



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

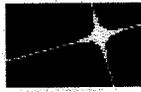
Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

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

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



Université de Metz
U.F.R. SCI F.A.



Supélec

Laboratoire
Matériaux Optiques Photonique et Systèmes
Unité de recherche commune à l'Université et Supélec

CNRS FRE 2304



Ecole doctorale EMMA

THESE

BIBLIOTHEQUE UNIVERSITAIRE - METZ	
N° inv.	20040205
Cote	S/M ₃ 04/07
Loc	

présentée à l'UNIVERSITE de METZ par

Hermance MOUSSAMBI MEMBETSI

Pour obtenir le grade de **DOCTEUR D'UNIVERSITE**

Spécialité : **PHYSIQUE**

**CROISSANCE PAR LA METHODE CZOCHRALSKI
DE CRISTAUX NON LINEAIRES DE BORATE.
PREMIERES CHARACTERISATIONS**

Soutenue le 28 janvier 2004 devant la commission d'examen :

- | | |
|--------------------|---|
| B. FERRAND | Chef de Laboratoire CEA Grenoble (Rapporteur) |
| D. RYTZ | Docteur d'état, Directeur F.E.E. Idar-Oberstein (Rapporteur) |
| G. AKA | Professeur à l'ENSCP Paris (Examineur) |
| G. BOULON | Professeur à l'Université de Lyon (Examineur) |
| E. LALLIER | Ingénieur Thalès LCR Orsay (Invité) |
| K. POLGÁR | Chercheur Académie des Sciences de Hongrie Budapest (Invitée) |
| G. KUGEL | Professeur à l'Université de Metz (Directeur de Thèse) |
| A. MAILLARD | Maître de Conférences à l'Université de Metz (Co-encadrant) |

MOPS-CLOES, Supélec - 2, rue E. Belin - 57078 METZ - France
Tél : 03 87 37 85 58 Fax : 03 87 37 85 59

BIBLIOTHEQUE UNIVERSITAIRE DE METZ



031 520557 8

Ecole doctorale EMMA

THESE

présentée à l'UNIVERSITE de METZ par

Hermance MOUSSAMBI MEMBETSI

Pour obtenir le grade de **DOCTEUR D'UNIVERSITE**

Spécialité : **PHYSIQUE**

**CROISSANCE PAR LA METHODE CZOCHRALSKI
DE CRISTAUX NON LINEAIRES DE BORATE.
PREMIERES CARACTERISATIONS**

Soutenue le 28 janvier 2004 devant la commission d'examen :

B. FERRAND	Chef de Laboratoire CEA Grenoble (Rapporteur)
D. RYTZ	Docteur d'état, Directeur F.E.E. Idar-Oberstein (Rapporteur)
G. AKA	Professeur à l'ENSCP Paris (Examineur)
G. BOULON	Professeur à l'Université de Lyon (Examineur)
E. LALLIER	Ingénieur Thalès LCR Orsay (Invité)
K. POLGÁR	Chercheur Académie des Sciences de Hongrie Budapest (Invitée)
G. KUGEL	Professeur à l'Université de Metz (Directeur de Thèse)
A. MAILLARD	Maître de Conférences à l'Université de Metz (Co-encadrant)

Je dédie ce travail à Ma mère pour tous les sacrifices, à mon père pour son soutien et à Mes Frères et Soeurs pour leur amour sans conditions.

REMERCIEMENTS

Le présent travail a été préparé au sein du laboratoire Matériaux Optiques, Photonique et Systèmes (MOPS, CNRS FRE 2304), laboratoire commun à l'Université de Metz et à l'École Supérieure d'Électricité (Supélec).

Je remercie très sincèrement le Professeur Godefroy KUGEL d'avoir accepté de diriger ces recherches. Je te suis reconnaissante d'avoir bien voulu me faire profiter de tes compétences scientifiques. Je tiens à te remercier pour ton esprit critique lors de la rédaction de ce mémoire.

J'exprime mes plus sincères remerciements à Monsieur Alain MAILLARD pour avoir accepté de co-encadrer cette thèse. Un grand merci pour ta disponibilité et ta patience. Ton aide scientifique et morale aura été d'un apport majeur durant la thèse et pour la suite

J'apprécie particulièrement la participation enrichissante de Madame Katalin POLGÁR, qui est l'initiative de ce projet. Elle m'a généreusement encadrée tant sur le plan de la formation que sur l'apport de matières premières pour finaliser ce travail.

J'adresse mes sincères remerciements à Messieurs Daniel RYIZ et Bernard FERRAND qui m'ont fait l'honneur de juger ce travail et d'avoir accepté la tâche de rapporteur.

J'adresse également mes vifs remerciements à Messieurs Gérard AKA, Georges BOULON et Eric LALLIER pour l'intérêt qu'ils ont bien voulu porter à ce travail.

Je me réjouis de la disponibilité de Madame Régine MAILLARD qui a pu mettre son savoir faire scientifique à la finitions des résultats. Katalin et toi représentez des modèles féminins dans le domaine de la recherche.

Je remercie tous les permanents du laboratoire qui ont contribué à une ambiance amicale et chaleureuse tout au long de la période de préparation de cette thèse, en particulier, mesdames Jeannine ZAYER et Frédérique VOLTZ du secrétariat et particulièrement les techniciens Mademoiselle Evelyne DORJATH et Monsieur Jean Claude PETIT qui contribuent pleinement au bon fonctionnement du laboratoire.

Je ne saurais oublier de remercier mes collègues et amis du laboratoire qui m'ont entourée de leur sympathie et m'ont permis d'effectuer cette thèse dans une ambiance conviviale.

Enfin, mes remerciements vont à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail. J'ai une pensée particulière pour mes amis de Metz et ma famille de Paris.

SOMMAIRE

AVANT PROPOS

CHAPITRE I- PROPRIETES GENERALES DE BBO ET OBJECTIF DU TRAVAIL

INTRODUCTION.....	1
1 GENERALITES SUR LES BORATES.....	2
1.1 Les borates	2
1.2 La contribution non linéaire de la liaison B-O.....	4
2. PROPRIETES STRUCTURALES.....	5
2.1 Le métaborate de baryum.....	6
2.2 Le tétraborate de lithium.....	8
3 PROPRIETES OPTIQUES.....	9
3.1 Propriétés linéaires.....	10
3.2 Définitions des grandeurs de conversion de fréquence.....	11
3.3 Propriétés non linéaires.....	12
3.4 Résumé sur les borates.....	13
4 CONCLUSION.....	16
5 BUT DE LA THESE.....	16
5.1 La croissance.....	17
5.2 Les caractérisations.....	17

CHAPITRE II METHODES DE CROISSANCE DU METABORATE DE BARYUM

INTRODUCTION.....	19
1 LA METHODE TOP SEEDING SOLUTION GROWTH.....	21
1.1 Diagramme de phase.....	21
1.1.1 Système BBO-Na ₂ O.....	21
1.1.2 Système BaO-Na ₂ O-B ₂ O ₃	22
1.1.3 Système NaF.....	23
1.2 Principe de la méthode TSSG.....	24
1.3 Résultats et inconvénients.....	25
2 LA CROISSANCE CZOCHRALSKI DE β-BBO.....	26
2.1 Le diagramme de phase.....	26
2.2 Les synthèses de produits de départ.....	27
2.3 Les paramètres de croissance.....	30
2.3.1 Point et températ.re de croissance.....	30
2.3.2 Les gradients de température.....	30

SOMMAIRE

2.3.3 Les vitesses de tirage et de rotation.....	31
2.3.4 La vitesse de refroidissement.....	32
2.3.5 Les types de germes.....	32
2.4 Conclusion.....	33
3 LES METHODES CZOCHRALSKI ADAPTEES.....	34
3.1 La méthode Czochralski avec germe tube Platine.....	34
3.2 La méthode Czochralski sous atmosphère particulière.....	35
3.3 La méthode Czochralski avec $Ba(B_{1-x}M_x)_2O_4$ (M : Al ou Ga).....	37
4 CONCLUSIONS.....	38

CHAPITRE III CROISSANCE DE METABORATE DE BARYUM PAR LA METHODE CZOCHRALSKI

INTRODUCTION.....	40
1 LES EQUIPEMENTS.....	41
1.1 Le four de synthèse.....	41
1.2 Le four de croissance.....	41
1.3 Les paramètres de mesure.....	45
1.3.1 Le thermocouple.....	45
1.3.2 La visualisation.....	46
1.4 La mise en forme des cristaux.....	47
1.4.1 Les appareils d'orientation.....	47
1.4.2 La scie à fil.....	48
1.4.3 La polisseuse.....	49
1.5 Conclusion.....	50
2 LA PREPARATION DE LA CROISSANCE.....	50
2.1 Le germe.....	50
2.1.1 Les supports de germination.....	51
2.1.1.1 La tige de platine.....	51
2.1.1.2 Le germe cristallin.....	51
2.1.2 La préparation du germe.....	51
2.1.2.1 La préparation chimique du germe.....	51
2.1.2.2 La mise en place du germe.....	52
2.1.3 Conclusion.....	52
2.2 La synthèse des poudres de départ de BaB_2O_4	53
2.2.1 La méthode de synthèse.....	53
2.2.2 Le processus de synthèse.....	54
2.2.3 Contrôle des résultats de synthèse.....	57
2.2.4 Conclusion.....	58
3 LA CROISSANCE DES CRISTAUX DE β-BBO.....	59
3.1 Définition des paramètres du bain et de la croissance.....	59
3.1.1 Les courants de convection.....	59
3.1.2 L'état thermique du bain.....	60
3.2 Définition des paramètres thermiques importants et techniques de mesure.....	62

SOMMAIRE

3.2.1	<i>La température de croissance</i>	62
3.2.2	<i>Les gradients de température</i>	64
3.2.2.1	<i>Le gradient de température radial</i>	64
3.2.2.2	<i>Les gradients de température axiaux</i>	65
3.2.3	<i>Conclusion</i>	66
3.3	Propositions de techniques mises en œuvre en vu d'adapter les paramètres thermiques..	67
3.3.1	<i>Creuset avec couvercle de platine</i>	67
3.3.2	<i>Creuset sans couvercle</i>	68
3.3.3	<i>Creuset avec couvercle d' alumine</i>	70
3.3.4	<i>Conclusion</i>	71
3.4	Les résultats synthétiques de croissance de β -BBO et paramètres associés.....	73
3.4.1	<i>Les premières adaptations</i>	73
3.4.2	<i>Les conditions de forts gradients de température</i>	74
3.4.3	<i>Les conditions de gradients de température moyens</i>	75
3.5	Analyse des différentes étapes menées pour la croissance de β -BBO.....	81
3.5.1	<i>Premiers essais de croissance</i>	81
3.5.2	<i>De la phase α à la phase β</i>	81
3.5.3	<i>Croissance sous fort gradient avec couvercle en platine</i>	82
3.5.4	<i>Croissance sous fort gradient sans couvercle</i>	82
3.5.5	<i>Croissance sous gradient moyen avec couvercle en alumine</i>	83
3.5.6	<i>Bilan</i>	84
3.6	Epaisseur de la couche de croissance et maîtrise de la phase du cristal.....	84
4	<u>CONCLUSION</u>	87

CHAPITRE IV CARACTERISATIONS DES CRISTAUX DE METABORATE DE BARYUM

INTRODUCTION.....	89
<u>1 CARACTERISATIONS STRUCTURELLES</u>	90
1.1 Spectroscopie micro-Raman.....	90
1.1.1 <i>Méthode et matériel</i>	90
1.1.2 <i>Détermination de la phase des cristaux BBO</i>	91
1.1.3 <i>Orientation cristalline par voie optique</i>	93
1.1.3.1 <i>Détermination de l'axe optique entre polariseur et analyseur croisés</i>	93
1.1.3.2 <i>Détermination de l'axe optique par conoscopie</i>	94
1.1.3.3 <i>Détermination des axes diélectriques (Ox) et (Oy)</i>	96
1.2 Diagramme d'absorption.....	98
<u>2 LA MISE EN FORME DES ECHANTILLONS</u>	100
2.1 Le polissage.....	100
2.1.1 <i>L'adoucissage ou rodage</i>	101
2.1.2 <i>Le polissage</i>	101
2.2 Les échantillons.....	102
<u>3 GENERATION DE SECOND HARMONIQUE (GSH) D'UN LASER Nd:YAG</u>	103
3.1 Principe de la GSH et grandeurs caractéristiques dans BBO.....	103

SOMMAIRE

3.2 Présentation du banc de GSH du Laboratoire MOPS.....	105
3.2.1 <i>La source</i>	105
3.2.2 <i>Description du banc de mesure GSH</i>	105
3.3 Principe de la mesure de d_{eff}	108
3.4 Mesure de GSH sur β -BBO Czochralski.....	109
3.4.1 <i>Mesure de d_{eff} pour la conversion $1064 \rightarrow 532\text{nm}$</i>	109
3.4.2 <i>Comparaison de l'homogénéité des propriétés ONL de cristaux Cz-BBO et TSSG-BBO</i>	112
3.4.3 <i>Mesure de d_{eff} pour la conversion $532 \rightarrow 266\text{nm}$</i>	113
4 CONCLUSION.....	115

CHAPITRE V- CROISSANCE CZOCHRALSKI DE TETRABORATE DE LITHIUM (LTB)

INTRODUCTION.....	117
1 ETAT DE L'ART DE LA CROISSANCE DE LTB.....	118
1.2 Le diagramme de phase.....	118
1.2 Les produits de départ pour la croissance de LTB.....	119
1.3 Les paramètres de croissance.....	119
1.3.1 <i>La température de croissance</i>	119
1.3.2 <i>Les gradients de température</i>	120
1.3.3 <i>Les vitesses de tirage et de rotation</i>	120
1.3.4 <i>La vitesse de refroidissement</i>	120
1.3.5 <i>Le germe</i>	120
1.4 Cristal de LTB obtenu.....	121
2 PREPARATION POUR LA CROISSANCE DE LTB.....	121
2.1 Les poudres de départ pour la croissance de $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$	121
2.2 Les équipements.....	122
2.2.1 <i>Le matériel de croissance</i>	122
2.2.2 <i>Le germe</i>	122
2.3 L'état du bain.....	122
3 CROISSANCE PAR LA METHODE CZOCHRALSKI DE LTB.....	124
3.1 Les paramètres de croissance.....	124
3.1.1 <i>Le gradient de température axial</i>	124
3.1.2 <i>La température de croissance</i>	124
3.1.3 <i>Les vitesses de tirage et de rotation</i>	124
3.2 Les cristaux de LTB.....	125
3.3 Préparation des échantillons.....	125
4 CONCLUSION.....	126

CONCLUSION GENERALE.....127

BIBLIOGRAPHIE.....132

AVANT PROPOS

La recherche de nouveaux matériaux pour la génération d'un rayonnement ultraviolet (U.V.) par l'utilisation de cristaux pour l'optique non linéaire (ONL) est une piste de recherche sans cesse actualisée. Les borates font partie des matériaux optiques non linéaires qui possèdent des avantages essentiels tels qu'une bonne stabilité physico-chimique, une grande biréfringence, un large domaine de transparence, des coefficients de génération de second harmonique (GSH) assez importants et un seuil de dommage optique particulièrement élevé.

Des travaux comparatifs entre les différentes structures internes de ces composés explique l'origine des propriétés ONL de la famille des borates, ils ont permis d'établir une relation entre les propriétés intrinsèques des groupes constitutifs des borates et leurs potentialités non linéaires [CHEN, 1989].

Au sein de la famille des borates, nous nous intéressons plus particulièrement à deux matériaux :

- le métaborate de baryum en phase basse température β -BaB₂O₄ (β -BBO) ;
- le tétraborate de lithium Li₂B₄O₇ (LTB).

Le métaborate de baryum, β -BBO, matériau important pour la génération d'harmoniques par doublage et par mélange de fréquences, est largement utilisé dans les systèmes optiques tels que les OPO... La classification des susceptibilités ONL des groupes anioniques, proposé par Chen et al. [CHEN, 1993], lui confère une place prépondérante dans l'ensemble des matériaux ONL.

Le tétraborate de lithium, LTB, beaucoup utilisé dans des applications électroniques comme les filtres à ondes acoustiques de surface (Surface Acoustic Wave, SAW), s'est avéré plus récemment intéressant pour la conversion de fréquences en cascade ; ce matériau a en effet la capacité de générer le second (532nm), le troisième (354nm), le quatrième (266nm) et le cinquième (213nm) harmonique du laser Nd :YAG [KOMATSU, 1997].

Le but de notre étude est de faire croître des cristaux de borates de bonne qualité, en utilisant la technique de croissance dite Czochralski, jusqu'à présent peu utilisée dans le cas

de BBO. Des premières mesures de caractérisation structurales et optiques ont permis de qualifier les potentialités de ces matériaux. Le travail s'articule autour des thèmes suivants :

- la synthèse des poudres de départ BBO ;
- la croissance de β -BBO par la méthode Czochralski ;
- l'orientation des échantillons β -BBO par l'utilisation originale de la spectroscopie micro-Raman ;
- les mesures du coefficient effectif ONL et la comparaison avec des cristaux flux.
- la croissance par la méthode Czochralski de cristaux LTB.

Le premier chapitre (**Chapitre I**) aborde les principales propriétés structurales et optiques des borates BBO et LTB.

Nous rappellerons ensuite les résultats antérieurs à notre travail (**Chapitre II**), obtenus par la technique Czochralski pour la croissance de BBO. Cette partie présente les différentes techniques de croissance jusqu'alors utilisées pour la croissance de ce matériau en révélant les avantages et inconvénients liés à ces méthodes de croissance.

Munis des acquis du chapitre précédent, nous décrirons (**Chapitre III**) les différentes adaptations qui nous ont permis de définir un procédé de croissance par la méthode Czochralski de monocristaux de β -BBO.

Pour qualifier les potentialités de ces cristaux, nous présenterons dans un quatrième chapitre (**Chapitre IV**), les premières séries de mesures pour tester les cristaux obtenus par la technique de Czochralski. En particulier, nous détaillerons les premières comparaisons des coefficients ONL de cristaux β -BBO obtenus par Czochralski avec des cristaux β -BBO obtenus par la méthode de croissance en solution dans le cas des conversion de fréquences $1064 \rightarrow 532\text{nm}$ et $532 \rightarrow 266\text{nm}$.

La croissance de cristaux de LTB (**Chapitre V**) effectuée au cours de notre travail et ayant fourni des échantillons nécessaires à d'autres thèses au sein du Laboratoire sera ensuite détaillée.

Nous terminerons par un récapitulatif des résultats importants et les perspectives envisagées (**Conclusion générale**).

CHAPITRE I- PROPRIETES GENERALES DE BBO ET **LTB. OBJECTIF DU TRAVAIL**

INTRODUCTION

Afin de comprendre les potentialités des cristaux borates que nous avons fait croître au sein de notre Laboratoire par la méthode Czochralski, nous présentons dans ce chapitre introductif les propriétés générales des matériaux suivants : β -BBO et LTB

Une première partie est consacrée à la présentation de la structure de chacun des borates à partir de laquelle on évoquera ensuite « la théorie des groupements anioniques » sur l'implication non linéaire de la liaison B-O.

Puis, nous détaillerons les propriétés cristallographique, thermiques et mécaniques de β -BBO et LTB.

Enfin, sous forme de tableaux, nous énumérerons les propriétés optiques linéaires et non-linéaires de ces matériaux, issues de la littérature. Nous pourrons ainsi comparer les potentialités de certains borates, en vue de la génération d'U.V. par doublage de fréquence.

Nous terminerons en indiquant les objectifs du travail. Nous noterons les étapes importantes pour la croissance et les caractérisations envisagées.

Ces anneaux constitutifs forment des groupements anioniques du fait de la présence de nombreux oxygènes. Chaque type de borate est associé à groupement anionique :

- $[B_3O_6]^{3-}$ pour le BBO ;
- $[B_4O_9]^{6-}$ pour le LTB.
- $[B_3O_7]^{5-}$ pour le CLBO ;

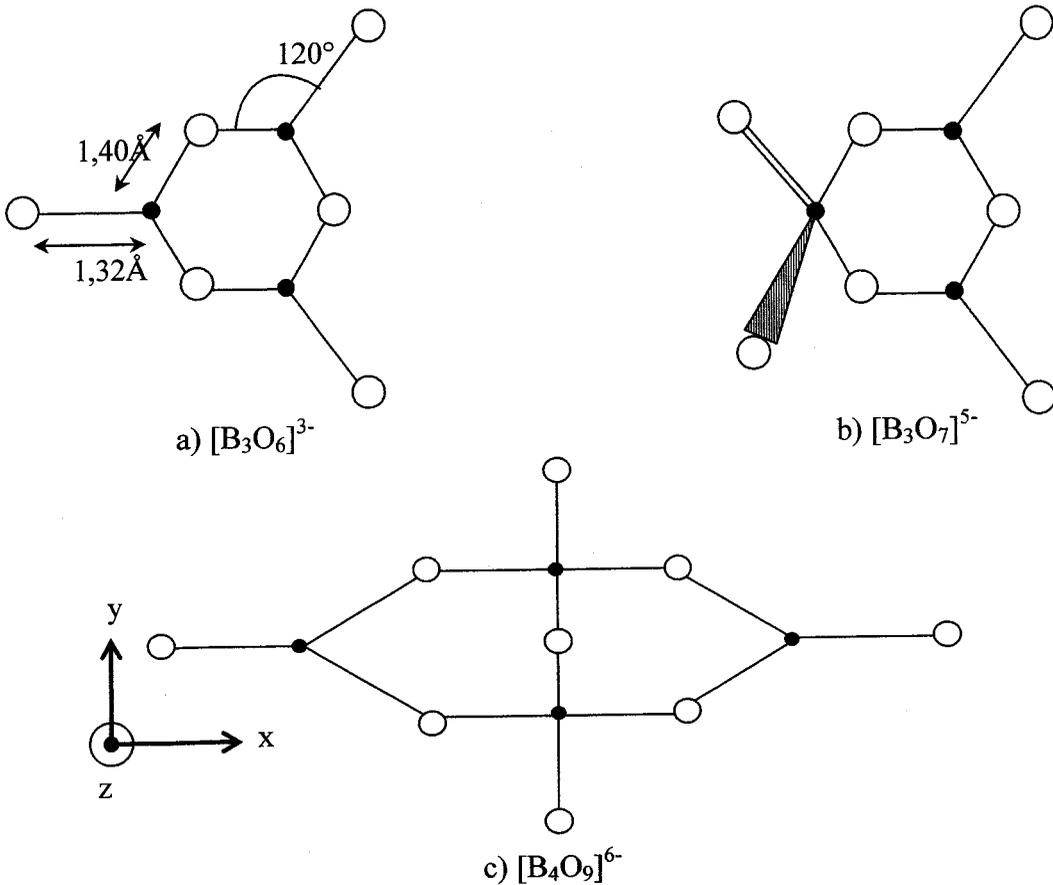


Figure I.2- Anneaux anioniques constitutifs des borates

a) BBO, b) CLBO, c) LTB

Dans le cas de BBO, trois groupes (BO_3) sont mis en commun pour former le groupement. $[B_3O_6]^{3-}$; c'est un groupement plan. En ce qui concerne CLBO, un des groupes (BO_3) de $[B_3O_6]^{3-}$ est remplacé par un tétraèdre (BO_4) . Dans le cas de LTB par contre il y a association des deux groupes (BO_4) liés par deux groupes (BO_3) . La structure du groupement anionique n'est pas planaire et la figure (Fig. I.2.c) montre une projection dans le plan de l'anneau.

Une étude plus approfondie sur les groupements anioniques participant à la non-linéarité des cristaux borate est développée dans le paragraphe suivant.

1.2 La contribution non linéaire de la liaison B-O

Un travail théorique sur l'influence des liaisons bore-oxygène (B-O) a été mené par une équipe dirigée par le Professeur C. T. CHEN [CHEN, 1989]. Cette « théorie des groupements anioniques » explore l'influence de la structure du groupement sur les effets non linéaires. La contribution non linéaire intrinsèque des liaisons B-O accroît les performances ONL macroscopiques des cristaux borates.

Cette contribution des liaisons B-O aux propriétés ONL est due à :

- la grande différence d'électronégativité des atomes de bore et d'oxygène dans la liaison B-O qui favorise la transmission de radiation U.V.

- la présence d'orbitales conjuguées π^* dans des conditions non centrosymétriques qui élève la contribution du coefficient de génération de seconde harmonique (GSH) : c'est le cas dans l'anneau (B_3O_6) et donc dans BBO [CHEN, 1989].

La "théorie des groupements anioniques" a permis de faire un classement des anneaux et de ce fait des cristaux qu'ils constituent, en particulier:

- un ordonnancement de la susceptibilité de second ordre ($\chi^{(2)}$) des groupements anioniques constitutifs des borates : $\chi^{(2)}(B_3O_6) > \chi^{(2)}(B_3O_7) > \chi^{(2)}(BO_3) > \chi^{(2)}(BO_4)$;

- un ordonnancement du gap optique : $\lambda(B_3O_6) < \lambda(B_3O_7) < \lambda(BO_3) < \lambda(BO_4)$.

L'extension de ce gap rend plus difficile l'excitation des ions et des électrons de la bande de valence vers la bande de conduction et augmente la zone de transmission du cristal [CHEN, 1985].

Dans la structure de la maille, d'autres liaisons viennent renforcer les propriétés non linéaires. Par exemple, dans le cas de LTB, la liaison Li-O possède un $\chi^{(2)}$ intrinsèque beaucoup plus important que celui de la liaison B-O. Cette association crée un avantage environnemental pour la non-linéarité du cristal LTB [XUE, 1997].

Nous présenterons plus loin les propriétés optiques de BBO, LTB et CLBO qui illustrent cette théorie.

2 PROPRIETES STRUCTURALES

Dans l'objectif de faire croître des cristaux de BBO et LTB et d'étudier leurs propriétés optiques, des informations physiques de bases sont disponibles dans la littérature. Nous présentons ici un tableau regroupant les principales propriétés (**Tab. I.1**) que nous utiliserons lors des croissances et caractérisations cristallographiques.

	β-BBO	LTB
Groupe ponctuel	Rhomboédrique, 3m [EIMERL, 1987]	Quadratique, 4mm [YAMADA, 1967]
Groupe d'espace	R_{3c} [FRÖHLICH, 1984]	$I4_1cd$ [YAMADA, 1967]
Paramètre de maille (nm)	a=b=1,2519; c=1,2723 Structure hexagonale [FRÖHLICH, 1984]	a=b=9,477 c=10,286 [KROGH, 1962]
Température de fusion (°C)	Congruent 1095 [CHEN, 1985]	Congruent 917 [KROGH, 1962]
Température de transition (°C)	Alpha \rightarrow Bêta : 925 [CHEN, 1985]	Aucune
Conductivité thermique (W/m/°C)	Perpendiculaire à c : 1,2 Parallèle à c : 1,6	2,2
Masse molaire (g/mol)	M=222,92	M=169,12
Densité (g/cm ³)	3,849 [CHEN, 1985]	2,44 [KROGH, 1962]
Dureté Mohs	4,5 [NIKOGOSYAN, 1991]	6 [KOMATSU, 1997]

Tableau I.1 Propriétés physiques de β -BBO et LTB

Les deux paragraphes suivants commentent chacune des colonnes séparément.

2.1 Le métaborate de baryum

Le métaborate de baryum est un matériau à fusion congruente de groupe ponctuel $3m$ dont la température de fusion est de 1095°C . Il existe sous deux phases avec une température de transition située à 925°C . L'une est dite haute température et encore appelée phase alpha (α), et l'autre dite basse température, appelée phase bêta (β) [CHEN, 1985].

Les deux phases sont constituées de groupements $[\text{B}_3\text{O}_6]$ planaires mais la principale différence structurale est située au niveau de la coordination des cations baryum.

- dans le cas de la phase α , le baryum est en site de symétrie ponctuelle 32 entourés de six atomes d'oxygènes ;

- dans le cas de la phase β , les atomes de baryum sont régulièrement coordonnés à huit atomes d'oxygènes [FRÖHLICH, 1984].

La phase β possède une structure non centrosymétrique, donc intéressante pour les applications en optique non linéaire liées à la susceptibilité d'ordre deux ($\chi^{(2)}$).

Le métaborate de baryum se construit autour des anneaux $[\text{B}_3\text{O}_6]^{3-}$ reliés entre eux par des cations de baryum Ba^{2+} dans une structure rhomboédrique du groupe d'espace $R3c$ [FEIGELSON, 1989].

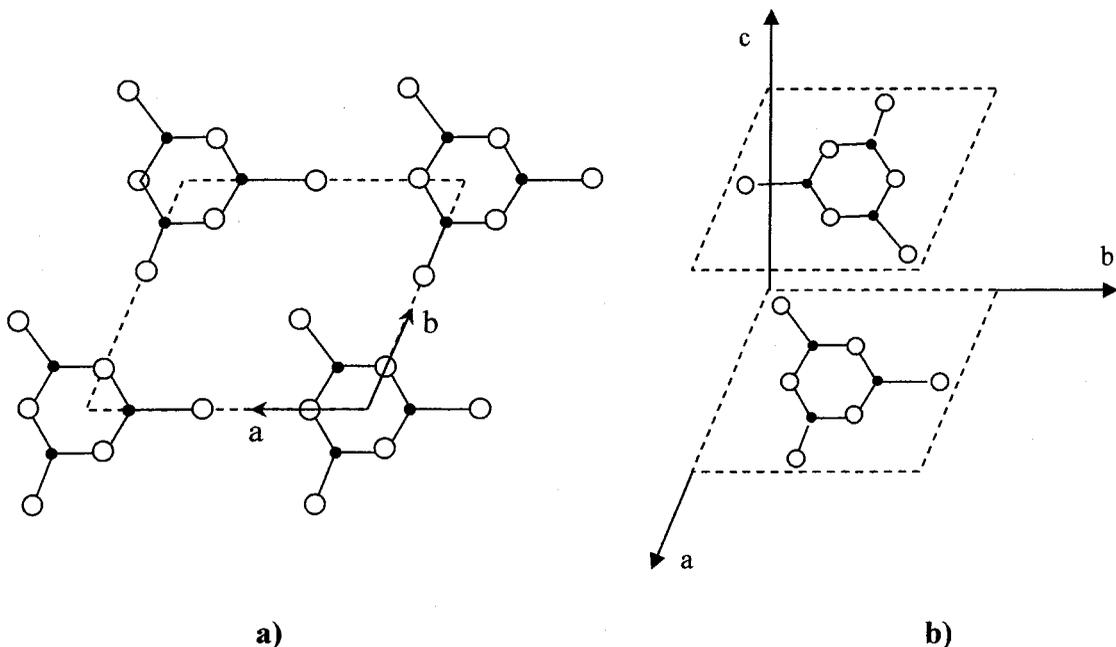


Figure I.3- Orientation des anneaux de BBO dans les plans (001)

a) $[\text{B}_3\text{O}_6]^{3-}$ dans un même plan

b) $[\text{B}_3\text{O}_6]^{3-}$ dans deux plans successifs parallèles entre eux

Une vue d'ensemble de la structure de la maille de BBO est représentée dans la figure suivante (Fig. I.4). Dans un même plan (001), les anneaux sont tous dans la même direction (Fig. I.3.a) alors que pour deux plans successifs parallèles (001), les anneaux sont désorientés de 180° les uns par rapport aux autres (Fig. I.3.b)

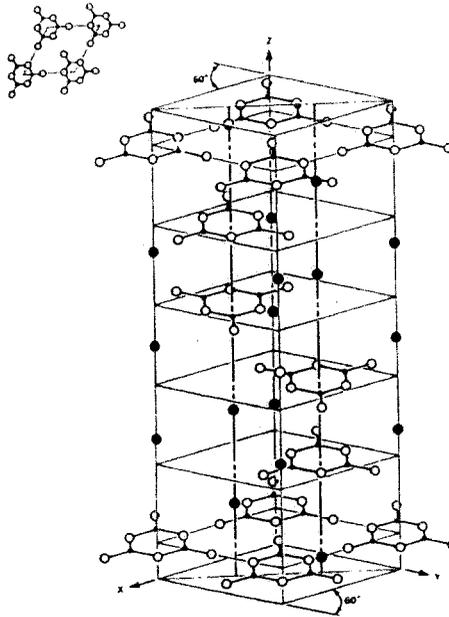


Figure I.4- Structure hexagonale de la maille de la phase basse température de BBO

Il faut noter que la structure de la phase haute température est suffisamment proche de celle de β -BBO pour ne pas les distinguer sur un schéma d'ensemble comme celui proposé ci-dessus.

Le système rhomboédrique peut être décrit par une maille rhomboédrique ou hexagonale. Par la suite toutes les propriétés (électro-optique, Raman,...) sont présentées dans le système trirectangle de la maille hexagonale (Fig. I.5).

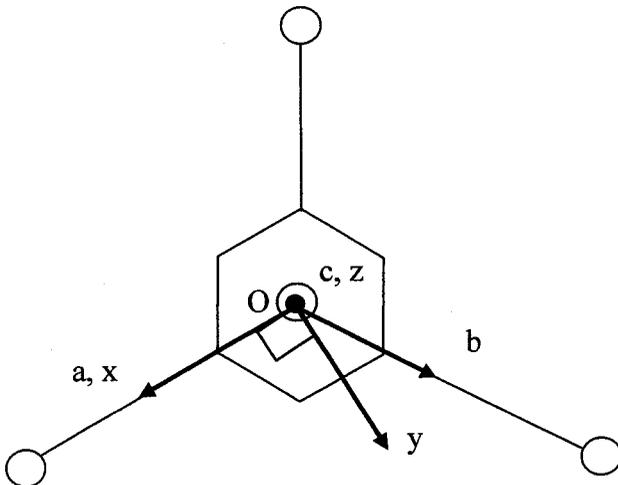


Figure I.5- Maille hexagonale et système d'axes orthogonaux
 (xyz) les axes diélectriques, (abc) les axes cristallographiques
 $Ox \parallel a, Oy \perp Ox, Oz \parallel c$ (axe optique) ;
 $(a \hat{O} b) : 120^\circ$

2.2 Le tétraborate de lithium

La structure du tétraborate de lithium est quadratique de groupe ponctuel $4mm$ [KROGH-MOE, 1962]. LTB cristallise sous forme de couches maillées le long de l'axe c . La figure I-6 présente une projection de la structure du LTB dans le plan (001) .

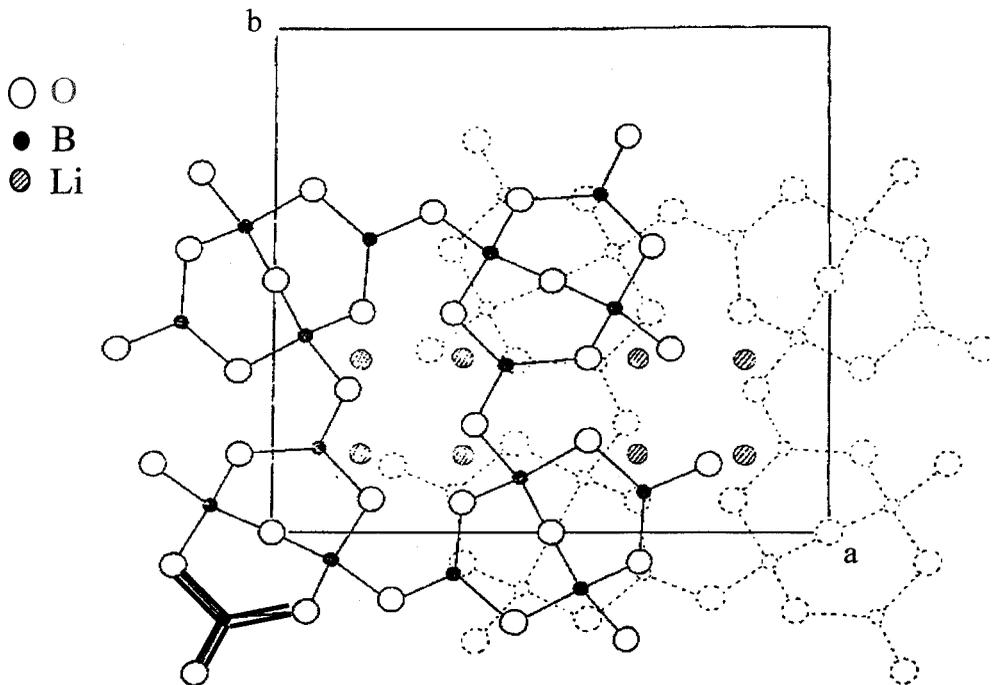


Figure I.6- Projection de la structure quadratique et maillée du LTB dans le plan c .

Les traits gras montrent les liaisons covalentes dans les groupes (BO_3) .

Les lignes pointillées indiquent un plan parallèle.

La structure de base du LTB est formée par le groupe anionique $[B_4O_9]^{6-}$. Ce groupe est constitué par deux tétraèdres BO_4 liés entre eux par deux triangles planaire BO_3 à l'aide d'atomes d'oxygène communs. Suivant deux plans parallèles, les anneaux sont déphasés de 60° .

L'atome de lithium est localisé dans un tétraèdre fortement distordu, formé par les atomes d'oxygène (O_2 , O'_2 , O_5 et O'_7) les plus proches (**Fig. I.6**). Les O' faisant partie d'un groupement $[B_4O_9]$ voisin. La structure du LTB, proprement dite, est constituée par la liaison de ces réseaux (B_4O_9) via les atomes d'oxygène (O_9 ; O_4) et (O_1 ; O_3) (**Fig. I.7**).

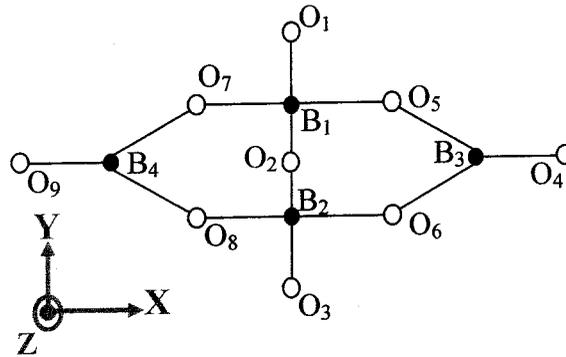


Figure I.7- Description des oxygènes dans l'anneau $[B_4O_9]$.

La température de fusion de LTB se situe à 917°C et il n'existe qu'une seule phase jusqu'à température ambiante. Il faut toutefois noter que des phases incommensurables sont mentionnées dans la littérature [ZARETSKII, 1992].

Beaucoup plus léger que le BBO en terme de masse molaire, le LTB est considéré comme un cristal dur du fait de sa dureté Mohs égale à 6 et proche de celle du quartz de dureté Mohs égale à 7.

3 PROPRIETES OPTIQUES

La phase basse température du métaborate de baryum, β -BBO, présente une grande biréfringence, un large domaine de transparence, de bons coefficients non linéaires et un fort seuil de dommage optique. [KOUTA, KUWANO, 1993].

Le tétraborate de lithium, généralement utilisé dans les systèmes d'ondes acoustiques de surfaces, peut aussi être utilisé en doublage de fréquence pour la génération d'U.V. Son efficacité non linéaire relativement modeste est en partie compensée par sa remarquable résistance au flux lumineux [KWON, 1994].

Dans ce paragraphe, nous proposons des tableaux récapitulatifs des grandeurs caractéristiques optiques accompagnées de commentaires et éventuellement de comparaisons avec d'autres cristaux non linéaires.

3.1 Propriétés linéaires

Dans le tableau suivant (**Tab. I.2**) nous présentons les propriétés optiques linéaires de β -BBO et LTB. Ces propriétés comme nous l'avons dit précédemment, participent à la qualification de ces cristaux pour la génération d'U.V.

	β -BBO	LTB
Indices de réfraction	$\lambda=1064\text{nm}$ $\lambda=532\text{nm}$ $n_o= 1,65516$ $n_o= 1,6750$ $n_e= 1,54250$ $n_e= 1,5426$ [EIMERL, 1987]	$\lambda=1064\text{nm}$ $\lambda=532\text{nm}$ $n_o= 1,592$ $n_o= 1,612$ $n_e= 1,538$ $n_e= 1,551$ [KWON, 1994]
Domaine de transparence (nm)	189 – 3500 [CHEN, 1985] [BROMLEY, 1988]	~165-3500 [KWON, 1994] [KOMATSU, 1997]
Coefficient thermo-optique (K^{-1})	$dn_o/dT= -16,6 \times 10^{-6}$ $dn_e/dT= -9,3 \times 10^{-3}$ [NIKOGOSYAN, 1991]	$<10^{-5}$ [KWON, 1996]
Constantes diélectriques ϵ_{ii}	$f=1 \text{ kHz}$ $\epsilon_{11}=6,5; \epsilon_{33}=8,2$ $f=1\text{MHz}$ $\epsilon_{11}=5,8; \epsilon_{33}=6,6$ [GUO, 1989]	$f=10 \text{ kHz}$ $\epsilon_{11}=7,81; \epsilon_{33}=10,25$ $f=100 \text{ kHz}$ $\epsilon_{11}=7,46; \epsilon_{33}=9,97$ [BOHATÝ, 1989]

Tableau I.2- Propriétés linéaires de β -BBO

Les indices de réfractions, de ces deux cristaux uniaxes négatifs, montrent une forte biréfringence pour le BBO $\Delta n \approx -0.1$ et plus faible pour LTB $\Delta n \approx -0.05$. Dans les deux cas, la transparence s'étend de façon remarquable jusque dans le proche U.V. à température ambiante.

Cristaux	Domaines de transparence (nm)
LiNbO ₃	330-5500
KTiOPO ₄ (KTP)	350-4500
KH ₂ PO ₄ (KDP)	177-1700

Tableau I.3- Domaines de transparence de cristaux connus [Handbook, 1991]

Ce tableau (Tab.I.3) donne les domaines de transparence de matériaux ONL très connus. En comparaison avec LTB et β -BBO, LiNbO₃ et KTP sont moins transparents dans la zone U.V. Par contre KDP qui couvre la même zone U.V. est moins transparent dans la zone de l'infrarouge (I.R.).

3.2 Définitions des grandeurs de conversion de fréquence

Pour la bonne compréhension des tableaux **Tab. I.4, I.5, I.6.c** des pages suivantes, nous rappelons quelques définitions propres aux propriétés ONL. Pour plus de précisions, nous développerons dans le chapitre IV la théorie de la génération de second harmonique (GSH).

- Seuil de dommage optique : c'est la densité de puissance maximale qu'un échantillon peut tolérer avant endommagement. Il s'exprime en W/m^2 . Cette valeur est fonction de la longueur d'onde et de la largeur du pulse à mi-hauteur τ_p .

- Angle d'accord de phase (θ_{PM}) : c'est l'angle pour lequel la différence des vecteurs d'onde à la pulsation 2ω et à la pulsation ω est nulle ($\Delta k=0$).

- Angle de double réfraction ou « walk-off » (ρ) : c'est la variation d'angle entre la direction de propagation de l'onde ω et l'onde à 2ω . On dit encore que c'est un défaut de recouvrement de l'onde fondamental avec l'onde harmonique.

- Acceptance angulaire ($\Delta\theta \times L$) : c'est la variation d'angle autour de l'angle d'accord de phase pour laquelle l'efficacité de conversion est divisée par deux. $\Delta\theta$ dépend du type d'accord de phase et de la taille de l'échantillon.

- Longueur d'onde minimale (λ_{\min}) : c'est la longueur d'onde fondamentale minimale permettant d'obtenir un accord de phase pour la génération de seconde harmonique.

- d_{eff} : c'est le coefficient optique non linéaire effectif obtenu dans une direction de propagation donnée. Il correspond à une combinaison linéaire de certains éléments du tenseur des coefficients non linéaires.

- ω_0 : rayon du col de convergence du faisceau à l'intérieur du cristal. On l'appelle encore le waist.

3.3 Propriétés non linéaires

Nous présentons dans ce paragraphe les coefficients non linéaires, d_{ijk} et électro-optiques, r_{ijk} mesurés sur des cristaux BBO de type TSSG, et comparés à ceux des cristaux de LTB et CLBO. Un premier tableau (**Tab.I.4**) présente uniquement les valeurs des coefficients ONL de BBO et LTB en utilisant la contraction habituelle tel que $d_{ijk} \cong d_{il}$ et $r_{ijk} \cong r_{lk}$:

	BBO	LTB
Coefficients ONL (pm/V) $\lambda = 1064 \text{ nm}$	$ d_{22} = 2,11$ $ d_{31} = 0,26$ [KLEIN, 2003]*	$d_{31} = 0,073$ [KWON, 1997]
Coefficients électro-optiques $\lambda = 633 \text{ nm,}$ pm/V)	$r_{51} = 1,40; r_{22} = -2,3$ $r_{13} = 0,34; r_{33} = 0,42$ [NEY, 1998]	$r_{15} = 3,74$ $r_{13} = -0,11; r_{33} = 3,67$ [BOHATY, 1989]

Tableau I.4- Coefficients non linéaires des cristaux borates BBO et LTB.

Les d_{ij} sont mesurés pour la conversion de type I $1064\text{nm} \rightarrow 532\text{nm}$

Dans ce tableau nous présentons uniquement les coefficients du tenseur ONL qui apparaissent dans le développement des équations du coefficient ONL effectif, lequel participe à l'évaluation de l'efficacité de conversion.

Dans le tableau suivant (**Tab.I.5**), nous comparons le seuil de dommage optique de différents cristaux non linéaires : BBO, LTB et CLBO.

Cristaux	Seuil de dommage optique (GW/cm ²)
β-BBO	5 (λ= 1,064 μm, τ _p = 10 ns) [BECKER, 1998]
LTB	40 (λ= 1,064 μm, τ _p = 10 ns) [KOMATSU, 1997]
CLBO	26 (λ= 1,064 μm, τ _p = 1,1 ns) [MORI, 1995]

Tableau I.5- Comparaison du seuil de dommage optique de cristaux borates ONL

Pour une même longueur d'onde, le seuil de dommage optique est beaucoup plus élevé pour les cristaux LTB que pour les cristaux β-BBO. C'est un des centres d'intérêt des cristaux LTB pour la génération d'U.V. La comparaison avec CLBO est plus délicate en raison de l'impulsion laser différente. Néanmoins, le seuil de dommage optique des cristaux CLBO est parmi les plus élevés des cristaux ONL.

3.4 Résumé sur les borates

On peut faire un récapitulatif des paramètres essentiels qui permettent la qualification d'un cristal en tant que générateur d'U.V de bonne qualité. Nous présentons ici

- les propriétés structurales et physico-chimiques (**Tab.I.6.a**)
- les propriétés linéaires (**Tab.I.6.b**)
- les propriétés non linéaires (**Tab.I.6.c**)

Cristal	BBO	LTB	CLBO
Méthode de croissance	TSSG ; Czochralski	Czochralski Bridgmann	Top Seeding Kyropoulos
Température de fusion (°C)	1095 [CHEN, 1985]	917 [KROGH, 1962]	850 [TAKEI, 1997]
Groupes anioniques	[B ₃ O ₆] ³⁻ [FRÖHLICH, 1984]	[B ₄ O ₉] ⁶⁻ [CHEN, 1989]	[B ₃ O ₇] ⁵⁻ [CHEN, 1989]

Tableau I.6.a- Croissance, température de fusion et structure de cristaux borates ONL : BBO, LTB, CLBO

Les méthodes de croissance présentées dans ce tableau font partie de la classe de croissance dont la charge est directement solidifiée à partir du bain. Le principe général est le même : on amène un germe au contact d'un liquide et la germination du cristal s'effectue dans des conditions de température données.

La méthode TSSG est une méthode de croissance en solution dans laquelle le soluté a la même composition que le cristal. Cette méthode sera décrite plus en détail dans le chapitre suivant, sur les conditions de température et le choix du solvant.

La méthode Czochralski est une méthode de croissance généralement utilisée pour les matériaux à fusion congruente. La charge dans le creuset est constituée d'un bain pur et la germination du cristal s'effectue comme dans le cas TSSG à l'interface liquide-solide. Nous avons utilisée cette méthode pour la croissance de BBO et LTB.

La méthode Kyropoulos est également une méthode de croissance dans un bain pur, mais dans ce cas, la cristallisation s'effectue dans le bain et le cristal est ainsi immergé.

D'autre part la dernière ligne du tableau fait référence à la « théorie des groupements anioniques » qui a montré que la structure de BBO possède une non linéarité plus élevée que les deux autres borates.

A titre de rappel nous donnons la valeur de la biréfringence qui est une propriété importante pour les matériaux ONL.

Cristal	BBO	LTB	CLBO
Indices de réfraction ($\lambda=532\text{nm}$)	$n_o= 1,6750$ $n_e= 1,5426$ [CHEN, 1985]	$n_o= 1,612$ $n_e= 1,551$ [KWON, 1994]	$n_o= 1,4985$ $n_e= 1,4462$ [KWON, 1994]
Biréfringence $\Delta n= n_e- n_o$	-0,1324	-0,062	-0,0523

Tableau I.6.b- Biréfringence des borates ONL

Les cristaux de LTB et CLBO possèdent une biréfringence moitié moindre que celle du BBO pour une longueur d'onde de 532nm. Cette longueur d'onde correspondant à la longueur d'onde fondamentale pour le rayonnement ultraviolet à 266nm par génération de seconde harmonique. On anticipe ainsi sur les potentialités d'émission d'UV de BBO par rapport aux deux autres borates.

Le tableau (Tab. I.6.c) présente le comportement non linéaire des cristaux borates pour la génération d'U.V. à 266nm. Nous notons quelques remarques importantes pour bien apprécier les différentes valeurs.

- les valeurs indiquées de l'acceptance angulaire sont valables uniquement dans le cas de l'approximation d'onde plane. Dans ce cas, $\Delta\theta L$ est constante. En revanche, $\Delta\theta L$ dépend de la taille de l'échantillon et du waist (ω_0) en faisceau gaussien ;

- la valeur de d_{eff} indiquée dans le tableau est celle obtenue dans la direction d'accord de phase de type I.

Cristal	BBO	LTB	CLBO
Domaine de transparence (nm)	189 – 3500 [CHEN, 1985] [BROMLEY, 1988]	~165-3500 [KWON, 1994] [KOMATSU, 1997]	180 – 2750 [MORY, 1995]
Angle d'accord de phase à 532nm (°)	47,6 [KATO, 1986]	66 [KOMATSU, 1997]	61,3 [MORI 1995]
Walk- off 532nm (°)	4,8 [MORI, 1995]	1,68 [Thèse SIFI, 2002]	1,83 [MORI 1995]
d_{eff} , 532nm à 266nm calculé (pm/V)	1,29 [CHEN, 1985]	0,06 [Thèse SIFI, 2002]	1,01 [MORI, 1995]
Acceptance angulaire, $\Delta\theta L$ à 532nm (mrad.cm)	0,17 [MORI, 1995]	0,05 [Thèse SIFI, 2002]	0,49 [MORI, 1995]
λ_{min} GSH (nm)	411 [KATO, 1986]	487 [KOMATSU, 1997]	477 [MORI 1995]

Tableau I.6.c- Comparaison des potentialités de conversion de fréquence dans l'U.V. de différents borates

On déduit de ce dernier tableau (Tab. I.6.c) que, bien que BBO possède un domaine de transparence plus réduit que celui de LTB et de CLBO, il a la plus basse longueur d'onde minimale de génération de seconde harmonique ; il est donc théoriquement susceptible d'émettre de l'UV jusqu'à 205nm par simple génération de second harmonique. Bien que possédant le d_{eff} le plus élevé, la valeur de l'angle de walk-off (ρ) reste le point faible de BBO car il altère le rendement de conversion.

4 CONCLUSION

Les propriétés structurales et optiques des borates témoignent de leur intérêt pour l'optique non linéaire. Le métaborate de baryum en phase basse température et le tétraborate de lithium sont des cristaux de qualité pour la production d'U.V. par génération de « quatrième harmonique » d'une onde fondamentale à 1064nm du laser Nd :YAG.

Les principales qualités qui font de BBO un cristal essentiel sont donc :

- un large domaine de transparence jusque dans la zone de l'ultraviolet ;
- une large biréfringence.
- un fort seuil de dommage optique ;
- un coefficient optique non linéaire effectif conséquent en comparaison aux autres borates ;

Les cristaux de LTB peuvent constituer une nouvelle voie de développement pour la génération d'U.V.

5 BUT DE LA THESE

La méthode de croissance en solution par flux avec un germe (Top Seeding Solution Growth, TSSG) fournit des cristaux de BBO de taille importante, mais qui présentent des défauts de volume et d'impuretés. La croissance par la méthode Czochralski (Cz) a été utilisée afin de palier à ce type de défauts et ainsi d'améliorer la qualité des cristaux de BBO. La croissance des cristaux de LTB s'effectue également par la méthode Cz, toujours d'en l'optique d'obtenir des cristaux de bonne qualité pour un usage en ONL. Il nous a paru intéressant de reprendre ce travail à la base par les données bibliographiques, de comprendre les différents mécanismes mis en œuvre et de développer une technique en fonction du matériel à notre disposition et du type de borate à obtenir. Nous présenterons ainsi les détails techniques mis au point, depuis la synthèse des matériaux de départ, en passant par la croissance proprement dite, jusqu'à la mise en forme des cristaux obtenus.

Les premières caractérisations que nous fournirons, permettront de qualifier les cristaux de métaborate de baryum. Les résultats dans le domaine de l'optique permettront particulièrement de valider la méthode de croissance utilisée et de donner un panel des potentialités de ce matériau.

5.1 La croissance

L'obtention de cristaux par la méthode Czochralski passe par trois grandes étapes :

- le choix des matières premières. C'est une étape très importante dans la mesure où elle est la première dont va dépendre le reste du processus. Elle permet de préparer les poudres qui seront fondues pour la croissance et elle garantira la stoechiométrie du bain ou tout au moins une stabilité de la composition.

- la mise au point des paramètres de croissance. Cette étape est essentielle. Pour s'assurer d'une méthode reproductible, il s'agit de définir les paramètres qui vont permettre la croissance des cristaux :

les gradients de température,

la température de la surface du bain,

le type de germe,

les vitesses de tirage et de rotation ainsi que la vitesse de refroidissement.

- la mise en forme des cristaux obtenus, c'est-à-dire l'orientation des cristaux, pour une découpe suivant les axes optiques ou les directions d'accord de phase. La mise au point d'une technique de polissage afin d'optimiser les mesures optiques qui seront réalisés sur ces échantillons.

5.2 Les caractérisations

Le but de notre étude étant de produire des cristaux de bonne qualité pour l'optique non linéaire (ONL) il s'agira de vérifier que les cristaux obtenus répondent aux objectifs attendus. Une première caractérisation par spectroscopie Raman donnera des informations précises sur les phases et les orientations structurales des cristaux.

Une série de mesure du coefficient non linéaire effectif (d_{eff}) par génération de second harmonique (GSH) sur des cristaux de β -BBO, permettra de qualifier la qualité de croissance et de réaliser les premières comparaisons avec les cristaux BBO obtenus par la méthode flux. Par contre les caractérisations des cristaux de LTB ont été effectuées dans le cadre d'autres travaux de thèse [Thèse SIFL, 2002].

CHAPITRE II METHODES DE CROISSANCE DU METABORATE DE BARYUM

INTRODUCTION

Les méthodes de cristallisation de cristaux volumiques ont été largement développées au cours des décennies précédentes avec comme exemple notoire la production de quartz par la technique hydrothermale ou bien la croissance de cristaux pour l'électronique tels que le silicium par la technique Czochralski. Bien d'autres techniques telles que la fusion de zone et leur évolution comme la technique Bridgman, la croissance en solution... permettant aussi l'obtention de cristaux volumiques, sont largement développées dans la littérature et utilisées dans l'industrie.

Ce chapitre est consacré à l'étude bibliographique de la croissance du métaborate de baryum, nous trouvons dans la littérature deux techniques principales de croissance : la méthode en solution dite TSSG « Top Seeding Solution Growth » et la méthode Czochralski. Quelques papiers font mention d'adaptation de ces techniques dans le but d'améliorer la qualité cristalline et les propriétés de ce matériau ; bien qu'intéressantes elles restent marginales.

Le choix de la méthode est conditionné tout d'abord par le cristal lui-même et en premier lieu par le type de fusion. Nous pouvons distinguer deux cas : la fusion congruente et la fusion non congruente. Dans le cas de la fusion congruente, la composition du cristal avant fusion est identique à la composition du bain liquide ; dans le cas de la fusion non congruente il y a décomposition du matériau avant fusion ainsi la cristallisation s'effectue dans une autre phase de composition.

Dans le cas de matériaux à fusion congruente la cristallisation peut s'effectuer directement à partir du bain « pur » fondu. Par exemple : le tétraborate de lithium $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ est un matériau à fusion congruente. Le métaborate de baryum BaB_2O_4 est également un matériau à fusion congruente.

Dans le cas de matériaux à fusion non congruente il faut baisser la température de cristallisation et ainsi cristalliser la composition souhaitée.

A l'aide d'un solvant la cristallisation s'effectue à plus basse température que celle nécessaire pour la croissance dans un bain pur. Une diminution de la température est souhaitable dans les cas suivants :

- le matériau est à fusion non congruente, (le triborate de lithium LiB_3O_5 est à fusion non congruente),
- le matériau présente une transition de phase occasionnant lors du refroidissement des contraintes voire des fissures ainsi la croissance doit s'effectuer en dessous de cette transition de phase. (BaTiO_3),
- la phase cristallisée n'est pas celle attendue,
- les matériaux qui ont des constituants très volatiles dont la pression de vapeur est élevée à la température de fusion,
- ou encore les matériaux très réfractaires.

Nous savons que BaB_2O_4 cristallise dans une phase dite haute température notée α - BaB_2O_4 , lors du refroidissement la transition de phase α - β ne s'opère pas et la phase α persiste jusqu'à température ambiante c'est ainsi qu'à l'origine la croissance s'est naturellement orientée vers la méthode en solution. Par la suite une équipe japonaise de la société NEC a utilisée la propriété de surfusion du métaborate de baryum pour réaliser la croissance de la phase β directement à partir d'un bain fondu. Nous développons dans les paragraphes suivants ces deux techniques.

Dans un premier temps nous donnerons les différents diagrammes de phases en insistant sur l'existence des deux phases α et β . Puis nous expliquerons le principe de la méthode TSSG. Les résultats obtenus par cette méthode à l'aide de différents solvants, dans les laboratoires de recherches, seront illustrés par des photographies de cristaux et discutés.

Puis nous exposerons plus en détails les recherches liées à la croissance de BBO par la technique Czochralski en développant plus particulièrement les travaux de l'équipe japonaise de la société NEC. Ceci nous amènera à décrire les différents procédés de synthèse des poudres de BBO puis à fournir les paramètres thermiques essentiels, utilisés pour l'obtention de la phase β -BBO.

La croissance de BBO par la méthode Czochralski étant attractive mais particulièrement délicate, quelques adaptations seront présentées. Elles consistent soit à : protéger le germe pour éviter la transition de phase β - α , soit à favoriser la surfusion du bain par l'utilisation d'une atmosphère gazeuse, soit enfin, à doper le cristal.

Nous devons noter dès à présent que la production industrielle de BBO est essentiellement de type TSSG. Nous donnerons une liste non exhaustive des principaux fournisseurs industriels de β -BBO.

1 LA METHODE TOP SEEDING SOLUTION GROWTH (TSSG)

1.1 Diagramme de phase

La méthode Top Seeding Solution Growth (TSSG), aussi appelée méthode de tirage dans le flux, elle est la principale méthode utilisée pour la croissance de cristaux de métaborate de baryum. Elle s'effectue dans une solution de BaB_2O_4 et d'un solvant, qui peut être un oxyde tel que Na_2O , un fluorure tel que NaF ou un chlorure tel que NaCl. La combinaison avec l'oxyde de sodium donne en général les meilleurs résultats [BOSENBERG, 1991].

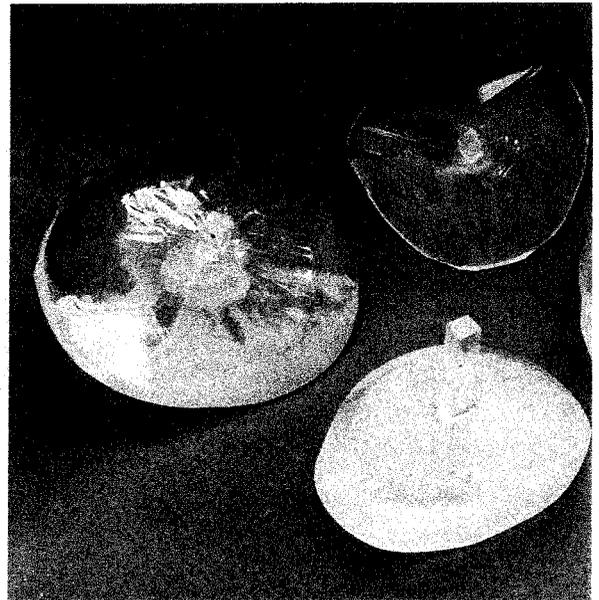
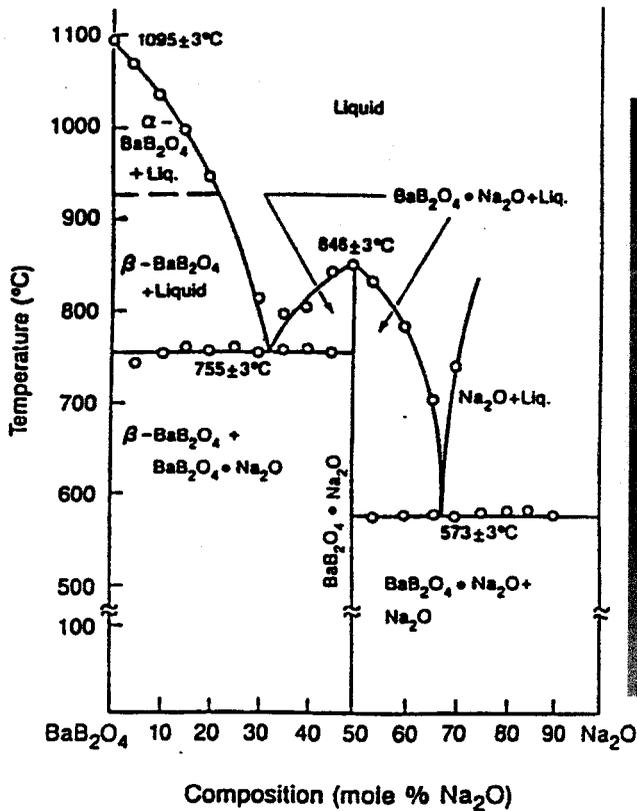
Suivant le type de solvants, nous détaillerons les systèmes de diagrammes de phase utilisés pour :

- déterminer les plages de concentration et de température permettant l'obtention de β -BBO ;
- montrer des exemples de cristaux obtenus (TSSG-BBO) ;
- comparer au système le plus développé : BBO- Na_2O .

Ainsi dans les paragraphes suivants, nous nous bornerons à présenter les systèmes le plus souvent mis en oeuvre.

1.1.1 Système BBO- Na_2O

La croissance de β -BBO dans le système BBO- Na_2O est la plus développée dans la littérature. A partir du diagramme de phase binaire (**Fig. II.1**), la zone de cristallisation de β -BBO se situe à une température comprise entre 755°C et 925°C. Ceci correspond à la courbe de liquidus du diagramme de phase pseudo-binaire, pour une composition de 22mol% à 31mol% du solvant Na_2O .



Cristal β-BBO flux.
Vitesse de tirage : 0,3 à 0,1 mm/jour ;
Rotation du germe : 0 à 5 tr/ mn.

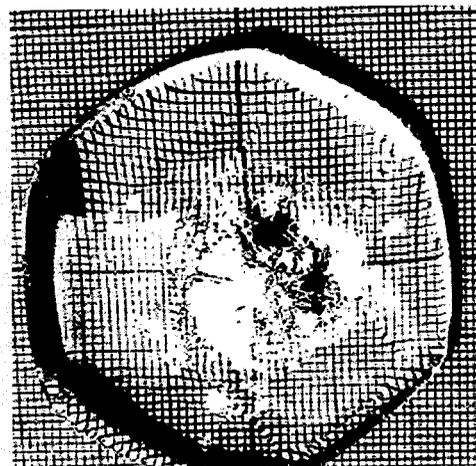
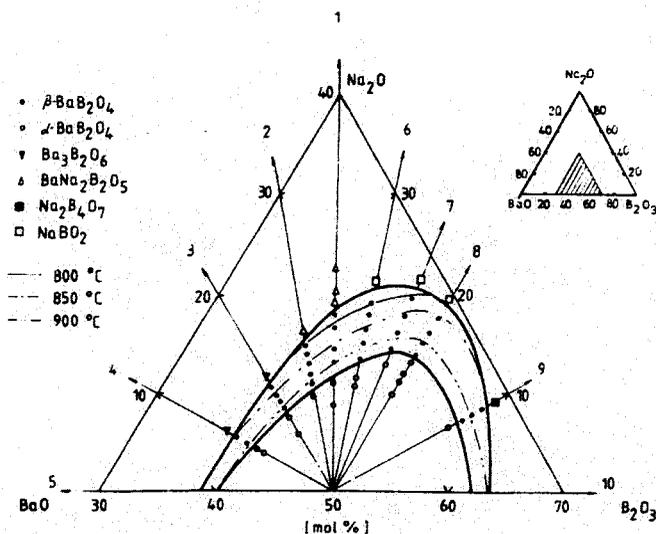
Figure II.1- Système BBO-Na₂O : diagramme de phase [HUANG, 1981] et cristal associé β-BBO [POLGÁR, 1991]

Au-delà de ce domaine, le bain de BBO cristallise dans la phase α. Les cristaux obtenus ont la forme de galettes avec une zone périphérique transparente de bonne qualité (Fig. II.1).

1.1.2 Système BaO-Na₂O-B₂O₃

La figure (Fig. II.2) représente le diagramme ternaire ainsi que les isothermes favorables à la croissance de β-BBO. Ces isothermes constituent une frontière entre la zone de cristallisation de la phase haute température et les autres phases .

La zone de cristallisation la plus favorable de la phase basse température se situe sur le diagramme de phase ternaire sur les rayons 2, 1, 6 et 7. Ces rayons se traduisent par une concentration dans un domaine de 0,75mol% de Na₂O et 0,25mol% de BaO (rayon 2) jusqu'à 0,6mol% de Na₂O et 0,4mol% de B₂O₃ (rayon 7).



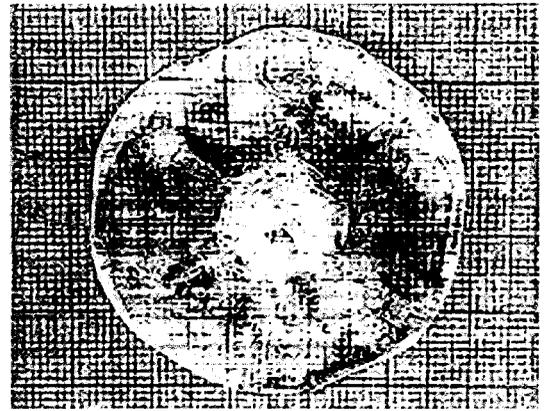
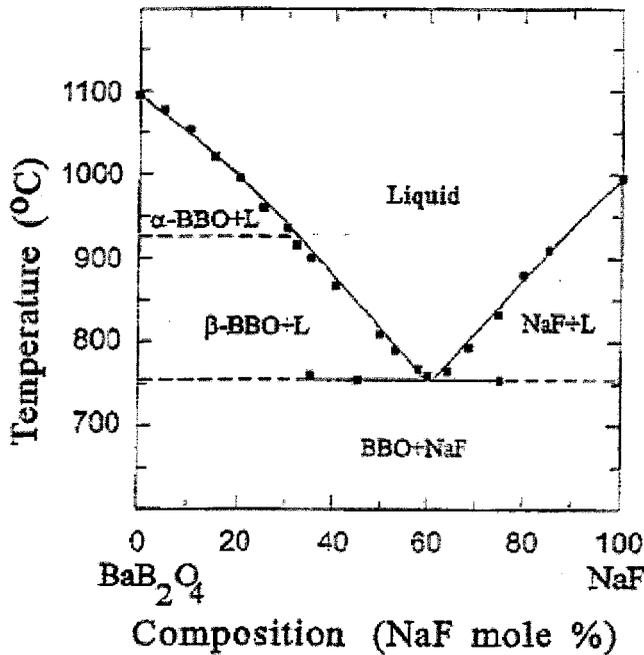
Cristal synthésisé à partir de poudres de départ Na_2CO_3 , B_2O_3 et BaCO_3 et cristallisé sur le model ci-contre.

Figure II.2- Système $\text{BaO-Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$: diagramme de phase ternaire [NIKOLOV, 1992] et cristal β -BBO [LUGINETS, 1996]

Les chercheurs bulgares [NIKOLOV, 1992] concluent que la solubilité de la solution dans l'utilisation du solvant Na_2O associé à B_2O_3 est équivalente à celle de Na_2O pur pour l'obtention de bons cristaux de β -BBO. Luginets et al. [LUGINETS, 1996] ont utilisé ce mélange et obtenu des cristaux β -BBO larges et transparents (Fig. II.2).

1.1.3 Système NaF (Fig. II.3)

La phase β se situe en dessous de la phase α le long de la courbe de liquidus dans un domaine de température de 925°C à 750°C , pour une composition de 60mol% de NaF il apparaît une solution solide de NaF et BBO. Ce système est similaire au système $\text{BaB}_2\text{O}_4\text{-Na}_2\text{O}$.



**Figure II.3- Système BBO- NaF : diagramme de phase
et cristal β-BBO [ROTH, 1996]**

Roth et al. ont défini que la viscosité du système BBO-NaF est plus faible que celle de BBO-Na₂O, mais cela ne suffit pas pour influencer fortement le processus de croissance..

Notons que ces différents systèmes de diagramme de phases, utilisés pour améliorer la qualité et ainsi le rendement non linéaire des cristaux, ont tendance à conforter la prépondérance du système BBO-Na₂O, qui est la plus couramment rencontrée dans la littérature.

1.2 Principe de la méthode TSSG

Le principe de la méthode TSSG consiste à mettre en contact un germe cristallin avec une solution saturée. La solution est alors refroidie lentement créant ainsi une cristallisation autour du germe. La composition du liquide étant différente de la composition du cristal, le bain s'enrichit en solvant ; pour maintenir la croissance, il faut alors diminuer la température du bain et ainsi rester sur la courbe de liquidus. Dès la germination le tirage peut commencer et afin d'homogénéiser la phase liquide un mouvement de rotation est appliqué au cristal.

Dans le cas de BBO La vitesse de tirage est située dans un domaine de 0,5 à 5 mm/jour. La vitesse de rotation de l'ordre de 20tr/mn. Ces vitesses dépendent de la taille du système de croissance ($\varnothing_{\text{creuset}}$ et $\varnothing_{\text{cristal}}$). Une vitesse de croissance lente offre l'avantage d'éviter aux impuretés de contaminer le cristal et limite l'incorporation de solvant sous forme d'inclusions.

Cette méthode de croissance TSSG, bien que délicate à mettre en œuvre, permet, lorsqu'elle est bien maîtrisée, d'obtenir des cristaux d'excellente qualité.

1.3 Résultats et inconvénients

La méthode TSSG se caractérise par une durée importante (plusieurs semaines) de la phase de tirage. En effet, elle s'effectue à quelques millimètres par jour. Dans le cas de BBO les cristaux poussent sous forme de galette (**Fig. II.1, 2 et 3**).

Cette méthode nécessite un creuset et donc tout le matériel environnant (four, éléments réfractaires ...) de taille suffisamment grande pour obtenir un cristal de taille conséquente.

Une étude a montré que des impuretés, provenant du flux, peuvent rester présentes dans le cristal formé. Le tableau suivant (**Tab. II.1**) énumère les raies d'absorption des cations détectés par Tan et al. [TAN, 2000], à des longueurs d'ondes proches de celles des fréquences fondamentales et harmoniques (double, triple et quadruple) du laser Nd :YAG.

	Nd :YAG 1064nm	GSH 532nm	GTH 354.7nm	GQH 266nm
Na ²⁺	1074,5		353,3	266,10
Fe ²⁺	1053,2	532,11	354,8	266,04
Al ³⁺				266,04
Ca ²⁺	1034,3	532,13	354,73	

Tableau II.1- Raies d'absorption de quelques impuretés provenant des flux au cours des croissances par la méthode TSSG de BBO (GTH =génération de troisième harmonique, GQH=génération de quatrième harmonique)

[TAN, 2000]

D'autre part, des défauts de croissance tels que des bulles ou des inclusions sont souvent observables dans les cristaux obtenus. Ces défauts sont souvent localisés au centre du cristal, mais peuvent dans certains cas particuliers aussi se retrouver en périphérie.

Les défauts détectés entraînent une augmentation du seuil de dommage optique et ainsi nuisent à l'exploitation de l'ensemble du cristal brut.

2 LA CROISSANCE CZOCHRALSKI DE β -BBO

Dans cette section, nous allons présenter, les résultats des travaux de Kouta et al. issus d'un travail d'Ovanesyán [OVANESYAN, 1989] permettant l'obtention de cristaux de β -BBO de bonne qualité directement à partir du bain.

2.1 Le diagramme de phase

Dans le cas de la méthode Czochralski, il s'agit de travailler directement à partir d'un bain pur de BaB_2O_4 . La flèche sur l'axe des abscisses du diagramme de phase ($BaO-B_2O_3$) indique la composition BaB_2O_4 (Fig. II.4).

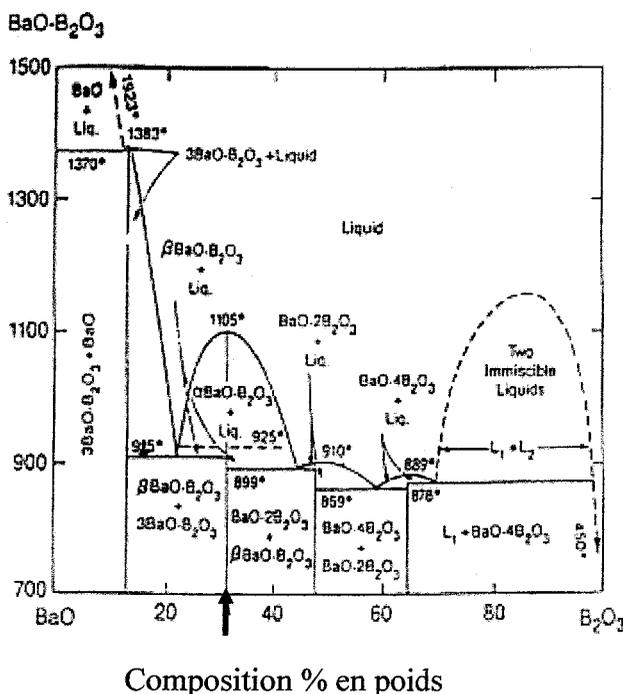


Figure II.4- Diagramme de phase BaO-B₂O₃ d'après Levin et McMurdie

L'analyse du diagramme de phase montre que pour une composition de 30% en poids de B_2O_3 et de 70% en poids de BaO , la cristallisation s'effectue à $1105^\circ C$. Le cristal obtenu BaB_2O_4 est de phase haute température, dite phase α . A la température de $925^\circ C$ le diagramme de phase indique une transition de phase α - β . Cependant cette transition n'est pas spontanée et la phase α reste stable jusqu'à température ambiante.

De même que la phase haute température peut être conservée en cours de refroidissement jusqu'à la température ambiante, il est possible de maintenir un cristal de phase β pratiquement jusqu'à fusion sans observer de transition β - α . Cette propriété originale de BBO, combiné à la capacité de surfusion du bain, va permettre de réaliser la croissance de cristaux β -BBO directement à partir du composé fondu [OVANESYAN, 1989].

2.2 Les synthèses de produits de départ

Dans la perspective d'obtention de cristaux Cz-BBO de bonne qualité, plusieurs méthodes de synthèse de poudres de départ ont été étudiées. La croissance s'effectue toujours à partir d'une composition stœchiométrique de BBO.

La préparation de poudres de départ pour la croissance de BBO s'effectue soit par réaction en phase solide, soit par voie aqueuse. Plusieurs méthodes ont été expérimentées dont voici les réactions mises en jeu et les résultats associés.

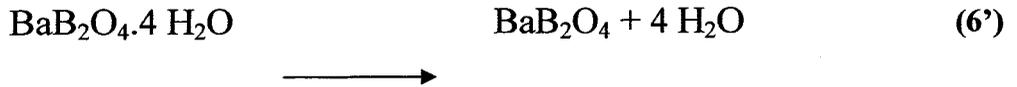
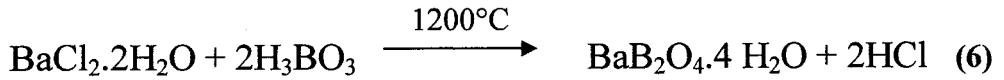
Méthode carbonate



Méthode oxyde



Méthodes chlore



Méthode nitrate



Dans les différentes méthodes données par les équations (éq. 2, 4, 5, 6) [ITOH, 1990], les produits de départ sont mélangés puis chauffés à une température comprise entre 1150-1250°C. Nous ferons remarquer que ces températures sont au-delà de la fusion des composants et que la réaction a lieu à une température plus basse. Les poudres obtenues, examinées par diffraction aux rayons X, révèlent qu'elles sont de phase β. La grande différence entre ces synthèses demeure la taille des grains obtenus à partir des poudres. Itoh et al. [ITOH, 1990] ont montré que pour le cas de la méthode chlore-déshydratation (éq. 6), plus la taille des grains est élevée (de l'ordre de 0,5x 0,5x0,2 mm), plus les poudres semblent ensuite donner des cristaux de bonne qualité.

Des mesures comparatives (Fig. II.5) montrent des pics endothermiques à la température de fusion pour les différents types de synthèse : la méthode chlorure suivie par un recuit donne les caractéristiques de fusion des poudres le plus proche du monocristal.

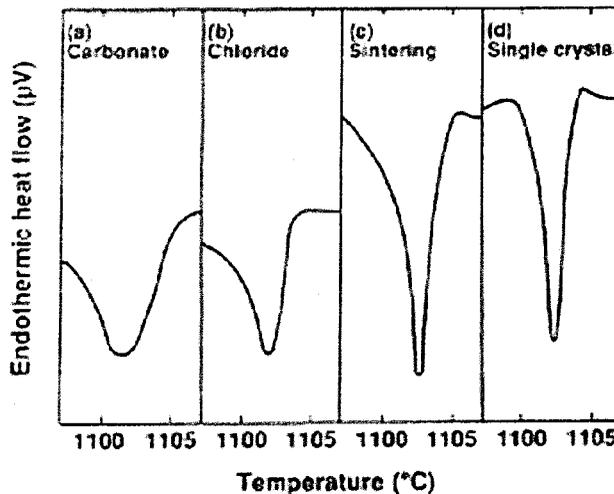


Figure II.5- Courbes endothermiques comparatives entre les produits de départ et le monocristal BBO [KOUTA, 1991]

Quelques remarques complémentaires sur les différentes techniques :

- (éq. 7) [KOZUKI, 1991]. Cette technique peut aussi être effectuée à une température comprise entre 700 et 850°C, c'est-à-dire en phase solide. Cela suffirait pour la décomposition complète du nitrate. Utilisée avec succès par Kozuki et al. elle a permis la croissance de cristaux β -BBO.

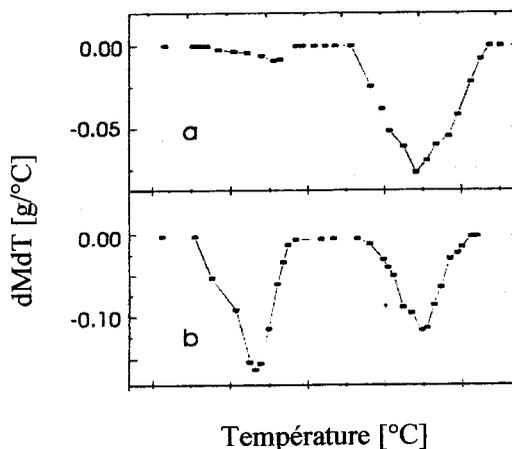


Figure II.6- Courbes comparatives de Thermo-Gravimétrie [PERLOV, 1993]

a) réaction (1), réaction (2).

- (éq. 2, 3, 7) [ZHOU, 1998]. Les réactions précitées ont permis la croissance de cristaux α -BBO. En effet, du fait de la forte volatilité de B_2O_3 , probablement distillé par l'eau, la stœchiométrie du mélange BaO - B_2O_3 ne serait plus conservée et favoriserait la production de cristaux α -BBO.

- (éq. 1, 2) [PERLOV, 1993]. L'accent particulier mis sur la méthode carbonate fait référence au fait qu'elle est aussi très utilisée pour la synthèse de poudres pour la méthode TSSG. En outre, dans le cas de cette méthode, les réactions se faisant à une température de 1200°C, selon Perlov et al. [PERLOV, 1993], les carbonates se décomposent complètement à cette température. Des mesures de thermogravimétrie (TG) ont été effectuées par Perlov et al. sur les poudres obtenues par les réactions carbonate. Pour la synthèse correspondant à l'équation (éq. 2), un pic apparaît à une température d'environ 250°C, ce qui correspond à la perte d'humidité résiduelle due à la décomposition de H_3BO_3 en B_2O_3 et H_2O . De plus, le pic à environ 700°C correspond au dégazage de CO_2 (Fig. II.6).

Compte tenu de ces différents éléments, Perlov et Roth prétendent que la méthode carbonate serait la plus adaptée pour obtenir des poudres de BBO de bonne qualité et en phase basse température.

2.3 Les paramètres de croissance

Les paramètres de croissance tels que le « point de croissance » (P_c), la température de contact ou plus particulièrement les gradients de température sont essentiels pour le contrôle de la croissance. Ils permettent de se positionner dans les conditions favorables pour obtenir le cristal souhaité.

Les différents paramètres de croissance cristalline sont dépendants les uns des autres. Nous donnons ici les définitions de ces paramètres et les spécificités du métaborate de baryum.

2.3.1 Point et température de croissance

La croissance du cristal s'effectue au point froid du creuset. Dans le cas d'un bon centrage du creuset et des éléments réfractaires dans les spires de chauffe, les mouvements de convection du bain montrent que le point froid est situé au centre de la surface. La température de bain lors du contact du germe avec le bain est nommée température de croissance.

Dans le cas du métaborate de baryum, la phase non centro-symétrique β est instable. Pour une surfusion d'environ 45-55°C la température de croissance se situe alors entre 1040 et 1050°C sachant que la fusion s'effectue à $1105 \pm 5^\circ\text{C}$ [ITOH, 1990].

2.3.2 Les gradients de température

La symétrie d'un four Czochralski implique deux types de gradients :

- le gradient de température radial qui est mesuré sur un rayon de la surface du bain, avec l'origine au point de croissance. Il limite la progression du cristal vers le bord du creuset par les isothermes de croissance.

Le gradient radial permet le contrôle du diamètre du cristal pour éviter l'apparition de la phase α à la périphérie du cristal. Pour un gradient de l'ordre de $70^\circ/\text{cm}$ le contrôle se fait plus aisément [KOZUKI, 1991].

- le gradient de température axial que l'on détermine sur un axe perpendiculaire à la surface du bain, intervient dans le maintien de la surfusion. Le maintien d'un fort gradient axial de l'ordre de $1250^\circ\text{C}/\text{cm}$ favoriserait, d'après Kouta et al. [KOUTA, 1993], la croissance de la phase basse température du métaborate de baryum.

Dans la figure suivante (Fig. II.7), nous présentons l'allure d'un gradient de température axial prélevé dans la littérature [KIMURA, 1996].

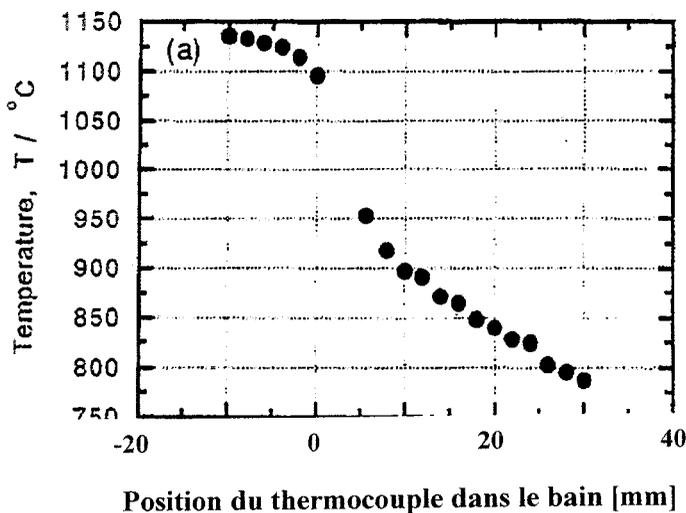


Figure II.7- Mesures de température d'un bain de BBO.

Le gradient de température axial est égal à $300^\circ\text{C}/\text{cm}$. [KIMURA, 1996]

2.3.3 Les vitesses de tirage et de rotation

Typiquement dans le cas de la méthode Cz, la vitesse de tirage du germe est comprise entre 0,5 et 5 mm/h. L'équipe de recherche du Professeur H. KOUTA, qui a réussi à développer la croissance de BBO par la méthode de Czochralski, a montré que, pour un tirage au-delà de 5mm/h, la croissance se trouve perturbée et il apparaît des inclusions dans le cristal.

Par contre, il n'existe pas de dépendance entre la phase cristallisée α ou β et la vitesse de tirage. Dans le cas d'une vitesse de tirage trop importante, la phase en cours de cristallisation qu'elle soit α ou β se détache du bain [KOUTA, 1990].

La vitesse de rotation permet d'homogénéiser le bain dans la zone de croissance et d'obtenir une interface bain-cristal plate. Cette vitesse se situe entre 1 et 30 tr/mn.

2.3.4 La vitesse de refroidissement

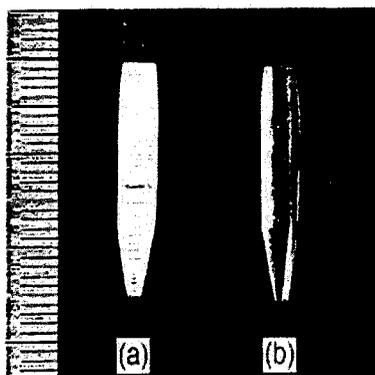
La diminution de la puissance de chauffe en cours de croissance sert à maintenir un tirage stable et régulier. La quantité de chaleur extraite du bain par le cristal, pour maintenir la germination, est constante pour un diamètre de cristal donné. Comme le niveau du bain varie en cours de croissance, il faut adapter la puissance de façon à conserver la même température de cristallisation quel que soit le volume de la charge dans le creuset.

L'équipe du Laboratoire NEC a défini un taux de refroidissement de 0,5-0,7°C/h. A cette vitesse, la croissance de BBO s'effectue normalement. Au-delà de 0,7°C/h, des inclusions apparaissent dans le cristal. Si on l'augmente encore cette vitesse, le cristal se détache du bain. La vitesse optimale semble se situer à 0,6°C/h [KOUTA, 1996].

2.3.5 Les germes

La qualité du germe initiale joue un rôle essentiel dans le processus de croissance. Lors du contact d'un germe cristallin dans un bain en surfusion, toute aspérité peut enclencher un processus de cristallisation anarchique, qui conduirait ainsi à un polycristal. Aussi, la préparation du germe est essentielle pour la réussite d'une mono-cristallisation. Cette préparation consiste à un effilement du germe, puis une attaque chimique afin de supprimer les éléments polycristallins et d'adoucir la couche abrasive en surface. L'attaque chimique se fait avec de l'acide ortho-phosphorique à 100°C pendant 2 à 3 minutes. Au-delà de ce temps, le contrôle de l'attaque est moins aisé. Ainsi des germes polis, attaqués chimiquement et au préalable orientés sont de bons supports pour la croissance de la phase β [KOUTA, 1996] (Fig. II.8).

Les germes donnent l'orientation du cristal. Les meilleurs résultats pour la production de cristaux cylindriques ont été obtenus avec des germes orientés (001). Cependant dans l'optique d'une meilleure utilisation du volume cristallisé des essais ont été réalisés avec des germes orientés dans la direction d'accord de phase. Mais au-delà de l'angle $\theta_{PM}=22,8^\circ$, la forme du cristal obtenu n'était plus utilisable (cristaux en dents de scie) [KOUTA, 1996].



**Figure II.8- Germes cristallin a) germe effilé et rodé
b) puis attaqué à l'acide ortho-phosphorique durant 2mn. A 100°C [KOUTA, 1996]**

L'utilisation d'une tige de platine en guise de germe est également possible. La haute conductivité du platine va permettre d'extraire suffisamment de chaleur, ce qui est une condition importante pour maintenir un fort gradient axial. Une germination de ce type est généralement polycristalline. Par la technique de « necking », qui consiste à diminuer au maximum le diamètre du cristal formé pour redémarrer sur un seul microgerme, on peut arriver à obtenir un monocristal.

L'inconvénient de l'utilisation d'un germe à base de platine, réside dans l'orientation aléatoire de la direction de tirage [KOUTA, 1993]. Néanmoins, et nous le verrons plus tard, les conditions de fort gradient thermique induisent souvent une orientation préférentielle.

2.4 Conclusion

Les paramètres que nous avons tirés des travaux de Kouta et al. qui permettent d'obtenir de bons cristaux β -BBO par la méthode Czochralski. Sont les suivants :

- température de croissance en dessous de 1050°C
- gradient de température axial de 1250°C/cm
- rotation et tirage respectivement égaux à 20tr/mn et 0,6mm/h
- vitesse de refroidissement optimale de 0,6°C/h

Les germes utilisés lorsqu'ils seront cristallins seront orientés (001). Dans les autres cas une tige de platine servira de point froid.

3 LES METHODES CZOCHRALSKI ADAPTEES

Afin d'améliorer la qualité des cristaux obtenus, la méthode de Czochralski directe a été mise en oeuvre de façon différente par plusieurs auteurs [KIMURA, 1996], [SANGEETA, 2001]. Leurs résultats sont présentés dans le paragraphe suivant. L'optimisation passe essentiellement par le type de matériel utilisé, par la composition du bain, ainsi que par la mise au point de paramètres de croissance mieux adaptés.

3.1 La méthode Czochralski avec germe tube Platine

La croissance de la phase basse température du métaborate de baryum est délicate. En effet, lorsque le germe β est à l'approche du bain chaud de BBO, il peut transiter en phase haute température (phase α). Aussi, pour que cet effet soit minimisé, on remplace le germe cristallin par un point plus froid, une tige de platine, lequel matériau draine beaucoup plus facilement la chaleur (Fig. II.9).

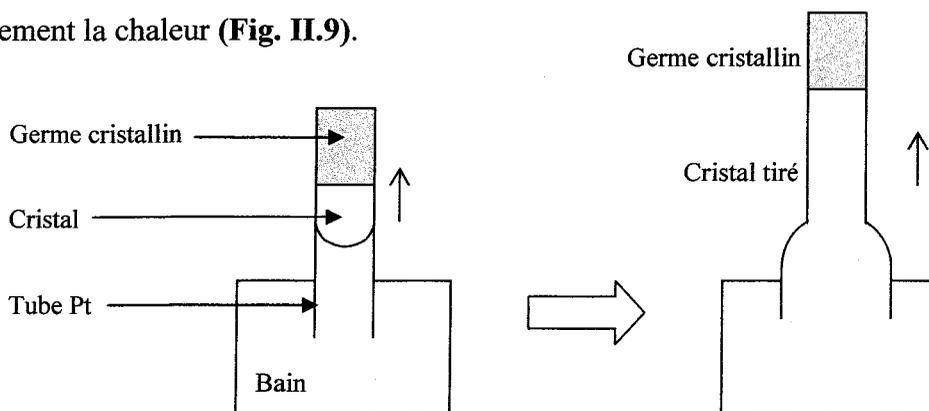


Figure II.9- Schéma de la croissance Cz-Pt : Tube Pt : $\varnothing=2\text{mm}$, $L=70\text{mm}$, Epaisseur parois= 1mm dans un creuset $\varnothing=40\text{mm}$, $L=40\text{mm}$. [KIMURA, 1996]

Afin d'obtenir un véritable monocristal, la tige de platine est remplacée par un tube de platine associé à un germe cristallin. Tout d'abord la germination d'un polycristal se fait à l'intérieur du tube de platine grâce à l'action capillaire des parois. Le capillaire étant par définition de petite taille, il va progressivement sélectionner un microgerme monocristallin à la manière de la technique de « necking ». Cette technique a été réalisée avec succès par l'équipe du National Research Institute for Metals (JAPON) pour l'obtention de cristaux de β -BBO [KIMURA, 1996] (Fig. II.10).

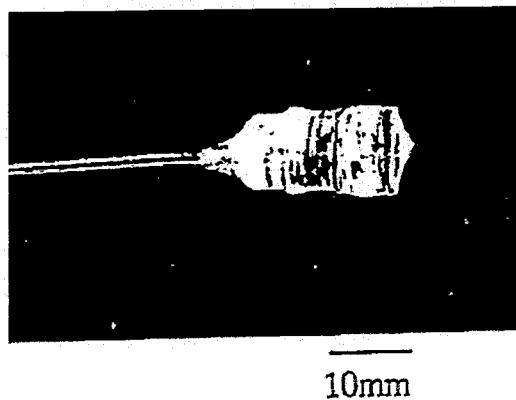


Figure II.10- Cristal formé par la technique Cz- tube de platine.

Le gradient axial est de $300^{\circ}\text{C}/\text{cm}$ et la température de croissance de 1050°C .

(Tirage : $5\text{mm}/\text{h}$, rotation : $5\text{tr}/\text{mn}$) [KIMURA, 1996]

Le germe BBO demeure dans la phase basse température du fait de la protection thermique du tube de platine. De plus, le diamètre fin du tube de platine favorise une régularisation progressive du polycristal vers le monocristal sans transition de phase.

3.2 La méthode Czochralski sous atmosphère particulière

La croissance de la phase β de BBO doit s'effectuer à une température de l'interface solide-liquide légèrement en dessous de 1050°C . En pratique, cela signifie qu'il faut appliquer un fort gradient de température, de l'ordre de $1250^{\circ}\text{C}/\text{cm}$, de façon à maintenir la surfusion du bain. L'environnement gazeux de la croissance est un moyen technique d'améliorer la surfusion.

Une mesure d'analyse thermique différentielle (ATD) (**Fig. II.11**) réalisée dans une atmosphère d'oxygène et d'argon met en évidence l'influence de l'environnement sur la surfusion.

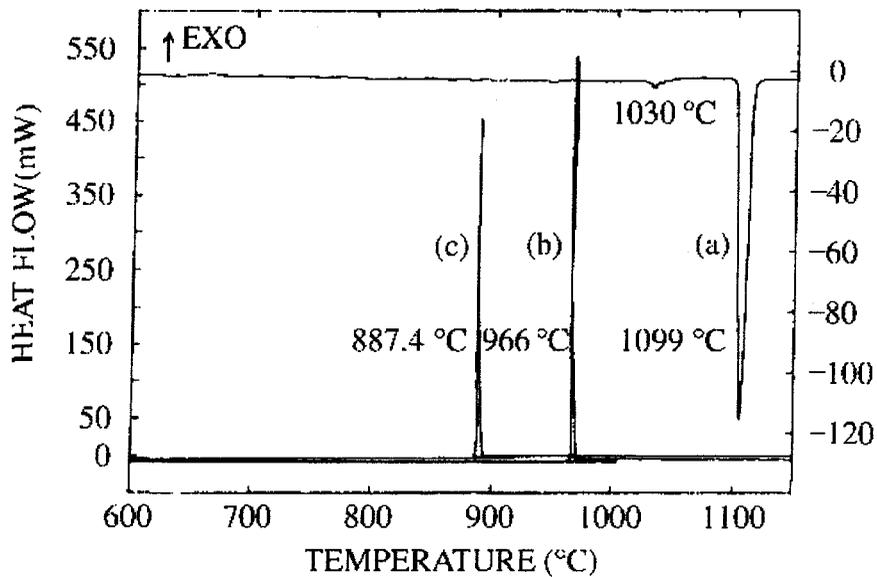


Figure II.11- Enregistrement ATD [SANGEETA, 2001]

- a) d'un cycle de chauffage sous atmosphère d'oxygène /argon,**
- b) d'un cycle de refroidissement sous oxygène**
- c) d'un cycle de refroidissement sous argon pur**

Les pics sur la figure (**Fig. II.11**) correspondent à un changement de phase (fusion ou cristallisation) pour des températures bien définies :

- sous oxygène, la fusion s'effectue à 1099°C (courbe a) et la cristallisation apparaît à 966°C (courbe b)
- sous argon (ou azote), la fusion se situe toujours à 1099°C (a) et la cristallisation à 887°C (courbe c).

Il apparaît que la nature de l'atmosphère gazeuse permet de diminuer la température de cristallisation. Cette capacité permet donc de travailler à des températures plus basses et donc plus proches des températures de stabilité de la phase β [SANGEETA, 2001]. Cependant, aucune information n'est donnée sur la composition du cristal d'un point de vue stœchiométrique en particulier sous oxygène.

3.3 La méthode Czochralski avec $Ba(B_{1-x}M_x)_2O_4$ (M : Al ou Ga)

La difficulté du contrôle des paramètres de croissance de la méthode Czochralski directe, notamment à cause de la nucléation instable de la phase basse température du métaborate de baryum, a motivé des travaux sur une autre méthode explicitée comme suit :

- le processus consiste à mettre en œuvre un verre dans un système ternaire $BaO-B_2O_3-Al_2O_3$ (ou Ga_2O_3). Ce processus permet lui aussi d'augmenter la capacité de surfusion.

- lorsque le pourcentage de substituant augmente, il apparaît une diminution à la fois de la température de fusion et de la température de cristallisation (**Fig. II.12**).

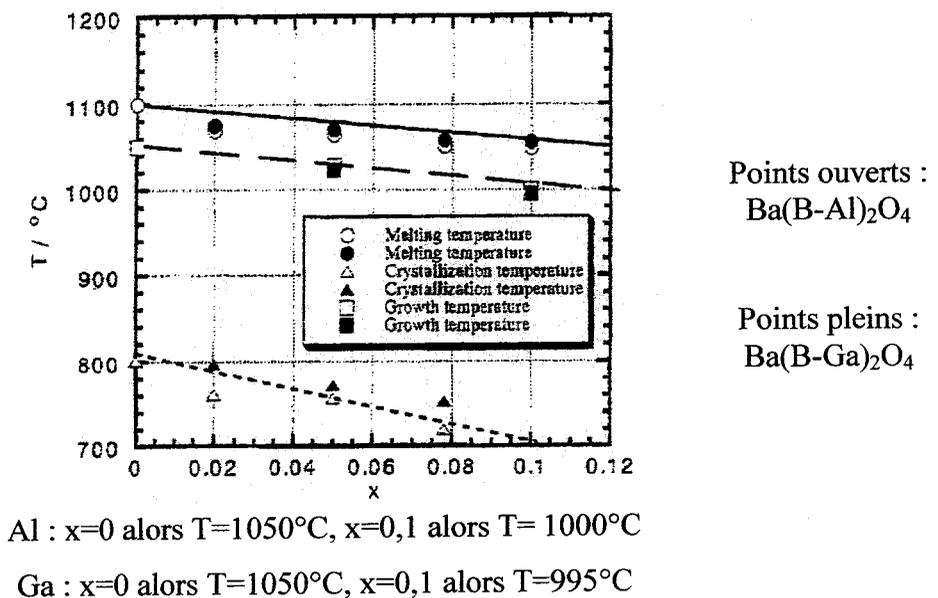


Figure II.12- Relation entre la température de cristallisation et le taux de substituant [KIMURA, 1997]

Pour une valeur de concentration du composant M (Al, Ga), comprise entre 0 et 0,1%, les conditions favorables à la croissance d'un cristal de phase β sont plus stables. Tandis que pour une valeur supérieure, la croissance du verre BBMO ($BaAl_2O_4$ ou $BaGa_2O_4$) prend le dessus sur celle du cristal. La croissance proprement dite dans ces conditions altérées, a été effectuée par la méthode Cz-Tube de platine décrite précédemment. La substitution dans la préparation des matériaux de départ d'un pourcentage de bore diminuerait la transition de phase α - β de BBO. Par ailleurs, cette technique augmente la dureté du cristal ce qui peut permettre d'optimiser l'utilisation pratique de ce type de matériau [KIMURA, 1997].

4 CONCLUSIONS

La croissance de métaborate de baryum s'effectue par les deux méthodes TSSG et Czochralski directe (Cz). Les différentes variantes de la méthode Czochralski présentées dans ce chapitre (**Tab. II.2**) viennent renforcer l'intérêt de la méthode de croissance Cz pour des cristaux de BBO de bonne qualité. En effet, ces méthodes semblent améliorer les propriétés mécaniques et thermiques des cristaux BBO. Cependant, peu d'informations sont données sur les performances ONL de ces cristaux.

	Cz-Pt tube	Cz-verre	Cz-gaz actif
Particularités	Germe : tube en platine	Substituant du bore Al ou Ga	Atmosphère d'azote
Température de Croissance	< 1050°C	~ 1000°C	~ 887°C
Gradient axial	300°/cm	300°/cm	~30°/cm
Tirage	5mm/h	2-5mm/h	1mm/h
Rotation	15tr/mn	10-15tr/mn	
Remarques	- Technique de necking plus aisée - Germination sans transition de phase	- Diminution de la température de cristallisation - Solidité du cristal - contrôle délicat du substituant	- Diminution de la température de cristallisation sans apport de Na - meilleur résultat que sous oxygène

Tableau II.2- Résultats sur les méthodes Cz adaptées

Le chapitre suivant présente les diverses adaptations que nous avons mises en œuvres dans notre Laboratoire pour l'obtention de cristaux de BBO de bonne qualité.

CHAPITRE III CROISSANCE DE METABORATE **DE BARYUM PAR LA METHODE CZOCHRALSKI**

INTRODUCTION

L'objectif majeur de ce travail correspond à l'obtention de cristaux de phase β du métaborate de baryum de bonne qualité. Comme nous l'avons montré précédemment, la croissance par la méthode Czochralski du métaborate de baryum en phase basse température a été découverte par Ovanesyán [OVANESYAN, 1989] et développée par Kouta et al. [ITO, 1991], [KOUTA, 1990], elle permet d'obtenir des échantillons de bonne qualité, par rapport aux cristaux tirés par la méthode de tirage à partir d'une solution.

Dans ce chapitre, nous présenterons les résultats de croissance de β -BBO obtenus dans notre four de croissance. Dans une première partie, nous décrirons les équipements qui ont permis la croissance et la mise en forme des cristaux. Ensuite nous détaillerons la technique de synthèse des poudres de départ, étape préliminaire à la croissance. Une troisième partie sera consacrée aux résultats de croissance proprement dits obtenus par la mise au point des paramètres de croissance et particulièrement de l'environnement thermique du bain de BBO. Enfin dans une dernière partie, nous présenterons le bilan des résultats obtenus.

1 LES EQUIPEMENTS

Dans ce premier paragraphe, nous présenterons tous les appareillages qui nous ont permis de mettre au point le processus de croissance du métaborate de baryum. Ceci concerne donc toutes les étapes, de la synthèse des matériaux de départ à la mise en forme des échantillons en passant par la croissance proprement dite.

1.1 Le four de synthèse des matières premières

Nous utilisons au laboratoire un four à moufles CARBOLITE-OSI. Ce four résistif possède des parois réfractaires permettant d'atteindre des températures jusqu'à 1200°C. Le volume intérieur est de 30x30x30 cm³. Le four est régulé par un régulateur de température de type EUROTHERM 918. Ce régulateur permet de mettre au point des programmes de chauffe par successions de rampes et de paliers. Les vitesses de chauffe sont définies en degré Celsius par minute et les paliers en minutes.

Un système d'aspiration d'air récupère les gaz de réaction ; les synthèses s'opèrent à l'air sous pression atmosphérique.

1.2 Le four de croissance Czochralski

Le dispositif expérimental représenté sur la figure suivante (**Fig. III.1**), a été utilisé pour la croissance de BBO. Nous allons donc détailler tous les éléments de ce four ainsi que leur rôle technique.

Le dispositif de croissance cristalline est composé d'un four à induction STEIN HEURTEY- PHYSITHERM. L'inducteur en cuivre (type 1 GECO 9μF) est couplé à un générateur apériodique (type GHMF 12 AP) d'une puissance de 12kW. La température maximale est de 1600°C.

L'enceinte du four est en acier inoxydable à double paroi permettant une circulation d'eau de refroidissement. Un couvercle également à double paroi réalisé en acier inox ferme l'enceinte. Trois hublots situés sur le couvercle ($\varnothing_{int} = 22\text{mm}$) permettent de suivre visuellement l'évolution de la croissance et l'insertion des thermocouples. L'enceinte est couplée à un système de pompage primaire (pompe à palettes) pour faire le vide et dispose d'une entrée pour l'utilisation de gaz.

Ce four possède deux têtes de tirage, l'une dite supérieure porte le germe et l'autre inférieure porte le creuset. Ces têtes de tirage supportent des moteurs RAGONOT qui assurent la rotation et la translation en cours de croissance. Les vitesses de rotations et de tirage sont comprises respectivement entre 1 et 45tr/mn et 0,1 et 18mm/h.

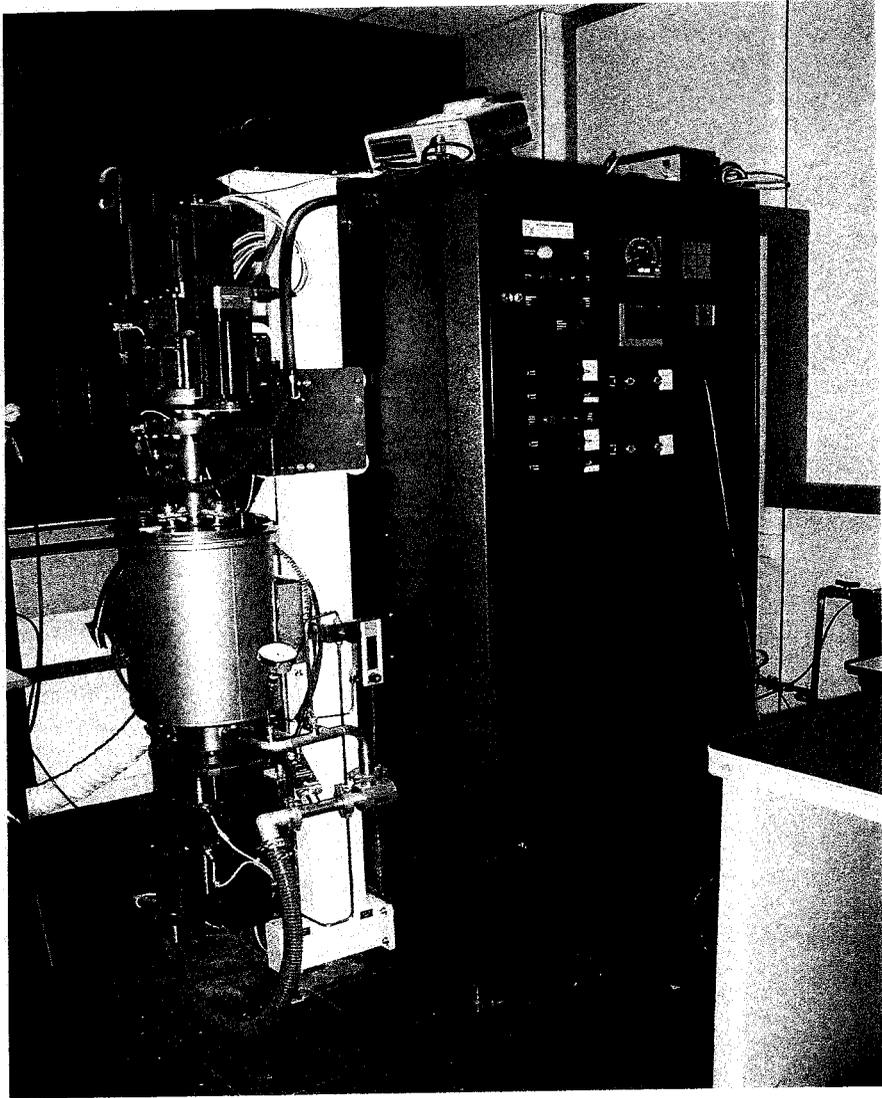


Figure III.1- Photo du dispositif de croissance cristalline utilisé au MOPS

Le four de croissance est relié à une armoire électrique contenant les différents systèmes de commande et de contrôle du four : Vitesse de rotation et de translation des têtes, régulateur EURO THERM 902, commande de la pompe primaire et afficheur de pression de l'enceinte, ainsi qu'un panneau lumineux indiquant les défauts éventuels.

Le régulateur est lui même connecté au générateur CELES et à un ordinateur. A l'aide du logiciel informatique IPSG Version 2.04, nous programmons le régulateur. Celui ci fonctionne en boucle fermée, c'est-à-dire qu'il contrôle directement la puissance à la sortie de ses bornes et non la puissance réelle délivrée par le four (Remarque : c'est un point d'évolution à prévoir).

L'enceinte du four de croissance est détaillée dans le schéma suivant (Fig. III.2).

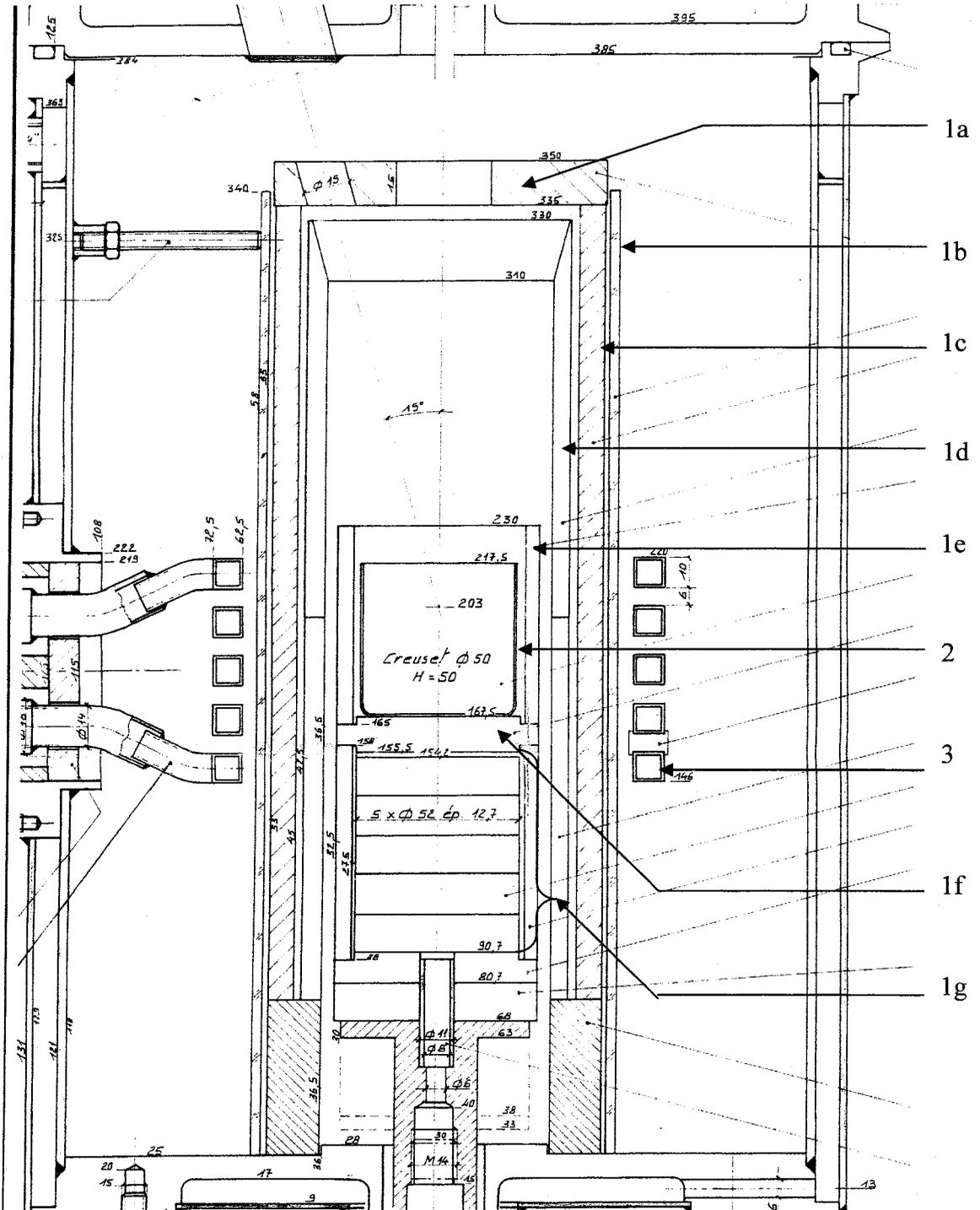


Figure III.2- Schéma du four de croissance cristalline

1- Eléments réfractaires

Les éléments réfractaires autour du creuset sont de types différents avec un diamètre interne (\varnothing_{int}) et une épaisseur (e) propres à chaque élément :

1a- Un couvercle composé d'alumine poreuse (type SALI ; de chez ZIRCAR), d'épaisseur, $e= 13\text{mm}$. Elle est percée de trois trous de visualisation et d'un trou de passage pour la canne de tirage.

1b- un tube en quartz ($\varnothing_{int}= 110\text{mm}$ et $e= 3\text{mm}$) proche des spires de chauffe ;

1c- un tube en alumine poreux (type SALI de chez ZIRCAR, $\varnothing_{int}= 90\text{mm}$, $e= 8\text{mm}$ et $h=270\text{mm}$) ;

1d- un tube en céramique poreux (type C530, de chez AMTS, $\varnothing_{int}= 73\text{mm}$ et $e= 6\text{mm}$) ;

1e- un tube en céramique poreux (type C530, de chez AMTS, ($\varnothing_{int}= 55\text{mm}$ et $e= 4,5\text{mm}$) proche du creuset ;

1f- une plaque d'alumine étanche (99,7% Al_2O_3 , AMTS) qui sert de support de creuset ;

1g- ensemble d'isolateurs thermiques entre le creuset et la canne de la tête de tirage inférieure.

2- Creuset en Pt (50mm x 50mm x 1mm)

Le creuset utilisé est en platine. Ce matériau particulièrement prisé pour sa haute résistance thermique ne réagit pas non plus chimiquement avec les borates.

Nous avons utilisé un creuset de forme cylindrique de $\varnothing 50\text{mm}$ x $H 50\text{mm}$, c'est-à-dire une capacité de 98 cm^3 . Dans le cas de la croissance de métaborate de baryum par exemple, la charge maximale utilisable dans ce creuset est de 377g . L'épaisseur de platine de 1mm est suffisamment importante pour que le creuset ne se déforme que très lentement après plusieurs croissances. Nous avons observé après 20 croissances successives une augmentation du diamètre de l'ordre de 20% sur la moitié inférieure du creuset.

3- Spires de chauffe en cuivre

Un tube creux en cuivre de section carrée ($l = 1\text{cm}$), s'enroule autour des éléments réfractaires précités en faisant cinq spires ($\varnothing_{int}= 125\text{mm}$) avec un écart entre les spires de 6mm .

1.3 Les paramètres de mesure

1.3.1 Le thermocouple

Les mesures de température sont effectuées avec un thermocouple Pt/ Pt-Rh 10% et directement lues sur un mesureur de température (THERM 3280-6).

L'introduction d'un thermocouple conducteur dans un four radiofréquence nécessite une caractérisation. Pour cela, nous avons relevé les diagrammes de fluctuation de la température d'un bain de BBO à l'aide d'un enregistreur (SERVOGOR S6). Les mesures de température sont prises à l'intérieur et au-dessus de la surface sur l'axe central du creuset. Le signe algébrique vient indiquer la position du thermocouple par rapport à la surface du bain. Les valeurs positives sont au-dessus du bain et négatives en dessous.

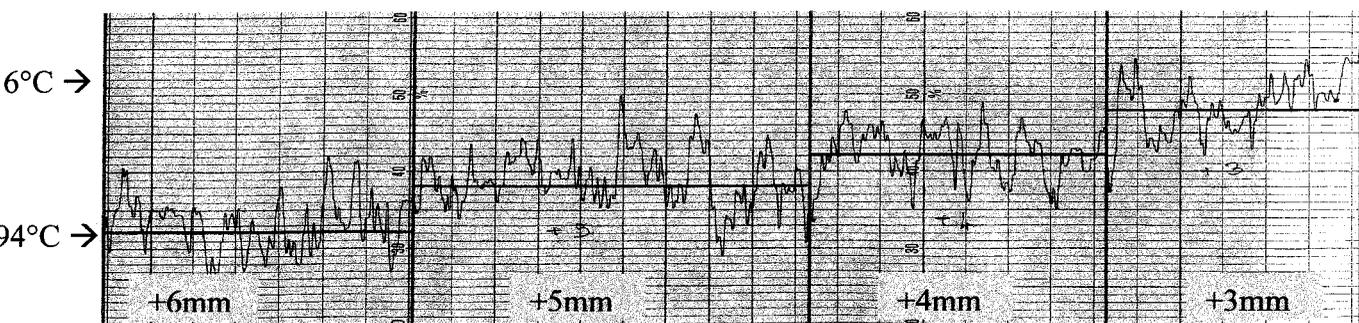


Figure III.3.a- Diagramme des températures au-dessus du bain

Ce diagramme (**Fig. III.3.a**) représente l'agitation thermique vue par le thermocouple au-dessus du bain en fusion. Les lignes rouges délimitent les extrémités des enregistrements de température pour des positions de 3mm à 6mm au-dessus du bain. La vitesse de déplacement du papier enregistreur est constante à 3mm/s.

Les relevés des températures moyennes entre 994°C et 1016°C permettent de donner une échelle de 2,2°C/division. A la position +4mm proche de la surface du bain il y a une fluctuation de la température de 22°C.

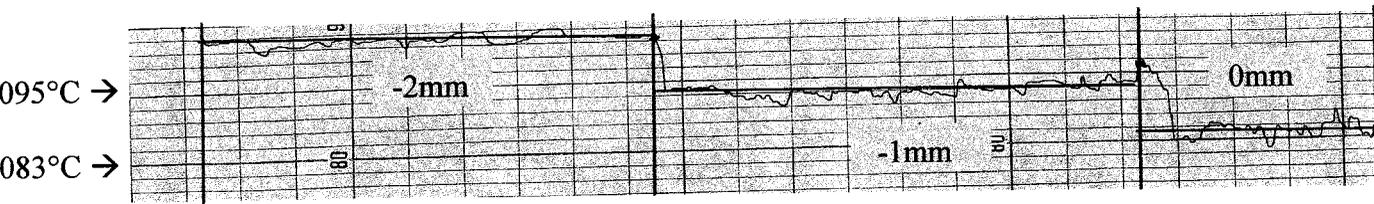


Figure III.3.b- Diagramme des températures à l'intérieur du bain

Dans ce deuxième diagramme (Fig. III.3.b), les mesures de températures notées par l'enregistreur sont effectuées pour des positions du thermocouple en dessous du bain. La surface du bain est située à la position 0mm. Ces différentes mesures sont également prises avec la même vitesse de défilement de l'enregistreur.

Un constat immédiat montre que l'agitation thermique est moins importante dans le bain. La température fluctue par exemple de 4°C à la position -1mm. En allant de la position 0mm, à la position -2mm, il y a de moins en moins de fluctuations.

A l'aide de l'enregistreur nous avons quantifié la fluctuation thermique du bain à l'intérieur du four de croissance vue par le thermocouple Pt/Pt-Rh 10%. En dessous du bain, elle est évaluée à 4°C, et très proche au-dessus du bain, à 22°C.

1.3.2 La visualisation

La visualisation à l'intérieur du four de croissance s'effectue à travers des hublots. Il en existe trois positionnés sur le couvercle du four, en faisant un angle de 20° par rapport à l'axe principal du four, pour avoir une vue de toute la surface du bain dans le creuset. Des filtres en plexiglas transparents ferment hermétiquement les hublots. Une lampe halogène éclaire l'enceinte à travers un des hublots. Les deux autres sont utilisés pour la visualisation.

Nous avons installé une caméra CCD, fixée sur un des hublots, pour surveiller durant toute la durée du processus. Les enregistrements des différentes étapes permettent de modifier l'évolution du diamètre en ajustant le programme de chauffe du four de croissance.

1.4 La mise en forme des cristaux

La mise en forme passe par l'orientation des cristaux massifs, leur coupe suivant des directions prédéfinies et leur polissage pour l'application aux systèmes optiques. Nous présentons donc ici les différents appareils qui permettent de procéder à ces opérations.

1.4.1 Les appareils d'orientation

Lorsque les cristaux sont sortis du four à la fin de la croissance, il faut les orienter en vue des différentes mesures pour la caractérisation du matériau. Nous utilisons au laboratoire un microscope BH-2 UMA et une binoculaire SZ-STB1 (OLYMPUS) (**Fig. III.4**).

Ces deux appareils de mesures possèdent un polariseur et un analyseur montés en parallèle. Les objectifs du microscope ont un grandissement de 2,5 minimum et 50 maximum pour un grossissement x10 des oculaires. De plus, il possède une lentille de Bertrand. La binoculaire a le même grossissement des oculaires (x10) et un grandissement maximal de 10.

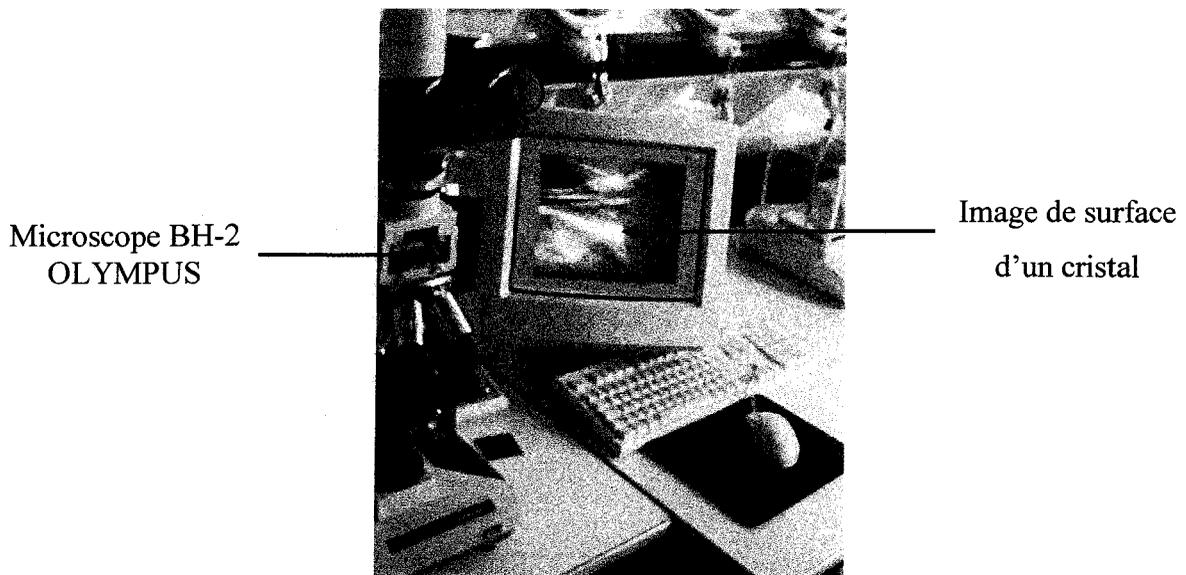


Figure III.4- Photo du dispositif d'orientation.

Le cristal examiné présente une variation de lumière due à son inhomogénéité

Le microscope est équipé d'une caméra qui est reliée à un logiciel de traitement d'image (**Fig. III.4**).

La technique d'orientation sera détaillée au chapitre IV paragraphe 1.1.3

1.4.2 La scie à fil

Le métaborate de baryum est un matériau « mou » (dureté Mohs=4) par rapport à d'autres cristaux tel que le LTB qui ont une dureté Mohs de 7. Ainsi pour la mise en forme des cristaux obtenus, nous utilisons une scie à fil Well 3241 (ESCIL) (**Fig. III.5**).

Le fil en acier de diamètre 0,3mm est chargé de grains de diamant de 0,3 μ m de diamètre.

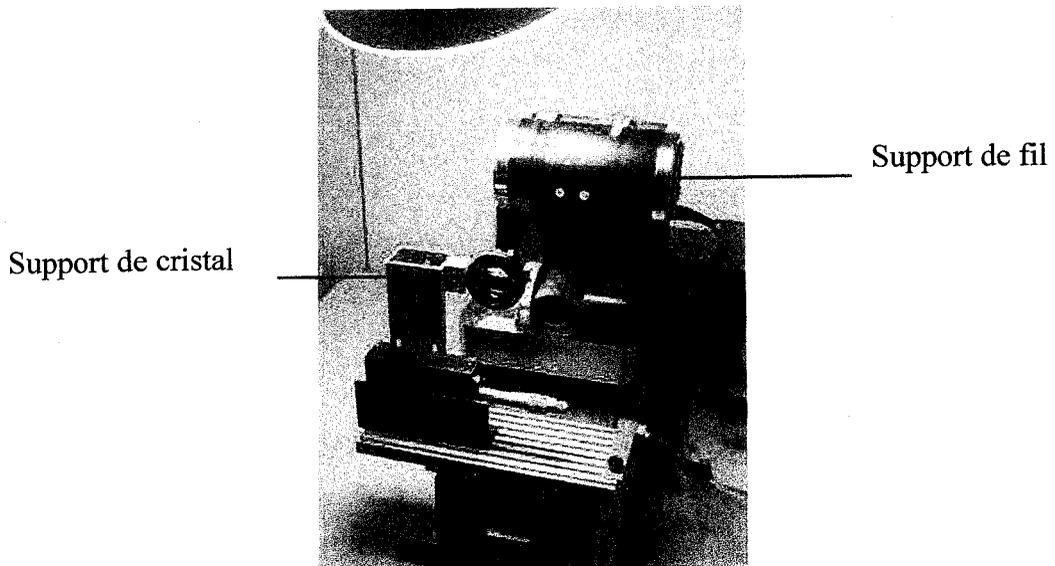


Figure III.5- Photo du dispositif de coupe.

Le goniomètre permet d'avoir accès à trois directions différentes

Le fil est entraîné mécaniquement par un mouvement alternatif à vitesse variable. Par gravité l'ensemble moteur-fil se déplace sur des rails pour venir au contact du cristal à découper, ceci assurant une pression constante sur le cristal, dans la mesure où la surface de contact fil cristal reste constante. De plus, en tournant, le fil trempe dans un bac en aluminium rempli d'une solution lubrifiante.

Un goniomètre qui sert de support au cristal peut pivoter dans trois directions différentes, afin de régler les orientations de la coupe. La précision d'orientation est de l'ordre de $\pm 1,5^\circ$ si l'on tient compte des erreurs dues à la fixation des échantillons sur le support.

1.4.3 La polisseuse

Afin de réaliser le polissage de nos échantillons, nous avons développé au Laboratoire une technique adaptée à BBO sur machine PM4 de LOGITECH (Fig. III.6). La technique de polissage sera détaillée au chapitre IV. La polisseuse est composée de :

- un plateau tournant
- un bras oscillant
- un système d'amené d'abrasif
- un contrôleur électrique de vitesse
- une tête de polissage (JIG)

Il existe deux types de plateaux, l'un en fonte pour le doucissage (rodage) et l'autre en polyuréthane pour le polissage.

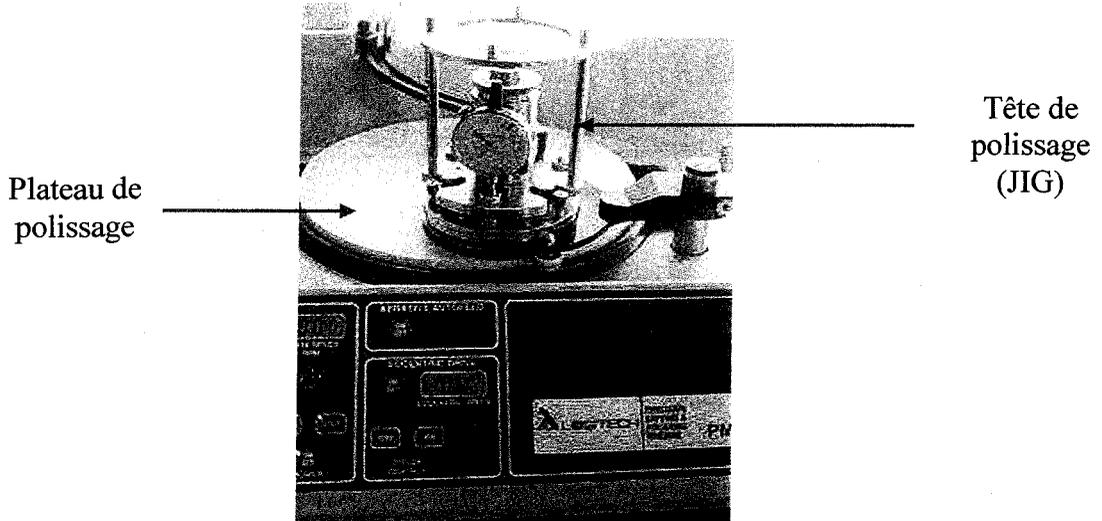


Figure III.6- Dispositif de polissage.

Le JIG retenu par la fourche est posé sur le plateau de polissage

La tête de polissage sert de support au cristal et repose sur le bras oscillant. Les mouvements de rotations du plateau et de balayage du bras entraînent le cristal sur une nappe d'abrasif pour le polissage.

1.5 Conclusion

Dans ce paragraphe, nous avons présenté les appareils qui nous ont permis de mettre au point la technique de croissance d'une part et d'autre part la mise en forme des échantillons :

- le four de synthèse ;
- le four de croissance ;
- les microscopes ;
- la scie à fil ;
- la polisseuse.

Dans la suite de notre rapport, nous parlerons des différentes étapes du processus de croissance dans lesquelles nous utiliserons les équipements que nous venons de décrire.

2 LA PREPARATION DE LA CROISSANCE

2.1 Le germe

La croissance de BBO peut être réalisée par germination du bain sur : soit une tige de platine, soit un germe cristallin. Nous avons réalisé ces deux types de germination conduisant chacun à des difficultés données.

- Sur la tige de platine au moment du contact avec le bain, des conflits d'orientation entre les microgermes apparaissent. Les cristaux formés sont alors fortement fracturés ou présentent des macles qui correspondent à des défauts de déformation : soit de glissement, soit d'empilement, de l'ordre cristallin d'origine.

- Le germe cristallin de phase basse température entre au contact du bain à une température au-dessus de la température de transition α - β . Cette action peut alors faire transiter le germe cristallin en phase haute température. Le bain étant en surfusion, il n'y a pas de fusion du germe lors du contact. Les microcristaux à la surface peuvent alors devenir des microgermes.

2.1.1 Les supports de germination

2.1.1.1 La tige de platine

Pour effectuer les premières croissances, nous avons utilisé des tiges de platine en guise de germes. Le platine est un métal qui draine fortement la chaleur et le contact avec le bain, dans les conditions appropriées, favorise la germination des cristaux de phase β . Cette technique nous a permis d'obtenir des cristaux dont nous avons ensuite tiré les germes cristallins pour une croissance orientée.

Nous avons aussi remarqué que dans le cas d'une croissance directe sur tige de platine sans effectuer de réduction de diamètre, la croissance se faisait préférentiellement suivant une direction proche de celle de l'axe de plus haute symétrie qui est aussi l'axe optique.

2.1.1.2 Le germe cristallin

La cristallisation de la phase β , pose ainsi une problématique : comment atteindre la phase instable de BBO sans occasionner de brutale cristallisation du bain ou de transition de phase β - α au moment du contact entre le bain et le germe ? En effet, le bain est alors en surfusion, à une température de 1050°C, c'est-à-dire en dessous de la température de fusion mais au-dessus de la température de transition de phase α - β valant 925°C.

Pour éliminer le problème de germination multiple cité précédemment, nous avons pensé utiliser une technique de « necking » qui consiste à diminuer fortement le diamètre du cristal formé pour redémarrer sur un microgerme. Cependant cette opération est délicate et nécessite un contrôle par pesée du cristal, actuellement en cours de mise en place dans notre Laboratoire.

2.1.2 La préparation du germe

2.1.2.1 La préparation chimique du germe

Pour éviter la poly-cristallisation à l'instant du contact avec le bain, il est nécessaire d'avoir un germe sans aspérité et sans contrainte mécanique.

Pour cela les germes utilisés ont été préparés à partir de la méthode proposée par KOUTA et al. [KOUTA, 1996].

D'abord on procède à un premier polissage mécanique des germes pour obtenir une forme en pointe avec du papier de polissage de taille de grain $3\mu\text{m}$ puis sur du papier de taille de grain $1\mu\text{m}$ lubrifié à l'éthanol. Ensuite, les germes sont plongés dans de l'acide ortho-phosphorique 85% à 100°C pendant 2mn. Au-delà de ce temps, les cristaux deviennent laiteux.

2.1.2.2 La mise en place du germe

Le conditionnement du germe est effectué afin d'assurer deux fonctions :

- la protection mécanique et thermique du germe
- le contact thermique permettant de drainer suffisamment de chaleur.

Le rapprochement du germe en vue du contact avec le bain s'effectue donc le plus lentement possible (20mm/h) lorsqu'on est éloigné du bain (20cm) et de plus en plus lentement (5mm/h) lorsqu'on est proche de façon à ce que le germe ne subisse pas de choc thermique risquant de le faire transiter et de le fissurer perpendiculairement à l'axe optique.

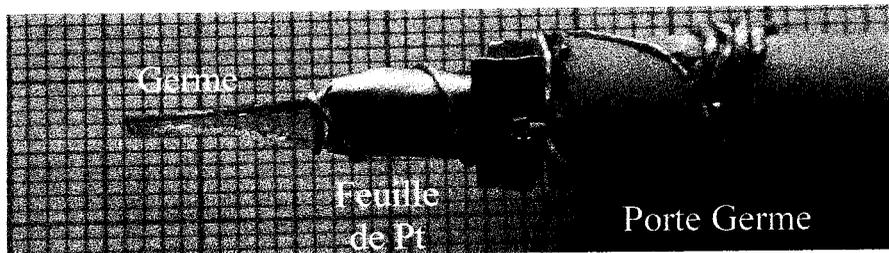


Figure III.7- Germe cristallin attaqué et maintenu

Une technique de protection du germe, qui permet de mieux conduire la chaleur, a été adaptée dans notre laboratoire après un voyage d'étude à Budapest (**Fig. III.7**). Une feuille de platine, bonne conductrice de chaleur, enveloppe la base du germe en contact avec le porte germe. Grâce à cette technique de protection du germe, nous avons observé à partir des spectres Raman que la phase basse température du germe cristallin est conservée.

2.1.3 Conclusion

La germination sur une tige de platine est réalisable, mais difficile à maîtriser car le problème de germination multiple occasionne des défauts. Une solution consiste à réaliser une réduction de diamètre mais dans ce cas la direction de croissance reste aléatoire même si nous avons observé une orientation préférentielle suivant z. Nous nous sommes donc attaché à utiliser un germe cristallin.

La qualité du cristal repose entre autres sur la qualité de la germination au moment du contact entre le germe et le bain. Nous avons amélioré nos résultats en utilisant des germes cristallins attaqués chimiquement et dont la base est enrobée d'une feuille de platine permettant de drainer suffisamment de chaleur et de le maintenir à une faible température.

2.2 La synthèse des poudres de départ de BaB₂O₄

2.2.1 La méthode de synthèse

Le premier maillon d'un processus de croissance est la préparation des poudres de départ. Nous avons choisi d'utiliser une synthèse de poudres par la méthode carbonate précédemment évoquée dans les résultats bibliographiques (**Chap. II.2.2**). Le choix de cette méthode présentait pour nous deux avantages :

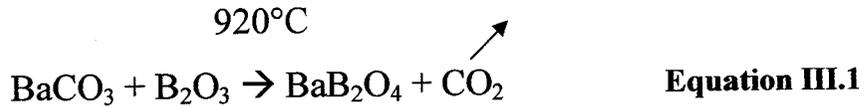
- l'amélioration des critères de comparaison avec les cristaux TSSG-BBO tirés à partir des poudres de départ de même type ;
- l'obtention des poudres de bonne qualité à coût réduit. En effet, pour la mise au point d'un processus de croissance, il faut prévoir de nombreux essais.

Les résultats obtenus par la suite nous inciteront à rester sur cette méthode de synthèse.

L'apprentissage de cette technique a fait l'objet d'un voyage d'étude à l'Institut de Recherche de Physique du Solide de Budapest (HONGRIE). Cette technique a été ensuite transférée au Laboratoire de Metz. Dans ce paragraphe, nous présentons les détails de la synthèse des poudres de BBO réalisée au Laboratoire MOPS.

2.2.2 Le processus de synthèse

La technique carbonate s'effectue en phase solide, donc ne nécessite pas une fusion des matériaux constitutifs. Elle s'appuie sur l'équation chimique suivante :



En comparaison avec la description faite dans le chapitre II (**Chap. II.2.2**), La température de réaction est de 920°C. Cette température est suffisante pour finaliser la réaction en phase solide.

Toutes les grandes étapes du processus de synthèse sont présentées dans les pages suivantes. Nous avons fait réagir du carbonate de baryum BaCO₃ (Alfa Aesar 99,95% (metals basis)) avec de l'oxyde de bore B₂O₃ (Alfa Aesar 99,98% (metals basis)) dans un ratio 1M:1M (**Fig. III.8.a**). Le poids des différentes charges est mesuré au milligramme près.

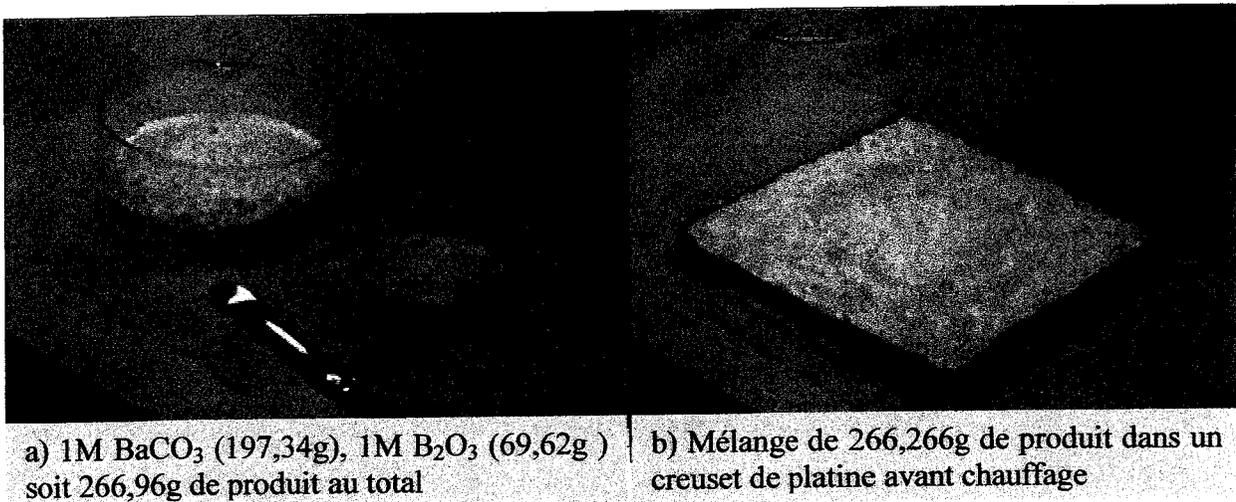


Figure III.8- Préparation de la synthèse des poudres de départ de BBO

Nous avons mélangé les deux poudres de taille de grains et de couleur différentes dans un creuset en platine (**Fig. III.8.b**), afin qu'elles forment un ensemble homogène ; c'est-à-dire lorsque la consistance est comparable à du sable légèrement mouillé.

Pour préparer les poudres de BBO nous avons chauffé cette charge dans le four à moufle présenté précédemment. Nous avons effectué plusieurs synthèses avec des charges de poids différents. Pour chaque cas, il a fallu adapter le programme de chauffe à la masse de produit. Le programme que nous avons utilisé avec le ratio 1M :1M de masse 266,96g est présenté sur la figure suivante (Fig. III.9).

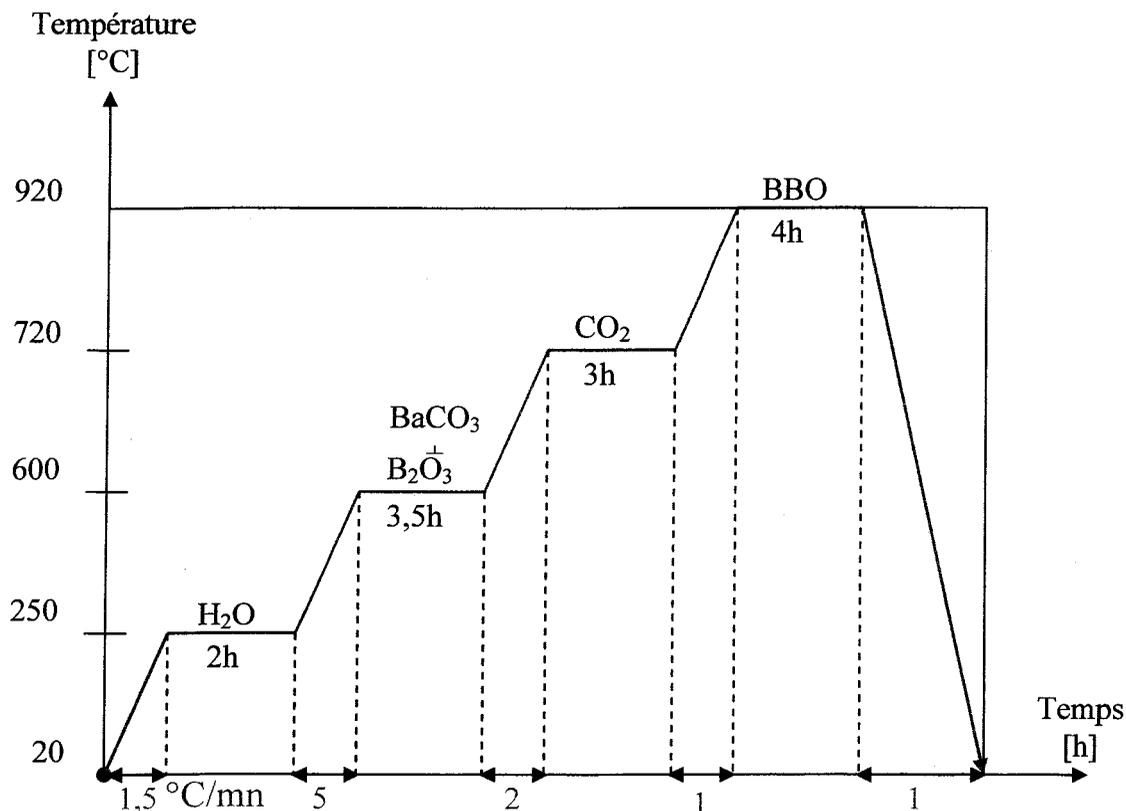


Figure III.9- Programme de synthèse de poudres de BBO pour la quantité 1M : 1M de BaCO₃ et B₂O₃ de la figure III.8.b

Ce graphe correspond à la température de réaction en fonction de la vitesse du programme de chauffe. Ceci consiste à une succession de rampes et de paliers correspondant aux étapes essentielles pour la synthèse de poudres de BBO :

- un premier palier à 250°C correspond à l'élimination de l'humidité résiduelle piégée dans les poudres d'une durée de deux heures.

- un second palier à 600°C permet de faire réagir B₂O₃ avec BaCO₃, ceci pendant une durée de trois heures et demi.

- le palier suivant à une température de 720°C correspondant au dégagement de CO₂ et dure trois heures. Il faut noter que le dégazage de CO₂ démarre au moment de la réaction entre B₂O₃ et BaCO₃ mais que de façon expérimentale, cette étape est encadrée par deux paliers. On retrouve cette décomposition dans l'analyse bibliographique (**Fig. II.6**).

- Un dernier palier à 920°C, une température proche de la température de transition α - β à 925°C, vient finaliser la réaction pendant quatre heures.

Nous avons ensuite laissé refroidir l'enceinte jusqu'à la température ambiante avec une vitesse de refroidissement de 1°C/mn. Nous avons obtenu une charge compacte de poudre (**Fig. III.10.a**).

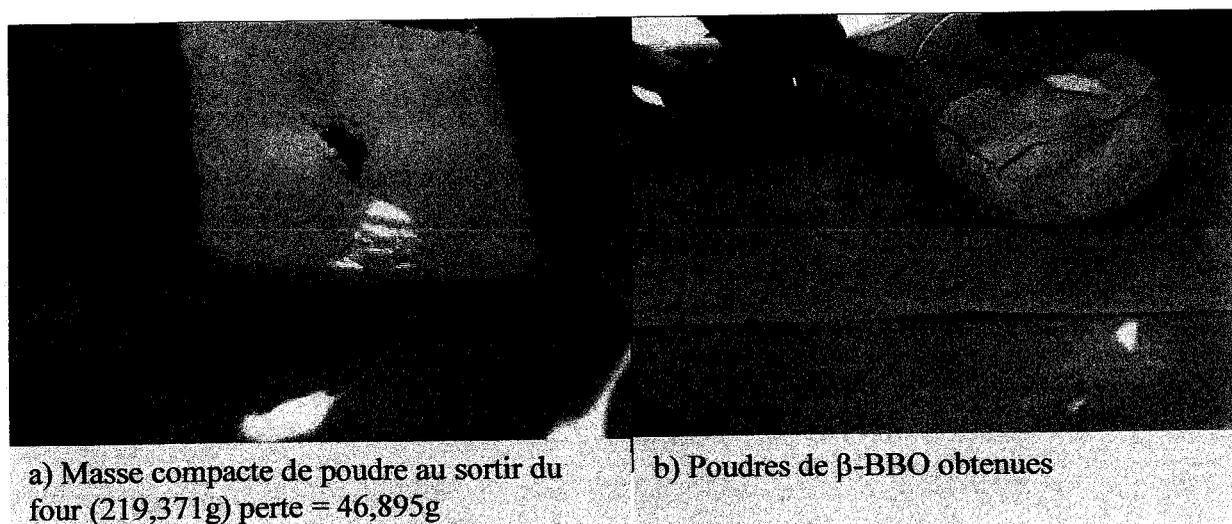


Figure III.10- Processus de synthèse de poudres de BBO

A partir du poids de cette charge nous avons déterminé la masse perdue par rapport à la masse de produit en début de synthèse. En effet l'équation de réaction nous permet de déterminer la masse de CO₂ qui doit se dégager au cours de la synthèse de BBO et ainsi de vérifier le dégazage total. Si le dégazage n'est pas complet cela implique qu'il reste des molécules de carbonate dans les poudres de départ.

Dans notre cas, on s'attend à perdre une masse de CO₂ de 44,009g durant la synthèse. Nous avons utilisé une masse de 266,266g de mélange de départ et nous avons perdu une masse de 46,895g. Cette masse légèrement plus élevée que la masse de CO₂ calculée, correspond en plus à la masse d'eau évaporée. Le risque de retrouver des groupements OH issus de H₂O et jouant le rôle d'impureté dans la structure de BBO est ainsi minimisé.

Le bloc compact de poudres obtenues est ensuite broyé pour obtenir une poudre fine (**Fig. III.10.b**) qui sera analysé par spectroscopie micro-Raman afin d'en déterminer la phase. Déjà, l'observation de cette poudre à travers la binoculaire avec un objectif de 10x10, montre la présence de petits cristaux agglutinés les uns contre les autres.

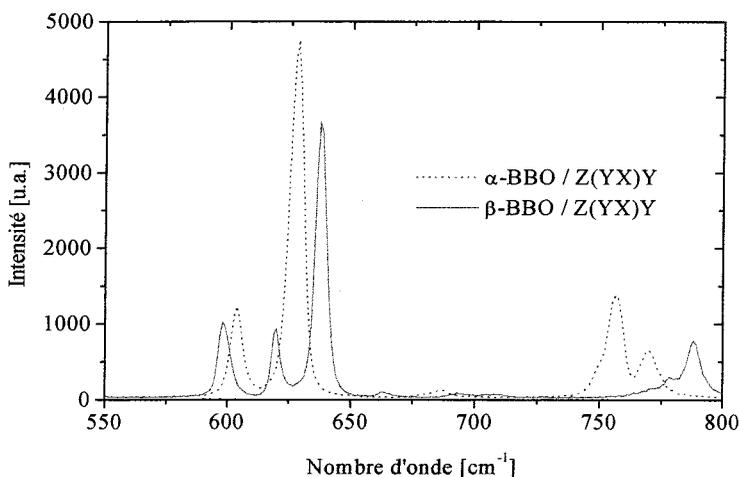
Nous n'avons pas effectué une analyse approfondie de la durée de chauffe en fonction de la masse de produit. Cependant nous avons défini des durées pour quelques masses caractéristiques.

Dans le cas d'une masse plus élevée, 400,44g par exemple, à laquelle on a rajouté la moitié de la masse utilisée précédemment (266,96g), il faut doubler la durée des paliers. Par contre, dans le cas d'une masse réduite de moitié (133,48g), le temps de réaction utilisé est le même que dans le cas 1M :1M, c'est-à-dire (266,96g). Un temps réduit de moitié ne permet pas le dégazage total de CO₂.

2.2.3 Contrôle des résultats de synthèse

Afin de vérifier la qualité et la phase des poudres obtenues, nous procédons à une première caractérisation par spectroscopie micro-Raman. Cette technique sera présentée plus en détail dans le chapitre suivant, mais déjà dans ce paragraphe, nous introduisons les bases de distinction entre les deux phases du métaborate de baryum.

Dans le cadre d'une autre thèse consacrée à la spectroscopie Raman de BBO les spectres effectués sur des cristaux sont présentés sur la figure suivante (**Fig. III.11.a**).



Les spectres Raman de BBO présentent des différences distinctes entre la phase α et la phase β . Les pics ne sont pas localisés aux mêmes positions du nombre d'onde, et en plus, ces pics apparaissent ou disparaissent suivant le type de la phase.

Figure III.11.a- Spectres Raman effectués sur cristaux α -BBO et β -BBO

Le graphe montre les spectres polarisés dans la même direction (YX) de cristaux BBO de phase α et de phase β . Un agrandissement entre 550cm^{-1} et 800cm^{-1} confirme cette distinction entre les deux phases.

Nous avons procédé à une détermination de la phase par spectroscopie μ -Raman sur les poudres obtenues, et nous avons obtenu des spectres du type de la figure suivante (**Fig. III.11.b**).

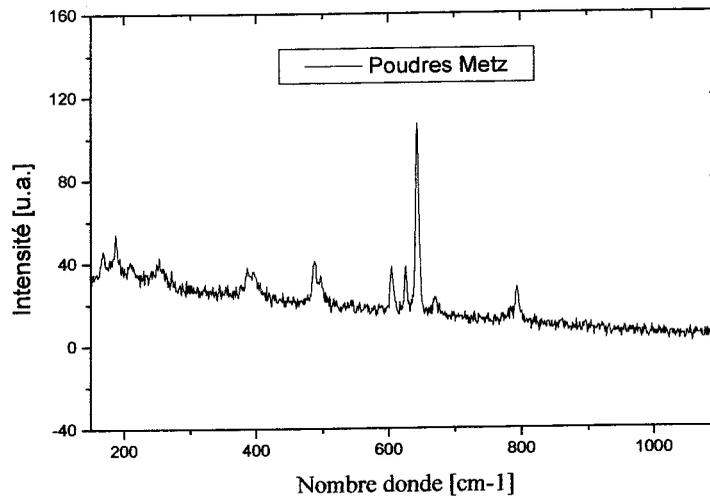


Figure III.11.b- Spectre μ -Raman effectué sur poudres de BBO synthétisées à Metz

En comparant les spectres de cristaux et des poudres, nous observons clairement que les poudres synthétisées sont de la phase β -BBO. En effet, les modes caractéristiques de la phase basse température à 600cm^{-1} , 620cm^{-1} et 638cm^{-1} sont présents dans cette configuration ; ainsi que les pics à 775cm^{-1} et 790cm^{-1} .

La présence de microcristaux est justifiée par l'existence même de ces spectres dans la mesure où par exemple des matériaux amorphes ne possèdent pas de spectre Raman.

2.2.4 Conclusion

Durant notre étude, nous avons effectué la mise au point de la synthèse de matériaux de départ pour la croissance de cristaux massifs de β -BBO. A l'aide de la méthode carbonate, nous avons obtenu des poudres de départ de métaborate de baryum en phase basse température pour la croissance de cristalline.

3 LA CROISSANCE DES CRISTAUX DE β -BBO

Dans cette section, nous allons définir les différents paramètres intervenant et jouant un rôle essentiel dans la croissance. Pour arriver aux objectifs fixés, nous adapterons la méthode de croissance d'un Laboratoire de NEC au Japon à notre matériel d'étude.

3.1 Définition des paramètres du bain et de la croissance

3.1.1 Les courants de convection

Le chauffage du bain dans le creuset va se faire des parois chaudes vers le centre du creuset qui correspond au point le plus froid. Nous le nommerons désormais « point de croissance ».

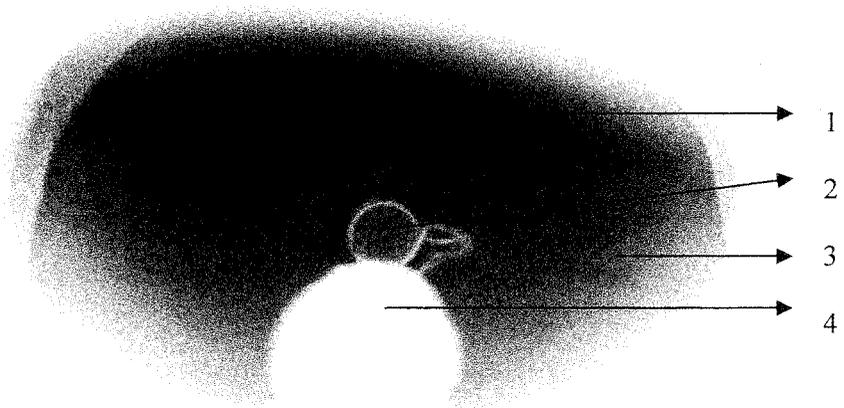


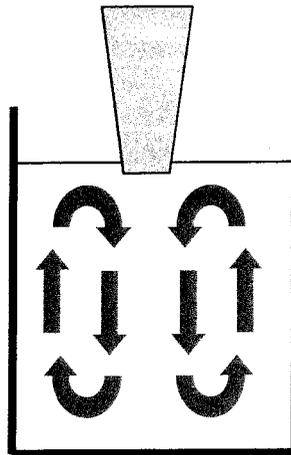
Figure III.12.a-Photo négative de la surface du bain

1) Courants de convection 2) Germe 3) Bain en fusion 4) Porte-germe

Pour un meilleur contraste la photo présentée ici est un négatif (Fig. III.12.a). Le bain est animé de courants réguliers montant le long des parois chaudes du creuset et redescendant le long de l'axe central du creuset. Ces courants de convections sont dévoilés sur la photo par les traits gris clair formant une étoile tout autour du germe. L'anneau blanc est en fait le fil de platine qui maintient le germe sur la canne de tirage.

Cette photo montre la surface lorsque le germe est en contact avec le bain. Nous avons donc un bain dynamique ; c'est-à-dire qui n'est ni statique ni fortement perturbé ; il n'y a pas de présence d'état tourbillonnaire ou chaotique. Au contraire ce bain est le siège de mouvements réguliers.

Nous avons schématisé ce phénomène pour une meilleure compréhension sur la figure (Fig. III.12.b).

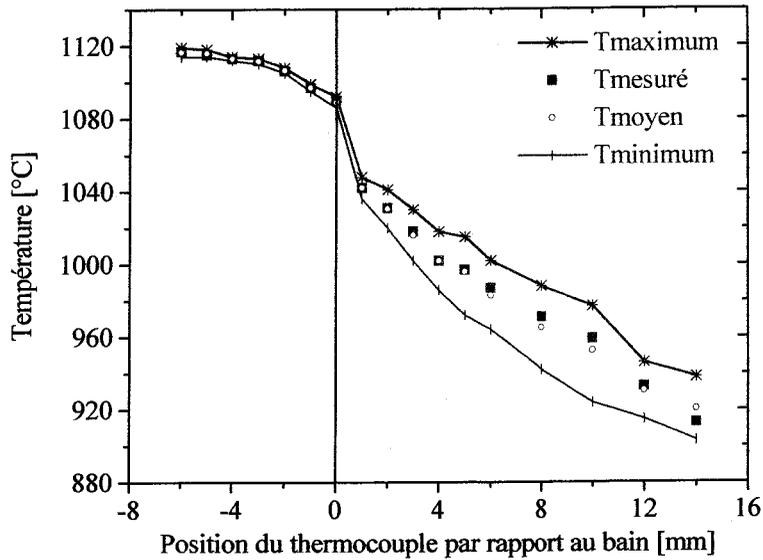


**Figure III.12.b- Schéma du bain dynamique
au moment du contact entre le germe et le liquide**

La convection régulière s'effectue à une vitesse estimée à 20tr/mn. Les diagrammes de température montreront qu'au point de croissance, la température à l'intérieur du bain est stable (4°C de fluctuation temporelle de la température).

3.1.2 L'état thermique du bain

A partir des relevés de températures tels que ceux portés sur les figures (Fig. III.3.a et III.3.b), nous avons déterminé l'allure de la température au niveau du point de croissance ainsi que l'amplitude des fluctuations thermiques à la surface de croissance (Fig. III.13).



**Figure III.13- Etat thermique à l'intérieur et au-dessus du bain
au niveau du point de croissance à 0mm**

Pour chaque point de mesure avec le thermocouple, nous avons relevé une température maximale et une autre minimale sur les diagrammes. Ceci nous a permis de déterminer la température moyenne en ce point (ronds rouges vides). La valeur Tmesurée (Fig.III.13) correspond à la température directement lue sur le mesureur de température (carrés bleus pleins).

Nous remarquons la cohérence entre les valeurs directement lues sur le mesureur de température et les valeurs moyennes déterminées à partir de l'enregistreur. La température à l'intérieur du bain présente une fluctuation d'amplitude totale de 4°C, alors qu'au-dessus du bain, elle est de l'ordre de 22°C d'amplitude, pouvant aller jusqu'à 60°C loin de la surface du bain (~10mm). L'origine de ces fluctuations est essentiellement due aux mouvements de convections de l'air au dessus du bain, en effet les gradients axiaux sont forts et l'air très chaud au dessus du creuset ne pouvant s'échapper de l'enceinte se refroidit rapidement en montant puis replonge vers le creuset.

3.2 Définition des paramètres thermiques importants et techniques de mesure

Les paramètres thermiques étudiés sont les suivants :

- P_c , la température au point de croissance ;
- G_r , le gradient radial ;
- G_a , le gradient axial ;
- G_s , le gradient de sortie.

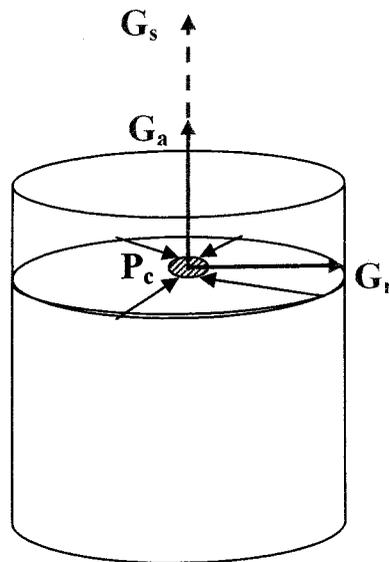


Figure III.14- Paramètres thermiques à la surface du bain
 P_c (Température au point de croissance) ; G_r (Gradient radial) ;
 G_a (Gradient axial) ; G_s (Gradient de sortie)

3.2.1 La température de croissance

La température de croissance est un paramètre essentiel pour la croissance de BBO. Elle est définie comme étant la température de cristallisation au point du contact entre le germe et le bain. Cette température est celle du point de croissance, c'est-à-dire, au point « froid » à la surface du bain vers lequel convergent les courants de convection. Ce point est représenté sur la figure par un disque hachuré, les flèches noires correspondant au sens de rotation des courants de convection (**Fig. III.14**).

Pour que la germination, lors du contact du germe avec le bain, ne se fasse pas brutalement, il est nécessaire de positionner le creuset à la bonne hauteur à l'intérieur des spires de chauffe. Ce qui permet d'ajuster les gradients de température du bain et la température de croissance au centre du creuset.

Mais lorsque le bain est en forte surfusion, c'est-à-dire dans les conditions de notre travail, les mesures de températures à l'aide d'un thermocouple dans le bain se heurtent au problème d'une germination rapide sur les fils de platine du thermocouple. Par conséquent pour connaître la position que doit occuper le creuset afin d'avoir une température en surface donnée, nous avons mesuré la dépendance de la température avec la position du creuset à des températures supérieures à 1070°C dans le bain, puis nous avons extrapolé ces mesures pour des températures inférieures

La température en ordonnée est déterminée en fonction de la position (H) du creuset à l'intérieur des spires en abscisse (Fig. III.15). Pour chaque position H, le thermocouple mesure la température tous les millimètres, à l'intérieur du bain (hC[-6mm, 0mm]) et au-dessus du bain (hC[0mm, +6mm]), au point de croissance.

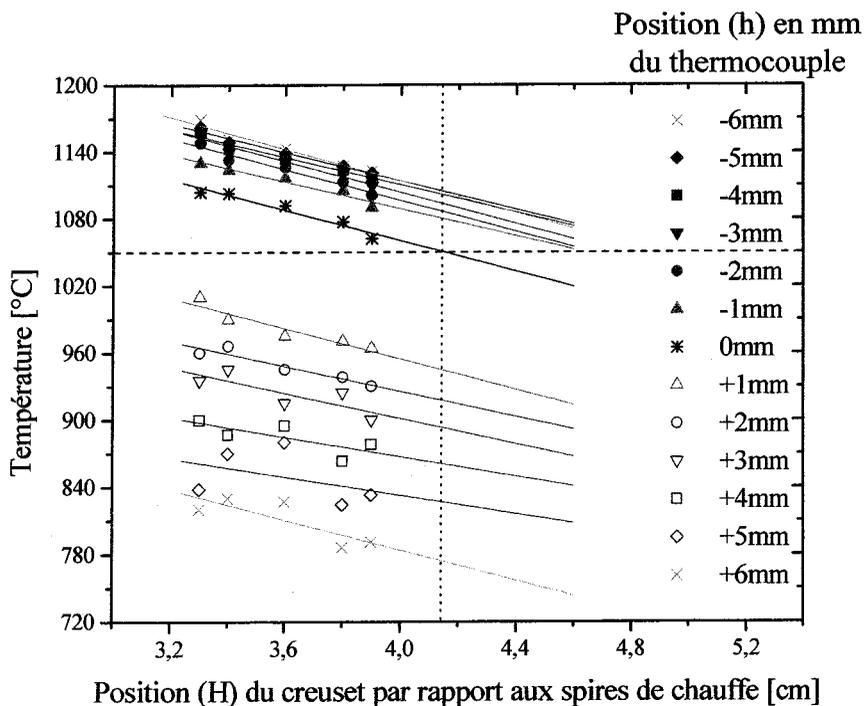


Figure III.15- Extrapolation des mesures de température en dessous du bain (valeurs négatives) ; au dessus du bain (valeurs positives)

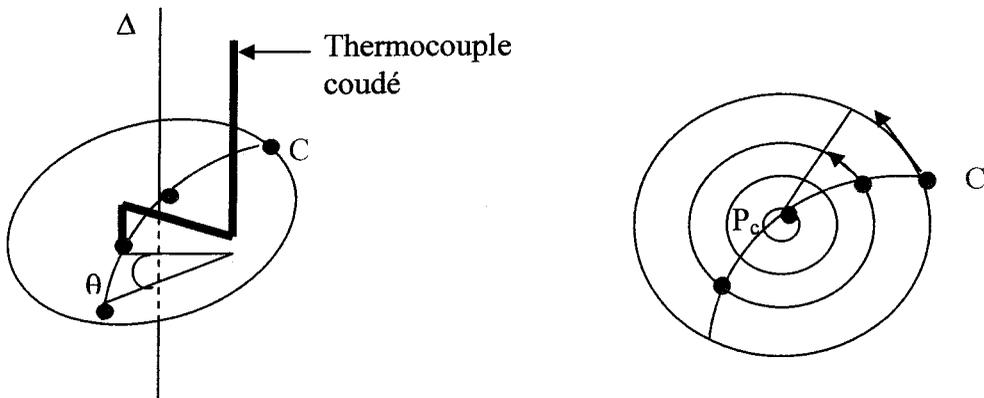
La température semble varier linéairement avec la position du creuset. Ces droites sont décroissantes et vérifient le fait que, plus le creuset sort des spires, plus la température est faible. Nous retrouvons aussi le fait qu'à l'intérieur du bain, la température est plus homogène. Le gap thermique, pour chaque position de creuset, entre les courbes à $h=+1\text{mm}$ et $h=0\text{mm}$ est en moyenne de $1000^\circ\text{C}/\text{cm}$.

La température de croissance, favorable au tirage de $\beta\text{-BBO}$, se situe dans un domaine d'intervalle de 1050°C à 1030°C . L'intersection entre la courbe de surface du bain (0mm) et la valeur limite de la température de croissance ($T=1050^\circ\text{C}$, en tiret), permet de déterminer la hauteur de creuset, la plus favorable, dans les spires de chauffe. Dans le cas présent, elle est de $H=4,1\text{cm}$ (ligne verticale en pointillé sur le graphe).

3.2.2 Les gradients de température

3.2.2.1 Le gradient de température radial

La géométrie cylindrique du four crée des isothermes de température concentriques autour de l'axe du creuset, donc du point de croissance. Le gradient de température radial correspond à la variation de la température par unité de longueur, mesurée à la surface du bain au point de croissance, le long d'un rayon.



a) Le thermocouple est coudé et par rotation d'un angle θ , nous faisons un relevé de températures à la surface du bain

b) Chaque point de mesure sur C est situé sur une isotherme qu'on peut ramener sur un rayon partant du point de croissance

Figure III.16- Mesure du gradient radial

La détermination du gradient radial de notre four de croissance se fait à partir de mesures de température prises à l'aide du thermocouple coudé ; nous avons relevé des températures à la surface du bain en faisant pivoter le thermocouple sur un arc de cercle qui passe par le point de croissance (axe Δ) (Fig. III.16.a).

Les points de température situés sur les isothermes concentriques peuvent alors être ramenés sur une droite correspondant au rayon de la surface du bain ; d'où le terme de gradient radial (**Fig. III.16.b**).

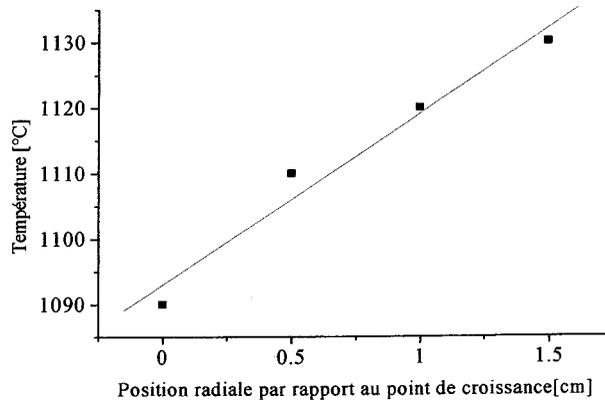


Figure III.17- Gradient radial

Dans notre cas nous avons déterminé un gradient de température radial de $27^{\circ}\text{C}/\text{cm}$ (**Fig. III.17**) cohérent par rapport aux données fournies dans le chapitre précédent (**Chap. II.2.3**).

3.2.2.2 Les gradients de température axiaux

Le gradient de température axial correspond à l'évolution par unité de longueur de la température mesurée le long d'un axe perpendiculairement à la surface du bain au point de croissance. Sa valeur analytique correspond aux pentes du graphe des températures en fonction de la position à la surface du bain. Le point correspondant à la surface du bain est un point d'inflexion.

Tout au long de notre manuscrit, nous appellerons gradient axial externe (noté G_e) le gradient axial déterminé au-dessus du bain, en opposition au gradient interne (G_i) en dessous de la surface du bain.

La figure suivante (**Fig. III.18**) présente les mesures de température et les gradients axiaux qui en découlent. Pour une position du creuset ($H=4\text{cm}$), le graphe des températures à l'intérieur et à l'extérieur du bain fondu donne une allure similaire à celle de la bibliographie (**Chap. II 2.3.2, Fig II.7, [KIMURA, 1996]**)

Nous avons procédé à des mesures de température pour la détermination des gradients axiaux avec des points de mesure par pas de 1mm pour différentes hauteurs de creuset à l'intérieur des spires de chauffe. L'équilibre thermique est atteint après chaque déplacement du thermocouple au bout d'une minute. La prise de température se fait ensuite durant 15 secondes pour minimiser l'effet des fluctuations.

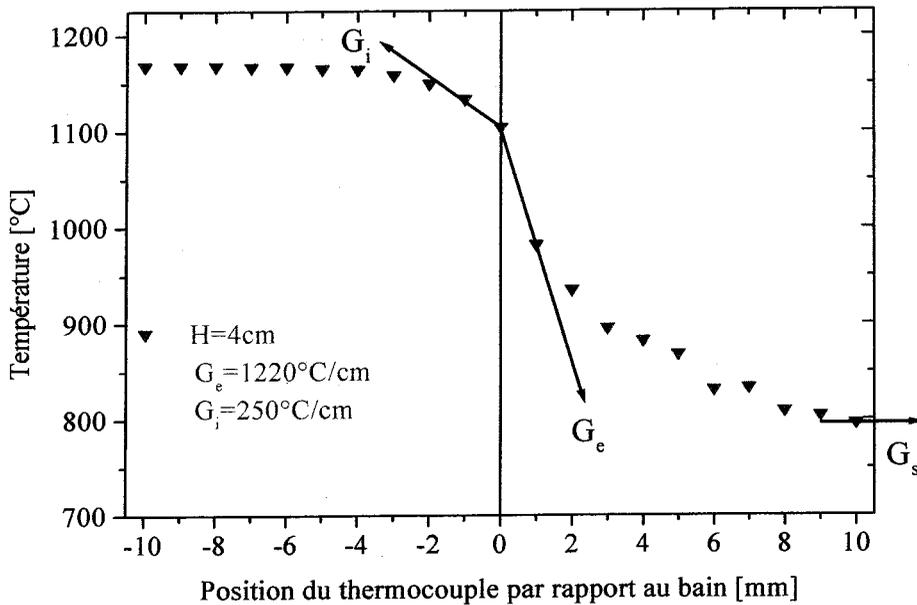


Figure III.18- Profil de la température du bain en fonction de la position du thermocouple Pt- Pt /Rh 10%. H la position du creuset dans les spires

Les gradients sont mesurés à la surface du bain (au point de croissance 0mm) (Fig. III.18). Le gradient axial de sortie correspond au gradient externe au-dessus du creuset. Il est déterminé à partir de mesures de température pour une position d'au moins 10mm au-dessus de la surface du bain. Ce gradient correspond à celui que le germe voit au moment de la descente pour le contact avec le bain et à celui que le cristal voit en fin de croissance.

La figure (Fig. III.15) montre que la position du creuset dans les spires modifie peu le gradient axial mais agit sur la température de surface. Nous verrons ultérieurement que pour modifier fortement le gradient externe, il faut modifier la géométrie du four par l'utilisation d'écrans thermiques.

3.2.3 Conclusion

Les paramètres de températures, en l'occurrence la température de croissance (P_c) et les gradients de température G_e , G_i et G_s ont été définis ainsi que le gradient radial G_r .

3.3 Propositions de techniques mises en œuvre en vu d'adapter les paramètres thermiques

Lors des premières expériences de croissance que nous avons réalisées au Laboratoire MOPS, nous nous sommes mis dans les conditions préconisées par l'équipe japonaise de NEC. Leur technique de croissance consiste notamment à obtenir des conditions de forts gradients axiaux. Tout au long de cette partie, nous présentons les étapes de mise au point des paramètres thermiques par la modification de la géométrie du four et par l'utilisation ou non d'un couvercle thermique.

3.3.1 Creuset avec couvercle de Platine

Nos premiers travaux étant basés sur ceux du laboratoire NEC du Japon, nous avons dans un premier temps, procédé de façon à obtenir les mêmes paramètres et particulièrement le gradient de température externe.

Pour obtenir un fort gradient de température axial de l'ordre de $1250^{\circ}/\text{cm}$ [KOUTA, 1993], nous avons placé sur le creuset un couvercle conique en platine (**Fig. III.19.a**).

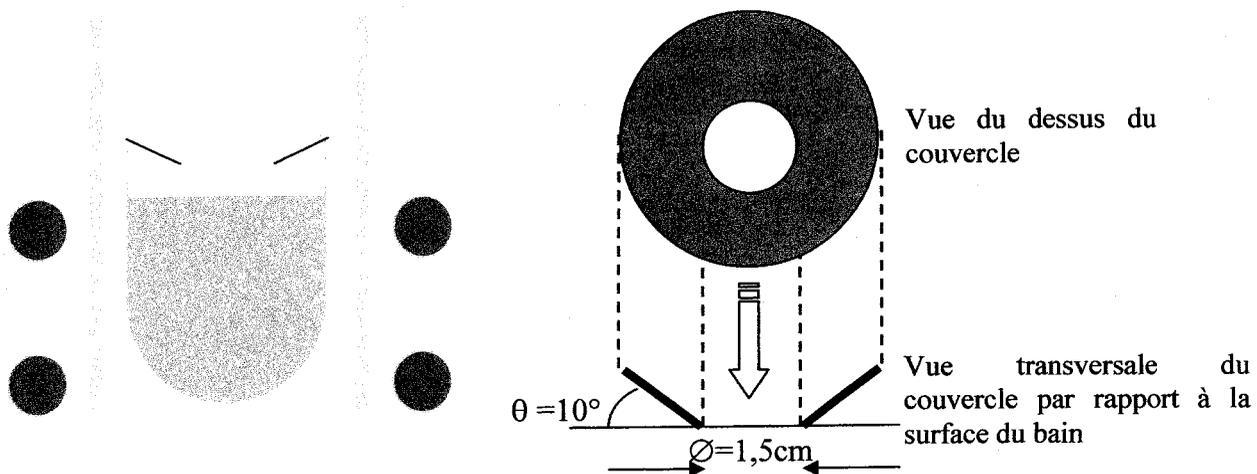


Figure III.19.a- Creuset avec couvercle conique Pt.

La surface du bain est à la hauteur des spires de chauffe. Le couvercle, d'ouverture 1,5cm faisant un angle de 10° avec la surface du bain, est posé sur le creuset.

Avec ce dispositif, les mesures de températures relevées en dessous et au-dessus de la surface du bain, nous donne un fort gradient externe, de l'ordre de $1180^{\circ}\text{C}/\text{cm}$, et un gradient interne de $280^{\circ}\text{C}/\text{cm}$ (Fig. III.19.b). D'autres relevés ont été effectués et la moyenne des gradients dans ce cas de figure, est de 1200°C pour G_e et $300^{\circ}\text{C}/\text{cm}$ pour G_i .

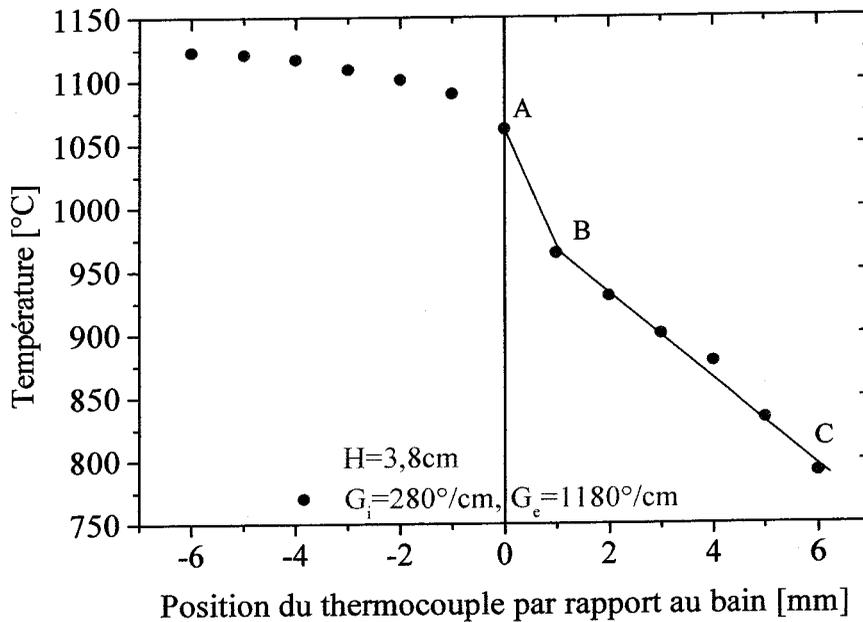


Figure III.19.b- Gradient de température Les points A, B et C correspondent aux températures à la sortie du bain (AB) et à la sortie du creuset (BC)

Dans les conditions précisées sur la figure (Fig. III.19.a), la petite taille de l'ouverture du couvercle vient diminuer la visibilité de la surface du bain. De plus, le contrôle du diamètre du cristal est difficile dans un bain en surfusion et le risque de contact avec le couvercle est élevé. Cette option a donc été abandonnée.

3.3.2 Creuset sans couvercle

Toujours dans l'optique de travailler avec un fort gradient axial, nous avons travaillé sans couvercle et élevé le creuset au-dessus des spires de chauffe (Fig. III.20.a). Pour plus de compréhension nous effectuons le changement de variable suivant $d = H - 3,8$ d représente ainsi la position du bord supérieur du creuset par rapport au bord supérieur de la spire.

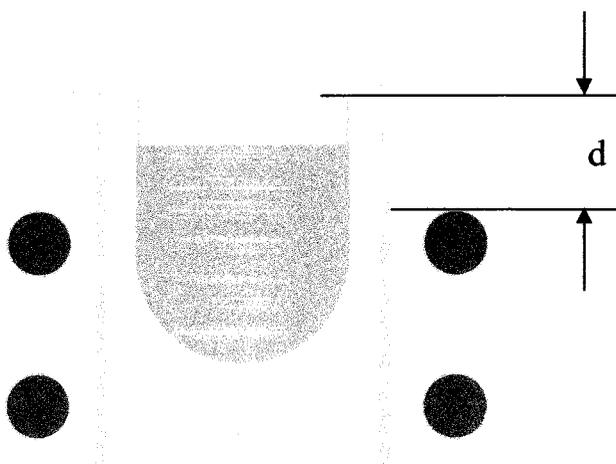


Figure III.20.a- Creuset sans couvercle.

Le creuset est sorti des spires ($d > 0$) et le mauvais couplage de la partie haute du creuset avec les spires, crée un fort gradient de température de l'ordre de $1000^\circ/\text{cm}$

Nous avons obtenu un gradient externe de $984^\circ/\text{cm}$ et un gradient interne de $251^\circ/\text{cm}$ (Fig. III.20.b). Les valeurs moyennes des gradients de température sont respectivement pour cette géométrie du four de $1000^\circ/\text{cm}$ et $250^\circ/\text{cm}$.

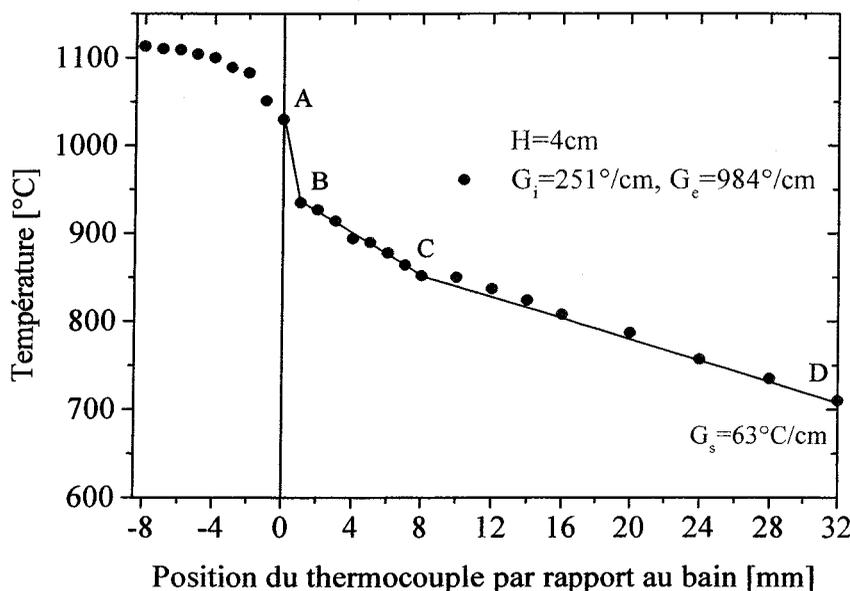


Figure III.20.b- Gradient de température.

Il existe trois types de pente de température : (AB) la sortie du bain, (BC) la sortie du creuset et (CD) le dessus du creuset

Nous avons étendu le domaine de température afin de contrôler les contraintes thermiques que le cristal voit en fin de croissance. Le gradient de sortie est très faible en comparaison aux gradients axiaux. Il a été calculé et vaut $63^{\circ}\text{C}/\text{cm}$.

Les conditions de cette technologie correspondent aussi aux conditions de forts gradients.

3.3.3 Creuset avec couvercle d'alumine

Les résultats obtenus nous ont incités à s'affranchir de cette condition de fort gradient externe, nous avons posé un couvercle d'alumine poreuse (Alumina disc type SALI fabriquée par ZIRCAR) à quelques centimètres au-dessus du creuset, sur un des éléments réfractaires (Fig. III.21.a).

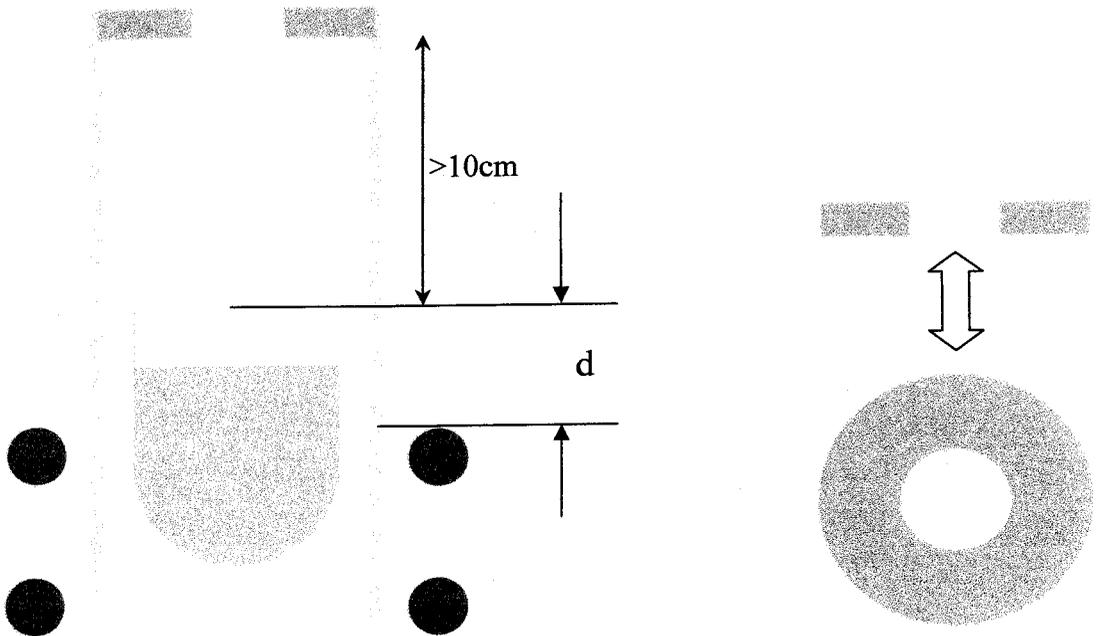


Figure III.21.a- Creuset avec couvercle alumine.

Le couvercle d'alumine recouvre les tubes réfractaires entourant le creuset et abaisse de moitié, les gradients de température.

Cette opération a fait chuter les gradients axiaux. Nous avons alors obtenu un gradient externe de $542^{\circ}\text{C}/\text{cm}$ et un gradient interne de $106^{\circ}\text{C}/\text{cm}$. Le gradient à la sortie du creuset est aussi diminué à la valeur de $39^{\circ}\text{C}/\text{cm}$ (Fig. III.21.b). Après plusieurs essais de croissance les valeurs moyennes des gradients de température ont été notées de l'ordre de $550^{\circ}\text{C}/\text{cm}$ pour G_e et $150^{\circ}\text{C}/\text{cm}$ pour G_i .

Dans ces nouvelles conditions, en comparaison aux conditions précédentes, nous qualifions les gradients de température comme étant des gradients moyens.

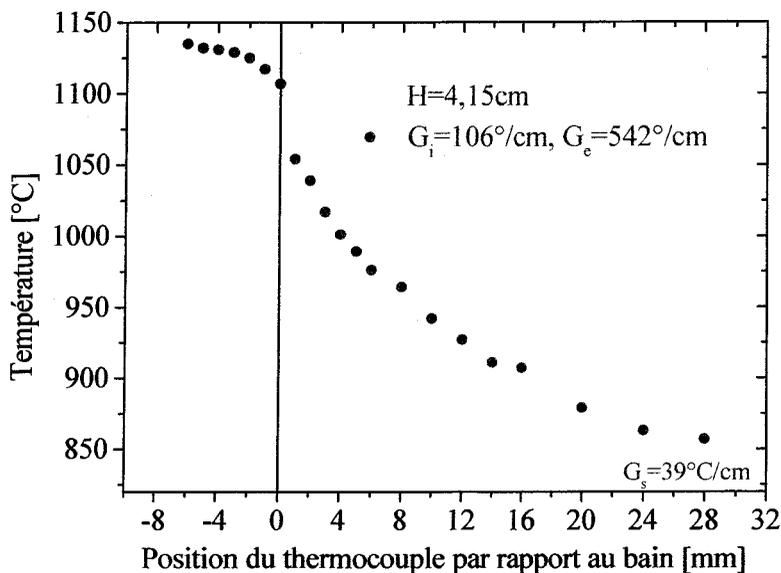


Figure III.21.b- Gradient de température.

Les pentes de sorties décrites dans les cas précédents sont moins marquées.

Le couvercle étant posé à plusieurs centimètres au-dessus du creuset. La visibilité est diminuée par rapport à une ouverture totale, mais suffisante pour visualiser la croissance contrairement au cas du couvercle en platine.

3.3.4 Conclusion

Le récapitulatif de l'évolution des gradients thermiques dans le four est présenté dans le tableau suivant (Tab III.1).

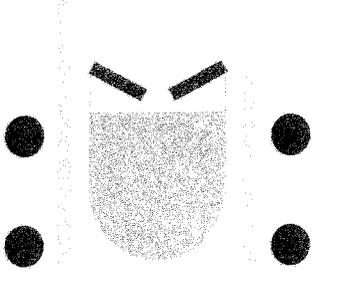
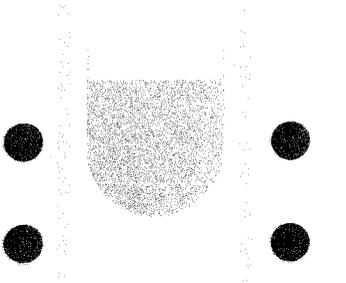
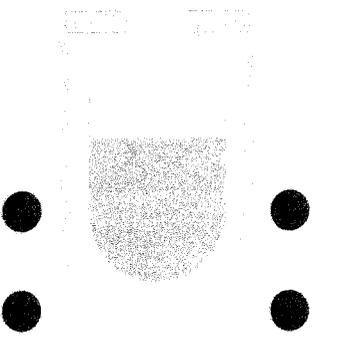
	<p>Couvercle conique en Pt sur le creuset</p> <p>→ Forts gradients $G_e=1180^{\circ}\text{C}/\text{cm}$ $G_i=280^{\circ}\text{C}/\text{cm}$</p>
	<p>Creuset sans couvercle</p> <p>→ Forts gradients $G_e=984^{\circ}\text{C}/\text{cm}$ $G_i=251^{\circ}\text{C}/\text{cm}$</p>
	<p>Couvercle alumine au- dessus du creuset (~10cm)</p> <p>→ Gradients moyens $G_e=542^{\circ}\text{C}/\text{cm}$ $G_i=106^{\circ}\text{C}/\text{cm}$</p>

Tableau III.1- Systèmes techniques d'adaptations de l'environnement du bain aux conditions thermiques associées

La condition de forts gradients s'applique aux cas où les valeurs sont proches de $1000^{\circ}\text{C}/\text{cm}$. Dans le cas des conditions de gradients moyens, la valeur de G_e et G_i est diminuée de moitié au moins par rapport aux conditions de forts gradients.

3.4 Les résultats de croissance de β -BBO et paramètres associés

Au cours des croissances que nous avons menées afin d'obtenir des cristaux Cz-BBO, nous avons fait varier un certain nombre de paramètres. Les résultats sont présentés ci-dessous (**Tab III.2-3**), (**Fig. III.22-23**). Dans chaque tableau, nous détaillons les paramètres de croissance : poudres et germe, les paramètres thermiques de croissance ainsi que les résultats obtenus en terme de nature et dimensions des cristaux.

3.4.1 Les premiers essais

Dans le premier tableau (**Tab. III.2**) les premières expériences de croissance du métaborate de baryum en phase basse température sont numérotées de 001 à 023.

Pour nous familiariser avec BBO, nous avons procédé à des croissances de la phase haute température à partir de poudres de BBO commerciale (croissance 001) ou bien fournies par l'Institut de Recherche de Budapest. Nous avons utilisé des germes cristallins dans des conditions de creuset sans couvercle. Les gradients de températures sont forts (de l'ordre de $900^{\circ}\text{C}/\text{cm}$ pour le G_e) et la température de croissance est proche de 1050°C .

- Croissance 001 : un polycristal de phase α , a été obtenu.
- Croissance 002 : un cristal transparent de phase α a été obtenu avec une température de cristallisation de 1070°C .

Pour la croissance de la phase basse température, de la croissance 006 jusqu'à la croissance 013, nous avons reproduit les paramètres proposés par l'équipe de NEC : un fort gradient G_e et une température de croissance inférieure ou égale à 1050°C . Les cristaux obtenus sont essentiellement biphasés α/β et polycristallins illustrés par la croissance 011.

- Croissance 011 : un cristal biphasé de grande taille, mais qui présente des fortes fractures.

A partir de la croissance 014, nous avons utilisé la technique du creuset avec couvercle en platine. Le creuset est rempli d'une nouvelle charge formée de cristaux de précédents tirages effectués à Metz et à Budapest.

- croissance 015 : nous avons obtenu un cristal biphasé dans les conditions de forts gradients avec un germe cristallin non attaqué. Le cristal est très fissuré, mais le germe est resté attaché jusqu'à l'arrêt de la croissance.
- croissance 016 : le germe est attaqué à l'acide et la température de croissance est de 1035°C. Nous obtenons notre premier cristal entièrement β . La petite taille du cristal est due à un arrêt prématuré de la croissance lié au problème technique de visibilité du couvercle en platine.

Les croissances suivantes ont donné le même type de résultats jusqu'à la croissance numérotée 021. Dans les croissances 022 à 025, nous avons utilisé les conditions de creuset sans couvercle.

- croissance 022 : nous sommes toujours dans des conditions de forts gradients avec une température de contact de 1040°C. Nous avons utilisé une tige de platine à la place du germe et obtenu un cristal de phase β -BBO. Le cristal est fortement fracturé, mais les différents morceaux sont transparents.
- croissance 023 : Les mêmes conditions en plus d'un germe cristallin et d'une température de contact de 1045°C, ont donné un cristal de phase β . Le cristal obtenu est transparent et les morceaux prennent du volume.

En conclusion, les cristaux obtenus de la croissance 001 à la croissance 023 montre une évolution donnant des échantillons en phase haute température (α -BBO) puis en phase basse température β -BBO. Après les premiers résultats avec des cristaux polycristallins et biphasés, nous avons obtenu des cristaux transparents, fracturés mais de phase basse température.

3.4.2 Les conditions de fort gradient de température

Pour améliorer la qualité des cristaux β -BBO obtenus jusqu'à présent, nous avons procédé à d'autres tirages avec des conditions modifiées. Le tableau (**Tab. III.3**) récapitule ces essais. Les croissances 026 à 034, correspondent aux conditions de creuset sans couvercle.

- croissance 026 : après un nettoyage du creuset, une nouvelle charge est composée à partir d'anciens cristaux. Les gradients de température sont forts et la température de croissance est de 1035°C. Nous avons obtenu un cristal β -BBO duquel nous avons pu extraire des échantillons ($4 \times 3 \times 1 \text{ mm}^3$) qui ont été utilisés pour des tests de polissage.
- croissance 034 : les poudres de départ sont celles synthétisées dans notre laboratoire. Les morceaux du cristal β -BBO sont de plus en plus volumineux. De plus la phase est reproductible.

Ces conditions de forts gradients de température nous ont permis d'obtenir des cristaux β -BBO. Nous avons encore modifié les paramètres pour obtenir une reproductibilité du processus dans des conditions moins extrêmes.

3.4.3 Les conditions de gradients de température moyens

Afin de travailler dans des conditions moins extrêmes que celle de l'équipe de recherche japonaise de NEC, notamment en terme de gradients de température, nous avons utilisé la technique du creuset avec couvercle d'alumine. Cette technique est dite, technique de conditions de gradients de température moyens. C'est celle utilisée pour les cristaux obtenus à partir de la croissance 035.

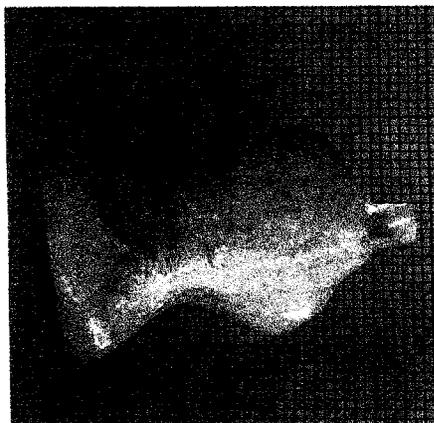
- croissance 035 : Le cristal 035 filmé à l'intérieur du four en cours de croissance montre un cylindre de section longitudinale circulaire. Cette première croissance effectuée avec des gradients moyens ($G_e = 663^\circ\text{C}/\text{cm}$, et $G_i = 150^\circ\text{C}/\text{cm}$), donne un cristal de poids important (128g).
- croissance 036 : A partir des cristaux de phase β obtenus lors de la croissance 036, nous avons préparé des germes cristallins pour les tirages à venir.
- croissance 038 : Les cristaux 038 et 039 sont du même type que celui représenté par la photo de 038. Les cristaux ont donné des morceaux plus volumineux desquels on a pu tailler des échantillons à caractériser.

Les dernières croissances présentées (040 et 041) sont les essais les plus aboutis et reproductibles du processus. Elles permettent de déterminer les paramètres favorables à la bonne croissance de β -BBO.

- croissance 040 : elle donne un cristal entier et transparent de β -BBO. On aperçoit l'attache du germe cristallin sur un volume en forme de huit. L'interface de sortie possède des fractures issues du contact avec le bain au cours du refroidissement.
- croissance O41 : elle montre un germe encore attaché au cristal « cylindrique », présentant moins de contraintes mécaniques. Les interfaces de germination et de sortie sont mieux contrôlées.

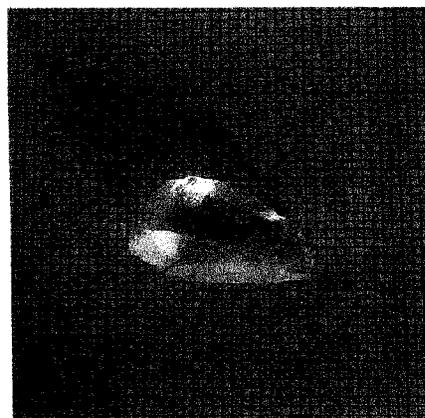
	De α -BBO à β -BBO			Conditions de forts gradients			
	Sans couvercle			Avec couvercle platine		Sans couvercle	
Croissance	001	002	0011	015	016	022	023
Poudres de départ	Poudres commerce	Poudres Budapest	Poudres Budapest	Cristaux Budapest et Metz	Poudres Budapest	Poudres Budapest	Poudres Budapest
Germe	Cristal brut	Cristal brut	Tige Platine	Cristal brut	Cristal attaqué	Tige Platine	Cristal attaqué
Gradients (°C/cm)	$G_e=800$ $G_i=300$	$G_e=875$ $G_i=270$	$G_e=1008$ $G_i=220$	$G_e=1087$ $G_i=291$	$G_e=1075$ $G_i=240$	$G_e=987$ $G_i=261$	$G_e=1008$ $G_i=280$
Température de croissance (°C)	1045	T =1070	T =1050	T =1040	T =1035	T =1040	T =1045
Phase	α	α	α/β	α/β	β	β	β
Taille et Poids	L=3,5cm $\varnothing=2,5$ cm 27g	L=1,1cm $\varnothing=1,5$ cm 6g	L=7,2cm $\varnothing=2,7$ cm 84,59g	L=1,2cm $\varnothing=1,7$ cm 11,36g	L=1,3cm $\varnothing=1$ cm 1,86g	L=4,0cm $\varnothing=2,5$ cm 47,34g	L=2,3cm $\varnothing=2,5$ cm 22,86g

Tableau III.2- Premières expériences de croissances de BBO



001 (L=3,5cm, Ø=2,5cm)

016 (L=1,3cm, Ø=1,0cm)



002 (L=1,1cm, Ø=1,5cm)

022 (L=4,0cm, Ø=2,5cm)



O11 (L=7,2cm, Ø=2,7cm)

023 (L=2,3cm, Ø=2,5cm)

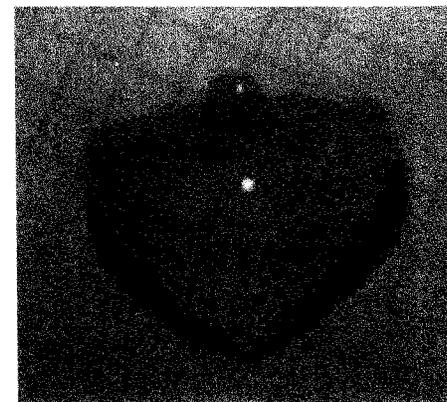
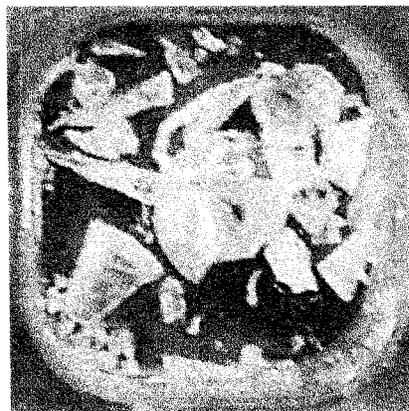
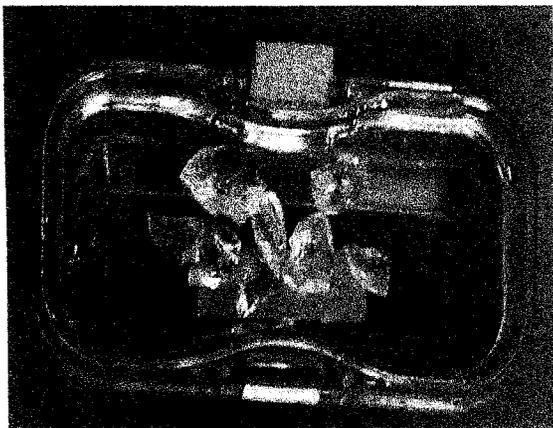


Figure III.22- Cristaux de métaborate de baryum associés aux paramètres thermiques Tab. III.2

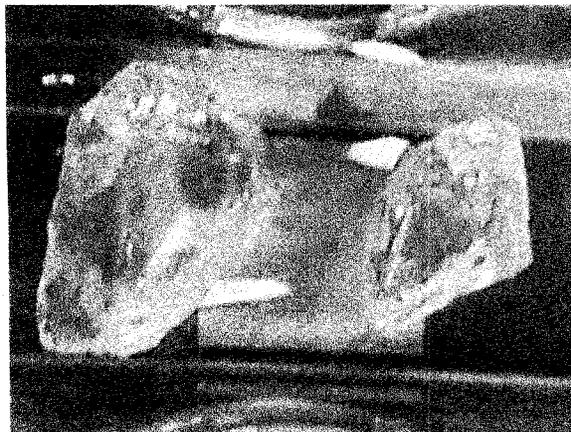
	Conditions de forts gradients		Conditions de gradients moyens			
	Sans couvercle		Avec couvercle alumine			
Croissance	026	034	035	038	040	041
Poudres de départ	Cristaux Budapest et Metz	Poudres Metz	Poudres Metz	Poudres Metz	Poudres Metz	Poudres Metz
Germe	Tige Platine	Tige Platine	Tige Platine	Tige Platine	Cristal attaqué	Cristal attaqué
Gradients (°C/cm)	$G_e=1087$ $G_i=291$	$G_e=893$ $G_i=245$	$G_e=663$ $G_i=150$	$G_e=653$ $G_i=109$	$G_e=552$ $G_i=141$	$G_e=542$ $G_i=166$
Température de croissance (°C)	T =1035	T =1030	T =1030	T =1040	T =1037	T =1040
Phase	β	β	β	β	β	β
Taille et poids	L=1,2cm d=1,7cm 12g	L=1,7cm d=2cm 16g	L=6,0cm d=2,5cm 128g	L=4,0cm d=2,5cm 55,1g	L=5,0cm d=2,3cm 48,26g	L=4,3cm d=2,8cm 58,45g

Tableau III.3- Evolution de la croissance de BBO après modification des paramètres



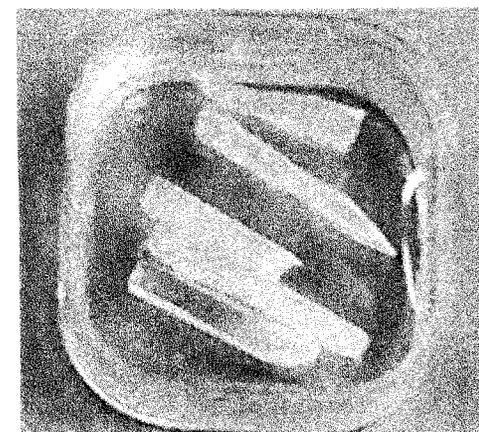
034 (L=1,7cm, Ø=2,0cm)

038 (L=4,0cm, Ø=2,5cm)



035 (L=6,0cm, Ø=2,5cm)

040 (L=5,0cm, Ø=2,3cm)



036 (L=4,3cm, Ø=2,5cm)

041 (L=4,3cm, Ø=2,8cm)

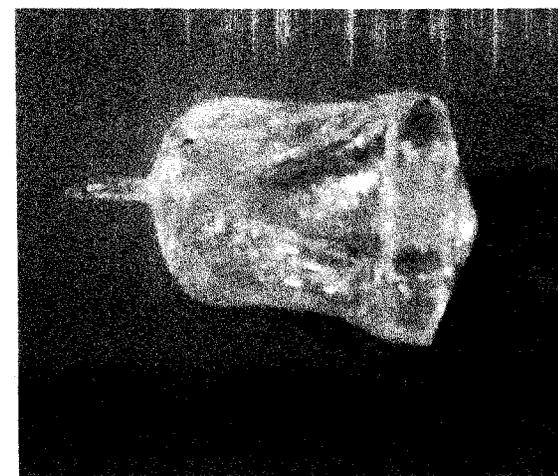


Figure III.23- Cristaux de métaborate de baryum associés aux paramètres thermiques Tab. III.3

3.5 Analyse des différentes étapes menées pour la croissance de β -BBO

Les différentes croissances menées nous ont permis d'adapter les conditions pour l'obtention de cristaux de β -BBO. Nous avons présenté les résultats en terme de cristaux obtenus et paramètres associés. Dans ce paragraphe, nous présentons une analyse synthétique des choix des conditions de température.

3.5.1 Premiers essais de croissance : α -BBO

L'essai de croissance de cristaux de phase α 001 a été réalisé avec des poudres commerciales de BBO hydratées, que nous avons chauffées jusqu'à 920°C puis fait fondre à 1100°C. Cependant la polycristallisation est probablement due à la déshydratation incomplète de ces poudres ou alors à la présence de groupements hydroxyde (OH) en trop grande quantité.

Dès la seconde croissance, nous avons utilisé des poudres provenant de la synthèse carbonate, d'abord réalisée à Budapest puis à Metz. Pour la croissance α -BBO, nous avons constaté que si l'état de surfusion du bain n'est pas un paramètre obligatoire, il semble être favorable.

En résumé, la croissance de la phase haute température de BBO se fait par la méthode classique de Czochralski. Il n'y a pas de nécessité de travailler en surfusion. La contrainte de croissance repose essentiellement sur la qualité des matériaux de départ. Une température de croissance au-dessus de 1050°C implique l'obtention de cristaux α -BBO.

3.5.2 De la phase α à la phase β

Les premières tentatives de croissance de β -BBO ont été développées avec les mêmes paramètres que pour la croissance α -BBO : de forts gradients axiaux avec les mêmes poudres de départ. Seule la température de croissance est ramenée en dessous de 1050°C.

Dans ces conditions, au moment de la cristallisation, la germination en surfusion s'effectue bien dans la phase basse température et ensuite transite en phase α . Les zones de phase alpha sont généralement en surface du cristal (006 \rightarrow 014). Deux raisons expliquent ces résultats :

- la germination sur une tige de platine, se fait sur plusieurs microcristaux. Il n'y a pas de direction privilégiée, d'où le polycristal.
- le gradient radial limite la croissance de β -BBO sur un isotherme inférieur à 1050°C et au-delà, la cristallisation s'effectue en phase α .

3.5.3 Croissance sous forts gradients avec couvercle en platine

Pour obtenir des résultats de meilleure qualité, nous nous sommes mis dans les conditions de l'équipe de NEC. Le couvercle en platine au-dessus du creuset a créé une légère augmentation des gradients axiaux.

A partir d'un germe cristallin attaqué par l'acide dans ces cas (015 \rightarrow 021), la phase basse température est obtenue avec une température de croissance moyenne de 1035°C. Cette température est donc fixée pour les cas de croissance avec germes cristallins.

L'utilisation du couvercle en platine donne de bons résultats, plus par le fait qu'il limite le diamètre du cristal plutôt que par le fait que le gradient externe soit élevé.

3.5.4 Croissance sous fort gradient sans couvercle

Dans le cas du creuset sans couvercle, nous avons utilisé deux types de matériaux de départ. Dans un premier temps, nous avons utilisé des cristaux tirés précédemment à Metz et à Budapest à partir de la croissance 022. Nous avons confirmé la température de croissance inférieure à 1045°C.

De la croissance 022 à 033, nous avons globalement fait varier deux paramètres :

- la température de croissance pour éviter la transition des cristaux en phase haute température.
- la vitesse de refroidissement en sortie du cristal pour palier aux contraintes thermiques sur le cristal et ainsi obtenir des cristaux moins fracturés. Cette vitesse est passée de 2°C/h à 1,2°C/h

Dans un second temps, nous avons au cours de la croissance 034, procédé à un changement de la charge du creuset. Les poudres utilisées ont été synthétisées par la méthode carbonate présentée auparavant. En demeurant dans les conditions de forts gradients avec une vitesse de refroidissement de $0,6^{\circ}\text{C}/\text{h}$ pendant une quinzaine d'heures puis $1,2^{\circ}\text{C}$, nous avons obtenu des cristaux de phase β moins fracturés que dans les cas précédents.

3.5.5 Croissance sous gradients moyens avec couvercle en alumine

Les conditions de très forts gradients ne sont pas facilement reproductibles et dans le cas de configuration sans couvercle, conduisent à des cristaux fortement perturbés. D'autre part l'augmentation du diamètre du cristal en cours de croissance conduit à recouvrir le bain d'un couvercle cristallin et par conséquent, à modifier de façon importante le paramètre gradient externe que nous voulons contrôler.

Avec le souci de travailler dans des conditions moins extrêmes que l'équipe de NEC, nous avons donc utilisé, à partir de la croissance 035, un couvercle en alumine comme défini dans les paragraphes précédents. La vitesse de refroidissement en fin de croissance est constamment maintenue à $0,6^{\circ}\text{C}/\text{h}$ et les paramètres de rotation et de tirage demeurent les mêmes, respectivement $1,5\text{tr}/\text{mn}$ et $0,5\text{mm}/\text{h}$.

Le paramètre de gradient interne ainsi que la température de croissance sont devenus à partir de la croissance 035 les paramètres essentiels de la croissance. Ces paramètres sont peu modifiés par la croissance du cristal à cause des convections fortes du bain.

Une première croissance (035) avec une tige de platine en guise de germe, dans des conditions de gradients moyens, pour une température de croissance de 1030°C , nous a permis d'obtenir des cristaux de phase basse température. Nous avons alors effectué la croissance 036 pour valider les paramètres de croissance.

Un nouveau test de croissance (038) dans les conditions moyennes présentées en 035, nous a permis d'obtenir un cristal de β -BBO. Nous avons alors diminué la température de contact au moment de l'utilisation d'un germe cristallin.

Les croissances 040 et 041 donnent des cristaux massifs de phase β dans les conditions de gradients moyens avec des germes cristallins. Enfin, en adaptant le programme de refroidissement, nous avons pu modifier la forme du cristal pour nous approcher d'une forme cylindrique dans le cas 041.

3.5.6 Bilan

A partir des paramètres de croissance proposés par l'équipe de NEC, nous avons mis au point des paramètres beaucoup moins drastiques et ainsi obtenus des cristaux β -BBO. Les multiples essais nous ont permis d'obtenir des cristaux plus volumineux et avec moins de fissures, en particulier dans les conditions de gradient de température moyen.

3.6 Epaisseur de la couche de croissance et maîtrise de la phase du cristal

La problématique du maintien du forts gradients externes en cours de croissance proposé par KOUTA et al. a été résolue par l'introduction d'un nouveau paramètre que nous estimons essentiel : l'épaisseur de la couche de croissance de la phase basse température de BBO.

Ce paramètre est fonction du gradient interne et de la température de contact à l'interface liquide-solide.

Nous définissons une épaisseur de liquide dont la température est inférieure à 1050°C , cette zone de croissance est favorable à l'obtention de monocristaux de la phase basse température β BBO. Dans le même ordre d'idée, si l'on se positionne à $T > 1050^{\circ}\text{C}$, on favorise la croissance de la phase α -BBO du métaborate de baryum (Fig. III.24.a).

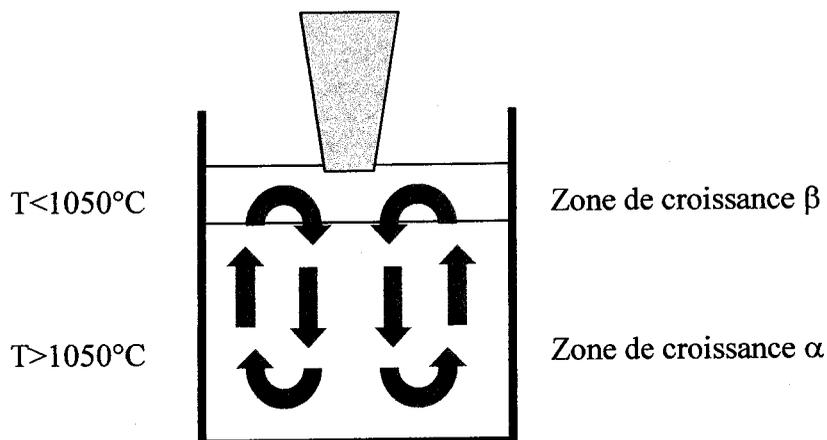


Figure III.24.a- Schéma du bain dynamique

La détermination de la valeur de la couche favorable à la croissance de la phase basse température de BBO se fait graphiquement.

Dans le graphe du gradient interne de température (**Fig. III.24.b**), nous traçons une première droite, horizontale, qui correspond à la température limite de croissance $T \leq 1050^\circ\text{C}$ de la phase β -BBO. Cette droite coupe la courbe de mesure de température au point I à partir duquel nous traçons une verticale. Une deuxième droite verticale, illustre la surface du bain de BBO à la position 0mm.

La couche de croissance de β -BBO correspond alors à la distance comprise entre ces deux droites verticales.

Pour différentes hauteurs de creuset auxquelles nous associons une température de contact comprise entre 1050°C et 1020°C , nous avons déterminé l'épaisseur E de la couche de croissance (**Fig. III.24.b**). La valeur de E peut être de quelques millimètres.

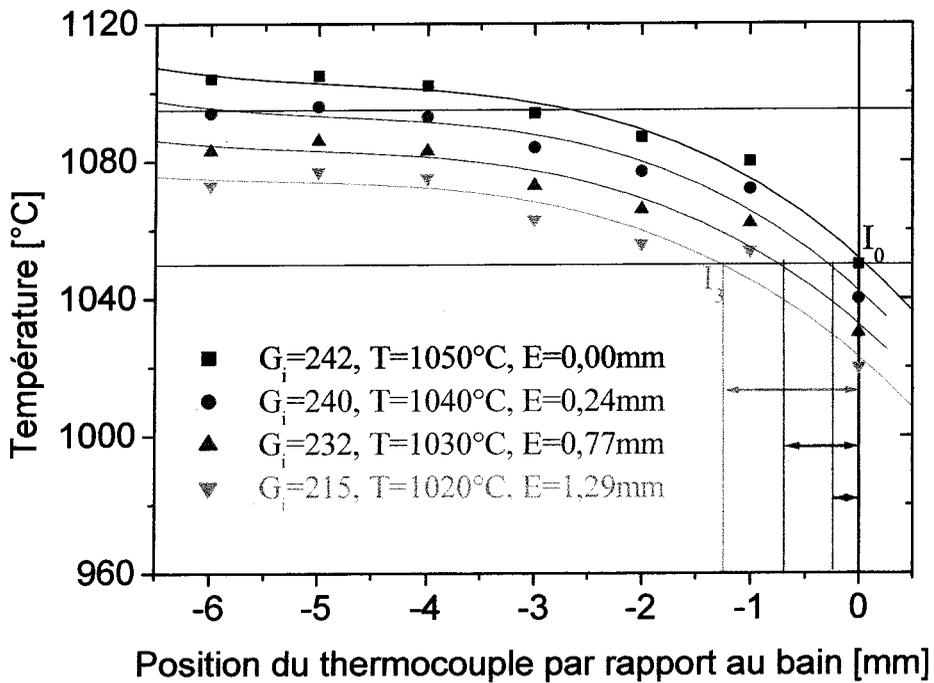


Figure III.24.b Couche de croissance sur gradient interne

De façon plus générale, il existe quatre types de zone qui déterminent la phase du cristal en croissance.

- Pour une valeur nulle de E ($E=0$), c'est-à-dire lorsque la température de croissance est égale ou supérieure à 1050°C , même si le gradient de température est favorable, on se trouve dans des conditions de croissance de la phase α .

- Si la couche E a une valeur trop faible ($0 < E < 0,3\text{mm}$), on est dans une position limite qui va faire transiter le cristal en cours de tirage. On obtient alors des cristaux biphasés α - β .

- Lorsque la couche E est conséquente ($0,3 < E < 1\text{mm}$), en plus des autres paramètres de croissance que sont les gradients de température et la température de croissance, on est dans les conditions optimales pour faire croître des cristaux de phase β .

- Enfin, si la couche E est trop grande ($E > 1$), ce qui signifie qu'on se situe à une température de croissance bien trop faible, la germination se fait brusquement et on obtient un polycristal.

Nous pouvons conclure qu'une bonne estimation de l'épaisseur E de cette couche permet de déterminer la phase cristallisée. Ainsi, dans le tableau suivant (**Tab. III.4**) nous représentons l'épaisseur de la couche de croissance de β -BBO associée à la phase du cristal. Lorsque l'épaisseur E est comprise entre 0,45mm et 0,9mm, la phase du cristal est β . Pour le cas de la croissance 037 où l'épaisseur de couche est de 0,35, le cristal est biphasé.

Croissance	035	037	038	40	041
Epaisseur de couche (mm)	0,9	0,35	0,74	0,45	0,86
Phase du cristal	β	α/β	β	β	β

Tableau III.4 Comparaison entre l'épaisseur de la couche de croissance et la phase du cristal

Ceci est probablement dû au fait que la couche E est proche d'une valeur limite. Le cristal germe en phase basse température et transite en phase haute température.

Pour $0,3\text{mm} < E < 1\text{mm}$, comme c'est le cas pour les autres cristaux, nous constatons que les cristaux poussent en phase basse température.

4 CONCLUSION

Nous avons mis au point différents paramètres et des conditions favorables à la croissance de cristaux massifs de β -BBO par la méthode Czochralski.

Notre technique s'inspire à l'origine des travaux de l'équipe japonaise de NEC, puis a été adaptée afin d'aboutir à une configuration moins extrême. Elle nous a permis d'obtenir des cristaux dont les premières caractéristiques détaillées dans le chapitre IV sont prometteuses.

Nous avons déterminés les paramètres principaux comme :

- les gradients de température axiaux moyens de l'ordre de $600^{\circ}\text{C}/\text{cm}$ pour le gradient externe et $150^{\circ}\text{C}/\text{cm}$ pour le gradient interne.

- une température de contact comprise entre 1045°C et 1030°C .

L'analyse des différents processus de croissance nous ont conduit à définir une zone de croissance propice au tirage de β -BBO. Cela se traduit par la détermination de l'épaisseur E d'une couche de bain en surface comprise entre 0,3mm et 1,0mm associée aux paramètres précédents. La stabilité thermique et géométrique de cette couche doit assurer une croissance d'un cristal homogène.

Les autres paramètres restent globalement un taux de tirage de 0,5mm/h, un taux de rotation de 1,5tr/mn, une vitesse de refroidissement en cours de croissance de $0,6^{\circ}\text{C}/\text{h}$ et une vitesse de refroidissement en fin de croissance de $6^{\circ}\text{C}/\text{h}$.

CHAPITRE IV CARACTERISATIONS DES CRISTAUX DE METABORATE DE BARYUM

INTRODUCTION

Dans ce chapitre, nous présenterons les premières caractérisations physiques correspondant en fait aux premiers tests de qualité ayant été menés sur les échantillons β -BBO que nous avons obtenus.

Dans une première partie, nous donnerons les résultats des mesures effectuées par spectroscopie Raman ainsi que les premières mesures d'absorption optique. Ces études permettent non seulement de confirmer la nature de la phase des cristaux de BBO, mais aussi d'en apprécier la qualité optique.

Ensuite, nous développerons les différentes étapes de la mise en forme des échantillons, c'est-à-dire, orientation, découpe et polissage, en présentant les techniques que nous avons mis au point au cours ce de travail.

Une dernière partie concernera les propriétés optiques non linéaires. Des expériences de génération de second harmonique (GSH) et d'UV par doublage de fréquence d'un laser Nd:YAG nous permettent d'une part de mesurer le coefficient optique non linéaire (ONL) effectif et d'autre part de comparer des potentialités entre cristaux de différentes origines de croissance.

CARACTERISATIONS STRUCTURELLES

Les spectres micro-Raman du métaborate de baryum sont déjà connus et ont fait l'objet d'une thèse dans notre Laboratoire [Thèse NEY, 1998]. Ces spectres nous permettent en premier lieu de déterminer la phase des cristaux obtenus. Une étude plus approfondie des intensités relatives des raies Raman nous permet d'orienter de façon originale les axes x, y et z. cette technique remplace l'orientation par diffraction aux rayons X généralement utilisée.

1.1 Spectroscopie micro-Raman

1.1.1 Méthode et matériel

La caractérisation par spectroscopie micro-Raman consiste à analyser de la lumière diffusée par un matériau illuminé par un faisceau monochromatique. Elle permet d'accéder aux fréquences des excitations élémentaires du cristal, telles que les vibrations des réseaux cristallins, encore appelées phonons.

Au cours de notre étude, nous avons utilisé la configuration rétro Raman dans laquelle la lumière diffusée et la lumière incidente ont la même direction mais un sens opposé (Fig. IV.1).

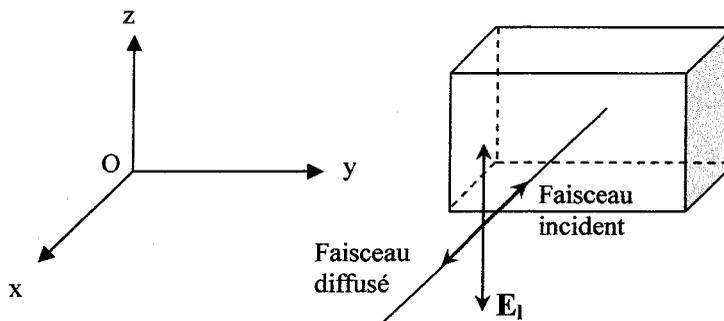


Figure IV.1- Rétro diffusion Raman. Représentation de la configuration X(ZZ)X. La propagation s'effectue dans la direction OX et la polarisation suivant OZ.

Dans le cas de rétro diffusion, nous utiliserons la notation $F_i(P_iP_d)\underline{E}_d$ (Fig. IV.2) avec :

- F_i et \underline{E}_d sont les directions respectives des faisceaux incident et diffusé ;
- P_i et P_d sont les directions de polarisation des faisceaux incident et diffusé ;
- $(F_i\underline{E}_d)$ représente le plan de diffusion.

Nous avons utilisé un spectromètre Raman de la société Jobin Yvon. LABRAM 1B (**Fig. IV.2**). Ce spectromètre est utilisé en micro spectrométrie Raman confocale pour les configurations rétro-Raman. Il est muni d'un monochromateur monté avec deux réseaux commutables par translation, d'un laser He-Ne intégré et il peut aussi être accouplé à un laser extérieur, grâce à une optique de transfert. Il est associé à une table à micro-déplacement contrôlé et à un détecteur CCD, 1024 x 256 pixels. Enfin, il dispose d'un logiciel de pilotage, d'acquisition et de traitement de données sous WindowsTM : LabSpec Version 3.01C.

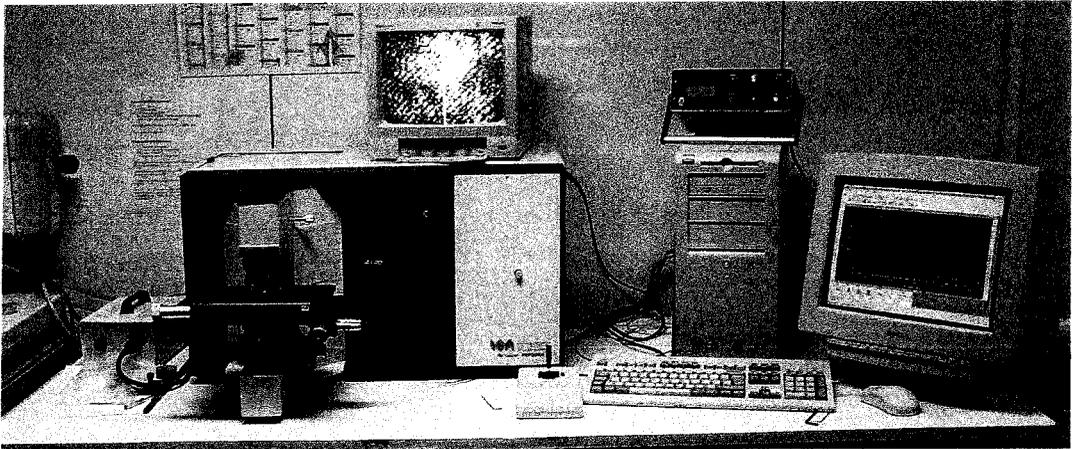


Figure IV.2- Dispositif expérimental de la rétro-diffusion (μ -Raman)

1.1.2 Détermination de la phase des cristaux BBO

Pour distinguer les phases des cristaux obtenus, nous avons effectué des mesures sur le banc micro-Raman d'échantillons TSSG-BBO α et β taillés selon les axes diélectriques (x,y,z). La figure suivante (**Fig. IV.3**), présente les spectres caractéristiques que nous avons obtenus avec un faisceau incident non polarisé dans la direction de propagation (Oz).

Sur cette figure, nous observons bien deux types de spectres. En effet, non seulement le nombre de pics n'est pas le même dans les deux cas, mais en plus, ils correspondent à des positions du nombre d'onde différentes. Si on se focalise sur le domaine spectral allant de 350cm^{-1} à 850cm^{-1} , nous pouvons constater que les deux spectres sont très distincts.

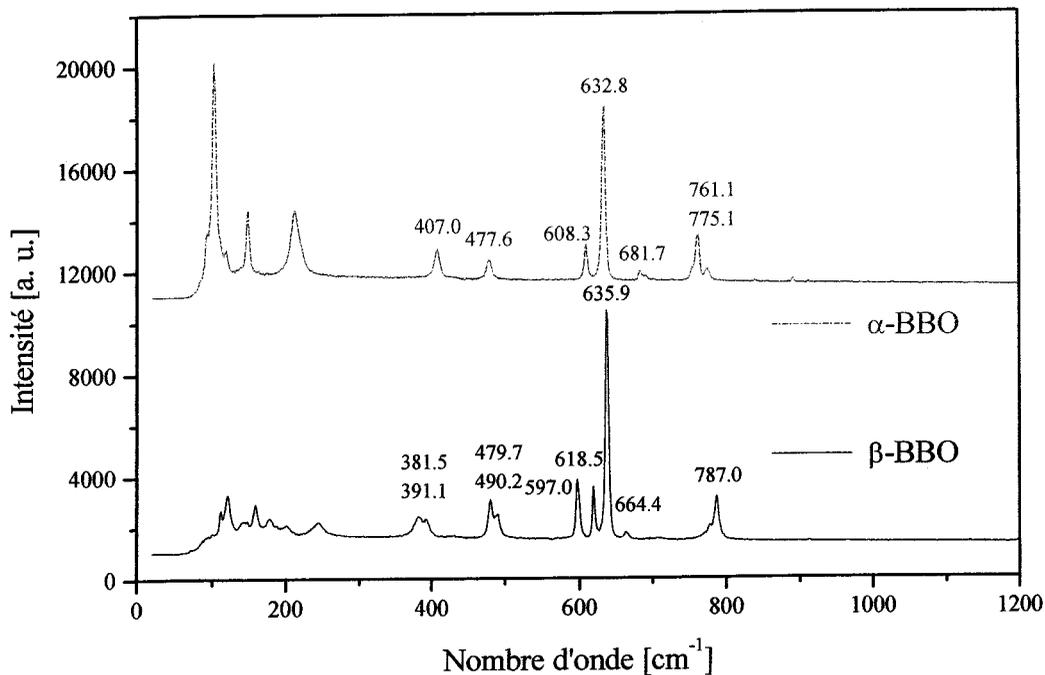


Figure IV.3- Spectres rétro- μ -Raman des phases α et β de BBO

sur des échantillons TSSG en lumière non polarisée

Dans le cas de BBO, les deux phases α -BBO et β -BBO présentent des spectres nettement différents, comme le montre le tableau suivant (Tab. IV.1) dans lequel est donnée l'assignation détaillée des modes de vibration.

Dans les configurations rétro-Raman non polarisées, les modes A_1 et E sont visibles sur les spectres. Les déplacements Raman des raies sont suffisants pour ne pas créer d'ambiguïté entre les phases α et β .

Les deux groupements de raies doubles $381\text{-}391\text{cm}^{-1}$ et $479\text{-}490\text{cm}^{-1}$, la présence d'une raie à 618 cm^{-1} et d'une raie à 787 cm^{-1} sont la signature de la phase β . La phase α présente elle au plus proche un pic unique à 407cm^{-1} , un seul pic à 477cm^{-1} , pas de pic vers 618cm^{-1} mais un pic existant à 761cm^{-1} .

		β -BBO	α -BBO
Modes externes (cm^{-1})	A ₁	58 – 72 – 85 – 98 – 122 – 171 – 198	82 – 118 – 163
	E	58 – 72 – 87 – 95 – 101 – 113 – 122 – 143 – 148 – 160 – 180 – 189 – 202 – 245	43 – 94 – 102 – 109 – 138 – 148 – 210 – 219
Modes internes (cm^{-1})	A ₁	599 – 619	608
		637	632
		770 – 780 – 788	763
		1427	1442
		1497	1493
		1515 – 1522 – 1527 – 1539 – 1545 – 1554 – 1559	1501 – 1513 – 1525 – 1530 – 1541 – 1553
	E	382 – 394	407
		481 – 490	478
		664 – 695	682 – 690
		969	962
		1214 – 1228	1212 – 1219 – 1253
		1405	1373 – 1393 – 1412

Tableau IV.1- Attribution des modes de vibrations des deux phases de BBO

Nous remarquons que les légers écarts entre les valeurs des raies dans les spectres de la figure (**Fig. IV.3**) et celles du tableau (**Tab. IV.1**) sont peu significatifs et ne remettent pas en cause les conclusions sur la détermination de la phase du cristal étudié.

1.1.3 Orientation cristalline par voie optique

1.1.3.1 Détermination de l'axe optique entre polariseur et analyseur croisés

Une première orientation en lumière polarisée nous permet de déterminer la direction de l'axe optique. Le cristal est positionné sur le microscope, décrit dans le paragraphe III.1.4 du chapitre précédent. L'observation s'effectue entre polariseur et analyseur croisés.

Lorsqu'on tourne le cristal autour de l'axe de l'objectif, s'il n'y a aucune variation de la lumière dans le volume du cristal, cela signifie que l'axe optique est parallèle à l'axe de l'objectif. Dans le cas où il apparaît une « extinction », qui correspond à la projection de l'axe optique du cristal dans la direction du polariseur ou de l'analyseur, l'axe optique est dans un plan parallèle à l'axe de l'objectif. Cette méthode de détermination de l'axe optique valable pour tous les cristaux uniaxes est facile à réaliser, mais ne suffit pas à une bonne orientation de l'axe optique.

1.1.3.2 Détermination de l'axe optique par conoscopie

Une autre analyse basée sur une technique interférométrique permet de déterminer l'axe optique d'un cristal uniaxe ; elle repose sur la figure d'interférence réalisée entre les faisceaux ordinaire et extraordinaire (Fig. IV.4).

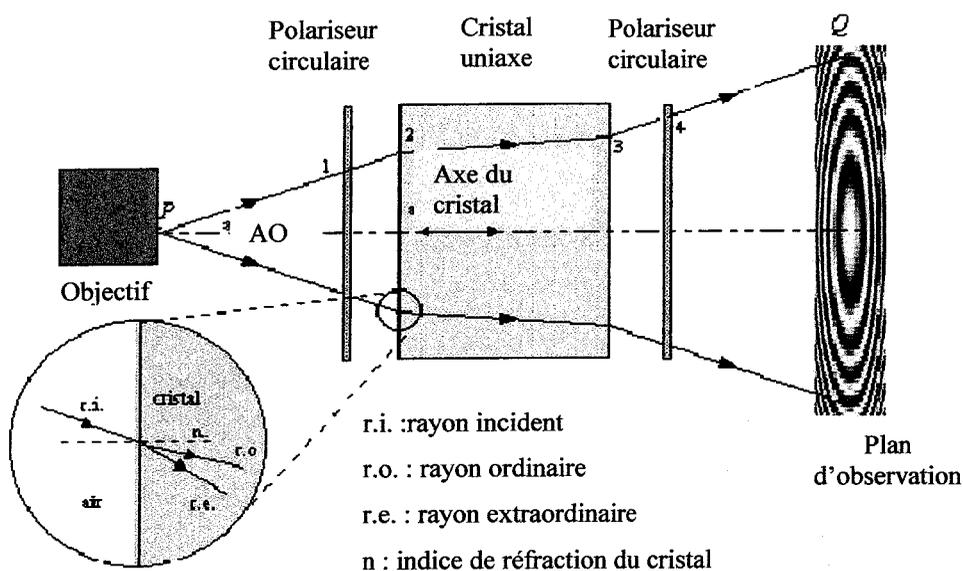


Figure IV.4- Principe de base du conoscope. La région de l'interface air-cristal a été agrandie afin d'illustrer le phénomène de séparation angulaire entre les deux modes de propagation.

Le conoscope est composé d'un cristal uniaxe placé entre deux polariseurs (dans ce cas circulaires). Chaque point P de la source diffuse ou réfléchit de la lumière quasi-monochromatique et spatialement incohérente, dans un cône de lumière vers le système.

Chaque rayon de ce cône traverse le premier polariseur circulaire qui génère deux faisceaux de polarisations orthogonales déphasés l'un par rapport à l'autre de $\pi/2$. A l'intérieur du cristal, les deux rayons se propagent l'un suivant le mode ordinaire, l'autre suivant le mode extraordinaire avec des vitesses différentes, les indices de réfraction étant différents.

L'indice de réfraction du mode ordinaire est constant ; celui du mode extraordinaire (et donc la différence de phase entre les deux rayons) est une fonction de l'angle que fait le rayon avec l'axe optique.

A la sortie du cristal, la différence de phase des deux rayons dépend de leur différence de vitesse. Après le second polariseur, les deux rayons retrouvent un même état de polarisation, et peuvent donc interférer de manière constructive ou destructive selon la différence de phase. L'intensité lumineuse en un point de l'interférogramme dépend de l'angle que fait le rayon lumineux avec l'axe optique du système, et donc de la position du point émetteur P par rapport au conoscope.

Nous avons réalisé un banc interférométrique au Laboratoire MOPS pour vérifier la direction de l'axe optique (AO) sur plusieurs échantillons. L'interférogramme observé sur un écran est la figure suivante (Fig. IV.5).

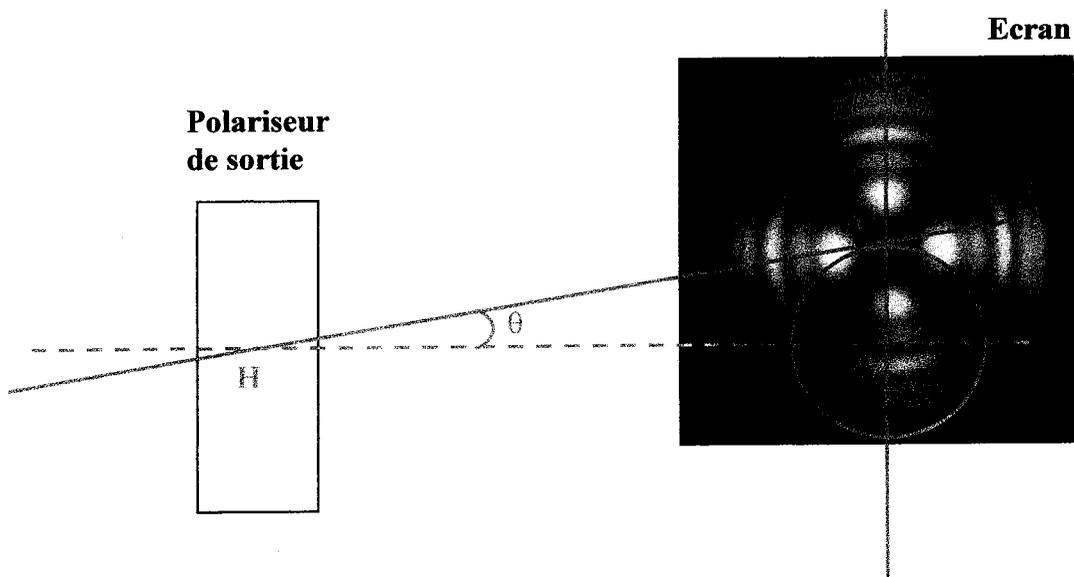


Figure IV.5- Figure traduisant l'orientation perpendiculaire de l'AO sur un cristal à faces parallèles visualisé sur l'écran. Le cercle correspond au déphasage angulaire (θ) par rapport à l'AO.

Les franges d'interférence montrent dans notre cas que le cristal est observé suivant une direction inclinée d'un angle θ par rapport à l'AO. En effet dans le cas où l'AO du montage est parallèle à l'AO du cristal, les anneaux observés sont des cercles et une rotation autour de l'axe du montage ne change pas la figure d'interférence.

Dans le cas où l'AO du montage fait un petit angle avec l'AO du cristal, cas de la figure IV.5, une rotation autour de l'axe optique du montage va faire décrire à l'AO du cristal un cône et le centre de la figure d'interférence A va former un cercle (en rouge sur la figure IV.5). L'angle θ de désorientation est donné par l'équation suivante :

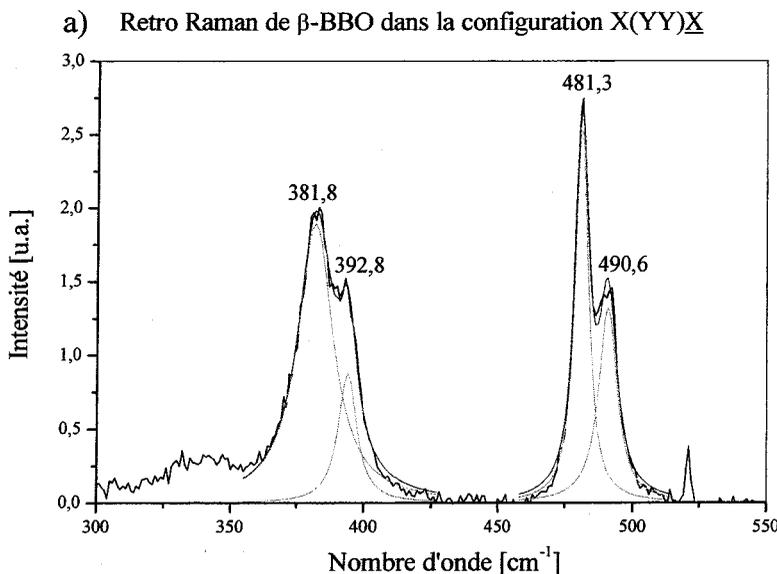
$$\text{tg}\theta = \frac{OA}{OH}$$

Cette méthode plus précise que la détermination par polariseur et analyseur croisés, confirme l'orientation de l'AO des cristaux.

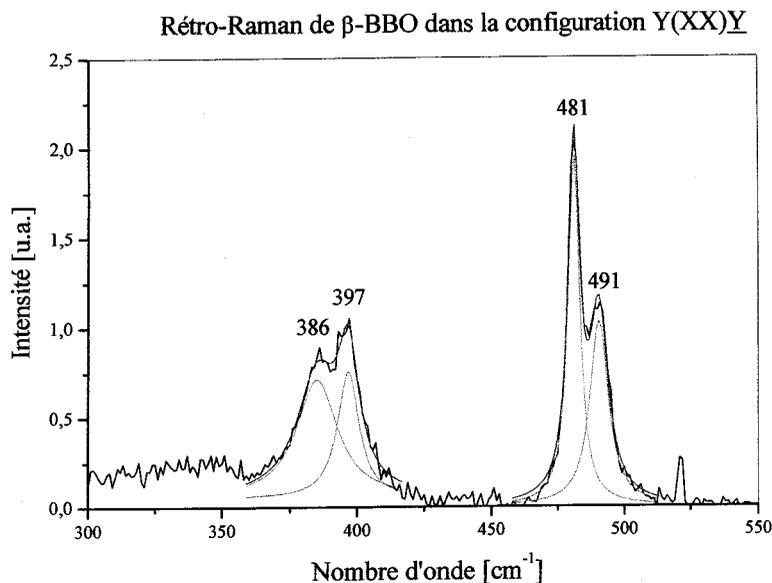
1.1.3.3 Détermination des axes diélectriques (Ox) et (Oy)

Au cours de la détermination des phases cristallines du métaborate de baryum par spectroscopie μ -Raman, nous avons constaté que selon les configurations géométriques mises en œuvre, les modes activés n'étaient pas les mêmes.

En guise d'illustration, les figures suivantes (**Fig. IV.6**) présentent les spectres mesurés sur des échantillons BBO avec des faisceaux incidents dans les directions de propagation (OX) ou (OY).



**Figure IV.6.a- Spectres rétro-Raman des cristaux β -BBO
Pour les configurations X(Y \bar{Y}) \bar{X}**



**Figure IV.6.b- Spectres rétro-Raman des cristaux β -BBO
Pour les configurations Y(XX)Y**

Le rapport des intensités des modes présents à 381cm^{-1} et 392cm^{-1} pour une propagation incidente (O_x) est différent de celui obtenu dans le cas où la direction du faisceau incident est suivant (O_y) pour les mêmes modes.

De plus, suivant que l'on se propage suivant l'axe optique (O_z) ou dans une direction perpendiculaire (O_x ou O_y), les spectres sont également différents. Pour approfondir cet aspect, nous avons effectué des mesures μ -Raman sur un cristal de section cylindrique, en effectuant des rotations du faisceau incident F_i , autour de l'AO et en mesurant tous les 4 degrés. Le rapport d'intensité des pics à 381cm^{-1} et 392cm^{-1} , pour chacun des spectres obtenus, est exprimé sur le graphe (**Fig. IV.7.a**).

Les points représentent la valeur du rapport calculé, la courbe correspondant à un ajustement par une sinusoïde de ces valeurs. Ainsi après avoir déterminé la direction de l'axe optique, nous pouvons, en nous servant du rapport des intensités de pics caractéristiques à 381cm^{-1} et 392cm^{-1} déterminer les positions des axes cristallins.

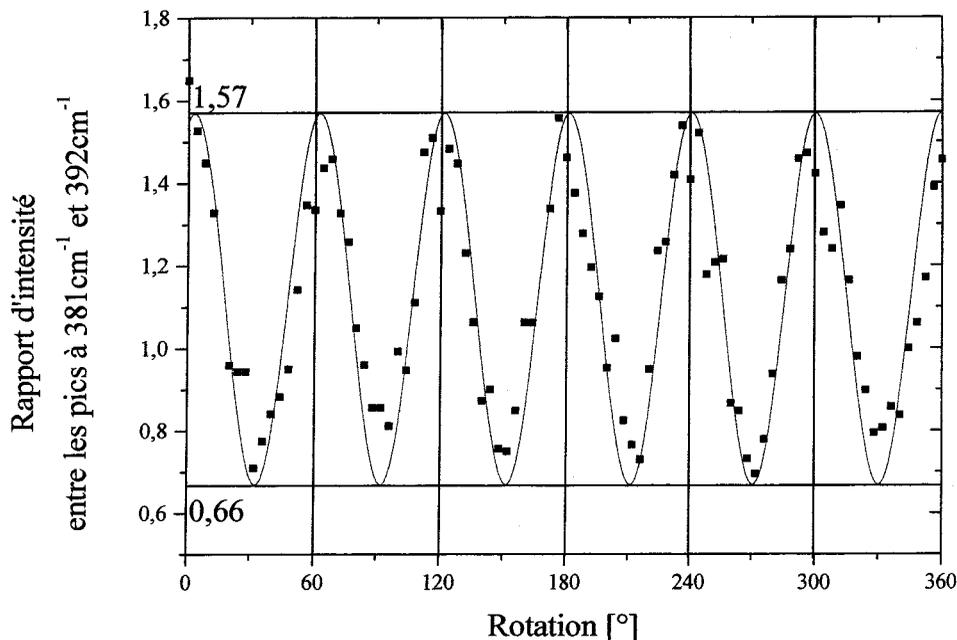


Figure IV.7.a- Rapport d'intensité des modes présents à 381cm⁻¹ et 392cm⁻¹ sur une section β -BBO perpendiculaire à l'axe optique.

Si le rapport est maximal ($R= 1,57$), il s'agit d'une configuration XX et s'il est minimal ($R= 0,66$), il s'agit d'une configuration YY. On note que l'on retrouve la symétrie hexagonale de β -BBO avec une sinusoïde de période de 60° (Fig. IV.7.b).

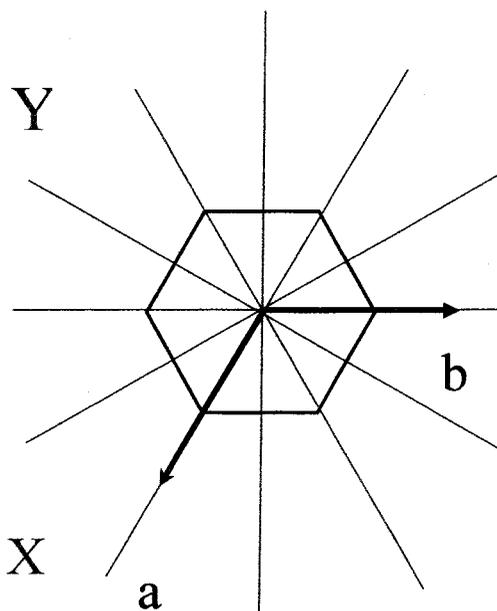


Figure IV.7.b- Symétrie hexagonal de β -BBO. Les directions X et Y sont équivalentes. Les directions a et b représentent les orientations cristallographiques.

1.2 Diagramme d'absorption

Afin d'étudier l'influence du type de croissance sur la qualité de transparence du cristal, des mesures d'absorption ont été menées au préalable par la société VARIAN avec un spectromètre U.V./Vis Cary 4000 Varian, sur nos échantillons Cz-BBO et des échantillons TSSG-BBO de Budapest (Fig. IV.8.a).

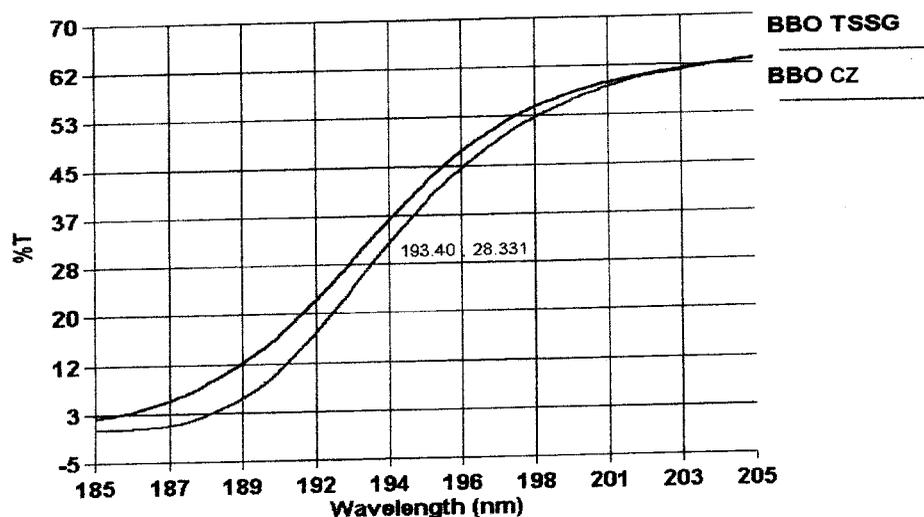


Figure IV.8.a- Spectres de transmission de Cz-BBO synthétisés à Metz et TSSG-BBO synthétisés à Budapest

Dans notre Laboratoire, nous avons également effectué des mesures d'absorption de cristaux β -BBO avec un spectromètre UV-Vis-IR Perkin Elmer Lambda 900. Ce spectromètre est à double faisceau et s'étend sur la plage suivante : $175 \text{ nm} \leq \lambda \leq 3300 \text{ nm}$ (Fig. IV.8.b).

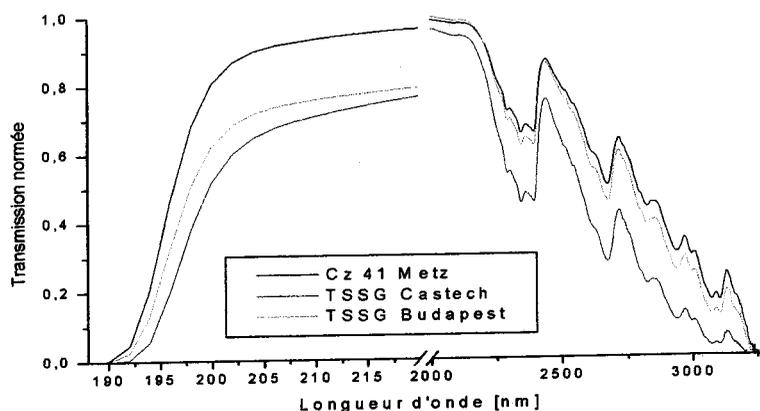


Figure IV.8.b- Spectres d'absorption comparatifs sur un cristal Cz-BBO un cristal TSSG-BBO de la société Castech et un cristal TSSG-BBO synthétisés à Budapest

Lorsqu'on s'intéresse au domaine des faibles longueur d'onde allant de 185nm à 205nm des spectres obtenus, on remarque un bord d'absorption situé vers 194nm, ce qui est en accord avec la littérature. Par ailleurs, on observe un léger déplacement du front d'absorption dans l'U.V. pour les cristaux Cz-BBO par rapport aux cristaux TSSG-BBO. Cette tendance a été également observée et quantifiée par l'équipe de Kouta [KOUTA, 1999] sur des cristaux Cz-BBO.

Même si des mesures complémentaires restent nécessaires pour valider ce résultat, cela nous permet déjà de présager que les cristaux de BBO obtenus par tirage Czochralski auront des propriétés au moins équivalentes dans l'U.V. que ceux obtenus en solution.

2 LA MISE EN FORME DES ECHANTILLONS

2.1 Le polissage

La caractérisation des cristaux nécessite une surface optique de très bonne qualité, notamment pour les mesures de GSH. Nous avons d'abord effectué un polissage avec de la pâte diamantée. Cependant, nous remarquons sur les surfaces la présence de fines rayures persistantes visibles sous fort grossissement (x200). La société Struers nous a ensuite préconisé l'emploi d'oxyde de cérium, mais cette technique laissait régulièrement apparaître une peau d'orange à la surface probablement due au temps très long de polissage (Fig. IV.9.a).

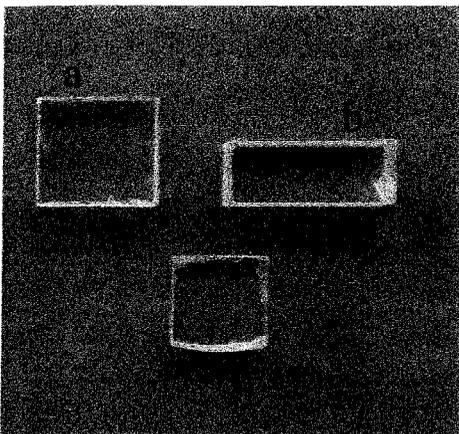


Figure IV.9.a- Cristaux Cz-BBO (035)

Poli à l'oxyde de cérium (0,3 μ m):

a) 6,35 x 6,52 x 3,27 mm³,

b) 3,98 x 8,60 x 3,40 mm³.

Poli diamant (1/4 μ m) :

c) 4,97 x 5,80 x 2,43 mm³

Nous avons alors mis au point une technique de polissage qui s'affranchi des problèmes cité précédemment et qui ménage l'hygroscopie de BBO tout en donnant des résultats probants. Ce processus est décrit dans les paragraphes suivants. Nous utilisons une tête de polissage mécanique GIG Struers sur une machine LOGITECH (**Chap. III.1.4.3**) qui permet d'obtenir un résultat uniforme particulièrement en ce qui concerne la planéité.

2.1.1 L'adoucissage ou rodage

Après la découpe que l'on effectue avec une scie à fil diamanté de 0,3mm de diamètre, les surfaces sont d'abord rodées. On élimine ainsi toutes les aspérités provenant de la coupe pour obtenir une bonne planéité.

Cette opération s'effectue en phase aqueuse avec de la poudre d'alumine avec grains de $9\mu\text{m}$ sur un plateau en fonte. Les cristaux sont immédiatement nettoyés à l'éthanol. La dureté Mohs du BBO étant de 4,5, ce qui en fait un matériau doux et qui permet d'effectuer ce processus en très peu de temps. Par exemple, le doucissage à $9\mu\text{m}$ s'effectue en 10mn sur une surface fraîchement coupée à la scie. Le contact à l'eau n'a pas démontré une altération particulière de la surface au microscope. Au contraire, on obtient une surface uniforme, qui sera ensuite polie.

2.1.2 Le polissage

Le polissage de cristaux de BBO s'effectue avec une solution abrasive de silice colloïdale. Cette solution est aqueuse et les temps de polissage étant long, la surface risque d'être altérée. Nous avons donc pensé la mélanger avec de l'éthanol afin de diminuer au maximum la proportion d'eau dans la solution. Après de nombreux essais de mélange, silice colloïdale dans un mélange d'eau plus alcool, nous avons obtenu un gel fluide avec des proportions 1/3 silice colloïdale et 2/3 alcool. Nous avons obtenu un résultat positif, non seulement sur l'élimination des rayures persistantes laissées par le rodage, mais aussi sur la qualité de la surface polie : maintien de la planéité et excellente brillance de la surface. Les premiers essais faisaient état de l'apparition « d'une peau d'orange » sur la surface polie. Nous avons donc agi sur deux paramètres, le temps de polissage et la pression exercée sur l'échantillon. Pour un polissage ininterrompu avec une pression minimale, nous avons fait disparaître totalement ce défaut (**Fig. IV.9.b**).

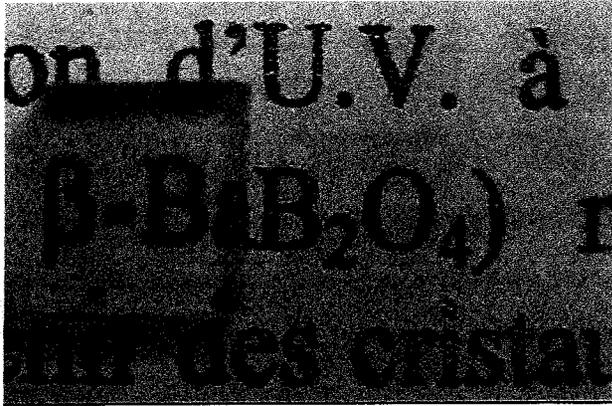


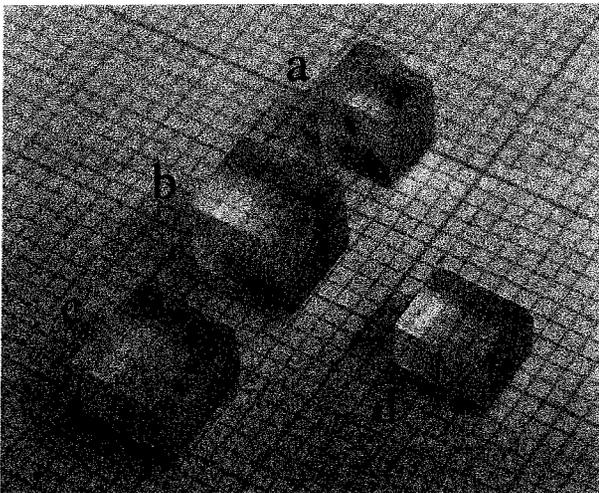
Figure IV.9.b- Cristal Cz-BBO (040)

Poli au gel, silice colloïdale (1/3)
associée à l'alcool (2/3) :

Taille : 5 x 5 x 3,81 mm³

2.2 Les échantillons

Les cristaux polis au gel ne présentent pas de rayures et possèdent une surface miroir. Nous avons ainsi pu mettre en forme des échantillons pour les mesures optiques taillés dans les directions d'accord de phase (**Fig. IV.9.c**).



a) BBO-041, $\theta_{PM} = 22,8^\circ$; 3,5 x 4 x 5,34 mm³

b) BBO-040, $\theta_{PM} = 22,8^\circ$; 5,3 x 4,4 x 5,1 mm³

c) BBO-041, $\theta_{PM} = 22,8^\circ$; 5,3 x 5,2 x 3,81 mm³

d) BBO-040, $\theta_{PM} = 47,37^\circ$; 5 x 3,5 x 3,81 mm³

Figure IV.9.c- Echantillons Cz-BBO taillés dans les directions d'accord de phase

On notera que la biréfringence de β -BBO dédouble les traits du papier millimétré que l'on voit par transparence.

3 GENERATION DE SECOND HARMONIQUE (GSH) D'UN LASER Nd :YAG

3.1 Principe de la GSH et grandeurs caractéristiques dans BBO

La génération de second harmonique est due au transfert d'une partie de l'énergie de l'onde se propageant dans le milieu en énergie d'une fréquence double. L'onde de deuxième harmonique n'est générée que lorsque l'onde fondamentale à ω et l'onde à 2ω sont en phase.

Dans le cadre de ce travail, nous avons étudié deux types de conversion :

- la GSH d'un laser Nd :YAG ; c'est-à-dire la conversion 1064→532nm.
- la génération d'UV, assimilé à la quatrième harmonique du laser Nd :YAG, par doublage de fréquence ; c'est-à-dire la conversion 532→266nm.

Pour le cas de BBO, de symétrie 3m, les type I et II d'accord de phase sont possibles. Les éléments du tenseur des coefficients ONL qui caractérisent les propriétés de GSH sont d_{22} et d_{31} , donnés dans le chapitre I de présentation général des borates.

Pour une longueur L de cristal traversée, on montre que l'efficacité de conversion dans le cas de faisceaux gaussiens s'écrit :

$$\Gamma_{SH} = \frac{P(2\omega)}{P^2(\omega)} = \frac{2 \omega^2 d_{eff}^2 L^2}{\pi \epsilon_0 c^3 n_{\omega}^2 n_{2\omega} w_0^2} \exp(-\alpha_{2\omega} L) G(L, w_0, \rho, \Delta k, \eta)$$

Avec

$P(2\omega)$: la puissance générée à 2ω à la sortie du cristal

$P(\omega)$: la puissance générée à ω à l'entrée du cristal

w_0 : col (waist) du faisceau fondamental

d_{eff} : le coefficient ONL effectif

$\alpha_{2\omega}$: absorption de l'onde harmonique

Δk : la différence entre le vecteur d'onde à ω et à 2ω

η ; la position du waist dans le cristal

L : la longueur de cristal traversée

ρ ; le walk-off

Lorsque $\Delta k=0$, $P(2\omega)$ est maximale. Ceci correspond à l'accord de phase Dans le cas d'un cristal uniaxe négatif comme BBO, deux types d'accord de phase sont possibles selon que les polarisations des ondes incidentes sont de même nature (Type I) ou non (Type II).

Les mesures que nous effectuerons par la suite se limiteront au cas du type I ; soit

$$\Delta k=0 \Leftrightarrow n_o^\omega = n_e^{2\omega}$$

n_o^ω : l'indice ordinaire à ω

$n_e^{2\omega}(\theta)$ l'indice extraordinaire à 2ω vu dans la direction de propagation, θ étant l'angle que fait la direction de propagation avec l'axe optique.

Pour $\Delta k=0$, $\theta=\theta_{PM}$ l'angle d'accord de phase (PM : phase matching). On montre que cette égalité est obtenue pour un angle d'accord de phase de type I, $\theta_{PM,I}$ tel que

$$\theta_{PMI} = \arcsin \frac{\sqrt{n_o(\omega)^{-2} - n_o(2\omega)^{-2}}}{\sqrt{n_e(2\omega)^{-2} - n_o(2\omega)^{-2}}}$$

Dans le cas particulier de BBO, on obtient $\theta_{PM,I}=22,9^\circ$.

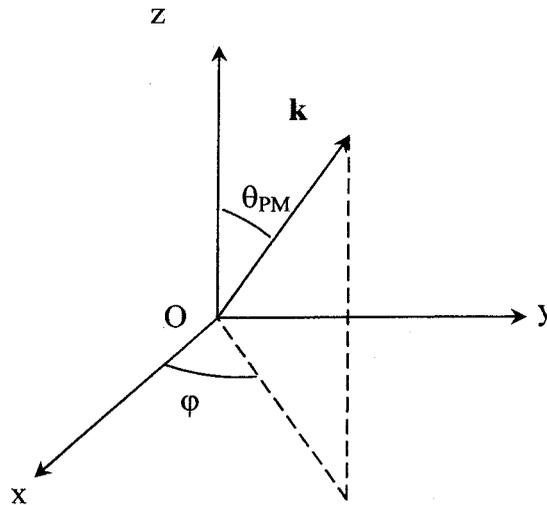


Figure IV.10- Détermination spatiale de l'angle d'accord de phase

Notons enfin que, dans le cas d'une erreur de l'orientation de l'échantillon par rapport à la direction d'accord de phase, pour un accord de phase de type I et une onde incidente ordinaire, la variation entre l'angle interne à corriger et celle obtenue en externe s'écrit :

$$\Delta\theta_{int} = \arcsin \left[\frac{\sin(\Delta\theta_{ext})}{n_o(\omega)} \right]$$

D'autre part, on montre que dans BBO le développement de d_{eff} de type I et II s'écrit

$$d_{\text{eff, I}} = d_{31} \sin\theta - d_{22} \cos\theta \sin 3\varphi ; d_{\text{eff, II}} = d_{22} \cos\theta \cos 3\varphi$$

où φ , l'angle azimutal, représente l'angle entre l'axe (Ox) et la projection du vecteur d'onde \mathbf{k} dans le plan (xOy) (**Fig. IV.10**) et $\theta_{\text{PM, II}} = 32,56^\circ$.

Même si l'accord de phase est réalisée indépendamment de l'angle azimutal, l'équation précédente montre qu'il intervient tout de même dans l'efficacité de conversion par l'intermédiaire du coefficient effectif d_{eff} . Cette angle prend deux valeurs : $\varphi = 0^\circ$ et $\varphi = 90^\circ$. On observe que pour BBO, $d_{22} \gg d_{31}$. La valeur de l'angle azimutal est alors non négligeable dans celle de $d_{\text{eff, I}}$, le second terme de $d_{\text{eff, I}}$ étant prépondérant. Lorsque $\varphi = 90^\circ$, on obtient une valeur maximale. Cette valeur maximale est obtenue dans le plan de propagation (zOy). Il est donc important de repérer les axes diélectriques, x, y et z, des cristaux BBO pour effectuer la mesure de d_{eff} .

3.2 Présentation du banc de GSH du Laboratoire MOPS

3.2.1 La source

Le laser dont nous disposons au Laboratoire MOPS pour les mesures de génération de second harmonique est un laser Nd :YAG. Ce laser émet une onde transverse monomode à 1064 nm. Il peut fonctionner en mode continu (Puissance maximale=6 W) ou en mode impulsionnel avec une fréquence réglable de 100 Hz à 10 kHz. On note que la largeur de l'impulsion est de 100 ns à 1 kHz.

3.2.2 Description du banc de mesure GSH

Le banc de mesure présenté sur la figure (**Fig. IV.11.a**) comporte deux bras :

- un bras principal sur lequel est placé l'échantillon à tester ainsi que les différents éléments optiques.
- un bras de référence permettant de mesurer simultanément la puissance infrarouge et la puissance de second harmonique à l'aide d'une thermopile.

Un laser hélium-néon suivant le même trajet que le laser Nd :YAG permet d'aligner les différents éléments optiques qui sont :

- une lame demi onde permettant de régler la direction de la polarisation du faisceau incident
- une lentille pour focaliser le faisceau sur l'échantillon ;
- une deuxième lentille pour collimater le faisceau ;
- une lame séparatrice permettant de séparer le faisceau à ω du faisceau généré à 2ω ;
- un filtre interférentiel qui ne laisse passer que l'onde à 2ω .

Les résultats sont exploités à partir d'un programme sous LabVIEW (National Instrument) qui gère tous les calculs.

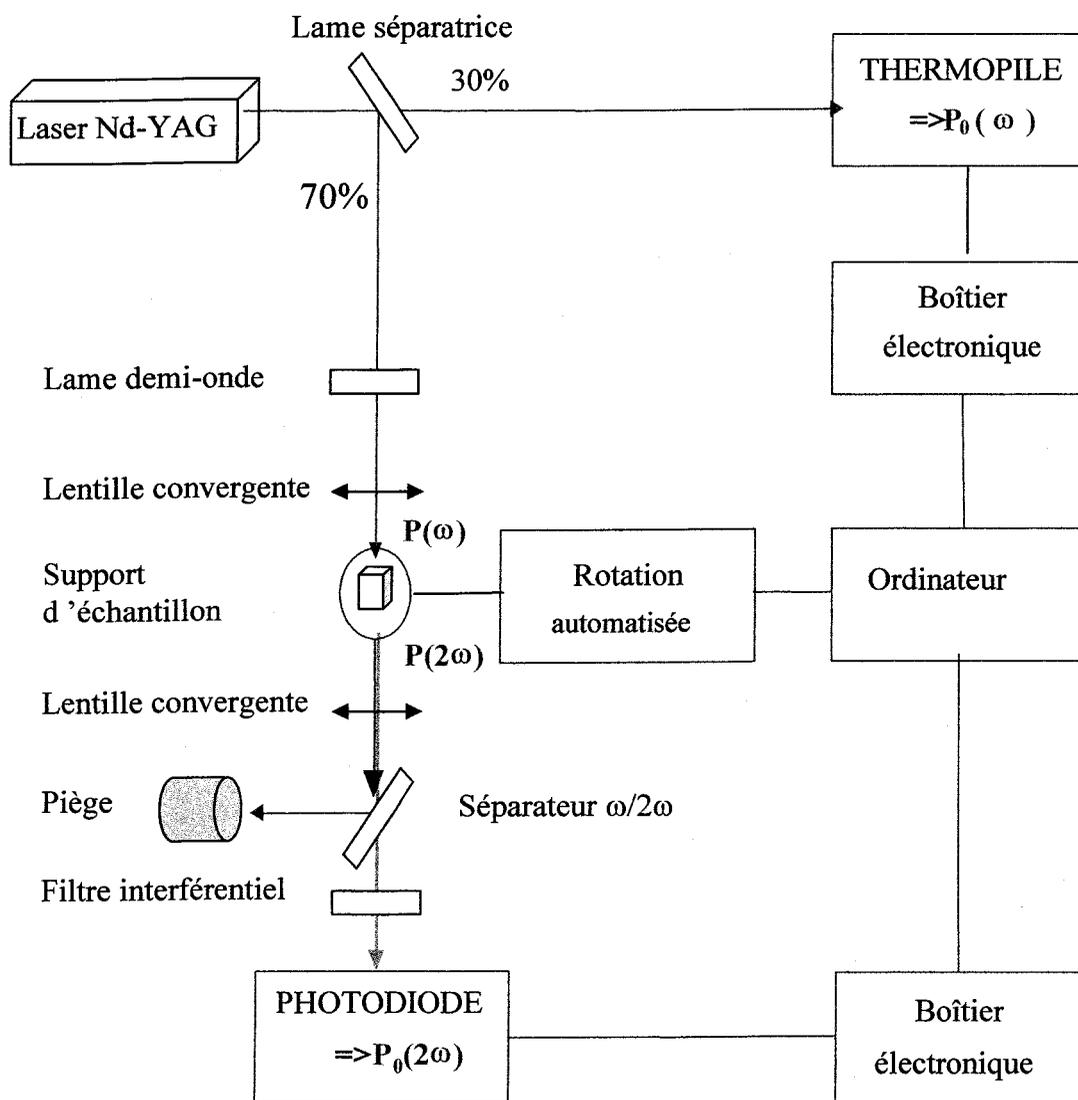


Figure IV.11.a- Banc de mesure de GSH du Laboratoire MOPS

La génération d'UV par doublage successif de fréquence s'effectue à partir d'un montage similaire au précédent, mais en deux parties (**Fig. IV.11.a**). La première partie qui effectue la conversion $1064 \rightarrow 532\text{nm}$ et la deuxième qui permet la conversion $532 \rightarrow 266\text{nm}$.

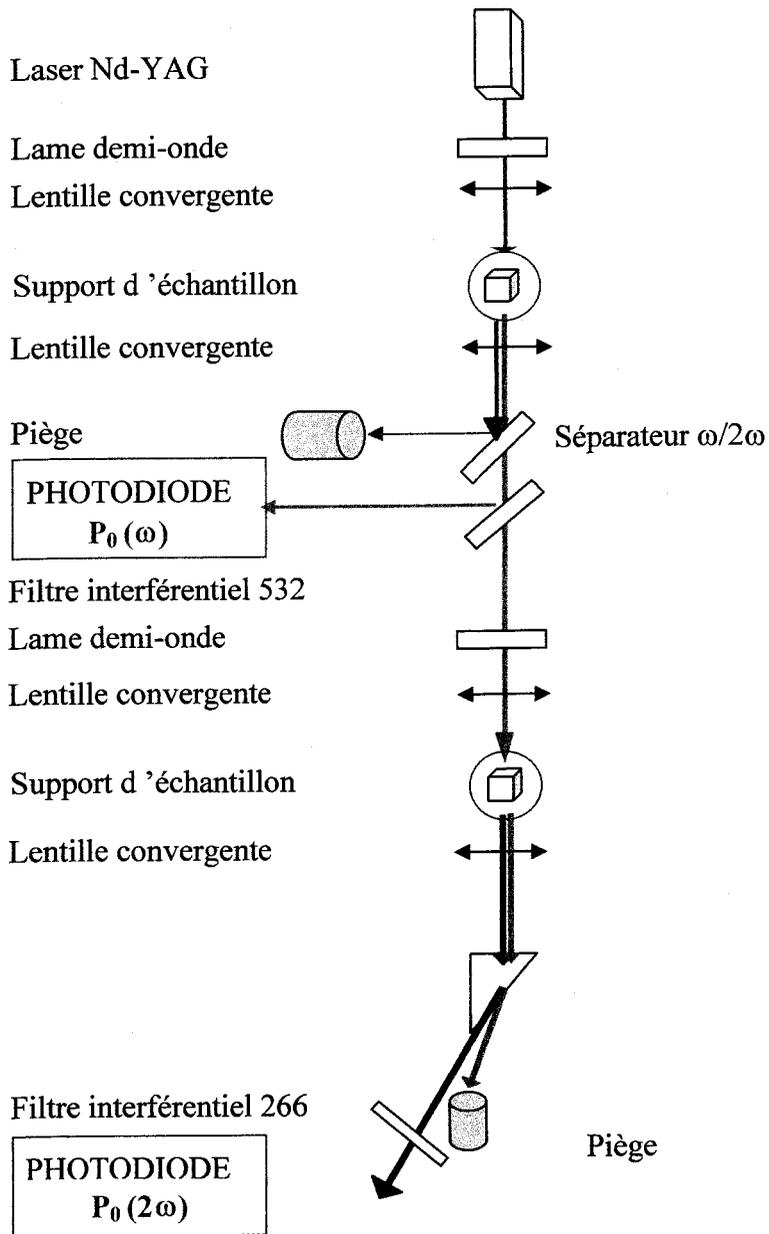


Figure IV.11.b- Banc de mesure UV du Laboratoire MOPS

3.3 Principe de la mesure de d_{eff}

Les bancs mis en place au Laboratoire MOPS permettent de mesurer le coefficient optique non linéaire effectif (d_{eff}) de façon absolue. Dans la littérature, le plus souvent, les mesures en GSH sont relatives, c'est-à-dire effectuées par rapport à un cristal de référence ; ceci conduit souvent, pour un même cristal à caractériser, à une grande disparité de valeurs. La mesure absolue, sans cristal de référence, tient compte de la réponse spécifique du matériau aux conditions de focalisation.

Cette réponse dépend d'un grand nombre de grandeurs expérimentales: du waist (ω_0), du walk-off (ρ), de l'indice de réfraction (n), la taille de l'échantillon (L), de l'accord de phase (Δk) et de l'absorption (α). Elle se traduit, dans le cas de faisceau gaussien, par une fonction G dans l'expression de l'efficacité de conversion.

En effectuant la mesure précise au niveau des détecteurs de la puissance incidente $P_0(\omega)$ et de la puissance générée à 2ω , $P_0(2\omega)$, on déduit l'efficacité de conversion réelle $P(2\omega)/P(\omega)^2$, tout en tenant compte des différents coefficients de transmission des optiques et du cristal. Les autres termes de l'efficacité de conversion étant connus, tels que : l'angle d'accord de phase θ_{PM} , les indices de réfraction à ω et 2ω , le type d'accord de phase (type I ou II), la taille du waist (w_0), la valeur de la fonction G , la présence ou non de traitements antireflet sur le cristal, on en déduit la valeur de d_{eff} .

Pour obtenir les meilleures conditions expérimentales, on règle l'échantillon en incidence normale et on le translate dans la direction de propagation des faisceaux jusqu'à obtention d'un maximum d'efficacité de conversion. Cela correspond, comme le montrent les travaux de ZONDY [ZONDY, 1991], à un waist w_0 se situant au milieu de l'échantillon.

A partir de cette position initiale, on effectue un balayage (scan) consistant à des translations perpendiculaires aux directions de propagation, comme illustré sur la figure suivante (**Fig. IV.12**)

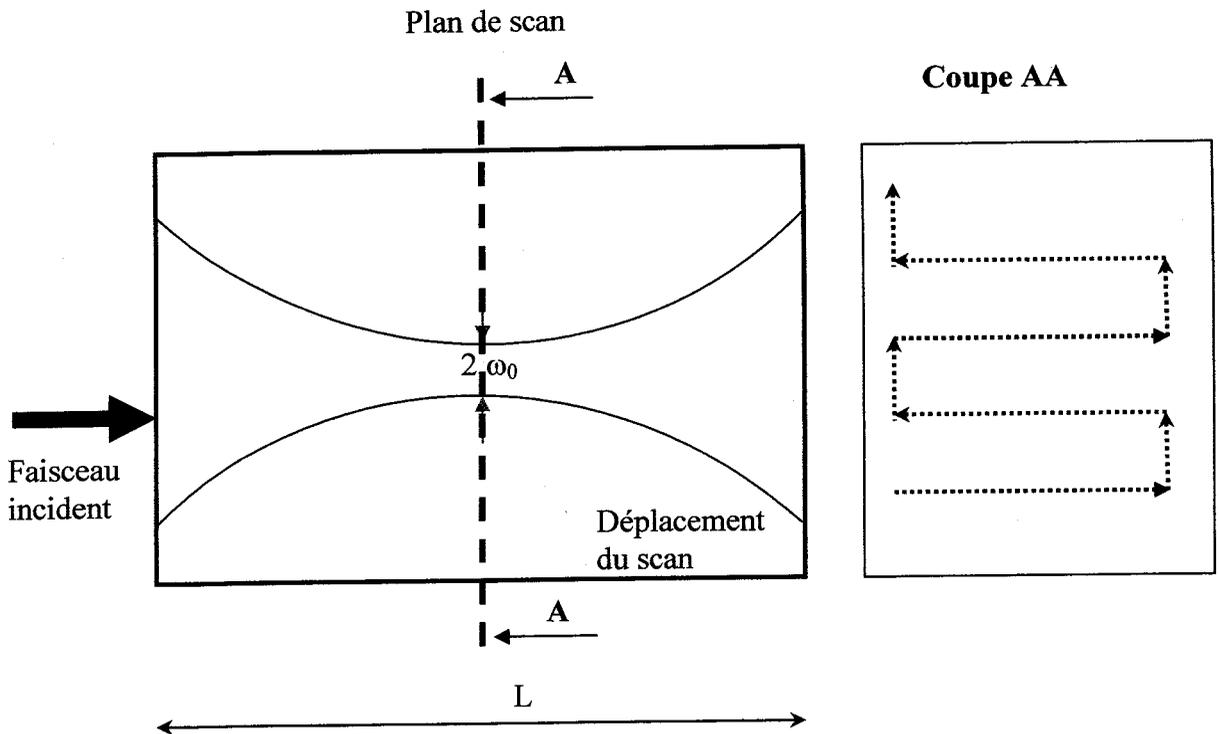


Figure IV.12- Schéma du scan effectué dans une section du cristal traversée par un waist ω_0 et perpendiculaire à la direction de propagation

Les conditions expérimentales sont les suivantes : on focalise le faisceau dans l'échantillon taillé dans la direction d'accord de phase, avec la lentille de focale 20cm, ce qui correspond à une taille de waist $\omega_0=93\mu\text{m}$.

3.4 Mesure de GSH sur β -BBO Czochralski

3.4.1 Mesure de d_{eff} pour la conversion $1064 \rightarrow 532\text{nm}$

Pour la mesure de d_{eff} , les échantillons sont taillés suivant l'angle d'accord de phase θ_{PM} . Si le maximum d'efficacité de conversion n'est pas obtenu dans cette direction, il faut mesurer la variation d'angle qu'il est nécessaire d'effectuer par rapport à l'incidence normale. Notons, qu'il s'agit d'une variation d'angle externe et que pour la correction à apporter à la coupe, il faudra tenir compte des lois de Descartes.

Les valeurs du coefficient effectif ONL obtenues par Klein et al [KLEIN, 2003] sur des cristaux TSSG-BBO, dont la croissance a été faite à Budapest sont :

$$d_{\text{eff}, YZ}=1,76\pm 0,08 \text{ pm/V}, d_{\text{eff}, XZ}=0,10\pm 0,08 \text{ pm/V}$$

$$\text{soit } |d_{22}|=2,11\pm 0,1 \text{ pm/V et } |d_{31}|=0,26\pm 0,05 \text{ pm/V}$$

[KLEIN, 2003]

Les premières mesures sur nos échantillons Cz-BBO, nous ont donné des valeurs de d_{eff} de l'ordre de 1pm/V. Après une étude par μ -Raman plus précise et une nouvelle coupe dans le bon plan de propagation, nous avons pu obtenir, sur le même échantillon, $d_{\text{eff}}=1,8\text{pm/V} \pm 10\%$. Cette valeur est comparable à la valeur maximale de d_{eff} de cristaux BBO flux. L'erreur de 10% sur la valeur de d_{eff} tient compte de l'erreur statistique sur un grand nombre de mesures et de l'erreur due à la technique elle-même principalement (détecteurs, et détermination de la taille du waist).

Nous avons effectué une série de mesures en illumination continue de d_{eff} sur un échantillon Cz-BBO. Pour des conditions de focalisation différentes, donc impliquant des valeurs différentes de la fonction G, nous avons obtenu les résultats suivants :

$$d_{\text{eff}}= 1,79\text{pm/V} \pm 10\%, f= 30\text{cm}, L=5,15\text{mm}, G=0,4636$$

$$d_{\text{eff}}= 1,82\text{pm/V} \pm 10\%, f= 20\text{cm}, L=5,15\text{mm}, G=0,3442$$

$$d_{\text{eff}}= 1,81\text{pm/V} \pm 10\%, f= 10\text{cm}, L=5,15\text{mm}, G=0,2366$$

Une comparaison de d_{eff} a été faite sur des échantillons taillés pour l'accord de phase de type I et de croissances différentes:

$$\text{Mesures sur BBO TSSG Budapest : } L=4,5\text{mm} \Rightarrow d_{\text{eff I}}=1,76 \pm 0,08 \text{ pm/V}$$

$$\text{Mesures sur BBO TSSG Castech : } L=3,0\text{mm} \Rightarrow d_{\text{eff I}}=1,73 \pm 0,08 \text{ pm/V}$$

$$\text{Mesures sur BBO Cz Metz : } L= 5,1\text{mm} \Rightarrow d_{\text{eff I}}=1,81 \pm 0,08 \text{ pm/V}$$

$$L= 4,5\text{mm} \Rightarrow d_{\text{eff I}}=1,79 \pm 0,08 \text{ pm/V}$$

Ces résultats montrent que les valeurs obtenues sont indépendantes des conditions expérimentales car elles sont équivalentes entre elles et conformes à celles de la littérature.

Nous avons également comparé d_{eff} pour ces trois origines de cristaux β -BBO. Pour cela nous avons mesuré la puissance de l'harmonique en sortie en fonction de la puissance de l'onde fondamentale incidente.

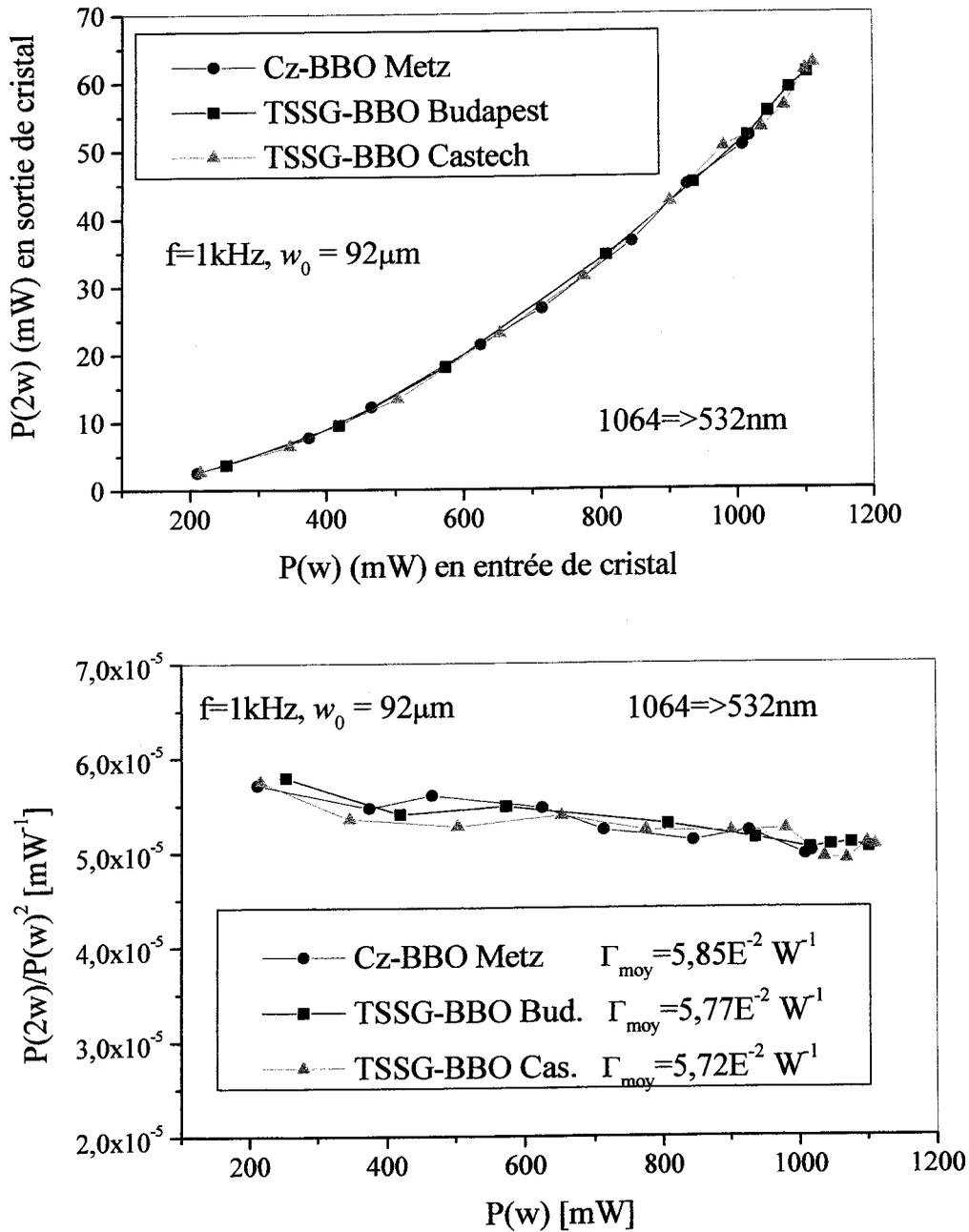


Figure IV.14 Mesures de l'efficacité de conversion en régime impulsionnel (1064→532nm)

Nous en déduisons un second graphe qui représente l'efficacité de conversion en fonction de la puissance incidente. Nous constatons en accord avec la théorie que l'efficacité de conversion est constante.

A partir de Γ_{SH} et en tenant compte de la fonction G nous en avons déduit les valeurs de d_{eff} :

BBO Cz Metz: $d_{eff1} = 1,78 \pm 0,08\text{pm/V}$

BBO TSSG Budapest: $d_{eff1} = 1,74 \pm 0,07\text{pm/V}$

BBO TSSG Castech: $d_{eff1} = 1,70 \pm 0,07\text{pm/V}$

Comme en régime continu, les valeurs sont toujours équivalentes ; il n'y a pas d'influence de l'origine du matériau sur la conversion $1064 \rightarrow 532\text{nm}$. De plus ce résultat permet de valider notre technique de mesure en régime impulsionnel.

3.4.2 Comparaison de l'homogénéité des propriétés ONL de Cz-BBO et TSSG-BBO

Dans ce paragraphe, nous présentons les résultats de mesures de coefficients ONL effectifs effectuées sur des cristaux Cz-BBO (4,5x3,5x5,15) et TSSG-BBO (4,5x4x4,5) (la dernière dimension correspond à la direction suivant la propagation du faisceau), taillés selon l'angle d'accord de phase et avec la mise en œuvre de la procédure de balayage visant à tester l'homogénéité latérale du cristal.

Le pas de translation que nous avons adopté est de $500\mu\text{m}$. On compare ainsi l'efficacité de conversion pour différents points d'impact et on en déduit la valeur de d_{eff} pour chaque zone de mesure.

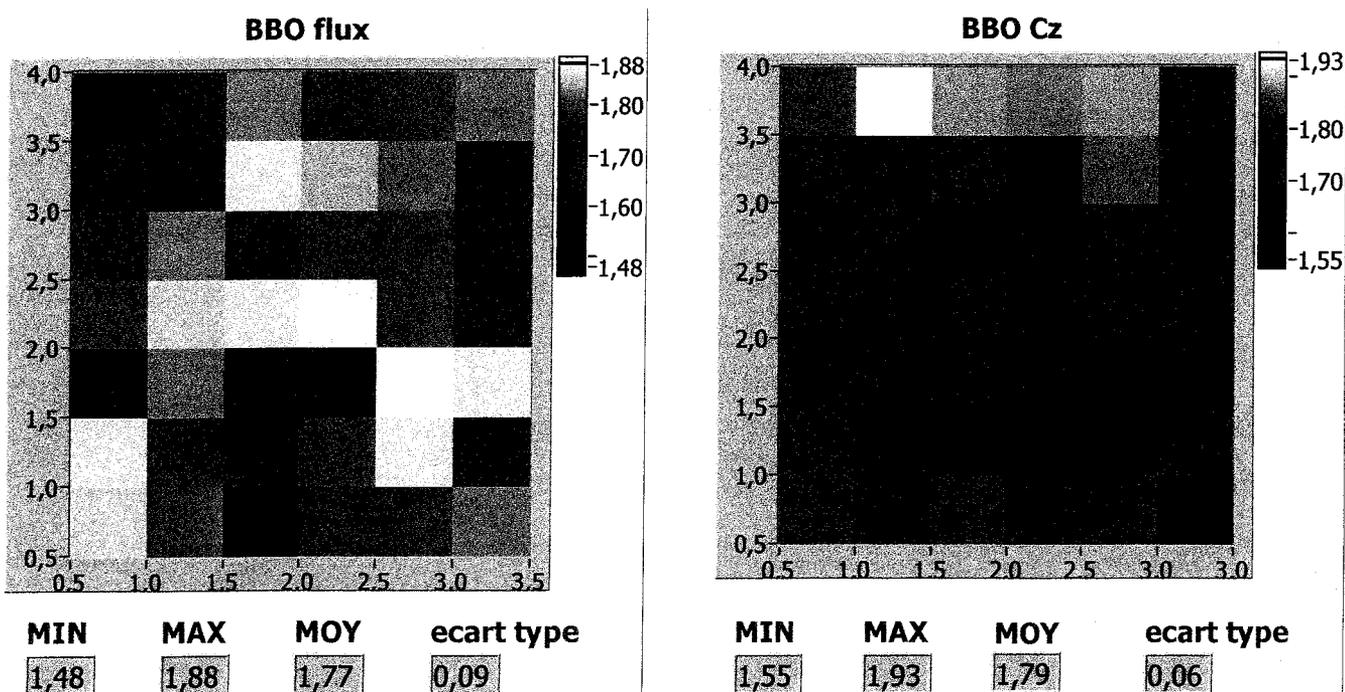


Figure IV.15 Mesures et cartographie de d_{eff} par GSH

de cristaux non linéaires TSSG-BBO et Cz-BBO IR. MAILLARD.

Sur ces deux diagrammes (**Fig. IV.15**), les variations des valeurs de d_{eff} sont représentées par des carrés de couleurs différentes.

Notons que le scan est représenté sur une section plus petite que celle du cristal, une zone de 0,5mm ayant été évitée sur chacun des bords, afin de ne pas détériorer l'échantillon et d'éviter des effets de bord.

Pour BBO flux comme pour BBO Czochralski, on trouve, une valeur moyenne du coefficient ONL effectif telle que $d_{\text{eff}}=1,8\text{pm/V}$. On constate néanmoins une dispersion moins grande des d_{eff} dans le cas de Cz-BBO. Les valeurs les plus éloignées de la moyenne sont obtenues en bord de cristal, ce qui peut être attribué à des défauts de polissage ou des centres diffusant l'énergie lumineuse.

Dans le cas de cristaux TSSG-BBO, l'inhomogénéité est visible jusque dans le centre, qui pourrait correspondre à la présence d'impuretés ou à des bulles. Cette cartographie montre que la méthode de croissance Czochralski permet d'obtenir une homogénéité équivalente, voire meilleure, que celle de l'échantillon TSSG-BBO.

Des mesures complémentaires sont en cours :

- des mesures type « scan » de d_{eff} avec un pas de translation plus petit
- une comparaison de l'évolution de la puissance de second harmonique par rapport à la puissance incidente pour des cristaux Cz-BBO et TSSG-BBO. Ces mesures s'effectuent en mode impulsionnel, avec des densités de puissance élevées. On pourra ainsi approcher des notions comme celle du seuil d'endommagement optique.

3.4.3 Mesure de d_{eff} pour la conversion 532→266nm

La puissance d'émission du laser Nd :YAG à 1064nm ne permet pas générer après doublage une onde continue à 532nm suffisamment puissante pour générer une longueur d'onde UV suffisamment intense pour être détectée en régime continue. Pour déterminer la valeur de d_{eff} nous avons donc travaillé en régime impulsionnel. Nous avons repris le même procédé que pour la conversion précédente en mesurant la puissance en sortie en fonction de la puissance incidente (**Fig. IV.16**).

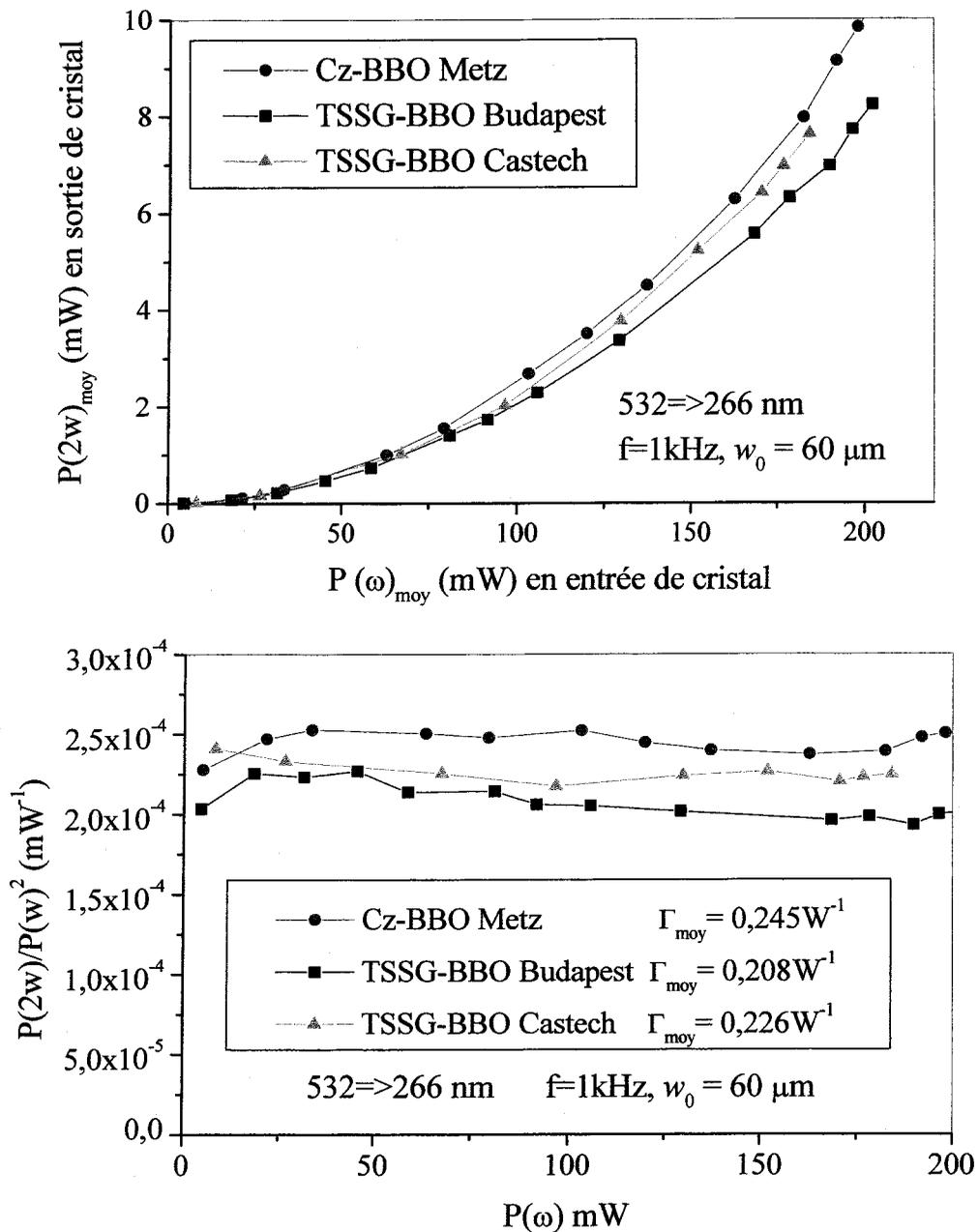


Figure IV.16 Mesures de l'efficacité de conversion en régime impulsionnel (532→266nm)

Les courbes ont la même allure mais légèrement décalées. De plus la courbe relative à CZ-BBO est au-dessus des courbes TSSG-BBO. Le graphe de l'efficacité de conversion déduite en fonction de la puissance incidente, montre que les valeurs sont bien constantes et que la courbe Cz-BBO est systématiquement au-dessus des courbes TSSG-BBO.

Les valeurs de d_{eff} déterminées sont légèrement différentes et commence à être significatives vis-à-vis de l'incertitude.

$$\text{BBO Cz Metz: } d_{\text{effI}} = 1,39 \pm 0,07 \text{ pm/V}$$

$$\text{BBO TSSG Budapest: } d_{\text{effI}} = 1,28 \pm 0,07 \text{ pm/V}$$

$$\text{BBO TSSG Castech: } d_{\text{effI}} = 1,33 \pm 0,07 \text{ pm/V}$$

On peut donc conclure qu'il y a une influence de l'origine des cristaux sur les potentialités dans l'UV de β -BBO. Les cristaux Cz-BBO ont tendance à améliorer leurs propriétés en ONL par rapport à TSSG-BBO. Une étude plus détaillée sur l'origine de cette variation est en cours dans le cadre d'une autre thèse.

4 CONCLUSION

Dans ce paragraphe nous avons présentés les premières caractérisations de spectroscopie d'absorption et de mesures de d_{eff} et d'efficacité de conversion pour la GSH et la génération d'UV par doublage de fréquence. Les premiers résultats montrent que les propriétés en optiques linéaire et non linéaire sont préservées sur des cristaux tirés par la méthode de croissance Czochralski.

Les deux études effectuées sur l'absorption ont montré que les cristaux Cz-BBO présentent un décalage du front d'absorption vers les basses longueurs d'onde par rapport aux cristaux TSSG-BBO.

D'autre part, les résultats de mesures comparatives de d_{eff} et de l'efficacité de conversion, sur des cristaux BBO d'origine différente, pour les deux types de conversion 1064nm à 532nm et 532nm à 266nm, sont très prometteurs et dégagent une tendance à l'amélioration des potentialités du cristal lorsqu'il est obtenu par la technique de croissance Czochralski.

CHAPITRE V- CROISSANCE CZOCHRALSKI **DE TETRABORATE DE LITHIUM (LTB)**

INTRODUCTION

Le tétraborate de lithium, dont nous avons présenté les propriétés générales dans le chapitre I, est un matériau à fusion congruente, existant sous une phase cristalline unique.

Ce matériau est habituellement obtenu par la méthode Czochralski. C'est cette technique que nous avons utilisée pour obtenir des cristaux de bonne qualité.

A partir des données prélevées dans la littérature, nous avons mis au point les paramètres de croissance de façon à résoudre les effets indésirables dus au processus de croissance.

1 ETAT DE L'ART DE LA CROISSANCE DE LTB

Dans ce paragraphe consacré à la croissance de tétraborate de lithium par la méthode Czochralski, nous présenterons les différentes données, issues de la littérature, qui nous ont servi de base pour étudier la croissance de ces cristaux.

Après une description du diagramme de phase de LTB et des techniques usuelles de synthèse de poudres, nous énumérerons les valeurs des paramètres essentiels pour la croissance, ces paramètres ayant déjà été largement définis dans le chapitre II. Pour finir, une section sera consacrée aux résultats de croissance que nous avons obtenus.

1.1 Le diagramme de phase

Le LTB existe sous une phase unique cependant des pseudo- phases coexistent suivant que l'on enrichit le bain en Li_2O ou en B_2O_3 . En effet, le $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ peut encore se définir comme une combinaison $\text{Li}_2\text{O}-2(\text{B}_2\text{O}_3)$. Le diagramme de phase pseudo-binaire est représenté sur la figure (Fig. V.1).

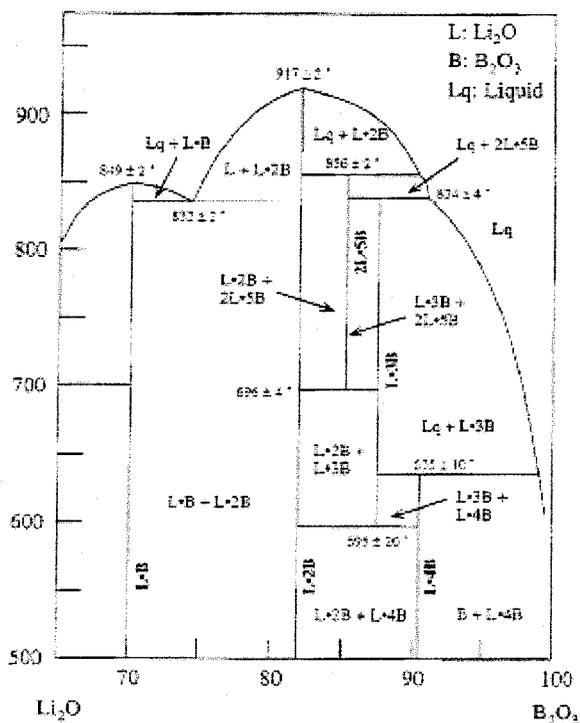


Figure V.1- Diagramme de phase pseudo binaire $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ mis au point par Sastry et al. [UDA, 1997]

La cristallisation d'un monocristal de tétraborate de lithium, dans ce diagramme de phase, s'effectue à une température comprise entre 856°C et la température de fusion (917°C). Le LTB, matériau à fusion congruente, est néanmoins stable jusqu'à la température ambiante [UDA, 1997].

Par ailleurs, Uda et al. ont déterminé que les mélanges congruent et stoechiométrique de LTB, se situent au même point du diagramme de phase. Le mélange congruent est déterminé entre 33,232% et 33,537% de Li₂O. La composition stoechiométrique étant de 33,334% de Li₂O.

1.2 Les produits de départ pour la croissance de LTB

La préparation de matériaux de départ de LTB s'effectue à partir de différentes méthodes. Nous présentons ici celles trouvées dans la littérature :

Méthode Carbonate



Méthode hydroxyde



[LOMONOV, 1994]

La réaction (1) s'effectuant à une température au-delà de la température de fusion pour permettre la décomposition de l'acide, elle est la méthode la plus couramment utilisée. La réaction (2) s'effectue autour de 700°C en phase solide. Notons que les poudres de LTB sont largement commercialisées et donnent de bons résultats.

1.3 Les paramètres de croissance

1.3.1 La température de croissance

Dans le cas de LTB, où il n'existe qu'une seule phase, le bain n'est pas en état de surfusion. Ainsi la température de croissance est proche de la température de fusion, 917°C [KOMATSU, 1993].

1.3.2 Les gradients de température

Quel que soit le système de chauffage, il existe toujours un gradient de température à l'interface liquide- air. Dans le cas de LTB, la qualité du cristal est peu sensible à ce paramètre. Par ailleurs, les articles qui traitent de la croissance, ne mentionnent pas souvent ce paramètre. Nous avons trouvé une valeur de gradient axial externe de l'ordre de 200 à 150°C/cm [KOMATSU, 1996].

1.3.3 Les vitesses de tirage et de rotation

Les vitesses de rotation et de tirage dans la croissance de LTB sont équivalentes à celles utilisées dans le cas de la croissance de BBO. Une faible vitesse de tirage et de rotation, n'excédant pas, respectivement, 0,6mm/h et 5tr/mn sont nécessaires pour atténuer la tendance à obtenir un tunnel de bulles au cœur du cristal dans la direction de tirage [KOMATSU, 1994].

1.3.4 La vitesse de refroidissement

Au cours de la croissance, on diminue régulièrement la température. Nous n'avons pas relevé de valeur de cette vitesse de refroidissement dans la littérature. Mais dans le cas de nos croissances, nous avons utilisé une vitesse de refroidissement du bain égale à 1,2°C/h.

1.3.5 Le germe

En générale la croissance de LTB s'effectue dans la direction (110), mais ils peuvent également être orienté suivant les besoins d'utilisation.

1.4 Cristal de LTB obtenu

Dans ce paragraphe nous présentons une image de cristal de LTB issue de la littérature (Fig. V.2).

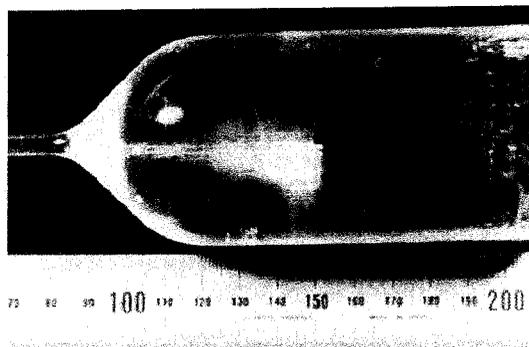


Figure V.2- Cristal de LTB [TSUITSUI, 2001]

Le cristal a une forme cylindrique. La germination au niveau du germe est très régulière, cependant le cœur des cristaux possède une colonne de bulles. Ce problème sera présenté et résolu dans les paragraphes suivants.

2 PREPARATION POUR LA CROISSANCE DE LTB

En s'appuyant sur les acquis bibliographiques précédents, nous présentons la croissance de cristaux de LTB effectuée dans notre Laboratoire au cours de notre travail d'étude.

2.1 Les poudres de départ pour la croissance de $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$

La croissance de cristaux de LTB a été effectuée avec des poudres commerciales de composition stœchiométrique. Ces poudres proviennent de la société Alfa Aesar-Johnson Matthey.

Par ailleurs, nous avons également réalisé une croissance avec des poudres hydratées provenant du laboratoire de Chimie de l'Université d'Amiens en collaboration avec le professeur Touboul. Cette synthèse avait pour objectif d'ajuster la stœchiométrie des poudres de départ.

2.2 Les équipements

2.2.1 Le matériel de croissance

Le matériel de croissance, c'est-à-dire four de croissance, éléments réfractaires, thermocouple, demeurent les mêmes que pour la croissance de BBO. Cependant, pour éviter le risque de contamination entre les deux matériaux, un autre creuset de même type, en l'occurrence de 50mm de diamètre, 50mm de hauteur et 1mm d'épaisseur à été utilisé.

2.2.2 Le germe

Les germes utilisés durant nos croissances sont prélevés de croissances précédentes. Des carottes sont creusées dans les cristaux massifs. Nous avons utilisé des germes de taille conséquente, tel que celui présentés dans la figure suivante (**Fig. V.3**).

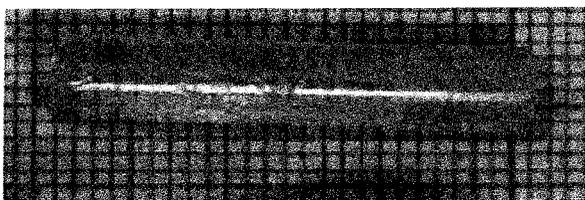


Figure V.3- Germe de LTB fourni par la société FEE ($\varnothing=5\text{mm}$, $L=25\text{mm}$)

Les premiers essais ont été réalisés avec des germes de section carrée fournis par l'Institut de Physique du Solide de Budapest. Puis des germes cylindriques « carrotés » dans un de nos cristaux, fournis par la société F.E.E.

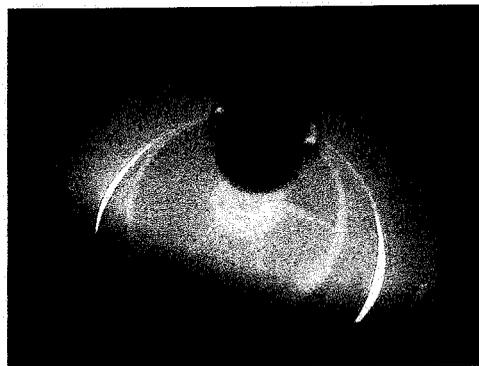
2.3 L'état du bain

Comme nous l'avons signalé, un des problèmes majeurs associés à la croissance du tétraborate de lithium est la présence d'une colonne de bulles en général située au cœur du cristal formé.

Afin de résoudre ce problème, nous traitons le bain en fusion en effectuant un vide primaire de telle sorte que les bulles qui correspondent à des micros bulles de CO₂ emprisonnées lors du tirage soient en grande partie éliminées (Fig. V.4).



a) De nombreuses bulles apparaissent dans le bain en cours de fusion au niveau des parois du creuset



b) La croissance est effectuée après un vide primaire. Le bain au niveau des parois du creuset est homogène.

Figure V.4- Etat du bain de LTB.

**L'apparition de micro bulles au moment de la fusion en a)
est traité pour améliorer la croissance en b)**

Les figures précédentes présentent un bain en état primaire de fusion et un bain après traitement. La quasi-totalité des micro bulles a disparu et le bain est suffisamment uniforme pour démarrer une croissance.

3 CROISSANCE PAR LA METHODE CZOCHRALSKI DE LTB

3.1 Les paramètres de croissance

Dans cette section, nous donnons les valeurs des paramètres de croissance essentiels que nous avons utilisés pour l'obtention de cristaux de bonne qualité de tétraborate de lithium.

3.1.1 Le gradient de température axial

Dans le cas de la croissance du tétraborate de lithium, nous avons travaillé dans des conditions de gradient de température axial externe élevé, par rapport à la littérature. Nous avons au cours de plusieurs croissances, obtenus des gradients de température de l'ordre de 500°C/cm. Les mesures de température ont été effectuées dans le bain avant le vide primaire, afin de ne plus le perturber, avec le thermocouple Pt/ Pt-Rh 10%.

3.1.2 La température de croissance

La température de croissance reste un paramètre important quel que soit le type de matériaux. L'avantage majeur dans le cas du LTB correspond au fait qu'il n'existe que sous une phase unique ; il n'y a donc pas de risque de transition de phase. Nous nous sommes attachés à réaliser une fusion partielle du germe afin de démarrer la croissance sur un monocristal sans défaut ; ceci évite notamment de réaliser des attaques chimiques des germes avant croissance.

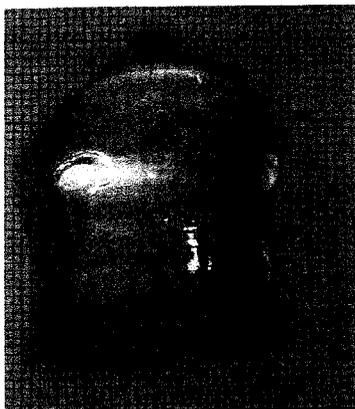
La température de croissance que nous avons utilisée est située à 900°C sachant que la fusion se fait à 917°C.

3.1.3 Les vitesses de tirage et de rotation

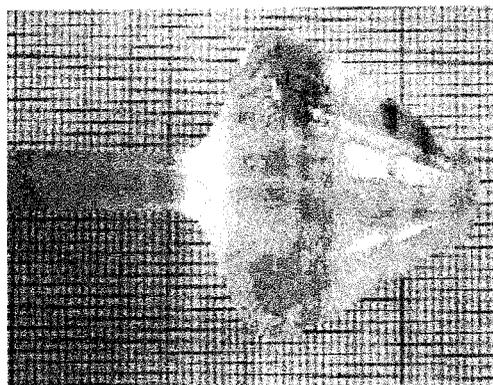
Nous avons utilisé des vitesses de tirage et de rotation respectivement égales à 0,5mm/h et 3tr/mn, pour être cohérent avec les données de la littérature. Tous ces paramètres nous ont permis d'obtenir les résultats présentés dans le paragraphe suivant.

3.2 Les cristaux de LTB

La croissance de LTB, bien plus aisée que celle de BBO, nous a permis d'obtenir des cristaux de taille importante et de bonne qualité. Ils sont représentés sur la figure suivante (Fig. V.5).



a) $\varnothing=2,5\text{cm}$, $H=3\text{cm}$



b) $\varnothing=2,5\text{cm}$, $H=2,5\text{cm}^2$

Figure V.5- Cristaux de LTB tirés au Laboratoire MOPS

a) Poudres commerciales, b) Poudres Amiens

Les cristaux obtenus sont transparents. Au cœur du volume, nous n'observons pas de colonne de bulles. L'interface de sortie est généralement plate. Mais dans le cas de la figure Fig.V.5.b, nous n'avons pas cherché à contrôler le diamètre, d'où la forme en pointe.

3.3 Préparation des échantillons

Les échantillons (Fig. V.6), tirés des cristaux obtenus, ont été préparés dans les conditions classiques de polissage. Un douci effectué avec de la poudre d'alumine de $9\mu\text{m}$ et $3\mu\text{m}$, suivi d'un poli avec une solution de silice colloïdale aqueuse, ceci terminant le conditionnement du cristal.

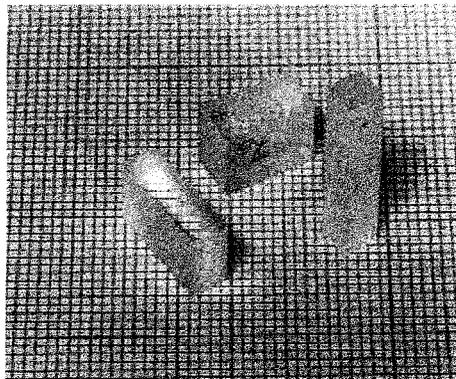


Figure V.6 Echantillons de LTB orientés suivant les directions (001), et d'accord de phase pour la GSH $1,06 \mu\text{m} \rightarrow 0,53 \mu\text{m}$ et $0,514 \mu\text{m} \rightarrow 0,257 \mu\text{m}$

Ces échantillons sont taillés dans les orientations adaptées aux types de mesures envisagées. Ils ont servi dans le cadre d'autres thèses [Thèse SIFI, 2002], [Thèse ELBELRHITI, 2002], pour l'étude des propriétés ONL.

4 CONCLUSION

Nous sommes actuellement en mesure d'obtenir des cristaux de bonne qualité de tétraborate de lithium. Nous avons, à partir de la technique du vide primaire, réussi à éliminer le problème de l'apparition des bulles de gaz dans le cristal formé.

Les paramètres de tirage types sont :

- une vitesse de rotation du germe de 5tr/mn ;
- une vitesse de tirage de 0,5mm/h ;
- des vitesses de refroidissement en cours en et en fin de croissance, respectivement de l'ordre de $1,2^{\circ}\text{C/h}$ et 6°C/h .

Différentes études de mesures de propriétés ONL ont été menées sur des échantillons tirés à Budapest, et comparés à nos propres cristaux ; spectroscopie Raman, GSH, modulation électro-optiques, mesures diélectriques... En particulier, une hypothèse sur l'amélioration des propriétés ONL des cristaux a été évoquée dans la thèse de SIFI [Thèse SIFI, 2002], afin d'augmenter les coefficients non linéaires par dopage et ainsi de développer des cristaux plus performants pour la génération d'harmonique.

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

Les différents aspects évoqués tout au long de ce rapport nous ont permis de définir une procédure pour la croissance de métaborate de baryum par la méthode Czochralski. Nous nous sommes affranchis des conditions préconisées par Kouta et al. pour déterminer un nouveau panel de paramètres de croissance.

Nous avons également effectués les premières caractérisations comparatives sur les potentialités des cristaux issus des croissances Cz et TSSG.

Aspects qualitatifs et quantitatifs

Les résultats qualitatifs et quantitatifs du travail de thèse mis en évidence sont présentés ici :

➤ la synthèse des poudres de départ. La synthèse des poudres de départ par la méthode carbonate apprise à Budapest (K. POLGÁR) et effectuée à Metz a permis d'obtenir et d'utiliser ces poudres pour la croissance de β -BBO.

➤ la croissance par la méthode Czochralski. Cette méthode de croissance s'effectuant dans un bain en surfusion nécessite de définir précisément un ensemble de paramètres thermiques :

- la température de surface. Comprise entre 1045°C et 1030°C, elle améliore la germination dans un bain en surfusion de BBO ;

- les gradients de température axiaux (G_i , G_s et G_e). Dans les conditions de gradients moyens pour la croissance de β -BBO, ils sont de l'ordre de 150°C/cm pour le gradient interne et de 40°C/cm pour le gradient de sortie. Le gradient de température externe de l'ordre de 550°C/cm, est un paramètre important lors de la germination ;

- l'épaisseur de la couche de croissance favorable à l'existence de la phase β -BBO. Elle est comprise entre 0,3mm et 1,0mm. Au-delà de ce domaine, on obtient soit des cristaux α -BBO soit des cristaux biphasés ou encore polycristallins ;

CONCLUSION GENERALE

- le jeu de vitesse utilisé est le même que celui de l'équipe de recherche de la société NEC est valable pour nos croissance de β -BBO :

- la vitesse de tirage de 0,5mm/h,
- la vitesse de rotation de 1,5tr/mn,
- la vitesse de refroidissement en cours de croissance de 0,6°C/h,
- la vitesse de refroidissement en fin de croissance de 6°C/h ;

➤ la préparation des échantillons. Pour orienter au Laboratoires les cristaux obtenus, nous avons mis au point une technique originale utilisant la spectroscopie micro-Raman. Nous avons également mis au point un procédé de polissage à partir d'un gel (silice colloïdale + éthanol) afin d'obtenir des échantillons de qualité optique.

➤ Les caractérisations comparatives relatives aux potentialités des cristaux β -BBO ont été effectués à partir des mesures telles que :

- mesures d'absorption UV-Vis-IR. Elles présentent une tendance à l'amélioration du front dans l'UV les faibles longueurs d'onde de quelques cm^{-1} ;

- mesures en ONL pour les conversions de fréquence du laser Nd:YAG, soit 1064→532nm et 532→266nm, sur des cristaux de trois origines différentes Cz-BBO-Metz, TSSG-BBO-Budapest et TSSG-BBO-Castech. Nous avons tirés les conclusions suivantes :

○ l'angle d'accord de phase θ_{PM} reste inchangé quel que soit la méthode de croissance. Par conséquent les indices de réfraction ne sont pas modifiés par la méthode de croissance ;

○ il n'y a pas de différences significatives des d_{eff} des cristaux Cz-BBO et TSSG-BBO pour la Génération de Second Harmonique du laser Nd:YAG (1064→532nm). Les mesures de d_{eff} sur des cristaux CZ-BBO sont :

$$d_{\text{eff}, i} = 1,82 \pm 0,07 \text{ pm/V, } f$$

CONCLUSION GENERALE

○ nous avons effectué la génération d'UV par doublage de fréquence (532→266nm). Les premières mesures dans l'UV semblent montrer une efficacité plus importante pour les cristaux Cz-BBO :

Cz-BBO- Metz: $d_{\text{eff1}} = 1,39 \pm 0,07 \text{ pm/V}$

TSSG-BBO- Budapest: $d_{\text{eff1}} = 1,28 \pm 0,07 \text{ pm/V}$

TSSG-BBO- Castech: $d_{\text{eff1}} = 1,33 \pm 0,07 \text{ pm/V}$

Perspectives

Dans le cadre de la croissance par la méthode Czochralski de cristaux β -BBO de bonne qualité, nous avons mis en place des critères de qualité qui consistaient à

- obtenir des cristaux de métaborate de baryum entièrement de phase basse température du germe à l'interface de sortie ;
- obtenir des cristaux avec le moins de défauts possible.

Les paramètres de croissance présentés plus haut nous ont permis d'obtenir des cristaux β -BBO de bonne qualité dont on a tiré des échantillons pour les caractérisations optiques. Cependant il persiste encore de trop nombreuses zones du cristal brut toujours perturbées par des fractures et la présence de macles comme le montre la figure suivante :



**Cristaux β -BBO observés sous microscope entre polariseur et analyseur croisés.
Cette photo révèle les contraintes présentes dans certaines zones du cristal.**

Deux solutions ont été envisagées et sont actuellement en cours de mise en œuvre pour résoudre ce problème :

- l'amélioration du contrôle du diamètre du cristal par un système de pesée. Une première expérience a été effectuée au Laboratoire LETI du CEA de Grenoble sous la direction de Monsieur B. FERRAND. Cet essai a permis de montrer que bien que la croissance de β -BBO s'effectue dans un bain en forte surfusion, la régulation du diamètre par la mesure du poids est possible.

- l'utilisation d'un couvercle réfractaire en zircone préconisée par le Professeur G. AKA pour diminuer le gradient de sortie, doit éliminer les fractures dans le cristal.

A partir des comparaisons effectuées sur des cristaux Cz-BBO et TSSG-BBO, des études sur :

- la présence d'impuretés dans les cristaux
- le décalage du front d'absorption dans l'UV des cristaux Cz-BBO dans la gamme des faibles longueurs d'onde
- les potentialités ONL par la mesure de d_{eff} et par des mesures du seuil de dommage optique

sont entrepris dans le cadre de la thèse de Monsieur A. BAHOUKA

BIBLIOGRAPHIE

BIBLIOGRAPHIE

- [BECKER, 1998] P. BECKER, "Borate materials in non-linear optics", *Adv. Mater.* Vol. 10, 13 (1998).
- [BOHATY, 1990] L. BOHATY, J. LIEBERTZ, "Electrooptical properties of low temperature phase of barium borate BaB_2O_4 ", *Zeit. Kristallog.* **192**, pp. 91-95 (1990).
- [BOSENBERG, 1991] W. R. BOSENBERG, R. J. LANE, C. L. TANG, "Growth of large, high quality beta-barium metaborate crystals", *J. Cryst. Growth*, **108**, pp. 394-398 (1991).
- [CHEN, 1985] C. T. CHEN, B. WU, A. JIANG, G YOU, "A new-type ultraviolet SHG crystal- β - BaB_2O_4 ", *Sci. Sin.*, Vol. XXVIII, 3, pp. 235-243 (1985).
- [CHEN, 1989] C. T. CHEN, Y. WU, R. LI : "The anionic group theory of the non linear optical effect and its applications in the development of new high-quality NLO crystals in the borate series", *Intern. Rev. Phys. Chem.*, Vol. 8, 1, pp. 65-91 (1989).
- [CHEN, 1993] C. T. CHEN, "Development of new non-linear optical crystals in the borate series", *Laser Science and Technology*, **15** (1993)
- [EIMERL, 1987] D. EIMERL, L. DAVIS, S. VELSKO, E. K. GRAHAM, A. ZALKIN, "Optical, mechanical and thermal properties of barium borate", *J. Appl. Phys.*, **62**, pp. 1968-1983 (1987).
- [FEIGELSON, 1989] R. S. FEIGELSON, R. J. RAYMAKERS, R. K. ROUTE, "Solution growth of barium metaborate crystal by top seeding", *J. Cryst. Growth*, **97**, pp. 352-366 (1989).
- [FRÖHLICH, 1984] R. FRÖHLICH, "Crystal structure of the low temperature form of BaB_2O_4 ", *Zeit. Kristallog.* **168**, pp. 109-112 (1984).
- [GUO, 1989] R. GUO, A. S. BHALLA, "Pyroelectric, piezoelectric and dielectric properties of β - BaB_2O_4 single crystal", *J. Appl. Phys.* **66** (12), pp. 6186-6188 (1989).
- [Handbook, 1991] "Handbook of non linear optical crystals", Springer series in optical sciences, (1991).

BIBLIOGRAPHIE

- [HUANG, 1881] : Q. Z. HUANG, J. K. LIANG, "En chinois", Acta Physica Sinica, Vol. 30, No. 4, pp.559-564. (1981)
- [ITOH, 1990] K. ITOH, F. MARUMO, Y. KUWANO, " β -barium borate single crystal grown by a direct Czochralski method", J. Cryst. Growth, **106**, pp. 728-731 (1990).
- [KIMURA, 1996] H. KIMURA, T. NUMAZAWA, M. SATO, "Crystal growth of BaB_2O_4 from melt using a Pt tube as a seed", J. Cryst. Growth, **165**, pp. 408-412 (1996).
- [KIMURA, 1997] H. KIMURA, T. NUMAZAWA, S. SATO, "Melt supercooling behaviour and crystal growth of $\text{Ba}(\text{B}_{1-x}\text{M}_x)\text{O}_4$ (M: Al or Ga)", J. Cryst. Growth, **174**, pp. 308-312 (1997).
- [KLEIN, 2003] R. S. KLEIN, G. E. KUGEL, A. MAILLARD, A. SIFI, K. POLGÁR, "Absolute non linear optical coefficients measurements of BBO single crystals and determination of angular acceptance by second harmonic generation", Opt. Mat, **22**, pp. 163-169 (2003).
- [KOMATSU, 1993] R. KOMATSU, S. UDA, K. HIKITA, "Mode of occurrence and cause of cracking of $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ single crystals during growth by Czochralski method", Jpn J. Appl. Phys. Vol. 32, Part 1, **9B**, pp. 4364-4366 (1993).
- [KOMATSU, 1994] R. KOMATSU, T. SUGIHARA, S. UDA, "Growth of crack-free 3-inch-diameter lithium tetraborate single crystals by Czochralski method", Jpn J. Appl. Phys. Vol. 33, Part 1, **9B**, pp. 5533-5535 (1994).
- [KOMATSU, 1996] R. KOMATSU, H. IIZUKA, S. UDA, "Growth of twin lithium tetraborate crystal and its application to bimorph actuator", Jpn J. Appl. Phys. Vol. 35, Part 1, **9B**, pp. 5042-5045 (1996).
- [KOMATSU, 1997] R. KOMATSU, T. SUGAAWARA, K. SASSA, "Growth and ultraviolet application of $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ crystals: generation of the fourth and fifth of $\text{Nd}:\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ Lasers", Appl. Phy. Lett, **70**-26, pp. 3492-3494, (1997).
- [KOUTA, 1991] H. KOUTA, Y. KUWANO, K. ITO, F. MARUMO, " β - BaB_2O_4 single crystal growth by Czochralski method. II", J. Cryst. Growth, **114**, pp. 676-682 (1991).
- [KOUTA, 1993] H. KOUTA, S. IMOTO, Y. KUWANO; " β - BaB_2O_4 single crystal growth by Czochralski method using α - BaB_2O_4 and β - BaB_2O_4 single crystals as starting material", J. Cryst. Growth, **128**, pp. 938-944 (1993).

BIBLIOGRAPHIE

- [KOUTA, 1996] H. KOUTA, Y. KUWANO, “ β -BaB₂O₄ phase-matching-direction growth by the Czochralski method”, *J. Cryst. Growth*, **166**, pp. 497-501 (1996).
- [KOUTA, 1999] C. DROZ, H. KOUTA, Y. KUWANO, “Walk-off Compensated 266nm Generation with two β -BaB₂O₄ crystals”, *Opt. Review*, Vol. 6, No. 2, pp. 97-99 (1999).
- [KOSUKI, 1991] Y. KOSUKI, M. ITOH, “Metastable crystals growth of the low temperature phase of barium metaborate from the melt”, *J. Cryst. Growth*, **114**, pp. 683-686 (1991).
- [KROGH, 1962] J. KROGH-MOE, “The crystal structure of lithium diborate, Li₂O.2B₂O₃”, *Acta Cryst.* **15**, pp 190-193 (1962).
- [KWON, 1994] T. Y. KWON, J. J. JU, J. W. CHA, J. N. KIM, S. Y. YUN, “Characteristic of critically phase-matched second harmonic generation of a Li₂B₄O₇ crystal grown by Czochralski method”, *Mater. Let.*, **20**, pp. 211-215 (1994).
- [LOMONOV, 1994] V. A. LOMONOV, P. A. SENUSHENKO, Y. V. PISAREVSKY, A. V. VINOGRADOV, “The growth of Li₂B₄O₇ single crystals and investigation of low temperature elastic anomalies”, *J. Phys. IV*, Vol. 4, Colloque C2, (1994).
- [LUGINETS, 1996] A. M LUGINETS, S. A. GURETSKII, A. P. GES, L. V. MARKOVA, V. S. BURAK, “The influence of growth conditions on the optical properties of barium metaborate single crystals”, *J. Cryst. Growth*, **162**, pp. 89-94 (1996).
- [MORI, 1995] Y. MORI, I. KURODA, S. NAKAJIMA, T. SASAKI, S. NAKAI, “Non linear optical properties of cesium lithium borate”, *Jpn. J. Appl. Phys.* Vol. 34, Part 2, **3A**, pp. L296-L298, (1995).
- [MIGHELL, 1966] A. D. MIGHELL, A. PERLOFF, S. BLOCK, “The crystal structure of the high temperature form of barium borate, BaO.B₂O₃”, *Acta Cryst.* **20**, pp. 819-823, (1966).
- [NIKOGOSYAN, 1991] D. N. NIKOGOSYAN, “Beta barium borate (BBO)”, *Appl. Phys. A* **52**, pp. 359-368 (1991).
- [NIKOLOV, 1992] V. NIKOLOV, P. PESHEV, “On the Growth of β -BaB₂O₄ (BBO) single crystals high temperature solutions: I. Study of the solvents of the BaO-Na₂O-B₂O₃ system”, *J. Sol. Stat. Chem.* **96**, pp. 48-52 (1992).
- [OVANESYAN, 1989] K. L. OVANESYAN, A. G. PETROSYAN, G. O. SHIRINYAN, “Solidification behaviour of BaB₂O₄ melts”, *Cryst. Rea. Technol.* **24**, pp. 859-863 (1989).

BIBLIOGRAPHIE

- [PERLOV, 1993] D. PERLOV, M. ROTH, "Low temperature synthesis of starting materials for β -barium metaborate (β -BBO) crystal growth", J. Cryst. Growth, **130**, pp. 686-689 (1993).
- [ROTH, 1996] M. ROTH, D. PERLOV, "Growth of barium borate crystals from sodium fluoride solutions", J. Cryst. Growth, **169**, pp. 734-740 (1996).
- [SANGEETA, 2001] SANGEETA, S. C. SABHARWAL, "Effect of atmosphere on the crystallization temperature of BaB_2O_4 melt", J. Cryst. Growth, **222**, pp. 427-430 (2001).
- [SHIOSAKI, 1985] T. SHIOSAKI, M. ADACHI, H. KOBAYASHI, K. ARAKI, A. KAWABATA, "Elastic, piezoelectric, acousto-optic and electro-optic properties of $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ", Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 24, Supplement **24-1**, pp. 25-27, (1985).
- [SUGARAWA, 1998] T. SUGARAWA, R. KOMATSU, S. UDA, "Growth and characterisation of lithium tetraborate crystals grown in phase-matching directions", J. Cryst. Growth, **193**, pp. 364-369 (1998).
- [TAKEI, 1997] H. TAKEI, T. SUZUKI, M. MAMIYA, F. SAKAI, M. KOIKE, Y. MORI, T. SASAKI, "Thermal expansions of pure and Al-doped $\text{CsLiB}_6\text{O}_{10}$ for nonlinear optical applications", Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 36, Supplement **1A**, pp. 126-128, (1997).
- [TAN, 2000] Q. TAN, "Laser damage for harmful impurities in meta-barium borate crystal", J. Cryst. Growth, **209**, pp. 861-866 (2000).
- [Thèse NEY, 1998] P. NEY, "Etude de l'origine des propriétés électrooptiques et optiques non linéaires du métaborate de baryum (β - BaB_2O_4) par spectroscopie Raman", Université de Metz, (1998).
- [Thèse SIFI, 2002] A. SIFI, "Etude par génération de second harmonique des propriétés optiques non linéaire du tétraborate de lithium ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$)", Université de Metz, (2002).
- [Thèse ELBELRHITI, 2002] A. ELBELRHITI, "Spectroscopie Raman et étude des propriétés électrooptiques du tétraborate de lithium $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ", Université de Metz, (2002).
- [TSUITSUI, 2001] N. TSUITSUI, Y. INO, K. IMAI, N. SENGUTTUVAN, M. ISHII, "Growth of high quality diameter $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ single crystals, J. Cryst. Growth, **229**, pp. 283-287 (2001).

BIBLIOGRAPHIE

- [UDA, 1997] S. UDA, R. KOMATSU, K. TAKAYAMA, "Congruent composition and solid solution range of $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ crystal", *J. Cryst. Growth*, **171**, pp. 458-462, (1997).
- [ZARETSKII, 1992] V. ZARETSKII, R. MELZER, "An X-ray investigation on incommensurate crystal $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$, Ferroelectrics", **125**, pp. 221-225, (1992).
- [ZHOU, 1998] Z. GUOQING, X. JUN, C. XINGDA, Z. HEYU, W. SITING, X. KE, D. PEIZHEN, G. FUXI, "Growth and spectrum of a novel birefringent α - BaB_2O_4 crystal", *J. Cryst. Growth*, **191**, pp. 517-519 (1998).
- [ZONDY, 1991] J. J. ZONDY, "Comparative Theory of Walk-off-Limited Type-II Versus Type-I Second Harmonic Generation With Gaussian Beams" *J. Opt. Comm*, Vol. 81, **No.6**, pp. 427-440 (1991).

RESUME

La phase basse température du métaborate de baryum (β -BBO) possède des propriétés optiques non linéaires (ONL) avantageuses pour la génération d'U.V. par doublage de fréquence. Le tétraborate de lithium est actuellement étudié pour l'application aux systèmes non linéaires.

Le travail présenté est destiné à la croissance de ces matériaux et à une première évaluation de leurs potentialités.

Nous avons utilisé au Laboratoire la méthode Czochralski permettant d'obtenir des cristaux directement à partir d'un bain pur. L'obtention de cristaux de bonne qualité s'est développée autour de différents points :

- le choix des matériaux de départ et particulièrement la synthèse des poudres de départ de BBO.
- la mise au point des paramètres thermiques tels que les gradients de température et la température à la surface du bain, ainsi que l'adaptation de notre matériel à la technique de croissance Czochralski pour chacun des matériaux.
- la mise en forme des échantillons par une technique de polissage respectant l'hygroscopie des cristaux borate et par l'utilisation de techniques d'orientation originales des échantillons BBO par spectroscopie micro-Raman et conoscopie.

Des premières caractérisations ont été menées sur les échantillons obtenus. A partir des mesures d'absorption et de coefficients ONL effectifs par Génération de Second Harmonique (GSH) nous avons pu non seulement valider le choix de la technique de croissance de β -BBO, mais de plus entamé une comparaison avec des cristaux issus de la technique de croissance en solution celle la plus communément utilisée dans l'industrie. Les résultats obtenus sont très prometteurs quant à la perspective de génération d'U.V. par GSH

Les cristaux de LTB ont été mis à disposition au Laboratoire pour des caractérisations par spectroscopie Raman ou par mesures électro-optiques.

Mots Clés

Borates - β - BBO - LTB - Méthode Czochralski - Gradient de température- Spectroscopie Raman - Optique non linéaire - d_{eff}