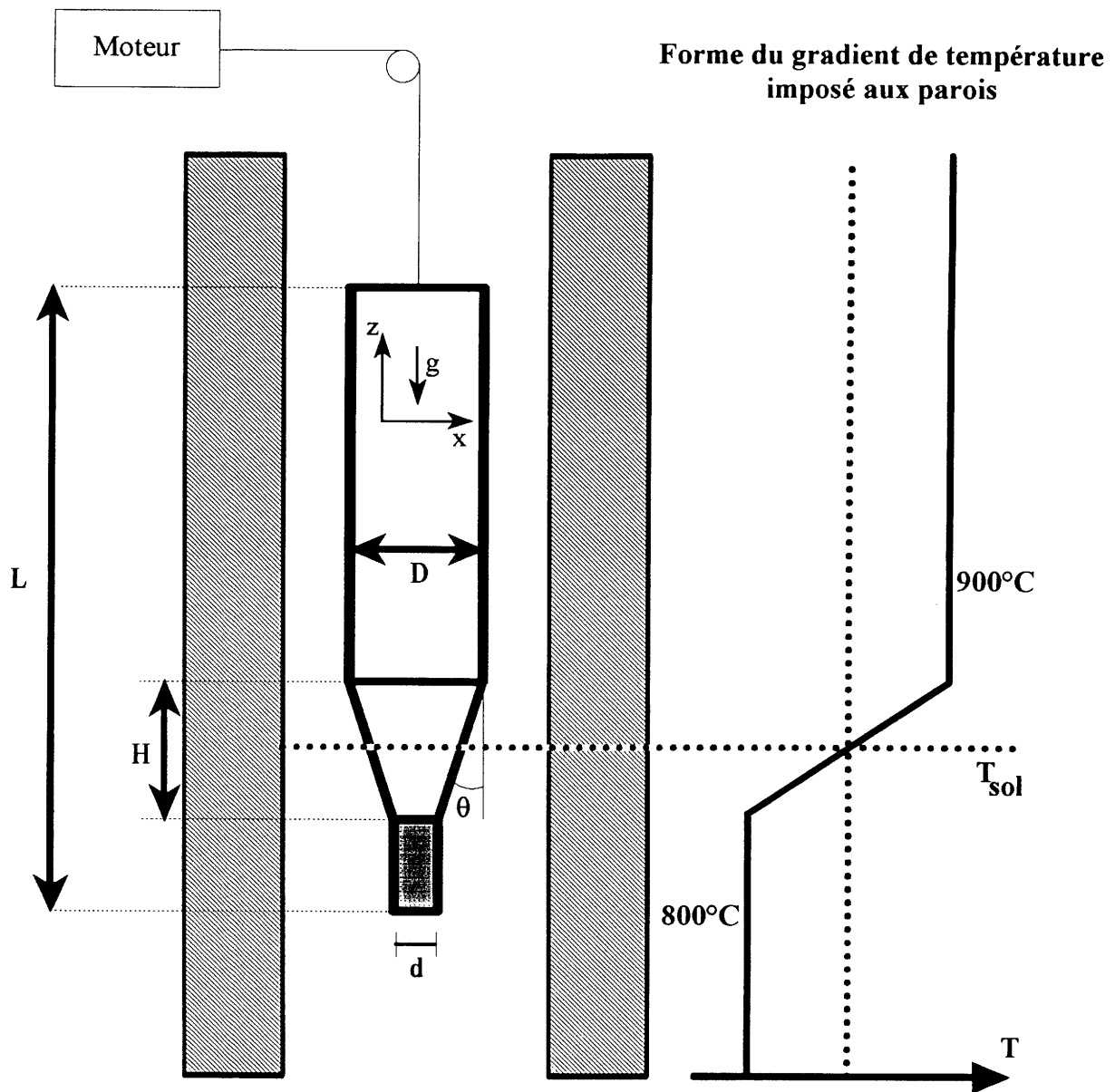
* Début de croissance: l'ampoule est placée dans le four de telle manière que la température de solidification imposée à la paroi se situe à mi-hauteur de la partie conique de l'ampoule

** Milieu de croissance: les deux tiers de la hauteur initiale de la phase liquide sont cristallisés.

5.2. Etude préliminaire

5.2.1. Modèle physique

Dans le modèle choisi, la hauteur totale "cristal + phase liquide" est d'environ 15 cm. A la base de l'ampoule et au-dessus du germe nous avons la partie conique d'une longueur variable dépendante de θ , et enfin une section cylindrique verticale de diamètre constante. L'inclinaison de 1.5° des parois de l'ampoule réelle est négligée. L'ampoule de croissance est positionnée dans le profil de température de telle façon que l'interface de solidification ($T_{sol.} = 850^\circ\text{C}$) soit à mi-hauteur du cône. Le profil de température appliqué à la paroi de l'ampoule est idéalisé comme le montre la figure 1. Seuls les échanges thermiques entre le cristal et la phase liquide sont pris en compte. L'épaisseur et la conduction à travers les parois de l'ampoule de silice sont négligées.



Les dimensions de l'ampoule : $L = 15 \text{ cm}$ $D = 2 \text{ cm}$ $d = 0.5 \text{ cm}$
 H et θ sont variables

Fig.1: Configuration du système modélisé

5.2.2. Mise en équation

a) Equations générales

Nous considérons que le problème étudié possède une symétrie de révolution cylindrique suivant l'axe de l'ampoule. Nos résultats sont donc présentés dans une configuration 2D. Au début de l'expérience, le milieu est entièrement fluide et gouverné par les équations suivantes :

$$\begin{aligned}
 \text{Conservation de la masse :} & \quad \frac{\partial \rho}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot \rho \vec{U} = 0 \\
 \text{Conservation du moment:} & \quad \frac{\partial \rho U}{\partial t} + \rho (\vec{U} \cdot \vec{\nabla} U) = -\vec{\nabla} P + \mu \nabla^2 U + \rho \vec{g} \\
 \text{Conservation de l'énergie :} & \quad \frac{\partial \rho H}{\partial t} + \rho \vec{U} \cdot \vec{\nabla} H = \lambda \nabla^2 T
 \end{aligned}$$

$$\text{où} \left\{ \begin{array}{ll}
 \vec{U} = u\vec{x} + w\vec{z} & \text{le vecteur vitesse} \\
 U = u \text{ ou } w & \text{composante de } \vec{U} \text{ correspondant} \\
 & \text{à la projection considérée} \\
 \rho & \text{la masse volumique} \\
 P & \text{la pression} \\
 \mu & \text{la viscosité dynamique} \\
 \vec{g} = -g\vec{z} & \text{la gravité} \\
 H & \text{l'enthalpie} \\
 \lambda & \text{la conductivité thermique}
 \end{array} \right.$$

b) Modélisation mathématique de l'écoulement

Dans le cas d'un fluide où les écarts de température sont faibles, l'approximation de Boussinesq permet de considérer la masse volumique constante, sauf pour le terme de flottaison, où elle dépend de la température. Dans ce cas, le développement limité au premier ordre de $\rho = \rho(T)$ permet d'écrire :

$$\rho(T_0 + \Delta T) = \rho(T_0) + \left(\frac{\partial \rho}{\partial T} \right)_{T_0} \Delta T$$

En posant que $\rho_0 = \rho(T_0)$ et en mettant ce terme en facteur, il vient:

$$\rho(T_0 + \Delta T) = \rho_0 \left(1 + \frac{1}{\rho_0} \left(\frac{\partial \rho}{\partial T} \right)_{T_0} \right) (T - T_0)$$

où $-\frac{1}{\rho_0} \left(\frac{\partial \rho}{\partial T} \right)_{T_0}$ est le coefficient d'expansion thermique à température constante que l'on note

β .

Le terme de flottaison s'écrit alors: $\rho(T)\bar{g} = \rho_0\bar{g}(1 - \beta(T - T_0))$. Pour tous les autres termes on a: $\rho = \rho_0$. Cette approximation permet une première simplification des équations de conservation qui s'écrivent désormais :

Conservation de la masse: $\bar{\nabla} \cdot \bar{U} = 0$

Conservation du moment:

sur Ox : $\rho_0 \left(\frac{\partial u}{\partial t} + \bar{U} \cdot \bar{\nabla} u \right) = - \frac{\partial P}{\partial x} + \mu \nabla^2 u$

sur Oz : $\rho_0 \left(\frac{\partial w}{\partial t} + \bar{U} \cdot \bar{\nabla} w \right) = - \frac{\partial P}{\partial z} + \mu \nabla^2 w - \rho_0 (1 - \beta (T - T_0)) g$

Conservation de l'énergie: $\frac{\partial \rho_0 H}{\partial t} + \rho_0 \bar{U} \cdot \bar{\nabla} H = \lambda \nabla^2 T$

Ce système d'équations gouverne l'écoulement dans la zone fluide de l'ampoule.

c) Modélisation du processus de solidification

Deux types d'approches sont possibles pour établir les équations de continuité en solidification:

* La méthode à 2 domaines ou "front tracking": Il s'agit dans ce cas d'établir les équations dans chaque milieu en supposant connues les conditions aux limites à l'interface.

** La méthode à 1 domaine: On considère ici le domaine entier, et les équations établies concernent donc à la fois l'écoulement dans le liquide et ce qui se passe dans le solide. En définissant ainsi le problème, la particularité d'un tel écoulement repose essentiellement sur l'ajout de termes sources adéquats. Nous avons utilisé cette seconde méthode.

On introduit donc les termes sources S_x et S_z dans les équations de conservation du moment. Ils sont de la forme:

$$S_x = - A \cdot u \quad S_z = - A \cdot w$$

où le coefficient A est fixé comme suit:

- Dans la région liquide, $A = 0$: les termes sources sont nuls et n'ont donc aucune influence sur l'écoulement.

- Dans le solide, la valeur de A est élevée de manière que le terme source introduit dans l'équation domine tous les termes de l'équation des moments. La résolution de l'équation donne alors une vitesse nulle.

d) Equations de bilan dimensionnées

En considérant le fluide newtonien, incompressible et l'écoulement laminaire, les équations complètes s'écrivent finalement:

$$\text{Conservation de la masse : } \vec{\nabla} \cdot \vec{U} = 0$$

Conservation du moment :

$$\text{Sur Ox : } \rho_0 \left(\frac{\partial u}{\partial t} + \vec{U} \cdot \vec{\nabla} u \right) = - \frac{\partial P}{\partial x} + \mu \nabla^2 u - A u$$

$$\text{Sur Oz : } \rho_0 \left(\frac{\partial w}{\partial t} + \vec{U} \cdot \vec{\nabla} w \right) = - \frac{\partial P}{\partial z} + \mu \nabla^2 w - \rho_0 (1 - \beta (T - T_0)) g - A w$$

$$\text{Conservation de l'énergie : } \frac{\partial \rho_0 H}{\partial t} + \rho_0 \vec{U} \cdot \vec{\nabla} H = \lambda \nabla^2 T$$

e) Adimensionnalisation des équations

La longueur de référence choisie pour l'adimensionnalisation est le diamètre D de la partie cylindrique supérieure de l'ampoule. Cette longueur est constante pour toutes les ampoules étudiées. A toute longueur l dimensionnée va correspondre une longueur l^* dans les équations adimensionnées telle que: $l^* = l / D$. Les expressions des autres variables adimensionnées se déduisent de cette relation:

$$u^* = u \frac{D}{\kappa} \quad P^* = P \frac{D^2}{\mu \kappa} \quad t^* = t \frac{\kappa}{D^2}$$

En ce qui concerne la température, on adimensionne celle-ci de manière à ce qu'elle soit comprise entre 0 et 1 dans la phase liquide, c'est-à-dire tant qu'un écoulement est encore présent dans l'ampoule. On pose donc:

$$T^* = \frac{T - T_{\text{sol}}}{T_{\text{max}} - T_{\text{sol}}}$$

D'où l'expression des équations adimensionnées:

Conservation de la masse : $\bar{\nabla} \cdot \bar{U}^* = 0$

Conservation du moment :

Sur Ox :
$$\frac{\partial u^*}{\partial t^*} + \bar{U}^* \cdot \bar{\nabla} u^* = -\frac{\partial P^*}{\partial x^*} + Pr \nabla^2 u^* - \frac{Pr}{A^*} u^*$$

Sur Oz :
$$\frac{\partial w^*}{\partial t^*} + \bar{U}^* \cdot \bar{\nabla} w^* = -\frac{\partial P^*}{\partial z^*} + Pr \nabla^2 w^* - Ra Pr T^* g - \frac{Pr}{A^*} w^*$$

Conservation de l'énergie :
$$\frac{\partial T^*}{\partial t^*} + \bar{U}^* \cdot \bar{\nabla} T^* = \nabla^2 T^*$$

en posant :

* nombre de Prandtl:

$$Pr = \frac{\nu}{\kappa} \quad \text{où} \begin{cases} \nu = \text{viscosité cinématique} \left(\nu = \frac{\mu}{\rho} \right) \\ \kappa = \text{diffusivité thermique} \end{cases}$$

** nombre de Rayleigh thermique:

$$Ra = \frac{\beta g (T_{\max} - T_{\text{sol}}) D^3}{\nu \kappa} \quad \text{où} \begin{cases} \beta = \text{coefficient d'expansion thermique} \\ g = \text{gravité} \end{cases}$$

*** nombre de Grashof:

$$Gr = \frac{Ra}{Pr}$$

Par commodité, la gravité g sera exprimée en unité de gravité terrestre $g_0 = 9.81 \text{ m}\cdot\text{s}^{-2}$.

L'ensemble des calculs de cette étude préliminaire a été effectué à l'aide du code numérique PHOENICS. Le domaine étudié a été divisé en 5400 mailles de calcul. Le maillage est plus resserré dans la partie inférieure de l'ampoule, afin d'étudier plus finement au niveau du cône la forme de l'interface solide - liquide. Dans tous les cas traités, le maillage se répartit comme suit (Fig.2):

- verticalement: 90 mailles, dont 55 dans la partie conique
- horizontalement: 60 mailles avec un resserrement près des parois

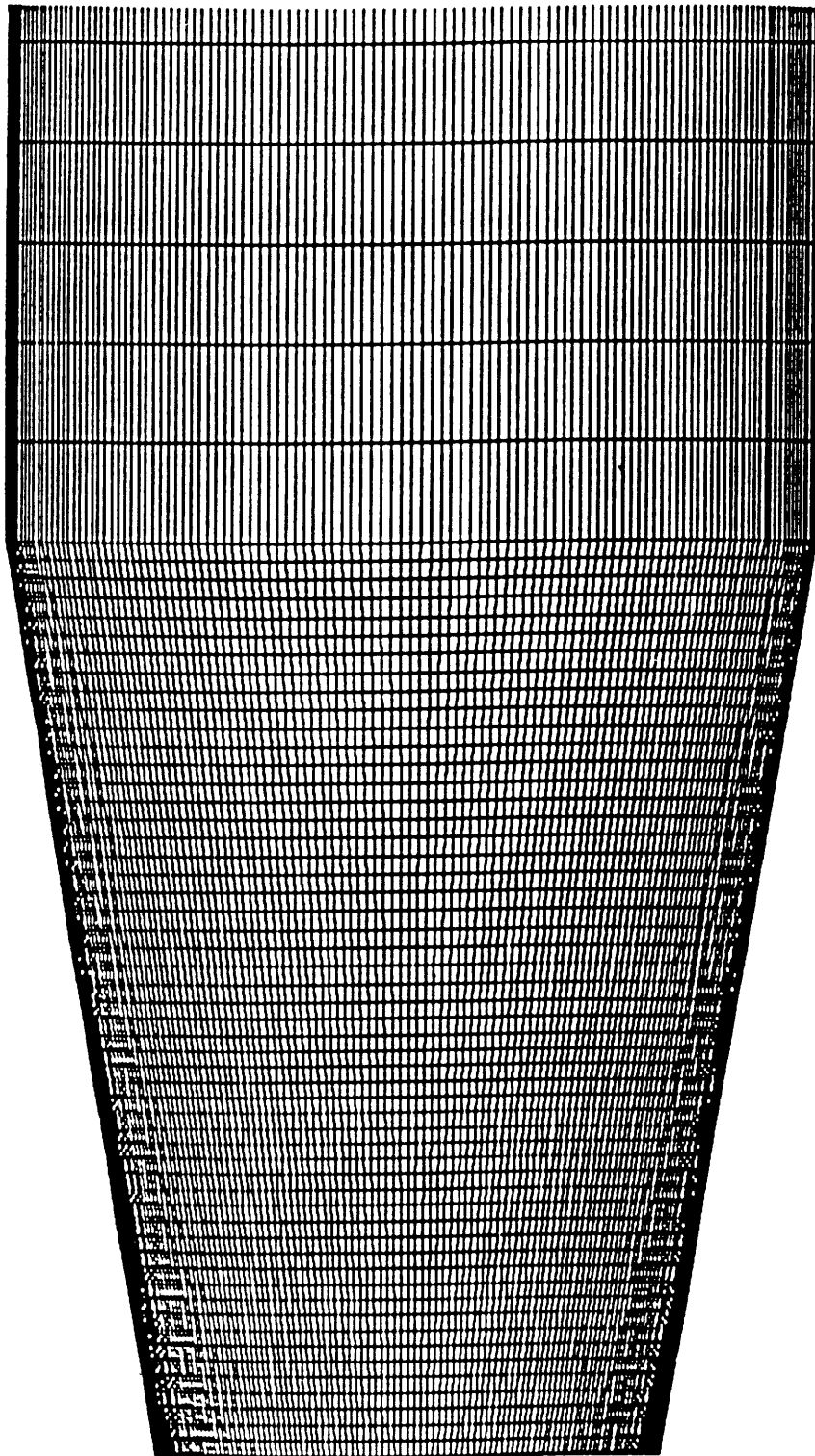


Fig.2: Maillage de l'ampoule

5.2.3. Résultats

Afin d'ouvrir au maximum le champ d'investigation de cette étude, nous avons choisi de faire varier trois paramètres:

- * l'angle θ : angle que fait la partie conique de l'ampoule avec la verticale (Fig.1)
- ** le nombre de Grashof, Gr: cela revient à faire varier le terme gravité qui agit sur la phase liquide
- *** le nombre de Prandtl, Pr: la méconnaissance des propriétés physiques du fluide nous contraint à faire varier ce nombre caractéristique de la phase liquide.

Les cas étudiés sont: $\theta = 10^\circ, 20^\circ, 30^\circ$

$$Gr = 10^3, 10^4, 10^5$$

$$Pr = 10, 50$$

a) Écoulement

Pour l'ensemble des cas étudiés, l'écoulement est composé de deux rouleaux convectifs symétriques. Pour une telle configuration, aucun écoulement n'est perturbé par la paroi supérieure de l'ampoule.

Pour Gr et Pr constants, on peut noter que l'influence de l'angle θ des parois sur la vitesse maximale au sein du fluide est négligeable. En effet, la vitesse maximale est atteinte dans la partie cylindrique.

Par contre, lorsque nous considérons l'angle constant ($\theta = 10^\circ$), on observe une grande sensibilité de la vitesse maximale aux variations de Gr: même si le nombre de Prandtl croît, la vitesse d'écoulement croît (Tab.1). Ceci peut paraître paradoxal, mais pour des valeurs de Grashof assez élevées, le paramètre gravité devient prépondérant sur le paramètre viscosité.

	Gr = 1000	Gr = 10000	Gr = 100000
Pr = 10	95 $\mu\text{m/s}$	520 $\mu\text{m/s}$	1700 $\mu\text{m/s}$
Pr = 50	330 $\mu\text{m/s}$	1300 $\mu\text{m/s}$	non étudié

Tab.1: Vitesse maximale de l'écoulement pour différentes valeurs de Gr et Pr, pour un angle θ égal à 10°

b) Etude de la forme de l'interface

Dans un premier temps, considérant Pr et θ constants, on analyse l'influence du Gr . Cette étude montre clairement que, pour obtenir une interface plane ou légèrement courbe, il est nécessaire de réduire ce nombre (Fig.3). Il est aisé d'assimiler la diminution de Gr à celle de la gravité.

A Gr et Pr constants, trois calculs effectués avec des angles de 10° , 20° et 30° montrent que c'est avec un angle de 30° que l'interface présente la plus grande planéité (Fig.4).

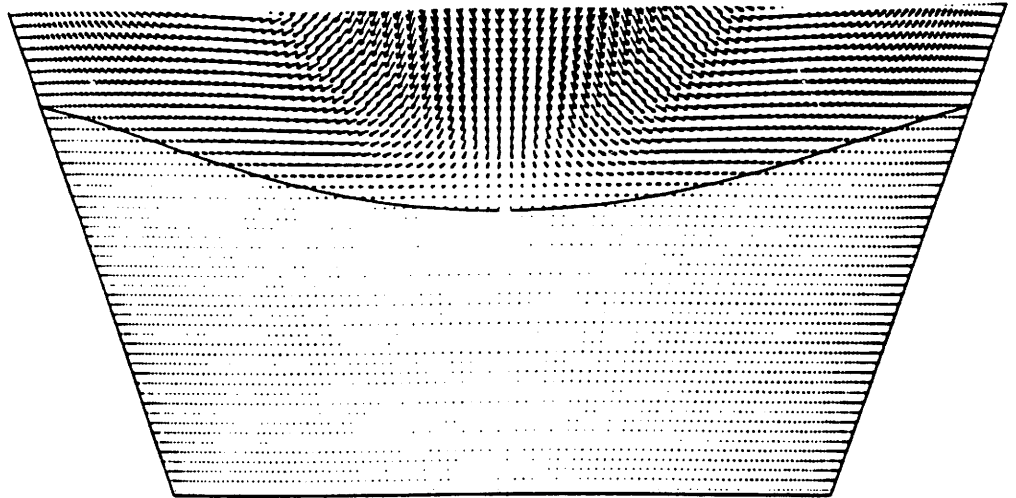
Enfin, dans l'ignorance des caractéristiques physiques de la phase liquide, la variation du Pr montre qu'une valeur faible est souhaitable pour réduire la déformation de l'interface (Fig.5).

c) Conclusion

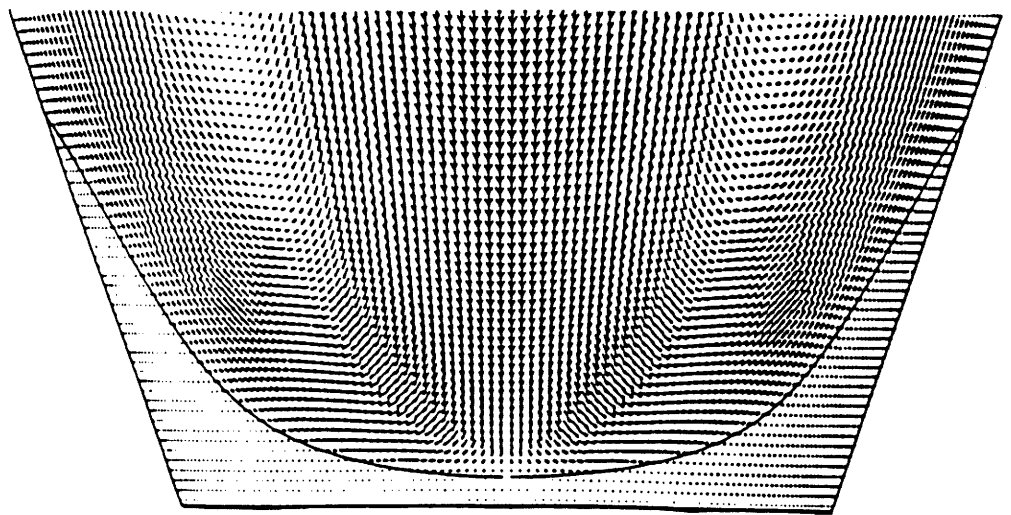
Cette étude préliminaire nous a permis de confirmer qu'une diminution de la gravité a une grande influence sur la configuration de l'hydrodynamique de la phase fluide et sur la forme de l'interface de solidification. Toutefois, la forme de l'interface solide - liquide annoncée par ces calculs ne peut être comparée à sa forme expérimentale, étant donné que l'effet de fuite thermique à travers le germe n'est pas pris en compte.

De plus, cette étude a permis de montrer l'influence du facteur de forme de l'ampoule de croissance sur l'interface solide - liquide. Toutefois, cette première étude reste très générale étant donné d'une part le caractère très schématique du modèle physique utilisé, et d'autre part, le caractère arbitraire des valeurs des nombres adimensionnels choisies. C'est pourquoi nous nous sommes attachés lors de la seconde étude à mieux cerner les propriétés thermiques du matériau considéré et à tenir compte des paramètres de cristallogénèse réels tels que le profil thermique expérimental du four utilisé.

GRASHOF = 1000



GRASHOF = 10000



GRASHOF = 100000

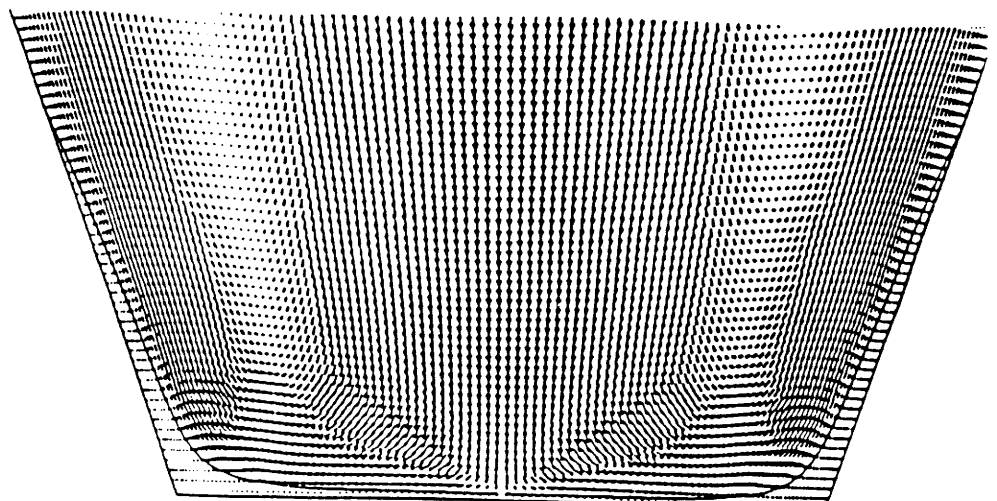
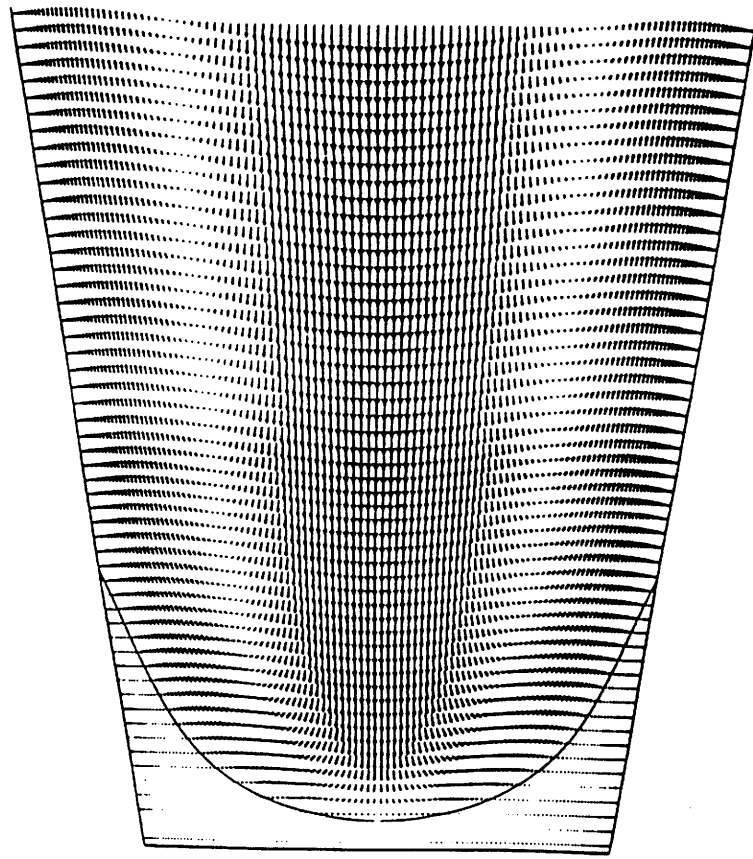
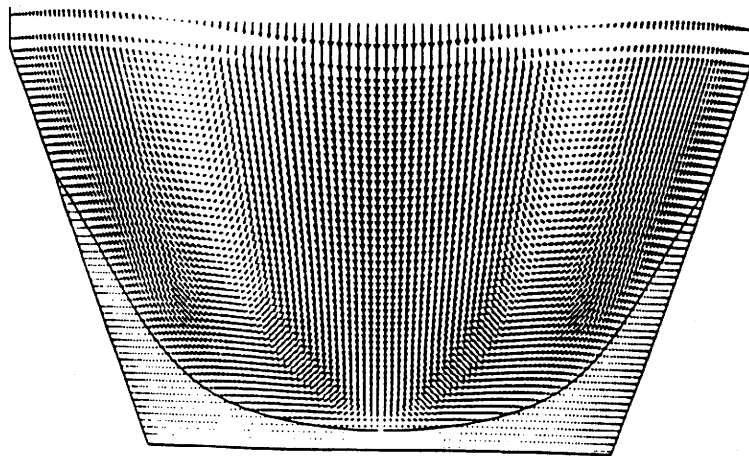


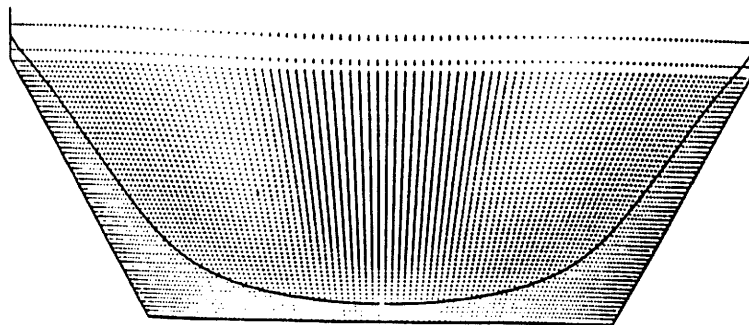
Fig.3: Influence du nombre de Grashof sur la forme de l'interface pour $Pr = 10$ et $\theta = 20^\circ$



$\theta = 10$ Degrés



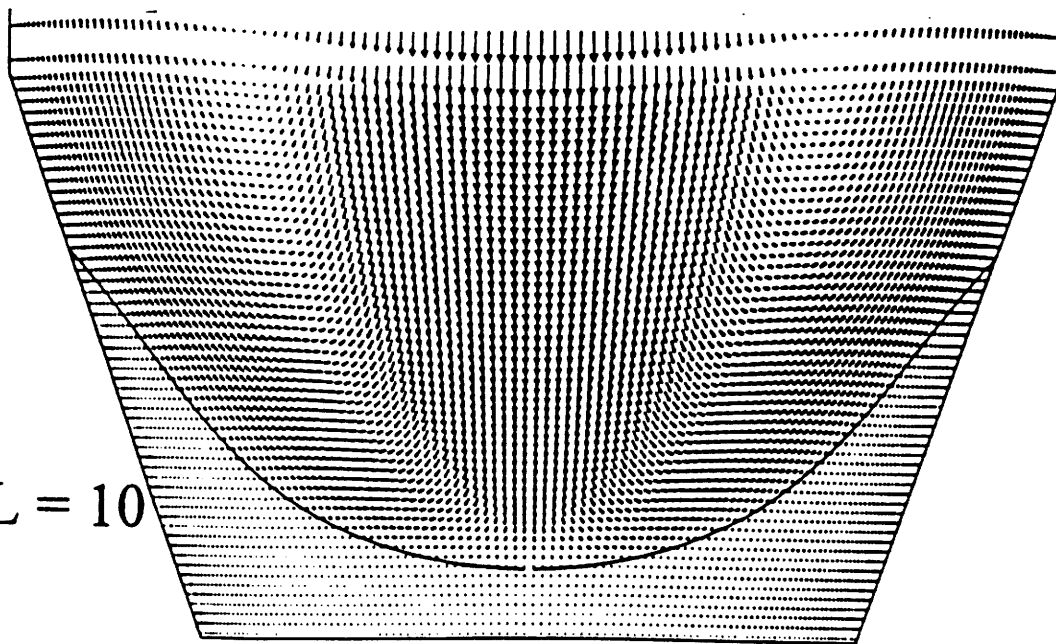
$\theta = 20$ Degrés



$\theta = 30$ Degrés

Fig.4: Influence de l'angle θ sur la forme de l'interface pour $Pr = 10$ et $Gr = 10^4$

PRANDTL = 10



PRANDTL = 50

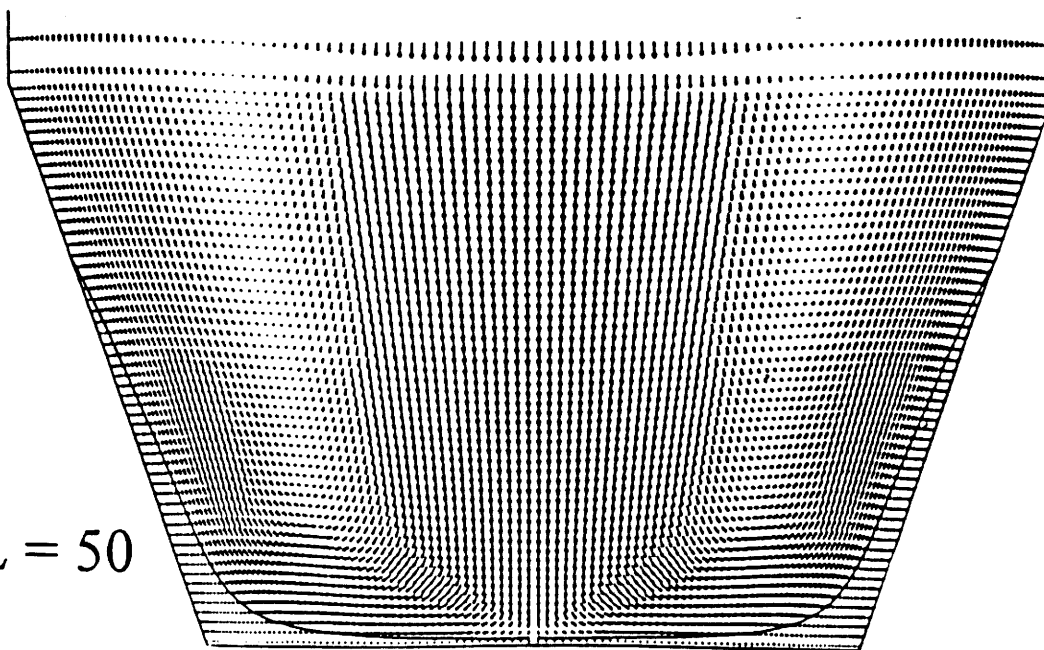


Fig.5: Influence du nombre de Prandtl sur la forme de l'interface pour $\theta = 20^\circ$ et $Gr = 10^4$

5.3. Deuxième étude

5.3.1. Modèle physique

a) Paramètres extérieurs

Le choix du nouveau modèle physique utilisé est lié à la volonté de se rapprocher le plus possible de l'expérience. Deux paramètres importants de la croissance ont été modifiés par rapport au modèle précédent:

- la forme exacte de l'ampoule a été respectée, ainsi que la hauteur totale "germe + cristal".
- le profil thermique mesuré du four a été paramétré numériquement et appliqué à la paroi de l'ampoule.

Etant donnée la vitesse de croissance relativement faible (<1.5 cm/jour), elle n'a pas été prise en compte. Seules deux positions caractéristiques de l'ampoule dans le four ont été étudiées:

- début de croissance: la température de solidification est imposée à la paroi de l'ampoule à mi-hauteur du cône (Fig.6)
- milieu de croissance: la température de solidification est imposée à la paroi à mi-hauteur de la partie supérieure de l'ampoule (Fig.7).

b) Caractéristiques physiques du fluide étudié

A cause de la forte réactivité des matériaux considérés, les valeurs de la diffusivité thermique et de la viscosité de AgGaS_2 et AgGaSe_2 liquides sont difficiles à déterminer et très entachées d'erreurs surtout pour la dernière caractéristique.

C'est pourquoi nous avons fait des approximations à partir des propriétés thermiques des matériaux solides. La mesure de la capacité calorifique et de la diffusivité thermique de AgGaSe_2 , ainsi que le calcul de sa conductivité thermique sont présentés au paragraphe § 3.4..

Pour ce qui est de la viscosité et du coefficient de dilatation thermique de AgGaSe_2 , un domaine d'existence raisonnable a été défini à partir des valeurs connues d'un certain nombre de matériaux fondus. Il faut noter toutefois que nous avons relevé une référence bibliographique faisant état d'une viscosité "qualitativement" élevée du bain fondu de AgGaS_2 (6).

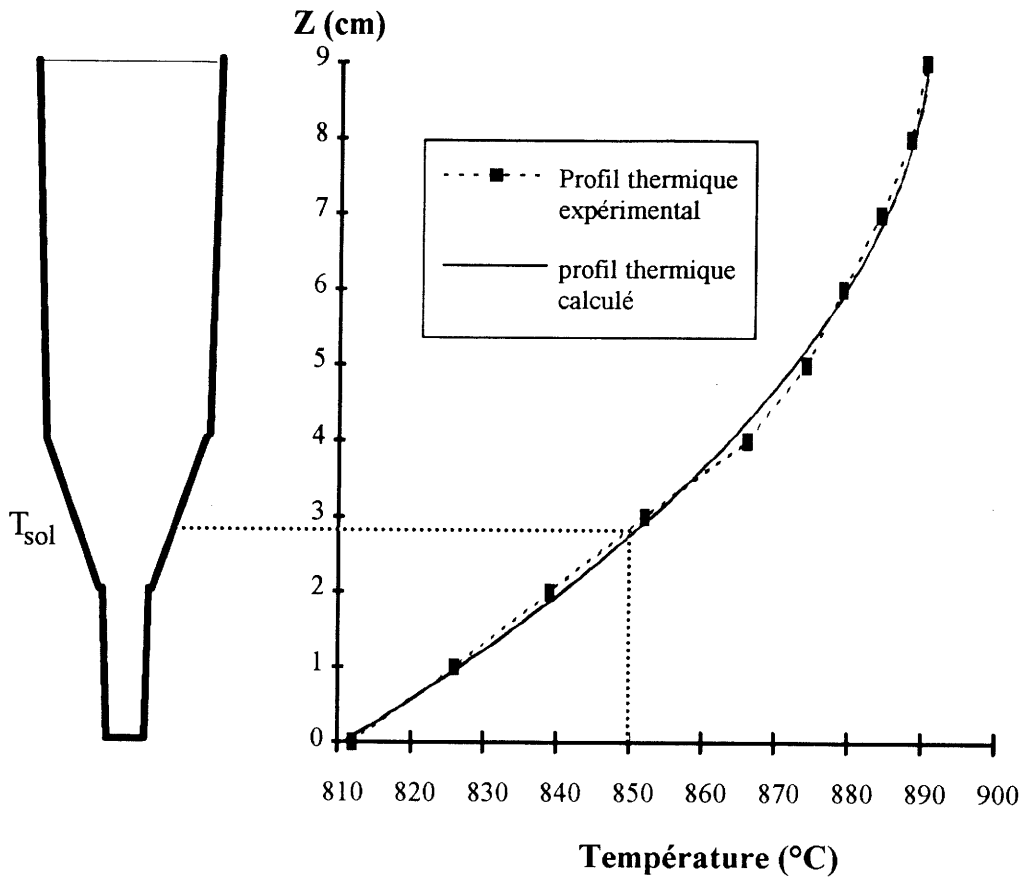


Fig.6: Début de croissance: $T(z) = -0.8706z^2 + 16.66z + 810.9$

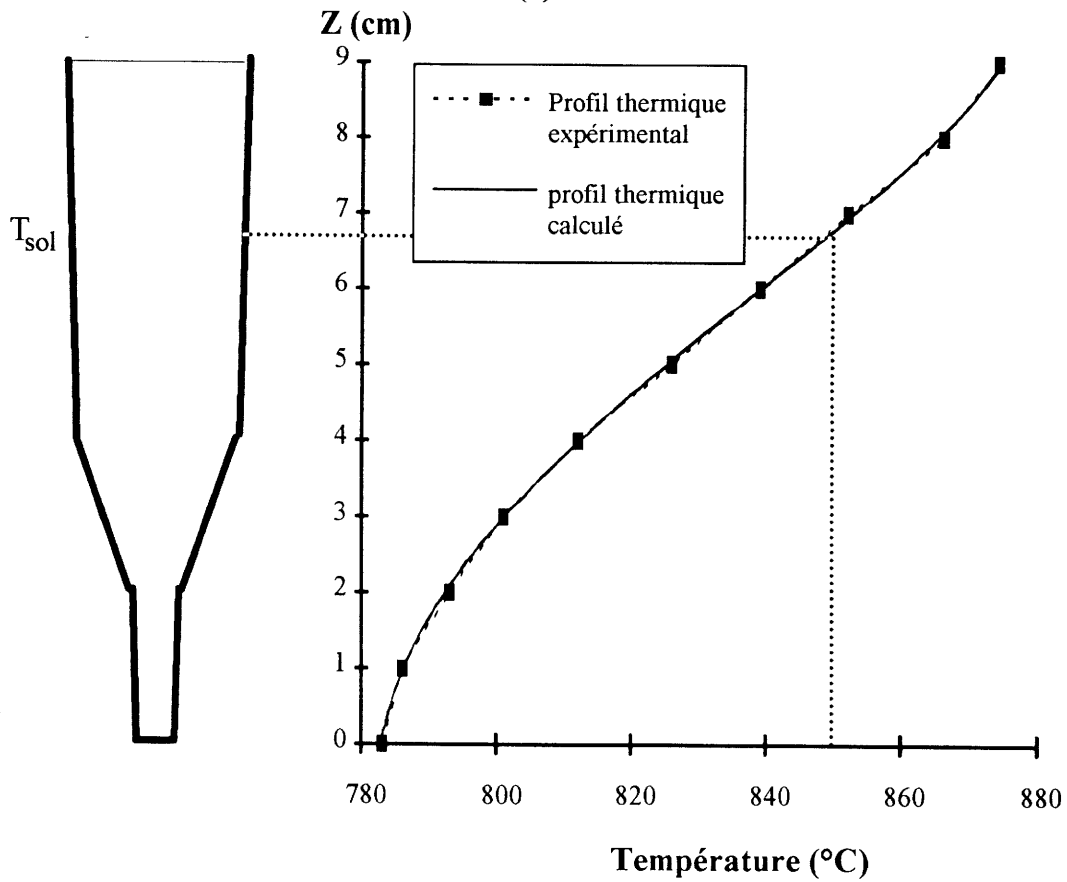


Fig.7: Milieu de croissance:

$$T(z) = 1.02 \cdot 10^{-2} z^4 + 4.769 \cdot 10^{-2} z^3 + 1.297 z^2 + 2.071 z + 782.9$$

Le tableau 2 rassemble les caractéristiques physiques estimées de AgGaSe₂ fondu:

Masse volumique	$\rho_{\text{liq}} \# \rho_{\text{sol}} = 5.663 \cdot 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$
Capacité calorifique	$C_{p\text{liq}} \# C_{p\text{sol}} = 334.4 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
Diffusivité thermique	$\kappa_{\text{liq}} \# \kappa_{\text{sol}} \# 2 \cdot 10^{-7} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
Viscosité cinématique	$10^{-7} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1} < \nu < 10^{-6} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
Coefficient d'expansion thermique	$10^{-4} \text{ K}^{-1} < \beta < 5 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$

Tab.2: Propriétés thermiques estimées de AgGaSe₂ fondu

5.3.2. Mise en équation et domaine d'étude

Le problème étudié présente une symétrie de révolution cylindrique. L'étude préliminaire a confirmé cette symétrie et a montré que l'écoulement était composé de deux rouleaux convectifs symétriques. Par conséquent, nous avons réduit encore le domaine étudié à un domaine asymétrique défini par une rotation de 10° du demi-plan médian de l'ampoule autour de sa génératrice (Fig. 8).

Les équations générales régissant l'écoulement lors de l'étude préliminaire et les termes source introduits dans ces équations pour modéliser le processus de solidification restent valables ici (Cf. §5.2.2.). La longueur de référence choisie est le rayon de l'ampoule en haut de la partie conique soit 1 cm. La température est adimensionnée de manière qu'elle soit comprise entre 0 et 1 dans la phase fluide. On pose donc:

$$T^* = \frac{T - T_{\text{sol}}}{T_{\text{max}} - T_{\text{sol}}}$$

d'où l'expression vectorielle des équations adimensionnées:

Conservation de la masse : $\bar{\nabla} \cdot \bar{U}^* = 0$

Conservation du moment : $\frac{\partial \bar{U}^*}{\partial t} + \bar{U}^* \cdot \bar{\nabla} \bar{U}^* = -\bar{\nabla} P + \text{Pr} \nabla^2 \bar{U}^* - \text{Ra} \text{Pr} T^* g\bar{z} - \frac{\text{Pr}}{A^*} \bar{U}^*$

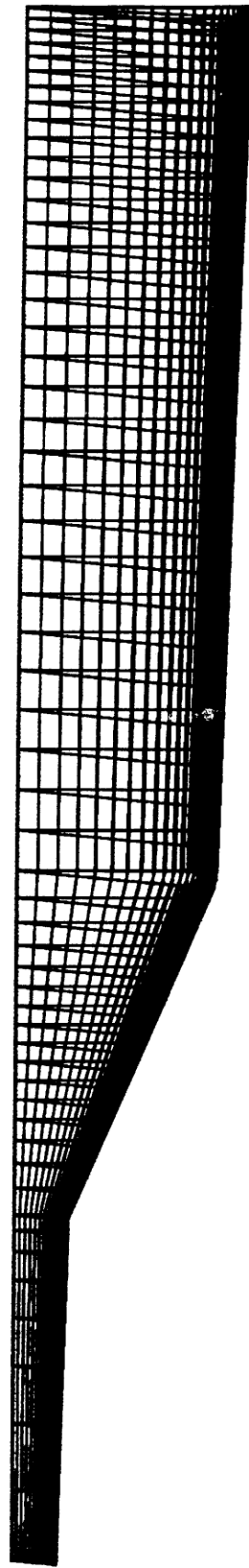


Fig.8: Maillage du domaine asymétrique étudié

Conservation de l'énergie : $\frac{\partial T^*}{\partial t^*} + \bar{U}^* \cdot \bar{\nabla} T^* = \nabla^2 T^*$

où

{	$\bar{U}^* = u^* \bar{x} + v^* \bar{y} + w^* \bar{z}$	le vecteur vitesse adimensionné
	$U^* = u^*, v^* \text{ ou } w^*$	la composante adimensionnée de \bar{U}^* correspondant à la projection considérée
	P^*	la pression adimensionnée
	T^*	la température adimensionnée
	t^*	le temps adimensionné
	g	la gravité

avec le nombre de Prandtl, Pr , et le nombre de Rayleigh thermique, Ra , définis au § 5.2.2.

A partir de l'estimation de la viscosité du fluide et de sa diffusivité thermique, nous avons considéré la valeur du nombre de Prandtl comprise entre 0.5 et 5. En conséquence, la valeur du nombre de Rayleigh, pour $g = 1$, est comprise entre 10^5 et 10^6 . Comme le nombre de Rayleigh est proportionnel à la gravité, quelques cas correspondant à une gravité réduite ont été effectués afin de rendre compte de l'effet de la gravité sur l'hydrodynamique de la phase liquide.

L'ensemble des calculs a été effectué numériquement à l'aide du code de calcul CFD2000, par une méthode de volumes finis.

5.3.3. Résultats

Du fait de la forme conique de l'ampoule, les calculs sont menés avec un maillage de type BFC (Body-Fitted Coordinates) non uniforme (plus concentré près des frontières). Ainsi, une grande résolution est atteinte près de la paroi de l'ampoule où une forte agitation thermique se développe (fig.8).

a) Début de croissance

Au début de la croissance, la hauteur du fluide est d'environ 6 cm, pour 1 cm de cristal déjà formé à partir du germe dans la partie conique. Le profil de température appliqué à la paroi de l'ampoule est de forme parabolique (fig. 6).

Dans cette configuration, quatre études numériques ont été effectuées à partir de deux valeurs du nombre de Prandtl 0.5 et 5 et de Rayleigh $5 \cdot 10^3$ et $5 \cdot 10^5$.

Les isothermes et les champs de vitesse correspondants sont représentés aux figures 9 à 12.

A $Ra = 5 \cdot 10^3$, l'écoulement est stationnaire. Le liquide s'échauffe en montant le long de la paroi pour redescendre en se refroidissant au centre de l'ampoule. Les lignes de courant forment des tores concentriques autour de l'axe de l'ampoule et se prolongent jusqu'à l'interface de solidification. Le nombre de Prandtl influence le vecteur vitesse (en direction et en amplitude). A $Pr = 5$ (Fig.9), l'effet de convection le long de la paroi, dû au profil thermique, est fortement atténué, et la vitesse maximale de l'écoulement diminue par rapport au cas où $Pr = 0.5$ (Fig.10). Nous voyons bien apparaître l'effet de la viscosité sur la vitesse de mouvement de la phase liquide.

Au niveau de l'interface de solidification, les isothermes présentent une forme convexe par rapport au cristal, presque plane au centre de l'ampoule dans le cas de $Pr = 0.5$. Dans les deux cas, le gradient thermique vertical augmente du bord du cristal vers l'axe, tandis que le gradient radial diminue. Il y a continuité dans l'écoulement entre le cône et la partie haute de l'ampoule.

Pour un nombre de Rayleigh de $5 \cdot 10^5$, ceci correspondant à la gravité terrestre selon les estimations précédentes, le comportement du liquide sous l'effet du gradient thermique évolue considérablement. Pour $Pr = 5$ (Fig.11), une couche limite se développe au contact de la paroi, où la vitesse de transfert atteint des valeurs très élevées. L'écoulement dans la partie supérieure de la zone fluide à proximité de la surface libre est fortement perturbé. Pour $Pr = 0.5$ (Fig.12), la vitesse maximale de convection reste du même ordre de grandeur que pour $Ra = 5 \cdot 10^3$, mais les lignes de courant sont plus resserrées vers la paroi de l'ampoule.

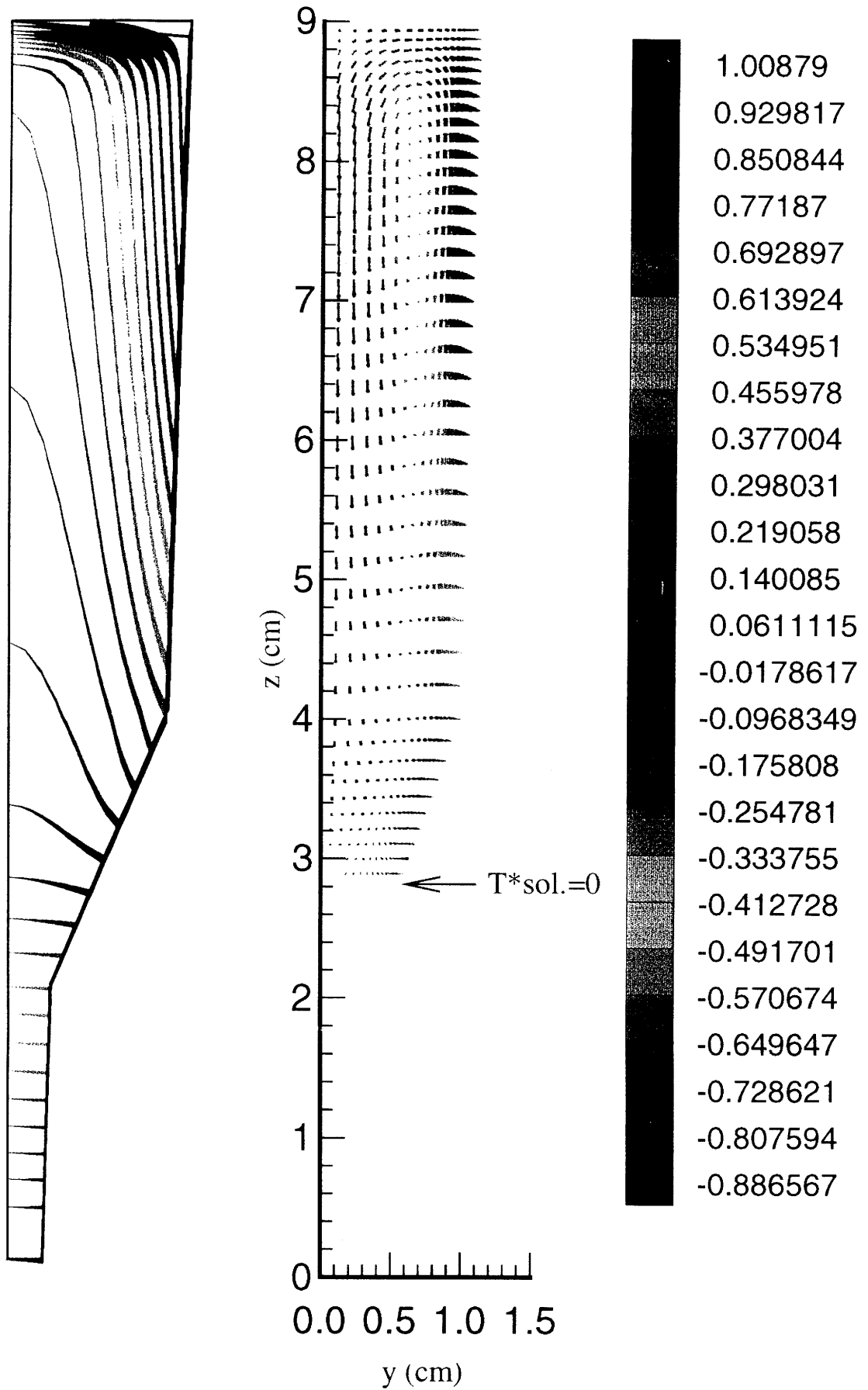


Fig.9: Début de croissance: $Ra = 5000$; $Pr = 5$

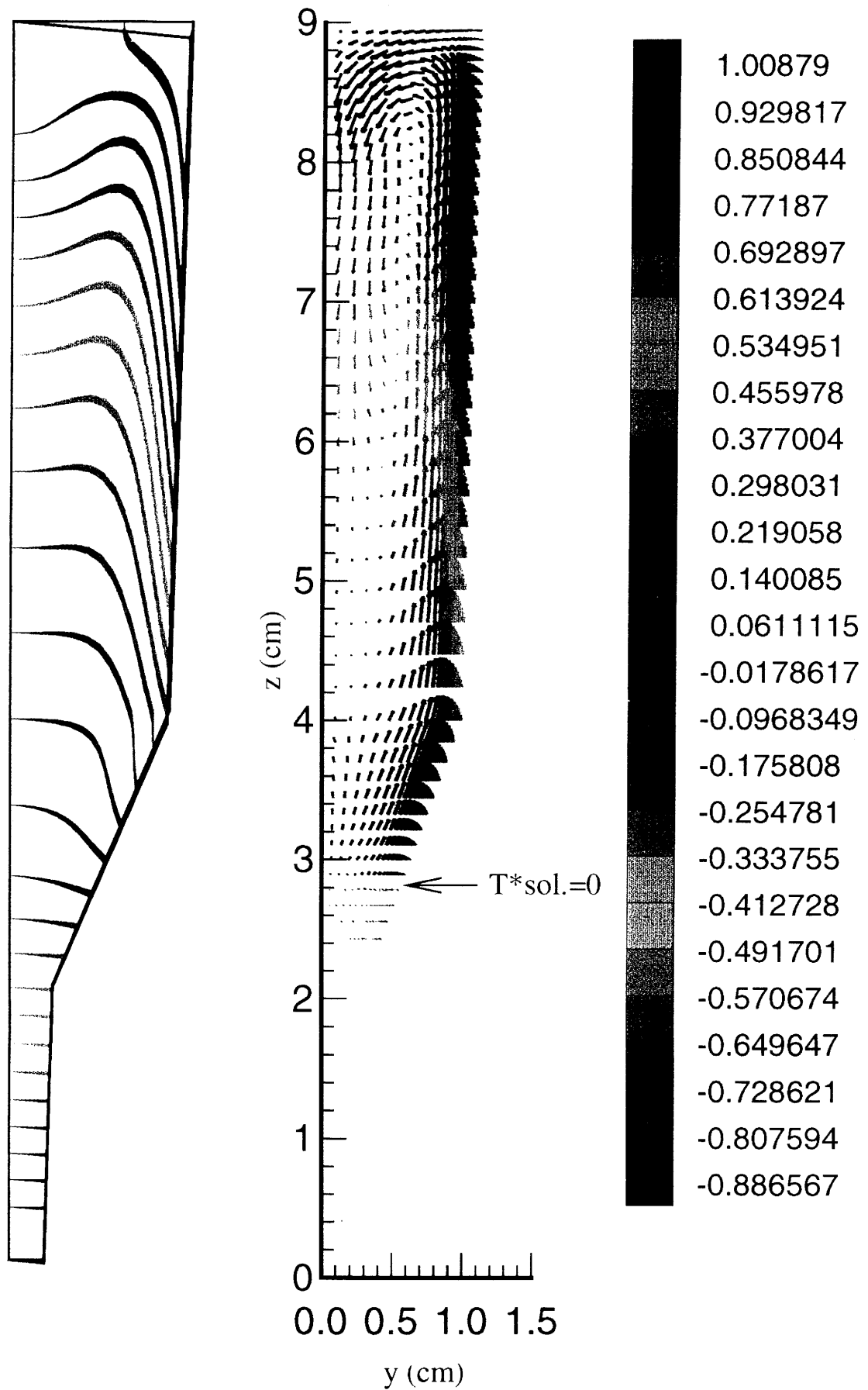


Fig.10: Début de croissance: $Ra = 5000$; $Pr = 0.5$

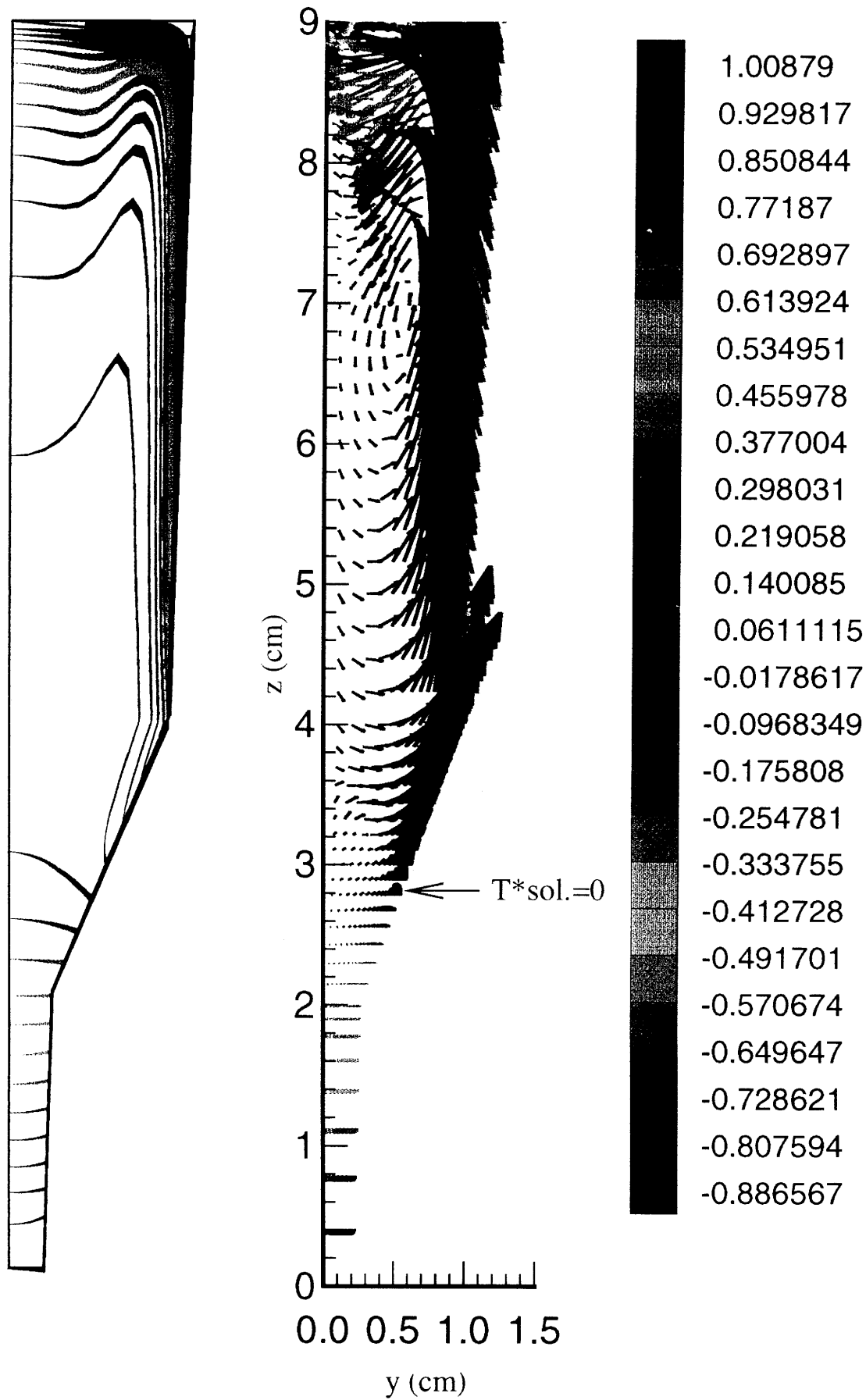


Fig.11: Début de croissance: $Ra = 5000000$; $Pr = 5$

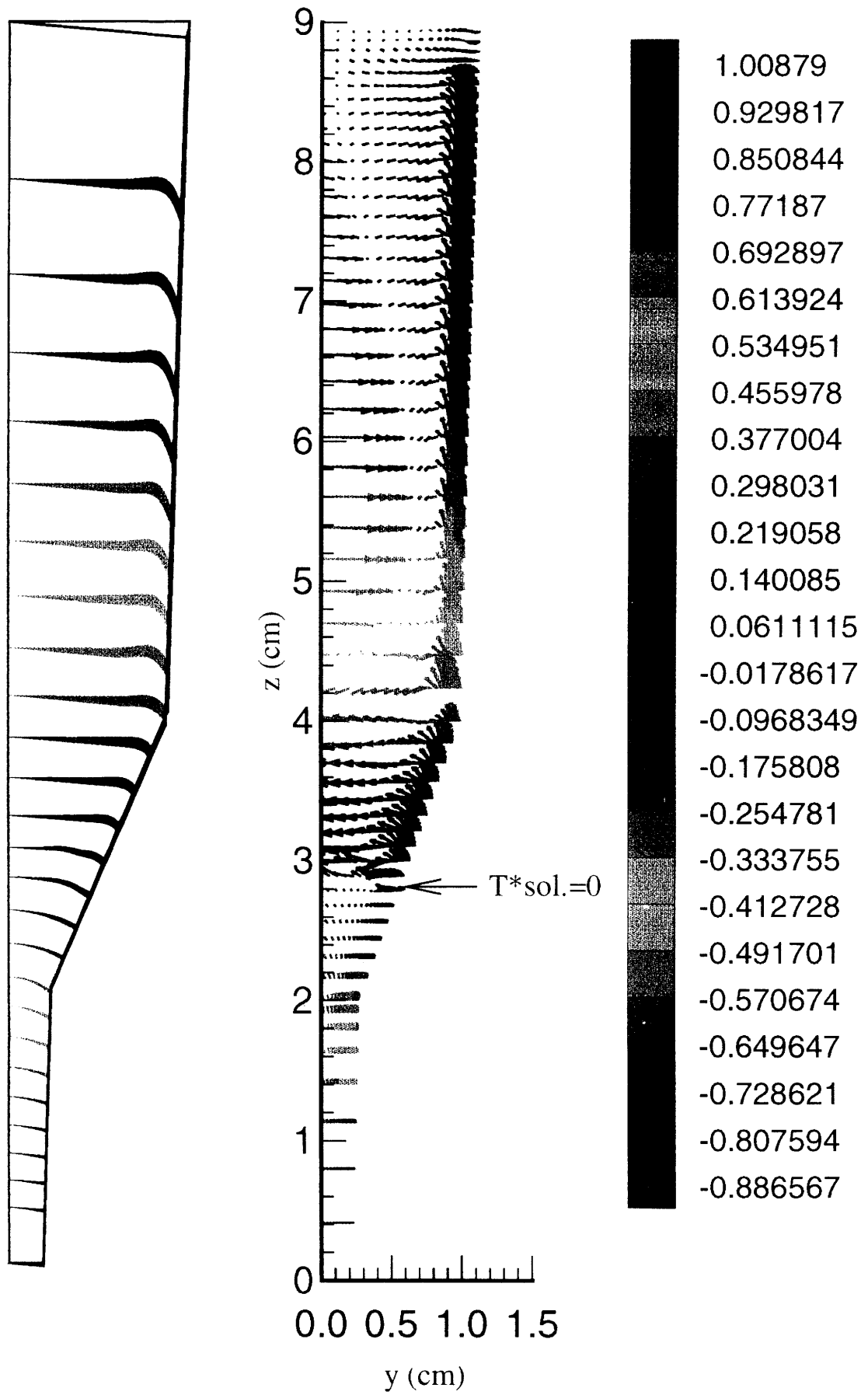


Fig.12: Début de croissance: $Ra = 5000000$; $Pr = 0.5$

L'écoulement semble toutefois très perturbé et il apparaît un régime différent dans la partie conique de l'ampoule et en haut. Cela provoque la formation d'une zone de "cisaillement" entre la partie haute du cône et la partie supérieure de l'ampoule.

La forme et la répartition des isothermes sont très différentes selon la valeur du nombre de Prandtl. Pour $Pr = 5$, les gradients thermiques radial et axial sont très marqués au sein du fluide. Pour $Pr = 0.5$, par contre, les isothermes sont pratiquement planes voire légèrement convexes au niveau de l'interface de solidification, mis à part à proximité de la paroi de l'ampoule où la forte convection augmente le gradient thermique radial.

Le champ de vitesse montre clairement que nous ne sommes pas en régime diffusif. Étant donnée la forte déformation des lignes de courant, et pour cette valeur élevée du nombre de Rayleigh, l'écoulement n'est plus axisymétrique (2D) mais tridimensionnel.

b) Milieu du processus de croissance

Dans le cas considéré, la hauteur du fluide est de 2 cm pour 5 cm de cristal. Le profil thermique appliqué à la paroi de l'ampoule a été paramétré sous la forme d'un polynôme du 4^e degré en fonction de la hauteur (fig. 7).

Dans cette configuration, quatre études ont été effectuées pour les mêmes valeurs du nombre de Prandtl 0.5 et 5 et de Rayleigh 5.10^3 et 5.10^5 . Les champs de vitesse et les isothermes correspondants sont représentés aux figures 13 à 16.

À $Ra = 5.10^3$, l'écoulement est stationnaire, comparable au cas précédent. Il est plus élevé à $Pr = 0.5$ (Fig. 14) qu'à $Pr = 5$ (Fig. 13). Ceci confirme l'effet de la viscosité sur la vitesse maximale de transfert.

Les isothermes changent de concavité au niveau de l'interface de solidification: concave dans le solide, et convexe dans le liquide. Elles sont presque planes au centre de l'ampoule au niveau de l'interface dans le cas de $Pr = 0.5$. La composante radiale du gradient thermique est élevée à proximité de la paroi, tandis que la composante verticale du gradient thermique augmente du bord du cristal vers l'axe.

Pour un même nombre de Prandtl égal à 5, le passage de $Ra = 5.10^3$ (Fig. 13) à $Ra = 5.10^5$ (Fig. 15) augmente fortement l'agitation du liquide et provoque l'apparition à proximité de la paroi d'une couche limite où la vitesse de convection atteint des valeurs élevées. L'écoulement semble garder sa centrosymétrie et les isothermes sont pratiquement planes sauf à proximité de la paroi de l'ampoule où un fort gradient radial apparaît.

Pour $Ra = 5.10^5$ et $Pr = 0.5$ (Fig.16), l'effet du facteur de forme devient prépondérant sur la viscosité. Le diamètre de l'ampoule étant du même ordre de grandeur que la hauteur de liquide, la cellule de convection provoquée par le gradient thermique appliqué à la paroi ne s'étend plus jusqu'au centre de l'ampoule comme dans le cas où $Pr = 5$ (Fig.15), mais une nouvelle cellule corrotative se développe au centre.

Les isothermes semblent toutefois peu affectées par la variation du nombre de Prandtl. Elles restent pratiquement planes sauf à proximité de la paroi de l'ampoule où on retrouve un fort gradient radial.

5.3.4. Comparaison entre résultats expérimentaux et numériques

Deux phénomènes de ségrégation observés lors de la croissance de cristaux de $AgGaX_2$ à partir d'une composition excédentaire en Ag_2X sont susceptibles d'être expliqués par l'étude hydrodynamique précédente:

- la concentration des précipités de Ag_9GaX_6 au centre du cône sur toute sa hauteur, en prolongement du germe (Fig. 17)

- le rejet à la périphérie des cristaux d'une fine couche polycristalline riche en Ag_9GaX_6 se terminant dans la partie supérieure du cristal par une interface entre une phase riche en Ag_9GaX_6 et le cristal lui-même de forme convexe (cf. §2.4.4. Fig.14).

La présence de précipités de Ag_9GaX_6 au centre du cône dans le bas du cristal semble anormale étant donné que, selon le diagramme de phases, ce composé doit être rejeté dans la phase liquide tout au long de la croissance. Or, si plusieurs domaines d'homogénéisation distincts sont présents dans la phase fluide, un excès de Ag_9GaX_6 apparaît dans chacun de ces domaines au cours de la croissance sans pouvoir être rejeté dans la partie supérieure du cristal et précipite donc à cet endroit.

Or, d'après les valeurs estimées à partir des paramètres de croissance, les nombres de Prandtl ($0.5 < Pr < 5$) et de Rayleigh ($5.10^5 < Ra < 5.10^6$), dans les deux cas de début de croissance traités correspondant à ce domaine d'existence, en particulier dans le cas où $Pr = 0.5$ (Fig.11, Fig.12), il apparaît que l'hydrodynamique de la phase fluide est différente dans le cône et dans la partie supérieure de l'ampoule. L'excès de Ag_9GaX_6 rejeté dans le cône à l'interface de croissance dans la phase liquide reste donc piégé dans le cône et précipite au fur et à mesure de l'avancée de l'interface de solidification.

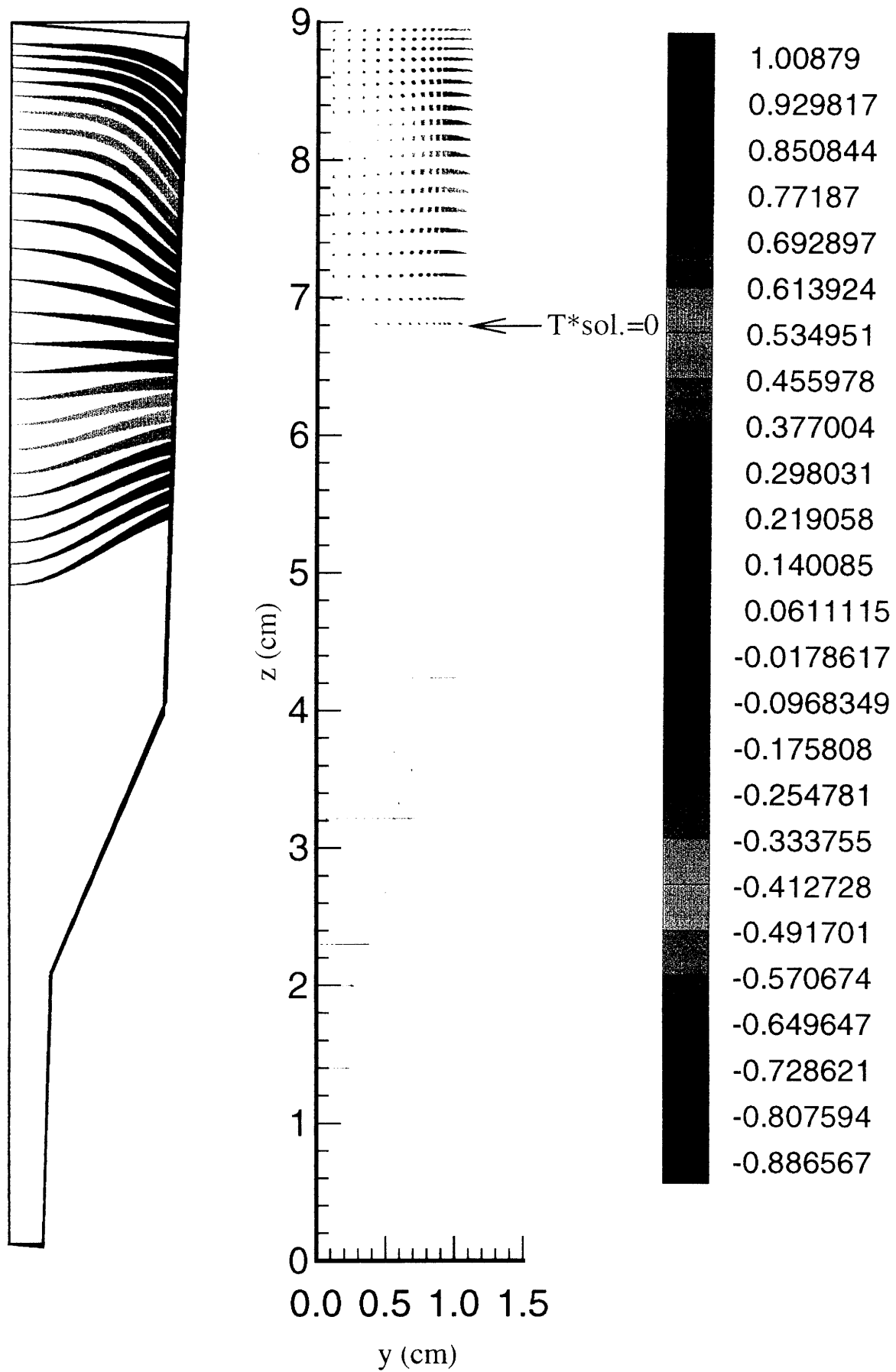


Fig.13: Milieu de croissance: $Ra = 5000$; $Pr = 5$

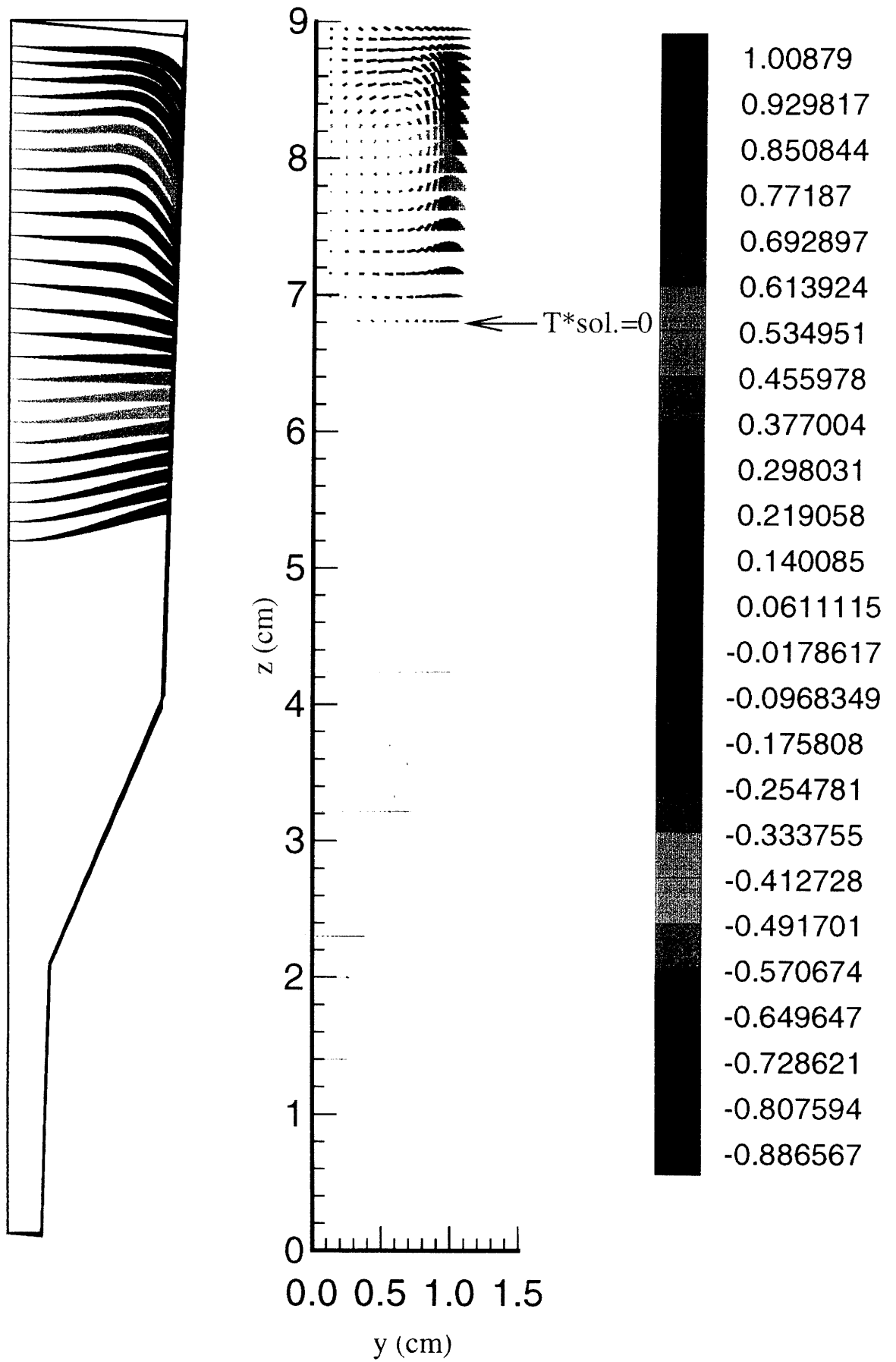


Fig.14: Milieu de croissance: $Ra = 5000$; $Pr = 0.5$

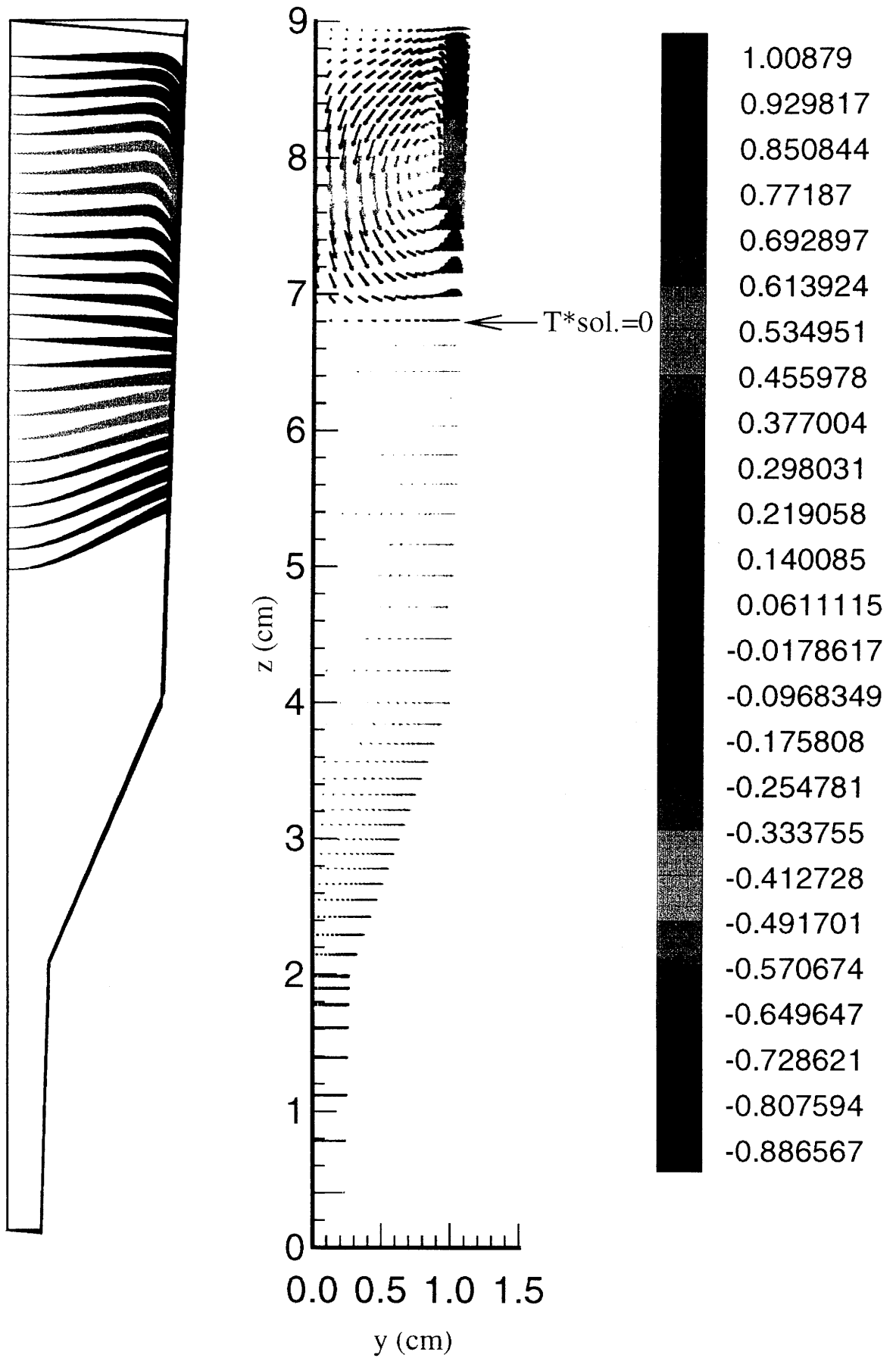


Fig.15: Milieu de croissance: $Ra = 5000000$; $Pr = 5$

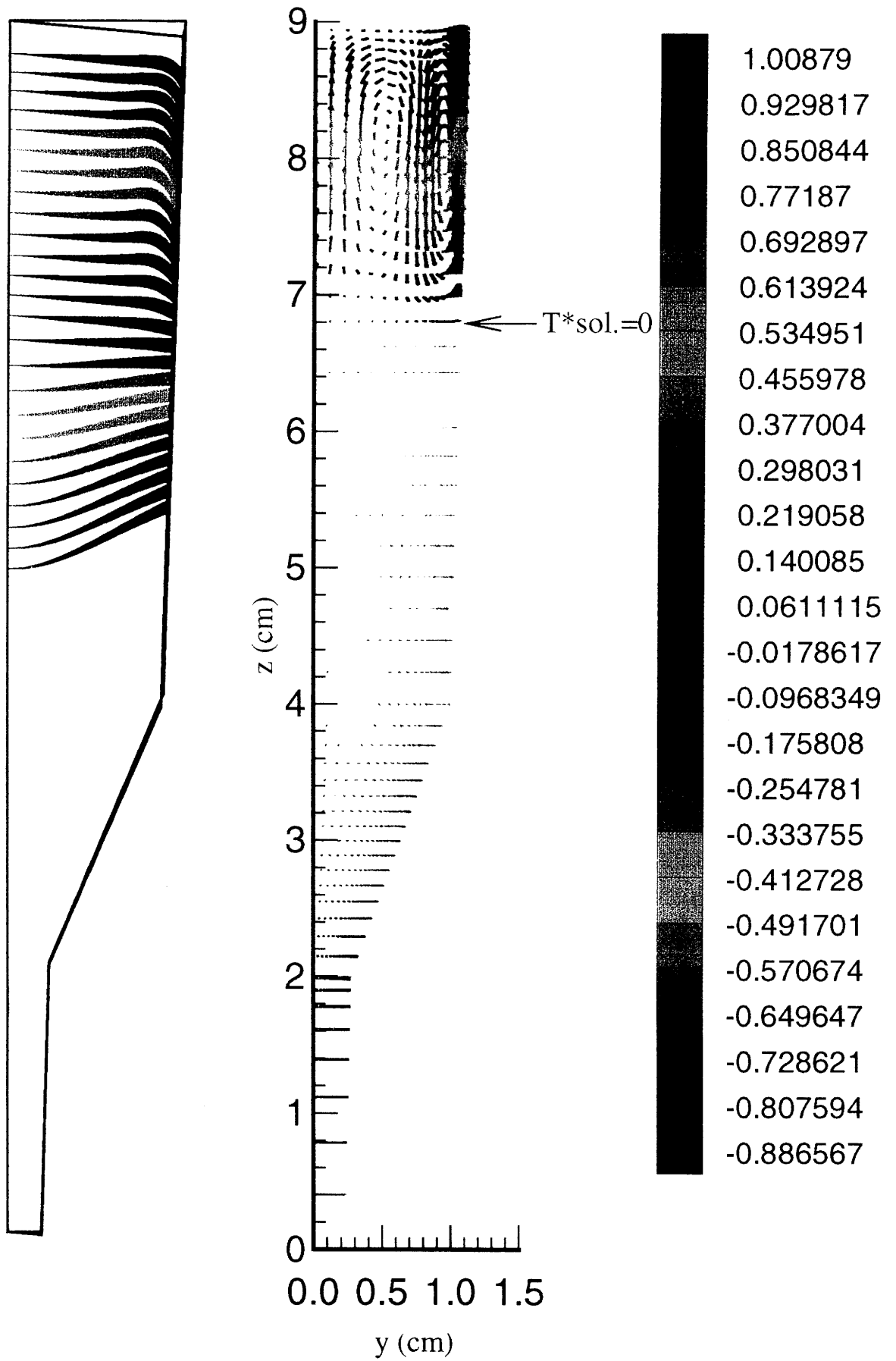


Fig.16: Milieu de croissance: $Ra = 5000000$; $Pr = 0.5$

En ce qui concerne la présence d'une fine couche polycristalline riche en Ag_9GaX_6 à la périphérie des lingots de croissance (cf. §3.1.), celle-ci peut s'expliquer par le fort gradient thermique radial au niveau de la paroi annoncé par la simulation numérique. En effet, la moindre instabilité thermique du four de croissance est susceptible d'entraîner des variations brusques de température au niveau de la paroi de l'ampoule faisant solidifier une fine couche polycristalline dans laquelle des précipités de Ag_9GaX_6 se trouvent emprisonnés.

Enfin, au milieu de la croissance, lorsque $g = 1$ ($\text{Ra} = 5.10^5$), l'apparition d'un nouveau système de convection dans la phase fluide avec une remontée du liquide au centre de l'ampoule est à rapprocher de la forme du ménisque observée lors de la cristallogénèse de AgGaSe_2 (cf. Fig.14 §2.4.4.).

La comparaison entre les résultats expérimentaux et la simulation numérique semble donner des résultats particulièrement concordants, surtout pour $\text{Pr} = 0.5$.

5.4. Conclusion

L'étude de l'hydrodynamique de la phase fluide par simulation numérique a montré que:

- à Ra faible, pour $g = 10^{-2}$, l'écoulement tend vers un régime stationnaire, mais n'est pas purement diffusif.

- à Ra élevé, correspondant à la gravité terrestre ($g = 1$), l'écoulement est fortement perturbé en particulier dans le cône où un régime convectif différent de celui de la partie supérieure de l'ampoule s'établit. La précipitation de Ag_9GaX_6 au centre du cône lors de certaines expériences de croissance est en bon accord avec ce résultat.

- selon le nombre de Prandtl de la phase fluide choisi, on observe un ralentissement de l'écoulement à bas Rayleigh lorsque le Prandtl augmente. Par contre, pour un nombre de Rayleigh correspondant à la gravité terrestre, l'augmentation du Pr dans le domaine d'étude considéré se traduit par une forte perturbation de l'écoulement qui semble perdre de sa symétrie axiale et devenir tridimensionnel.

- un fort gradient thermique radial le long de la paroi de l'ampoule, plus ou moins marqué selon le nombre de Prandtl considéré, semble également pouvoir être relié à la présence d'une fine couche polycristalline autour du cristal dans laquelle des précipités de Ag_9GaX_6 sont emprisonnés et détectables dès la partie basse du cristal (cf. § 3.1.).

Malgré toutes les simplifications prises pour réaliser cette simulation, il y a bon accord entre les résultats de la modélisation et les observations expérimentales. Plus de précisions pourraient être obtenues en prenant en compte notamment l'épaisseur de l'ampoule de silice.

De plus, une étude 3D devrait être entreprise pour mieux rendre compte de l'existence de plusieurs domaines d'homogénéisation dans la phase fluide.



**Fig.17: Lamelle monocristalline de AgGaS_2 d'épaisseur 2 mm découpée au centre du cône d'un lingot issu d'une cristallogénèse de composition de départ:
52% Ag_2S - 48% Ga_2S_3
(G = 12)**

Liste des figures

- Fig.1 Configuration du système modélisé
- Fig.2 Maillage de l'ampoule
- Fig.3 Influence du nombre de Grashof sur la forme de l'interface pour $Pr=10$ et $\theta=20^\circ$
- Fig.4 Influence de l'angle θ sur la forme de l'interface pour $Pr=10$ et $Gr=10^4$
- Fig.5 Influence du nombre de Prandtl sur la forme de l'interface pour $\theta=20^\circ$ et $Gr=10^4$
- Fig.6 Début de croissance: $T(z) = - 0.8706z^2 + 16.66z + 810.9$
- Fig.7 Milieu de croissance:
 $T(z) = 1.02 \cdot 10^{-2}z^4 + 4.769 \cdot 10^{-2}z^3 + 1.297z^2 + 2.071z + 782.9$
- Fig.8 Maillage du domaine asymétrique étudié
- Fig.9 Début de croissance: $Ra = 5000$; $Pr = 5$
- Fig.10 Début de croissance: $Ra = 5000$; $Pr = 0.5$
- Fig.11 Début de croissance: $Ra = 5000000$; $Pr = 5$
- Fig.12 Début de croissance: $Ra = 5000000$; $Pr = 0.5$
- Fig.13 Milieu de croissance: $Ra = 5000$; $Pr = 5$
- Fig.14 Milieu de croissance: $Ra = 5000$; $Pr = 0.5$
- Fig.15 Milieu de croissance: $Ra = 5000000$; $Pr = 5$
- Fig.16 Milieu de croissance: $Ra = 5000000$; $Pr = 0.5$
- Fig.17 Lamelle monocristalline de $AgGaS_2$ d'épaisseur 2 mm découpée au centre du cône d'un lingot issu d'une cristallogénèse de composition de départ: 52% Ag_2S - 48% Ga_2S_3

Liste des tableaux

- Tab.1 Vitesse maximale de l'écoulement pour différentes valeurs de Gr et Pr pour un angle θ égal à 10°
- Tab.2 Propriétés thermiques estimées de AgGaSe_2 fondu

Bibliographie du chapitre V

- (1) FU T.W., WILCOX W.R.
J. Crystal Growth 21, 135 (1974)
- (2) ADORNATO M., BROWN R.A.
J. Crystal Growth 80, 155 - 190 (1987)
- (3) CARRA S., MASI M., MORBIDELLI M.
J. Crystal Growth 97, 1 - 8 (1989)
- (4) CROCHET M.J., DUPRET F., RYCKMANS Y., GEYLING F.T.,
MONBERG E.M.
J. Crystal Growth 97, 173 - 185 (1989)
- (5) DEMATTEI R.C., FEIGELSON R.S.
J. Crystal Growth 128, 1062 - 8 (1993)
- (6) SASHITAL S.R., GENTILE A.L.
J. Crystal Growth 69, 379 - 87 (1984)

**Conclusion
générale**

Notre travail a porté sur la cristallogénèse et les caractérisations physico-chimiques du thiogallate et du sélénogallate d'argent.

Dans un premier temps, nous avons présenté la structure chalcopyrite de ces cristaux et les équilibres chimiques régissant l'élaboration de ces matériaux, tels qu'ils peuvent être décrits à partir de la littérature. Les paramètres structuraux spécifiques au thiogallate et au sélénogallate d'argent ont été déterminés.

L'étude de la dilatation anisotrope en fonction de la température de AgGaS_2 et AgGaSe_2 a confirmé l'obligation de faire croître ces cristaux à partir d'un germe orienté suivant la direction [001], la tolérance sur la désorientation étant plus importante pour AgGaS_2 que pour AgGaSe_2 .

Les cristallogénèses réalisées ont montré que le comportement des deux matériaux était différent selon la composition chimique de la charge de départ. Dans les deux cas, un excès de Ag_2X améliore sensiblement la qualité des cristaux en réduisant la concentration des précipités dus à la solubilité rétrograde de Ga_2X_3 dans AgGaX_2 . Cependant, un excès de Ag_2S lors de la croissance d' AgGaS_2 provoque l'apparition sur les spectres de transmission d'une bande d'absorption importante vers $1.8 \mu\text{m}$, et un épaulement au niveau de la bande interdite, attribués à un déficit en soufre de la matrice cristalline. Ces absorptions sont également observées sur les cristaux recuits en présence de Ag_2S pendant un mois, alors que, pour AgGaSe_2 , des phénomènes d'absorption similaires, mais beaucoup moins importants, ne sont observables que sur des cristaux recuits plus de deux mois en présence de Ag_2Se .

Les premiers résultats concernant la conductivité électrique de ces matériaux sont en accord avec les observations faites par spectroscopie infrarouge. De plus, la disparition des précipités au cours des recuits se traduit par une amélioration de la stabilité chimique voire du comportement électrique des matériaux. La répartition de ces précipités dans le cristal lors de la cristallogénèse et leur nature ont pu être établies grâce à l'utilisation combinée de trois moyens de caractérisation: la microsonde de Castaing, l'analyse par ICP et la microscopie électronique en transmission.

Les premières caractérisations optiques des monocristaux synthésés sont présentées au chapitre IV. Les résultats obtenus montrent que nos cristaux présentent une tenue au flux laser comparable à celle de cristaux dont l'étude a été relevée dans la littérature. La génération de second harmonique a été réalisée dans deux cristaux de AgGaSe_2 , au laboratoire central de recherche de THOMSON-CSF et à la Société Anonyme des Télécommunications (SAT). Dans le cadre de cette étude, la configuration du four actuellement utilisé pour la cristallogénèse limite la dimension des cristaux après recuit et repolissage à des dimensions légèrement

inférieures à 15 mm de long pour une coupe à 53° par rapport à l'axe [001] (valeur approximative de l'angle d'accord de phase à $10.6 \mu\text{m}$). C'est pourquoi après avoir, d'une part, pris en compte les meilleurs paramètres de croissance et, d'autre part, caractérisé les cristaux obtenus, un nouveau four de croissance permettant de synthétiser des monocristaux de plus grande longueur est en cours de développement.

Il faut noter toutefois le manque de données concordantes notamment pour les indices de réfraction de AgGaSe_2 ; matériau pour lequel l'angle d'accord de phase annoncé dans la littérature ($53^\circ/\text{c}$) diffère d'environ 7° avec celui observé lors des expériences de doublage effectuées sur nos cristaux. C'est pourquoi, une étude de la variation de l'indice en fonction de la longueur d'onde et de la température est en cours.

Afin d'améliorer la qualité optique de nos cristaux, nous avons entrepris une modélisation de leur croissance par simulation numérique. Nous avons pu corréliser la présence de précipités de Ag_9GaX_6 dans la partie basse du lingot de croissance et à sa périphérie ainsi que la forme du ménisque en haut du lingot de croissance avec les résultats du calcul de modélisation. Quelques cristallogénèses au cours desquelles une rotation lente a été imposée à l'ampoule ont montré notamment que la précipitation de Ag_9GaX_6 en début de croissance pouvait être évitée. A la lumière de ces résultats, une nouvelle étude hydrodynamique prenant en compte le paramètre rotation ainsi que celui de l'épaisseur de la paroi de silice de l'ampoule est en cours.

S'il est vrai que les calculs ne peuvent remplacer l'expérience, ils peuvent, cependant, permettre d'orienter l'expérimentateur dans le choix des conditions de croissance. L'approche numérique avec une interaction permanente avec les résultats expérimentaux permet de mieux appréhender les paramètres de croissance du thiogallate et du sélénogallate d'argent avec pour finalité de préparer un monocristal qui réponde aux objectifs fondamentaux. Les résultats préliminaires obtenus sont encourageants pour l'avenir de ces matériaux, surtout si l'espoir d'une cristallogénèse dans un environnement de gravité réduite se transforme en réalité et ceci pour obtenir la quintessence de leurs propriétés.

ANNEXE 1

Calcul des pressions partielles et totale à l'aide du logiciel GEMINI 1

	AgGaS ₂	Ag _(L)	Ag _(G)	S _(L)	S _(G)	S _{2(G)}	Ga _(L)	Ga _(G)
ΔG _f ^o (1300K) (cal/mol)	-49593	0	28898	5753	33045	0	0	29784

	AgS _(G)	Ag ₂ S _(L)	Ag ₂ S _(G)	Ga ₂ S _(G)	Ga ₂ S _{3(S)}
ΔG _f ^o (1300K) (cal/mol)	38105	-9736	44840	-26614	-73948

***** GEMINI1 ***** V1.1

Case No : 1

INITIAL AMOUNT moles
 Ag1Ga1S2(S) 40 --> No : 14

Calculation conditions :
 Constant volume calculation
 T = 1300.00 K volume = 5.600000 (l) prec : 1.0e-09 expl : 248
 Total pressure : 3.97337e-05 (atm)

EQUILIBRIUM AMOUNT	moles	gas (%)	p or a
14 Ag1Ga1S2(S)	2.5324561e+01		1.0000000e+00
3 S2(G)	8.1397392e-07	3.9019803e+01	1.5504023e-05
9 Ag1(G)	7.2780952e-07	3.4889305e+01	1.3862822e-05
6 Ga2S1(G)	5.4278736e-07	2.6019821e+01	1.0338645e-05
8 Ag1(L)	3.5705236e-07		1.0000000e+00
15 Ag1Ga1S2(L)	1.4675437e+01		1.0000000e+00

f/(R*T) init : -7.678776649059808510e+02
 f/(R*T) equi : -7.678776669897597460e+02
 Gaseous moles : 2.0860534e-06
 Datafile : ags1300.txt; "Ag-Ga-S : 1300K"

***** THERMODATA *****

Tab.1a: Calcul des pressions partielles et totale à la température de fusion de AgGaS₂ à partir du logiciel GEMINI 1

	AgGaSe ₂	Ag(S)	Ag(G)	Ag ₂ (G)	Ga(L)	Ga(G)	Se(L)	Se(G)	Se ₂ (G)	Se ₃ (G)
ΔG _f ^o (1133K) (cal/mol)	-49593	0	33576	53341	0	34088	-933	22565	-3537	325

	Se ₄ (G)	Se ₅ (G)	Se ₆ (G)	Se ₇ (G)	Se ₈ (G)	AgSe(G)	Ag ₂ Se(G)	GaSe(G)	Ga ₂ Se ₃ (S)
ΔG _f ^o (1300K) (cal/mol)	-1451	0	-146	1473	5527	30714	38210	-30043	-78433

***** GEMINI ***** V1.1

Case No : 1

INITIAL AMOUNT moles
 Ag1Ga1Se2(S) 40 --> No : 19

Calculation conditions :
 Constant volume calculation
 T = 1133.00 K volume = 5.600000 (l) prec : 1.0e-09 expl : 179
 Total pressure : 2.00292e+00 (atm)

EQUILIBRIUM AMOUNT	moles	gas (%)	p or a
20 Ag1Ga1Se2(l)	2.5633263e+01		1.0000000e+00
14 Ag1(S)	5.9356092e-01		1.0000000e+00
13 Ga2Se3(S)	2.9678049e-01		1.0000000e+00
3 Se2(G)	9.3050611e-02	7.7121561e+01	1.5446842e+00
5 Se4(G)	1.1828725e-02	9.8038014e+00	1.9636243e-01
4 Se3(G)	9.4857617e-03	7.8619230e+00	1.5746813e-01
6 Se5(G)	3.5184162e-03	2.9161093e+00	5.8407374e-02
7 Se6(G)	2.1271788e-03	1.7630336e+00	3.5312175e-02
8 Se7(G)	5.8723046e-04	4.8670426e-01	9.7483035e-03
9 Se8(G)	5.4969815e-05	4.5559699e-02	9.1252493e-04
2 Se1(G)	1.5158237e-06	1.2563345e-03	2.5163391e-05
15 Ag1(G)	2.0191136e-08	1.6734677e-05	3.3518240e-07
17 Ag1Se1(G)	4.0602795e-08	3.3652126e-05	6.7402561e-07
18 Ag2Se1(G)	1.5013464e-09	1.2443355e-06	2.4923061e-08
19 Ag1Ga1Se2(S)	1.3773176e+01		1.0000000e+00

f/(R*T) init : -7.080742590836728140e+02
 f/(R*T) equi : -7.081949134598677350e+02
 Gaseous moles : 1.2065447e-01
 Datafile : agsel133.txt; "Ag-Ga-Se : 1133K"

***** THERMODATA *****

Tab.1b: Calcul des pressions partielles et totale à la température de fusion de AgGaSe₂ à partir du logiciel GEMINI 1

ANNEXE 2

Rappels théoriques sur l'optique non linéaire

2.1. Généralités

Le concept d'optique non linéaire date des années 60, période de l'avènement du laser.

Lorsqu'une onde lumineuse traverse un milieu transparent, le champ électrique qui lui est associé agit sur les charges qui constituent les atomes ou les molécules. Il apparaît alors un moment dipolaire qui vibre avec le champ électrique incident. Tout dipôle vibrant étant une source de rayonnement électromagnétique, les moments induits par le champ lumineux, et vibrant à la même fréquence, vont se comporter comme autant de sources lumineuses.

En première approximation, pour des champs électromagnétiques incidents de faible amplitude, l'intensité de la lumière rayonnée par les dipôles est proportionnelle à celle de la lumière excitatrice, car le déplacement de charges électriques est alors fonction linéaire du champ lumineux excitateur. Ces charges étant, en particulier, les électrons, on conçoit que lorsque l'écart à leur position moyenne cesse d'être petit par rapport aux dimensions de l'atome, la force de rappel exercée sur eux par l'édifice atomique n'est plus proportionnelle à cet écart.

a) Génération de lumière harmonique

Si la force agissant sur les charges est sinusoïdale (cas d'une onde excitatrice monochromatique), le déplacement correspondant ne le sera plus. On sait toutefois qu'il admet pour période celle du rayonnement incident, et ceci permet de le décomposer en série de Fourier, ce qui revient à considérer le moment induit comme la somme de moments sinusoïdaux de fréquence double, triple, ... de celle de l'onde incidente.

La lumière diffusée sera ainsi constituée de la superposition des rayonnements nés de ces divers moments, et contiendra les fréquences correspondantes. Ce phénomène conduit donc à la génération de lumière de fréquence multiple de la lumière excitatrice (lumière harmonique).

Lorsque le rayonnement initial est formé d'ondes planes (provenant par exemple d'un laser) tous les atomes contenus dans une section droite du faisceau seront le siège de moments induits de même phase. Les rayonnements issus de chacun d'eux se conjugueront donc pour donner naissance à des ondes planes se propageant selon une direction déterminée, l'énergie émise dans les autres directions étant négligeable.

La lumière harmonique, dans ce cas, présente les deux caractères de celle qui l'engendre:

- cohérence spatiale (onde plane)
- cohérence temporelle (monochromatique)

b) Génération de fréquences somme et différence

Lorsque deux champs électriques, sinusoïdaux, de faible amplitude agissent simultanément sur un atome, le moment induit par chacun d'eux a la même valeur que si l'autre n'existait pas, et les rayonnements auxquels ils donnent naissance sont indépendants.

Il en va tout autrement si l'un au moins des champs, par exemple E_1 , est d'intensité suffisante pour provoquer des déplacements importants des charges. Dans ce cas, le moment induit par le second champ, E_2 , moment qui dépend de l'amplitude du mouvement des charges et donc des forces de rappel auxquelles elles sont soumises, va dépendre de leur position instantanée, et la lumière diffusée à la fréquence de E_2 verra son amplitude varier en fonction de celle de E_1 . On assiste à une véritable modulation de la lumière la plus faible par la plus intense.

On retrouve là le comportement bien connu et souvent utilisé en radioélectricité, qui se traduit entre autres par l'apparition des fréquences somme et différence des deux fréquences initiales.

2.2. Polarisation linéaire et non linéaire

Il est commode de représenter le déplacement d des centres de gravité des charges positives et négatives, sous l'action d'un champ E , comme la somme d'un terme principal proportionnel à E et d'un terme correctif qui ne devient appréciable que si E est important, traduisant ainsi les forces de rappel qui agissent non linéairement sur les charges.

Le moment m induit par E peut donc s'écrire: $m = \alpha E + m_{NL}(E)$

où m_{NL} est une fonction de E ne contenant pas de terme proportionnel à E , d'où l'indice NL (non linéaire). m_{NL} est très faible par rapport à αE lorsque E est petit. Quant au coefficient α , c'est en général un tenseur car m et E sont des vecteurs qui ne sont pas obligatoirement parallèles.

Pour effectuer les calculs, on introduit le moment P , ou polarisation, induit par unité de volume par le champ E . On aboutit alors à une relation de la forme: $P = \chi E + P_{NL}$ où χ est le tenseur de susceptibilité diélectrique du milieu, et le terme correctif P_{NL} est la polarisation non linéaire.

L'introduction de P offre la possibilité de calculer directement la grandeur du champ électromagnétique induit, à partir des équations habituelles. Lorsque le diélectrique est non magnétique et ne contient pas de charges libres, on a, d'après les équations de Maxwell:

$$\text{rot } \mathbf{E} = -\frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{H}}{\partial t} \quad \text{et} \quad \text{rot } \mathbf{H} = \frac{1}{c} \frac{\partial}{\partial t} (\mathbf{E} + 4\pi \mathbf{P})$$

d'où l'équation de propagation:
$$\text{rot}(\text{rot } \mathbf{E}) + \frac{(1 + 4\pi\chi)}{c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{E}}{\partial t^2} = -\frac{4\pi}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \mathbf{P}_{\text{NL}}$$

Aux faibles valeurs de E, \mathbf{P}_{NL} est négligeable et seul subsiste le premier membre qui indique que le milieu est susceptible de transmettre des ondes électromagnétiques de polarisation, de direction et de fréquence quelconques, en leur imposant seulement une vitesse déterminée par la constante diélectrique du milieu ϵ définie à partir du coefficient χ par: $(1 + 4\pi\chi) = \epsilon$.

Au contraire, lorsque E est élevé, \mathbf{P}_{NL} entre en jeu. L'équation complète représente des ondes effectivement engendrées et se propageant dans le milieu. Pour poursuivre, il faut donc connaître \mathbf{P}_{NL} , que l'on sait calculer au moyen de la mécanique quantique. Les approximations que l'on doit consentir, dès que les atomes ne sont plus très simples, font que ces calculs aboutissent rarement à des résultats numériques utilisables, mais ils présentent le grand intérêt de mettre en évidence les paramètres importants, et d'indiquer une formulation dans le cadre de laquelle les divers phénomènes effectivement observés pourront trouver place.

C'est par l'expérimentation que l'on déterminera ensuite la valeur numérique des coefficients ainsi dégagés.

2.3. Expression de \mathbf{P}_{NL}

Sans entrer dans les détails des calculs quantiques évoqués précédemment, la polarisation non linéaire peut être représentée dans le cas général (1) par la relation:

$$\mathbf{P}_{\text{NL}} = \chi^{(2)}[\mathbf{E}, \mathbf{E}] + \chi^{(3)}[\mathbf{E}, \mathbf{E}, \mathbf{E}] + \dots$$

où les coefficients $\chi^{(n)}$ reliant le vecteur polarisation aux vecteurs champs électriques E sont des tenseurs d'ordre n+1.

Cette formulation très générale de \mathbf{P}_{NL} ne suppose pas que les divers vecteurs $\vec{\mathbf{E}}$ représentent une seule onde. D'une manière générale, elle rend compte de la polarisation née de l'interaction, au sein d'un diélectrique, d'ondes de diverses fréquences, ou même de champs continus. Les χ , qui relient chaque composante de \mathbf{P}_{NL} aux diverses composantes du ou des champs $\vec{\mathbf{E}}$ appliqués, comportent donc trois indices.

Par convention, on note d_{ijk} les composantes de $\chi^{(2)}$. Cependant, les susceptibilités dépendent de toutes les fréquences mises en jeu; il faut donc qu'elles soient rappelées dans la notation. Ainsi, la composante selon x_i de P_{NL} à ω créée par la somme de deux ondes à ω_1 et ω_2 telles que $\omega_1 + \omega_2 = \omega$:

$$P_i(\omega) = \sum_{l=i,j,k} \sum_{m=i,j,k} d_{ilm}^{\omega=\omega_1+\omega_2} E_l(\omega_1) E_m(\omega_2)$$

alors que la création d'une polarisation à ω' par différence $\omega_1 - \omega_2 = \omega'$ fera appel à un autre coefficient d tel que:

$$P_i(\omega') = \sum_{l=i,j,k} \sum_{m=i,j,k} d_{ilm}^{\omega'=\omega_1-\omega_2} E_l(\omega_1) E_m^*(\omega_2) \quad (* = \text{complexe conjugué})$$

Le nombre de coefficients différents est, au maximum, de 27 pour les d , de 81 pour $\chi^{(3)}$, etc. Cependant, les symétries du cristal réduisent le nombre des coefficients lorsque ceux-ci sont établis relativement aux axes cristallographiques (2). C'est ainsi que les d_{ijk} sont tous nuls dans les cristaux dont la structure présente un centre de symétrie. De plus, les d_{ijk} doivent satisfaire deux relations de symétrie supplémentaires.

La première est une relation de symétrie intrinsèque qui découle de considérations générales sur l'énergie pour un milieu non absorbant. Cette relation établit que les $d_{ijk}^{(\omega, \omega_1, \omega_2)}$ sont invariants pour toute permutation des trois paires d'indices (ω, i) ; (ω_1, j) ; (ω_2, k) comme cela a été démontré pour la première fois par Armstrong et al. (1). C'est à dire que les rôles de ω_1 et ω_2 sont physiquement indiscernables, et donc que $d_{ijk} = d_{ikj}$. On utilise alors, pour les deux derniers indices, la notation condensée: $11 \rightarrow 1$, $22 \rightarrow 2$, $33 \rightarrow 3$, $23 = 32 \rightarrow 4$, $31 = 13 \rightarrow 5$, $12 = 21 \rightarrow 6$. C'est ainsi que dans le cas du thiogallate et du sélénogallate d'argent, ainsi que pour tous les cristaux du groupe spatial $\bar{I}42d$ (ADP, KDP), le tenseur de susceptibilité non linéaire s'écrit dans le système de coordonnées rectangulaire défini par les vecteurs du réseau:

$$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & d_{14} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & d_{25} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & d_{36} \end{pmatrix}$$

La seconde relation de symétrie est basée sur une hypothèse de Kleinmann (3) selon laquelle, dans un milieu non absorbant, la permutation des fréquences est sans effet et donc les d_{ijk} sont égaux quel que soit l'ordre des indices. C'est ainsi que $d_{123} = d_{213} = d_{312}$, soit en notation condensée: $d_{14} = d_{25} = d_{36}$, d'où l'expression du tenseur de susceptibilité non linéaire:

$$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & d_{36} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & d_{36} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & d_{36} \end{pmatrix}$$

2.4. Formulation électromagnétique de l'interaction non linéaire

Il reste maintenant à étudier le comportement des ondes électromagnétiques dans un milieu dont la polarisation présente une composante non linéaire. C'est à dire que nous allons présenter la résolution de l'équation de propagation avec second membre formé d'une somme de termes tels que (en projection sur Ox_i):

$$2d_{ijk}E'_j \cos(\omega_1 t - k_1 z)E''_k \cos(\omega_2 t - k_2 z)$$

dont on peut écrire la composante à la fréquence $\omega_1 + \omega_2$, par exemple, sous la forme:

$$P_i^{\omega=\omega_1+\omega_2} = d_{ijk} E'_j E''_k \cos[(\omega_1 + \omega_2)t - (k_1 + k_2)z]$$

Cherchons à l'équation de propagation une solution sinusoïdale, de pulsation ω , et se propageant selon une direction z quelconque avec une amplitude $A(z)$, variable en fonction de la distance parcourue dans le milieu depuis la face d'entrée. En projection sur Ox_i , un axe cristallographique par exemple, elle s'écrit: $A_i \cos(\omega t - kz)$, d'où l'équation de propagation:

$$\frac{d^2 A_i}{dz^2} \cos(\omega t - kz) + 2k \frac{dA_i}{dz} \sin(\omega t - kz) - k^2 A_i \cos(\omega t - kz) + \frac{\varepsilon}{c^2} \omega^2 A_i \cos(\omega t - kz) = \frac{4\pi}{c^2} \frac{d^2 P_i}{dt^2}$$

L'équation sans second membre admet pour solution n'importe quelle onde d'amplitude constante, à condition qu'elle respecte la relation: $\varepsilon \cdot \omega^2 / c^2 = k^2$, qui fixe sa vitesse de propagation, une fois ω choisi. Recherchons alors parmi ces ondes une solution de l'équation complète, qui se réduit à:

$$\begin{aligned} \frac{d^2 A_i}{dz^2} \cos(\omega t - kz) + 2k \frac{dA_i}{dz} \sin(\omega t - kz) &= \frac{4\pi}{c^2} \frac{d^2 P_i}{dt^2} \\ &= 4\pi \frac{d_{ijk}}{c^2} (\omega_1 + \omega_2)^2 E'_j E''_k \cos[(\omega_1 + \omega_2)t - (k_1 + k_2)z] \end{aligned}$$

On peut négliger le terme en $\frac{d^2 A_i}{dz^2}$, qui est toujours beaucoup plus petit que $k \frac{dA_i}{dz}$.

De plus, il est plus commode pour la suite d'exprimer les sinus et cosinus par des exponentielles complexes, d'où:

$$2ik \frac{dA_i}{dz} e^{i(\omega t - kz)} = 4\pi \frac{d_{ijk}}{c^2} (\omega_1 + \omega_2)^2 E'_j E''_k e^{i[(\omega_1 + \omega_2)t - (k_1 + k_2)z]}$$

$$\text{soit: } -\frac{dA_i}{dz} = \frac{2\pi i}{kc^2} d_{ijk} (\omega_1 + \omega_2)^2 E'_j E''_k e^{i(\omega_1 + \omega_2 - \omega)t} \cdot e^{i(k - k_1 - k_2)z}$$

Deux cas se présentent alors selon la valeur de ω :

- si $\omega \neq \omega_1 + \omega_2$, dA_i/dz est nul en moyenne, et pour ces ondes le comportement du milieu est le même que si P_{NL} n'existait pas.

- si $\omega = \omega_1 + \omega_2$, par contre, le terme dA_i/dz est différent de zéro et une onde $A_i(z)$ de pulsation ω prend naissance, et son amplitude croît dans le milieu. Elle correspond au "rayonnement" du moment induit P_{NL} .

Le comportement de l'amplitude de l'onde ainsi créée dépend du terme: $k - (k_1 + k_2) = \Delta k$. Lorsque $\Delta k = 0$, elle croît durant toute la traversée du milieu non linéaire, tandis que pour $\Delta k \neq 0$, la propagation de $A_i(z)$ s'accompagne de changements périodiques du signe de dA_i/dz : l'onde croît et décroît alternativement. La figure 4 présente ces divers comportements dans le cas de l'harmonique 2.

En faisant l'hypothèse que les amplitudes de E' et E'' restent constantes, on peut calculer $A_i(z)$. Il vient, après un parcours L dans le milieu:

$$A_i(L) = L \frac{2\pi i \omega n}{c} d_{ijk} E'_j E''_k \frac{e^{i\Delta k L} - 1}{\Delta k L} \quad \text{avec } k = \frac{\omega n}{c}$$

L'intensité correspondante est la somme des trois quantités $A_i A_i^* + A_j A_j^* + A_k A_k^*$ telles que:

$$A_i A_i^* = L^2 \frac{\pi^2 \omega^2 n^2}{c^2} d_{ijk}^2 E_j'^2 E_k''^2 \frac{\sin^2\left(\frac{\Delta k L}{2}\right)}{\left(\frac{\Delta k L}{2}\right)^2}$$

qui, pour $\Delta k = 0$, se réduisent à:

$$A_i A_i^* = L^2 \frac{\pi^2 \omega^2 n^2}{c^2} d_{ijk}^2 E_j'^2 E_k''^2$$

Les résultats précédents peuvent être généralisés: chaque terme $P(\omega_i)$ de la polarisation non linéaire donnera naissance à une onde de même fréquence, solution d'une équation de propagation telle que:

$$\text{rot} [\text{rot } E(\omega_i)] + \left(\frac{\omega_i}{c}\right)^2 \epsilon E(\omega_i) = -4\pi \left(\frac{\omega_i}{c}\right)^2 P \cos(\omega_i t - k_i z)$$

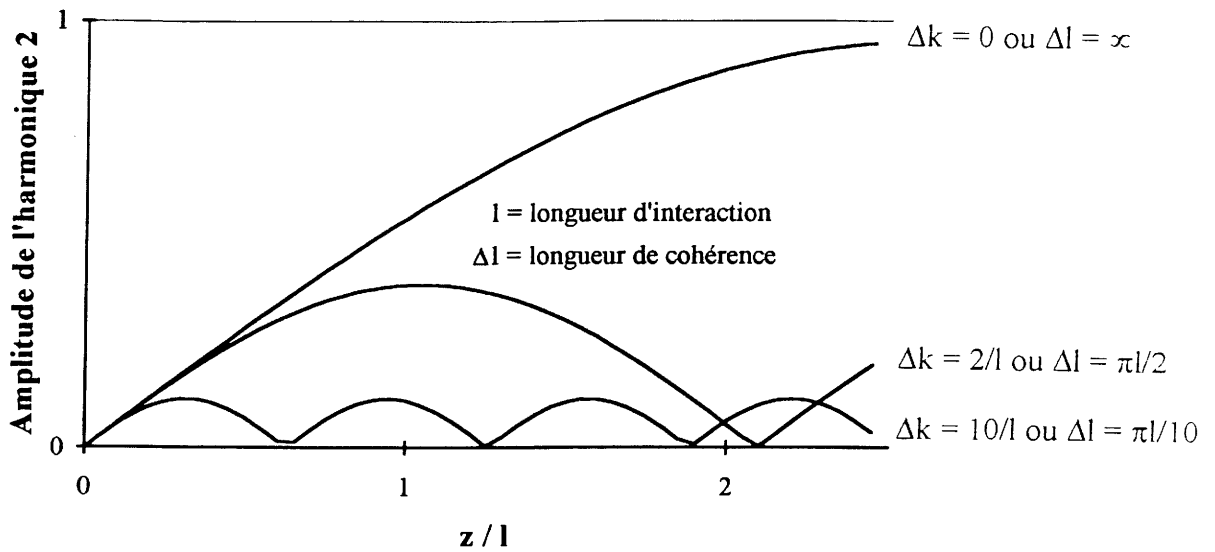


Fig.2.1: Variation de l'amplitude de l'harmonique 2 selon la valeur de Δk d'après (1)

2.5. Accord de phase et transferts d'énergie appliqués à la génération de l'harmonique 2

La condition $k' - k = \Delta k = 0$, mise en évidence plus haut, résulte de ce que l'amplification n'a lieu que pour une relation de phase déterminée entre l'onde amplifiée et la polarisation du milieu.

Si la condition n'est pas exactement remplie, l'onde rayonnée par les moments induits dans une section déterminée du faisceau incident va se trouver, au cours de sa propagation (qui est régie par son vecteur d'onde k'), progressivement décalée par rapport aux moments induits dans les autres sections (la variation de phase de la polarisation d'une section à l'autre étant liée à k).

Lorsque le décalage atteint π , le transfert d'énergie entre milieu polarisé et onde induite s'inverse au profit du premier, l'onde subissant une atténuation, pour être à nouveau amplifiée lorsque le déphasage atteint 2π , etc. La distance $2\Delta l$ séparant deux maxima successifs est telle que:

$$k \cdot 2\Delta l - k' \cdot 2\Delta l = 2\pi \quad \text{d'où} \quad \Delta l = \frac{\pi}{\Delta k}$$

La longueur Δl est appelée longueur de cohérence et l'amplitude des maxima croît avec elle. Il est souhaitable, pour obtenir des faisceaux induits intenses, que Δk soit voisin de zéro, afin d'augmenter Δl . Or, à la pulsation ω' de l'onde induite correspond un indice n' bien

déterminé, d'où résulte $k'=n'\omega'/c$. Dans le cas où l'onde induite (ω',k') est l'harmonique deux de l'onde incidente (ω_1,k_1) , on a $\omega'=2\omega_1$, et le vecteur d'onde de la polarisation non linéaire k , créé dans le milieu par l'onde incidente, est tel que $k=2k_1$. La condition $\Delta k=0$ s'écrit alors $\frac{(n_1-n')2\omega_1}{c}=0$, et ne sera donc réalisée que si l'indice du milieu est le même pour les ondes à ω_1 et $2\omega_1$.

Malheureusement, tous les milieux sont dispersifs et la condition $\Delta k=0$ semble donc impossible à remplir.

On doit à Giordmaine et al (4,5) d'avoir remarqué que dans certains milieux biréfringents existent des directions privilégiées telles que l'indice n_o pour l'onde ordinaire soit égal à celui n que voit l'onde extraordinaire lorsque celle-ci a même direction, mais une fréquence double de la première.

Dans un cristal uniaxe tel que AgGaS_2 ou AgGaSe_2 , par exemple, n_o est indépendant de la direction de propagation, tandis que n est relié à l'angle θ que fait cette direction avec l'axe optique du cristal par :

$$\frac{1}{n^2(\theta)} = \left(\frac{\cos \theta}{n_o}\right)^2 + \left(\frac{\sin \theta}{n_e}\right)^2$$

Si la condition $n_e^{2\omega} < n_o^\omega$ est vérifiée, il existe un angle θ_m pour lequel $n_e^{2\omega}(\theta_m) = n_o^\omega$.

La résolution de cette équation conduit à :

$$\sin^2 \theta_m = \frac{(n_o^\omega)^{-2} - (n_o^{2\omega})^{-2}}{(n_e^{2\omega})^{-2} - (n_o^{2\omega})^{-2}}$$

Cela signifie que si le faisceau à ω se propage dans la direction θ_m comme un rayon ordinaire, un faisceau de pulsation 2ω sera généré et sa composante extraordinaire amplifiée dans la même direction. La situation est représentée figure 5. L'angle θ_m est déterminé par l'intersection de la sphère de l'indice ordinaire à ω avec l'ellipsoïde de l'indice extraordinaire à 2ω .

Lorsque l'accord de phase est réalisé sur une longueur suffisante, l'échange d'énergie au profit de l'onde induite entraîne une atténuation progressive de la (ou des) ondes initiales. La description du phénomène présenté au paragraphe précédent exige alors autant d'équations couplées que d'ondes présentes dans le milieu.

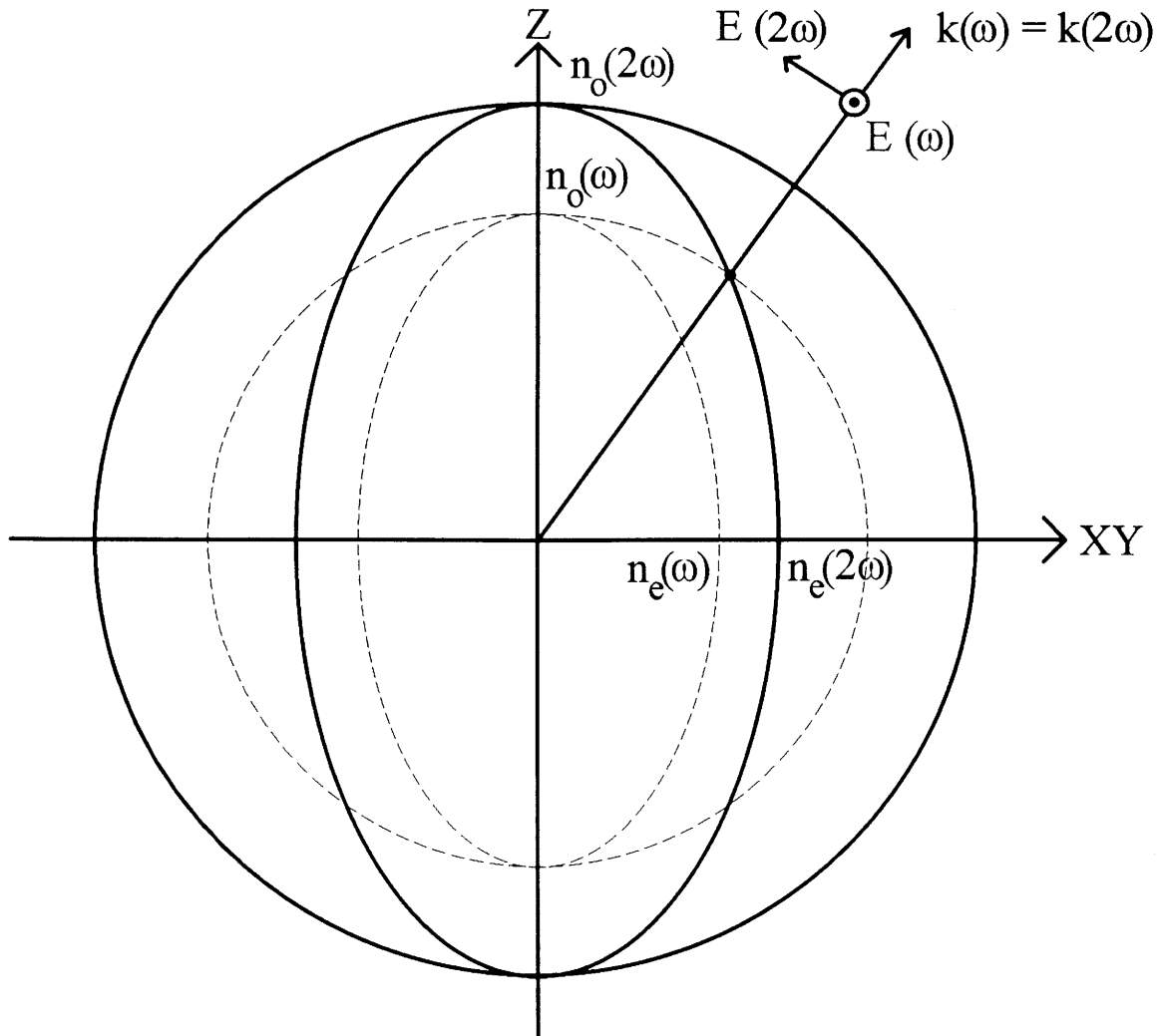


Fig.5: Surfaces d'indices pour les rayons ordinaire et extraordinaire dans un cristal uniaxial négatif

On trouve alors que la fraction de l'énergie incidente transférée au faisceau induit croît comme $\text{th} \frac{Z}{l}$, ce qui conduit à définir une "longueur d'interaction" l , telle que 75% de l'énergie de l'onde incidente soit convertie en harmonique deux (cf. Fig.4):

$$l = \frac{n\lambda_1}{8\pi^2 c d^2 \omega_1 E(\omega_1)}$$

où n est l'indice du milieu, $E(\omega_1)$ l'amplitude de l'onde incidente sur la face d'entrée. Cependant, les rendements de conversion obtenus en pratique ne dépassent que rarement 50%, même dans les matériaux favorables (6). L'onde peut provenir d'un laser déclenché ou continu. Dans le cas d'un laser continu, la nécessité d'un champ E intense impose l'intégration du cristal dans une cavité résonnante.

Liste des figures

- Fig.2.1 Variation de l'amplitude de l'harmonique 2 selon la valeur de Δk d'après (1)
- Fig.2.2 Surfaces d'indices pour les rayons ordinaire et extraordinaire dans un cristal uniaxial négatif

Références

- (1) ARMSTRONG J.A., BLOEMBERGEN N., DUCUING J., PERSHAN R.S.
Phys. Rev. 127, 1918 (1962)
- (2) NYE J.F.
Physical properties of crystals
Clarendon Press - Oxford 1957
- (3) KLEINMANN
Phys. Rev. 126 (1977)
- (4) GIORDMAINE J.A.
Phys. Rev. Letters 8, 19 (1962)
- (5) MAKER P.D., TERHUNE R.W., NISENOFF N., SAVAGE C.M.
Phys. Rev. Letters 8, 166 (1962)
- (6) HON D.T.
IEEE J. of QE -12, 148 (1976)

