



AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

THESE

présentée devant

L'UNIVERSITE DE NANCY I

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE NANCY I

en Sciences et Génie des Matériaux

par

Bertrand MENAERT

Maître ès Sciences

SUJET

**PARAMETRES PHYSICOCHIMIQUES REGISSANT LA CROISSANCE EN FLUX
DE CRISTAUX DE $KTiPO_4$, ISOTYPES ET SOLUTIONS SOLIDES ASSOCIEES.
EPITAXIE EN PHASE LIQUIDE**

Soutenue publiquement le 21 mai 1990 devant la commission d'examen

Membres du Jury

Président	M.	J. PROTAS	Professeur à l'Université de NANCY I
Rapporteur	M.	C. GLEITZER	Directeur de Recherche à l'Université de NANCY I
Rapporteur	M.	M. TOURNOUX	Professeur à l'Université de NANTES
Examineur	M.	R. LEVY	Directeur de Recherche à l'Université de STRASBOURG
Examineur	M ^{me}	J. de MONTLAUR	Chef de la division "Etudes Lasers et optique non linéaire" de la DRET
Examineur	M.	G. MARNIER	Maître de Conférence à l'Université de NANCY I

AVANT-PROPOS

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Minéralogie-Cristallographie et Physique Infrarouge (LMCPI) de l'Université de Nancy I, URA CNRS n°809, dans l'équipe que dirige Monsieur G. MARNIER, Maître de Conférence à l'Université de Nancy I, à qui je témoigne ma sincère reconnaissance. Il m'a inculqué une méthode de travail et fait bénéficier généreusement de son expérience. Qu'il trouve ici l'expression de ma profonde estime.

Je suis très sensible à l'honneur que me fait Monsieur le Professeur J. PROTAS, Directeur du LMCPI, de bien vouloir présider la commission d'examen. Qu'il trouve ici l'expression de ma profonde gratitude pour l'intérêt qu'il m'a toujours témoigné.

Que Monsieur M. TOURNOUX, Professeur à l'Université de Nantes, trouve ici l'expression de ma reconnaissance pour l'honneur qu'il me fait de juger ce travail. Je suis très heureux qu'il accepte d'être le rapporteur de cette thèse.

J'adresse mes plus vifs remerciements à Monsieur C. GLEITZER, Directeur de Recherche au CNRS à l'Université de Nancy I, qui me fait l'honneur d'être rapporteur de ma thèse.

Je tiens à exprimer ma reconnaissance à Monsieur LEVY, Directeur de Recherche à l'Université de Strasbourg, pour l'honneur qu'il m'accorde en acceptant de participer à ce jury.

Madame J. de MONTLAUR, Chef de la Division "Etudes lasers et optique non linéaire" me fait l'honneur de juger ce mémoire. Je lui exprime ma respectueuse gratitude.

Je tiens à exprimer ma grande reconnaissance à mes collègues B. BOULANGER, P. VILLEVAL et D. LUPINSKI auprès desquels j'ai trouvé une amitié et un esprit de collaboration scientifique qui m'ont été particulièrement précieux.

Je remercie particulièrement mon père P. MENAERT, Ingénieur d'Etudes au LMCPI, pour l'aide et le soutien qu'il m'a apporté depuis mon arrivée au Laboratoire.

Je remercie vivement Monsieur J. REYMANN, Ingénieur d'Etudes au LMCPI, pour sa collaboration efficace lors de la conception et la réalisation de nombreux fours de synthèse.

J'adresse mes remerciements à Monsieur D. BAYEUL, Technicien au LMCPI et à Monsieur J.M. CLAUDE, Ingénieur au service commun d'analyse par sondes électroniques de l'Université de Nancy I, pour leur aide technique précieuse lors de l'analyse de nombreux verres et cristaux.

Mes remerciements vont également à Madame PALIN du LMCPI, qui s'est acquittée de la dactylographie de ce manuscrit avec beaucoup de talent, gentillesse et disponibilité.

Je remercie chaleureusement Monsieur V. CAMBERLIN, Technicien au LMCPI, à qui je dois l'illustration de ma thèse.

Ma sympathie va également à tous les autres membres du Laboratoire.

I.2.2.d.1.- Trajectoire de cristallisation et d'évaporation dans les diagrammes ternaires.....	42
I.2.3.- Modélisation des équilibres physico-chimiques.....	45
I.2.3.a.- Modèles multiparticulaires.....	46
I.2.3.b.- Représentation dans les diagrammes pseudo-ternaires.....	51
I.2.3.c.- Modèle uniparticulaire	52
I.2.3.d.- Représentation dans les diagrammes pseudo-binaires	55
BIBLIOGRAPHIE.....	56

CHAPITRE II

MESURES PHYSICO-CHIMIQUES A HAUTE TEMPERATURE

II.1.- TENSION SUPERFICIELLE.....	60
II.1.1.- Méthodes de mesure.....	60
II.1.2.- Mesures en fonction de la température	62
II.1.3.- Propriétés de mouillage : angle de contact	65
II.1.4.- Evaluation de l'enthalpie d'évaporation.....	68
II.2.- MASSE VOLUMIQUE.....	68
II.2.1.- Méthodes de mesure.....	68
II.2.2.- Mesures en fonction de la température	69
II.2.3.- Volume molaire - Coefficient d'expansion thermique.....	72
II.2.3.a.- Relation avec la tension superficielle : modèle de la sphère rigide	74
II.3.- VISCOSITE.....	76
II.3.1.- Discussion des données actuelles.....	78
II.3.2.- Evaluation de la viscosité des mélanges étudiés.....	80
BIBLIOGRAPHIE.....	82

CHAPITRE III

CINETIQUES DE CROISSANCE

III.1.- PROCESSUS INTERFACIAL.....	85
III.2.- EQUATION DE VITESSE DE CROISSANCE.....	87
III.2.1.- Modèle uniparticulaire.....	87
III.2.2.- Influence de la vitesse de rotation du germe	90
III.3.- EXPLOITATION DES COURBES EXPERIMENTALES.....	92
III.3.1.- Calcul de la constante de réaction	93
III.3.2.- Calcul du coefficient de diffusion.....	95
III.3.3.- Calcul de l'épaisseur de couche limite $\delta(\omega)$	96
III.3.4.- Simulation numérique de la vitesse de croissance.....	99

III.4.- NOMBRE DE NUSSELT.....	102
BIBLIOGRAPHIE.....	105

CHAPITRE IV

SOLUTIONS SOLIDES ET EPITAXIE EN PHASE LIQUIDE

IV.1.- SOLUTIONS SOLIDES	107
IV.1.1.- Solutions solides isotypes de KTiOPO_4	107
IV.1.1.a.- Situation internationale de la recherche	107
IV.1.1.b.- Synthèse des solutions solides au laboratoire.....	109
IV.1.1.b.1.- Synthèse des composés $\text{KTiOP}_y\text{As}_{1-y}\text{O}_4$	118
IV.1.2.- Composés définis et solutions solides non-isotypes de KTiOPO_4	121
IV.1.3.- Caractérisation physico-chimique	122
IV.1.3.a.- Microsonde électronique.....	122
IV.1.3.b.- Masse volumique.....	124
IV.1.3.c.- Température de fusion et de fin de génération de second harmonique.....	124
IV.2. - EPITAXIE EN PHASE LIQUIDE.....	126
IV.2.1.- Critères de faisabilité d'un guide d'onde	126
IV.2.1.a.- Indices de réfraction.....	126
IV.2.1.b.- Critères cristallographiques	129
IV.2.1.b.1.- Accord de maille.....	129
IV.2.1.b.2.- Morphologie	129
IV.2.2.- Elaboration	134
IV.2.2.a.- Dépôt épitaxique à saut d'indice	135
IV.2.2.b.- Dépôt épitaxique à gradient d'indice	136
BIBLIOGRAPHIE.....	138
 CONCLUSION.....	 141

INTRODUCTION

Ce travail s'inscrit dans le cadre des recherches entreprises au laboratoire depuis 1983 sur la croissance en flux de cristaux laser passifs, essentiellement KTiOPO_4 (KTP), isotopes, solutions solides et couches minces épitaxiées. Ces recherches, menées sous la responsabilité de G. MARNIER, sont soutenues par la DRET, le CNRS, l'ANVAR, le MRES et la Région Lorraine.

La complexité des systèmes chimiques nécessaires à l'élaboration de ces matériaux, implique le développement préalable de mesures physico-chimiques. Si la croissance en solution à haute température (méthode des flux) est adaptée à la mise en oeuvre de ces mesures, il n'en va pas de même pour les systèmes clos tels que la croissance hydrothermale^[1,2].

Les nombreuses phases indésirables susceptibles de cristalliser, nécessitent de définir précisément les domaines de température et de composition chimique conduisant uniquement à la cristallisation du matériau désiré. La prospection des diagrammes de phase est réalisée au laboratoire par la méthode d'extraction^[3]. Elle consiste à échantillonner les solutions en fonction de la température et du temps. L'analyse chimique des échantillons par microsonde électronique permet de mesurer la solubilité de chacun des constituants et de déterminer la nature de la phase qui précipite.

Le laboratoire développe une méthode de flux originale^[4,5] pour la synthèse de KTiOPO_4 (KTP).

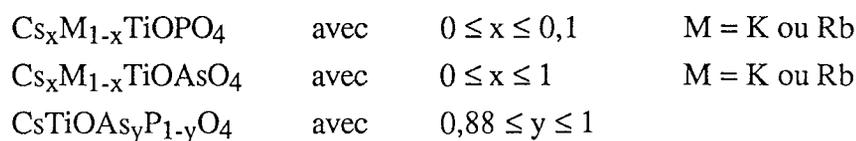
La maîtrise des vitesses de croissance dans les domaines de compositions chimiques retenus, a conduit au développement d'expériences thermogravimétriques sur monocristal, permettant l'étude des cinétiques de croissance en fonction de la température, de la composition chimique de la solution et de la vitesse de rotation du germe. Nous avons ainsi mis en évidence les phénomènes transitoires consécutifs soit à l'introduction des germes dans la solution, soit à une fluctuation thermique. Nous avons déterminé les températures et les compositions chimiques conduisant à des vitesses de croissance (monocristal et couche mince épitaxiée) compatibles avec une qualité cristalline parfaite.

La modélisation en cours de la cinétique de croissance, nécessite de développer des mesures de viscosité et de conductivité électrique des solutions, en fonction de la température et de la composition chimique. Ces données, particulièrement importantes pour la conception de dépôts épitaxiaux, préciseront les coefficients de diffusion de chaque espèce chimique ainsi que les constantes de vitesse.

A température ambiante, un cristal de KTP appartient à l'hémiédrie pyramidale $mm2$ du système orthorhombique. Il est optiquement biaxe et non centrosymétrique. De ce fait, il présente des effets non linéaires optiques et électro-optiques liés à la susceptibilité électrique de second ordre (χ^2). Les fortes valeurs des coefficients du tenseur de susceptibilité électrique, le seuil de dommage optique important (10 GW/cm^2), la fenêtre de transparence ($0,35 \mu\text{m}$ à $4,5 \mu\text{m}$) et la dispersion en longueur d'onde des indices de réfraction font de KTP un matériau laser passif privilégié pour la génération de second harmonique (SHG). En particulier, KTP est le doubleur de fréquence le plus performant du laser YAG:Nd émettant à $1,064 \mu\text{m}$.

La structure cristallographique de KTP permet d'une part la substitution du potassium par le rubidium, le thallium et l'ion ammonium, d'autre part de substituer le phosphore par l'arsenic. Nous avons synthétisé plusieurs de ces isotopes et les solutions solides associées^[6].

L'étude de la substitution du potassium par le césium ont conduits à la synthèse de cristaux millimétriques d'un nouveau composé isotype de KTP : L'arséniate de césium et de titanyle CsTiOAsO_4 ^[7,8] et les solutions solides, complètes ou non, de formules générales :



Ces composés conservent des propriétés optiques non linéaires importantes. La forte variation des indices de réfraction introduite par ces substitutions chimiques offre la possibilité d'optimiser selon les rayonnements des sources laser, les rendements de génération de second harmonique par exemple.

Pour la plupart des composés nous avons mesuré la température de fusion et approché la température de transition ferroélectrique de ces nouveaux composés par la mesure de la température de disparation de la SHG sur poudre^[9].

Une étude approfondie, des propriétés optiques de ces composés, implique l'obtention de cristaux de plusieurs millimètres de côté pour permettre un usinage en sphère ^[10,11,12] ou en prisme pour les études de génération de second harmonique (SHG) et de tierce harmonique (THG) ainsi que la détermination des indices de réfraction.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] BIERLEIN J.D. and GIER T.E. - United States Patent, 3 949 323 (1976).
Crystal of (K, Rb, Tl, NH₄)TiO(P, As)O₄ and their use in electrooptic devices.
- [2] BELT R.F., GASHUROV G. and LAUDISE R.A. - *Ceramics and Inorganic Crystal for Optics, Electro-Optics and Nonlinear Conversion*, **968**, 100 (1988).
Low temperature hydrothermal growth of KTiOPO₄ (KTP).
- [3] MARNIER G., CECCHI J.H. et BOLFA J. - *Journal of Crystal Growth*, **38**, 303 (1977):
Méthode expérimentale d'approche des conditions de cristallisation dans les flux.
- [4] MARNIER G. - Brevet France (CNRS) N°2 609 976 (1986).
Procédé de synthèse en flux de cristaux du type KTiOPO₄, monophosphate de potassium et de titanyle.
- [5] MARNIER G. - United States Patent (CNRS) N°4 746 396 (1988).
Process for the flux synthesis of crystals of the KTiOPO₄ potassium titanyl monophosphate type.
- [6] MARNIER G., BOULANGER B., MENAERT B. et METZGER M. - Brevet France (CNRS) N°87 00811 (1987).
Synthèse en flux de cristaux et épitaxie de solutions solides isotypes de KTiOPO₄.
- [7] PROTAS J., MARNIER G., BOULANGER B. et MENAERT B. - *Acta Cryst.*, **C45**, 1123 (1989).
Structure cristalline de CsTiOAsO₄.
- [8] MANGIN J., MARNIER G., BOULANGER B. and MENAERT B. - *Inst. Phys. Conf. Ser.*, **103**(1), 65 (1989).
New non-linear materials of the KTiOPO₄ family.
- [9] MARNIER G., BOULANGER B. and MENAERT B. - *Journal of Physics : Condensed Matter*, **1**, 5509 (1989).
Melting and ferroelectric transition temperatures of new compounds : CsTiOAsO₄ and Cs_xM_{1-x}TiOAs_yP_{1-y}O₄ with M = K or Rb.

- [10] MARNIER G. et BOULANGER B. - Optics Communications, **72** (3-4), 139 (1989).
The sphere method : a new technique in linear and non linear crystalline optical studies.
- [11] BOULANGER B. et MARNIER G. - Optics Communications, **72** (3-4), 144 (1989).
Study of the wave propagation near optical axes of KTiOPO_4 by the sphere method.
- [12] BOULANGER B. - Thèse de l'Université de Nancy I en Sciences et Génie des Matériaux, 16 Juin 1989.
Synthèse en flux et étude des propriétés optiques cristallines linéaires et non linéaires par la méthode de la sphère de KTiOPO_4 et des nouveaux composés isotypes et solutions solides de formule générale $(\text{K, Rb, Cs}) \text{TiO} (\text{P, As}) \text{O}_4$.

CHAPITRE I

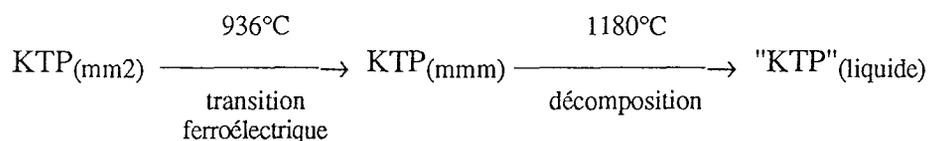
CRISTALLOGENESE DE KTiOPO_4

I.1.- CROISSANCE CRISTALLINE A HAUTE TEMPERATURE

L'obtention de composés réfractaires à l'état monocristallin nécessite la mise en oeuvre de techniques de croissance à haute température. S'il existe de nombreuses méthodes de synthèse, généralement la croissance s'effectue à la température de fusion du matériau. La mise en oeuvre de ces méthodes devient difficile lorsque le composé a un point de fusion très élevé et n'est plus envisageable lorsque celui-ci se décompose avant la fusion (fusion non congruente) ou présente une transition cristallographique à une température inférieure à la température de fusion.

La synthèse en solution à haute température (méthode des flux) et la synthèse en solution sous haute pression (méthode hydrothermale) permettent d'obtenir des cristaux d'un composé au-dessous de leur point de fusion ou de transformation.

KTiOPO_4 (KTP) présente une fusion non congruente voisine de 1180°C et une transition ferroélectrique à 936°C (cf. § IV.1.3.c.) : A la température ambiante, KTP appartient à l'hémiédrie pyramidale $\text{mm}2$ du système orthorhombique ; il est donc non centrosymétrique et de ce fait présente les effets non linéaires optiques et électro-optiques liés à la susceptibilité électrique de second ordre. Au-delà de 936°C il devient centrosymétrique.



Quelle que soit la méthode de synthèse retenue (flux ou hydrothermale), la cristallisation de KTP dans la phase non centrosymétrique, doit se faire à des températures inférieures à la température de transition ferroélectrique.

I.1.1.- MÉTHODE DES FLUX

Les premières expériences de croissance cristalline par la méthode des flux sont dues à EBELMEN^[1], qui en 1847 obtint du corindon en fondant de l'alumine amorphe avec du borax $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$. Ce n'est que depuis quelques décennies que les flux connaissent un essor

important lié à la nécessité d'obtenir des cristaux minéraux tant pour les besoins de la recherche fondamentale ou appliquée que pour les besoins industriels (exemple : mémoires magnétiques).

La méthode des flux consiste à dissoudre le composé à cristalliser (soluté) dans un solvant minéral fondu nommé flux. La cristallisation est obtenue en diminuant la solubilité du soluté par refroidissement lent, évaporation isotherme du solvant, croissance isotherme dans un gradient thermique ou par combinaison de ces différents procédés.

La cristallisation de KTP en flux a fait l'objet de nombreux travaux originaux et, malgré certains problèmes liés aux solvants utilisés (évaporation, incorporation d'impuretés, phase parasite...), la méthode des flux est performante surtout par la qualité des cristaux obtenus.

I.1.2.- SYNTHÈSE HYDROTHERMALE

La synthèse par voie hydrothermale consiste à dissoudre dans un autoclave le composé à cristalliser dans un "solvant" minéral aqueux. Le mélange réactionnel est maintenu liquide grâce à de fortes pressions. La cristallisation spontanée ou sur germe est généralement obtenue en diminuant la solubilité du composé à cristalliser par refroidissement lent.

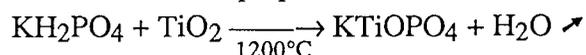
Les premières expériences de croissance hydrothermale de KTP sont dues à BIERLEIN et al.^[2]. Ils obtiennent par croissance spontanée, des cristaux millimétriques par transport de TiO₂ dans KH₂PO₄. La pression est de 3000 atmosphères et la température est comprise entre 500 et 800°C.

Ce procédé, exploité sous licence par la Société Airtron, s'est aujourd'hui largement amélioré tant du point de vue des conditions physicochimiques que de la dimension des cristaux obtenus. BELT et al.^[3] obtiennent aujourd'hui des cristaux taillés pour le doublage 1,064 µm - 0,532 µm de 7 x 7 x 10mm. La croissance est réalisée sous 1700 atmosphères et à 600°C. Les principales caractéristiques de ce procédé sont :

- Constituants chimiques :

Les composés chimiques sont constitués par une réserve nutritive de KTP, une solution aqueuse de K₂HPO₄ et une faible quantité de KNO₃ :

La réserve nutritive de KTP est préparée suivant la réaction :



Le minéraliseur est une solution K_2HPO_4 2M.

Pour éviter la réduction des constituants, une solution de KNO_3 0,125 M est ajoutée au mélange.

La pureté des constituants est typiquement : TiO_2 pur à 99,99%, KH_2PO_4 , K_2HPO_4 et KNO_3 à 99,9%, la résistivité de l'eau utilisée est de $15 M \Omega cm$.

- *Autoclave :*

Le creuset scellé est disposé verticalement dans un autoclave cylindrique en or (pur à 99,99%) de 3,5 cm de diamètre et 36 cm de hauteur (cf. Figure 1). La partie inférieure, contient la réserve nutritive. Elle est séparée de la partie supérieure, recevant les germes, par un disque en or perforé (baffle) dont l'ouverture représente 5 à 25% de la section du cylindre.

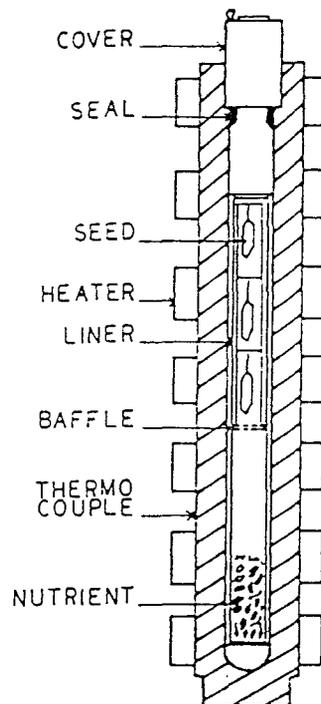


Figure 1 : Autoclave (d'après Belt et al.^[3]).

- *Elements chauffants :*

L'autoclave est équipé de sept bandes de chauffage de 500 Watts chacune, regroupées en trois zones pour contrôler le gradient vertical du four.

- *Température et pression :*

Les contrôles des températures et pressions sont extérieurs à l'enceinte de croissance. La stabilité de la chaîne de mesure de température est de $0,3^{\circ}\text{C}$. Ceci inclut les fluctuations de tension électrique, la stabilité des jonctions froides et la stabilité de la source froide de référence.

- *Croissance cristalline :*

Les principaux résultats concernant la croissance hydrothermale de KTP sont regroupés Tableau 1. Hormis les travaux de BELT et al.^[3] améliorant le procédé BIERLEIN et al.^[2], les seuls travaux originaux sont ceux de JIA et al.^[4] qui utilisent KF comme minéraliseur.

La croissance hydrothermale de KTP est réalisée sur germes. Ce sont des lames taillées selon certaines directions cristallographiques, correspondant à des faces cristallines naturelles. BELT et al.^[3] utilisent des lames (011) (cf. Figure 2.b), orientées à $\pm 2^{\circ}$ de la direction [011]. Elles sont polies puis attaquées chimiquement avant utilisation. La durée de la synthèse est de 5 à 6 semaines. La morphologie des cristaux ^[2] (cf. Figure 2.a) est semblable à celle obtenue par les flux (cf. § IV.2.2.b.2.).

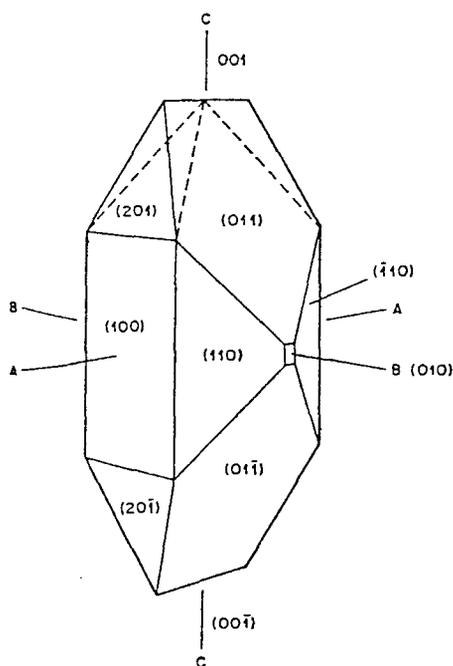


Figure 2.a : Morphologie de KTP synthétisé par voie hydrothermale (d'après Laudise et al.^[7]).

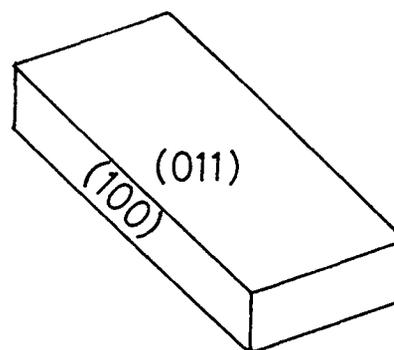


Figure 2.b : Germe orienté (011).

TABLEAU 1 : Croissance de KTP par voie hydrothermale : conditions typiques de synthèse.

Température du germe (°C)	Ecart de température entre la réserve nutritive et le germe (°C)	Pression (atm.)	Nature de l'autoclave Volume de l'autoclave (cm ³)	Minéraliseur	Orientation du germe (hkl)	Vitesse de croissance dans la direction [hkl] (Å/s)	Remarque	Auteur et référence
520 - 560	+30 à +70	1630 - 1900	Ag ou Au	KH ₂ PO ₄	(001)	3,3 - 29,8	-	Belt ^[5] (1981) Liu ^[6] (1981)
375	+50	680	Pt 77	K ₂ HPO ₄ -KPO ₃	(201) (010) (001)	8,1 - 16,2 78,7	Vitesse selon [010] généralement supérieure Qualité médiocre	Laudise ^[7] (1986)
370 - 420	-	970	Pt ou Au 27	KF	Croissance spontanée	-	-	Jia ^[4] 1986)
590	+25	1700	Au 347	K ₆ P ₄ O ₁₃	(011)	16,5 - 24,8	Méthode "haute température"	Belt ^[3] (1988)
475	+50	1430	Au 347	K ₂ HPO ₄	(011)	16,5 - 24,8	Méthode "basse température"	Belt ^[3] (1988)

Le procédé hydrothermal est performant par la dimension des cristaux obtenus, mais la détérioration des qualités optiques du matériau à certaines longueurs d'onde, liée à l'incorporation de groupement OH^- , est inévitable. L'analyse par absorption infrarouge indique une teneur en OH^- de 50 ppm environ [3]. Le spectre IR (cf. Figure 3) révèle un pic d'absorption à $2,80 \mu\text{m}$ [2,8], contrairement aux cristaux obtenus dans les flux.

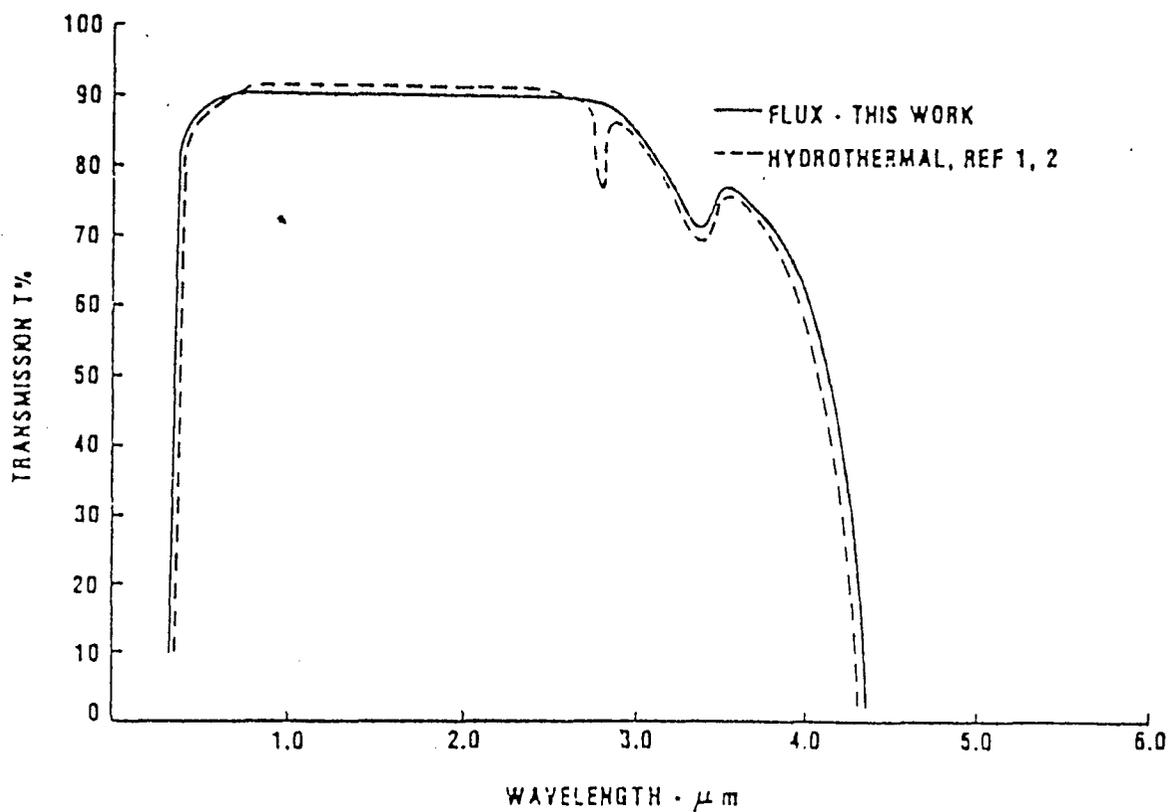


Figure 3 : Spectre en transmission de KTP (d'après Ballman et al.[23]).

Si la présence de OH^- n'affecte pas directement l'absorption à $1,064 \mu\text{m}$ - $0,532 \mu\text{m}$, elle peut faciliter l'incorporation d'ions Fe^{3+} , jugés responsables de la coloration résiduelle des cristaux [3]. Cette coloration peut être à l'origine de l'absorption supérieure des cristaux hydrothermaux par rapport à ceux obtenus en flux. Les coefficients d'absorption, mesurés à $0,532 \mu\text{m}$ et $1,064 \mu\text{m}$ sur des KTP de différentes origines sont résumés Tableau 2.

TABLEAU 2 : Coefficients d'absorption de KTP mesurés à 0,532 μm et 1,064 μm .

Coefficient d'absorption α (cm^{-1})	Synthèse hydrothermale	Synthèse en flux (Nancy)
α (0,532 μm)	Belt et al. ^[9] : quelques % Ecole Normale Supérieure ^[11] : 2,5% Quantel ^[11] : 4%	Mangin et al. ^[10] : 0,6% à 8%
α (1,064 μm)	Belt et al. ^[9] : 1% Ecole Normale Supérieure ^[11] : 0,5% Quantel ^[11] : 0,8%	Mangin et al. ^[10] : 0,03% à 0,3%

Il est permis de penser, que la liaison courte Ti-O ($\sim 1,73 \text{ \AA}$)^[8], responsable de la forte polarisation non linéaire de KTP, peut être altérée par la présence d'ions Fe^{3+} localisés dans les sites Ti^[12] et par les ions OH^- localisés à proximité des sites Ti ^[13].

I.2.- CROISSANCE EN SOLUTION : SYSTEME CHIMIQUE

La synthèse de KTP en solution à haute température implique l'utilisation de systèmes chimiques complexes. Le nombre important de constituants chimiques mis en jeu et la possibilité de former des composés variés rendent la prospection des diagrammes de phases indispensable.

La première synthèse de KTP est réalisée en 1890 par OUVRARD^[14] lors de l'étude du système pseudoternaire $\text{TiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-K}_2\text{O}$ (c.f. Figure 4.a). L'exploration de la ligne $\text{TiO}_2\text{-KPO}_3$ révèle la cristallisation de différents composés suivant les proportions initiales d'oxyde de titane et de métaphosphate de potassium.

En employant peu d'oxyde de titane par rapport au métaphosphate il obtient par refroidissement très lent le pyrophosphate de titane TiP_2O_7 . En augmentant la quantité d'oxyde de titane il y a cristallisation du phosphotitanate de potassium $\text{KTi}_2(\text{PO}_4)_3$ puis de TiO_2 sous forme rutile. L'étude des lignes $\text{TiO}_2\text{-K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ et $\text{TiO}_2\text{-K}_3\text{PO}_4$ conduit à la cristallisation d'un nouveau composé : le monophosphate de potassium et de titanyl KTiOPO_4 .

Ce n'est qu'en 1971 que ces travaux seront corroborés par ceux de MASSE et al.^[15] qui au cours d'une étude consacrée à $\text{KTi}_2(\text{PO}_4)_3$ identifient KTiOPO_4 . Lorsque les proportions molaires de métaphosphate de potassium et d'oxyde de titane varient du rapport $\text{KPO}_3/\text{TiO}_2 = 4$ à 1,5, $\text{KTi}_2(\text{PO}_4)_3$ et KTiOPO_4 coprécipitent par refroidissement. KTiOPO_4 est majoritaire lorsque le rapport $\text{KPO}_3/\text{TiO}_2$ tend vers 1,5. Au-delà, pour $\text{KPO}_3/\text{TiO}_2 = 1$, des aiguilles de rutile cristallisent. Le large domaine de composition chimique, exploré par MASSE et al.^[15] au cours du refroidissement (80°C/heure) est à l'origine de la coprécipitation de KTiOPO_4 et $\text{KTi}_2(\text{PO}_4)_3$ pour le rapport initial $\text{KPO}_3/\text{TiO}_2$ compris entre 4 et 1,5. Dans les mêmes conditions initiales, OUVRARD^[14] cristallise uniquement la phase $\text{KTi}_2(\text{PO}_4)_3$. Les faibles vitesses de refroidissement, utilisées dans ce cas (inférieures à 1°C/heure), évitent l'interception de la trajectoire de cristallisation de $\text{KTi}_2(\text{PO}_4)_3$ (phase haute température) avec la zone de cristallisation de KTiOPO_4 (cf Figure 4.a).

En 1980, GIER^[16] brevète dans le système $\text{TiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-K}_2\text{O}$, une zone comprise entre les lignes $\text{TiO}_2\text{-KPO}_3$ et $\text{TiO}_2\text{-K}_4\text{P}_2\text{O}_7$, dans laquelle la seule phase qui cristallise est KTiOPO_4 (c.f. Figure 4.a : zone hachurée).

Hormis ces études dans ce diagramme, le système $\text{TiO}_2\text{-K}_2\text{O-P}_2\text{O}_5$ n'a fait l'objet que de rares travaux. Les études de BELIAEV et al.^[17] établissent une fraction du diagramme pseudo-quatenaire $\text{TiO}_2\text{-K}_2\text{TiO}_3\text{-K}_3\text{PO}_4\text{-K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ (cf. Figure 4.b). DAMAZYAN et al.^[18] et SLOBODYANIK et al.^[19] identifient respectivement les composés $\text{K}_4\text{Ti}_4\text{P}_2\text{O}_{15}$ et $\text{K}_4\text{Ti}_4\text{P}_6\text{O}_{25}$ dans le système $\text{TiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-K}_2\text{O}$.

En 1983, les premières synthèses de KTP au Laboratoire de Minéralogie et Cristallographie sont faites par MARNIER et BOULANGER. Ils réalisent une série d'expériences dans le système chimique $\text{TiO}_2, \text{P}_2\text{O}_5, \text{K}_2\text{O}, \text{KX}$ avec $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$ ^[20]. Ils prospectent, en particulier, le système $\text{TiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-K}_2\text{O}$ pour vérifier la localisation de la zone monophasée KTiOPO_4 par rapport à la zone diphasée $\text{KTi}_2(\text{PO}_4)_3\text{-KTiOPO}_4$ (cf. § I.2.1.a.3).

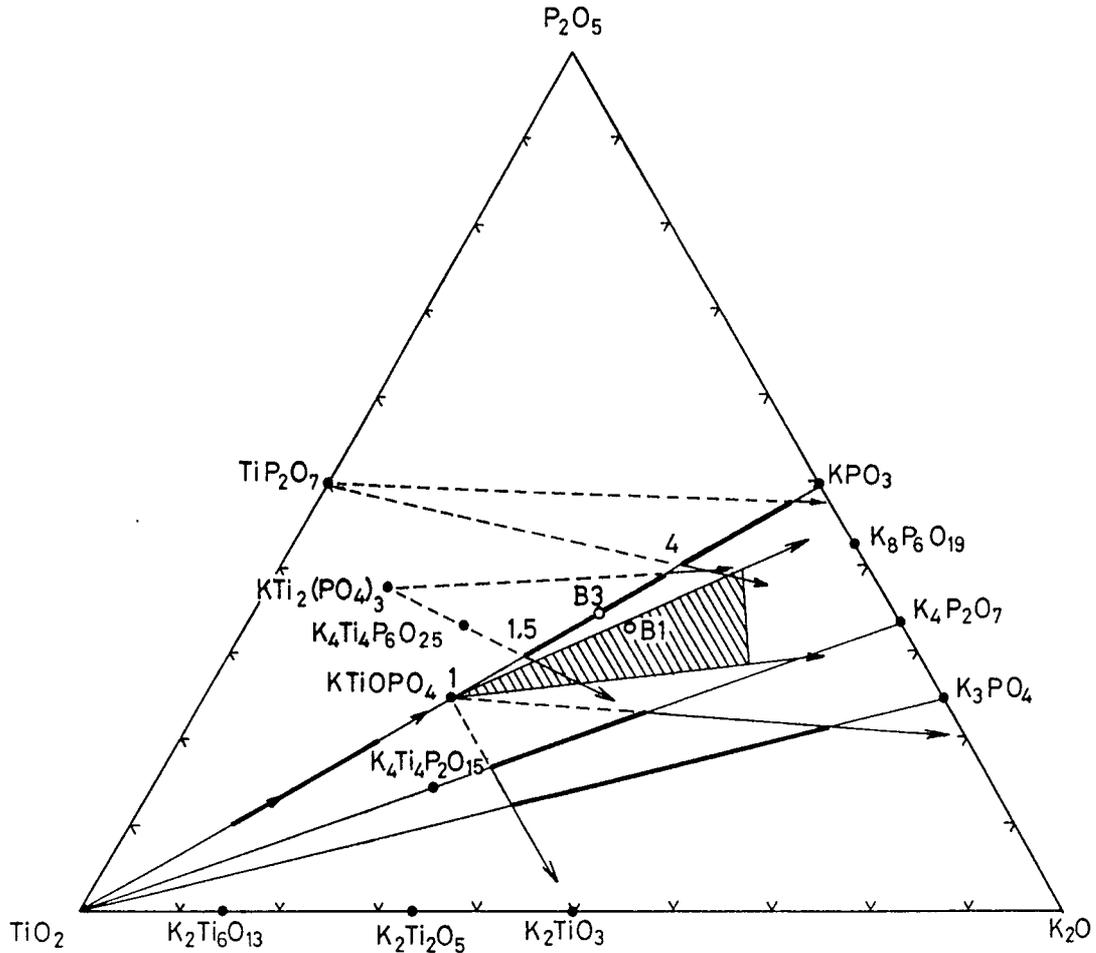


Figure 4.a : Diagramme pseudoternaire $\text{TiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-K}_2\text{O}$. Les nombres indiqués sur la ligne $\text{TiO}_2\text{-KPO}_3$, représentent les valeurs des rapports $\text{KPO}_3/\text{TiO}_2$. La zone hachurée correspond au domaine de cristallisation de KTP breveté par GIER [16].

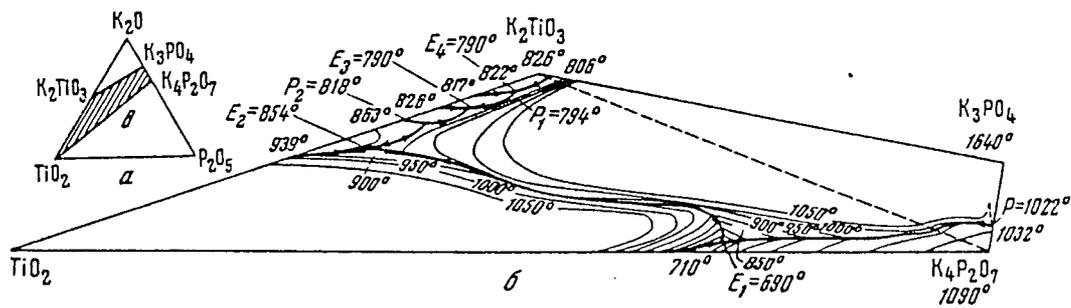


Figure 4.b : Diagramme pseudoquaternaire $\text{TiO}_2\text{-K}_2\text{TiO}_3\text{-K}_3\text{PO}_4\text{-K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ [17].

I.2.1.- PROSPECTION DES DIAGRAMMES DE PHASES

Les diagrammes de phases des composés inorganiques sont déterminés par diverses méthodes. Ils sont généralement obtenus par analyse thermique différentielle. La solubilité de KTiOPO_4 dans KPO_3 a ainsi été déterminée par DAMAZYAN et al.[21].

Lorsqu'on dispose du matériau cristallisant dans le domaine de composition chimique étudié, on opère de la manière suivante : le composé cristallisé, finement broyé, est mélangé aux constituants formant le flux. L'ensemble est porté à une température T_0 plusieurs jours puis trempé. La mesure de la quantité cristallisée restante, permet de calculer la solubilité du cristal à la température T_0 , dans le flux considéré. Les courbes de solubilité de KTiOPO_4 dans $\text{K}_6\text{P}_4\text{O}_{13}$, $3\text{K}_2\text{WO}_4 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ et $\text{K}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ sont ainsi établies par JACCO et al.[22], BALLMAN et al.[23] et VORONKOVA et al.[24] respectivement.

Signalons le procédé optique développé par XIANGYANG et al.[25] pour étudier la solubilité de KTiOPO_4 dans $\text{K}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$, $\text{K}_6\text{P}_4\text{O}_{13}$ et $\text{K}_8\text{P}_6\text{O}_{19}$.

Ces méthodes sont longues et laborieuses et présentent l'inconvénient d'ignorer l'évolution de la composition chimique au cours de l'expérience. En particulier, le temps de solubilisation des différents constituants est déterminé de façon empirique et l'apparition de phases parasites au cours du refroidissement peut conduire à des erreurs (cf. § I.2.2.a).

La mise au point d'appareillages destinés à suivre la composition chimique du milieu réactionnel en fonction de la température a fait l'objet de quelques travaux originaux. Ces méthodes consistent à prélever une fraction de la solution et à déterminer sa composition par analyse chimique. BARBER et al.[26] échantillonnent la solution au moyen d'un système complexe basé sur la variation de la pression interne du four. Ils établissent ainsi la courbe de solubilité du carbure de calcium dans différents flux. La difficulté majeure de telles méthodes, est inhérente à la construction et à la mise en oeuvre des appareils. Ces difficultés sont largement atténuées par MARNIER et al.[27,28] qui mettent au point un procédé original d'investigation, dénommé "méthode d'extraction", destiné à la détermination des conditions de croissance de monocristaux dans les flux.

I.2.1.a.- Méthode d'extraction

Elle permet, par la mesure de la composition chimique en fonction de la température et du temps, de suivre les états successifs du milieu réactionnel : mise en température, homogénéisation, refroidissement lent.

I.2.1.a.1.- PRINCIPE

La méthode consiste à prélever régulièrement et sans perturbation, une faible quantité de la phase liquide (inférieure à 10 mg). La température est déterminée simultanément et les échantillons sont analysés par microsonde électronique (cf. § IV.1.3.a).

L'expérience type se décompose en trois parties : montée, palier et descente en température du système.

La première et la deuxième partie, consacrées à l'étude de la dissolution des constituants, est souvent négligée par les expérimentateurs. En particulier, lors de la mise en solution de mélanges d'oxydes, les vitesses de dissolution de ces derniers sont surestimées et de ce fait sont à l'origine de la non reproductibilité des expériences. C'est pourquoi, on détermine la composition de la phase liquide, au cours de la montée en température et au cours du palier à haute température. Ces mesures fournissent les courbes de dissolution de chaque constituant en fonction de la température et du temps. MARNIER et al.^[28] montrent ainsi, qu'il faut environ 150 heures pour dissoudre complètement TiO_2 dans NaBO_2 et Fe_2O_3 à des températures comprises entre 1040°C et 1165°C .

La troisième partie concerne les phénomènes de cristallisation. Au cours d'un refroidissement lent (environ $1^\circ\text{C}/\text{heure}$), on procède à des prélèvements systématiques jusqu'à la solidification du mélange. Les courbes représentant l'évolution des concentrations des constituants en fonction de la température sont caractéristiques de l'apparition des phases ayant cristallisées. On en déduit la ou les températures de début de cristallisation et on peut faire des hypothèses sur la nature des cristaux formés et sur le rendement de cristallisation.

Les échantillons prélevés sont extraits du four très rapidement et subissent une trempe de manière à éviter toute cristallisation. Des informations supplémentaires sont obtenues sur les conditions de cristallisation si l'on fait subir un traitement thermique à l'échantillon. L'extraction lente de l'échantillon au sein du gradient thermique du four provoque la cristallisation du composé correspondant à la composition trempée extraite. En faisant succéder aux prélèvements trempés quelques prélèvements lents, on obtient des renseignements très précieux sur la nature de la phase qui précipite pour une composition donnée.

Ce type d'investigation, très utile lorsque les mélanges initiaux sont complexes, permet d'établir les conditions de cristallisation de phases distinctes. L'organigramme d'une expérience type est représenté Tableau 3.

I.2.1.a.2.- APPAREILLAGE

Le montage schématisé Figure 5 comprend un four surmonté de l'appareil de prélèvement : dans sa partie supérieure, un vérin pneumatique assure les déplacements verticaux prédéterminés. Une tige d'alumine fixée à la base du vérin est équipée d'un thermocouple Pt/Pt-Rh et à sa partie inférieure d'un fil de platine vertical muni de boucles servant à prélever quelques perles sur toute la hauteur du creuset. On révèle ainsi, le cas échéant, la présence d'un gradient de composition chimique vertical.

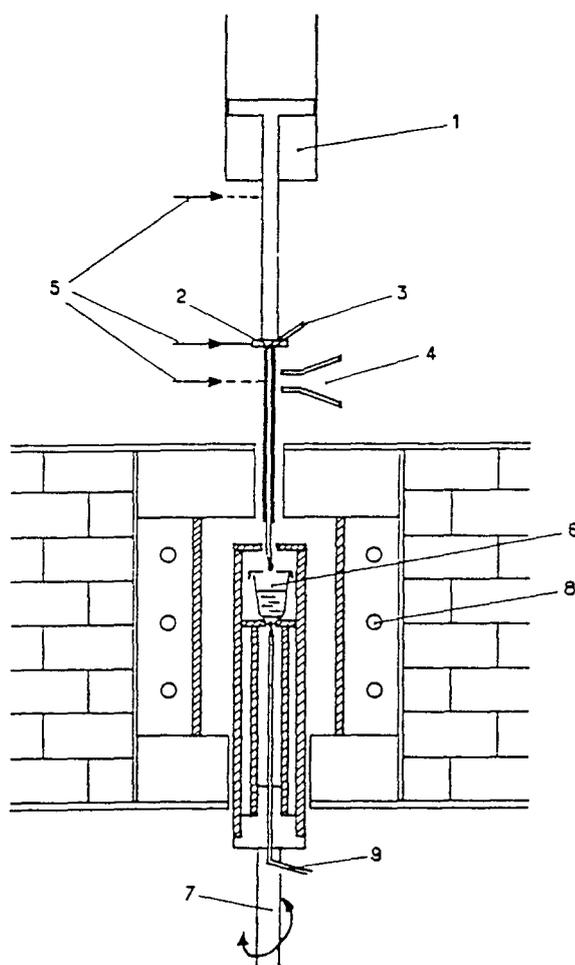
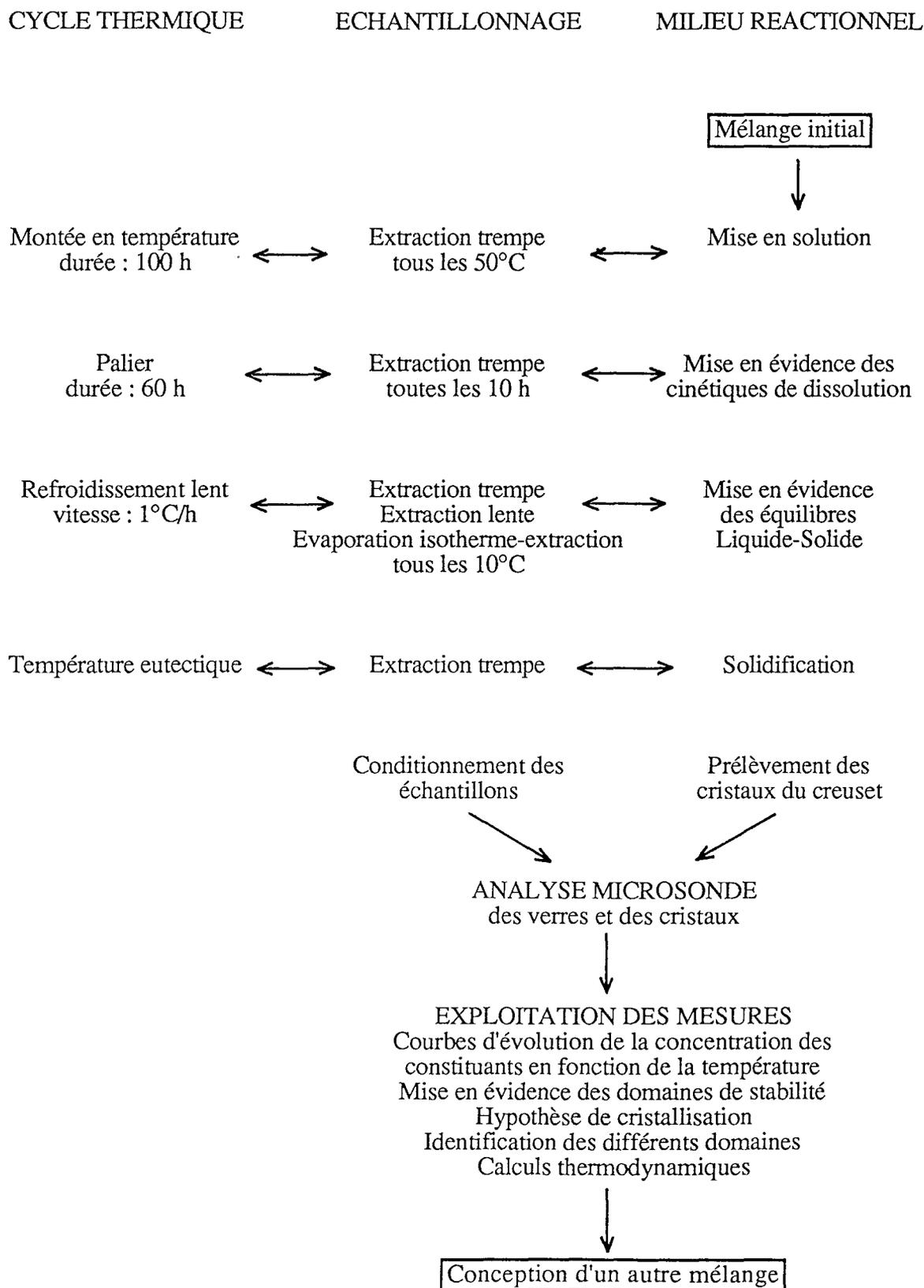


Figure 5 : Système d'extraction : (1) vérin, (2) sortie du thermocouple de prélèvement, (3) butée de positionnement, (4) système de trempe, (5) détecteurs de position, (6) creuset, (7) système d'agitation, (8) éléments chauffants, (9) thermocouple.

TABLEAU 3 : Organigramme d'une expérience d'extraction type.



I.2.1.a.3.- RÉSULTATS ET INTERPRÉTATION

L'utilisation de la méthode d'extraction à l'étude de la synthèse de KTP à fait l'objet de six expériences depuis 1983, dont deux dans le système $\text{TiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-K}_2\text{O}$ par MARNIER et BOULANGER^[20]. Nous avons réalisé quatre expériences dans le système $\text{TiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-K}_2\text{O-KX}$ avec $X = \text{F, Cl}$. Les références et les compositions molaires des différents mélanges sont répertoriées Tableau 4.

TABLEAU 4 : Compositions molaires initiales des mélanges prospectés par la méthode d'extraction.

Constituants Référence	TiO ₂	K ₂ O	P ₂ O ₅	KF	KCl
B1	0,289	0,412	0,298	-	-
B3	0,300	0,350	0,350	-	-
C1	0,091	0,320	0,320	-	0,269
C2	0,091	0,320	0,320	0,269	-
C3	0,111	0,390	0,390	-	0,108
C4	0,100	0,352	0,352	-	0,196

I.2.1.a.3.1.- Evolution des concentrations des constituants en fonction de la température

La représentation de la variation des concentrations des constituants en fonction de la température constitue la première étape.

Les constituants sont généralement considérés sous leur forme initiales (oxydes dans le cas de KTP) mais la forme atomique est également envisageable. L'évolution de chaque concentration en fonction de la température met en évidence des variations brutales consécutives aux cristallisations. Les expériences B1 et B3 ont été décrites par MARNIER et BOULANGER^[20]. L'évolution des concentrations de TiO₂, P₂O₅ et K₂O en fonction de T montre la cristallisation d'un composé au-dessous de 1050°C et de 1070°C pour B1 et B3 respectivement.

Lorsque les rendements de cristallisation sont beaucoup moins marqués que dans ces expériences, la variation des concentrations en fonction de T est quasiment linéaire. On trace l'évolution des rapports des concentrations caractéristiques qui sont choisis en fonction du composé présumé qui cristallise. Pour les expériences C1, C2, C3 et C4 réalisées dans le

système $\text{TiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-K}_2\text{O-KX}$ ($X = \text{F, Cl}$), nous traçons les rapports des fractions atomiques $\text{Ti}/\text{Ti}+\text{K}$ en fonction de T (cf. Figures 6a, 6b, 6c et 6d).

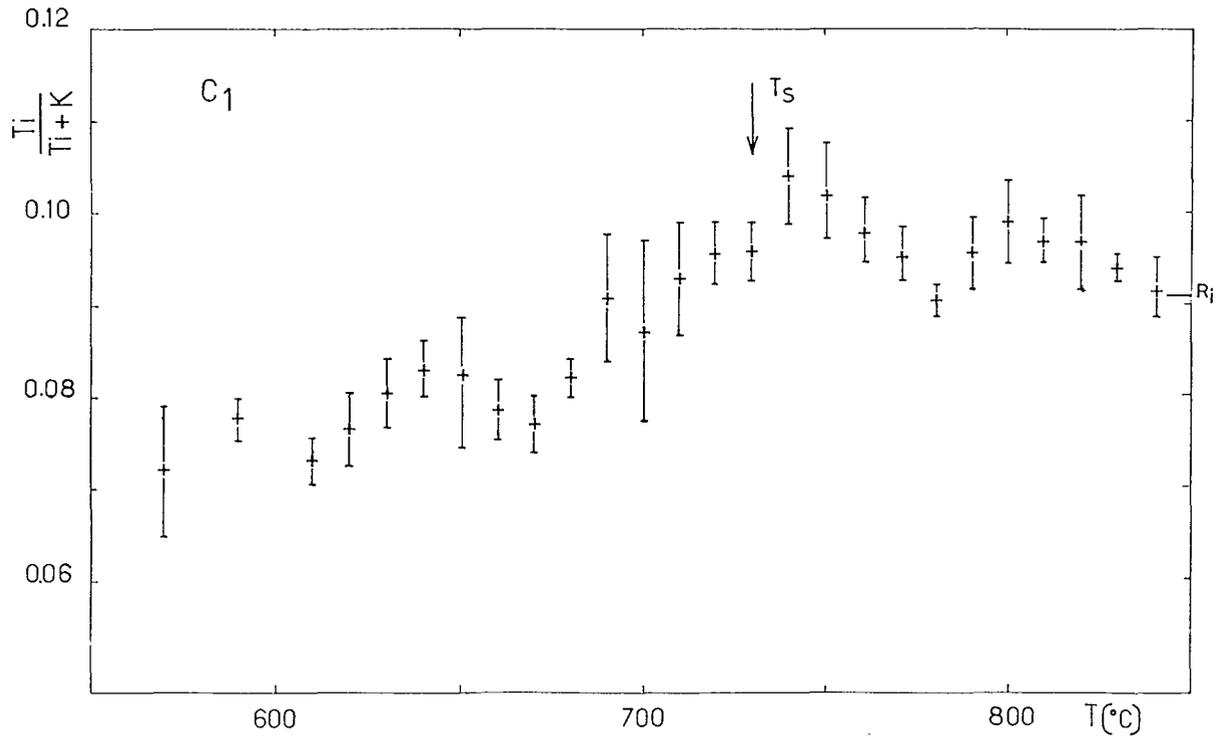


Figure 6.a : Expérience C1 - Variation du rapport des fractions atomiques $\text{Ti}/\text{Ti}+\text{K}$ en fonction de la température. T_s : température de début de cristallisation de KTP, R_i : rapport initial.

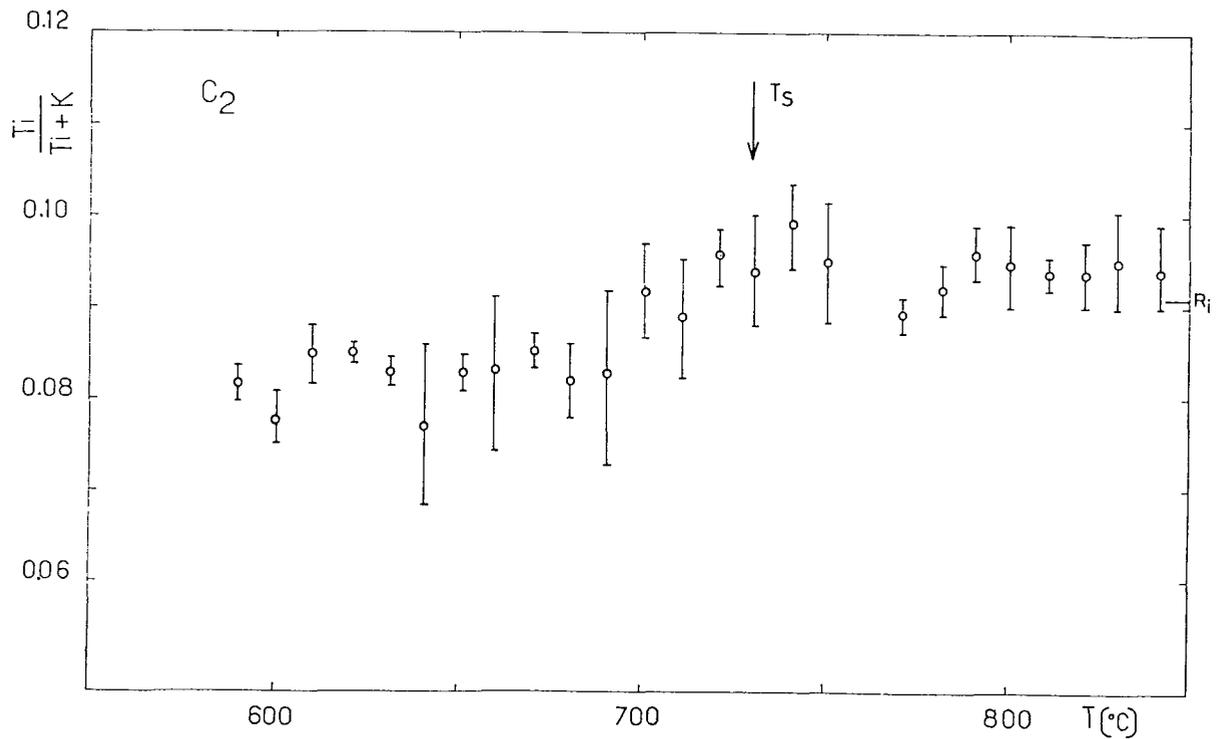


Figure 6.b : Expérience C2 - Variation du rapport des fractions atomiques $\text{Ti}/\text{Ti}+\text{K}$ en fonction de la température. T_s : température de début de cristallisation de KTP, R_i : rapport initial.

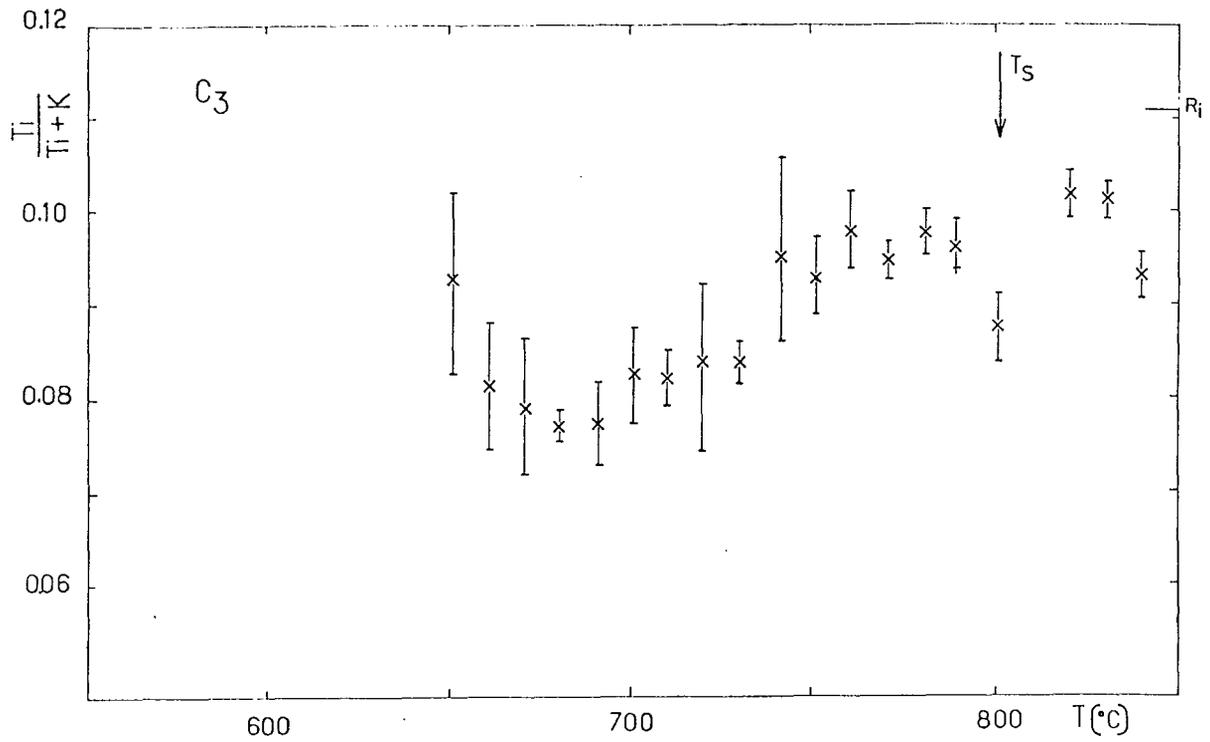


Figure 6.c : Expérience C3 - Variation du rapport des fractions atomiques Ti/Ti+K en fonction de la température. T_s : température de début de cristallisation de KTP, R_i : rapport initial.

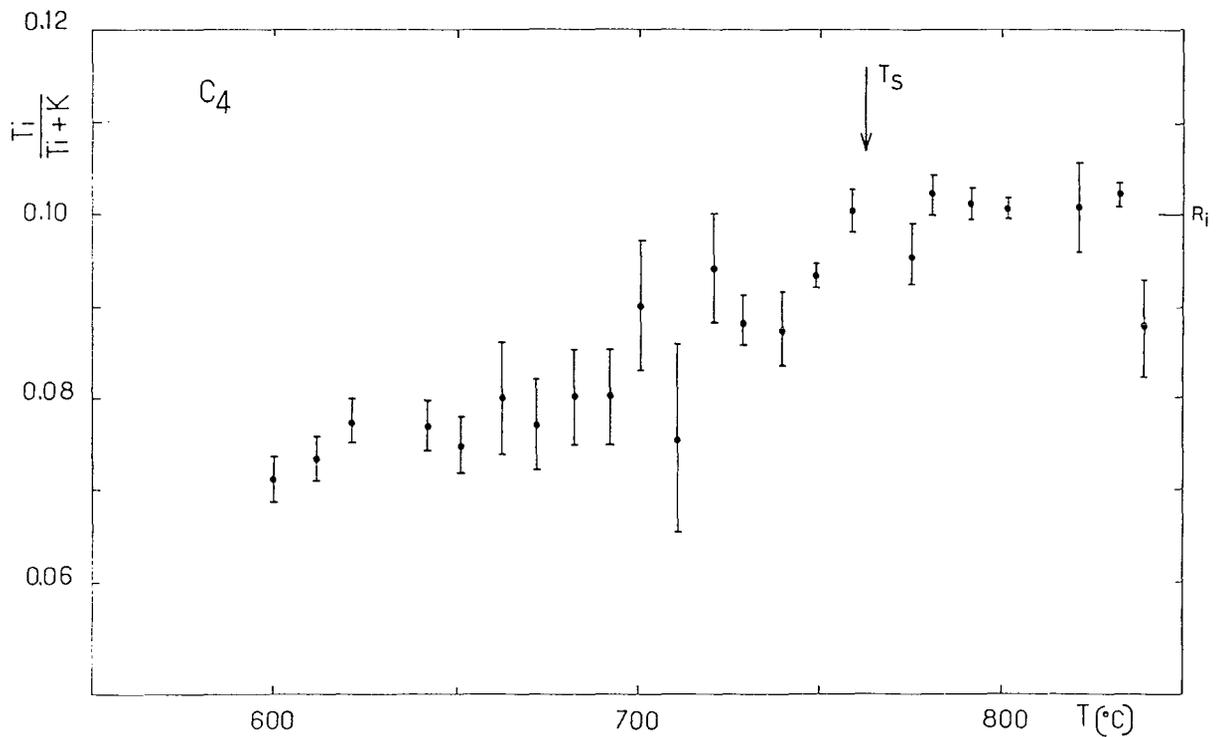


Figure 6.d : Expérience C4 - Variation du rapport des fractions atomiques Ti/Ti+K en fonction de la température. T_s : température de début de cristallisation de KTP, R_i : rapport initial.

Ces figures montrent que les rapports Ti/Ti+K à haute température sont égaux aux rapports des mélanges initiaux. Cela prouve la mise en solution totale des composés de départ et

de TiO_2 en particulier. Au-dessous de la température T_s , le rapport $\text{Ti}/\text{Ti}+\text{K}$ décroît consécutivement à la cristallisation de KTiOPO_4 . Les températures de début de cristallisation T_s figurent Tableau 5.

TABLEAU 5 : Températures de début de cristallisation de KTP pour les mélanges de stoechiométrie C1, C2, C3, C4, B1 et B3.

Référence	T_s (°C)
C1	730
C2	730
C3	800
C4	760
B1	1032
B3	1032

I.2.1.a.3.2.- Hypothèse de cristallisation

Cela consiste à déterminer pour différents degrés d'avancement réactionnel x , la concentration C_i de chaque espèce i par la relation [20]:

$$C_i(x) = \frac{C_i^0 - x \nu_i}{1 - x} \quad (1.1)$$

C_i^0 : concentration molaire initiale du constituant i .

ν_i : coefficient stoechiométrique du constituant i pour une hypothèse de cristallisation donnée.

x : degré d'avancement de la réaction.

Le report des points expérimentaux, sur les courbes théoriques $C_i(x)$ permet de savoir quelles hypothèses de cristallisation sont correctes.

Les expériences B1 et B3, qui prospectent respectivement les lignes KTiOPO_4 - " $\text{K}_8\text{P}_6\text{O}_{19}$ " et KTiOPO_4 - KPO_3 , sont, au vu du diagramme (Figure 4.a), susceptibles de faire cristalliser $\text{KTi}_2(\text{PO}_4)_3$ à haute température et KTiOPO_4 à plus basse température. Nous avons fait ces hypothèses de cristallisation et porté les points expérimentaux sur les courbes $C_i(x)$ (cf. Figures 7a et 7b). La courbe théorique $C_{\text{TiO}_2}(x)$, commune aux deux

hypothèses de cristallisation de $\text{KTi}_2(\text{PO}_4)_3$ et de KTiOPO_4 , est donc choisie comme base : pour une température, la concentration expérimentale de TiO_2 , est placée sur la courbe théorique $C_{\text{TiO}_2}(x)$ définissant ainsi le degré d'avancement pour les concentrations expérimentales $C_{\text{P}_2\text{O}_5}(x)$ et $C_{\text{K}_2\text{O}}(x)$. Leurs distributions sur les courbes $C_i(x)$ théoriques déterminent la phase qui cristallise en fonction de la température.

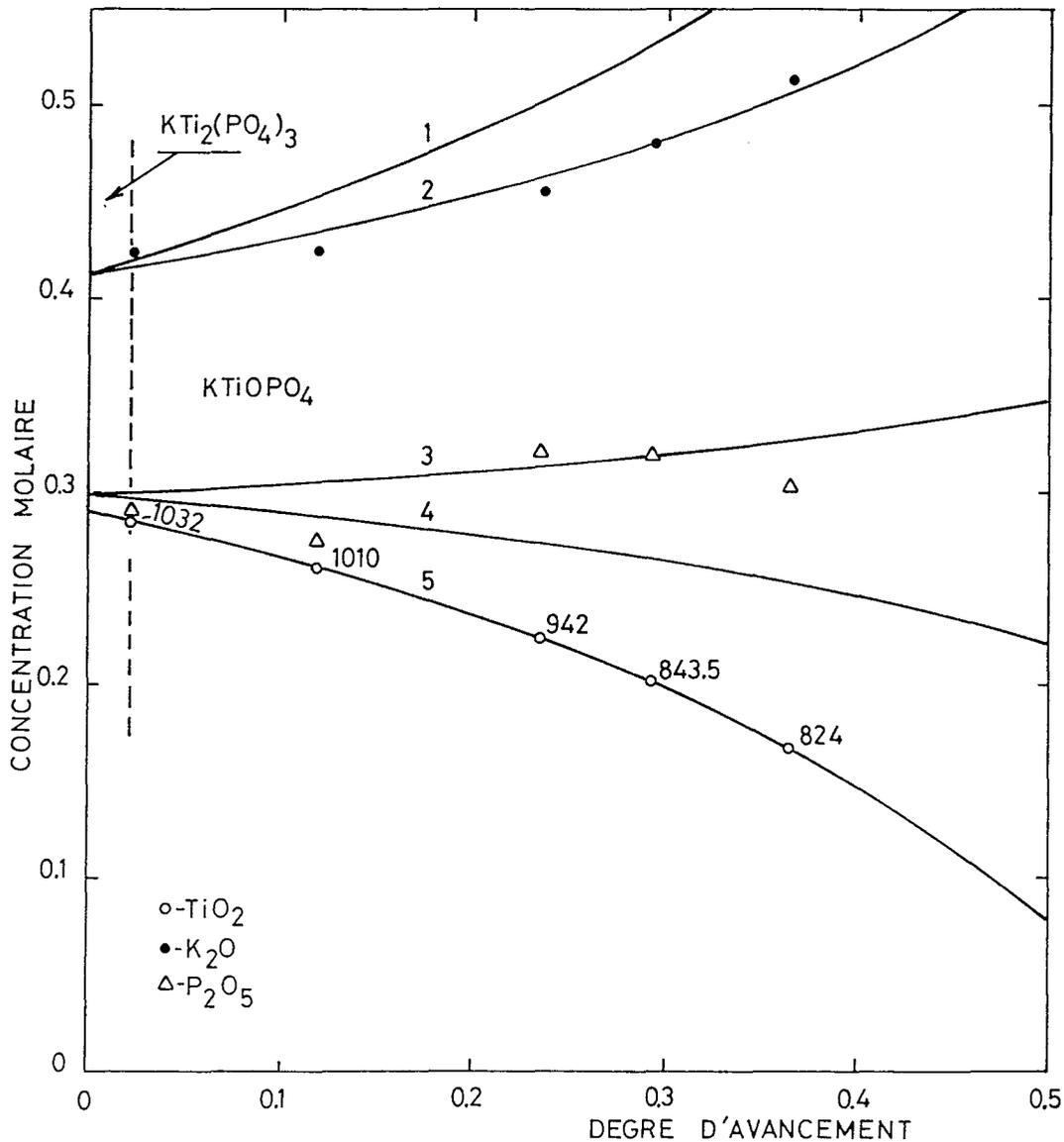


Figure 7.a : Expérience B1 - Variation des concentrations des oxydes TiO_2 , P_2O_5 , K_2O en fonction du degré d'avancement pour différentes hypothèses de cristallisation :

- (1) $C_{\text{K}_2\text{O}}(x)$ hypothèse $\text{KTi}_2(\text{PO}_4)_3$.
- (2) $C_{\text{K}_2\text{O}}(x)$ hypothèse KTP.
- (3) $C_{\text{P}_2\text{O}_5}(x)$ hypothèse KTP.
- (4) $C_{\text{P}_2\text{O}_5}(x)$ hypothèse $\text{KTi}_2(\text{PO}_4)_3$.
- (5) $C_{\text{TiO}_2}(x)$ hypothèse KTP et $\text{KTi}_2(\text{PO}_4)_3$.

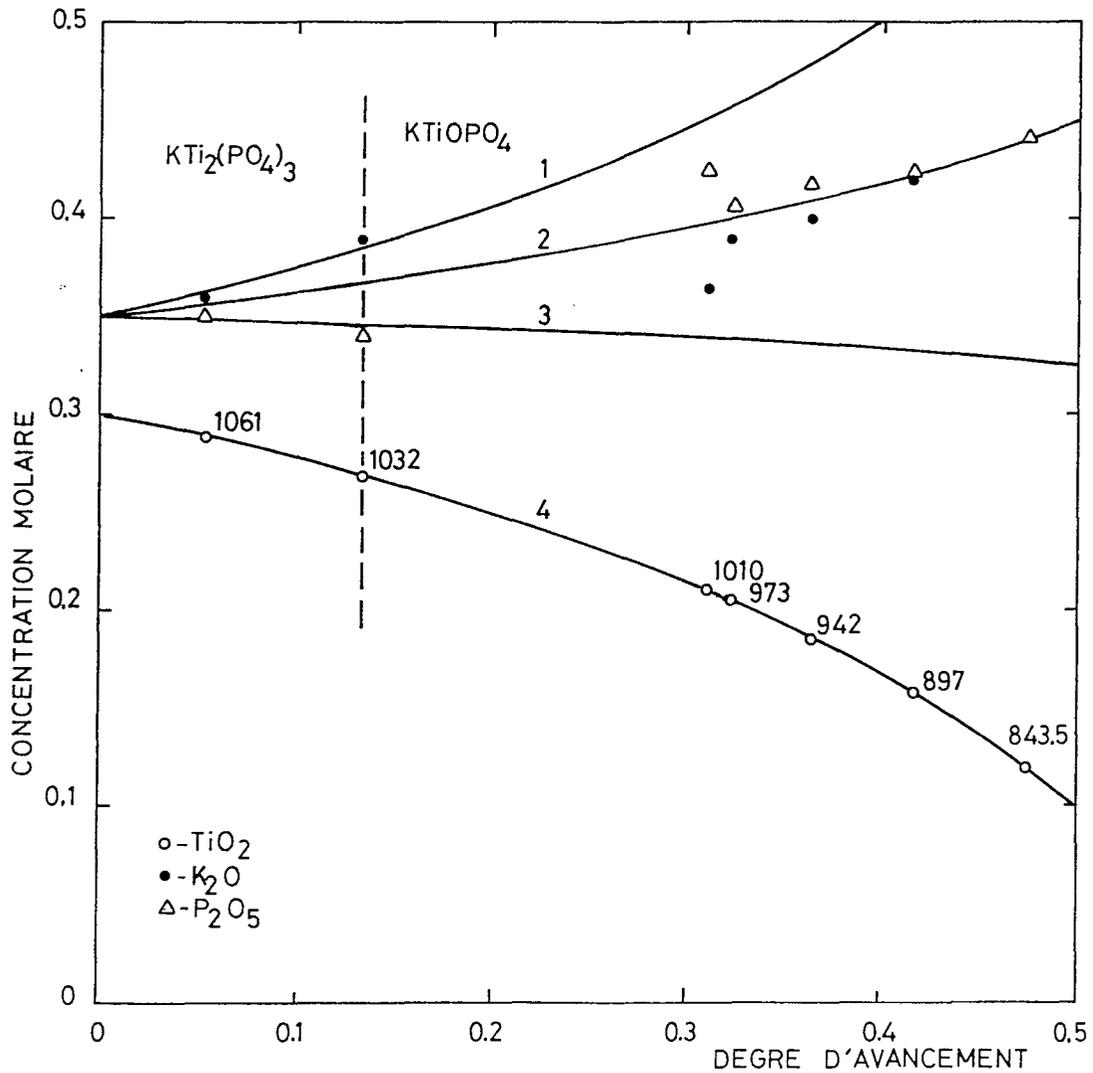


Figure 7.a : Expérience B3 - Variation des concentrations des oxydes TiO_2 , P_2O_5 , K_2O en fonction du degré d'avancement pour différentes hypothèses de cristallisation :

- (1) $C_{\text{K}_2\text{O}}(x)$ hypothèse $\text{KTi}_2(\text{PO}_4)_3$.
- (2) $C_{\text{K}_2\text{O}}(x)$ et $C_{\text{P}_2\text{O}_5}(x)$ hypothèse KTP.
- (3) $C_{\text{P}_2\text{O}_5}(x)$ hypothèse $\text{KTi}_2(\text{PO}_4)_3$.
- (4) $C_{\text{TiO}_2}(x)$ hypothèse KTP et $\text{KTi}_2(\text{PO}_4)_3$.

On constate que pour les expériences B1 et B3, la phase $\text{KTi}_2(\text{PO}_4)_3$ précipite initialement à haute température alors que KTiOPO_4 cristallise à une température plus basse (50°C environ). Cette hypothèse est en accord avec les analyses de MARNIER et BOULANGER^[20] révélant la présence de $\text{KTi}_2(\text{PO}_4)_3$ en faible quantité. La cristallisation de $\text{KTi}_2(\text{PO}_4)_3$ est beaucoup plus marquée pour B3 ($x = 0,13$) que pour B1 ($x = 0,02$). L'expérience B3 correspond aux conditions de croissance de $\text{KTi}_2(\text{PO}_4)_3$ décrites par OUVRRARD^[14] et MASSE et al.^[15].

I.2.1.a.3.3.- Cinétique de croissance

Les cinétiques de croissance sont généralement mesurées par thermogravimétrie sur monocristal (cf. Chapitre III). Cependant la méthode d'extraction permet, compte tenu des résultats concernant le degré d'avancement réactionnel x , de calculer la vitesse de réaction globale v_R . Cette grandeur instantanée se définit par la relation :

$$v_R = \frac{dx}{dt} \quad (1.2)$$

x : degré d'avancement.

t : temps.

Il existe une relation de proportionnalité entre la température T et le temps t puisque les expériences sont effectuées par refroidissement à la vitesse constante de 1°C par heure. Ceci permet de relier le degré d'avancement avec le temps.

Nous avons reporté sur les Tableaux 6.a et 6.b les vitesses d'avancement réactionnel en fonction de la température pour les expériences B1 et B3 et représenté leur variation Figure 8.

TABLEAU 6.a : Expérience B1 - Calcul de la vitesse d'avancement réactionnel pour quelques températures. x degré d'avancement repéré sur la Figure 7.a.

T ($^\circ\text{C}$)	Degré d'avancement x	Vitesse d'avancement $\frac{dx}{dt}$ ($10^{-3} \cdot \text{h}^{-1}$)
824	0,3650	-
843	0,2925	0,58
942	0,2350	1,73
1010	0,1175	4,32
1032	0,0225	1,25
1050	0	-

TABLEAU 6.b : Expérience B3 - Calcul de la vitesse d'avancement réactionnel pour quelques températures. x degré d'avancement repéré sur la Figure 7.b.

T (°C)	Degré d'avancement x	Vitesse d'avancement $\frac{dx}{dt}$ ($10^{-3} \cdot h^{-1}$)
843	0,4725	1,06
897	0,4150	1,17
942	0,3625	1,29
973	0,3225	-
1010	0,3100	8,07
1032	0,1325	2,76
1061	0,0525	-

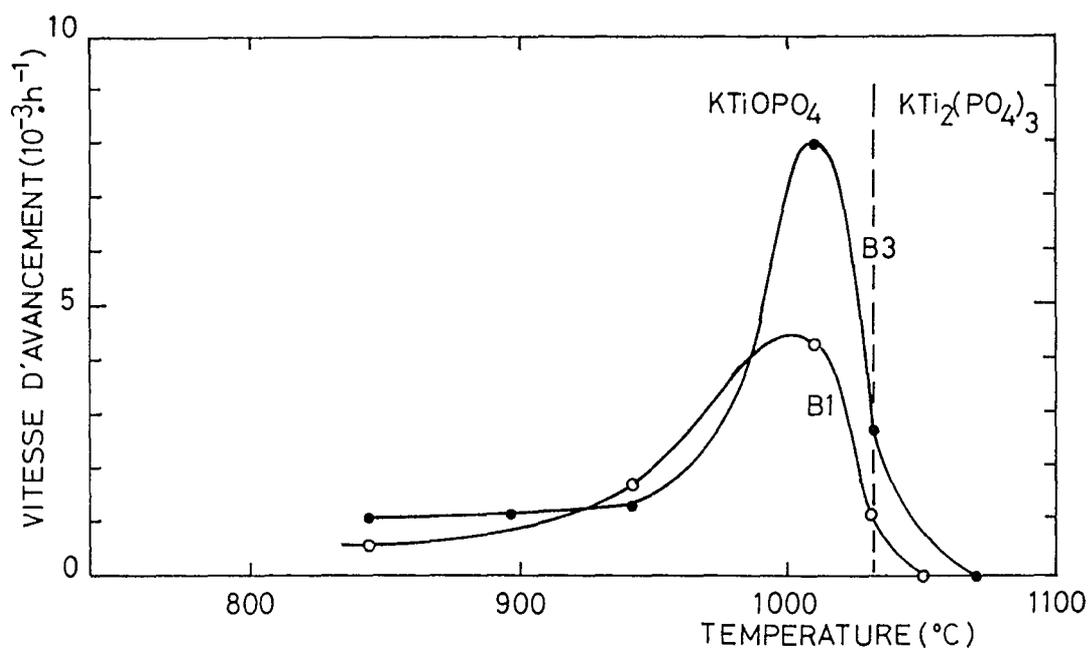


Figure 8 : Expériences B1 et B3 - Variation des vitesses d'avancement réactionnel en fonction de la température.

L'allure des courbes est identique pour les expériences B1 et B3. Elles sont semblables à celles déduites des études sur monocristal (cf. Chapitre III).

I.2.1.a.3.4.- *Autres exploitations*

Rappelons les grandeurs accessibles par la méthode d'extraction qui n'ont pas fait l'objet d'expérience pour KTP :

- Mise en évidence des cinétiques de dissolution de chaque constituant par échantillonnage de la solution au cours de la montée et du palier en température.
- Calcul du rendement de cristallisation en fonction de t et T , calcul de la vitesse massique globale de croissance et identification des cristaux obtenus en fonction de T par extraction lente des échantillons dans le gradient thermique du four ou par évaporation isotherme.
- Calculs thermodynamiques (cf. § I.2.3) à partir des mesures de solubilité des constituants.

I.2.1.b.- Définition d'un domaine de croissance monophasé

Au vu des difficultés inhérentes à l'exploitation du système chimique $\text{TiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-K}_2\text{O}$, en particulier à la maîtrise d'une zone de croissance de KTP monophasée, MARNIER et BOULANGER ont cherché à introduire un composé chimique supplémentaire dans le système précédent de manière à élargir et optimiser la zone de croissance monophasée tout en abaissant la viscosité. Une recherche, entreprise sur la chimie des phosphates à haute température, a révélé l'utilisation d'halogénures alcalins dans la synthèse de composés du type KPdPO_4 [29]. Les expériences réalisées en présence de KX avec $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$ ont donné des résultats positifs et ont conduit à la définition d'un nouveau système chimique : $\text{TiO}_2\text{-K}_2\text{P}_2\text{O}_6\text{-KX}$ avec $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$ [30,31]. La zone de croissance monophasée de KTiOPO_4 , est repérée par le quadrilatère A, B, C, D (cf. Figure 9).

TABLEAU 7 : Fractions molaires des points A, B, C, D mentionnés Figure 9.

	TiO_2	$\text{K}_2\text{P}_2\text{O}_6$	KX
A	0,164	0,802	0,034
B	0,643	0,321	0,036
C	0,115	0,058	0,827
D	0,029	0,141	0,830

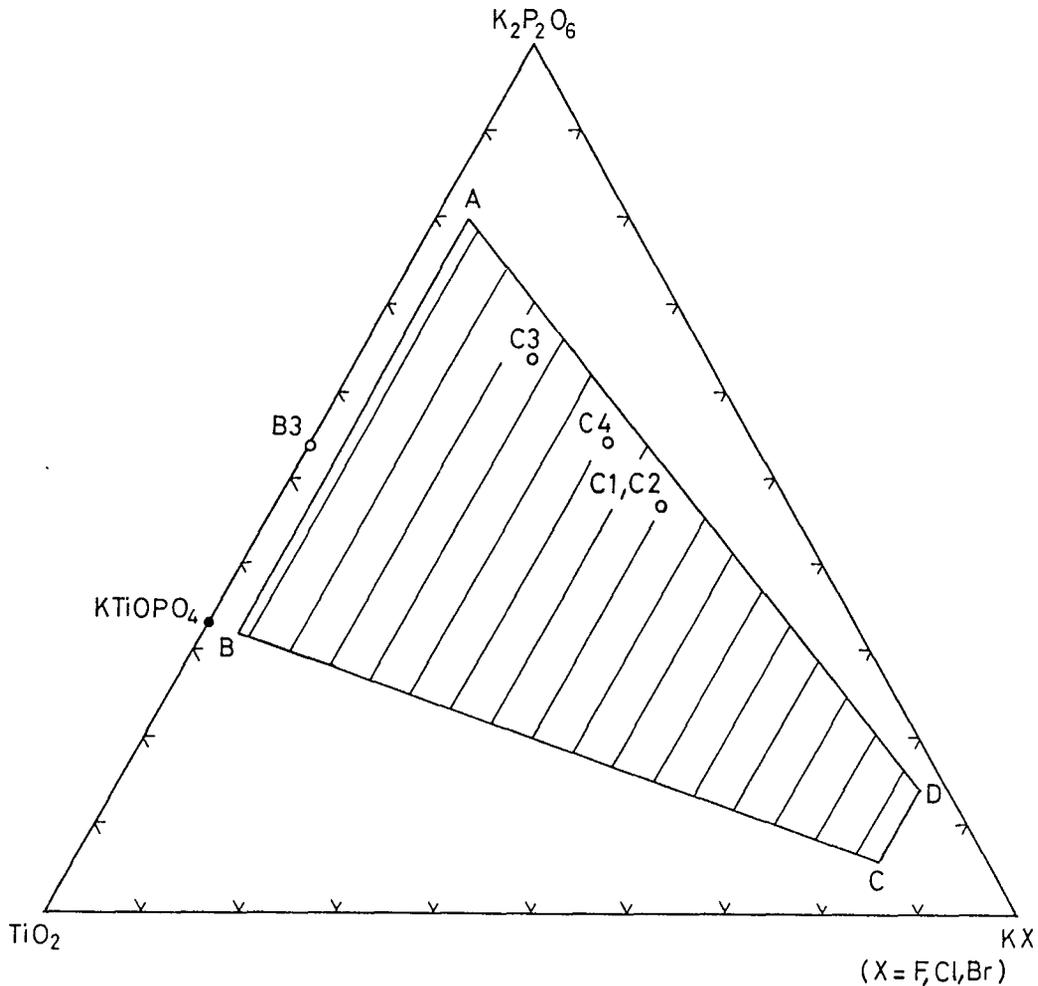


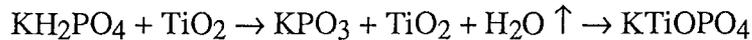
Figure 9 : Diagramme pseudoternaire $\text{TiO}_2\text{-K}_2\text{P}_2\text{O}_6\text{-KX}$ avec $X = \text{F, Cl, Br}$. Le quadrilatère A, B, C, D définit la zone où la phase solide en équilibre avec le flux correspond à KTiOPO_4 .

I.2.2.- CHOIX DU SOLVANT

Le rôle du solvant est d'abaisser la température de cristallisation du composé, éventuellement jusqu'à celle de l'eutectique. En général, on opère à une température aussi basse que possible. La conséquence est que la température eutectique doit être basse, et le solvant doit donc posséder un point de fusion peu élevé. L'expérience est souvent limitée par une température supérieure pour des raisons techniques ou physiques, comme l'existence d'une transformation cristallographique. Le fondant ne doit pas entrer en combinaison avec le composé à cristalliser ni former de composés avec les autres constituants du système. Il doit posséder un grand pouvoir dissociant vis à vis des constituants et des oxydes en particulier. Sa tension de vapeur doit être aussi basse que possible pour éviter la dérive du système chimique à hautes températures. Enfin il doit posséder une faible viscosité pour faciliter la cristallisation à basse température.

I.2.2.a.- Les principaux flux non halogénés

Les principaux travaux sur la croissance cristalline de KTP utilisent des flux ayant un excès plus ou moins important de K_2O par rapport à P_2O_5 [21,22,24,25]. $KTiOPO_4$ est préparé suivant la réaction :



Le flux est constitué à partir d'une proportion variable de KH_2PO_4 et K_2HPO_4 . Seuls, BALLMAN et al.[23] proposent un nouveau système chimique faisant intervenir des tungstates.

I.2.2.a.1.- SYSTEME CHIMIQUE $KTiOPO_4$ - KPO_3

Ce système a été prospecté par DAMAZYAN et al.[21] par analyse thermique différentielle. L'analyse des phases solides par rayons X met en évidence le caractère métastable de la région du système $KTiOPO_4$ - KPO_3 comprise entre 4 et 40 moles pour cent de $KTiOPO_4$ et en particulier la phase $KTi_2(PO_4)_3$ est en proportion plus ou moins importante, conformément aux travaux de OUVRARD[14] et MASSE et al.[15] DAMAZYAN et al.[21].ne signalent pas la présence de TiP_2O_7 décrit par OUVRARD[14] lorsque le mélange initial est proche du pôle KPO_3 . Compte-tenu de ces remarques et des vitesses de refroidissement ($600^\circ C/heure$), supérieures aux vitesses de sédimentation des espèces précipitées, les diagrammes proposés par DAMAZYAN et al.[21] ne représentent pas la solubilité de $KTiOPO_4$ dans KPO_3 car elle est établie dans un système hors équilibre.

I.2.2.a.2.- SYSTEME CHIMIQUE $KTiOPO_4$ - $K_5P_3O_{10}$

Ce système est étudié par VORONKOVA et al.[24] et par XIANGYANG et al.[25]. La première équipe procède par la méthode de dissolution de $KTiOPO_4$ dans $K_5P_3O_{10}$ décrite paragraphe I.2.1, la seconde procède par observation optique de la biréfringence du cristal. Nous avons exprimé la solubilité de $KTiOPO_4$ dans $K_5P_3O_{10}$ en fraction molaire x (Figure 10). $\ln x = f(1/T)$ est une fonction linéaire de l'inverse de la température absolue (Figure 12). Nous avons calculé l'enthalpie de fusion de $KTiOPO_4$ par la relation :

$$\ln x = - \frac{\Delta H_F}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_F} \right) \quad (1.3)$$

- où
- x : Fraction molaire du soluté.
 - ΔH_F : Enthalpie de fusion du soluté ($cal.mol^{-1}$).
 - R : Constante des gaz parfaits ($1,98726 cal.mol^{-1}.K^{-1}$).
 - T_F : Température de fusion du soluté (K).
 - T : Température (K).

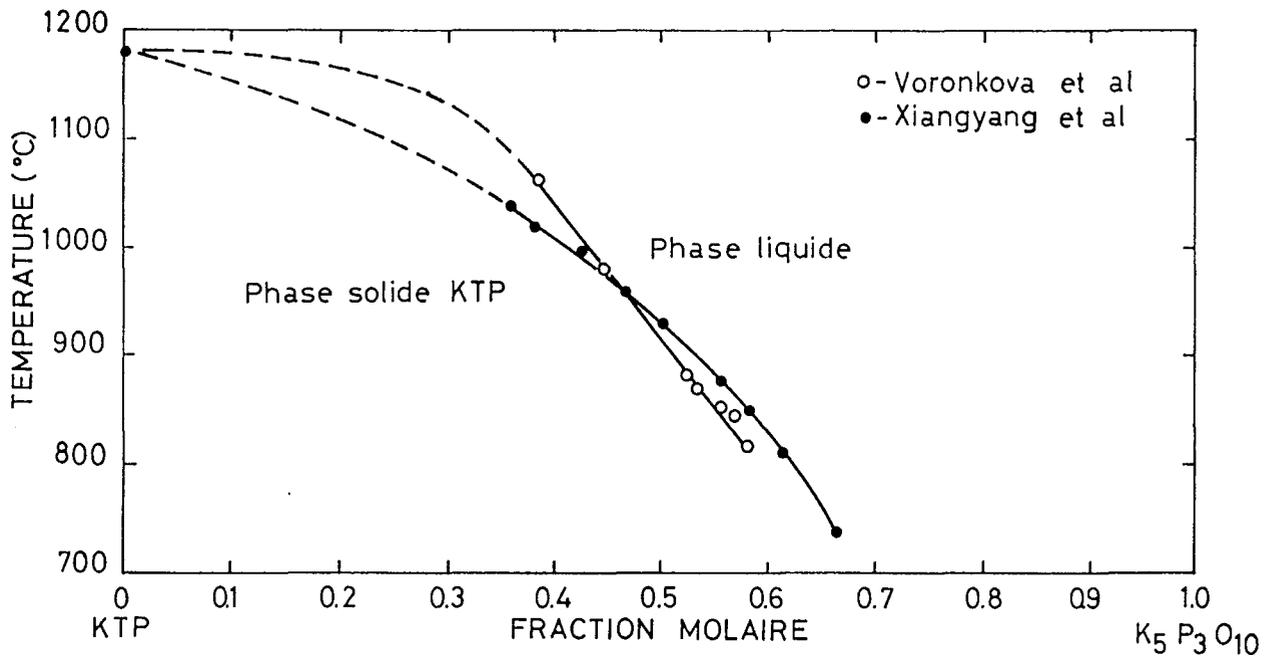


Figure 10 : Diagramme pseudobinaire KTiOPO_4 - $\text{K}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$. Travaux de Voronkova et al.[24] et Xiangyang et al.[25].

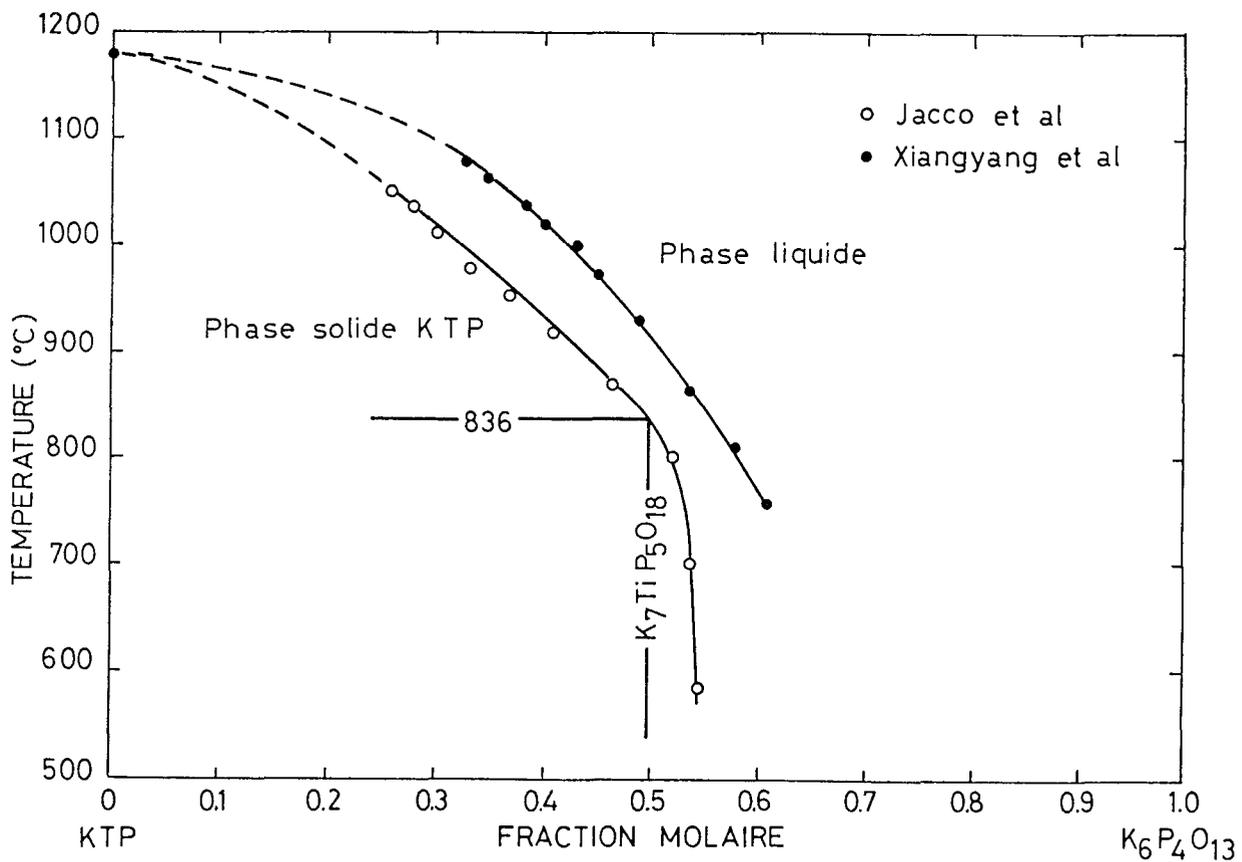


Figure 11 : Diagramme pseudobinaire KTiOPO_4 - $\text{K}_6\text{P}_4\text{O}_{13}$. Travaux de Jacco et al.[22] et Xiangyang et al.[25].

Les pentes des droites $\ln x = f(1/T)$ sont calculées par régression linéaire. Les résultats sont résumés Tableau 8.a.

TABLEAU 8.a : Enthalpie de fusion de KTP dans le système $\text{KTiOPO}_4\text{-K}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$.

	$\Delta H_F(\text{cal.mol}^{-1})$	Coefficient de corrélation
Voronkova et al.	4565	-0,997
Xiangyang et al.	5783	-0,992

I.2.2.a.3.- SYSTEME CHIMIQUE $\text{KTiOPO}_4\text{-K}_6\text{P}_4\text{O}_{13}$

JACCO et al.^[22] ainsi que XIANGYANG et al.^[25] ont utilisé ce système. Si nous représentons les résultats de ces deux équipes dans un système d'unité commun (cf. Figure 11), un écart important apparaît entre les deux courbes de solubilité. La solubilité de KTP est systématiquement plus faible dans le cas de XIANGYANG et al.^[25].

Nous avons mesuré plusieurs températures d'équilibre du système $\text{KTiOPO}_4\text{-K}_6\text{P}_4\text{O}_{13}$ par thermogravimétrie sur monocristal (§ I.3.3.a). Nos résultats sont en parfait accord avec ceux de JACCO et al.^[22] dans le domaine de température compris entre 1020°C et 840°C.

Remarquons qu'à partir d'une température inférieure à 836°C, la solubilité de KTP dans $\text{K}_6\text{P}_4\text{O}_{13}$ mesurée par JACCO et al. présente un accident caractéristique dû à l'apparition d'une autre phase, probablement un polytitanate ^[22]. Ce résultat est confirmé par la variation non linéaire de $\ln x = f(1/T)$ au voisinage de $x = 0,48$ (cf. Figure 12). Les enthalpies de fusion de KTP (Tableau 8.b), sont calculées pour x supérieur à 0,48.

TABLEAU 8.b : Enthalpie de fusion de KTP dans le système $\text{KTiOPO}_4\text{-K}_6\text{P}_4\text{O}_{13}$.

	$\Delta H_F(\text{cal.mol}^{-1})$	Coefficient de corrélation
Jacco et al.	5292	-1
Xiangyang et al.	5825	-0,994

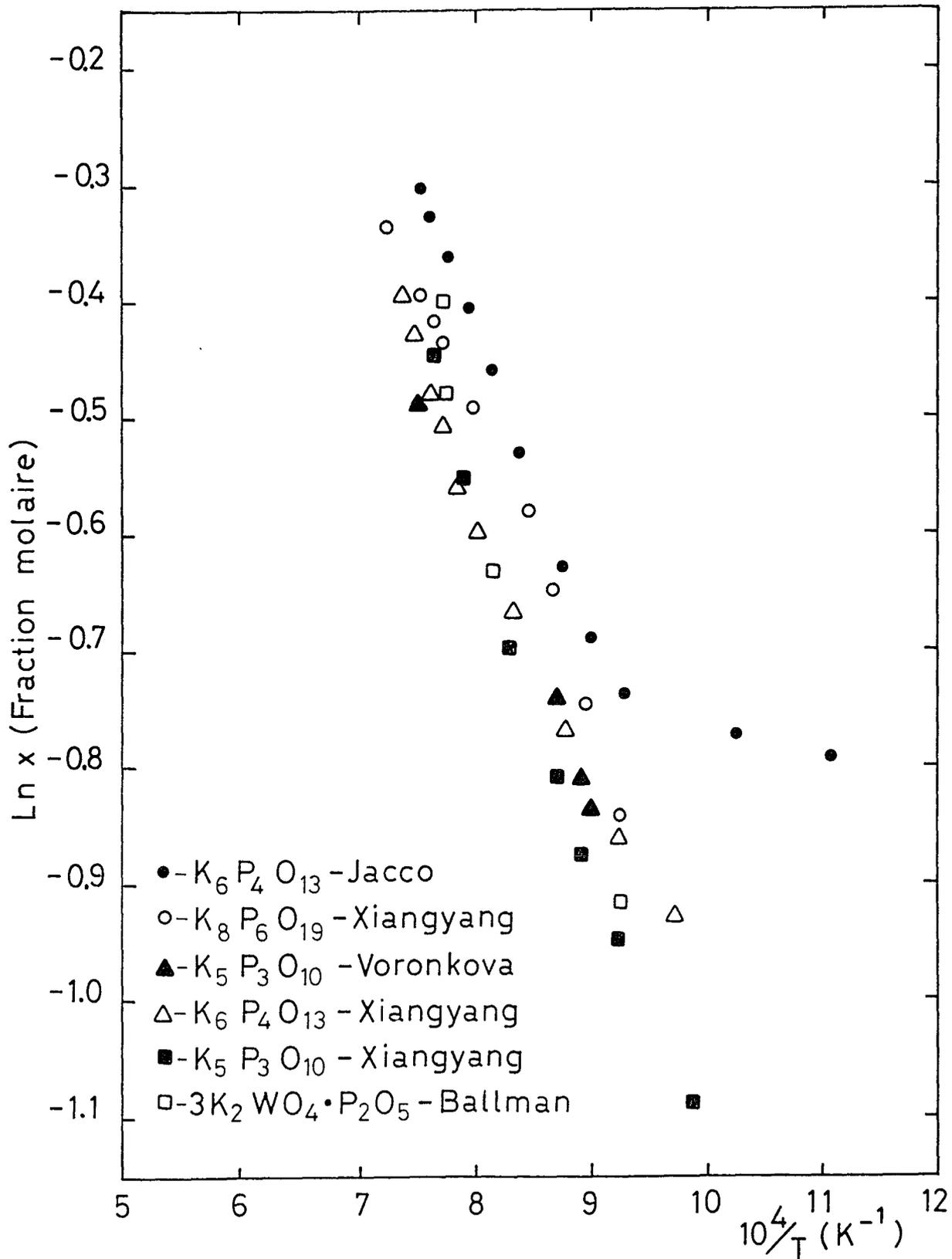


Figure 12 : Variation de $\ln x$ en fonction de $1/T$. x est la fraction molaire de $KTiOPO_4$ dans les systèmes étudiés par Jacco et al.[22], Ballman et al.[23], Voronkova et al.[24] et Xiangyang et al.[25].

I.2.2.a.4.- SYSTEME CHIMIQUE $KTiOPO_4-K_8P_6O_{19}$

Ce système est étudié par XIANGYANG et al.^[25]. La solubilité de $KTiOPO_4$ dans $K_8P_6O_{19}$ exprimée en fraction molaire met en évidence une anomalie à une température voisine de $908^\circ C$. L'apparition probable d'une autre phase au-dessous de cette température rend difficile l'exploitation de ce système : la nécessité de cristalliser KTP à une température inférieure à $936^\circ C$, rend extrêmement étroit le domaine utile de température. L'enthalpie de fusion de KTP est calculée dans ce système pour des températures supérieures à $908^\circ C$ (Tableau 8.c).

TABLEAU 8.c : Enthalpie de fusion de KTP dans le système $KTiOPO_4-K_8P_6O_{19}$.

	$\Delta H_F(\text{cal.mol}^{-1})$	Coefficient de corrélation
Xiangyang et al.	3988	-0,999

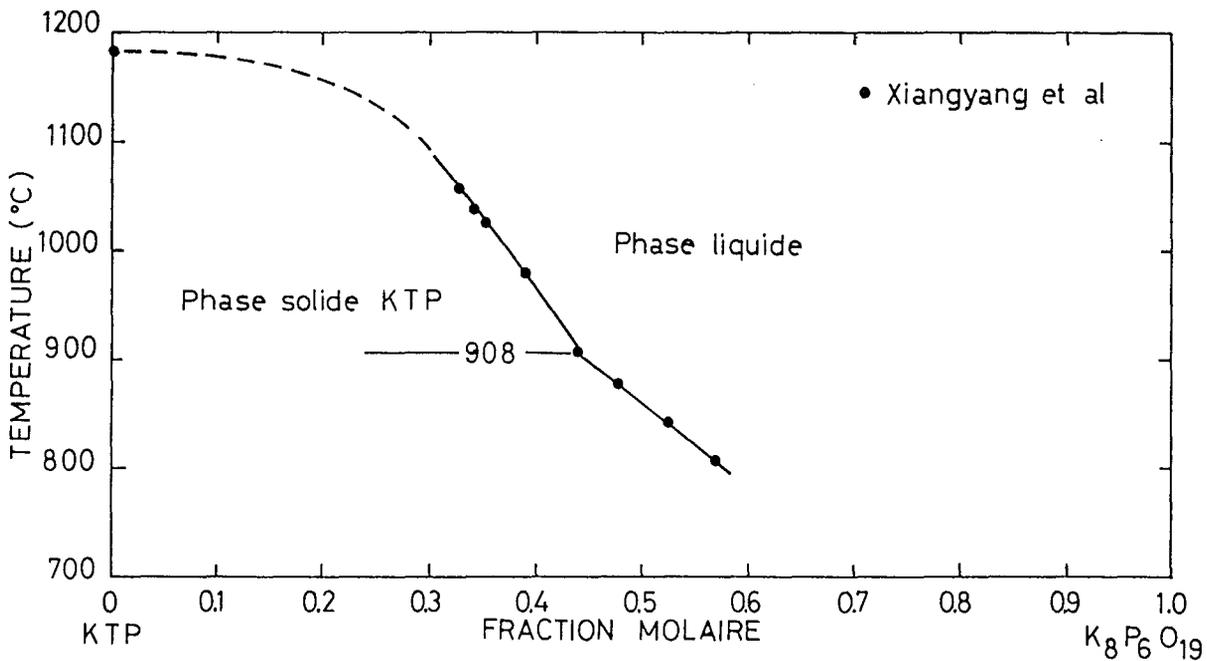
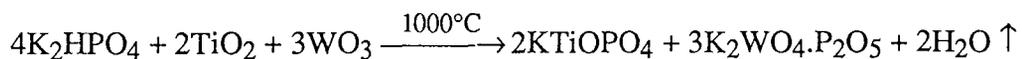


Figure 13 : Diagramme pseudobinaire $KTiOPO_4-K_8P_6O_{19}$. Travaux de Xiangyany et al.^[25].

I.2.2.a.5.- SYSTEME CHIMIQUE $KTiOPO_4-3K_2WO_4.P_2O_5$

Hormis les travaux réalisés au laboratoire sur la recherche de nouveaux flux, seuls BALLMAN et al.^[23] mettent en jeu un système chimique original. La réaction chimique mise en jeu s'écrit :



La solubilité de KTiOPO_4 dans $3\text{K}_2\text{WO}_4 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ est représentée Figure 14. L'enthalpie de fusion de KTP est présentée ci-dessous

TABLEAU 8.d : Enthalpie de fusion de KTP dans le système $\text{KTiOPO}_4\text{-}3\text{K}_2\text{WO}_4 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$.

	$\Delta H_F(\text{cal.mol}^{-1})$	Coefficient de corrélation
Ballman et al.	7540	-0,994

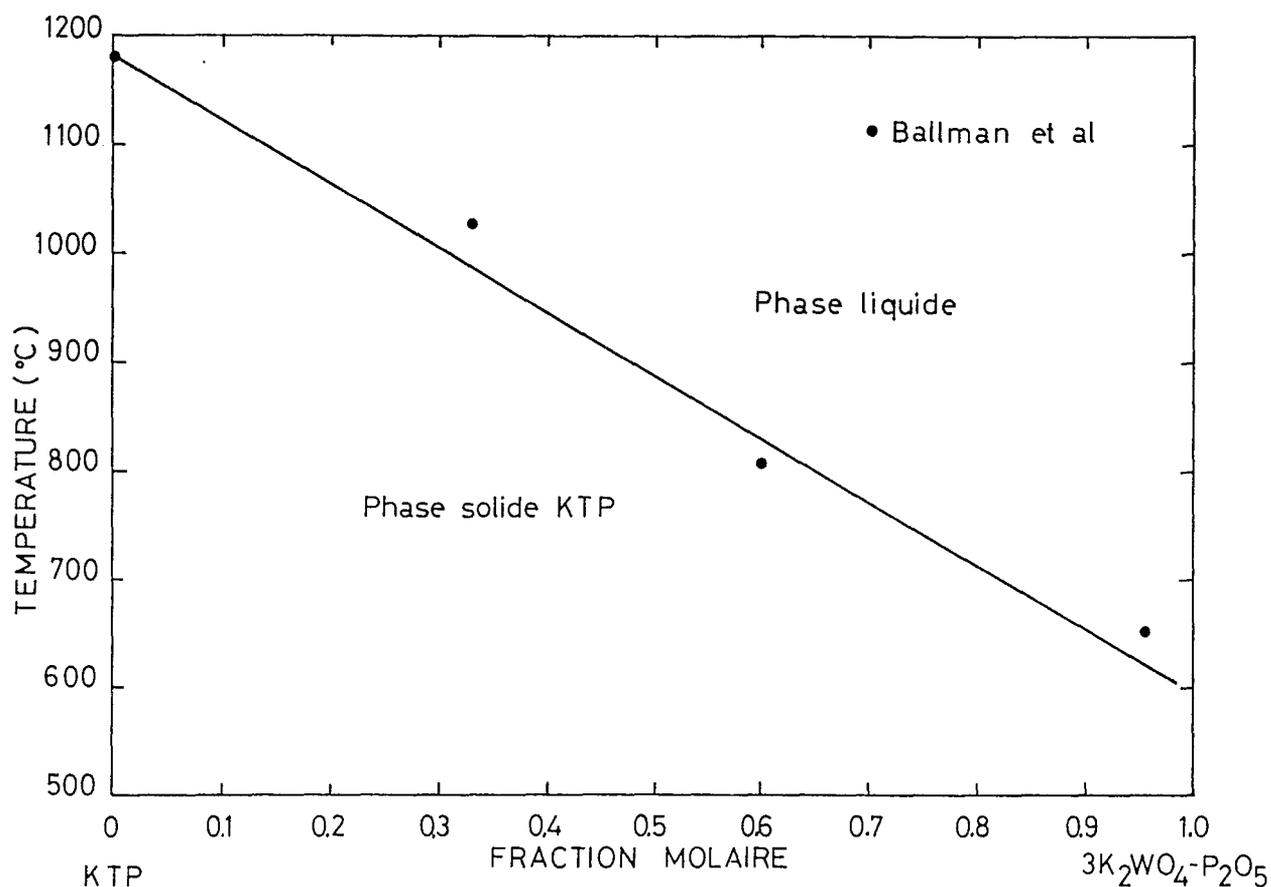
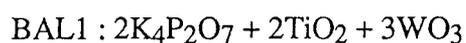
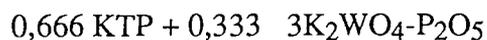


Figure 14 : Diagramme pseudobinaire $\text{KTiOPO}_4\text{-}3\text{K}_2\text{WO}_4 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$. Travaux de Ballman et al. [23].

Nous avons synthétisé KTP dans le système proposé par BALLMAN et al. dans un creuset de petite dimension (diamètre 25 mm, hauteur 60 mm). La composition chimique molaire utilisée (référéncée BAL 1) a une température d'équilibre voisine de 1000°C.



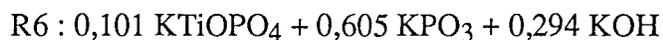
Soit



Le mélange initial, porté à 1060°C, est homogénéisé 15 heures, puis refroidi à 2,5°C/h. Nous obtenons de nombreux cristaux de 25 mm³ pour les plus gros. La coloration jaune des cristaux laisse présager une interaction entre flux et cristal. L'analyse chimique des cristaux à la microsonde électronique révèle la présence de tungstène dans des proportions voisines de 1% atomique par rapport au phosphore.

I.2.2.a.6.- SYSTEME CHIMIQUE $KTiOPO_4$ - KPO_3 - KOH

La prospection de ce système a fait l'objet de quelques études au laboratoire. La maîtrise des compositions chimiques, dans le diagramme pseudoternaire $KTiOPO_4$ - KPO_3 - KX avec $X = F, Cl, Br$ (cf. § I.2.3.b), conduisant à des températures de début de cristallisation inférieures à 750°C, a permis de remplacer KX par KOH . Nous avons fait croître un cristal de KTP dans le mélange R6 :



La synthèse a lieu dans un gradient thermique important, à une température constante voisine de 685°C. La croissance est suivie par thermogravimétrie (cf. Figure 15). L'observation du cristal, extrait après 17 heures, indique une croissance de bonne qualité liée à la faible vitesse linéaire de croissance (environ 11 Å/s).

Si ce système chimique est peu performant pour la croissance de $KTiOPO_4$ au vu des faibles vitesses de croissance, sa mise en oeuvre pour des expériences d'épitaxie en phase liquide est particulièrement prometteuse.

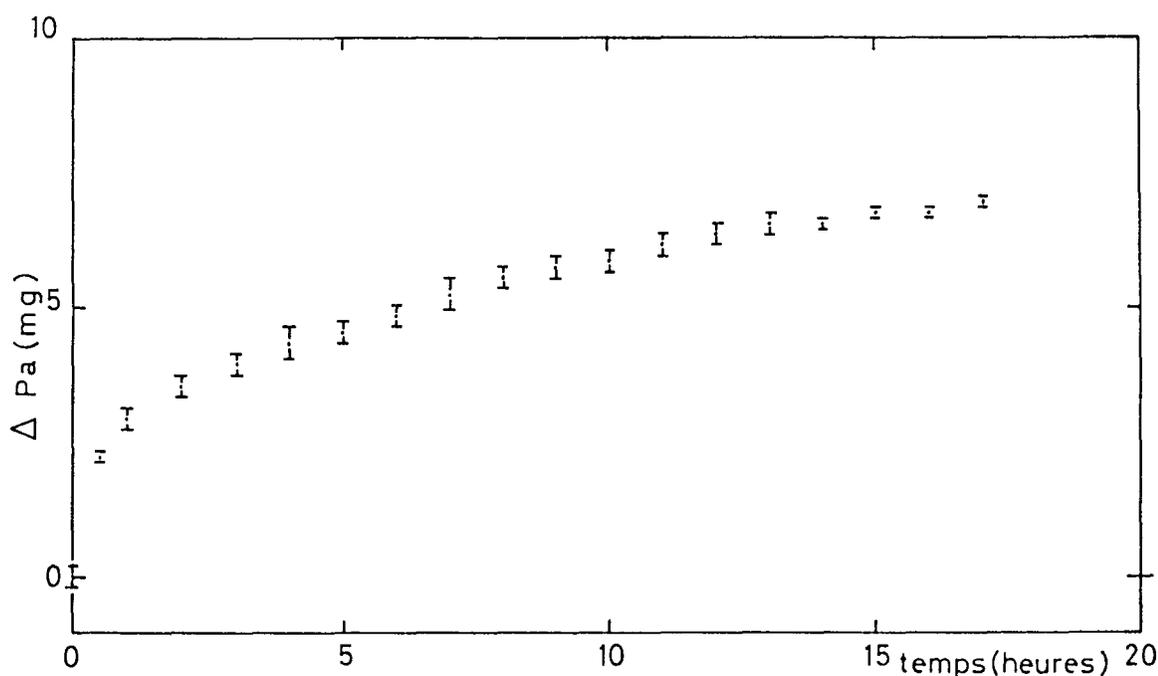


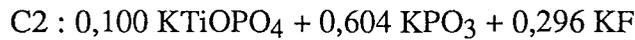
Figure 15 : Composition R6 : Croissance massique apparente de KTP en fonction du temps.

I.2.2.b.- Les flux halogénés

Si de nombreuses expériences ont été réalisées dans le diagramme $\text{TiO}_2\text{-K}_2\text{P}_2\text{O}_6\text{-KX}$ avec $X = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$ [27,28] pour établir la zone de croissance monophasée de KTP, la détermination des températures d'équilibre dans ce système par la méthode d'extraction (cf. § I.2.1.a.3) ou par thermogravimétrie sur monocristal (cf. I.3.2.a) ne concerne que les cas où l'halogène est le chlore ou le fluor

I.2.2.b.1.- SYSTEME CHIMIQUE $\text{KTiOPO}_4\text{-KPO}_3\text{-KF}$

Nous avons recherché la température de début de cristallisation T_s du mélange de stoechiométrie molaire C2 par la méthode d'extraction.



La mesure de T_s , obtenue avec une incertitude de $\pm 10^\circ\text{C}$ est précisée par thermogravimétrie sur monocristal. La température de dissolution commençante est observée à $T_s = 728^\circ\text{C}$. La variation de la vitesse linéaire de croissance calculée dans l'approximation sphérique est représentée Figure 16.

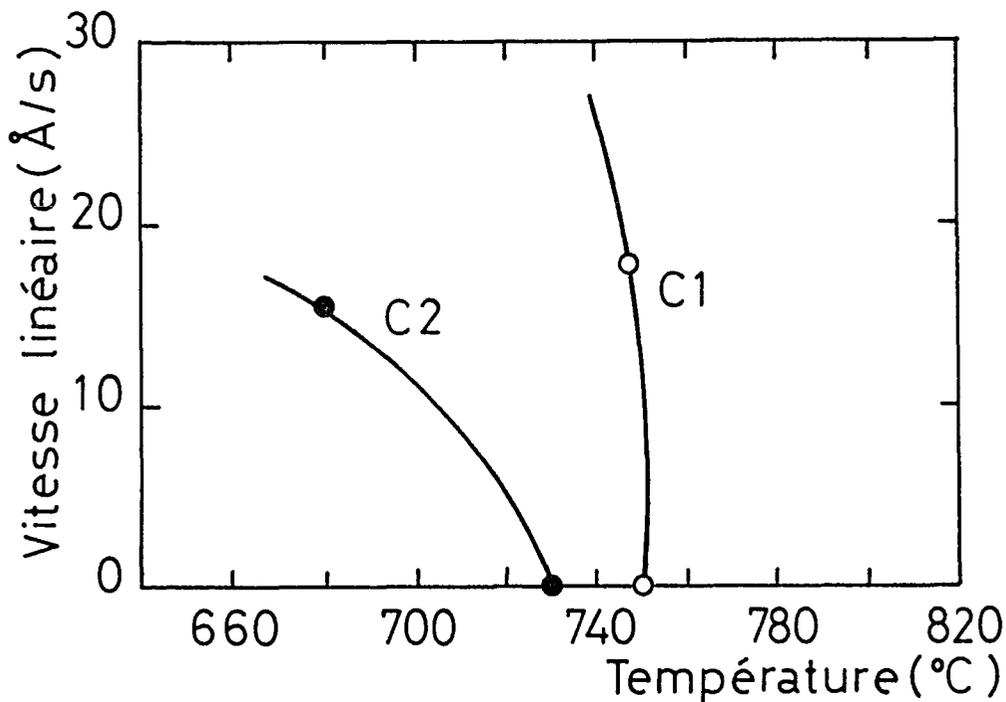
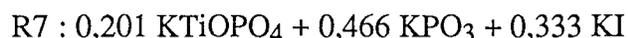


Figure 16 : Variation de la vitesse linéaire de croissance d'un cristal en fonction de la température. Températures de début de cristallisation des mélanges C1 et C2.

**I.2.2.b.2.- SYSTEME CHIMIQUE $KTiOPO_4-KPO_3-KX$ avec
 $X = Br, I$**

La recherche des conditions d'équilibre n'a pas été faite. Cependant l'utilisation des bromures alcalins est compatible avec la synthèse de cristaux de KTP de bonne qualité [27,28] alors que les essais réalisés en présence d'iodures alcalins (composition R7) donnent des cristaux de qualité médiocre.



I.2.2.b.3.- SYSTEME CHIMIQUE $KTiOPO_4-KPO_3-KCl$

La majorité des expériences de croissance cristalline et des mesures physicochimiques concernent ce système. Nous avons mesuré les températures d'équilibre de plusieurs mélanges, les stoechiométries molaires initiales sont présentées Tableau 9. Les températures de début de cristallisation sont déterminées par thermogravimétrie sauf pour les expériences C3 et C4 (cf. § I.2.1.a.3). Ces données nous ont permis d'établir un fragment du diagramme pseudoternaire $KTiOPO_4-KPO_3-KCl$ (cf. Figure 17).

TABLEAU 9 : Température de début de cristallisation T_s pour différentes expériences. Les compositions sont exprimées en fraction molaire.

Référence	$KTiOPO_4$	KPO_3	KCl	T_s (°C)
C1	0,100	0,604	0,296	730
C3	0,125	0,753	0,122	800
C4	0,111	0,671	0,218	760
V1	0,182	0,424	0,394	906
V3	0,220	0,510	0,270	980
V6	0,170	0,600	0,230	908

Nous observons une grande fluidité des mélanges au-dessus de 750°C. Cette propriété du flux KPO_3-KX , n'est observée dans aucun autre système décrit précédemment. Nous estimons la viscosité des solutions à 60 cP à 750°C (cf. § II.3.2).

Le seul problème lié à l'exploitation de ce système chimique est dû à l'évaporation du solvant, elle devient importante pour des températures supérieures à 950°C.

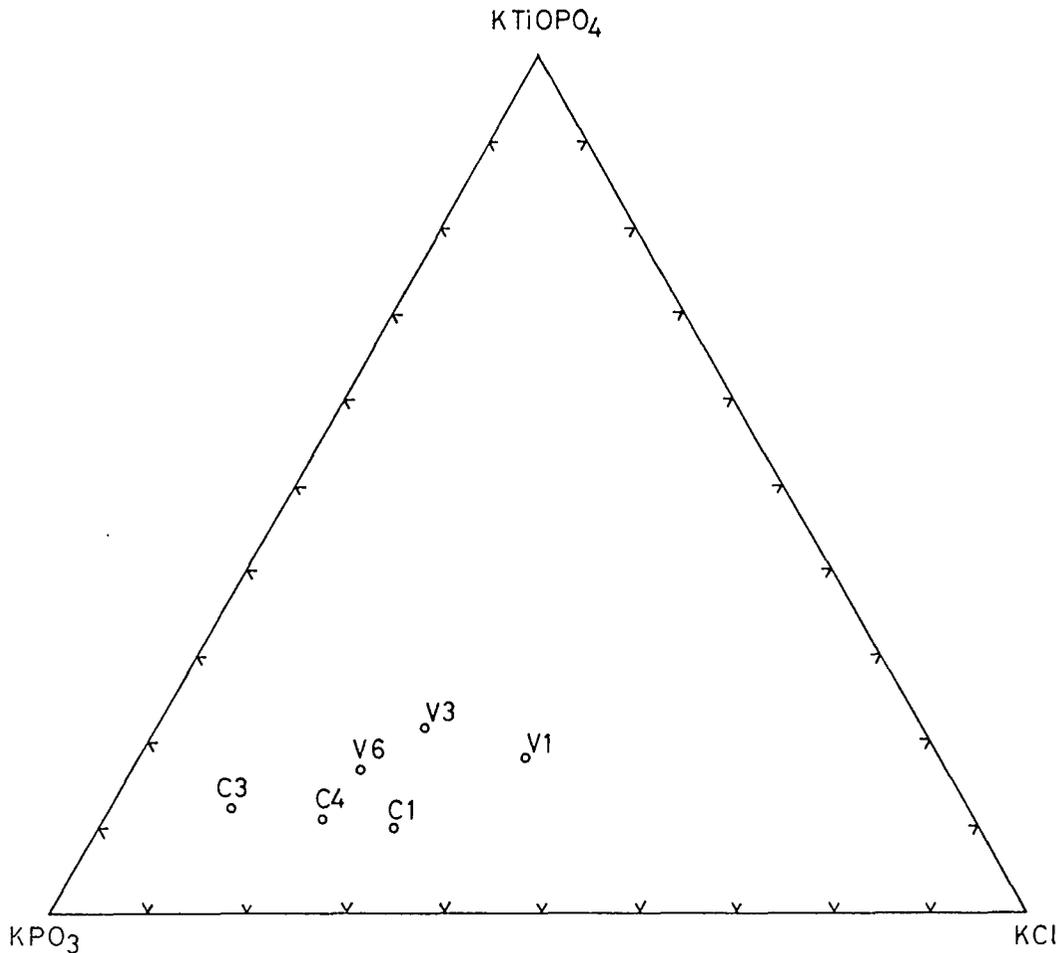
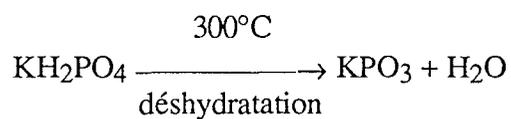


Figure 17 : Diagramme pseudoternaire $\text{KTiOPO}_4\text{-KPO}_3\text{-KCl}$.

I.2.2.c.- Evaporation du solvant

La majorité des expériences sont faites en creuset ouvert, ce qui provoque une évaporation importante notamment lors de la densification des composés initiaux : TiO_2 , KH_2PO_4 , KX . L'évaporation se poursuit au cours de l'homogénéisation des constituants si elle est réalisée à une température élevée par rapport à celle de début de cristallisation.

La densification permet de conditionner le mélange réactionnel avant son introduction dans le four de synthèse où il est homogénéisé. La densification se décompose en deux étapes. La première consiste à déshydrater le mélange initial à 300°C . Cette déshydratation ne concerne que KH_2PO_4 :



La seconde étape consiste à augmenter la température jusqu'à la fusion du mélange. Cette opération est d'autant plus aisée que les constituants initiaux sont mélangés de façon intime. Le cycle thermique de déshydratation-fusion du mélange est renouvelé autant de fois qu'il est nécessaire dans un four à moufle de faible inertie thermique.

C'est au cours de la densification que la perte de KCl par évaporation est la plus importante. Ce phénomène est contrôlé par pesée du creuset après densification et donne lieu soit à un ajout de KCl en quantité supérieure ou égale à la quantité évaporée soit au calcul de la nouvelle composition initiale. Nous suivons la perte de KCl avec un dispositif de pesée placé à la base du four de synthèse (cf. Figure 18).

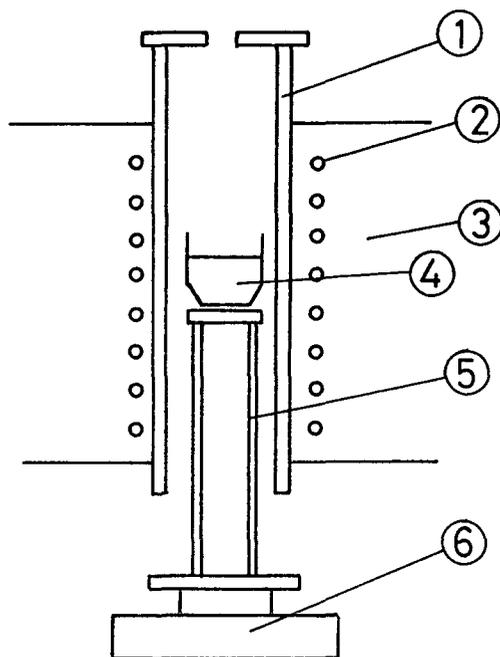


Figure 18 : Dispositif de pesée du creuset. (1) tube en alumine, (2) élément chauffant, (3) réfractaire, (4) creuset, (5) tube en alumine porte creuset, (6) balance.

Dans l'expérience illustrée Figure 19, réalisée avec la composition EV1,

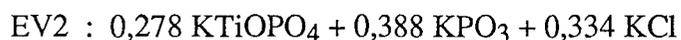
EV1 Fraction molaire : $0,205 \text{ KTiOPO}_4 + 0,548 \text{ KPO}_3 + 0,247 \text{ KCl}$

Composition massique : $33,65 \text{ g KTiOPO}_4 + 53,72 \text{ g KPO}_3 + 15,28 \text{ g KCl}$

on mesure l'évaporation de KCl à 790°C et à 840°C . On observe une faible perte massique due au temps de séjour préalable du mélange dans le four à moufle (100 heures à 760°C conduisant à une perte de 0,41 g de KCl). La vitesse d'évaporation décroît exponentiellement en fonction du temps à température constante. Bien que l'expérience soit réalisée à deux températures différant de 50°C , les vitesses d'évaporation tendent vers une limite commune voisine de 5 mg/h

après 150 heures dans les deux cas. Cette faible valeur, liée à des températures de synthèse peu élevées, ne provoque pas de dérive significative de composition par rapport à celle induite par la cristallisation de KTP.

L'évaporation devient très importante pour des températures supérieures à 1000°C. Ainsi pour un mélange de composition molaire EV2,



elle atteint 0,2 g/h dans la phase d'homogénéisation et décroît exponentiellement en fonction de la température et du temps (cf. Figure 20). L'expérience est réalisée par refroidissement lent constant, température et temps sont liés par une relation simple. Dans ces conditions nous avons évalué l'enthalpie d'évaporation ΔH_v de KCl en négligeant l'amortissement de sa vitesse d'évaporation en fonction du temps. Nous avons tracé Figure 21 la fonction $\text{Ln } n = f(1/T)$ où n représente le nombre de moles de KCl vaporisé et T la température absolue. ΔH_v se déduit de la pente de la droite d'équation :

$$\text{Ln } n = \text{Ln } A - \frac{\Delta H_v}{RT} \quad (1.4)$$

- où
- n : nombre de moles de KCl vaporisé à température T (mol.)
 - A : ordonnée à l'origine
 - ΔH_v : enthalpie d'évaporation de KCl (cal. mol^{-1})
 - R : constante des gaz parfaits ($1,98726 \text{ cal.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$)
 - T : température (K)

La valeur de ΔH_v calculée entre 1020°C et 990°C est présentée ci-dessous.

TABLEAU 10 : Expérience EV2. Evaluation de l'enthalpie d'évaporation ΔH_v de KCl, obtenue entre 1020°C et 990°C.

Référence	ΔH_v (kcal.mol^{-1})	Coefficient de corrélation
EV2	196,8	-0,960

La valeur de ΔH_v , bien qu'entachée d'erreur, révèle l'importance de l'évaporation de KCl à haute température lors de l'homogénéisation du mélange réactionnel. Ce phénomène est d'autant plus important que l'expérience est réalisée en creuset ouvert.

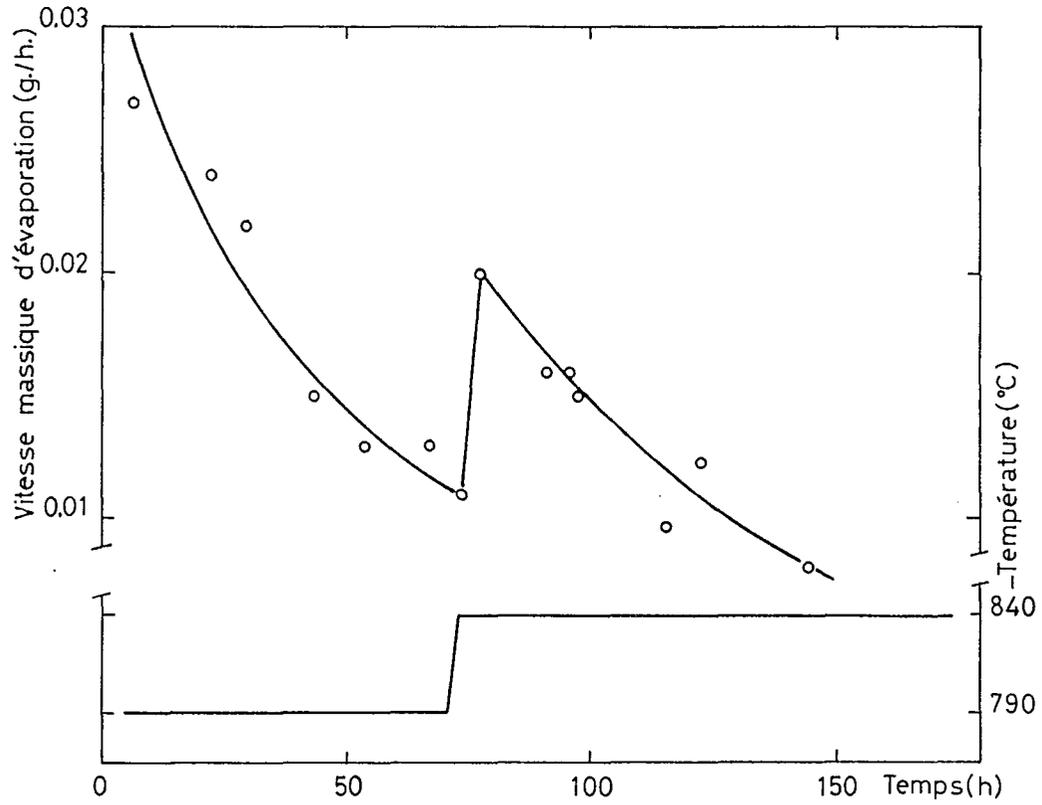


Figure 19 : Expérience EV1. Variation de la vitesse massique d'évaporation de KCl en fonction de la température et du temps.

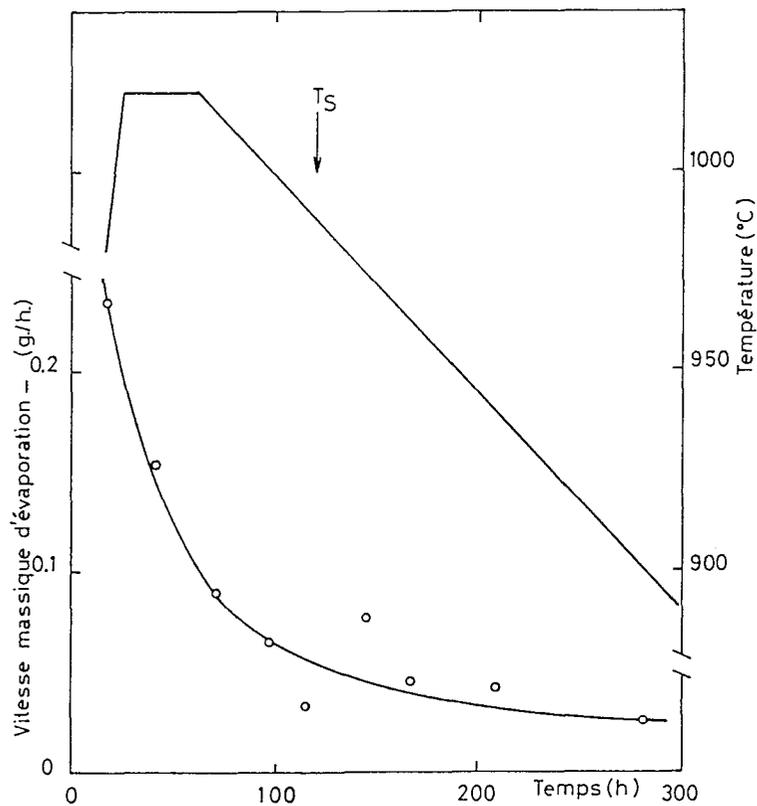


Figure 20 : Expérience EV2. Variation de la vitesse massique d'évaporation de KCl en fonction de la température et du temps. T_s : température de début de cristallisation.

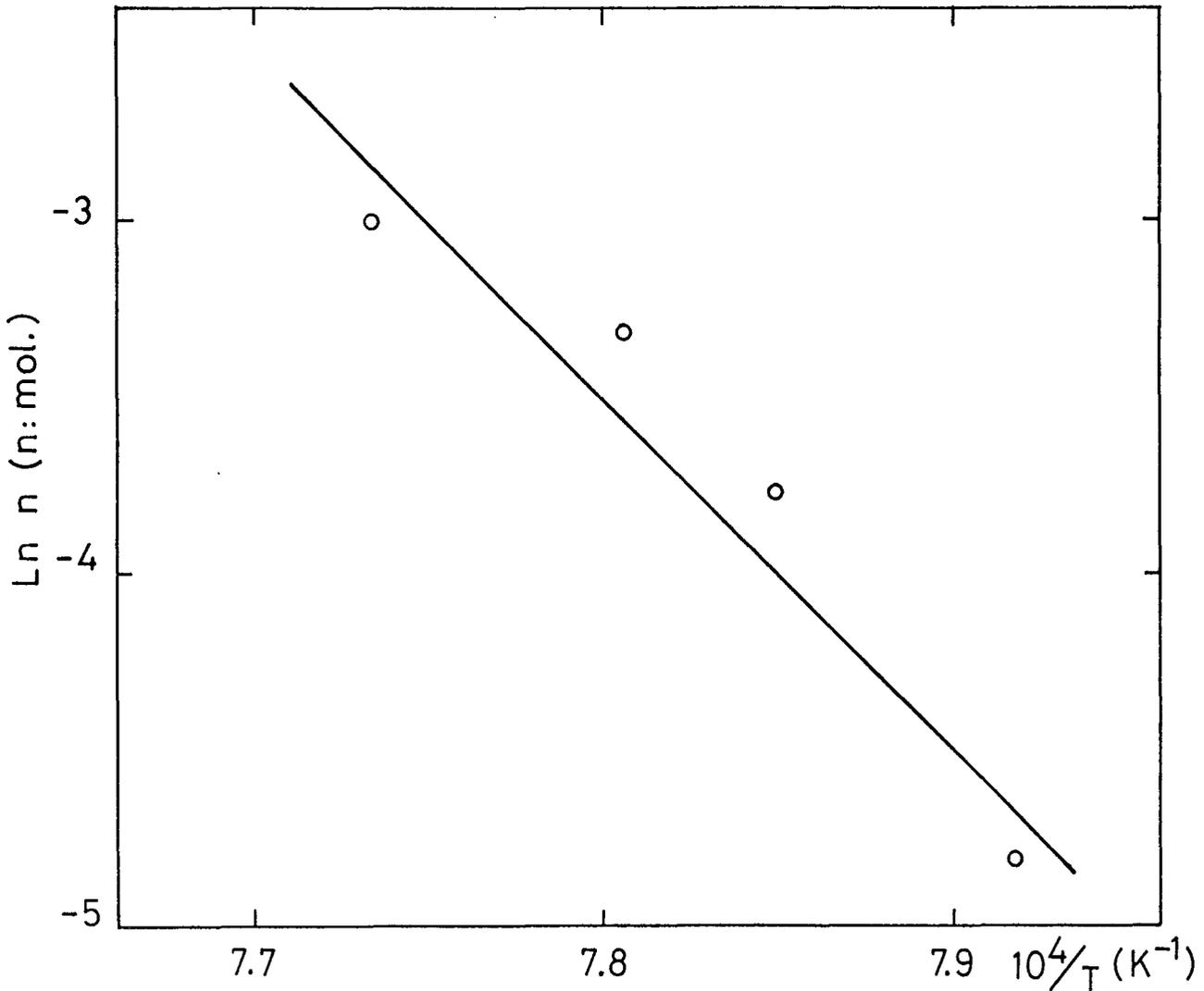


Figure 21 : Expérience EV2. Représentation de la fonction $\ln n = f(1/T)$ où n représente le nombre de moles de KCl vaporisé à la température T .

Le problème de l'évaporation de KCl est commun à celui rencontré par les expérimentateurs utilisant un flux volatil. C'est le cas du flux PbO-PbF₂ utilisé pour la synthèse des grenats. Signalons que la minimisation des pertes par évaporation a fait l'objet de quelques travaux comme la réalisation de synthèses en flux sous une pression de plusieurs atmosphères par MAKRAM et al.^[32].

I.2.2.d.- Modélisation des trajectoires d'évaporation

Nous proposons un calcul reliant les courbes de solubilité de KTiOPO₄, calculées par les modèles théoriques (cf. § I.2.3.), avec les courbes d'équilibres dénommées trajectoires d'évaporation.

**I.2.2.d.1.- TRAJECTOIRE DE CRISTALLISATION ET D'ÉVAPO-
RATION DANS LES DIAGRAMMES TERNAIRES**

Soit une composition L représentée dans un système ternaire A - B - C qui donne lieu à la cristallisation du composé A et à l'évaporation du composé C.

En l'absence d'évaporation, la cristallisation du composé A implique le déplacement de la composition L sur une droite issue de A et passant par le point A' (cf. Figure 22).

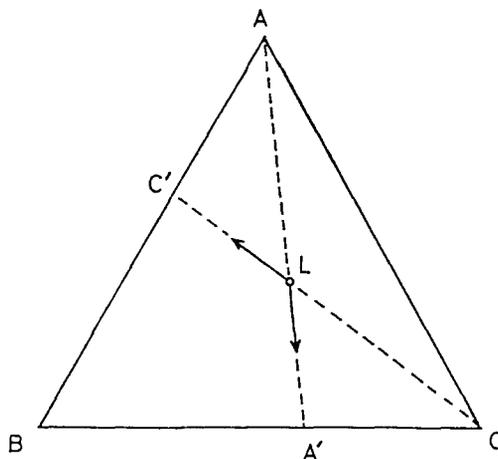


Figure 22 : Schéma des trajectoires de cristallisation et d'évaporation idéales dans un diagramme ternaire A-B-C. Cristallisation du composé A, évaporation du composé C.

De même, l'évaporation du constituant C implique, s'il n'y a pas cristallisation de A, le déplacement de la composition L sur une droite issue de C et passant par le point C' (cf. Figure 22). Ces deux déplacements, consécutifs à la cristallisation ou à l'évaporation, traduisent respectivement l'appauvrissement de la phase liquide en A et en C. Si la cristallisation s'accompagne de l'évaporation d'un constituant, les trajectoires de cristallisation ne sont plus linéaires du fait de l'évaporation simultanée du constituant (cf. Figure 23).

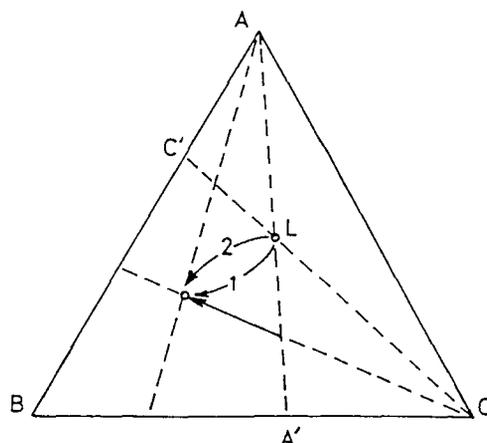


Figure 23 : Schéma des trajectoires de cristallisation dans deux cas : (1) vitesse d'évaporation de C < vitesse de cristallisation de A, (2) vitesse d'évaporation de C > vitesse de cristallisation de A.

La description de l'équilibre, dans un diagramme pseudobinaire, n'est plus permise dans cette situation.

Cependant, la représentation d'un ensemble de trajectoires de cristallisation idéales et de trajectoires d'évaporation idéales est possible dans un diagramme pseudo-binaire permettant le passage d'une trajectoire de cristallisation à une autre.

Le positionnement des trajectoires d'évaporation est obtenu directement à partir du calcul des trajectoires de cristallisation (cf. § I.2.3.d). En effet, ce calcul est réalisé à partir de points résultant de l'intersection de lignes issues d'une part du pôle désignant le composé qui cristallise (A) et d'autre part du pôle désignant le composé qui s'évapore (C). Les Figures 24.a et 24.b illustrent respectivement le procédé de "quadrillage" du diagramme ternaire ainsi que le positionnement des trajectoires d'évaporation qui en découle.

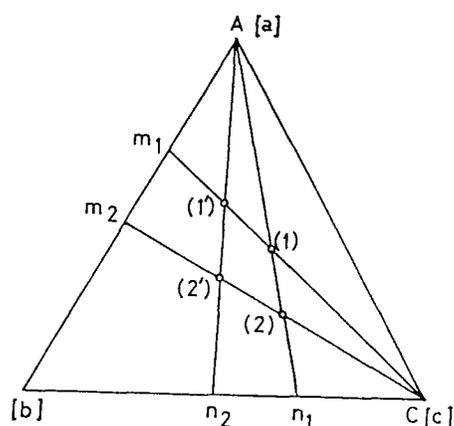


Figure 24.a : "Quadrillage" du diagramme ternaire A-B-C. a, b, c désignent respectivement les fractions molaires de A, B, C. Soit une composition notée i telle que $a_i + b_i + c_i = 1$, m_i désigne le rapport a_i/b_i caractérisant la trajectoire d'évaporation idéale de (i), n_i désigne le rapport b_i/c_i caractérisant la trajectoire de cristallisation idéale de (i).

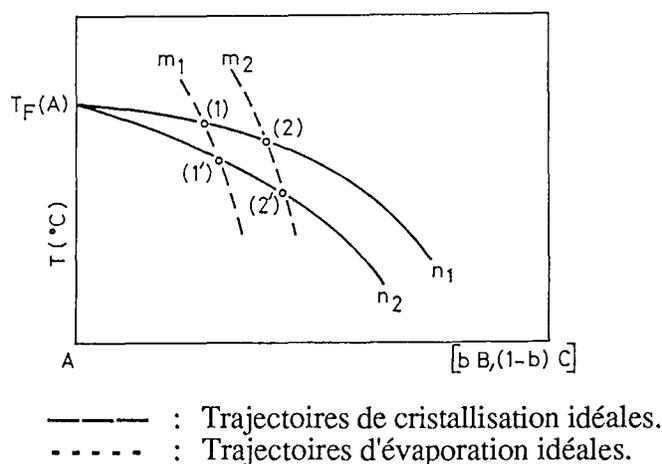


Figure 24.b : Représentation des trajectoires de cristallisation et d'évaporation idéales, dans le diagramme pseudobinaire A-[bB , $(1-b)C$]. b désigne le rapport $b_i/b_i + c_i$ pour satisfaire aux conditions de normation des pseudobinaires. $T_F(A)$: température de fusion du composé A.

Nous avons calculé dans l'hypothèse du modèle ionique (cf. § I.2.3.a) les courbes de solubilité de KTP dans le système $\text{KTiOPO}_4\text{-}[\gamma\text{KPO}_3, (1-\gamma)\text{KX}]$ pour différents γ compris entre 0,1 et 0,9. Nous avons déterminé dans ce diagramme les courbes d'équilibre conduisant au passage d'une courbe de solubilité de KTP à une autre, par évaporation de KCl (cf. Figure 25). Ce calcul montre que pour une température donnée, il y a régression de la solubilité de KTP lorsqu'il y a évaporation de KCl.

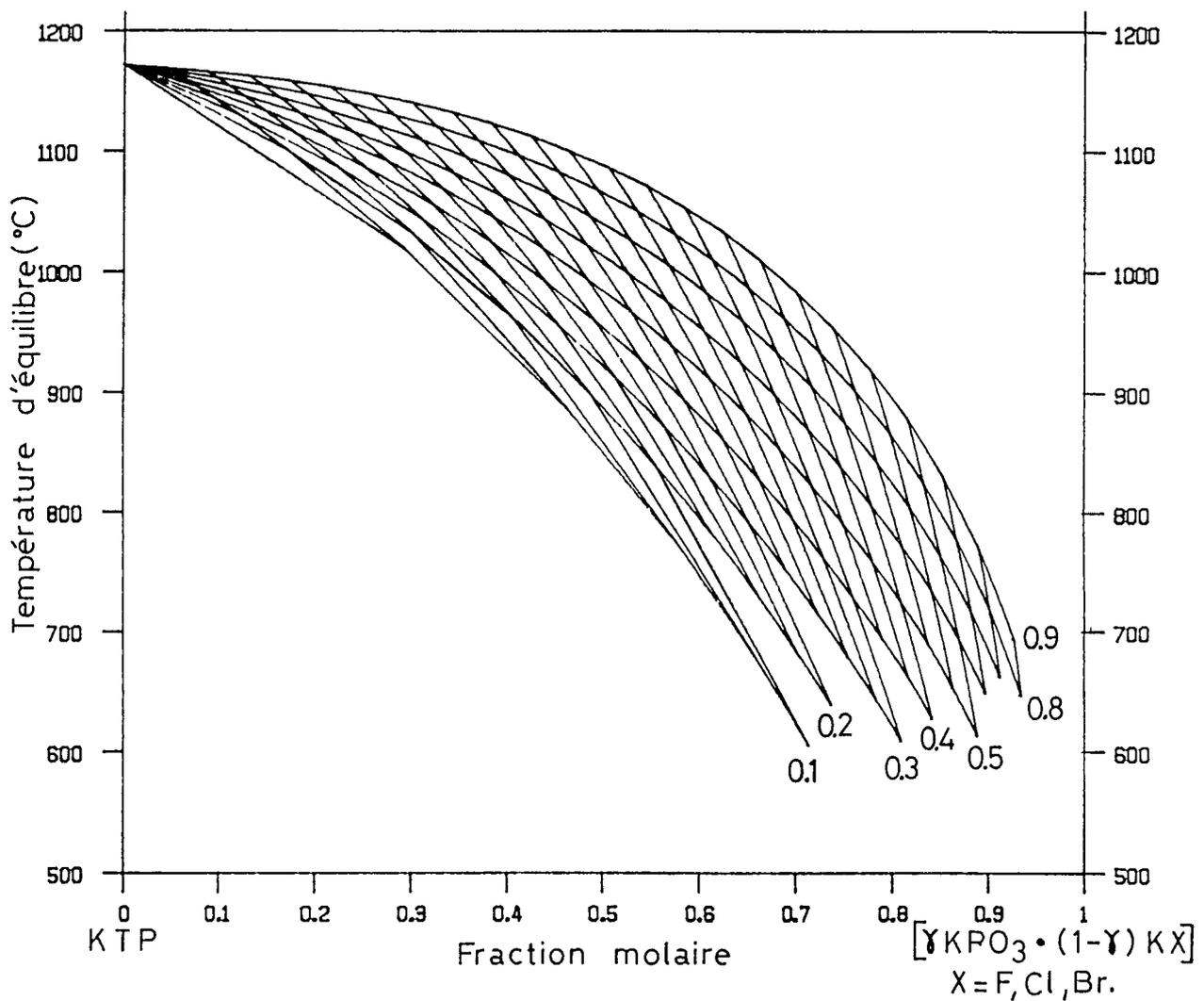


Figure 25 : Modèle ionique. Trajectoires de cristallisation et d'évaporation dans le système $\text{KTiOPO}_4\text{-}[\gamma\text{KPO}_3, (1-\gamma)\text{KX}]$ ($X = \text{F, Cl}$ et $0 \leq \gamma \leq 1$). Les nombres indiqués correspondent à différentes valeurs de γ .

I.2.3.- MODÉLISATION DES ÉQUILIBRES PHYSICO-CHIMIQUES

La détermination de l'activité chimique des constituants du système est la difficulté principale de la modélisation des équilibres thermochimiques.

De nombreuses formules analytiques sont proposées pour rendre compte des coefficients d'activité mesurés expérimentalement. Une des lois trouvées concerne environ 80% des solutions. Pour de telles solutions, dites "régulières", le terme $RT \ln \gamma_i$ où γ_i représente le coefficient d'activité relatif au corps i , est fonction de la composition du mélange :

$$RT \ln \gamma_i = f(x_1, x_2, \dots, x_i, \dots, x_n) \quad (1.5)$$

avec x_i : Fraction molaire du constituant i

Diverses formules ont été proposées pour la fonction f . Dans le cas des systèmes binaires par exemple, l'une des plus utilisées est le développement polynomial de VAN LAAR :

$$RT \ln \gamma_1 = A_1 x_2 + B_1 x_2^2 + C_1 x_2^3 \quad (1.6)$$

$$RT \ln \gamma_2 = A_2 x_1 + B_2 x_1^2 + C_2 x_1^3$$

Elle est souvent utilisée pour le calcul des grandeurs thermodynamiques des systèmes ternaires vrais (en métallurgie par exemple). Lorsque le nombre de constituants chimiques est supérieur à 3 et que les interactions entre les espèces chimiques sont complexes, la théorie des solutions régulières donne des résultats médiocres, en particulier pour les oxydes ou les sels fondus. Les théories élaborées pour ces systèmes chimiques sont peu nombreuses.

TEMKIN^[33] propose en 1945, une formulation des activités des constituants dans les solutions ioniques, au cours d'une étude consacrée aux sels fondus. TEMKIN considère la solution ionique comme un réseau cationique imbriqué dans un réseau anionique. Les fractions ioniques N_i des ions n_i sont obtenues à partir du réseau auquel il appartient. Ainsi,

$$\text{pour les cations : } N_+ = \frac{n_+}{\Sigma_+} \quad \text{où } \Sigma_+ \text{ est la somme des ions du réseau cationique. (1.7)}$$

$$\text{pour les anions : } N_- = \frac{n_-}{\Sigma_-} \quad \text{où } \Sigma_- \text{ est la somme des ions du réseau anionique. (1.8)}$$

Lorsqu'un sel fondu se décompose en v_+ cations et v_- anions, l'activité a s'écrit :

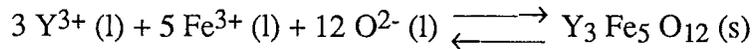
$$a = N_+^{v_+} \cdot N_-^{v_-} \quad (1.9)$$

avec N_+ : Fraction cationique du cation
 N_- : Fraction anionique de l'anion

Remarquons que dans les systèmes à un seul anion l'activité du sel est égale à sa fraction molaire. C'est le cas du système NaCl - KCl où $N_{Cl^-} = 1$ pour toutes les compositions du mélange soit :

$$a_{KCl} = N_{K^+} = N_{KCl}$$

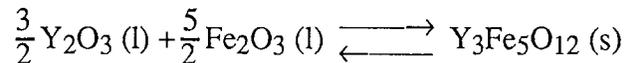
Van ERK^[34] est le premier, à notre connaissance, à utiliser cette théorie pour la croissance en flux de $Y_3Fe_5O_{12}$ dans $PbO-B_2O_3$ et $PbO-PbF_2-B_2O_3$. La constante d'équilibre de la réaction est :



Calculée avec le modèle de TEMKIN^[33] elle est en excellent accord avec les mesures expérimentales de différents auteurs.

Notons que lorsque $PbO-PbF_2-B_2O_3$ est utilisé comme solvant, la fraction anionique des oxygènes n'est plus égale à 1 du fait de la présence de l'ion F^- .

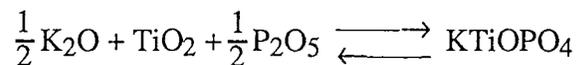
En se basant sur des considérations analogues à celles développées dans le modèle ionique, Van ERK^[34] propose un modèle, dit "moléculaire", dans lequel les constituants chimiques sont considérés sous leur forme d'oxydes simples. La constante d'équilibre se calcule à partir de la réaction :



L'application de ces modèles au cas de KTP a permis à MARNIER ^[35] de concevoir un modèle de solubilité de $KTiOPO_4$ dans KPO_3-KX avec $X = F, Cl, Br, OH$. Dans ce qui suit nous avons repris ce modèle en tenant compte du terme entropique.

I.2.3.a.- Modèles multiparticulaires

A une température T, la réaction de formation de $KTiOPO_4$ s'écrit :



A l'équilibre la loi d'action de masse s'écrit :

$$K(T) = \prod_{i=1}^n a_i^{\nu_i} \quad (1.10)$$

avec $K(T)$: constante de l'équilibre à la température T .
 a_i : activité du constituant i .
 ν_i : coefficient stoechiométrique du constituant i .

c'est à dire :
$$K(T) = a_{K_2O}^{1/2} \cdot a_{TiO_2} \cdot a_{P_2O_5}^{1/2}$$

où d'après la relation (9) :
$$K(T) = \left(N_{K^+}^2 \cdot N_{O^{2-}} \right)^{1/2} \cdot \left(N_{Ti^{4+}} \cdot N_{O^{2-}}^2 \right) \cdot \left(N_{P^{5+}}^2 \cdot N_{O^{2-}}^5 \right)^{1/2}$$

soit :
$$K(T) = N_{K^+} \cdot N_{Ti^{4+}} \cdot N_{P^{5+}} \cdot N_{O^{2-}}^5 \quad (1.11)$$

Rappelons que N_+ et N_- sont les fractions cationiques et anioniques de K^+ , Ti^{4+} , P^{5+} et O^{2-} respectivement.

Le système chimique étudié est constitué par les espèces TiO_2 , K_2O , P_2O_5 et KX ($X = F, Cl$). Leurs concentrations molaires c_i à l'équilibre sont notées :

$$C_{K_2O} = a \quad C_{TiO_2} = b \quad C_{P_2O_5} = c \quad C_{KX} = d$$

Les concentrations ioniques s'écrivent alors :

$$\begin{aligned} n_{K^+} &= 2a + d & n_{O^{2-}} &= a + 2b + 5c \\ n_{Ti^{4+}} &= b & n_{X^-} &= d \\ n_{P^{5+}} &= 2c \end{aligned}$$

d'où $\Sigma_+ = 2a + b + 2c + d$ et $\Sigma_- = a + 2b + 5c + d$

L'expression (1.11), s'écrit :

$$K(T) = \frac{n_{K^+}}{\Sigma_+} \cdot \frac{n_{Ti^{4+}}}{\Sigma_+} \cdot \frac{n_{P^{5+}}}{\Sigma_+} \cdot \left(\frac{n_{O^{2-}}}{\Sigma_-} \right)^5$$

Elle devient :
$$K(T) = \frac{(2a + d) \cdot b \cdot 2c}{(2a + b + 2c + d)^3} \cdot \left(\frac{a + 2b + 5c}{a + 2b + 5c + d} \right)^5 \quad (1.12)$$

Par ailleurs, la variation d'enthalpie libre standard $\Delta G_r^\theta(T)$ de la réaction r considérée, est définie par les égalités :

$$\Delta G_r^\theta(T) = -RT \ln K(T) \quad (1.13)$$

et
$$\Delta G_r^\theta(T) = \Delta H_r^\theta - T \Delta S_r^\theta \quad (1.14)$$

avec ΔH_r^θ : Variation d'enthalpie standard de la réaction r (cal. mol⁻¹)
 ΔS_r^θ : Variation d'entropie standard de la réaction r (cal. mol⁻¹. K⁻¹)

L'expression (1.14) exprime la décroissance de $\Delta G_r^\theta(T)$ avec la température. Ceci est dû avant tout à l'augmentation du facteur T dans le produit $T\Delta S_r^\theta$. En effet, les termes ΔH_r^θ et ΔS_r^θ ne varient que faiblement avec la température dans la majorité des réactions. Une façon plus correcte d'apprécier l'influence de la température consiste à calculer la dérivée :

$$\frac{d \text{Ln } K(T)}{dT} = -\frac{1}{R} \frac{d}{dT} \left(\frac{\Delta G_r^\theta}{T} \right)$$

Soit d'après (14) :
$$\frac{d \text{Ln } K(T)}{dT} = -\frac{\Delta H_r^\theta}{RT^2} \quad (1.15)$$

C'est la loi de VAN'T HOFF. Elle permet de calculer des variations de K(T) en toute généralité. L'enthalpie ΔH_r^θ étant une fonction lentement croissante de la température, on peut écrire, pour un intervalle de température (T- T₀) pas trop grand :

$$\text{Ln } \frac{K(T)}{K(T_0)} = -\frac{\Delta H_r^\theta}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \quad (1.16)$$

Ln K(T) est une fonction linéaire de 1/T

de pente :
$$-\Delta H_r^\theta / R \quad (1.17)$$

et d'ordonnée à l'origine :
$$\text{Ln } K(T_0) + \Delta H_r^\theta / RT_0 = \Delta S_r^\theta / R \quad (1.18)$$

Ln K(T) s'exprime à toutes températures comprises entre T et T₀ par :

$$\text{Ln } K(T) = \frac{-\Delta H_r^\theta}{RT} + \frac{\Delta S_r^\theta}{R} \quad (1.19)$$

Soit compte tenu de (1.12) :

$$\text{Ln} \left[\frac{2(2a+d)bc}{(2a+b+2c+d)^3} \times \frac{(a+2b+5c)^5}{(a+2b+5c+d)^5} \right] = \frac{-\Delta H_r^\theta}{RT} + \frac{\Delta S_r^\theta}{R} \quad (1.20)$$

avec

- a : Concentration molaire de K₂O (mol)
- b : Concentration molaire de TiO₂ (mol)
- c : Concentration molaire de P₂O₅ (mol)
- d : Concentration molaire de KX (mol)
- ΔH_r^θ : Enthalpie standard de la réaction (cal. mol⁻¹)
- ΔS_r^θ : Entropie standard de la réaction (cal. mol⁻¹. K⁻¹)
- R : Constante des gaz parfaits (1,98726 cal. mol⁻¹. K⁻¹)
- T : Température de l'équilibre chimique (K).

Si le système chimique ne fait pas intervenir d'halogénure alcalin (d = 0), l'activité anionique des oxydes est égale à 1 et K(T) se réduit à l'expression :

$$K(T) = \frac{4 abc}{(2a+b+2c)^3} \quad (1.21)$$

C'est le cas, par exemple de l'expérience B3 [20], réalisée dans le système chimique TiO₂-P₂O₅-K₂O. La constante d'équilibre K(T) se calcule à partir des données obtenues par la méthode d'extraction [20]. La variation de Ln K(T) = f(1/T(K)) est tracée Figure 26. Les résultats sont résumés Tableau 11.

TABLEAU 11 : Expérience B3. Calcul de ΔH_r^θ et ΔS_r^θ entre 1097 K et 1371 K.

	ΔH_r^θ (cal.mol ⁻¹)	ΔS_r^θ (cal.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	Coefficient de corrélation
B3	9600	0,11	-0,987

Ainsi dans l'hypothèse du modèle cationique (activité anionique = 1), (1.20) s'écrit:

$$\text{Ln} \left[\frac{4abc}{(2a+b+2c)^3} \right] = - \frac{9600}{RT} + \frac{0,11}{R} \quad (1.22)$$

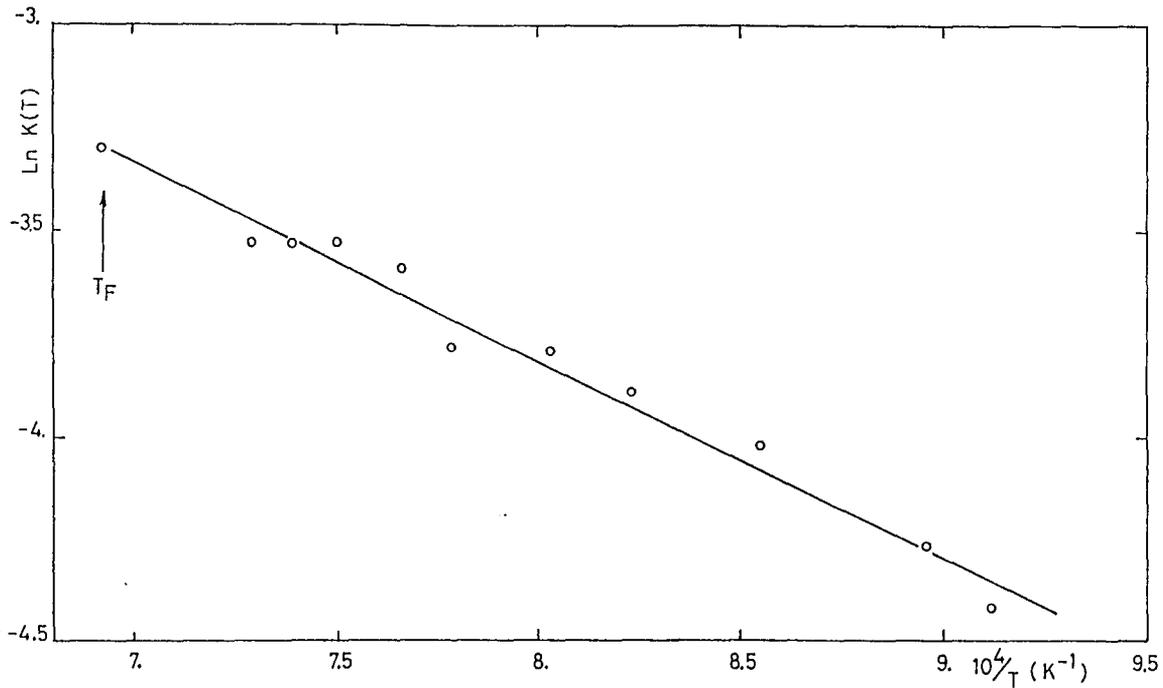


Figure 26 : Expérience B3. Variation de $\text{Ln } K(T)$ en fonction de $1/T$. T_F désigne la température de fusion de KTP. Pente de la droite : $-\Delta H_T^\theta/R$, ordonnée à l'origine : $\Delta S_T^\theta/R$.

Les formules précédentes sont établies dans l'hypothèse d'idéalité de TEMKIN^[33], ce qui permet de remplacer les activités des constituants par les fractions ioniques. Cette hypothèse implique que l'enthalpie de mélange des ions ΔH_m est nulle et que le terme entropique de mélange ΔS_m résulte simplement des permutations possibles entre cations et anions. L'entropie d'excès est donc nulle. Il semble toutefois que compte tenu de la grande variété des ions constituant le mélange, l'hypothèse d'idéalité soit une approximation surtout en ce qui concerne le terme d'entropie d'excès. En outre l'apparition d'un terme enthalpique de mélange dans les solutions ioniques de sels et d'oxydes fondus est probable, du fait de l'existence d'entités "complexes" dans le bain, caractérisées par une fraction importante d'énergie de liaison covalente. Citons pour exemple, les travaux de MEADOWCROFT et al.^[36], révélant l'aptitude du phosphore à former une large gamme d'anions "complexes" dans les verres de phosphate en présence de cations alcalins.

Si nous développons le premier terme de l'expression (1.20) :

$$\begin{aligned} \text{Ln} \left[\frac{2(2a+d)bc}{(2a+b+2c+d)^3} \cdot \frac{(a+2b+5c)^5}{(a+2b+5c+d)^5} \right] &= \text{Ln} \left[\frac{2(2a+d)bc}{(2a+b+2c+d)^3} \right] - 5\text{Ln} \left[\frac{a+2b+5c+d}{a+2b+5c} \right] \\ &= \text{Ln} \left[\frac{2(2a+d)bc}{(2a+b+2c+d)^3} \right] - 5\text{Ln} \left[1 + \frac{d}{a+2b+5c} \right] \end{aligned} \quad (1.23)$$

Soit de façon plus générale :

$$\text{Ln } K(T) = \text{Ln } k_+ - \alpha \text{Ln } k. \quad (1.24)$$

avec $k_+ = \frac{2(2a+d)bc}{(2a+b+2c+d)^3}$ et $k_- = 1 + \frac{d}{a+2b+5c}$

Cette dernière formulation permet de moduler l'effet du réseau anionique en considérant α comme une fonction de la température et de la composition chimique. On retrouve en particulier les situations idéales du modèle purement ionique pour $\alpha = 5$ et du modèle cationique pour $\alpha = 0$.

I.2.3.b.- Représentation dans les diagrammes pseudo-ternaires

Nous avons calculé avec la formule (1.22), les compositions chimiques ayant même température d'équilibre. Nous avons représenté Figures 27a et 27b, les isothermes d'équilibre dans le diagramme pseudo-ternaire $\text{KTiOPO}_4 - \text{KPO}_3 - \text{KX}$ dans les hypothèses ionique ($\alpha = 5$) et cationique ($\alpha = 0$). Dans ce dernier cas les calculs sont faits en considérant que KX est "équivalent" à $\text{KO}_{1/2}$.

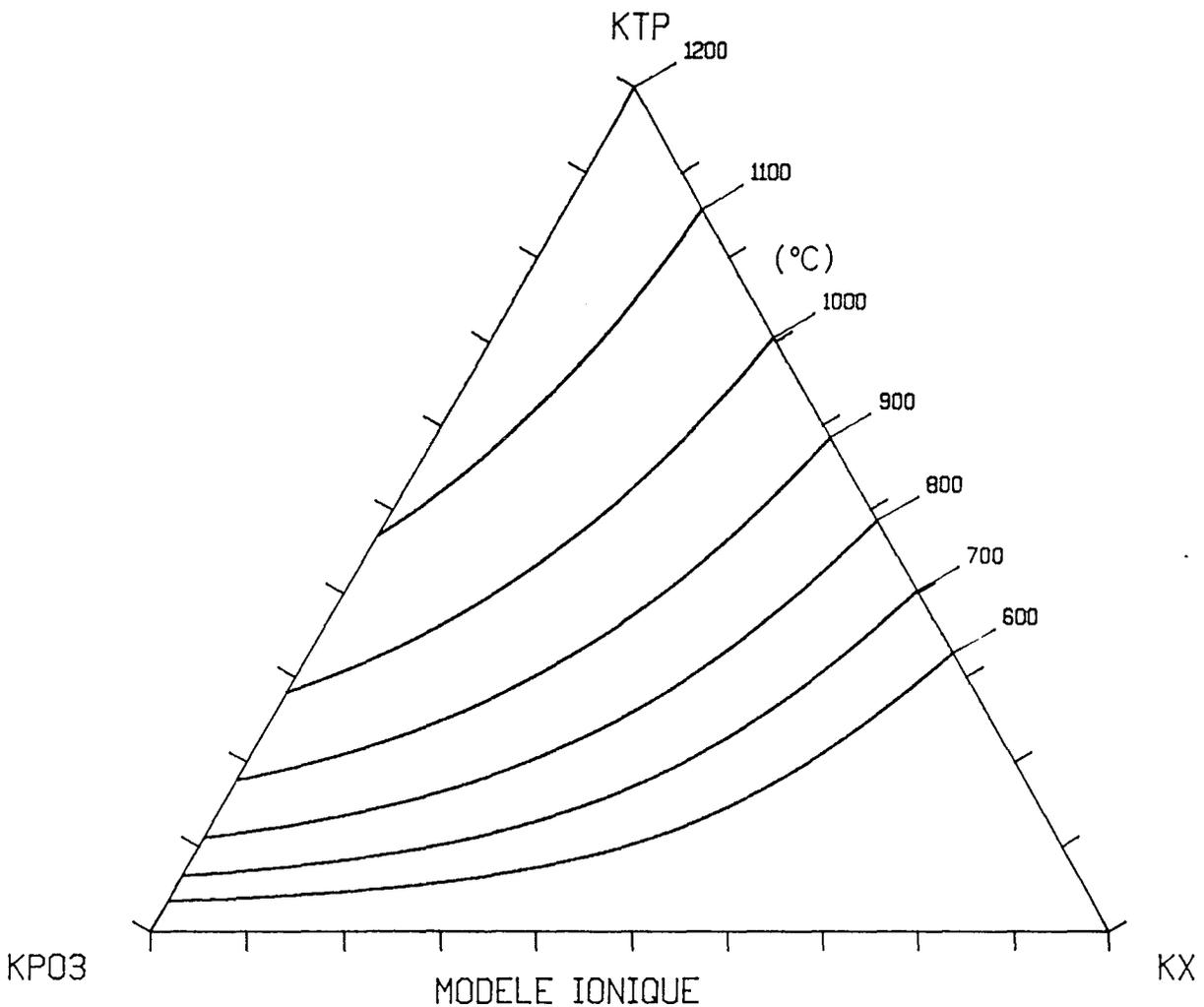


Figure 27.a : Modèle ionique ($\alpha = 5$). Représentation des isothermes d'équilibre dans le diagramme pseudo-ternaire $\text{KTiOPO}_4 - \text{KPO}_3 - \text{KX}$.

Le modèle cationique est en bon accord avec les mesures expérimentales de températures d'équilibre présentées § I.2.2.b.4. Le modèle ionique conduit à une déformation du diagramme d'équilibre du fait de la valeur de α trop importante.

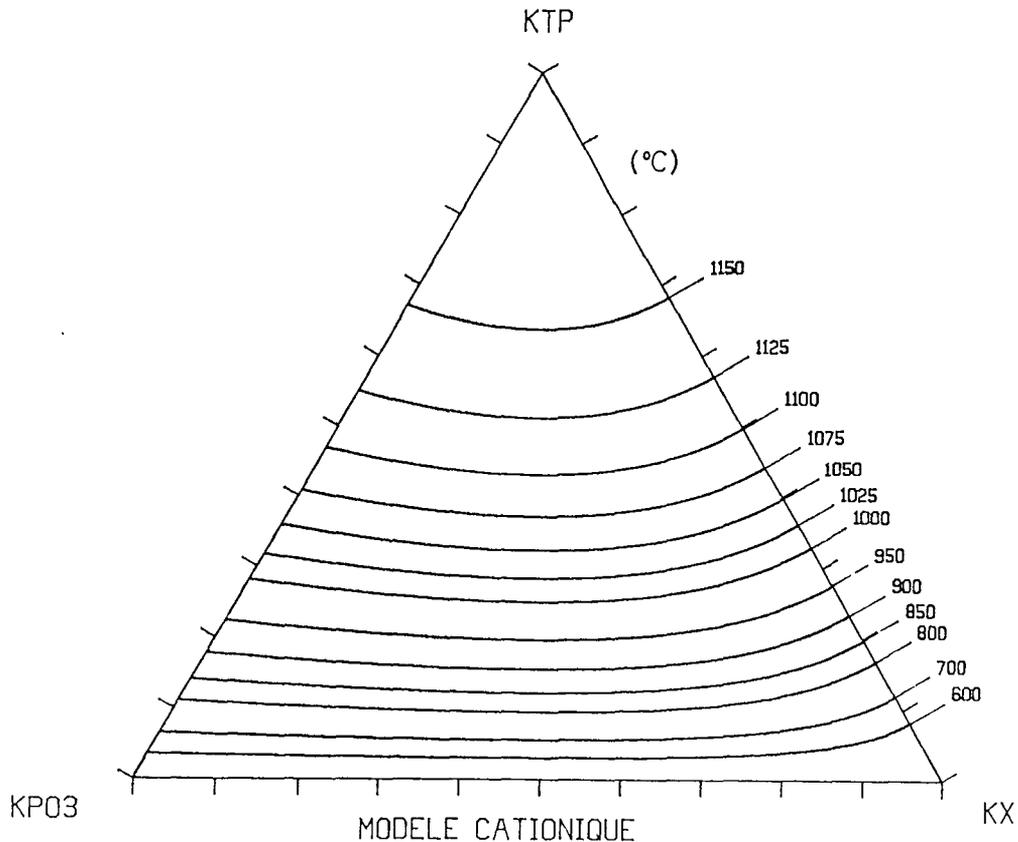


Figure 27.b : Modèle cationique ($\alpha = 0$). Représentation des isothermes d'équilibre dans le diagramme pseudo-ternaire $\text{KTiOPO}_4\text{-KPO}_3\text{-KX}$ avec $\text{KX} \equiv \text{KO}_{1/2}$.

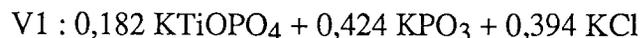
I.2.3.c.- Modèle uniparticulaire

Le modèle uniparticulaire n'est pas une simplification du modèle multiparticulaire mais une formulation de celui-ci dans le système binaire $\text{KTiOPO}_4 - [\gamma \text{KPO}_3, (1-\gamma) \text{KX}]$ avec $X = \text{F}, \text{Cl}, \text{O}_{1/2}$ et $0 \leq \gamma \leq 1$.

Le calcul consiste à déterminer dans le système ternaire $\text{KTiOPO}_4\text{-KPO}_3\text{-KX}$ ($X = \text{F}, \text{Cl}, \text{O}_{1/2}$) la température d'équilibre T au moyen des modèles précédents, correspondant aux concentrations C_i ($i = \text{KTiOPO}_4, \text{KPO}_3, \text{KX}$) distribuées sur la trajectoire de cristallisation idéale $\text{KTiOPO}_4 - [\gamma \text{KPO}_3, (1-\gamma) \text{KX}]$. γ est fixé par la composition initiale. En effet si on désigne par y et z les concentrations molaires initiales de KPO_3 et KX respectivement, on a :

$$\gamma = \frac{y}{y + z} \quad (1.25)$$

Nous avons développé ce calcul pour la composition molaire V1 :



La trajectoire de cristallisation idéale de KTiOPO_4 est définie par $\gamma = 0,518$. Le Tableau 12 donne pour quelques températures d'équilibre les compositions molaires théoriques C_{KTP} , C_{KPO_3} et C_{KX} calculées à partir du modèle cationique dans l'approximation $K(T) = 9524/RT$ avec $R = 2 \text{ cal.mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$. Le rapport $C_{\text{KPO}_3}/C_{\text{KPO}_3} + C_{\text{KX}}$ est bien entendu égal à γ quelle que soit T.

TABLEAU 12 : Modèle cationique ($\alpha = 0$), composition V1. T : température d'équilibre, $x_i = C_{\text{KTP}}$, $y_i = C_{\text{KPO}_3}$, $z_i = C_{\text{KX}}$, $\gamma = y_i/y_i + z_i$.

T (°C)	x_i (mol.)	y_i (mol.)	z_i (mol.)	γ
909	0,162	0,434	0,403	0,518
900	0,155	0,438	0,407	0,518
875	0,138	0,447	0,415	0,518
850	0,122	0,455	0,423	0,518
800	0,096	0,469	0,435	0,518
750	0,074	0,480	0,446	0,518
700	0,056	0,489	0,454	0,518
650	0,042	0,496	0,461	0,518

Nous avons représenté Figure 28.a, la solubilité de KTP dans le système $\text{KTiOPO}_4 - [0,518 \text{ KPO}_3, 0,482 \text{ KX}]$ ainsi que la variation linéaire de $\ln L$ en fonction de $1/T$ où L est la concentration molaire de KTP (cf. Figure 28.b, Tableau 13).

$$L = L_0 \exp\left(\frac{-\Delta H_1}{RT}\right) \quad (1.26)$$

- avec
- L : Concentration molaire de KTP (mol.)
 - L_0 : Constante (mol.)
 - ΔH_1 : Enthalpie de fusion de KTP (cal.mol^{-1})
 - T : Température (K)
 - R : Constante des gaz parfaits ($1,9872 \text{ cal.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$).

L'expression (1.26) régit l'équilibre :



Elle permet donc de connaître la concentration molaire de KTP en solution à toute température pour une composition initiale donnée. Cette formulation sera utilisée pour interpréter la variation de la vitesse de croissance en fonction de la température.

TABLEAU 13 : Composition V1. Pente et ordonnée à l'origine de la droite $\text{Ln}L = f(1/T)$ représentée Figure 28.b.

	Pente	Ordonnée à l'origine	Coefficient de corrélation
V1	-5783	3,066	-0,999

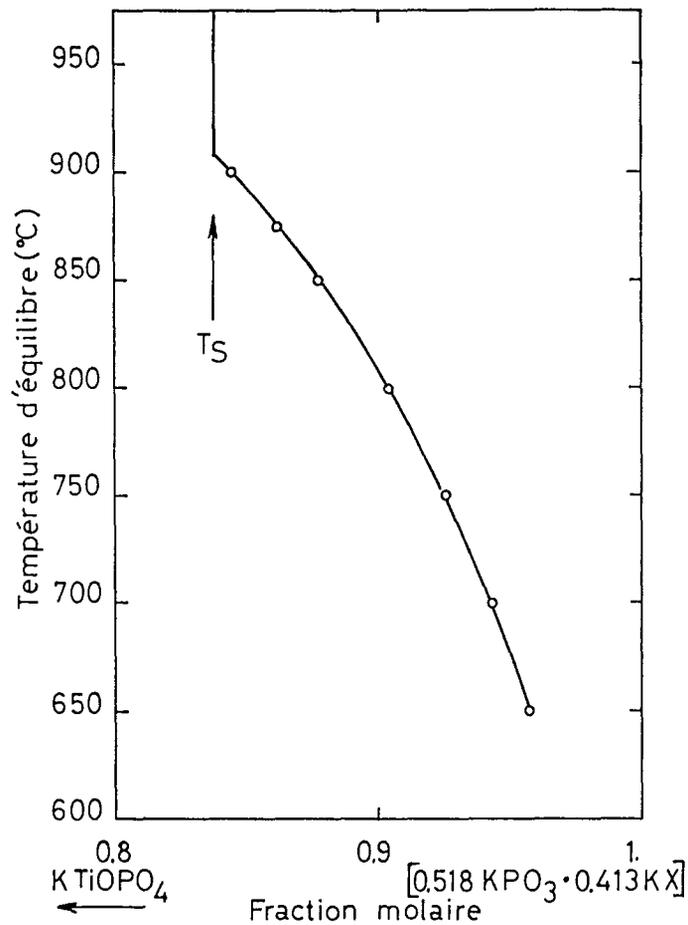


Figure 28.a : Modèle cationique ($\alpha = 0$), Composition V1. Représentation de la courbe de solubilité de KTP dans le système $\text{KTiOPO}_4 - [0,518 \text{ KPO}_3 \cdot 0,413 \text{ KX}]$. T_s : température de début de cristallisation de KTP.

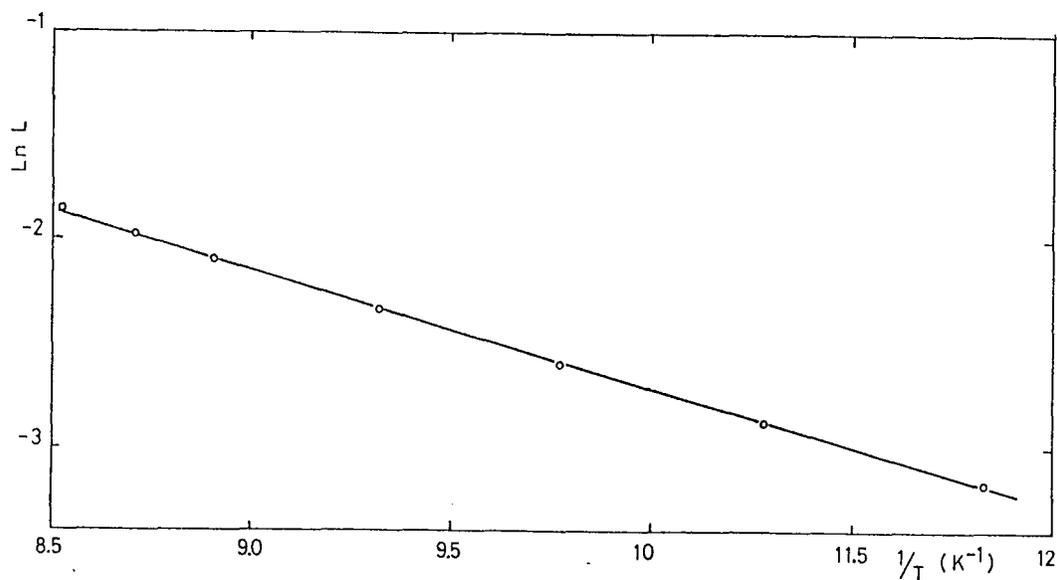


Figure 28.b : Composition V1. Variation de $\text{Ln}L$ en fonction de $1/T$. L : concentration molaire de KTP.

I.2.3.d.- Représentation dans les diagrammes pseudo-binaires

La Figure 29 illustre la solubilité de KTP, dans le système $\text{KTiOPO}_4 - [\gamma \text{KPO}_3, (1-\gamma) \text{KX}]$ ($X = \text{F}, \text{Cl}, \text{O}_{1/2}$), calculée dans l'hypothèse ionique ($\alpha = 5$). Le paramètre γ compris entre 0 et 1 caractérise une trajectoire de cristallisation de KTP.

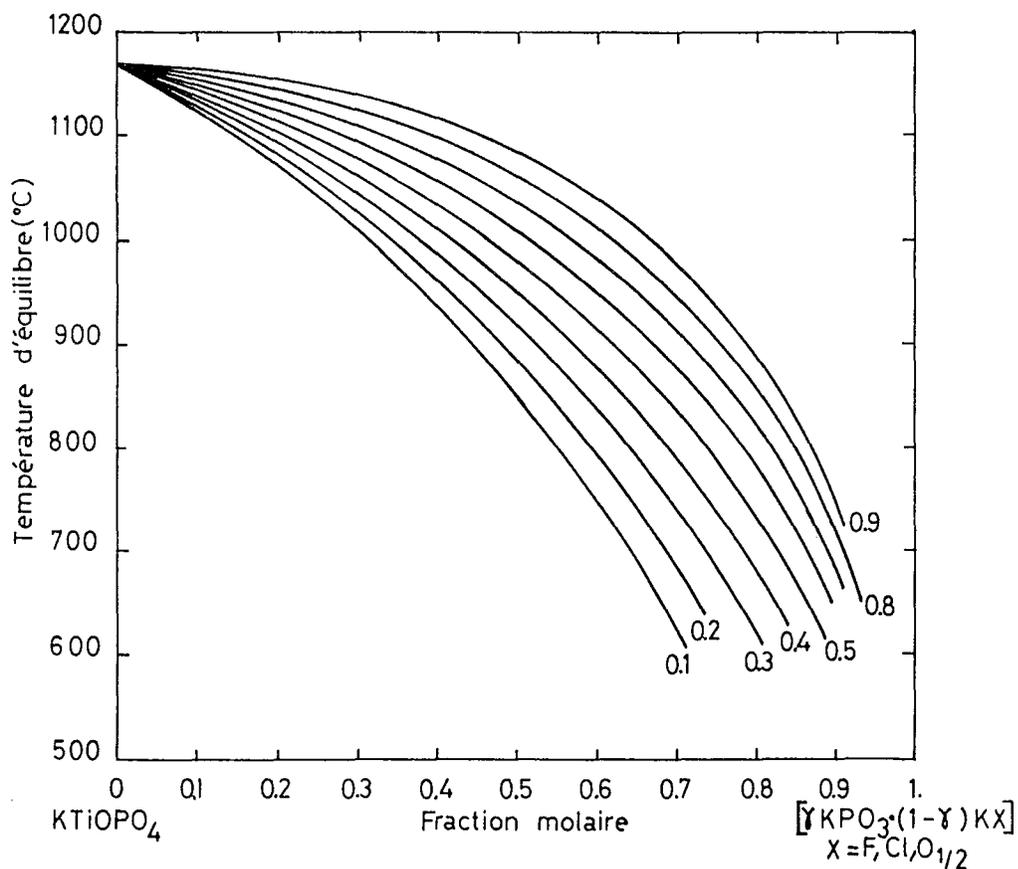


Figure 29 : Modèle ionique ($\alpha = 5$). Courbes de solubilité de KTP dans le système $\text{KTiOPO}_4 - [\gamma \text{KPO}_3, (1-\gamma) \text{KX}]$ ($X = \text{F}, \text{Cl}, \text{O}_{1/2}$) pour $\gamma = 0,1 ; 0,2 ; 0,3 ; 0,4 ; 0,5 ; 0,6 ; 0,7 ; 0,8$ et $0,9$.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] EBELMEN M. - Annales de Chimie et de Physique, **22** (3), 211 (1848).
Mémoire sur une nouvelle méthode pour obtenir des combinaisons cristallisées par la voie sèche, et sur ses applications à la reproduction des espèces minérales.
- [2] BIERLEIN J.D. and GIER T.E. - United States Patent, 3 949 323 (1976).
Crystal of (K, Rb, Tl, NH₄) TiO (P, As) O₄ and their use in electrooptic devices.
- [3] BELT R.F., GASHUROV G. and LAUDISE R.A. - Ceramics and Inorganic Crystals for Optics, Electro-Optics and Nonlinear Conversion, **968**, 100 (1988).
Low temperature hydrothermal growth of KTiOPO₄ (KTP).
- [4] JIA S.Q., JIANG P.Z., NIU H.D., LI D.Z. and FAN X.H. - Journal of Crystal Growth, **79**, 970 (1986).
The solubility of KTiOPO₄ (KTP) in KF aqueous solution under high temperature and high pressure.
- [5] BELT R., DRAFALL L. and JENSEN K. - Presented at 5th Natl. Meeting Am. Assoc. for Crystal Growth (AACG5), San Diego (1981).
- [6] LIU Y.S., DRAFALL L., DENTZ D. and BELT R. - Proc. Tech. Conf. on Lasers and Electrooptics, Washington, 26 (1981).
- [7] LAUDISE R.A., CAVA R.J. and CAPORASO A.J. - Journal of Crystal Growth, **74**, 275 (1986).
Phase relations, solubility and growth of Potassium Titanyl Phosphate, KTP.
- [8] ZUMSTEG F.C., BIERLEIN J.D. and GIER T.E. - Journal of Applied Physics, **47** (11), 4980 (1976).
K_xRb_{1-x}TiOPO₄ : A new nonlinear optical material.
- [9] BELT R.F., GASHUROV G. and LIU Y.S. - Laser Focus Electro-Optics, October, 110 (1985).
KTP as a harmonic generator for Nd : YAG lasers.
- [10] MANGIN J., KHODJAOUI A. and MARNIER G. - Physica Status Solidi, soumise en Janvier 1990.
Optical absorption of KTP single crystals.

- [11] Données non publiées.
- [12] NIZAMUTDINOV N.M., KHASANOVA N.M., BULKA G.R., VINOKUROV V.M., REZ I.S., GARMASH V.M. and PAVLOVA N.I. - Sov. Phys. Crystallogr., **32**(3), 408 (1987).
Pseudosymmetry of spin-Hamiltonian tensor in coordination polyhedra of Fe^{3+} ions in a single crystal of KTiOPO_4 , according to ESR data.
- [13] THEIS W.M., NORRIS G.B. and PORTER M.D. - Appl. Phys. Lett., **46**(11), 1033 (1985).
High resolution infrared measurements of the OH^- bands in KTiOPO_4 .
- [14] OUVRARD L. - Comptes Rendus, **111**, 177 (1890).
Recherches sur les phosphates doubles de titane, d'étain et de cuivre.
- [15] MASSE R., GRENIER J.C. - Bulletin de la Société Française de Minéralogie-Cristallographie, **94**, 437 (1971).
Etude des monophosphates du type MTiOPO_4 avec $M = \text{K, Rb et Tl}$.
- [16] GIER T.E. - United States Patent, 4 231 838 (1980).
Method for flux growth of KTiOPO_4 and its analogues.
- [17] BELIAEV I.N. and SIGIDA N.P. - Journ. Neorg. Khim., **3** (2), 428 (1958).
- [18] DAMAZYAN G.S., MANUKYAN A.L. and AIRAPETYAN A.G. - Abstracts of Reports at the 4th All-Union Conference on Growing Crystals, Tsakhkadzor, **2**, 41 (1985).
Crystallization of potassium titanium monophosphate in the system $\text{K}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-(\text{TiO}_2)_2$.
- [19] SLOBODYANIK N.S., BYALKOVSKII G.D. and SKONENKO V.V. - Dokl. Akad. Nauk USSR, **6**(B), 55 (1985).
Interaction in the system $\text{K}_2\text{O}-\text{TiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$.
- [20] BOULANGER B. - Rapport de stage de Maîtrise de Chimie Physique, Nancy, 29 Juin 1984.
Détermination des conditions de croissance, cristallogenèse et caractérisation de KTiOPO_4 .

- [21] DAMAZYAN G.S., ESAYAN S. Kh. and MANUKYAN A.L. - Sov. Phys. Crystallogr., **31**(2), 239 (1986).
Growth and optical properties of single crystal of KTiOPO_4 .
- [22] JACCO J.C., LOIACONO G.M., JASO M., MIZELL G. and GREENBERG B. - Journal of Crystal Growth, **70**, 484 (1984).
Flux growth and properties of KTiOPO_4 .
- [23] BALLMAN A.A., BROWN H., OLSON D.H. and RICE C.E. - Journal of Crystal Growth, **75**, 390 (1986).
Growth of potassium titanyl phosphate (KTP) from molten tungstate melts.
- [24] VORONKOVA V.I. and YANOVSKII V.K. - Izvestiya Akademii Nauk SSSR, Neorganicheskie Materialy, **24**(2), 273 (1988).
Growth of KTiOPO_4 - Group crystals from a solution in a melt and their properties.
- [25] XIANGYANG L. and MINHUA J. - Chinese Physics-Laser, **15**(8), 596 (1988).
The physicochemical processes of KTP crystal growth from phosphate fluxes (I).
- [26] BARBER W.A. and SLOAN C.L. - J. Phys. Chem., **65**, 2026 (1961).
Solubility of calcium carbide in fused salt systems.
- [27] MARNIER G., CECCHI J.H. et BOLFA J. - Journal of Crystal Growth, **38**, 303 (1977).
Méthode expérimentale d'approche des conditions de cristallisation dans les flux.
- [28] MARNIER G. et CECCHI J.H. - Journal of Crystal Growth, **43**, 153 (1978).
Synthèses de cristaux du type bronze de sodium et de titane dans NaBO_2 , étude des conditions de croissance.
- [29] KRYUKOVA A.I., KORSHUNOV I.A. and EGOROVA L. Yu - Radiokhimiya, **24**(3), 374 (1982).
Double phosphate of palladium and potassium in alkali-metal chloride melt.
- [30] MARNIER G. - Brevet France (CNRS), 2 609 976 (1986).
Procédé de synthèse en flux de cristaux du type KTiOPO_4 , monophosphate de potassium et de titanyle.

- [31] MARNIER G. - United States Patent, 4 746 396 (1988).
Process for the flux synthesis of crystals of the KTiOPO_4 potassium titanyl monophosphate type.
- [32] MAKRAM H., ANTHONY A.M., VUTIEN L. - Rev. Int. Hautes Tempér. et Réfract., **3**, 395 (1966).
Préparation de monocristaux à point de fusion élevé par la méthode des fondants.
- [33] TEMKIN M. - Acta Physicochimica U.R.S.S., **20** (4), 411 (1945).
Mixtures of fused salts as ionic solutions.
- [34] Van ERK W. - Journal of Crystal Growth, **46**, 539 (1979).
A solubility model for rare-earth iron garnets in a $\text{PbO/B}_2\text{O}_3$ solution.
- [35] MARNIER G., BOULANGER B., MENAERT B., METZGER M., PERRIN D. et RAVET M.F. - Rapport DRET N°85 007, 13 mars 1987.
Conditions de croissance de cristaux de KTiOPO_4 et isotypes.
- [36] MEADOWCROFT T.R. and RICHARDSON F.D. - Trans. Faraday Soc., **61**, 54 (1965).
Structural and thermodynamic aspects of phosphate glasses.

CHAPITRE II

MESURES PHYSICO-CHIMIQUES A HAUTE TEMPERATURE

Pour mieux comprendre la structure de l'état liquide des flux utilisés, nous avons mesuré la tension superficielle et la masse volumique de mélanges fondus en fonction de la température et évalué leur viscosité à partir des données de la littérature.

II.1.- TENSION SUPERFICIELLE

II.1.1.- MÉTHODES DE MESURE

La tension superficielle σ d'un liquide est mesurée avec une précision de 5% de 700°C et 1200°C et typiquement de 0,1% à température ambiante.

A basse température, elles sont généralement réalisées avec un tensiomètre à lame de type DOGNON. La mesure consiste à équilibrer au moyen d'une balance, la force de tension superficielle exercée sur une lame de platine parfaitement mouillable. A l'équilibre, la force F exercée par la balance est égale au produit de la tension superficielle par le périmètre de contact de la lame avec le liquide :

$$F = 2\sigma(L + e) \quad (2.1)$$

où F : Force exercée par la balance (N)
 σ : Tension superficielle (N.m⁻¹)
 L : Longueur de la lame (m)
 e : Epaisseur de lame (m)

La force F est donc d'autant plus importante que le périmètre d'interception est plus grand. En général L est de l'ordre de 1,5 cm. De manière à minimiser la poussée d'Archimède sur la lame, on utilise une lame aussi mince que possible. L'épaisseur e de l'ordre de 1/10 de millimètre est négligeable.

Lorsque l'on exprime les grandeurs en unité CGS, la tension superficielle s'exprime en dyne.cm⁻¹ (1 dyne . cm⁻¹ = 10⁻³ N.m⁻¹).

La tension superficielle est obtenue par deux procédés : l'un consiste à mesurer la force F lors du contact de la lame avec le liquide, l'autre consiste à immerger la lame, puis à l'extraire lentement jusqu'à arrachement du liquide ; dans ce cas l'angle de contact liquide-lame s'annule (cf. § II.1.3).

A haute température la méthode utilisée est celle de SHARTSIS et al.^[1] mise au point en 1948 pour l'étude des systèmes $\text{PbO-B}_2\text{O}_3$ et PbO-SiO_2 . Il utilise un cylindre en platine de faible épaisseur et procède par arrachement. Un facteur de correction est introduit qui dépend de la géométrie du système et de la force exercée à l'arrachement. Les travaux relatifs à la croissance cristalline sont peu nombreux, parmi eux les études de ELWELL et al.^[2] concernent le rôle de B_2O_3 dans le flux $\text{PbO-PbF}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ utilisé pour la synthèse du YAG : $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$. La tension superficielle est le plus souvent évaluée par la force exercée sur un fil de platine de faible diamètre ($1 \text{ à } 10^{-1} \text{ mm}$)^[3].

Nous avons adapté la méthode de DOGNON aux hautes températures : Une lame de platine dépolie est suspendue à une balance électronique (sensibilité : 0,1 mg) par l'intermédiaire d'une capillaire en alumine. L'ensemble est solidaire d'une translation verticale de précision (Figure 1). Les dimensions de la lame sont : largeur $L = 1,42 \text{ cm}$, hauteur $H = 1 \text{ cm}$, épaisseur $e = 0,011 \text{ cm}$.

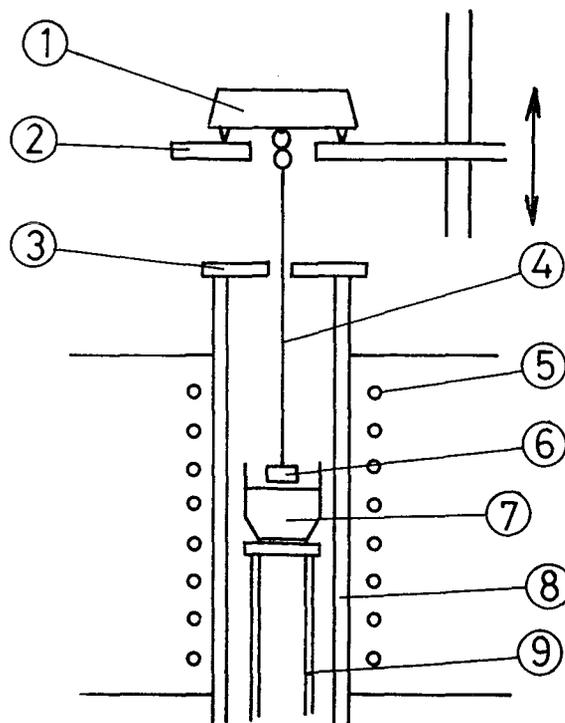


Figure 1 : Schéma de mesure de la tension superficielle : (1) balance, (2) plateau amovible, (3) écran, (4) capillaire en alumine, (5) élément chauffant, (6) lame en platine, (7) creuset, (8) tube en alumine, (9) tube porte creuset.

II.1.2.- MESURES EN FONCTION DE LA TEMPÉRATURE

La tension superficielle σ varie peu avec la température T . Il est donc nécessaire d'étudier les variations $\frac{d\sigma}{dT}$ sur un intervalle de température supérieur à 200°C. Pour la majorité des liquides $\frac{d\sigma}{dT}$ est négative. Sur un intervalle de température de 200°C, la tension superficielle varie linéairement avec la température suivant la loi :

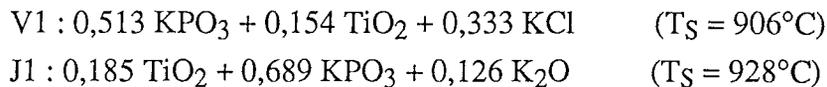
$$\sigma = \sigma_0 (1 - bT) \quad (2.2)$$

Comme σ s'annule à la température critique T_c , l'expression ci-dessus s'écrit :

$$\sigma = \sigma_0 \left(1 - \frac{T}{T_c}\right) \quad (2.3)$$

avec σ : Tension superficielle (N.m⁻¹)
 σ_0 : Constante (N.m⁻¹)
 T : Température (°C)
 T_c : Température critique (°C).

Nous avons mesuré par arrachement la tension superficielle des liquides de composition molaire V1 et J1 en fonction de la température.



Les températures de début de cristallisation T_s , déterminées par thermogravimétrie sur monocristal, sont respectivement de 906°C et de 928°C. Nous avons étudié le mélange V1 entre 961°C et 718°C pour observer une éventuelle anomalie à partir de $T_s = 906^\circ\text{C}$ (cf. Tableau 1.a). Le mélange J1, beaucoup moins volatil que le précédent, est étudié au-dessus de 928°C (cf. Tableau 1.b).

On note une variation brutale de la tension superficielle dans l'expérience V1 à partir d'une température supérieure à T_s (cf. Figure 2.a). Bien que la cristallisation de KTP au-dessous de T_s implique une modification de la composition chimique du liquide, et donc un effet sur la variation de la tension superficielle, la forte variation σ au-dessus de T_s s'explique surtout par l'évaporation de KCl qui devient très importante.

TABLEAU 1.a : Composition V1. Mesures expérimentales de la tension superficielle à différentes températures. $\langle\sigma(T)\rangle$: valeur moyenne de $\sigma(T)$.

T (°C)	$\sigma(T)$ (10^{-3} N.m $^{-1}$)	$\langle\sigma(T)\rangle$	"Ecart type"
961	118,8 - 119,5 - 119,2	119,2	0,3
913	134,4 - 137,8	136,1	1,7
862	133,0 - 133,0 - 133,3	133,1	0,1
812	143,3 - 144,0	143,6	0,4
718	138,2 - 137,0	137,6	0,6

TABLEAU 1.b : Composition J1. Mesures expérimentales de la tension superficielle à différentes températures.

T (°C)	$\sigma(T)$ (10^{-3} N.m $^{-1}$)
1129	170,5
1079	174,4
1028	174,4
1016	176,2
978	180,0

Dans l'expérience J1 (cf. Figure 2.b), σ varie linéairement avec la température (cf. Tableau 2). Le mélange J1 étant moins volatil que le mélange V1, $\frac{d\sigma}{dT}$ est 10 fois plus faible.

TABLEAU 2 : Composition J1. Pente et ordonnée à l'origine de la droite $\sigma(T) = aT + b$.

	a (10^{-3} N.m $^{-1}$.°C $^{-1}$)	b (10^{-3} N.m $^{-1}$)	Coefficient de corrélation
J1	$-5,77 \cdot 10^{-2}$	235,9	-0,977

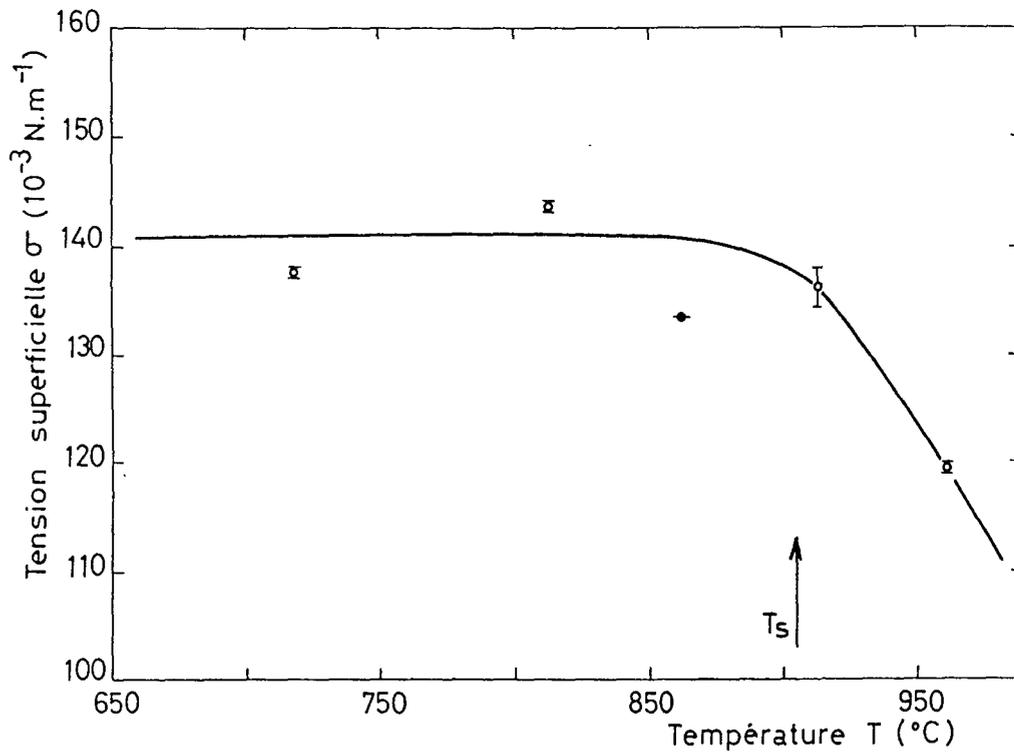


Figure 2.a : Composition V1. Variation de la tension superficielle en fonction de la température.
 T_s : température de début de cristallisation.

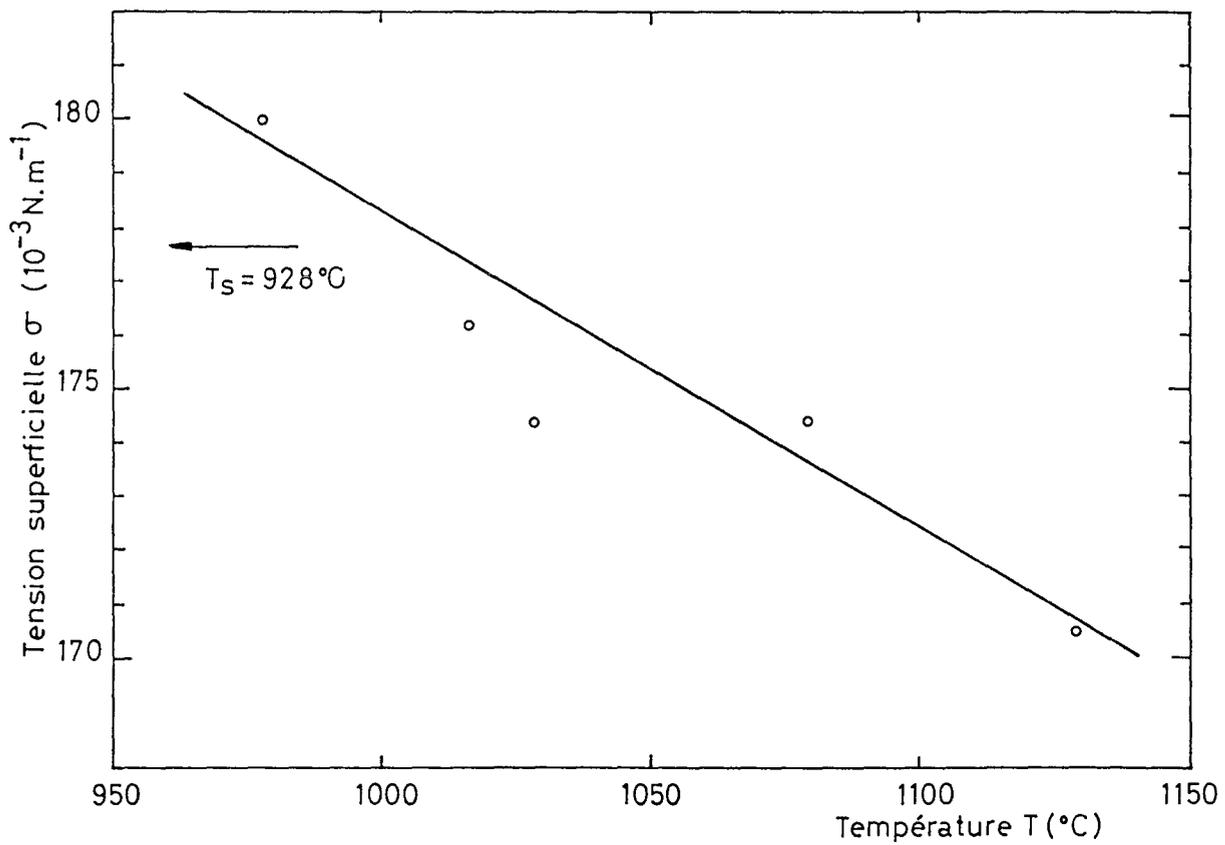


Figure 2.b : Composition J1. Variation de la tension superficielle en fonction de la température.
 T_s : température de début de cristallisation

II.1.3.- PROPRIÉTÉS DE MOUILLAGE : ANGLE DE CONTACT

Lors d'une mesure de tension superficielle, la lame est approchée lentement au-dessus de la surface du liquide. Au contact de celui-ci, elle est attirée violemment vers le bas du fait de la force de tension superficielle exercée par le liquide sur le périmètre intercepté de la lame. L'immersion partielle de la lame s'accompagne de la formation d'un ménisque entre le liquide et la lame supposée parfaitement mouillable. La tension superficielle mesurée dans ces conditions est sous estimée. En effet, l'action antagoniste de la poussée d'Archimède π sur la fraction immergée, conjuguée à la formation d'un angle de contact θ entre le liquide et la lame (cf. Figure 3), amenuisent la valeur apparente de σ . En extrayant progressivement la lame, on obtient successivement une diminution de la poussée d'archimède puis de l'angle de contact par déformation du ménisque lors de l'arrachement. La valeur maximum de la force enregistrée correspond à l'annulation de π et θ .

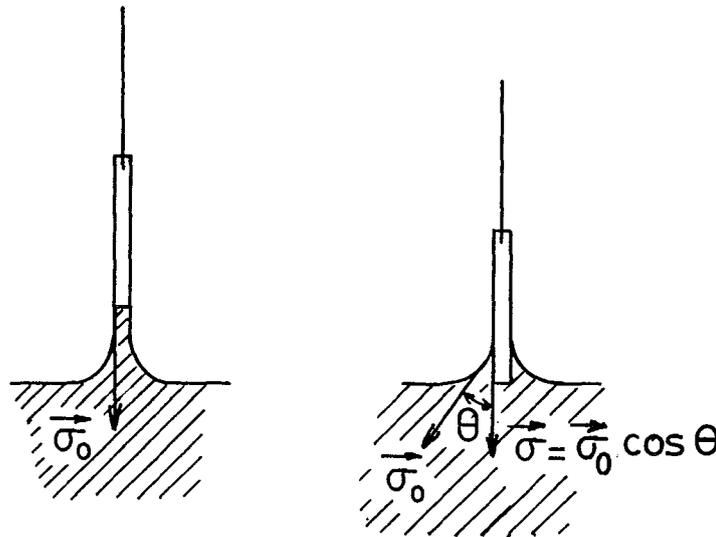


Figure 3 : Schéma illustrant l'immersion partielle et l'arrachement de la lame. σ_0 : tension superficielle absolue, θ : angle de contact.

Nous avons mesuré et calculé la force F exercée sur la lame en fonction de la cote d'extraction h pour le mélange de composition V1 à 718°C (cf. Tableau 3). La poussée d'Archimède π s'écrit :

$$\pi = \rho_L \cdot l \cdot (e \cdot L) \quad (2.4)$$

- avec
- ρ_L : Masse volumique du liquide (2,16 g/cm³)
 - l : Cote d'immersion (cm)
 - e : Epaisseur de la lame (0,011 cm)
 - L : Largeur de la lame (1,42 cm).

L'angle de contact θ se déduit de :

$$\cos \theta = \frac{F}{F_0} \quad (2.5)$$

avec F : Force mesurée à la cote h (N)
 F_0 : Force mesurée à $\theta = 0$ (N)

TABLEAU 3 : Composition V1 à $T = 718^\circ\text{C}$. Calcul de la force F exercée sur la lame en fonction de la cote h . F_σ : force de tension superficielle.

h (cm)	l (cm)	θ ($^\circ$)	π (10^{-5} N)	$F_\sigma = F_0 \cos\theta$ (10^{-5} N)	$F = F_\sigma - \pi$ (10^{-5} N)
13,6	0,3	20,8	9,9	366,9	357
13,7	0,2	20,8	6,6	366,9	360,3
13,8	0,1	20,8	3,3	366,9	363,6
13,9	0	20,8	0	366,9	366,9
14,0	0	16,6	0	376,0	376,0
14,1	0	12,5	0	383,2	383,2
14,2	0	8,3	0	388,3	388,3
14,3	0	4,2	0	391,4	391,4
14,4	0	0	0	392,4	392,4

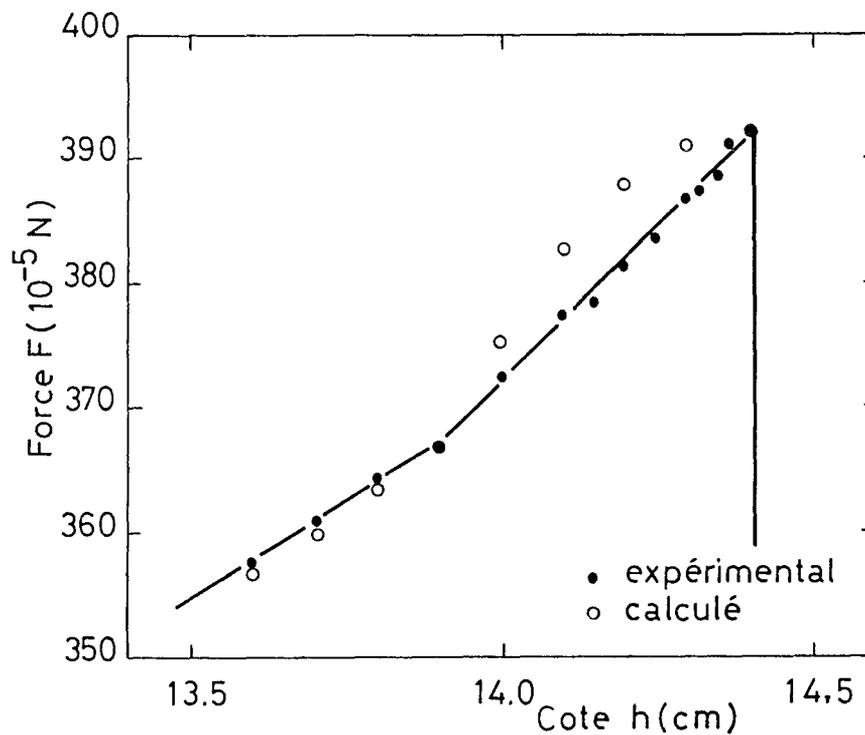


Figure 4 : Composition V1 à $T = 710^\circ\text{C}$. Variation de la force F exercée sur la lame en fonction de la cote h d'extraction.

La représentation de la force F en fonction de la cote h (cf. Figure 4) montre que la distribution des points expérimentaux et des points calculés est semblable. Les hypothèses précédentes sont donc correctes et ces résultats valident le procédé de calcul de la tension superficielle par arrachement, du fait d'un angle de contact initial important, de l'ordre de 21° .

Nous avons ainsi déterminé l'angle de contact initial entre la lame et les liquides de composition V1 et J1 en fonction de la température (cf. Figure 5a et 5b). La variation $\frac{d\theta}{dT}$ est plus faible dans le cas de J1 que de V1.

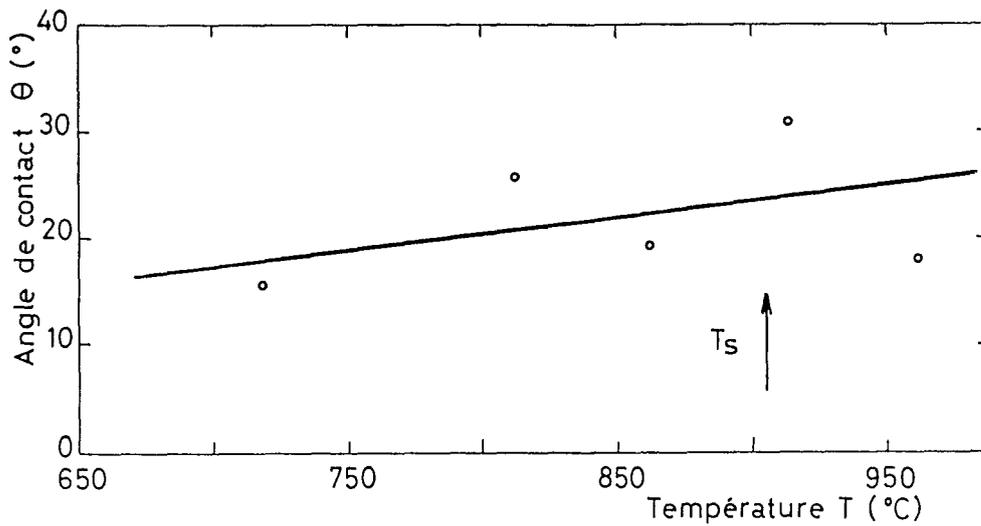


Figure 5.a : Composition V1. Variation de l'angle de contact en fonction de la température.

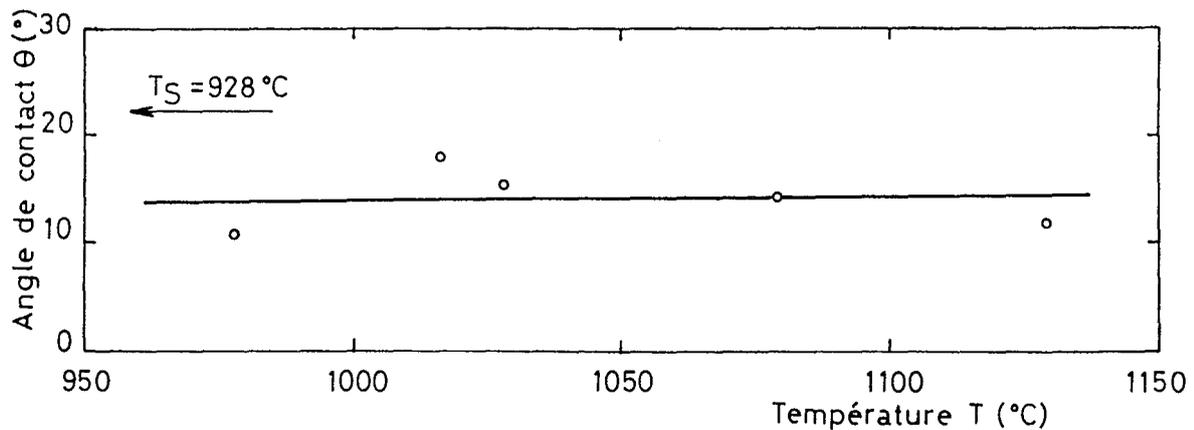


Figure 5.b : Composition J1. Variation de l'angle de contact en fonction de la température.

II.1.4.- EVALUATION DE L'ENTHALPIE D'ÉVAPORATION

De nombreux auteurs, ont cherché à relier la tension superficielle à l'enthalpie d'évaporation du solvant. Les équations proposées, bien que très approximatives, donnent une estimation des énergies mises en jeu. BRICE^[4] propose l'expression :

$$\sigma = (0,3 \pm 0,2) \frac{\Delta H_v}{N_0} \left(\frac{N_0 \rho}{M} \right)^{2/3} \quad (2.6)$$

avec σ : Tension superficielle (dyn. cm⁻¹)
 ΔH_v : Enthalpie d'évaporation (erg)
 ρ : Masse volumique du liquide (g. cm⁻³)
 M : Masse molaire du liquide (g. mol⁻¹)
 N_0 : Nombre d'Avogadro (6,023 10²³.mol⁻¹).

Nous avons calculé à partir des données de tension superficielle (cf. § II.1.2) et de masse volumique (cf. § II.2.2) l'enthalpie d'évaporation du mélange J1 :

TABLEAU 4 : Composition J1. Calcul de l'enthalpie d'évaporation à partir de la relation (2.6).

T (°C)	ρ (g.cm ⁻³)	σ (dyn.cm ⁻¹)	ΔH_v (cal.mol ⁻¹)
978	2,263	179,5	15904
1028	2,238	176,6	15764
1079	2,211	173,6	15622

Ces valeurs sont voisines de celles obtenues par COE et al.^[5] dans l'étude de la volatilité du solvant PbO-PbF₂-B₂O₃.

II.2.- MASSE VOLUMIQUE

II.2.1.- MÉTHODES DE MESURE

Les mesures de masse volumique des liquides à haute température font l'objet de nombreux travaux. Elles sont basées sur la mesure du poids apparent d'une sonde immergée dans le liquide.

Le diamètre du fil de suspension de la sonde doit être aussi petit que possible pour minimiser l'effet de la tension superficielle. Cet effet reste néanmoins important ce qui nécessite une correction des mesures de masse volumique.

Le dispositif utilisé est schématisé Figure 1 : nous remplaçons la lame par une sphère de platine suspendue à un fil de platine de diamètre 4/10 de millimètre. Le volume V de la sonde est mesuré dans l'eau à 20°C pour une cote d'immersion de 1,5 cm. Il est égal à $166,9 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^3$ en tenant compte de la correction de tension superficielle de l'eau sur le fil ($\sigma_{\text{EAU}}(20^\circ\text{C}) = 72 \text{ dyn.cm}^{-1}$). Nous avons mesuré la masse volumique de différents liquides organiques de tension superficielle connue. La précision sur la masse volumique est de 10^{-2} .

II.2.2.- MESURES EN FONCTION DE LA TEMPÉRATURE

Les mesures à haute température doivent être corrigées de l'effet de la dilatation thermique de la sphère. Le coefficient de dilatation thermique linéaire, $a(T, T_0)$, d'un matériau entre les températures T et T_0 est défini par :

$$a(T, T_0) = \frac{l_T - l_0}{l_0 (T - T_0)} \quad (2.7)$$

avec l_T : Longueur à la température T
 l_0 : Longueur à la température T_0

La température de référence T_0 est choisie à 0°C, c'est à dire :

$$l_T = l_0 (1 + aT) \quad (2.8)$$

Si la dilatation est isotrope, le volume V_T du matériau à la température T s'exprime en fonction du volume V_0 à 0°C par :

$$V_T = V_0 (1 + aT)^3 \quad (2.9)$$

Le volume à haute température est estimé par extrapolation du volume à 20°C en utilisant le coefficient de dilatation linéaire du platine a_{Pt} indiqué dans la littérature [6] :

$$a_{Pt} \times 10^6 = 8,88 + 1,28 \cdot 10^{-3} T + 0,04 \cdot 10^{-6} T^2 \quad (2.10)$$

Nous avons déterminé la masse volumique des liquides de compositions V1 et J1 en fonction de la température.

TABLEAU 5.a : Composition V1. Mesure de la masse volumique $\rho(T)$ en fonction de la température T.
 $\langle\sigma(T)\rangle$: tension superficielle moyenne.

T (°C)	$\langle\sigma(T)\rangle$ (dyn.cm ⁻¹)	$\rho(T)$ (g.cm ⁻³)
961	119,2	2,14
913	136,1	2,17
862	133,1	2,14 - 2,15
812	143,6	2,13 - 2,14
718	137,6	2,16

TABLEAU 5.b : Composition J1. Mesure de la masse volumique $\rho(T)$ en fonction de la température T.
 $\langle\sigma(T)\rangle$: tension superficielle moyenne.

T (°C)	$\langle\sigma(T)\rangle$ (dyn.cm ⁻¹)	$\rho(T)$ (g.cm ⁻³)
1079	174,4	2,21
1028	174,4	2,24
978	180,0	2,26

La variation de $\rho(T)$ en fonction de T est linéaire lorsque le liquide n'est pas assujéti à une variation de composition (cf. Figure 6a et 6b). Cette variation est caractérisée par un coefficient $\frac{d\rho}{dT}$ négatif. Lorsque l'étude couvre la zone de cristallisation de KTP (cf. Figure 6a), on constate une anomalie au voisinage de la température de début de cristallisation T_S . Cet "accident" traduit une diminution importante de la masse molaire du mélange, consécutive à la précipitation de KTiOPO_4 . De ce fait, $\frac{d\rho}{dT}$ est positif sur un intervalle de température de 100°C environ au-dessous de T_S . A basse température (inférieure à 750°C), la quantité de KTP susceptible de cristalliser est faible et n'induit pas de modification significative de la composition chimique : $\frac{d\rho}{dT}$ redevient négatif.

Pour les compositions TB1 et R6 nous avons développé une méthode de mesure de la masse volumique indépendante de la tension superficielle [7].

TB1 : 0,615 KPO_3 + 0,077 TiO_2 + 0,308 KCl

R6 : 0,641 KPO_3 + 0,092 TiO_2 + 0,267 KOH

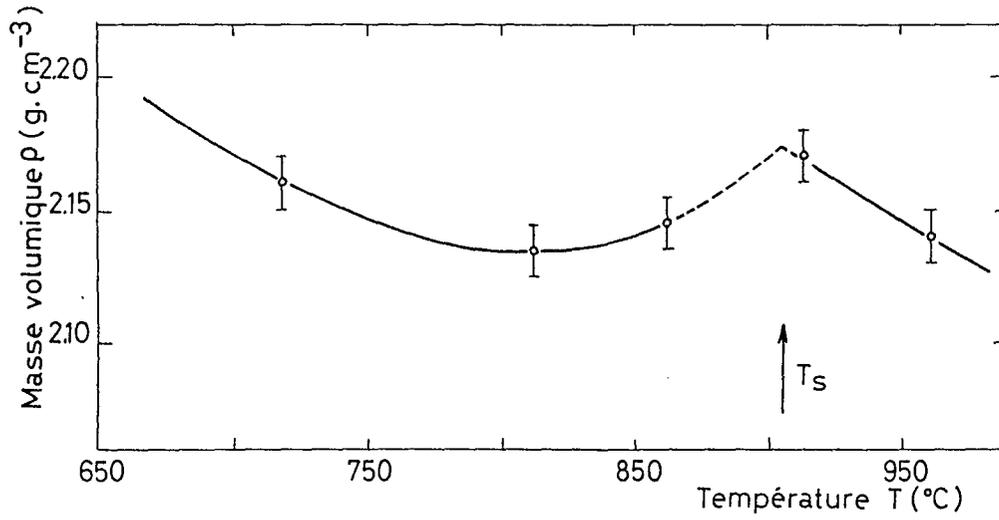


Figure 6.a : Composition V1. Variation de la masse volumique ρ en fonction de la température T . T_s : température de début de cristallisation.

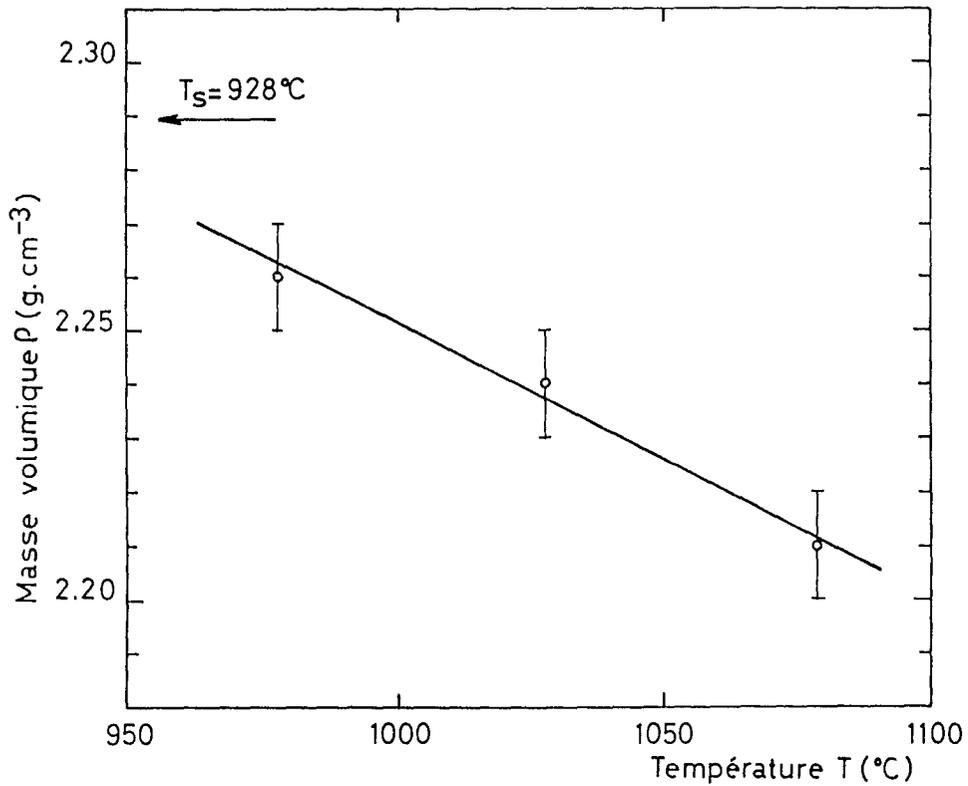


Figure 6.b : Composition J1. Variation de la masse volumique ρ en fonction de la température T . $T > T_s$.

TABLEAU 6 : Composition TB1 et R6. Mesure de la masse volumique $\rho(T)$ pour quelques valeurs de températures T.

Référence	T (°C)	$\rho(T)$ (g.cm ⁻³)
TB1	762	1,75
	744	1,77
R6	684	2,25

II.2.3.- VOLUME MOLAIRE - COEFFICIENT D'EXPANSION THERMIQUE

Le volume molaire moyen V des mélanges est :

$$V = \frac{M}{\rho} \quad (2.11)$$

où V : Volume molaire moyen (cm³.mol⁻¹)
M : Masse molaire moyenne (g.mol⁻¹)
 ρ : Masse volumique moyenne (g.cm⁻³).

La masse molaire du mélange est :

$$M = \sum_i N_i M_i \quad (2.12)$$

N_i et M_i sont respectivement la fraction molaire et la masse molaire du constituant i.

Lorsque le liquide ne subit pas de variation de composition due à la cristallisation d'un composé, ρ s'exprime par une loi du type :

$$\rho = a' - bT \quad (2.13)$$

Le volume molaire ne varie donc pas linéairement avec la température :

$$V = \frac{M}{a' - bT} \quad (2.14)$$

Le coefficient d'expansion thermique α est défini à pression constante par :

$$\alpha = \frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial T} \quad (2.15)$$

Compte tenu des relations précédentes :

$$\alpha = - \frac{1}{\rho} \frac{\partial \rho}{\partial T} = \frac{b}{\rho} \quad (2.16)$$

comme $\frac{b}{a}$ est de l'ordre de 10^{-4} on a :

$$a \cong \frac{b}{a} \left(1 + \frac{b}{a} T \right) \quad (2.17)$$

α varie donc peu avec la température. On utilise un coefficient d'expansion moyen $\langle \alpha \rangle$ en prenant la valeur moyenne $\langle \rho \rangle$ dans l'intervalle de température considéré :

$$\langle \alpha \rangle = - \frac{1}{\langle \rho \rangle} \frac{\partial \rho}{\partial T} = \frac{b}{\langle \rho \rangle} \quad (2.18)$$

Nous avons évalué les volumes molaires des mélanges V1 et J1 pour quelques valeurs de la température. Les masses molaires des mélanges sont respectivement $M_{V1} = 97,70 \text{ g.mol}^{-1}$ et $M_{J1} = 108 \text{ g.mol}^{-1}$.

TABLEAU 7 : Composition V1 et J1. Volume molaire moyen V pour quelques températures.

Référence	T (°C)	$\rho(T)$ (g.cm ⁻³)	V (cm ³ .mol ⁻¹)
V1	961	2,14	45,65
	913	2,17	45,02
J1	1079	2,21	48,87
	1028	2,24	48,21
	978	2,26	47,79

Le calcul du coefficient d'expansion volumique pour les compositions V1 et J1 conduit respectivement à :

$$\langle \alpha_{V1} \rangle = 2,90 \cdot 10^{-4} \text{ °C}^{-1} \text{ pour } 913 \leq T(\text{°C}) \leq 961 \quad (2.19)$$

et $\langle \alpha_{J1} \rangle = 2,30 \cdot 10^{-4} \text{ °C}^{-1} \text{ pour } 978 \leq T(\text{°C}) \leq 1079 \quad (2.20)$

II.2.3.a.- Relation avec la tension superficielle : modèle de la sphère rigide

Les théories sur la structure des liquides sont peu avancées. En particulier, la description des liquides complexes aux moyens de ces théories ne permet pas de tirer des informations quantitatives. Une information "semi quantitative" sur le diamètre moyen des espèces en solutions peut être obtenue grâce au modèle de la sphère rigide [8].

Dans ce modèle, le coefficient d'expansion volumique α et la tension superficielle σ sont fonction du diamètre, a , des sphères supposées composer le liquide :

$$\alpha = \frac{(1 - y^3)}{T (1 + 2y)^2} \quad (2.21)$$

$$\rho = \frac{kT}{4\pi a^2} \left[\frac{12y}{(1 - y)} + \frac{18y^2}{(1 - y)^2} \right] \quad (2.22)$$

avec $y = \frac{\pi a^3 d}{6} \quad (2.23)$

où T : Température (K)
 k : Constante de Boltzmann ($1,38043 \cdot 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$)
 a : Diamètre des sphères rigides (m)
 d : Nombre de sphères rigides par unité de volume (m^{-3}).

Avec ce modèle nous comparons les mélanges V1 et J1. Le coefficient y est calculé à partir de l'expression (2.21) puis inséré dans (2.22) pour obtenir le coefficient a . Cette approche a l'avantage de ne faire aucune hypothèse sur le nombre d de particules en solution par unité de volume.

En prenant les coefficients d'expansion volumique sur le domaine de température étudié, nous obtenons les résultats résumés Tableaux 8a et 8b.

La variation de a en fonction de la température (cf. Figure 7) montre que le diamètre moyen des particules du mélange de composition J1 est supérieur à celui de V1, quelle que soit la température comprise entre 700°C et 1150°C . Cela indique une plus grande cohésion des particules dans la composition J1 et donc une viscosité du mélange plus importante que dans le cas de la composition V1.

TABLEAU 8.a : Composition V1. Calcul du diamètre de la sphère rigide en fonction de la température.

T(°C)	$\sigma(T)$ (10^{-3} N.m $^{-1}$)	y	a (Å)
961	119,2	0,321780	3,33
913	136,1	0,336210	3,24
862	133,1	0,352253	3,33
812	143,6	0,368735	3,30
718	137,6	0,401902	3,58

TABLEAU 8.b : Composition J1. Calcul du diamètre de la sphère rigide en fonction de la température.

T(°C)	$\sigma(T)$ (10^{-3} N.m $^{-1}$)	y	a (Å)
1129	170,2	0,359762	3,35
1079	174,4	0,373054	3,39
1028	174,4	0,387133	3,48
1016	176,2	0,390524	3,48
978	180,0	0,401470	3,51

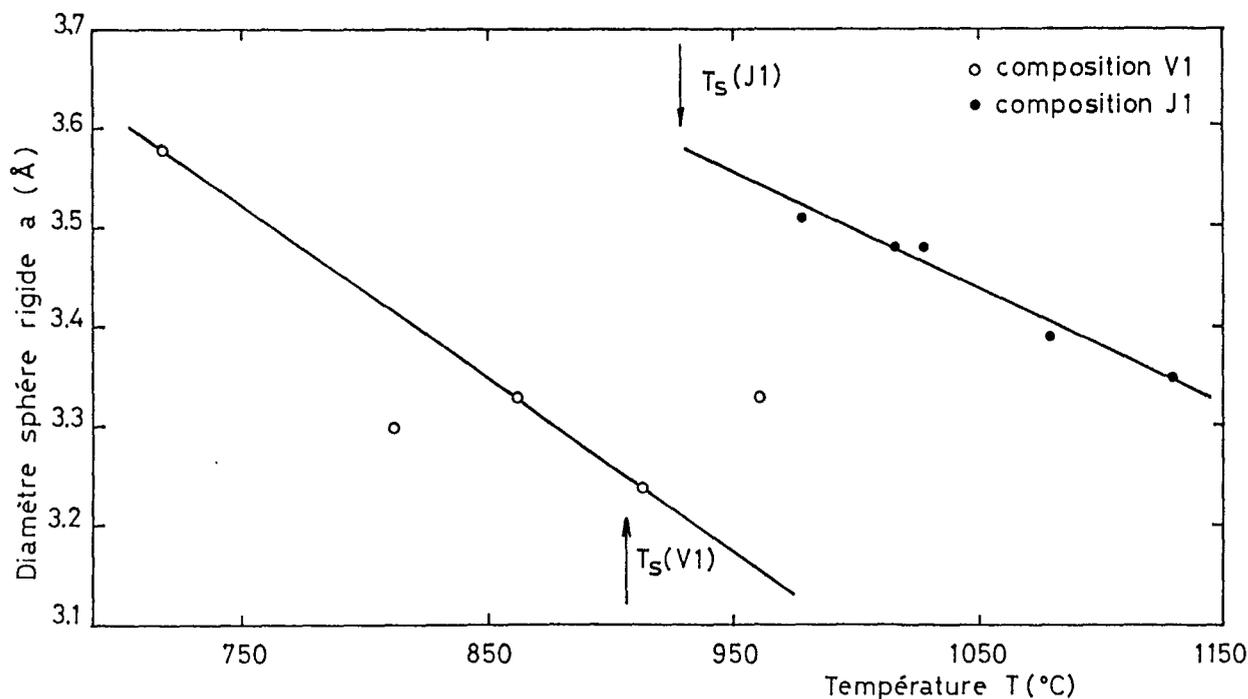


Figure 7 : Composition V1 et J1. Variation du diamètre de la sphère rigide en fonction de la température T.

II.3.- VISCOSITE

La viscosité est un paramètre très important pour les études structurales de l'état liquide et pour la compréhension et l'amélioration de nombreux procédés, en particulier elle gouverne les vitesses de diffusion des espèces chimiques.

Les mesures de viscosité à haute température sont difficiles de mise en oeuvre. De nombreuses méthodes sont utilisées selon la gamme de viscosité :

- Avec la méthode du capillaire on mesure le temps nécessaire à l'écoulement d'un volume connu dans un capillaire (gamme : 10^{-3} à 10^2 Pa.s).
- La méthode de la sphère tombante consiste à mesurer le temps de chute d'une sphère sur une distance connue (viscosités élevées jusqu'à 10^4 Pa.s).
- Les méthodes oscillatoires, utilisées pour les métaux et les sels fondus, consistent à mesurer le décrétement logarithmique des oscillations d'un corps soumis au freinage du liquide. Elles conviennent pour les liquides très fluides où l'amortissement des oscillations est faible, ce qui permet une mesure précise du décrétement logarithmique.

Ces méthodes ne permettent pas de savoir si la viscosité du milieu est indépendante de la vitesse d'écoulement. L'étude rhéologique des fluides consiste à comparer la tension et la vitesse de cisaillement du liquide. Si ces deux grandeurs sont proportionnelles, le liquide est dit "Newtonien" et le coefficient de proportionnalité qui les lie est la viscosité. Ces deux grandeurs sont accessibles par la méthode de MARGULES des cylindres concentriques tournants, développée par SEARLE et COUETTE pour les mesures à température ambiante. Dans la variante de SEARLE, le cylindre intérieur tourne à vitesse constante dans le liquide contenu dans le creuset cylindrique fixe. La viscosité se déduit de la mesure du couple transmis sur l'arbre plongeur. Dans la variante de COUETTE, le creuset est en rotation et on mesure le couple exercé par le liquide sur le plongeur. Dans les deux cas, on contrôle le caractère "Newtonien" du fluide en faisant varier la vitesse de rotation du cylindre tournant. C'est pourquoi, en croissance cristalline, les viscosimètres à cylindre tournant sont utilisés pour l'étude de matériaux réfractaires fondus [9,10] et pour l'étude des flux [11].

L'unité légale de la viscosité dynamique μ est le pascal-seconde (Pa.s). L'unité CGS est le poise (P) ; le centipoise (cP) est égal à 10^{-3} Pa.s:

La viscosité cinématique ν est définie par :

$$\nu = \frac{\mu}{\rho} \quad (2.24)$$

avec ρ : Masse volumique du liquide (g.cm^3)
 μ : Viscosité dynamique (P)
 ν : Viscosité cinématique (St : Stokes)

L'écoulement d'un fluide sous l'influence d'une contrainte entraîne un déplacement relatif des constituants du liquide. Ces déplacements peuvent être assimilés à des sauts successifs que l'on peut calculer ayant choisi un modèle pour représenter le liquide (modèle lacunaire [12] ou modèle du pseudoréseau [13]). La viscosité dépend de deux mécanismes élémentaires : l'énergie de saut et la concentration lacunaire. Aussi il est possible, suivant le liquide étudié, de privilégier l'un de ces aspects, ce qui conduit à de nombreuses relations empiriques :

- Les relations du type Arrhénius mettent l'accent sur l'aspect énergétique du phénomène par la formulation classique :

$$\mu = \mu_0 \exp \left(\frac{E}{RT} \right) \quad (2.25)$$

E est l'énergie d'activation de l'écoulement visqueux. On néglige l'influence de la température sur le terme préexponentiel constant μ_0 . Cette relation simple décrit souvent de façon satisfaisante la viscosité des sels fondus.

Pour obtenir une meilleure représentation des faits expérimentaux, il est nécessaire de compliquer la relation d'Arrhénius en introduisant des paramètres supplémentaires [10] :

$$\mu = AT \exp\left(\frac{B}{T}\right) \quad (2.26)$$

les paramètres A et B ont respectivement un caractère "entropique" :

$$A = A_0 \exp\left(\frac{-\Delta S}{R}\right) \quad (2.27)$$

et "enthalpique" :

$$B = \frac{\Delta H}{R} \quad (2.28)$$

Pour un modèle lacunaire, ΔH et ΔS sont les enthalpies et entropies molaires partielles de formation des lacunes associées aux concentrations lacunaires.

II.3.1.- DISCUSSION DES DONNÉES ACTUELLES

BORDUI et al.[11] ont mesuré la viscosité de quatre mélanges de composition J1, J2, J3 et J4 dans le système chimique $\text{KTiOPO}_4 - \text{K}_6\text{P}_4\text{O}_{13}$ (cf. § I.2.2.a.3). Ils utilisent un viscosimètre à cylindre tournant. Ces fluides sont tous newtoniens.

TABLEAU 9 : Composition J1, J2, J3 et J4. x : fraction molaire de KTiOPO_4 dans le système $\text{KTiOPO}_4\text{-K}_6\text{P}_4\text{O}_{13}$. T_s : température de début de cristallisation.

Référence	x	T_s (°C)
J1	0,596	928
J2	0,615	948
J3	0,632	968
J4	0,648	988

Les données de viscosité sont décrites par une loi de type Arrhénius :

$$\mu = (0,0227 + 0,114 x) \exp \left(\frac{8990}{T} \right) \quad (2.29)$$

μ est exprimée en centipoise, x représente la fraction molaire de KTiOPO_4 en solution dans $\text{K}_6\text{P}_4\text{O}_{13}$ et T la température absolue. Le coefficient 8990 correspond à une énergie d'activation de 75 kJ.mol^{-1} . Le traitement des données de BORDUI et al.^[11] par une loi du type (2.26) conduit à une énergie d'activation comparable de 83 kJ.mol^{-1} (cf. Figure 8). Des mesures réalisées dans les phosphates de sodium fondu ^[14] et dans quelques systèmes chimiques comparables ^[15] donnent des énergies d'activations similaires.

BORDUI et al.^[11] constatent une augmentation de la viscosité des mélanges avec l'augmentation de la teneur en TiO_2 . Ils attribuent ce phénomène à la polymérisation plus ou moins importante d'un complexe présent en solution, probablement $[\text{Ti}(\text{PO}_4)_3]^{5-}$.

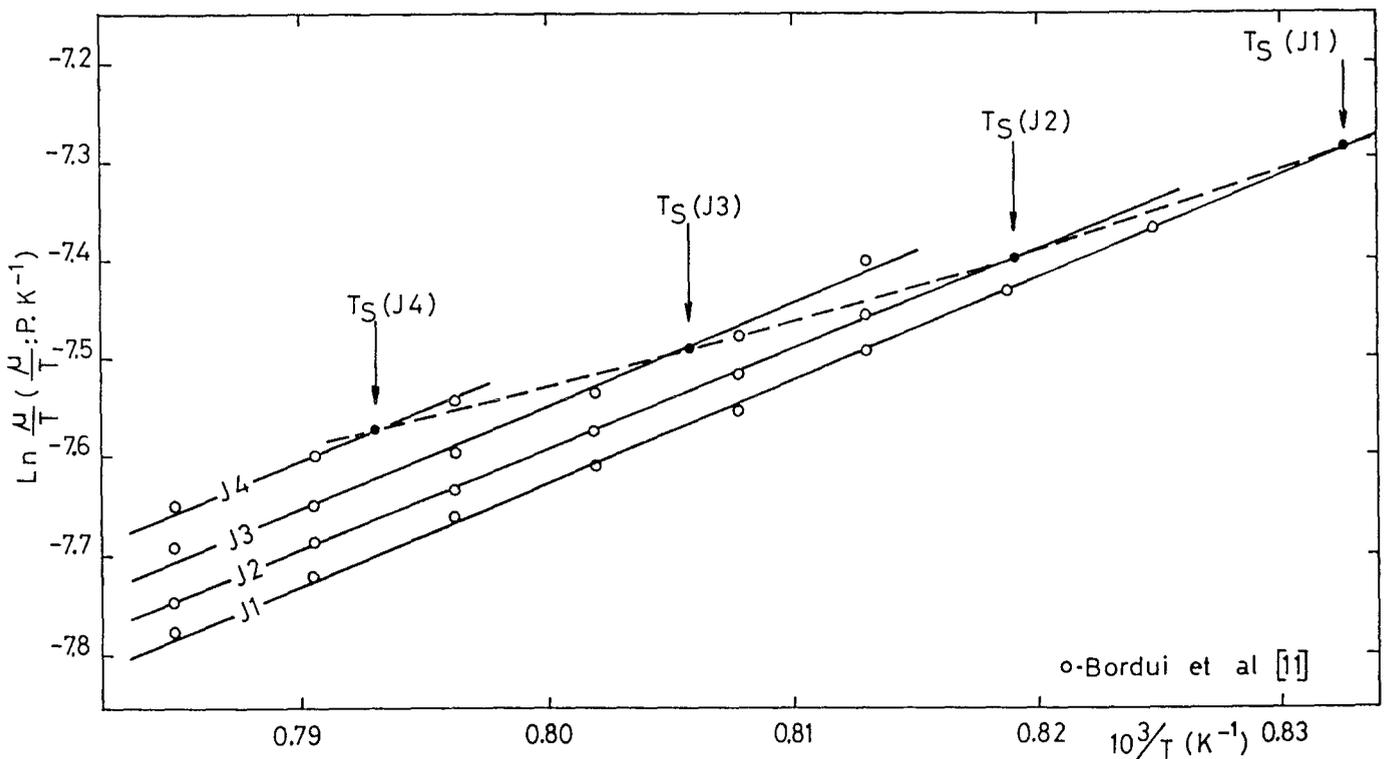


Figure 8 : Compositions J1, J2, J3 et J4. Variation de $\text{Ln} \frac{\mu}{T}$ en fonction de $1/T$. La courbe en pointillé représente la limite théorique des faisceaux de droites car la cristallisation du mélange de composition J4 conduit successivement, par abaissement de température, aux compositions J3, J2 et J1. Les données de Bordui et al.^[11], présentées au delà de cette limite, ne doivent donc pas être prises en compte. $T_s(J_i)$: température de début de cristallisation des mélanges de composition J_i ($i = 1, 2, 3, 4$).

II.3.2.- EVALUATION DE LA VISCOSITÉ DES MÉLANGES ÉTUDIÉS

Les données de BORDUI et al.^[11], nous permettent de relier la viscosité $\mu(T)$ du mélange J1 au diamètre moyen des particules en solution (cf. § II.2.3.a et Figure 9.a). Nous avons recherché les températures conduisant à des diamètres de particules analogues pour la composition V1 et affecté la viscosité correspondante (cf. Figure 9.b).

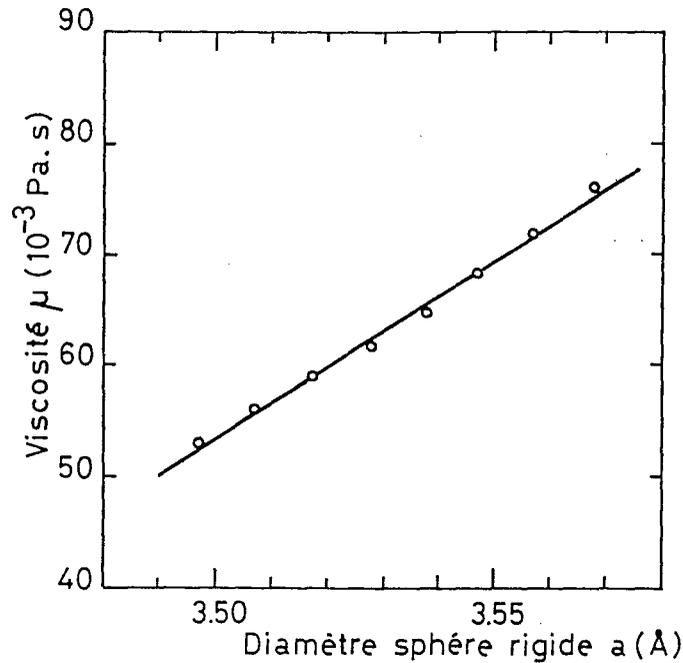


Figure 9.a : Composition J1. Variation de la viscosité $\mu(T)$ en fonction du diamètre moyen a des particules en solution.

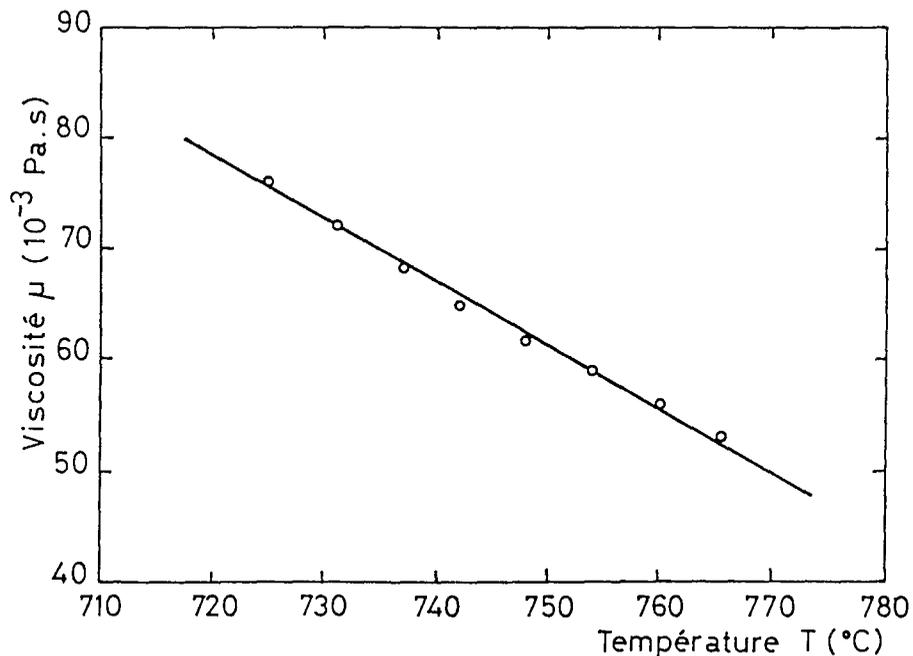


Figure 9.b : Composition V1. Variation de la viscosité $\mu(T)$ en fonction de la température T. Estimation à partir du diamètre moyen des particules en solution.

Cette démarche conduit à une viscosité de l'ordre de 60 cP à 750°C pour la composition V1, alors que pour J1 cette valeur est obtenue vers 970°C. Il semble donc que la présence de KCl dans le flux empêche la formation de complexes dans la solution. Le caractère ionique de la solution V1 est donc plus marqué que pour J1 où des associations moléculaires à caractère partiellement covalent coexistent avec des liaisons typiquement ioniques.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] SHARTSIS L., SPINNER S. and SMOCK A. W. - J. Am. Ceram. Soc., **31**, 23 (1948).
Surface tension of compositions in the systems PbO-B₂O₃ and PbO-SiO₂.
- [2] ELWELL D. and COE I.M. - Journal of Crystal Growth, **44**, 553 (1978).
The role of B₂O₃ in PbO/PbF₂/B₂O₃ fluxes.
- [3] ELWELL D., CAPPER P. and LAWRENCE C.M. - Journal of Crystal Growth, **24/25**, 651 (1974).
Viscosity and density of BaO/B₂O₃/BaF₂ fluxes and solutions.
- [4] BRICE J.C. - Selected topics in solid state physics, Edited by WOHLFARTH E.P., North-Holland Publishing Company, **12**, 75 (1973).
The growth of crystals from liquids.
- [5] COE I.M. and ELWELL D. - Journal of Crystal Growth, **33**, 155 (1976).
Volatility of PbO/PbF₂/B₂O₃ solvents and Y₃Al₅O₁₂ solutions.
- [6] WHITE J.L. - Physicochemical Measurements at High Temperatures, Edited by BOCKRIS J. O'M, WHITE J.L. and MACKENZIE J.D., Butterworths Scientific Publications, 346-347 (1959).
Thermal expansion of high temperature materials.
- [7] MENAERT B. - Rapport de stage de Maîtrise de Chimie Physique, Nancy, 30 Juin 1986.
Etude des paramètres régissant la croissance de KTiOPO₄, caractérisation.
- [8] REISS H., FRISCH H.L. and LEBOWITZ J.L. - The Journal of Chemical Physics, **31**(2), 369 (1959).
Statistical mechanics of rigid spheres.
- [9] BOCKRIS J. O'M. and LOWE D.C. - Proc. Roy. Soc. (London), **226** (A), 423 (1954).
Viscosity and the structure of molten silicates.
- [10] URBAIN G. - Rev. int. Htes Temp. et Réfract., **11**, 133 (1974).
Viscosité et structure de silicoalumineux liquides.

- [11] BORDUI P.F. and JACCO J.C. - Journal of Crystal Growth, **82**, 351 (1987).
Viscosity and density of solutions used in high-temperature solution growth of KTiOPO_4 (KTP).
- [12] BOCKRIS J. O'M. and REDDY A.K.N. - Plenum Press, New York, **1**, Chap.6 (1970).
Modern electrochemistry.
- [13] WEYMANN H.D. - Kolloid Z., **138**, 41 (1954).
- [14] CALLIS C.F., VAN WAZER J.R. and METCALF J.S. - J. Am. Chem. Soc., **77**, 1471 (1955).
Structure and properties of the condensed phosphates. Viscosity of molten sodium phosphates.
- [15] ELWELL D. and SCHELL H.J. - Academic Press, London, 98 (1975).
Crystal growth from high-temperature solutions.

CHAPITRE III

CINETIQUE DE CROISSANCE

Les études de cinétique de croissance et de dissolution sont généralement menées à partir d'expériences de thermogravimétrie sur monocristal [1]. Elles consistent à mesurer les variations de masse consécutives à la croissance ou à la dissolution du cristal en fonction du temps et de la température.

Cette technique est aussi employée pour déterminer les températures de début de cristallisation (cf. Figure 1). Certains auteurs [2] utilisent un disque de platine à la place du cristal et enregistrent sa variation de masse en fonction de la température. L'interception de la température de cristallisation au cours d'un refroidissement lent provoque une germination multiple sur le disque et donc une prise de masse importante. Ce procédé est particulièrement intéressant lorsque l'étude du système chimique n'a pas encore permis d'obtenir de monocristaux.

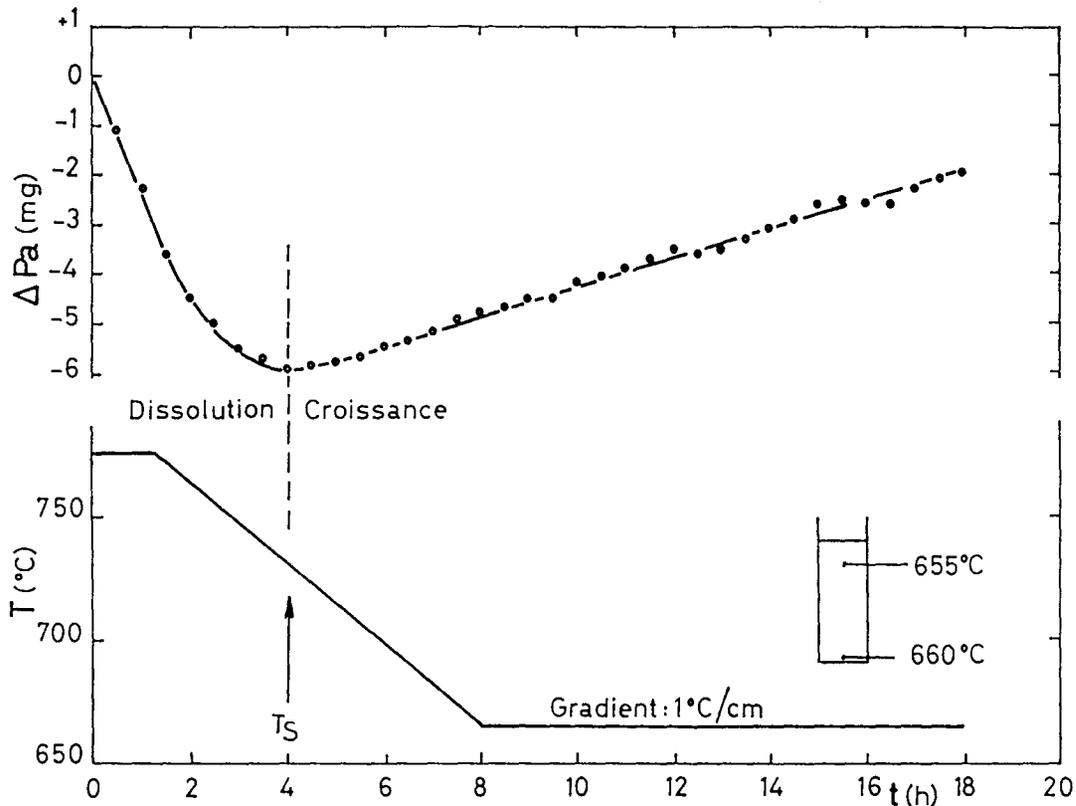


Figure 1 : Composition TB1. Expérience de thermogravimétrie sur monocristal de KTiOPO_4 . Variation du poids apparent du cristal en fonction de la température et du temps. T_s : température de début de cristallisation.

Les faibles variations de masse à mesurer en fonction du temps (de l'ordre du mg/h) nécessitent une balance de grande sensibilité. C'est pourquoi, nous utilisons une microbalance électronique du type MTB 10-8 SETARAM.

La cinétique de croissance d'un cristal s'étudie sur un intervalle de température important. Nous avons réalisé un montage symétrique (cf. Figure 2) qui limite la variation de la poussée d'Archimède sur la tige de suspension ainsi que la variation de la tension superficielle du bain sur le fil de fixation du cristal.

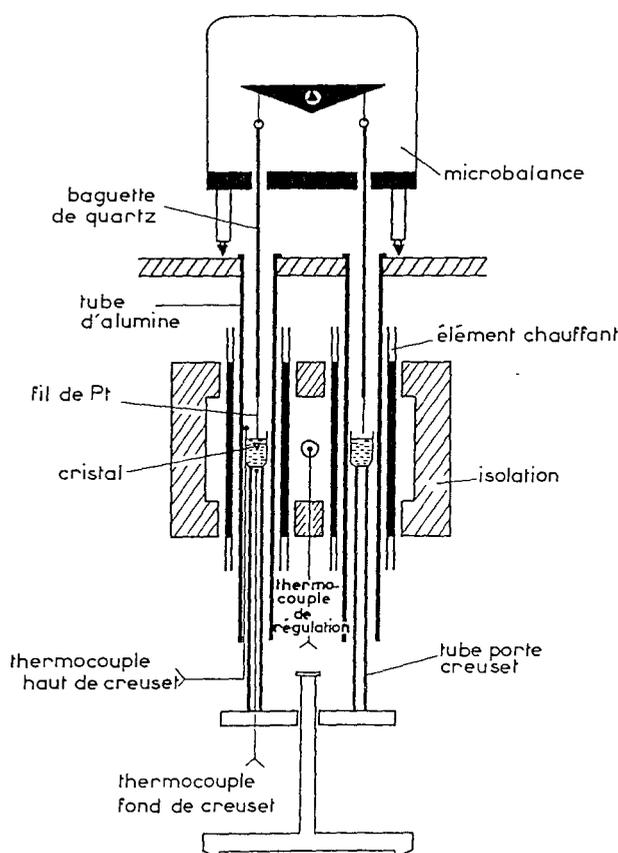


Figure 2 : Dispositif de mesure thermogravimétrique.

Nous avons ainsi mesuré les températures de début de cristallisation de nombreux mélanges (cf. § I.2.2.c), mis en évidence les phénomènes transitoires consécutifs à l'introduction d'un germe partiellement thermalisé dans la solution et démontré la faisabilité d'un processus de croissance isotherme de KTiOPO_4 , dans un gradient thermique [3].

III.1.- PROCESSUS INTERFACIAL

La cinétique de cristallisation dépend à la fois de la diffusion des espèces au sein du liquide et de la réaction de cristallisation à l'interface cristal-liquide.

L'introduction d'un germe dans une solution provoque par cristallisation un transfert de matière de la phase liquide vers la phase solide. La réaction conduit localement à un épuisement de matière dont le renouvellement est assuré par les processus de transport au sein de la solution.

Lorsque le processus est à l'état stationnaire, il s'établit un profil de concentration au voisinage de l'interface cristal-liquide. Une représentation unidimensionnelle de ce profil $C(x)$, où x représente la distance perpendiculaire à l'interface et C la concentration de l'espèce diffusante, est schématisée Figure 3.

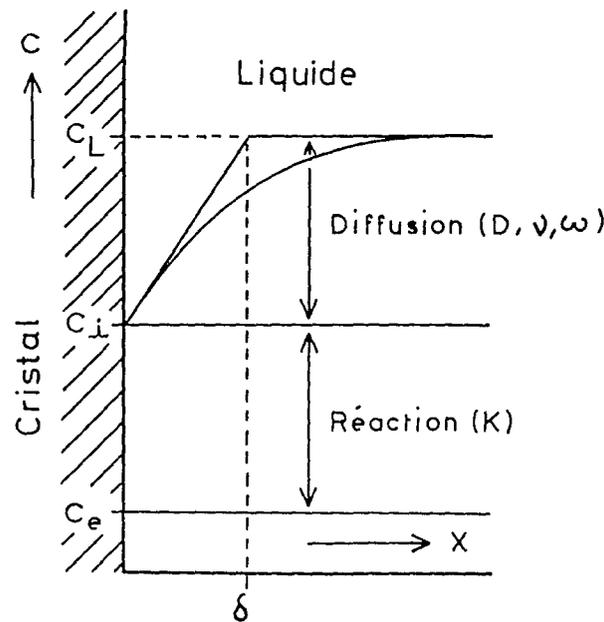


Figure 3 : Concentration C en fonction de la distance x , perpendiculaire à l'interface.

L'épaisseur de couche limite δ caractérise la distance sur laquelle s'établit le gradient de concentration interfacial.

Le coefficient de diffusion D et la constante de réaction K sont a priori fonction de la température et de la concentration. Notons que pour les cinétiques rapides ($K \rightarrow \infty$), la concentration interfaciale C_i est maintenue à la valeur de la concentration d'équilibre C_e . Le processus est alors limité par la diffusion. Par contre pour les cinétiques faibles ($K \rightarrow 0$), la concentration interfaciale C_i est voisine de la concentration du liquide C_L . Le processus est dans ce cas limité par la réaction.

Une résolution de l'équation exprimant le bilan de matière, lorsque le processus de croissance cristalline est à l'état stationnaire, a été proposée par BURTON et al.^[4]. Elle conduit à :

$$\frac{C_L - C_S}{C_i - C_S} = \exp\left(\frac{-f\delta}{D}\right) \quad (3.1)$$

où C_L , C_i et C_S sont respectivement les concentrations (mol.cm^{-3}) du composé qui cristallise au sein du liquide, à l'interface cristal-liquide et dans le cristal. δ est l'épaisseur de couche limite (cm), D le coefficient de diffusion ($\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$) et f la vitesse linéaire de croissance (cm.s^{-1}).

Cette expression peut s'écrire également :

$$\frac{C_i}{C_L} = \frac{C_S}{C_L} + \left(1 - \frac{C_S}{C_L}\right) \exp\left(\frac{f\delta}{D}\right) \quad (3.2)$$

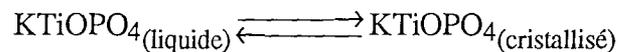
$\frac{f\delta}{D}$ étant $\ll 1$ on peut écrire :

$$\frac{C_i}{C_L} \cong 1 - \frac{f\delta}{D} \left(\frac{C_S}{C_L} - 1\right) \quad (3.3)$$

III.2.- EQUATION DE VITESSE DE CROISSANCE

III.2.1.- MODELE UNIPARTICULAIRE

Nous développons dans ce qui suit, un modèle où les unités de croissance sont des particules de KTiOPO_4 . Le processus de croissance cristalline s'écrit :



Les concentrations des particules sont exprimées en moles par cm^3 .

Ecrivons à l'état stationnaire l'expression des densités de particules lors du transport de matière vers l'interface et lors du processus de croissance :

Le processus de transport s'écrit [4] :

$$J_1 = D \left(\frac{\partial C}{\partial x}\right)_{x=0} = D \left(\frac{C_L - C_i}{\delta}\right) = f (C_S - C_i) \quad (3.4)$$

et le processus de croissance [5] :

$$J_2 = f C_S = K \beta_i^n \quad (3.5)$$

où K est la constante de réaction, n l'ordre de la réaction et β_i la sursaturation interfaciale définie comme [6] :

$$\beta_i = \frac{\Delta\mu}{kT} = \text{Ln} \left(\frac{a_i}{a_e} \right) \quad (3.6)$$

$\Delta\mu$ est la différence de potentiel chimique de l'unité de croissance dans la solution et dans le cristal. a_i et a_e sont les activités de la particule à l'interface et à l'équilibre (non croissance). k est la constante de Boltzmann. En assimilant les activités a_i et a_e aux concentrations C_i et C_e on aboutit à :

$$\beta_i = \text{Ln} \left(\frac{C_i}{C_e} \right) \quad (3.7)$$

La sursaturation dans la solution est définie par :

$$\beta_L = \text{Ln} \left(\frac{C_L}{C_e} \right) = -\frac{\Delta H}{R} \left[\frac{1}{T} - \frac{1}{T_S} \right] = -\frac{\Delta H}{R} \left[\frac{T_S - T}{T_S T} \right] \quad (3.8)$$

T et T_S sont respectivement les températures de croissance et d'équilibre. ΔH représente l'enthalpie molaire dans le cadre d'un modèle uniparticulaire.

Notons que la notion de sursaturation fait l'objet d'autres définitions [7,8]. Elle est aussi définie comme le rapport $(C_L - C_e)/C_e$ ou simplement par $(C_L - C_e)$. Ces définitions conduisent à des résultats identiques si $(C_L - C_e) \ll C_e$, en effet :

$$\beta_L = \text{Ln} \frac{C_L}{C_e} = \text{Ln} \left(1 + \frac{C_L - C_e}{C_e} \right) \cong \frac{C_L - C_e}{C_e} \quad (3.9)$$

De (3.2) et (3.4) nous tirons l'expression :

$$f C_S = K \left[\text{Ln} \left(\frac{C_i}{C_e} \right) \right]^n \quad (3.10)$$

soit
$$\left(\frac{f C_S}{K} \right)^{1/n} = \text{Ln} \left(\frac{C_i}{C_e} \right) \quad (3.11)$$

Calculons l'expression $\text{Ln} \left(\frac{C_i}{C_e} \right)$ en tirant C_i de l'expression (3.4) :

$$\text{Ln} \left(\frac{C_i}{C_e} \right) = \text{Ln} \left[\frac{f C_S - \frac{D}{\delta} C_L}{C_e \left(f - \frac{D}{\delta} \right)} \right] \quad (3.12)$$

$$= \text{Ln} \left[\frac{1 - \frac{\delta f}{D} \frac{C_S}{C_L}}{\frac{C_e}{C_L} \left(1 - \frac{\delta f}{D} \right)} \right] \quad (3.13)$$

$$= \text{Ln} \frac{C_L}{C_e} + \text{Ln} \left[\frac{1 - \frac{C_S}{C_L} \frac{\delta f}{D}}{1 - \frac{\delta f}{D}} \right] \quad (3.14)$$

La quantité $\frac{\delta f}{D}$ étant de l'ordre de 10^{-3} [7], nous pouvons faire l'hypothèse que $\frac{\delta f}{D} \ll 1$:

$$\text{Ln} \left(\frac{C_i}{C_e} \right) \cong \text{Ln} \frac{C_L}{C_e} + \text{Ln} \left[\left(1 - \frac{C_S}{C_L} \frac{\delta f}{D} \right) \left(1 + \frac{\delta f}{D} \right) \right] \quad (3.15)$$

$$\cong \text{Ln} \frac{C_L}{C_e} + \text{Ln} \left[1 + \frac{\delta f}{D} \left(1 - \frac{C_S}{C_L} \left(1 + \frac{\delta f}{D} \right) \right) \right] \quad (3.16)$$

or $\frac{\delta f}{D} \cong 10^{-3}$ et $2 < \frac{C_S}{C_L} < 20$

$$\text{d'où} \quad \text{Ln} \left(\frac{C_i}{C_e} \right) \cong \text{Ln} \frac{C_L}{C_e} + \text{Ln} \left[1 + \frac{\delta f}{D} \left(1 - \frac{C_S}{C_L} \right) \right] \quad (3.17)$$

En assimilant $\text{Ln} (1 + x)$ à x :

$$\text{Ln} \left(\frac{C_i}{C_e} \right) = -\frac{\delta f}{D} \frac{C_S}{C_L} - \text{Ln} \left(\frac{C_e}{C_L} \right) + \frac{\delta f}{D} \quad (3.18)$$

$$\text{d'où} \quad \left(\frac{f C_S}{K} \right)^{1/n} = \frac{f \delta}{D} \left(1 - \frac{C_S}{C_L} \right) + \text{Ln} \left(\frac{C_L}{C_e} \right) \quad (3.19)$$

$$\text{soit} \quad \left(\frac{f C_S}{K} \right)^{1/n} + \frac{f \delta}{D} \left(\frac{C_S}{C_L} - 1 \right) = \text{Ln} \left(\frac{C_L}{C_e} \right) \quad (3.20)$$

avec $\frac{\delta f}{D} \ll 1$

Dans le cas d'une réaction d'ordre $n = 1$, (3.20) s'écrit :

$$f = \frac{1}{\frac{1}{K} C_S + \frac{\delta}{D} \left(\frac{C_S}{C_L} - 1 \right)} \text{Ln} \left(\frac{C_L}{C_e} \right) \quad (3.21)$$

L'expression (3.21) montre que le processus de transport de matière est limité par deux termes "résistifs" : La résistance à la diffusion (δ/D) ($C_S/C_L - 1$) et la résistance à la cinétique interfaciale ($1/K$)(C_S). Cette notion a été introduite par GHEZ et al.^[9] lors d'une étude de la cinétique de croissance de dépôts épitaxiaux sur les grenats $\text{EuYb}_2\text{Fe}_5\text{O}_{12}$. En prenant comme définition de la sursaturation $\beta_L = (C_L - C_e)$ et pour un ordre de réaction $n = 1$, ils établissent l'expression :

$$f = \frac{C_L - C_e}{\rho} \left[\frac{\delta}{D} + \frac{1}{K} \right]^{-1} \quad (3.22)$$

où ρ est la masse volumique du grenat.

Les termes "résistifs" sont dans notre cas, modulés par des coefficients dépendants des concentrations C_S et C_L .

III.2.2.- INFLUENCE DE LA VITESSE DE ROTATION DU GERME

Quel que soit le régime d'écoulement du fluide, laminaire ou turbulent, il existe au voisinage de l'interface un profil de concentration. Pour simplifier, nous supposons que loin de l'interface l'écoulement est turbulent et la concentration constante en moyenne est égale à C_L . Toute la résistance au transport diffusif est supposée localisée dans une couche limite "équivalente" d'épaisseur δ où l'écoulement est laminaire. Le profil de concentration dans cette couche est supposé linéaire (cf. Figure 4).

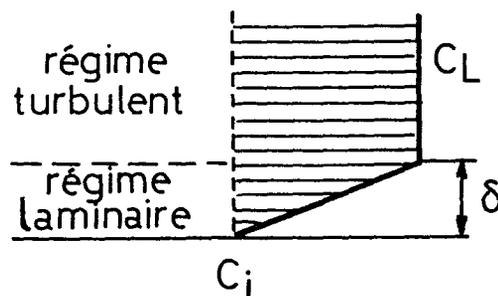


Figure 4 : Considérations hydrodynamiques au voisinage de l'interface cristal-fluide.

L'étude théorique d'un disque en rotation dans un fluide a permis d'exprimer l'épaisseur de couche limite du fluide [10,11] comme suit :

$$\delta = 3,6 \left(\frac{\nu}{\omega} \right)^{1/2} \quad (3.23)$$

LEVICH [12] montre que si le nombre de SCHMIDT Sc est grand, l'épaisseur de couche limite s'écrit :

$$\delta = 1,61 Sc^{-1/3} \left(\frac{\nu}{\omega} \right)^{1/2} \quad (3.24)$$

avec
$$Sc = \frac{\mu}{\rho_L D} = \frac{\nu}{\omega} \quad (3.25)$$

- où
- Sc : Nombre de Schmidt
 - δ : L'épaisseur de couche limite (cm)
 - ω : Vitesse angulaire du disque (rad.s⁻¹)
 - ν : Viscosité cinématique (cm².s⁻¹)
 - μ : Viscosité dynamique (P)
 - D : Coefficient de diffusion (cm².s⁻¹)
 - ρ_L : Masse volumique du fluide (g.cm⁻³)

Le nombre de SCHMIDT caractérise l'importance du transport de matière par écoulement visqueux (ν) par rapport au transport diffusif (D).

Les expériences de croissance cristalline en solution à haute température sont généralement réalisées avec un cristal en mouvement de rotation uniforme. En assimilant le cristal à un disque en rotation, BURTON et al.^[4] ont montré que l'épaisseur δ est décrite de façon satisfaisante par l'expression (3.24), c'est à dire :

$$\delta = 1,61 \nu^{1/6} D^{1/3} \omega^{-1/2} \quad (3.26)$$

Pour les systèmes que nous étudions : $D \cong 10^{-6}$ cm².s⁻¹ et $\nu \cong 10^{-1}$ cm².s⁻¹. La couche limite de diffusion ne représente qu'une faible fraction de la couche limite du fluide du fait que $\nu \gg D$ ($Sc \cong 10^5$). La matière est donc essentiellement transportée par écoulement visqueux dans la couche limite δ .

Dans le cas limite où le cristal a une vitesse de rotation très faible, l'épaisseur de couche limite δ ne peut pas être décrite par (3.26). δ est indépendant de ω et ne dépend que des caractéristiques v et D du milieu, soit :

$$\delta = \delta_0(v, D) \text{ lorsque } \omega \rightarrow 0 \quad (3.27)$$

De même, si la vitesse angulaire est grande le régime d'écoulement du fluide devient turbulent au voisinage de l'interface. L'expression (3.26), établie dans l'hypothèse d'un régime d'écoulement laminaire n'est plus utilisable. On observe expérimentalement une diminution de la vitesse de croissance ainsi qu'une dégradation de la qualité cristalline pour les fortes valeurs de ω .

III.3.- EXPLOITATION DES COURBES EXPERIMENTALES

Dans une solution de composition V1, nous avons mesuré la vitesse de croissance massique d'un monocristal en fonction de la température par thermogravimétrie et évalué sa vitesse linéaire dans l'approximation d'une croissance sphérique.

Deux situations de croissance ont été examinées : La première est accompagnée d'un refroidissement lent de 1°C/h, la seconde est à température constante. L'allure des courbes obtenues est identique dans les deux cas (cf. Figure 5) : la vitesse linéaire tracée en fonction de la température décrit une courbe en "cloche". Elle est nulle à la température eutectique et à la température d'équilibre T_S et elle passe par un maximum plus ou moins marqué qui dépend de la vitesse de refroidissement (1°C/h ou 0°C/h). La vitesse de croissance devient négative pour une température supérieure à T_S , traduisant la dissolution du cristal. Ce type de variation est aussi observé par GHEZ et al.^[9] pour les cinétiques de croissance épitaxiale sur les grenats.

L'équation de la vitesse de croissance établie précédemment met en évidence les deux contributions limitant le transfert de matière. Van ERK^[13] montre qu'à haute température la résistance diffusionnelle est plus importante que la résistance de la cinétique interfaciale et qu'à basse température la résistance à la cinétique interfaciale prédomine. Nous supposons donc que :

$$\text{Si } T \ll T_S \text{ alors } \frac{C_S}{k} \gg \frac{\delta}{D} \left(\frac{C_S}{C_L} - 1 \right) \quad (3.28)$$

$$\text{Si } T \rightarrow T_S \text{ alors } \frac{C_S}{k} \ll \frac{\delta}{D} \left(\frac{C_S}{C_L} - 1 \right) \quad (3.29)$$

L'expression (3.20) s'écrit alors dans ces deux cas limites :

$$\left(\frac{f C_S}{K}\right)^{1/n} = \text{Ln}\left(\frac{C_L}{C_e}\right) \text{ lorsque } T \ll T_S \quad (3.30)$$

$$\frac{f\delta}{D} \left(\frac{C_S}{C_L} - 1\right) = \text{Ln}\left(\frac{C_L}{C_e}\right) \text{ lorsque } T \rightarrow T_S \quad (3.31)$$

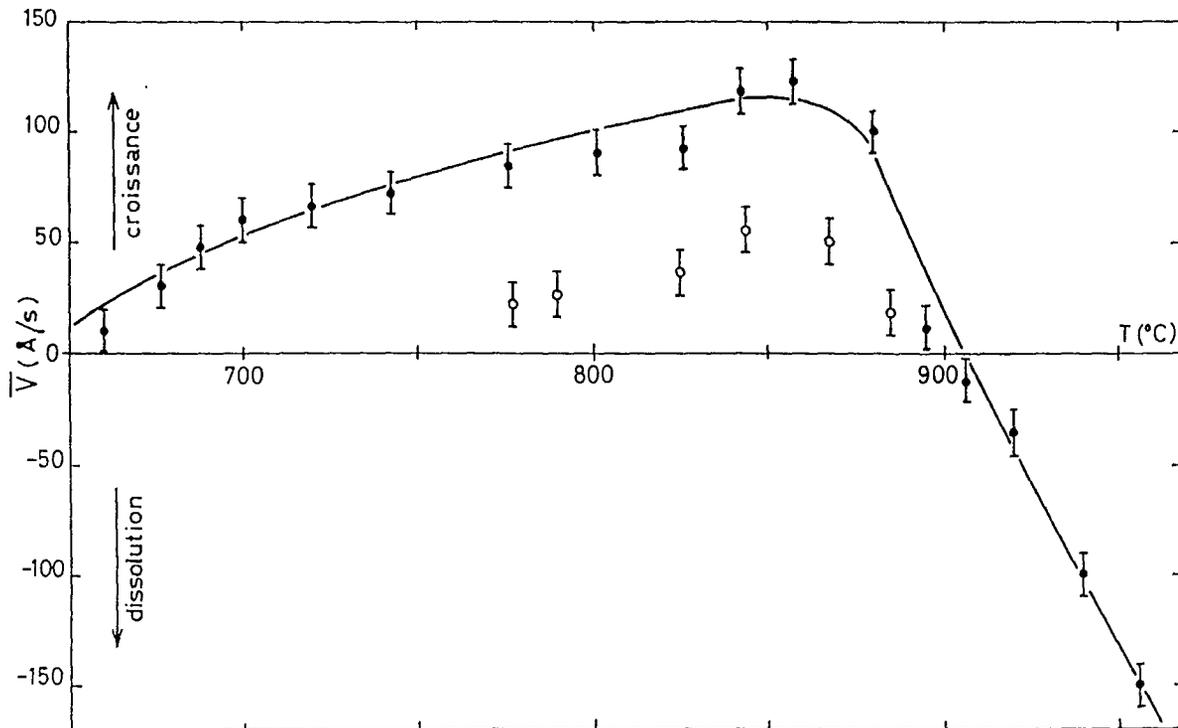


Figure 5 : Variation de la vitesse linéaire de croissance en fonction de la température.

(•) : vitesse de refroidissement 1°C/h,

(o) : température constante.

III.3.1.- CALCUL DE LA CONSTANTE DE RÉACTION

En supposant la réaction d'ordre 1, nous calculons la constante de réaction K à partir des valeurs expérimentales des vitesses de croissance obtenues à basse température en condition isotherme (cf. Figure 5). K se déduit de l'expression (3.30) :

$$K = \frac{f C_S}{\text{Ln} \frac{C_L}{C_e}} \quad (3.32)$$

Les concentrations C_L et C_e sont calculées à partir du modèle cationique uniparticulaire développé paragraphe I.2.3.c. Elles sont exprimées en mol.cm^{-3} . Il faut tenir compte du volume molaire de la solution V_1 qui est de l'ordre de $45 \text{ cm}^3.\text{mol}^{-1}$ à 900°C (cf. § II.2.3). Compte tenu de la masse volumique de KTiOPO_4 ($\rho_S \cong 3 \text{ g/cm}^3$), la concentration dans le solide est $C_S = 0,015 \text{ mol.cm}^{-3}$. La température d'équilibre du mélange V_1 est $T_S = 909^\circ\text{C}$.

TABLEAU : Composition V_1 , croissance en condition isotherme, $\omega = 10 \text{ rpm}$. Calcul de la constante de réaction K à basse température ($T \ll T_S$).

T ($^\circ\text{C}$)	f (\AA.s^{-1})	K ($\text{mol. s}^{-1}.\text{cm}^{-2}$)
750	10	$1,96 \cdot 10^{-9}$
760	15	$3,17 \cdot 10^{-9}$
770	20	$4,57 \cdot 10^{-9}$
780	25	$6,21 \cdot 10^{-9}$
790	30	$8,15 \cdot 10^{-9}$
800	35	$10,47 \cdot 10^{-9}$

Nous avons tracé la variation de Ln K en fonction de $1/T$ (cf. Figure 6). La variation linéaire observée permet d'exprimer K sous la forme :

$$K = K_0 \exp\left(-\frac{\Delta E}{RT}\right) \quad (3.33)$$

avec $K_0 = 4,92 \cdot 10^6 \text{ mol.s}^{-1}.\text{cm}^{-2}$ et $\frac{\Delta E}{R} = 36176 \text{ K}^{-1}$

coefficient de corrélation : $r = -0,994$

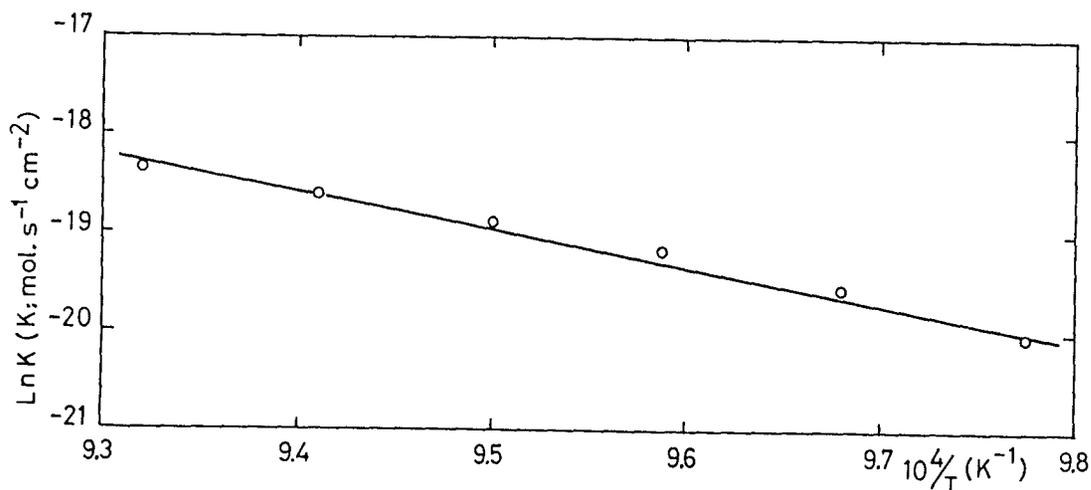


Figure 6 : Variation de Ln K en fonction de $1/T(\text{K})$.

III.3.2.- CALCUL DU COEFFICIENT DE DIFFUSION

De la même manière, on établit l'expression du coefficient de diffusion D au voisinage de la température d'équilibre T_S . D se déduit de l'expression (3.31). En supposant l'ordre de la réaction égale à 1, il vient :

$$D = \frac{f\delta \left(\frac{C_S}{C_L} - 1 \right)}{\text{Ln} \left(\frac{C_L}{C_e} \right)} \quad (3.34)$$

or $\delta = 1,61 v^{1/6} D^{1/3} \omega^{-1/2}$

d'où
$$D = \left[\frac{1,61 f v^{1/6}}{\omega^{1/2}} \cdot \frac{\left(\frac{C_S}{C_L} - 1 \right)}{\text{Ln} \left(\frac{C_L}{C_e} \right)} \right]^{3/2} \quad (3.35)$$

La vitesse de croissance f se déduit de la courbe expérimentale obtenue en condition isotherme vers 900°C (cf. Figure 5). Le cristal est animé de mouvement de rotation uniforme, de vitesse angulaire $\omega = 10$ rotations par minute. La viscosité cinématique v est estimée à $1,4 \cdot 10^{-1} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Elle correspond à une viscosité dynamique de 30 cP et à une masse volumique de $2,14 \text{ g cm}^{-3}$ (cf. § II.2.2 et II.3.2). La variation de la viscosité cinématique avec la température est supposée négligeable du fait que v est affecté d'une puissance 1/6 dans (3.35).

TABLEAU 2 : Composition V1, croissance en condition isotherme, $\omega = 10$ rpm. Calcul du coefficient de diffusion D au voisinage de la température d'équilibre T_S .

T (°C)	f (Å.s ⁻¹)	D (cm ² .s ⁻¹)
880	36	4,14 10 ⁻⁸
885	30	3,99 10 ⁻⁸
890	24	3,85 10 ⁻⁸
895	18	3,72 10 ⁻⁸
900	12	3,58 10 ⁻⁸

Nous avons tracé $\text{Ln}D$ en fonction de $1/T$ Figure 7. D peut s'exprimer sous la forme :

$$D = D_0 \exp\left(\frac{\Delta E}{T}\right) \quad (3.36)$$

avec $D_0 = 9,11 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ et $\Delta E = 9710 \text{ K}^{-1}$

Coefficient de corrélation $r = +0,999$

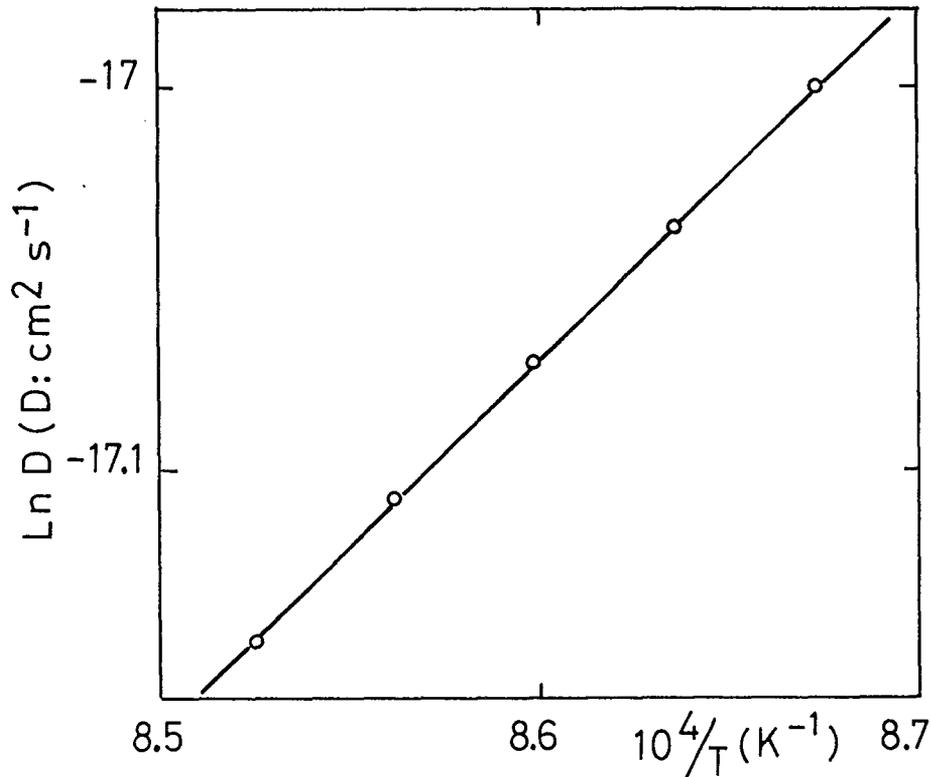


Figure 7 : Composition V1, croissance en condition isotherme. Variation de $\text{Ln } D$ en fonction de $1/T$ ($T \rightarrow T_S$).

III.3.3.- CALCUL DE L'ÉPAISSEUR DE COUCHE LIMITE $\delta(\omega)$

Lorsque le cristal est animé d'un mouvement de rotation uniforme, l'épaisseur de couche limite s'exprime par :

$$\delta = 1,61 \nu^{1/6} D^{1/3} \omega^{-1/2} \quad (3.26)$$

La rotation a pour effet de diminuer l'épaisseur de couche limite et donc de diminuer la résistance diffusionnelle au voisinage de l'interface cristal-liquide. Il en résulte une augmentation de la vitesse de croissance. En effet si on exprime δ en fonction de ω dans l'expression (3.20), nous avons :

$$\left(\frac{f C_S}{K}\right)^{1/n} + \frac{1,61 f v^{1/6} D^{-2/3}}{\omega^{1/2}} \left(\frac{C_S}{C_L} - 1\right) = \text{Ln}\left(\frac{C_L}{C_e}\right) \quad (3.37)$$

et pour une réaction d'ordre 1 :

$$\frac{f C_S}{K} + \frac{1,61 f v^{1/6} D^{-2/3}}{\omega^{1/2}} \left(\frac{C_S}{C_L} - 1\right) = \text{Ln}\left(\frac{C_L}{C_e}\right) \quad (3.38)$$

soit

$$f = \frac{1}{\frac{C_S}{K} + \frac{1,61 v^{1/6} D^{-2/3}}{\omega^{1/2}} \left(\frac{C_S}{C_L} - 1\right)} \text{Ln}\left(\frac{C_L}{C_e}\right) \quad (3.39)$$

Ainsi, à température constante, f peut s'écrire :

$$f = \frac{A}{B + C \cdot \omega^{-1/2}} \quad (3.40)$$

où A, B, C sont des constantes positives.

La vitesse de croissance f est donc une fonction croissante de ω . Cependant à basse température ($T \ll T_S$), f devient indépendante de ω (cf. expression 3.30). En effet lorsque le processus de croissance est limité par la cinétique interfaciale, l'amélioration du régime diffusionnel par la diminution de l'épaisseur de couche δ n'a évidemment pas de conséquences sur la vitesse de croissance. L'effet de la vitesse de rotation du cristal, sur la vitesse de croissance n'est observable que si la résistance "diffusionnelle" est même ordre de grandeur ou supérieure à la résistance "interfaciale". Nous avons évalué pour cette situation l'épaisseur de couche limite à partir de l'expression (3.26). Le coefficient de diffusion D est calculé à partir de (3.36) et la viscosité cinématique ν est supposée constante sur l'intervalle de température étudié ($\nu = 1,4 \cdot 10^{-1} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) pour les mêmes raisons que précédemment.

La vitesse de rotation induit un effet important sur l'épaisseur de couche limite δ puisqu'elle diminue d'un facteur 4 environ, si ω varie de 10 à 200 rotations par minute. L'effet de la température est beaucoup plus faible. On note cependant une diminution de δ lorsque la température augmente, d'autant plus marquée que ω est petit (cf. Tableau 3 et Figure 8).

TABLEAU 3 : Composition V1, croissance en condition isotherme. Calcul de l'épaisseur de couche limite δ en fonction de la vitesse angulaire ω et de la température T.

T (°C)	ω (rpm)	δ (cm)
850	10	$4,2 \cdot 10^{-3}$
	50	$1,9 \cdot 10^{-3}$
	100	$1,3 \cdot 10^{-3}$
	200	$9,4 \cdot 10^{-4}$
860	10	$4,1 \cdot 10^{-3}$
	50	$1,8 \cdot 10^{-3}$
	100	$1,3 \cdot 10^{-3}$
	200	$9,2 \cdot 10^{-4}$
870	10	$4,0 \cdot 10^{-3}$
	50	$1,8 \cdot 10^{-3}$
	100	$1,3 \cdot 10^{-3}$
	200	$9,0 \cdot 10^{-4}$
880	10	$3,9 \cdot 10^{-3}$
	50	$1,8 \cdot 10^{-3}$
	100	$1,2 \cdot 10^{-3}$
	200	$8,8 \cdot 10^{-4}$
890	10	$3,8 \cdot 10^{-3}$
	50	$1,7 \cdot 10^{-3}$
	100	$1,2 \cdot 10^{-3}$
	200	$8,6 \cdot 10^{-4}$
900	10	$3,7 \cdot 10^{-3}$
	50	$1,7 \cdot 10^{-3}$
	100	$1,2 \cdot 10^{-3}$
	200	$8,4 \cdot 10^{-4}$

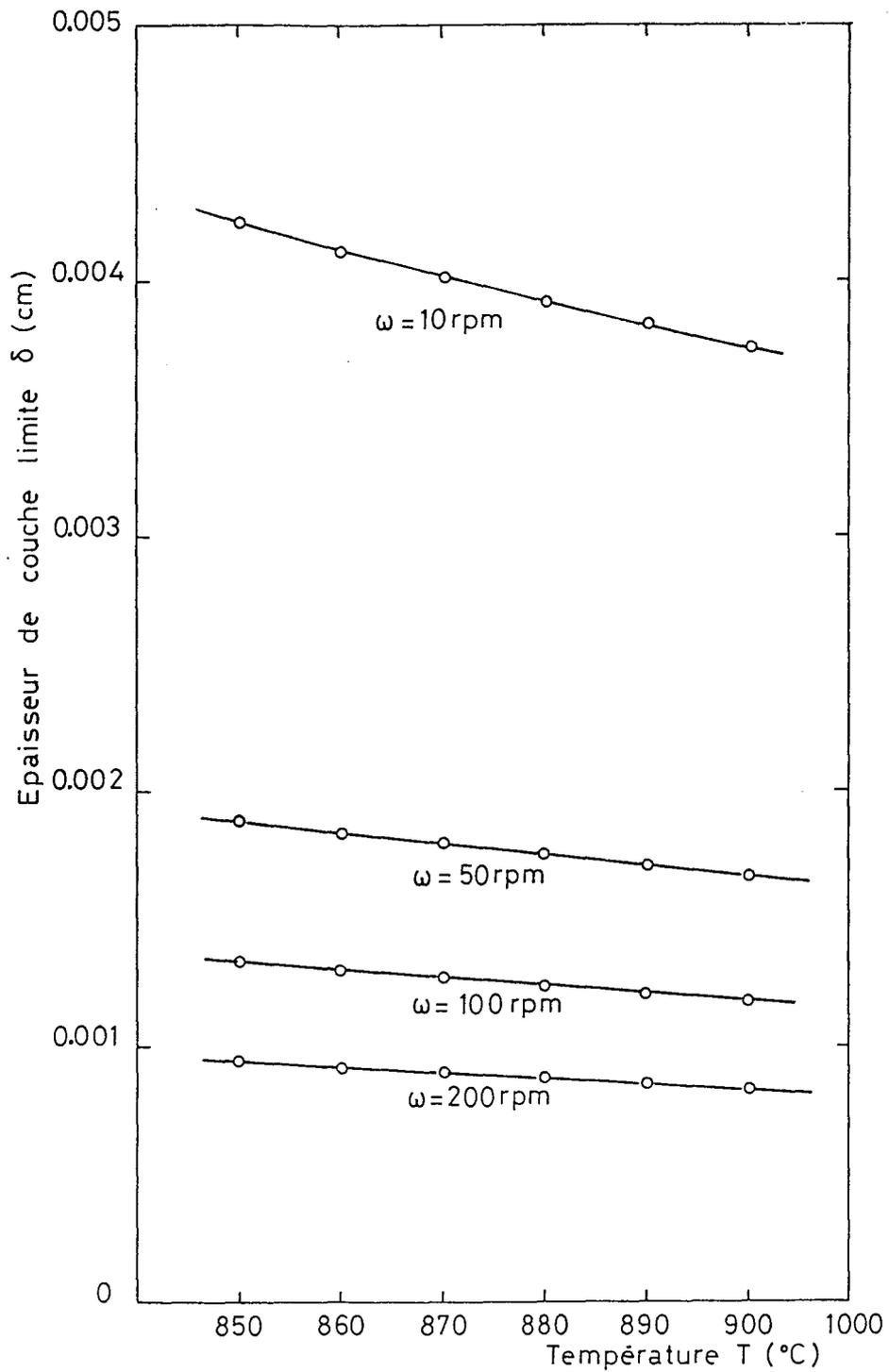


Figure 8 : Composition V1, croissance en condition isotherme. Variation de l'épaisseur de couche limite δ en fonction de la température T pour différentes valeurs de la vitesse angulaire ω .

III.3.4.- SIMULATION NUMÉRIQUE DE LA VITESSE DE CROISSANCE

La vitesse linéaire de croissance d'un cristal est calculée en fonction de la température à partir de l'expression (3.39) pour un ordre de réaction $n = 1$:

$$f = \frac{1}{\frac{C_S}{K} + \frac{1,61 v^{1/6} D^{-2/3}}{\omega^{1/2}} \left(\frac{C_S}{C_L} - 1 \right)} \text{Ln} \left(\frac{C_L}{C_e} \right) \quad (3.39)$$

avec

$$D = 9,11 \cdot 10^{-12} \exp(9710/T) \text{ (cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}\text{)}$$

$$K = 4,92 \cdot 10^6 \exp(-36176/T) \text{ (mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}\text{)}$$

$$C_e = 21,5 \exp(-5783/T)/45 \text{ (mol} \cdot \text{cm}^{-3}\text{)}$$

$$C_L = 0,162/45 \text{ (mol} \cdot \text{cm}^{-3}\text{)}$$

$$C_S = 0,015 \text{ (mol} \cdot \text{cm}^{-3}\text{)}$$

$$v = 1,4 \cdot 10^{-1} \text{ (cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}\text{)}$$

$$\omega = 1,047 \text{ (rad} \cdot \text{s}^{-1}\text{)}$$

La courbe calculée décrit de façon satisfaisante la variation expérimentale de la vitesse linéaire en fonction de la température (cf. Figure 9). La vitesse calculée est maximum à une température voisine de 840°C et s'annule à la température d'équilibre T_S ainsi qu'à la température eutectique. Les points expérimentaux obtenus par croissance isotherme (cf. Figure 5) se distribuent à proximité de la courbe théorique.

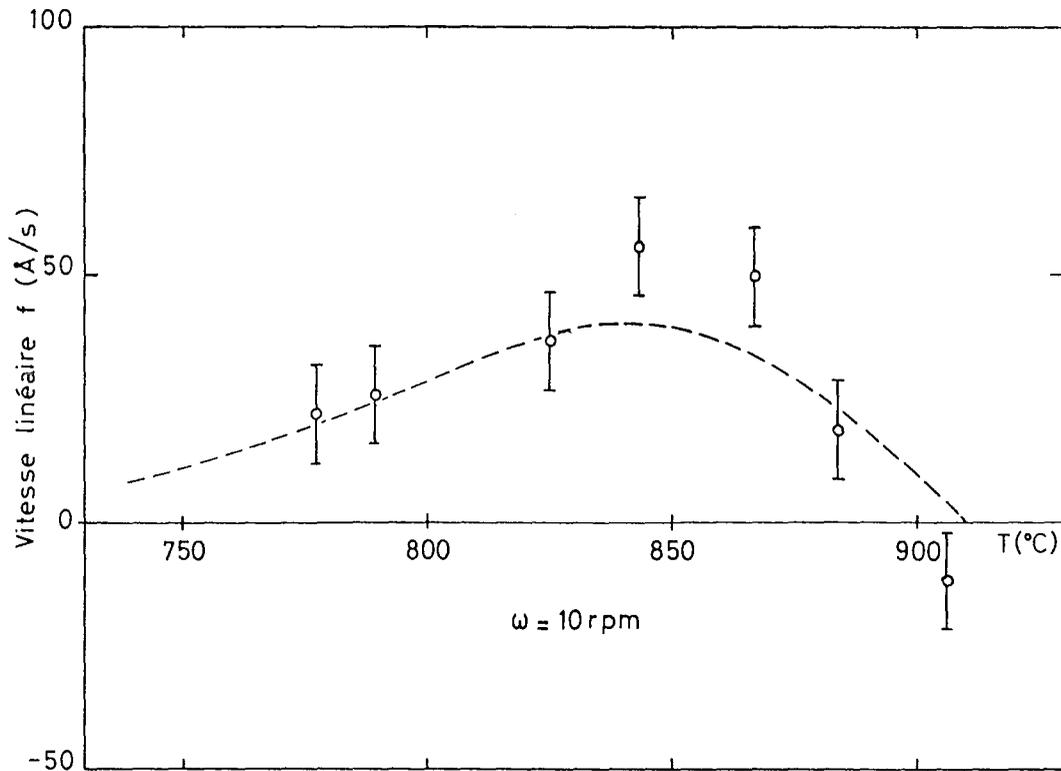


Figure 9 : Composition V1. Courbe théorique de la vitesse linéaire de croissance f en fonction de la température T .
(o) points expérimentaux obtenus en condition isotherme.

L'effet de la vitesse de rotation du cristal ayant pour conséquence d'augmenter la vitesse linéaire de croissance (cf. § III.3.3), nous avons cherché la valeur de la vitesse de

rotation du cristal, conduisant, pour une croissance isotherme, à des vitesses linéaires de croissance équivalentes à celles obtenues en refroidissement lent (cf. Figure 5). Nous constatons Figure 10, qu'une vitesse angulaire théorique de 1000 rotations par minute ne peut induire une vitesse de croissance aussi grande que celle obtenue par refroidissement lent. Ceci s'explique par le fait qu'au cours du refroidissement ($1^{\circ}\text{C}/\text{h}$) le système chimique est probablement hors équilibre. Les concentrations des constituants mis en jeu lors de la croissance par refroidissement sont certainement très différentes de celles gouvernant le processus de croissance isotherme. Le modèle proposé ne permet donc pas de décrire les fortes vitesses de croissance enregistrées au cours d'un refroidissement lent par un simple effet de la diminution de la couche limite δ .

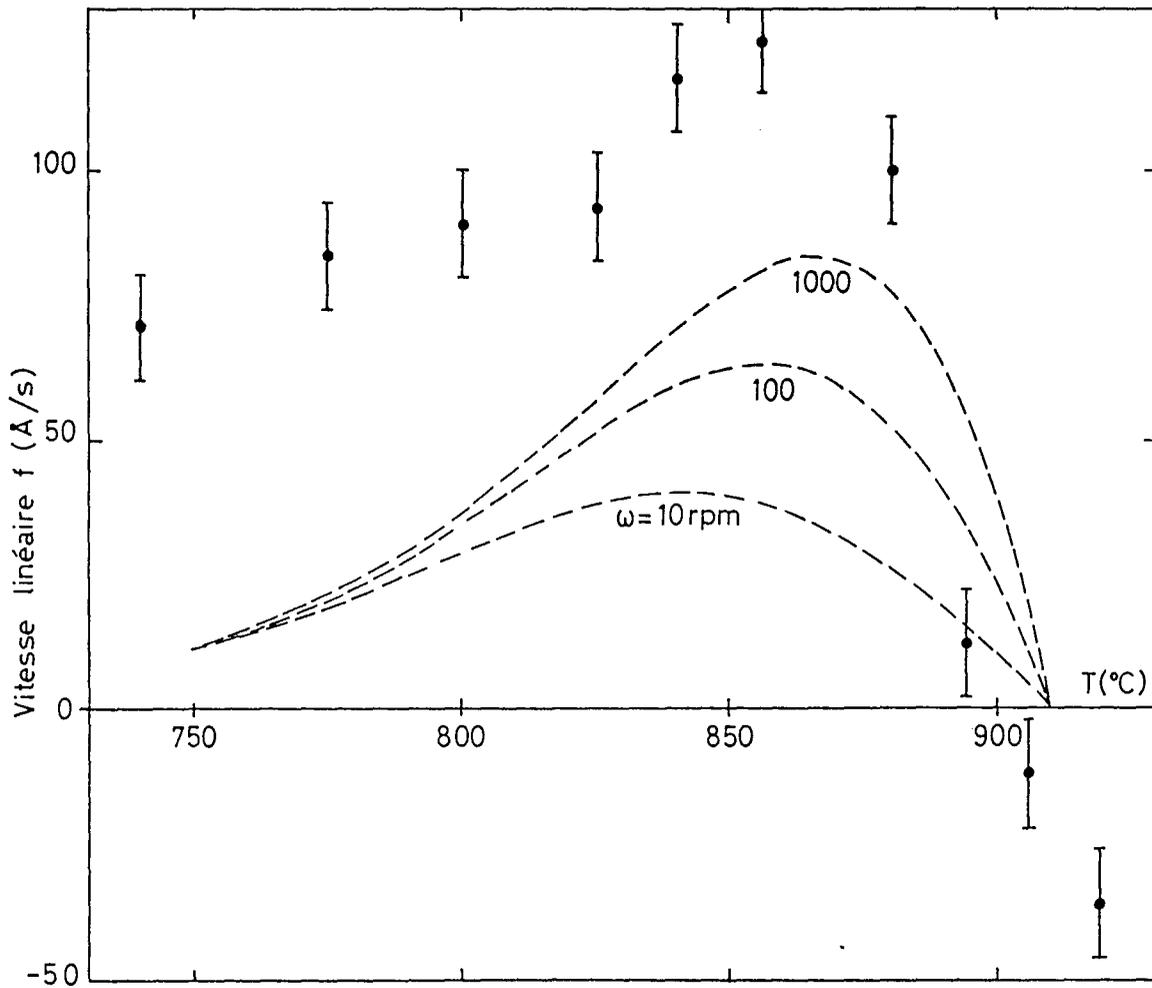


Figure 10 : Composition V1. Courbes théoriques de la vitesse linéaire de croissance f en fonction de la température pour différentes vitesses angulaires ω .

(•) : points expérimentaux obtenus au cours d'un refroidissement de $1^{\circ}\text{C}/\text{h}$.

III.4.- NOMBRE DE NUSSELT

Van ERK [13] introduit en 1978, la notion de nombre de NUSSELT Nu appliqué au flux. Cette notion permet de définir l'importance du régime diffusionnel par rapport au régime interfacial lors du processus de croissance cristalline. Van ERK [13] définit le nombre de Nusselt comme le rapport de la résistance diffusionnelle à la résistance à la cinétique interfaciale:

$$Nu = \frac{\text{résistance à la diffusion}}{\text{résistance à la cinétique interfaciale}} = \frac{R_D}{R_i} \quad (3.41)$$

Le processus de croissance est donc limité par la diffusion des espèces lorsque $Nu \gg 1$ et par la cinétique interfaciale lorsque $Nu \ll 1$. A basse température ($T \ll T_S$) $Nu \ll 1$, et $Nu \gg 1$ au voisinage de la température d'équilibre T_S .

Nous avons défini précédemment les termes R_D et R_i (cf. § III.2.1) :

$$R_D = \frac{\delta}{D} \left(\frac{C_S}{C_L} - 1 \right) \quad \text{et} \quad R_i = \frac{1}{K} C_S \quad (3.42)$$

Le nombre de NUSSELT s'exprime donc comme :

$$Nu = \frac{\delta K}{D} \frac{\left(\frac{C_S}{C_L} - 1 \right)}{C_S} \quad (3.43)$$

Pour rendre compte de l'importance du régime diffusionnel par rapport au régime interfacial, il est intéressant d'exprimer la vitesse de croissance en fonction de Nu . Ainsi l'expression (3.20) s'écrit pour un ordre de réaction $n = 1$:

$$f \left(\frac{C_S}{K} \right) + f \frac{\delta}{D} \left(\frac{C_S}{C_L} - 1 \right) = \text{Ln} \left(\frac{C_L}{C_e} \right) \quad (3.44)$$

soit
$$f (1 + Nu) = \frac{\text{Ln} \left(\frac{C_L}{C_e} \right)}{\frac{C_S}{K}} \quad (3.45)$$

A température constante $T = T_0$, le second membre de l'expression (3.45) est constant et les expressions (3.26) et (3.43) s'écrivent :

$$\delta = 1,61 \nu^{1/6} D^{1/3} \omega^{-1/2} = \delta_0 \omega^{-1/2} \quad (3.46)$$

$$\text{Nu} = \frac{\delta K}{D} \frac{\left(\frac{C_S}{C_L} - 1\right)}{C_S} = \frac{\delta_0 \omega^{-1/2} K}{D} \frac{\left(\frac{C_S}{C_L} - 1\right)}{C_S} = \text{Nu}_0 \omega^{-1/2} \quad (3.47)$$

L'expression (3.45) devient :

$$f(1 + \text{Nu}_0 \omega^{-1/2}) = C^{\text{te}} \quad (3.48)$$

f est donc proportionnelle à la quantité :

$$f \propto \frac{1}{1 + \text{Nu}_0 \omega^{-1/2}} \quad \text{avec} \quad T = T_0 \quad (3.49)$$

Ainsi lorsque $\text{Nu}_0 \ll 1$, c'est à dire lorsque la cinétique interfaciale gouverne la croissance, le terme $\text{Nu}_0 \omega^{-1/2}$ est négligeable devant 1 et la vitesse de croissance devient indépendante de ω .

Inversement, si $\text{Nu}_0 \gg 1$, la résistance diffusionnelle prédomine dans le processus de croissance ($T \approx T_S$) : le terme $\text{Nu}_0 \omega^{-1/2}$ est très supérieur à 1 et l'expression (3.49) se réduit à :

$$f \propto \text{Nu}_0^{-1} \omega^{1/2} \quad \text{avec} \quad T = T_0 \quad (3.50)$$

L'effet de la vitesse angulaire ω sur la vitesse linéaire de croissance est donc un indicateur du processus gouvernant la croissance du cristal :

$$\begin{aligned} f &\text{ indépendant de } \omega && \text{si } \text{Nu} \ll 1 \\ f &\text{ fonction de } \omega && \text{si } \text{Nu} \gg 1 \end{aligned} \quad (3.51)$$

La Figure 11 illustre ces deux situations extrêmes. Nous avons fait varier la vitesse de rotation du cristal dans un mélange de composition C1 à deux températures différentes. L'effet de la vitesse angulaire ω est notable sur la vitesse de croissance à une température proche de la température d'équilibre ($\text{Nu} \gg 1$) alors qu'à plus basse température la vitesse de croissance est indépendante de ω ($\text{Nu} \ll 1$).

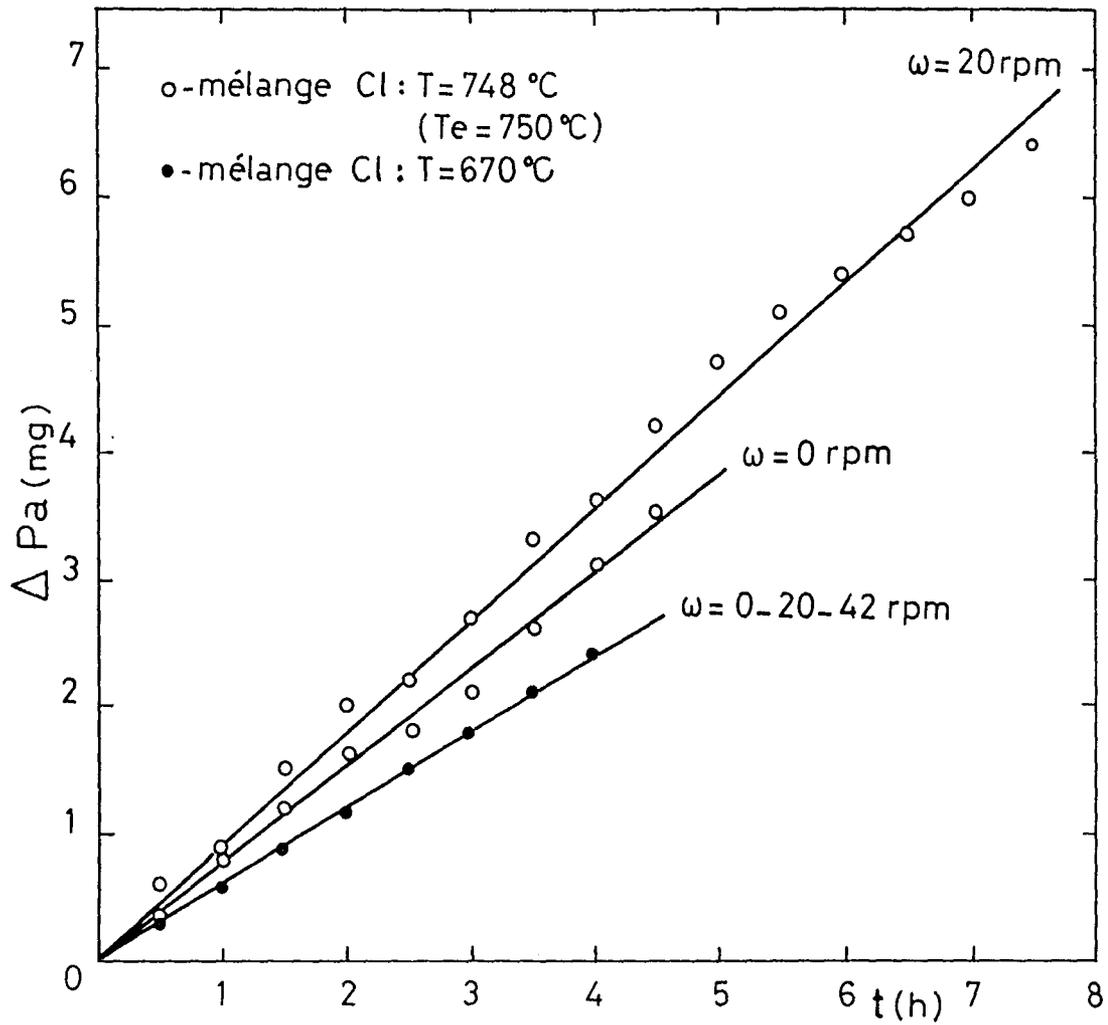


Figure 11 : Composition C1 : Variation du poids apparent ΔPa d'un cristal en fonction du temps t pour quelques valeurs de la vitesse angulaire ω .
T_e : température de cristallisation commençante.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] ELWELL D. and SCHEEL H.J. - Academic Press (London), 119 (1975).
Crystal growth from high-temperature solutions.
- [2] SMITH S.H. and FENIN V.V. - Journal of Materials Science, **20**, 2823 (1985).
An improved thermobalance for crystallization studies in fluxed melts.
- [3] MENAERT B. - Rapport de stage de Maîtrise de Chimie Physique, Nancy, 30 juin 1986.
Etude des paramètres régissant la croissance de KTiOPO_4 , caractérisation.
- [4] BURTON J.A., PRIM R. C. and SLICHTER W.P. - The Journal of Chemical Physics, **21** (11), 1987 (1953).
The distribution of solute in crystals grown from the melt. Part I. Theoretical.
- [5] GARSIDE J., JANSSEN-VAN ROSMALEN R. and BENNEMA P. - Journal of Crystal Growth, **29**, 353 (1975).
Vérification of crystal growth rate equations.
- [6] BENNEMA P., BOON J., VAN LEEUWEN C. and GILMER G.H. - Kristall und Technik, **8**, 659 (1973).
- [7] GHEZ R. and GIESS E.A. - Mat. Res. Bull., **8**, 31 (1973).
Liquid phase epitaxial growth kinetics of magnetic garnet films grown by isothermal dipping with axial rotation.
- [8] MORGAN A.E. - Journal of Crystal Growth, **27**, 266 (1974).
- [9] GHEZ R. and GIESS E.A. - Journal of Crystal Growth, **27**, 221 (1974).
The temperature dependence of garnet liquid phase epitaxial growth kinetics.
- [10] Von KARMAN Th. - Zeitschrift für Angewandte Mathematik und Mechanik, **1**, 233 (1921).
Hauptaufsätze über laminare und turbulente Reibung.
- [11] COCHRAN W.G. - Proceedings of the Cambridge Philosophical Society, **30**, 365 (1934).
The flow due to a rotating disc.

[12] LEVICH V.G. - Prentice Hall, (1962).
Physicochemical Hydrodynamics.

[13] Van ERK W. - Journal of Crystal Growth, **43**, 446 (1978).
The growth kinetics of garnet liquid phase epitaxy using horizontal dipping.

CHAPITRE IV

SOLUTIONS SOLIDES ET EPITAXIE EN PHASE LIQUIDE

Le laboratoire développe depuis 1984 une méthode de croissance en flux originale [1,2,3,4] de cristaux de KTiOPO_4 , isotypes et solutions solides associées et depuis 1987 la croissance des couches minces [3] monocristallines épitaxiées de $\text{K}_x\text{M}_{1-x}\text{TiOP}_y\text{As}_{1-y}\text{O}_4$ ($\text{M} = \text{Rb}, \text{Cs}$ et $0 \leq x, y \leq 1$) sur un substrat monocristallin isotype de composition différente.

IV.1.- SOLUTIONS SOLIDES

La structure cristallographique de KTiOPO_4 permet de réaliser des substitutions chimiques de natures diverses sur les sites du potassium, du titane et du phosphore [5] (isotypes, solutions solides simples ou multiples et composés à valences mixtes).

Nous avons synthétisé au laboratoire plusieurs isotypes et solutions solides simples et multiples, en substituant d'une part le potassium par le rubidium et le césium, d'autre part le phosphore par l'arsenic [3].

Certains composés conduisent à des solutions solides limitées. En particulier, pour $\text{Cs}_x(\text{K}, \text{Rb})_{1-x}\text{TiOPO}_4$ et $\text{CsTiOP}_y\text{As}_{1-y}\text{O}_4$ l'obtention de composés isotypes de KTiOPO_4 n'est possible que pour $0 \leq x \leq 0,1$ et $0,88 \leq y \leq 1$ [4]. En effet la structure cristallographique de CsTiOPO_4 est probablement différente de celle de KTiOPO_4 [6].

IV.1.1.- SOLUTIONS SOLIDES ISOTYPES DE KTiOPO_4

IV.1.1.a.- Situation internationale de la recherche

KTiOPO_4 et KSnOPO_4 sont synthétisés en France par OUVRARD en 1890 [7], puis en 1971 MASSE et GRENIER [8] synthétisent à Grenoble KTiOPO_4 , RbTiOPO_4 et TlTiOPO_4 .

Aux USA, BIERLEIN et GIER des laboratoires Du Pont de Nemours déposent deux brevets [9,10] de 1974 à 1979 portant sur la croissance hydrothermale de composés définis du type $(\text{K}, \text{Rb}, \text{Tl}, \text{NH}_4)\text{TiO}(\text{P}, \text{As})\text{O}_4$ et sur la croissance en flux [11] de ces composés (à l'exception de $\text{NH}_4\text{TiOPO}_4$) et d'un composé solution solide : $\text{K}_{0,6}\text{Rb}_{0,4}\text{TiOPO}_4$.

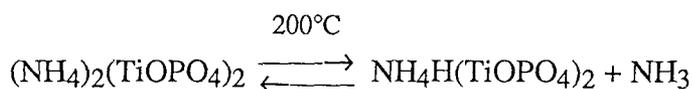
En 1976, ZUMSTEG et al.[12] mettent en évidence les propriétés non linéaires exceptionnelles des cristaux $K_xRb_{1-x}TiOPO_4$ ($0 \leq x \leq 1$) obtenus par voie hydrothermale [9,10].

En juillet 1985, MARNIER dépose un brevet CNRS sur la croissance en flux de cristaux de $KTiOPO_4$, $RbTiOPO_4$ et de cristaux de solutions solides de compositions $K_xRb_{1-x}TiOPO_4$ ($0 \leq x \leq 1$) en utilisant un excès de métaphosphates alcalins et comme flux des halogénures alcalins. Ce brevet donnera lieu aux brevets France [1] et USA [2].

En 1986, EL BRAHIMI et al. [13] publient la structure cristalline de $KTiOAsO_4$ et étudient les composés $MTiOAsO_4$ ($M = K, Rb, Tl$).

En 1987, nous cristallisons les arsénates isotypes de KTP : $KTiOAsO_4$ et $RbTiOAsO_4$ ainsi que les solutions solides de formules générales $K_xRb_{1-x}TiOP_yAs_{1-y}O_4$ ($0 \leq x \leq 1, 0 \leq y \leq 1$) [14]. Nous réalisons les premières croissances en flux de couches minces monocristallines par l'épitaixie de solutions solides de formule $K_xRb_{1-x}TiOP_yAs_{1-y}O_4$ ($0 \leq x \leq 1, 0 \leq y \leq 1$) sur des substrats de compositions différentes. Nous déposons en janvier un brevet CNRS [3] sur la synthèse de cristaux et les épitaixies de solutions solides de formule $K_aRb_{1-a}TiOP_bAs_{1-b}O_4$ ($0 \leq a \leq 1, 0 \leq b \leq 1$). En mars, BIERLEIN et al. [15] réalisent et caractérisent des guides d'onde sur substrat de KTP par une méthode de diffusion des ions Rb, Cs et Tl sur les sites alcalins.

En 1988, EDDY et al.[16] synthétisent $NH_4H(TiOPO_4)_2$ et $H_2(TiOPO_4)_2$ par désorption sous vide de l'ion ammonium dans $(NH_4)_2(TiOPO_4)_2$. Ils montrent la réversibilité de la réaction :



en étudiant la restauration des propriétés de génération de second harmonique de $(NH_4)_2(TiOPO_4)_2$ par réammoniation en phase gazeuse de $NH_4H(TiOPO_4)$ vers $200^\circ C$. Cette propriété est confirmée par des études cristallographiques. BIERLEIN et al. [17] mettent en évidence les fortes propriétés optiques non linéaires de $KTiOAsO_4$. Ils obtiennent ces cristaux en développant le procédé en flux utilisé par BALLMAN et al.[18] pour la croissance de KTP.

En 1989, nous synthétisons un nouveau composé du césium isotype de KTP : $CsTiOAsO_4$ et les solutions solides associées de formule $Cs_xM_{1-x}TiOAs_yP_{1-y}O_4$ avec $M = K$ ou Rb [4]. La structure cristallographique de $CsTiOAsO_4$ est résolue par PROTAS et al.[19]. Par ailleurs, STUCKY et al.[5] montrent la richesse de la famille KTP dans une publication de revue décrivant une quarantaine de composés isotypes de $KTiOPO_4$. Ils mentionnent en particulier l'existence de composés à valences mixtes en substitution du titane qui offrent de nouvelles possibilités pour la réalisation de matériaux pour l'optique non linéaire.

IV.1.1.b.- Synthèse des solutions solides au laboratoire

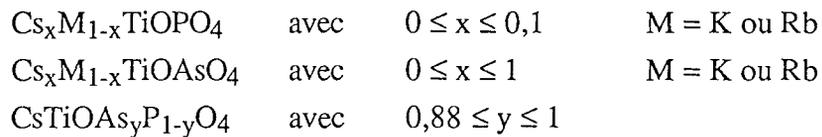
Au vu des résultats obtenus pour la croissance de KTiOPO_4 en flux dans certaines zones du diagramme ternaire $\text{K}_2\text{P}_2\text{O}_6$, TiO_2 , KX ou $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{OH}$ (cf. § I.2.1.b), nous avons cherché les conditions de croissance de composés [3] de formule générale $\text{K}_a\text{Rb}_{1-a}\text{TiOP}_b\text{As}_{1-b}\text{O}_4$, $0 \leq a \leq 1$ et $0 \leq b \leq 1$ dans des mélanges fondus dont les compositions initiales sont représentées dans le diagramme pseudoternaire $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_6$, TiO_2 , AX où $\text{A} = \text{K}_x\text{Rb}_{1-x}$ avec $0 \leq x \leq 1$, $\text{B} = \text{P}_y\text{As}_{1-y}$ avec $0 \leq y \leq 1$ et $\text{X} = \text{Cl}, \text{F}, \text{Br}, \text{OH}$.

Les tableaux 1, 2a, 3a, 4a, 4b et 5a résument les compositions chimiques molaires des mélanges initiaux, exprimées sous la forme : $\alpha\text{A}_2\text{O} + \beta\text{TiO}_2 + \gamma\text{B}_2\text{O}_5 + \delta\text{AX}$ ainsi que la composition chimique correspondante des cristaux obtenus.

Le procédé général de synthèse est le suivant : le mélange de départ est densifié dans un creuset de platine, de 25 mm de diamètre et de 60 mm de hauteur. Le creuset fermé par une feuille de platine est introduit dans un four et porté en quelques heures à 900°C environ. Le palier de température est maintenu une centaine d'heures. Le four est ensuite refroidi à $1^\circ\text{C}/\text{h}$ jusqu'à 500°C puis à $10^\circ\text{C}/\text{h}$ jusqu'à l'ambiante. Les cristaux sont extraits par dissolution du verre dans l'eau chaude.

L'identification est faite par analyse aux rayons X et par analyse à la microsonde électronique (cf. § IV.1.3.a).

L'extension des expériences précédentes aux composés du césium a permis de cristalliser CsTiOAsO_4 et les solutions solides associées, complètes où non, de formules générales [4, 21] :



Les compositions chimiques des mélanges initiaux sont représentées dans le diagramme pseudoternaire : $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_6$ - TiO_2 - AX avec $\text{A} = \text{Cs}_x\text{M}_{1-x}$ ($\text{M} = \text{K}, \text{Rb}$ et $0 \leq x \leq 1$) $\text{B} = \text{P}_y\text{A}_{1-y}$ ($0 \leq y \leq 1$) et $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{O}_{1/2}$ (Figure 1).

Les Tableaux 1, 2b, 2c, 3b, 3c, 4c, 5b, 5c et 6 résument les compositions chimiques molaires des mélanges initiaux, exprimées sous la forme : $\alpha\text{A}_2\text{O} + \beta\text{TiO}_2 + \gamma\text{B}_2\text{O}_5 + \delta\text{AX}$ ainsi que la composition chimique correspondante des cristaux obtenus.

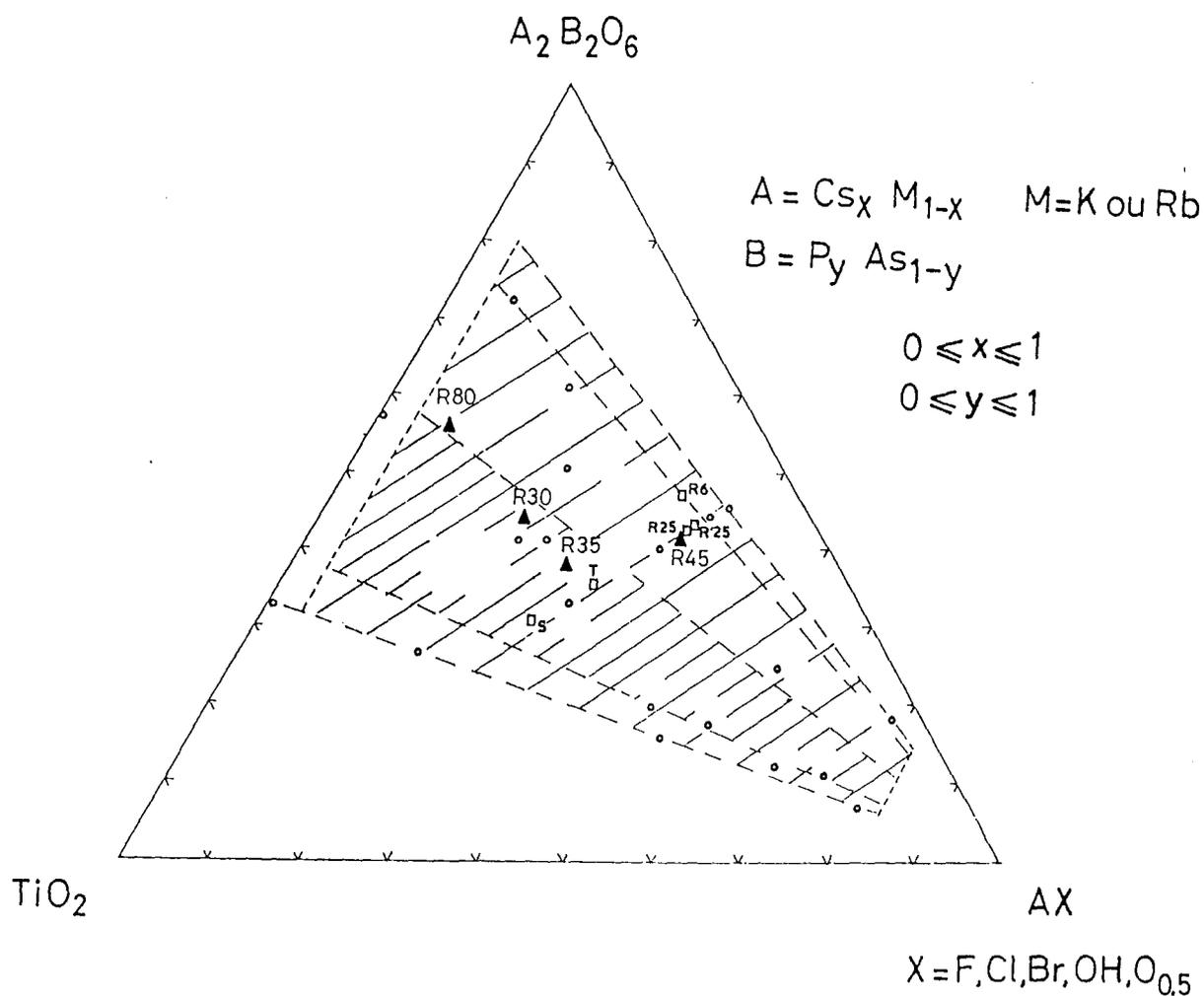


Figure 1 : Domaine de composition chimique étudié pour la synthèse des composés isotypes et solutions solides de formule $Cs_x M_{1-x} TiO P_y As_{1-y} O_4$ avec $M = K, Rb$ et $0 \leq x, y \leq 1$.

Les tableaux 2 à 6 montrent l'écart entre la stoechiométrie du cristal et celle du flux. Cette différence provient essentiellement de la variation du coefficient de partage des alcalins d'une part, du phosphore et de l'arsenic d'autre part avec la température de cristallisation comme le montre le modèle thermodynamique développé par MARNIER [20].

Nous avons défini des pseudo-coefficients de partage, P_{Alc} et P_{As-P} , relatifs respectivement aux substitutions alcalines et à la substitution de l'arsenic par le phosphore [21]. Ils sont définis de la façon suivante :

$$P_{Alc} = \frac{X_C}{X_B} \quad (4.1)$$

où X_C et X_B représentent respectivement dans le cristal et dans le bain la fraction atomique de l'alcalin considéré ramené aux alcalins ; $\frac{X_C}{X_B}$ est tracé en fonction de X_C pour différents alcalins et pour plusieurs familles de solutions solides sur les courbes des Figures 2, 3 et 4.

$$P_{As-P} = \frac{Y_C}{Y_B} \quad (4.2)$$

Y_C et Y_B représentent respectivement dans le cristal et le bain la fraction atomique de l'arsenic ou du phosphore rapportée à la totalité de l'arsenic et du phosphore. Le rapport $\frac{Y_C}{Y_B}$ est tracé en fonction de Y_C , Figure 5 pour l'arsenic dans $KTiOAs_yP_{1-y}O_4$.

Ces courbes sont très utiles pour synthétiser le cristal de composition chimique souhaitée pour un système chimique de flux fixé.

TABLEAU 1 : Composés isotypes de $KTiOPO_4$.

Référence expérience	α	β	γ	δ	x	y	X	Composition du cristal
R48 = R35	2,4	2	2,4	2	1	0	Cl	$KTiOAsO_4$
R26 = S	0,308	0,385	0,308	0,308	1	0	Cl	$KTiOAsO_4$
R28 = S	0,308	0,385	0,308	0,308	0	0	Cl	$RbTiOAsO_4$
R14 = T	0,353	0,294	0,353	0,353	0	1	Cl	$RbTiOPO_4$
R74 = R40	2,4	2	2,4	2	1	0	$O_{1/2}$	Aiguilles : $CsTiOAsO_4$

TABLEAU 2: Composés du phosphore substitués sur les sites alcalins.

Famille (K, Rb) TiOPO ₄								
Référence expérience	α	β	γ	δ	x	y	X	Composition du cristal
R11 = T	0,353	0,294	0,353	0,353	0,40	1	Cl	$K_{0,43}Rb_{0,57}TiOPO_4$
R12 = T	0,353	0,294	0,353	0,353	0,66	1	Cl	$K_{0,75}Rb_{0,25}TiOPO_4$
R13 = T	0,353	0,294	0,353	0,353	0,96	1	Cl	$K_{0,90}Rb_{0,10}TiOPO_4$
R25	0,424	0,153	0,424	0,424	0,40	1	Cl	Epitaxie [14]
R30	0,472	0,135	0,472	0,393	0,10	1	Cl	Epitaxie [14]

(a)

Famille (Cs, K) TiOPO ₄								
Référence expérience	α	β	γ	δ	x	y	X	Composition du cristal
R40	2,4	2	2,4	2	0,65	1	O _{1/2}	$Cs_{0,10}K_{0,90}TiOPO_4$

(b)

Famille (Cs, Rb) TiOPO ₄								
Référence expérience	α	β	γ	δ	x	y	X	Composition du cristal
R41 = R35	2,4	2	2,4	2	0,50	1	Cl	$Cs_{0,08}Rb_{0,92}TiOPO_4$
R68 = R40	2,4	2	2,4	2	0,30	1	O _{1/2}	$Cs_{0,05}Rb_{0,95}TiOPO_4$
R69 = R40	2,4	2	2,4	2	0,50	1	O _{1/2}	$Cs_{0,10}Rb_{0,90}TiOPO_4$

(c)

TABLEAU 3 : Composés de l'arsenic substitué sur les sites alcalins.

Famille (K, Rb) TiOAsO ₄								
Référence expérience	α	β	γ	δ	x	y	X	Composition du cristal
R54 = T	0,353	0,294	0,353	0,353	0,40	0	Cl	K _{0,44} Rb _{0,56} TiOAsO ₄
R66 = T	0,353	0,294	0,353	0,353	0,75	0	Cl	K _{0,76} Rb _{0,24} TiOAsO ₄
R67 = T	0,353	0,294	0,353	0,353	0,50	0	Cl	K _{0,43} Rb _{0,57} TiOAsO ₄
R81 = T	0,353	0,294	0,353	0,353	0,25	0	Cl	K _{0,26} Rb _{0,73} TiOAsO ₄

(a)

Famille (Cs, K) TiOAsO ₄								
Référence expérience	α	β	γ	δ	x	y	X	Composition du cristal
R60 = R40	2,4	2	2,4	2	0,40	0	O _{1/2}	Cs _{0,15} K _{0,85} TiOAsO ₄
R61 = R40	2,4	2	2,4	2	0,60	0	O _{1/2}	Cs _{0,31} K _{0,69} TiOAsO ₄
R62 = R40	2,4	2	2,4	2	0,80	0	O _{1/2}	Cs _{0,62} K _{0,38} TiOAsO ₄
R84 = R40	2,4	2	2,4	2	0,73	0	O _{1/2}	Cs _{0,51} K _{0,49} TiOAsO ₄
R85 = R40	2,4	2	2,4	2	0,91	0	O _{1/2}	Cs _{0,84} K _{0,16} TiOAsO ₄
R88 = R35	2,4	2	2,4	2	0,50	0	Cl	Cs _{0,09} K _{0,91} TiOAsO ₄

(b)

Famille (Cs, Rb) TiOAsO ₄								
Référence expérience	α	β	γ	δ	x	y	X	Composition du cristal
R55 = R40	2,4	2	2,4	2	0,60	0	O _{1/2}	Cs _{0,212} Rb _{0,788} TiOAsO ₄
R56 = R40	2,4	2	2,4	2	0,57	0	O _{1/2}	Cs _{0,210} Rb _{0,790} TiOAsO ₄
R57 = R40	2,4	2	2,4	2	0,80	0	O _{1/2}	Cs _{0,58} Rb _{0,42} TiOAsO ₄
R71 = R40	2,4	2	2,4	2	0,25	0	O _{1/2}	Cs _{0,09} Rb _{0,91} TiOAsO ₄
R72 = R40	2,4	2	2,4	2	0,85	0	O _{1/2}	Cs _{0,67} Rb _{0,33} TiOAsO ₄

(c)

TABLEAU 4 : Composés monoalcalins de substitution phosphore-arsenic.

Famille KTiO (P, As) O ₄								
Référence expérience	α	β	γ	δ	x	y	X	Composition du cristal
R77 = R35	2,4	2	2,4	2	1	0,43	Cl	KTiOP _{0,47} As _{0,53} O ₄
R82 = R35	2,4	2	2,4	2	1	0,29	Cl	KTiOP _{0,33} As _{0,67} O ₄
R83 = R35	2,4	2	2,4	2	1	0,87	Cl	KTiOP _{0,92} As _{0,08} O ₄
R21 = T	0,353	0,294	0,353	0,353	1	0,50	Cl	KTiOP _{0,57} As _{0,43} O ₄
R22 = T	0,353	0,294	0,353	0,353	1	0,30	Cl	KTiOP _{0,39} As _{0,61} O ₄
R27 = S	0,308	0,385	0,308	0,308	1	0,30	Br	KTiOP _{0,42} As _{0,58} O ₄

(a)

Famille RbTiO (P, As) O ₄								
Référence expérience	α	β	γ	δ	x	y	X	Composition du cristal
R63 = R40	2,4	2	2,4	2	0	0,75	O _{1/2}	RbTiOP _{0,80} As _{0,20} O ₄
R64 = R40	2,4	2	2,4	2	0	0,50	O _{1/2}	RbTiOP _{0,55} As _{0,45} O ₄
R65 = R40	2,4	2	2,4	2	0	0,25	O _{1/2}	RbTiOP _{0,28} As _{0,72} O ₄

(b)

Famille CsTiO (P, As) O ₄								
Référence expérience	α	β	γ	δ	x	y	X	Composition du cristal
R76 = R40	2,4	2	2,4	2	1	0,20	O _{1/2}	Trapus : "CsTiOP _{0,21} As _{0,79} O ₄ " Aiguilles : CsTiOP _{0,12} As _{0,88} O ₄

(c)

TABLEAU 5 : Composés arséniophosphatés de double substitution sur les sites alcalins.

Famille (K, Rb) TiO (P, As) O ₄								
Référence expérience	α	β	γ	δ	x	y	X	Composition du cristal
R23 = T	0,353	0,294	0,353	0,353	0,66	0,50	Cl	$K_{0,72}Rb_{0,28}TiOP_{0,52}As_{0,48}O_4$
R'25	0,430	0,140	0,430	0,430	0,47	0,90	Cl	Epitaxie [14]
R29 = S	0,308	0,385	0,308	0,308	0,75	0,50	Cl	$K_{0,72}Rb_{0,28}TiOP_{0,55}As_{0,45}O_4$

(a)

Famille (Cs, K) TiO (P, As) O ₄								
Référence expérience	α	β	γ	δ	x	y	X	Composition du cristal
D1 = R35	2,4	2	2,4	2	0,60	0,40	Cl	$Cs_{0,07}K_{0,93}TiOP_{0,43}As_{0,57}O_4$

(b)

TABLEAU 6 : Composés arséniophosphatés de triple substitution sur les sites alcalins.

Famille (K, Rb, Cs) TiO (P, As) O ₄ *										
Référence expérience	α	β	γ	δ	x	x ₁	x ₂	y	X	Composition du cristal
D2 = R35	2,4	2	2,4	2	0,45	0,22	0,33	0,40	Cl	$K_{0,59}Rb_{0,29}Cs_{0,12}TiOP_{0,36}As_{0,64}O_4$

* Composition chimique molaire du mélange initial : $\alpha A_2O + \beta TiO_2 + \gamma B_2O_5 + \delta AX$ avec $A = Cs_x K_{x_1} Rb_{x_2}$, $B = P_y As_{1-y}$ ($x + x_1 + x_2 = 1$ et $0 \leq y \leq 1$), $X = Cl$.

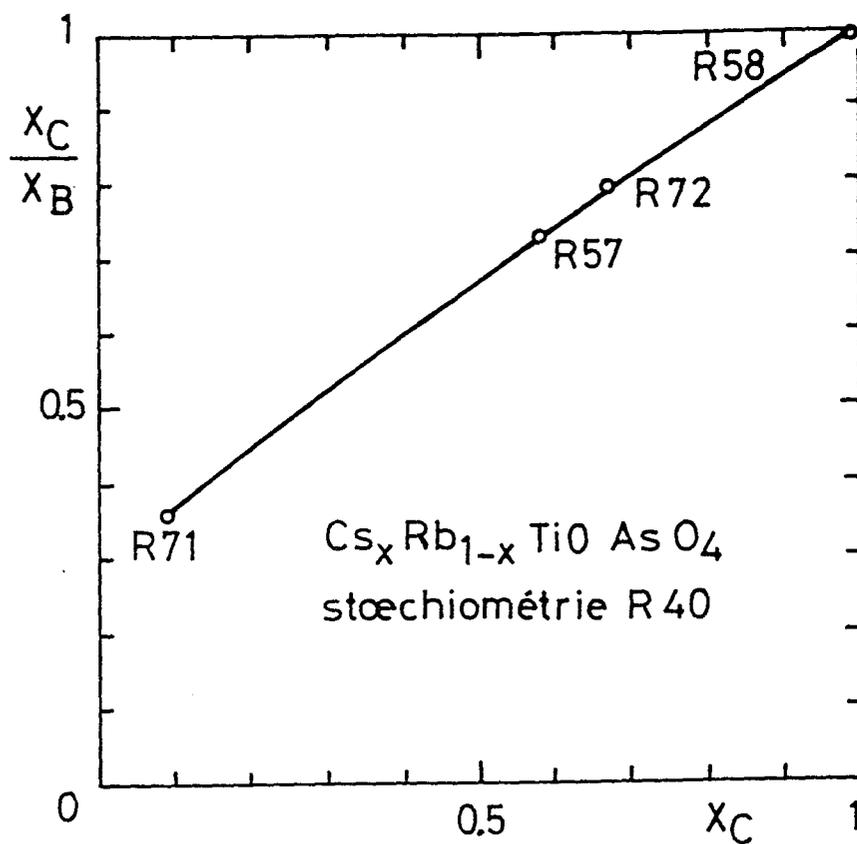


Figure 2 : Coefficient de partage du césium dans (Cs, Rb) TAs dans un flux de stœchiométrie R40.

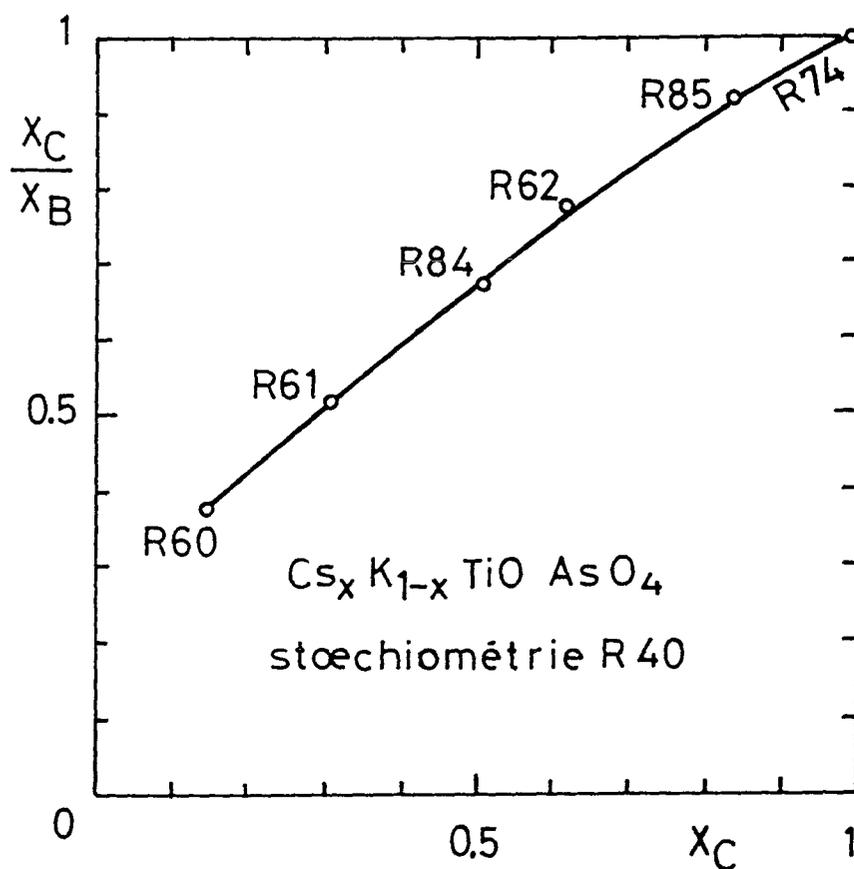


Figure 3 : Coefficient de partage du césium dans (Cs, K) TAs dans un flux de stœchiométrie R40.

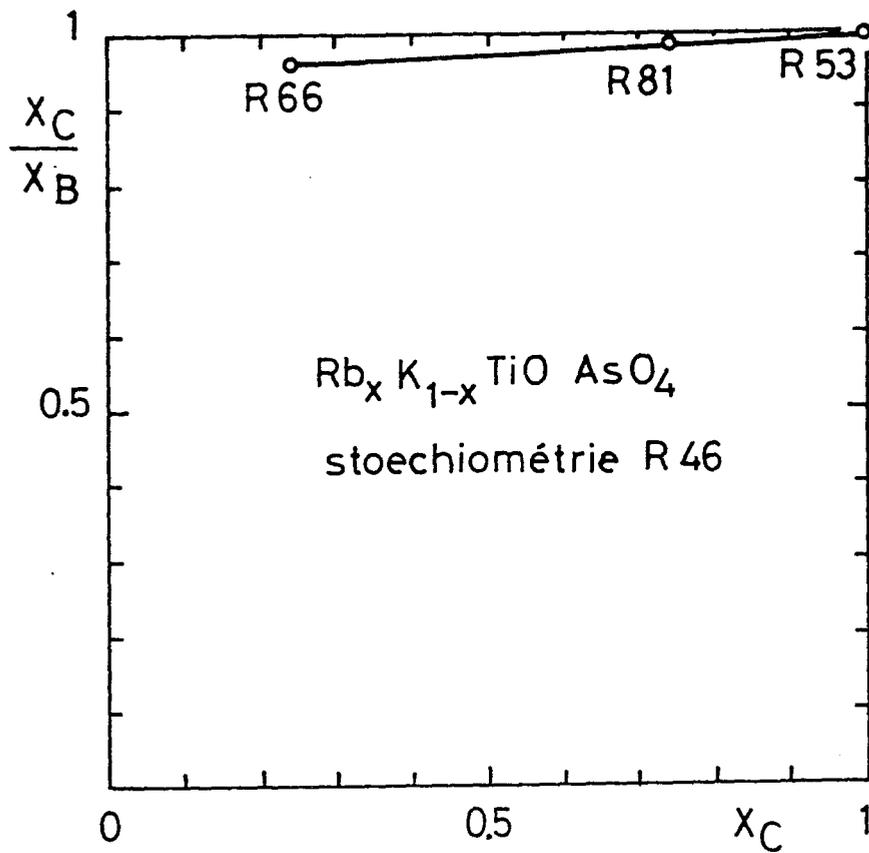


Figure 4 : Coefficient de partage du rubidium dans (Rb, K) TAs dans un flux de stoéchiométrie R46.

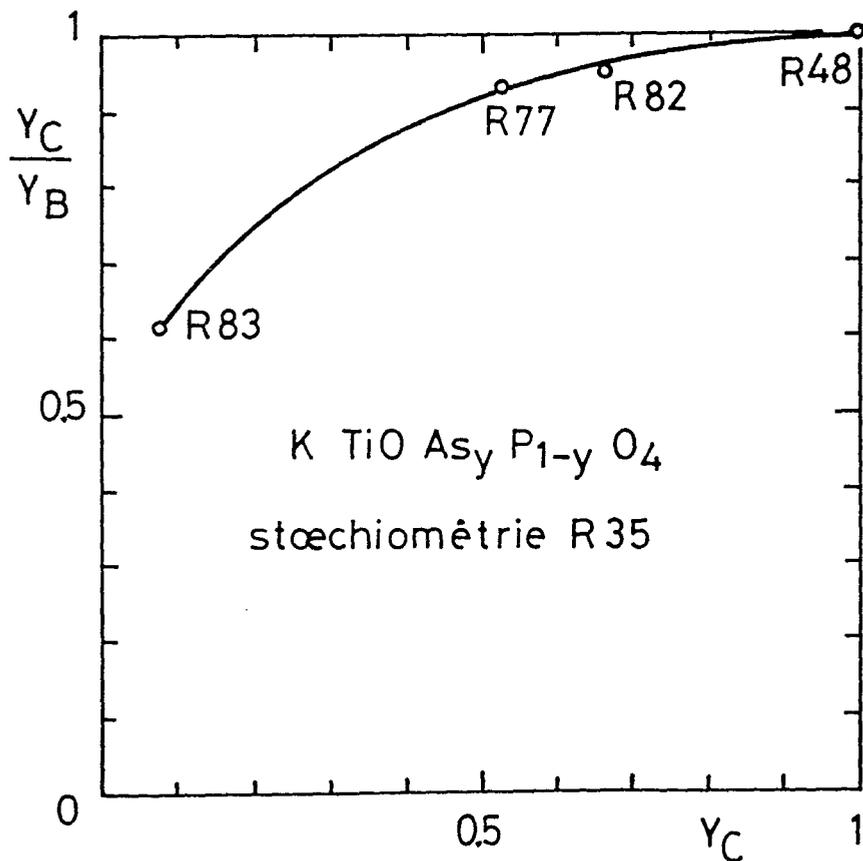


Figure 5 : Coefficient de partage de l'arsenic dans $KTAs_yP_{1-y}$ dans un flux de stoéchiométrie R35.

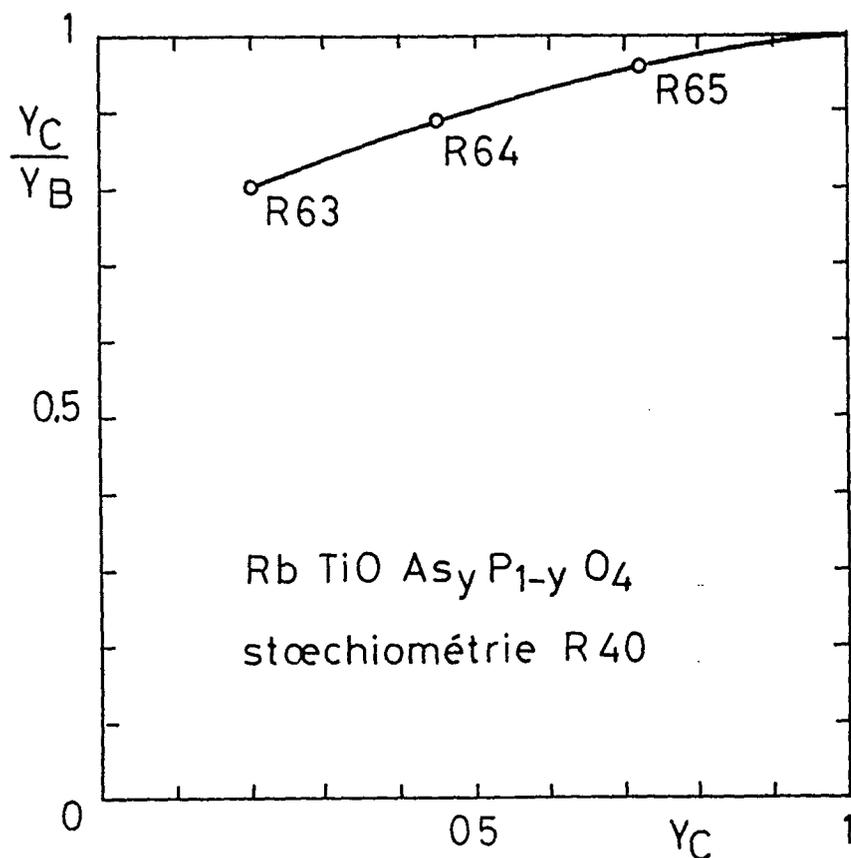


Figure 6 : Coefficient de partage de l'arsenic dans $RbTiOAs_yP_{1-y}O_4$ dans un flux de stoechiométrie R40.

IV.1.1.b.1.- SYNTHÈSE DES COMPOSÉS $KTiOP_yAs_{1-y}O_4$

Nous avons recherché la température de début de cristallisation T_S de différents mélanges (cf. Figure 7) conduisant à la synthèse de solutions solides de la famille $KTiOP_yAs_{1-y}O_4$ ($0 \leq y \leq 1$). Pour comparer l'évolution de la température d'équilibre T_S avec le taux de substitution z , caractérisant la fraction atomique du phosphore rapportée à la totalité du phosphore et de l'arsenic présent dans le bain, nous utilisons des mélanges initiaux successifs de "stoechiométrie identique" :

R35 : $0,294 [z KTiOPO_4 + (1-z) KTiOAsO_4] + 0,412 [z KPO_3 + (1-z) KAsO_3] + 0,294 KCl$
 $0 \leq z \leq 1$

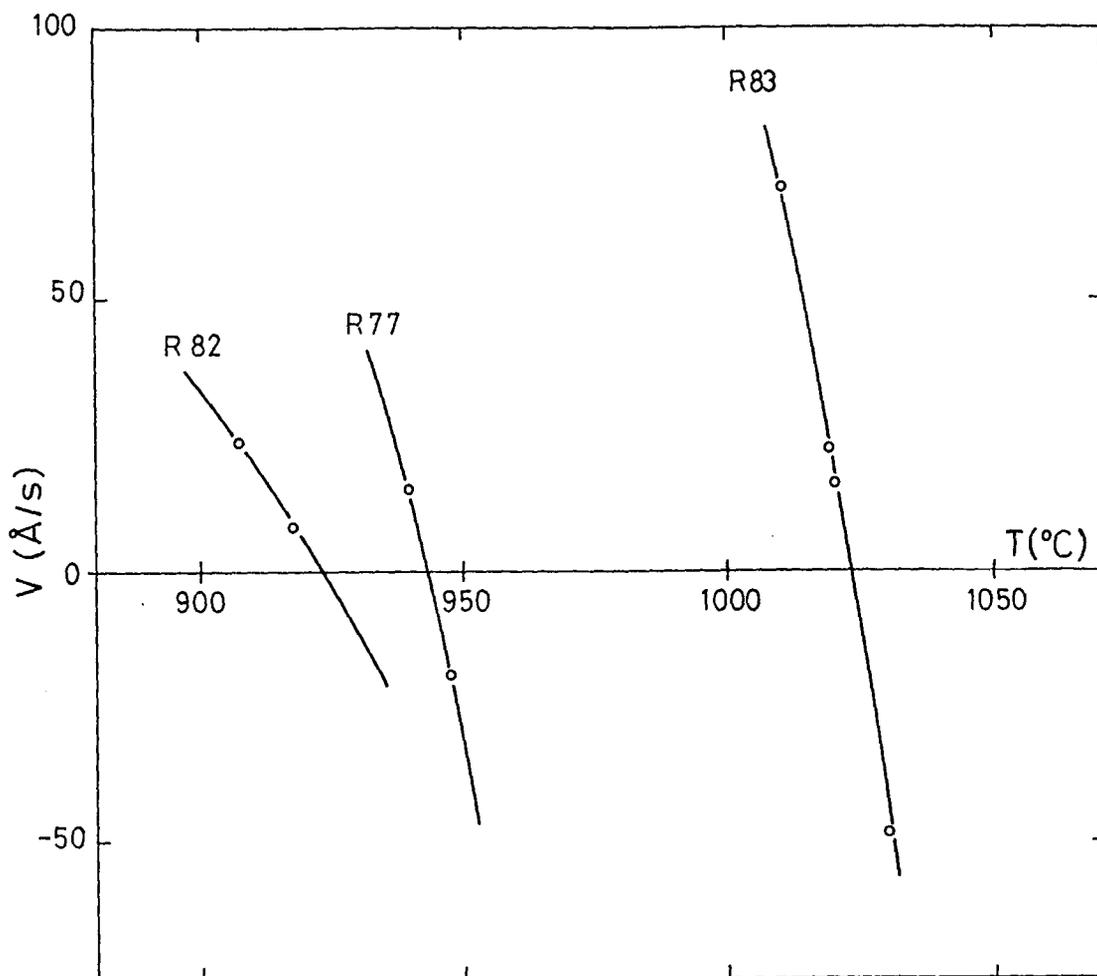


Figure 7 : Expériences R77, R82, R83. Variation des vitesses linéaires de croissance au voisinage des températures d'équilibre.

TABLEAU 7 : Expériences R48, R77, R82, R83. Températures d'équilibre mesurées T_S . y et z représentent respectivement la fraction atomique du phosphore rapportée à la totalité du phosphore et de l'arsenic dans le cristal et dans le bain.

Référence	y	z	T_S (°C)
R48	0	0	> 1050
R77	0,47	0,43	942
R82	0,33	0,29	922
R83	0,92	0,87	1023

La substitution progressive du phosphore par l'arsenic dans la solution diminue la température d'équilibre jusqu'à une valeur z voisine de 0,25 (cf. Figure 8). En dessous de cette valeur, il semble que la température d'équilibre augmente brusquement jusqu'au pôle

KTiOAsO_4 ($z = 0$). La température d'équilibre correspondante est supérieure à celle du mélange identique conduisant à la cristallisation de KTiOPO_4 ($z = 1$).

D'autres expériences permettent de comparer les températures d'équilibre de mélanges de même stoechiométrie. Ceux concernant KTiOAsO_4 ont des températures d'équilibre généralement supérieures à ceux conduisant à la cristallisation de KTiOPO_4 . La température de transition ferroélectrique de KTiOAsO_4 (851°C) est nettement inférieure à celle de KTiOPO_4 (932°C) [21]. La croissance de KTiOAsO_4 dans la phase non centrosymétrique nécessite donc de concevoir des systèmes chimiques peu visqueux à des températures inférieures à 851°C .

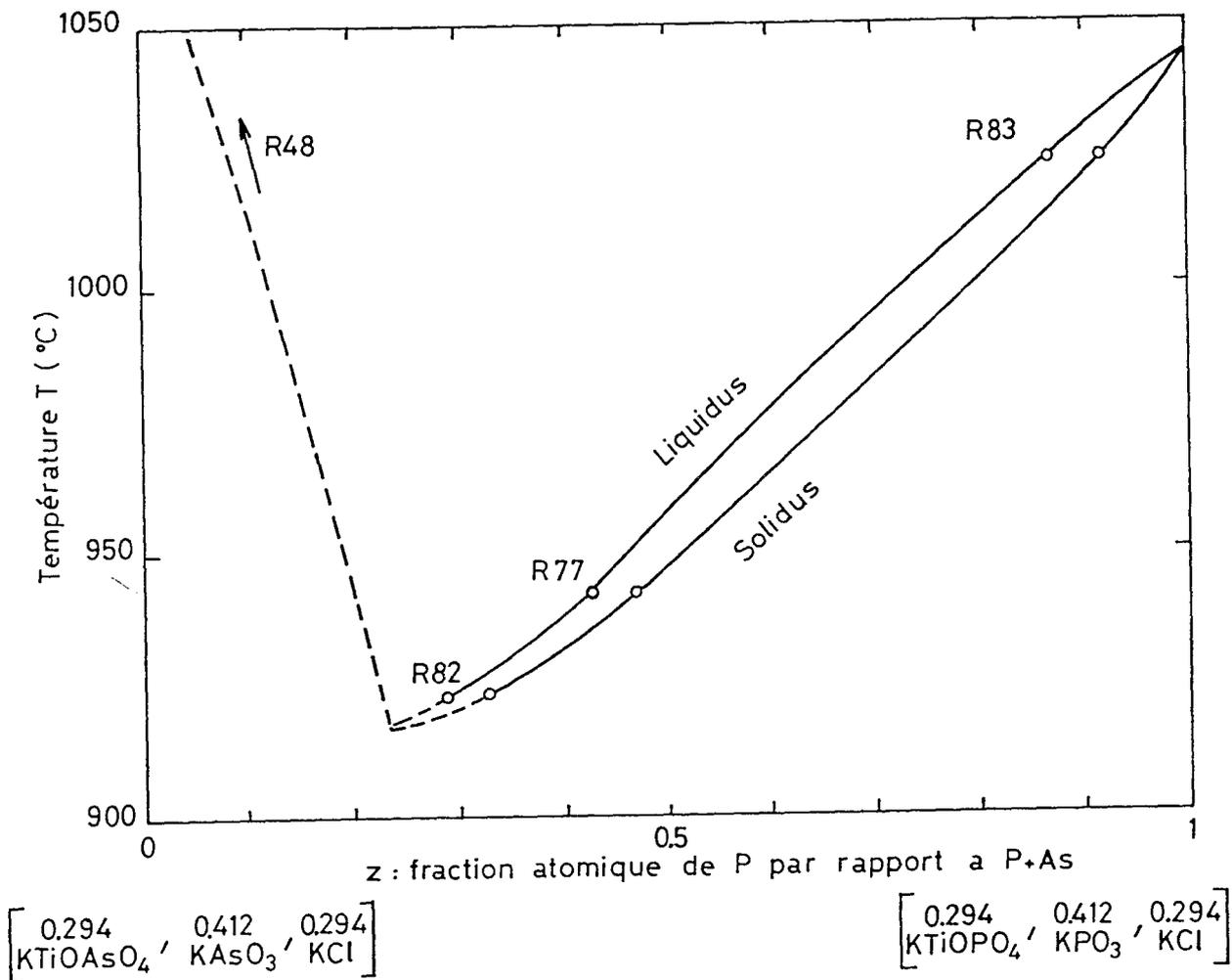


Figure 8 : Expériences R48, R77, R82 et 83. Températures d'équilibre des mélanges de composition : $0,294 \text{KTiOP}_z\text{As}_{1-z}\text{O}_4, 0,412 \text{KP}_z\text{As}_{1-z}\text{O}_3, 0,294 \text{KCl}$ avec $0 \leq z \leq 1$.

IV.1.2.- COMPOSÉS DÉFINIS ET SOLUTIONS SOLIDES NON-ISOTYPES DE KTiOPO_4

Nous avons synthétisé des composés définis et des solutions solides non isotypes de KTP en étudiant la cristallisation des composés du césium.

Les études en cours indiquent que dans les systèmes chimiques utilisés, la substitution du potassium et du rubidium par le césium dans les composés de solutions solides $\text{Cs}_x\text{M}_{1-x}\text{TiOPO}_4$ ($\text{M} = \text{K}$ ou Rb) ne se fait pas en toute proportion ($0 \leq x \leq 0,1$). Il en est de même pour la substitution de l'arsenic par le phosphore dans les composés $\text{CsTiOAs}_y\text{P}_{1-y}\text{O}_4$ ($\text{M} = \text{K}$ ou Rb et $0,88 \leq y \leq 1$).

L'analyse des cristaux à la microsonde électronique (cf. § IV.1.3.a) révèlent la présence d'une ou plusieurs phases cristallines à partir d'un certain taux de substitution de K par Cs où de As par P. Ces cristaux ont des stoechiométries analogues ou non à KTiOPO_4 selon les conditions préparatoires.

Nous avons obtenu des cristaux de stoechiométrie CsTiOPO_4 sous forme de plaquettes hexagonales de quelques $1/10^{\text{e}}$ de mm. La qualité cristalline médiocre n'a pas permis d'études cristallographiques. Ces cristaux sont accompagnés de deux autres phases solides : l'une précipite sous forme de nodules sphériques de dimension inférieure au $1/10^{\text{e}}$ de mm, l'autre sous forme d'aiguilles submillimétriques (cf. Tableau 8).

Les essais de synthèse des composés du césium avec substitution de l'arsenic par le phosphore a permis d'identifier deux nouveaux composés : l'un de formule chimique $\text{Cs}_2\text{Ti}(\text{P}_{0,92}\text{As}_{0,08}\text{O}_4)_2$ (référence : R80) cristallise dans le système orthorhombique (classe 222), la structure cristallographique a été résolue par PROTAS et al.^[22], l'autre est de formule voisine de $\text{Cs}_8\text{Ti}_9(\text{P}_{0,43}\text{As}_{0,57})_9\text{O}_{46}$ (référence : R75).

TABLEAU 8 : Composés non isotypes de KTiOPO_4 .

Référence expérience	α	β	γ	δ	x	y	X	Composition du cristal
R39 = R35	2,4	2	2,4	2	1	1	Cl	Hexagones : CsTiOPO_4
R80	3,4	2	3,15	0	1	0,81	-	$\text{Cs}_2\text{Ti}(\text{P}_{0,92}\text{As}_{0,08}\text{O}_4)_2$
R75 = R40	2,4	2	2,4	2	1	0,4	$\text{O}_{1/2}$	" $\text{Cs}_8\text{Ti}_9(\text{P}_{0,43}\text{As}_{0,57})_9\text{O}_{46}$ "

IV.1.3.- CARACTÉRISATION PHYSICO-CHIMIQUE

IV.1.3.a. - Microsonde électronique

La composition chimique des cristaux est mesurée par microsonde électronique de Castaing (type SX 80) au service commun de microanalyse de l'université de Nancy I.

La majorité des cristaux sont insensibles au faisceau électronique et leur analyse ne présente pas de difficulté. En particulier, les tests d'homogénéité compositionnelle sur les cristaux montrent que les dosages sont insensibles au temps de comptage. Par contre, certains composés du césium sont très sensibles au faisceau d'électron, conduisant au dosage par défaut du Cs si les temps de comptage sont trop longs. Pour les analyses de ces composés et en particulier $\text{Cs}_2\text{Ti}(\text{P}_{0,92}\text{As}_{0,08})_2\text{O}_8$, on utilise la procédure suivante :

- défocalisation du faisceau électronique sur la zone analysée, le diamètre du faisceau est alors de 20 μm au lieu de 2 μm .
- faible courant sonde : 10 nA.
- temps de comptage de 5 secondes, cumulés sur une durée totale de 25 secondes. La représentation de la composition chimique mesurée (cf. Figure 9) exprimée en pourcentage atomique en fonction du temps de comptage, donne par extrapolation à l'origine des temps une composition chimique proche de la stoechiométrie $\text{Cs}_2\text{Ti}(\text{P}_{0,92}\text{As}_{0,08})_2\text{O}_8$, soit en pourcentage atomique :

Cs	:	15,4
P + As	:	15,4
Ti	:	7,7
O	:	61,5

Cette composition est confirmée par des mesures cristallographiques [22].

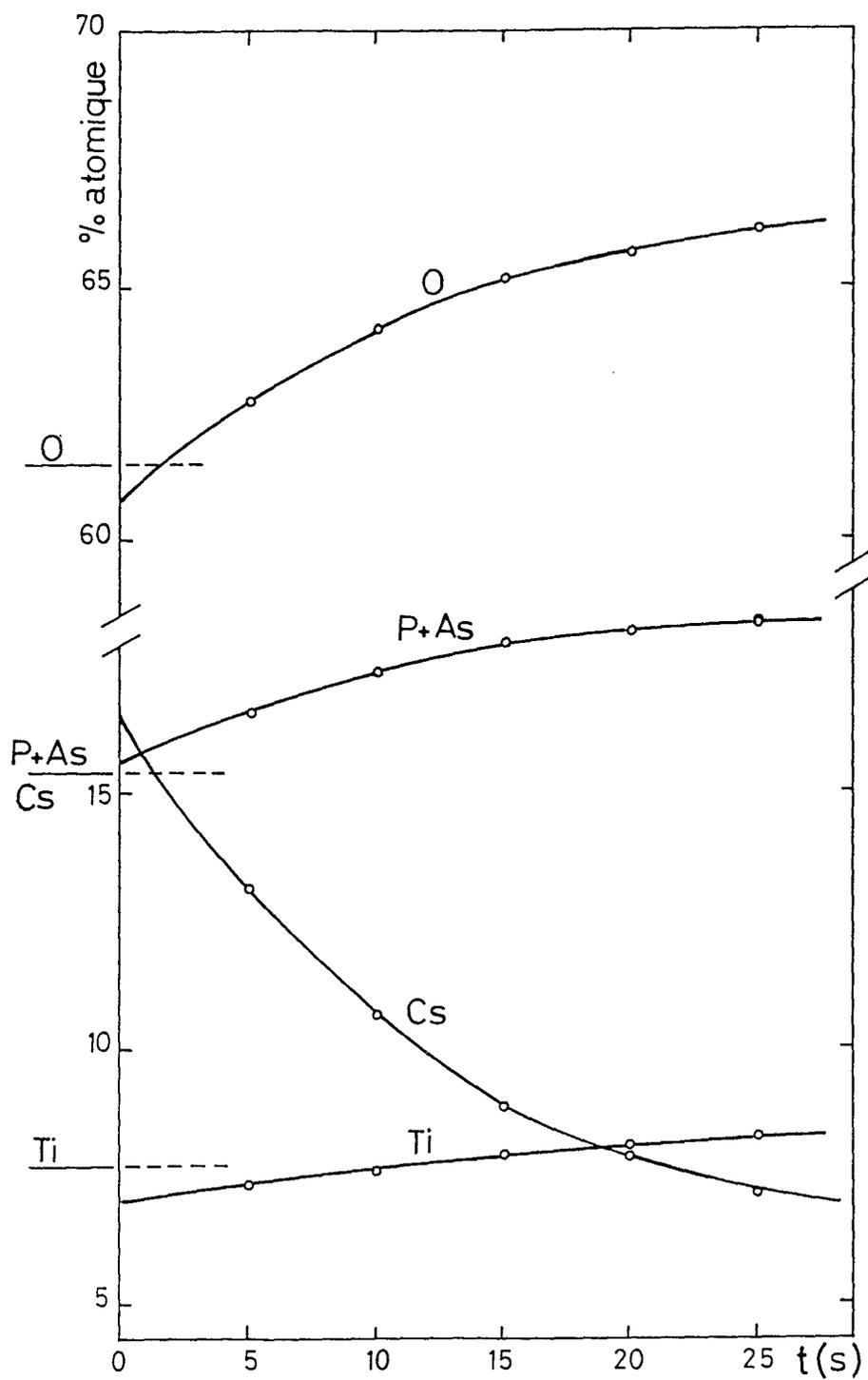


Figure 9 : Echantillon $\text{Cs}_2\text{Ti}(\text{P}_{0,92}\text{As}_{0,08})_2\text{O}_8$. Analyse à la microsonde électronique de la composition chimique apparente du cristal en fonction du temps de comptage.

IV.1.3.b.- Masse volumique

Nous avons mesuré la masse volumique de ces nouveaux cristaux avec une balance de précision à fil de torsion. Elle est déterminée par pesée de l'échantillon dans l'air et dans le toluène. Certaines formules chimiques établies par microanalyse ont pu être précisées par ces mesures.

TABLEAU 9 : Masse volumique de quelques composés.

Référence	Composition du cristal	Masse volumique (g.cm ⁻³)
R80	Cs ₂ Ti(P _{0,92} As _{0,08} O ₄) ₂	3,65
R75	"Cs ₈ Ti ₉ (P _{0,43} As _{0,57}) ₉ O ₄₆ "	4,16
R39	CsTiOPO ₄	5,12

IV.1.3.c.- Température de fusion et de fin de génération de second harmonique

Les températures de fin de génération de seconde harmonique des composés isotopes de KTP ont été mesurées par BOULANGER et al.[4, 21, 26]. Nous avons mesuré les températures de fusion [4] par observation directe des échantillons, à l'aide d'un four (1400°C) muni d'une loupe binoculaire. Les cristaux présentent tous une fusion non congruente (cf. Figure 10).

Des résultats récents concernant la famille RbTiOP_yAs_{1-y}O₄ (0 ≤ y ≤ 1) montrent que l'évolution des températures de fin de génération de second harmonique n'est pas monotone mais présente un accident entre y = 0,25 et y = 0,75. Cette variation non linéaire pourrait traduire le fait que la substitution de l'arsenic par le phosphore sur les deux sites cristallographiques se réalise de façon non statistique.

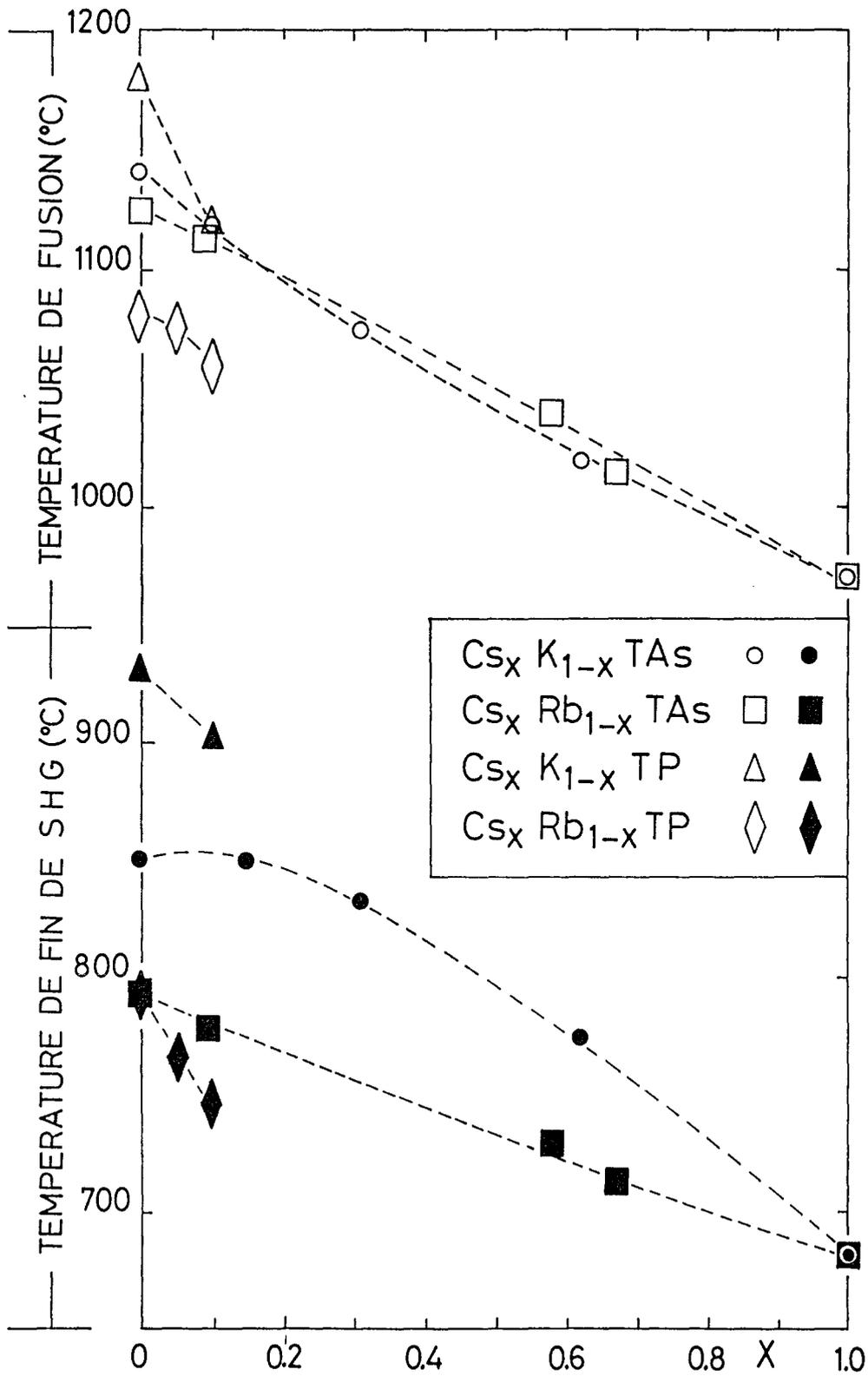


Figure 10 : Température de fusion et de fin de SHG ($1,064 \mu\text{m} \rightarrow 0,532 \mu\text{m}$) des composés du césium isotopes de KTP.

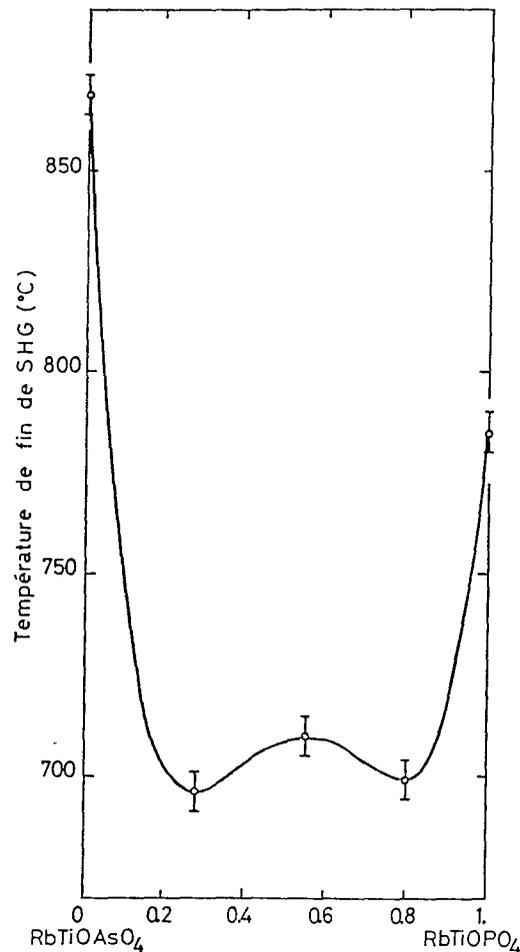


Figure 11 : Température de fin de SHG ($1,064 \mu\text{m} \rightarrow 0,532 \mu\text{m}$) des solutions solides de formule $\text{RbTiOP}_y\text{As}_{1-y}\text{O}_4$ ($0 \leq y \leq 1$).

IV.2. - EPITAXIE EN PHASE LIQUIDE

La grande richesse des substitutions chimiques possibles dans la structure KTP offre la possibilité de réaliser des guides d'onde par variation de la composition chimique superficielle du substrat.

L'intérêt de ces matériaux réside dans la possibilité de faire varier les propriétés physiques des couches minces épitaxiées en fonction des paramètres x et y qui caractérisent respectivement la substitution du potassium par le rubidium (ou le césium) et le phosphore par l'arsenic. Les propriétés physiques les plus intéressantes sont les propriétés optiques et électrooptiques, notamment en optique guidée.

IV.2.1.- CRITERES DE FAISABILITÉ D'UN GUIDE D'ONDE

IV.2.1.a.- Indices de réfraction

Le guide d'onde peut être constitué par une couche mince d'indice de réfraction n_1 déposé sur un substrat d'indice n_2 (cf. Figure 12), n_1 étant supérieur à n_2 . LiNbO_3 , GaAs , InP

sont généralement utilisés pour réaliser ces guides. La différence d'indice de réfraction entre la couche mince et le substrat n'a pas besoin d'être importante ($\Delta n = 10^{-4}$).

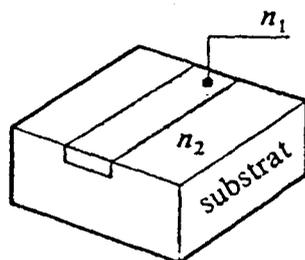


Figure 12 : Schéma d'un guide d'onde.

Les indices de réfraction de KTiOPO_4 , RbTiOPO_4 et $\text{K}_{0,68}\text{Rb}_{0,32}\text{TiOPO}_4$ ont été mesurés par ZUMSTEG et al.[23]. La variation des indices en fonction de la composition chimique (cf. Figures 13a et 13b) indique qu'une variation de 10^{-2} du taux de substitution du potassium par le rubidium induit une variation d'indice de 10^{-4} entre la couche mince et le substrat. Cette différence Δn est peu sensible à la longueur d'onde d'utilisation.

Les indices de réfraction des solutions solides $\text{MTiOP}_y\text{As}_{1-y}\text{O}_4$ ($M = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) ne sont pas connus, sauf pour KTiOAsO_4 [17].

TABLEAU 10 : Indices de réfraction de KTiOAsO_4 à $\lambda = 0,6328 \mu\text{m}$ et $\lambda = 1,064 \mu\text{m}$ [17].

λ (μm)	0,6328	1,064
n_x	1,805	1,782
n_y	1,814	1,790
n_z	1,911	1,868

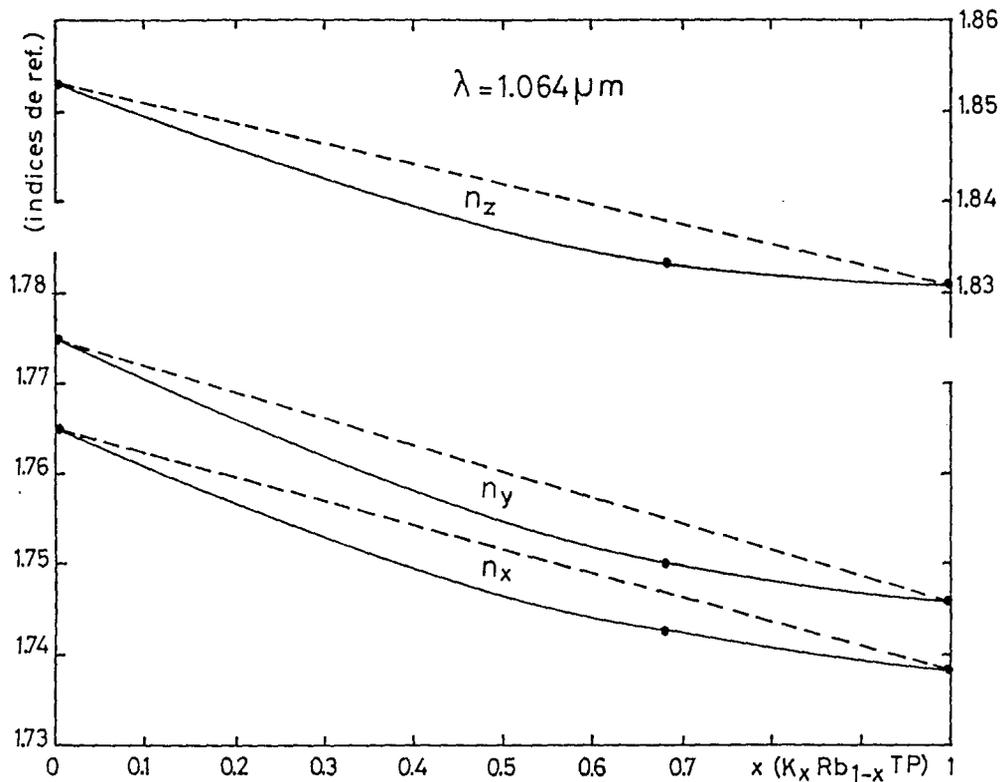


Figure 13a : Variation des trois l'indices de réfraction en fonction de la composition chimique de la solution solide $K_xRb_{1-x}TiOPO_4$ à la longueur d'onde $\lambda = 1,064 \mu m$ (Zumsteg et al.^[12]).

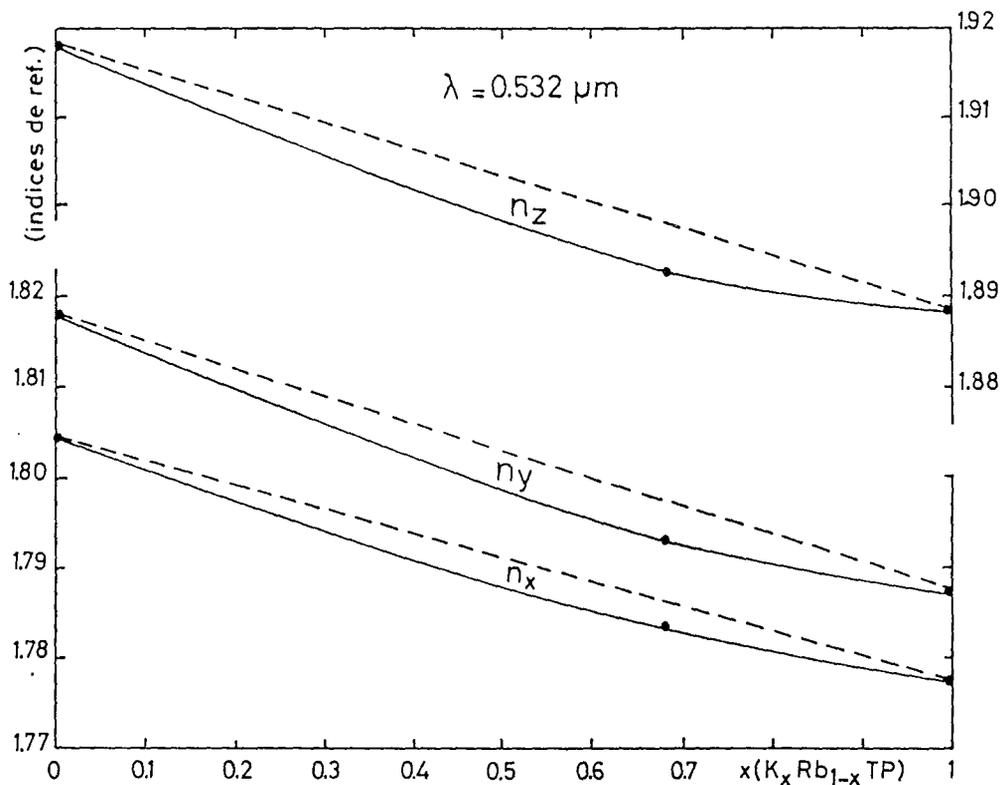


Figure 13b : Variation des trois l'indices de réfraction en fonction de la composition chimique de la solution solide $K_xRb_{1-x}TiOPO_4$ à la longueur d'onde $\lambda = 0,532 \mu m$ (Zumsteg et al.^[12]).

IV.2.1.b.- Critères cristallographiques

IV.2.1.b.1.- ACCORD DE MAILLE

L'écart de composition chimique entre dépôt et substrat, créant un saut d'indice suffisant, doit être compatible avec les écarts de paramètres cristallins à l'interface substrat - couche mince.

La qualité de l'interface est d'autant meilleure que l'accord de maille entre la couche mince et le substrat est bon.

ZUMSTEG et al.[23] montrent que le volume de la maille élémentaire décroît linéairement en fonction du taux de substitution x dans $K_xRb_{1-x}TiOPO_4$. La solution idéale consiste à réaliser un gradient de composition et donc un gradient de maille entre le substrat et la couche mince. C'est le cas de certains dépôts épitaxiaux (cf. § IV.2.3.b) que nous avons réalisés, ainsi que de guides de composition $K_xRb_{1-x}TiOPO_4$ sur substrat de KTP obtenus par interdiffusion des alcalins en solution par BIERLEIN et al.[15].

Cependant la grande richesse des substitutions chimiques (cf. Tableaux 11a, 11b, 12, 13 et 14) offre la possibilité de réaliser des dépôts à saut d'indice, compatibles avec de faibles déformations de structure à l'interface substrat - couche mince. Dans ces conditions, le choix du plan d'épitaxie est important. L'hétérogénéité des populations et des densités réticulaires [24] des principaux plans cristallographiques permet d'envisager des dépôts sur les plans qui sont le moins affectés par les substitutions alcalines et ou par les substitutions phosphore - arsenic.

IV.2.1.b.2.- MORPHOLOGIE

Les couches minces par croissance épitaxiale se réalisent généralement à partir d'un substrat correspondant à une face naturelle du cristal. La morphologie typique des cristaux de $KTiOPO_4$ obtenus par la méthode des flux est représentée Figure 14.

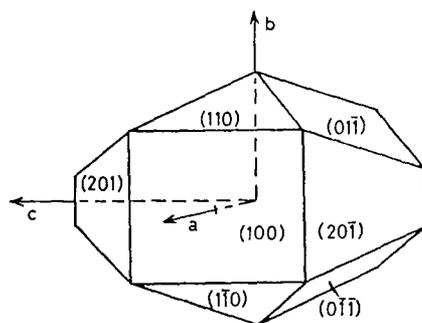


Figure 14 : Morphologie des cristaux de $KTiOPO_4$ obtenus par la méthode des flux.

TABLEAU 11.a : Paramètres cristallins des phosphates isomorphes de KTP mesurés à température ambiante.

Composé	a (Å)	b (Å)	c (Å)	V (Å ³)	Méthode de synthèse	Auteur
KTiOPO ₄	12,814	6,404	10,616	871,2	flux	Masse (1971)
	12,814 (6)	6,404 (2)	10,616 (5)	871,2	flux	Tordjman (1973)
	12,8157	6,4026	10,5866	868,7	hydrothermale	Bierlein (1976)
	12,800	6,400	10,583	867,0	hydrothermale	Zumsteg (1976)
	12,83	6,41	10,61	872,6	flux	Yanovskii (1980)
	12,8164 (14)	6,4033 (6)	10,5897 (14)	869,1 (3)	flux	Voloshina (1985)
	12,840	6,396	10,584	869,2	flux	Ballman (1985)
	12,79	6,4	10,59	867	flux	Cai (1986)
	12,82	6,41	10,577	869,2	flux	Pavlova (1986)
	12,8191 (13)	6,4046 (7)	10,5904 (9)	869,48	flux	Protas (1985)
RbTiOPO ₄	12,971	6,492	10,577	890,7	flux	Masse (1971)
	12,957	6,500	10,558	889	hydrothermale	Zumsteg (1976)
	13,03	6,53	10,57	899	flux	Yanovskii (1980)
	12,959 (2)	6,4976 (7)	10,559 (1)	889,1 (2)	flux	Protas (1989)
Rb _{0,8} K _{0,2} TiOPO ₄	12,929	6,479	10,567	885	hydrothermale	Zumsteg (1976)
Rb _{0,7} K _{0,3} TiOPO ₄	12,936	6,462	10,576	884	hydrothermale	Zumsteg (1976)
Rb _{0,6} K _{0,4} TiOPO ₄	12,914	6,448	10,575	881	hydrothermale	Zumsteg (1976)
Rb _{0,5} K _{0,5} TiOPO ₄	12,900	6,434	10,585	879	hydrothermale	Zumsteg (1976)
Rb _{0,5} K _{0,5} TiOPO ₄	12,916	6,443	10,546	878	hydrothermale	Stucky (1989)
Rb _{0,4} K _{0,6} TiOPO ₄	12,886	6,428	10,586	877	hydrothermale	Zumsteg (1976)
Rb _{0,4} K _{0,6} TiOPO ₄	12,87322 (26)	6,42272 (9)	10,57971 (13)	874,7	flux	Protas (1987)
Rb _{0,32} K _{0,68} TiOPO ₄	12,863	6,422	10,589	875	hydrothermale	Zumsteg (1976)
Rb _{0,2} K _{0,8} TiOPO ₄	12,834	6,411	10,591	871	hydrothermale	Zumsteg (1976)
Rb _{0,1} K _{0,9} TiOPO ₄	12,814	6,406	10,589	869	hydrothermale	Zumsteg (1976)

TABLEAU 11.b : Paramètres cristallins des phosphates isomorphes de KTP mesurés à température ambiante.

Composé	a (Å)	b (Å)	c (Å)	V (Å ³)	Méthode de synthèse	Auteur
TiTiOPO ₄	12,983	6,490	10,578	891,3	flux	Masse (1971)
	12,89	6,49	10,60	887	flux	Yanovskii (1980)
NH ₄ TiOPO ₄	12,9116	6,4869	10,5950	887,4	hydrothermale	Bierlein (1976)
	12,915 (2)	6,492 (1)	10,597 (2)	888,5	hydrothermale	Eddy (1988)
(NH ₄) _{0,5} H _{0,5} TiOPO ₄	12,822 (1)	6,2835 (5)	10,5978 (8)	853,8	désorption	Eddy (1988)
(NH ₄) _{0,5} H _{0,5} TiOPO ₄	12,894	6,442	10,580	878,8 (3)	hydrothermale	Stucky (1989)
(NH ₄) _{0,5} (H ₃ O) _{0,5} TiOPO ₄	12,9154 (1)	6,4946 (1)	10,5886 (1)	888,2	absorption	Eddy (1988)
NaTiOPO ₄ (α)	12,615	6,281	10,585	838,7	échange ionique	Phillips (1989)
AgTiOPO ₄	12,524	6,263	10,530	825,9	échange ionique	Phillips (1989)
Ag _{0,85} K _{0,15} TiOPO ₄	12,534	6,294	10,524	830,2	échange ionique	Phillips (1989)
Ag _{0,5} K _{0,5} TiOPO ₄	12,552	6,333	10,602	842,8	échange ionique	Phillips (1989)
NaGeOPO ₄	12,326	6,094	10,117	759,9	état solide	Phillips (1989)
KGeOPO ₄	12,606	6,302	10,006	794,9	sol gel	Avduevskaya (1965)
KVOPO ₄	12,717	6,382	10,513	853,2	hydrothermale	Phillips (1989)
KSnOPO ₄	13,146	6,528	10,727	920,6	état solide	Slobodanyk (1987)
RbSnOPO ₄	13,332	6,618	10,720	945,8	état solide	Phillips (1989)

TABLEAU 12 : Paramètres cristallins des arsénates isomorphes de KTP mesurés à température ambiante.

Composé	a (Å)	b (Å)	c (Å)	V (Å ³)	Méthode de synthèse	Auteur
KTiOAsO ₄	13,103 (2)	6,558 (1)	10,746 (1)	923,4 (4)	flux	El Brahimy (1986)
	13,1282 (8)	6,5742 (6)	10,7873 (12)	931,02	flux	Protas (1990)
RbTiOAsO ₄	13,2515	6,6764	10,7590	951,9	hydrothermale	Bierlein (1976)
	13,149 (8)	6,615 (5)	10,657 (6)	927 (2)	flux	El Brahimy (1986)
TiTiOAsO ₄	13,208 (8)	6,686 (5)	10,724 (7)	947 (2)	flux	El Brahimy (1986)
CsTiOAsO ₄	13,486 (2)	6,8616 (7)	10,688 (1)	988,9 (4)	flux	Protas (1989)
NH ₄ TiOAsO ₄	13,212	6,678	10,793	952,3	sol gel	Phillips (1989)
(NH ₄) _{0,5} K _{0,5} TiOAsO ₄	13,157	6,592	10,809	937,5	échange ionique	Phillips (1989)
Cs _{0,5} K _{0,5} TiOAsO ₄	13,311	6,662	10,800	957,7	état solide	Stucky (1989)
KGeOAsO ₄	12,85	6,54	10,08	847	état solide	Stucky (1989)
KSnOAsO ₄	13,417	6,687	10,977	984,9	sol gel	Stucky (1989)
RbZrOAsO ₄	13,735	6,908	11,440	1085,4	flux	Stucky (1989)
NH ₄ ZrOAsO ₄	13,681	6,886	11,583	1091,2	échange ionique	Stucky (1989)
CsZrOAsO ₄	13,796	6,982	11,23	1082	état solide	Stucky (1989)

TABLEAU 13 : Paramètres cristallins des composés à valences mixtes isomorphes de KTP mesurés à température ambiante.

Composé	a (Å)	b (Å)	c (Å)	V (Å ³)	Méthode de synthèse	Auteur
KGaPO ₄ F _{0,7} (OH) _{0,3}	12,715	6,304	10,433	836,3	hydrothermale	Phillips (1989)
KTi _{0,5} Ga _{0,5} O _{0,5} PO ₄ F _{0,35} (OH) _{0,15}	12,802	6,352	10,503	854,1	sol gel	Phillips (1989)
KFePO ₄ F	12,854	6,372	10,670	873,9	sol gel	Matvienko (1979)
KGa _{0,5} Nb _{0,5} OPO ₄	12,94	6,47	10,62	889	état solide	Stucky (1989)
RbGa _{0,5} Nb _{0,5} OPO ₄	13,107	6,490	10,490	892,3	état solide	Stucky (1989)
KFe _{0,5} Nb _{0,5} OPO ₄	12,960	6,466	10,696	896,3	hydrothermale	Phillips (1989)
KGaAsO ₄ F	13,04	6,47	10,61	895	sol gel	Stucky (1989)
KMg _{0,33} Nb _{0,67} OPO ₄	13,079	6,516	10,929	931,4	état solide	Stucky (1989)
KMn _{0,5} Nb _{0,5} OPO ₄	13,122	6,569	10,911	940,5	état solide	Stucky (1989)
KGa _{0,5} Nb _{0,5} OAsO ₄	13,24	6,62	10,80	947	état solide	Stucky (1989)
KFeAsO ₄ F	13,21	6,54	11,15	963	sol gel	Stucky (1989)
RbGa _{0,5} Nb _{0,5} OAsO ₄	13,403	6,71	10,74	966	état solide	Stucky (1989)

TABLEAU 14 : Paramètres cristallins des phospho-arséniates et solutions solides multiples isomorphes de KTP mesurés à température ambiante.

Composé	a (Å)	b (Å)	c (Å)	V (Å ³)	Méthode de synthèse	Auteur
KTiOP _{0,57} As _{0,43} O ₄	12,9249 (8)	6,4653 (11)	10,6552 (28)	890,4	flux	Protas (1987)
KTiOP _{0,5} As _{0,5} O ₄	12,950	6,478	10,677	895,7	flux	Stucky (1989)
KTiOP _{0,39} As _{0,61} O ₄	12,9879 (16)	6,5098 (12)	10,6925 (32)	903,9	flux	Protas (1987)
K _{0,72} Rb _{0,28} TiOP _{0,52} As _{0,48} O ₄	12,9271 (50)	6,4572 (18)	10,6175 (40)	886	flux	Protas (1987)

IV.2.2.- ELABORATION

Nous avons déterminé les conditions d'épitaxie [14] de composés de formule générale $K_xRb_{1-x}TiOP_yAs_{1-y}O_4$ ($0 \leq x \leq 1$ et $0 \leq y \leq 1$) sur des substrats isomorphes de KTP. Ces recherches ont conduit au dépôt d'un brevet en janvier 1987 [3]. Ces expériences montrent que :

- Il est possible de déposer par épitaxie une couche mince de solution solide $K_xRb_{1-x}TiOP_yAs_{1-y}O_4$ ($0 \leq x \leq 1$ et $0 \leq y \leq 1$) sur un substrat de KTP, isotype ou solution solide, par transport dans un gradient thermique, à des températures constantes voisines de 650°C (cf. Figures 15a et 15b).

- La qualité optique des dépôts est bonne pour des vitesses de croissance linéaires inférieures à 15 \AA/s et jusqu'à 1 \AA/s . Des couches minces de quelques microns sont donc réalisables en réduisant le temps de séjour du cristal dans le bain.

- La vitesse de croissance devient très faible (environ 5 \AA/s) lorsque la couche épitaxiée est $K_xRb_{1-x}TiOP_yAs_{1-y}O_4$ avec x et $y \neq 1$. Cette couche devrait être compatible avec l'obtention d'un écart d'indice important avec le substrat et présente une bonne qualité optique liée à la faible vitesse de croissance.

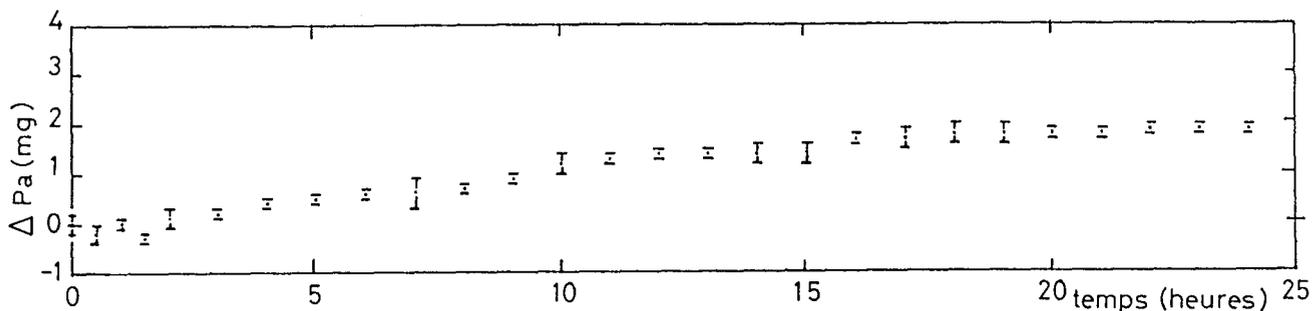


Figure 15a : Mesure de la vitesse massique apparente de la croissance épitaxiale de composés $K_{0,72}Rb_{0,28}TiOP_{0,93}As_{0,07}O_4$ sur substrat $KTiOPO_4$.

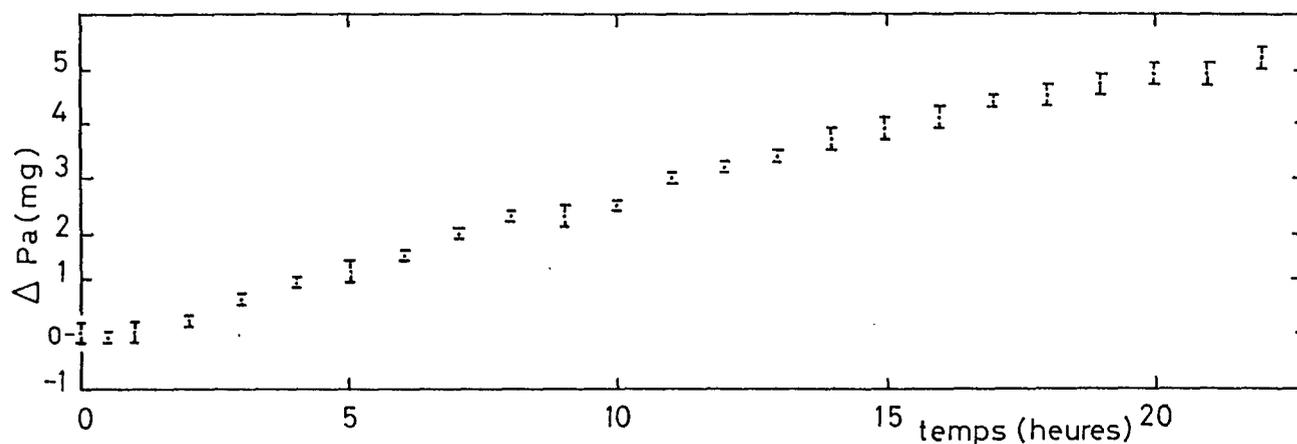


Figure 15b : Mesure de la vitesse massique apparente de la croissance épitaxiale de composés $K_{0,62}Rb_{0,38}TiOPO_4$ sur substrat $K_{0,75}Rb_{0,25}TiOPO_4$.

IV.2.2.a.- Dépôt épitaxial à saut d'indice

Nous avons épitaxié un dépôt de $KTiOP_yAs_{1-y}O_4$ ($y = 0,88$) sur un substrat orienté de $KTiOPO_4$. La synthèse est réalisée à température constante ($750^\circ C$). La composition chimique molaire du mélange V11 est :



L'analyse chimique de l'interface couche - substrat à la microsonde électronique indique une variation brutale de la concentration en arsenic à l'interface substrat - dépôt épitaxial (cf. Figure 16).

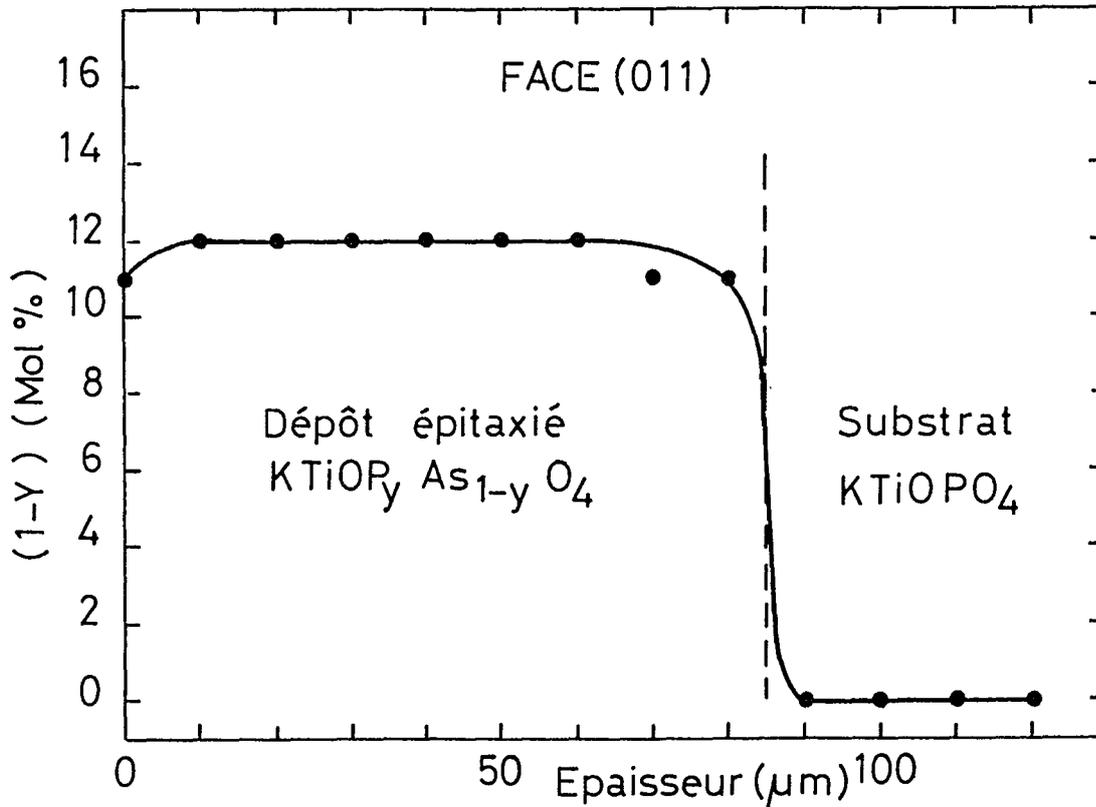


Figure 16 : Variation de la fraction atomique de l'arsenic rapportée à la totalité de l'arsenic et du phosphore en fonction de l'épaisseur du cristal.

IV.2.2.b.- Dépôt épitaxial à gradient d'indice

Nous avons développé une méthode de croissance originale de dépôt épitaxial à gradient de composition chimique avec les composés du césium. Elle consiste à imposer une variation de composition chimique en modifiant la vitesse de rotation du cristal au cours de sa croissance [25]. Les variations respectives des couches limites de diffusion des espèces à l'interface cristal - liquide induisent des modifications de composition chimique notables. Les Figures 17a et 17b illustrent ce procédé.

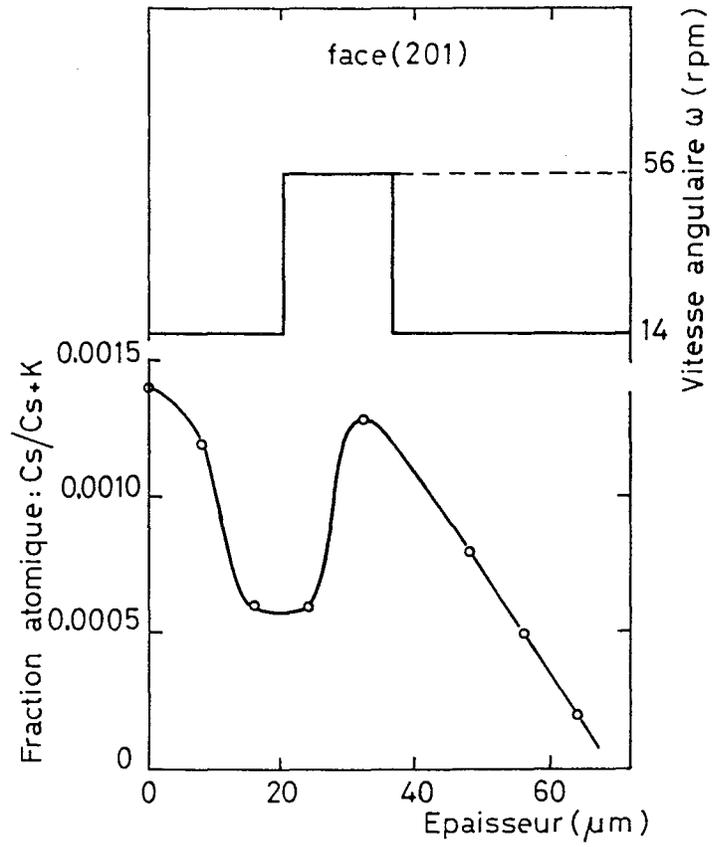


Figure 17a : Variation de la fraction atomique Cs/Cs+K en fonction de la vitesse de rotation d'une face (201).

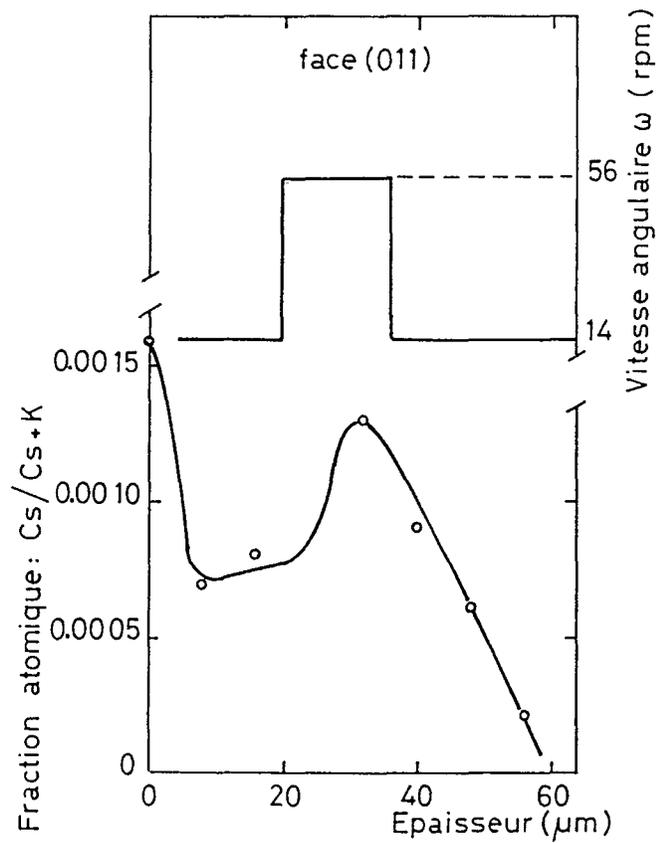


Figure 17b : Variation de la fraction atomique Cs/Cs+K en fonction de la vitesse de rotation d'une face (011).

BIBLIOGRAPHIE

- [1] MARNIER G. - Brevet France (CNRS), N°2 609 976 (1986).
Procédé de synthèse en flux de cristaux du type KTiOPO_4 , monophosphate de potassium et de titanyle.
- [2] MARNIER G. - United States Patent (CNRS), N°4 746 396 (1988).
Process of the flux synthesis of crystals of the KTiOPO_4 potassium titanyl monophosphate type.
- [3] MARNIER G., BOULANGER B., MENAERT B. et METZGER M. - Brevet France (CNRS), N°87 00811 (1987).
Synthèses en flux de cristaux et épitaxie de solutions solides isotypes de KTiOPO_4 .
- [4] MARNIER G., BOULANGER B. et MENAERT B. - Journal of Physics : Condensed Matter, **1**, 5509 (1989).
Melting and ferroelectric transition temperatures of new compounds : CsTiOAsO_4 and $\text{Cs}_x\text{M}_{1-x}\text{TiOAs}_y\text{P}_{1-y}\text{O}_4$ with $\text{M} = \text{K}$ or Rb .
- [5] STUCKY G.D., PHILLIPS M.L. and GIER T.E. - Chemistry of Materials, **1** (5), 492 (1989).
The potassium titanyl phosphate structure field : A model for new nonlinear optical materials.
- [6] PROTAS J. - Données non publiées.
- [7] OUVRARD L. - Comptes Rendus, **111**, 177 (1890).
Recherches sur les phosphates doubles de titane, d'étain et de cuivre.
- [8] MASSE R. et GRENIER J.C. - Bull. Soc. Fr. Minér. Cristallogr., **94**, 437 (1971).
Etude des monophosphates du type MTiOPO_4 avec $\text{M} = \text{K}$, Rb et Tl .
- [9] BIERLEIN J.D. and GIER T.E. - United States Patent, N°3 949 373 (1976).
Crystal of $(\text{K}, \text{Rb}, \text{Tl}, \text{NH}_4)\text{TiO}(\text{P}, \text{As})\text{O}_4$ and their use in electrooptic devices.
- [10] GIER T.E. - United States Patent, N°4 305 778 (1981).
Hydrothermal process for growing a single crystal with an aqueous mineralizer.

- [11] GIER T.E. - United States Patent, N°4 231 838 (1980).
Method for flux growth of KTiOPO_4 and its analogues.
- [12] ZUMSTEG F.C., BIERLEIN J.D. and GIER T.E. - Journal of Applied Physics, **47** (11), 4980 (1976).
 $\text{K}_x\text{Rb}_{1-x}\text{TiOPO}_4$: A New nonlinear optical material.
- [13] EL BRAHIMI M. et DURAND J. - Revue de Chimie Minérale, **23**, 146 (1986).
Structure et propriétés d'optique non linéaire de KTiOAsO_4 .
- [14] MENAERT B. - Rapport de Diplôme d'Etudes Approfondies en Sciences et Génie des Matériaux, Nancy, 8 Juillet 1987.
Paramètres physicochimiques régissant la croissance en flux de monocristaux et de couches minces épitaxiées de composés de formule générale $\text{K}_x\text{Rb}_{1-x}\text{TiOP}_y\text{As}_{1-y}\text{O}_4$ ($0 \leq x, y \leq 1$). Etude préliminaire des conditions de croissance de $\beta\text{BaB}_2\text{O}_4$. Caractérisations physiques et chimiques.
- [15] BIERLEIN J.D., FERRETTI A., BRIXNER L.H. and HSU W.Y. - Appl. Phys. Lett., **50** (18), 1216 (1987).
Fabrication and characterization of optical waveguides in KTiOPO_4 .
- [16] EDDY M.M., GIER T.E., KEDER N.L., STUCKY G.D., COX D.E., BIERLEIN J.D. and JONES G. - Inorganic Chemistry, **27** (11), 1856 (1988).
Inclusion tuning of nonlinear optical materials : sorbates in the KTP structure.
- [17] BIERLEIN J.D., VANHERZEELE H. and BALLMAN A.A. - Appl. Phys. Lett., **54** (9), 783 (1988).
Linear and nonlinear optical properties of flux-grown KTiOAsO_4 .
- [18] BALLMAN A.A., BROWN H., OLSON D.H. and RICE C.E. - Journal of Crystal Growth, **75**, 390 (1986).
Growth of potassium titanyl phosphate (KTP) from molten tungstate melts.
- [19] PROTAS J., MARNIER G., BOULANGER B. et MENAERT B. - Acta Cryst., **C45**, 1123 (1989).
Structure cristalline de CsTiOAsO_4 .

- [20] MARNIER G., BOULANGER B., MENAERT B., METZGER M., PERRIN D. et RAVET M.F. - Rapport DRET N°85 007, 13 Mars 1987.
Conditions de croissance de cristaux de KTiOPO_4 et isotypes.
- [21] BOULANGER B. - Thèse de l'Université de Nancy I en Sciences et Génie des Matériaux, 16 Juin 1989.
Synthèse en flux et étude des propriétés optiques cristallines linéaires et non linéaires par la méthode de la sphère de KTiOPO_4 et des nouveaux composés isotypes et solutions solides de formule générale $(\text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}) \text{TiO}(\text{P}, \text{As}) \text{O}_4$.
- [22] PROTAS J. - Données non publiées.
- [23] ZUMSTEG F.C., BIERLEIN J.D. and GIER T.E. - Journal of Applied Physics, **47** (11), 4980 (1976).
 $\text{K}_x\text{Rb}_{1-x}\text{TiOPO}_4$: A new nonlinear optical material.
- [24] VORONKOVA V.I. and YANOVSKII V.K. - Sov. Phys. Crystallogr., **31** (1), 123 (1986).
Morphology of crystals of KTiOPO_4 .
- [25] TOLKSDORF W., DAMMANN H., PROSS E., STROCKA B., TOLLE H.J. and WILLICH P. - Journal of Crystal Growth, **83**, 15 (1987).
Growth of yttrium iron garnet multi-layers by liquid phase epitaxy for single mode magneto-optic waveguides.
- [26] BOULANGER B., MARNIER G., CHAMEL M. et ROMESTAIN R. - 18^e Symposium Européen sur les propriétés dynamiques des solides et l'optique non linéaire, (28 Septembre 1987).
Etude de la génération de second harmonique (SHG) au voisinage de la transition ferroélectrique des solutions solides du type $\text{K}_x\text{Rb}_{1-x}\text{TiOPO}_4$ et $\text{KTiOP}_y\text{As}_{1-y}\text{O}_4$.

CONCLUSION

La grande richesse des substitutions chimiques possibles, offre la possibilité de réaliser des guides d'ondes, par variation de la composition chimique superficielle du substrat. Les propriétés physiques des couches minces par rapport aux substrats peuvent donc varier selon la substitution chimique réalisée. En particulier les propriétés optiques et électro-optiques.

Deux procédés sont actuellement développés pour réaliser ces guides d'onde. Celui développé par Du Pont de Nemours, exploite le caractère labile du potassium dans la structure de KTP, par une méthode de diffusion dans les nitrates alcalins fondus d'ions Rb, Cs et Tl sur les sites alcalins.

L'autre procédé, développé au laboratoire, consiste à réaliser la croissance en flux de ces matériaux par l'épitaxie de couches minces monocristallines de composition $K_xM_{1-x}TiOPyAs_{1-y}O_4$ ($M = Rb, Cs$ $0 \leq x, y \leq 1$) sur un substrat monocristallin isotype, de composition différente. Cette méthode est beaucoup plus riche que la précédente car elle permet non seulement de réaliser les substitutions alcalines mais aussi les substitutions Phosphore-Arsenic ainsi que des doubles substitutions.

Nous avons réalisé des couches minces monocristallines épitaxiées sur des substrats de KTP, isotopes et solutions solides par transport en phase liquide dans un gradient thermique à des températures constantes voisines de 750°C .

Les vitesses linéaires de croissance sont inférieures à 15 \AA/s et donc compatibles avec un dépôt de bonne qualité optique. Ces vitesses sont fonction de la composition chimique du bain, de la température de synthèse et du gradient thermique vertical dans le creuset.

L'écart de composition chimique du dépôt par rapport au substrat, nécessaire à l'obtention d'un saut d'indice de réfraction suffisant, doit être compatible avec les écarts de paramètres cristallins à l'interface substrat couche mince.

La solution idéale consiste à réaliser un gradient de composition et donc un gradient de maille entre le substrat et la couche mince.

Nous souhaitons développer nos recherches dans ce sens, tout en poursuivant nos travaux sur les dépôts épitaxiques à "saut d'indice".

Nous prévoyons la mise en place d'expériences de caractérisation des propriétés optiques et électro-optiques de guides réalisés sur des plans cristallographiques particuliers. La sollicitation des propriétés électro-optiques nécessite l'application d'un champ électrique sur le cristal. La conductivité ionique selon l'axe cristallographique \vec{c} devrait être minimisée par l'emploi des composés de la famille du césium.

NOM DE L'ETUDIANT : MENAERT Bertrand

NATURE DE LA THESE : Doctorat de l'Université de NANCY I en Sciences et Génie
des Matériaux.

VU, APPROUVE ET PERMIS D'IMPRIMER

NANCY, le 17 MAI 1990 n° 953

LE PRESIDENT DE L'UNIVERSITE DE NANCY I



RÉSUMÉ

Nous avons centré nos travaux sur le développement des mesures physicochimiques nécessaires à la compréhension et à la maîtrise des conditions de croissance contrôlées en flux à haute température de KTiOPO_4 , isotypes et solutions solides associées. Nous nous sommes spécialement attachés à interpréter le rôle respectif de la diffusion des espèces chimiques dans le flux et de la réaction de cristallisation à l'interface cristal-liquide. Nous avons montré la faisabilité de couches minces monocristallines de composition $\text{K}_x\text{M}_{1-x}\text{TiO}_y\text{As}_{1-y}\text{O}_4$ ($\text{M} = \text{Rb}, \text{Cs}$; $0 < x, y < 1$) épitaxiées sur un substrat isotype. Ceci permet d'envisager la fabrication de guides d'onde optique par variation de la composition chimique superficielle.

MOTS CLÉS : Phosphate de potassium et de titanyle - Solutions solides - Cristallogénèse - Méthode des flux - Physicochimie des solutions à haute température - Cinétique de croissance - Epitaxie en phase liquide.