



**HAL**  
open science

# Croissance rapide en solution de cristaux pour l'optique non linéaire quadratique

Julien Leroudier

► **To cite this version:**

Julien Leroudier. Croissance rapide en solution de cristaux pour l'optique non linéaire quadratique. Chimie organique. Université de Grenoble, 2011. Français. NNT : 2011GRENV027 . tel-00626529

**HAL Id: tel-00626529**

**<https://theses.hal.science/tel-00626529>**

Submitted on 26 Sep 2011

**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.

## THÈSE

Pour obtenir le grade de

## DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE GRENOBLE

Spécialité : **Chimie Inorganique et Bio Inorganique**

Arrêté ministériel : 7 août 2006

Présentée par

« **Julien LEROUДИER** »

Thèse dirigée par « **Alain IBANEZ** » et  
codirigée par « **Julien ZACCARO** »

préparée au sein du **Laboratoire Institut NEEL**  
dans l'**École Doctorale de Chimie et Sciences du Vivant**

# Croissance rapide en solution de cristaux pour l'optique non linéaire quadratique

Thèse soutenue publiquement le **13 juillet 2011**  
devant le jury composé de :

**M. Stéphane VEESLER**

Directeur de Recherche CNRS, Cinam/CNRS (Marseille), Rapporteur

**M. Bruno VIANA**

Directeur de Recherche CNRS, ENSCP (Paris), Rapporteur

**M. Bruno PINTAULT**

Ingénieur de Recherche CEA, CEA le Ripault, Membre

**M. Serge PEREZ**

Directeur de Recherche, ESRF (Grenoble), Membre

**M. Alain IBANEZ**

Directeur de Recherche CNRS, Institut NEEL/CNRS (Grenoble), Membre

**M. Julien ZACCARO**

Chargé de Recherche CNRS, Institut NEEL/CNRS (Grenoble), Membre

**M. José BARUCHEL**

Directeur de Recherche ESRF (Grenoble), Invité





Je dédie tout d'abord cette thèse à Laure Friot, mon amie, à mes parents, mon frère, à ma marraine ainsi qu'aux membres de ma famille pour tout leur soutien essentiel pour la réalisation de cette thèse.

## REMERCIEMENTS

Je remercie également Monsieur Stéphane Veessler et Monsieur Bruno Viana d'avoir accepté d'être rapporteurs de ce travail ainsi qu'aux autres personnes du jury : Monsieur Bruno Pintault, Monsieur Serge Perez et Monsieur José Baruchel.

Je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance à mon directeur de thèse Monsieur Alain Ibanez et mon co-directeur Monsieur Julien Zaccaro de m'avoir accompagné pendant ces trois années de thèse. Leurs encadrements, leurs attentions et leurs disponibilités ont été fort et agréables m'ont apporté toute leur connaissance scientifique sur la cristallogénèse, les techniques de caractérisation...

Je tiens également à remercier Benoit Boulanger et Patricia Segond pour toutes leurs aides et remarques concernant l'ONL ainsi que Jérémy et Romain pour la réalisation des essais ONL des cristaux.

Je tiens vivement à remercier Bertrand Menaert et surtout Jérôme Debray pour leurs aides très importantes pour tous les aspects d'orientation, de découpe et de polissage des cristaux.

Je tiens à remercier également Manuel Ildefonso pour sa précieuse aide pour la réalisation de l'étude sur les temps d'induction de cristallisation.

Les trois excellentes années n'auraient pas pu exister sans la bonne ambiance avec les thésards et post-doc du laboratoire : Sandra P. R., Audrey. D, Oana B., Marta E., Noélie M.,

## Remerciements

---

Mariana R., Cécile P., Marine L., Houmed G., Issam L., Pierre B., Simon J., Marcio S., Yan S., Vincent K. et tous ceux que je n'ai pas cité.

Les personnes de l'équipe MatONLP comme Christophe Bouchard, Sabine Douillet, Stéphanie Fort, Philippe Plaindoux, Murielle Boyer et bien d'autres pour toutes leurs aides et leurs gentillesse qu'ils ont montré tout au long de ces trois années de thèse.

D'une manière générale, je remercie toutes les personnes que j'ai n'ai pas pu citer ici, et qui m'ont permis de passer trois agréables années au sein du laboratoire.

# SOMMAIRE

<b>INTRODUCTION GENERALE .....</b>	<b>1</b>
------------------------------------	----------

## CHAPITRE 1 : LA CROISSANCE EN SOLUTION DE MONOCRISTAUX POUR L'OPTIQUE NON LINEAIRE QUADRATIQUE

---

1. RAPPELS SUR LES CRISTAUX ONL OBTENUS EN SOLUTION .....	7
2. GENERALITES SUR LA CROISSANCE EN SOLUTION .....	10
3. LES CRISTAUX ELABORES DANS CETTE ETUDE.....	12
4. PRINCIPES DE BASE DE LA CRISTALLOGENESE EN SOLUTION PROCHE DE LA TEMPERATURE AMBIANTE .....	14
4.1. Courbe de solubilité et sursaturation .....	14
4.2. La nucléation (ou germination) .....	18
4.2.1. Nucléation primaire homogène .....	18
4.2.2. Nucléation primaire hétérogène .....	21
4.2.3. Nucléation secondaire .....	22
4.3. Taux de nucléation (J) .....	23
5. DIFFERENTES METHODES DE CROISSANCE.....	24
5.1. Les croissances classiques sous faibles sursaturations .....	24
5.2. Les croissances rapides sous fortes sursaturations .....	26
5.3. Méthode par abaissement de température .....	27
5.4. Croissances en conditions stationnaires .....	30
6. CONCLUSION .....	35

<i>Bibliographie</i> .....	36
----------------------------	----

## CHAPITRE 2 : CROISSANCE RAPIDE DU KDP

---

1. PRESENTATION DU SYSTEME DE CROISSANCE PAR CIRCULATION DE SOLUTION	43
1.1 Cahier des charges /pré-requis.....	43
1.1.1. Produits de départ.....	44
1.1.2. Croissances rapides .....	44
1.2 Réacteur de croissance.....	45
1.3 Mesure du temps d'induction de nucléation.....	50
2. PREMIERES CROISSANCES ET PREMIERES LIMITATIONS	53
2.1 Premières croissances .....	53
2.2 Problèmes rencontrés et solutions apportées .....	60
3. RESULTATS CRISTALLOGENESE	71
3.1 Etude des vitesses de croissance.....	71
3.2 Caractérisations des cristaux de KDP par spectroscopie Raman .....	75
3.2.1. Introduction .....	75
3.2.2. Résultats .....	78
4. CONCLUSION .....	80
<i>Bibliographie</i> .....	81

## CHAPITRE 3 : CRISTALLOGENESE DE CRISTAUX DE KDP DEUTERES : DKDP

---

Chapitre retiré pour raisons de confidentialité.....	85
--	----

## CHAPITRE 4 : PROPRIETES OPTIQUES NON-LINEAIRES DU KDP ET DKDP

---

1. ELEMENTS D'OPTIQUE CRISTALLINE ET NON-LINÉAIRE.....	89
1.1. Introduction .....	89
1.2. Optique cristalline.....	90
1.3. Somme de fréquences dans DKDP.....	92
2. DETERMINATION DES ANGLES D'ACCORD DE PHASE.....	95
2.1. Calcul de la variation attendue des directions d'accord de phase. ....	95
2.2. Mesure des directions d'accord de phase .....	98
2.2.1. Montage optique.....	99
2.2.2. Angles d'accord de phase mesurés en fonction de la teneur en deutérium .....	100
3. MESURES DE DEPOLARISATION.....	102
3.1. Montage expérimental .....	103
3.2. Mesures du taux d'extinction .....	105
<i>Bibliographie</i> .....	109
<b>CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES .....</b>	<b>111</b>





# INTRODUCTION GENERALE

Les lasers de très haute puissance de l'ordre du mégajoule, comme le laser MégaJoule en France et le N.I.F (National Ignition Facility) aux Etats-Unis, ont pour objectif de simuler en conditions de laboratoire, la fusion thermonucléaire par confinement inertiel pour des applications militaires et fondamentales. Ces lasers comprennent des chaînes laser, environ 200, dont les faisceaux de 40\*40 cm<sup>2</sup> de section, , sont ensuite focalisés sur une bille de tritium afin de créer la fusion comme le montre la Figure 1 1. Sur chaque chaîne laser, la taille du faisceau situé dans le domaine IR (1064 nm) est tout d'abord augmentée pour atteindre une section de 40 cm<sup>2</sup>. L'énergie du faisceau est ensuite amplifiée sur plusieurs centaines de mètres grâce notamment à des plaques de verre dopées néodyme. Après cette amplification, dans le contexte des lasers à très hautes puissances, intervient les phénomènes d'optiques non-linéaires quadratiques afin d'atteindre les énergies requises. Pour cela, la génération par somme de fréquence convertit la fréquence de l'infrarouge (1064 nm) au visible (532 nm) puis à l'ultraviolet (355 nm). Le doublage de la fréquence pour passer en longueur d'onde de 1064 nm à 532 nm s'effectue à l'aide d'un cristal non-linéaire le KDP. La phase de conversion du visible (532 nm) à l'UV (355 nm) par triplage de fréquence  $\omega + 2\omega \rightarrow 3\omega$ , ne peut être obtenue avec du KDP en raison d'une absorption résiduelle (effet Raman stimulé) qui endommage par claquage des lames de KDP. Pour palier à ce problème, la deutération des cristaux de KDP (DKDP) entraîne une modification de la structure par l'insertion de deutérium dans la maille cristalline et entraîne la disparition grâce à l'atténuation significative de l'effet Raman. En revanche, l'utilisation de DKDP (KD<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>) pur provoque un changement dans la structure qui conduit à la disparition des propriétés ONL de ces cristaux. Ainsi, une solution solide de K(H<sub>1-x</sub>D<sub>x</sub>)<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> fortement deutérée permet tout en conservant la bonne phase quadratique active en ONL, d'éliminer le problème d'endommagement des lames tout en conservant de très bonnes propriétés de conversion de fréquences optiques.

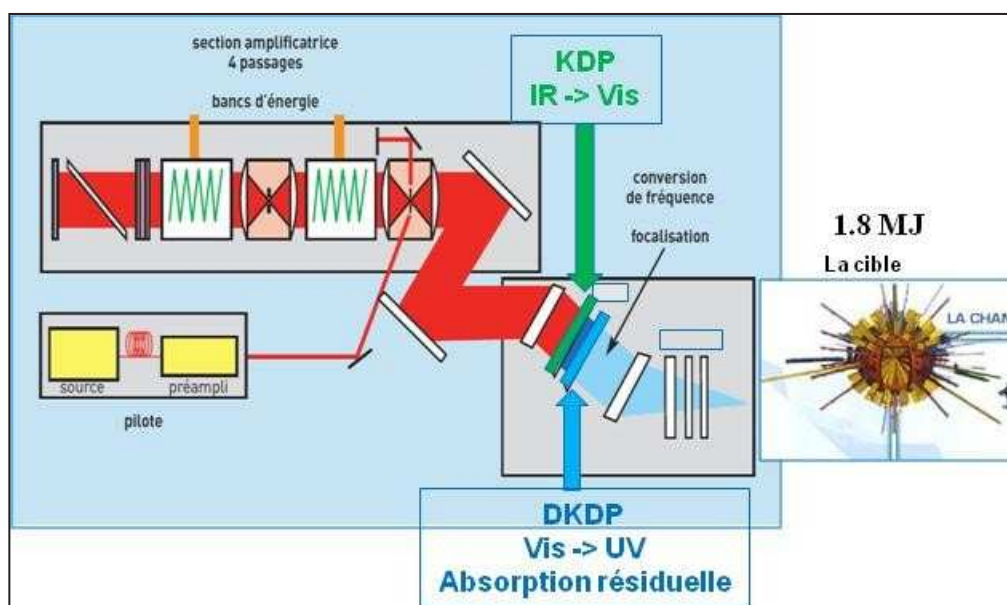


Figure 1 : Schéma de principe d'une chaîne laser du projet « laser MégaJoule »

Comme cité précédemment, la section des faisceaux étant très large ( $40 * 40 \text{ cm}^2$ ) afin de ne pas endommager les différents dispositifs optiques de chaque chaîne laser comme les miroirs, lentilles, lames cristallines ONL, cela nécessite des cristaux de grandes dimensions de KDP et de DKDP. Pour le N.I.F ou le laser MégaJoule, la production de cristaux de grandes dimensions de KDP est réalisée en croissance rapide par abaissement de température sur une durée de deux mois environ, ce qui correspond à des vitesses de croissance de l'ordre du  $\text{cm/j}$ . Pour atteindre de telles vitesses, une étape préliminaire de traitement de la solution est réalisée afin de dissocier les éventuels agrégats présents initialement dans la solution. En revanche, la croissance rapide par abaissement de température de cristaux de la solution solide de DKDP ( $\text{K}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{PO}_4$ ), n'est pas réalisable selon de bonnes conditions expérimentales, car il existe toujours un coefficient de partage entre la solution et le solide (cristal) qui varie généralement avec la température. Ceci entraîne des évolutions de composition isotopique qui s'accompagnent de variation de paramètre de maille à l'origine de tension dans le cristal pouvant aller jusqu'à des fractures dans celui-ci. C'est une méthode par abaissement lent en température qui est utilisée pour produire des cristaux de grandes dimensions (1) (2). Elle consiste au même prétraitement de la solution avant croissance que dans le cas de croissance rapide mise en jeu pour les cristaux de KDP et à un contrôle du maintien de la sursaturation lors de l'abaissement en température afin de conserver des conditions stationnaires durant la croissance. Cependant, cette méthode présente deux désavantages majeurs. La production

d'un unique cristal d'une telle taille nécessite une durée de croissance très importante de l'ordre de deux ans. Une durée aussi importante augmente significativement les risques d'incident au cours d'une croissance et les coûts de production. De plus, on ne s'affranchit pas, par cette méthode, du problème de l'évolution au cours de la croissance du coefficient de partage. Pour palier à ces problèmes, nous avons développé dans cette étude une méthode de croissance rapide de la solution solide de DKDP, en conditions stationnaires. Cela nous a conduit au développement d'un réacteur original fonctionnant par circulation de solution de croissance que nous détaillerons plus amplement dans la suite de l'étude.

Dans le premier chapitre de cette thèse, est rappelée la théorie de la croissance cristalline en solution avec les différents concepts de nucléation, de solubilité et de sursaturation de solution. L'état de l'art sur les croissances rapide est également présenté ainsi que les avantages du réacteur de croissance par circulation de solution fonctionnant en conditions stationnaires. En effet, le fait de travailler à sursaturation constante tout au long de la croissance et à la même température conduit à des conditions optimales pour l'obtention de cristaux de bonne qualité optique. Le deuxième chapitre est consacré à l'optimisation des conditions de cristallogenèse avec ce réacteur de 2L environ par circulation de solution et sous conditions stationnaires. Pour cela, nous avons travaillé avec un composé modèle KDP pur ( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ) tant sur le plan technologique par le développement et l'adaptation du réacteur, que sur les conditions de croissance rapide. Le troisième chapitre concerne l'application de ce réacteur sur la croissance rapide de solution solide DKDP ( $\text{K}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{PO}_4$ ). Nous avons déterminé les conditions de croissance qui seront ensuite transférées à l'échelle du réacteur pilote de 10L puis au niveau industriel (réacteur de 1000L environ). La qualité cristalline des monocristaux obtenus a été caractérisée par microRaman afin de préciser le taux de deutérium des cristaux et par topographie aux rayons X. Le quatrième chapitre rend compte de la caractérisation optique des cristaux, que ce soit au niveau de la qualité cristalline par l'intermédiaire du taux d'extinction, ou que ce soit au niveau ONL avec la détermination de l'angle d'accord de phase en fonction de la teneur en deutérium des cristaux. Enfin, une conclusion générale rassemblant les principaux résultats de cette étude et les perspectives associées seront présentées à la fin de ce mémoire.

## Bibliographie

1. **L.N. Rashkovich**, *Vestn. Akad. Nauk.* 1984, SSSR 9.
2. *Rapid Growth of KDP-type Crystals*. **L.Carman, N.Zaitseva and.** 2001, Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials, p. 118.

# CHAPITRE 1 : LA CROISSANCE EN SOLUTION DE MONOCRISTAUX POUR L'OPTIQUE NON LINEAIRE QUADRATIQUE

---

## *Sommaire*

1. RAPPELS SUR LES CRISTAUX ONL OBTENUS EN SOLUTION .....	7
2. GENERALITES SUR LA CROISSANCE EN SOLUTION .....	10
3. LES CRISTAUX ELABORES DANS CETTE ETUDE.....	12
4. PRINCIPES DE BASE DE LA CRISTALLOGENESE EN SOLUTION PROCHE DE LA TEMPERATURE AMBIANTE .....	14
4.1. Courbe de solubilité et sursaturation .....	14
4.2. La nucléation (ou germination) .....	18
4.2.1. Nucléation primaire homogène .....	18
4.2.2. Nucléation primaire hétérogène .....	21
4.2.3. Nucléation secondaire .....	22
4.3. Taux de nucléation (J) .....	23
5. DIFFERENTES METHODES DE CROISSANCE.....	24
5.1. Les croissances classiques sous faibles sursaturations .....	24
5.2. Les croissances rapides sous fortes sursaturations .....	26
5.3. Méthode par abaissement de température .....	27
5.4. Croissances en conditions stationnaires .....	30
6. CONCLUSION .....	35
<i>Bibliographie</i> .....	36



## 1. RAPPELS SUR LES CRISTAUX ONL OBTENUS EN SOLUTION

Le développement des matériaux pour l'optique non linéaire (ONL) quadratique a pris son essor avec la mise en évidence du premier phénomène de génération de seconde harmonique en 1961 sur un cristal de quartz (1). De nombreuses études se sont portées ensuite sur une large gamme de matériaux (cristaux, poudres, polymères, xérogels ...etc.) et plus particulièrement sur des monocristaux non centrosymétriques inorganiques, organiques ou même hybrides (organo-minéraux). Dans le cas particulier des cristaux élaborés en solution qui ne présentent pas de fusion congruente ou présentent une transition de phase à température intermédiaire, selon le type de cristaux et leurs solubilités, leurs cristallogenèses ont été réalisées soit en solution près de la température ambiante, soit à plus haute température (méthode des flux).

Les matériaux organiques peuvent présenter des coefficients non linéaires quadratiques très élevés grâce notamment à la présence d'électrons à forte hyper polarisabilité dans les molécules : électrons  $\pi$  partiellement délocalisés : liaisons doubles, cycles aromatiques. Néanmoins leur utilisation a toujours été limitée par leur stabilité insuffisante car leur cohésion est assurée par des liaisons intermoléculaires faibles de types Van Der Waals ou hydrogène (2)(3)(4)(5)(6), par leur fenêtre de transparence réduite (liée à la présence de liaisons C-H qui absorbent dans le proche Infra Rouge) et par leur cristallogenèse parfois difficile (problèmes d'inclusions, de plans de clivage aisés de monocristaux obtenus...etc.). Ainsi, alors que les molécules de base présentent des propriétés ONL très intéressantes, le passage à l'échantillon cristallin macroscopique via des liaisons trop faibles a été rédhibitoire pour ce type de monocristaux. Parmi les cristaux ONL organiques élaborés en solution, seul le POM (3-méthyl-4-nitro-pyridine-1-oxide) (7) a donné lieu à un développement industriel par la société Quartz & Silice mais a été rapidement abandonné.

Les matériaux inorganiques sont majoritairement des oxydes ou des sels. Les processus ONL utilisent ici les électrons mis en jeu dans des liaisons fortes de type iono-



covalentes. Cela implique une plus faible hyper polarisabilité de ces électrons que dans le cas des cristaux organiques et donc, de plus faibles coefficients non-linéaires ( $d_{ij}$ , tenseur de susceptibilité quadratique, Tableau 1). En revanche, ces faibles coefficients sont compensés par de grandes stabilités et des cristallogénèses bien établies, ils ont donc donné lieu à l'essentiel des développements industriels. Parmi les cristaux ONL inorganiques élaborés en solution, on pourra noter dans les oxydes le  $\text{LiIO}_3$  qui présente de larges effets piézoélectriques (8), élasto-optiques (9) et non linéaires, le BBO ( $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$ ) (10) et les cristaux de la famille du KTP ( $\text{MTiOXO}_4$ , avec  $M=\text{K, Rb, Cs}$  et  $X=\text{P, As}$ ) ; et parmi les sels : ADP (Ammonium Dihydrogenophosphate,  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ ), KDP et DKDP (Potassium Dihydrogenophosphate  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  et Potassium Dihydrogenophosphate Deutééré,  $\text{K}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{PO}_4$ ). Ces derniers KDP et DKDP possèdent une bonne transparence dans le proche UV, avec une absorption résiduelle très faible dans l'ensemble de la fenêtre de transparence (visible, proche UV, IR) et des seuils de dommage laser élevés ainsi que d'importantes propriétés piézoélectriques, anti ferroélectriques, diélectriques, électro-optiques. KDP et DKDP sont respectivement commercialisés comme doubleur et tripleur de fréquence. ADP et le KTP sont essentiellement utilisés pour des applications dans les télécommunications et dans le traitement du signal. Le BBO est surtout employé dans les semi-conducteurs et les lasers médicaux.

Il existe donc un compromis entre les coefficients non-linéaires et la stabilité des cristaux suivant les types de liaisons mises en jeu dans les matériaux. Les matériaux hybrides organo-minéraux ont été une voie visant à contourner cette limitation. Ils sont basés sur deux constatations. D'une part la limitation en non linéarité des cristaux inorganiques vient du fait que ce sont les mêmes liaisons qui assurent la cohésion du cristal et donc sa stabilité et qui contribuent également aux non linéarités. Dissocier les deux fonctions devait permettre d'améliorer leur non linéarité. D'autre part, les cristaux organiques moléculaires sont eux limités par leurs liaisons de cohésion intermoléculaires trop faibles : liaisons de type Van der Waals ou liaisons hydrogènes. La solution proposée a donc été d'associer des « briques élémentaires » organiques à caractère ionique et porteuses de systèmes d'électrons délocalisés à l'origine des propriétés ONL avec des sous-réseaux inorganiques pour assurer la stabilité du réseau cristallin. Parmi les cristaux hybrides, on peut citer le TCTZ (tetrathiourea

cadmium tetrathiocyanato zincate), basé sur les entités  $(SCN)^-$  et  $(SC(NH_2)_2)$  et qui est obtenu en solution aqueuse. Il possède de bonnes efficacités de génération de seconde harmonique (11) mais sa cristallogenèse reste très problématique (pas de cristaux de taille centimétrique et de bonne qualité obtenus). Parmi les cristaux hybrides organo-minéraux, les sels de  $2A5NP^+$  (2-amino-5-nitropyridinium), composés issus de la condensation de la molécule protonée avec un contre-ion inorganique, ont montré de très bons résultats en ONL (12) et la production de cristaux de grande dimension (centimétrique) et de bonne qualité a été démontrée. Néanmoins, même si les stabilités mécaniques et thermiques obtenues sont accrues par rapport aux cristaux organiques correspondants, elles restent trop limitées (comparables au KDP) pour une utilisation commerciale.

Cristaux	Coefficient non linéaires $ d_{ij} $ ( $\text{pm.V}^{-1}$ )	Domaine de transparence (en $\mu\text{m}$ )	Méthode de croissance en solution
$\beta$ -BBO	$d_{22} = \pm 1.78$ $d_{31} = \pm 0.12$	0.19 – 3.5	Hautes Températures
$\text{LiNbO}_3$	$d_{22} = 2.4$ $d_{31} = -4.52$ $d_{33} = 31.5$	0.40 – 5.0	Hautes Températures
KTP, RTP	$d_{31} = 2.54$ $d_{31} = 4.35$ $d_{31} = 16.9$ $d_{24} = 3.64$ $d_{15} = 1.91$	0.35 – 4.5	Hautes températures
$\text{LiIO}_3$	$d_{31} = 7.11$ $d_{33} = 7.02$	0.31 - 5	Basses Températures
ADP	$d_{36} = 0.762$	0.184 – 1.5	Basses Températures
KDP	$d_{36} = 0.44$	0.18 – 1.8	Basses Températures
DKDP	$d_{36} = 0.40$	0.2 – 2.1	Basses Températures
POM	$d_{\text{eff}} = 10$	Cut off $\sim 0.48$	Basses Températures
2A5NPDP	$d_{24} = 0.91$	0.41 – 1.6	Basses Températures

Tableau 1 : Récapitulatif des propriétés optiques de quelques matériaux

## 2. GENERALITES SUR LA CROISSANCE EN SOLUTION

Qu'il s'agisse de composés organiques ou inorganiques, la possibilité d'élaborer des monocristaux de grande taille et de bonne qualité est primordiale. De nombreuses techniques de croissance existent à partir de bains fondus pour des composés à fusion congruente (Verneuil, Czochralski, Bridgman-Stockbarger, micro-pulling down, fusion de zone) ou en solution, par abaissement lent en température, méthode de gradient thermique ou par circulation de solution. Le choix de la technique est conditionné par les propriétés du matériau (fusion congruente ou non), son diagramme de phase (transition de phase avant fusion) ou des limitations technologiques (point de fusion trop élevé). Dans tous les cas, on aura avantage à élaborer des cristaux à des températures les plus proches de l'ambiante possible. Ainsi, les méthodes de croissance en solution, qui permettent de faire croître des cristaux à des températures bien en dessous de leur point de fusion grâce à l'usage d'un solvant, présentent un intérêt tout particulier. Ces cristallogénèses en solution peuvent se diviser en deux catégories : celles dites à hautes températures (ou méthode des flux, typiquement 500 - 1000°C) qui utilisent des sels fondus comme solvants et celles dites à « basses températures » (entre 5 et 80°C) où les solvants sont des solutions aqueuses ou des solvants organiques. Toutes deux sont basées sur les mêmes principes et ne se distinguent l'une de l'autre principalement que sur des aspects technologiques et les méthodes mises en œuvre.

Parmi les cristallogénèses en solution réalisées à haute température qui concernent généralement les oxydes, il existe différentes techniques identifiées par différents sigles. La TSSG (« Top Seeded Solution Growth »), la BSSG (« Bottom Seeded Solution Growth »), la SSSG (« Submerged Seeded Solution Growth ») et la LPE (« Liquid Phase Epitaxy »). Ces quatre méthodes se différencient soit par la position du germe dans la solution (plus ou moins immergé pour la TSSG et SSSG), soit par la position du germe par rapport à la solution (au-dessus pour les techniques TSSG et SSSG, en dessous pour la BSSG). La LPE quant à elle consiste à réaliser une homo ou hétéro épitaxie sur un substrat, de même composition ou non que le composé mis en solution (soluté), afin de déposer sous orientation cristallographique

contrôlée un film mince cristallin sur le substrat. Pour toutes ces techniques, la cristallisation est engendrée et contrôlée via le seul paramètre de la température. Ces techniques peuvent être réalisées par variation globale de la température de la solution, par gradient thermique mais également par tirage vertical. La méthode par TSSG est utilisée commercialement pour de nombreux cristaux ONL inorganiques tels que le BBO (13), le LN (Niobate de Lithium,  $\text{LiNbO}_3$ ) (14) ou les cristaux de la famille du KTP : KTP (Potassium Titanyl Phosphate,  $\text{KTiOPO}_4$ ) (15), RTP (Rubidium Titanyl Phosphate –  $\text{RbTiOPO}_4$ ) (16). Des cristaux de KTP ont également été obtenus par SSSG (17) et par LPE (18) et des cristaux de Niobate de Lithium par BSSG (19).

La deuxième catégorie concerne les cristallogénèses réalisées à basse température, proche de l'ambiante. Dans ce cas, le germe est positionné sur un support ne présentant pas de problème de stabilité chimique ou de tenue en température, et est quasiment systématiquement immergé. Comme pour la méthode des flux, elles peuvent être réalisées par évaporation du solvant (cas du POM), par abaissement global de la température de la solution (technique la plus couramment employée) ou par gradient thermique. Toutefois, le fait de travailler à des températures proches de l'ambiante et la nature des solvants utilisés permet de disposer d'une bien plus grande flexibilité expérimentale. Ainsi, d'autres techniques que celles précitées ont été développées comme l'ajout graduel de réactif (20) ou plus particulièrement la circulation de la solution de croissance. Ces méthodes de croissance en solution basse température sont utilisées pour l'élaboration de sels inorganiques mais également pour des cristaux organiques ou hybrides. Parmi les cristaux inorganiques commercialisés, on trouve le  $\text{LiIO}_3$  élaboré avec succès par différentes techniques telles que l'évaporation (21), par recirculation de la solution (22) et même sous conditions de microgravité (23), l'ADP, le KDP et les compositions partiellement deutérées sont obtenus par abaissement de température en solution aqueuse (24). Parmi les cristaux hybrides, on pourra citer les cas du  $2\text{A5NPCl}$  et  $2\text{A5NPDP}$  obtenus au laboratoire par abaissement de température en solutions aqueuses acides (25) (26) ainsi que la solution solide  $2\text{A5NPDP}_{1-x}\text{As}_x$  obtenue par une méthode de gradient thermique (27).

### 3. LES CRISTAUX ELABORES DANS CETTE ETUDE

Les cristaux de KDP et DKDP ont été utilisés pour une application très particulière du fait de leurs propriétés optiques spécifiques (absorptions très faibles dans le proche UV et le visible et des seuils de dommage laser élevés) et surtout grâce à la possibilité de produire des cristaux de très grande taille : plusieurs dizaines de cm de côté. Cet ensemble d'avantages fait, qu'à ce jour, KDP et DKDP sont les seuls cristaux qui sont utilisés dans les chaînes lasers de très hautes énergies pour la fusion inertielle en France au CESTA (Centre d'Etudes Scientifiques et Techniques d'Aquitaine) pour le LMJ (Laser Mégajoule) et aux USA au LLNL (Lawrence Livermore National Laboratory) pour le NIF (National Ignition Facility). Le KDP y est utilisé comme convertisseur de fréquence IR-visible et cellule de Pockels (contrôle de la polarisation de faisceaux laser) et le DKDP pour la conversion de fréquence visible-UV (28) (29). Cette conversion de fréquence étant nécessaire dans l'obtention de très hautes énergies de l'ordre du Mégajoule afin de pouvoir obtenir la fusion nucléaire sur une cible millimétrique. Le KDP et son analogue deutéré possèdent deux polymorphes : monoclinique et quadratique, la phase quadratique étant la phase désirée pour ses propriétés quadratiques.

Le groupe spatial de la phase quadratique désirée de ces deux matériaux est :  $\bar{1}42d$ . La structure du KDP est similaire au DKDP au paramètre de maille près car la substitution partielle de l'hydrogène par du deutérium entraîne une légère variation de ceux-ci. On peut remarquer sur la Figure 1, la morphologie du cristal avec la présence de faces prismatiques (100) et pyramidales (101). On pourra également noter en observant la structure que les faces pyramidales présentent exclusivement des cations potassiums  $K^+$  à la solution alors que les faces prismatiques elles peuvent également présenter des anions phosphates  $(H_2PO_4)^-$ . Il en résulte une incorporation sélective des impuretés, donc une influence différente sur les vitesses de croissances des faces comme le blocage partiel des faces prismatiques possible par des cations métalliques.

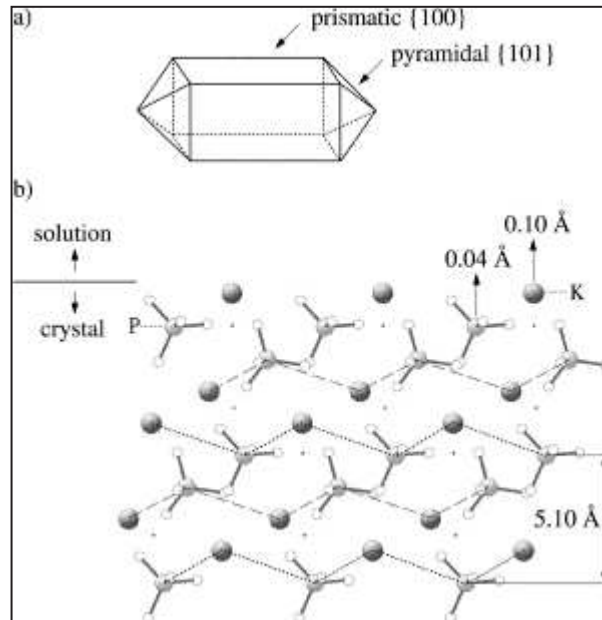


Figure 1 : représentation de la structure du KDP tiré de (30)

## 4. PRINCIPES DE BASE DE LA CRISTALLOGENESE EN SOLUTION PROCHE DE LA TEMPERATURE AMBIANTE

La croissance en solution se distingue des autres modes de cristallisation par le fait qu'elle est présente dans de nombreux environnements (la nature, l'industrie, les êtres vivants...etc). Avant d'aborder les aspects pratiques et méthodes de la croissance en solution, plusieurs concepts vont tout d'abord être introduits ici afin d'appréhender le comportement de composés dissous dans un solvant (solubilité, germination spontanée, solution métastable).

### 4.1. Courbe de solubilité et sursaturation

Dans le « Hawley's Condensed Chemical Dictionary, (31) », la solubilité est définie comme "La capacité ou tendance qu'a une substance à se mêler de manière uniforme à une autre... ». Dans notre cas, l'une de ces substances sera le composé dont on souhaite élaborer des cristaux (le soluté) et l'autre le solvant. Le plus souvent, la quantité maximum de soluté qui peut être dissoute dans un solvant (limite de solubilité) est fonction de la température et suit une loi de Van't Hoff :

$$\ln(X_0) = -\frac{\Delta H_{diss}}{k_B T} + \left[ \frac{\Delta S_{diss}}{k_B} - \ln(\gamma) \right] \quad \text{Équation 1}$$

où  $X_0$  est la limite de solubilité exprimée en fraction molaire,  $T$  la température absolue,  $\Delta H_{diss}$  et  $\Delta S_{diss}$  l'enthalpie et l'entropie de dissolution,  $k_B$  la constante de Boltzmann et  $\gamma$  le coefficient d'activité du soluté ( $\gamma=1$  pour les solutions idéales).

La plupart du temps, pour la croissance cristalline, seule la dépendance en température de la limite de solubilité est pertinente et l'expression simplifiée suivante peut-être utilisée:

$$X_0(T) = X_\infty e^{-\frac{\Delta H_{diss}}{k_B T}} \quad \text{Équation 2}$$

Il peut arriver que la dépendance en température de la courbe de solubilité correspondante soit approximée par d'autres fonctions suivant la gamme de température considérée et l'unité dans laquelle est exprimée la concentration en soluté de la solution.

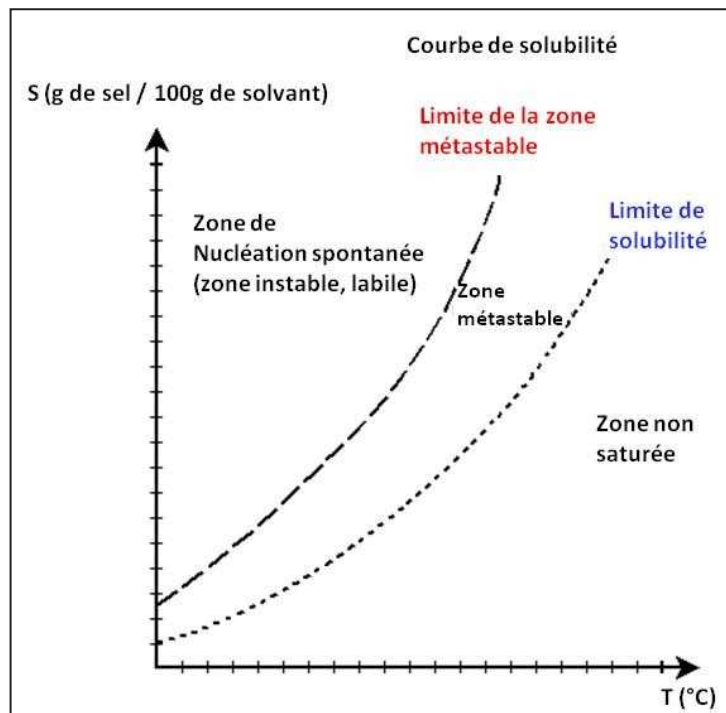


Figure 2 : représentation d'une courbe de solubilité

La Figure 2 représente la courbe de solubilité ainsi que les différents domaines de saturation de solution dans le cas d'un composé à solubilité directe qui est croissante avec la température, contrairement aux composés à solubilité rétrograde. Trois zones peuvent être définies : les zones sous saturée, métastable et labile.

La **zone sous saturée** correspond à la partie où la concentration en soluté de la solution est inférieure à la limite de solubilité, c'est-à-dire que dans ces conditions une phase solide de soluté (poudre, cristal) sera dissoute par le solvant. La limite de solubilité correspond à l'équilibre entre la phase solide (cristaux, poudre) et la solution (soluté et solvant). Toutefois, il s'agit là d'un équilibre dynamique, c'est-à-dire que la phase solide ne se



développe pas, non pas parce qu'il n'y a pas de dissolution mais parce que le nombre de molécules ou d'entités cristallisantes passant de la phase solide à la phase dissoute est égal à celui passant de la phase dissoute vers la phase solide. Ainsi, même dans des conditions d'équilibre, sur la courbe de solubilité, il y a un échange entre le cristal et la solution. Lorsque la concentration en soluté dissous excède la limite de solubilité (à gauche de la limite de solubilité Figure 2), la solution est en condition de sursaturation. On peut dans ce cas distinguer deux zones : la zone métastable et la zone labile où la nucléation spontanée intervient.

La **zone métastable**, comme son nom l'indique, est une zone où le système « solvant + soluté » est susceptible de rester hors d'équilibre. Au premier abord, on pourrait penser que cette zone étant sursaturée, le développement spontané d'une phase solide devrait y être observé. Dans les faits, l'apparition d'une phase solide de soluté s'accompagne nécessairement de l'apparition d'une interface solide-solution, soit une contribution positive à l'enthalpie libre du système liée à la tension de surface. Cette contribution constitue une barrière énergétique, et tant qu'elle est prépondérante, aucune phase solide ne peut apparaître et le système reste ainsi hors d'équilibre. En revanche, en présence d'un germe, l'interface étant préexistante, la contribution associée à l'interface est fortement réduite et la croissance du germe introduit, et de lui seul, devient possible. C'est pourquoi la zone métastable est considérée comme la zone de prédilection pour réaliser des croissances. La limite de cette zone métastable correspond à la situation où l'écart à l'équilibre est tel que le système passe la barrière associée à la formation de l'interface solide-solution, et l'apparition spontanée d'une phase cristallisée en solution (nucléation ou germination) devient possible. On se trouve alors dans la **zone labile** où nucléation spontanée et croissance sont en compétition. Cette situation est à éviter pour l'élaboration de monocristaux car la sursaturation n'est que partiellement « consommée » par le cristal à faire croître et sert principalement à la formation et au développement de cristaux parasites. Cette tendance est d'autant plus marquée que l'on s'écarte de la limite de la zone métastable lorsque la sursaturation augmente. Il est à noter qu'il existe une autre zone appelée « spinode » où il y a séparation instantanée des phases soluté solide et solvant (gélification). Les conditions nécessaires pour atteindre cette

décomposition spinodale sont telles qu'elle n'est généralement pas observable dans les systèmes de croissance cristalline en solution.

Comme on le voit, l'écart à l'équilibre conditionne fortement le comportement du soluté en solution. Pour quantifier cet écart on utilise la sursaturation qui constitue la force motrice de la cristallisation. Cela correspond à l'abaissement du potentiel chimique  $\mu$  du soluté quand, dans une solution sursaturée, il passe de l'état dissous à l'état cristallisé dans les mêmes conditions expérimentales : P, T. Cette variation s'écrit :

$$\mu - \mu_0 = \nu k_{\beta} T \ln \left( \frac{a}{a_0} \right) \sim \nu k_{\beta} T \ln \left( \frac{x}{x_0} \right) \quad \text{Équation 3}$$

où  $\nu$  est le coefficient stœchiométrique des ions du soluté ( $\nu = 1$  pour les solutés neutres),  $a$  est l'activité du soluté ( $a = \gamma X$ ,  $\gamma$  coefficient d'activité) et l'indice « 0 » correspond à l'état d'équilibre (limite de solubilité, où  $\mu_{cristal} = \mu_{soluté} = \mu_0$ ). A partir de cette expression on définit la sursaturation  $S$  de la manière suivante:

$$S = \frac{\Delta\mu}{k_{\beta}T} \sim \nu \ln \left( \frac{x}{x_0} \right) \quad \text{Équation 4}$$

D'autres expressions sont également utilisées telle que la sursaturation relative :

$$\sigma(\%) = \frac{C - C_0}{C_0} \quad \text{Équation 5}$$

où la concentration effective de la solution  $C$  et celle à la limite de solubilité  $C_0$  peuvent être exprimées dans des unités diverses (mol/L, g/L de solution, de solvant...etc).

La nécessité de maintenir et de contrôler le système de croissance dans la zone métastable (parfois pendant de longues périodes) pour permettre la croissance en solution de monocristaux explique pourquoi la solubilité est un paramètre essentiel et le contrôle de la sursaturation un enjeu majeur. Alors que la solubilité est parfaitement reproductible et ne dépend que de quelques paramètres (nature du soluté, du solvant, température, pression), la limite de la zone métastable est plus difficile à appréhender. Comme nous l'avons vu, elle est

marquée par l'apparition de la nucléation qui est non seulement un phénomène stochastique mais s'avère, en outre, très sensible à de nombreux paramètres extérieurs comme la présence d'une phase cristallisée en solution, la nature des matériaux en contact avec la solution, des perturbations hydrodynamiques, thermiques. Nous allons présenter maintenant quelques considérations sur le phénomène de nucléation afin de mieux comprendre les paramètres principaux qui le régissent et qui sont donc susceptibles de l'influencer.

## 4.2. La nucléation (ou germination)

On distingue plusieurs types de nucléation : la nucléation primaire homogène, hétérogène et la nucléation secondaire. La nucléation primaire correspond à l'apparition de cristaux de soluté dans une solution qui en était exempte, par opposition à la nucléation secondaire où du soluté en phase solide est déjà présent dans la solution et constitue une source de nouveaux germes comme l'attrition de cristallites par exemple. Dans une solution sursaturée, il n'existe pas seulement des ions ou des molécules unitaires parfaitement solvatés, mais également des agrégats constitués de plusieurs ions ou molécules. La formation ou la dissociation de ces agrégats de différentes tailles est un processus stochastique durant lequel les molécules de soluté s'associent ou se dissocient. Elles auront d'autant plus de chance de se rencontrer que leur concentration est élevée.

### 4.2.1. Nucléation primaire homogène

On parle de nucléation primaire homogène lorsque initialement, dans la solution, il n'y a aucune phase cristallisée susceptible d'ensemencer la solution. Pour que la nucléation se produise il va donc falloir former un germe cristallin et qu'il se développe ensuite. La tendance qu'aura un agrégat à disparaître ou à se développer (nucléation) dépend du nombre d'ions ou de molécules qu'il contient et donc de sa taille. En effet, comme mentionné précédemment, la formation d'une cristallite à partir de molécules dissoutes s'accompagne d'un gain en énergie par abaissement de leur potentiel chimique (Eq. 3) mais coûte la

formation d'une interface cristal / solution » avec une tension de surface  $\Sigma$  associée. La variation d'enthalpie libre de Gibbs,  $\Delta G$ , reliée à la constitution d'un agrégat de  $N$  molécules peut donc s'écrire :

$$\Delta G = N(-\Delta\mu) + A\Sigma \text{ Équation 6}$$

où  $\Delta\mu$  est la variation de potentiel chimique (Eq. 3),  $A$  la surface de l'agrégat et  $\Sigma$  la tension de surface à l'interface agrégat/solution.

Le premier terme est négatif et est proportionnel au nombre de molécules de l'agrégat soit au volume de ce dernier. Il varie ainsi en  $r^3$  avec le rayon  $r$  de l'agrégat. Le second terme est positif et est proportionnel à la surface de l'agrégat et évolue donc en  $r^2$ . Ainsi, cette contribution de surface positive est prépondérante pour les plus petits agrégats qui seront instables  $\Delta G > 0$ .

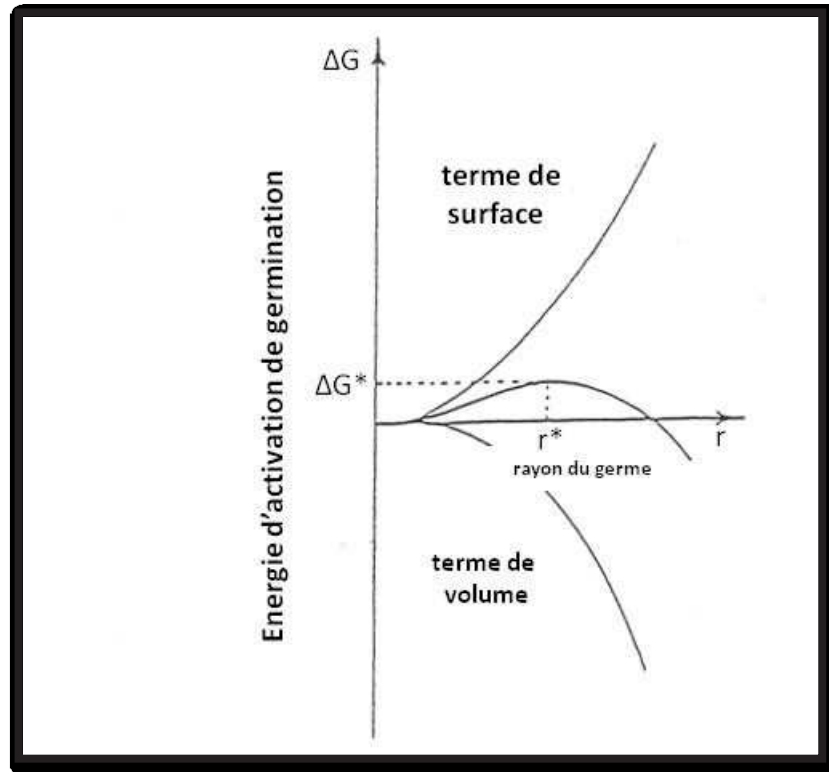


Figure 3 : Schéma représentant l'énergie d'activation de germination

La Figure 3 montre l'évolution de la fonction  $\Delta G$  en fonction du rayon  $r$  de l'agrégat. Elle passe par un maximum qui correspond au rayon critique,  $r^*$  (rayon critique), quand la contribution de volume dont le gain en potentiel chimique associé, commence à compenser le « coût » associé à l'interface. Pour savoir comment évoluera un agrégat instable de rayon  $r$  correspond à une zone où  $\Delta G > 0$ ), il faut dans ce cas, considérer  $\frac{d\Delta G}{dr}$  :

➤ pour  $r < r^*$ ,  $\frac{d\Delta G}{dr} > 0$  l'ajout de molécules rend l'agrégat encore moins stable thermodynamiquement, ce qui n'est pas favorable. Le rayon  $r$  aura tendance à diminuer et l'agrégat à disparaître.

➤ pour  $r > r^*$ ,  $\frac{d\Delta G}{dr} < 0$ , l'ajout de molécule rend l'agrégat moins instable, il aura donc tendance à croître jusqu'à éventuellement devenir thermodynamiquement stable ( $\Delta G < 0$ ), c'est la nucléation primaire homogène qui intervient.

Les paramètres clés étant le rayon critique  $r^*$  et l'énergie d'activation  $\Delta G^*$ , on peut donner des expressions simplifiées de  $r^*$  et  $\Delta G^*$  dans le cas d'agrégats sphériques homogènes :

$$r^* = -\frac{2\Omega\Sigma\Omega}{\Delta\mu} = -\frac{2\Omega\Sigma\Omega}{k_B T S} \quad \text{Équation 7 : Gibbs – Thomson – Freundlich}$$

$$\Delta G^* = \frac{16\pi\Omega^2\Sigma^3}{3(k_B T S)^2} \quad \text{Équation 8 : Energie d'activation}$$

où  $\Omega$  est le volume d'une molécule de soluté.

De ces équations, on en déduit que la taille du germe critique est d'autant plus petite que la température  $T$  et la sursaturation  $S$  sont grandes et que l'énergie interfaciale cristal-solution  $\Sigma$  est petite. On sera donc d'autant plus exposé à la nucléation primaire homogène que l'on augmente la sursaturation ou la température de croissance. Néanmoins, dans des conditions expérimentales classiques, l'observation de la nucléation primaire homogène est difficile à produire car son énergie d'activation est supérieure à celle d'autres types de nucléation qui vont donc intervenir avant, à des sursaturations plus faibles. C'est le cas de la nucléation primaire hétérogène, qui est bien souvent difficile à éviter car elle peut se développer sur les parois du conteneur de la solution, les tuyaux présents ou la présence d'impuretés en solution (poussières, fibres, particules insolubles, ...etc.).

#### 4.2.2. Nucléation primaire hétérogène

Dans le cas de la nucléation primaire hétérogène, les cristaux se forment sur un support, sur un substrat, sur une poussière...etc. On peut faire les mêmes considérations que pour la nucléation primaire homogène et obtenir de manière analogue un rayon critique et une énergie d'activation. La présence du support hétérogène implique toutefois une modification du terme de surface. En effet, en nucléation hétérogène (à nombre de molécules ou d'ions  $N$  égal dans l'agrégat), une partie de l'interface agrégat / solution est substituée par l'interface agrégat / support et la surface globale de l'agrégat est modifiée. Ces modifications sont susceptibles de diminuer le terme de surface dans  $\Delta G$ . Il en résultera une énergie d'activation

et un rayon critique plus petit pour la nucléation hétérogène que pour la nucléation primaire homogène. Elle interviendra donc à des sursaturations plus faibles, c'est-à-dire que la largeur de la zone métastable (Figure 3) sera d'autant plus réduite que ce type de nucléation est favorisé.

Or, pour la croissance cristalline en solution, il est inévitable que la solution sursaturée soit en contact avec des éléments extérieurs : le conteneur de la solution au minimum, mais également des éléments permettant d'homogénéiser la solution et un support pour le ou les germes de croissance qui seront introduits, ...etc. Ainsi, c'est généralement la nucléation primaire hétérogène qui limitera les sursaturations maximales auxquelles on peut faire croître des cristaux en solution. Pour en limiter au maximum les effets, il faut être vigilant aux matériaux qui entrent en contact avec la solution sursaturée. La tension interfaciale entre la solution et la paroi d'un matériau joue un rôle important dans la nucléation, c'est pourquoi, la nature des matériaux utilisée est très importante. Ainsi, au-delà de la compatibilité chimique des matériaux sélectionnés qui doivent être inertes avec le solvant et le soluté, il faudra se restreindre, autant que possible, à ceux qui ne favorisent pas la nucléation primaire hétérogène. De plus, il sera important de travailler dans une ambiance la plus propre possible afin de limiter la présence d'impuretés solides (fibres, poussières) dans la solution de croissance voire de filtrer cette solution avant de l'amener dans un état de forte sursaturation. C'est pourquoi, les expériences de cristallogenèse de cette thèse ont été développées dans une salle propre (caisson surpresseur d'air filtré) thermalisée au degré.

#### **4.2.3. Nucléation secondaire**

La nucléation secondaire correspond à la formation de nuclei à partir de cristaux ou cristallites de soluté déjà présents en solution. Deux types de mécanismes peuvent conduire à la génération d'agrégats : l'attrition ou la fragmentation. Dans le premier cas, un écoulement de solution sur la surface d'un cristal avec un taux de cisaillement très important peut conduire à l'arrachement d'agrégats d'ions ou de molécules qui auraient dû s'incorporer à la surface du cristal en cours de croissance. Ce phénomène est donc fortement corrélé à l'hydrodynamique et à la viscosité de la solution de croissance autour du cristal. La

fragmentation intervient lorsqu'un cristal est brisé : apparition de fracture au cours de la croissance (32), choc mécanique avec un autre cristal, avec un élément matériel du système, par ultrasons, ...etc. Dans les deux cas, les agrégats d'une taille supérieure au rayon critique de nucléation primaire homogène se développeront et serviront à leur tour de source d'agrégats ce qui rend ce type de nucléation particulièrement incontrôlable et spectaculaire (loi géométrique). De plus, la formation d'agrégats de toutes tailles est possible, y compris des agrégats stables en solution ce qui revient à considérer que, vis-à-vis de ce type de nucléation la zone métastable, où l'on peut réaliser la croissance de monocristaux, devient inexistante.

En pratique, on est inévitablement exposé à ce type de nucléation par la présence même de cristaux en cours de croissance dans la solution. On peut néanmoins s'en prémunir en évitant les régimes hydrodynamiques turbulents à l'excès et tout type de chocs au cristal en cours de croissance : éviter les éléments libres dans la solution, s'assurer que le cristal est parfaitement maintenu sur son support et interrompre la croissance avant que le cristal n'atteigne une taille telle qu'il percute les parois du réacteur de croissance.

### 4.3. Taux de nucléation (J)

En régime stationnaire, le taux de nucléation, J, aussi appelé fréquence de nucléation, est le nombre de germes formés dans la solution sursaturée par unité de volume et de temps. Il s'exprime donc en  $m^{-3}.s^{-1}$  et s'écrit de la manière suivante :

$$J = A e^{\left(\frac{-\Delta G}{k_B T}\right)} = A e^{-\left(\frac{\phi v v^2 \Omega \Sigma^3}{(k_B T)^3 . s^2}\right)} \quad \text{Équation 9}$$

où A est le coefficient cinétique en  $m^{-3}.s^{-1}$ ,  $\Delta G$  l'énergie d'activation de la nucléation mise en jeu et  $\phi v$  un facteur de forme. Le taux de nucléation J est fortement corrélé à la sursaturation S. Il existe une sursaturation limite,  $S_{lim}$ , au-dessous de laquelle la nucléation est quasiment nulle et au-dessus de laquelle la nucléation devient très rapidement incontrôlable (augmentation très forte de J pour une très faible augmentation de S) comme l'illustre la Figure 4.



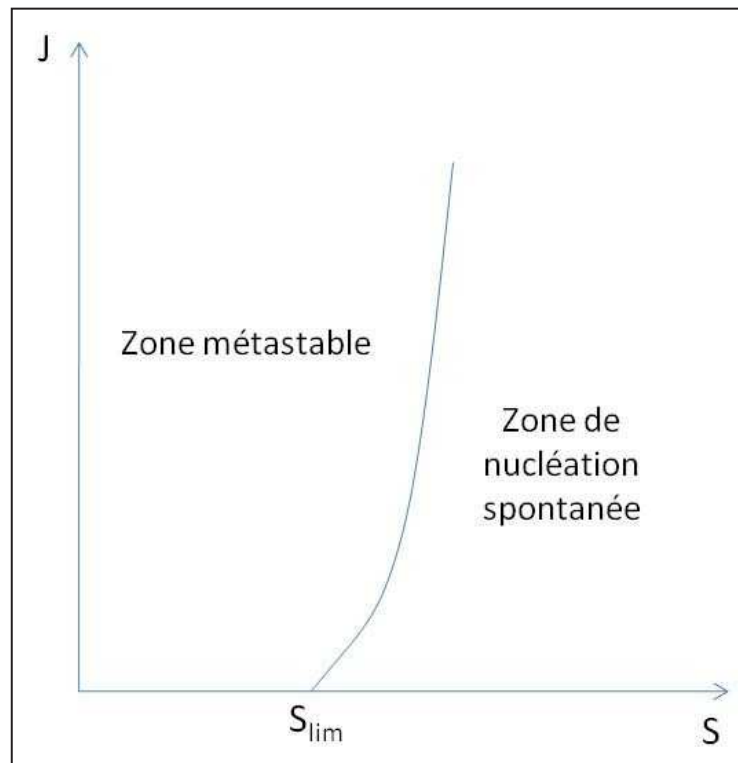


Figure 4 : Evolution classique de la fréquence de nucléation J en fonction de la sursaturation S

## 5. DIFFERENTES METHODES DE CROISSANCE

### 5.1. Les croissances classiques sous faibles sursaturations

Il a été reporté en 1949 les premiers cristalliseurs de type Holden, unités considérées comme utilisables pour la production de larges cristaux en solution aqueuse notamment pour le KDP (33)(34). Depuis cette date, de nombreuses améliorations ont pu être apportées sur l'appareillage et les procédures afin d'être utilisées pour la croissance cristalline en solution aqueuse (35)(36)(37). Le procédé avec ce type de cristalliseur est simple, une solution saturée du composé à croître y est introduite. La température du cristalliseur est maintenue légèrement au dessus de la température d'équilibre de la solution de croissance dans un premier temps, puis un abaissement de la température est effectué dans un deuxième temps.

Les deux limitations principales de ce type de cristalliseur sont un contrôle difficile de la sursaturation et une quantité parfois limitée de soluté susceptible d'être cristallisée à chaque croissance. En ce qui concerne la sursaturation, l'abaissement de température sert à maintenir la solution sursaturée en compensant la perte par cristallisation de soluté dissous par une diminution de la solubilité. Or la cinétique de cristallisation est fonction de nombreux paramètres dont la température, la sursaturation et la taille du cristal en cours de croissance. En outre, même à considérer une cinétique de cristallisation parfaitement constante, la forme exponentielle de la courbe de solubilité ne permet pas de travailler sur de grandes plages de températures avec une rampe unique de température mais oblige à des réajustements. Ces réajustements sont rarement pilotés par une mesure in-situ de concentration en soluté, encore moins de sursaturation. Ainsi, cette méthode se voit généralement accompagnée de variations plus ou moins contrôlées de la sursaturation au cours de la croissance. En ce qui concerne la quantité finie de soluté susceptible d'être cristallisée, cela peut être problématique dans le cas de composés présentant des limites de solubilité très basses en concentration. De très faibles solubilités ne peuvent en effet pas être indéfiniment compensées par une augmentation de la température de croissance ou du volume de solution. En effet, il faut de plus se souvenir que la zone métastable se réduit avec  $r^*$  quand la température augmente. On peut également noter que le fait de réaliser la croissance à de faibles sursaturations pour éviter la nucléation spontanée, la cinétique de croissance est faible (typiquement inférieure à 1mm/jour) d'où une durée de croissance très longue dans le cas de l'élaboration de gros cristaux.

C'est particulièrement le cas pour la croissance des cristaux « géants » de KDP et de son analogue le DKDP qui sont élaborés avec des tailles de l'ordre de  $40 \times 40 \times 50 \text{ cm}^3$ . Les techniques de croissances traditionnelles, à faible sursaturation, requièrent des durées telles (plusieurs années) que des études ont été menées afin d'augmenter les cinétiques de croissance. Pour cela il faut pouvoir éviter la nucléation même pour de très fortes sursaturations qui est le paramètre essentiel pour accélérer les vitesses de croissance comme nous le verrons dans la suite.

Les méthodes de croissance en solution par circulation de solution de croissance permettent de générer une sursaturation sans changer la température de croissance. Pour cela, la solution est d'abord saturée à plus haute température dans un premier réacteur (zone de

saturation, contenant du corps nourricier) puis transportée dans le réacteur de croissance maintenu à plus basse température (38). La différence de limite de solubilité associée à ce décalage de température permet de créer la sursaturation. La solution quitte ensuite le réacteur de croissance et est renvoyée dans la zone de saturation. La zone de saturation permet ainsi de maintenir la concentration en soluté par dissolution du corps nourricier, ce qui compense l'abaissement de concentrations lié à la croissance du cristal dans la zone de croissance. La concentration en soluté de la solution de croissance est de ce fait fixée à la limite de solubilité de la température de la zone de saturation. En maintenant les températures des deux zones de croissance et de saturation ainsi qu'un transport de solution constant on peut obtenir ainsi des conditions parfaitement stationnaires, température de croissance et sursaturation constantes, qui sont idéales pour l'obtention de cristaux de très bonnes qualités. Par exemple, la croissance en conditions isothermes permet d'éviter des contraintes thermiques susceptibles de créer des défauts dans le cristal. En particulier, une température de croissance proche de l'ambiante évite au cristal de subir un choc thermique lors de sa sortie de la solution de croissance. De plus, on réduit les risques de nucléation primaire. D'autre part, le fait que la solution soit constamment « re-saturée » permet d'élaborer des cristaux dont la taille n'est pas limitée par le rendement de cristallisation. En effet, par abaissement de température, la taille maximale du cristal produit est limitée par la taille du réacteur et le rendement de cristallisation c'est à dire le volume de solution que multiplie la différence de solubilité maximale que l'on peut créer. Pour les composés à solubilité faible où très faible (limite de solubilité d'iodates métalliques =  $10^{-5}$ - $10^{-3}$  mol.L<sup>-1</sup>), il deviendrait alors nécessaire d'engager des volumes de solution disproportionnés par rapport à la taille du cristal final. Or dans les systèmes à circulation de solution, la seule limitation est la taille du réacteur de croissance car du soluté est apporté dans cette zone tout au long de la croissance et selon des conditions stationnaires lorsque le débit de circulation de la solution est constant.

## 5.2. Les croissances rapides sous fortes sursaturations

La possibilité d'élaborer des monocristaux à des vitesses nettement supérieures à celles des méthodes classiques inférieures à 1 mm/jour présente un intérêt évident de gain de

temps tant d'un point de vue académique (possibilité de définir les conditions optimales de croissance plus rapidement en multipliant les expériences de croissance) que commercial (réduction du temps donc du coût de production). Ceci est d'autant plus important que l'on souhaite synthétiser des cristaux de grande taille, ces croissances pouvant, dans le cas des cristaux géants de KDP, s'étendre à deux années environ. Les premières croissances rapides ont été menées par abaissement de température tout comme les croissances traditionnelles mais avec certaines modifications. En effet, la vitesse de croissance en solution est directement reliée à la sursaturation  $R \sim k \cdot \sigma^n$  avec  $n = 2 - 3$ . Ainsi, pour augmenter les vitesses de croissances il faut pouvoir atteindre des sursaturations élevées sans déclencher la nucléation spontanée.

Les études sur la croissance rapide du KDP ont montré tous leurs intérêts au début des années 1980 avec la construction du plus grand laser de l'époque « Nova » au LLNL (Lawrence Livermore National Laboratory) (39). Elles ont démarrés à l'université de Moscou dans l'équipe du professeur L.N. Rashkovich et ont montré la faisabilité de croissances rapides avec des vitesses de croissance d'un ordre de grandeur plus élevé que celles obtenues par les méthodes conventionnelles, soit de l'ordre du cm/j (40).

### 5.3. Méthode par abaissement de température

Dans la continuité de ces premières études, a été développée au LLNL une technique permettant de maintenir la solution métastable même à de très fortes sursaturations relatives (~20%) et donc d'atteindre des cinétiques de croissances rapides (41). Si, comme nous l'avons vu, éviter la nucléation secondaire est une difficulté déjà résolue pour les croissances classiques, la nucléation primaire hétérogène voire homogène a nécessité des adaptations spécifiques. En premier lieu, pour éviter la nucléation primaire hétérogène sur des particules libres en solution, une microfiltration (< 1  $\mu\text{m}$ ) est réalisée. Pour éviter les problèmes de cristallisation dans la membrane du filtre, cette filtration est réalisée à une température nettement supérieure (+20°C) à la température d'équilibre de la solution. Cette surchauffe permet également d'éviter la nucléation primaire homogène en permettant la dissolution des

agrégats présents en solution et donc de les dissocier totalement même pour de fortes sursaturations. Cette filtration est ainsi réalisée tout au long de la croissance afin d'éliminer les agrégats au fur et à mesure de leur formation dans le réacteur de croissance. Ce système d'ultrafiltration en continu (Figure 5) également appelé « CFS » (Continuous Filtration System) comporte donc les différents éléments suivants : deux filtres en série de porosité différente (0,2 and 0,02  $\mu\text{m}$ ), deux pompes centrifuges, un réservoir-accumulateur servant à la circulation de la solution. Le tout étant placé dans une cuve chauffée à une température supérieure à celle de saturation.

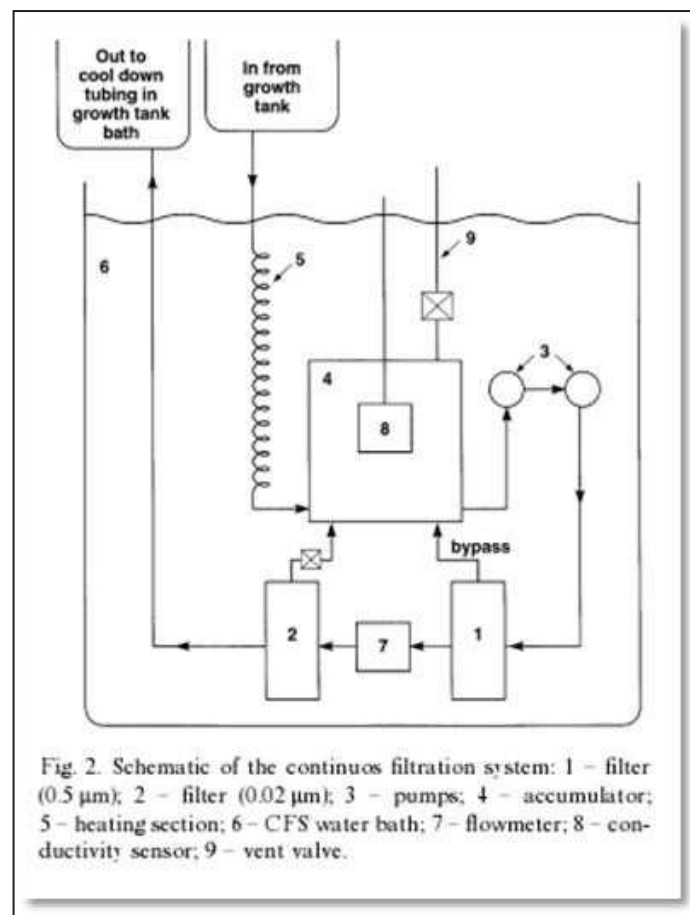


Figure 5 : Schéma de principe de la croissance en solution avec une filtration en continu tiré de (41).

La possibilité d'appliquer des sursaturations très élevées permet de réaliser des croissances rapides mais cela ne doit pas être au détriment de la qualité cristalline. Ainsi, la pureté de la solution de croissance doit être plus élevée en croissance rapide. En effet, alors que la cristallisation est un moyen de purification, cela devient d'autant moins vrai que la sursaturation est augmentée et les cristaux obtenus en croissance rapide ont tendance à

incorporer les impuretés présentes en solution. Par ailleurs, dans le cas du KDP et DKDP, il a été montré que les impuretés métalliques trivalentes ( $Al^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ) se fixent sur les faces prismatiques et bloquent l'avancement des marches de croissance (42). Les conséquences néfastes se manifestent alors à tous les niveaux : une teneur en impuretés métalliques plus élevée dans cette portion du cristal, la coalescence de marches de croissance conduisant à la formation de marches macroscopiques (plusieurs  $\mu m$  de hauteur) en surface et d'inclusions de solvant (source de dislocations) dans le volume et plus généralement une modification du faciès du cristal qui est plus allongé suivant l'axe cristallographique « c » (perpendiculaire aux faces bloquées) et présente une croissance conique des faces prismatiques : les faces ne sont plus parallèles deux à deux mais forment un angle plus ou moins important suivant l'importance de la pollution de surface. Ce phénomène porte le nom de « tapering » et est visualisé sur la Figure 6 (43). Pour toutes ces raisons le taux d'impuretés doit être maintenu très faible (<ppm) dans le sel de départ et le solvant (eau lourde et légère avec une résistivité de  $18,2 M\Omega.cm$  à  $25^{\circ}C$ ) permettant de préparer la solution mais également pour l'ensemble des matériaux entrant en contact avec la solution.

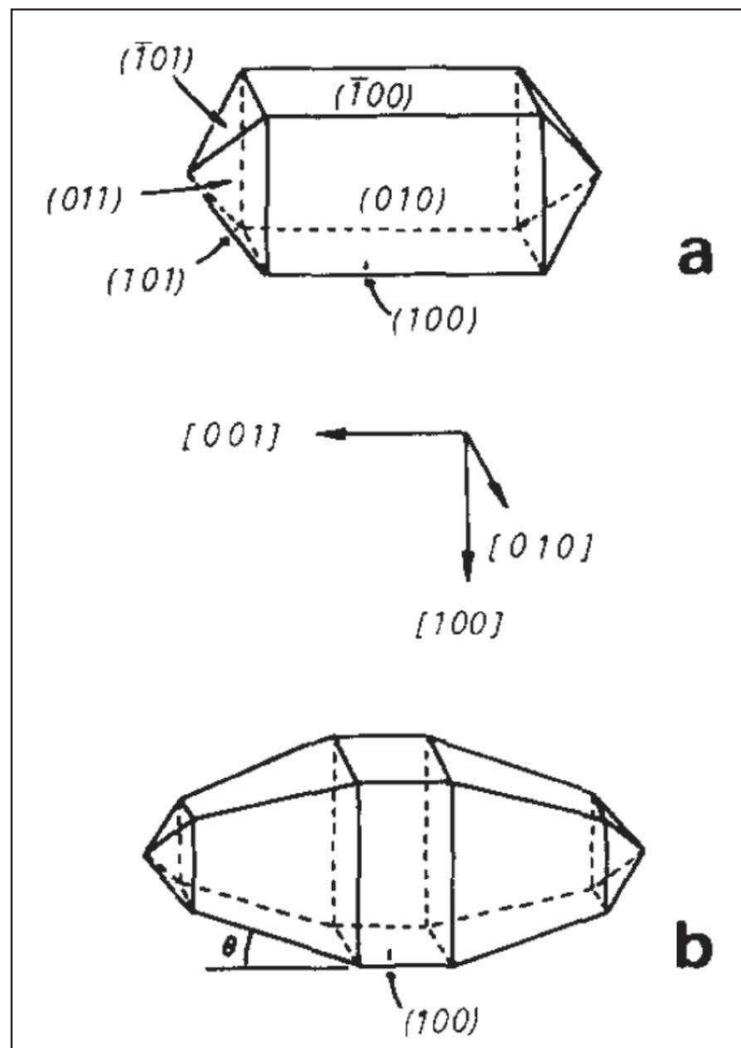


Figure 6 : Représentation du phénomène de « tapering » sur le faciès du KDP

Moyennant ces précautions, par cette méthode, des vitesses de croissance de plusieurs cm/j ont pu être atteintes et des cristaux de KDP (dihydrogénophosphate de potassium) de  $45 \times 45 \times 50 \text{ cm}^3$  avec des vitesses de l'ordre de 10 mm/j ont pu être produits en quelques semaines sans problème de nucléation spontanée.

## 5.4. Croissances en conditions stationnaires

La technique de croissance rapide par abaissement de température présentée ci-dessus a démontré toute sa pertinence dans la croissance de cristaux géants de KDP de bonne qualité

et de haute pureté. Or pour la croissance de cristaux géants de compositions intermédiaires de la solution solide DKDP ( $K(H_{1-x}D_x)_2PO_4$ ), elle souffre de limitations intrinsèques à l'abaissement de température. Les deux principales sont d'une part, l'évolution de la température de croissance tout au long de l'élaboration du cristal et d'autre part, que la sursaturation à laquelle le cristal est élaboré est mal déterminée et en tout cas varie tout au long de la croissance. En effet, dans le meilleur des cas, la vitesse d'abaissement de la température est modifiée de façon à maintenir la vitesse de croissance constante. Or, la vitesse de croissance est aussi fonction de la température. Ainsi, au cours de la croissance la sursaturation varie afin de compenser le changement de la température de croissance. Dans le cas de corps pur comme le KDP, cela n'a pas d'incidence néfaste. Par-contre, cela pose de sérieux problèmes pour les matériaux de compositions intermédiaires de solutions solides comme le DKDP ( $K(H_{1-x}D_x)_2PO_4$ ), ou les cristaux dopés. En effet, le coefficient de partage solution/cristal, dénommé  $k$ , de l'élément substituant, isotope ou dopant est directement influencé par la température de croissance et la sursaturation. Il est défini comme le rapport de la teneur en deutérium dans le cristal, appelée  $X = D_{/D+H}$ , et celle en solution, appelée  $Y = D_{/D+H}$ , ce qui correspond à :  $k = X / Y$ . L'utilisation d'une méthode par abaissement de température conduit donc, de façon quasi systématique, à la formation de cristaux inhomogènes. La composition du cœur du cristal formé en début de croissance peut différer très significativement de celle de la périphérie formée en fin de croissance. Cette variation de composition s'accompagne d'une variation des propriétés physiques visées mais également des paramètres de maille qui peut être telle que le cristal se fracture sous l'effet de fortes tensions internes.

C'est pourquoi, bien qu'elles soient plus complexes technologiquement à mettre en œuvre, le développement d'une technique de croissance rapide permettant de travailler en conditions stationnaires présente un intérêt certain pour la croissance du DKDP et permet même de généraliser ce type de croissance à d'autres composés comme ceux présentant une solubilité et un gradient de solubilité en température très faibles (comme par exemple le  $NaI_3O_8$ ), les composés dopés ou d'autres compositions intermédiaires d'autres solutions solides.



En plus des atouts indiqués plus haut (§2.3.1), ces croissances par circulation de solution présentent certains avantages dans le cas particulier des croissances rapides. Par exemple, du corps nourricier peut être ajouté au cours de la croissance dans la zone de saturation. Cela permet d'utiliser un réacteur de saturation de bien plus petite taille que le réacteur de croissance, avantage non négligeable pour les cristaux géants où le réacteur de croissance atteint 1000L et où le prix d'1L d'eau lourde ( $D_2O$ ) de la pureté requise avoisine les 1000€.

En contre partie, cette méthode présente aussi des inconvénients. Tout d'abord, l'utilisation d'un réacteur de saturation et les éléments nécessaires à la circulation de la solution ajoutent de nombreux raccords de tuyaux et de zones mortes de solution qui, s'ils ne sont pas parfaitement conçus, sont autant de foyers pour la nucléation secondaire. C'est d'ailleurs l'argument avancé par l'équipe du LLNL pour écarter ces méthodes de croissance rapide pour les cristaux géants. En outre, de même que pour les croissances rapides effectuées par abaissement de température, il faut conditionner la solution pour inhiber la nucléation aux fortes sursaturations appliquées mais avec une différence de taille : pour l'abaissement de température, le traitement a pour but de maintenir la solution de croissance dans un état exempt d'agrégats de taille critique ; tandis que dans le cas de la circulation, la solution étant re-saturée en continu par dissolution de poudre dans la zone de saturation (corps nourricier), la solution contient un très grand nombre d'agrégats voire des cristallites de taille bien supérieure au rayon critique. Il faudra donc dans le cas d'un réacteur à circulation dissocier en continu ces agrégats avant toute introduction de solution dans la zone de croissance.

Pour résoudre ce problème, l'équipe de Takatomo SASAKI et Atsushi YOKOTANI (44) a développé, une méthode à 3 réacteurs (Figure 7). Pour éviter que des cristallites ne pénètrent dans le réacteur de croissance, avant introduction séjourne dans un réacteur de grande taille (300L) intercalé entre celui de saturation (300L) et celui de croissance (1000L). Cette méthode ne permet cependant pas d'empêcher des agrégats de passer dans le réacteur de croissance ce qui limite les sursaturations et les vitesses de croissance accessibles à 2,9 mm/j sans nucléation parasite. De notre côté, notre équipe s'est inspirée de travaux réalisés sur l'utilisation des ultrasons pour stabiliser les solutions à fortes sursaturations (45). L'application d'ultrasons associée à une surchauffe, même limitée de la

solution, permet d'éliminer très efficacement les agrégats et donc de maintenir la solution dans un état métastable sur de longues périodes (voir Chap.2 §1.2) même à fortes sursaturations. Étonnamment, les auteurs de la référence (45), qui font état d'une vitesse de croissance de 50 mm/j, mais sur quelques heures seulement, n'ont utilisé qu'une surchauffe comme moyen de traitement et la sursaturation a été appliquée par abaissement de température.

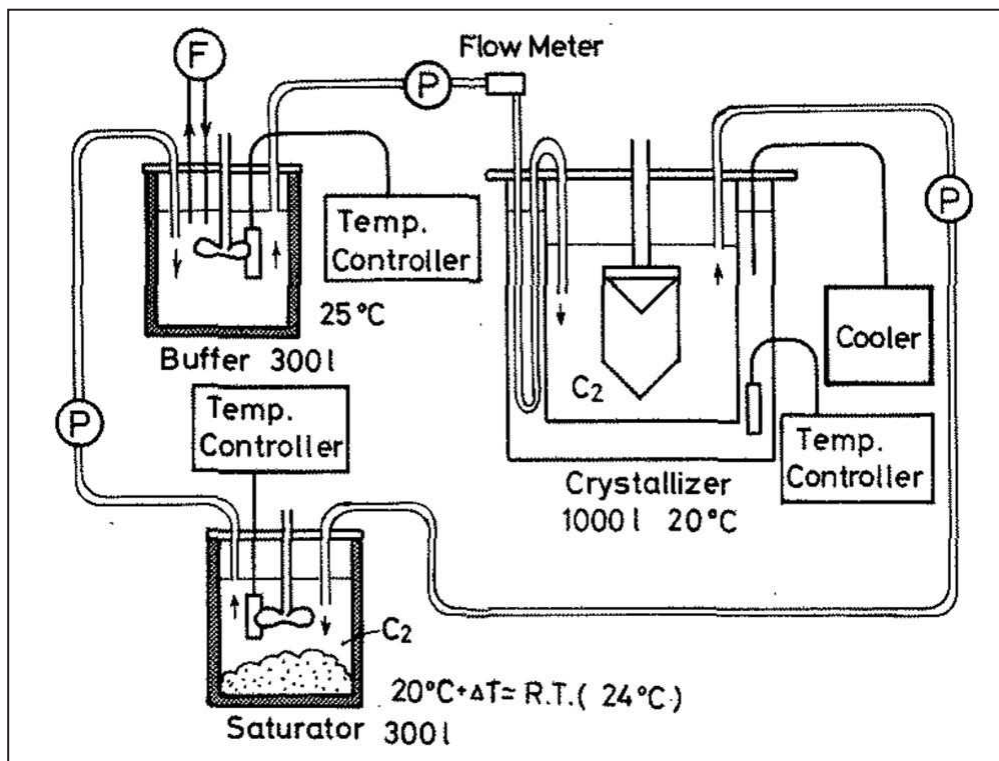


Figure 7 : schéma de principe de croissance à trois réacteurs tiré de (44)

Toutes ces études antérieures ont conduit la conception de notre réacteur de croissance rapide en conditions stationnaires dans le but de réaliser des cristaux géants de KDP et DKDP (46). La Figure 8 en donne une représentation schématique. Il est constitué de trois parties principales qui sont : la zone de saturation, la zone de conditionnement de la solution C.F.S (Continuous Filtration System) et la zone de croissance. Afin d'assurer des conditions de croissance parfaitement stationnaires, les températures des zones de saturation et de croissance sont contrôlées au  $1/100^{\text{ème}}$  de degrés et le transport de la solution est assuré par des pompes péristaltiques (résolution 0.01 mL/min). Comme il a déjà été mentionné, le traitement

de la solution entre le réacteur de saturation et le réacteur de croissance doit être particulièrement efficace pour éliminer, en continu, tous les agrégats après saturation. Notre C.F.S est donc constitué d'un élément d'ultrafiltration (0,02  $\mu\text{m}$ ), d'un accumulateur où la solution est surchauffée et est soumise à des ultrasons. La conjonction des ces éléments permet d'inhiber la nucléation et donc de travailler sur des durées de croissances beaucoup plus importantes (mois, voir Chap.2 §1.2) même à fortes sursaturations. Enfin, dans la zone de croissance se trouve le germe fixé sur une plateforme qui permet aussi d'homogénéiser la solution afin d'éviter les zones mortes dans le réacteur de croissance, les problèmes de sédimentation de solution et de stabiliser l'interface de croissance cristal-solution en travaillant en régime de convection forcée : rotation alternée du cristal afin d'avoir une sursaturation constante y compris autour du cristal qui insère les entités cristallisantes à l'interface.

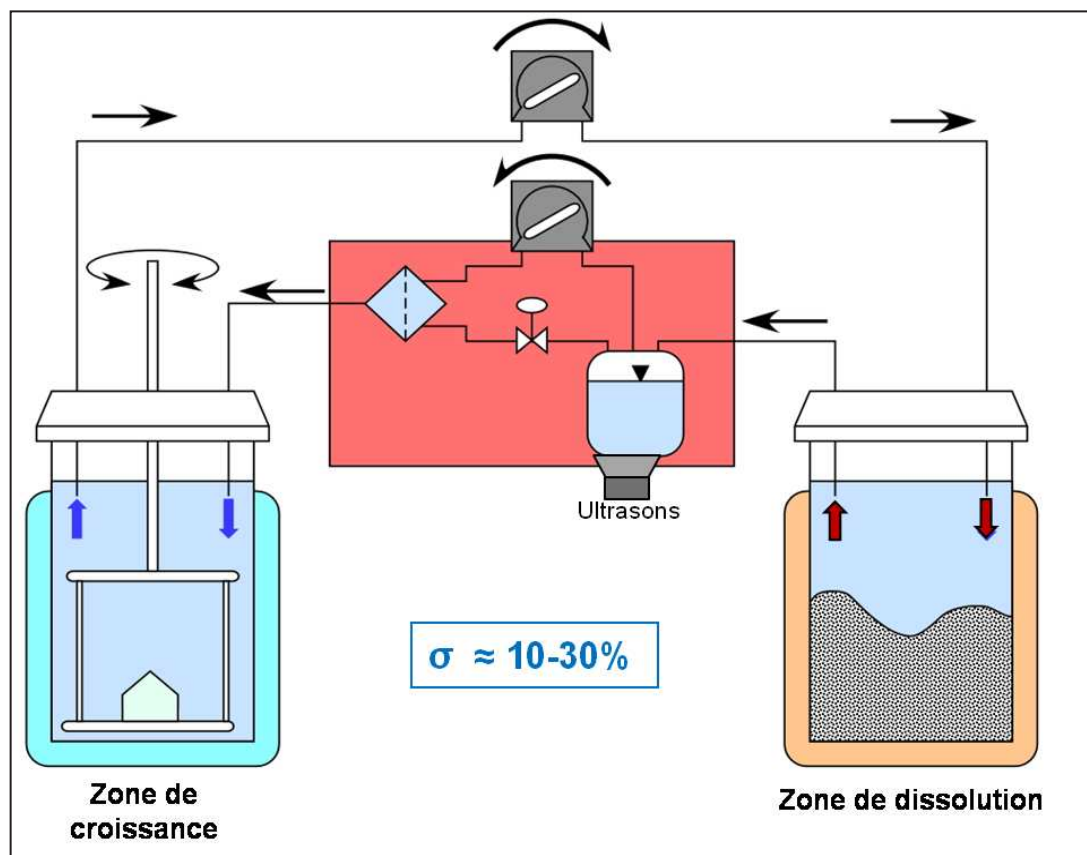


Figure 8 : Schéma de principe de notre réacteur de croissance par circulation et traitement en continu de la solution

## 6. CONCLUSION

Les nombreuses études sur la cristallogenèse en solution réalisées au cours de ces dernières décennies ont parfaitement mis en évidence que la croissance cristalline en solution était un phénomène multi-échelle, depuis l'échelle atomique de la nucléation jusqu'aux échelles macroscopiques de l'hydrodynamisme d'un cristalliseur de 1000 litres. Ces études ont permis de mieux appréhender les phénomènes pertinents mis en jeu dans la croissance rapide et leurs problématiques particulières. Les contraintes majeures associées à ses croissances dans le cas du DKDP sont le temps de croissance et les variations des conditions qui conduisent à des cristaux inhomogènes. Ces limitations peuvent néanmoins être contournées au prix du développement d'une méthode spécifique en conditions stationnaires, son succès nécessitant une parfaite compréhension des phénomènes mis en jeu aux différentes échelles.

Le développement d'un nouveau système de croissance a été tout d'abord validé en effectuant des croissances rapides de cristaux de KDP et a permis ensuite de réaliser des cristallogenèses rapides de compositions intermédiaires de la solution solide  $K(H_{1-x}D_x)_2PO_4$ .

## *Bibliographie*

1. **P.A Franken, A.E. Hill, C.W. Peters, G. Weinreich.** 1961, *Phy. Rev. Letter*, Vol. 7, p. 118.
2. **M.S. Wong, C. Bosshard and P. Günter.** 1997, *Adv. Mater.*, Vol. 9, p. 837.
3. **X.M. Duan, S. Okada, H. Nakanishi, A. Watanabe, M. Matsuda, K. Clays, A. Persoons and H.** 1996, *Chem. Int. Ed. Engl.*, Vol. 34, p. 2328.
4. **M.S. Wong, F. Pan, M. Bösch, R. Spreiter, C. Bosshard, P. Günter and V. Gramlich.** 1998, *J. Opt. Soc.Am.*, Vol. 15, p. 426.
5. **Eaton, V. Ramamurthy and D.F.** 1994, *Chem. Mater.*, Vol. 6, p. 1128.
6. **S. Tomaru, S. Zembutsu, M. Kawachi and M. Kobayashi.** 1984, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, p. 1207.
7. *Synthesis, crystal growth and characterization of 3-methyl 4-nitropyridine 1-oxide (POM) single crystals.* **S. Boomade, H.P Mittal, R. Dhansekaran.** 2004, *Journal of Crystal Growth*, Vol. 261, pp. 55-62.
8. *Flow Detection Group of the Iron and Steel Institute of Beijing.* 1976, *Acta Phys. Sinica*.
9. **Bergman, F.R. Nash and J.G.** 1969, *J. Appl. Phys.*, Vol. 40, p. 5201.
10. *Electrical and dielectric properties of BaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (BBO) and CsLiB<sub>6</sub>O<sub>10</sub> (CLBO) crystals.* **V. Trnovcova, P.P. Fedorov, A.E. Kokh, I. Furar.** 2007, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, pp. 1024-1028.
11. *Investigation on synthesis, growth, structural, optical, thermal and dielectric properties of organometallic non-linear optical TCTZ single crystals.* **A . Bhaskaran, S. Arjunan, C.M. Raghavan, R. Mohan Kumar, R. Jayavel.** 2008, *Journal of Crystal Growth*.
12. **J, Zaccaro.** *Cristallogenesi e caratterizzazioni della soluzione solida diidrogenofosfato-arseniato di 2-amino-5-nitropiridinio, cristalli organo-minerali per l'ottica non lineare.* Université Joseph Fourier Grenoble1. Grenoble : s.n., 1998. Thèse.
13. *General approaches to design of a reproducible technique for the growth of large crystals of barium metaborate (BBO) for industrial application.* **Eugene G. Tsvetkov, Galina G. Khramenko and Vladimir P. Solntsev.** 2005, *Journal of Crystal Growth*, Vol. 275, pp. 2123-2128.

14. *Growth of stoichiometric LiNbO<sub>3</sub> single crystals by top seeded solution growth method*. **K. Polgár, Á. Péter, L. Kovács, G. Corradi and Zs. Szaller**. 1997, Journal of Crystal Growth, Vol. 177, pp. 211-216.
15. *Novel seeding technique for growing KTiOPO<sub>4</sub> single crystals by the TSSG method*. **Indranil Bhaumik, S. Ganesamoorthy, Rajeev Bhatt, R. Sundarb, A. K. Karnal and V. K. Wadhawan**. 2002, Journal of Crystal Growth, Vol. 243, pp. 522-525.
16. *Yb:Ta:RbTiOPO<sub>4</sub>, A New Strategy to Further Increase the Lanthanide Concentration in Crystals of the KTiOPO<sub>4</sub> Family*. **J. J. Carvajal, Pena.A, J. Massons, Jna. Gavaldà, F. Diaz, and M. Aguilo**. 2007, Chem. Mater., Vol. 19, pp. 4069-4076.
17. **Mitchell, William David**. *Polarization Reversal in Potassium Titanyl Phosphate*. B.S., Suffolk University. 2001. these.
18. *Liquid phase epitaxy of KTiOPO<sub>4</sub> on KTi<sub>1-x</sub>GexOPO<sub>4</sub> substrates*. **R. Solé, V. Nikolov, A. Vilalta, J. J. Carvajal, J. Massons, Jna. Gavaldà, M. Aguiló and F. Díaz**. 2002, Journal of Crystal Growth, Vols. 237-239, pp. 602-607.
19. *Bottom seeded solution growth of near-stoichiometric LiNbO<sub>3</sub> single crystals*. **Baoliang Lu, Jiayue Xu, Xinhua Li, Guoxin Qian, Zongren Xia**. 2008, Journal of Alloys and Compounds, pp. 224-227.
20. *Growth Method in monocrystal solution by gradual addition of reagent*. **Nicolau IF, Ittu M, Dabu R**. 1971, Journal of Crystal Growth, Vol. 13, pp. 462-466.
21. *GROWTH OF  $\alpha$ -LiIO<sub>3</sub> CRYSTALS OF HIGH PIEZOELECTRIC AND OPTICAL QUALITY*. **K.I. AVDIENKO, B.I. KIDYAROV and D.V. SHELOPUT**. 1977, Journal of Crystal Growth, pp. 228-233.
22. *Growth of Crystals from solution*. **T.G. Petrov, Ye Treivus and A.P. Kasatkin**. 1967.
23. *GROWTH OF  $\alpha$ -LiIO<sub>3</sub> CRYSTAL UNDER MICROGRAVITY CONDITIONS*. **W.C. CHEN, Z.H. MAI, W.Y. MA, S.Q. JIA and L. XU**. 1990, Journal of Crystal Growth, pp. 1273-1275.
24. *Large crystal growth and measurement of electro-optical coefficients of ADP*. **Zhengdong Li, Xiangjin Huang, Dexiang Wu and Kemin Xiong**. 2001, Journal of Crystal Growth, Vol. 222, pp. 524-527.

25. *Crystal growth of a promising nonlinear optical material : 2-amino-5-nitropyridium chloride.* **Ibanez. A, Levy JP, Mouget C.** 1997, Journal of Solid State Chemistry, Vol. 129, pp. 22-29.
26. *Crystal growth of hybrid nonlinear optical materials : 2-amino-5-nitropyridinium dihydrogenphosphate and dihydrogenarsenate.* **Zaccaro. J, Capelle. B, Ibanez. A.** 1997, Journal of crystal growth, Vol. 180, pp. 229-237.
27. *Structural characterization and Crystal Growth of 2-amino-5-nitropyridinium dihydrogenphosphate arsenate hybrid solid solution.* **Zaccaro. J, Bagieu-Beucher. M, Espeso. J, Ibanez. A.** 1998, Journal of Crystal Growth, Vol. 186, pp. 224-232.
28. **C.E. Barker, R.A. Sacks, B.M. Van Wonterghem.** Transverse Stimulated Raman scattering in KDP. 1995. Conference on solid state laser for application to inertial confinement fusion.
29. **J. H. Campbell, R. T. Maney, L. J. Atherton, R. C. Montesanti, J. J. DeYoreo L. M. Sheehan.** *LARGE-APERTURE, HIGH-DAMAGE-THRESHOLD OPTICS FOR BEAMLET.* 1995.
30. *X-ray diffraction studies of potassium dihydrogen phosphate (KDP) crystal surfaces.* **S.A. de Vries, P. Goettkindt, W.J. Huisman, M.J. Zwanenburg, R. Feidenhans'l, S.L. Bennett, D.-M. Smilgies, A. Stierle, J.J. De Yoreo, W.J.P. van Enckevort, P. Bennema, E. Vlieg.** 1999, Journal of Crystal Growth, Vol. 205, pp. 202-214.
31. **Sax, NI and Lewis, RJ.** *Hawley's Condensed Chemical Dictionnary.* s.l. : Van Nostrand Reinhold Co. 11th Ed..
32. *Secondary nucleation induced by the cracking of a growing crystal : KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> (KDP) and K(H,D)2PO<sub>4</sub> (DKDP).* **A.A. Chernov, N.P. Zaitseva, L.N. Rashkovich.** 1990, Journal of crystal growth, Vol. 102, pp. 793-800.
33. **Holden, A.N.** 1949, Disc. Faraday Soc, Vol. 5, p. 312.
34. **Holden, A.N.** 2.484.829 1949. US Patent.
35. **Buckley, H.E.** Wiley, New York : s.n., 1951, Crystal Growth.
36. *Methoden der Kristallzuchtung.* **Th, K. and Wilke, .** Berlin : s.n., 1963.
37. *crystallization.* **Mullin, J.W.** butterwoths London : s.n., 1972.

38. *Solution Growth of sparingly soluble single crystals from soluble complexes III : Growth of  $\alpha$ -HgI<sub>2</sub> single crystals from dimethylsulfoxide complexes.* **Nicolau IF, Joly JP.** 1980, Journal of crystal growth, Vol. 48, pp. 61-73.
39. *Rapid Growth of KDP-type Crystals.* **L.Carman, N.Zaitseva and.** 2001, Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials, p. 118.
40. **L.N. Rashkovich, Vestn. Akad. Nauk.** 1984, SSSR 9.
41. *Design and benefits of continuous filtration in rapid growth of large KDP and DKDP crystals.* **N. Zaitseva\*, J. Atherton, R. Rozsa, L. Carman, I. Smolsky, M. Runkel, R. Ryon, L. James.** 1999, Journal of Crystal Growth, pp. 911-920.
42. **A. Yokotani, H. Koide, K. Yamamuro, T. Sasaki, T., Yamanaka and C. Yamanaka.** 1983, Technol Rept Osaka Univ, Vol. 33, p. 301.
43. *CRYSTAL GROWTh OF KDP FROM BOILING SOLUTIONS IN THE PRESENCE OF IMPURITIES.* **CLEMENTE, S. VEINTEMILLAS VERDAGUER and R. RODRIGUEZ.** 1986, Journal of Crystal Growth, Vol. 79, pp. 198-204.
44. *GROWTH OF LARGE KDP CRYSTALS FOR LASER FUSION EXPERIMENTS.* **Takatomo SASAKI, Atsushi YOKOTANI.** 1990, Journal of Crystal Growth, pp. 820-826.
45. *Rapid growth over 50 mm/day of water-soluble KDP crystal.* **M. Nakatsuka, K. Fujioka, T. Kanabe, H. Fujita.** 1997, J of Crystal growth, Vol. 171, pp. 531-537.
46. **Alain Ibanez, Julien Zaccaro.** *Patent Number FR2909687/EP2108061/WO2008081103*





# CHAPITRE 2 : CROISSANCE RAPIDE DE KDP

## *Sommaire*

1. PRESENTATION DU SYSTEME DE CROISSANCE PAR CIRCULATION DE SOLUTION.....	43
1.1 Cahier des charges /pré-requis.....	43
1.1.1. Produits de départ.....	44
1.1.2. Croissances rapides .....	44
1.2 Réacteur de croissance.....	45
1.3 Mesure du temps d'induction de nucléation.....	50
2. PREMIERES CROISSANCES ET PREMIERES LIMITATIONS .....	53
2.1 Premières croissances .....	53
2.2 Problèmes rencontrés et solutions apportées .....	60
3. RESULTATS CRISTALLOGENESE .....	71
3.1 Etude des vitesses de croissance.....	71
3.2 Caractérisations des cristaux de KDP par spectroscopie Raman .....	75
3.2.1. Introduction .....	75
3.2.2. Résultats .....	78
4. CONCLUSION .....	80
<i>Bibliographie</i> .....	81



Le KDP, comme introduit dans le chapitre précédent, est un matériau usuellement utilisé dans les applications laser, et plus particulièrement pour la fusion inertielle. Son rôle est de convertir, par un effet ONL, la longueur d'onde du faisceau laser par une conversion de fréquence afin d'obtenir de très hautes énergies (1)(2). C'est pourquoi, de nombreuses études ont été menées ces dernières décennies afin de produire des cristaux de grandes dimensions (300kg) et de très bonne qualité optique. Dans le cadre de cette étude, l'objectif final est d'établir un procédé de croissance rapide en solution de cristaux de KDP deutérés (DKDP) en conditions stationnaires. Ce procédé à l'échelle du laboratoire devra être extrapolable à l'échelle industrielle ce qui représente environ un facteur 1000 en volume. Dans un premier temps, une étude sur le composé modèle KDP a été réalisée afin de démontrer la faisabilité du réacteur de croissance en conditions stationnaires et d'ajuster les conditions expérimentales de croissance.

## **1. PRESENTATION DU SYSTEME DE CROISSANCE PAR CIRCULATION DE SOLUTION**

### **1.1 Cahier des charges /pré-requis**

Lors de la conception du système de croissance, nous avons dû tenir compte de toutes les contraintes liées à la croissance rapide de cristaux de KDP en grand volume par abaissement de température et les adapter au cas de la croissance en conditions stationnaires par circulation de solution. La réalisation de croissances de cristaux de KDP de très bonne qualité nécessite tout d'abord l'utilisation de matières premières de très haute pureté, sels de départ, solvant, matériaux mis en jeu pour la réalisation du réacteur afin que les cristaux ONL obtenus supportent, *in fine*, les très hautes énergies des lignes laser. Différents aspects de la cristallogenèse a été également étudié car si l'on veut travailler en condition de croissance rapide, il faut tout d'abord bien contrôler et annihiler les phénomènes de nucléation parasite : nature des matériaux utilisés pour le réacteur, respecter la continuité de matière afin d'éviter la génération d'interfaces et inhiber le phénomène de sels rampants.

### 1.1.1. Produits de départ

Les produits de départ jouent un rôle prépondérant dans la pureté chimique finale des cristaux produits. Il a été montré (cf. Chapitre 1) que les impuretés, notamment les ions trivalents, s'incorporaient dans la maille cristalline et pouvaient bloquer la croissance des faces. Pour obtenir des cristaux de très haute pureté, nous avons utilisé une poudre de KDP (MERCK) de haute pureté (de l'ordre de quelques ppb par type d'impuretés) contenant un agent chélatant : l'acide éthylène diamine tétra acétique (EDTA) servant à complexer les ions métalliques présents en solution. Le solvant utilisé, qui peut également être source d'impuretés, est l'eau et l'eau lourde dans le cas du DKDP. C'est pourquoi, un système de purification de type Milli-Q (3) de l'eau légère a été mis en place de façon à obtenir une eau avec une résistivité de 18,2 M $\Omega$ .cm à 25°C correspondant à une eau ultra-pure. Enfin, tous les matériaux constituant le réacteur en contact avec la solution de croissance doivent eux aussi être de haute pureté. Ainsi, les seuls matériaux envisageables sont la silice, les polymères fluorés tels que le PFTE, PFA et le polypropylène. Ils sont en effet utilisés dans des domaines où les conditions de très haute pureté sont également recherchées comme la micro-électronique. Ils sont tous évidemment compatibles chimiquement et inertes vis-à-vis du KDP et de l'eau.

### 1.1.2. Croissances rapides

L'intérêt majeur de notre système de croissance est de réaliser des croissances rapides de cristaux à température et sursaturation constantes par circulation de la solution. Ceci implique un système de croissance plus complexe que celui utilisé pour les croissances rapides par abaissement de température. Par ailleurs, les sursaturations appliquées sont beaucoup plus importantes que celles généralement utilisées dans les systèmes à circulation classiques, ce qui augmente fortement les risques de nucléation parasite notamment par nucléation hétérogène (cf. Chapitre 1). La nature des matériaux mis en contact avec la solution de croissance est donc d'autant plus critique. Outre la qualité chimique requise des matériaux, ceux-ci doivent également posséder un état de surface irréprochable sous peine de favoriser la nucléation hétérogène. Cela s'applique tout aussi bien au réacteur en silice qu'à tous les raccords et tuyaux en contact avec la solution de croissance.

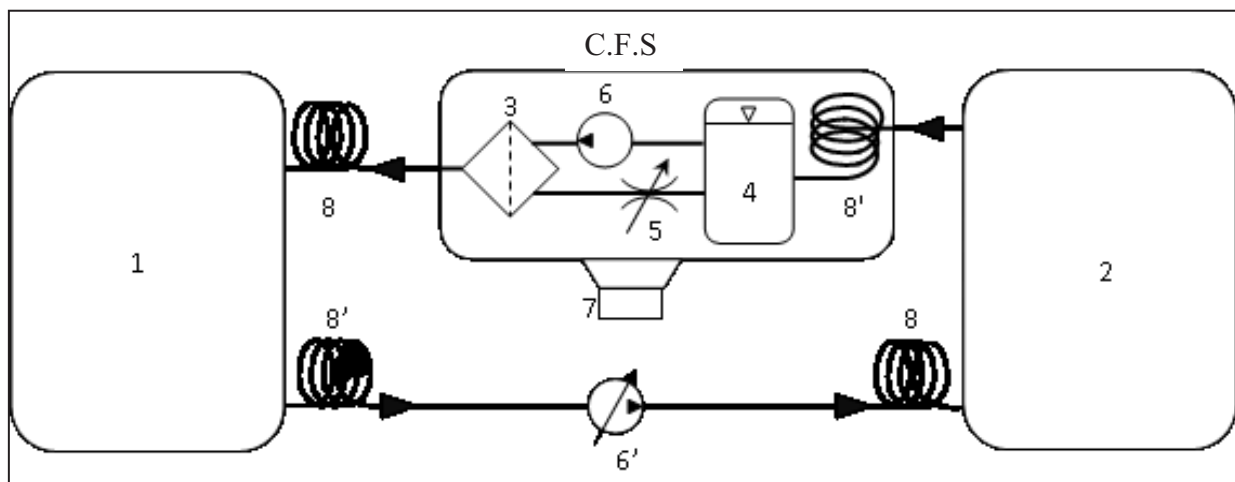
Un autre aspect important est la nécessité d'avoir une continuité de matière. En effet toute discontinuité (interface) est susceptible de provoquer l'apparition de nucléation hétérogène parasite. Des tuyaux mono-corps sont mis en place de façon à supprimer ce problème. Il faut également diminuer au maximum la présence de zones de stagnation de solution « zones mortes » pour éviter toute sédimentation de la solution pouvant conduire à une nucléation par élévation de la sursaturation locale. Le type de raccord utilisé (technologie « Flare ») permet également de minimiser les « volumes morts » au niveau de chaque raccord. Ces deux facteurs optimisés, longueur des tuyaux et type de raccords, ont conduit à des volumes morts très faibles en adéquation avec les conditions nécessaires pour effectuer des croissances rapides en conditions stationnaires

## 1.2 Réacteur de croissance

Comme cité précédemment, plusieurs voies ont été envisagées pour réaliser des croissances rapides par d'autres équipes (cf. Chapitre 1 §5.2). La croissance de compositions intermédiaires de la solution solide DKDP ( $K(H_{1-x}D_x)_2PO_4$ ) impose la mise en jeu de conditions chimiques et thermodynamiques stationnaires d'où l'utilisation d'une méthode par circulation de solution originale pour permettre la croissance rapide ce qui a conduit au dépôt d'un brevet étendu à l'international (4).

Ce système se compose de trois zones : la zone de saturation de la solution en sel de KDP, celle de croissance des cristaux et, entre les deux, la zone de traitement de la solution dénommée « Continuous Filtration System » (C.F.S). Nous avons dû optimiser ce traitement en continu de la solution afin d'éliminer très efficacement les agrégats sous-critiques de taille  $r < r^*$  qui sont générés en continu dans la zone de saturation par dissolution de la poudre de KDP (corps nourricier). Ce point est en effet très différent du cas de la croissance par abaissement lent en température (ALT) pour lequel il n'y a pas de dissolution en continu du corps nourricier qui est une source majeure de petits agrégats de KDP dans le réacteur de croissance. Ainsi, l'originalité du système provient du fait que dans la zone de traitement de la solution se combinent deux effets pour, d'une part, solubiliser les éventuels agrégats sous-critiques résiduels par la surchauffe et d'autre part, les désagréger par l'action mécanique des

ultrasons. La surchauffe de la solution par rapport à sa température d'équilibre entraîne une forte sous saturation favorisant la dissolution d'agrégats. Le traitement par ultrasons est complémentaire car il implique un mécanisme de désagrégation par action mécanique, des éventuels agrégats résiduels non supprimés par la surchauffe. C'est le couplage de ces deux types de traitements qui permet, en un temps très court, de désagréger totalement la solution et d'inhiber en aval dans la zone de croissance tout mécanisme de nucléation parasite permettant d'accéder à des vitesses de croissance élevées.



**Figure 1 : Schéma de principe du réacteur de croissance : 1 – réacteur de croissance; 2 – réacteur de saturation; 3 – module de filtration tangentielle; 4 – accumulateur; 5 – vanne pointeau; 6, 6' – pompes péristaltiques; 7 – transducteur d'ultrasons; 8, 8' – échangeurs;**

Comme indiqué précédemment au chapitre 1, l'intérêt de cette méthode est de fonctionner en conditions stationnaires. Pour cela, il faut que les températures côtés croissance et saturation soient parfaitement contrôlées et que le débit de solution soit constant. La régulation des deux réacteurs se fait par circulation d'eau thermostatée dans des enveloppes extérieures grâce à des thermocryostats de type « HAAKE Phoenix C25P et C50P » qui assurent une stabilité de la température de  $\pm 0,01^{\circ}\text{C}$ . La salle de croissance est contrôlée au degré près pour s'affranchir des variations extérieures de température. Les deux réacteurs sont tous les deux reliés à des échangeurs thermiques (8, Figure 1) afin de thermaliser la solution avant qu'elle n'entre dans la zone de croissance ou de saturation et ainsi d'éviter tout décalage de température par rapport à la consigne dans chacune de ces zones.

La zone de saturation (2, Figure 1) se compose d'un réacteur en silice de haute pureté d'une contenance de 1L. C'est un réacteur à double enveloppe pour réguler, par circulation d'eau thermalisée dans l'enveloppe extérieure, la température de la solution à la température souhaitée. La solution pénètre et ressort de ce réacteur par des raccords traversant le bouchon en PTFE. Dans ce réacteur se trouve le corps nourricier (dans ce chapitre KDP et DKDP au chapitre3) sous forme de poudre microcristalline mais également le premier système de filtration. En effet, le corps nourricier est contenu dans une poche de filtration en polypropylène d'une porosité de 1  $\mu\text{m}$ . La solution provenant du réacteur de croissance (1, Figure1) pénètre dans le réacteur de saturation à l'intérieure de cette poche et est prélevée à l'extérieure de celle-ci. Ceci assure d'une part que la solution arrivant de la zone de croissance qui doit être « re-saturée » est bien en contact avec le corps nourricier et d'autre part que la solution saturée est filtrée à 1  $\mu\text{m}$  afin d'éviter tout entraînement de cristallites du corps nourricier en aval du C.F.S.

La zone de croissance (1, Figure 1) est composée d'un réacteur en silice de haute pureté, similaire à celui de la zone de saturation, mais avec une double enveloppe comportant deux zones indépendantes de régulation de températures par circulation d'eau thermostatée. La partie inférieure sert à thermaliser la solution à la température de croissance sélectionnée tandis que la partie supérieure, située juste au-dessus du niveau de la solution (5 cm de hauteur) est régulée à une température plus basse que celle de croissance. En effet, cette zone supérieure est maintenue à une température inférieure au point de rosée et entraîne la condensation des vapeurs d'eau le long des parois, évitant ainsi le phénomène de « sels rampants » pouvant se former à l'interface solution/air/paroi. C'est également pour éviter les sels rampants sur le tuyau amenant la solution dans le réacteur de croissance que la solution est amenée dans le réacteur au moyen d'une sonde. Il s'agit d'une double enveloppe en PTFE remplie d'eau, solidaire du bouchon en PTFE du réacteur, dans laquelle passe le tuyau amenant la solution sursaturée. Afin de travailler à niveau de solution constant dans le réacteur de croissance, un capteur de niveau capacitif, sans contact, est monté dans le bouchon du réacteur. La présence de liquide à proximité du capteur modifie d'autant plus sa capacité que le liquide est proche. Une boucle de rétroaction est réalisée au moyen d'un régulateur de marque Eurotherm (série 2200) qui pilote la pompe péristaltique de retour renvoyant la solution du réacteur de croissance vers le réacteur de saturation de manière à stabiliser le



niveau de solution. Pour la circulation de la solution, nous avons sélectionné des pompes péristaltiques car elles permettent d'assurer des débits extrêmement précis (fraction de mL/min) sur de très larges gammes, jusqu'à 3500 mL/min. En pratique, à notre échelle, des débits de quelques mL/min suffisent pour maintenir constant l'état de saturation de la solution en KDP et DKDP (voir §2.1). Au cours du développement des conditions expérimentales, nous avons toujours gardé à l'esprit que les débits doivent être transposables aux réacteurs de production de cristaux de grandes dimensions où les millilitres sont remplacés par des litres : par exemple un débit maximum de 3500 mL/min pour notre réacteur de laboratoire correspond à 3500 L/min au niveau industriel ce qui n'est pas réaliste. Enfin, afin de réaliser les croissances en régime de convection forcée mais également pour homogénéiser la solution et éviter les zones mortes, le germe est fixé dans le réacteur de croissance sur une plateforme en aluminium revêtue d'une couche de fluoropolymère (Halar de type « E-CTFE ») chimiquement inerte comme dans le cas du réacteur industriel utilisé jusqu'à présent pour la croissance de cristaux géants de KDP par abaissement de température.

La troisième zone, située entre celles de saturation et de croissance, correspond au C.F.S qui traite la solution en continu durant la croissance. Ce C.F.S est constitué de quatre éléments : une cuve pour la surchauffe et l'application d'ultrasons à la solution (7, Figure 1), un accumulateur (4, Figure 1) contenant une cartouche d'ultrafiltration (3, Figure 1) et une pompe péristaltique (6, Figure 1). Le conditionnement de la solution est ainsi basé sur trois aspects : ultrafiltration, surchauffe et ultrasons. Un premier étage de filtration est réalisé directement dans le réacteur de saturation par la poche contenant le corps nourricier. Mais celle réalisée dans le C.F.S est, elle, plus poussée avec un seuil de filtration de 20 nm. Il s'agit d'une configuration standard de filtration tangentielle (Figure 2) incluant un accumulateur, une pompe et une cartouche de filtration. Dans notre cas, la pompe est une pompe péristaltique et une vanne pointeau (5, figure 1) a été installée sur le circuit de retour du rétentat afin de régler la pression dans la cartouche de filtration et ainsi le débit de filtrat qui est le débit effectif de circulation de solution du réacteur de saturation vers celui de croissance. Par ailleurs, comme aucun module de filtration tangentielle n'existe avec à la fois des matériaux compatibles pour la croissance de KDP / DKDP de très haute pureté et un seuil de filtration de la vingtaine de nanomètres, nous avons utilisé une cartouche compatible mais prévue initialement en filtration normale. Nous l'avons donc adaptée à la filtration

tangentielle en installant un raccord du côté de l'arrivée de la solution pour le retour du rétentat vers l'accumulateur.

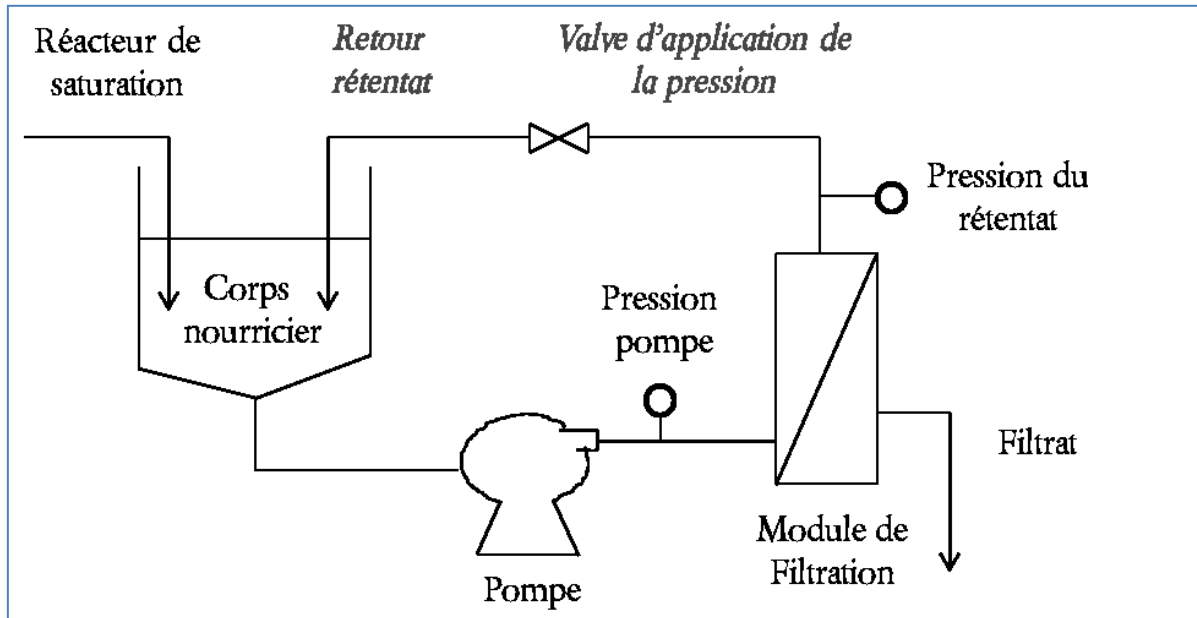


Figure 2 : Schéma d'un système de filtration tangentielle basé sur celui de la référence (5) que nous avons dû adapter au niveau du laboratoire par manque de filtres tangentiels

La porosité de 20 nm empêche les éventuels agrégats d'entrer dans la zone de croissance sursaturée, ils sont renvoyés dans l'accumulateur pour être à nouveau traités de façon à les éliminer totalement. En regardant la Figure 2, on comprend que le débit de la pompe de circulation du C.F.S, généralement fixé pour une expérience de croissance peut différer significativement du débit de filtrat. C'est pourquoi, la pompe de retour du réacteur de croissance vers le réacteur de saturation est pilotée indépendamment. Cette pompe de retour fournit également une mesure de la circulation de solution d'un réacteur à l'autre et permet de nous assurer que le débit effectif de circulation de solution de croissance reste bien constant.

Les deux autres aspects du traitement de la solution sont la surchauffe et les ultrasons appliqués au niveau de l'accumulateur. Comme expliqué précédemment, la synergie de ces deux facteurs assure un traitement particulièrement efficace de la solution en un temps très court, de l'ordre de quelques dizaines de minutes.

### 1.3 Mesure du temps d'induction de nucléation

L'effet des différents traitements a été étudié par mesure du temps d'induction de la nucléation en collaboration avec le CINaM (Marseille). Pour cela, des solutions d'eau ultrapure (18,2 M $\Omega$ .cm) initialement saturées en sel de KDP à 65°C ont été distribuées dans 24 fioles de 1 mL chacune et maintenues à 20°C à l'aide d'un élément Peltier. Ceci représente une sursaturation relative d'environ 83%. Cette sursaturation extrêmement élevée a été sélectionnée afin de réduire (après plusieurs tests préliminaires) les temps d'induction et de tendre vers des durées d'expérience raisonnables. Un système automatisé d'observation et de prise d'images installé sur un microscope inversé permet de repérer l'apparition des premiers cristaux dans chacune des fioles (Figure 3). De cette manière, on peut évaluer l'effet des traitements de surchauffe et/ou ultrasons sur la structure de la solution et donc sur la statistique de nucléation (temps d'induction). Les différents traitements de la solution, correspondant à la Figure 4, étudiés ont été les suivants :

- a. Solution uniquement filtrée à 20 nm.
- b. Surchauffe de 20°C pendant 20 min et filtration à 20 nm.
- c. Application simultanée de la surchauffe de 20°C et des ultrasons à la fréquence de 25 kHz à la puissance de 20 W pendant 10 min et filtration à 20 nm.
- d. Application simultanée de la surchauffe de 20°C et des ultrasons à la fréquence de 45 kHz à la puissance de 20 W pendant 10 min et filtration à 20 nm.
- e. Application simultanée de la surchauffe de 20°C et des ultrasons à la fréquence de 25 kHz à la puissance de 140 W pendant 20 min et filtration à 20 nm.
- f. Application simultanée de la surchauffe de 20°C et des ultrasons à la fréquence de 45 kHz à la puissance de 140 W pendant 20 min et filtration à 20 nm.

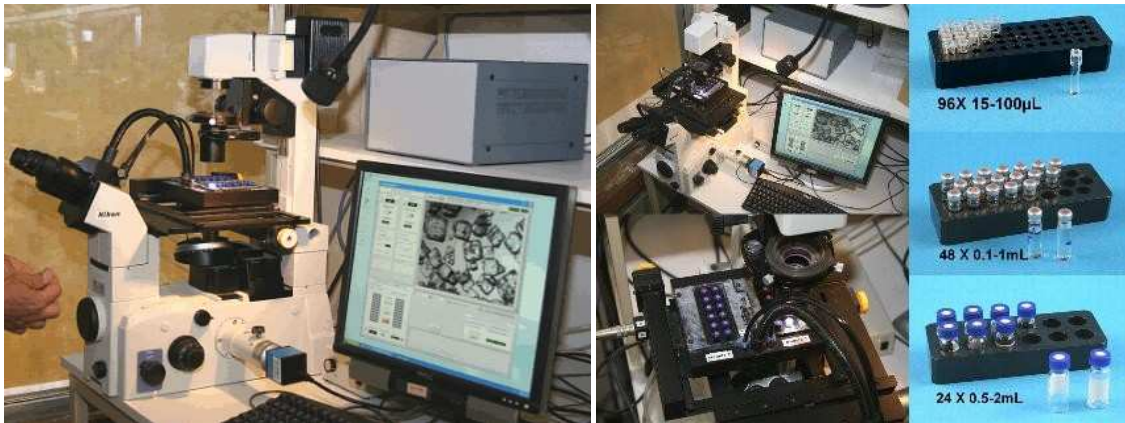


Figure 3 : photo du microscope inversé (à gauche) et des blocs multipuits (à droite) tiré de (6)

La Figure 4 présente les taux de cristallisation des fioles observés en fonction du temps écoulé depuis l'application de la sursaturation pour les différents conditionnements de la solution. La surchauffe associée à la filtration, identique à celle pratiquée en croissance rapide du KDP par abaissement de température(7)(8), a bien un effet de stabilisation de la solution en augmentant significativement le temps d'induction de la nucléation dans les fioles (courbe b, bleue.) par rapport à la solution qui a été uniquement filtrée (courbe a, rouge). On constate également qu'avec le couplage de la surchauffe et des d'ultrasons, les temps d'induction deviennent nettement plus importants, même à faible puissance (20 W) et sur de faibles durées. Par exemple, pour le traitement d., avec application d'US à la fréquence de 45 kHz durant 10 min, le temps d'induction augmente d'un ordre de grandeur avec la cristallisation d'une première fiole après 24 h au lieu de 2-3 h pour le traitement b. De plus, après une vingtaine de jours, moins de la moitié des fioles ont cristallisé. D'autre part, pour cette même fréquence d'ultrasons de 45 kHz mais appliqué à une puissance plus élevée de 120 W, lorsque l'on passe d'un traitement de 10 min à 20 min, on n'observe plus de nucléation dans les fioles même après plus d'un mois d'observation et ce pour un état de sursaturation très élevé de 83% ce qui est remarquable. La durée de traitement d'ultrasons a donc un effet très important sur le temps d'induction. Par ailleurs, la fréquence des ultrasons joue un rôle significatif, car pour une fréquence de 25 kHz et un temps de traitement de 10 min, on enregistre des temps d'induction extrêmement grands : pas de nucléation après 1 mois d'observation.

En conclusion, l'association des ultrasons et de la surchauffe des solutions inhibe très fortement les mécanismes de nucléation avec des temps d'induction qui deviennent extrêmement longs même pour des durées de traitement courtes (10 min) et de faibles puissances. Ceci est dû certainement à la dissociation totale des ions phosphates et potassium dans la solution aqueuse. C'est cet effet remarquable dû au couplage ultrasons/surchauffe sur l'inhibition de la nucléation dans le C.F.S (Figure 1) qui est mis à profit en croissance rapide.

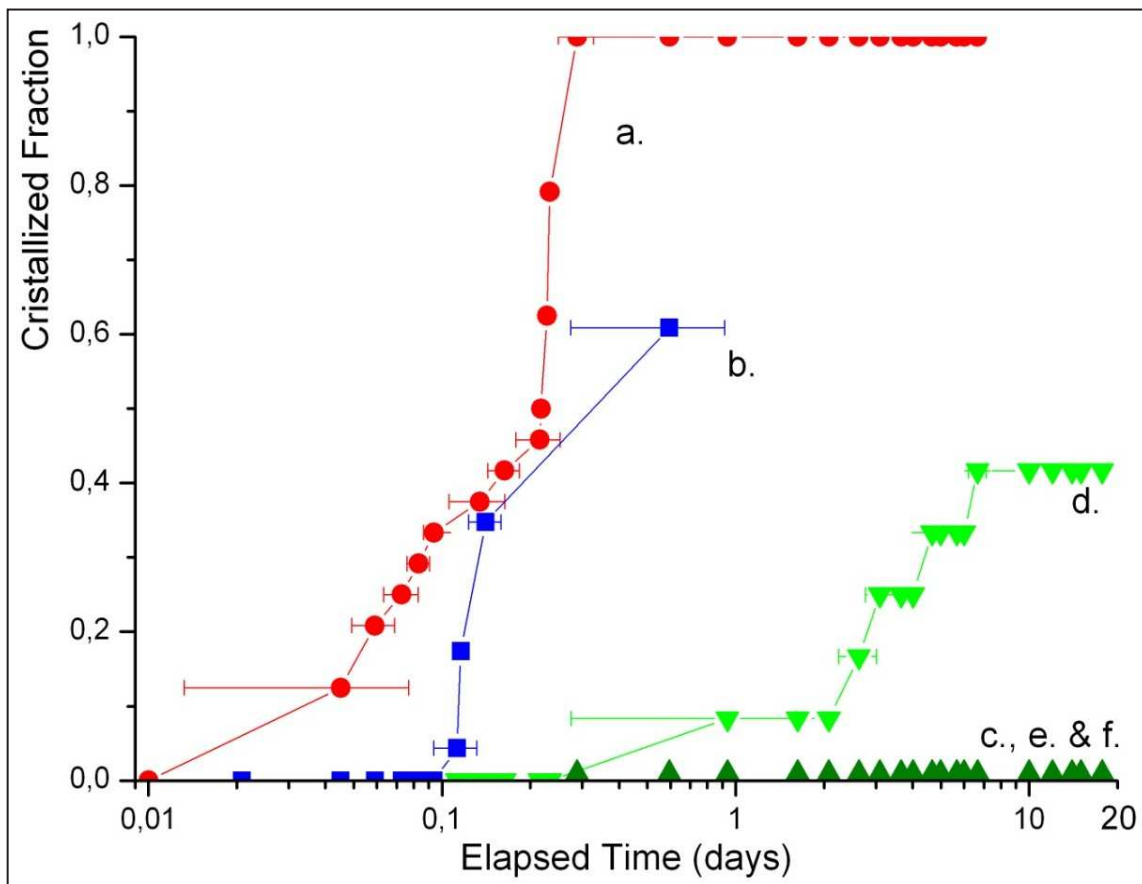


Figure 4 : Temps d'induction observé en fonction du traitement appliqué dans le C.F.S

Une fois tout ce système de croissance mis en place, les premières croissances de KDP ont pu être mises en œuvre afin de valider les différents choix techniques effectués. Plusieurs éléments ont par la suite dû être modifiés afin de surmonter les différentes difficultés rencontrées.

## 2. PREMIERES CROISSANCES ET PREMIERES LIMITATIONS

### 2.1 Premières croissances

Les premières croissances rapides de KDP en conditions stationnaires ont eu pour but de démontrer la faisabilité de notre méthode de croissance. Pour cela, une solution de croissance composée d'un mélange d'eau et de KDP a été préparée. La composition du mélange a été calculée à partir de la courbe de solubilité du KDP publiée (9) :

$$C(g/g_{solution}) = 0,116 + 0,00335 * T_{eq} \quad \text{Équation 1}$$

Où  $T_{eq}$  est la température de saturation ou d'équilibre en °C et C la concentration à l'équilibre en g de KDP par g de solution.

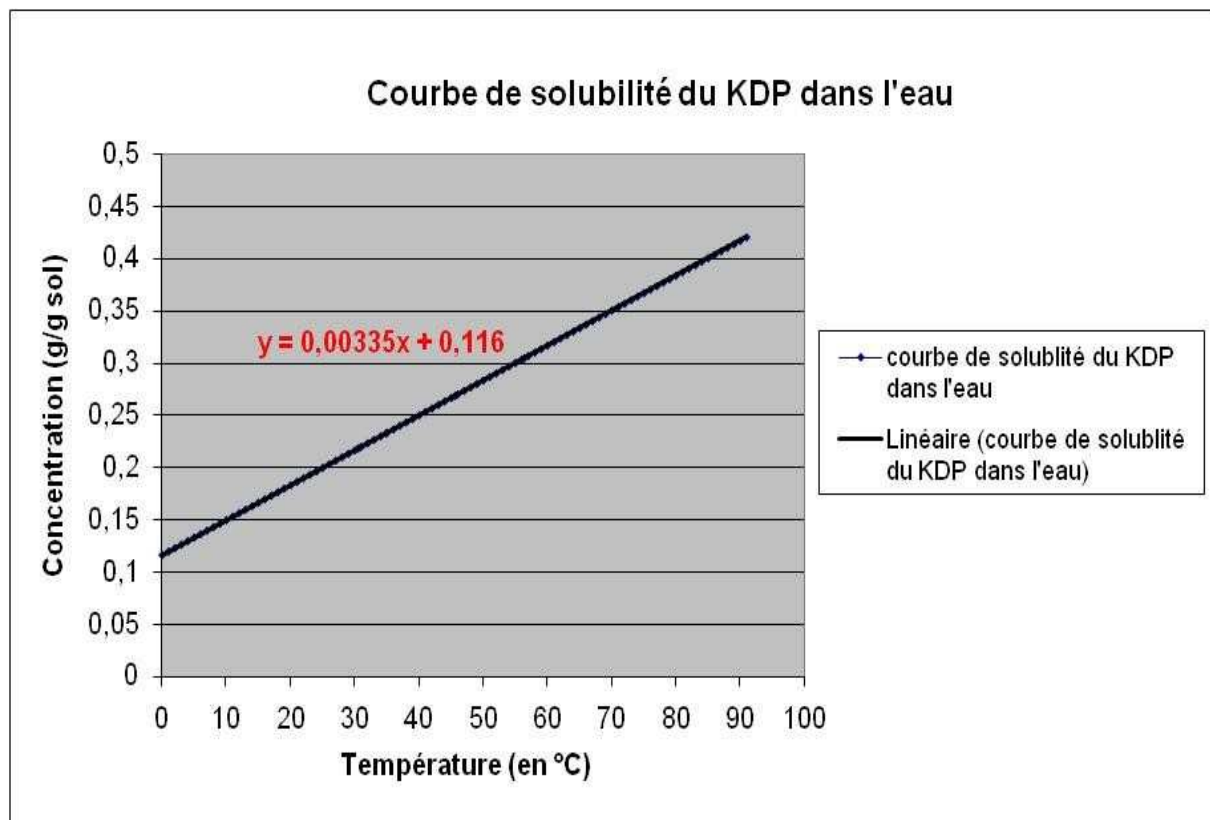


Figure 5 : Courbe de solubilité du KDP dans l'eau

En dissolvant dans l'eau la quantité de sel de KDP selon l'Équation 1, à une température d'équilibre de 35°C, nous avons mesuré une température d'équilibre effective de 37,2°C ± 0,3°C. Un tel écart peut-être extrêmement problématique pour la méthode par abaissement de température car pour éviter une croissance instable au démarrage, il est important de pouvoir introduire le germe dans une solution proche de l'équilibre. La situation est d'autant plus critique, dans le cas de l'abaissement de température, où le germe est petit et où la température de début de croissance est élevée (autour de 75°C). En effet, tout écart à la température d'équilibre peut correspondre à une forte sursaturation ou sous saturation. En début de croissance des réajustements de température parfois brutaux sont ainsi nécessaires afin d'éviter que le germe ne soit trop fortement dissous ou, au contraire, que la sursaturation ne soit excessive et conduise à une reprise de croissance trop rapide. Dans les deux cas, cela conduit à une phase de croissance instable et à l'apparition d'inclusions de solution, de défauts cristallins (désorientation entre secteurs de croissance, dislocations) se propageant dans tout le cristal tout au long de la croissance. Par contre, dans le cas de la méthode de croissance par circulation de solution, tout écart à l'équilibre est automatiquement compensé par la présence du corps nourricier en contact direct avec la solution en circulation dans le réacteur de saturation. La température d'équilibre est parfaitement déterminée en laissant simplement le système s'équilibrer par circulation de solution durant quelques heures. Ceci offre l'opportunité de réaliser des reprises de croissances avec une dissolution du germe très limitée et bien maîtrisée ainsi que l'application de la sursaturation suivant un protocole reproductible et optimal contribuant ensuite à l'élaboration de cristaux de très bonne qualité. De plus, un traitement de la solution préalable à toutes croissances est réalisé à une température supérieure de quelques degrés (de 1 à 15°C) à la température de saturation. Cette surchauffe globale du réacteur de croissance a pour but d'éliminer les agrégats critiques résiduels et donc de pouvoir débiter la croissance en régime rapide sans risque de nucléation même si la solution n'a pas été globalement traitée dans la zone de traitement (C.F.S).

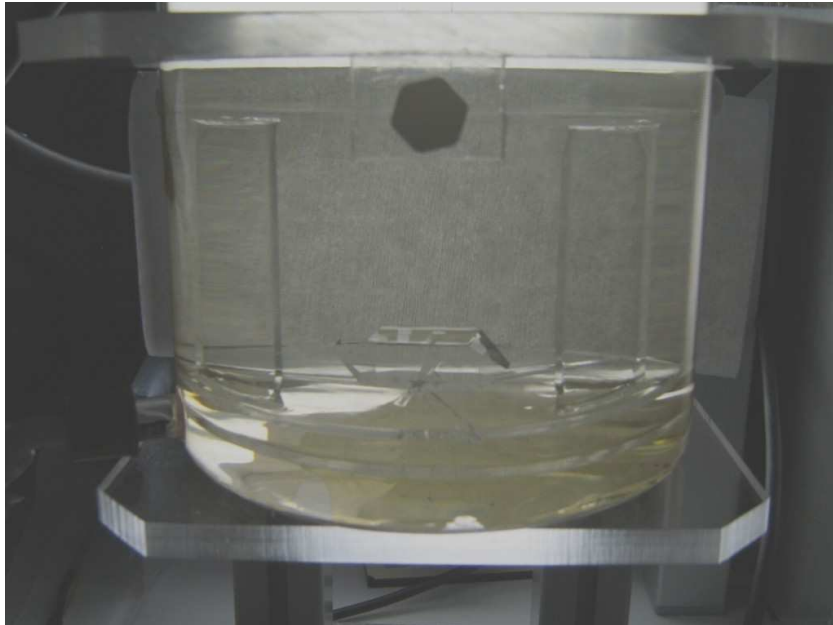
D'autre part, le choix du germe est un paramètre important, celui-ci doit être visuellement exempt de défauts macroscopiques réhilitoires pour l'obtention de cristaux de bonne qualité. Chaque germe est collé sur une plateforme en silice à l'aide d'une colle silicone « CAF » (10), qui est ensuite introduite dans la solution de croissance.

L'introduction du germe et de la plateforme dans la solution est une opération très délicate. Pour ne pas provoquer de nucléation parasite, elle est effectuée alors que la solution est fortement sous saturée : 15 degrés au dessus de la température d'équilibre soit  $\sigma \approx -18\%$  pour une température de saturation de 32°C et une température d'introduction de 47°C. Avant l'introduction, la plateforme est portée à la même température que celle de la solution. Ceci présente deux avantages. Tout d'abord introduire une plateforme à température ambiante dans une solution plus chaude risquerait de créer de fortes sursaturations locales notamment à l'interface air/solution et donc susceptible de déclencher de la nucléation parasite. Ensuite, le germe étant instantanément exposé à la solution, cela évite un choc thermique qui pourrait endommager le germe (tensions, fissurations) conduisant ensuite à des cristaux fins de mauvaises qualités et éventuellement à de la nucléation secondaire. Cette introduction est en outre suivie d'une longue période en faible sous-saturation conduisant à une reprise de croissance sur un germe de forme notablement différente de sa morphologie stable. Sa reconstruction est une source de nombreux défauts structuraux (faisceaux de dislocations).

Plusieurs essais de reprises de croissance ont été effectués en faisant varier différents paramètres comme la température de surchauffe de la solution, celle d'introduction des germes, la rampe d'abaissement de la température et la température finale de croissance. La procédure retenue correspond à une température d'introduction de 15°C au-dessus de la température d'équilibre de la solution suivie d'une isotherme de quelques minutes (3 - 5 min) à cette température puis d'un refroidissement rapide (le plus rapide possible) jusqu'à une température de 1°C au-dessus de la température d'équilibre de façon à ne pas réduire la dissolution du germe de croissance (faible sursaturation). Un nouveau palier de 5 minutes environ est réalisé avant un refroidissement pour atteindre la température finale de croissance. Cette rampe peut varier de -1°C/h à -6°C/h selon que l'on souhaite atteindre plus ou moins rapidement la sursaturation finale désirée. En même temps que l'on effectue la rampe de refroidissement qui va faire passer le système dans la zone métastable, la rotation alternée de la plateforme supportant le germe est mise en route. Ceci a pour but d'éviter, ou tout au moins, de limiter une reprise de croissance instable en assurant que la solution en contact avec le germe est bien renouvelée et d'éviter toute différence significative de sursaturation locale à l'interface cristal / solution. Un cycle de rotation alternée se déroule de la manière suivante : une vitesse de rotation de 30 tr/min avec une accélération de 1 seconde suivi d'un palier de

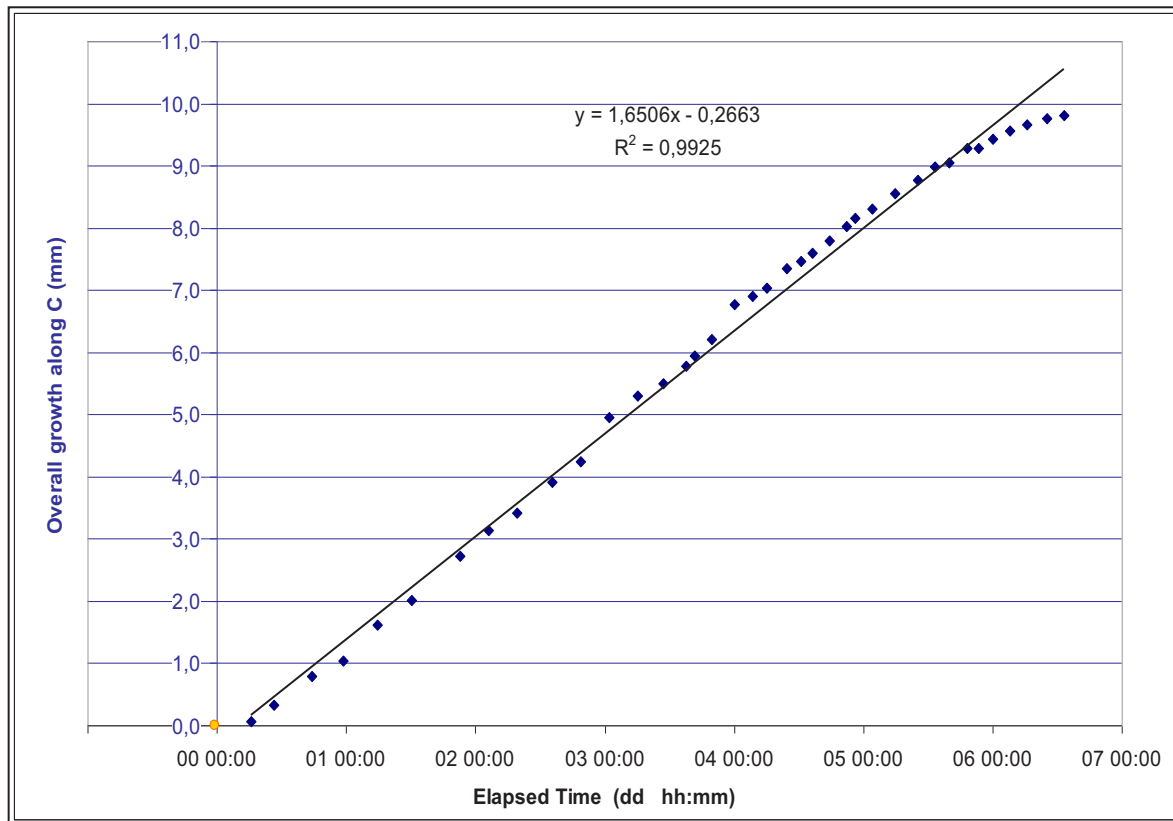


3,5 s puis d'une décélération de 1 s puis enfin un temps d'attente de 0,5 s avant de faire le cycle suivant en sens inverse. Le cristal présenté (Figure 6) a crû avec ces conditions de reprises.



**Figure 6 : Photo d'une image d'un cristal pris en cours de croissance**

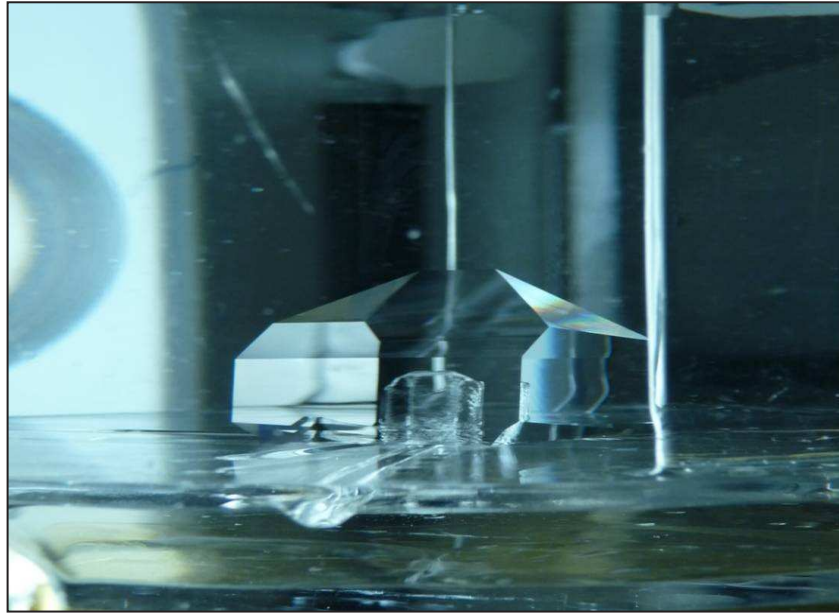
La première croissance a été réalisée sans circulation de solution, en conditions statiques pour évaluer le début de la désaturation de la solution. La température de saturation était de 32°C et celle de croissance de 26°C soit une sursaturation relative  $\sigma \approx 10\%$ . Pour étudier les vitesses de croissance, une caméra CCD couplée à un programme pilotant la rotation acquiert les images à intervalle de temps donné. Nous avons choisi d'enregistrer une dizaine d'images toutes les 30 minutes de façon à avoir une bonne appréciation de la vitesse de croissance. Ces images sont ensuite traitées à l'aide d'un logiciel de traitement d'images « Image J » pour déterminer, *in fine*, l'évolution de la croissance selon l'axe cristallographique « c » en fonction du temps écoulé. La pente de la courbe donne la vitesse moyenne obtenue sur une croissance et le coefficient de corrélation ( $R^2$ ) montre l'homogénéité des vitesses durant la croissance comme le montre la Figure 7. On observe un amortissement de la vitesse de croissance en l'absence de circulation au bout de six jours environ qui s'explique par une désaturation de la solution par la croissance du cristal qui n'est pas compensée par un apport de solution dans cette expérience. La croissance a été arrêtée au bout d'une semaine.



**Figure 7 : Evolution de la vitesse de croissance selon l'axe c en fonction du temps écoulé pour une expérience réalisée sans circulation de solution (mode statique)**

Cette expérience montre que pour des températures de croissance proche de l'ambiante (20 - 26°C) et une température de saturation de 32°C, la vitesse de croissance est de l'ordre de 1,6 mm/j et que le début de la désaturation n'apparaît qu'après plusieurs jours de croissance (6 jours) ce qui semble indiquer, d'emblée, que de faibles débits de circulation seront suffisants même pour des croissances plus rapide (1cm/j) pour maintenir des conditions de sursaturations stationnaires. Ceci sera favorable, comme nous l'avons confirmé lors de croissances ultérieures, pour toute transposition de cette méthode vers un réacteur de grande dimension.

Nous avons ensuite réalisé les premières croissances par circulation de solution afin de confirmer que l'on pouvait obtenir des conditions stationnaires (sans désaturation en KDP) sur de longues périodes de croissances. La Figure 8 représente un cristal élaboré dans les mêmes conditions que précédemment (reprise, températures d'introduction, de saturation...etc.) mais avec circulation de solution à un débit de solution de 3 mL/min.



**Figure 8 : Photo d'un cristal de KDP obtenu par circulation de solution**

Comme pour l'expérience de cristallogenèse précédente, nous avons mesuré la vitesse de croissance selon l'axe cristallographique « c » et observé comme le montre la Figure 9 (courbe rose) que la vitesse de croissance reste dans ce cas parfaitement constante (pas de désaturation, sursaturation stationnaire) lorsque l'on fait circuler la solution pour ce débit de 3 mL/min.

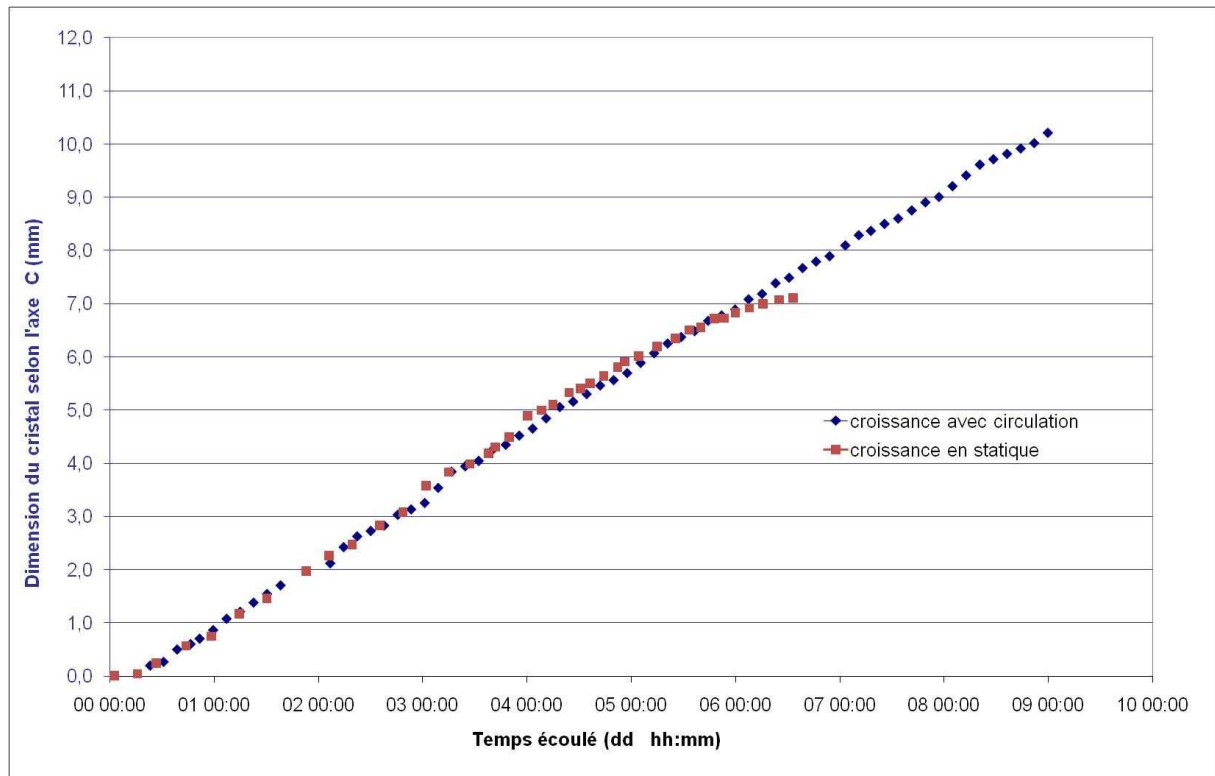


Figure 9 : Comparaison des cinétiques de croissance de KDP en statique et avec circulation

Avec les premières croissances selon ces conditions, nous avons d'emblée obtenu des cristaux de bonne qualité optique (Figure 6 et Figure 8), mais des nucléations parasites avec un temps d'induction de l'ordre de 12 à 16 heures sont apparues. Ces expériences ont cependant montré que le traitement de la solution en continu dans le C.F.S inhibe de façon significative la nucléation, car on a enregistré dès les premières croissances, dont les conditions étaient loin d'être optimisées, des temps d'induction plus importants :  $\tau \sim 12 - 16h$  avec circulation et traitement de la solution par rapport à  $\tau \sim 5h$  sans circulation. Ceci est un point important et prometteur car la circulation de solution et son traitement en continu associé est un des aspects essentiels de la croissance rapide de cristaux de DKDP.



Figure 10 : photo d'un cristal de KDP issu de croissance

Les croissances réalisées, que ce soit en statique ou avec circulation, ont validé le système dans les conditions données, à savoir pour une sursaturation de  $\sigma \approx 7,5\%$  et une agitation de 30 tr/min en rotation alternée. En revanche les cinétiques de croissance sont assez faibles de l'ordre de 1,6 mm/jour, le but final étant d'obtenir des vitesses proches du cm/j. De plus, une source de nucléation nous a empêché à ce stade d'augmenter la sursaturation appliquée, c'est pourquoi, nous nous sommes ensuite attaché à rechercher les causes de cette nucléation hétérogène parasite.

## 2.2 Problèmes rencontrés et solutions apportées

Le problème le plus important que nous avons rencontré lors des premières croissances est la nucléation parasite qui empêche de réaliser des croissances dans des conditions parfaitement stationnaires sur plusieurs jours. Pour déterminer l'origine de la nucléation, plusieurs hypothèses ont été envisagées. Les phénomènes potentiellement à l'origine de nucléation parasite lors de cristallogénèses en solution sont :

- la formation de sels rampants (gouttes sur des parois provenant de fluctuation de niveau, clapot de solution ou déposées lors de l'introduction de la plateforme) dont l'origine est attribuée à :
  1. L'évaporation de gouttes sur la sonde d'arrivée de solution
  2. L'évaporation de gouttes sur la paroi
  
- l'ensemencement de la solution (injection/formation d'agrégats en solution) dont les causes peuvent être :
  3. le traitement de la solution (surchauffe, ultrasons) insuffisant dû à un débit trop élevé (temps de résidence trop faible de la solution dans C.F.S)
  4. la stagnation de la solution dans la sonde de retour (solution allant du réacteur de croissance au C.F.S à l'aide de la pompe péristaltique)
  5. chocs thermiques au niveau de la solution (échangeur sous dimensionné)
  6. l'attrition du cristal sous l'effet de la rotation trop importante
  7. l'attrition du cristal mal fixé sur la plateforme
  8. le temps de résidence de la solution trop important à cause d'un débit trop faible
  9. la sédimentation de la solution au niveau de la solution / « zones mortes » de la solution dans le réacteur de croissance sous la plateforme
  10. des points froids en surface

Toutes ces possibilités pouvant être à l'origine de la nucléation parasite sont représentées sur le schéma suivant (Figure 11). Pour éliminer toutes ces sources possibles de nucléation parasite observées lors des premiers tests, plusieurs adaptations et améliorations ont été réalisées au niveau du réacteur.

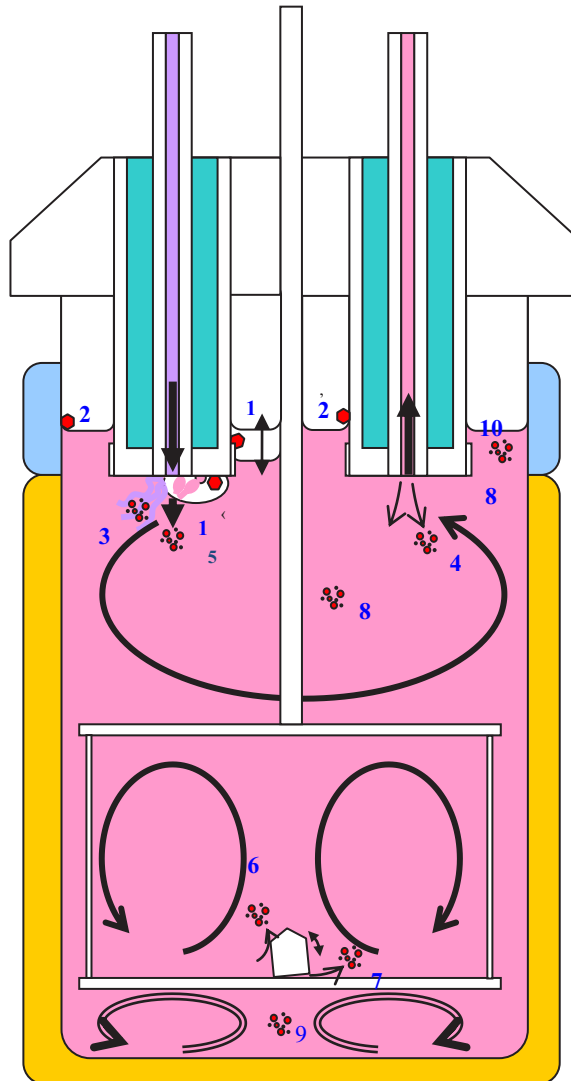


Figure 11 : Schéma du réacteur de croissance

Les problèmes éventuels d'évaporation de gouttes et de formation de sels rampants (points 1 - 2 Figure 11), peuvent s'expliquer par une fluctuation du niveau de la solution à l'interface air /solution. C'est pourquoi, plusieurs améliorations ont été apportées telles que la présence d'une double enveloppe supérieure dans le réacteur de croissance, un capteur de niveau, et d'un système d'alignement du moteur et de la plateforme (élimination du clapot). La double enveloppe supérieure est thermalisée à l'aide d'un thermocryostat de type « HAAKE Phoenix C25P » à une température inférieure au point de rosée ce qui se traduit par une condensation de vapeur d'eau au niveau de la partie supérieure du réacteur de croissance. Cette condensation joue le rôle de lessivage des parois au-dessus de la solution et empêche la

formation de sels rampants. Cette double enveloppe est représentée sur la Figure 11 par la partie en bleue. La fluctuation de niveau peut elle aussi entraîner la formation de sels rampants que seule la condensation ne suffit pas à annihiler. C'est pourquoi, un capteur de niveau de type capacitif a été installé de manière à pouvoir mesurer de manière très précise (résolution au  $1/100^{\text{ème}}$  mm) le niveau de la solution. Cependant, le contrôle du niveau peut-être très fortement perturbé et rendre sa régulation difficile si la surface de la solution est trop agitée. Il convient donc d'être vigilant au régime hydrodynamique utilisé et notamment à l'alignement entre la plateforme et son moteur d'entraînement. Un mauvais alignement provoque un mouvement de précession de la plateforme et dégrade le contrôle du niveau de la solution et, *in fine*, entraîne la formation de sels rampants. Un nouveau système de réglage de l'alignement du moteur d'agitation a donc été adapté. Pour cela, des platines X-Y, une platine Z et un tilt ont été installés de façon à pouvoir aligner parfaitement l'axe du moteur à celui de l'axe de la plateforme.



Figure 12: Photos des différentes platines X-Y, Z et du tilt utiles pour l'alignement du moteur par rapport à l'axe de la plateforme

Enfin, un accouplement rigide entre l'axe du moteur d'agitation et la tige de la plateforme (Figure 12) a remplacé l'ancien accouplement souple. Une meilleure tenue mécanique et un contrôle précis de l'alignement de la plateforme dans le réacteur de croissance évitent ainsi toute perturbation importante de la solution, notamment la formation de « clapot » en surface ou voire de trop fortes turbulences.



Les problèmes d'arrivée d'agrégats dans la solution de croissance liés au traitement incomplet de la solution (désagrégation incomplète) et d'inhomogénéités thermiques pourraient être, entre autres, à un C.F.S inefficace, un débit trop important et à des échangeurs sous dimensionnés (points 3-4-5-10 de la Figure 11). Un traitement du C.F.S insuffisant, dû par exemple à un débit trop important associé à un temps de résidence de la solution trop court, se traduit par l'introduction dans la zone de croissance en continu d'agrégats de KDP qui peuvent être une source de la nucléation parasite. Concernant l'ultrafiltration dans le C.F.S, la première amélioration apportée, a consisté au remplacement des cartouches de filtration à très faible surface filtrante (170 cm<sup>2</sup>) qui par ailleurs se colmataient trop rapidement (11) par des capsules dont la surface filtrante est de 300 cm<sup>2</sup> (12). Le colmatage de ces nouveaux filtres a été nettement retardé et sa durée de vie a été portée à plusieurs mois au lieu d'une semaine. De plus, le débit est resté constant tout au long de la croissance et la gamme de débit accessible est élargie à plusieurs centaines de mL/min bien que non utilisée pour toujours correspondre à des débits réalistes au niveau du futur réacteur industriel de 1000L.

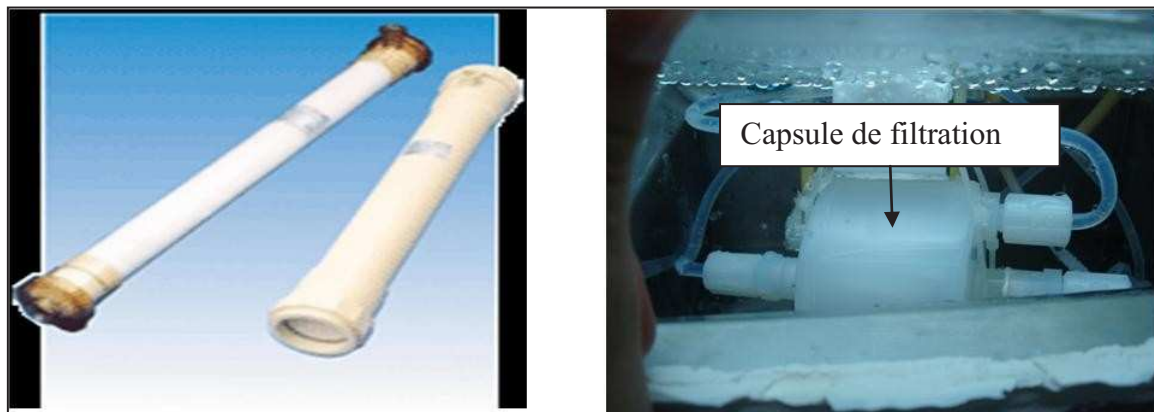


Figure 13 : photo d'une cartouche de filtration (à gauche) et d'une capsule de filtration (à droite)

La deuxième amélioration a été portée sur la vanne de filtration. La première n'était pas totalement étanche aux gaz, ce qui entraînait régulièrement le désamorçage du siphon par lequel la solution est aspirée du réacteur de saturation vers l'accumulateur, stoppant ainsi toute recirculation de la solution de croissance. La nouvelle vanne de régulation, parfaitement étanche aux gaz et aux liquides n' a plus entraîné de désamorçage du système (voir. Figure 14).



**Figure 14 : Photos de la nouvelle vanne vue de dessus (à gauche) et vue de dessous (à droite)**

D'autre part, un débit trop important couplé à des échangeurs thermiques sous dimensionnés (point 5 Figure 11.) peut provoquer des fluctuations thermiques importantes dans la solution et donc des sursaturations locales importantes favorisant la formation de nucléation parasite. Les échangeurs thermiques doivent donc être correctement dimensionnés afin de thermaliser totalement les flux de solutions en amont du réacteur de croissance et en aval du C.F.S pour éviter toute perturbation thermique lors de la croissance des cristaux. Il en est de même pour le réacteur de saturation afin d'éviter d'avoir une solution arrivant dans le réacteur de saturation trop chaude qui pourrait déplacer l'équilibre de saturation et s'écarter ainsi des conditions stationnaires. Lors des premières croissances, la thermalisation de la solution se faisait par l'intermédiaire d'une régulation en externe des échangeurs thermiques, le fluide caloporteur n'étant pas en contact direct avec le tuyau contenant la solution de croissance entraînant une thermalisation peu efficace de la solution de croissance. Des volutes apparaissaient dans le réacteur de croissance démontrant les inhomogénéités de température et de concentration au niveau de la solution. Il y avait un risque de formation d'agrégats critiques et d'apparition de parasites dus à des sursaturations locales plus élevées que la sursaturation globale appliquée dans le réacteur de croissance. De nouveaux échangeurs ont été mis en place pour un meilleur transfert thermique par un contact direct du tuyau de circulation de la solution avec le liquide de thermalisation. Les photos ci-dessous montrent les deux types d'échangeurs et les avantages de travailler par contact direct : meilleure thermalisation et non évaporation du fluide caloporteur grâce au système étanche de l'échangeur.



Figure 15: Photos des anciens (à gauche) et des nouveaux (à droite) échangeurs

L'efficacité de ces nouveaux échangeurs thermiques a été caractérisée en fonction du débit de la solution de croissance. Pour cela, nous avons fixé la température d'entrée de la solution,  $T_{in}$ , à  $65^{\circ}\text{C}$  car elle correspond à celle du C.F.S au cours du traitement de la solution et celle du liquide caloporteur dans l'échangeur à  $20^{\circ}\text{C}$ ,  $T_{out}$  car les croissances ont été réalisées à des températures proches de l'ambiante. Plusieurs spires de tuyau en PFA, dans lequel circule la solution, ont été mises en place dans l'échangeur, soit une longueur équivalente de tuyau de 240 cm. Différents débits de circulation de solution ont ainsi été appliqués et les valeurs de températures en sortie ont été relevées. Les résultats représentés en Figure 16 montrent que jusqu'à un débit légèrement supérieur à 20 ml/min la solution est parfaitement thermalisée. Il est à noter que ce débit maximum excède ceux généralement utilisés en croissance ( $<10$  mL/min), toujours en gardant à l'esprit de pouvoir extrapoler à grande échelle (réacteur industriel de 1000L) nos conditions de travail.

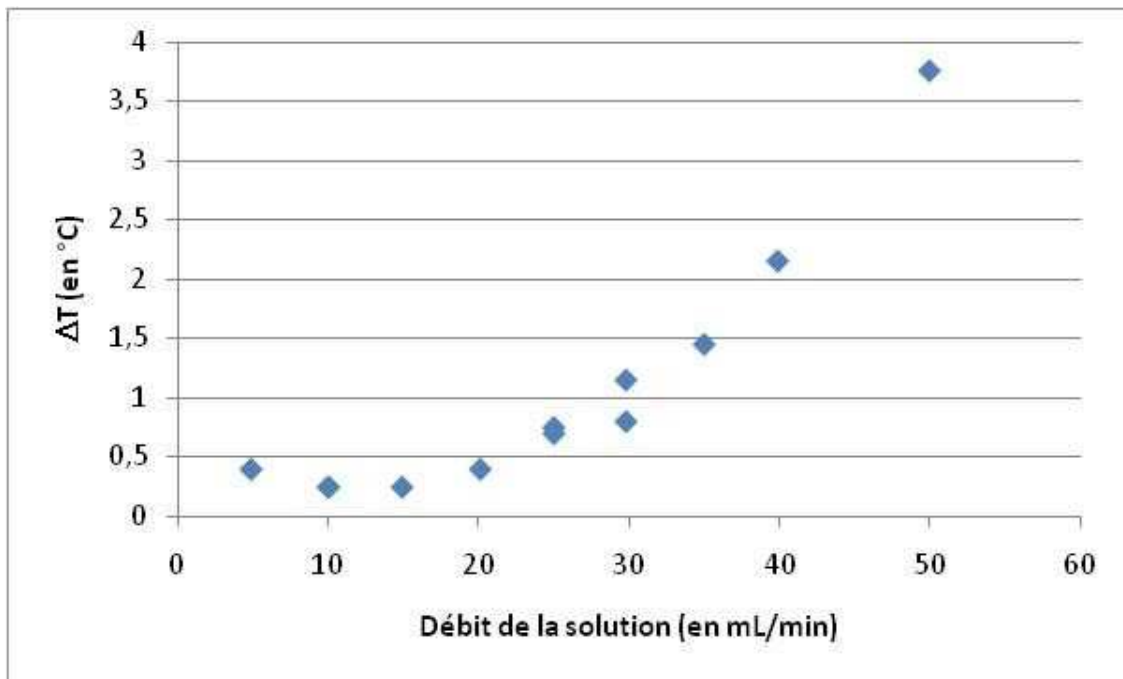


Figure 16 : Courbe représentant l'écart de température  $\Delta T$  entre la température visée et la température de la solution en sortie de l'échangeur en fonction des débits appliqués

Un autre paramètre important à prendre en considération est la géométrie de la plateforme et l'hydrodynamique de la solution associée. Un brassage insuffisant conduit non seulement à un mauvais renouvellement de solution au niveau de l'interface cristal/solution, donc à des vitesses de croissance réduites, mais aussi à la formation d'une zone où la solution n'est pas renouvelée au fond du réacteur (points 6-7-9 de la Figure 11). Plusieurs types de plateformes ont été étudiés afin d'améliorer l'hydrodynamisme dans la solution. La conception d'une nouvelle plateforme a également été l'occasion de la munir d'un cache germe qui évite d'avoir à introduire la plateforme sous forte sous-saturation de la solution et donc améliore l'étape de reprise de croissance. La nouvelle plateforme doit répondre aux critères suivants :

- être munie d'un cache germe afin d'éviter d'introduire « brutalement » la plateforme et le germe en début de croissance (malgré toutes les précautions prises)
- posséder une géométrie adaptée à la croissance des cristaux de plus grandes dimensions.

- favoriser l'agitation de la solution de croissance afin d'éviter toute fluctuation locale de sursaturation et assurer un renouvellement constant de la solution particulièrement au niveau du cristal.

Afin d'optimiser la géométrie de la plateforme, nous avons observé l'hydrodynamique engendrée par la rotation alternée de la plateforme. Pour cela, des essais de similitude ont été réalisés sur différentes plateformes réalisées en plexiglas dans un récipient de même diamètre que le réacteur de croissance contenant une solution aqueuse de KDP saturée à 20°C de viscosité et densité similaire à celle de nos croissances. Pour visualiser les écoulements de solution, nous avons introduit de la poudre d'aluminium (grain de 20  $\mu\text{m}$ ) qui présentent une densité proche de celle du KDP. La solution a été alors éclairée par un faisceau laser He/Ne divergent limité par des fentes afin de visualiser les écoulements de la solution dans un plan vertical. Trois géométries ont été testées (voir Figure 17):

- géométrie de la plateforme initiale de diamètre de 110 mm, munie de trois montants à plans tangents par rapport à la rotation.
- plateforme de diamètre de 90 mm, munie de deux montants inclinés à 10 et à 20° avec un débattement entre montants de 7 cm
- plateforme de diamètre de 90 mm, munie de deux barreaux d'un diamètre de 10 mm avec un débattement entre montants de 7 cm

Pour chaque plateforme, cinq zones du réacteur ont été observées : le fond du réacteur afin d'observer l'éventuelle sédimentation de solution, au niveau du cristal pour étudier le renouvellement de solution (couche limite) autour de celui-ci, entre les deux plateaux de la plateforme afin de regarder si les deux plateaux ne forment pas un écran trop important limitant ainsi l'homogénéisation de la solution. Mais aussi dans la zone supérieure du réacteur (au-dessus du plateau supérieur de la plateforme) pour visualiser le renouvellement de la solution entre le haut et le bas du réacteur de croissance.

Quelque soit la vitesse de rotation alternée (30 ou 60 tr/min), la dimension des plateaux (110 mm pour 120 mm de diamètre intérieur du réacteur) de la plateforme initiale, il n'y a pas un bon échange de solution entre ces plateaux dû au fait que leur diamètre est trop

proche de celui du réacteur, même pour des vitesses de rotation élevées (60 tr/min). Par ailleurs, nous avons pu observer qu'il n'y avait pas, ou très peu, de renouvellement de solution autour du cristal. Augmenter à 60 tr/min n'a apporté qu'une amélioration limitée de l'échange, ce qui est cohérent avec la légère amélioration des cinétiques de croissance observée lors du passage à 60 tr/min (Figure 19). Il semble donc que les vitesses de croissance soient limitées par un régime hydrodynamique inadapté. Pour améliorer le taux de passage de part et d'autre des plateaux, il a été décidé de réduire leurs diamètres à 90 mm.

Cette étude de similitude montre que les deux géométries avec un diamètre de 90 mm autorisent un bien meilleur passage de la solution et assurent un brassage significatif de la solution dans les différentes zones visualisées. Ces deux types de plateformes sont assez proches avec un brassage de solution sensiblement meilleur au niveau du cristal et sous le plateau inférieur pour la plateforme à deux montants inclinés (à 10 et 20°). Au maximum, on peut extraire de celle-ci un cristal de 7 cm. Ainsi, une nouvelle plateforme de ce type comportant deux montants inclinés à 10°C et deux plateaux de 90 cm, conduisant à une bonne hydrodynamique de la solution et une taille finale du cristal avec un gain de 3 cm par rapport à la plateforme à trois montants, a été construite avec un système de cache germe rétractable. Elle a été assemblée à partir de pièces en alliage d'aluminium puis recouverte d'un primaire et d'un revêtement en Halar (E-CTFE) assurant une parfaite continuité de matière et inertie chimique.

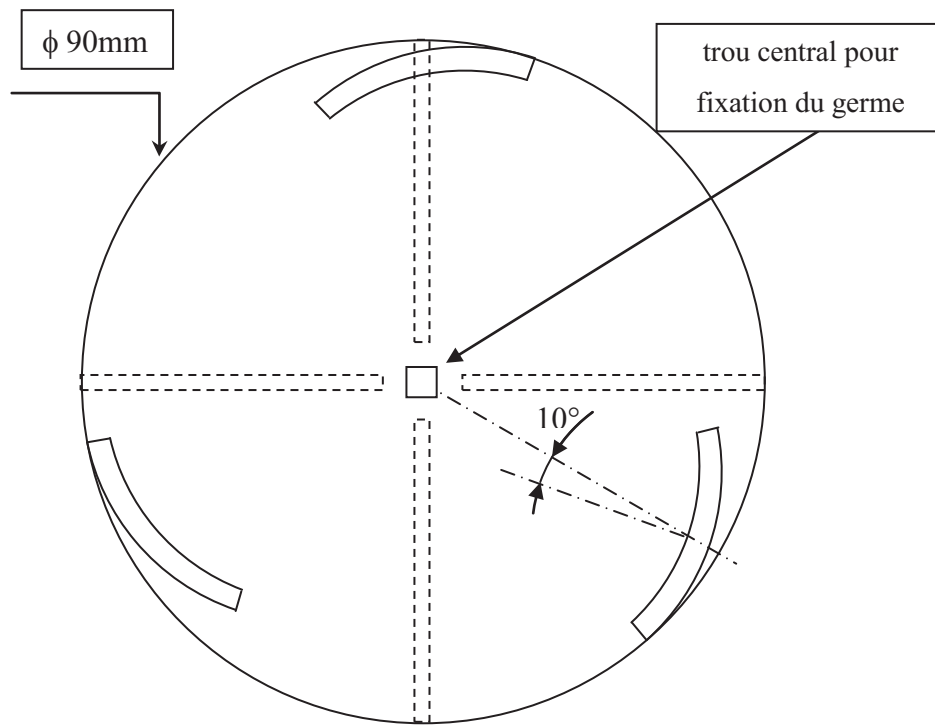


Figure 17 : Schéma des montants et du plateau bas de la nouvelle plateforme de croissance

Néanmoins, un milieu trop turbulent, même s'il est très favorable à la croissance en solution, l'est également pour la nucléation parasite. Un compromis est donc à trouver entre un bon transport de soluté et un milieu trop turbulent. Les problèmes liés à l'attrition et à l'hydrodynamisme ont ainsi été réglés de façon à pouvoir réaliser des croissances stables sans nucléation parasite. Cet élargissement de la zone métastable nous a permis d'explorer une plus grande gamme de sursaturation et de poursuivre l'étude sur les cinétiques de croissance de KDP en régime stationnaire.

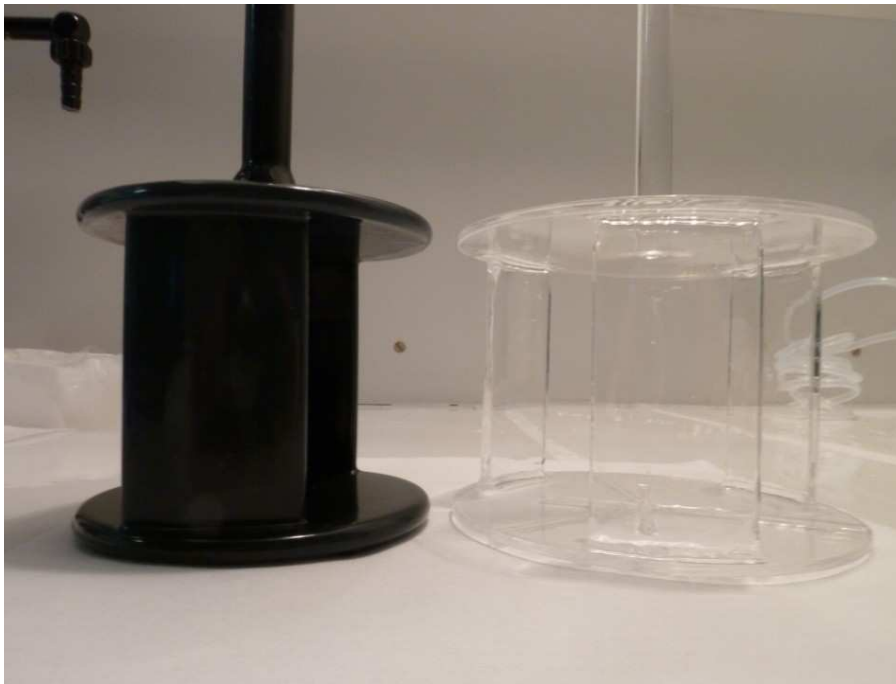


Figure 18 : Photo de la nouvelle plateforme revêtue Halar (à gauche) et de l'ancienne plateforme en silice (à droite)

### 3. RESULTATS CRISTALLOGENESE

#### 3.1 Etude des vitesses de croissance

Dans cette étude, nous avons fait varier la température de croissance, la sursaturation et la vitesse de rotation de la plateforme afin de mieux appréhender le fonctionnement du réacteur appliqué à la croissance du KDP. L'objectif était d'atteindre des vitesses de croissances de l'ordre du cm/jour. Trois températures de croissance (26, 30,25 et 35°C) et trois niveaux de sursaturations relatives des solutions de croissance ( $\sigma = 7,5, 10$  et 15%) ont été testés. Les résultats sont rassemblés dans le Tableau 1 et la Figure 20. Les vitesses sont déduites à partir des pentes des évolutions linéaires de la dimension des cristaux selon l'axe c en fonction du temps écoulé. Avec la première plateforme en silice, ces vitesses étaient de 1,6 mm/jour pour une sursaturation relative de 7,5%. Afin d'améliorer ces cinétiques de



croissances, un essai a été réalisé en augmentant la vitesse de rotation de la plateforme pour améliorer l'homogénéité globale de la solution et le transport de matière (KDP). Le passage de 30 tr/min à 60 tr/min en rotation alternée a produit une augmentation de la vitesse de croissance de 1,6 à 2,2 mm/jour (Figure 19). Comme nous l'avons vu lors de l'observation de l'hydrodynamique de cette plateforme, ceci est dû à une légère élévation de l'apport de soluté KDP au niveau des faces cristallines. Celle-ci reste néanmoins trop faible pour atteindre les objectifs de vitesse de croissance visés. Avec la nouvelle plateforme, dans les mêmes conditions de température de croissance et de sursaturation, les vitesses de croissance selon l'axe cristallographique c sont passées de 1.6 mm/j à plus de 3 mm/j (tableau 1).

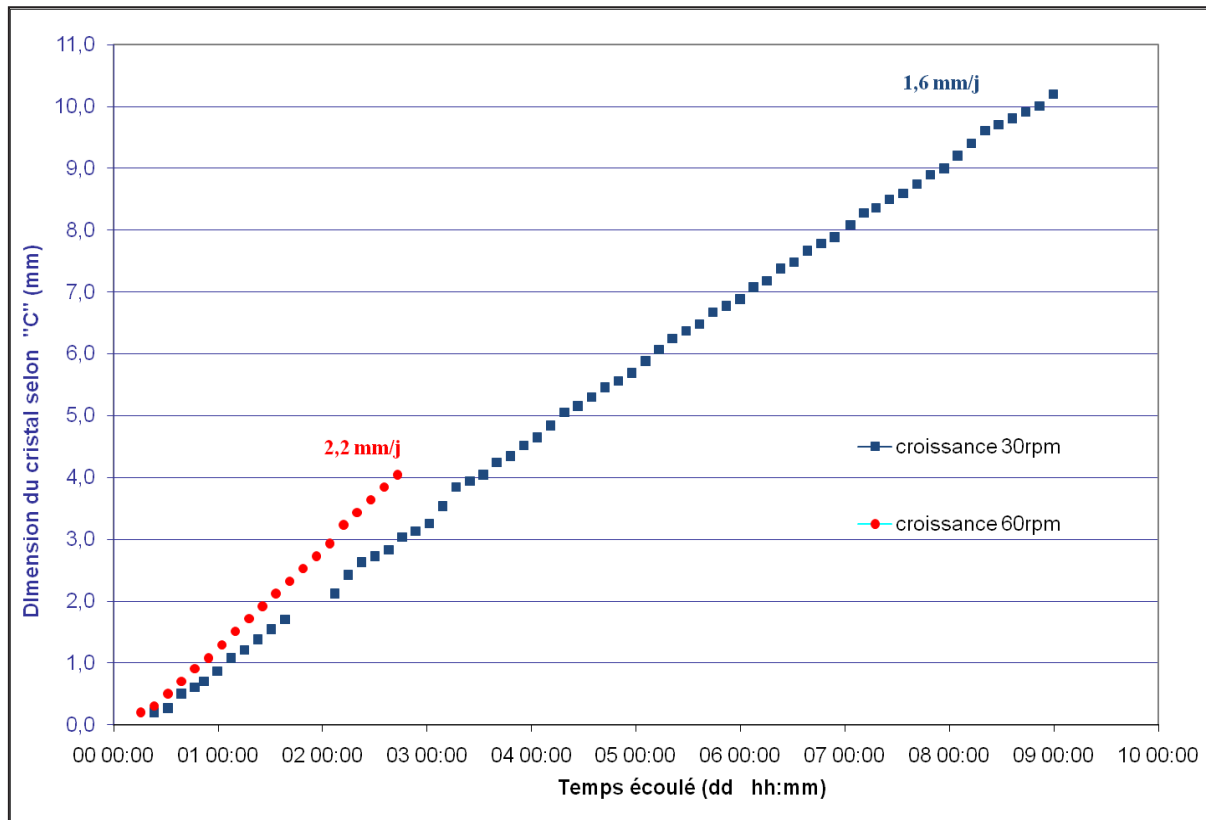


Figure 19 : Comparaison des vitesses de croissance en fonction de la vitesse d'agitation

	Vitesse agitation (en rpm)	Sursaturation relative $\sigma$ (%)	T° croissance (en °C)	vitesse de croissance (en mm/j)
<b>Ancienne plateforme</b>	30	7,5	26	<b>1,61</b>
	60	7,5	26	<b>2,20</b>
<b>Nouvelle plateforme</b>	60	7,5	26	<b>3,07</b>
	60	7,5	30,25	<b>3,60</b>
	60	7,5	35	<b>8,50</b>
	60	10	26	<b>3,71</b>
	60	10	30,25	<b>7,20</b>
	60	10	30,25	<b>7,87</b>
	60	10	35	<b>1,44</b>
	60	15	26	<b>7,75</b>

Tableau 1 : Tableau récapitulatif des vitesses de croissance

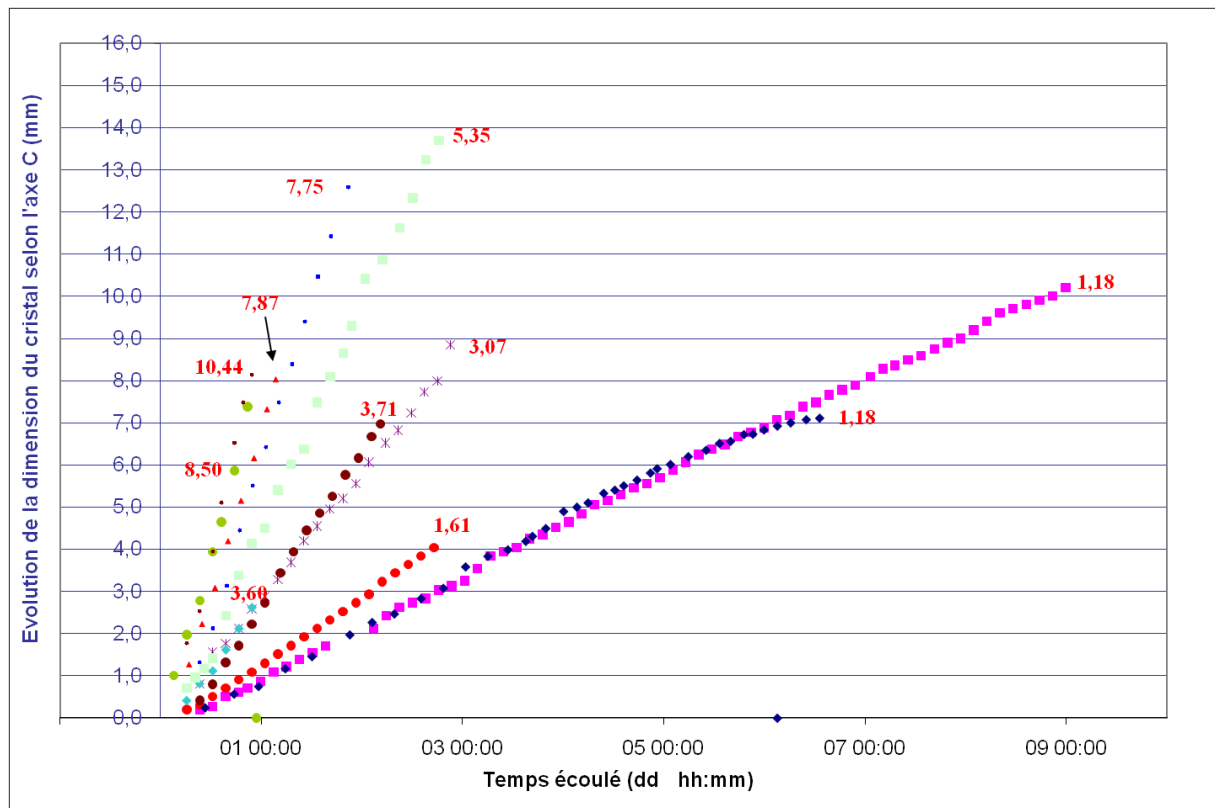


Figure 20 : Schéma représentant les vitesses de croissances sur le KDP

Dans ce nouveau régime hydrodynamique, nous avons déterminé les vitesses de croissance pour différentes sursaturations et températures de croissances. Les courbes des différentes croissances sont présentées sur la Figure 20. On observe qu'à sursaturation constante, la vitesse de croissance augmente logiquement lorsque la température de croissance est plus élevée. Ceci est dû à l'accélération des cinétiques de diffusion et d'incorporation des entités cristallisantes. A température de croissance constante, la vitesse de croissance augmente avec le niveau de sursaturation de la solution. Des vitesses supérieures à 7 mm/j, en accord avec l'objectif visé, sont atteintes pour les températures de croissance les plus hautes ou les sursaturations élevées (15%).

On peut définir un premier jeu de paramètres de croissance :

- $T^{\circ}_{\text{croiss}} = 26^{\circ}\text{C}$  et sursaturation de  $\sigma \sim 15\%$  :  $v = 7,8 \text{ mm/j}$
- $T^{\circ}_{\text{croiss}} = 30,25^{\circ}\text{C}$  et sursaturation de  $\sigma \sim 10\%$  :  $v = 7,9 \text{ mm/j}$

(avec  $v$  : vitesse de croissance)

Ces conditions expérimentales ont ensuite servi de base pour l'optimisation de la cristallogenèse du DKDP (voir Chapitre 3). Les cristaux ainsi obtenus dans des conditions parfaitement reproductibles sont de tailles centimétriques. Leurs dimensions ont été uniquement limitées par la taille maximale pouvant être extraite de la plateforme. La Figure 21 montre plusieurs cristaux de KDP qui ne présentent aucun défaut macroscopique : parfaite transparence optique, aucune fracture, pas d'inclusions de solvant.

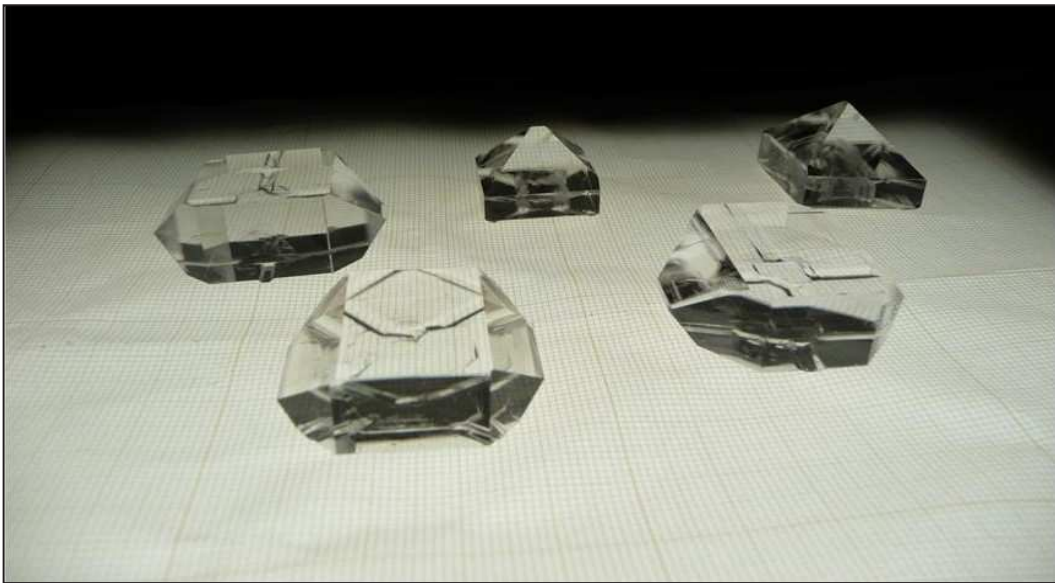


Figure 21 : Photos de cristaux de KDP crûs selon l'axe « c » vertical et horizontal

## 3.2 Caractérisations des cristaux de KDP par spectroscopie Raman

### 3.2.1. Introduction

La spectroscopie Raman a été utilisée afin de déterminer la teneur en deutérium dans les cristaux de DKDP (cf. Chapitre 3). Il a été mis en évidence que l'étirement asymétrique des groupements phosphates  $P(OX)_2$  ( $X=H$  ou  $D$ ) situé à environ  $914\text{ cm}^{-1}$  (13)(14) était sensible à son environnement et notamment à l'échange isotopique entre l'hydrogène et le deutérium dans l'ion  $[(H,D)_2PO_4]^-$ . Cet échange entraîne une augmentation de la masse atomique et une diminution de la longueur des liaisons hydrogènes. Le changement d'oscillateur associé se traduit sur les spectres par deux effets. Le premier, est une séparation du pic situé à environ  $914\text{ cm}^{-1}$ , en deux vibrations distinctes ( $880\text{ cm}^{-1}$  et  $957\text{ cm}^{-1}$  environ) les deux groupements impliqués dans cette vibration asymétrique devenant différents aux taux de deutération élevés que l'on considère: DO-P-OH. Le second effet correspond à un décalage du pic le plus intense (vers  $880\text{ cm}^{-1}$ ) vers des fréquences de vibrations plus faibles et ceci de façon linéaire avec le taux en deutérium (15)(16)(17)(18).

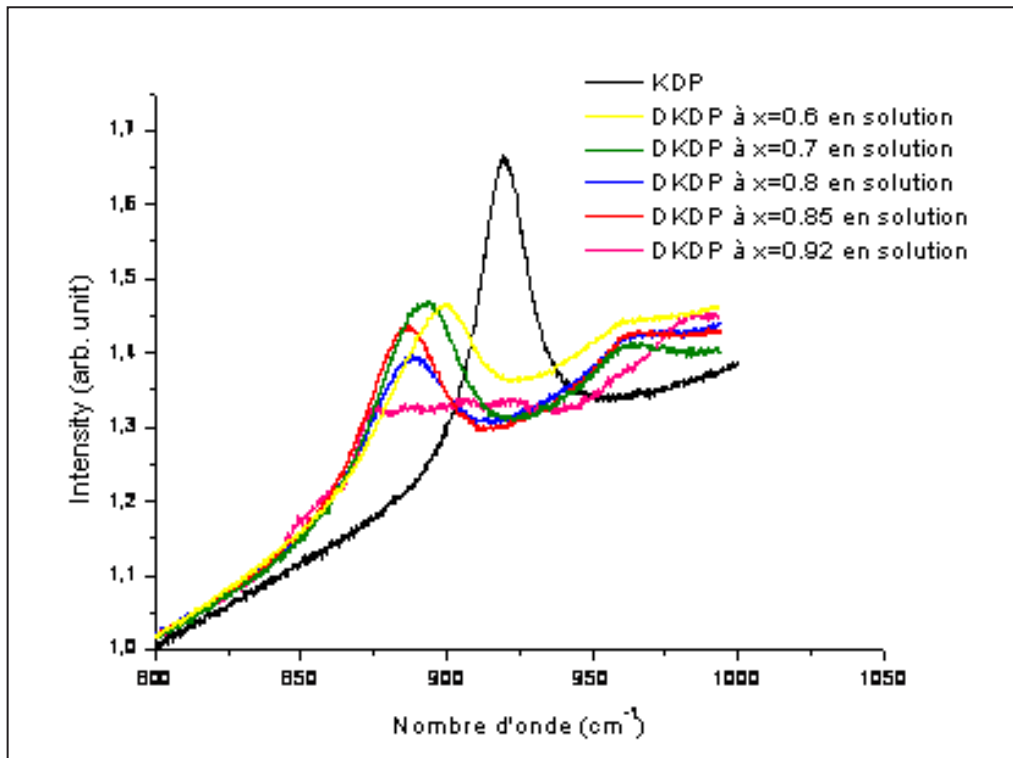


Figure 22 : Spectres Raman du KDP et de compositions intermédiaires de la solution solide DKDP avec différents taux en deutérium « Y » de 0,6 à 0,92

Mais la spectroscopie Raman peut également être sensible aux contraintes dans le cristal ce qui a été démontré pour d'autres composés cristallins tels que le silicium (19), ou les nanotubes de carbones (20). C'est pourquoi, afin de découpler, dans l'étude ultérieure du DKDP, un éventuel effet des contraintes de celui de la deutération, nous avons tout d'abord caractérisé par spectroscopie Raman des cristaux de KDP. Ainsi, nous pourrions par la suite quantifier l'effet des contraintes seules, provenant de la croissance ou de la mise en forme des cristaux de KDP. La spectroscopie Raman est basée sur un principe relativement simple. Il consiste à envoyer un faisceau laser monochromatique sur l'échantillon à étudier et à analyser la lumière diffusée de manière inélastique (variation d'énergie par perte ou gain). Le processus mis en jeu est le suivant : les photons incidents sont diffusés avec échange d'énergie avec les phonons du matériau avec perte (processus Stokes) ou gain (processus anti-Stokes) d'énergie. Ceci peut être schématisé de la façon suivante (processus Stokes) :

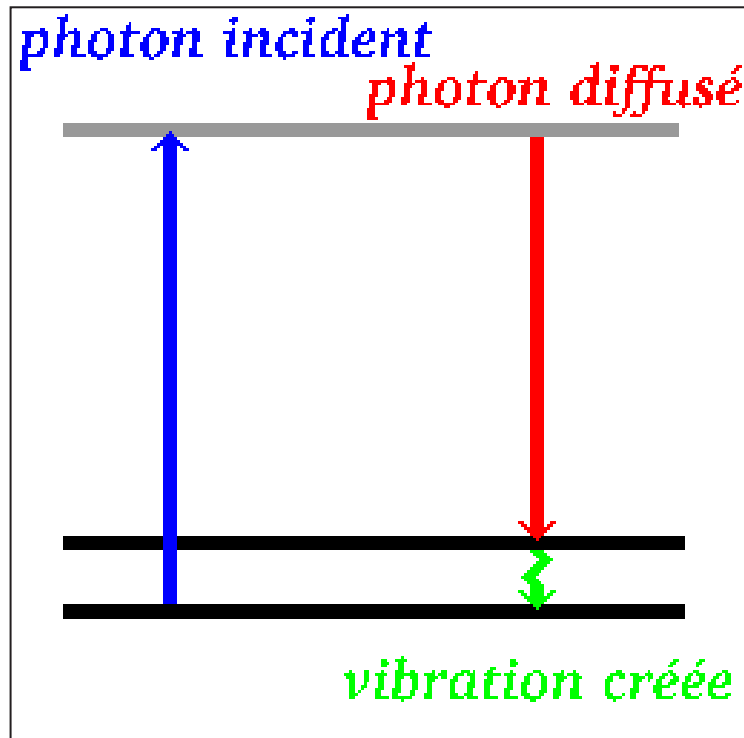


Figure 23 : schéma de la création d'une vibration en Raman

Deux types de règles régissent ce processus : la conservation de l'énergie qui est représentée sur la Figure 23 et des règles de symétrie qui dépendent du matériau étudié. D'un point de vue pratique, pour réaliser une expérience de diffusion Raman, il faut focaliser un faisceau laser sur l'échantillon à étudier à l'aide d'une lentille. La lumière diffusée est recueillie à l'aide d'une autre lentille et est envoyée dans un monochromateur. Son intensité est mesurée à l'aide d'un photo-multiplicateur.

Le spectrographe utilisé est un modèle T64000 de Jobin-Yvon réalisant des cartographies de façon automatique, et de manière très précise et résolue spectralement (21). Le laser utilisé est un argon à gaz dont la longueur d'onde d'excitation est de 514 nm (vert). La résolution latérale est de l'ordre de 1  $\mu\text{m}$  et la puissance en sortie est de 1,4 mW. Le spectrographe est préalablement calibré à l'aide du silicium car il présente des structures qui encadrent les nombres d'onde qui nous intéressent ( $800 - 950 \text{ cm}^{-1}$ ). Les spectres Raman obtenus sont traités à l'aide du logiciel « Origin ». La position des pics qui nous intéressent plus particulièrement ici est obtenue en les ajustant par des profils de type pseudoVoigts (mélange de Gaussienne et de Lorentzienne). Afin de mesurer l'effet des contraintes sur la position des

raies Raman, une lame de KDP a été découpée dans un des premiers cristaux obtenus dans des conditions non optimales. Elle présente des champs de contraintes associés aux défauts de structure. Afin de localiser ces champs de contraintes, cette lame a tout d'abord été caractérisée par topographie aux RX (voir chapitre 3).



Figure 24 : Cliché de topographie aux RX enregistré au laboratoire en condition de faible absorption ( $\mu.t=1,9$ ), les zones contraintes apparaissent en sombre : ● zone de fortes contraintes, ● zone de faibles contraintes

### 3.2.2. Résultats

Dans un premier temps, une cartographie de  $20 * 20 \mu\text{m}^2$  a été réalisée sur la zone exempte de contraintes (●Figure 24, Figure 25). Sur l'ensemble de cette zone, le pic associé à la vibration du groupement  $\text{PO}_4$  est clairement identifiable. Avec le logiciel, on obtient une représentation en fausses couleurs (de rouge à noir) en fonction de la position de ce pic. Si l'on considère les deux positions de pic les plus éloignées (du rouge clair au noir) on obtient une valeur typique de  $915,7 \pm 0,1 \text{ cm}^{-1}$ .

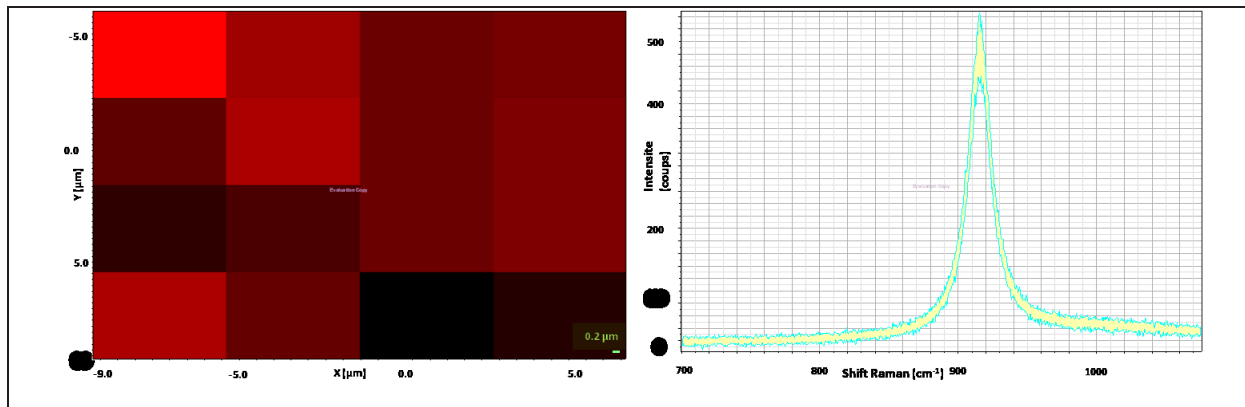


Figure 25 : Cartographie d'une zone exempte de défauts macroscopiques cristal de KDP contraint sous forme code couleur (à gauche) et sous forme spectrale (à droite)

Dans un deuxième temps, une cartographie de  $20 * 20 \mu\text{m}^2$  a été réalisée sur la zone contrainte de KDP (● Figure 23, Figure 26). La méthodologie a été similaire à celle de la zone exempte de défauts et les ajustements de ces deux spectres ont donné une valeur de la position du pic à  $915,7 \pm 0,2 \text{ cm}^{-1}$ .

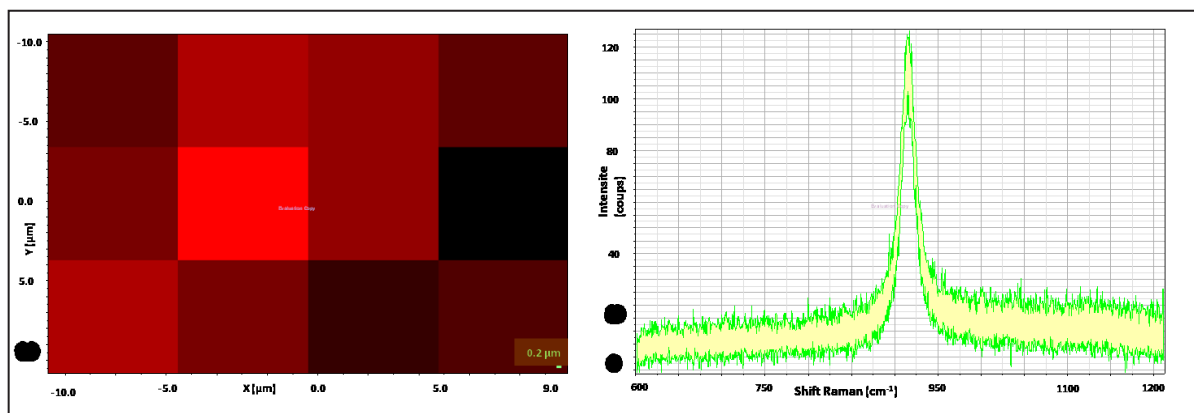


Figure 26 : Cartographie d'une zone contrainte d'un cristal de KDP sous forme code couleur (à gauche) et sous forme spectrale (à droite)

En bilan de ces deux analyses, si les contraintes dans les cristaux de KDP ont un effet sur le pic correspondant au groupement  $\text{PO}_4$ , c'est au pire sur sa largeur à mi-hauteur. L'effet sur sa position a été trouvé nul ou non mesurable. Dans les deux zones du cristal, la position du pic est identique à la fraction de  $\text{cm}^{-1}$  près, de  $915,7 \text{ cm}^{-1}$ . Cela signifie que la variation de ce pic observée par la suite sur des cristaux de DKDP (voir Chap.3) pourra essentiellement être attribuée à l'échange isotopique hydrogène / deutérium indépendamment de l'état de contrainte de l'échantillon.



## 4. CONCLUSION

Le système de croissance rapide en conditions stationnaires a été validé sur le composé modèle KDP. Il a ainsi été optimisé tant sur le plan technologique (filtration, échangeurs thermiques, hydrodynamique, système de protection du germe) que sur les conditions de croissance (températures, sursaturations, débits...etc.). L'objectif d'obtenir des vitesses de l'ordre du cm/j a été atteint et la gamme de température de croissance/sursaturation pour y parvenir a été définie. Des cristaux centimétriques de KDP exempts de défauts macroscopiques ont été produits. Toutes ces conditions remplissent le cahier des charges initialement fixé au début de l'étude pour le KDP et nous avons pu ensuite étudier maintenant la cristallogenèse de cristaux de DKDP.

## *Bibliographie*

1. **C.E. Barker, R.A. Sacks, B.M. Van Wonterghem.** Transverse Stimulated Raman scattering in KDP. 1995. Conference on solid state laser for application to inertial confinement fusion.
2. **J. H. Campbell, R. T. Maney, L. J. Atherton, R. C. Montesanti, J. J. DeYoreo L. M. Sheehan.** *LARGE-APERTURE, HIGH-DAMAGE-THRESHOLD OPTICS FOR BEAMLET.* s.l. : LLNL, 1995.
3. **Millipore.** *Millipore* . [Online] [www.millipore.com/publications.nsf/.../PB1650FR00.pdf](http://www.millipore.com/publications.nsf/.../PB1650FR00.pdf).
4. **CNRS-CEA.** *PCT/FR2007/0019* international, 2007.
5. Protein concentration and diafiltration by tangential flow filtration- An overview. *Millipore Co.* [Online] [http://www.millipore.com/publications.nsf/a73664f9f981af8c852569b9005b4eee/ab3ba3a9d06cc6f185256bd10068b0de/\\$FILE/TB032.pdf](http://www.millipore.com/publications.nsf/a73664f9f981af8c852569b9005b4eee/ab3ba3a9d06cc6f185256bd10068b0de/$FILE/TB032.pdf).
6. **Audiffren M., Bactivelane T.** <http://anacrisemat.com/1.html>. [Online]
7. *The effect of impurities and supersaturation on the rapid growth of KDP crystals.* **N. Zaitseva, L. Carman, I. Smolsky, R. Torres, M. Yan.** 1999, Journal of Crystal Growth, Vol. 204, pp. 512-524.
8. *Rapid growth over 50 mm/day of water-soluble KDP crystal.* **M. Nakatsuka, K. Fujioka, T. Kanabe, H. Fujita.** 1997, J of Crystal growth, Vol. 171, pp. 531-537.
9. *Stability of KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> and K(H,D)2PO<sub>4</sub> solutions at fast crystal growth rates.* **N.P. Zaitseva, L.N. Rashkovich, S.V. Bogatyreva.** 276-282, 1995, Vol. 148.
10. **Silicones.** Bluestar silicones. *Bluestar.* [Online] [http://www.bluestarsilicones.com/silicones/lang/fr/bluestarsilicones/brochures/silicones\\_caf\\_\\_pates\\_et\\_graisses\\_primaires](http://www.bluestarsilicones.com/silicones/lang/fr/bluestarsilicones/brochures/silicones_caf__pates_et_graisses_primaires).
11. **Pall.** Microza Membranes. *Pall.com.* [Online] [http://www.pall.com/FoodandBev\\_41053.asp](http://www.pall.com/FoodandBev_41053.asp).
12. *Pall.com.* [Online] <http://www.pall.com/products.asp?pc=Capsules>.
13. **CROW, M.K. SRIVASTAVA and R.W.** Raman susceptibility measurements and stimulated raman effect on KDP. *OPTICS COMMUNICATIONS.* 1973, Vol. 8, 1.

14. **K.C.Serra, F.E.A.Melo, J.Nendes Filho, F.A.Germano and J.E.Moreira.** RAMAN STUDY OF THE TETRAGONAL÷ MONOCLINIC PHASE TRANSITION IN KDP. *Solid State Communications*. 1988, Vol. 66, 6, pp. 575-579.
15. *Characterization of proton exchange layer profiles in KD<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> crystals by microman spectroscopy.* **T, Huser.** 3, 2004, *Applied Spectroscopy*, Vol. 58, pp. 349-351.
16. **W.L. Liu, H.R. Xia, X.Q.Wang, Z.C. Ling,J.Xu, Y.L. Wei, Y.K. Liu,H.Han.** Spectroscopic manifestation for the isotopic substitution in potassium dihydrogen phosphate. *Journal of Alloys and Compounds*. 2007, Vol. 430, pp. 226-231.
17. **Yasunori Tominaga, Yoshimi Kawahata , Yuko Amo.** Hydrogen modes in KDP/DKDP mixed crystals. *Solid State Communications*. 2003, Vol. 125, pp. 419-422.
18. **W.L. Liu, H.R. Xia, X.Q. Wang,H.Han, G.W. Lu.** Raman scattering from deuterated potassium dihydrogen phosphate crystals. *Materials Chemistry and Physics*. 2005, Vol. 90, pp. 134-138.
19. **Yasuo Kimura, Takashi Katoda.** Effects of strain on crystallization of amorphous silicon characterized by laser Raman spectroscopy. *Applied Surface Science*. 1997, pp. 790-793.
20. **M. Lucas, R.J. Young.** Raman spectroscopic study of the effect of strain on the radial breathing modes of carbon nanotubes in epoxy/SWNT composites. *Composites Science and Technology*. 2004, Vol. 64, pp. 2297-2302.
21. **Horiba.** Horiba scientific. [Online] <http://www.horiba.com/scientific/products/raman-spectroscopy/raman-systems/research-raman/details/t64000-140/>.
22. *Bragg's Law diffraction simulations for electron backscatter diffraction analysis .* **Josh Kacher, Colin Landon, Brent L. Adams, David Fullwood.** 2009, *Ultramicroscopy*, Vol. 109, pp. 1148-1156.
23. *On the mechanism of impurity influence on growth kinetics and surface morphology of KDP crystals—I: defect centres formed by bivalent and trivalent impurity ions incorporated in KDP structure—theoretical study.* **Mirosława Rak, N.N. Eremin, T.A. Eremina, V.A. Kuznetsov,T.M. Okhrimenko , N.G. Furmanova , E.P. Efremova.** 2005, *Journal of Crystal Growth*, Vol. 273, pp. 577–585.
24. *Design and benefits of continuous filtration in rapid growth of large KDP and DKDP crystals.* **N. Zaitseva\*, J. Atherton, R. Rozsa, L. Carman, I. Smolsky, M. Runkel, R. Ryon, L. James.** 1999, *Journal of Crystal Growth*, pp. 911-920.

25. *Growth and characterization of single crystals of KDP family.* **Belouet, C.** 1980, Progress in Crystal Growth and Characterization, Vol. 3, pp. 121-156 .
26. **BROLL, Norbert.** Caractérisation de solides cristallisés par diffraction X. *Techniques de l'intérieur.* pp. PE-1080.
27. **Guohui Li, Genbo Su, Xinxin Zhuang, Zhengdong Li, Youping He.** A new method to determine the deuterium content of DKDP crystal with thermo-gravimetric apparatus. *Optical Materials.* 2006, Vol. 29, pp. 220-223.
28. **Jiang M., Fang C.i.** Polymorphism and metastable growth of DKDP. *Journal of Crystal Growth.* 1981, Vol. 53, pp. 283-291.
29. *X-Ray topographic study of DKDP single crystals grown from solution on KDP seeds.* **Fishman, Y.M.** 1977, Journal of Crystal Growth, Vol. 41, pp. 296-302.
30. **Wang Yaoshui, Zheng Manna, P. Bennema, Zhu Rui, Ye Guifen, Liu Xiangyang, W.J.P. van Enckevort.** The occurrence of scattering centres and dislocations in KDP crystals. *Journal of Crystal Growth.* 1991, Vol. 108, pp. 821-826.
31. **Isherwood B.J, James J.A.** *J. Physique.* 1972, Vol. 33, pp. 91-2.
32. **C. Belouet, M. Monnier, R. Crouzier.** Strong isotopic effects on the lattice parameters and stability of highly deuterated D-KDP single crystals and related growth problems. *Journal of Crystal Growth.* 1975, Vol. 30, pp. 151-157.
33. *Stability of KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> and K(H,D)<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> solutions at fast crystal growth rates.* **N.P. Zaitseva, L.N. Rashkovich, S.V. Bogatyreva.** 1995, Journal of Crystal Growth, Vol. 148, pp. 276-282.



# CHAPITRE 3 : CRISTALLOGENESE DE CRISTAUX DE KDP DEUTERES : DKDP

---

Pour raisons de confidentialité, le contenu de ce chapitre est extrait de la thèse.



# CHAPITRE 4 : PROPRIETES OPTIQUES NON-LINEAIRES DU KDP ET DKDP

## *Sommaire*

1. ELEMENTS D'OPTIQUE CRISTALLINE ET NON-LINÉAIRE.....	89
1.1. Introduction .....	89
1.2. Optique cristalline.....	90
1.3. Somme de fréquences dans DKDP.....	93
2. DETERMINATION DES ANGLES D'ACCORD DE PHASE.....	95
2.1. Calcul de la variation attendue des directions d'accord de phase. ....	96
2.2. Mesure des directions d'accord de phase .....	98
2.2.1. Montage optique.....	99
2.2.2. Angles d'accord de phase mesurés en fonction de la teneur en deutérium.....	100
3. MESURES DE DEPOLARISATION.....	102
3.1. Montage expérimental .....	103
3.2. Mesures du taux d'extinction .....	105
<i>Bibliographie</i> .....	109





Les cristaux de DKDP sont utilisés dans les lasers pour convertir la fréquence optique du visible à l'ultraviolet par un effet quadratique non-linéaire. Plusieurs propriétés sont mises en jeu dans ce processus : l'efficacité de conversion, le seuil d'endommagement laser, les pertes par absorption ou dépolarisation... Des échantillons issus de cristaux de DKDP élaborés par notre méthode ont été caractérisés afin de déterminer si leurs propriétés sont compatibles avec leur utilisation dans des chaînes laser de puissance.. La détermination de l'efficacité de conversion, bien que réalisable, était trop difficile à mettre en œuvre dans le cadre de cette thèse (caractérisation des intensités, des profils temporels et longitudinaux, du recouvrement des différents faisceaux lasers en interaction). Nous nous sommes limités à des caractérisations plus directes comme la détermination des directions spécifiques selon lesquelles la conversion de fréquence souhaitée est possible (directions d'accord de phase) ou des mesures de la dépolarisation des faisceaux lasers induites par les défauts des lames de DKDP.

Nous commencerons par introduire quelques éléments d'optique cristalline et non-linéaire afin de mieux comprendre les différents phénomènes dont il est question.

# 1. ELEMENTS D'OPTIQUE CRISTALLINE ET NON-LINÉAIRE

## 1.1. Introduction

L'étude des propriétés optiques d'un matériau peut se diviser en deux parties : l'optique linéaire et non-linéaire. Elles se différencient par le fait que pour la première partie, la réponse du matériau est linéaire par rapport au champ électrique de l'onde optique alors que dans la seconde partie, la réponse est non-linéaire et peut se développer, en puissance des champs électriques présents.

La réponse d'un matériau soumis à une onde optique correspond à l'apparition d'une polarisation  $\vec{P}$ . Lorsque le champ est peu intense, la polarisation créée est proportionnelle au

champ électrique  $\vec{E}$  associé à l'onde optique (1), cela induit un régime linéaire. La réponse est harmonique, la polarisation et le champ optique incident ont la même pulsation. Si l'intensité du champ électrique augmente, l'approximation harmonique n'est plus valide et la polarisation créée dans le matériau va alors devoir s'écrire en puissances croissantes du champ associé à l'onde optique. On est en régime non-linéaire et la polarisation globale créée dans le matériau peut alors s'exprimer de la façon suivante: Équation 1

$$\begin{aligned} \mathbf{P}(\omega_1) &= \varepsilon_0 \chi^{(1)} : \mathbf{E}(\omega_1) + [\varepsilon_0 \chi^{(2)} :: \{\mathbf{E}(\omega_2) \otimes \mathbf{E}(\omega_3)\} + \varepsilon_0 \chi^{(3)} ::: \{\mathbf{E}(\omega_2) \otimes \mathbf{E}(\omega_3) \otimes \mathbf{E}(\omega_4)\} + \dots] \\ &= \mathbf{P}_L + \sum_n \mathbf{P}_{NL}^{(n)} \end{aligned}$$

où  $\mathbf{P}_L$  est la polarisation linéaire liée à la susceptibilité diélectrique du premier ordre  $\chi^{(1)}$  et  $\mathbf{P}_{NL}^{(n)}$  les polarisations non-linéaires qui font intervenir les susceptibilités diélectriques non-linéaires  $\chi^{(n)}$  d'ordre n. A champ optique constant, les polarisations non-linéaires créées sont d'autant plus faibles que leurs ordres sont élevés (2). Ainsi les effets non-linéaires le plus aisément observables seront ceux du second et troisième ordre. Les phénomènes de conversion de fréquences utilisés dans le LMJ sont des phénomènes non-linéaires quadratiques associés à  $\chi^{(2)}$  (mélanges à 3 ondes) (3) et la diffusion Raman (utilisée précédemment) est un phénomène non-linéaire d'ordre 3.

On peut considérer que le début de ce dernier régime suit de près l'apparition des sources laser et correspond à la découverte par Franken et al. en 1961 de la génération de seconde harmonique (4).

## 1.2. Optique cristalline

En régime linéaire, la caractéristique optique principale des milieux cristallins comme le KDP et le DKDP est leur anisotropie. En effet, l'indice de réfraction vu par l'onde optique dans le matériau est fonction de la direction de propagation (direction du vecteur d'onde  $\vec{k}$ ) et est associé à deux modes de polarisation de la lumière. On parle alors de cristaux biréfringents. Ainsi, pour chaque direction de propagation repérée en coordonnées sphériques par les angles  $\theta$  et  $\varphi$  dans le repère diélectrique X, Y, Z, il existe deux indices de réfraction

possibles  $n^{\pm}(\theta, \varphi)$  suivant l'état de polarisation de l'onde lumineuse. Ces deux indices forment deux nappes de la surface des indices du matériau dont la topologie dans un octant de l'espace est représentée Figure 1 et la différence  $n^+(\theta, \varphi) - n^-(\theta, \varphi)$  représente la **biréfringence** du matériau. Elle peut être décrite par deux équations analytiques qui dépendent des valeurs des deux indices principaux notés  $n_o$  et  $n_e$  pour les cristaux étudiés ici, ils sont uniaxes optique.

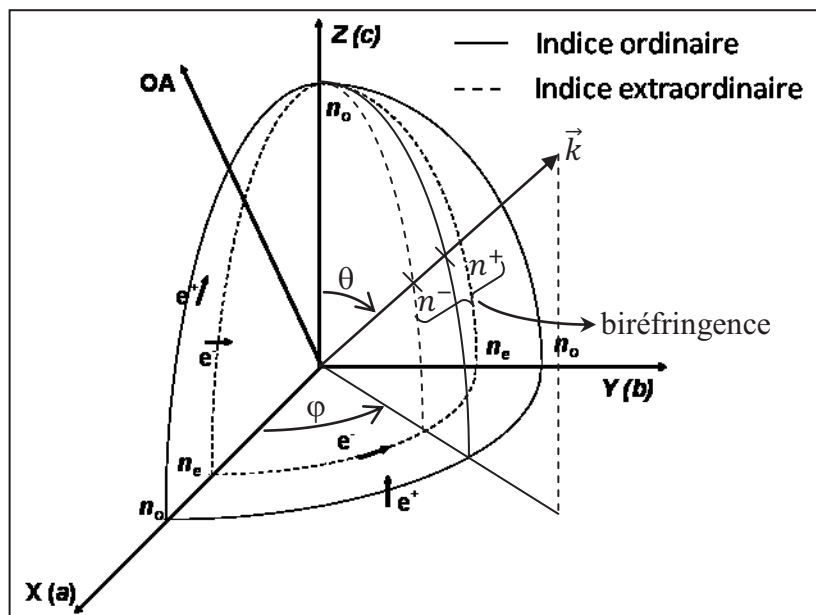


Figure 1 : Surface des indices d'un cristal uniaxe négatif ( $n_o > n_e$ ) comme le KDP. Une direction de propagation repérée par  $(\theta, \varphi)$  coupe les deux nappes en  $n^+(\theta, \varphi)$  et  $n^-(\theta, \varphi)$  respectivement.

Dans le cas de la phase quadratique du KDP et du DKDP, la symétrie  $I\bar{4}2D$  impose les correspondances suivantes entre les axes cristallographiques  $(a, b, c)$  et diélectriques  $(X, Y, Z)$ . De plus, la présence d'un axe de symétrie 4 suivant  $c = Z$  se retrouve au niveau des indices de réfraction. En effet, la surface des indices a une symétrie de révolution autour de l'axe  $Z$ , c'est-à-dire que les indices ne dépendent pas de l'angle  $\varphi$  (Figure 1). Une onde se propageant selon l'axe  $Z$  et avec sa polarisation suivant  $X$  ou  $Y$  verra le même indice dit indice ordinaire  $n_o$  comme si le matériau était isotrope (Figure 1, suivant  $Z$  les deux nappes se rejoignent :  $n^+ = n^- = n_o$ ). Le matériau est dit uniaxe, il possède une seule direction de propagation pour laquelle le matériau est vu comme isotrope du point de vue des indices, et cette direction (l'axe  $Z$ ) est son axe optique. Si maintenant, c'est la polarisation de

l'onde qui est suivant Z et l'onde se propageant selon l'axe X ou Y, l'indice vu par l'onde est différent, c'est l'indice extraordinaire  $n_e$ . Dans les cas du KDP et DKDP  $n_e < n_o$ , ces composés sont donc dits uniaxes négatifs.

En résumé, dans le cas du DKDP, pour toute direction de propagation formant un angle  $\theta$  par rapport à l'axe optique Z, deux polarisations peuvent se propager dans le matériau : une polarisation orientée dans le plan XY auquel est associé l'indice de réfraction  $n^+ = n_o$  et l'autre, orthogonale à la première, pour laquelle l'indice  $n^-$  dépend de  $\theta$  et peut être

calculé à partir des indices ordinaire et extraordinaire : 
$$n^-(\theta) = \sqrt{\frac{1}{\frac{\cos^2\theta}{n_o^2} + \frac{\sin^2\theta}{n_e^2}}}$$

(nota, le e est alors en exposant)

De même que pour les matériaux isotropes, les indices ordinaires et extraordinaires principaux,  $n_o$  et  $n_e$  varient avec tout paramètre dispersif comme la longueur d'onde : ils sont croissants avec la pulsation. C'est ce qu'on appelle la **dispersion** du matériau (Figure 2). Elle est d'autant plus forte que l'on s'approche d'une résonance (seuil d'absorption).

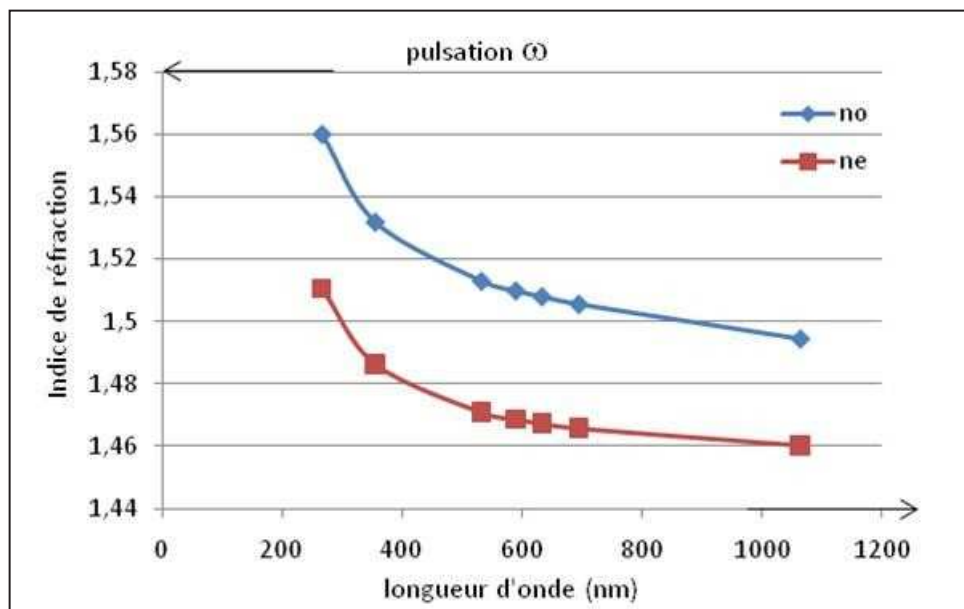


Figure 2 : Dispersion  $n_{o,e}(\lambda)$  des indices de réfraction du KDP (réf. site Eksma) (5)

### 1.3. Somme de fréquences dans DKDP

La conversion de fréquence par effet quadratique dans le DKDP peut correspondre à un mélange à 3 ondes : une onde dans l'IR (1064 nm), une dans le visible (532 nm) et une onde dans l'UV (355 nm). Nous nous intéressons ici au processus quadratique de somme de fréquences où les photons des deux ondes à 1064 nm et 532 nm fusionnent par le biais des atomes du cristal. Elles induisent alors une polarisation non-linéaire qui génère une troisième onde à 355 nm (Figure 3).

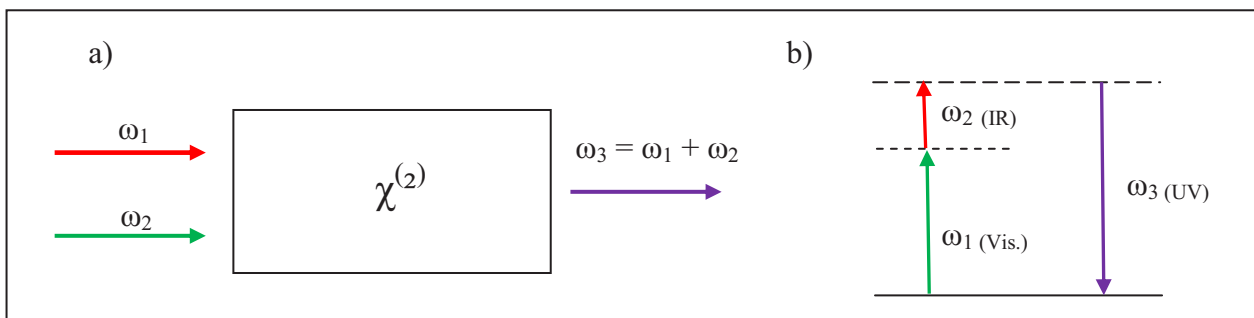


Figure 3 : génération d'UV par somme de fréquence (a) géométrie de l'interaction. (b) description au niveau énergétique tiré de (6)

Pour que ce processus de conversion donne lieu à un transfert maximal de l'énergie des ondes fondamentales vers l'onde générée, il faut que les principes fondamentaux de conservation d'énergie ( $\hbar\omega$ , pulsations) et de quantité de mouvement ( $\hbar\vec{k}$ , vecteurs d'onde) soient vérifiés :

$$\text{Équation 2 : } \hbar\omega_1 + \hbar\omega_2 = \hbar\omega_3$$

$$\text{Équation 3 : } \hbar\vec{k}_1 + \hbar\vec{k}_2 = \hbar\vec{k}_3$$

Si on considère des ondes colinéaires, seuls les modules des vecteurs d'onde sont pertinents. En les exprimant en fonction des pulsations et des indices de réfractions, l'équation 3 devient après simplification :

$$\text{Équation 4 : } n^{\pm}(\omega_1) \cdot \omega_1 + n^{\pm}(\omega_2) \cdot \omega_2 = n^{\pm}(\omega_3) \cdot \omega_3$$

c'est la condition d'accord de phase que l'on trouve aussi sous la forme  $\Delta k = k_3 - k_1 - k_2 = 0$ .

La dispersion  $n^{\pm}(\omega)$  d'un matériau rend impossible de vérifier la condition d'accord de phase (Équation 2 et 4) si le même type d'indice de réfraction (+/-) est sollicité par les 3 ondes. Mais, pour certains matériaux (matériaux dits « accordables »), il est possible de trouver des directions de propagation particulières (directions d'accord de phase) suivant lesquelles, pour certains états de polarisation associés aux ondes qui se propagent, la biréfringence compense la dispersion et les conditions d'accord de phase et de conservation de l'énergie peuvent être vérifiées.

Les indices étant croissants avec la pulsation, dans le cas de la somme de fréquence, la seule façon de réaliser l'accord de phase est si l'indice associé à l'onde générée (pulsation la plus élevée) est situé sur la nappe inférieure :  $n^-(\omega_3)$ , soit  $n^e(\omega_3, \theta)$  pour un cristal uniaxe négatif. La sommation de fréquence utilisée dans DKDP correspond ainsi à une interaction de type « eoe » : le faisceau à 1064 nm est polarisé extraordinairement, le faisceau à 532 nm est polarisé ordinairement et un faisceau polarisé extraordinairement est généré. De plus, dans ce cas, cette interaction est  $\omega_2 = 2\omega_1$  donc d'après la conservation de l'énergie, on a  $\omega_3 = 3\omega_1$ .

La condition d'accord de phase de l'interaction à partir d'un processus se réduit donc à un accord de phase de type II:

$$n_{1064nm}^e(\theta) + 2 n_{o,532nm} = 3 n_{355nm}^e(\theta)$$

Enfin, dans le cas d'une somme de fréquence de type II dans le DKDP, le coefficient effectif de conversion associé à une direction d'accord de phase  $\theta$  solution de l'équation précédente est de la forme (7):

$$d_{eff} = d_{36} \sin(2\theta) \cos(2\varphi)$$

donc maximal pour  $\varphi=0^\circ$ . Ceci qui correspond à une propagation dans le plan principal (X,Z) du repère diélectrique, soit le plan cristallographique  $(\vec{a}, \vec{c})$ .

Comme nous l'avons vu, les directions d'accord de phase dépendent uniquement des propriétés linéaires (dispersion et biréfringence) du matériau et de leur localisation est extrêmement sensible aux variations d'indice de réfraction. Ainsi, un changement de  $10^{-4}$  conduit à un déplacement de l'angle d'accord de phase de l'ordre du degré. C'est pourquoi, il nous a semblé opportun de chercher à déterminer si la composition isotopique des cristaux de DKDP modifiait les indices de réfraction au point de déplacer sensiblement les directions d'accord de phase. Par ailleurs, cette caractérisation est plus facile à mettre en œuvre que la détermination du rendement de la conversion de fréquence. Il suffit en effet d'observer la présence du faisceau à  $\omega_3$  (355 nm) lors d'une prospection dans le plan (X,Z), sans avoir à faire un bilan complet des puissances incidentes et générées, ni à déterminer les propriétés des faisceaux en interaction (recouvrement spatial, temporel, profil longitudinal, etc.).

## 2. DETERMINATION DES ANGLES D'ACCORD DE PHASE

Pour déterminer si la composition isotopique influence les conditions de la conversion de fréquence dans le DKDP, trois compositions ont été choisies :  $X = 0,88$ ,  $X = 0,74$  et  $X = 0,60$ . Cette différence de composition est suffisante pour déterminer si une dépendance existe entre l'angle d'accord de phase et la composition des cristaux. Un changement important de cet angle avec la composition isotopique aurait deux conséquences directes. D'une part, cette grande sensibilité imposerait de disposer de cristaux très homogènes (composition inter et intra-sectorielle) pour que l'ensemble d'une lame réalise la conversion de fréquence de manière optimale. D'autre part, le rapport d'aspect (hauteur/largeur) du DKDP étant inférieur à 1, il est avantageux d'avoir à couper des lames dans un plan d'orientation proche de sa base. Ainsi, si une composition présente un angle d'accord de phase plus proche de l'axe optique Z ( $\theta$  faible), cela pourrait être un facteur positif pour extraire un nombre plus important de lames par cristal.



## 2.1. Calcul de la variation attendue des directions d'accord de phase.

Comme nous l'avons vu, la direction d'accord de phase pour chaque composition isotopique dépend uniquement des indices de réfraction ordinaire et extraordinaire associés. La référence (8) propose une régression linéaire permettant de calculer ces indices en fonction de la teneur D en deutérium pour une longueur d'onde  $\lambda$  donnée :

$$n_{e,o}^2(D; \lambda) = D \times \frac{(n_{e,o}^2(0,96;\lambda) - 0,04 \times n_{e,o}^2(0;\lambda))}{0,96} + (1 - D)n_{e,o}^2(0; \lambda)$$

où  $n_{e,o}^2(0; \lambda)$  et  $n_{e,o}^2(0,96; \lambda)$  représentent les indices extraordinaire ou ordinaire à 0% (KDP) et 96% de deutérium.

Cette approche se trouve confortée par le fait que si l'on compare les indices du KDP et du DKDP 96%, les indices évoluent de façon inversement proportionnelle aux volumes des mailles cristallines. Ainsi, il semble que l'effet majoritaire de la substitution H/D porte sur la densité d'oscillateurs (même nombre d'oscillateurs dans un volume plus grand) sans modifier notablement leurs polarisabilités aux longueurs d'ondes considérées. La dépendance en longueur d'onde est obtenue via celles des indices  $n_{e,o}$  à 0 et 96% décrite par des équations de Sellmeier de la forme ( $\lambda$  exprimée en  $\mu\text{m}$ ):

$$n_{e,o}^2(\lambda) = A + \frac{B}{\lambda^2 - C} + \frac{F \times \lambda^2}{\lambda^2 - E}$$

Avec, pour 0 et 96%, les coefficients suivants pour les indices ordinaires et extraordinaires :

	A	B (x10 <sup>-3</sup> )	C (x10 <sup>-2</sup> )	E	F
0% (KDP)					
n <sub>o</sub>	2,259276	10,089562	1,2942625	400	13,00522
n <sub>e</sub>	2,132668	8,637494	1,2281043	400	3,2279924
96% DKDP					
n <sub>o</sub>	2,126019	9,676393	1,5620153	126,920659	2,2469564
n <sub>e</sub>	2,240921	8,5784091	1,1991324	123,403407	0,7844043

Tableau 1 : Valeurs des coefficients A, B, C, E et F relatifs aux indices n<sub>o</sub> et n<sub>e</sub> pour KDP (0%) et DKDP(96%)

Ces valeurs ont été confirmées expérimentalement dans la référence (8) pour des interactions ONL à partir de processus de somme de fréquences avec des ondes fondamentales du proche IR et du visible (1,1 - 0,4  $\mu\text{m}$ ). Dans notre cas, le faisceau généré étant dans l'UV, les indices calculés correspondants peuvent être sensiblement différents des valeurs réelles. De ces équations, on tire les valeurs suivantes pour les indices ordinaires et extraordinaires pour les différentes compositions aux différentes longueurs d'onde  $\lambda_1 = 1064 \text{ nm}$ ,  $\lambda_2 = 532 \text{ nm}$ ,  $\lambda_3 = 355 \text{ nm}$  :

D (%)	$n_o$			$n_e$	
	$\lambda_1 (1,064\mu\text{m})$	$\lambda_2 (0,532\mu\text{m})$	$\lambda_3 (0,355\mu\text{m})$	$\lambda_1 (1,064\mu\text{m})$	$\lambda_3 (0,355\mu\text{m})$
60	1,4934	1,5093	1,5275	1,4588	1,4843
70	1,4933	1,5087	1,5268	1,4587	1,4840
74	1,4933	1,5085	1,5266	1,4586	1,4839
88	1,4932	1,5278	1,5273	1,4584	1,4836

**Tableau 2 : Valeurs des indices  $n_o$  et  $n_e$  pour les trois longueurs d'ondes 1,064, 0,532 et 0,355  $\mu\text{m}$  en fonction de la teneur en deutérium**

Les indices extraordinaires à 0,532  $\mu\text{m}$  n'ont pas été calculés car ils n'interviennent pas dans la somme de fréquence considérée, l'onde correspondante étant polarisée ordinairement.

En injectant la dépendance angulaire des  $n^e(\theta)$  dans la condition d'accord de phase, on peut se ramener à l'équation suivante (7) permettant de déterminer les directions d'accord de phase pour chaque composition par la SFG de type II :

$$\tan^2 \theta_{pm}^{eoe} \cong \left[ \left( 1 - \frac{(n_{o,\lambda_1} + 2n_{o,\lambda_2})^2}{(3n_{o,\lambda_3})^2} \right) / \left( \frac{(n_{o,\lambda_1} + 2n_{o,\lambda_2})^2}{(3n_{e,\lambda_3})^2} - \frac{(n_{o,\lambda_1} + 2n_{o,\lambda_2})^2}{(n_{e,\lambda_1} + 2n_{o,\lambda_2})^2} \right) \right]$$

En utilisant les valeurs portées dans le Tableau 2, on obtient, pour les différentes compositions, les angles d'accord de phase suivants :

D (%)	$\theta_{pm}^{eoe}$ ( $^{\circ}$ ), ( $\varphi = 0^{\circ}$ )
60	55,96
70	56,02
74	56,06
88	56,18

**Tableau 3 : Angles d'accord de phase en fonction de la composition isotopique des cristaux de DKDP**

On voit ainsi que la variation attendue des directions d'accord de phase avec la composition isotopique est très faible. Ces valeurs doivent tout de même être considérées avec prudence car comme nous l'avons déjà mentionné, les indices calculés pour l'onde générée dans l'UV ne sont probablement pas exacts. Ainsi, pour une composition riche en deutérium (>60%), la direction d'accord de phase connue serait plutôt de  $\theta = 59^{\circ}$  pour cette somme de fréquence. Nous avons donc cherché à déterminer expérimentalement l'évolution de la direction d'accord de phase avec la composition isotopique.

## 2.2. Mesure des directions d'accord de phase

Dans chacun des cristaux des trois compositions choisies, des lames de 4 - 5 mm d'épaisseur et 20x20 mm<sup>2</sup> ont été découpées selon des orientations proches de :  $\varphi = 0^{\circ}$ ,  $\theta = 59^{\circ}$ .

Cette découpe a été réalisée au moyen d'une scie à disque avec une précision de l'ordre du degré. L'orientation de cette ébauche a été ensuite contrôlée et corrigée directement sur le système de rodage par diffraction des RX par la méthode de Laue avec une précision de quelques 1/10<sup>èmes</sup> de degré. L'orientation permettant la conversion de fréquence souhaitée n'étant pas une direction cristallographique simple, des techniques plus précises d'orientation par diffraction des RX ne sont malheureusement pas envisageables. Les étapes préliminaires de rodage ont été réalisées avec un abrasif de 9  $\mu\text{m}$  de granulométrie puis le polissage a été réalisé à des granulométries de 1 puis de 0,25  $\mu\text{m}$  afin d'obtenir une rugosité de surface de

l'ordre de 7 - 8 nm R.M.S. Les rugosités de surface ont été caractérisées par AFM (microscopie à force atomique).

La réalisation de toute la mise en forme et orientations des cristaux a été faite en collaboration avec Jérôme Debray du pôle « Cristaux Massifs » de l'Institut, spécialiste de tous les aspects d'orientation, de découpe et de polissage.

### 2.2.1. Montage optique

L'interaction qui doit être réalisée repose sur le recouvrement spatial par une progression colinéaire d'un faisceau à 1064 nm et d'un faisceau à 532 nm. De plus pour que l'accord de phase soit réalisé, il faut que ces faisceaux aient la bonne polarisation pour que les indices adéquats soient sollicités. Ainsi, nous avons utilisé une source laser Nd<sup>3+</sup>:YAG émettant à 1064 nm comportant un étage paramétrique qui permettra d'obtenir l'autre faisceau à 532 nm. Chacun des faisceaux passe par une lame  $\lambda/2$  contrôlant leur polarisation.

Les lames de DKDP, montées sur des têtes goniométriques, ont été orientées aux RX pour avoir leur plan XZ horizontal. Elles ont été installées sur un goniomètre 3 axes de géométrie Kappa qui permet de mettre l'échantillon en incidence normale dans les faisceaux incidents et de réaliser la prospection dans le plan XZ.

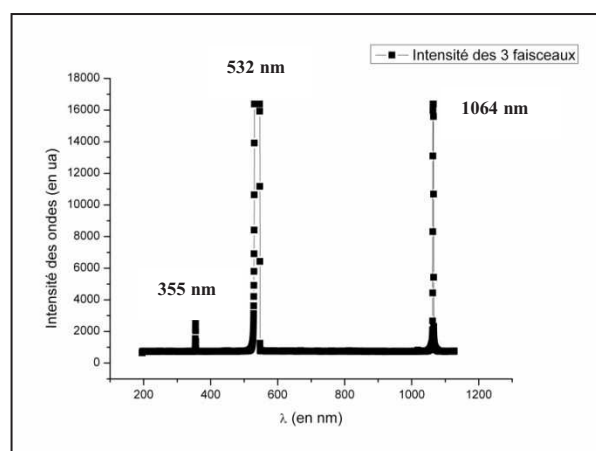


Figure 4 : Signature spectrale du triplage de fréquence par sommation de fréquence  
1064 nm + 532 nm  $\rightarrow$  355 nm

Enfin, la présence du faisceau généré à 355 nm a été déterminée dans un premier temps grâce à un spectromètre fibré HR4000 de « Ocean Optics ». Afin de s'assurer que le faisceau observé correspondait bien à une somme de fréquence, pour chaque échantillon, on a contrôlé que ce faisceau UV disparaissait lorsque l'un ou l'autre des faisceaux incidents était absent ou lorsque la polarisation de l'un ou l'autre était tournée de  $\pi/2$ . Une fois la somme de fréquence attendue observée, une photodiode en silicium a été utilisée afin d'en enregistrer l'intensité pour repérer précisément l'angle d'incidence pour lequel il y a un maximum de génération du faisceau UV. Lorsque la photodiode est utilisée, des filtres éliminent les faisceaux à 1064 nm et 532 nm n'ayant pas interagit. De plus, une lentille de reprise focalise le faisceau UV sur la photodiode afin d'éviter tout artefact lié au déplacement par réfraction du faisceau généré lorsque l'échantillon est en incidence oblique. On s'assure ainsi de toujours bien mesurer l'intensité du faisceau UV comme le montre la Figure 5.

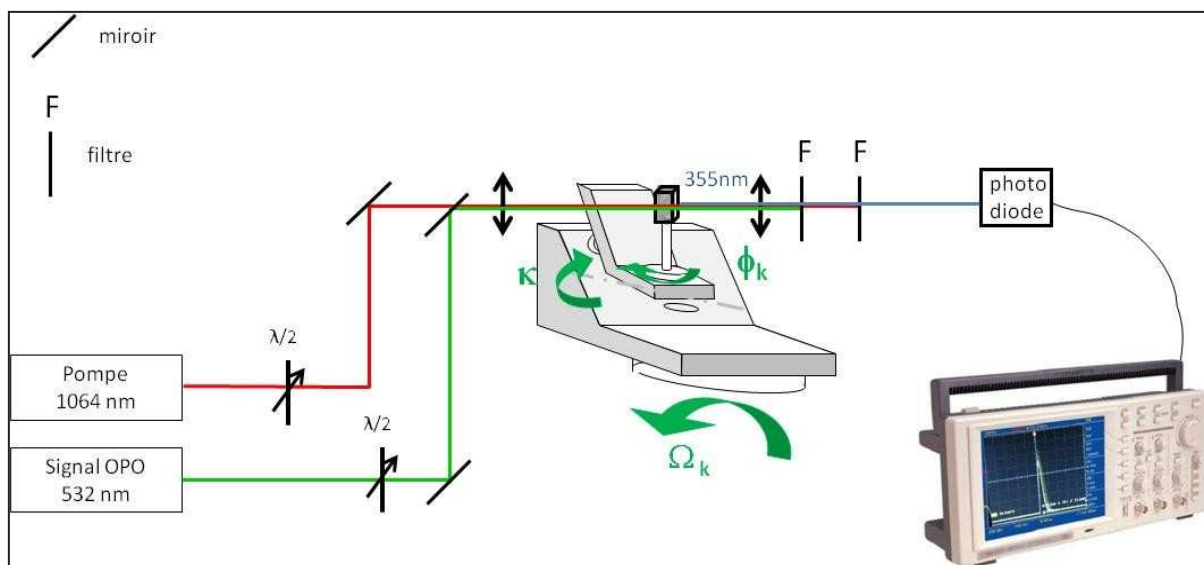
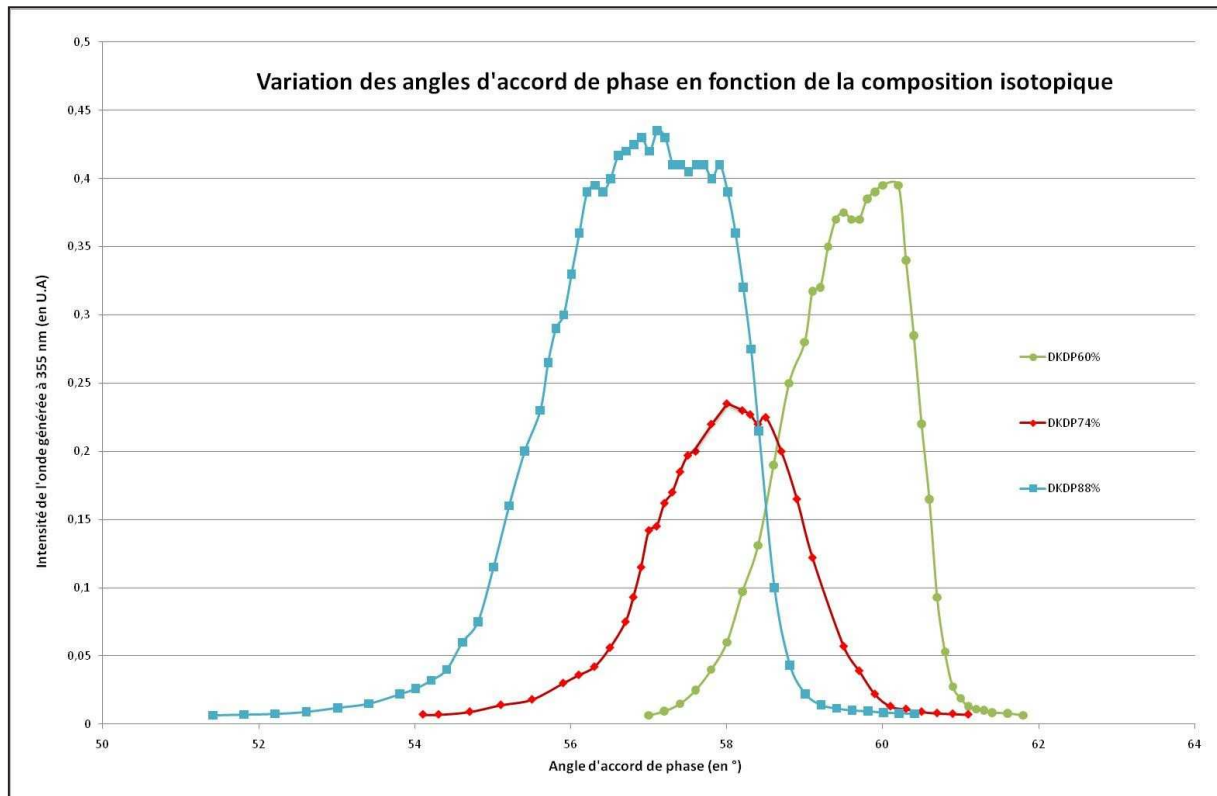


Figure 5 : Schéma du montage expérimental de la détermination de la variation de l'angle d'accord de phase en fonction de la teneur en deutérium

### 2.2.2. Angles d'accord de phase mesurés en fonction de la teneur en deutérium

Pour chaque échantillon, une prospection angulaire dans le plan horizontal a été réalisée. Les intensités générées à 355 nm en fonction de l'angle d'incidence ont été

enregistrées. L'orientation des axes X et Z (cristallographiques a et c) étant connus, on représente Figure 6, ces intensités en fonction de la direction de propagation repéré par l'angle sphérique  $\theta$  dans le repère diélectrique.



**Figure 6 : Représentation graphique de la variation de l'angle d'accord de phase en fonction de trois compositions de cristaux de DKDP : DKDP 60% (courbe verte), DKDP 74% (courbes rouges) et DKDP88% (courbes bleues)**

La localisation des maximums, a été confirmée par plusieurs séries de mesures indépendantes pour chaque composition. On obtient ainsi les angles d'incidence suivants pour chacune des compositions :

D (%)	$\theta_{inc}^{eoe}$ (°), ( $\varphi = 0^\circ$ )
60	57,6
74	58,5
88	60,8

**Tableau 4 : Angles d'incidence correspondant aux maximums de SFG en fonction de la composition isotopique (60, 74 et 88%) des cristaux de DKDP**

On observe donc des variations de directions d'incidence supérieures aux variations de direction d'accord de phase attendues. Ceci peut avoir deux origines, d'une part, comme nous l'avons vu, les indices dans l'UV étant mal défini par le modèle utilisé, cela peut conduire à des imprécisions sur les variations calculées. D'autre part, ces valeurs représentent des angles d'incidence, les angles de propagation internes sont légèrement plus faibles du fait de la réfraction des faisceaux incidents. En effet, pour  $D = 60$  et  $88\%$  les maximums correspondaient à des incidences légèrement obliques ( $+2,4$  et  $-3,7^\circ$  respectivement). Cette réfraction conduit, en outre, à de légères non-colinéarités des faisceaux incidents à  $1064$  nm et  $532$  nm que nous avons estimés à  $0,14^\circ$  et  $0,25^\circ$  (équivalent à  $2,5$  et  $3,5$  mrad).

On constate néanmoins que la composition isotopique modifie sensiblement les directions d'accord de phase. Il est donc bien important pour la conversion de fréquence de disposer de lames homogènes en composition isotopique inter et intrasectorielle. Cette modification est toutefois trop limitée pour obtenir, par la composition isotopique, un changement de direction d'accord de phase qui compense le rapport d'aspect défavorable du DKDP. Ces mesures demandent à être complétées par des études spectrales en incidence normale, ou sur d'autres géométries d'échantillons telles que des cylindres.

### 3. MESURES DE DEPOLARISATION

Dans les chaînes laser du LMJ, des cristaux de la famille du KDP et DKDP sont également utilisés pour réaliser des cellules de Pockels (9). L'effet Pockels est un effet électro-optique qui consiste en l'apparition d'une biréfringence (modification des indices) dans un milieu créée par un champ électrique réalisant une lame d'onde dont le déphasage est variable en fonction de la tension appliquée (10). Ces cellules permettent ainsi de contrôler la polarisation des faisceaux dans les chaînes laser et ainsi de réaliser une porte optique contrôlée électriquement.

La qualité de ces cellules de Pockels est fortement corrélée au taux d'extinction c'est-à-dire au contraste en intensité que l'on est capable de réaliser, entre polariseur et analyseur croisés, entre deux configurations de polarisation. Les pertes de contraste sont essentiellement dues à la dépolarisation du faisceau incident par des inhomogénéités, des défauts dans la lame cristalline. Cette part de faisceau dépolarisée ne peut être complètement éteinte par l'analyseur et réduit donc les performances de la cellule de Pockels. Cette dépolarisation sera d'autant plus importante que le taux de défauts dans l'échantillon est élevé et que l'échantillon est épais

La mesure de dépolarisation de faisceaux est donc une mesure de l'homogénéité optique des cristaux de DKDP élaborés par croissance rapide en conditions stationnaires. Outre une caractérisation indirecte de leur qualité cristalline, cela nous apporte également une indication sur leur potentiel d'utilisation en cellule de Pockels.

### 3.1. Montage expérimental

La mesure de la dépolarisation de faisceaux lasers peut être réalisée sans avoir recours à l'application d'un champ électrique. On peut parfaitement déterminer l'importance de la dépolarisation induite par une lame de DKDP en mesurant la distribution d'intensité en fonction de la polarisation à la sortie de l'échantillon. Afin de ne pas être gêné par la biréfringence du matériau nous avons choisi de réaliser ces mesures de dépolarisation pour une propagation selon l'axe optique.

Une lame de 5 mm d'épaisseur orientée perpendiculairement à l'axe cristallographique  $c$  a ainsi été découpée dans un cristal de DKDP de composition isotopique  $X = 74\%$ . La procédure de rodage et polissage a été similaire à celle employée pour la mesure des directions d'accord de phase (rugosité finale 7 – 8 nm R.M.S.) Ce cristal a ensuite été placé sur un montage optique permettant la mesure du taux d'extinction.



Le montage expérimental, présenté en Figure 7, montre tous les éléments nécessaires à la mesure du taux d'extinction. La source est une diode laser émettant dans le visible (rouge) à 671 nm. Ce faisceau est collimaté et sa polarisation spontanée horizontale est affinée au moyen d'un polariseur de type Glan-Taylor. Un analyseur tournant est disposé devant une photodiode servant de détecteur. On peut ainsi mesurer la distribution d'intensité en fonction de l'angle de la polarisation à vide ou avec l'échantillon. Ce dernier, monté sur une tête goniométrique, est placé entre le polariseur et l'analyseur tournant. La tête goniométrique permet de s'assurer que l'échantillon est bien placé en incidence normale et donc que la réfraction n'entraînera pas de perte d'intensité mesurée par déplacement du faisceau.

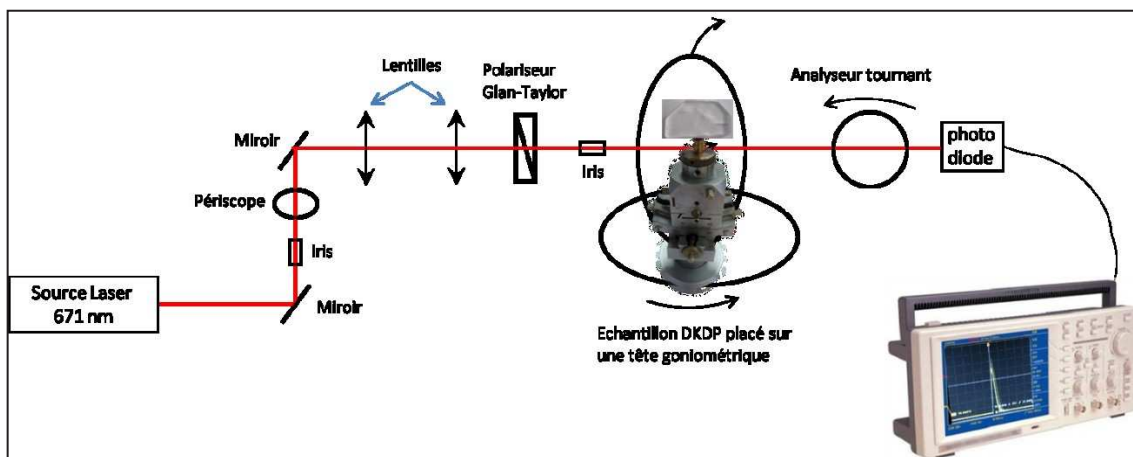


Figure 7 : Schéma du montage expérimental de la détermination du taux d'extinction du DKDP

L'acquisition des données se fait de manière automatisée, l'intensité est enregistrée en fonction de l'orientation de l'analyseur tourné par pas de  $0,5^\circ$ . Chaque mesure est répétée 40 fois de manière à parfaitement éliminer tout bruit et s'assurer une bonne précision sur la mesure des intensités. Dans la configuration choisie, la distribution d'intensité en fonction de la polarisation suit une loi de type Malus :

$$\text{Équation 5 : } I(\alpha) = I_0 + I_1 \sin^2(\alpha)$$

où  $I_0$  correspond à l'intensité dépolarisée,  $I_1$  à l'amplitude et  $\alpha$  à l'angle de l'analyseur.

A partir de ces valeurs, on peut déterminer le taux d'extinction comme suit :

$$\text{Équation 6 : } \textit{taux d'extinction} = \frac{I_0}{I_0 + I_1}$$

Typiquement, les cristaux de DKDP du commerce obtenus par pousse lente présentent des taux d'extinction de 1/1000 à 1/2000 suivant leurs ouvertures et épaisseurs.

### 3.2. Mesures du taux d'extinction

Afin de déterminer précisément la dépolarisation induite par la lame, il faut tout d'abord estimer la dépolarisation du faisceau incident et la sélectivité de l'analyseur utilisé. Pour cela une première mesure est réalisée à vide définissant le minimum d'intensité de polarisation en l'absence d'échantillon  $I_{fuite}$  qui devra être retranché de celles mesurées avec l'échantillon.

$$\text{Équation 7 : } \textit{taux d'extinction} = \frac{I_{min} - I_{fuite}}{I_{max} - I_{fuite}}$$

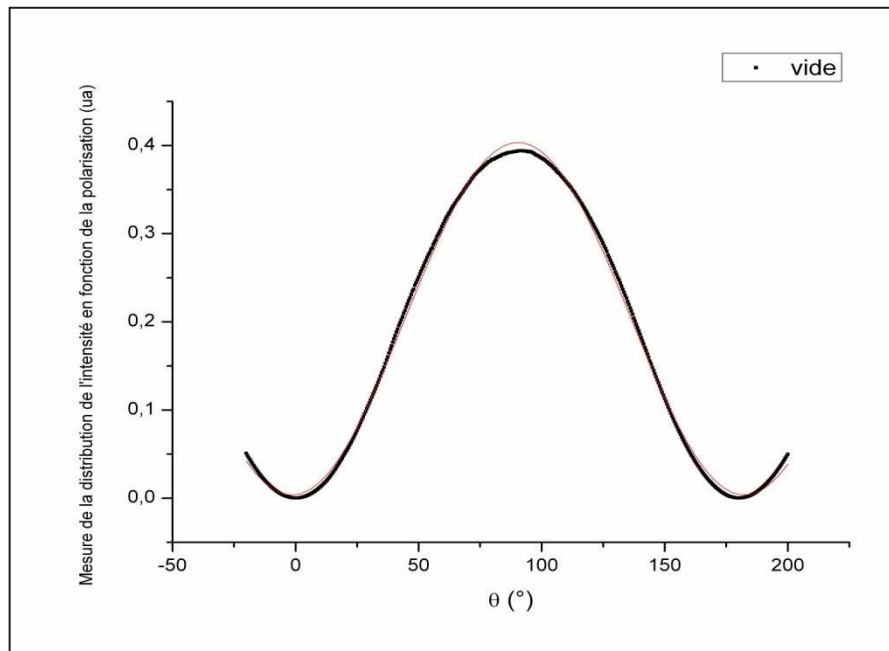
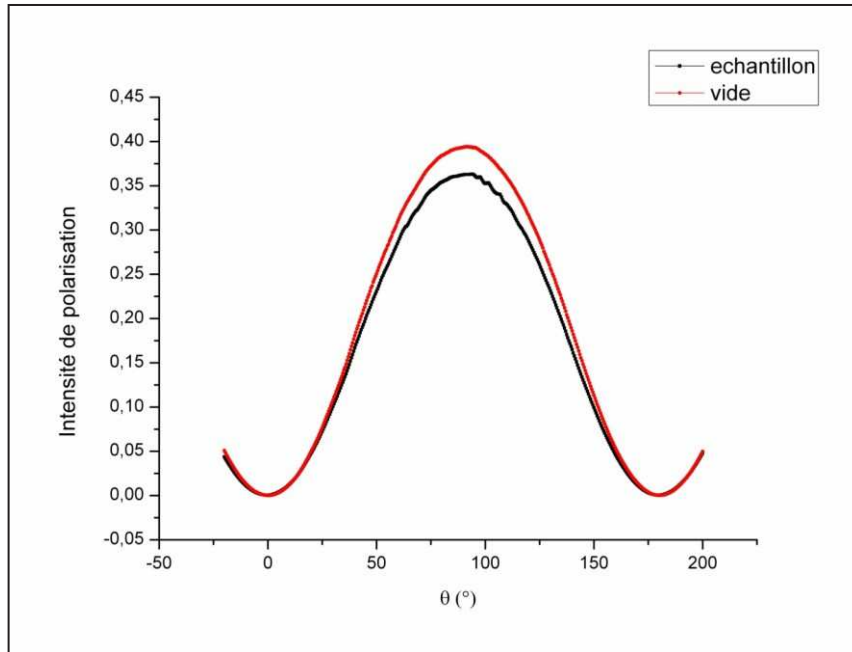


Figure 8 : Mesure de l'intensité de polarisation à vide et ajustement de la courbe par une loi de Malus.

De cette mesure et de son ajustement par une loi de Malus, on obtient  $I_{\text{fuite}}=1,39 \cdot 10^{-4}$ . Une mesure identique est alors réalisée avec l'échantillon (Figure 9,8)



**Figure 9 : Mesure de la distribution de l'intensité en fonction de la polarisation à vide (courbe rouge) et d'un cristal de DKDP (courbe noire)**

La diminution de l'intensité au maximum par rapport à la situation à vide est liée aux pertes de Fresnel aux dioptres d'entrée et de sortie et, dans une moindre mesure, à l'absorption du matériau. La différence de minimum entre l'analyse sans et avec échantillon correspond à la dépolarisation du faisceau par l'échantillon. On voit sur la Figure 9 qu'elle est très réduite. L'ajustement de cette courbe par une loi de Malus (Figure 10) nous permet d'obtenir les valeurs suivantes :

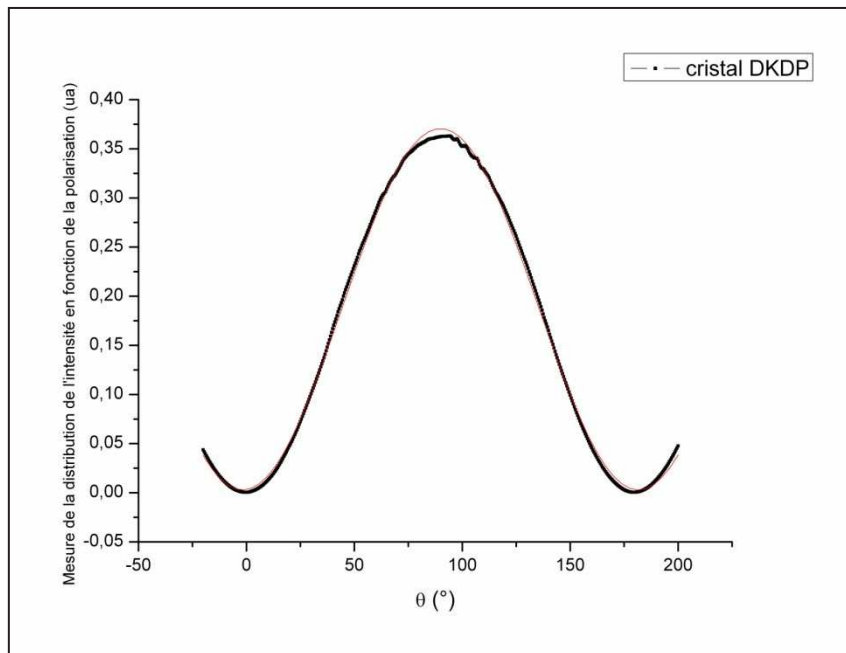


Figure 10 : Ajustement par une loi de Malus de la distribution d'intensité en fonction de la polarisation avec une lame Z de DKDP (X = 74%) de 5 mm d'épaisseur.

<b>Cristal de DKDP X = 74%</b>	
<b>Intensité minimum</b>	<b>Intensité maximum</b>
$3,63 \cdot 10^{-4}$	0,36306

Tableau 5 : Valeurs des extremums obtenues en présence d'une lame Z de DKDP (X=74%) de 5 mm d'épaisseur

A partir des ces valeurs, en utilisant l'équation 9 on obtient comme taux d'extinction :

$$\text{taux d'extinction} = \frac{I_{min} - I_{fuite}}{I_{max} - I_{fuite}} = \frac{1}{1620}$$

Ce taux d'extinction est comparable à ceux de cristaux présents dans le commerce obtenus par pousse lente. Pour exemple, des taux d'extinction donnés par la société EKSMA ou C.C.I sont entre 1000 et 1500 pour une épaisseur de 16 mm (11).

Ceci laisse à penser que les cristaux de DKDP produits par croissance rapide en conditions stationnaires sont de bonnes qualités optiques, ce qui confirme les résultats déjà obtenus par microRaman et topographie aux rayons X. La qualité cristalline obtenue est comparable à celle de cristaux synthétisés par pousse lente.

## Bibliographie

1. **Brand, P.** *Etude de PPLN:5%MgO et CdSiP<sub>2</sub> pour la génération paramétrique dans l'infrarouge.* 2010. Thèse de doctorat en physique.
2. **Shen, Y.R.** *Principles of Nonlinear Optics.* s.l. : Wiley-Interscience, 1984. p. 7. eq.1.24.
3. **Wei Wang, Fang Wang, Jing Wang, Wei Han, Bin Feng, Keyu Li, Fuquan Li, Huaiting Jia, Yong Xiang, Liquan Wang, Wei Zhong, Xiaomin Zhang and Shengzhi Zhao.** Demonstration of broadband frequency tripling based on cascaded partially deuterated KDP crystals. *Journal of Optics.* 2010, Vol. 12.
4. **P.A. Franken, A.E. Hill, C.W. Peters, and G. Weinrich.** Generation of optical harmonics. *Physical Review Letters.* 1961, Vol. 7, 4.
5. **oscillateur paramétrique optique.** *Wikipedia.* [Online] [http://fr.wikipedia.org/wiki/Oscillateur\\_param%C3%A9trique\\_optique#Importance\\_de\\_l'accord\\_de\\_](http://fr.wikipedia.org/wiki/Oscillateur_param%C3%A9trique_optique#Importance_de_l'accord_de_)
6. **W, Robert and Boyd.** *Non Linear Optics (second edition).*
7. **VG Dimitriev, GG Gurzadyan, DN Nikogosyan.** *Handbook of nonlinear crystals.* s.l. : AE Siegman Ed, Springer-Verlag, 1991.
8. **V.V. Lozhkarev, GI Freidman, VN Ginzburg, EA Khazanov, OV Palashov, AM Sergeev and IV Yakolev.** *Laser Physics.* 2005, Vol. 15, 9, pp. 319-1333.
9. **Pasini, J. Gardelle and E.** A simple operation of a plasma-electrode poekel's cell for the laser megajoules. *Journal of Applied Physics.* 2002, Vol. 91, 5.
10. **F, Pockels.** *Ges. Wiss. Gött.* 1894, Vol. 39, 1.
11. **Eksmaoptics.** KDP Pockels Cells. *Eksmaoptics.* [Online] <http://www.eksmaoptics.com/en/p/kd-p-pockels-cells-38618>.
12. **V. Kubeček, P. Valach, V. Kabelka and R. Kondrotas.** Picosecond OPO pumped by Q-switched Nd:YAP laser with SBS compressor. *Czechoslovak Journal of Physics.* 1989, Vol. 39, 10, pp. 1173-1176.
13. **Y.K. Yap, S. Haramura, A. Taguchi, Y. Mori, T. Sasaki.** CsLiB<sub>6</sub>O<sub>10</sub> crystal for frequency doubling the Nd:YAG laser. *Optics Communications.* 1998, Vol. 145, pp. 101-104.
14. **S. Nihonyanagi, S. Ye and K. Uosaki.** Sum frequency generation study on the molecular structures at the interfaces between quartz modified with amino-terminated self-assembled

- monolayer and electrolyte solutions of various pH and ionic strengths. *Electrochimica Acta*. 2001, pp. 3057-3061.
15. **J.Q. Yao, X.Ding, J.Y. Qiao, C.C. Yang, I.J. Hsu, C.W. Hsu.** Pump-tuning optical parametric oscillation and sum-frequency mixing with KTP pumped by a Ti:sapphire laser. *Optics Communications*. 2001, Vol. 192, pp. 407-416.
16. **Quan, Zhang Wei.** Tunable midwave infrared generation with an optical parametric oscillators and difference frequency generation. *Optics Communications*. 2005, Vol. 252, pp. 179-187.
17. **L.H. Deng, X.M. Gao, Z.S. Cao, W.D. Chen, Y.Q. Yuan, W.J. Zhang and Z.B. Gong.** Improvement to Sellmeier equation for periodically poled LiNbO<sub>3</sub> crystal using mid-infrared difference-frequency generation. *Optics Communications*. 2006, pp. 110-114.
18. **Ito, S. Haidar and H.** Injection-seeded optical parametric oscillator for efficient difference frequency generation in mid-IR. *Optics Communications*. 1999, Vol. 177, pp. 171-176.
19. **R.A. Synowicki, James N. Hilfiker , Pamela K. Whitman.** Mueller matrix ellipsometry study of uniaxial deuterated potassium dihydrogen phosphate (DKDP). *Thin Solid Films*. 2004, pp. 624–627.
20. **Alfano, B. Green and R.R.** Spectral backgrounds from KDP in type I and type II phase matching. *Optics Communications*. 1977, Vol. 20, 2.
21. **N. Y. Garces, K. T. Stevens, L. E. Halliburton M. Yan, N. P. Zaitseva and J. J. DeYoreo.** Optical absorption and electron paramagnetic resonance of Fe ions in KDP crystals. *Journal of Crystal Growth*. 2001, Vol. 225, pp. 435-439.
22. **Auerbach, C. W. Carr and J. M.** Effect of multiple wavelengths on laser-induced damage in KH(2-x)D<sub>x</sub> PO<sub>4</sub> crystals. *OPTICS LETTERS*. 2006, Vol. 31, 5, pp. 595-597.
23. **Narasimhamurty, K Veerabhadra Rao and T S.** Linear electro-optic dispersion in KDP. *J.Phys. C: Solid State Phys.* 1978, Vol. 11.
24. **S. Dinakaran, Sunil Verma, S. Jerome Das, S. Kar, K.S. Bartwal and P.K. Gupta.** Investigations for obtaining enhanced SHG element of KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> crystal. *Physica B*. Vol. 405, 2010, pp. 1809-1812.

## CONCLUSION ET PERSPECTIVES

Ce travail de thèse s'est inscrit dans le cadre de l'étude de la croissance rapide de la solution solide de  $K(H_{1-x}D_x)_2PO_4$  (DKDP). Pour rappel, ces cristaux convertissent la fréquence du laser du visible à l'ultraviolet par un effet ONL ce qui se traduit par une augmentation de l'énergie du faisceau laser. Dans ce type de projet laser à très hautes puissances, des cristaux de très grandes tailles, de bonnes qualités optiques sont nécessaire pour supporter de telles énergies et une taille de faisceau très importante (40 cm<sup>2</sup> de section).

L'état de l'art sur la cristallogenèse en solution et notamment sur les croissances rapides montre que la croissance est un phénomène multi-échelle du laboratoire à l'industriel. Cela a donné les bases pour le développement d'un réacteur par circulation en conditions stationnaires (température et sursaturation constantes) afin de réaliser des croissances rapides de la solution solide  $K(H_{1-x}D_x)_2PO_4$ . La validation du réacteur de croissance rapide a été réalisée dans un premier temps, sur le composé modèle KDP. Ces premières études ont permis de définir les conditions expérimentales adéquates afin de réaliser des croissances rapides sans nucléation parasite. Les différents éléments constituant le réacteur ont ainsi été optimisés aussi bien du point de vue technologique comme la filtration, l'hydrodynamisme de la solution, la nature des tuyaux, les échangeurs thermiques, le système de protection du cache germe, qu'au niveau des conditions de croissances en jouant sur les températures, les sursaturations appliquées, les débits. Les croissances effectuées, pour différentes conditions, ont conduit à l'obtention de monocristaux de quelques centimètres (4 - 5 cm) exempts de défauts macroscopiques. L'étude sur les cinétiques de croissance a conduit à la détermination d'obtention des vitesses de croissances proches de 1cm/jour en jouant sur différents couples de température et de sursaturation. Cet objectif a été atteint pour plusieurs conditions de croissance. Ces résultats très encourageants ont montré ainsi la faisabilité de ce réacteur original en utilisant comme composé modèle KDP.

La synthèse du sel de DKDP a été une étape préliminaire et nécessaire pour la croissance de DKDP. Elle a été effectuée par distillation sous vide dynamique pour réduire le temps de synthèse (très important à l'échelle industrielle) et a toujours montré une



reproductibilité des résultats avec l'obtention de la phase quadratique pure. Le choix du solvant  $H_2O/D_2O$  s'est porté sur une composition conduisant à l'obtention de cristaux deutérés à  $X = 0,70$  environ, en se basant sur le coefficient de partage. L'application de ce réacteur en conditions stationnaires sur la solution solide (DKDP) a conduit, comme pour le KDP, à l'obtention de cristaux de bonnes qualités, exempts de défauts macroscopiques, et homogènes en composition isotopique que ce soit de façon intra ou intersectorielle. En effet, l'homogénéité en composition isotopique a été confirmée par la spectroscopie Raman en réalisant une cartographie sur une lame cristalline de DKDP et la qualité cristalline par des analyses par topographie aux rayons X montrant une faible densité de défauts, pas de bandes de croissances et pas de désorientation entre secteurs dans le cas de germes à faces naturelles. Les conditions pour l'obtention de vitesses proches de  $1\text{cm/j}$  ont été déterminées tout en restant à une température de croissance proche de l'ambiante. Ces résultats de cristallogénèse rapide mettent en jeu un réacteur de croissance par circulation de solution a permis de contrôler parfaitement toutes les étapes de chaque croissance : l'équilibre de la solution conduisant à des valeurs précises de sursaturations et de températures, la reprise de croissance et la croissance des cristaux donnant des conditions parfaitement stabilisées tant sur le plan thermodynamique que chimique et enfin la production de monocristaux à température ambiante sans tensions significatives. Ceci a permis de réaliser de très nombreuses croissances (80 environ) selon des conditions parfaitement reproductibles conduisant toutes à l'obtention de cristaux exempts de défauts macroscopiques (inclusion de solvant, macles, fissures).

Auparavant, nous avons démarré à la fin de ce travail de thèse les premières caractérisations optiques : taux d'extinction et évolution de la direction d'accord de phase en fonction du deutérium. La mesure de la dépolarisation sur une lame cristalline polie à  $7 - 8 \text{ nm R.M.S}$ , de  $5 \text{ mm}$  d'épaisseur orientée perpendiculairement à l'axe cristallographique  $c$  et pour une composition de  $74\%$  a montré un taux d'extinction de  $1620$ . Ce résultat est similaire aux cristaux commerciaux produits en croissance lente par abaissement de température situé entre  $1/1000$  et  $1/1500$  pour des épaisseurs de cristaux de  $16 \text{ mm}$ . Cela confirme la bonne qualité des cristaux produits, et ce, d'autant plus que les cristaux sont de petites tailles ( $7 \text{ cm}$  maximum) et ainsi proches de la reprise de croissance. L'étude sur les variations de directions d'incidence en fonction de la teneur en deutérium pour trois compositions :  $X = 0,60$ ,

$X = 0,74$  et  $X = 0,88$  a montré une légère variation de l'angle d'incidence. Il est donc bien important pour la conversion de fréquence de disposer de lames homogènes en composition isotopique inter et intrasectorielle. Cette modification est toutefois trop limitée pour obtenir, par la composition isotopique, un changement de direction d'accord de phase qui compense le rapport d'aspect défavorable du DKDP. Ces mesures demandent à être complétées par des études spectrales en incidence normale, ou sur d'autres géométries d'échantillons telles que des cylindres.

Afin de confirmer la bonne qualité des cristaux produits, il reste à effectuer les tests de seuil de dommage, pour qualifier la tenue des lames cristallines lors de la conversion de fréquence dans l'UV. Une fois, la tenue au flux démontrée, un transfert du procédé de croissance de l'échelle 1L à 10L, dans un premier temps puis à l'échelle industrielle de 1000L dans un deuxième temps, devra être réalisée en tenant compte de tous les changements de paramètres liés à la montée en échelle. Par la suite, du point de vue des caractérisations, des analyses en topographie de laboratoire des germes utilisés donneraient des informations pertinentes pour optimiser les conditions de reprise et dans le choix des meilleurs germes possibles. Une étude optique plus approfondie de l'angle d'accord de phase notamment avec une géométrie en forme de cylindre, la détermination de rendement de conversion permettrait de compléter les premiers résultats obtenus.

## Resumé / Abstract

### **Croissance rapide de cristaux convertisseurs de fréquence KDP et DKDP en conditions stationnaires**

La croissance de  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  (KDP) et plus récemment  $\text{K}(\text{H}_{1-x}\text{Dx})_2\text{PO}_4$  (DKDP) est un sujet très important depuis quelques années. En effet au début des années 90, un intérêt certain a grandi pour ces cristaux pour des éléments d'optique à grande ouverture (cellule de Pockels, convertisseur de fréquence). La taille de telles optiques ( $40 \times 40 \text{cm}^2$ ) nécessitent des cristaux géants. Actuellement dans les cristaux crûs en solution, seuls les cristaux de KDP et DKDP peuvent être obtenus avec de très grandes dimensions. Cela entraîne de nombreuses études sur la croissance des cristaux géants. Une technique rapide de croissance a été développée basé sur le refroidissement d'une solution de 1000L afin de créer la sursaturation et la filtration en continu pour éviter la nucléation spontanée. Cette méthode est très robuste et pleinement mature pour la croissance de cristaux de KDP et de DKDP géant (pratiqué industriellement aux US et en France), mais néanmoins souffre de la limitation inhérente à la méthode refroidissement lent (choix d'un bon solvant, variation de la sursaturation...).

L'équipe Matériaux Optique Non Linéaire et Plasmonique (MatONLP) de l'Institut Néel a mis au point une méthode originale de croissance rapide à température et sursaturation constantes. Cette méthode par transport qui permet tout au long de la croissance d'éviter toute variation de la solution de croissance notamment de la sursaturation permet d'obtenir des cristaux homogènes en composition mais également de très bonne qualité optique. Le fait de traiter la solution en continu permet de suffisamment nourrir le cristal en cours de croissance et d'élargir la largeur de la limite de la zone métastable (LZM) ce qui se traduit par des cinétiques de croissances pouvant être plus importantes.

### **KDP, DKDP Giant Crystals growth for Laser Inertial Fusion in stationary conditions**

The crystal growth of  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  (KDP) and more recently  $\text{K}(\text{H}_{1-x}\text{Dx})_2\text{PO}_4$  (DKDP) has been developed particular since 90's for frequency converters and Pockels's Cells especially for the National Ignition Facility (NIF) in the USA. The size of the corresponding optics ( $40 \times 40 \text{cm}^2$  aperture) requires giants crystals. Among crystals grown in solution, only KDP and DKDP can be obtained with such sizes. The KDP crystals are required for the conversion frequency to the visible, on the other hand, for the frequency conversion in the ultra violet, DKDP crystals are required cause of residual absorption with KDP crystals. So, a rapid growth technique has been developed based on the lowering technique from a 1000L solution in order to produce a supersaturation and a continuous filtration to avoid spurious nucleation. This method is totally efficient and fully mature for crystal growth of KDP and DKDP crystals (used to the USA and in France) but, nevertheless suffer of a limitation due to the slow lowering technique (choice of a good solvent, variation of the supersaturation...).

The Materials, Non linear Optics and Plasmonics group (MatONLP) from the "Institut NEEL" has developed an original crystal growth method at constants temperature and supersaturation. It allows during all the growth no variation of supersaturation, temperature from the solution and so, to maintain stationary conditions and homogeneous crystals but too with high optical quality. The continuous treatment of the solution is a key point in order to feed by constant way and to widen the limit of metastable zone (LZM) which gives higher growth rates.