



**HAL**  
open science

**Optimisation des paramètres de croissance, par la technique Bridgman, de monocristaux d'AgGaX<sub>2</sub> (X = S ou Se) :- Etude cristallographique et caractérisation optique,- Simulation numérique de l'hydrodynamique de la phase fluide**

Alice Simonnet

► **To cite this version:**

Alice Simonnet. Optimisation des paramètres de croissance, par la technique Bridgman, de monocristaux d'AgGaX<sub>2</sub> (X = S ou Se) :- Etude cristallographique et caractérisation optique,- Simulation numérique de l'hydrodynamique de la phase fluide. Matériaux. Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, 1999. Français. NNT : . tel-00153799

**HAL Id: tel-00153799**

**<https://theses.hal.science/tel-00153799>**

Submitted on 11 Jun 2007

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

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

# THESE

présentée à

## L'UNIVERSITE BORDEAUX I

ECOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES

par M<sup>elle</sup> Alice SIMONNET

Ingénieur E.N.S.C.P.B.

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE BORDEAUX I

SPECIALITE : SCIENCES DES MATERIAUX

Titre:

OPTIMISATION DES PARAMETRES DE CROISSANCE, PAR LA TECHNIQUE  
BRIDGMAN, DE MONOCRISTAUX D'AgGaX<sub>2</sub> (X = S ou Se) :  
- ETUDE CRISTALLOGRAPHIQUE ET CARACTERISATION OPTIQUE,  
- SIMULATION NUMERIQUE DE L'HYDRODYNAMIQUE DE LA PHASE FLUIDE.

Soutenue le 16 février 1999

Après avis de :

MM. P. BONTOUX  
J. MANGIN

D.R. C.N.R.S.  
D.R. C.N.R.S.

Devant la commission d'examen formée de :

MM. E. ARQUIS  
J. ETOURNEAU  
D. GUERRIER  
J.C. LAUNAY  
L. SARGER

Professeur  
Professeur  
Ingénieur AEROSPATIALE  
I.R.H.C. - C.N.R.S.  
Professeur

*A mes parents*

*Cette thèse a été effectuée au laboratoire 3A.R. (Action Aquitaine de Recherche en Apesanteur), entité mixte Aérospatiale | C.N.R.S.. Je tiens à remercier la société Aérospatiale pour son soutien financier.*

*Je remercie Monsieur J.-C. Launay qui a dirigé ces travaux, ainsi que Messieurs J. Boitaud et D. Guerrier pour leur encadrement au sein de l'Aérospatiale durant ces trois années.*

*Je tiens à exprimer ma reconnaissance à Monsieur J. Etourneau, directeur de l'I.C.M.C.B., pour m'avoir suivi tout au long de ces six dernières années et pour avoir accepté de présider le jury de cette thèse. J'adresse également mes remerciements à Messieurs P. Bontoux et J. Mangin qui, en tant que rapporteurs, ont eu à juger ce travail ainsi qu'à Messieurs E. Arquis, R. Marcout et L. Sarger pour leur participation au jury.*

*Je remercie sincèrement Monsieur B. Darriet pour sa collaboration à ces travaux, et je lui suis reconnaissante pour sa gentillesse et sa grande disponibilité à mon égard.*

*Je garderai longtemps le souvenir de la bonne humeur témoignée par Monsieur O. Viraphong qui, par son soutien technique, a largement contribué à la partie cristallogénèse de cette thèse. Je n'oublierai pas également toutes les personnes de l'I.C.M.C.B., et plus particulièrement du service R.X., avec qui j'ai eu l'occasion de travailler, ainsi que Mademoiselle S. Fossier, pour son accueil chaleureux à Dijon.*

*Je tiens également à remercier Mademoiselle V. Chevrier, Mesdames C. Bruque et B. Sarrazy ainsi que Messieurs T. Arnoux, O. Bertrand, L. Jacquou et X. Lagoueyte qui ont permis, par leur enthousiasme, de créer une ambiance agréable au laboratoire.*

---

## TABLE DES MATIERES

---

## TABLE DES MATIERES

<b><u>INTRODUCTION</u></b> .....	9
 <b><u>CHAPITRE I : Généralités sur les chalcopyrites :</u></b>	
<b>structure et diagramme de phases</b> .....	15
A- LA STRUCTURE CHALCOPYRITE .....	15
1- <i>Quelques généralités</i> .....	15
2- <i>Détermination des paramètres cristallins</i> .....	21
3- <i>Discussion</i> .....	26
B- DIAGRAMME DE PHASES .....	27
C- CONCLUSION .....	32
 <b><u>CHAPITRE II : Emergence des chalcopyrites comme matériaux</u></b>	
<b>optiques non linéaires</b> .....	35
A- LES SPÉCIFICITÉS DES CROISSANCES D'AgGaX <sub>2</sub> .....	36
1- <i>Une dilatation thermique anisotrope</i> .....	36
2- <i>Deux conséquences à cette anisotropie : l'utilisation d'un germe orienté et d'une ampoule conique</i> .....	39
3- <i>Un diagramme de phases complexe : étude de la phase <math>\delta</math> (AgGa<sub>7</sub>Se<sub>11</sub>)</i> .....	40
a) Synthèse à 60.85 % molaire de Ga <sub>2</sub> Se <sub>3</sub> .....	40
b) Synthèse à 80 % molaire de Ga <sub>2</sub> Se <sub>3</sub> .....	41
c) Comparaison entre les spectres d'AgGaSe <sub>2</sub> + $\delta$ et celui d'AgGaSe <sub>2</sub> théorique .....	43
4- <i>Discussion</i> .....	43

B- LA CRISTALLOGÉNÈSE d'AgGaX <sub>2</sub> .....	44
1- Première étape : une synthèse polycristalline .....	44
a) AgGaSe <sub>2</sub> .....	45
b) AgGaS <sub>2</sub> .....	45
2- Deuxième étape : une croissance de type "Bridgman vertical" .....	46
a) Etat de l'art .....	46
b) Mode opératoire .....	47
c) Le four .....	47
d) Une composition de la charge optimisée .....	49
e) Caractérisation des cristaux d'AgGaX <sub>2</sub> .....	50
f) L'adaptation à la demande industrielle : accroître la longueur des cristaux .....	53
3- Troisième étape : le traitement thermique .....	54
a) Principe .....	54
b) Procédure expérimentale .....	56
c) Résultats .....	57
i) Choix de l'excès .....	57
ii) Durée des recuits .....	59
iii) Observation des défauts .....	59
iv) Les améliorations apportées à la méthode .....	65
4- Discussion .....	67
C- ETUDE CRISTALLOGRAPHIQUE .....	67
1- Etude préliminaire .....	67
2- Les différentes méthodes utilisées .....	71
a) La méthode du cristal tournant .....	71
i) Chambre de Buerger .....	72
ii) Chambre de Weissenberg .....	74
b) Microscopie électronique en transmission (M.E.T.) .....	79
3- Discussion .....	82
D- CONCLUSION .....	83

<b>CHAPITRE III : Caractérisation optique</b> .....	87
A- PROPRIÉTÉS OPTIQUES .....	88
1- Indices de réfraction .....	88
2- Transmission optique .....	89
B- PHOTOLUMINESCENCE D'AgGaSe <sub>2</sub> .....	90
1- Bilan bibliographique sur l'étude d'AgGaSe <sub>2</sub> en photoluminescence ...	90
a) Influence de la température et de la puissance incidente .....	90
b) Influence des traitements thermiques .....	93
2- Bilan expérimental .....	95
a) Le bord de bande : 1.66 à 1.82 eV .....	97
(1) Influence des traitements thermiques .....	97
(2) Influence de la puissance incidente .....	99
(3) Reproductibilité des mesures .....	100
b) Une bande très large et de forme mal définie entre 0.73 et 1.13 eV .....	101
c) Une bande assez large entre 0.54 et 0.62 eV, s'affinant et se déplaçant vers les hautes énergies après recuit .....	103
3- Discussion .....	104
C- OPTIQUE NON LINÉAIRE .....	105
1- Préparation des échantillons .....	105
2- Absorption résiduelle .....	106
3- Doublage laser à 10.6 $\mu\text{m}$ (mesures L.P.U.B.) .....	109
4- Discussion .....	112
D- CONCLUSION .....	113
 <b>CHAPITRE IV : Modélisation et simulation numérique</b> .....	 117
A- GÉNÉRALITÉS .....	118
B- MODÉLISATION DES PHASES FLUIDE ET SOLIDE .....	121
1- Les conditions aux limites .....	121
2- Prise en compte de la solidification .....	123
3- Le modèle physique .....	124



C- ETUDE PRÉLIMINAIRE : CONFIGURATION EN 3D .....	125
1- Mise en œuvre .....	125
a) Le matériau .....	125
b) Le modèle .....	125
c) Géométrie et maillage de l'ampoule .....	126
2- Résultats .....	127
3- Discussion .....	129
F- CONFIGURATION EN 2D AXISYMÉTRIQUE .....	130
1- Mise en œuvre .....	130
2- Résultats .....	132
a) Vue générale .....	132
b) Variation de Prandtl .....	134
c) Différentes positions de l'interface de solidification .....	136
d) Variation de $\theta$ .....	138
e) Microgravité .....	140
3- Discussion .....	141
E- CONCLUSION .....	142
<b><u>CONCLUSION</u></b> .....	145
<b><u>ANNEXES</u></b> .....	149
ANNEXE DU CHAPITRE II .....	149
A- LA MÉTHODE DE LAÛE .....	149
B- LA MÉTHODE DU CRISTAL TOURNANT .....	150
1- <i>Chambre de Buerger</i> .....	152
2- <i>Chambre de Weissenberg</i> .....	152
ANNEXE DU CHAPITRE III .....	153
A- RAPPELS SUR LA PHOTOLUMINESCENCE .....	153
B- RAPPELS D'OPTIQUE NON LINÉAIRE .....	154
1- <i>Généralités</i> .....	154
a) Origine de la non linéarité .....	154
b) Considérations magnétiques de l'interaction non linéaire .....	156
c) Génération d'ondes .....	159

d) Les conditions d'accords de phase.....	160
2- Les cristaux uniaxiaux .....	161
a) Généralités .....	161
b) Les différents accords de phase dans les cristaux uniaxiaux .....	164
c) Symétrie du cristal et non linéarité effective .....	165
C- RAPPELS DES PRINCIPALES CARACTÉRISTIQUES PHYSIQUES ET OPTIQUES	
D'AgGaSe <sub>2</sub> EN VUE DE SON INTÉGRATION DANS DES SYSTÈMES O.N.L. ...	168
ANNEXE DU CHAPITRE IV .....	169
A- LES LOIS DE CONSERVATION .....	169
1- Forme générale d'une loi de conservation .....	169
2- Conservation de la masse .....	169
3- Conservation de la quantité de mouvement .....	170
4- Conservation de l'énergie .....	171
5- Bilan .....	173
B- ANALYSE DIMENSIONNELLE .....	173
1- Adimensionnement de l'équation de conservation de la masse .....	173
2- Adimensionnement de l'équation de conservation de la quantité de mouvement .....	173
3- Adimensionnement de l'équation de conservation de l'énergie .....	174
C- PRÉSENTATION SUCCINCTE DE CFD 2000 .....	175
1- Définition de la géométrie du problème .....	176
2- Génération du maillage (discrétisation de la géométrie) .....	176
3- Définition des conditions aux limites et des conditions initiales .....	178
4- Module de calcul Storm .....	178
5- Visualisation des résultats .....	178
<b><u>RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES</u></b> .....	181
<b><u>LISTE DES FIGURES</u></b> .....	197
<b><u>LISTE DES TABLEAUX</u></b> .....	207

---

## INTRODUCTION

---

## INTRODUCTION

L'approximation linéaire, utilisée en optique pour décrire la propagation des ondes électromagnétiques dans un milieu matériel, est justifiée lorsque le champ électrique appliqué est inférieur au champ électrique  $E_c$  qui, à l'échelle microscopique, assure la cohésion des atomes et molécules dont est constitué le milieu. Jusqu'au début des années 60 le modèle linéaire n'a pu être mis en défaut puisque le champ électrique des sources incohérentes utilisées était de plusieurs ordres de grandeur inférieur au champ  $E_c$ . L'arrivée des lasers a modifié cette situation.

En 1960, Maiman créait la première source de lumière cohérente : le laser à rubis relaxé, dont les radiations sont générées dans la région spectrale du rouge ( $\lambda = 694.3 \text{ nm}$ ) [i-1]. Quelques années plus tard, une large famille de lasers est apparue, dont les plus connus sont :

- les lasers à solide comme  $\text{Nd:CaWO}_4$  [i-2],  $\text{Nd:YAG}$  [i-3], ...
- les lasers à gaz comme He-Ne [i-4],  $\text{CO}_2$  [i-5], ...
- les lasers à colorants [i-6],
- les lasers à semi-conducteurs [i-7].

Les longueurs d'onde de ces lasers étaient alors fixes ou accordables sur une faible échelle. Il était important d'élargir la gamme des longueurs d'onde générées par ces sources laser.

La propagation d'ondes électromagnétiques à travers un cristal non linéaire entraîne des vibrations à des fréquences harmoniques de la fréquence fondamentale, c'est à dire par exemple à des fréquences somme ou différence. Dans l'échelle des fréquences optiques, le même effet est observé lorsqu'il s'agit d'ondes lumineuses se propageant dans des composés diélectriques optiquement non linéaires. Quand un ou plusieurs faisceaux laser, de puissance suffisante, traversent ces composés diélectriques, la fréquence de la radiation peut être transformée en première, seconde, ... harmonique ou bien en une combinaison de fréquences. Par conséquent, la gamme des longueurs d'onde générées a été considérablement augmentée. En effet, si l'on prend l'exemple du laser à rubis, la génération de second harmonique (S.H.G.)

---

produit une radiation à  $\lambda = 347.1$  nm. Dès 1961, Franken & al. [i-8] observent une radiation à une fréquence double lorsque le laser à rubis traverse une lame de quartz. Cependant, l'absence d'accord de phase des ondes aux fréquences  $\omega$  (fondamentale) et  $2\omega$ , provoque un très faible rendement de conversion (inférieure à  $10^{-10}$  %).

En 1962, Giordmaine [i-9] et Maker & al. [i-10] proposent une ingénieuse méthode d'accord des vitesses de phase des ondes à  $\omega$  et à  $2\omega$ . Cette technique d'accord de phase utilise la différence entre les indices de réfraction des ondes pour différentes polarisations dans un cristal non linéaire anisotrope. Le rendement de conversion de second harmonique est alors multiplié par mille.

Au début des années 60, parallèlement aux recherches sur la génération de second harmonique, les premières expériences de génération d'ondes optiques à des fréquences combinées sont réalisées. Il s'agit de fréquences "somme" d'ondes provenant soit de deux lasers [i-11], soit d'un laser et d'une source non cohérente [i-12], ou bien de fréquences "différence" [i-13]. Un autre phénomène non linéaire est l'oscillation paramétrique optique (O.P.O.) qui permet d'obtenir une onde optique accordable qui soit cohérente.

Les composés ferroélectriques  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  (ADP) et  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  (KDP) servant en électro-optique et acousto-optique ont été les premiers cristaux à être utilisés à grande échelle pour la conversion d'une fréquence non linéaire [i-14]. Cependant, certains problèmes spécifiques à l'optique non linéaire ont nécessité l'amélioration de certaines propriétés de ces cristaux. Il s'agit entre autre d'obtenir une plus grande non linéarité, une meilleure transparence dans le domaine spectral ultraviolet, une hygroscopie plus faible,... . L'intense recherche scientifique qui en résultât, conduisit à la synthèse d'un grand nombre de nouveaux cristaux non linéaires d'une haute qualité optique :  $\text{LiNbO}_3$  en 1964 [i-15],  $\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$  en 1967 [i-16],  $\text{LiIO}_3$  en 1969 [i-17], ...

Il existe actuellement un besoin important de disposer de sources monochromatiques à des fréquences allant de l'ultraviolet au lointain infrarouge pour une grande variété d'applications. La recherche de nouvelles fréquences laser étant une opération coûteuse, la conversion de fréquences utilisant des monocristaux présentant des propriétés non linéaires est devenue une méthode de choix pour la génération de second harmonique, de combinaison de fréquences, ainsi que pour l'oscillation paramétrique optique. Aucun matériau ne pouvant couvrir tout le spectre, différentes classes de matériaux ont été développées pour opérer dans un domaine spectral particulier.

---

Pour évaluer un matériau, outre ses propriétés non linéaires, d'autres caractéristiques doivent être considérées comme l'absorbance résiduelle, l'homogénéité de transmission, la biréfringence, la dispersion, le seuil de dommage au flux laser ainsi que les propriétés mécaniques et thermiques [i-18]. L'association de ces différentes exigences permettent d'éliminer les oxydes ( $\text{LiNbO}_3$ ,  $\text{LiIO}_3$ , ...) dont le domaine de transmission ne dépasse pas le proche infrarouge en raison de leur absorption de réseau, les cristaux dont la structure présente une inversion de symétrie car ils ont une susceptibilité nulle au second ordre et enfin, les composés binaires ( $\text{AsGa}$ ,  $\text{CdTe}$ , ...) qui, malgré des propriétés non linéaires comparables à celles des ternaires, ne sont pas biréfringents de par leur structure blende.

Les composés ternaires dont la structure est dépourvue de centre de symétrie, et qui présentent une biréfringence suffisante pour accéder à l'accord de phase parfait, sont soit les composés I-III-VI<sub>2</sub> et II-IV-V<sub>2</sub> à structure chalcopyrite, soit les chalcogénures à structures trigonale ou hexagonale non centrosymétriques telles qu' $\text{Ag}_3\text{AsS}_3$ ,  $\text{Ag}_3\text{Sb}$  et  $\text{Tl}_3\text{AsSe}_3$  [i-19, i-20 et i-21].

Tous ces matériaux ont en commun de présenter des difficultés de cristallogénèse, ce qui a limité leur essor pendant quelques années. C'est à partir des années 1980, avec le développement du laser, qu'un regain d'intérêt pour ces matériaux a permis d'améliorer leurs techniques de mise au point, mais aussi de confirmer la nécessité de traitements post croissance afin d'accroître leur qualité optique [i-18] et leur stabilité sous faisceau.

Si la majorité de ces composés ternaires donnent accès à la quasi-totalité du domaine spectral infrarouge (1 - 20  $\mu\text{m}$ ), certains d'entre eux présentent des coefficients non linéaires particulièrement élevés tel que  $\text{CdGeAs}_2$  ( $d_{36} = 235 \text{ pm.V}^{-1}$ ) [i-17], ou bien une biréfringence importante comme  $\text{Ag}_3\text{AsS}_3$  ( $n_e - n_o = -0.1933$ ) ou  $\text{AgGaS}_2$  ( $n_e - n_o = -0.0542$ ).

Notre choix s'est porté sur deux matériaux, le thiogallate ( $\text{AgGaS}_2$ ) et le sélénogallate d'argent ( $\text{AgGaSe}_2$ ), dans un double objectif : l'optimisation des paramètres de croissance et la reproductibilité en vue de leur développement pour des besoins industriels.

Ce mémoire, divisé en quatre chapitres, est consacré à l'étude de ces deux chalcopyrites. L'objectif est de mieux comprendre et donc maîtriser leur cristallogénèse, afin d'optimiser leurs propriétés optiques non linéaires.

Le premier chapitre traite des généralités relatives à ces chalcopyrites, ce qui inclut non seulement l'étude de leur structure cristalline, mais aussi celle de leur diagramme de phases.

La cristallogénèse des chalcopyrites est un processus particulièrement complexe. C'est dans le deuxième chapitre, que sont décrites les différentes étapes de l'élaboration de monocristaux de thiogallate et de sélénogallate d'argent. Afin de répondre à nos objectifs, deux points ont été développés : le premier concerne le procédé de traitement thermique en vue d'optimiser la qualité optique de nos cristaux, tandis que le second prend en compte une augmentation nécessaire du diamètre des cristaux préparés. Une étude cristallographique a également été menée de manière à comparer nos résultats expérimentaux, vis à vis de ceux issus de la littérature, et à valider les améliorations apportées à la cristallogénèse de ces matériaux.

Une étape incontournable de l'évaluation de nos cristaux est leur caractérisation optique. C'est donc dans le troisième chapitre, que vont être abordés leur photoluminescence, ainsi que leur absorption dans la fenêtre infrarouge, et enfin les résultats des mesures de doublage laser à 10.6  $\mu\text{m}$ .

Le quatrième chapitre est, quant à lui, une étude numérique destinée à mieux comprendre les différents phénomènes inhérents à l'hydrodynamique de la phase fluide. Après avoir déterminé les conditions aux limites, nous considérons une configuration tridimensionnelle, puis bidimensionnelle. Une comparaison des résultats numériques et expérimentaux permettra de valider la pertinence de ces simulations numériques.

Enfin, une conclusion sera donnée à nos travaux, sans oublier de considérer leurs perspectives.

---

---

## CHAPITRE I

### **GENERALITES SUR LES CHALCOPYRITES : STRUCTURE ET DIAGRAMME DE PHASES D'AgGaX<sub>2</sub>**

---

A- LA STRUCTURE CHALCOPYRITE .....	15
1- <i>Quelques généralités</i> .....	15
2- <i>Détermination des paramètres cristallins</i> .....	21
3- <i>Discussion</i> .....	26
B- DIAGRAMME DE PHASES .....	27
C- CONCLUSION .....	32



## I- GENERALITES SUR LES CHALCOPYRITES : STRUCTURE ET DIAGRAMME DE PHASES

Le thiogallate d'argent,  $\text{AgGaS}_2$ , et le sélénogallate d'argent,  $\text{AgGaSe}_2$ , sont deux des nombreux composés ternaires semi-conducteurs de la famille des I-III-VI<sub>2</sub>, qui cristallisent sous la structure chalcopyrite.

Ces cristaux peuvent présenter, de par leur structure et leur composition, de nombreux défauts qui affectent leur qualité optique, et donc limitent le champ de leurs applications. Afin de couvrir un domaine d'applications le plus vaste possible et de répondre à des besoins industriels et stratégiques grandissants, il est indispensable de contrôler la cristallogénèse de ces matériaux, ce qui implique de connaître parfaitement leur structure, ainsi que leur diagramme de phases.

### A- La structure chalcopyrite

#### 1- Quelques généralités

Les composés ternaires à structure chalcopyrite (I-II-VI<sub>2</sub>) et (I-IV-V<sub>2</sub>) font toujours l'objet de nombreux travaux. Ils constituent une extension naturelle des composés (II-VI) et (III-V) dont ils découlent cristallographiquement.

Ces matériaux de structure à empilement tétraédrique peuvent être considérés comme des dérivés polycationiques d'un composé monoatomique de la quatrième colonne du tableau périodique de Mandeleiev (figure I-1). La substitution cationique des composés (II-VI) et (III-V) donne lieu à deux familles de composés qui possèdent de nouveau une même structure tétraédrique : la structure chalcopyrite. Cette relation peut être représentée par un diagramme de substitution cationique (figure I-2).

$\text{AgGaS}_2$  et  $\text{AgGaSe}_2$ , issues des II-VI, font partie de la famille des composés I-III-VI<sub>2</sub> à laquelle appartient la chalcopyrite elle même :  $\text{CuFeS}_2$ .

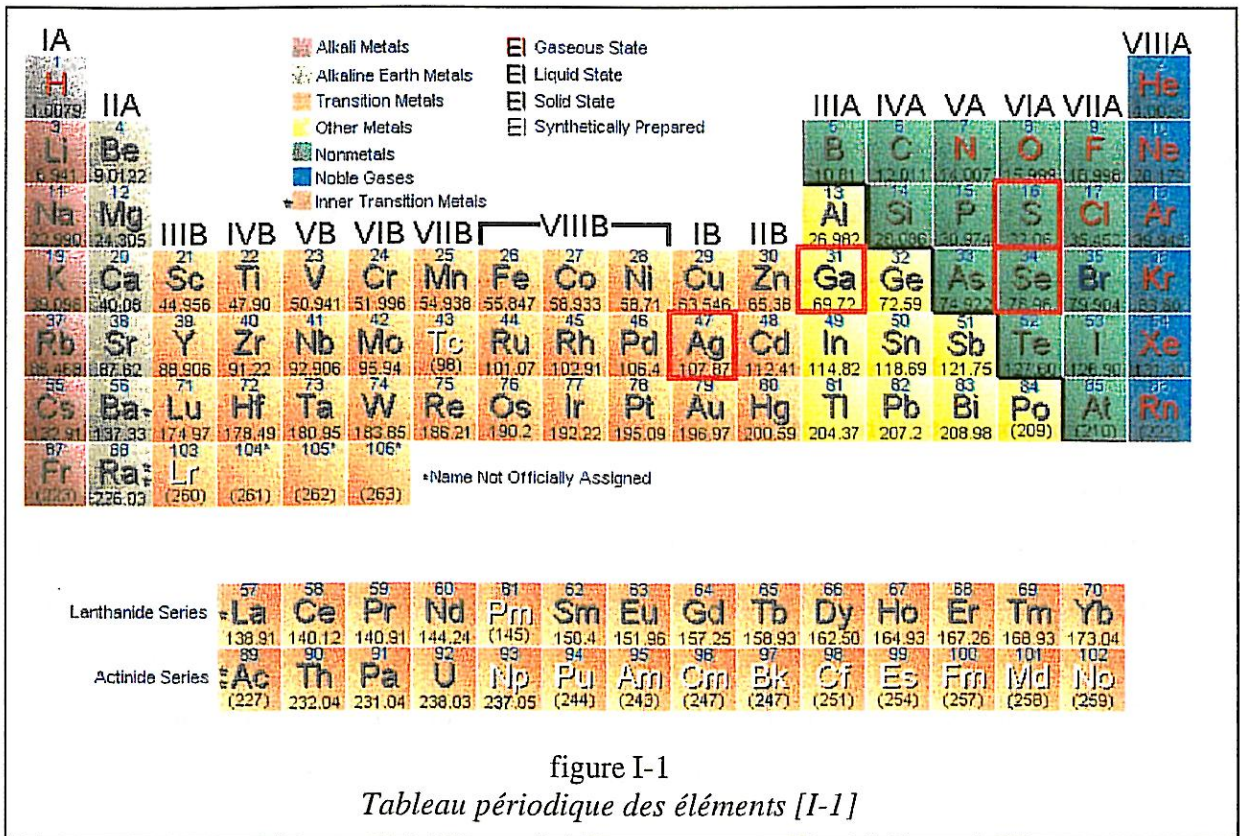


figure I-1  
Tableau périodique des éléments [I-1]

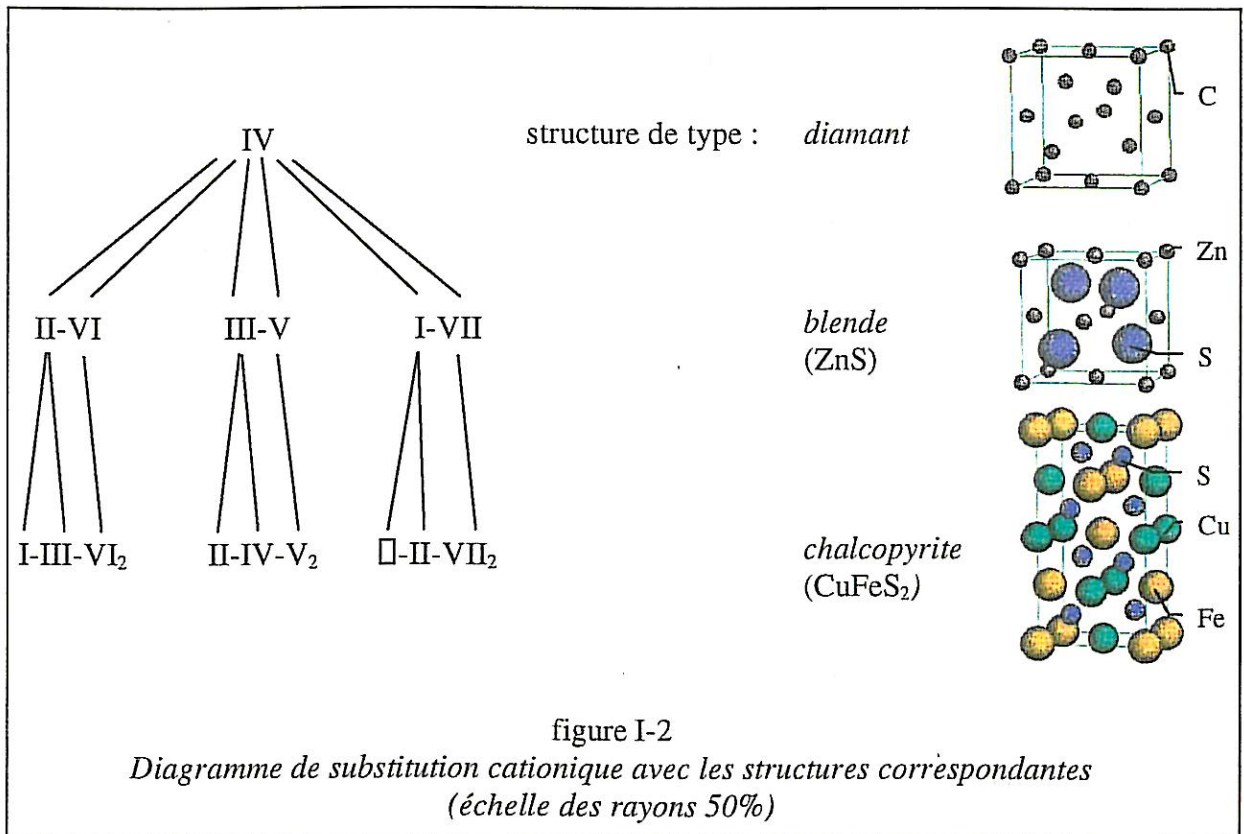
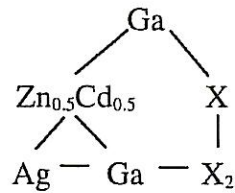


figure I-2  
Diagramme de substitution cationique avec les structures correspondantes  
(échelle des rayons 50%)

L' "arbre généalogique" des composés du type  $\text{AgGaX}_2$  ( $\text{X} = \text{S}$  ou  $\text{Se}$ ) s'écrit donc :



La structure chalcopyrite est une surstructure ordonnée de la blende ( $\text{ZnS}$ ) où les éléments du groupe II sont remplacés alternativement, et de façon régulière, par un élément du groupe I et un du groupe III (figure I-3).

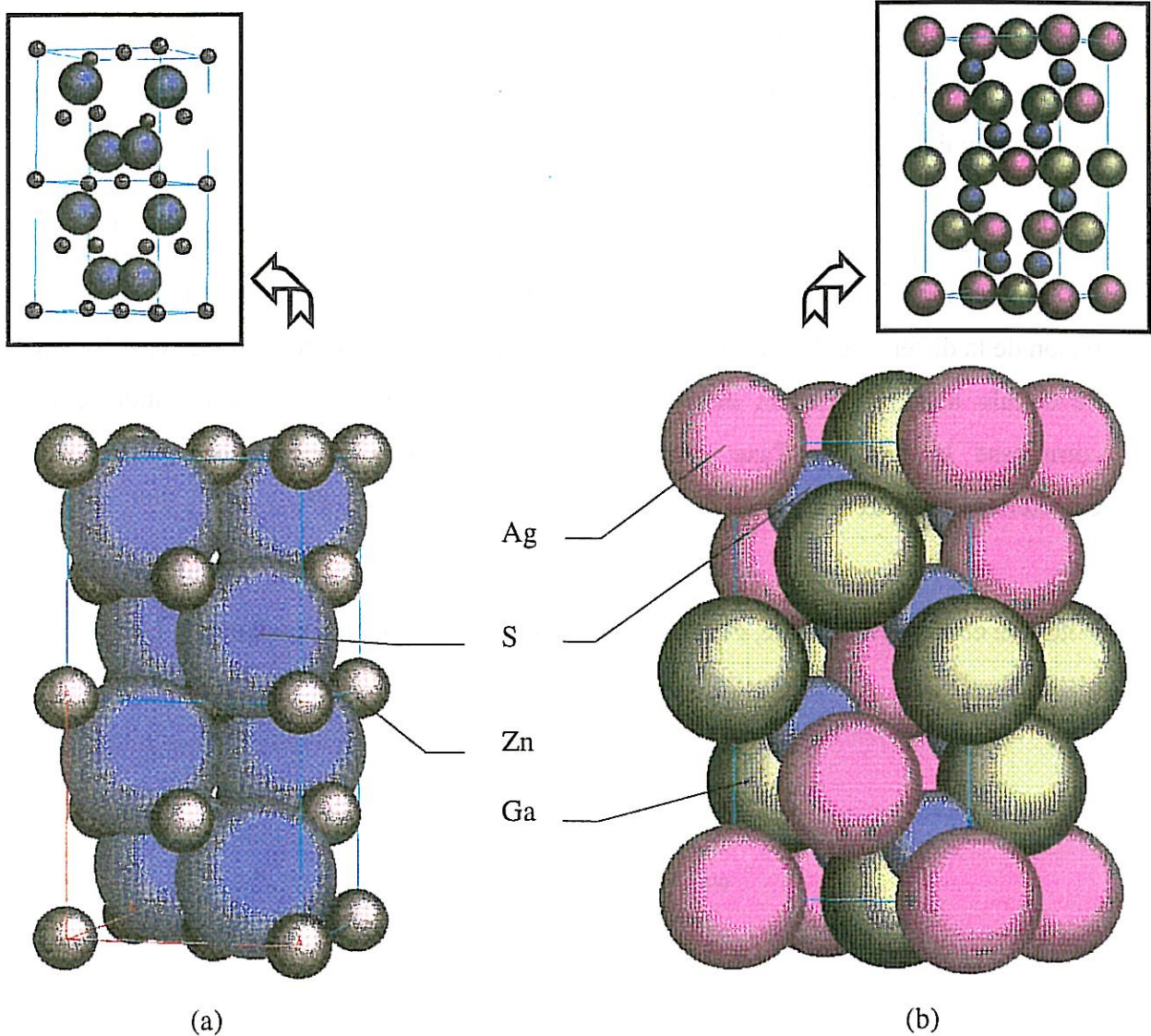


figure I-3

La structure blende (a) et la structure chalcopyrite (b)  
(en encadré : échelle des rayons = 50%)

Le mélange de ces deux cations introduit un changement de groupe d'espace : de  $T_d^2$  (ou  $F\bar{4}3m$ ), qui caractérise les semi-conducteurs cubiques de structure blende, on passe à  $D_{2d}^{12}$  (ou  $I\bar{4}2d$ ) qui caractérise une structure quadratique [I-2]. La maille comporte alors quatre groupements formulaires.

Pour des cristaux idéaux de type chalcopyrite, le paramètre de maille  $c$  devrait être double du paramètre  $a$ , or les chalcopyrites réelles présentent, de par l'alternance des cations, des modifications structurales qui sont : un déplacement anionique et une compression quadratique. En effet, il y a une déformation quadratique [I-2] qui correspond à un faible déplacement des anions par rapport à leurs positions idéales dans  $ZnS$  (soit  $a\sqrt{3}/4$ ) (figure I-4). On parle alors de déplacement anionique. Ce phénomène peut être caractérisé par un paramètre unique  $\mu$  tel que :

$$\mu = \frac{1}{4} + \frac{(d_{I-VI}^2 - d_{III-VI}^2)}{a^2} \quad \text{équation I-1}$$

Ce paramètre  $\mu$  n'influe que sur les distances entre premiers voisins ( $d_{I-VI}$  et  $d_{III-VI}$ ). De plus, en raison de la différence de rayons entre les deux cations, le réseau est distordu avec une hauteur de cellule unité légèrement inférieure au double de la base. Le cristal entier se trouve compressé le long de l'axe cristallographique  $c$ . Cette compression quadratique est caractérisée par  $\tau$  tel que :

$$\tau = 2 - \frac{c}{a} \leq 0 \quad \text{équation I-2}$$

Pour une chalcopyrite idéale, c'est à dire pour laquelle  $c = 2a$ , on a  $\tau = 0$  et  $\mu = 1/4$ .

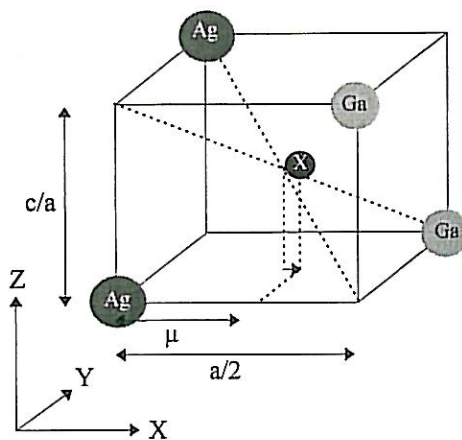


figure I-4  
Site anionique dans la structure chalcopyrite

Dans  $\text{AgGaX}_2$ , le déplacement anionique et la déformation quadratique sont importants en comparaison avec d'autres chalcopyrites. De plus, comme le montre la figure I-5, les symétries des atomes de X (X étant des atomes de soufre ou de sélénium) autour de chaque cation sont très différentes l'une de l'autre [I-3]. La déformation quadratique raccourcit les arêtes du cube dans la direction de z (cube fait d'atomes de X autour de chaque cation). Pour les sites du gallium, la longueur des arêtes dans le plan xy est raccourcie tandis que celles du site de l'argent deviennent plus longues.

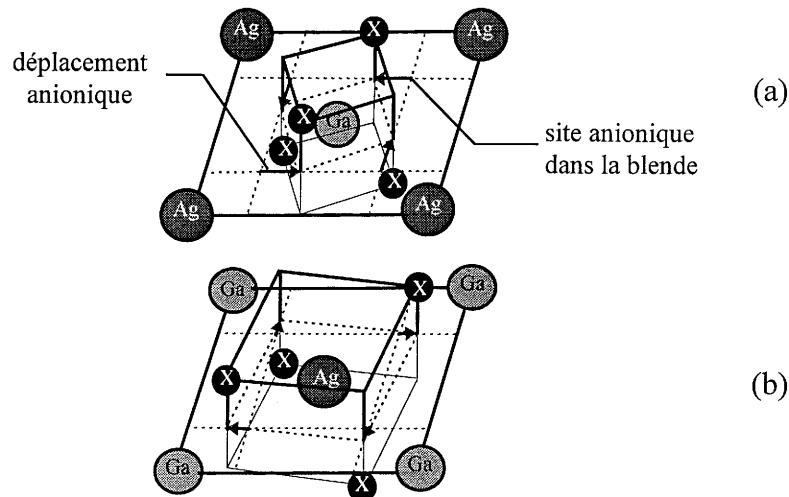


figure I-5

*Symétrie des atomes X (X = S ou Se) autour de (a) Ga et (b) Ag*

L'atome de gallium est donc entouré d'un tétraèdre régulier d'atomes de X (symétrie  $T_d$ ) pour lesquels les axes tournent de façon relative par rapport aux axes du cristal. De par la déformation quadratique et le déplacement des atomes de X, la symétrie de ces atomes autour de l'argent est par contre diminuée : on passe à une symétrie  $D_{2d}$ .

Cette structure chalcopyrite possédant deux phénomènes de distorsion géométrique, les positions atomiques de X ne sont pas identiques pour tous les composés (tableau I-1).

Elément	Symétrie du site	Position atomique
I	4	0 0 0
III	4	0 0 1/2
VI	.2.	$\mu$ 1/4 1/8

tableau I-1

*Positions atomiques des différents éléments*

Ce paramètre  $\mu$  définit la position précise des atomes du groupe VI et dépend de la différence entre les interactions I-VI et III-VI.

Abrahams & Bernstein [I-4] ont mis en évidence en 1971, à partir d'une étude structurale détaillée de différents composés, que les atomes du groupe IV forment des tétraèdres quasi-parfaits avec ses plus proches voisins du groupe V. Cela apparaît alors être le point structural caractéristique de ces matériaux, ce qui est cohérent avec le fait que les atomes du groupe IV ont une forte tendance à former des liaisons hybrides de type  $sp^3$ . En considérant que les atomes V forment un tétraèdre régulier autour des atomes de IV, le paramètre  $\mu$  n'est plus une variable indépendante, mais est fixée par les paramètres de maille. En effet, les équations "Abrahams - Bernstein" (équations I-3  $\rightarrow$  I-5) définissent la structure chalcopirite des II-IV-V<sub>2</sub> :

$$\mu = 1/2 - \left( \frac{c^2}{32a^2} - \frac{1}{16} \right)^{1/2} \quad \text{équation I-3}$$

$$d_{I-VI} = \left[ a^2 \mu^2 + \frac{(4a^2 + c^2)}{64} \right]^{1/2} \quad \text{équation I-4}$$

$$d_{III-VI} = \left[ a^2 (1/2 - \mu)^2 + \frac{(4a^2 + c^2)}{64} \right]^{1/2} \quad \text{équation I-5}$$

Les distances interatomiques sont donc fonction du paramètre de maille  $c$  :

$$c = (8\sqrt{3})d_{IV-V} \quad \text{équation I-6}$$

A partir de ces résultats, ils ont calculés le paramètre  $\mu$  pour différents composés II-IV-V<sub>2</sub>. Il apparaît donc que les tétraèdres d'atomes de II et de V sont distordus, ce qui est en accord avec les tétraèdres réguliers d'atomes de IV résultants de la déformation quadratique.

Lindt & Grant [I-5] ont montrés que la majorité des II-IV-V<sub>2</sub>, excepté pour ZnSnAs<sub>2</sub>, et quelques I-III-VI<sub>2</sub> vérifiaient ces relations et confirmaient que les tétraèdres IV-V<sub>4</sub> étaient réguliers.

L'analyse d'Abrahams & Bernstein [I-6] a été ensuite menée sur la majorité des I-III-VI<sub>2</sub>. Il ressort de cette étude, que contrairement aux II-IV-V<sub>2</sub>, les valeurs mesurées sont relativement différentes de celles attendues pour des tétraèdres réguliers d'atomes du groupe III.

En 1973, Robbins & al. [I-7] suggèrent alors l'existence d'une liaison forte entre les éléments du groupe VI et leurs deux plus proches voisins du groupe I. Cela serait dû à la

contribution des électrons d des éléments I dans cette liaison. D'une manière générale, ils ont montrés que lorsque les rayons atomiques de l'argent augmentent et que ceux du gallium diminuent, les valeurs de  $\tau = 2-c/a$  augmentent de par la compression de la liaison III-VI, c'est à dire à cause des liaisons fortes (les paires III-VI ayant neuf électrons de valence), qui renforcent la différence entre la taille des différents atomes. Par conséquent,  $\tau$  est trouvé maximal pour  $\text{CdSiP}_2$ ,  $\text{AgAlS}_2$  et  $\text{AgGaS}_2$ .

## **2- Détermination des paramètres cristallins**

La symétrie quadratique (groupe de Laüe 4/mmm) et le groupe d'espace ( $\bar{I}42d$ ) d' $\text{AgGaX}_2$  ont été vérifiés par des études sur film. Les conditions d'existence de ces composés sont :

$$(h, k, l) : h + k + l = 2n \quad \text{équation I-7}$$

$$(h, h, l) : 2h + l = 4n \quad \text{équation I-8}$$

Le principal problème réside dans le fait que la structure de ces cristaux est correcte mais demande un affinement. Pour cela, une étude radiocristallographique a été menée sur le thiogallate et le sélénogallate d'argent en partant du groupe d'espace  $\bar{I}42d$  de la chalcopyrite.

L'accord, entre les facteurs de structure observés et calculés, est mesuré par l'indice [I-8] :

$$R = \frac{\sum (|F_o| - |F_c|)}{\sum F_o} \quad \text{équation I-9}$$

C'est ce même indice qui permet de suivre les progrès de cet affinement des paramètres de maille. A la fin de celui-ci, il subsiste un résidu (R non nul) qui est fonction de la précision des mesures des intensités, donc des  $|F_o|$ , et des approximations du modèle théorique utilisé pour représenter la densité électronique dont  $|F_c|$  est la transformée.

La méthode utilisée est l'affinement par moindres carrés qui consiste à minimiser la fonction :

$$R_w = \sum w (|F_o| - |kF_c|)^2 \quad \text{équation I-10}$$

dans laquelle w est le facteur de pondération attribué à l'observation  $|F_o|$  et k un facteur d'échelle destiné à mettre les facteurs de structure calculés à l'échelle de ceux observés. Dans cette étude, ce facteur k est pris égal à l'unité.

Statistiquement, le meilleur facteur de pondération vaut :

$$w = \frac{1}{\sigma^2(F_o)} \quad \text{équation I-11}$$

où  $\sigma$  est l'écart type d'une mesure répétée.

Le schéma de pondération de Hughes est souvent employé. Il consiste à admettre que  $\sigma$  est proportionnel à  $|F_o|$  soit :

$$w \cong \frac{1}{|F_o|^2} \quad \text{équation I-12}$$

Lorsque l'affinement d'une structure est basé sur de bonnes mesures d'intensité, le schéma de pondération a fort peu d'influence sur les résultats finaux, mais une pondération adéquate peut néanmoins accélérer le processus d'affinement.

C'est à partir d'un diffractomètre automatique CAD-4, qu'ont été réalisées les mesures d'intensités.

Les conditions d'acquisition des données pour  $\text{AgGaX}_2$  sont regroupées au tableau I-2 :

Conditions d'acquisition	AgGaS <sub>2</sub>	AgGaSe <sub>2</sub>
- Nombre de réflexions mesurées	2894	3353
- $I > 3s(I)$	2134	2593
- Nombre de réflexions indépendantes	361	422
- Coefficient de cohérence sur les réflexions équivalentes $R_{(int)}$	0.034	0.045
- Radiation	Mo K <sub>α</sub> (molybdène)	
- Domaine angulaire du relevé (°)	-11 < h < +11	-11 < k < +11    0 < l < +20
- Mode de balayage	mode $\omega$	
- Largeur de balayage (°)	0.80 + 0.35 tgθ	
- Largeur de fente (mm)	3.00 + 2.00 tgθ	

tableau I-2

*Conditions d'acquisition des données de radiocristallographie*

Avec des facteurs d'agitation thermique anisotrope, l'affinement converge rapidement, et les valeurs des abscisses anioniques sont (tableau I-3) :

	AgGaS <sub>2</sub>	AgGaSe <sub>2</sub>
<b>indice R</b>	R = 0.05    (R <sub>w</sub> = 0.045)	R = 0.04    (R <sub>w</sub> = 0.037)
<b>abscisse anionique</b>	μ = 0.29200(34)	μ = 0.28334(15)

tableau I-3

*Valeurs des abscisses anioniques pour AgGaX<sub>2</sub>*



Ces résultats sont à comparer avec ceux publiés dans la littérature (tableau I-4) :

AgGaS <sub>2</sub>				
	a (Å)	c (Å)	$\tau = 2-c/a$	$\mu$
[I-9]	5.743	10.26	0.213	0.28
[I-10]	5.74	10.27	0.211	-
[I-11]	5.75	10.305	0.208	-
[I-6]	5.75722(±3)	10.3036(±2)	0.2103	0.29083 (12)
[I-12]	5.754 (2)	10.295 (6)	0.2108	0.304 (6)
[I-13]	5.755	10.255	0.218	-
[I-14]	5.7544	10.299	0.2102	-
[I-15]	5.7556 (1)	10.2989 (2)	0.2106	-
[I-16]	5.7563	10.3003	0.2106	-
[I-17]	5.742	10.260	0.213	-
[I-18]	5.755	10.28	0.214	-
3AR	5.755(1)	10.2986(14)	0.2105	0.29200(34)

AgGaSe <sub>2</sub>				
	a (Å)	c (Å)	$\tau = 2-c/a$	$\mu$
[I-9]	5.973	10.88	0.178	0.27
[I-10]	5.97	10.87	0.179	-
[I-11]	5.99202(2)	10.88626(3)	0.183	-
[I-17]	5.992	10.886	0.183	-
[I-19]	5.985(2)	10.73(1)	0.207	0.276(3)
[I-20]	5.973	10.88	0.178	-
[I-21]	5.990	10.900	0.180	-
[I-22]	5.9912(1)	10.8851(2)	0.1832	-
[I-23]	5.933	10.847	0.172	-
3AR	5.98900(63)	10.8840(10)	0.182	0.28334(15)

tableau I-4

*Paramètres cristallins d'AgGaX<sub>2</sub> selon divers auteurs  
(les déviations standard sont données entre parenthèses)*

Pour les paramètres cristallographiques a et c, on observe respectivement des variations maximales de 0.017 Å et 0.050 Å pour X = S, et 0.059 Å et 0.17 Å pour X = Se. Le facteur  $\tau$ , caractérisant la compression quadratique, varie donc de 0.210 à 0.214 pour les composés à base de soufre tandis que pour ceux au sélénium, il oscille de 0.172 à 0.207. Le facteur de déplacement anionique,  $\mu$ , reste quant à lui sensiblement identique pour les deux composés. Il est toutefois à noter que  $\tau$  et  $\mu$  sont plus proches de 0 pour AgGaSe<sub>2</sub> que pour AgGaS<sub>2</sub>. La différence de déformation entre les sites tétraédriques de l'argent et du gallium est donc plus faible.

A partir de ces différents paramètres, il est possible de définir les distances interatomiques et les différents angles de la structure chalcopryrite (tableau I-6). La figure I-5 présente les différentes déformations existant dans ce type de structure. Il en résulte quatre distances X - X différentes, deux par site cationique, et des angles "tétraédriques" différents de  $109^{\circ}28'$ . Ces résultats sont en bon accord avec ceux d'Abrahams et Bernstein [I-19], même s'ils ne dénombreraient que trois distances entre les atomes de soufre.

Une autre caractéristique de ces structures chalcopryrites réside dans des coefficients d'agitation thermique anisotrope (tableau I-5).

<b>AgGaS<sub>2</sub></b>						
<b>Atome</b>	<b>U<sub>11</sub></b>	<b>U<sub>22</sub></b>	<b>U<sub>33</sub></b>	<b>U<sub>12</sub></b>	<b>U<sub>13</sub></b>	<b>U<sub>23</sub></b>
<b>Ag</b>	0.0227(4)		0.0286(7)	0	0	0
<b>Ga</b>	0.0087(3)		0.0091(5)	0	0	0
<b>S</b>	0.0072(7)	0.0087(7)	0.0137(7)	0	0	0.0031(6)

<b>AgGaSe<sub>2</sub></b>						
<b>Atome</b>	<b>U<sub>11</sub></b>	<b>U<sub>22</sub></b>	<b>U<sub>33</sub></b>	<b>U<sub>12</sub></b>	<b>U<sub>13</sub></b>	<b>U<sub>23</sub></b>
<b>Ag</b>	0.0290(4)		0.0320(8)	0	0	0
<b>Ga</b>	0.0110(4)		0.0091(7)	0	0	0
<b>Se</b>	0.0108(4)	0.0124(4)	0.0178(5)	0	0	0.0060(3)

tableau I-5

*Coefficients d'agitation thermique anisotrope dans AgGaX<sub>2</sub> à 298°C  
(les déviations standard sont données entre parenthèses)*

On observe une grande régularité des sites tétraédriques des atomes de gallium en comparaison de ceux des atomes d'argent. Le caractère covalent de la liaison Ga - S serait donc plus marqué que celui de la liaison Ag - S, ce qui est contraire au fait que l'atome le plus lourd soit thermiquement le plus stable. Ce phénomène a également été noté par Bernard [I-20] qui a calculé l'ionocité de liaison  $f$  pour chacune des deux liaisons I-VI et III-VI dans de nombreux composés à structure chalcopryrite.

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

AgGaSe <sub>2</sub>				
Ag	Ag - Se	2.6410(3)		
	Ag - Ag	4.046	(Se - Ag - Se) <sub>1</sub>	118.0°(1)
	(Ag - Ga) <sub>1</sub>	4.046	(Se - Ag - Se) <sub>2</sub>	105.4°(1)
	(Ag - Ga) <sub>2</sub>	4.235		
Ga	Ga - Se	2.4040(3)		
	Ga - Ga	4.046	(Se - Ga - Se) <sub>1</sub>	111.05°(1)
	(Ga - Ag) <sub>1</sub>	4.046	(Se - Ga - Se) <sub>2</sub>	108.69°(1)
	(Ga - Ag) <sub>2</sub>	4.235		
Se	(Se - Se) <sub>1</sub>	4.5260(5)		
	(Se - Se) <sub>2</sub>	4.2010(5)	Ag - Se - Ag	100.020°(7)
	(Se - Se) <sub>3</sub>	3.9630(5)	Ga - Se - Ga	114.648°(7)
	(Se - Se) <sub>4</sub>	3.9060(5)	(Ag - Se - Ga) <sub>1</sub>	106.581°(7)
	Se - Ag	2.6410(3)	(Ag - Se - Ga) <sub>2</sub>	114.113°(7)
	Se - Ga	2.4040(3)		

tableau I-6

*Distances et angles interatomiques dans AgGaX<sub>2</sub>  
(les déviations standard sont données entre parenthèses)*

D'après Phillips [I-21], l'ionicité d'une liaison AB est définie comme :

$$f_{AB} = \frac{C^2}{E_G^2} \quad \text{équation I-13}$$

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

$$E_G^2 = E_h^2(1_{AB}) + C^2(V_A - V_B) \quad \text{équation I-14}$$

$E_G$  est déterminé par la constante diélectrique  $\epsilon_0$  et la fréquence de plasma  $\omega_p$  :

$$\epsilon_0 = 1 + \left( \frac{\hbar\omega_p}{E_G} \right)^2 A \quad \text{équation I-15}$$

$A$  est un facteur de correction proche de 1.

$$E_h \text{ est déterminé par : } E_h = b(r_A + r_B)^{-2.5} \quad \text{équation I-16}$$

où  $r_A$  et  $r_B$  sont des rayons covalents rationalisés.

Pour un composé ternaire I-III-VI<sub>2</sub>, on obtient ainsi :

$$f_{I-VI} = \frac{C_{I-VI}^2}{E_G^2(I-VI)} \quad \text{et} \quad f_{III-VI} = \frac{C_{III-VI}^2}{E_G^2(III-VI)} \quad \text{équations I-17 et I-18}$$

Ainsi l'ionicité des liaisons Ag - X et Ga - X dans AgGaX<sub>2</sub> est d'après Bernard [I-20] :

$$\begin{array}{ll} \text{AgGaS}_2 : & f_{\text{Ag-S}} = 0.7 \\ & f_{\text{Ga-S}} = 0.54 \end{array} \quad \begin{array}{ll} \text{AgGaSe}_2 : & f_{\text{Ag-Se}} = 0.68 \\ & f_{\text{Ga-Se}} = 0.51 \end{array}$$

Ces résultats concordent bien avec les valeurs de  $\tau$  et de  $\mu$  obtenues précédemment. En effet, une liaison covalente étant une liaison dirigée, elle induit une plus grande rigidité des liaisons Ga-X par rapport aux liaisons Ag-X [I-23], soit une déformation moins importante des tétraèdres GaX<sub>4</sub> par rapport à AgX<sub>4</sub>.

### **3- Discussion**

Il apparaît d'ors et déjà, à la vue de cette approche cristallographique, que le thiogallate et la sélénogallate d'argent sont des matériaux très intéressants de par leur structure relativement complexe.

Afin de mieux comprendre les différents phénomènes entrant en jeu lors de la cristallogénèse de ces matériaux, il est primordial d'étudier leur diagramme de phases.

## B- Diagramme de phases

La cristallogénèse des composés  $\text{AgGaX}_2$  pose de nombreux problèmes non seulement de croissance mais aussi de qualité optique. C'est pour ces différentes raisons que la connaissance du diagramme de phases est primordiale.

Le diagramme de phases pseudo binaire  $\text{Ag}_2\text{X}-\text{Ga}_2\text{X}_3$  reste relativement complexe, même après de nombreuses études effectuées depuis près de trente ans [I-24, I-25 et I-26]. Ce n'est que très récemment que ces diagrammes de phases - surtout pour  $\text{X} = \text{S}$  - ont été bien définis.

La première étude date de 1967 [I-19] et concerne le sélénogallate d'argent. Palatnik et Belova [I-27] ont alors mis en évidence la fusion congruente d' $\text{AgGaSe}_2$  ainsi que l'existence d'une zone de solution solide à haute température au voisinage de la composition  $\text{AgGaSe}_2$ , du côté excédentaire en  $\text{Ga}_2\text{Se}_3$  (figure I-6). La solubilité de  $\text{Ga}_2\text{Se}_3$  dans  $\text{AgGaSe}_2$  est donc rétrograde. Elle diminue lorsque la température décroît. Cela se traduit par la présence de précipités riches en gallium et sélénium dans les cristaux d' $\text{AgGaSe}_2$ .

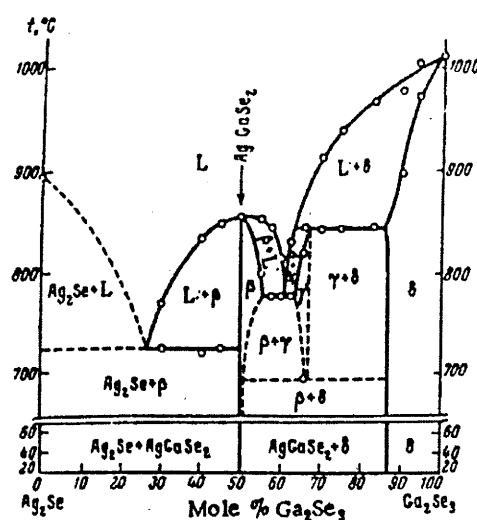


figure I-6

*Diagramme de phases d' $\text{AgGaSe}_2$  selon Palatnik & Belova (1967)*

En 1974 et 1975, Feigelson, Route et Raymarker [I-28] confirment ces résultats mais montrent que le système ternaire est très sensible à de faibles variations de composition autour de la stoechiométrie (figure I-7). Cela est essentiellement dû à la volatilité du sélénium au delà de sa température de fusion ( $217^\circ\text{C}$ ) ce qui provoque l'apparition de précipités visibles au

microscope infrarouge. Pour éviter ce phénomène, il préconise de diminuer le volume libre au dessus du liquide. Comme ces précipités semblent être riche en Ag, ce qui n'était pas "prévu" par le diagramme de phases, ils supposent que la fusion d' $\text{AgGaSe}_2$  n'est pas tout à fait congruente, et que le point de contact entre le liquidus et le solidus est légèrement déplacé vers  $\text{Ga}_2\text{Se}_3$ . Cette hypothèse est confirmée par les traitements thermiques en présence d' $\text{Ag}_2\text{Se}$ .

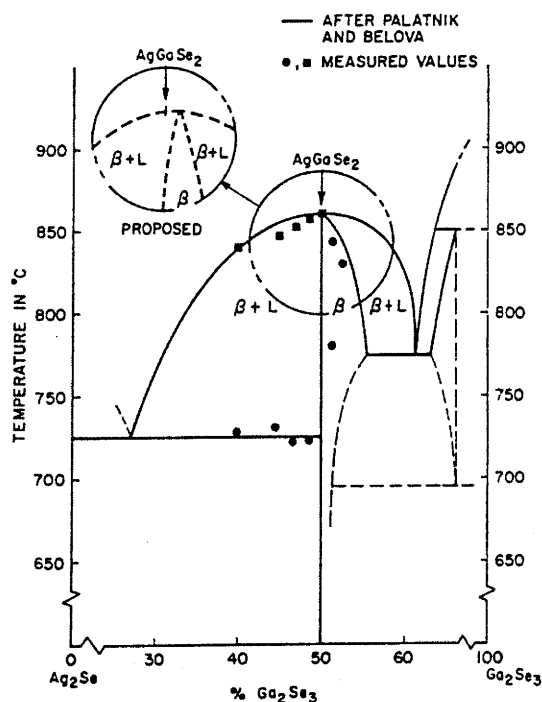


figure I-7

Diagramme de phases d' $\text{AgGaSe}_2$  selon Route & al. (1975)

En 1977, Mikkelsen [I-29], en reprenant l'étude du diagramme de phases pseudo binaire  $\text{Ag}_2\text{Se-Ga}_2\text{Se}_3$ , montre que la solubilité d' $\text{Ag}_2\text{Se}$  dans  $\text{AgGaSe}_2$  est négligeable, contrairement à celle de  $\text{Ga}_2\text{Se}_3$ . Les principales différences de cette étude par rapport aux précédents travaux sont l'observation d'une nouvelle phase ternaire  $\text{Ag}_9\text{GaSe}_6$  ainsi que l'absence de la phase annoncée par Belova & Palatnik située à 66 % mol. de  $\text{Ga}_2\text{Se}_3$ . De plus, il explique l'existence des précipités d'une phase intermédiaire  $\text{AgGa}_7\text{Se}_{11}$  (phase  $\delta$ ), dues à la solubilité rétrograde de  $\text{Ga}_2\text{Se}_3$  dans  $\text{AgGaSe}_2$ . Il est alors probable qu'à partir d'une composition de départ stoechiométrique, on assiste à la solidification d'une multitude de compositions proches de la stoechiométrie, à cause d'hétérogénéités locales de composition de la phase liquide au niveau de l'interface de croissance. Ces résultats ont été confirmés en 1990 par Feigelson & al. [I-30] comme le montre la figure I-8.

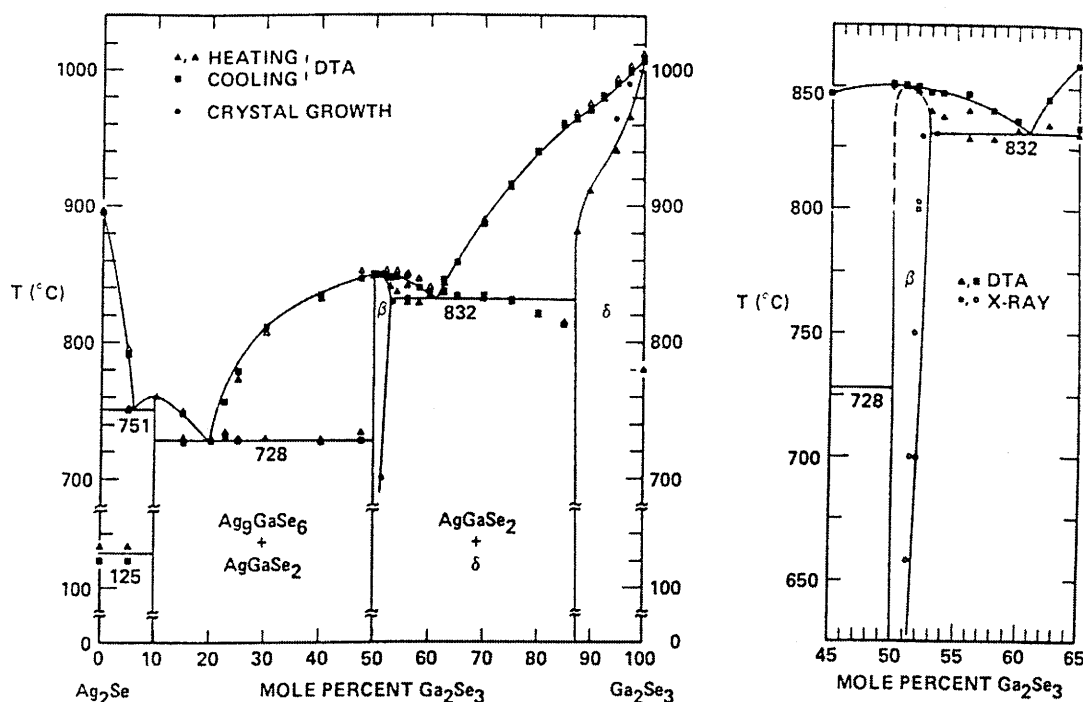


figure I-8

Diagramme de phases d'AgGaSe<sub>2</sub> selon Feigelson & al. (1990)

Le domaine d'existence de la solution solide AgGaSe<sub>2</sub> s'étend sur 1.4 % mol. et la composition stoechiométrique est stable jusqu'à 750°C. Au dessus de cette température, le solidus s'écarte de sa verticale pour aller du côté riche en Ga<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>. La composition ayant le plus haut point de fusion (845°C) correspond à 50.8 % mol. de Ga<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>.

A partir de ce diagramme de phases, un monocristal préparé à partir d'un matériau polycristallin d'AgGaSe<sub>2</sub> de composition stoechiométrique doit contenir un excès de Ga<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>. Cet excès est attribué à la transformation rétrograde de phase d'AgGaSe<sub>2</sub> pour qui Ga<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> a une solubilité mesurable [I-30].

Lorsque la charge de départ d'AgGaSe<sub>2</sub> est montée en température jusqu'à 950°C (figure I-9) [I-31] le long de la ligne A-B, le solidus se décale vers Ga<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>. Au dessus de la température de B, le mélange suit la ligne B-X et non pas B-C : le point de fusion est donc T<sub>1</sub> en X.

Au refroidissement, les cristaux suivent la ligne X-Y-Z, au lieu de X-B-A ou C-B-A. Pour une température située entre T<sub>1</sub> et T<sub>2</sub>, il y a une solubilité mesurable de Ga<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> dans AgGaSe<sub>2</sub>. Au maximum, cette solubilité est de 1.4 % mol., puis elle diminue pour une température baissant jusqu'à T<sub>2</sub> sur le solidus. Lorsque T < T<sub>2</sub>, l'ensemble de Ga<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> apparaît dans AgGaSe<sub>2</sub> sous forme de précipités de solution solide de Ga<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> riche en Ag, phase qui

peut être nommée  $\text{AgGa}_7\text{Se}_{11}$ . D'après la figure I-9, la quantité de cette phase  $\delta$ , calculée par la règle du barycentre, peut atteindre 2.2 % mol.. L'analyse quantitative est une aide pour le traitement thermique, pour lequel la température et la quantité d' $\text{Ag}_2\text{Se}$  sont très importantes.

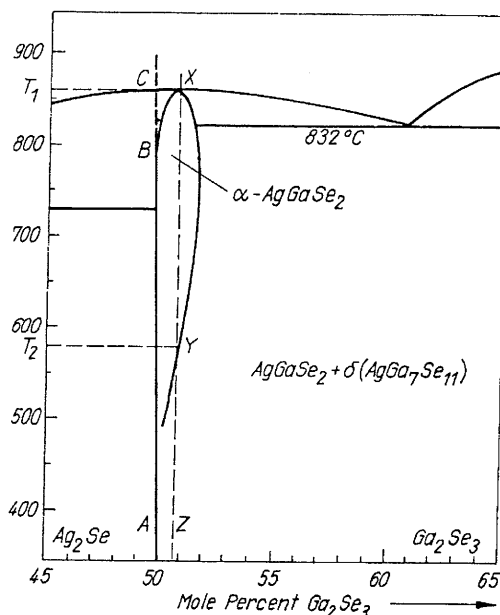


figure I-9

Diagramme de phases d' $\text{AgGaSe}_2$  selon Badikov & al (1992) [I-32]

Pour  $\text{AgGaS}_2$ , Palatnik et Belova [I-27] puis Feigelson [I-12] mentionnent l'analogie  $\text{AgGaS}_2 / \text{AgGaSe}_2$ , mais ce n'est qu'en 1976 que Brandt et Krämer [I-13] présentent un diagramme de phases pseudo binaire  $\text{Ag}_2\text{S} / \text{Ga}_2\text{S}_3$  (figure I-10).  $\text{AgGaS}_2$  est dit à fusion congruente mais l'intersection entre le liquidus et le solidus est décalé de 1 % mol. vers  $\text{Ga}_2\text{S}_3$  à partir de la stoechiométrie. Ils indiquent également la présence de deux phases :  $\text{Ag}_9\text{GaS}_6$  et le composé  $\text{Ag}_2\text{Ga}_{20}\text{S}_{31}$ . Ces auteurs attribuent la présence de précipités à la différence de volatilité des espèces chimiques en équilibre au-dessus de la phase liquide.

La même année, Route et al. [I-33] montrent que des traitements thermiques en présence d' $\text{Ag}_2\text{S}$  améliorent la transparence des cristaux d' $\text{AgGaS}_2$ . Ceci n'exclut pas la possibilité d'un départ de soufre, composé très volatil, mais l'existence d'une zone de solution solide s'avère alors renforcée.

D'autres études ont été réalisées [I-34] sans apporter de réelles modifications aux alentours de la stoechiométrie. Ce n'est qu'en 1987 que Feigelson et Route [I-35] modifient la représentation du diagramme de phases en introduisant une région d'existence d' $\text{AgGaS}_2$  pouvant comprendre un excès d'environ 2 % mol. en  $\text{Ga}_2\text{S}_3$  (figure I-11). Ce dernier précipité



lors du refroidissement sous forme d'une phase intermédiaire ( $\text{Ag}_2\text{Ga}_{20}\text{S}_{31}$ ) à cause de la solubilité rétrograde de  $\text{Ga}_2\text{S}_3$  dans  $\text{AgGaS}_2$ . Cette situation est donc analogue à celle d' $\text{AgGaSe}_2$ .

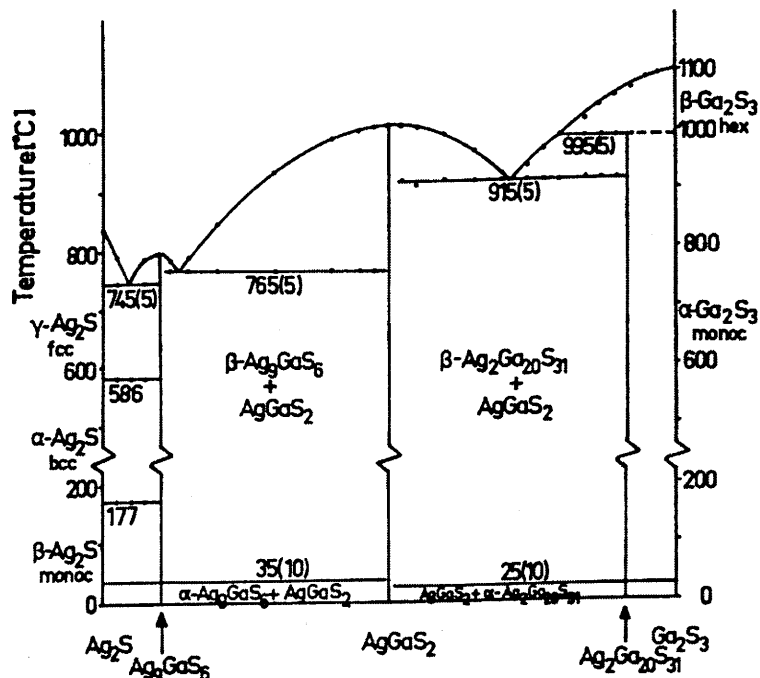


figure I-10

Diagramme de phases d' $\text{AgGaS}_2$  selon Krämer (1976)

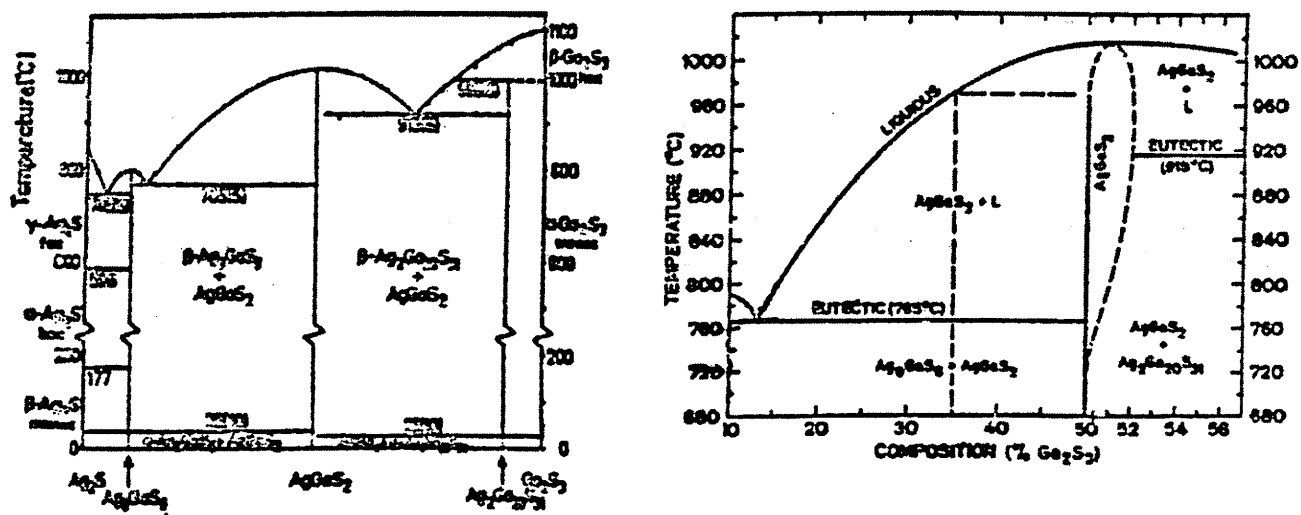


figure I-11

Diagramme de phases d' $\text{AgGaS}_2$  selon Feigelson (1987)

## C- Conclusion

---

Certains éléments de structure (positions atomiques, paramètres, ...) du thiogallate et du sélénogallate d'argent ont été rassemblés dans ce premier chapitre, ainsi que leur diagramme de phases. Au cours des chapitres suivants, nous aurons la possibilité de nous y référer.

Il ressort de cette étude, que les chalcopyrites  $\text{AgGaX}_2$  ( $X = \text{S}$  ou  $\text{Se}$ ) vont présenter des propriétés complexes du point de vue de leur cristallogénèse. Des travaux récents montrent que les investigations sur ces matériaux sont toujours importantes, et plus que jamais d'actualité. Notre principal objectif est de rendre reproductible et fiable la cristallogénèse de ces matériaux pour des applications d'optique non linéaire sous des flux laser de haute énergie. C'est dans ce but, qu'un soin particulier a été apporté à la cristallogénèse d' $\text{AgGaX}_2$ , de façon à corréler les conditions de croissance aux propriétés du matériau.

---

---

## CHAPITRE II

# EMERGENCE DES CHALCOPYRITES COMME MATERIAUX OPTIQUES NON LINEAIRES

---

A- LES SPÉCIFICITÉS DES CROISSANCES D'AgGaX <sub>2</sub> .....	36
1- Une dilatation thermique anisotrope .....	36
2- Deux conséquences à cette anisotropie : l'utilisation d'un germe orienté et d'une ampoule conique .....	39
3- Un diagramme de phases complexe : étude de la phase $\delta$ (AgGa <sub>7</sub> Se <sub>11</sub> ) .....	40
4- Discussion .....	43
B- LA CRISTALLOGÉNÈSE D'AgGaX <sub>2</sub> .....	44
1- Première étape : une synthèse polycristalline .....	44
2- Deuxième étape : une croissance de type "Bridgman vertical" .....	46
3- Troisième étape : le traitement thermique .....	54
4- Discussion .....	67
C- ETUDE CRISTALLOGRAPHIQUE .....	67
1- Etude préliminaire .....	68
2- Les différentes méthodes utilisées .....	71
3- Discussion .....	82
D- CONCLUSION .....	83

## II- EMERGENCE DES CHALCOPYRITES COMME MATERIAUX OPTIQUES NON LINEAIRES

Le regain d'intérêt des chalcopyrites est lié au succès de récents programmes de recherche et développement, sur la cristallogénèse de ces matériaux.

Parmi les nombreuses applications développées à partir des semi-conducteurs ternaires de structure à environnement tétraédrique, celles basées sur leurs propriétés optiques non linéaires sont les plus prometteuses. En effet, l'existence d'une grande variété d'applications nécessite actuellement de disposer de sources actives dans la plage ultraviolet / infrarouge lointain. Aucun matériau ne pouvant couvrir tout le spectre, différentes classes de composés ont été développées pour opérer dans un domaine spectral particulier.

Pour évaluer de tels matériaux, un certain nombre de critères sont à prendre en compte pour avoir, dans un système O.P.O. / S.H.G (oscillateur paramétrique optique / génération de second harmonique), le cristal "idéal" [II-1]. Ces critères sont les suivants :

- 1) un coefficient optique non linéaire du second ordre élevé :  $d_{36} = (\chi_{36}) / 2$  où  $\chi_{36}$  est la susceptibilité non linéaire du second ordre. Ce coefficient  $d$  est une propriété intrinsèque du matériau. Il est proportionnel au moment dipolaire moyen de la liaison cation - anion. Pour des applications dans le domaine de l'infrarouge, c'est  $\text{AgGaSe}_2$  qui couvre théoriquement la plus large fenêtre de transmission (0.76 - 17  $\mu\text{m}$ ), suivi de  $\text{ZnGeP}_2$  (0.74 - 12  $\mu\text{m}$ ). Le coefficient optique non linéaire est, par contre, bien supérieur pour  $\text{CdGeAs}_2$  (217  $\text{pm.V}^{-1}$ ) que pour  $\text{ZnGeP}_2$  (75  $\text{pm.V}^{-1}$ ) ou  $\text{AgGaX}_2$  (X = Se : 33  $\text{pm.V}^{-1}$  et X = S : 11  $\text{pm.V}^{-1}$ ).

- 2) une biréfringence suffisante, pour réaliser un accord de phase sur la bande spectrale désirée.

- 3) un changement de biréfringence approprié suivant la température. Ce critère bien que n'étant pas primordial, présente un intérêt pour augmenter de façon significative l'efficacité de conversion pour un S.H.G..

- 4) *une bonne transparence*. Le cristal doit être très transparent pour minimiser la distorsion du front d'onde, et restreindre la diffusion. Une hétérogénéité de composition ou la présence de précipités sont des éléments qui limitent leur utilisation.

- 5) *une bonne conductivité thermique*, pour une meilleure stabilité du matériau.

- 6) *une certaine stabilité vis à vis de son environnement*.

A la lumière de ces critères - dont la liste n'est pas exhaustive - il apparaît que les composés ternaires tels que le sélénogallate d'argent,  $\text{AgGaSe}_2$ , et le thiogallate d'argent,  $\text{AgGaS}_2$ , présentent de bonnes propriétés non linéaires.

Dans ce chapitre, vont être traitées les caractéristiques spécifiques de cette famille de matériaux, ainsi que les différentes étapes de leur cristallogénèse.

Une étude cristallographique a été entreprise afin de vérifier la structure de nos matériaux, et déterminer l'influence des améliorations apportées au processus de cristallogénèse.

---

## **A- Les spécificités des croissances d' $\text{AgGaX}_2$**

---

Ces matériaux présentent un certain nombre de spécificités, que ce soit du point de vue de leur diagramme de phases (chapitre I) ou bien de leurs propriétés physiques. Ce sont ces différentes caractéristiques que nous allons décrire dans le paragraphe suivant.

### **1- Une dilatation thermique anisotrope**

Les chalcopyrites, telles que le sélénogallate ou le thiogallate d'argent, présentent la propriété de posséder un coefficient d'expansion thermique anisotrope. Ce phénomène, mis en évidence par Korztack [II-2] pour  $\text{AgGaS}_2$  et par Iseler [II-3] pour  $\text{AgGaSe}_2$  (figures II-1), se caractérise par une dilatation lors du refroidissement dans les directions parallèles à l'axe c.

---

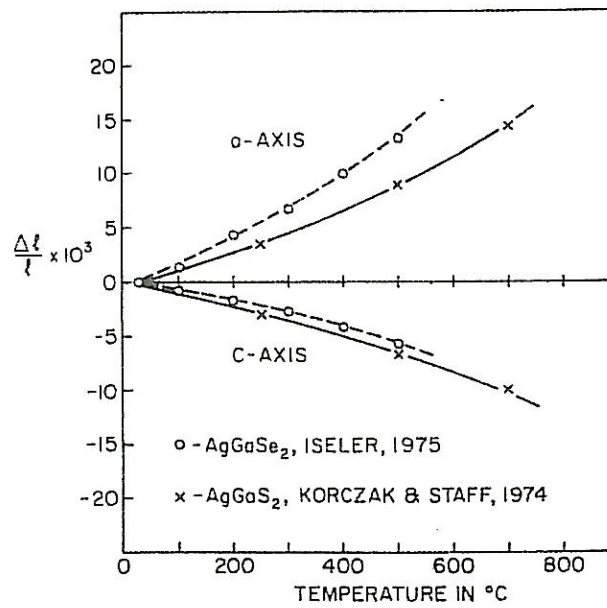


figure II-1  
Expansion thermique d'AgGaS<sub>2</sub> et d'AgGaSe<sub>2</sub> [II-4]

L'évolution des paramètres structuraux de nos matériaux, pour une gamme de température comprise entre 30 et 800°C, a été étudiée dans une chambre de Guinier-Simon. Au-delà de 500°C, l'exploitation est rendue plus difficile en raison de l'oxydation progressive des échantillons. Les figures II-2 et II-3 représentent la variation des paramètres cristallins (à 0.01 Å près) des deux ternaires étudiés AgGaS<sub>2</sub> et AgGaSe<sub>2</sub>.

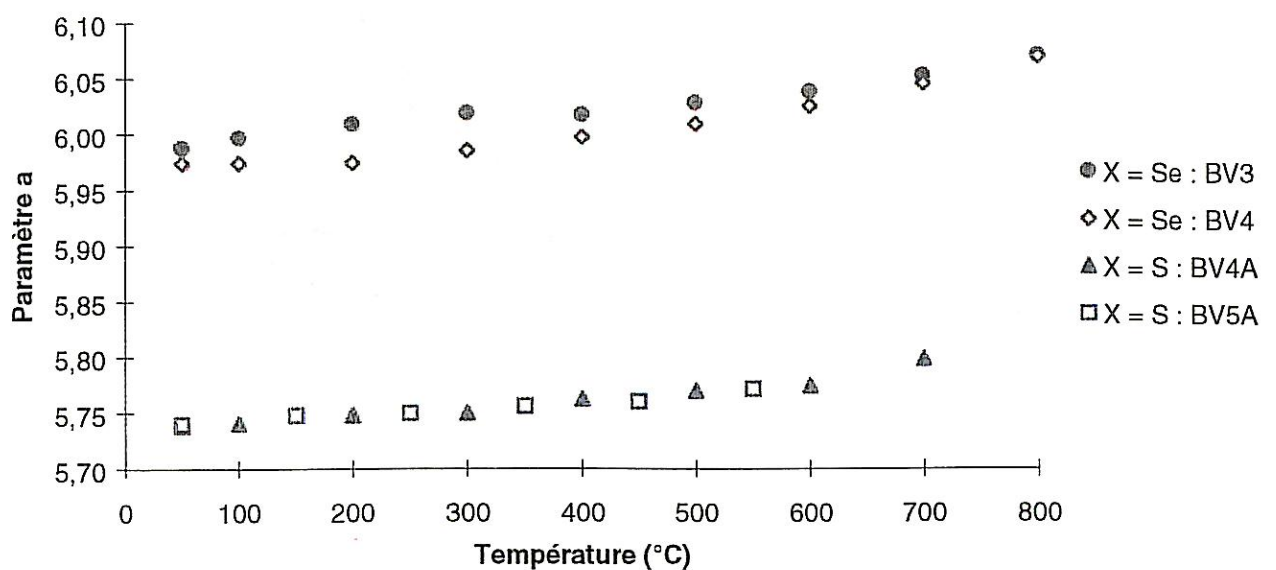


figure II-2  
Variations du paramètre a en fonction de la température pour AgGaSe<sub>2</sub> et AgGaS<sub>2</sub>

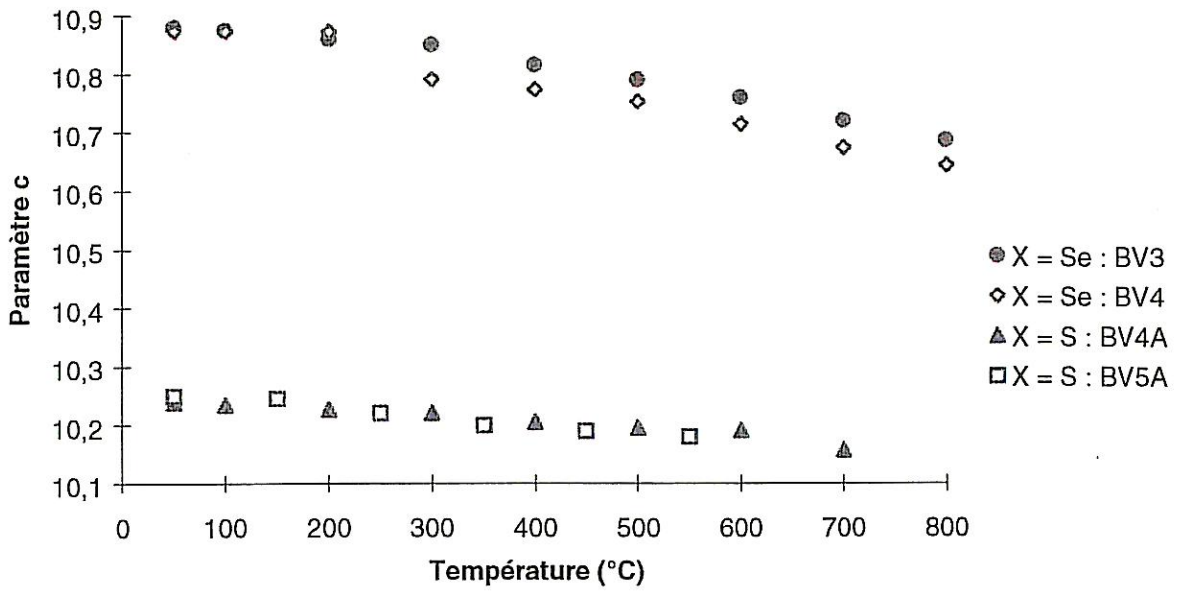


figure II-3

Variations du paramètre  $c$  en fonction de la température pour  $AgGaSe_2$  et  $AgGaS_2$

La figure II-4 montre la limite angulaire  $\theta$  par rapport à l'axe  $c$ , pour  $AgGaSe_2$ , à ne pas dépasser afin d'éviter toute rupture des ampoules de croissance lors du refroidissement.

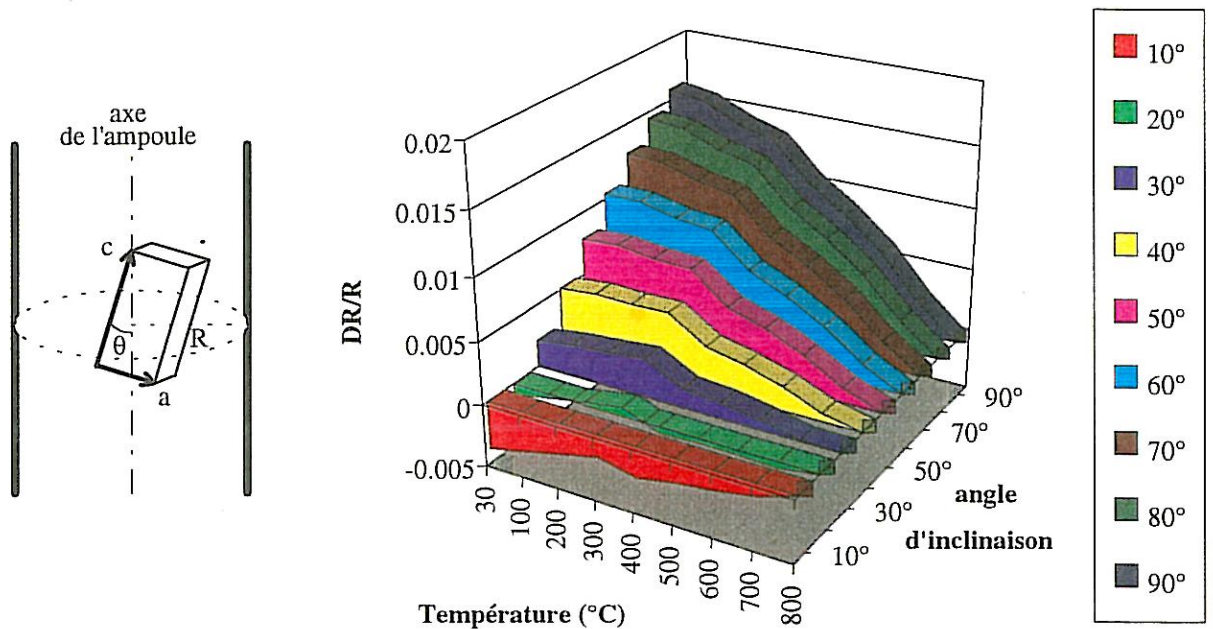


figure II-4

Variation du diamètre du cristal d' $AgGaSe_2$  lors de la phase de refroidissement (800 à 30°C) en fonction de l'angle d'inclinaison de l'axe  $c$  avec l'axe de l'ampoule

Il apparaît que cet angle  $\theta$  peut accepter un écart de 10 à 20°, mais cela n'a pas été réellement vérifié. Pour s'affranchir de cette incertitude, nous avons toujours utilisé un germe orienté suivant l'axe c et parallèle à l'axe de l'ampoule.

Cette étude confirme bien l'existence d'une dilatation thermique anisotrope, négative le long de l'axe c ( $\frac{\partial c}{\partial T} < 0$ ) et positive dans les directions perpendiculaires à cet axe. La connaissance de cette anisotropie est particulièrement importante du point de vue de la cristallogénèse. En effet, au cours du refroidissement, le cristal va exercer des contraintes sur l'ampoule qui le contient, et celles-ci seront d'autant plus importantes que l'axe c sera désorienté par rapport à l'axe de l'ampoule. Il est donc impératif de conserver l'orientation du germe lors de la croissance cristalline.

## 2- Deux conséquences à cette anisotropie : l'utilisation d'un germe orienté et d'une ampoule conique

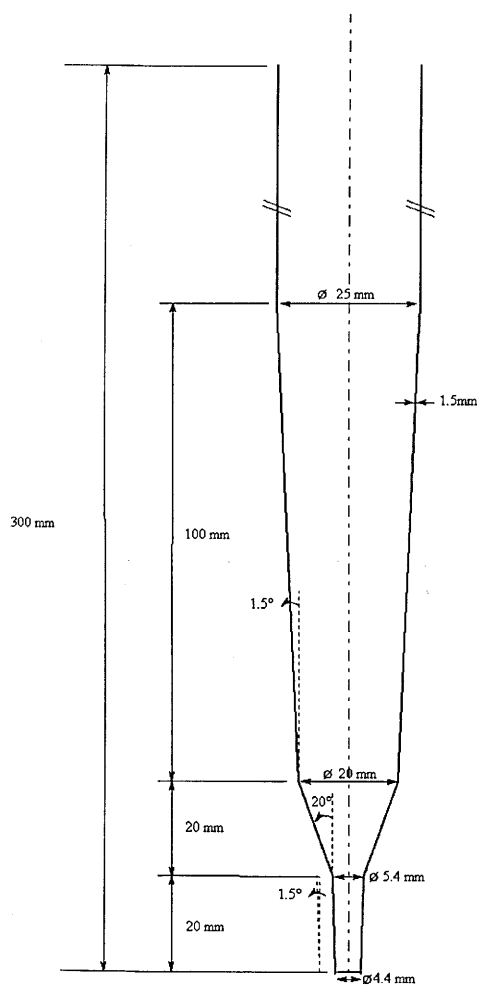


figure II-5

Schéma des ampoules de croissance

La solution, permettant de s'affranchir de cette anisotropie, consiste donc à initier la croissance à partir d'un germe orienté suivant la direction [001]. Prendre l'axe c parallèle à l'axe vertical de l'ampoule permet, d'une part, au volume libre restant au dessus du mélange d'absorber la dilatation suivant cette direction, et d'autre part d'éviter toute nucléation parasite. Comme Feigelson et al. [II-5], nous avons étudié et développé des ampoules constituées de trois parties de conicité différente (figure II-5) :

- le fond de l'ampoule, porte germe, avec une conicité de 1,5°,
- le cône intermédiaire, zone tampon, qui a une conicité de 20°,
- la partie haute, qui constitue le corps même du cristal, avec une conicité identique à celle du porte germe.

Il est important de noter que les jonctions, entre les différentes parties coniques, doivent être les plus arrondies possible.



### **3- Un diagramme de phases complexe : étude de la phase $\delta$ (AgGa<sub>7</sub>Se<sub>11</sub>)**

Pour chaque synthèse d'AgGaSe<sub>2</sub>, est réalisé un diffractogramme RX sur poudre. Certains pics obtenus, non caractéristiques d'AgGaSe<sub>2</sub>, sont difficilement attribuables à l'une ou l'autre des solutions solides du diagramme de phases. En effet, toutes les raies de diffraction de rayons X, caractéristiques de ces différentes phases, ne sont pas parfaitement définies, et particulièrement celle d'AgGa<sub>7</sub>Se<sub>11</sub> (phase  $\delta$ ), qui est connue pour être présente dans ces matériaux sous forme de précipités. Nous avons donc synthétisé (AgGaSe<sub>2</sub>+ $\delta$ ), suivant des conditions opératoires différentes. A partir du diffractogramme de ce matériau, on pourra, par différence, déterminer les raies, induites par la phase  $\delta$ , et susceptibles d'apparaître sur les diagrammes de rayons X d'AgGaSe<sub>2</sub>.

Deux synthèses ont été réalisées : l'une, qui a pour composition celle du second eutectique situé à 832°C (60.85% molaire de Ga<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>), et l'autre qui est à 80% molaire de Ga<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>.

#### ***a) Synthèse à 60.85% molaire de Ga<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>***

Deux conditions opératoires ont été utilisées : la première se fait avec un refroidissement rapide dans de la glace fondante et la seconde avec un refroidissement lent ( $\approx 10^\circ$  / heure). Ceci doit permettre de voir s'il existe une possible évolution du matériau entre 820°C et l'ambiante, suivant la vitesse de refroidissement.

Le matériau obtenu par trempe se désagrège assez facilement et présente une couleur grise assez mate. Après broyage, la poudre obtenue présente une teinte lie de vin.

Le matériau obtenu par refroidissement lent est, quant à lui, de couleur argentée. Au broyage, ce composé s'avère plus dur que celui issu de la trempe et la couleur lie de vin (figure II-6) est moins prononcée.

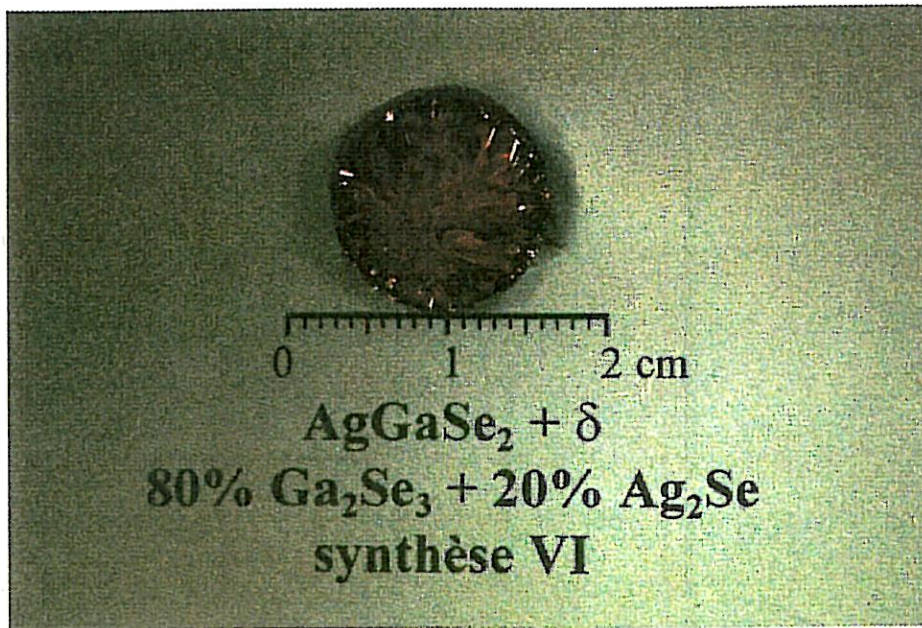


figure II-6

*Photo d'AgGaSe<sub>2</sub> +  $\delta$  (haut du lingot)*

Les diffractogrammes de rayons X sur poudre obtenus sont donnés à la figure II-7. Les pics sont mieux dissociés du bruit de fond, et les intensités des raies sont, en général plus fortes dans le cas d'un refroidissement lent, ce qui implique que le matériau doit être considéré comme plus homogène et mieux cristallisé. On retrouve les mêmes pics dans les deux configurations, à une légère variation près en  $2\theta$  : la différence angulaire est, au maximum, de  $0.34^\circ$  pour deux pics équivalents.

Ces spectres sont très proches de celui obtenu dans le cas d'AgGaSe<sub>2</sub> théorique (figure II-8).

#### **b) Synthèse à 80% molaire de Ga<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>**

A la lumière des résultats obtenus avec les deux premières synthèses, seul un refroidissement lent a été réalisé pour la composition 80% molaire en Ga<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>. Le spectre de diffraction RX est présenté à la figure II-7.

Pour cette synthèse, plus proche de la phase  $\delta$ , le diffractogramme présente de nouvelles raies en comparaison avec AgGaSe<sub>2</sub>. Il sera donc, a priori, plus caractéristique de cette phase.

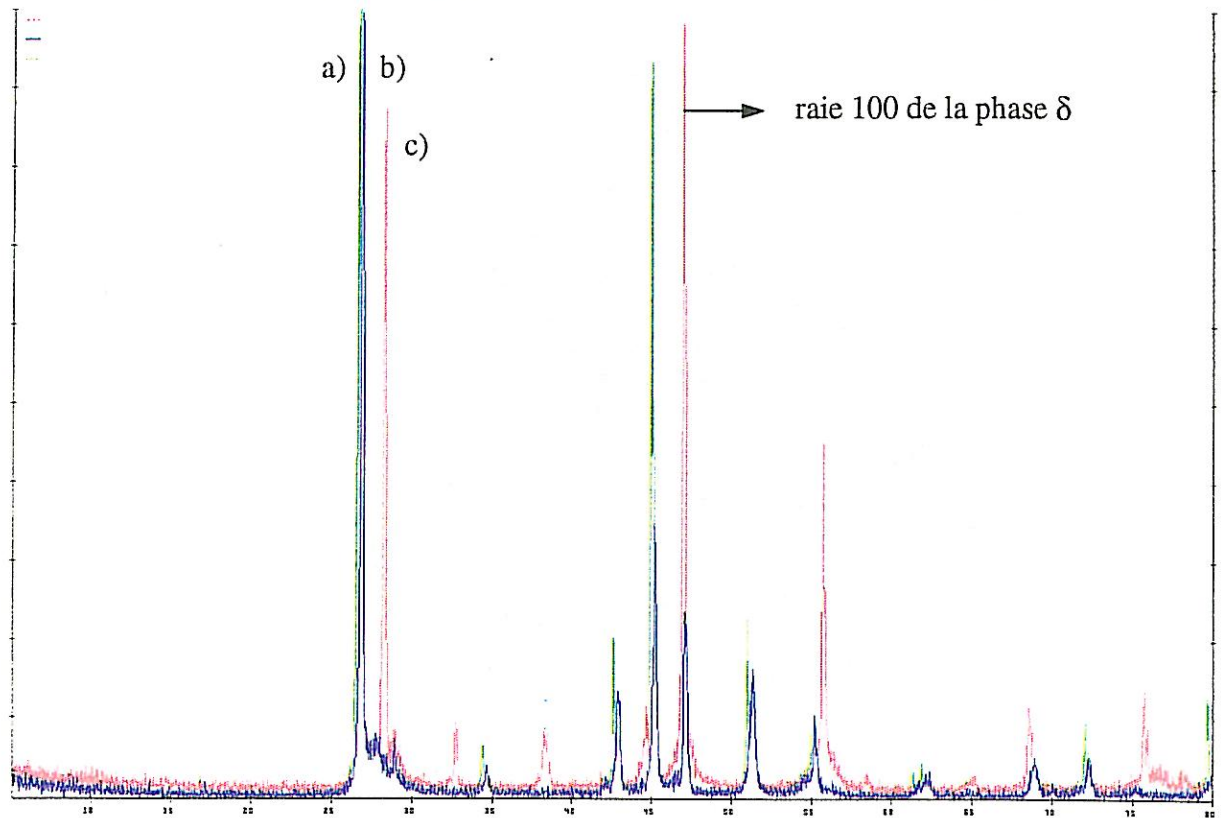


figure II-7

*Spectres de diffraction RX sur poudre d'AgGaSe<sub>2</sub> +  $\delta$   
60.85% mol. Ga<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> : a) refroidissement lent, b) trempe  
80.00% mol. Ga<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> : c) refroidissement lent*

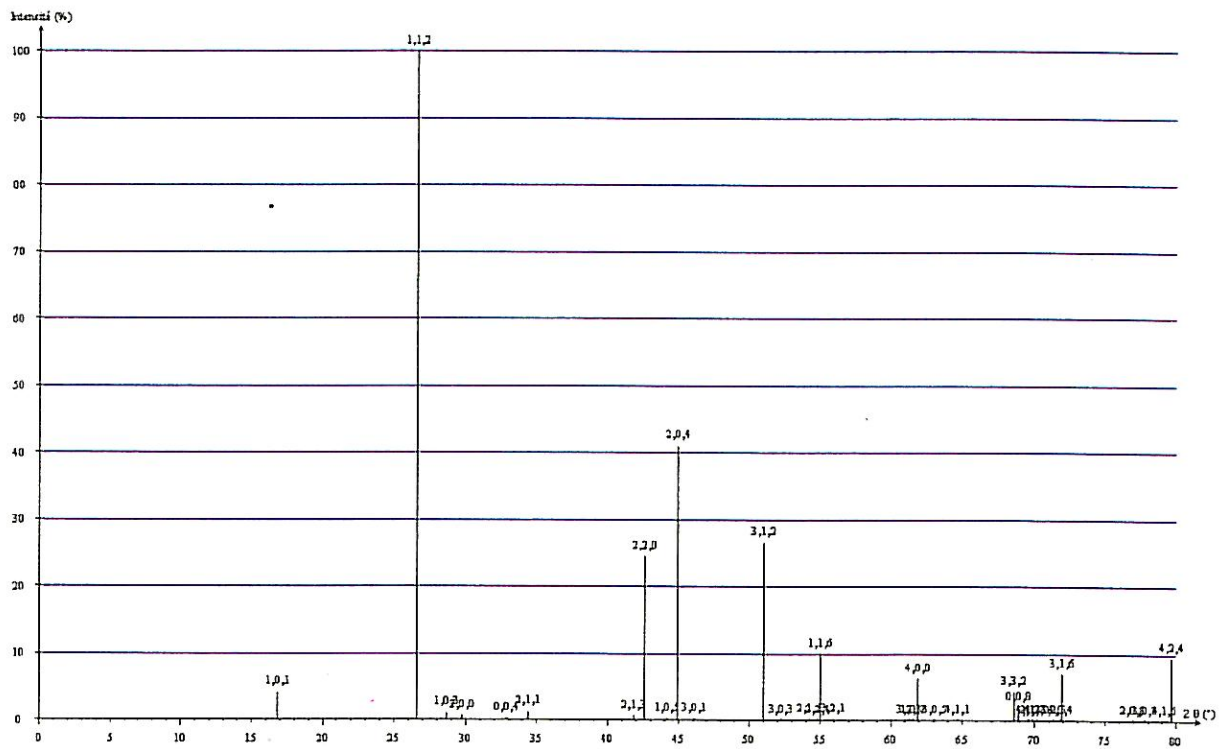


figure II-8

*Diffractogramme RX théorique d'AgGaSe<sub>2</sub>*

***c) Comparaison entre les spectres d'AgGaSe<sub>2</sub>+ $\delta$  et celui d'AgGaSe<sub>2</sub>, théorique***

Les pics apparaissant sur les diffractogrammes RX d'AgGaSe<sub>2</sub>+ $\delta$  et non attribuables à AgGaSe<sub>2</sub> seul, sont caractéristiques de la phase  $\delta$ . Ils seront alors identifiables, par leurs valeurs de  $2\theta$ , dans tout autre composé synthétisé.

La raie 100, correspondant à un  $2\theta$  de  $47^\circ$  ( $d \approx 1.93 \text{ \AA}$ ), est observée quelque soit la composition (AgGaSe<sub>2</sub> +  $\delta$ ). Les autres raies attribuables à cette phase  $\delta$  sont répertoriées dans le tableau II-1.

$2\theta$ (°)	$d$ (Å)	
27.7	3.22	
28.9	3.09	
32.7	2.74	
38.2	2.35	
47.0	1.93	$\Rightarrow$ raie 100
55.6	1.65	
74.0	1.28	

tableau II-1

*Liste des raies correspondant à la phase  $\delta$*

Cette étude nous a permis d'identifier la phase  $\delta$ , et donc d'approfondir nos connaissances du diagramme de phases de nos matériaux.

**4- Discussion**

Dans ce paragraphe, nous avons présenté les principales spécificités du sélénogallate et du thiogallate d'argent, caractéristiques qui rendent complexe leur cristallo-génèse.

A partir de ces données, nous allons aborder le thème de la croissance cristalline, qui se décompose en trois étapes indispensables pour l'élaboration de cristaux de haute qualité.

---

## B- La cristallogénèse d'AgGaX<sub>2</sub>

---

La réalisation d'un monocristal de thiogallate ou de sélénogallate d'argent pose des problèmes spécifiques de cristallogénèse liés à la qualité optique des matériaux que l'on veut obtenir, en vue de leurs applications dans des systèmes O.P.O. / S.H.G. et ceci sous haute puissance laser. L'absorption résiduelle doit être la plus faible possible à la longueur d'onde du laser utilisé. Un autre paramètre important qui doit être pris en compte, est celui de la longueur du cristal, qui est lié au rendement du doublage. La cristallogénèse se subdivise en trois étapes qui ont chacune leur importance : la synthèse polycristalline, la croissance cristalline proprement dite et le traitement thermique réalisé sur les cristaux orientés et taillés. Nous verrons qu'il est nécessaire de porter une attention toute particulière à ce dernier point.

### **1- Première étape : une synthèse polycristalline**

De nombreuses méthodes ont été utilisées pour la préparation des composés ternaires :

- fusion directe des éléments ( $\text{Ag} + \text{Ga} + 2 \text{X} \rightarrow \text{AgGaX}_2$ ),
- réaction des composés binaires ( $\text{Ag}_2\text{X} + \text{Ga}_2\text{X}_3 \rightarrow 2 \text{AgGaX}_2$ ),
- réaction d'un des composés sur un binaire ou un alliage  
( $2 \text{X}_{(v)} + (\text{AgGa})_{(l)} \rightarrow \text{AgGaX}_{2(l)}$  fusion ou réaction en phase vapeur).

Le choix de la méthode à employer dépend de la température de réaction des constituants, de la température de fusion du composé, de la pression de vapeur saturante des différents éléments, des pressions de dissociation des composés intermédiaires et finaux, de la chaleur de réaction, de la pureté et de la stoechiométrie des matériaux de départ.

La fusion directe des éléments est généralement utilisée lorsqu'il y a une fusion congruente pour la composition du produit final, ou pour une composition proche, ce qui est le cas du thiogallate et du sélénogallate d'argent. Cependant, la pression élevée de vapeur saturante des éléments VI à haute température implique de prendre des dispositions particulières pour ces synthèses, essentiellement dans le cas des composés soufrés.

Afin de minimiser le risque de contamination avec l'oxygène, les ampoules de croissance en silice sont scellées sous vide dynamique ( $10^{-6}$  torr), après qu'elles aient été préalablement nettoyées avec un mélange du type (HF, HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O). Pour ces synthèses, sont utilisés des matériaux de pureté supérieure à 5N (Ag, S, Se) ou à 6N (Ga).

---

Tous ces paramètres font la spécificité des synthèses du thiogallate et du sélénogallate d'argent. Suivant le composé, deux méthodes de synthèse sont utilisées.

***a) AgGaSe<sub>2</sub>***

La valeur de la pression saturante de sélénium, de 7 à 8 atm à 900°C, est largement supportée par une ampoule de silice de 2 mm d'épaisseur. C'est la méthode de fusion directe (960°C) qui a été choisie dans ce cas.

***b) AgGaS<sub>2</sub>***

Les composés soufrés ont, par contre, une pression de vapeur saturante de l'ordre de 20 atm à 970°C, température de fusion du ternaire. Le risque d'explosion est toujours omniprésent si on utilise la fusion directe des éléments. La technique qui permet de conserver la vapeur de soufre à une pression avoisinant une atmosphère, au niveau du binaire AgGa liquide permet de minimiser ces risques. L'utilisation d'un four à deux zones est dans ce cas nécessaire (figure II-9).

L'ampoule de synthèse est déplacée dans le four suivant une vitesse calculée, afin de contrôler la réaction de formation d'AgGaS<sub>2</sub>.

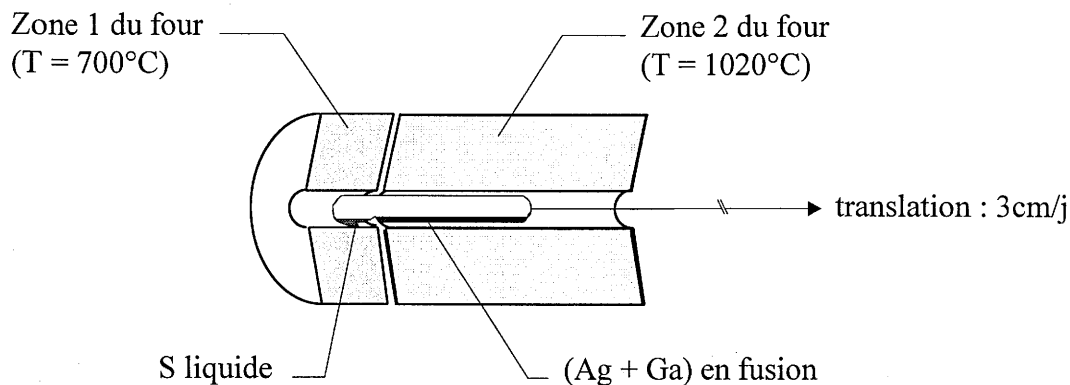


figure II-9  
*Montage utilisé pour la synthèse d'AgGaS<sub>2</sub>*

## 2- Deuxième étape : une croissance de type "Bridgman vertical"

### a) Etat de l'art

De nombreuses techniques de croissance peuvent être utilisées pour l'élaboration de composés à symétrie chalcopyrite. Dans le tableau II-2 sont regroupées les différentes méthodes de cristallogénèse utilisées dans le cas du thiogallate et du sélénogallate d'argent.

Techniques	Années / références	
	AgGaS <sub>2</sub>	AgGaSe <sub>2</sub>
Solidification lente	1968 / [II-6] 1971 / [II-7]	1972 / [II-8]
CVD (Chemical Vapor Transport)	1971 / [II-7 et II-9] 1990 / [II-10] 1992 / [II-11]	1992 / [II-11]
Fusion de zone	1971 / [II-7]	
Czochralski encapsulé	1974 / [II-2]	
LPE (Liquid Phase Epitaxy)	1985 / [II-12 et II-13]	
Croissance à l'état solide	1990 / [II-14]	1990 / [II-14]
THM (Travelling Heater Method)	1993 / [II-15]	
Bridgman	1975 / [II-16] 1981 / [II-17] 1986 / [II-18] 1991 / [II-19] 1993 / [II-15]	1973 / [II-20] 1974 / [II-21] 1977 / [II-22] 1981 / [II-17] 1986 / [II-18] 1991 / [II-19 et II-23]

tableau II-2

*Les différentes techniques de cristallogénèse utilisées pour AgGaX<sub>2</sub>*

Il ressort de cette étude bibliographique, que la méthode de type Bridgman est celle qui est la plus largement utilisée. En effet, si l'on prend en compte les différentes techniques, on s'aperçoit que la méthode de transport chimique en phase vapeur, ainsi que le tirage Czochralski encapsulé et les croissances cristallines en solution, sont limitantes quant à la taille des cristaux [II-24]. De plus, ces deux dernières techniques présentent l'inconvénient majeur d'introduire de nombreuses inclusions dans les cristaux. La méthode de fusion de zone [II-25] a surtout été utilisée pour des chalcopyrites à fusion non congruente. Il s'avère donc que la méthode de type Bridgman, refroidissement dans un gradient de température, est la plus adaptée pour la cristallogénèse d'AgGaX<sub>2</sub>, et particulièrement la configuration verticale qui permet d'initier la croissance à partir d'un germe.

### ***b) Mode opératoire***

Le principe des cristallogénèses, est celui qui a été développé lors de travaux antérieurs réalisés au 3A.R. (Action Aquitaine de Recherche en Apesanteur).

Les ampoules de croissance préalablement décrites sont préalablement graphitées : une couche de carbone pyrolysé, obtenue par craquage de méthane vers 1100°C, est déposée sur les parois internes des ampoules. Ce revêtement présente plusieurs avantages : il évite non seulement le mouillage, donc l'adhérence, du liquide sur la silice, mais il minimise aussi la diffusion d'impuretés et d'ions OH<sup>-</sup> à partir de la paroi en silice. De plus, les ampoules de croissance sont légèrement chauffées, sous vide, de manière à éliminer toute trace d'eau pouvant réagir avec nos matériaux.

Une fuite thermique est créée au niveau du germe, par jonction d'une baguette de silice de 3 cm, afin de mieux contrôler sa température lors du processus de stabilisation en température.

Durant tout le cycle, comprenant homogénéisation et croissance, l'ampoule est animée d'un mouvement de rotation de l'ordre de 20 tr/mn. Celle-ci permet une homogénéisation de la phase fluide, dont l'hydrodynamique, au niveau de la partie conique de l'ampoule, est relativement complexe. Cela va donc éliminer toute germination hétérogène au niveau du cône, et permettre d'obtenir une interface de croissance la plus plane possible.

La vitesse moyenne de croissance est de 10 mm / jour.

### ***c) Le four***

Le four utilisé pour ces cristallogénèses est décrit succinctement à la figure II-10. L'essentiel, pour la méthode Bridgman en configuration verticale, est de posséder une bonne zone adiabatique de façon à contrôler parfaitement la fusion au niveau de la partie conique de



l'ampoule. En effet, il est impératif de ne fondre que la partie haute du germe, de manière à ce que le cristal puisse croître suivant la direction cristallographique désirée. Cela implique non seulement une bonne stabilité thermique du four, mais aussi une parfaite connaissance du champ de température au niveau de l'ampoule de croissance.

Toutes ces conditions sont réunies avec l'unité de cristallogénèse développée au laboratoire (figure II-10).

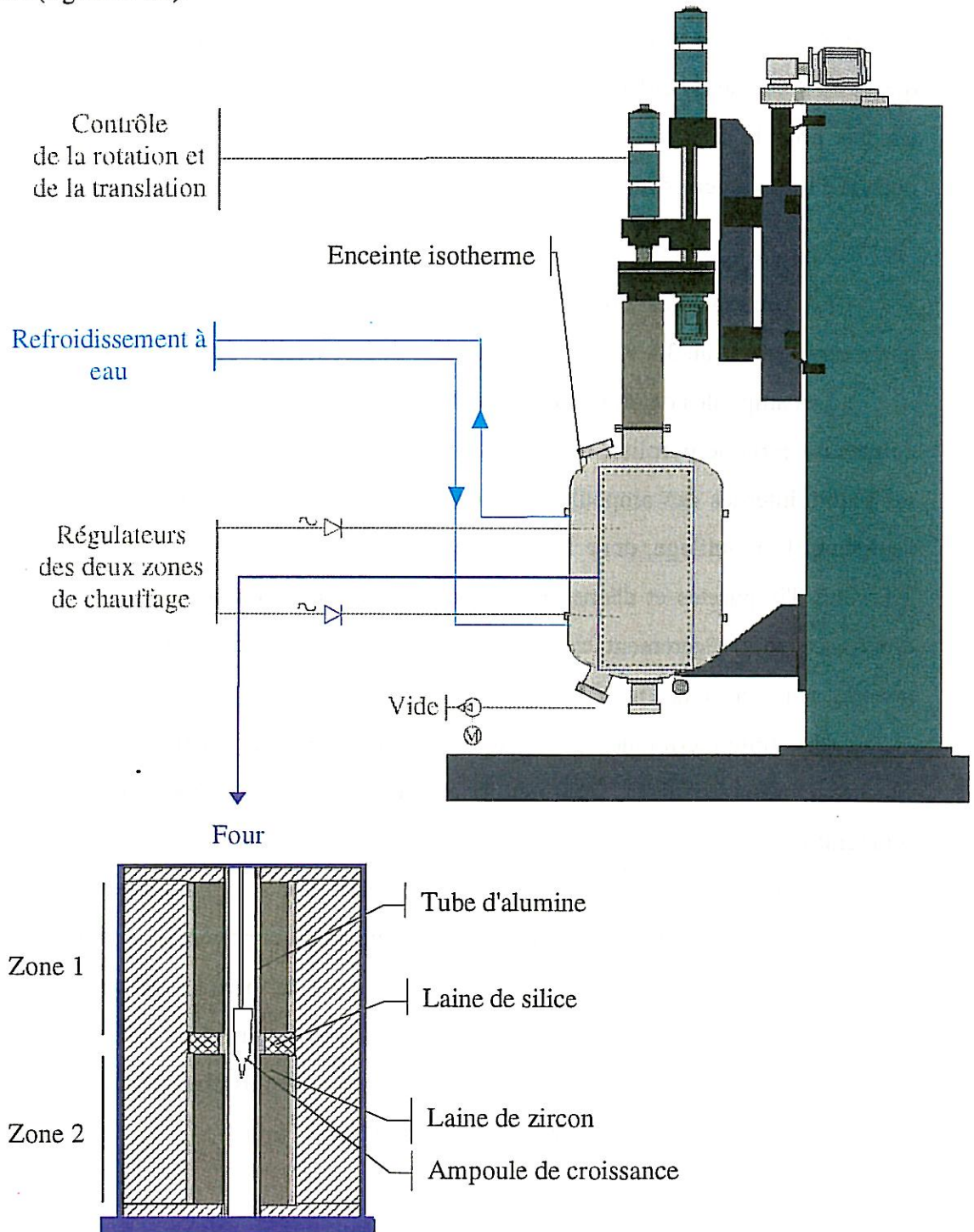


figure II-10  
Schéma du four de croissance

***d) Une composition de la charge optimisée***

A la lumière du diagramme de phases, il s'avère qu'une composition stoechiométrique implique l'apparition de précipités d' $\text{AgGa}_7\text{Se}_{11}$  au cours du refroidissement, ce qui entraîne une absorption résiduelle importante et une qualité optique largement dégradée. Il est donc impératif d'accroître la transparence du matériau dès la cristallogénèse, ce qui n'élimine pas pour autant l'étape de traitement thermique.

Différentes compositions des matériaux "source" ont été envisagées, dans le but de comparer la qualité optique des cristaux issus d'une composition stoechiométrique à ceux de composition excédentaire en  $\text{Ag}_2\text{Se}$ . Cela doit permettre d'éviter la présence de précipités riches en  $\text{Ga}_2\text{Se}_3$ . Trois cristallogénèses ont été réalisées à partir des conditions suivantes :

- 50 %  $\text{Ag}_2\text{Se}$  + 50 %  $\text{Ga}_2\text{Se}_3$  : lingot BV I
- 51.5 %  $\text{Ag}_2\text{Se}$  + 48.5 %  $\text{Ga}_2\text{Se}_3$  : " BV II
- 51 %  $\text{Ag}_2\text{Se}$  + 49 %  $\text{Ga}_2\text{Se}_3$  : " BV III

Les ampoules de croissance n'ont pas subi de dommage lors de la phase de refroidissement, et les cristaux obtenus présentent bien une symétrie quadratique, identique à celle du germe.

Les courbes d'absorption correspondant à ces trois compositions, pour des cristaux bruts de croissance, sont données à la figure II-11. Elles ont été enregistrées sur un spectromètre de type CARY 2415 VARIAN pour des longueurs d'onde allant de 500 à 2500 nm.

Il ressort de cette étude, que pour les cristaux bruts de croissance, un excès d' $\text{Ag}_2\text{Se}$ , dans la composition de la charge initiale, améliore nettement la qualité optique des cristaux. Cela a été particulièrement vérifié pour les échantillons dont l'excès en  $\text{Ag}_2\text{Se}$  s'élève à 1.5 % (BV II). Ce résultat est confirmé par les spectres de diffraction RX sur poudre, réalisés pour chaque cristal. On observe pour chacun d'eux, la présence de la phase  $\delta$ , mais celle-ci est très limitée pour le cristal BV II.

*A ce stade de notre travail, nous avons optimisé, d'une part, la composition chimique du matériau polycristallin, et d'autre part, les conditions opératoires, qui comprennent les paramètres de croissance, pour l'obtention d'un cristal monocristallin et un parfait accord cristallographique avec le germe.*

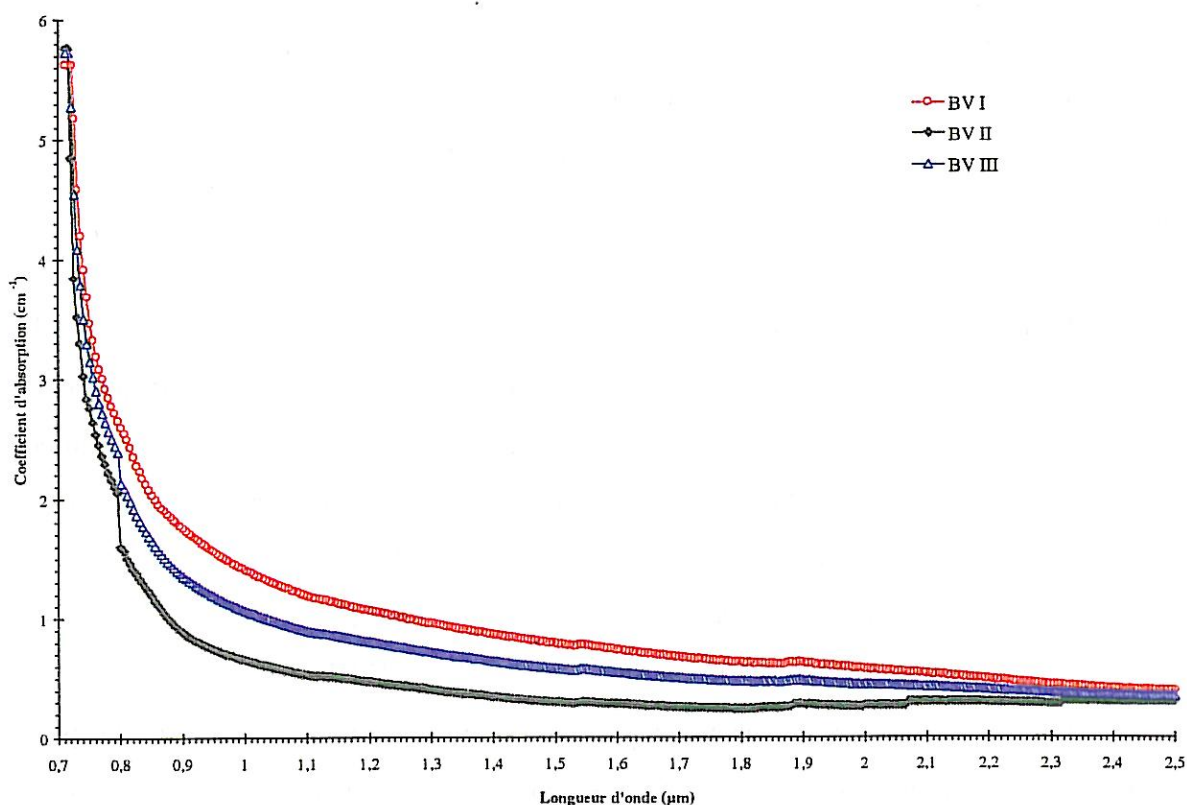


figure II-11

*Courbes d'absorption des échantillons BV I, BV II et BV III bruts de croissance (BV I : 50% Ga<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>+50% Ag<sub>2</sub>Se, BV II : 51.5% Ga<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>+48.5% Ag<sub>2</sub>Se, BVIII : 51% Ga<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>+49% Ag<sub>2</sub>Se)*

### e) Caractérisation des cristaux d'AgGaX<sub>2</sub>

Les lingots, bruts de croissance, de thiogallate et de sélénogallate d'argent présentent une zone d'environ 1 mm d'épaisseur qui se détache de la partie supérieure (figure II-12).

Le diffractogramme RX sur poudre, de cette couche, montre essentiellement la présence d'Ag<sub>9</sub>GaSe<sub>6</sub>. Cette phase, rejetée à l'interface de solidification, vers le sommet du lingot, confirme non seulement l'hétérogénéité de composition de la synthèse polycristalline, mais aussi la pertinence du diagramme de phases suivant lequel la fusion congruente n'existe pas pour la stoechiométrie mais pour une composition légèrement excédentaire en Ga<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>.

Les cristaux de sélénogallate d'argent sont de couleur grise avec un aspect plus ou moins métallique (figure II-12). Ils sont opaques dans le visible contrairement aux cristaux de thiogallate d'argent (figure II-13) dont la couleur varie du jaune clair laiteux, pour une composition stoechiométrique, à un jaune plus soutenu mais plus transparent lorsqu'il y a un léger excès d'Ag<sub>2</sub>S (figure II-14).

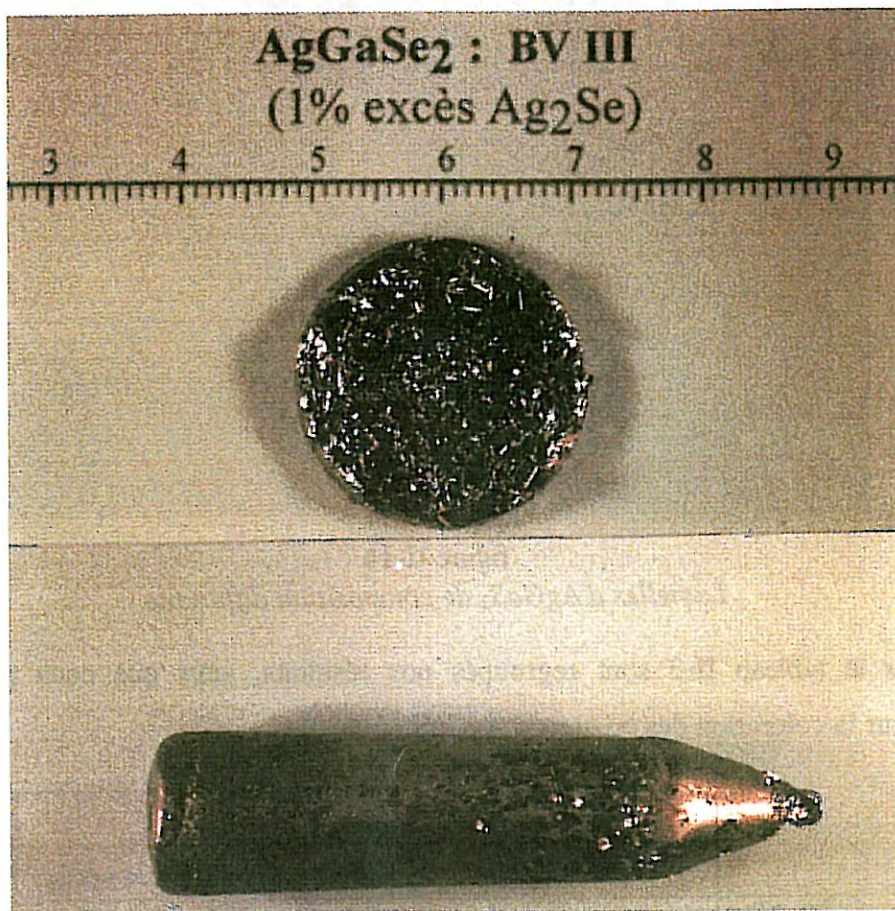


figure II-12

Photo du lingot BV III de composition 51%  $Ag_2Se$  + 49%  $Ga_2Se_3$

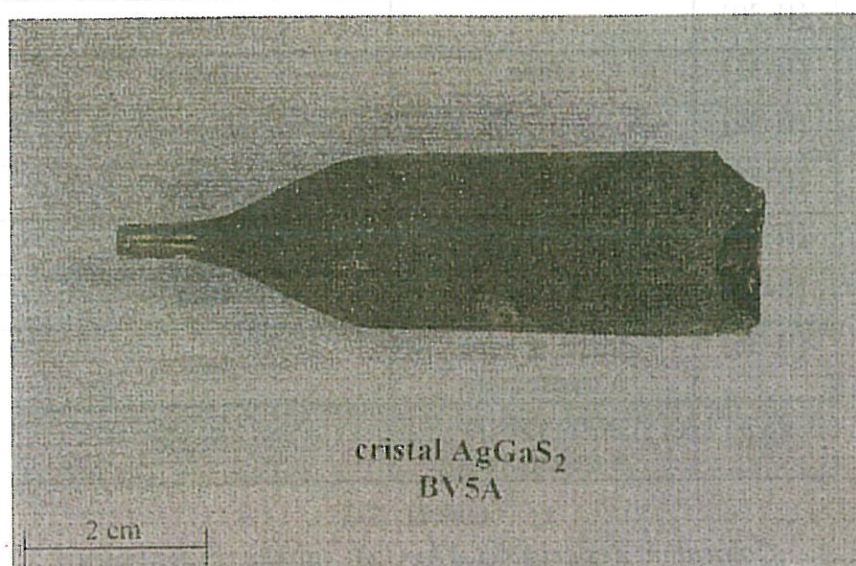


figure II-13

Photo du lingot d' $AgGaS_2$  : BV 5A



figure II-14  
Lamelles d'AgGaS<sub>2</sub> de composition différente

Dans le tableau II-3 sont regroupés nos résultats, ainsi que ceux parus dans la littérature, sur la coloration des cristaux d'AgGaS<sub>2</sub>.

	AgGaS <sub>2</sub>	
	Coloration	Méthode de préparation
[II-26]	-	fusion
[II-27]	-	fusion
[II-28]	jaune clair à vert sombre	fusion
[II-29]	vert clair	fusion
[II-30]	-	transport
[II-31]	jaune	fusion
[II-32]	-	fusion
[II-33]	-	fusion
[II-34]	-	fusion
[II-35]	-	fusion
[II-36]	jaune opaque à transparent	fusion
3AR	jaune opaque à transparent	fusion

tableau II-3  
Coloration des cristaux d'AgGaS<sub>2</sub> suivant divers auteurs

Il apparaît, dans ce tableau, des variations importantes qui peuvent s'expliquer par :

- une faible variation de stoechiométrie due à l'existence d'un domaine de solution solide à haute température. En effet, les cristaux stoechiométriques d'AgGaS<sub>2</sub> sont jaunes transparents et deviennent de plus en plus opaques, d'un aspect laiteux, lorsqu'ils présentent un excès de gallium ou de soufre. Pour AgGaSe<sub>2</sub>, l'influence de la variation de composition autour de la stoechiométrie ne peut être aisément corrélée à l'aspect interne du matériau car il n'est pas transparent dans le visible.
- une sensibilité à l'eau et à l'oxygène. Ce phénomène donne une couleur verte aux cristaux d'AgGaS<sub>2</sub>, ce qui avait déjà été constaté par H. M. Kasper [II-27] : les échantillons conservés à l'air, sans protection particulière, deviennent verts après quelques semaines, alors que ceux restés sous vide ou sous gaz neutre gardent leur couleur jaune. Pour AgGaSe<sub>2</sub>, cette réactivité vis à vis de l'eau et de l'oxygène n'a pu être mise en évidence, mais il semble que le phénomène soit également présent.

#### **f) L'adaptation à la demande industrielle : accroître la longueur des cristaux**

Certaines applications optiques comme le doublage de fréquence par exemple, nécessite une longueur de cristal suffisante, qui est appelée communément "longueur d'interaction". Les cristaux doivent alors être taillés suivant un angle d'accord de phase  $\theta$ , qui est fonction des indices  $n_o$  et  $n_e$ , à la longueur d'onde considérée

$(\sin(\theta_m))^2 = \frac{(n_o^o)^{-2} - (n_o^{2o})^{-2}}{(n_e^{2o})^{-2} - (n_o^{2o})^{-2}}$  voir en annexe). Comme cet angle (pour  $\lambda = 10.6 \mu\text{m}$ ) est

d'environ 50° par rapport à la direction de croissance [001], cette longueur d'interaction est considérablement limitée, lorsque l'on fait croître des cristaux de 20 mm de diamètre. Pour répondre à certains objectifs industriels, il est donc nécessaire d'obtenir des lingots de 35 à 50 mm de diamètre.

Deux solutions sont alors envisageables :

- *étudier et réaliser un four de croissance permettant de contenir des ampoules de plus grand diamètre.*

Cette méthode présente, pour un laboratoire universitaire, les désavantages de réclamer des délais considérables de conception et de réalisation, ainsi que l'utilisation de grandes quantités de matériaux, ce qui implique un coût important.

- *jouer sur la désorientation du germe par rapport à l'axe c.*

Comme nous l'avons vu au paragraphe II-A, l'inclinaison de l'axe c par rapport à celui

de l'ampoule pouvait atteindre un maximum de  $20^\circ$  sans qu'il y ait, théoriquement, de dommage. Nous avons donc utilisé un germe désorienté de  $10^\circ$  par rapport à la direction [001]. Cet angle, faible, doit permettre de concilier une prise de risque minimum quant à la rupture de l'ampoule au refroidissement et un gain non négligeable sur la longueur des cristaux taillés. Pour la même valeur de  $\lambda$  que précédemment, l'angle de coupe ( $\theta_m$ ) sera désormais de  $43^\circ$  par rapport à l'axe de l'ampoule de croissance.

C'est cette configuration qui a été adoptée. Le cristal issu de cet essai est de composition excédentaire en  $\text{Ag}_2\text{Se}$  (1.5%) et est noté BV V. Il n'y a pas eu de rupture de l'ampoule de croissance durant la phase de refroidissement et la symétrie quadratique du cristal à été conservée, malgré l'observation de quelques défauts dus à des contraintes résiduelles.

### **3- Troisième étape : le traitement thermique**

Le lingot monocristallin, brut de croissance, présente toujours un certain nombre de défauts inhérents au diagramme de phases de ce type de matériaux. Le traitement thermique est une étape indispensable pour l'obtention d'un monocristal homogène d' $\text{AgGaX}_2$ . L'objectif de cette étude sur les chalcopyrites est l'optimisation de la qualité optique du matériau, ce qui comprend l'absorption résiduelle, la stoechiométrie, l'homogénéité, etc.

#### **a) Principe**

Comme le montre le diagramme de phase de Badikov et al. [II-17] (figure II-15), la solution solide  $\beta$ , qui s'étend de 0, composition stoechiométrique d' $\text{AgGaSe}_2$ , à 1.4 % molaire en excès de  $\text{Ga}_2\text{Se}_3$ , est stable jusqu'à  $750^\circ\text{C}$ . A partir de cette température, un écart à la stoechiométrie s'amorce vers  $\text{Ga}_2\text{Se}_3$ . La composition avec le plus haut point de fusion ( $845^\circ\text{C}$ ) correspond à une concentration molaire en  $\text{Ga}_2\text{Se}_3$  de 50.8 % [II-37], ce qui implique que la composition " $\text{AgGaSe}_2$ " présente un domaine d'existence plutôt qu'une ligne d'isoconcentration. Des monocristaux d' $\text{AgGaSe}_2$ , obtenus à partir d'un mélange polycristallin de composition stoechiométrique, contiendront donc un excès de  $\text{Ga}_2\text{Se}_3$ . Celui-ci est attribué à une transformation de phase rétrograde : la solubilité maximale de  $\text{Ga}_2\text{Se}_3$  dans  $\alpha\text{-AgGaSe}_2$  est de 1.4 %. Lors du refroidissement du cristal, il apparaît des précipités de solution solide riche en  $\text{Ga}_2\text{Se}_3$ , et appelée phase  $\delta$  ( $\text{AgGa}_7\text{Se}_{11}$ ).

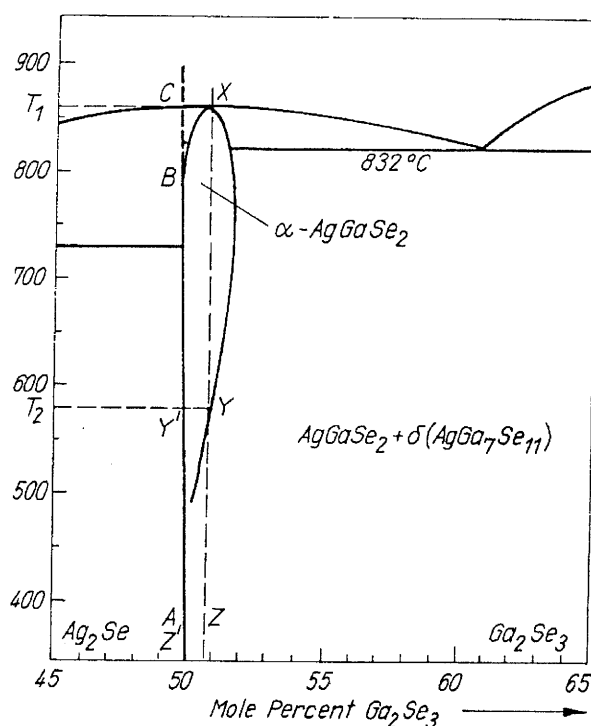


figure II-15  
Diagramme de phases d'AgGaSe<sub>2</sub> [II-17]

Ces précipités sont des centres de diffusion optique importants pour le domaine de transparence du matériau [II-38]. Pour éliminer ces inclusions, deux solutions sont envisageables : la méthode de traitement thermique - ou recuit - en présence d'un excès d'un élément placé à l'intérieur de l'ampoule, ou la technique de trempe. Cette dernière ne peut être envisagée pour des cristaux de grande dimension, sans introduire de fissures dans le matériau.

Dans la première méthode, un couple de diffusion est formé entre un excès d'Ag<sub>2</sub>Se, et AgGaSe<sub>2</sub> brut de croissance vers une température de 750 à 800°C.

Le domaine identifié comme α représente une phase unique d'AgGaSe<sub>2</sub> riche en Ga<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> (figure II-15). Lorsque le cristal brut de croissance (Y) est refroidi à la température ambiante suivant la ligne de même concentration Y-Z, des précipités d'AgGa<sub>7</sub>Se<sub>11</sub> vont apparaître dans la phase principale α-AgGaSe<sub>2</sub>. Durant le traitement thermique, l'excès de Ga<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> va disparaître à cause de son inter-diffusion avec l'excès à base d'Ag<sub>2</sub>Se. La composition initiale devient alors très proche de la stoechiométrie (Y'). Le cristal, désormais exempt d'inclusion, est ensuite refroidi suivant Y'-Z' jusqu'à l'ambiante.



### ***b) Procédure expérimentale***

L'étape de traitement thermique est déterminante pour la qualité optique des cristaux ainsi que pour leur utilisation. Elle permet d'éliminer les inclusions, d'augmenter la transparence du matériau et par voie de conséquent la tenue au flux laser.

Trois méthodes de traitement thermique peuvent être envisagées :

*i) Le cristal d'AgGaX<sub>2</sub> et l'excès sont en contact direct (figure II-16).*

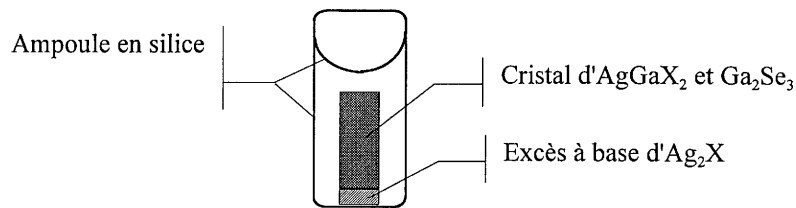


figure II-16

*Montage avec contact direct entre le cristal et l'excès*

Kim et al. [II-38] ont montré que cette méthode introduisait non seulement une attaque superficielle du cristal mais également la présence d'une phase supplémentaire identifiée comme étant un composé intermétallique. L'épaisseur de cette couche dépendant de la durée du recuit ainsi que de la quantité d'excès introduit, les pertes au niveau des cristaux sont trop importantes pour que cette technique soit retenue.

*ii) Le cristal et l'excès sont distants de quelques millimètres (figure II-17).*

Cette technique, bien qu'améliorant l'homogénéisation par une phase gazeuse, présente une forte dissymétrie de traitement entre le haut et le bas du cristal. C'est donc une méthode légèrement différente que nous avons choisi de mettre en œuvre.

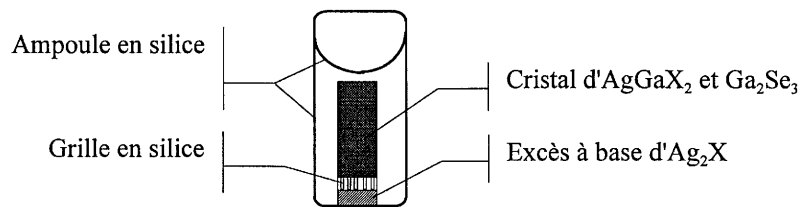


figure II-17

*Montage avec séparation du cristal et de l'excès*

*iii) L'excès n'agit que par diffusion en phase gazeuse sur le cristal (figure II-18).*

Dans cette méthode, le monocristal est placé dans un "berceau" en silice. Il se trouve, contrairement aux deux techniques précédentes, dans une position horizontale. De plus, afin

de supprimer les gradients thermiques, les ampoules de recuit sont introduites dans un container en inconel, permettant une conduction optimum de la chaleur.

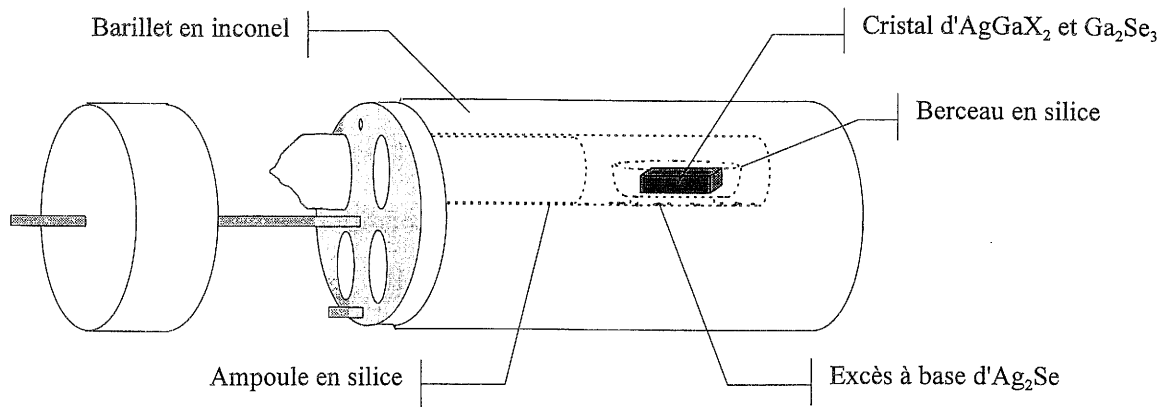


figure II-18

Montage adopté pour les traitements thermiques

### c) Résultats

#### **i) Choix de l'excès**

Même s'il a été démontré qu'une composition initiale adaptée du matériau permet d'accroître la transparence des cristaux (§ II-B-2-d), un traitement thermique post-croissance doit cependant être réalisé.

Comme l'indique le diagramme de phases, l'excès ajouté dans l'ampoule de recuit (non graphitée) doit être à base d'Ag<sub>2</sub>Se. Pour optimiser ce traitement, différentes compositions ont été expérimentées. Elles sont au nombre de trois :

- Ag<sub>2</sub>Se :  $m_{\text{Ag}_2\text{Se}} = 0.01 \times m_{\text{cristal}}$
- ( Ag<sub>2</sub>Se + AgGaSe<sub>2</sub> ) :  $m_{\text{Ag}_2\text{Se}} = 0.01 \times m_{\text{cristal}}$  et  $m_{\text{AgGaSe}_2} = 0.99 \times m_{\text{cristal}}$
- ( Ag<sub>2</sub>Se + Se ) :  $m_{\text{Ag}_2\text{Se}} = 0.01 \times m_{\text{cristal}}$  et  $m_{\text{Se}} = 0.01 \times m_{\text{cristal}}$

Les cristaux, utilisés pour tester les différentes compositions de l'excès, sont issus du même lingot de croissance, de composition (51.5 % Ag<sub>2</sub>Se + 48.5 % Ga<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>), et proviennent de la même portion du cristal (tableau II-4).

Echantillons	Excès
BV-20-C	$\text{Ag}_2\text{Se} + \text{Se}$
BV-20-D	$\text{AgGaSe}_2 + \text{Ag}_2\text{Se}$
BV-20-E	$\text{Ag}_2\text{Se}$

tableau II-4  
Correspondance entre les cristaux et leurs excès

Deux recuits successifs ont été réalisés pour des conditions opératoires identiques. Les courbes de transmission obtenues sont données à la figure II-19.

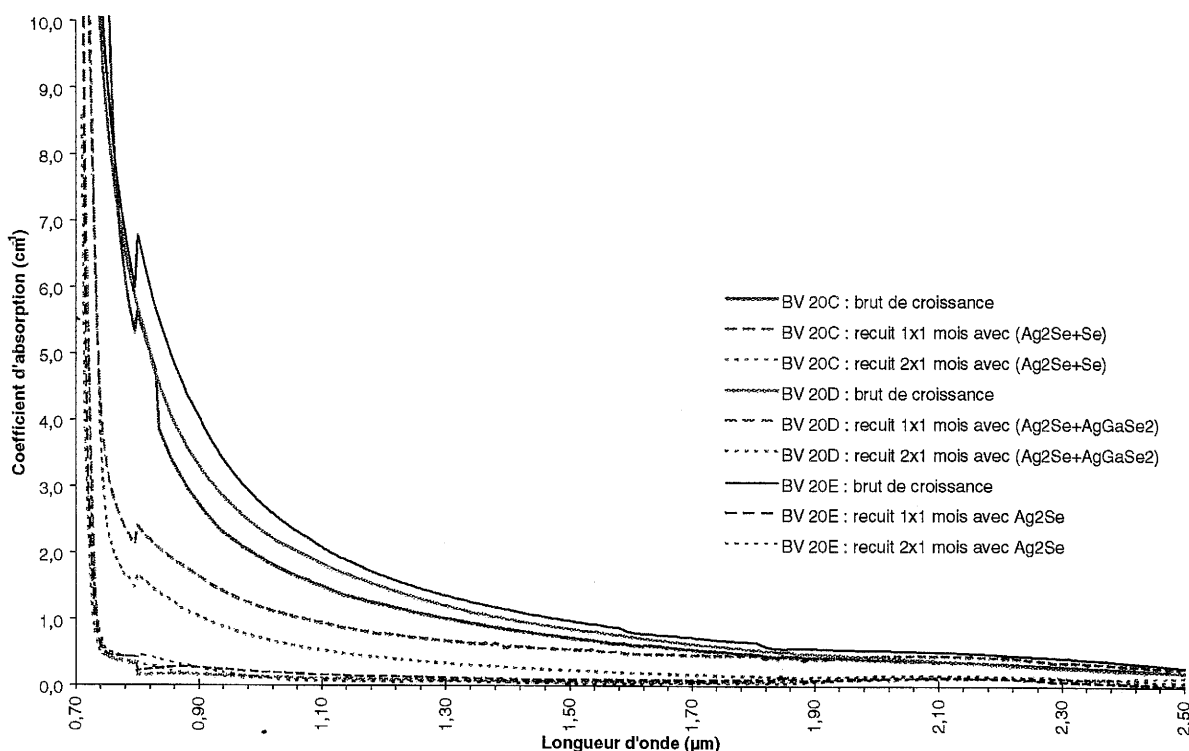


figure II-19  
Courbes d'absorption, après recuits, des trois cristaux,  
traités avec des excès de composition différente

Il ressort de cette étude qu' $\text{Ag}_2\text{Se}$  est l'excès le plus performant pour l'amélioration de la qualité optique de nos matériaux. On peut établir un classement d'efficacité qui est :

$$\text{Ag}_2\text{Se} > \text{Ag}_2\text{Se} + \text{Se} > \text{Ag}_2\text{Se} + \text{AgGaSe}_2$$

De plus, c'est au cours du premier recuit que la majorité des inclusions est éliminée, tandis que les recuits suivants ne font qu'affiner la qualité optique des cristaux. La supériorité d' $\text{Ag}_2\text{Se}$ , sur les autres compositions de l'excès, n'est plus aussi significative lors d'un second recuit (figure II-19).

### ii) Durée des recuits

Deux expériences ont été réalisées pour déterminer la durée optimale du traitement thermique : la première correspond à un recuit de deux mois sans régénération de l'excès, et la seconde à deux recuits d'un mois avec renouvellement de l'excès. Les courbes d'absorption obtenues sont données à la figure II-20.

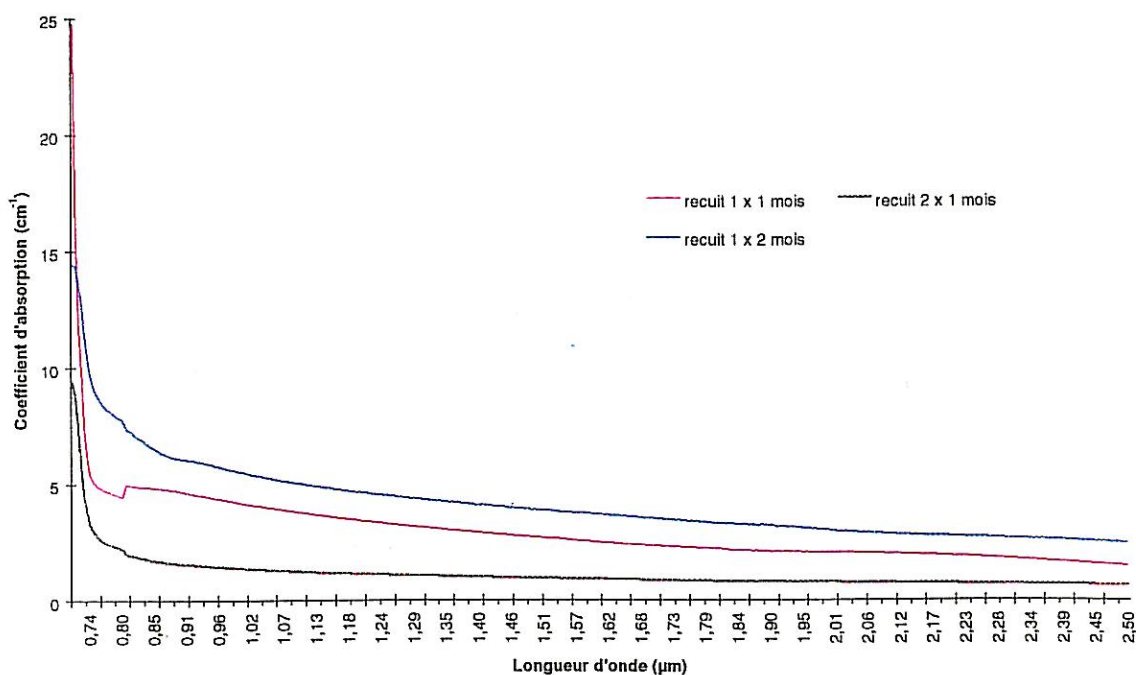


figure II-20

*Courbes d'absorption de cristaux de même composition traités avec des excès identiques mais recuits suivant des durées différentes*

Il apparaît clairement qu'un recuit de deux mois sans régénération de l'excès donne de moins bons résultats. Les mesures de transmission sont, par contre, assez proches pour un traitement thermique d'un ou deux mois si l'on ne régénère pas l'excès.

### iii) Observation des défauts

C'est à partir des observations faites, par microscopie infrarouge, sur les cristaux, que l'on peut valider certaines hypothèses et améliorer les protocoles opératoires. Les défauts structuraux observés sur nos échantillons se retrouvent, pour la majorité d'entre eux, dans la littérature.

- L'observation en transmission d'AgGaSe<sub>2</sub>, brut de croissance, permet de mettre en évidence des défauts de forme linéaire, de plusieurs dizaines de microns de long et orientés perpendiculairement les uns par rapport aux autres. Korczak et Staff [II-2] ont expliqué ce phénomène comme étant des fissures, mais il s'avère que ce sont en fait des précipités

rectangulaires, riches en Ga et Se, qui sont intercalés entre les plans (100) et (010) [II-4 et II-5] (figure II-21). Une observation en réflexion permet de montrer que ces défauts apparaissent également dans des cristaux après traitement thermique (figure II-22).

Ce type de défauts, riches en Ga et Se, est à rapprocher des précipités de la phase intermédiaire  $\delta$  ( $\text{AgGa}_7\text{Se}_{11}$ ) qui se forment au cours du refroidissement. La présence de cet excès est d'ailleurs en accord avec le fait que le composé  $\text{Ag}_9\text{GaX}_6$  est rejeté au niveau de la partie supérieure des lingots. On a vu précédemment, que ce problème est partiellement résolu par l'utilisation d'une charge initiale excédentaire en  $\text{Ag}_2\text{Se}$ .

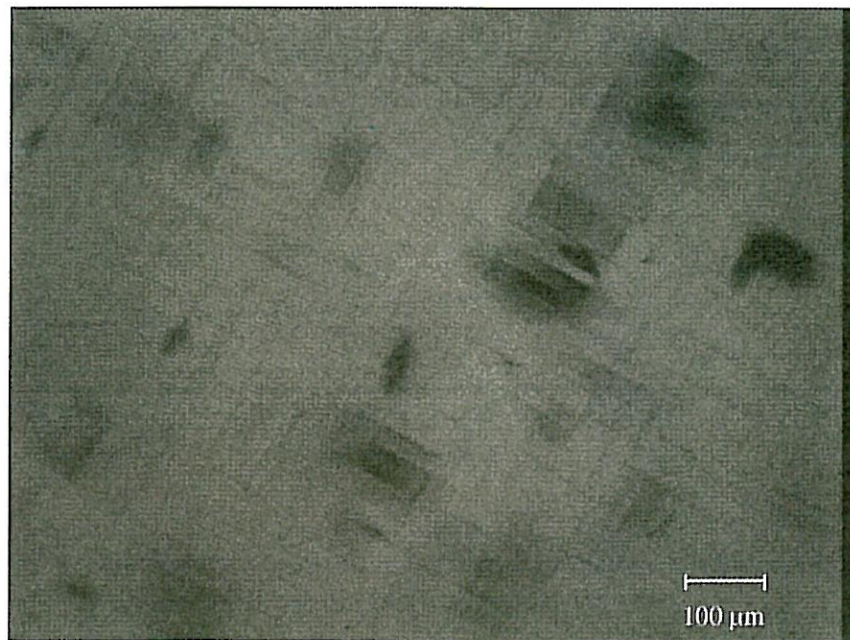


figure II-21  
*Défauts linéaires observés en transmission  
sur un cristal d'AgGaSe<sub>2</sub> brut de croissance (ref. BV III)*

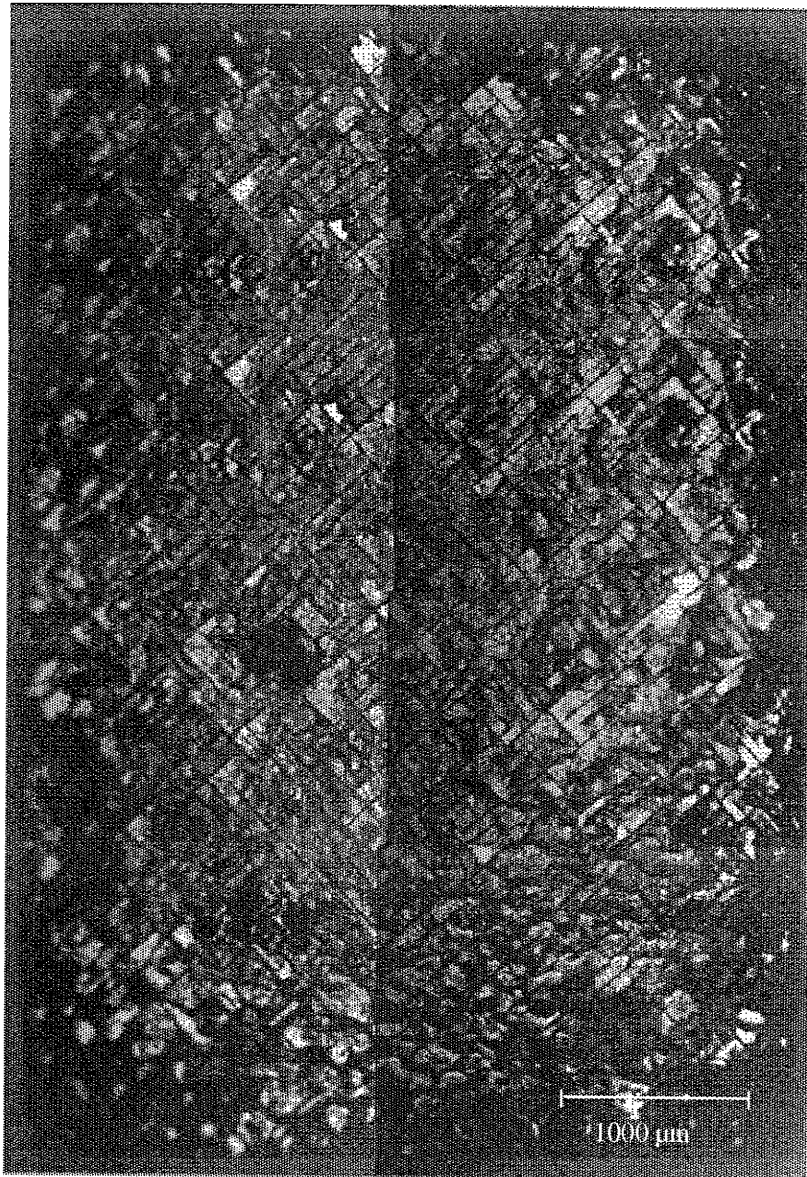


figure II-22

*Face d'un cristal recuit un mois (ref. BVI-7) présentant des défauts linéaires*

- Un autre phénomène très proche, est l'observation de petites taches isolées (figure II-23) ou rassemblées en amas (figure II-24), qui sont visibles dans la majorité des cristaux. Ce sont également des inclusions d' $\text{AgGa}_7\text{Se}_{11}$ .

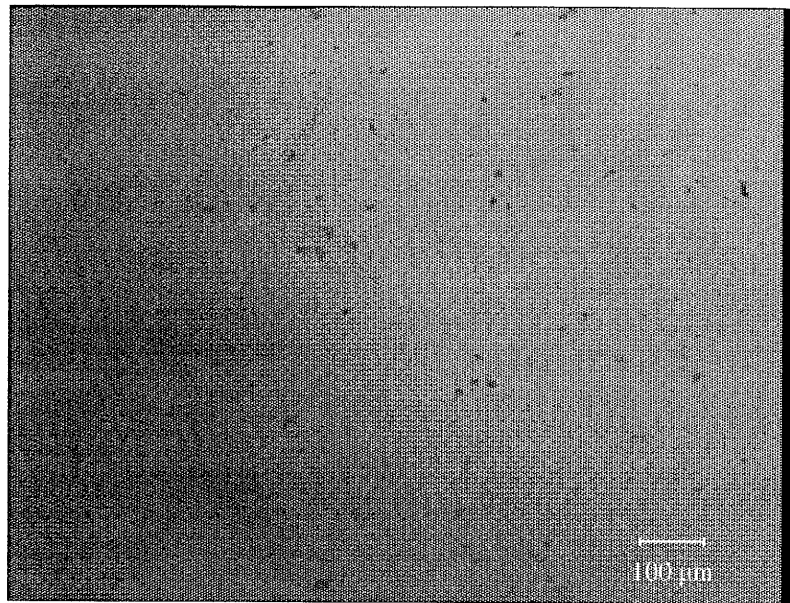


figure II-23  
*Inclusions isolées (ref. BV II recuit un mois)*



figure II-24  
*Inclusions regroupées en amas (ref. BV I-3 recuit un mois)*

Ces inclusions sont éliminées presque en totalité par des traitements thermiques adaptés. Cependant, des fissures, présentes dans certains cristaux, agissent donc comme des pièges vis à vis de ces inclusions (figure II-25), ce qui entraîne l'apparition d'un pic d'absorption entre 0.9 et 1.5  $\mu\text{m}$ .

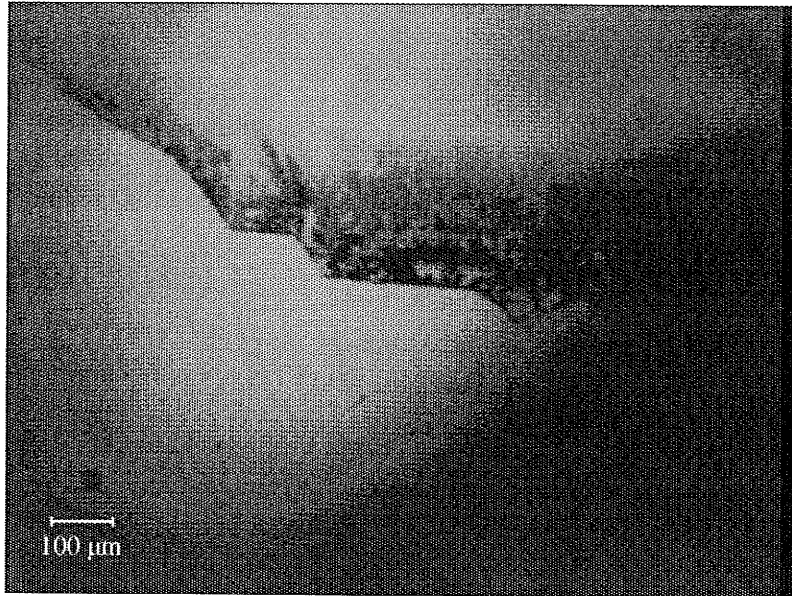


figure II-25

*Un piège à inclusions : la fissure (ref. BV 20-F recuit un mois)*

- On observe parfois la présence de macles, correspondant à des plans (112). Elles donnent en transmission un plan d'aspect marbré, pour une direction d'observation perpendiculaire. Ce phénomène a également été observé par Route & al. [II-21].

Ces macles (figure II-26) forment des lignes parallèles non équidistantes et ne sont pas éliminées par un nouveau traitement thermique. Un angle de  $38.7^\circ$  a été mesuré entre l'axe optique et ce plan. Ce résultat est à rapprocher des travaux réalisés par G.C. Bhar & R.C. Smith [II-39] pour  $\text{AgGaS}_2$  et qui donnent pour cet angle une valeur  $38.5^\circ$ . Ce phénomène est assez fréquent lors de la croissance de ces cristaux [II-2 et II-16] et est indépendant de la composition initiale.



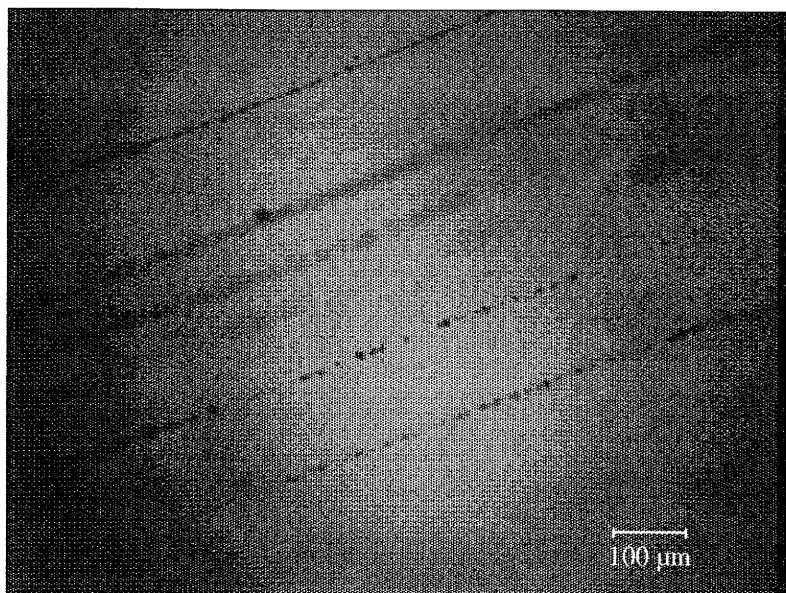
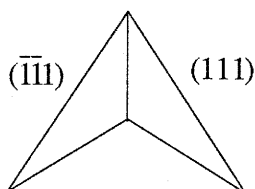


figure II-26  
*Observation de macles en transmission  
 dans un cristal d'AgGaSe<sub>2</sub> (ref. BV 20-C recuit un mois)*

• Des attaques triangulaires ainsi que des dépôts pyramidaux sont fréquemment observés à la surface des échantillons. Ces figures d'attaques apparaissent sur les faces (110), et ont toutes la même orientation (figure II-27) : elles peuvent être schématisées de la manière suivante :



L'angle au sommet, que nous avons mesuré, est de 65°, ce qui est en parfait accord avec celui donné dans la littérature [II-18 et II-40].

Ces défauts sont le reflet d'un gradient thermique existant sur le cristal. En effet, lors du traitement thermique, un  $\Delta T$  de 1 à 2 degrés, sur une longueur de cristal inférieure à 20 mm, entraîne une réaction de transport en phase gazeuse, qui se solde par l'apparition d'attaques sur une extrémité du cristal et de dépôts sur l'autre extrémité. Cela démontre que cette technique de recuit est relativement difficile à mettre en oeuvre, de part la précision des paramètres demandée, ainsi que par la nécessaire reproductibilité des expérimentations.

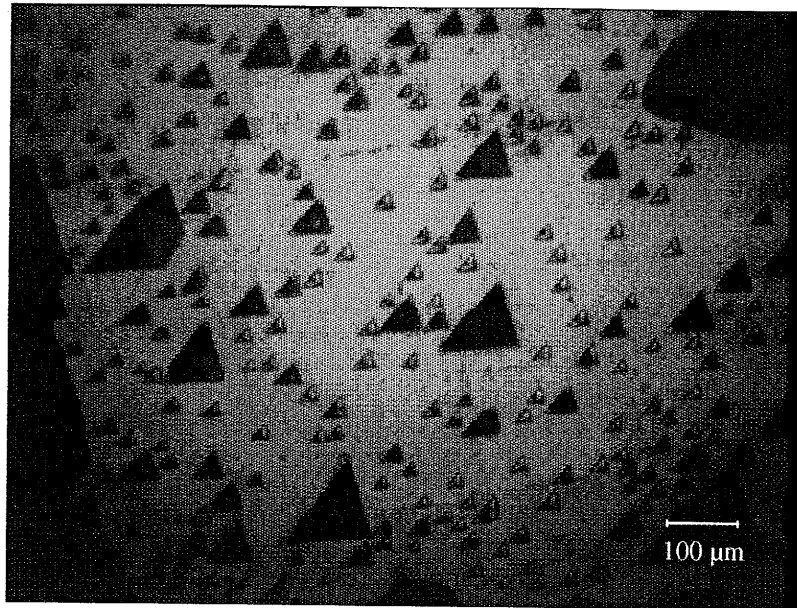


figure II-27

*Attaques triangulaires orientées suivant une même direction  
(ref. BV V-46.6 recuit un mois)*

#### iv) Les améliorations apportées à la méthode

Afin de pouvoir obtenir des cristaux de grande qualité optique, il est impératif d'optimiser ces processus de traitements thermiques. Cette longue démarche a permis, par la résolution d'un certain nombre de problèmes, d'accéder à une reproductibilité des processus de recuit, et par conséquent à une amélioration optique des cristaux.

L'handicap majeur de ces expérimentations est la non reproductibilité des traitements thermiques. C'est donc la globalité du processus de traitement thermique qui a été révisée. Cela implique de prendre en compte non seulement le protocole opératoire, comprenant le couple cristal / excès ainsi que le profil thermique, mais aussi de revoir la conception du four.

Nous avons vu que la mise au point de l'ampoule de recuit était une étape importante. Notre choix s'est porté sur une configuration horizontale, entraînant l'élimination des disparités haut / bas observées par d'autres méthodes. De plus, le choix de l'excès permet de résoudre les problèmes d'inclusions d' $\text{AgGa}_7\text{Se}_{11}$  (figure II-28).

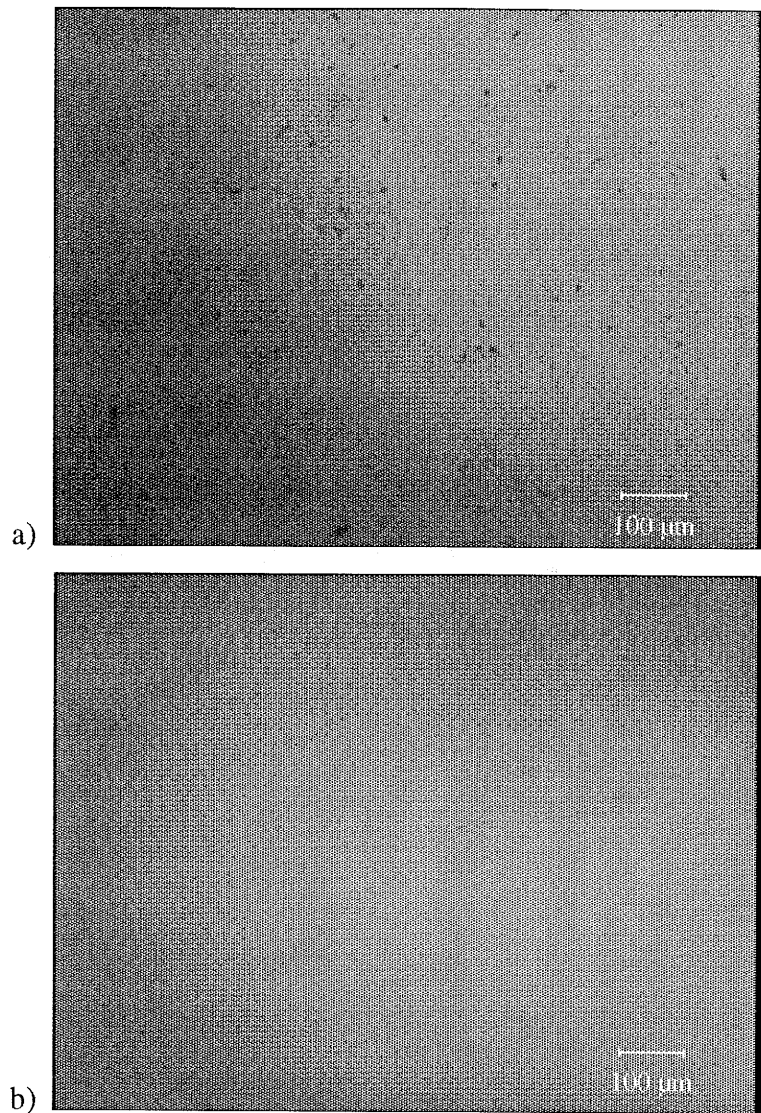


figure II-28

*Efficacité des traitements thermiques à partir d'un excès en  $Ag_2Se$  (ref. BV II).  
Cristal après a) un recuit d'un mois , b) deux recuits d'un mois*

Lors du refroidissement des ampoules de recuit, un dépôt brillant, vraisemblablement formé d'Ag et Ga, a été observé, sans que l'on ait pu en définir la composition.

Pour éviter cette condensation de la phase gazeuse sur le cristal, le profil thermique ainsi que le four ont été modifiés.

Cette amélioration nous a permis d'éliminer le gradient de température, mis en évidence par la présence de dépôts pyramidaux ainsi que d'attaques triangulaires, sur les extrémités opposées du cristal.

---

L'optimisation du processus de traitement thermique a conduit à l'obtention de résultats plus fiables, et surtout plus reproductibles. Les derniers traitements thermiques réalisés ont, par ailleurs, confirmé la grande qualité optique des cristaux préparés, ainsi que la sensibilité du matériau à de faibles variations de composition.

#### **4- Discussion**

Dans ce paragraphe, ont été abordées les différentes étapes relatives à la cristallogénèse des composés  $\text{AgGaS}_2$  et  $\text{AgGaSe}_2$ . L'obtention de cristaux de haute qualité optique nécessite l'optimisation de nombreux paramètres, tels que la composition chimique du matériau, le mode opératoire des cristallogénèses, ainsi que le processus de traitement thermique.

Nous allons présenter dans le paragraphe suivant, les résultats d'une étude cristallographique effectuée sur des cristaux préparés selon des processus de cristallogénèse différents.

---

### **C- Etude cristallographique**

---

Dans le paragraphe II-A, nous avons démontré que la cristallogénèse des chalcopyrites, tel que le sélénogallate d'argent, présente une phase de refroidissement particulièrement délicate. En effet, l'anisotropie de dilatation thermique des paramètres de maille de ces composés nécessite l'utilisation d'un germe orienté suivant l'axe  $\bar{c}$ , afin d'éviter toute éventuelle rupture des ampoules de croissance, et de conserver la symétrie dans tout le volume du lingot. Une étude cristallographique a été envisagée, afin de vérifier les caractéristiques de la maille cristalline de nos matériaux, et plus particulièrement la conservation de l'orientation du germe tout au long du processus de solidification. Nos résultats seront comparés avec ceux de travaux antérieurs.

Des rappels sur les principes des différentes méthodes cristallographiques, utilisées lors de cette étude sont donnés en annexe.

---

## 1- Etude préliminaire

Les cristaux étudiés étant destinés à des utilisations en optique non linéaire, il est nécessaire de les tailler suivant des orientations précises. Chaque application (doublage laser, génération de second harmonique,...) implique des angles de coupe différents. Afin de pouvoir réaliser ces découpes, il est donc impératif d'orienter, au préalable, les cristaux. Pour définir la symétrie d'ordre quatre de ce type de matériaux, on utilise la méthode de Laüe en retour.

Cet axe d'ordre quatre est mis en évidence lorsque le faisceau de rayons X est orienté suivant l'axe  $\vec{c}$  du cristal. Pour  $\text{AgGaSe}_2$ , les taches de diffraction de plus forte intensité, usuellement recherchées, sont 008, correspondant à la famille de plans (001), et 220, correspondant à celle des plans (110). Pour ces chalcopyrites, l'équivalence entre  $\vec{a}$  et  $\vec{b}$  implique celle des taches 220,  $\bar{2}\bar{2}0$ ,  $\bar{2}20$  et  $2\bar{2}0$  (figure II-29).

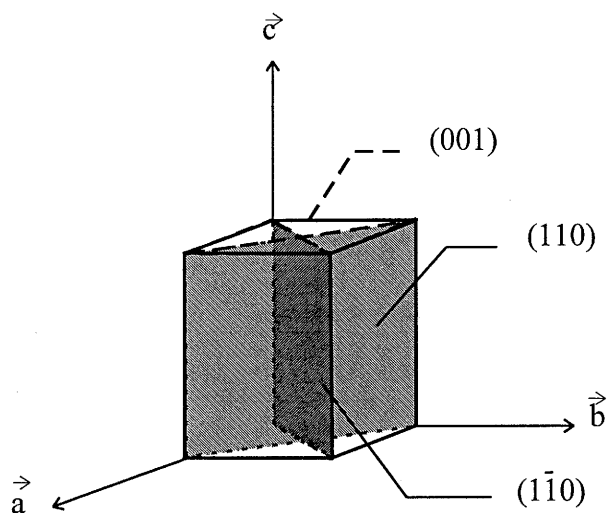


figure II-29

*Schéma représentant les plans réticulaires utilisés, lors de la diffraction X, pour orienter  $\text{AgGaSe}_2$*

Parallèlement à l'étude de nos cristaux élaborés suivant de nouvelles conditions opératoires, nous avons entrepris de considérer ceux réalisés au laboratoire, avant cette mise au point.

Malgré les précautions expérimentales adoptées, certaines des cristallogénèses antérieures à ces travaux, avaient subi des contraintes importantes, lors de la phase de refroidissement. Ce sont donc deux types de cristaux qui ont été étudiés en diffraction de rayons X.

Trois cristaux (de référence BV I, BV 20 et BV 24) ont été pris en considération :

- BV I est un cristal brut de croissance obtenu lors de ces travaux.
- BV 24 et BV 20 sont, quant à eux, deux cristaux "première génération". Le premier est brut de croissance, tandis que le second a subi, après la cristallogénèse, un traitement thermique.

Lors de cette étude par diffraction X, après l'obtention de la tache 008, correspondant à la famille de plans (001), ainsi que celles des harmoniques les plus intenses (tableau II-5), le cristal est basculé de  $90^\circ$  par rapport au faisceau de rayons X. Pour un cristal de symétrie quadratique, nous retrouvons les quatre taches de diffraction équivalentes ( $220$ ,  $2\bar{2}0$ ,  $\bar{2}20$  et  $\bar{2}\bar{2}0$ ).

Il s'avère par contre, que pour les cristaux "première génération", seules deux de ces taches équivalentes, situées à  $180^\circ$  l'une de l'autre, sont observables. Il en est de même pour toutes leurs harmoniques. La direction [001] trouvée ne correspond donc plus à une symétrie d'ordre quatre : il y a eu perte de symétrie.

$h, k, \ell$	$d$ (Å)	$2\theta$ (°)
<b>0 0 8</b>	<b>1.3625</b>	<b>68.92</b>
↪ 0 0 4	2.7250	32.87
↪ 0 0 12	0.9083	116.14
<b>2 2 0</b>	<b>2.1160</b>	<b>42.73</b>
↪ 4 4 0	1.0580	93.54

tableau II-5  
Harmoniques des taches 008 et 220

Les conditions d'obtention des clichés Laüé sont toujours identiques : la distance film - cristal vaut  $5.10^{-2}$  m et le faisceau de rayons X est orienté suivant l'axe cristallin  $\bar{c}$  de façon à mettre en évidence l'opération de symétrie suivant cet axe.

Cette étude a mis en évidence une différence entre nos cristaux, pour lesquels la symétrie est quadratique, et ceux issus de précédents travaux pour lesquels cette symétrie n'a pu être retrouvée. En effet, pour le cristal BV I, le cliché de la figure II-30 fait bien apparaître l'existence d'un axe de symétrie d'ordre quatre (miroirs tous les  $45^\circ$ ), et les taches sont

facilement indexées. Par contre, les clichés obtenus à partir des échantillons BV 20 et BV 24 (figure II-31) présentent seulement un plan de symétrie.

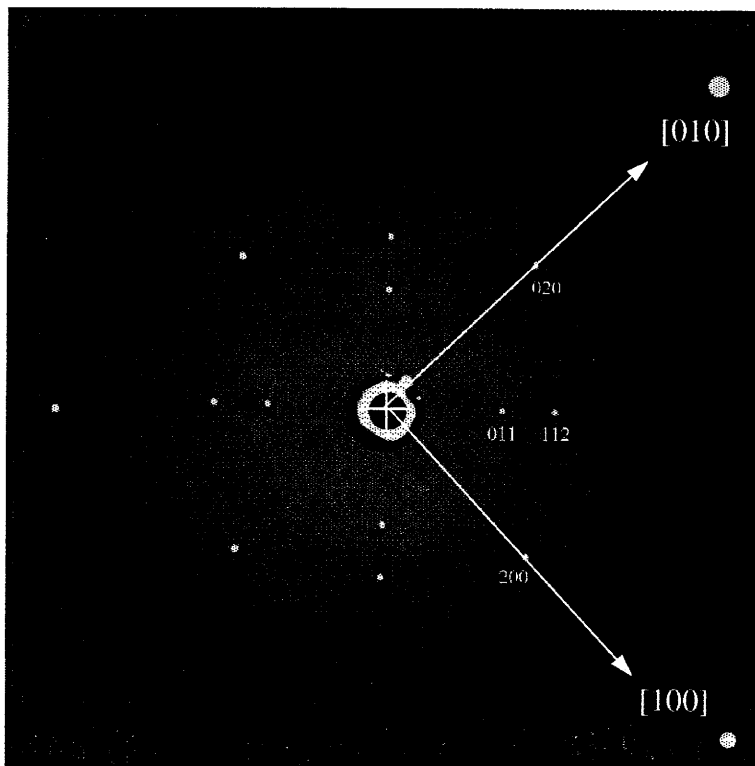


figure II-30

*Cliché Laüe de BV I : symétrie quadratique (miroirs à 45°)*

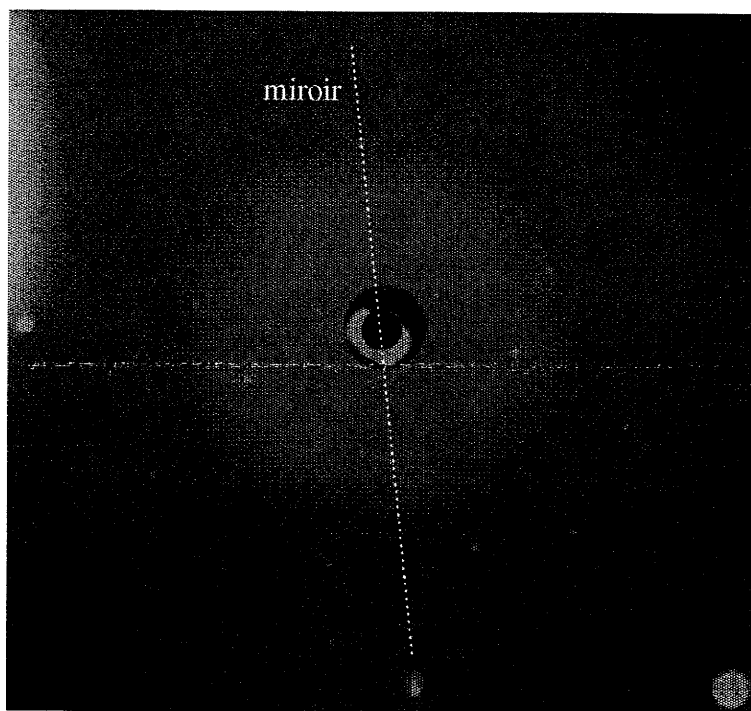
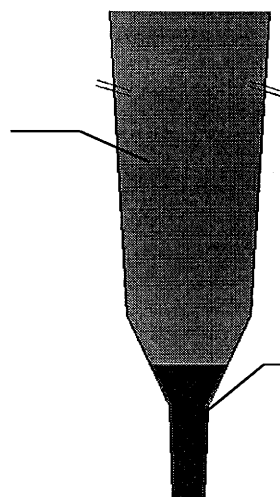


figure II-31

*Cliché Laüe de BV 24 : un seul miroir*

Il a été constaté que cette perte de symétrie apparaissait pour toute la partie du cristal située au niveau, et au delà, de la partie conique de l'ampoule de croissance (figure II-32). En effet, l'orientation du germe quadratique disparaît au niveau du cône, et seul le miroir de symétrie est observable sur tous les clichés obtenus avec la partie supérieure du lingot cristallin.

Partie où seule la symétrie correspondant à un miroir à pu être détectée par Laüe



Partie cristalline de symétrie quadratique

figure II-32

*Délimitation dans le cristal des différentes observations*

Afin de mieux caractériser ces cristaux, ils ont été étudiés par la méthode du cristal tournant, ainsi que par Buerger et Weissenberg.

## **2- Les différentes méthodes utilisées**

### **a) La méthode du cristal tournant**

Sur les trois cristaux (BV I, BV 20 et BV 24), ont été réalisés des clichés de diffraction par la méthode du cristal tournant : ils sont identiques, quel que soit l'échantillon considéré. Ces films photographiques, obtenus par rotation du cristal selon l'axe [001], conduisent à la même valeur du paramètre  $c$ . C'est le cliché obtenu à partir du cristal BV 24, qui est représenté à la figure II-33.



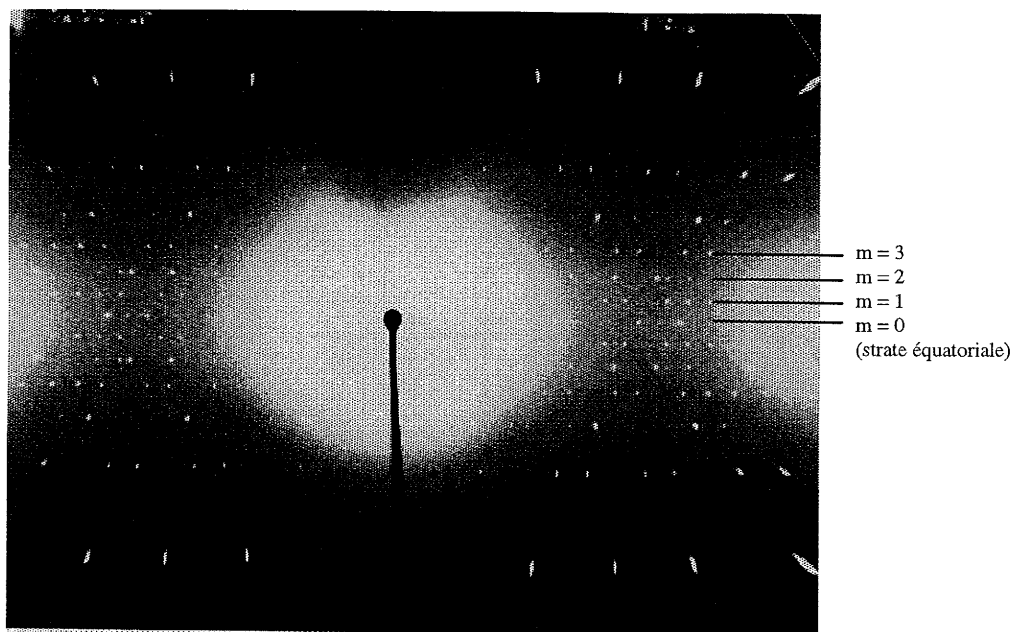


figure II-33

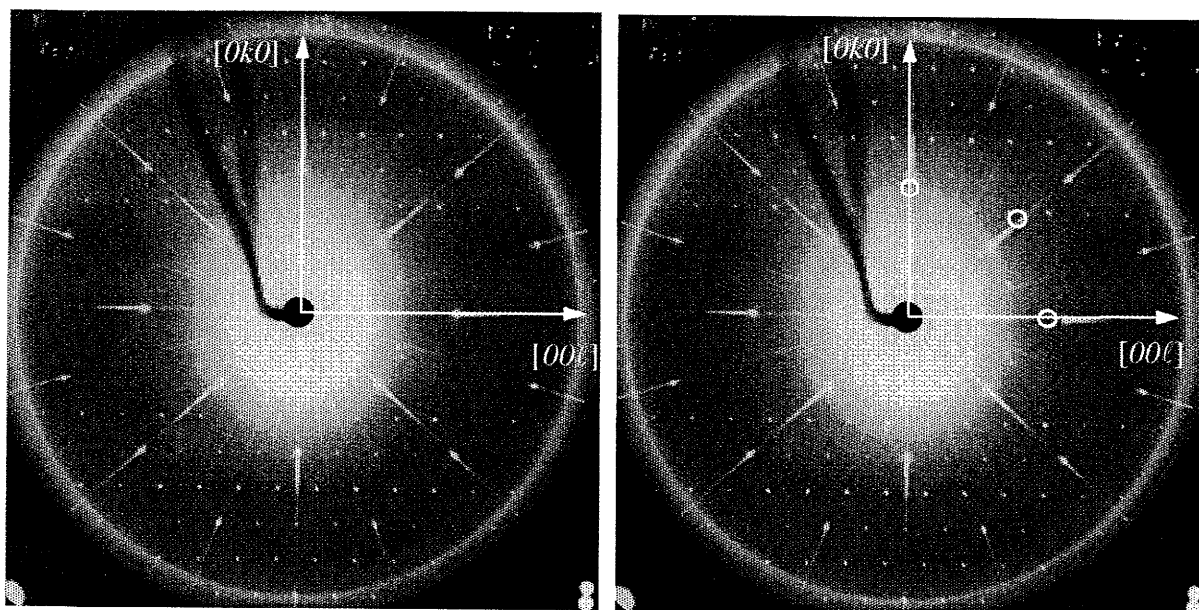
*Cliché du cristal BV 24 réalisé par la méthode du cristal tournant*

Le paramètre de maille  $c$ , calculé à partir de ces clichés, est égal à  $(10.82 \pm 0.06) \text{ \AA}$ , valeur qui est très proche de celle annoncée dans la bibliographie ([II-28 et II-40] :  $10.884 \text{ \AA}$ ).

Cette méthode ne permet pas de différencier les différents échantillons cristallins étudiés. Une étude par la méthode de Buerger a donc été menée, pour préciser les caractéristiques cristallographiques de chacun des cristaux.

#### i) Chambre de Buerger

L'examen et l'analyse des clichés de diffraction des plans réciproques  $(0, k, \ell)$  et  $(1, k, \ell)$  (figures II-34 et II-35), montrent que les clichés des cristaux BV I et BV 24 sont identiques. Les paramètres  $a$  et  $c$  calculés sont donnés dans le tableau II-6.

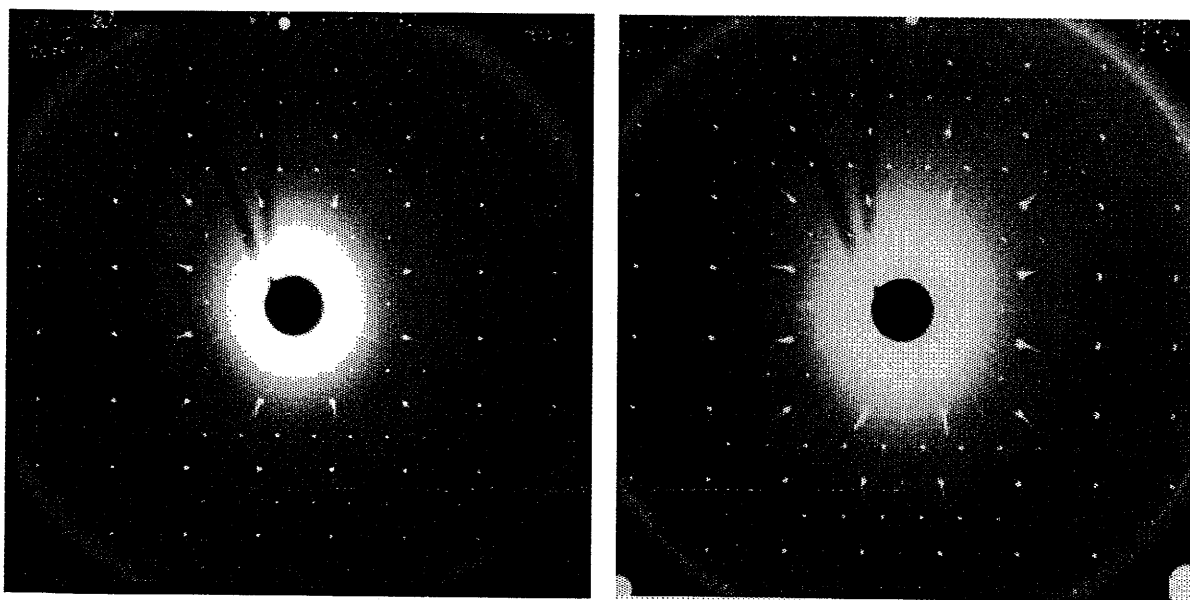


a) BV I : plan  $(0, k, \ell)$

b) BV 24 : plan  $(0, k, \ell)$

figure II-34

Clichés  $0k\ell$  obtenus avec une chambre de Buerger pour a) BV I et b) BV 24



a) BV I :  $1, k, \ell$

b) BV 24 :  $1, k, \ell$

figure II-35

Clichés  $1k\ell$  obtenus avec une chambre de Buerger pour a) BV I et b) BV 24

	BV I	BV 24	Littérature
paramètre a (ou b) (Å)	$5.99 \pm 0.04$	$5.99 \pm 0.04$	5.989
paramètre c (Å)	$10.89 \pm 0.04$	$10.89 \pm 0.04$	10.884

tableau II-6

*Valeurs des paramètres de maille a et c d'après les clichés réalisés en chambre de Buerger*

Les informations supplémentaires, obtenues à partir des clichés (figures II-34 et II-35), permettent d'en déduire les conditions d'existence des réflexions :

$$\begin{array}{ll}
 h, k, \ell & h + k + \ell = 2n \\
 h, h, \ell & 2h + \ell = 4n \\
 h, \bar{h}, 0 & h = 2n \\
 0, k, \ell & k + \ell = 2n \\
 0, k, 0 & k = 2n \\
 0, 0, \ell & \ell = 4n
 \end{array}$$

Ces conditions correspondent à celles du groupe d'espace  $\bar{I}42d$ , annoncé dans les travaux antérieurs.

Remarque : Pour le cristal BV 24, il apparaît suivant des directions principales ( $[0, k, 0]$ ,  $[0, 0, \ell]$ , ...) des taches d'intensité faible qui ne s'indexent pas avec les paramètres du réseau quadratique (figure II-34 b)). Ces anomalies de diffraction pourraient être dues à un désordre cristallin.

Ces taches ne sont pratiquement plus visibles sur les clichés de BVI : ce cristal est donc plus homogène.

### ii) Chambre de Weissenberg

Des clichés de diffraction ont été réalisés pour chaque cristal (BV I, BV 24 et BV 20-D), avec le rayonnement  $K\alpha$  du cuivre. Ces clichés correspondent aux strates  $hk0$ ,  $hk1$  et  $hk2$  (figures II-36, II-37 et II-38).

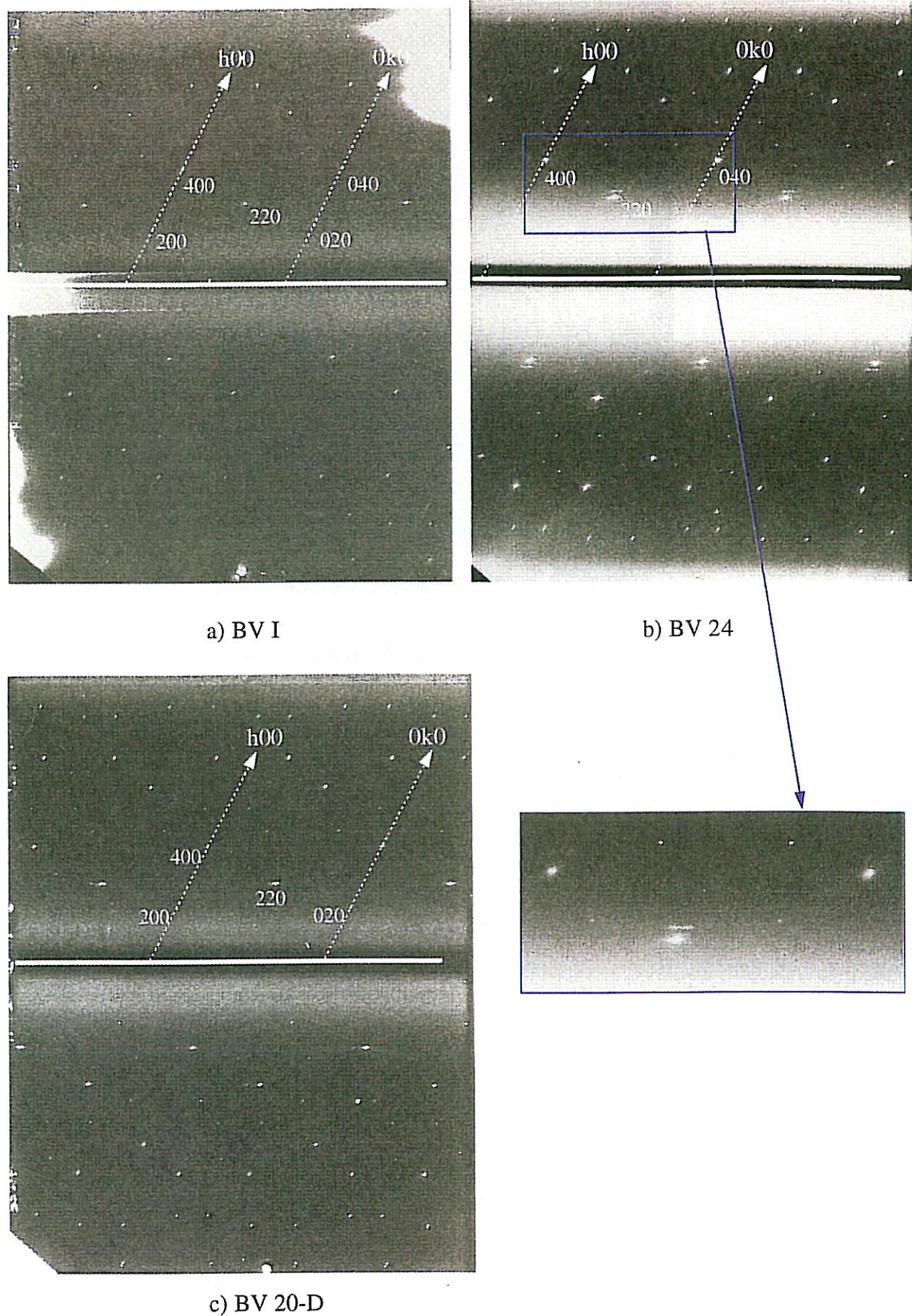


figure II-36  
 Clichés de diffraction  $hk0$  des cristaux a) BV I, b) BV 24 et c) BV 20-D

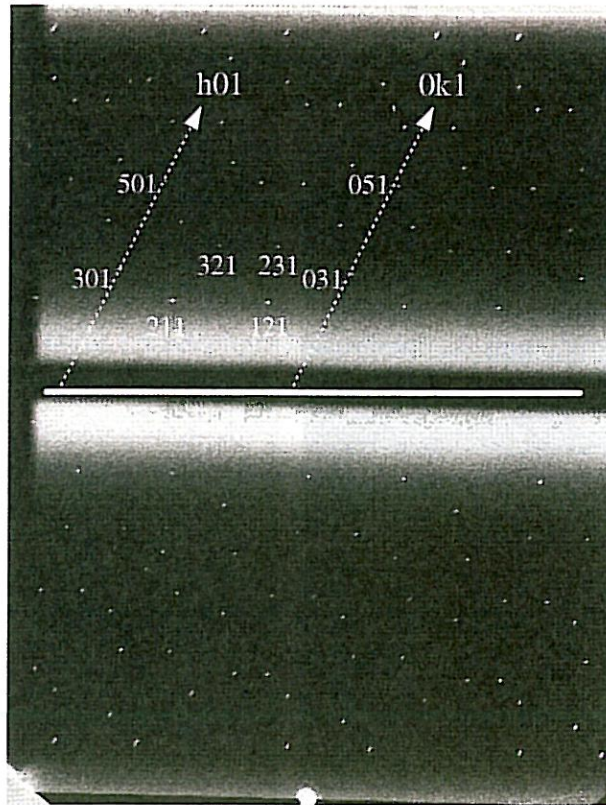
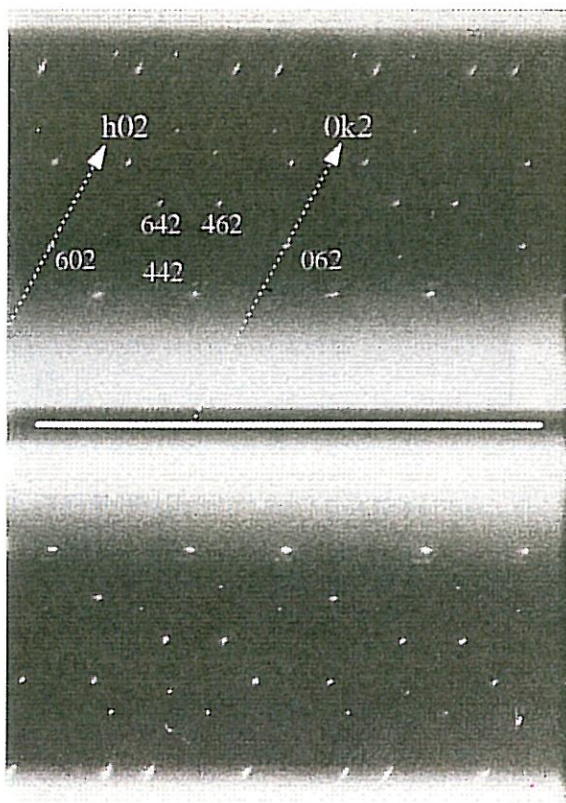
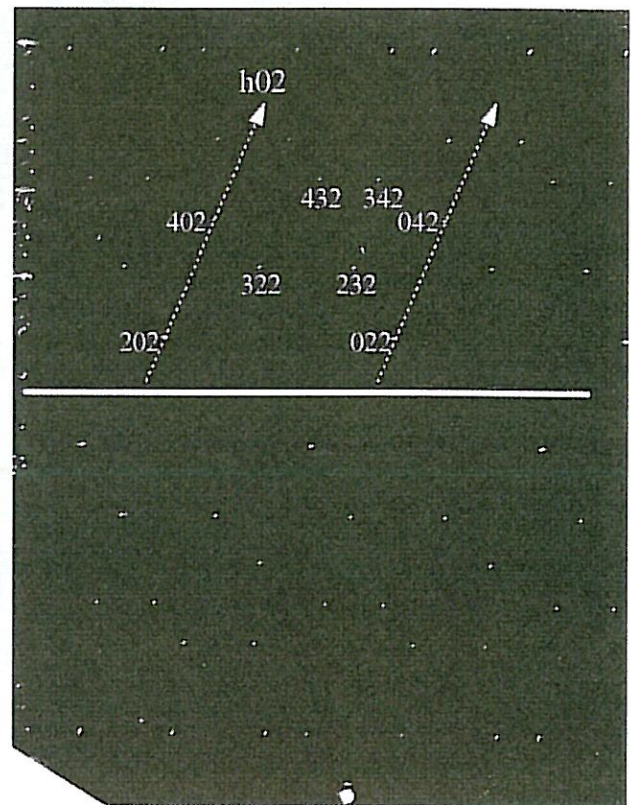


figure II-37

*Cliché de diffraction  $hk1$  du cristal BV 24*



a) BV 24



b) BV 20-D

figure II-38

*Clichés de diffraction  $hk2$  des cristaux a) BV 24 et b) BV 20-D*

L'examen des clichés de Weissenberg permet de constater que :

**i)-** Pour tous les cristaux, les taches intenses correspondent à un réseau quadratique de paramètre  $a = 6.008 \pm 0.036 \text{ \AA}$ , qui est en accord avec les résultats donnés dans la littérature ( $a = 5.989 \text{ \AA}$ ). Cependant, il faut signaler (principalement pour BV 24), parmi les réflexions  $hh0$ , la présence de la tache 110. Celle-ci est incompatible avec les conditions de réflexion du groupe d'espace  $\bar{I}4_2d$  pour lequel :

$$\bar{h}\bar{h}0 : h = 2n \quad \text{et} \quad hhl : 2h + l = 4n.$$

La disparition de ces conditions conduirait à retenir le groupe d'espace  $\bar{I}4$ , seul groupe compatible pour décrire la structure cristalline d'AgGaSe<sub>2</sub>.

**ii)-** Pour le cristal BV 24, des taches supplémentaires, de très faible intensité, apparaissent à proximité des taches les plus intenses, d'indices 400, 040, 220 et de leurs homologues dans la strate  $hk2$ .

Pour le cristal BV 20-D, ces taches sont difficilement visibles, car leur intensité est très faible. Les clichés correspondants, obtenus à partir de BV I, montrent, par contre, que ces taches supplémentaires ne sont plus présentes.

**iii)-** Les réflexions les plus intenses des clichés des strates  $hk0$  et  $hk2$ , du cristal BV 24, révèlent par leur forme allongée et élargie, l'existence d'un phénomène de diffraction diffuse. Cet effet n'apparaît pas sur les réflexions de la strate  $hk1$  du même cristal.

De ces observations, nous pouvons tirer les conclusions suivantes :

- Les paramètres du réseau quadratique, formé par les taches intenses observées sur les clichés, correspondent à ceux de la maille chalcopyrite d'AgGaSe<sub>2</sub>.
- Pour le cristal BV 24, non recuit, les taches supplémentaires sont associées par paire, de part et d'autre des miroirs de symétrie du réseau quadratique (à 45° les uns des autres). Elles peuvent être décrites par un second réseau quadratique de paramètres  $a' = 5.60 \text{ \AA}$  et  $c' = 5.45 \text{ \AA}$  (figure II-39).

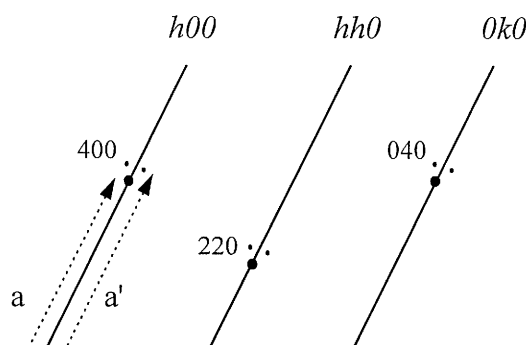


figure II-39

*Mise en évidence du réseau quadratique de paramètres  $a'$  et  $c'$*

Les positions de ces taches dédoublées supplémentaires sont en accord avec l'existence, tous les  $45^\circ$ , de miroirs orientés suivant les directions principales du plan de base de la symétrie quadratique. L'existence de ces taches de diffraction peut s'expliquer par la présence, dans le cristal, de microcristallites dont la maille élémentaire aurait des paramètres  $a'$  et  $c'$  tels que  $a' < a$  et  $c' \approx c/2$ . L'orientation de ce réseau secondaire ( $\bar{a}'$ ,  $\bar{c}'$ ) par rapport au réseau principal ( $\bar{a}$ ,  $\bar{c}$ ) du cristal, serait telle que  $\bar{c}'$  soit parallèle à  $\bar{c}$  et  $\bar{a}'$  aurait une faible désorientation par rapport à  $\bar{a}$  ( $\alpha \approx 0.25^\circ$ ).

Sur les clichés  $hk0$  et  $hk2$  de BV 20-D, ces taches dédoublées existent, mais se distinguent difficilement du fond continu des films. Cette observation confirme bien l'importance des processus de traitement thermique dans l'amélioration de la qualité cristalline du composé  $\text{AgGaSe}_2$ .

Deux hypothèses peuvent être formulées :

1)- Il peut s'agir d'un phénomène de maclage, déjà mis en évidence sur des cristaux issus du lingot BV 20, et décrit dans la littérature [II-2, II-16, II-21 et II-39].

Dans une symétrie quadratique, les macles apparaissent dans les plans (100), (010), (110) ou bien (112) (§ II-B), qui correspondent aux réflexions pour lesquelles l'anomalie de structure est observable. Or, comme le montre les clichés du cristal recuit BV 20-D, cette dernière a pratiquement disparue. Ceci est en totale contradiction avec ce que nous avons démontré dans le paragraphe II-B précédent, et qui prouve que ces macles ne peuvent être éliminées par un processus de traitement thermique.

Cette anomalie, décelée par diffraction de rayons X, ne paraît donc pas être assimilable à un phénomène de maclage.

2)- La seconde hypothèse serait la formation, lors de la réalisation des expériences de croissance, selon le processus utilisé pour BV 20 et BV 24, soit d'une autre phase, apparentée à  $\text{AgGaSe}_2$ , dont les caractéristiques cristallographiques sont très voisines,

soit des évolutions de composition chimique au sein du cristal. Pour le cristal BV I, les modifications apportées à la préparation de l'ampoule de croissance, au profil thermique et au processus de cristallogénèse, expliqueraient l'absence de phases secondaires, même si des inclusions ou des défauts ponctuels existent toujours. L'étude cristallographique montre avec certitude que les défauts cristallographiques importants, qui apparaissent avec les cristaux BV 24 et BV 20-D ne sont plus présents pour BV I. Le traitement thermique, subi par BV 20-D, permettrait par un réarrangement cristallin, d'homogénéiser chimiquement le cristal, et entraînerait la disparition des anomalies identifiées cristallographiquement.

Seule une étude structurale complète pourrait permettre d'obtenir les informations indispensables pour mieux expliquer les phénomènes observés avec les cristaux de type BV 24 et BV 20.

### ***b) Microscopie électronique en transmission (M.E.T.)***

L'étude en microscopie électronique en transmission a été réalisée au C.R.E.M.E.M. (Centre de Ressources En Microscopie Electronique et Microanalyse) de l'université de Bordeaux I. Le microscope utilisé, de type JEOL 2000FX, a une résolution maximale qui est de 3 Å [II-41]. Il nous a permis d'effectuer une étude par diffraction électronique. L'évolution du matériau sous l'effet du faisceau d'électrons ne permet pas de réaliser des images de microscopie électronique en haute résolution de suffisamment bonne qualité pour obtenir des informations sur le réseau réel.

Cette étude a été conduite dans le but de compléter les résultats obtenus par diffraction de rayons X.

Les échantillons utilisés pour l'observation en microscopie électronique, ont été préparés suivant deux techniques différentes.

La première consiste en l'amincissement, par bombardement ionique, de lames provenant du cristal BV 24, et préalablement amincies mécaniquement. Leurs faces sont orientées perpendiculairement, soit à la direction [001], soit à [110]. Ces orientations ont été choisies afin d'obtenir des informations cristallographiques sur la symétrie du cristal.

Les échantillons obtenus par cette technique n'ont pas permis d'accéder aux informations escomptées. En effet, nous nous sommes heurtés à plusieurs difficultés. La principale est qu'AgGaSe<sub>2</sub> est mécaniquement fragile, ce qui entraîne des difficultés pour obtenir, par bombardement ionique, un échantillon de qualité. De plus, AgGaSe<sub>2</sub> étant un mauvais conducteur électronique, les zones minces, peu nombreuses, s'amorphisent très

---



rapidement sous l'action du faisceau électronique. Ces phénomènes rendent difficiles l'observation, par microscopie électronique, de ces échantillons d'AgGaSe<sub>2</sub>.

La seconde technique envisagée, pour étudier par M.E.T. AgGaSe<sub>2</sub>, a été d'observer les microcristallites d'une poudre finement broyée. Deux échantillons ont été étudiés : il s'agit, comme précédemment, de BV 24 et de BV I dont les principaux clichés de diffraction sont donnés à la figure II-40.

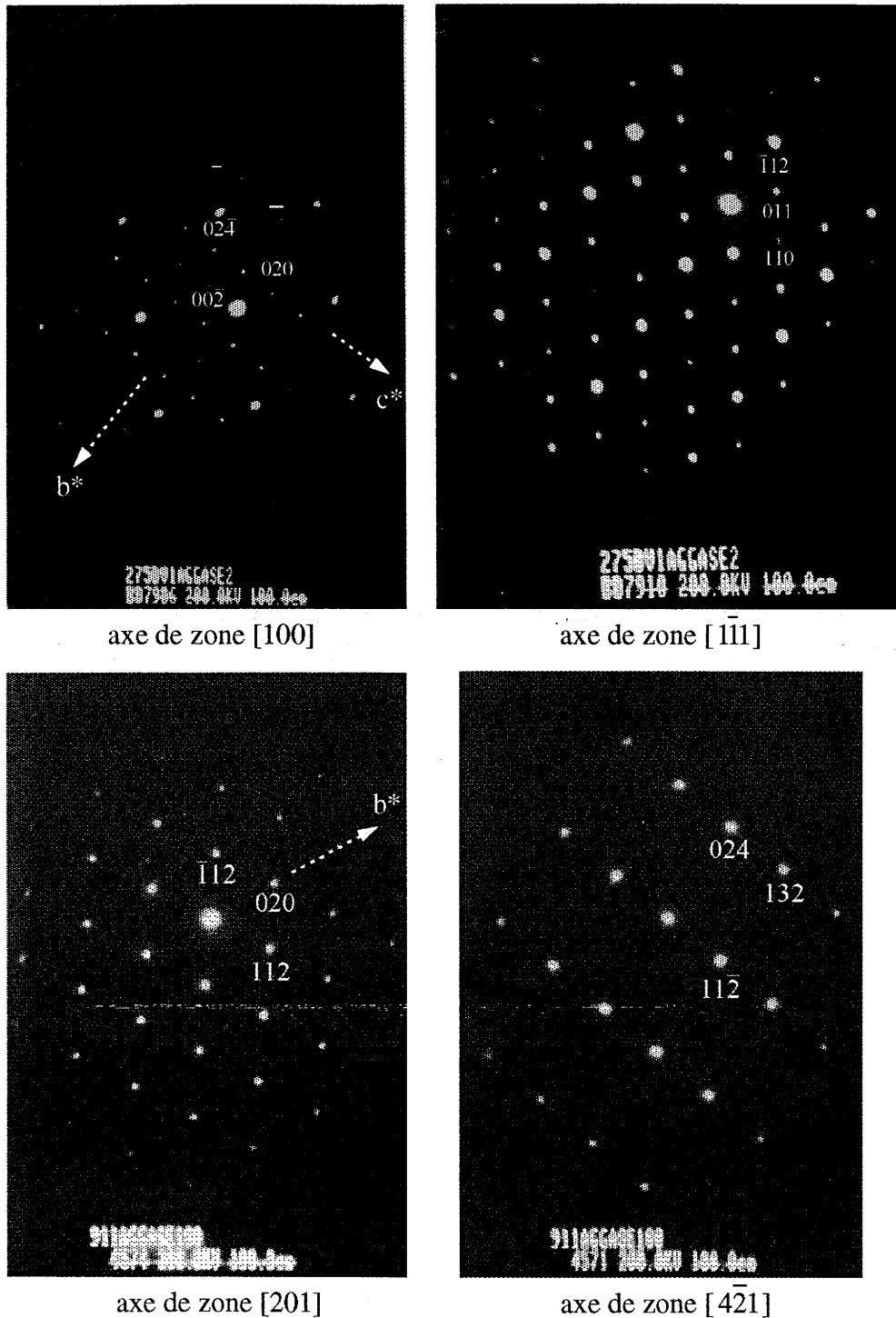


figure II-40

Clichés de diffraction électronique d'AgGaSe<sub>2</sub> (BV I)

Les observations effectuées à partir de ces microcristallites se sont révélées beaucoup plus fructueuses pour l'étude du matériau. En effet, si les quelques clichés obtenus par la première méthode ont été retrouvés, nous avons obtenu par cette méthode un plus grand nombre d'informations. La figure II-41 donne les clichés respectifs de BV I et BV 24 pour l'axe de zone [001].

Bien que l'obtention de clichés de qualité satisfaisante soit difficile, la reconstitution du réseau réciproque du cristal BV 24 a été possible et conduit à une symétrie quadratique. La comparaison des clichés d'axe de zone [001] des cristaux BV I et BV 24 fait apparaître un bien moins bon état cristallin de ce dernier échantillon (figure II-41).

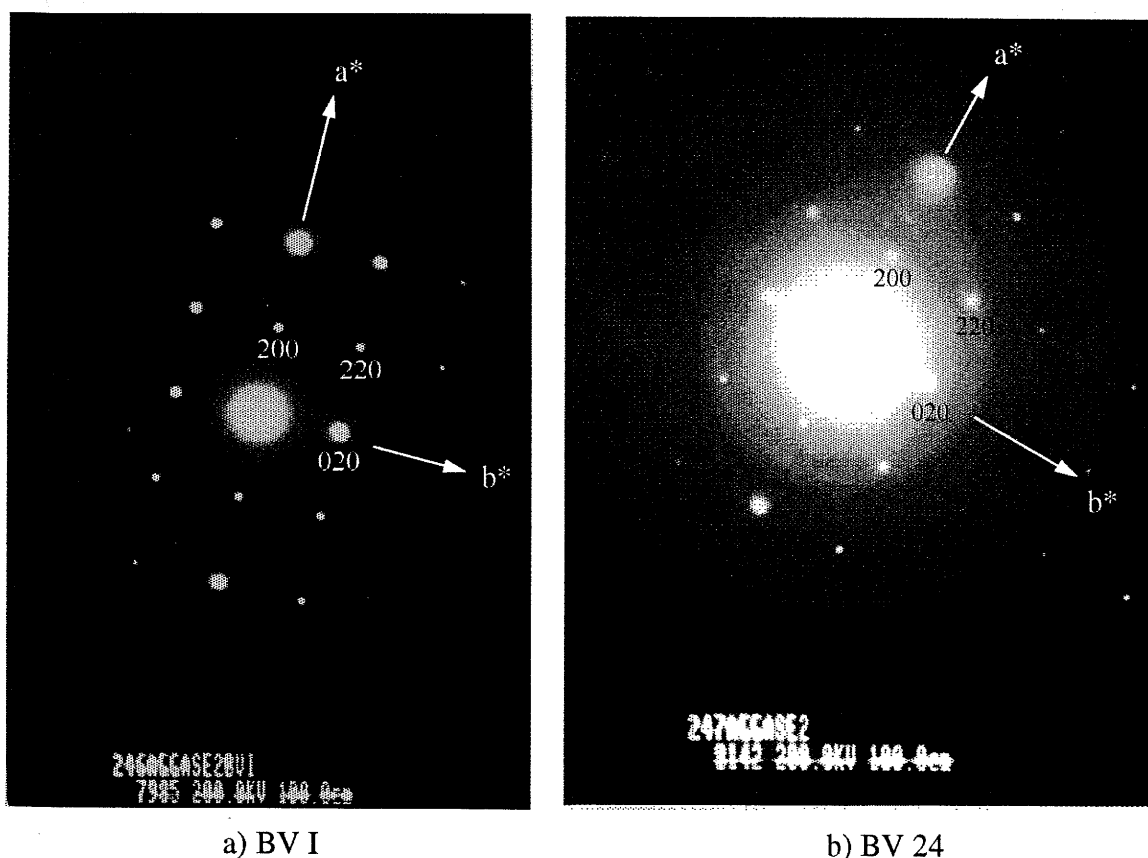


figure II-41

Clichés de diffraction électronique d'axe de zone [001] issus de BV I a) et de BV 24 b)

Une image haute résolution (figure II-42), obtenue à partir du cliché de diffraction d'axe de zone  $[\bar{1}\bar{1}0]$  du cristal BV I, montre qu'il n'y a pas de défaut d'empilement bien que l'observation soit gênée par des phénomènes de moirés, qui entraînent l'existence de domaines de forme triangulaire.

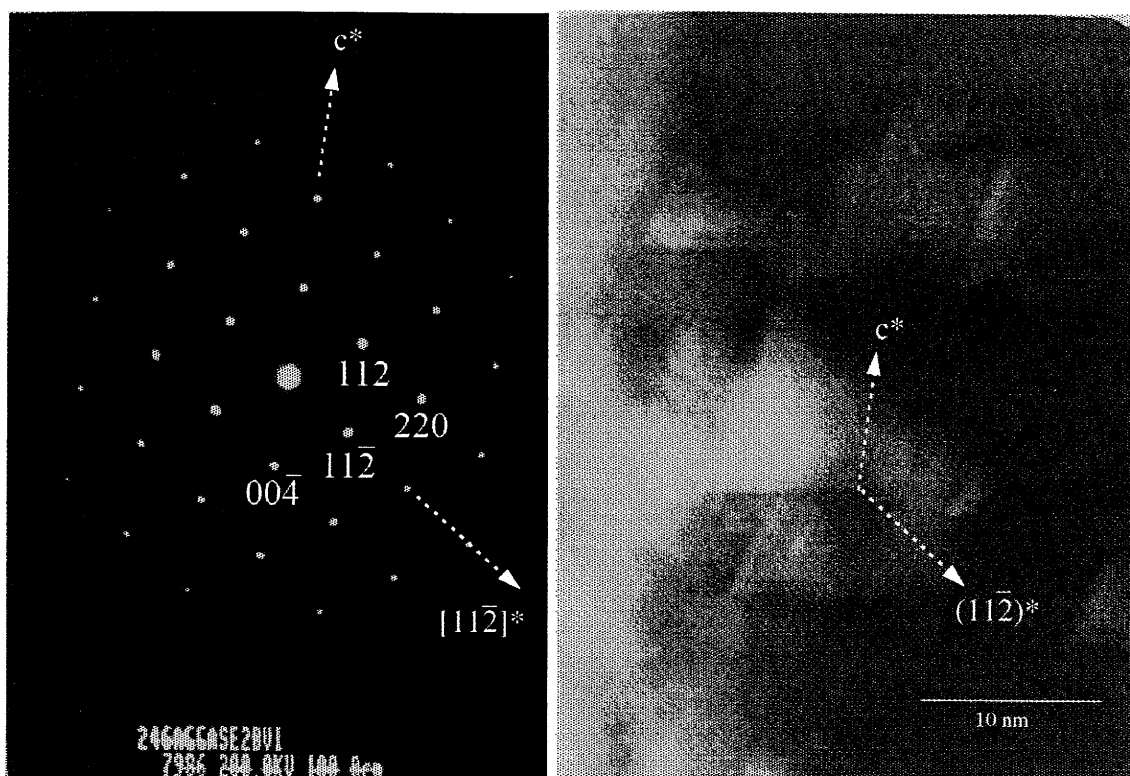


figure II-42

*Cliché de diffraction d'axe de zone  $[\bar{1}10]$  de BVI et image correspondante*

### **3- Discussion**

Il ressort clairement de cette étude que le procédé de traitement thermique utilisé, influe beaucoup sur l'état cristallin du matériau.

La détermination des caractéristiques cristallographiques, de différents cristaux, a été effectuée par la méthode du cristal tournant, ou bien celles de Buerger et de Weissenberg.

L'existence, sur les clichés de Weissenberg du cristal BV 24, de taches de diffraction de faible intensité n'appartenant pas au réseau principal, traduit l'existence d'hétérogénéités de croissance. Celles-ci peuvent être dues soit à des variations de composition chimique au sein de la phase, soit à un désordre dans la répartition des atomes d'argent et de gallium dans le réseau.

Il ressort de cette étude que la qualité du cristal est nettement améliorée par nos nouveaux paramètres de croissance. En effet, les modifications apportées au processus de cristallogénèse peuvent être considérées comme pertinentes, car les cristaux obtenus ne présentent plus certains défauts observés sur les précédents, et ils ont une meilleure qualité optique.

---

D'après ces résultats, il apparaît clairement qu'une maîtrise totale des différents paramètres (préparation des ampoules de croissance, profil thermique, ...) intervenant dans le processus de cristallogénèse est impérative. En effet, c'est avec le souci permanent d'éliminer tout défaut cristallin et d'obtenir un produit homogène, que doivent être effectuées les différentes étapes intervenant dans la cristallogénèse de ces matériaux.

---

## **D- Conclusion**

---

Dans ce chapitre, ont été abordés les différents procédés entrant en jeu lors de la cristallogénèse d'AgGaX<sub>2</sub>. A travers les différentes étapes de ce processus, nous avons constaté la nécessité d'adapter la méthode de croissance au matériau utilisé, AgGaS<sub>2</sub> ou AgGaSe<sub>2</sub>, et ceci à cause de leurs spécificités respectives. Il s'avère que la grande difficulté dans l'élaboration de ces matériaux, est liée à l'obtention de cristaux de très grande qualité optique.

Une étude cristallographique a permis de mettre en évidence une grande différence de qualité entre des cristaux préparés suivant des conditions différentes. Ce résultat confirme la complexité de ces cristallogénèses et la nécessité de poursuivre les recherches sur ce type de matériaux, de manière à optimiser les paramètres de croissance et les conditions de traitement thermique, même si l'on peut dire que la fiabilité et la reproductibilité ont été atteintes.

L'utilisation des chalcopyrites de type AgGaX<sub>2</sub> dans des systèmes optiques industriels impose certaines exigences abordées dans ce chapitre. Les cristaux obtenus qui doivent répondre à ces besoins, ont fait l'objet de mesures en optique non linéaire.

---

---

## CHAPITRE III

### CARACTERISATION OPTIQUE

---

A- PROPRIÉTÉS OPTIQUES.....	88
1- Indices de réfraction.....	88
2- Transmission optique.....	89
B- PHOTOLUMINESCENCE D'AgGaSe <sub>2</sub> .....	90
1- Bilan bibliographique sur l'étude d'AgGaSe <sub>2</sub> en photoluminescence.....	90
2- Bilan expérimental.....	95
3- Discussion.....	104
C- OPTIQUE NON LINÉAIRE.....	105
1- Préparation des échantillons.....	105
2- Absorption résiduelle.....	106
3- Doublage laser à 10.6 μm (mesures L.P.U.B.).....	109
4- Discussion.....	112
D- CONCLUSION.....	113

### III- CARACTERISATION OPTIQUE

L'avènement du laser, dans les années 60, a permis d'accéder au concept d'optique non linéaire. C'est à partir de ce moment là que certaines familles de cristaux ont pris un essor considérable. En effet, pour l'obtention de nouvelles fréquences laser, l'utilisation de monocristaux présentant des propriétés fortement non linéaires est devenue un moyen de choix pour de nouvelles applications optiques. L'existence d'une grande variété d'applications nécessite actuellement de disposer de sources ayant des fréquences allant de l'ultraviolet au lointain infrarouge. Aucun matériau ne pouvant couvrir tout le spectre, différentes classes de composés ont été développées pour opérer dans un domaine spectral particulier.

Pour évaluer de tels matériaux, il faut prendre en compte non seulement leurs propriétés non linéaires mais également toutes leurs caractéristiques chimiques et physiques, comme la conductivité thermique par exemple. Les composés ternaires tels que le sélénogallate d'argent,  $\text{AgGaSe}_2$ , et le thiogallate d'argent,  $\text{AgGaS}_2$ , présentent des propriétés non linéaires intéressantes, ce qui fait d'eux des matériaux appropriés pour l'optique non linéaire dans le domaine de l'infrarouge.

Dans ce chapitre, c'est la caractérisation optique de nos cristaux, qui va être abordée. Cette étape indispensable va permettre non seulement de valider les différentes améliorations apportées au processus de cristallogénèse ainsi qu'au traitement thermique, mais aussi de confirmer leurs potentielles utilisations à des fins industrielles.

Différentes caractéristiques optiques vont donc être prises en compte. Il s'agit de la transmission de nos matériaux, ainsi que de leur photoluminescence. Nous aborderons alors les mesures d'optique non linéaire, avec l'absorption résiduelle et le doublage laser.

## A- Propriétés optiques

### 1- Indices de réfraction

La connaissance des indices de réfraction du thiogallate et du sélénogallate d'argent est primordiale pour toute utilisation de ces cristaux dans un système optique non linéaire. En effet, ils permettent de définir les angles de découpe des cristaux, pour l'obtention de l'accord de phase à la longueur d'onde utilisée.

C'est Boyd [III-1 et III-2] qui le premier a mesuré les indices de réfraction d'AgGaS<sub>2</sub> et d'AgGaSe<sub>2</sub> (tableau III-1), ce qui a permis à d'autres auteurs [III-3, III-4 et III-5] d'établir les équations de Sellmeier représentatives de la dispersion des indices, sous la forme :

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

Les valeurs des coefficients de Sellmeier, obtenues dans la littérature sont rassemblées dans le tableau III-2.

$\lambda$ ( $\mu\text{m}$ )	$n_o$	$n_e$	Réf.
5.5	2.6128	2.5800	[III-2]
10.5	2.5917	2.5589	
5.2	2.6144	2.5826	[III-4]
10.4	2.5926	2.5597	
5.3	2.6134	2.5808	[III-6]
10.6	2.5912	2.5579	

tableau III-1

*Valeurs des indices de réfraction pour AgGaSe<sub>2</sub> suivant différents auteurs*

Domaine de longueurs d'onde	Polarisation	A	B	C	D	E
0.725 - 13.5 $\mu\text{m}$ [III-7]	Ordinaire	3.9362	2.9113	0.38821	1.7954	40
	Extraordinaire	3.3132	3.3616	0.38201	1.7677	40
0.725 - 13.5 $\mu\text{m}$ [III-4]	Ordinaire	4.6453	2.2057	0.1879	1.8377	1600
	Extraordinaire	5.2912	1.3970	0.2845	1.9282	1600

tableau III-2

*Coefficients de Sellmeier pour AgGaSe<sub>2</sub>, suivant différents auteurs*

## 2- Transmission optique

Une des principales caractérisations optiques des monocristaux d'AgGaX<sub>2</sub>, est leur absorption dans leurs domaines respectifs de transparence : ceux-ci s'étendent de 0.5 à 13.0  $\mu\text{m}$  pour le thiogallate d'argent et de 0.7 à 18.0  $\mu\text{m}$  pour le sélénogallate d'argent.

Ces mesures d'absorption sont réalisées à l'I.C.M.C.B. sur deux spectromètres, ce qui permet de couvrir la fenêtre de transmission dans sa totalité. Le premier est de type CARY 2415 VARIAN pour des mesures entre 0.5 et 2.5  $\mu\text{m}$ , tandis que le second, de type PERKIN-ELMER couvre la plage 2.5 - 20  $\mu\text{m}$ .

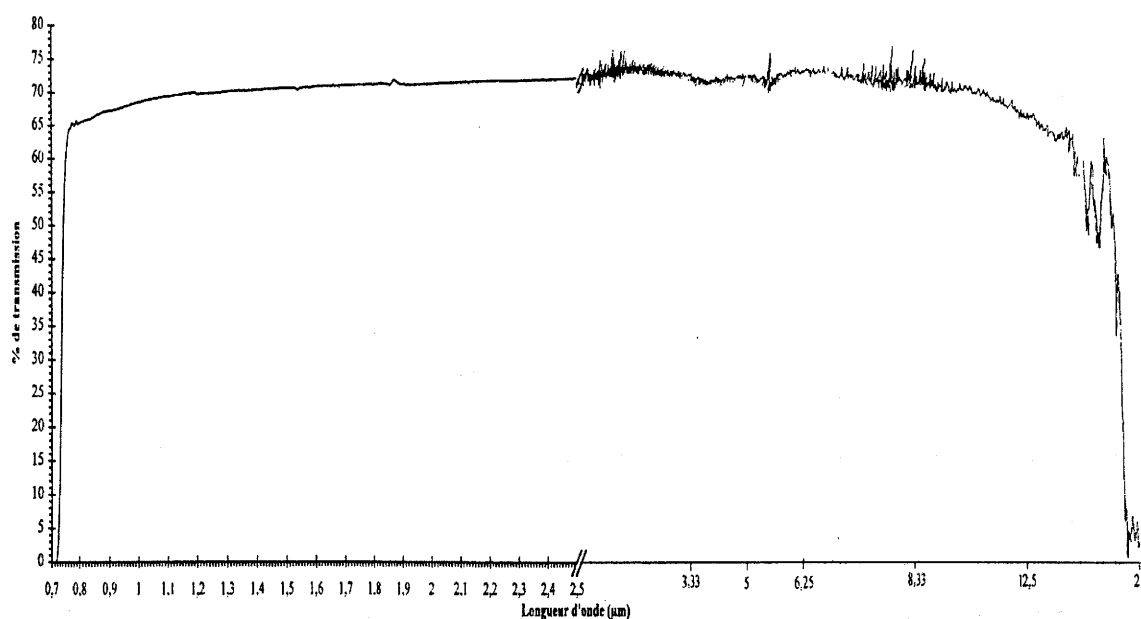


figure III-1

*Bande de transmission d'un cristal d'AgGaSe<sub>2</sub>  
(ref. BV III-53 d'épaisseur 20 mm)*

Ce domaine de transparence est limité aux faibles longueurs d'onde par le bord de bande d'absorption électronique, et aux grandes longueurs d'onde par l'absorption biphonon.

Comme nous l'avons vu au chapitre II, ces mesures d'absorption permettent de suivre l'évolution de la transparence de nos cristaux après chacune des étapes de traitement thermique.



## B- Photoluminescence d'AgGaSe<sub>2</sub>

Les rappels théoriques relatifs à la photoluminescence sont donnés en annexe.

### 1- Bilan bibliographique sur l'étude d'AgGaSe<sub>2</sub> en photoluminescence

De nombreux auteurs se sont intéressés aux problèmes de luminescence des chalcopyrites AgGaS<sub>2</sub> et AgGaSe<sub>2</sub>. Dans ce paragraphe, ont été regroupés les principaux résultats de photoluminescence issus de la littérature.

#### a) Influence de la température et de la puissance incidente

A température ambiante [III-7], seul un pic est observé vers 1.79 eV (figure III-2).

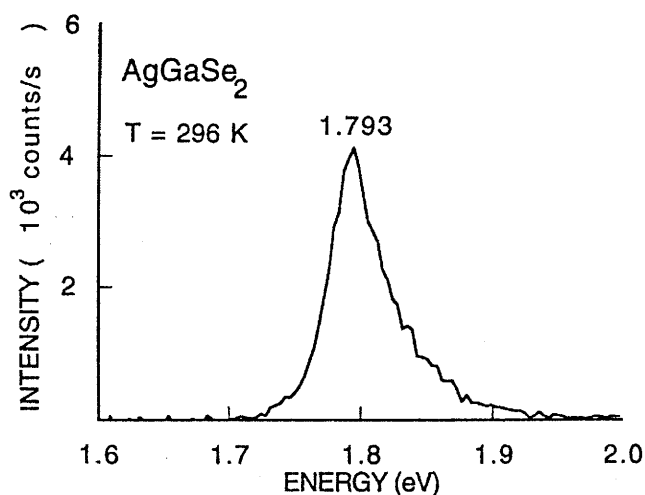


figure III-2

*Spectre de photoluminescence d'AgGaSe<sub>2</sub> à température ambiante [III-7]*

AgGaSe<sub>2</sub> est un matériau à gap direct, ce qui entraîne que l'origine de la photoluminescence, pour des cristaux non dopés, est restreinte à deux hypothèses :

- ♦ Pour des transitions directes bande à bande, le spectre doit présenter un pic d'émission déplacé vers des plus hautes énergies que celle du gap ( $E_g$ ). L'énergie des photons, pour laquelle ces transitions existent, a, en supposant la conservation des vecteurs d'onde, un maximum qui correspond à  $E_g + kT/2$  ( $k$  étant la constante de Boltzman). Si cette hypothèse peut être ignorée, la recombinaison bande à bande peut donner des pics d'émission de photoluminescence à des énergies qui peuvent atteindre  $2kT$  au dessus de l'énergie du gap.
- ♦ Pour des transitions excitoniques, il y a un décalage vers les énergies inférieures à  $E_g$ . Ces transitions, à température ambiante, ont déjà été observées pour CdTe [III-8].

Pour choisir entre ces deux mécanismes, une étude de photoluminescence, en fonction de la puissance incidente, a été réalisée (figure III-3). Pour des puissances incidentes de quelques milliwatts, la position du pic de photoluminescence se décale légèrement vers les basses énergies. Aucun décalage n'a été observé pour des intensités comprises entre 16 et 640  $\text{W.cm}^{-2}$ , utilisées pour obtenir ces données. La droite de la figure III-3 correspond à l'expression  $I_{\text{PL}} = c \cdot I_{\text{L}}^{\nu}$ , avec  $I_{\text{PL}}$  l'intensité photoluminescente,  $I_{\text{L}}$  la puissance laser incidente,  $c$  une constante et  $\nu$  un exposant sensible au mécanisme de recombinaison [III-9 et III-10].

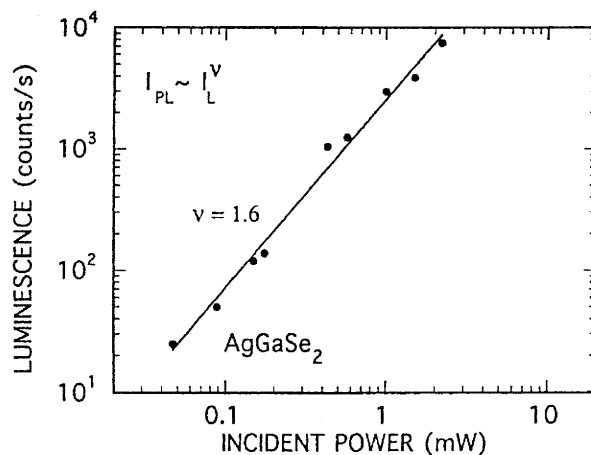


figure III-3

*Intensité de la luminescence en fonction de la puissance laser incidente [III-7]*

Suivant la valeur de  $\nu$  obtenue, il est possible de définir le type de recombinaison existant pour  $\text{AgGaSe}_2$  :

- bande à bande si  $\nu = 1$ ,
- excitonique si  $\nu = 1$ , dans le cas de matériaux de haute qualité, ou bien si  $\nu = 2$  lorsque, dans le cristal, la plupart des porteurs photo-excités se recombinent via les niveaux d'énergie des défauts. Expérimentalement, une valeur de  $\nu = 1,6$  est obtenue, ce qui indique une recombinaison excitonique dans le matériau avec une concentration élevée de défauts ponctuels.

D'autres études ont été réalisées à basse température (2 K). Dans ce cas de figure, le spectre est dominé par des effets extrinsèques qui sont certainement dus à des liaisons excitons / impuretés ou excitons / défauts [III-11]. La position du maximum de réflectivité de l'exciton est indiqué par une flèche sur la figure III-4.

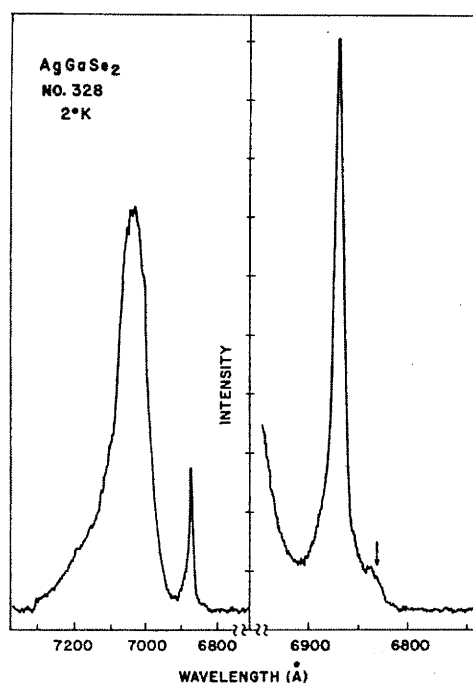


figure III-4

*Spectre de photoluminescence d'AgGaSe<sub>2</sub> donné par Tell et Kasper [III-12]*

Une étude plus récente [III-13], montre un pic ( $A^\circ, X$ ) (figure III-5) correspondant à un exciton lié. Lorsque la température ou l'intensité incidente augmente, le pic attribuable à l'exciton libre, d'énergie légèrement supérieure à ( $A^\circ, X$ ), devient visible.

Le pic excitonique et la proximité de l'émission large indiquent des impuretés superficielles, bien que le matériau soit un mauvais conducteur. Ces impuretés peuvent exister sous la forme de complexes neutres, et donc n'ont pas de porteurs [III-14]. Cette émission large se décale légèrement vers les plus basses longueurs d'onde lorsque la puissance incidente augmente. Ce comportement est en accord avec un modèle de bande accepteur - donneur [III-12].

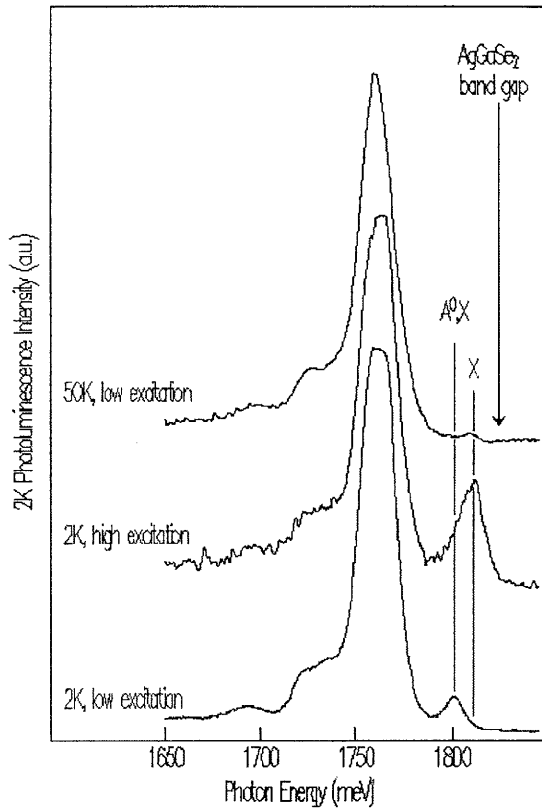


figure III-5

Spectres de photoluminescence d'AgGaSe<sub>2</sub> [III-13]

***b) Influence des traitements thermiques***

Certains résultats de travaux montrent la photoluminescence de cristaux après traitements thermiques. A la figure III-6, sont présentés deux spectres correspondants à des recuits sous atmosphère riche en sélénium et sous vide [III-15].

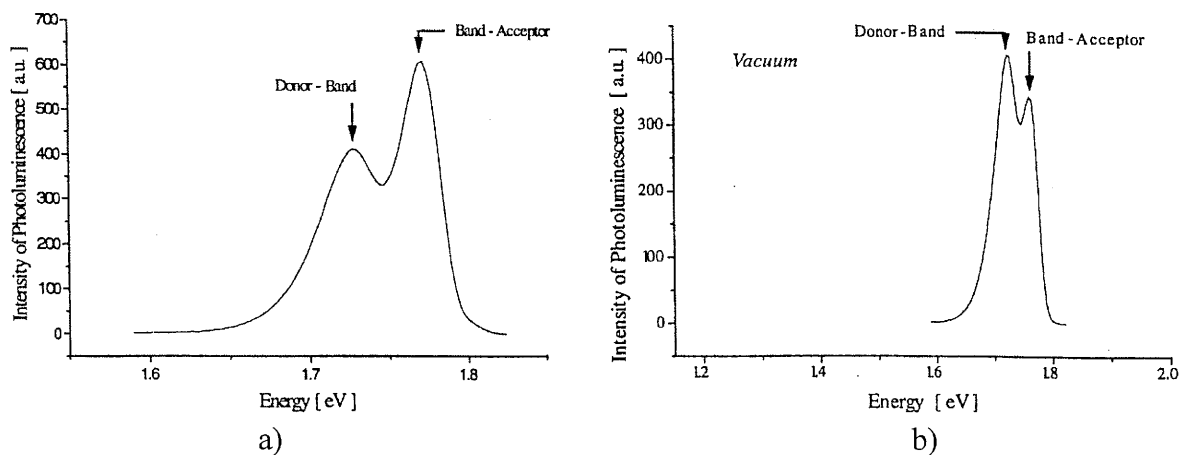


figure III-6

Spectres de photoluminescence d'AgGaSe<sub>2</sub> recuit à 600° [III-15] sous :  
 a) atmosphère riche en Se et b) vide

Ils présentent chacun une paire de pics d'énergies voisines. Cela suggère que les défauts sont les mêmes dans les deux cas :

- le pic, de position énergétique la plus haute, est associé à une transition accepteur - bande de valence. Les accepteurs sont dans ce cas des lacunes cationiques d'argent ou de gallium ( $V_{Ag}$  ou  $V_{Ga}$ ). Pour l'échantillon traité en atmosphère riche en Se (figure III-6 a)), l'accepteur,  $V_{Ag}$  ou  $V_{Ga}$ , est présent mais son activité est compensée par un donneur, un atome de sélénium en substitution d'un atome d'argent [III-15 et III-16].

- le pic de plus basse énergie est, quant à lui, associé à une transition bande de conduction - donneur, en considérant les lacunes de sélénium ( $V_{Se}$ ) comme des donneurs [III-17].

L'inversion des intensités relatives des deux pics de photoluminescence peut être corrélée avec un changement de conductivité : type n avec un recuit sous vide et type p lorsque le recuit est réalisé en présence de sélénium.

Lorsque l'on augmente la température du traitement thermique, pour une atmosphère riche en Se, la conductivité obtenue devient faible et s'avère de type n [III-15]. Le spectre, donné à la figure III-7, montre alors une série de trois pics.

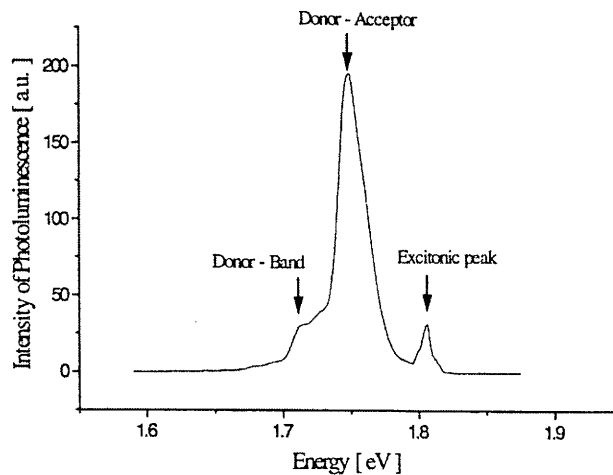


figure III-7

*Spectre de photoluminescence d'AgGaSe<sub>2</sub> recuit à 650°C  
sous atmosphère riche en Se [III-15]*

Ces pics peuvent être interprétés de la façon suivante :

- le pic de plus faible énergie est associé à une transition bande de conduction - donneur, attribuable à des lacunes de sélénium.

- celui de plus haute intensité relative correspond à une transition accepteur - donneur entre des lacunes cationiques et des atomes de sélénium en substitution d'atomes d'argent.

- le pic de plus haute énergie est, quant à lui, le pic excitonique.

En s'appuyant sur cette étude bibliographique, nous allons vérifier que nos résultats sont en parfait accord avec ces différentes données.

## **2- Bilan expérimental**

Cette étude, réalisée sur des cristaux de sélénogallate d'argent, a été effectuée dans le cadre d'une coopération avec l'E.T.L. (ElectroTechnical Laboratory) de Tsukuba au Japon.

Les principales caractéristiques du montage utilisé, pour réaliser ces expériences, sont données ci-après (figure III-8) :

- le refroidissement est effectué à l'aide d'un cryostat à circuit fermé d'hélium pouvant atteindre 4.2 K.
- la source d'excitation est la raie principale d'un laser argon (514.5 nm) de 2 W en continu. Le faisceau a un diamètre d'environ 1 mm. Il passe au travers d'un modulateur dont l'utilisation permet d'augmenter le rapport signal sur bruit. La puissance indiquée sur les courbes a été mesurée après le modulateur : c'est la puissance moyenne frappant l'échantillon.
- l'émission, collectée par un système optique, est dispersée dans un monochromateur de 1 m.
- un détecteur au germanium, refroidi à l'azote liquide, est placé à la sortie du spectromètre.
- l'ensemble du système : [fréquence de la source polychromatique / micro-ampèremètre / monochromateur / contrôleur de température] est supervisé à l'aide d'un logiciel développé sous Labview.

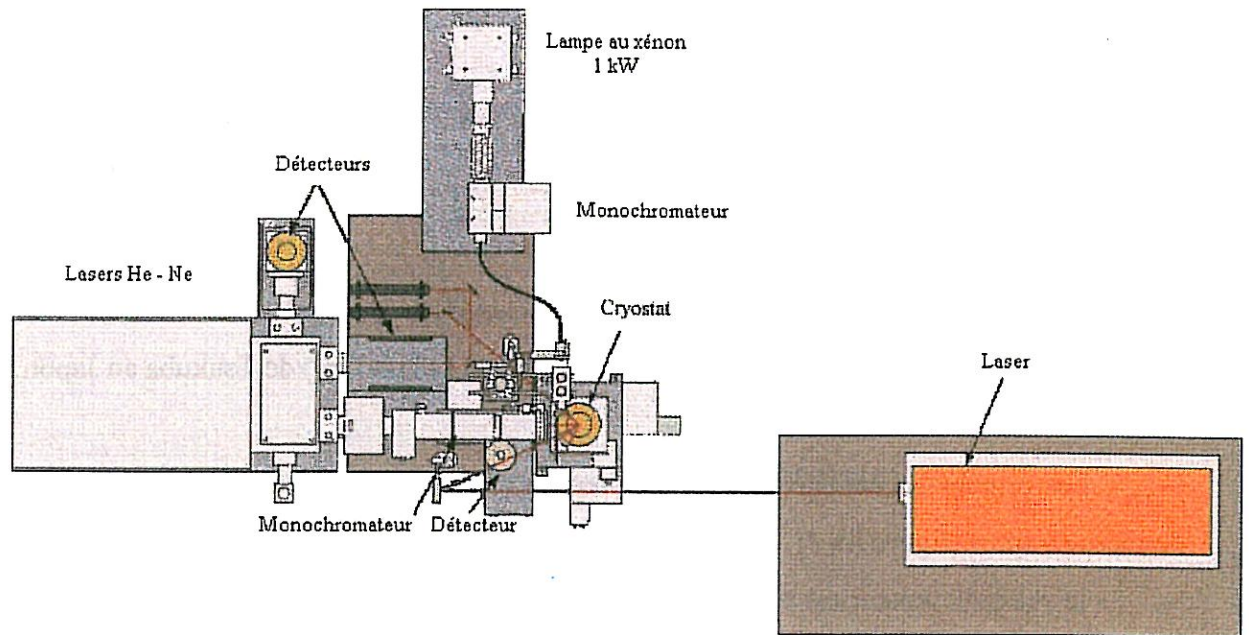


figure III-8

*Schéma du montage expérimental pour les mesures de photoluminescence*

Les échantillons concernés par cette étude sont les suivant :

<b>BV 20</b>	: 48.46% $\text{Ga}_2\text{Se}_3$ + 51.54% $\text{Ag}_2\text{Se}$	→ brut de croissance
<b>BV 20-C</b>	: "	→ recuit 2 x 1 mois avec $\text{Ag}_2\text{Se}$ + Se
<b>BV I-2-a</b>	: 50% $\text{Ga}_2\text{Se}_3$ + 50% $\text{Ag}_2\text{Se}$	→ brut de croissance
<b>BV I-2-b</b>	: "	→ brut de croissance
<b>BV I-3</b>	: "	→ recuit 1 x 1 mois avec $\text{Ag}_2\text{Se}$
<b>BV I-3-2r</b>	: "	→ recuit 2 x 1 mois avec $\text{Ag}_2\text{Se}$

tableau III-3

*Descriptif des échantillons étudiés en photoluminescence*

D'une manière générale, tous les échantillons étudiés présentent trois bandes d'émission :

***a) Le bord de bande : 1.66 à 1.82 eV***

Quelque soit l'échantillon étudié, un pic large, et d'intensité relative élevée, est observé autour de 1.705 eV. Il correspond à une transition accepteur - donneur (figure III-9).

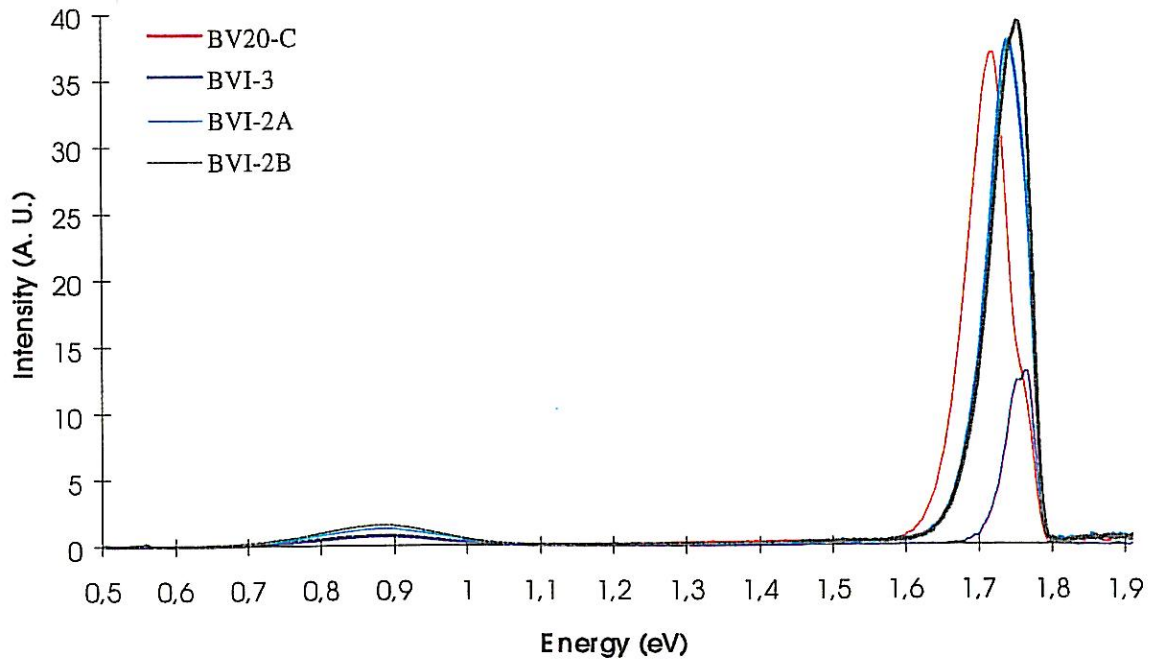


figure III-9

*Courbes de photoluminescence, à 50 mW, de différents cristaux*

**(1) Influence des traitements thermiques**

Ce pic diminue d'intensité pour les échantillons recuits, mais il y a cependant une grande différence suivant le type de traitement thermique utilisé :

- L'émission de l'échantillon BV 20-C, recuit 2 x 1 mois avec  $\text{Ag}_2\text{Se} + \text{Se}$ , est très proche en position énergétique, intensité et forme du pic, des échantillons bruts de croissance. BV 20-C possède donc encore une densité de défauts très élevée.
- Pour BV I-3, recuit 1 x 1 mois avec  $\text{Ag}_2\text{Se}$ , on obtient un pic plus fin, d'intensité environ trois fois plus faible que les autres pics, et de position énergétique plus élevée. Cela correspond à un cristal de bonne qualité optique. Ce phénomène est conforté par l'apparition très nette d'un épaulement à des énergies légèrement inférieures. Il y a donc disparition de la large bande, ce qui permet de distinguer la



transition bande de conduction - donneur. Ces résultats sont donc bien en accord avec les travaux de K.M. Nigge, F.P. Baumgartner & E. Butcher [III-14].

Le pic excitonique n'est pas, quant à lui, observable : cela confirme que la densité de défauts est encore légèrement trop élevée dans nos échantillons.

- L'échantillon BV I-3-2r a été recuit 2 x 1 mois en présence d'Ag<sub>2</sub>Se. Il présente une émission beaucoup mieux résolue avec une largeur à mi-hauteur de seulement 0.0225 eV. Cela montre la nécessité d'optimiser le traitement thermique. Deux vérifications ont été réalisées :

i)- une mesure en trois points différents de l'échantillon laisse apparaître une certaine hétérogénéité (figure III-10). Celle-ci permet toutefois d'identifier quatre centres d'émission à environ 1.73, 1.745, 1.76 et 1.77 eV. Dans le cas de cet échantillon, l'intensité de l'émission augmente avec l'intensité de l'excitation jusqu'à la puissance maximum de 200 mW.

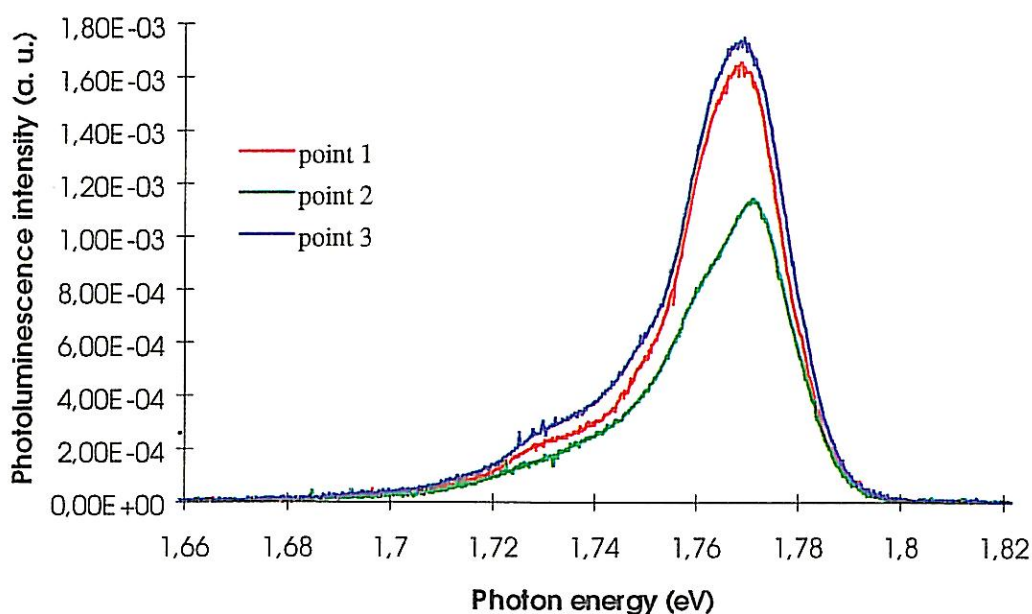


figure III-10

*Courbes de photoluminescence de l'échantillon BV I-3-2r en différents points du cristal*

ii)- une mesure de l'émission de photoluminescence suivant deux directions de polarisation (parallèlement et perpendiculairement à l'axe c) fait apparaître une nette différence, avec notamment le pic à 1.76 eV qui est beaucoup plus fin dans un cas que dans l'autre (figure III-11).

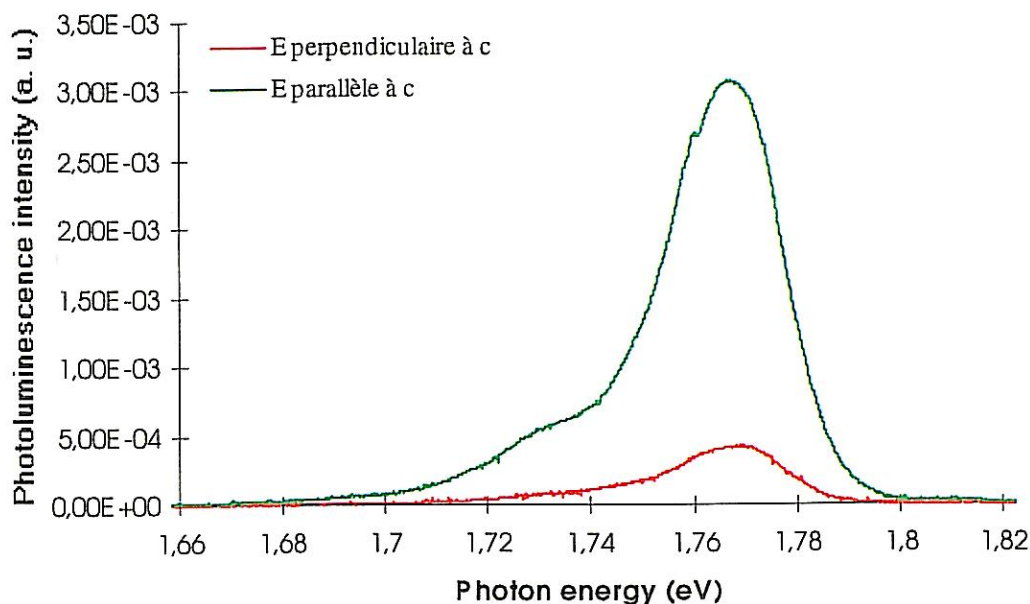


figure III-11

*Courbes de photoluminescence de l'échantillon BV I-3-2r  
suivant deux directions de polarisation*

### (2) Influence de la puissance incidente

L'influence de la puissance incidente sur le spectre de photoluminescence a été étudiée sur différents échantillons. L'intensité du pic de bord de bande, quelque soit le cristal considéré, augmente avec l'intensité incidente (figure III-12) : il n'y a donc pas de concurrence entre les transitions. De plus, la position énergétique des maxima se décale vers les hautes énergies lorsque l'intensité croît : les électrons remplissent d'abord les niveaux de basse énergie puis s'accumulent progressivement dans les niveaux supérieurs quand leur densité augmente.

Les différents spectres présentent un pic avec un épaulement, pour une énergie légèrement plus élevée : c'est l'exciton libre. La séparation entre les différentes bandes s'accroît lorsque l'intensité lumineuse augmente. Cela est bien en accord avec les résultats bibliographiques [III-12].

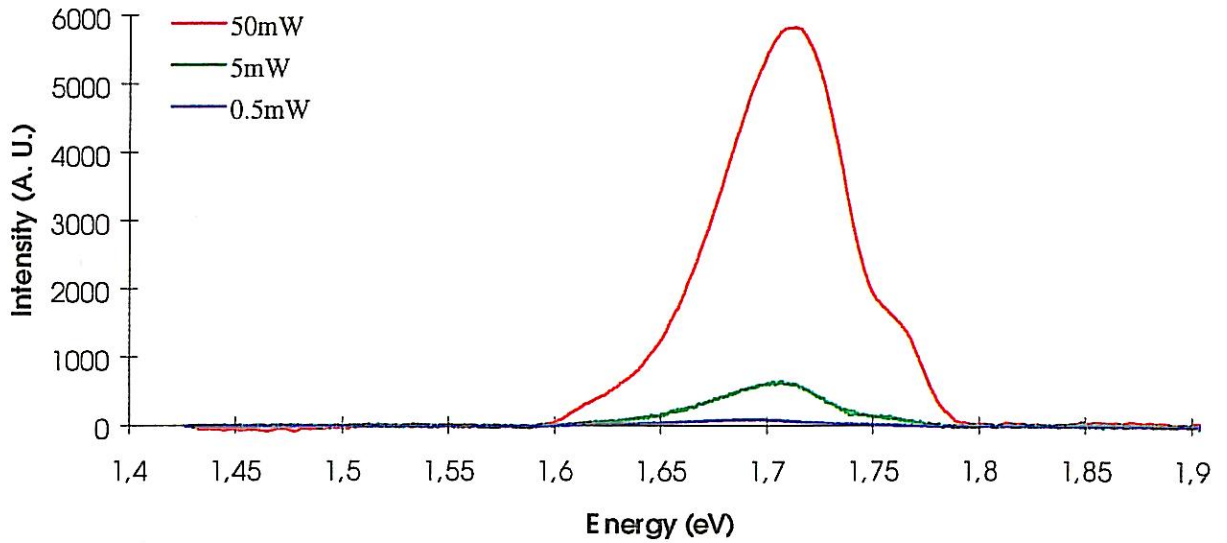


figure III-12

*Courbes de photoluminescence, à 4.2 K, de l'échantillon BV 20-C pour différentes puissances incidentes*

### (3) Reproductibilité des mesures

Les échantillons BV I-2-a et BV I-2-b sont redondants : les mesures de photoluminescence sont effectivement en bon accord sur ce point (figure III-13). La légère différence qui existe entre elles provient vraisemblablement d'une légère hétérogénéité de composition.

Deux maxima d'émission sont observables à 1.735 et 1.755 eV, bien que la largeur des pics reste importante.

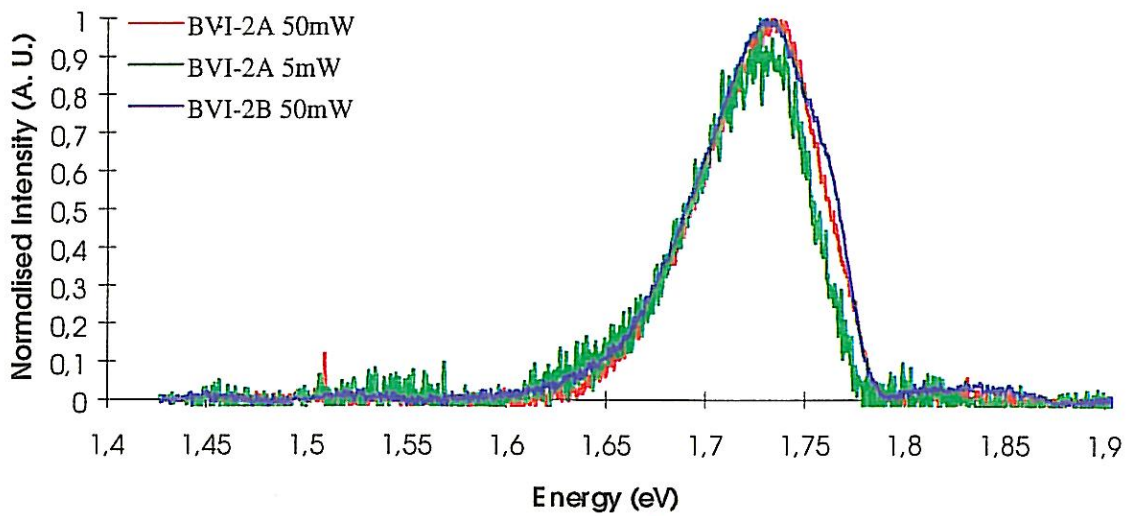


figure III-13

*Courbes de photoluminescence des échantillons BV I-2-a et BV I-2-b pour différentes puissances incidentes*

Par rapport à l'échantillon BV 20 (figure III-14), ces cristaux supportent des puissances laser incidentes plus importantes et l'intensité émise est plus élevée. L'émission décroît toutefois au delà de 100 mW.

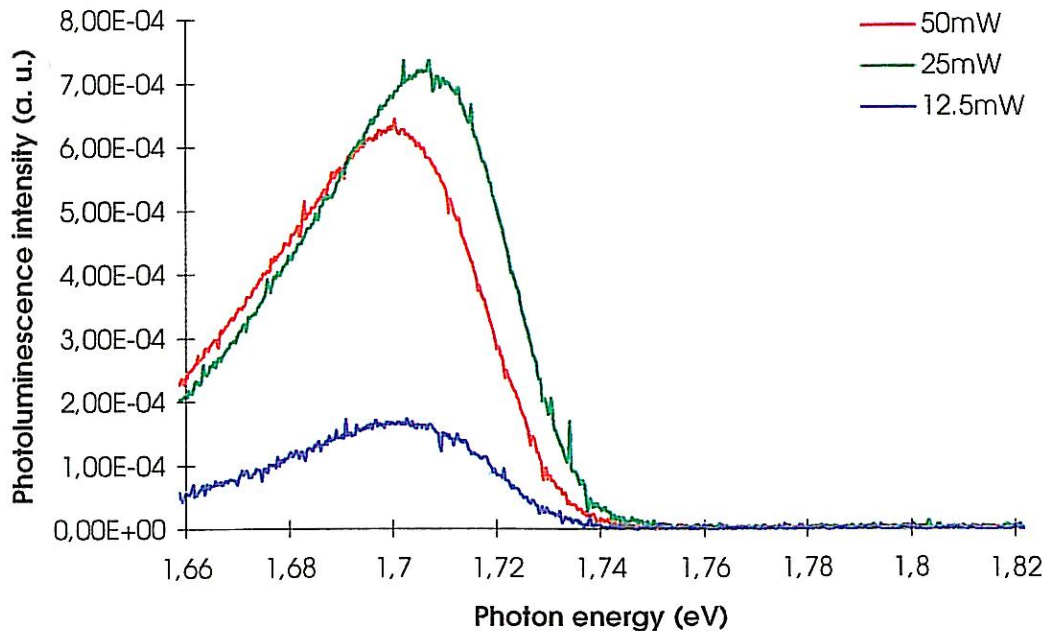


figure III-14

*Courbes de photoluminescence, à 4.2 K, de l'échantillon BV 20 pour différentes puissances incidentes*

**b) Une bande très large et de forme mal définie entre 0.73 et 1.13 eV**

Etant donné la dimension du système utilisé, il est difficile de le purger efficacement à l'azote. Cependant, les absorptions dues à la vapeur d'eau, autour de 0.8 et 0.9 eV, ont été minimisées par un flux continu d'azote pendant plusieurs jours.

Dans le cas de l'échantillon BV 20 (figure III-15), on remarque que la puissance incidente a la même influence sur cette bande que sur le bord de bande.

La comparaison entre les échantillons BV 20, BV I-3 et BV I-3-2r montre, par contre, que cette émission est maximum pour le cristal BV I-3 (figure III-16).

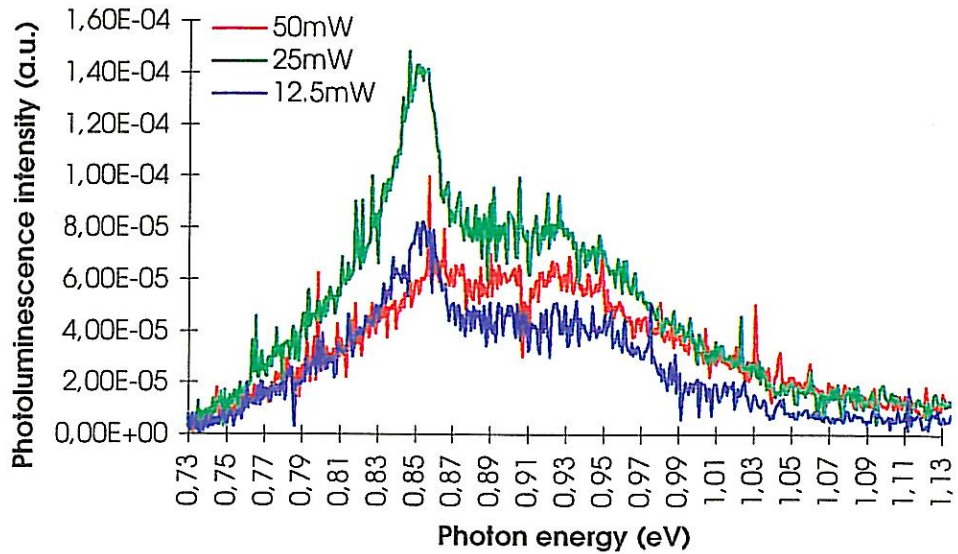


figure III-15

*Courbes de photoluminescence de l'échantillon BV 20, à 4.2 K pour différentes puissances incidentes*

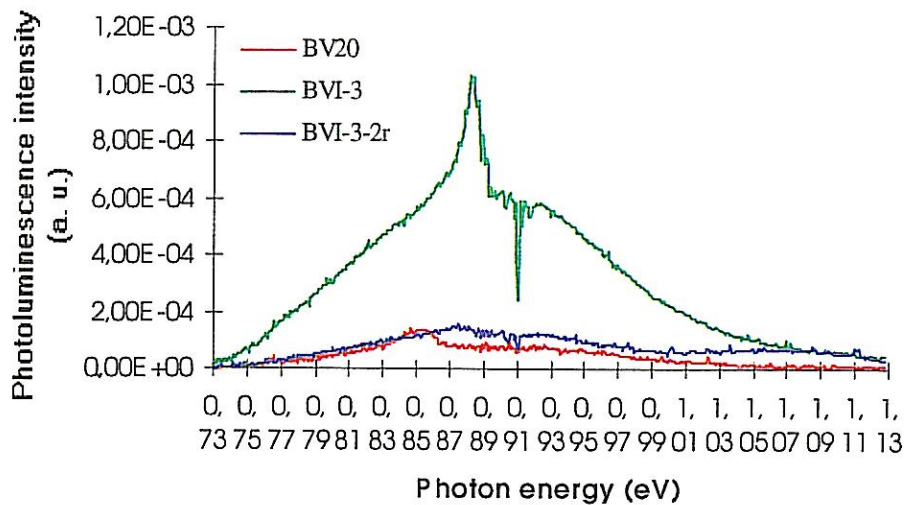


figure III-16

*Courbes de photoluminescence de différents échantillons, à 4.2 K et 50 mW*

Cette émission n'apparaît dans aucune publication. Elle est vraisemblablement due au fait que pour ce matériau la fusion est congruente pour une composition molaire en  $\text{Ga}_2\text{Se}_3$  de 50.8 %. Cet excès de  $\text{Ga}_2\text{Se}_3$  se solde par la présence de précipités à l'intérieur du matériau. Ceci est conforté par le fait que le cristal BV I-3, de composition stoechiométrique, et recuit une seule fois, présente une raie principale qui s'affine et se déplace vers les hautes énergies. Les échantillons BV 20, de composition initiale excédentaire en  $\text{Ag}_2\text{Se}$ , et BV I-3-2r, de composition stoechiométrique mais recuit deux fois, ont des courbes de photoluminescence presque identiques, avec une intensité, pour cette bande qui est très faible.

Il y a donc trois types de défauts possibles : Se interstitiel, Ga interstitiel ou lacune d'Ag. Les traitements thermiques se font en atmosphère riche en argent et en sélénium : ce défaut ne correspond donc pas à des atomes de gallium en position interstitielle. Quelque soit l'excès utilisé,  $\text{Ag}_2\text{Se}$  (BV I-3) ou  $(\text{Ag}_2\text{Se} + \text{Se})$  (BV 20-C) (figure III-9), on obtient les mêmes résultats. Ce ne sont donc pas des atomes de sélénium en position interstitielle, mais des lacunes d'argent, qui provoquent cette émission.

**c) Une bande assez large entre 0.54 et 0.62 eV, s'affinant et se déplaçant vers les hautes énergies après recuit.**

Deux niveaux profonds ont été observés pour l'échantillon BV 20-C (figure III-17). A 0.5675 eV, une bande d'environ 0.015 eV de large est présente, et son intensité relative augmente avec la puissance incidente jusqu'à 50 mW, contrairement aux émissions précédentes.

L'autre bande, vers 0.585 eV, apparaît pour des excitations moins intenses. Cette dernière semble correspondre à la fine bande d'émission (large de 0.075 eV) observée dans les échantillons BV I-3 et BV I-3-2r (figure III-18). Comme pour l'émission à 0.87 eV, le pic est plus haut en énergie pour BV I-3 que pour BV I-3-2r.

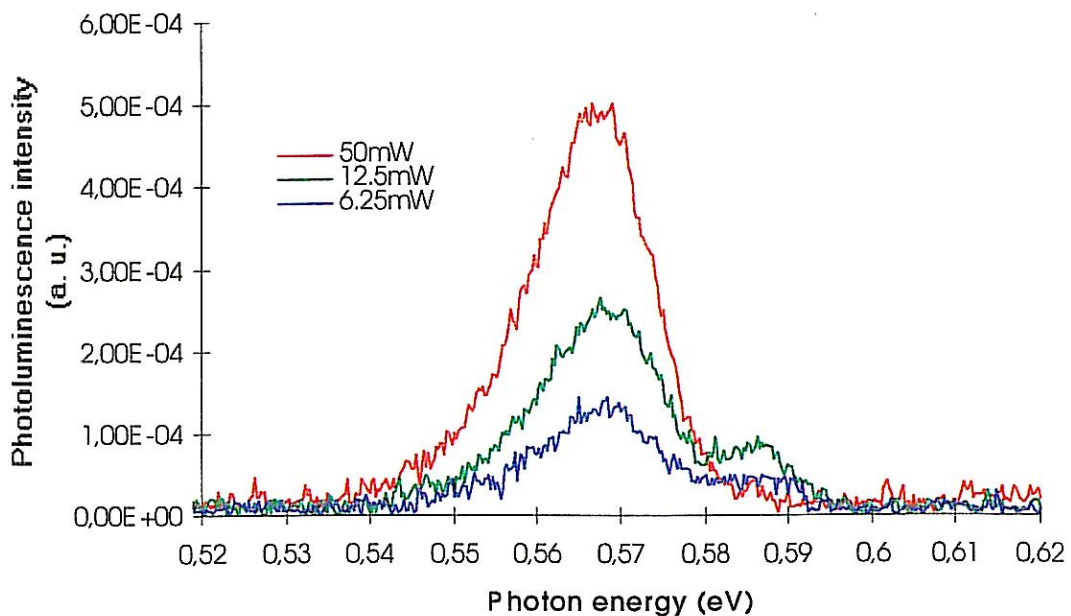


figure III-17

*Influence de l'intensité incidente sur la photoluminescence de BV 20-C, à 4.2 K*

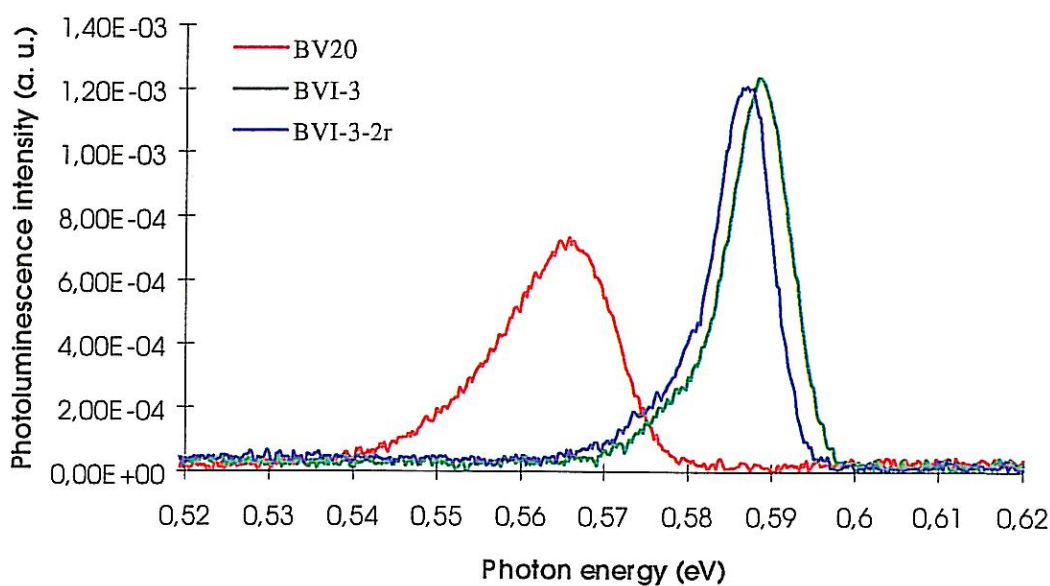


figure III-18

*Courbes de photoluminescence de différents échantillons, à 4.2 K et 50 mW*

### 3- Discussion

L'intérêt d'une telle étude de photoluminescence est de conforter certains résultats expérimentaux. En effet, ces mesures de photoluminescence ont permis de confirmer nos conclusions quant à l'importance de la composition de la charge, mais aussi sur celle de l'excès introduit lors des traitements thermiques. De plus, la nécessité d'effectuer deux recuits, avec régénération de ce même excès, est indispensable pour améliorer la qualité optique de nos échantillons, même si une densité de défauts est encore suffisante pour ne pas faire apparaître le pic excitonique.

Les résultats obtenus ont également permis de mieux caractériser nos matériaux d'un point de vue optique. Ces mesures sont bien en accord avec les données bibliographiques, même si, en plus des transitions données dans la littérature, une bande supplémentaire est apparue sur les spectres, vers 0.87 eV. Celle-ci semble être caractéristique de lacunes d'argent.

Des études effectuées en optique non linéaire sont présentées au paragraphe suivant.

---

## C- Optique non linéaire

---

La découverte du laser a permis d'accéder au concept d'optique non linéaire dans les années 60 [III-18 et III-19]. Les propriétés optiques d'un matériau vont dépendre non seulement de leurs propriétés non linéaires mais également de toutes leurs caractéristiques chimiques et physiques [III-20, III-21 et III-22].

Les généralités relatives à la théorie de l'optique non linéaire sont données en annexe.

Ces mesures optiques ont été réalisées par Sandrine Fossier, au Laboratoire de Physique de l'Université de Bourgogne (L.P.U.B.).

### 1- Préparation des échantillons

Un point important pour la réussite des expériences d'optique est la préparation des surfaces de l'échantillon. En effet, les coefficients d'absorption très élevés favorisant les recombinaisons superficielles, il est nécessaire de limiter au maximum les défauts de surface.

Un polissage très fin à la pâte diamantée est réalisé, ce qui permet de diminuer considérablement la lumière diffusée. Des mesures de rugosité, effectuée à l'I.C.M.C.B., ont montré que l'on atteignait une valeur (moyenne arithmétique) de l'ordre de 10 à 20 Å. Ce résultat est bien inférieur à la longueur d'onde (de 1 à 10  $\mu\text{m}$ ) utilisée dans les systèmes non linéaires. Le phénomène de diffusion, dû à la rugosité des surface optiques, peut donc être considéré comme très limité.

Le polissage, réalisé manuellement au laboratoire, implique des tombées de bord et donc l'obtention d'un dioptre sphérique (figure III-19) qui entraîne généralement une déformation du front de l'onde incidente. Cependant, la dimension du faisceau laser étant faible ("waist" = 1.1 mm) devant la surface optique considérée ( $\approx 90 \text{ mm}^2$  pour le doublage de fréquence), ce phénomène n'influe pas sur les mesures.

D'autres caractéristiques optiques doivent être prises en compte pour une intégration de ces monocristaux d'AgGaSe<sub>2</sub> dans des applications non linéaires. Ces données ont été répertoriées en annexe.

---



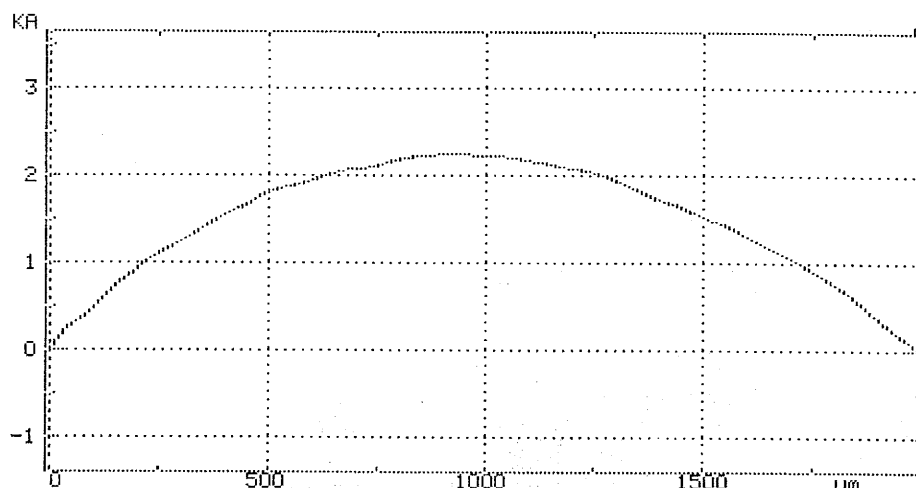


figure III-19  
*Mesure de rugosité au centre d'une face*

## **2- Absorption résiduelle**

Le coefficient d'absorption va être influencé par la présence dans le cristal d'inclusions de phases secondaires, ou de défauts cristallographiques ponctuels. Ceux-ci vont entraîner une absorption résiduelle, qu'il est impératif de quantifier avant toute utilisation de nos matériaux en optique non linéaire, car il caractérise la qualité cristallographique et optique de nos cristaux. En effet, l'absorption d'une partie, même faible, de l'énergie laser va entraîner un échauffement dans le matériau et donc une variation des indices de réfraction, ce qui diminuera considérablement le rendement de conversion optique [III-23]. Cet échauffement peut, sous certaines conditions, conduire à la destruction du cristal.

Il existe différentes techniques de détermination de l'absorption résiduelle, chacune d'elles prenant en compte la variation d'une propriété physique du matériau : ce sont par exemple des méthodes de type calorimétrique, pyroélectrique ou bien encore de déflexion du faisceau laser. Pour nos matériaux, c'est la méthode calorimétrique qui a été utilisée.

Le principe de cette technique est de soumettre le cristal, placé sous vide, au rayonnement d'un faisceau laser à  $\text{CO}_2$  ( $\lambda = 10.6 \mu\text{m}$ ), et de mesurer l'élévation de température au niveau de l'une de ses arêtes. La fraction de lumière ( $\alpha$ ) absorbée est alors définie à partir de la réponse thermique de l'échantillon au flux laser.

Remarque : on suppose que les pertes de chaleur ne se font que par rayonnement, et par les faces latérales. En effet, pour une longueur de cristal suffisante, les pertes thermiques des faces optiques sont négligeables.

L'échantillon est initialement placé à l'ambiante et l'élévation de température observée est d'environ un degré Celsius. Le schéma de principe des ces mesures est donné à la figure III-20.

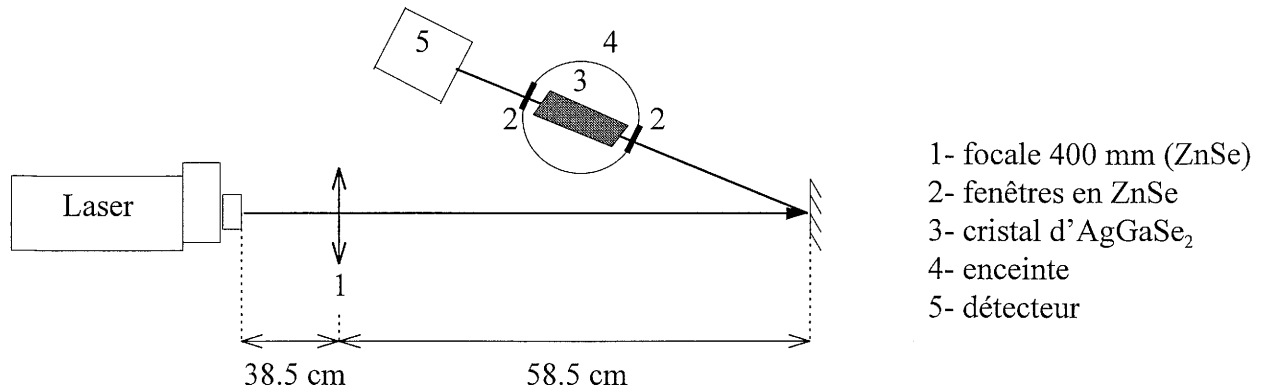


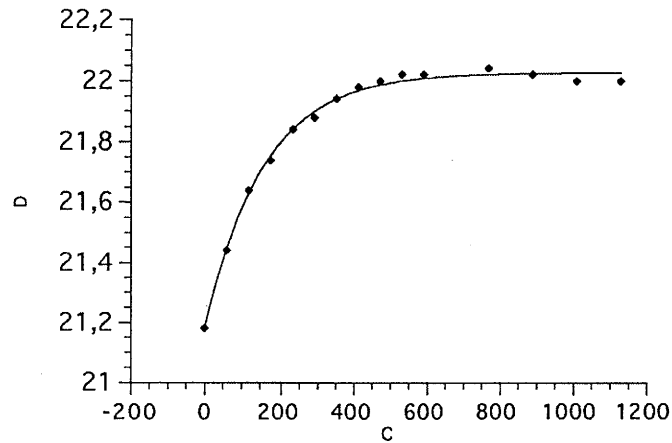
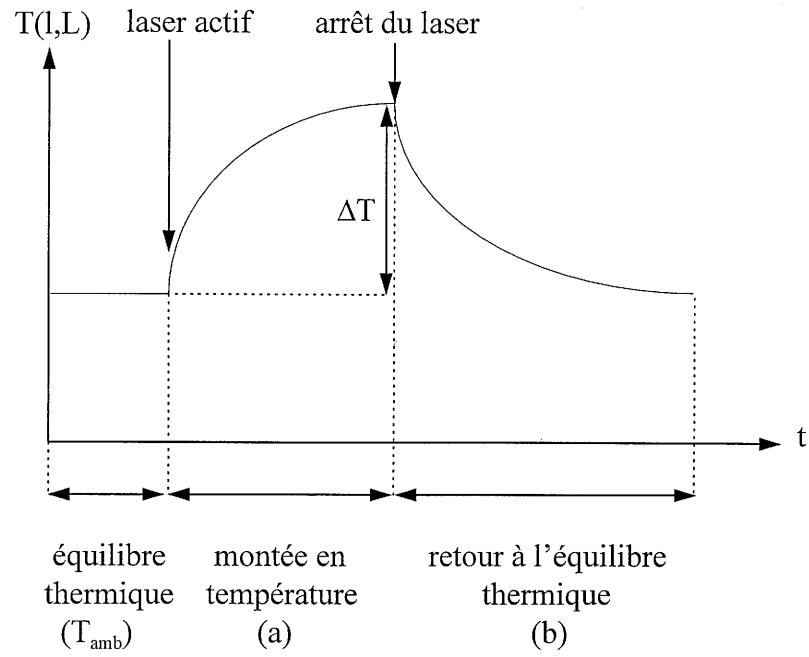
figure III-20

*Schéma du montage expérimental de la méthode calorimétrique*

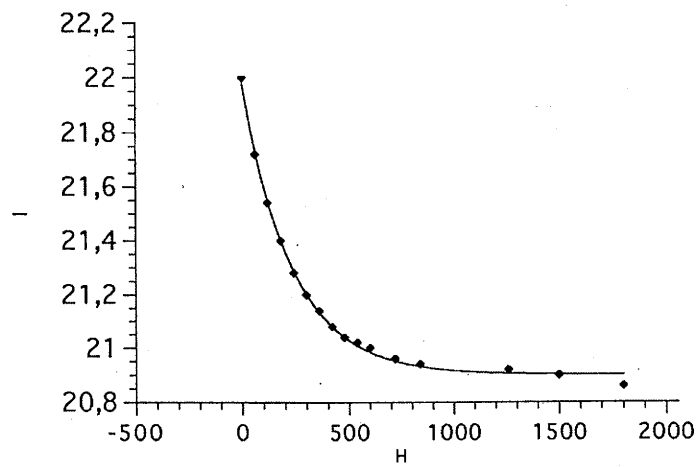
Ces mesures, réalisées en continu et à faible puissance ( $\approx 200$  mW), ont été effectuées sur un cristal issu du lingot BV III ( $6,4 \times 5 \times 10,4$  mm<sup>3</sup>), et recuit deux fois un mois en présence d'Ag<sub>2</sub>Se. Son axe optique est parallèle au faisceau incident. La courbe obtenue est représentée à la figure III-21.

***Les résultats obtenus sur cet échantillon (noté BV III-C) donnent une valeur moyenne de  $\alpha$  égale à  $(0,015 \pm 0,01)$  cm<sup>-1</sup>.***

Cette valeur indique que notre échantillon est de bonne qualité optique et qu'il pourra supporter des flux photoniques élevés, ce qui répond à l'un de nos objectifs.



(a)



(b)

figure III-21

Courbes représentant la variation de température ( $^{\circ}\text{C}$ ) du cristal en fonction du temps ( $s$ )

### **3- Doublage laser à 10.6 $\mu\text{m}$ (mesures L.P.U.B.)**

Nous avons vu que la connaissance de l'absorption résiduelle est primordiale pour envisager l'utilisation de ces cristaux dans un système optique. Dans ce paragraphe, vont être abordées les mesures de doublage laser à 10.6  $\mu\text{m}$ . Celles-ci ont été réalisées sur un autre cristal issu de la cristallogénèse BV III. Il présente les mêmes caractéristiques que l'échantillon BV III-C sur lequel ont été faites les mesures d'absorption résiduelle, et provient de la même partie du lingot de croissance. N'ayant pas de contrôle sur une évolution éventuelle de  $\alpha$  en fonction de la puissance laser, et la direction de propagation n'étant pas identique dans ces deux cristaux, la mesure de  $\alpha$  effectuée n'est qu'indicative. La valeur de l'absorption résiduelle obtenue à partir de BV III-C ne préjuge pas de celle du cristal doubleur : on la considérera néanmoins comme représentative du coefficient d'absorption de celui-ci.

Les conditions expérimentales utilisées pour effectuer ces mesures optiques sont les suivantes :

- La configuration du doublage devant être de type I (o,o,e), l'échantillon a été taillé à 53° de l'axe c et 45° de l'axe a de façon à réaliser l'accord de phase (voir en annexe). Il mesure (14 x 6,3 x 20) mm<sup>3</sup>.
- La puissance incidente du laser à CO<sub>2</sub> utilisé est de l'ordre de 500 à 700 mW suivant les mesures. Le faisceau pompe est une onde ordinaire, tandis que celui doublé est de type extraordinaire, de polarisation orthogonale à celle de la pompe.
- La distance de Rayleigh calculée (36 cm) étant très supérieure à la longueur du cristal (2 cm), ce sont des mesures en champ lointain qui sont réalisées. Cela permet de considérer que le faisceau est parallèle sur la longueur du cristal : la puissance dans le cristal, et donc le rendement de conversion, est alors proportionnel à

$$\left[\text{sinc}\left(\frac{\Delta kL}{2}\right)\right]^2 \text{ avec } \Delta kL = k_e^{2\omega} - 2k_o^\omega.$$

L'objectif de cette étude est de définir l'accord de phase, c'est à dire d'observer le doublage de fréquence. Cela revient à obtenir, en sortie du cristal, deux longueurs d'onde : celle du laser égale à 10,6  $\mu\text{m}$  (puisque le rendement de conversion ne peut être expérimentalement de 100%), et celle générée par le cristal, et égale à 5,3  $\mu\text{m}$ . Le schéma du montage est donné à la figure III-22.

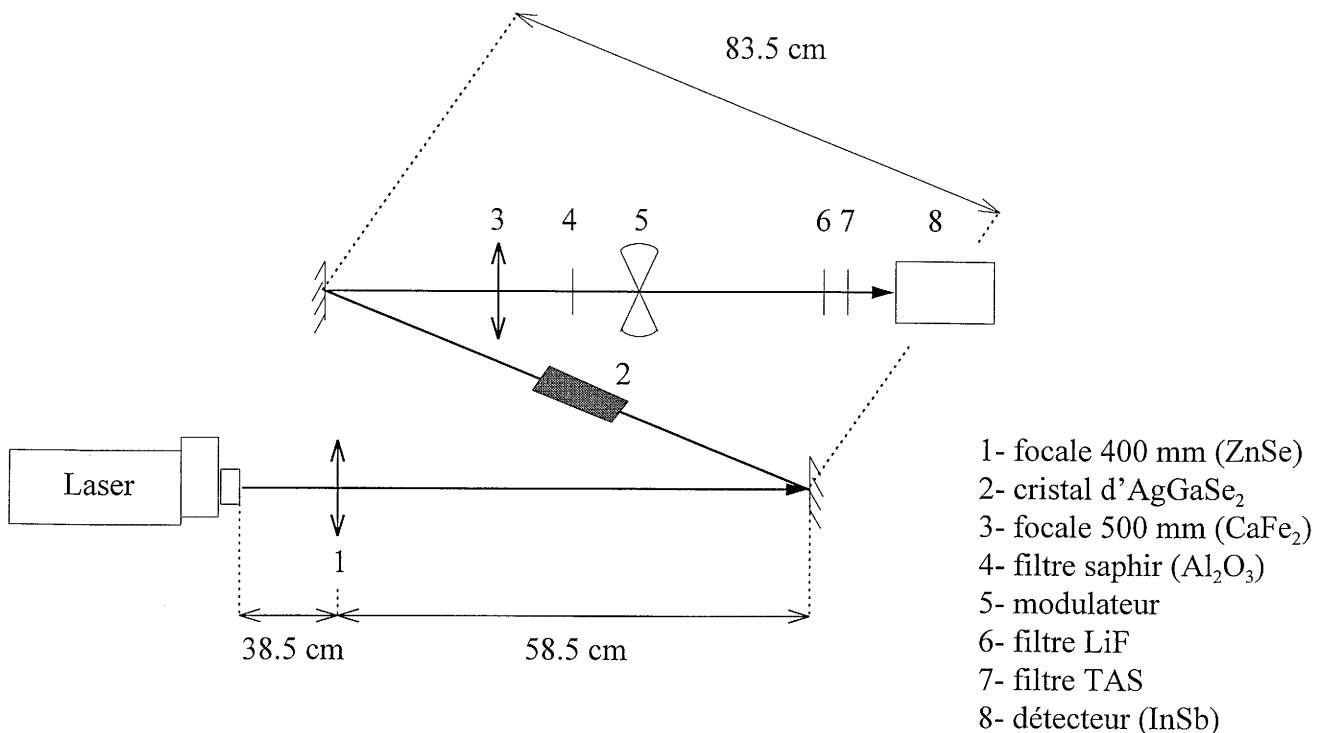


figure III-22  
Schéma du montage de doublage

L'accord de phase étant déterminé, il est alors possible de réaliser une mesure de tolérance angulaire. Il s'agit de faire varier l'angle entre le faisceau incident et la direction où l'efficacité du doublage est maximale, autour de l'angle d'accord de phase.

Deux enregistrements ont été effectués et les valeurs externes de  $L\Delta\theta$  obtenues sont :

$$L\Delta\theta = (2,5 \pm 0,2)^\circ \cdot \text{cm}$$

$$L\Delta\theta = (2,7 \pm 0,2)^\circ \cdot \text{cm}$$

La figure III-23 représente l'une des courbes obtenues.

En valeur interne, on obtient alors  $(L\Delta\theta)_{\text{exp}} = (1,0 \pm 0,2)^\circ \cdot \text{cm}$

Il est intéressant de comparer cette valeur de la tolérance angulaire à celle théorique, calculée à partir de l'expression suivante :

$$\frac{I^{2\omega}}{I_{\text{Max}}^{2\omega}} = \frac{\sin^2\left(\frac{\Delta k L}{2}\right)}{\left(\frac{\Delta k L}{2}\right)^2} \quad \text{où} \quad \Delta k = \frac{2\omega}{c} (n_e^{2\omega}(\theta) - n_o^\omega), \text{ avec } \theta \text{ l'angle à l'intérieur du cristal.}$$

Une simulation numérique de la courbe d'accord de phase (figure III-24) permet de déterminer cette valeur théorique. L'abscisse de cette courbe est  $\theta_{\text{ext}} = \arcsin(n_o^\omega \sin(\theta))$ .

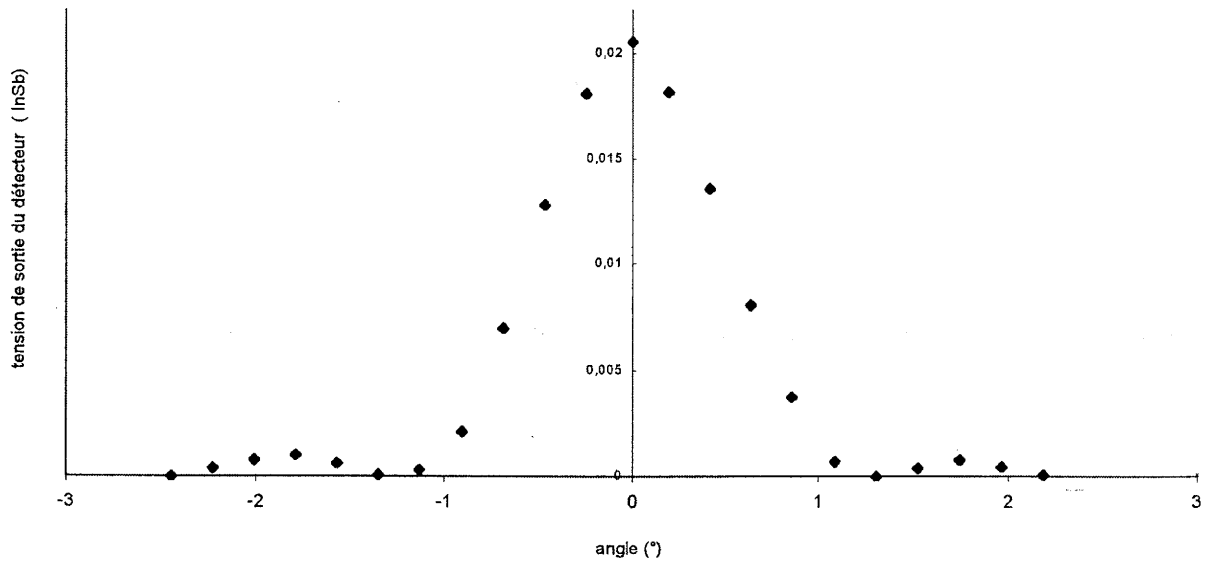


figure III-23  
Mesure de la tolérance angulaire

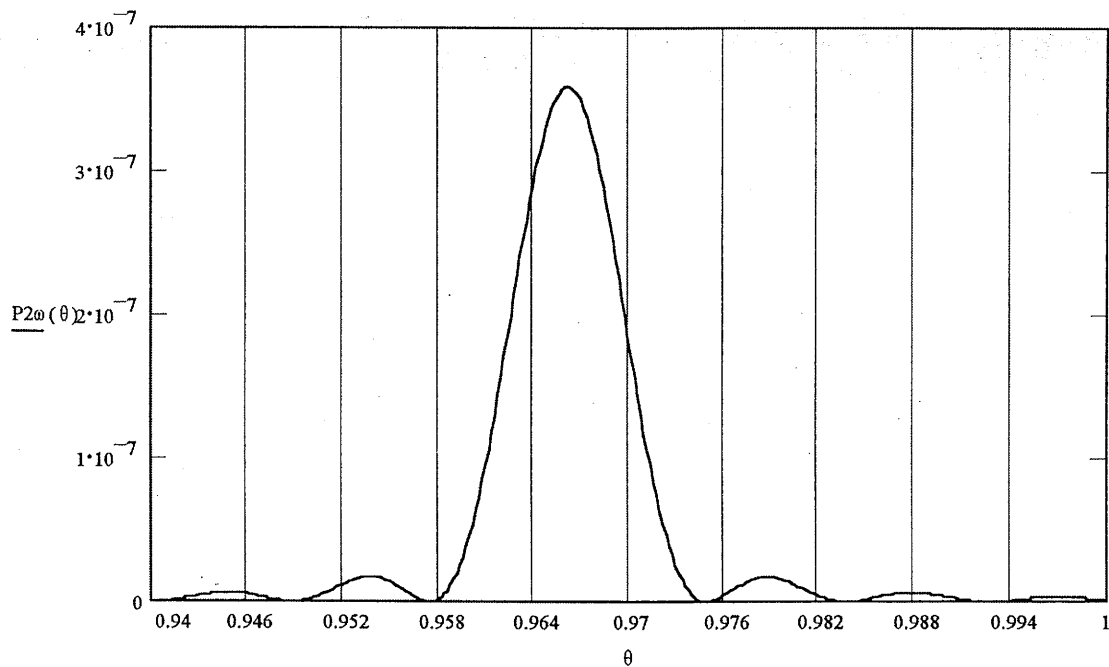


figure III-24  
Simulation numérique de l'acceptance angulaire  
( $d_{eff} = 33 \text{ pm/V}$ ,  $n_o = 2.5912$  et  $n_e = 2.5808$ )

A partir de cette courbe, on obtient  $\Delta\theta$  qui vaut 0,008 rd, ce qui nous permet de définir la valeur de  $L\Delta\theta$  théorique qui vaut alors 0,962 °.cm. L'incertitude sur ce résultat est importante car les valeurs des indices de réfraction utilisées pour cette simulation numérique varient légèrement suivant le cristal, et ne sont donc que représentatives des valeurs réelles de nos cristaux. Par conséquent, la valeur expérimentale peut être considérée comme parfaitement en accord avec celle théorique.

On peut également déduire de ces mesures le rapport de l'intensité du premier maximum secondaire par rapport au pic central, rapport indépendant des indices de réfraction du matériau. On obtient  $R_{\text{exp}} = 0,049$  (figure III-23). Ce résultat est proche de la valeur théorique  $R_{\text{th}} = 0,045$ , ce qui confirme l'obtention de courbes de type sinus cardinal. L'approximation faite sur la planéité de l'onde incidente dans le cristal est donc cohérente.

Il est toutefois à noter que ces courbes ne sont pas parfaitement symétriques : cela est dû au fait que le faisceau incident n'étant pas normal aux faces optiques, les longueurs d'interactions ne sont pas strictement égales lorsque l'on fait varier l'angle  $\theta$  autour de la valeur d'accord de phase  $\theta_m$ .

#### **4- Discussion**

A partir de cette étude non linéaire, il a été possible de caractériser la qualité optique, et donc cristalline, de nos matériaux.

Les mesures d'absorption résiduelle ont permis de déterminer la valeur de  $\alpha$ , qui est égale à  $(0,015 \pm 0,01) \text{ cm}^{-1}$ . Cela indique qu'une qualité suffisante de nos cristaux a été atteinte pour des applications non linéaires, même si celle-ci peut encore être améliorée.

Ce résultat a été confirmé par l'observation d'un doublage de fréquence à partir d'un laser à  $\text{CO}_2$ , ainsi que par la similitude des courbes théorique et expérimentale obtenues pour les mesures de tolérance angulaire. De plus, la zone du cristal explorée est homogène en indice, puisqu'il n'y a pas d'élargissement notable du pic central. Nous pouvons en conclure que la microcristallinité de ce matériau est faible.

Ces différentes observations nous permettent désormais d'envisager une utilisation plus large de nos matériaux dans des systèmes optiques non linéaires, c'est à dire de les tester à partir d'applications optiques autres que celles que nous avons considéré dans ces travaux.

---

## D- Conclusion

---

L'objectif de la caractérisation optique de nos matériaux était de vérifier leur qualité en vue de les intégrer dans des systèmes non linéaires.

Les résultats obtenus en photoluminescence montrent que nos cristaux présentent une qualité optique comparable à ceux de la littérature. De plus, ils corroborent nos conclusions expérimentales quant à la composition de la charge initiale, l'importance des traitements thermiques, et la pertinence de l'utilisation d'Ag<sub>2</sub>Se en tant qu'excès.

Les mesures d'optique non linéaire ont prouvé l'homogénéité de composition, ainsi que l'absence d'une microcristallinité dans nos matériaux : cela entraîne qu'ils sont de bonne qualité optique. L'obtention d'un doublage laser à 10.6 μm nous a permis de confirmer leurs potentialités optiques non linéaires.

Dans le prochain chapitre, c'est une approche numérique de la cristallogénèse qui est effectuée. L'objectif est de mieux comprendre les différents processus, intervenant lors des croissances cristallines des chalcopyrites, au niveau de l'hydrodynamique de la phase fluide. Une corrélation entre expérimentation et modélisation déterminera la pertinence de ces résultats numériques.

---



---

## CHAPITRE IV

# MODELISATION ET SIMULATION NUMERIQUE

---

A- GÉNÉRALITÉS .....	118
B- MODÉLISATION DES PHASES FLUIDE ET SOLIDE.....	121
1- <i>Les conditions aux limites</i> .....	121
2- <i>Prise en compte de la solidification</i> .....	123
3- <i>Le modèle physique</i> .....	124
C- ETUDE PRÉLIMINAIRE : CONFIGURATION EN 3D.....	125
1- <i>Mise en oeuvre</i> .....	125
2- <i>Résultats</i> .....	127
3- <i>Discussion</i> .....	129
D- CONFIGURATION EN 2D AXISYMÉTRIQUE.....	130
1- <i>Mise en oeuvre</i> .....	130
2- <i>Résultats</i> .....	132
3- <i>Discussion</i> .....	141
E- CONCLUSION.....	142

## IV- MODELISATION ET SIMULATION NUMERIQUE

Le principal intérêt de procéder à une modélisation numérique de nos expériences réside dans le fait que la qualité de la croissance cristalline dépend en grande partie de l'hydrodynamique de la phase fluide [IV-1, IV-2 et IV-3]. En effet, comme nous l'avons signalé précédemment, le matériau,  $\text{AgGaX}_2$ , doit être monocristallin, homogène et avoir une absorption résiduelle faible pour une utilisation à des flux laser de haute puissance. Notre principal objectif est de corréler les résultats, numériques et expérimentaux, en vue d'améliorer la qualité optique des cristaux.

C'est à partir d'un code, appelé CFD 2000 (Computational Fluid Dynamics) que cette étude numérique a été réalisée. Ce logiciel de calcul et de simulation, de phénomènes thermiques et hydrodynamiques, est développé par la société américaine **ADAPTIVE**. Il traite les problèmes avec fluides compressibles ou incompressibles à bas régime comme à haut régime, et utilise des schémas numériques efficaces et flexibles de type volumes finis [IV-4]. Ceux-ci sont particulièrement bien adaptés à la discrétisation des équations de conservation de la masse, des moments, de l'énergie (équations de Navier-Stokes) et convient également aux fluides biphasiques, aux écoulements en milieux poreux, au maillage mobile, au transfert de chaleur conjugué (fluide / solide) et à une gamme de modèles de réactions chimiques.

## A- Généralités

Le comportement d'un système physique est défini par les lois de conservation de la mécanique des fluides, telles que la conservation de la masse, de la quantité de mouvement, et de l'énergie, et par la nature du fluide (gaz parfait, fluide compressible / incompressible, ...).

Interviennent également les lois constitutives (viscosité, conduction de chaleur), et les forces internes et externes (gravité, force centrifuge, force électromotrice, ...) [IV-5 et IV-6]. Ces équations de conservation ainsi que les équations de Navier-Stokes sont développées en annexe.

Les équations de Navier-Stokes, pour un fluide incompressible, s'écrivent :

- ◆ Conservation de la masse :  $\vec{\nabla} \cdot \vec{v} = 0$
- ◆ Conservation de la quantité de mouvement :  $\rho \left( \frac{\partial \vec{v}}{\partial t} + \vec{v} \cdot \vec{\nabla} \vec{v} \right) = -\vec{\nabla} p + \rho \vec{g} + \mu \nabla^2 \vec{v}$
- ◆ Conservation de l'énergie :  $\rho C_v \left( \frac{\partial T}{\partial t} + \vec{v} \cdot \vec{\nabla} T \right) = \vec{\nabla} \cdot (\lambda(T) \vec{\nabla} T)$

$$\text{Avec } \left\{ \begin{array}{l} \vec{v} \text{ le vecteur vitesse} \\ \vec{g} \text{ la gravité} \\ \rho \text{ la masse volumique} \\ p \text{ la pression} \\ T \text{ la température} \\ \mu \text{ la viscosité dynamique} \\ C_v \text{ la capacité calorifique à volume constant} \\ \lambda \text{ la conductivité thermique} \end{array} \right.$$

Les équations sont adimensionnées pour mettre en évidence les nombres de Reynolds, Prandtl, Peclet, ou Rayleigh, et limiter les temps de calcul.

L'analyse est simplifiée par l'approximation de Boussinesq, qui consiste à ne retenir que le terme dû à la force d'Archimède, c'est à dire  $\rho \vec{g}$ . Cela revient donc à considérer la masse volumique constante, sauf dans le terme générateur de mouvement. On peut donc écrire le développement de Taylor limité au premier ordre :

$$\rho(T, C) = \rho_0(T_0, C_0) [1 - \alpha(T - T_0) - \beta(C - C_0)]$$

$$\text{avec } \begin{cases} T, C & : \text{température et concentration} \\ T_0, C_0 & : \text{température et concentration de référence} \\ \alpha & : \text{coefficient d'expansion thermique} \\ \beta & : \text{coefficient d'expansion solutal} \end{cases}$$

Cette approximation est légitime car c'est la variation de la masse volumique qui est à l'origine du phénomène de convection naturelle, et qui donne une force volumique (terme moteur) du type :

$$\rho_0 \alpha (T - T_0) g + \rho_0 \beta (C - C_0) g$$

Cette approximation de Boussinesq n'est toutefois vérifiée que si  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $T$ ,  $T_0$ ,  $C$  et  $C_0$  vérifient :  $\alpha(T - T_0) \ll 1$  et  $\beta(C - C_0) \ll 1$  et que les variations de la masse volumique en fonction de  $T$  et  $C$  ne sont prises en compte que dans le terme moteur, ce qui est le cas dans notre étude.

Les équations de conservation sont donc simplifiées et deviennent :

- ◆ Conservation de la masse :  $\vec{\nabla} \cdot \vec{v} = 0$
- ◆ Conservation de la quantité de mouvement :

$$\rho_0 \left( \frac{\partial \vec{v}}{\partial t} + \vec{v} \cdot \vec{\nabla} \vec{v} \right) = -\vec{\nabla} p + \mu \nabla^2 \vec{v} - \rho_0 \vec{g} [1 - \alpha(T - T_0)]$$

- ◆ Conservation de l'énergie :  $\rho_0 C_v \left( \frac{\partial T}{\partial t} + \vec{v} \cdot \vec{\nabla} T \right) = \vec{\nabla} \cdot (\lambda(T) \vec{\nabla} T)$

Le groupe d'équations et de conditions aux limites est rendu adimensionné à l'aide de grandeurs de référence choisies arbitrairement. Celles-ci sont alors mises en évidence dans le système d'équations.

C'est ainsi que pour les équations de Navier-Stokes, on peut choisir quatre paramètres constants qui vont définir les quatre grandeurs fondamentales qui sont la longueur ( $L$ ), la masse ( $M$ ), la température ( $T$ ) et le temps ( $t$ ). On a pris arbitrairement :

- une longueur :  $D$  (diamètre interne de l'ampoule en haut de la partie conique)
- une vitesse :  $v_0 = \kappa / D$  (vitesse de diffusion thermique où  $\kappa$  est la diffusivité thermique) qui va définir la grandeur temps.
- une pression :  $p_0 = \mu \kappa / D^2$  qui va déterminer la grandeur masse, car des pascals correspondent à une dimension :  $ML^{-1}t^{-2}$ .
- un écart de température :  $\Delta T = T_{\max} - T_0$

Les variables adimensionnées sont donc :

$$l^* = \frac{l}{D} \quad v^* = \frac{v}{v_0} \quad p^* = \frac{p}{p_0} \quad T^* = \frac{T - T_0}{\Delta T}$$

$$\text{d'où : } t^* = \frac{t}{t_0} = \frac{v_0}{D} t$$

Si l'on considère la quantité  $U = U_0 U^*$ , on obtient alors :

$$\frac{\partial \bar{U}}{\partial t} = \frac{U_0}{t_0} \frac{\partial \bar{U}^*}{\partial t^*}, \quad \bar{\nabla} \bar{U} = \frac{U_0}{D} \bar{\nabla} \bar{U}^*, \quad \bar{U} \cdot \bar{\nabla} \bar{U} = \frac{U_0^2}{D} \bar{U}^* \cdot \bar{\nabla} \bar{U}^* \quad \text{et} \quad \Delta \bar{U} = \frac{U_0}{D^2} \Delta \bar{U}^*$$

En comparant les système d'équations avant et après adimensionnement (calculs développés en annexe) (tableau IV-1), on détermine, pour chaque nombre sans dimension, la caractéristique physique qu'il remplace.

<u>Equation de conservation :</u>	<u>dimensionnées</u> → <u>adimensionnées</u>
de la masse	$\bar{\nabla} \bar{v} = 0 \rightarrow \bar{\nabla} \bar{v}^* = 0$
de la quantité de mouvement	$\rho_0 \left( \frac{\partial \bar{v}}{\partial t} + \bar{v} \cdot \bar{\nabla} \bar{v} \right) = -\bar{\nabla} p + \mu \nabla^2 \bar{v} - \rho_0 \bar{g} [1 - \alpha (T - T_0)]$ $\rightarrow \left( \frac{\partial \bar{v}^*}{\partial t^*} + \bar{v}^* \cdot \bar{\nabla} \bar{v}^* \right) = \text{Pr} (-\bar{\nabla} p^* + \nabla^2 \bar{v}^*) + \text{Ra Pr } T^* \bar{z}$
de l'énergie	$\rho_0 C_v \left( \frac{\partial T}{\partial t} + \bar{v} \cdot \bar{\nabla} T \right) = \bar{\nabla} \cdot (\lambda(T) \bar{\nabla} T) \rightarrow \frac{\partial T^*}{\partial t^*} + \bar{v}^* \cdot \bar{\nabla} T^* = \nabla^2 T^*$

tableau IV-1

*Correspondance entre équations dimensionnées et adimensionnées*

A partir de ce tableau, il apparaît que le nombre de Rayleigh représente le flux, et par conséquent la gravité, tandis que le nombre de Prandtl est choisi pour tenir compte des incertitudes sur les caractéristiques du fluide (viscosité dynamique).

La densité  $\rho_0$  est égale à 1 ainsi que  $C_v$ . La conductivité thermique dépend, quant à elle, non seulement du milieu considéré (AgGaSe<sub>2</sub> solide ou liquide, paroi en silice,...), mais aussi de la température. Sa valeur de référence, attribuée au fluide, est prise égal à 1, ce qui permet de définir les autres conductivités thermiques intervenant dans le modèle.

---

## **B- Modélisation des phases fluide et solide**

---

Les spécificités des cristallogénèses d'AgGaX<sub>2</sub>, telles que l'utilisation d'un germe orienté ou d'une ampoule conique, nécessitent de prendre en considération non seulement une partie fluide, mais aussi une partie solide. Cette étude va donc s'efforcer de décrire les transports thermiques dans l'ampoule de croissance.

L'écoulement étudié est celui d'un fluide visqueux, incompressible, de comportement newtonnien et placé dans un environnement gravitationnel ou microgravitationnel. Dans ces problèmes de cristallogénèse, le fluide subit des forces de type thermique et solutal, mais dans notre étude, la concentration chimique n'est pas utilisée : le ternaire est considéré comme une phase homogène sur toute la hauteur de l'ampoule.

L'objectif principal est de mettre en évidence la nature de l'écoulement dans la phase fluide afin de mieux comprendre et donc maîtriser la complexe cristallogénèse de nos matériaux. Dans cette approche, les phases fluide et solide sont confinées à l'intérieur d'un volume constant au cours du temps (ampoule de croissance). La symétrie de ce volume correspond à celle des ampoules expérimentales.

### **1- Les conditions aux limites**

On peut affecter à des volumes solides une valeur ou un flux thermique ainsi que des propriétés relatives au matériau solide (masse volumique  $\rho$ , coefficient de conduction thermique  $\lambda$ , coefficient de chaleur massique  $C_p$ ). Cela permet de définir les conditions limites des surfaces du modèle (adiabatiques, comportant un flux de chaleur, ...).

Les conditions aux limites retenues pour les domaines solide et fluide considérés sont les suivantes :

**i-)** La conduction dans l'ampoule de silice est considérée, dans notre étude, comme suffisante pour ne pas modifier le profil thermique. Seul l'intérieur de l'ampoule est modélisé.

**ii-)** En pratique, la chaleur reçue par l'ampoule, placée dans notre enceinte sous vide, est sous forme de rayonnement. Numériquement, ce rayonnement est modélisé en imposant un profil de température sur la surface extérieure du modèle - intérieur de l'ampoule - tel qu'il a été mesuré expérimentalement à l'extérieur de celle-ci. En effet, un thermocouple placé dans

---

l'ampoule, suivant la configuration expérimentale, à permis de relever le profil de température. L'extrapolation, tendant à considérer ce profil expérimental comme base de calcul pour en déduire l'allure du profil à la paroi, doit être considérée comme un peu différente de la réalité. Le long de la paroi, le profil thermique est de la forme :  $T(z)=P(z)$  où  $P(z)$  est un polynôme de degré 2. La figure IV-1 donne ce profil en début de croissance, c'est à dire pour un front de solidification situé au milieu du cône intermédiaire, zone critique lors de la cristallogénèse.

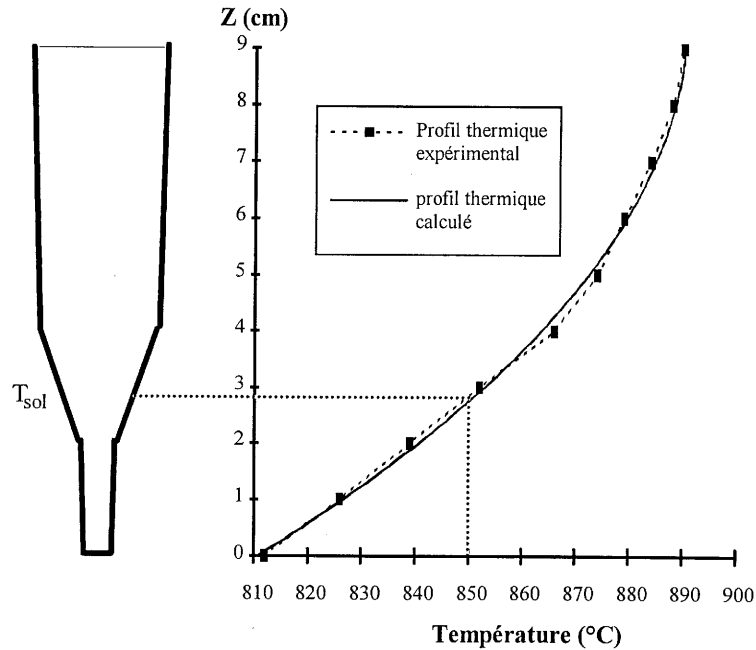


figure IV-1

*Profil thermique du début de croissance :*

$$T(z) = - 0.8706z^2 + 16.66z + 810.9$$

Ce profil ( $T(z) = - 0.8706z^2 + 16.66z + 810.9$ ), appliqué à la paroi de l'ampoule, est idéalisé et seuls les échanges thermiques entre le cristal et la phase liquide sont pris en compte.

Cela revient à considérer le profil thermique comme une condition de Dirichlet à la paroi du domaine de résolution.

iii-) A gravité terrestre, la vitesse de croissance (1 cm/j) peut être négligée devant les vitesses de convection, les simulations se feront donc pour des positions fixes et déterminées de l'interface solide / liquide.

Ces différentes conditions aux limites sont résumées dans la figure IV-2.

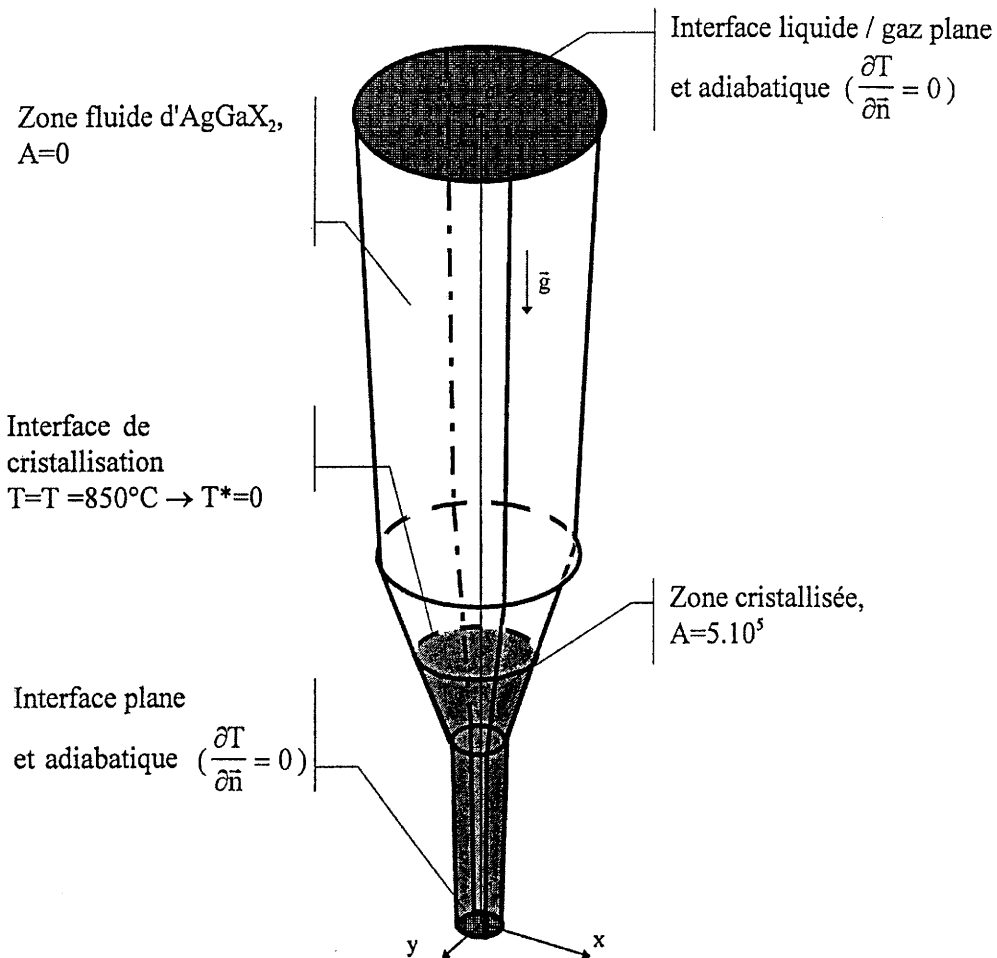


figure IV-2

*Hypothèses et conditions aux limites du modèle*

## **2- Prise en compte de la solidification**

Un terme source est une condition limite générale définissable par l'utilisateur. On peut par exemple l'utiliser pour ajouter aux équations de conservation des moments un terme de Darcy modélisant la solidification à  $T_0$ .

La transition solide / fluide est une fonction de la température. En effet, pour prendre en compte la solidification en dessous de la température  $T_0$ , il faut définir le terme source  $S$  par une relation conditionnelle fixant  $S$  selon la température. On ajoute donc, aux équations de conservation des moments, les termes  $S_x = A.u$  et  $S_y = A.v$  où  $u$  et  $v$  sont les composantes du vecteur vitesse et  $A$  une constante définie comme suit :

- $T > T_0$  (région liquide) :  $A = 0$ , les termes "source" n'interviennent pas.
- $T < T_0$  (région solide) :  $A = 5.10^5$ , et la résolution des équations de conservation du moment est de la forme :



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

$$\text{sur Oz : } \rho_0 \left( \frac{\partial \bar{w}}{\partial t} + \bar{w} \cdot \bar{\nabla} \bar{w} \right) = -\bar{\nabla} p + \mu \nabla^2 \bar{w} - \rho_0 \left( 1 - \alpha (T - T_0) \right) \bar{g} - A \bar{w}$$

Soit en adimensionnant :

$$\text{sur Ox : } \frac{\partial \bar{u}^*}{\partial t} + \bar{u}^* \cdot \bar{\nabla} \bar{u}^* = -\frac{\partial p'^*}{\partial x^*} + \text{Pr} \nabla^2 \bar{u}^* - \frac{\text{Pr}}{A^*} \bar{u}^*$$

$$\text{sur Oz : } \frac{\partial \bar{w}^*}{\partial t} + \bar{w}^* \cdot \bar{\nabla} \bar{w}^* = -\frac{\partial p'^*}{\partial z^*} + \text{Pr} \nabla^2 \bar{w}^* - \text{Ra Pr T}^* \bar{g} - \frac{\text{Pr}}{A^*} \bar{w}^*$$

### 3- Le modèle physique

Le modèle reprend les dimensions des ampoules expérimentales (figure IV-3). La hauteur totale "cristal + phase liquide" est de 8,8 cm. L'ampoule est décomposée en trois parties :

- le germe d'une hauteur de 2 cm,
- la partie conique d'angle  $\theta$  (expérimentalement  $\theta = 20^\circ$ , mais cet angle varie dans les simulations numériques),
- le lingot.

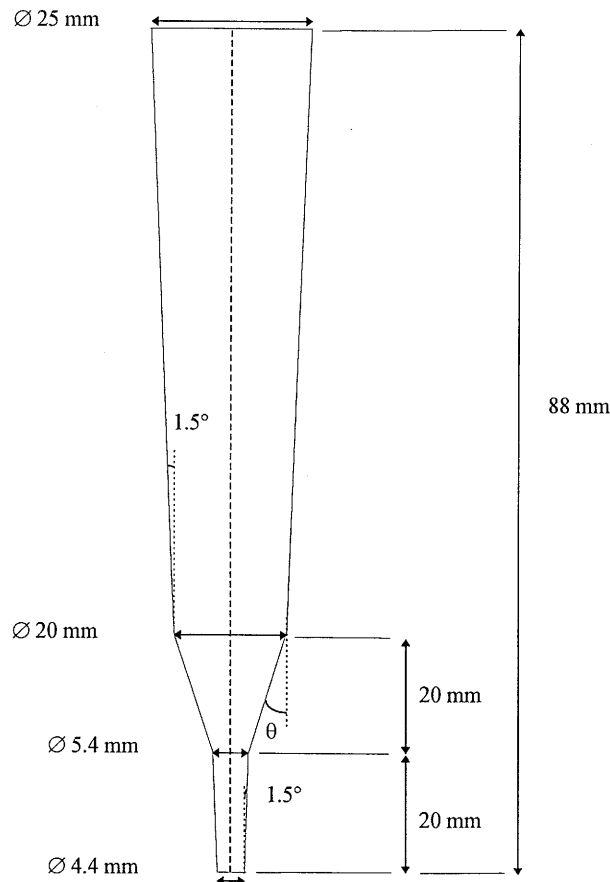


figure IV-3  
Dimensions de l'ampoule simulée

## C- Etude préliminaire : configuration en 3D

Une présentation succincte de CFD 2000 est donnée en annexe.

### 1- Mise en oeuvre

#### a) Le matériau

Les propriétés d'AgGaX<sub>2</sub> fluide - la densité  $\rho$ , la viscosité dynamique  $\mu$ , le coefficient de chaleur massique  $C_p$ , le coefficient de conduction thermique  $\lambda$  et le coefficient d'expansion thermique  $\alpha$  - sont plus ou moins bien connues. Les caractéristiques physiques d'AgGaSe<sub>2</sub>, prises en compte dans cette étude, sont rassemblées dans le tableau IV-2 :

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

tableau IV-2  
*Propriétés physiques d'AgGaSe<sub>2</sub>*

La gravité  $g$  sera exprimée en fonction de la gravité terrestre  $g_0 = 9.81 \text{ m.s}^{-2}$ .

#### b) Le modèle

Les valeurs des paramètres sont les suivantes :

- le facteur de forme de l'adimensionnement est 0,5 donc pour  $l$  compris entre 0 et 8.8 cm,  $l^*$  varie de 0 à 4.4.

- la température vaut  $T^* = \frac{T - T_0}{T_{\text{max}} - T_0}$  avec  $T_0 = 850^\circ\text{C}$ , température de cristallisation à l'interface solide / liquide. Pour  $T$  comprise entre  $810^\circ\text{C}$  et  $890^\circ\text{C}$ , on obtient  $T^*$  compris entre -1 et 1 avec  $T_0^* = 0$ .

Le modèle numérique est construit en utilisant les nouveaux paramètres :

- $\rho_0 = 1$
- $C_v = 1$
- $\lambda_{liq} = 1$  donc  $\lambda_{sol} = 0.5$
- $A = 0$  pour  $T > T_0$  et  $A = 5.10^5$  pour  $T < T_0$
- Le nombre de Prandtl caractérise la viscosité cinématique, qui est comprise entre  $10^{-7}$  et  $10^{-6} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ , on a donc :  $0.5 < Pr < 5$
- Le nombre de Rayleigh qui caractérise le flux :  $2.10^5 < Ra < 9.10^6$

On choisit de considérer, pour nos premières simulations,  $Ra = 5.10^5$ , pour une gravité terrestre, et  $Pr = 1$ .

### c) Géométrie et maillage de l'ampoule

L'ampoule de croissance est divisée en dix régions suivant la direction y, de manière à concentrer le maillage dans les domaines où l'écoulement est le plus instable (figure IV-4). Pour éviter d'alourdir les calculs (en temps et en volume) en définissant un maillage trop dense, nous avons choisi une résolution minimum afin de s'adapter à l'échelle des perturbations du fluide.

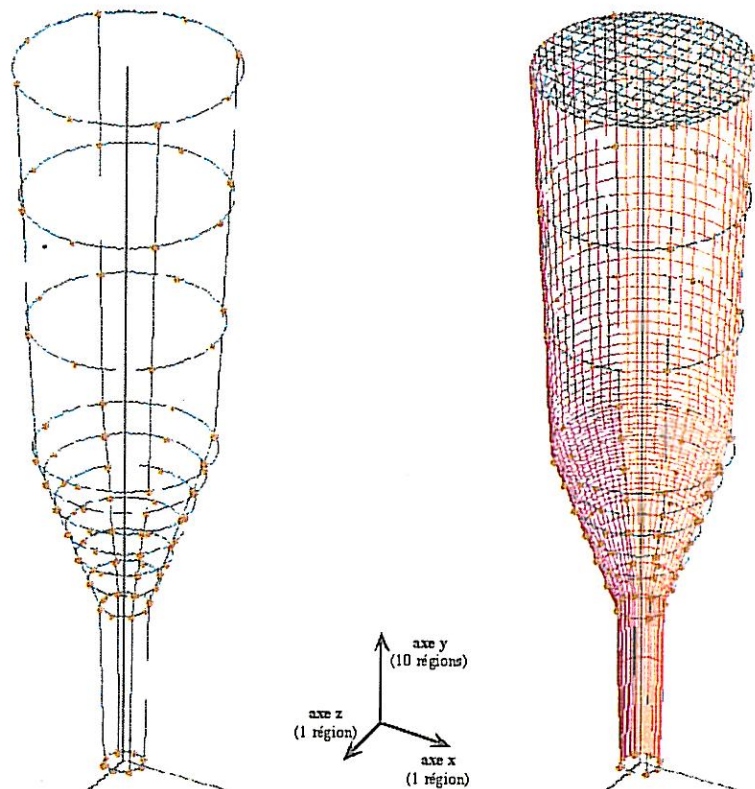


figure IV-4

*Géométrie et maillage de l'ampoule simulée en 3D*

## 2- Résultats

Le profil de température fixé à la paroi de l'ampoule est représenté ci-dessous (figure IV-5) :

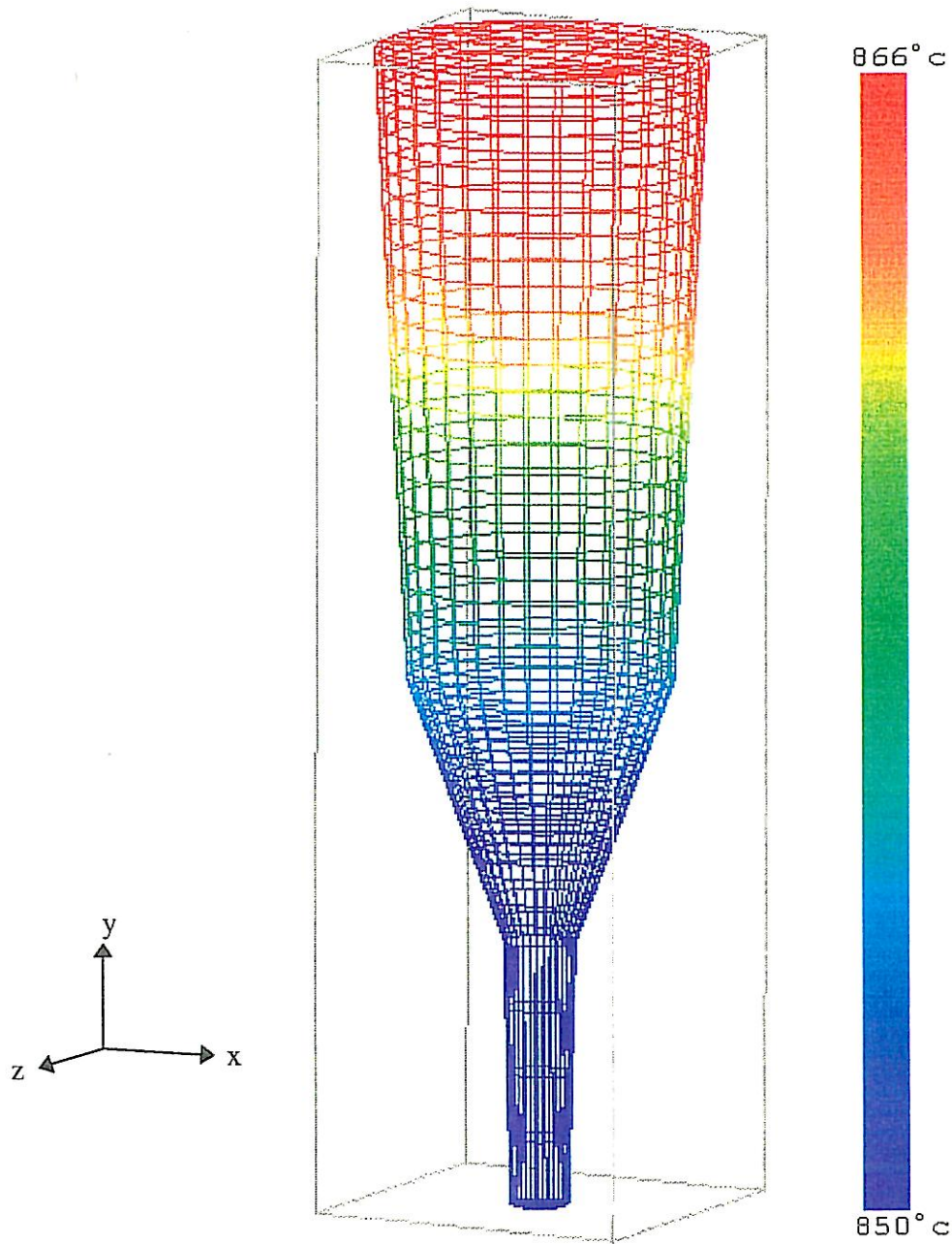


figure IV-5  
*Profil thermique appliqué au maillage 3D*

Pour mieux visualiser le champ de température à l'intérieur de l'ampoule, nous avons considéré deux plans perpendiculaires :  $yx$  et  $yz$  (figure IV-6).

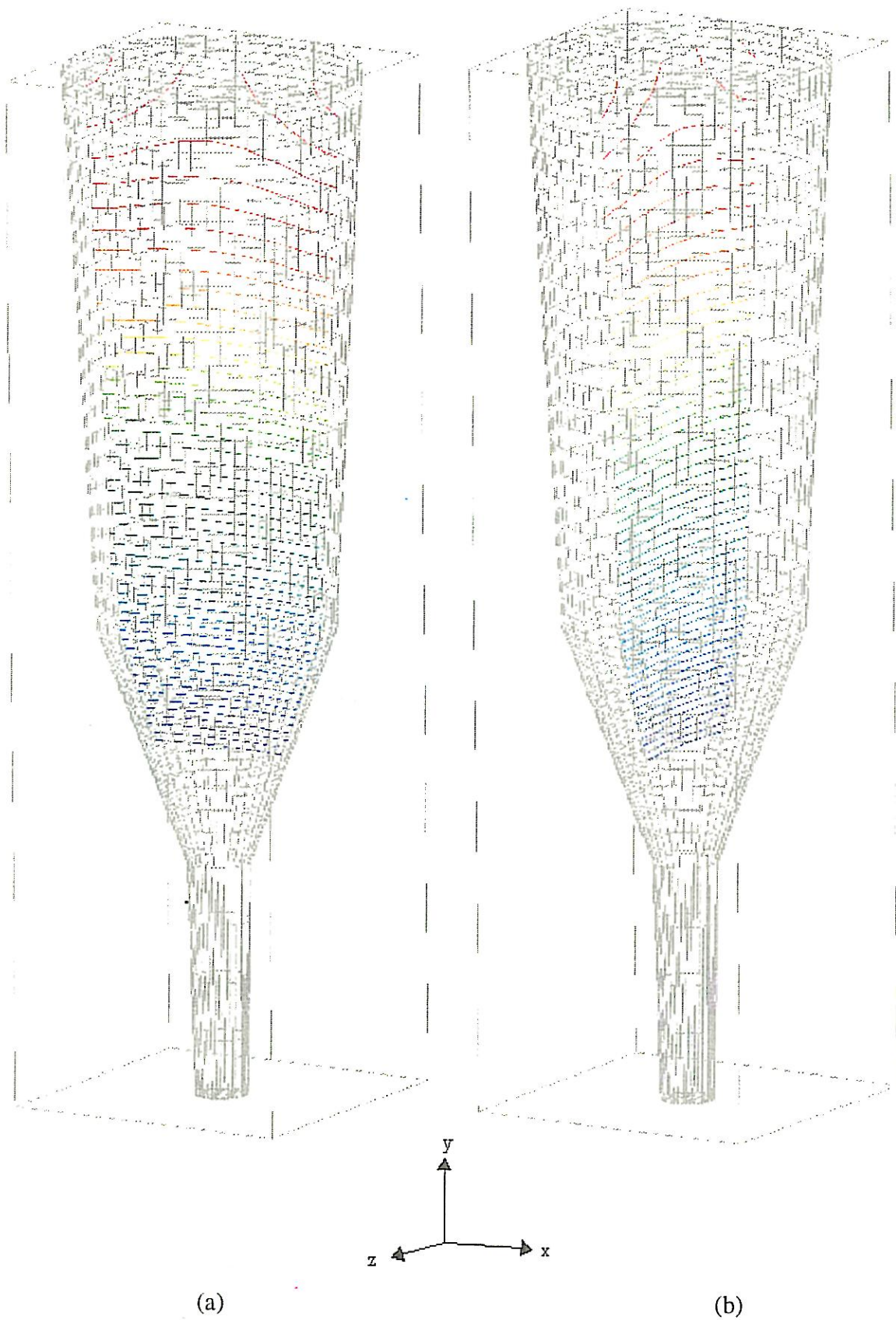


figure IV-6  
Représentation du champ de température dans deux plans orthogonaux  
(a) : plan yx et (b) : plan yz

Les projections du champ de vitesse dans ces deux mêmes plans,  $yx$  et  $yz$ , sont données à la figure IV-7 a) et b).

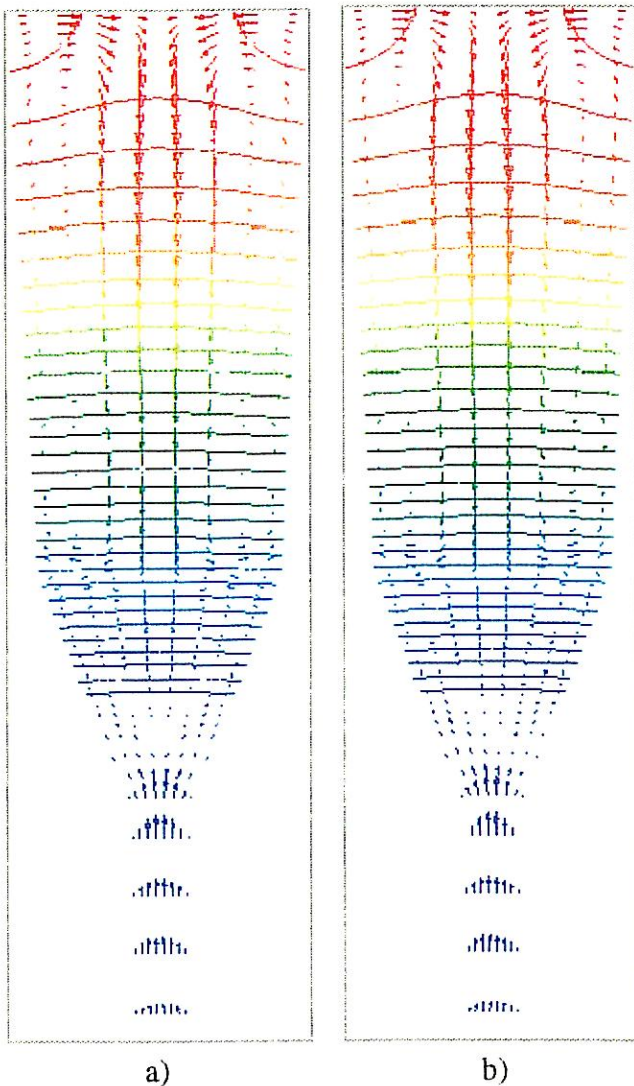


figure IV-7

*Projection dans les plans  $yx$  a) et  $yz$  b)*

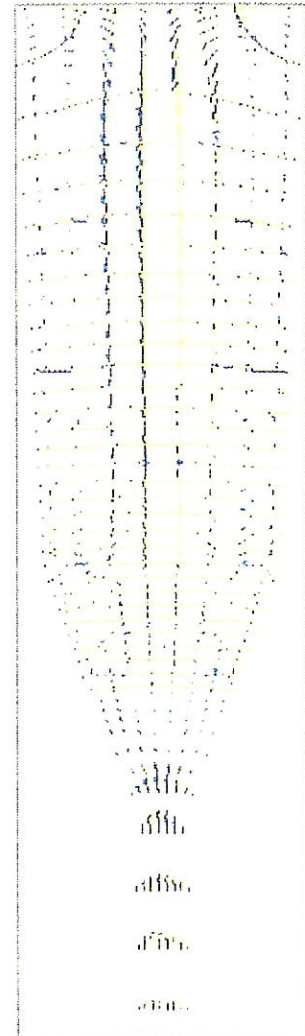


figure IV-8

*Superposition des plans  $yx$  et  $yz$   
(jaune : plan  $yx$ , violet : plan  $yz$ )*

Par superposition des projections des vitesses dans les plans  $yx$  et  $yz$  (figure IV-8), il apparaît clairement que l'écoulement est parfaitement symétrique, et qu'en conséquence, il est possible d'envisager une configuration en 2D.

### 3- Discussion

Les résultats, obtenus en configuration 3D, nous permettent d'adopter une symétrie 2D $xy$  pour analyser le comportement de notre phase fluide. Cette configuration permet d'augmenter le nombre de mailles et donc la précision de la simulation, tout en conservant des temps de calculs acceptables.

---

## D- Configuration en 2D axisymétrique

---

### 1- Mise en oeuvre

Dans cette étude, va être prise en compte l'influence de certains paramètres, sur l'hydrodynamique de la phase fluide. De cette manière, il sera possible de mieux comprendre certains phénomènes liés à la cristallogénèse.

Les paramètres de ces simulations sont les suivants :

- le nombre de Prandtl (Pr) est compris entre 0,5 et 5. Dans les simulations où il est pris constant, ce nombre est arbitrairement choisi égal à 1.
- le nombre de Rayleigh (Ra) est choisi tel que :  $Ra = 5.10^5$  dans des conditions terrestres ( $g = g_0$ ) et  $Ra = 50$  dans une configuration de microgravité ( $g = 10^{-4} g_0$ ).
- l'angle de la partie conique ( $\theta$ ) varie de  $0^\circ$  (ampoule cylindrique) à  $20^\circ$  (ampoule expérimentale).
- la position de l'interface solide / liquide, au niveau de la partie conique de l'ampoule, sera également étudiée. Pour cela, une translation du profil de température est réalisée suivant l'axe vertical, de façon à faire correspondre  $T_{sol}$  à une ordonnée déterminée du cône.

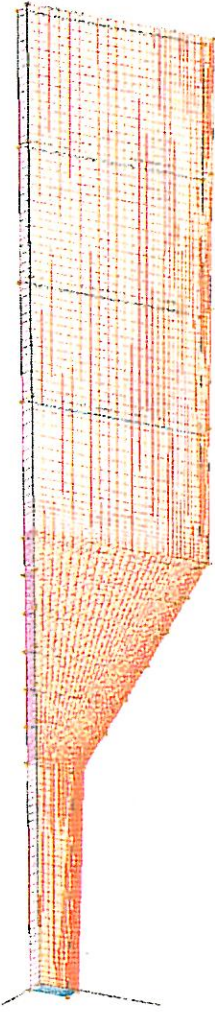
Certains paramètres sont fixés pour toutes les simulations. Il s'agit de :

- \* l'écoulement, qui se fait en régime laminaire avec transfert de chaleur dans le fluide et dans le solide, en régime permanent.
- \* le coefficient de conduction, qui est 2 fois moindre dans le solide :  $\lambda_{liq} = 2\lambda_{sol}$ ,
- \* le terme source de solidification A, qui vaut  $5.10^5$  pour  $T < T_0$  et 0 pour  $T > T_0$ ,
- \* les surfaces haute et basse de l'ampoule, définies planes, et qui comportent une

condition d'adiabaticité soit  $\phi = \frac{\partial T}{\partial \vec{n}} = 0$ .

Pour cette configuration en 2Dxy, le demi plan selon xy aura l'épaisseur d'une seule maille selon z.

---



Dans cette étude, on considère, comme pour le modèle 3D, que la conduction de la paroi est suffisante pour ne pas perturber le profil thermique. Cette paroi est donc négligée et seules les phases solide et liquide sont prises en compte (figure IV-9).

Le maillage interne de cette ampoule comporte 32 mailles selon le rayon (resserrées vers l'extérieur) et 220 selon la hauteur (resserrées dans le cône), comme le montre la figure IV-9.

figure IV-9  
Géométrie et maillage de l'ampoule en 2Dxy

Le profil de température  $T = f(y)$  appliqué sur la maille extérieure du modèle est donné à la figure IV-10.

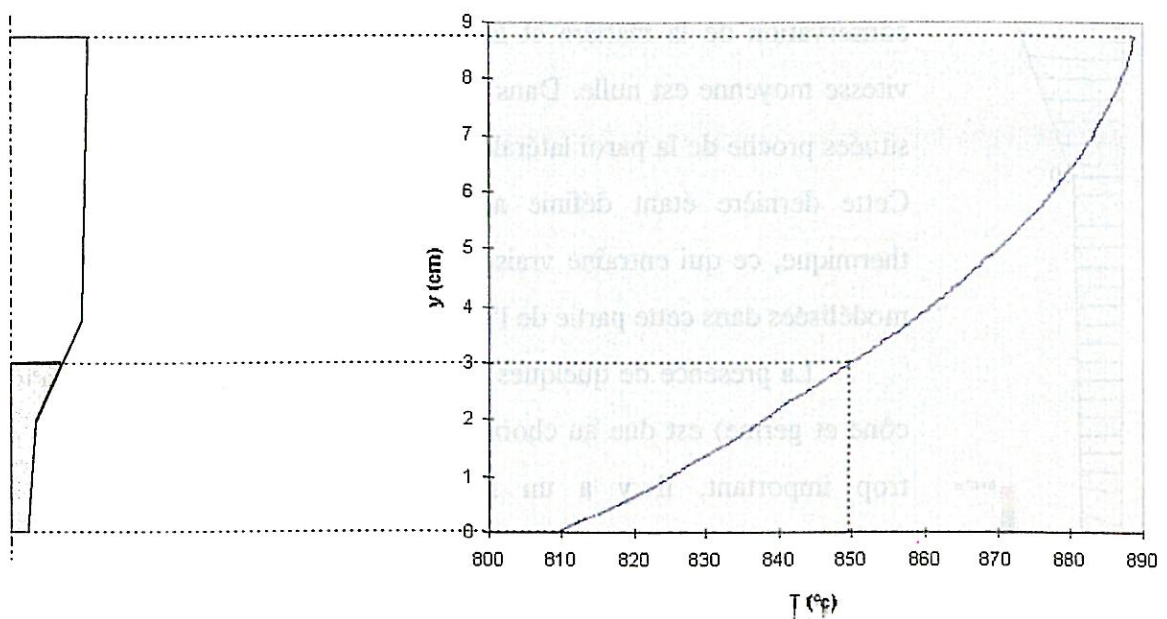
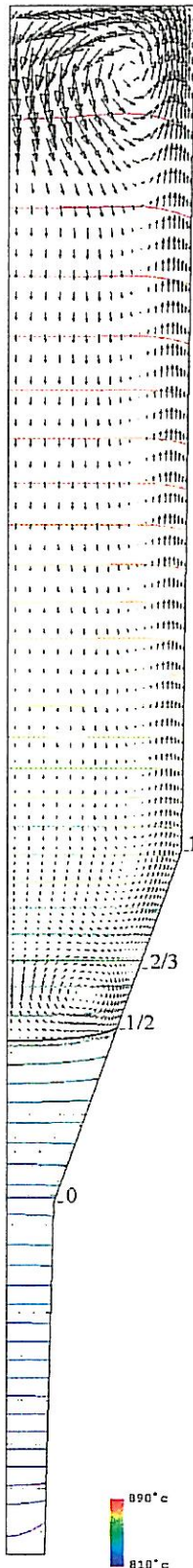


figure IV-10  
Profil de température pour un front de solidification à 1/2 du cône



## 2- Résultats



Suivant les paramètres utilisés, plusieurs observations pourront être faites sur la configuration de l'hydrodynamique de la phase fluide. Cela comprend les vecteurs vitesse associés aux cellules de convection, ainsi que la forme des isothermes et celle de l'interface solide / liquide.

### a) Vue générale

L'ampoule simulée en 2D est représentée à la figure IV-11.

Les conditions fixées pour cette configuration sont :

- $\theta = 20^\circ$ ,
- $Ra = 10^5$ ,
- $Pr = 1$ ,
- $T = T_{sol}$  au milieu du cône.

Le premier phénomène observable est la présence de deux cellules de convection contrarotatives. Le tore supérieur occupe tout le corps du lingot ainsi que le haut du cône, tandis que le second est proche de l'interface solide / liquide.

En ce qui concerne le profil des vitesses, seules les vitesses maximales peuvent être prises en considération. En effet, on ne peut pas se référer aux vitesses moyennes, car l'interface de solidification est fixe. De part la loi de conservation de la matière et le fait que l'ampoule est un milieu fermé, la vitesse moyenne est nulle. Dans ce cas de figure, les valeurs maximales sont situées proche de la paroi latérale, de l'interface et de la zone haute du lingot. Cette dernière étant définie adiabatique, il y a renforcement du profil thermique, ce qui entraîne vraisemblablement une augmentation des vitesses modélisées dans cette partie de l'ampoule.

La présence de quelques vecteurs vitesse dans la partie solide (bas du cône et germe) est due au choix du terme source de solidification A. S'il est trop important, il y a un risque de faire diverger la solution car numériquement, on ne peut pas amortir les vecteurs vitesse trop brusquement.

figure IV-11 *Modèle en 2D axisymétrique*

Avec une valeur de  $5.10^5$ , on atteint une convergence correcte tout en amortissant au maximum les vecteurs vitesse au passage de l'interface.

Cette interface, située à la moitié du cône, est concave pour le solide. Ce phénomène est observable par une simple convergence en température, ce qui implique qu'il est essentiellement dû à la différence de conductivité thermique entre le solide et le fluide et à la forme de l'ampoule. La convection, et donc principalement le tore inférieur, ne modifie pas la forme proprement dite de l'interface : elle n'influe que légèrement sur sa planéité.

Dans les autres configurations étudiées, l'hydrodynamique de la partie fluide ne varie quasiment pas. En effet, seule la partie conique de l'ampoule présente de réelles modifications. Les observations porteront donc essentiellement sur cette partie de l'ampoule.

L'existence des cellules de convection est cohérente avec l'observation, au niveau de la partie conique du lingot, d'un cristal d' $\text{AgGaS}_2$  présentant un excès d' $\text{Ag}_9\text{GaS}_6$  (figure IV-12). Cette première corrélation avec l'expérimentation permet de considérer ces résultats numériques comme pertinents.

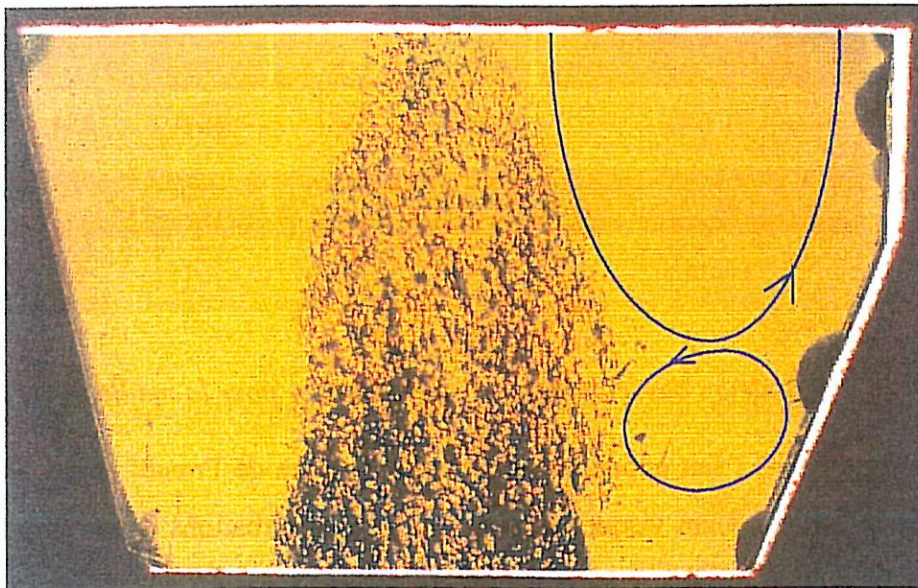


figure IV-12  
*Photographie d'une lamelle d'AgGaS<sub>2</sub>*

### ***b) Variation de Prandtl***

La variation du nombre de Prandtl caractérise la variation de la viscosité de la phase fluide. En effet, pour ces matériaux, la viscosité cinématique n'est toujours pas connue de façon précise, ce qui nous oblige à considérer l'intervalle  $10^{-6} / 10^{-7} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$ . Cela revient à prendre des valeurs de Prandtl comprise entre 0.5 et 5.

Il est donc intéressant d'étudier l'influence du nombre de Prandtl sur les résultats de la simulation, et de vérifier qu'une valeur de Pr prise égale à l'unité est un choix cohérent.

Les paramètres utilisés dans cette configuration sont :

- $\theta = 20^\circ$ ,
- $Ra = 5.10^5$ ,
- Pr varie de 0.5 à 5,
- interface de solidification à 1/2 du cône.

Pour chaque cas étudié, ont été relevées les valeurs des températures et des vitesses (u et v) pour une maille, notée "a", équivalente pour toutes les simulations. Ces différentes valeurs sont regroupées dans le tableau IV-3.

valeurs de Prandtl	0.5	1	2.5	5
T (°C)	851	851	851	851
u ( $\mu\text{m}.\text{s}^{-1}$ )	-4.1	-2.5	-3.8	-3.3
v ( $\mu\text{m}.\text{s}^{-1}$ )	-7	-5.4	-7	-6.3

tableau IV-3

*Valeurs des températures et des vitesses pour la maille a*

La figure IV-13 fait apparaître que plus le nombre de Prandtl augmente, c'est à dire plus la phase fluide devient visqueuse, plus il y a de perturbations dans l'ampoule. En effet, pour une valeur de Pr égale à 5, le tore convectif supérieur semble se scinder en deux, ce qui entraînerait non plus deux mais trois cellules de convection. Cependant, dans la plage 0.5 / 5, ces changements ne sont pas suffisamment significatifs pour modifier la forme de l'interface ou l'ordre de grandeur des vecteurs vitesse. Prendre un nombre de Prandtl égal à l'unité, dans les simulations où il n'intervient pas en tant que variable, est donc un choix pertinent.

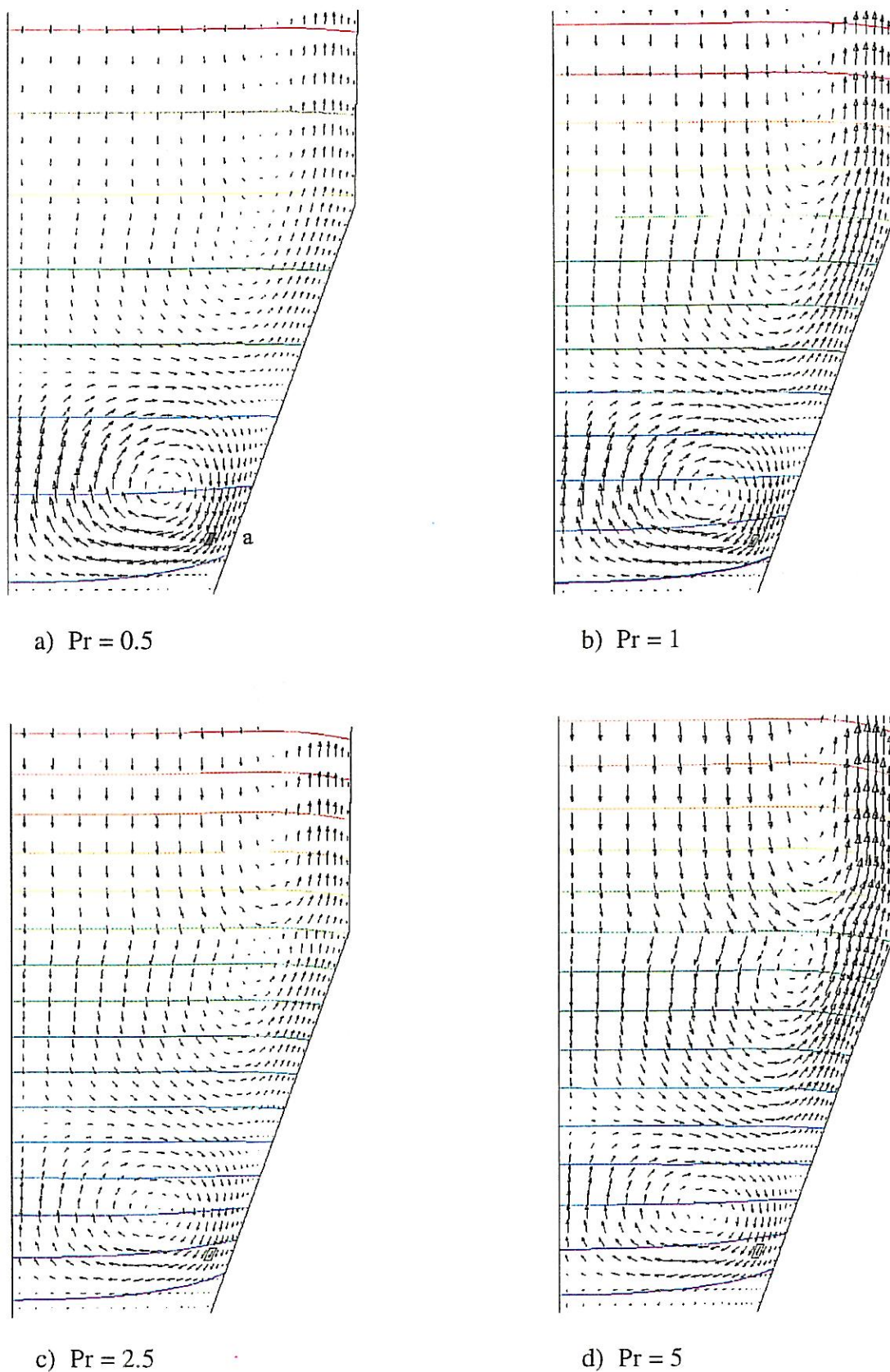


figure IV-13  
Influence du nombre de Prandtl

***c) Différentes positions de l'interface de solidification***

Les différentes positions de l'interface peuvent être considérées comme des clichés caractérisant les moments successifs d'une cristallisation.

Les quatre simulations numériques suivantes ont pour paramètres :

- $\theta = 20^\circ$ ,
- $Pr = 1$ ,
- $Ra = Ra_T = 5.10^5$ ,
- interface évoluant de 1/4 à 5/6 du cône.

Pour chaque position de l'interface, ont été relevées les valeurs des températures et des vitesses ( $u$  et  $v$ ), pour deux mailles différentes (tableau IV-4). La première est la maille "b" située en haut du cône au niveau de la cellule de convection supérieur, tandis que la maille "c" est prise au niveau du tore de convection inférieur.

Position de l'interface	1/4 cône		1/2 cône		2/3 cône		5/6 cône
maille	b	c	b	c	b	c	b
T (°C)	859	851	857	852	855	851	852
u ( $\mu\text{m.s}^{-1}$ )	3.2	-1.6	9.2	-1.7	7.7	-0.9	7.8
v ( $\mu\text{m.s}^{-1}$ )	7.1	-4.2	19	-8.1	15	-2.4	10.6

tableau IV-4

*Valeurs des températures et des vitesses pour les mailles b et c*

Ces simulations (figure IV-14) permettent d'observer que :

- La position de l'interface n'influe pas sur la forme concave de l'isotherme  $T = T_{\text{sol}}$ .
- La configuration de l'hydrodynamique de la phase fluide est modifiée : les deux tores de convection sont toujours présents jusqu'à la position 5/6, puis seul le tore supérieur subsiste. Les signes des vecteurs vitesse confirment bien que ces deux tores sont contrarotatifs.

- Les amplitudes des vecteurs vitesse sont difficilement comparables les unes par rapport aux autres. En valeur absolue, on se rend compte que les vitesses moyennes au niveau du tore supérieur sont plus grandes que celles du tore inférieur. Cela implique que la forme de la cellule de convection proche de l'interface, devient plus aplatie.

Il ressort donc de cette étude qu'une désorientation induite par le tore inférieur (proche de l'interface) pour une position de 1/2 sera conservée tout au long de la croissance. En effet, pour la position 2/3 on peut remarquer que cette cellule de convection commence à

"s'estomper" pour disparaître totalement au 5/6 du cône. L'hydrodynamique est alors uniforme dans tout le lingot, ce qui tendra à conserver la structure obtenue en haut de la partie conique. Ces résultats sont à rapprocher de l'expérimentation et plus particulièrement du problème structural décrit au chapitre II. En effet, ces simulations numériques permettent de mieux comprendre les phénomènes hydrodynamiques intervenant au niveau du cône et elles confirment non seulement les observations faites sur certains cristaux, mais aussi, expliquent l'origine de cette perturbation.

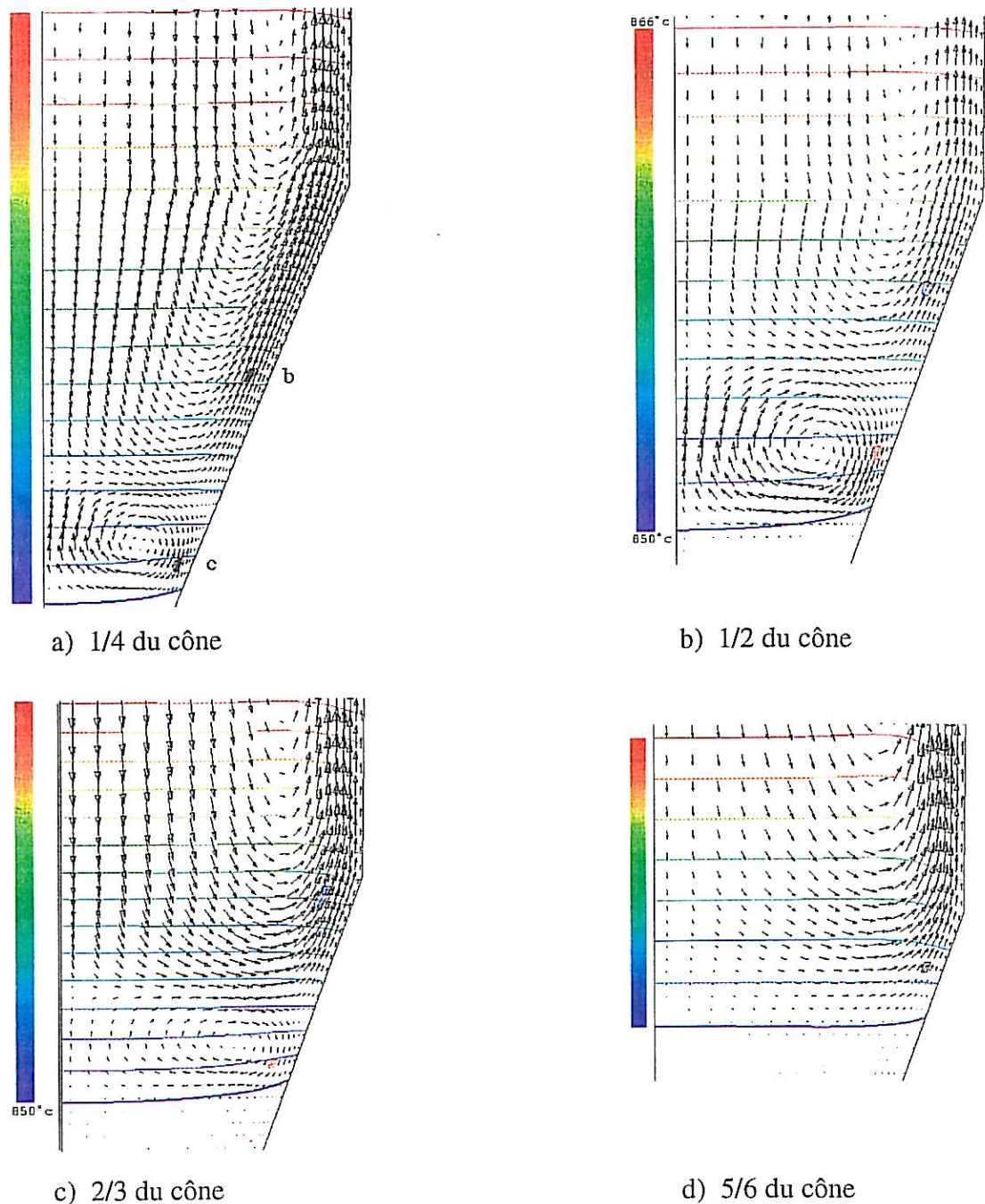


figure IV-14

*Les différentes positions du front de solidification dans la partie conique*

***d) Variation de  $\theta$*** 

Les paramètres fixés pour cette étude sont :

- $Pr = 1$ ,
- $\theta$  varie de 0 à 20° par pas de 10°,
- $Ra = 5.10^5$ ,
- interface de solidification au 1/2 du cône.

Quelques valeurs des vecteurs vitesse ( $u$  et  $v$ ) ont été relevées pour chaque valeur de  $\theta$  au niveau du tore supérieur (maille "d") (tableau IV-5).

valeurs de $\theta$	20°	10°	0°
T (°C)	857	857	856
$u$ ( $\mu\text{m.s}^{-1}$ )	9.2	12.6	4.7
$v$ ( $\mu\text{m.s}^{-1}$ )	19	44.2	41.3

tableau IV-5

*Valeurs des températures et des vitesses pour la maille d*

En diminuant l'angle du cône (figure IV-15), la configuration hydrodynamique passe de deux cellules de convection à une seule. Le tore inférieur semble de plus en plus comprimé le long de l'interface, pour disparaître totalement. La géométrie de l'ampoule devenant plus cylindrique, il n'y a plus de perturbation issue des changements de pente de la paroi, ce qui conduit à un unique tore convectif. De même, la forme de l'interface reste concave pour le cristal, mais s'aplanit lorsque  $\theta$  diminue. Il y a donc une meilleure homogénéisation de la phase fluide, et par conséquent une interface plus plane. Les isothermes sont, quant à eux, un peu plus accentués dans le cas de l'ampoule cylindrique, car les gradients de température radiaux sont plus importants.

L'angle de la partie conique, bien que n'étant pas un paramètre variable lors des expérimentations, apparaît à travers ces différentes simulations comme un facteur de forme influant pour la cristallogénèse de nos matériaux. En effet, l'idéal, pour réaliser des monocristaux, est d'obtenir une phase fluide homogène afin d'éviter toute variation de composition. De plus, l'étape de croissance au niveau du cône est la plus importante car elle doit permettre de conserver la structure cristalline du germe pour tout le corps du lingot. Le cas  $\theta = 0^\circ$  serait donc le plus adapté, mais les contraintes d'initiation de croissance de ces

matériaux sont telles, qu'il serait pénalisant de ne pas partir d'un tel germe orienté. Cela implique donc nécessairement une valeur non négligeable de l'angle au niveau du cône.

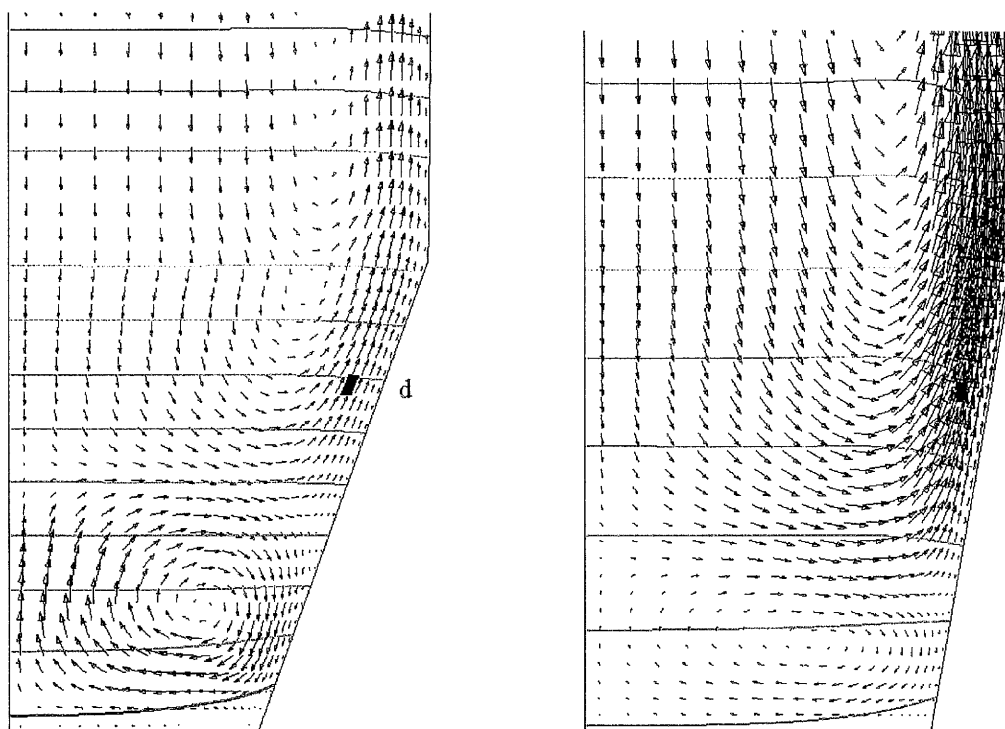
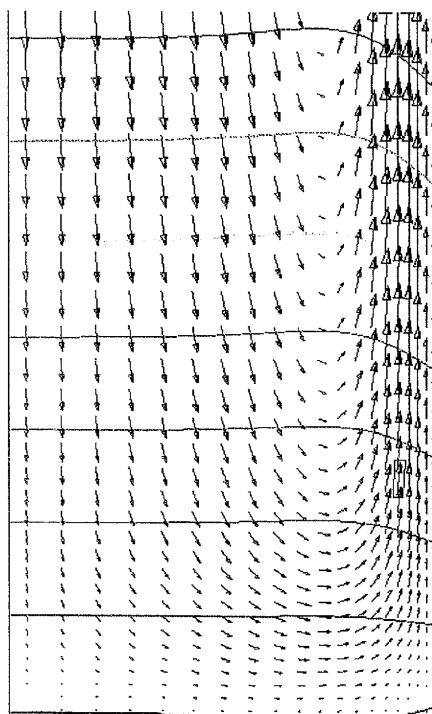
a)  $\theta = 20^\circ$ b)  $\theta = 10^\circ$ c)  $\theta = 0^\circ$ 

figure IV-15  
Les différentes géométries du cône



***e) Microgravité***

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

Lorsque l'on passe à des conditions de microgravité, la vitesse de croissance n'est plus négligeable devant les vitesses de convection. Dans ce cas de figure, la position de l'interface de solidification n'est plus fixe comme pour les autres simulations, mais l'ordonnée  $T_0$  évolue en fonction du temps.

Les valeurs des paramètres sont les suivantes :

- $\theta = 20^\circ$ ,
- $Pr = 1$ ,
- $Ra = 5.10^5$  (conditions terrestres) ou  $Ra = 50$  (conditions de microgravité),
- interface de solidification au 2/3 du cône.

Les vitesses ont été relevées pour chaque valeur de  $Ra$  au niveau de deux mailles "b" et "c" situées comme précédemment (tableau IV-6).

valeurs de Rayleigh	$g = 10^{-4}$ ( $Ra = 50$ )		$g = 1$ ( $Ra = 5.10^5$ )	
	b	c	b	c
T (°C)	856	851	856	851
u ( $\mu\text{m.s}^{-1}$ )	$-4.61.10^{-4}$	$-8.7.10^{-4}$	5.9	-2
v ( $\mu\text{m.s}^{-1}$ )	$7.5.10^{-5}$	$-1.9.10^{-3}$	10.8	-5.9

tableau IV-6

*Valeurs des températures et des vitesses pour les mailles b et c*

La forme des cellules est modifiée (figure IV-16). Pour  $g = 10^{-4}.g_0$ , le tore inférieur est beaucoup plus arrondi que dans des conditions terrestres, et la jonction entre les deux cellules de convection est située plus haut. Cela paraît cohérent avec le fait qu'en microgravité, les contraintes dues à la masse du fluide sont minimisées.

Il existe un facteur  $10^4$  entre les valeurs des vecteurs vitesse, pour  $Ra = 50$ . De plus, entre  $g = g_0$  et  $g = 10^{-4}.g_0$ , le rapport des vitesses est inversé entre les tores supérieur et inférieur. Pour les mailles "b" et "c" choisies, la composante u (ou v) est environ dix fois plus forte que v (ou u). Cela confirme bien que le tore convectif proche de l'interface a une forme plus

circulaire. De plus, il a été important de déterminer qu'une valeur de la gravité réduite à  $10^{-3} \cdot g_0$ , permet de rendre négligeables les vitesses de convection devant la vitesse de croissance.

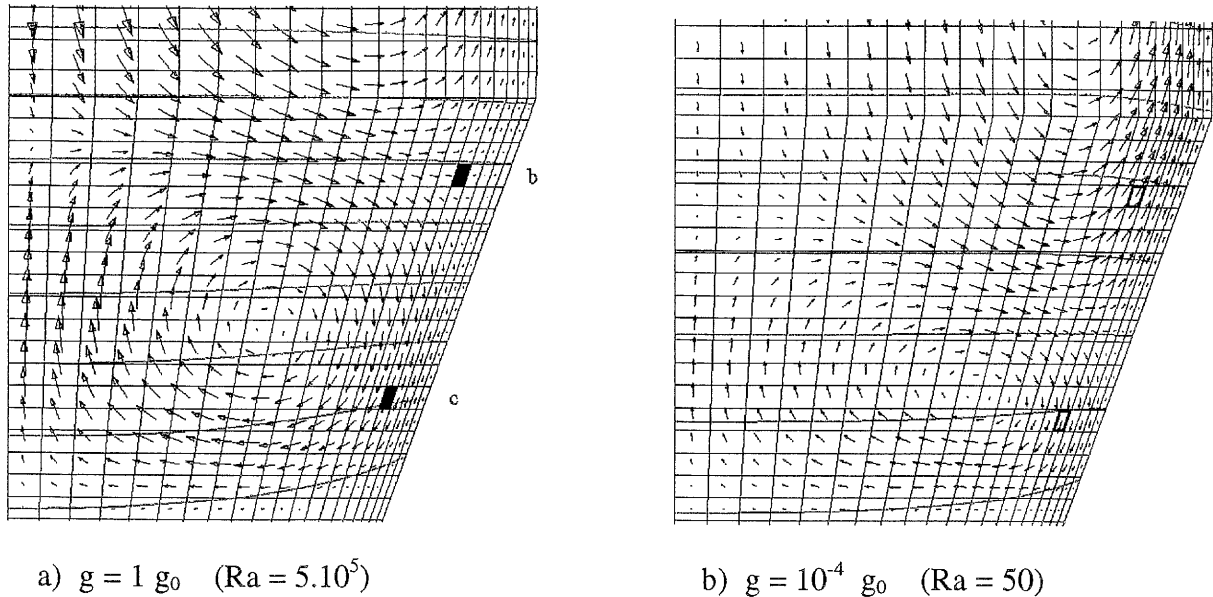


figure IV-16  
Influence de la gravité

L'interface conserve quasiment la même forme, bien qu'elle semble légèrement plus plane au niveau de la paroi dans les conditions de gravité terrestre. Cela est vraisemblablement dû aux vecteurs vitesse plus importants à  $g = 1$ , qui homogénéisent mieux la zone proche de l'interface.

La gravité ressort donc de cette étude numérique comme un paramètre très important : le facteur masse étant annulé, il y a moins de contraintes sur le bas du cône, ce qui modifie la forme des tores de convection, et diminue considérablement les valeurs des vecteurs vitesse, influant ainsi sur la forme de l'interface. Cela revient donc à une configuration de pure diffusion.

### 3- Discussion

Cette seconde étude numérique a conforté l'importance de la phase de croissance au niveau du cône ainsi que la sensibilité de l'hydrodynamique dans cette partie de l'ampoule. Cela a permis également de réaliser un rapprochement avec l'expérimentation, et donc d'explicitier l'origine de l'anomalie structurale rencontrée sur certains cristaux antérieurs à nos travaux.

Certaines approximations faites pour ce modèle ont été validées et les différents paramètres, qui ont été pris en compte, ont permis de mieux percevoir leur influence et donc de mieux comprendre certains phénomènes liés à la cristallogénèse.

## E- Conclusion

---

Le premier résultat important de ces simulations numériques, est la parfaite symétrie de l'hydrodynamique de la phase fluide dans l'ampoule de croissance. Cela nous a donc permis d'adopter une configuration en 2Dxy plus adaptée à notre ampoule, que ne l'était le modèle en 3D.

Lors de cette étude en 2D, ont été pris en compte différents paramètres. Il ressort clairement que la forme de l'ampoule, et plus particulièrement l'angle existant au niveau de la partie conique, influe sur la cristallogénèse. En effet, une ampoule cylindrique, donc d'angle nul, serait idéale, bien qu'expérimentalement, une telle ampoule soit difficile à mettre en œuvre pour cette famille de matériaux.

Par les simulations de microgravité, nous avons démontré qu'une gravité réduite de  $10^{-3}$  serait optimale, car elle suffirait à rendre les vitesses de convection négligeables devant la vitesse de croissance. Les échanges thermiques seraient alors uniquement de type diffusif.

Un autre point important est la sensibilité de l'hydrodynamique de la phase fluide au niveau de la partie conique de l'ampoule. Cela nous a permis de mieux comprendre l'origine du défaut structural rencontré dans certains cristaux (voir paragraphe II - C). En effet, le changement de configuration hydrodynamique au milieu du cône, lors du passage de deux tores convectifs à un seul, peut entraîner une anomalie cristallographique. Or, comme il n'existe plus qu'une unique cellule de convection lorsque le front de solidification atteint le haut de la partie conique, ce défaut, initié au début de la cristallogénèse, sera conservé sur toute la hauteur du lingot. Expérimentalement, nous avons vu que des modifications apportées au niveau des paramètres de croissance ainsi qu'au profil thermique, permet d'éliminer ce défaut de structure.

Ces modélisations numériques peuvent encore évoluer et notamment tenir compte de paramètres jusqu'à présent négligés. Il peut s'agir par exemple de l'existence de la paroi, de l'enthalpie de fusion, de la rotation de l'ampoule ou bien encore d'un processus thermique plus élaboré.

---

---

## CONCLUSION

---

## CONCLUSION

Les travaux de recherche présentés dans ce mémoire visent à optimiser les différents paramètres intervenant dans la complexe élaboration des cristaux de thiogallate et de sélénogallate d'argent.

En effet, afin de permettre une large intégration de ces matériaux dans des systèmes optiques non linéaires, il est primordial d'obtenir des monocristaux de bonne qualité optique et cristalline. Cela impose de diminuer la concentration de défauts ponctuels et de précipités de phases secondaires, et donc de maîtriser les différentes étapes de leur cristallogénèse.

Pour atteindre cet objectif, nous avons, dans un premier temps, réalisé une étude cristallographique sur des cristaux d'AgGaX<sub>2</sub> (X = S ou Se) préparés suivant des conditions différentes. Leur diagramme de phases, ainsi que leur principale caractéristique physique qui est de posséder un coefficient d'expansion thermique anisotrope, nous obligent à prendre de multiples précautions et à valider un concept d'ampoule conique pour l'intégration d'un germe orienté.

Les différentes étapes de la cristallogénèse de ces deux matériaux ont été décrites dans ce mémoire et une attention particulière a été apportée au processus de traitement thermique.

Il ressort de cette étude, qu'une composition de la charge de départ excédentaire en Ag<sub>2</sub>X améliore sensiblement la qualité optique des cristaux, en réduisant la concentration des inclusions dues à la solubilité rétrograde de Ga<sub>2</sub>X<sub>3</sub> dans AgGaX<sub>2</sub>. De plus, la méthodologie de recuit a été affinée, ce qui a permis d'obtenir une meilleure reproductibilité des expériences et d'optimiser les paramètres intervenants dans ce processus, tels que la durée des traitements thermiques ou la composition de l'excès introduit. Nous avons mis en évidence que des

échantillons traités un mois en présence d'Ag<sub>2</sub>X, présentent une qualité optimale, de par une meilleure homogénéisation chimique du matériau.

L'étude cristallographique réalisée a confirmé l'influence des traitements thermiques sur l'état cristallin de nos matériaux. Il a aussi été mis en évidence qu'une optimisation des paramètres de cristallogénèse permet de répondre à nos objectifs.

L'intérêt présenté par l'étude d'AgGaX<sub>2</sub> repose sur leurs potentielles applications industrielles dans des systèmes optiques non linéaires. Il était donc indispensable de caractériser nos matériaux d'un point de vue optique. Une étude de photoluminescence, ainsi que des mesures non linéaires ont donc été réalisées : les résultats obtenus montrent que nos cristaux ont une qualité optique comparable à celle évoquée dans la littérature. ces expériences ont également permis de confirmer la pertinence de leur intégration dans des systèmes non linéaires dans le domaine de l'infrarouge.

Parallèlement à ces études expérimentales, l'hydrodynamique de la phase fluide a été simulée grâce à l'utilisation du code CFD 2000. Après avoir vérifié la parfaite symétrie du modèle 3D, nous avons adopté une configuration en 2Dxy. L'influence des différents paramètres - tels que l'angle de la partie conique, le terme gravité, ... - sur cette hydrodynamique, a alors été étudiée et a permis de mieux comprendre les phénomènes inhérents à la cristallogénèse d'AgGaX<sub>2</sub>.

Les cristaux obtenus lors de ces travaux ont une qualité et des dimensions qui laissent envisager leur intégration dans des systèmes optiques non linéaires. Cependant, leur utilisation "industrielle" implique de poursuivre les recherches, par le développement d'une unité de croissance adaptée, c'est à dire permettant d'obtenir des monocristaux de diamètre et de longueur supérieurs. Nos travaux nous ont cependant permis d'avoir un acquis suffisant pour répondre aux exigences industrielles.

Les résultats de simulation numérique sont conformes aux résultats expérimentaux obtenus sous certaines conditions, et ont démontré que dans un environnement à gravité réduite ( $g < 10^{-3} g_0$ ), les conditions de stabilité hydrodynamique pouvaient être atteinte.

---

---

## ANNEXES

---

ANNEXE DU CHAPITRE II.....	149
<i>A- La méthode de Laïe.....</i>	<i>149</i>
<i>B- La méthode du cristal tournant.....</i>	<i>150</i>
1- Chambre de Buerger.....	152
2- Chambre de Weissenberg.....	152
ANNEXE DU CHAPITRE III.....	153
<i>A- Rappels sur la photoluminescence.....</i>	<i>153</i>
<i>B- Rappels d'optique non linéaire.....</i>	<i>154</i>
1- Généralités.....	154
2- Les cristaux uniaxiaux.....	161
<i>C- Rappels des principales caractéristiques physiques et optiques d'AgGaSe<sub>2</sub> en vue de son intégration dans des systèmes O.N.L. ....</i>	<i>168</i>
ANNEXE DU CHAPITRE IV.....	169
<i>A- Les lois de conservation.....</i>	<i>169</i>
1- Forme générale d'une loi de conservation.....	169
2- Conservation de la masse.....	169
3- Conservation de la quantité de mouvement.....	170
4- Conservation de l'énergie.....	171
5- Bilan.....	173
<i>B- Analyse adimensionnelle.....</i>	<i>173</i>
1- Adimensionnement de l'équation de conservation de la masse.....	173
2- Adimensionnement de l'équation de conservation de la quantité de mouvement.....	173
3- Adimensionnement de l'équation de conservation de l'énergie.....	174
<i>C- Présentation succincte de CFD 2000.....</i>	<i>175</i>
1- Définition de la géométrie du problème.....	176
2- Génération du maillage (discrétisation de la géométrie).....	176
3- Définition des conditions aux limites et des conditions initiales.....	178
4- Module de calcul Storm.....	178
5- Visualisation des résultats.....	178

---

# ANNEXES

---

---

## Annexe du chapitre II

---

Les techniques de diffraction des rayons X ont pris leur essor à partir de 1912, date à laquelle Max von Laüe et ses collaborateurs Friedrich et Knipping réussirent à obtenir le premier diagramme de diffraction de rayons X par un cristal, confirmation directe de la structure périodique des milieux cristallisés [A-1]. La technique a évolué très rapidement et les premières structures cristallines simples ont été déterminées un an après l'expérience de Laüe, par W.H. et W.L. Bragg. Les paramètres expérimentaux sont déterminés par la condition de Bragg :  $2 d(hk\ell) \sin \theta = n \lambda$ . Cette équation comporte deux paramètres expérimentalement variables qui sont  $\theta$  et  $\lambda$ .

Pour réaliser les conditions de diffraction sur une famille de plans  $(h, k, \ell)$ , un seul des deux paramètres peut être arbitrairement fixé. Le choix du paramètre variable détermine deux groupes de méthodes de diffraction des rayons X :

- $\theta$  fixé,  $\lambda$  variable : *méthode de Laüe*,
- $\lambda$  fixé,  $\theta$  variable : *méthode du cristal tournant*.

### **A- La méthode de Laüe**

Dans cette méthode, l'échantillon monocristallin est fixe. Comme nos cristaux sont épais, c'est la méthode de Laüe en retour qui est utilisée, de façon à ce que le faisceau de rayons X diffracté donne lieu à une tache sur le film. Le schéma du montage est donné à la figure A-1.

---



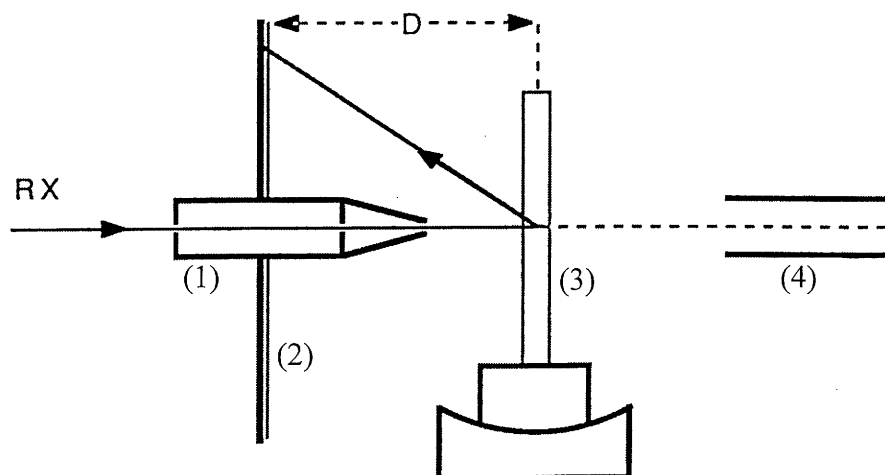


figure A-1

*Schéma de montage de la méthode Laue en retour*

(1) : collimateur, (2) : film photographique, (3) : cristal, (4) : puits

A chaque famille de plans  $(h, k, l)$  du cristal, correspond, dans le rayonnement incident, des longueurs d'onde discrètes satisfaisant à la condition de Bragg. Ce sont la longueur d'onde  $\lambda_0$  et ses harmoniques d'ordre  $n$  d'après la relation :

$$\lambda = \frac{2d(h, k, l) \sin(\theta)}{n} = \frac{\lambda_0}{n}$$

Le rayonnement incident est réfléchi par une famille de plans, comme l'est un rayonnement lumineux par un miroir. A chaque famille de plans correspond donc une tache de diffraction sur le film.

### **B- La méthode du cristal tournant**

Dans cette méthode, l'échantillon tourne ou oscille autour d'un axe parallèle à une rangée  $[u \ v \ w]$  orthogonale au faisceau de rayons X (figure A-2).

Pour pouvoir observer les réflexions par une famille de plans  $(h, k, l)$ , les angles d'incidence du rayonnement X doivent satisfaire la condition de Bragg. Le cristal a un mouvement de rotation autour d'un axe, ce qui permet d'amener successivement en position de réflexion chaque famille de plans [A-2]. L'obtention du diagramme de cristal tournant s'explique aisément par la construction d'Ewald (figure A-3).

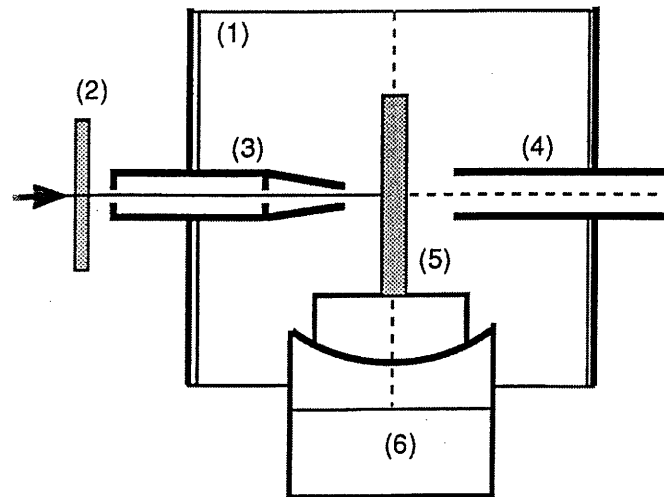


figure A-2

*Principe du montage à cristal tournant*

(1) : chambre cylindrique et film photographique, (2) : filtre  $\beta$ ,  
 (3) : collimateur, (4) : puits, (5) : cristal, (6) : moteur de rotation axiale

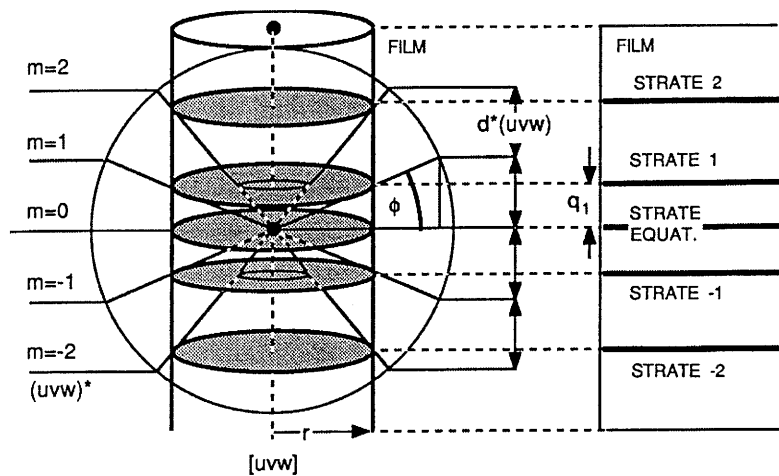


figure A-3

*Formation d'un diagramme de cristal tournant*

L'axe de rotation du cristal est une rangée  $[u \ v \ w]$ . Les plans  $(u \ v \ w)^*$  du réseau réciproque contenant les noeuds  $hk\ell$  sont donc perpendiculaires à l'axe de rotation, et coupent la sphère d'Ewald suivant des cercles parallèles équidistants. Le lieu des rayons diffractés est une famille de cônes de révolution qui s'appuient sur ces cercles. Ces cônes de diffraction coupent le film photographique cylindrique, en donnant des taches sur les intersections. Le film présente donc des taches alignées sur des strates parallèles.

### 1- Chambre de Buerger

Cette technique donne une image non déformée d'un plan réciproque. Le film photographique est placé perpendiculairement à l'axe de rotation du réseau réciproque dont il est solidaire. Le déplacement d'un cache à fente circulaire suffit à déterminer les strates successives. Lorsqu'un noeud, du plan réciproque choisi, traverse la sphère d'Ewald, le faisceau diffracté passe par ce point et impressionne le film. Au cours d'une rotation complète, tous les noeuds accessibles du plan réciproque donnent naissance à des taches de diffraction qui reproduisent sur le film une image à l'échelle et non déformée du plan réciproque de diffraction.

### 2- Chambre de Weissenberg

Cette technique est une variante de la méthode du cristal tournant. La chambre est la aussi cylindrique, mais le montage se distingue par deux points :

- un cache cylindrique intérieur sélectionne les réflexions d'une seule strate  $m$  (un seul cône de diffraction),

- le film est animé d'un mouvement de translation oscillant suivant son axe, qui est synchronisé avec le mouvement d'oscillation angulaire du cristal.

A chaque noeud d'un plan réciproque d'ordre  $m$  correspond une tache sur le cliché de Weissenberg. Le diagramme présente une image déformée du plan réciproque. Les rangées réciproques passant par l'origine sont représentées, sur le diagramme, par des droites parallèles, alors que celles ne passant pas par l'origine sont représentées par un réseau de courbes (figure A-4).

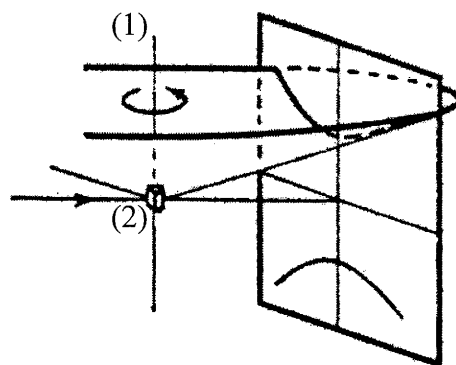


figure A-4

*Schéma d'obtention des clichés avec une chambre de Weissenberg*

*(1) : axe de rotation du cristal noté (2)*

## Annexe du chapitre III

### A- Rappels sur la photoluminescence

La luminescence regroupe des modes d'émission de lumière autre que l'émission thermique ou incandescente. Le phénomène de luminescence se décompose toujours au moins en deux étapes (figure A-5) : excitation du système électronique du matériau, et sa désexcitation au cours de l'émission de rayonnement.

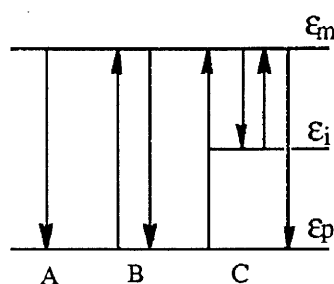


figure A-5

*Différents processus d'émission pour un atome isolé*

*A - rayonnement thermique, B - fluorescence, C - phosphorescence,  $\epsilon_i$  - niveau métastable*

La luminescence peut être provoquée en irradiant le matériau avec des photons, des particules  $\alpha$  ou  $\beta$ , par l'application d'un champ électrique, etc. L'excitation et l'émission peuvent être séparées par des temps de réponse plus ou moins longs, ce qui permet de distinguer deux types d'émission : la fluorescence quand l'émission a lieu presque instantanément après l'excitation, la phosphorescence lorsque l'émission persiste beaucoup plus longtemps.

La photoluminescence utilise la lumière comme agent excitateur avec, en général, une longueur d'onde inférieure à celle du rayonnement émis. En effet, si l'électron quitte son niveau fondamental en absorbant un photon, le niveau sur lequel il redescend en émettant un autre photon ne peut être plus bas que le niveau de départ. Le photon émis a donc une énergie inférieure au premier : c'est le rayonnement de Stokes. Il se peut aussi que le niveau de départ soit un niveau déjà excité. Le retour de l'électron dans l'état fondamental s'accompagne alors d'une émission à une longueur d'onde inférieure à celle de la lumière excitatrice : ce sont les raies anti-Stokes.

La photoluminescence, sans changement de longueur d'onde ou avec - effet Raman -, est un des outils majeurs de la spectroscopie.

Une application très utilisée de la photoluminescence est l'analyse quantitative. Comme les spectres d'excitation et d'émission sont différents d'un matériau à l'autre, il est possible d'obtenir de façon efficace la signature d'une impureté. La sensibilité de la luminescence constitue un avantage majeur sur l'absorption. En effet, pour mesurer l'absorption d'un échantillon peu absorbant, il est primordial de détecter de faibles changements dans l'intensité de la lumière transmise. Au contraire, en émission, à une longueur d'onde différente de celle de l'excitation, de faibles signaux peuvent être mesurés sur un fond pratiquement noir.

## **B- Rappels d'optique non linéaire**

### **1- Généralités**

#### **a) Origine de la non linéarité**

Pour des ondes lumineuses de faible intensité, celles rencontrées dans la nature par exemple, les propriétés optiques des matériaux sont presque indépendantes de l'intensité du rayonnement [A-3 et A-4]. Si les ondes lumineuses peuvent pénétrer et traverser un matériau, cela se fait sans aucune interaction entre les ondes : c'est le domaine de l'optique linéaire. Cependant, si le rayonnement est suffisamment intense, les propriétés optiques deviennent dépendantes non seulement de l'intensité mais aussi de chaque caractéristique de la lumière. Les ondes lumineuses peuvent alors interférer entre elles ainsi qu'avec le matériau : c'est le domaine de l'optique non linéaire, dont le concept date des années 60, avec l'avènement du laser.

Lorsqu'une onde lumineuse, assimilée à deux champs - électrique et magnétique -, traverse un milieu transparent, le mouvement des particules chargées, constituant les atomes ou les molécules, vibrent sous l'effet du champ électrique. Ces charges correspondent donc à des dipôles oscillants, assimilables à une source de rayonnement électromagnétique. Par conséquent, les moments induits par le champ lumineux, et vibrants à la même fréquence, vont se comporter comme autant de sources lumineuses.

L'action du champ magnétique optique sur ces dipôles est négligeable. Comme les particules chargées positivement ont une masse supérieure à celle des électrons, ce sont donc les mouvements de ces derniers qui sont significatifs aux fréquences optiques élevées

---

(ultraviolet et visible). Mécaniquement, on peut considérer l'analogie suivante : l'électron est relié à son ion par un ressort. Considérons le cas simple où les dipôles électriques sont tous orientés dans le même sens, c'est à dire dans la direction du champ. La position de l'électron, en fonction du champ électrique  $E(t)$ , est gouverné par l'équation du mouvement :

$$m \left[ \frac{d^2x}{dt^2} + 2\Gamma \frac{dx}{dt} + \Omega^2 x - \left( \xi^{(2)} x^2 + \xi^{(3)} x^3 + \dots \right) \right] = -eE(t) \quad \text{équation A-1}$$

avec  $x$  : déplacement par rapport à la position moyenne

$\Gamma$  : constante d'amortissement

$\Omega$  : fréquence de résonance

Le mouvement des particules chargées dans un composé diélectrique est considéré comme linéaire par rapport au champ appliqué uniquement si les déplacements sont petits. Pour des déplacements plus grands, le mouvement des électrons devient non linéaire. En mécanique, cela se traduit par une déformation du "ressort" lorsque les extensions ou les compressions deviennent trop importantes. Cette non linéarité est présente dans l'équation précédente à travers les termes  $m(\xi^{(2)} x^2 + \xi^{(3)} x^3 + \dots)$ , où  $\xi^{(2)}, \xi^{(3)}, \dots$  sont des constantes. L'équation du mouvement ne possède alors pas de solutions exactes. Cependant, les termes non harmoniques étant négligeables, cette équation peut être résolue par différentes approximations. On exprime donc  $x$  comme une série de puissances de  $E$ , et par analogie, la polarisation  $P$  peut s'écrire :

$$P = \varepsilon_0 \left( \chi^{(1)} E + \chi^{(2)} E^2 + \chi^{(3)} E^3 + \dots \right) \quad \text{équation A-2}$$

où  $\chi^{(1)}$  correspond à la susceptibilité linéaire du matériau et les quantités  $\chi^{(2)}, \chi^{(3)}, \dots$  à celles

non linéaires. De plus,

$$\kappa_0 = \varepsilon_0 \chi^{(1)} = \frac{\varepsilon_0 - 1}{4\pi} = \frac{n_0^2 - 1}{4\pi}, \quad \text{équation A-3}$$

$$\chi^{(2)} \cong \frac{n_0 n_1}{2\pi} \quad \text{équation A-4}$$

$$\text{et } \chi^{(3)} \cong \frac{n_0 n_2}{2\pi} \quad \text{équation A-5}$$

avec  $\kappa_0$  et  $\varepsilon_0$  qui sont respectivement la susceptibilité et la constante diélectrique en l'absence de champ électrique.

On peut donc simplifier l'équation A-2 telle que :  $P = \kappa_0 E + P_{NL}$  équation A-6

où le terme correctif  $P_{NL}$  représente la polarisation non linéaire. Cela permet d'avoir directement accès à la grandeur du champ électromagnétique induit, à partir des équations

habituelles. Lorsque le diélectrique est non magnétique et ne contient pas de charge libre, on a, d'après les équations de Maxwell :

$$\text{rot } E = -\frac{1}{c} \frac{\partial H}{\partial t} \quad \text{équation A-7}$$

et

$$\text{rot } H = \frac{1}{c} \frac{\partial}{\partial t} (E + 4\pi P) \quad \text{équation A-8}$$

d'où l'équation de propagation :

$$\text{rot}(\text{rot } E) + \frac{(1 + 4\pi\kappa_0)}{c^2} \frac{\partial^2 E}{\partial t^2} = -\frac{4\pi}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} P_{NL} \quad \text{équation A-9}$$

Aux faibles valeurs de  $E$ ,  $P_{NL}$  est négligeable et seul subsiste le premier membre qui indique que le milieu est susceptible de transmettre des ondes électromagnétiques de polarisation, de direction et de fréquence quelconques, en leur imposant seulement une vitesse déterminée par la constante diélectrique du milieu.

Au contraire, lorsque  $E$  est élevé,  $P_{NL}$  entre en jeu. L'équation complète représente des ondes effectivement engendrées et se propageant dans le milieu.

### b) Considérations magnétiques de l'interaction non linéaire

Pour l'étude du comportement des ondes électromagnétiques, dans un milieu dont la polarisation présente une composante non linéaire, la résolution de l'équation de propagation avec second membre est présentée sous la forme d'une somme de termes telle que :

$$2d_{ijk} E'_j \cos(\omega_1 t - k_1 z) E''_k \cos(\omega_2 t - k_2 z) \quad \text{équation A-10}$$

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

$$P_i^{\omega=\omega_1+\omega_2} = d_{ijk} E'_j E''_k \cos[(\omega_1 + \omega_2)t - (k_1 + k_2)z] \quad \text{équation A-11}$$

Soit  $A_i \cos(\omega t - kz)$  la solution sinusoïdale, de pulsation  $\omega$ , se propageant selon une direction  $z$  quelconque avec une amplitude  $A(z)$ , variable en fonction de la distance parcourue dans le milieu depuis la face d'entrée :

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

équation A-12

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

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

équation A-13

On peut négliger le terme en  $\frac{d^2 A_i}{dz^2}$ , qui est toujours beaucoup plus petit que  $k \frac{dA_i}{dz}$ . Il est, par ailleurs, plus commode, pour la suite, d'exprimer les sinus et cosinus par des exponentielles complexes, d'où :

$$2ik \frac{dA_i}{dz} e^{i(\omega t - kz)} = 4\pi \frac{d_{ijk}}{c^2} (\omega_1 + \omega_2)^2 E'_j E''_k e^{i[(\omega_1 + \omega_2)t - (k_1 + k_2)z]} \quad \text{équation A-14}$$

$$\text{soit: } -\frac{dA_i}{dz} = \frac{2\pi i}{kc^2} d_{ijk} (\omega_1 + \omega_2)^2 E'_j E''_k e^{i(\omega_1 + \omega_2 - \omega)t} \cdot e^{i(k - k_1 - k_2)z} \quad \text{équation A-15}$$

Deux cas se présentent alors selon la valeur de  $\omega$  :

- si  $\omega \neq \omega_1 + \omega_2$ ,  $dA_i/dz$  est nul en moyenne, et pour ces ondes le comportement du milieu est le même que si  $P_{NL}$  n'existait pas.
- si  $\omega = \omega_1 + \omega_2$ , par contre, le terme  $dA_i/dz$  est différent de zéro et une onde  $A_i(z)$  de pulsation  $\omega$  prend naissance. Son amplitude croît alors dans le milieu : elle correspond au "rayonnement" du moment induit  $P_{NL}$ .

Le comportement de l'amplitude de l'onde ainsi créé dépend du terme :

$$k - (k_1 + k_2) = \Delta k \quad \text{équation A-16}$$

Lorsque  $\Delta k = 0$ , elle croît durant toute la traversée du milieu non linéaire, tandis que pour  $\Delta k \neq 0$ , la propagation de  $A_i(z)$  s'accompagne de changements périodiques du signe de  $dA_i/dz$  : l'onde croît et décroît alternativement. La figure A-6 présente ces divers comportements dans le cas de l'harmonique 2.



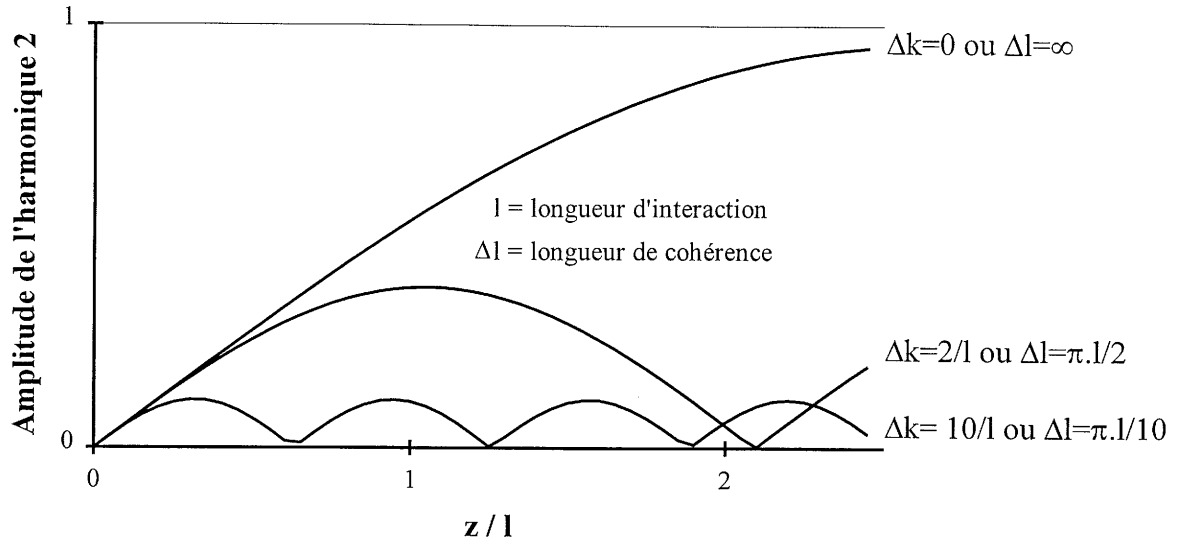


figure A-6

Variation de l'amplitude de l'harmonique 2 selon la valeur de  $\Delta k$  [A-5]

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

$$A_i(L) = L \frac{2\pi i \omega n}{c} d_{ijk} E'_j E''_k \frac{e^{i\Delta k L} - 1}{\Delta k L} \quad \text{avec } k = \frac{\omega n}{c} \quad \text{équation A-17}$$

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

$$\text{rot} [\text{rot } E(\omega_i)] + \left(\frac{\omega_i}{c}\right)^2 \varepsilon E(\omega_i) = -4\pi \left(\frac{\omega_i}{c}\right)^2 P \cos(\omega_i t - k_i z) \quad \text{équation A-18}$$

La condition  $\Delta k = 0$  s'écrit alors  $\frac{(n_1 - n')2\omega_1}{c} = 0$ , et ne sera donc réalisée que si l'indice du milieu est le même pour les ondes à  $\omega_1$  et  $2\omega_1$ . Malheureusement, tous les milieux sont dispersifs et la condition  $\Delta k = 0$  semble donc impossible à remplir.

La condition  $\Delta k = 0$  résulte de ce que l'amplification n'a lieu que pour une relation de phase déterminée entre l'onde amplifiée et la polarisation du milieu. Si la condition n'est pas exactement remplie, l'onde rayonnée par les moments induits dans une section déterminée du faisceau incident va se trouver, au cours de sa propagation (vecteur d'onde  $k'$ ),

progressivement décalée par rapport aux moments induits dans les autres sections. La variation de phase de la polarisation d'une section à l'autre est liée à  $k$ .

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

$$k \cdot 2\Delta l - k' \cdot 2\Delta l = 2\pi \quad \text{d'où} \quad \Delta l = \frac{\pi}{\Delta k} \quad \text{équation A-19}$$

La longueur  $\Delta l$  est appelée longueur de cohérence et l'amplitude des maxima croît avec elle. Il est souhaitable, pour obtenir des faisceaux induits intenses, que  $\Delta k$  soit voisin de zéro, afin d'augmenter  $\Delta l$ .

### c) Génération d'ondes

Lorsque le rayonnement initial est formé d'ondes planes (laser par exemple) tous les atomes contenus dans une section droite du faisceau seront le siège de moments induits de même phase. Les rayonnements issus de chacun d'eux se conjugueront donc pour donner naissance à des ondes planes se propageant selon une direction déterminée, l'énergie émise dans les autres directions étant négligeable. La lumière harmonique obtenue présente, comme l'onde incidente, des cohérences spatiale (onde plane) et temporelle (monochromatique).

Lorsque deux champs électriques, sinusoïdaux, de faible amplitude, agissent simultanément sur un atome, le moment induit par chacun d'eux a la même valeur que si l'autre n'existait pas, et les rayonnements, qui en découlent, sont indépendants. Par contre, si l'un au moins des deux champs a une intensité suffisante, alors on observera une modulation de la lumière la plus faible par la plus intense.

Pour des cristaux non linéaires de rang 2 ( $\chi^2 \neq 0$ ), la propagation de deux ondes monochromatiques de fréquence  $\omega_1$  et  $\omega_2$  donne naissance à de nouvelles ondes lumineuses de fréquence combinée. Ce sont les fréquences "somme" ( $\omega_3$ ) et "différence" ( $\omega_4$ ) :

$$\omega_3 = \omega_2 + \omega_1 \quad \text{équation A-20}$$

$$\omega_4 = \omega_2 - \omega_1 \quad \text{équation A-21}$$

La génération d'une fréquence "somme" est souvent utilisée pour convertir un rayonnement de grande onde, par exemple infrarouge, en onde courte c'est à dire ultraviolet ou visible. On obtient le phénomène inverse par la génération d'une fréquence "différence". Il existe deux cas

particuliers pour lesquels  $\omega_1 = \omega_2$  : il s'agit de la génération de second harmonique, dérivant de la fréquence "somme", et de la rectification optique, provenant de la fréquence "différence" :

$$\text{second harmonique} \quad : \quad \omega_3 = 2\omega_1 \quad \text{équation A-22}$$

$$\text{rectification optique} \quad : \quad \omega_4 = 0 \quad \text{équation A-23}$$

D'autres combinaisons de fréquences sont possibles à partir de générations successives de fréquences "somme" et / ou "différence". La luminescence paramétrique ou oscillation paramétrique fait intervenir deux ondes lumineuses de fréquences  $\omega_1$  et  $\omega_2$  pour créer une onde intense à  $\omega_3$ . C'est l'opposé des fréquences "somme".

#### d) Les conditions d'accords de phase

Sous des conditions usuelles, tous les matériaux optiques sont faiblement non linéaires, d'où l'inégalité [A-6] :  $\chi^{(2)} E \ll \kappa_0$

Les effets non linéaires sont seulement observables lorsque la lumière se propage à travers des cristaux de longueur suffisante et on parle d'accord de phase lorsque les conditions suivantes sont remplies :

$$\mathbf{k}_3 = \mathbf{k}_2 + \mathbf{k}_1 \quad \text{ou} \quad \mathbf{k}_4 = \mathbf{k}_2 - \mathbf{k}_1 \quad : \quad \text{ce sont les conditions d'accord de phase.}$$

Les  $k_i$  sont les vecteurs d'onde correspondants aux fréquences d'onde  $\omega_i$  :

$$k_i = \omega_i \cdot n_i \cdot c^{-1} = 2\pi \cdot n_i \cdot \nu_i \quad \text{équation A-24}$$

avec  $\nu_i$  les nombres d'onde et  $n_i$  les indices de réfraction pour  $\omega_i$ .

Le sens physique de ces conditions d'accord de phase est une résonance spatiale des ondes lumineuses qui influent les unes sur les autres. Ces conditions ne sont remplies qu'avec des cristaux anisotropes dans le cas d'interactions d'ondes de polarisation différente. En effet, dans la région de transparence optique, les cristaux isotropes - ou anisotropes avec des ondes de même polarisation - ne peuvent satisfaire ces conditions à cause de la dispersion normale.

Le thiogallate et le sélénogallate d'argent sont deux composés uniaxiaux de biréfringence négative. Nous nous limiterons donc aux rappels théoriques se rapportant à ces cristaux.

## 2- Les cristaux uniaxiaux

### a) Généralités

Dans ce type de cristaux, il existe une direction privilégiée [A-5, A-6 et A-7], qui est l'axe optique ou axe z. Le plan contenant cet axe et le vecteur d'onde  $k$ , de l'onde lumineuse, est appelé plan principal.

Le faisceau lumineux dont la polarisation, c'est à dire la direction des oscillations du vecteur  $E$  est normale au plan principal, est appelé faisceau ordinaire ou faisceau "o" tandis que celui polarisé dans ce même plan est le faisceau extraordinaire ou faisceau "e" (figure A-7).

L'indice de réfraction du faisceau "o" ne dépend pas de la direction de propagation alors que pour le faisceau "e", c'est le cas. Ainsi, l'indice de réfraction dans les cristaux anisotropes dépend non seulement de la polarisation de l'onde mais aussi de la direction de la propagation.

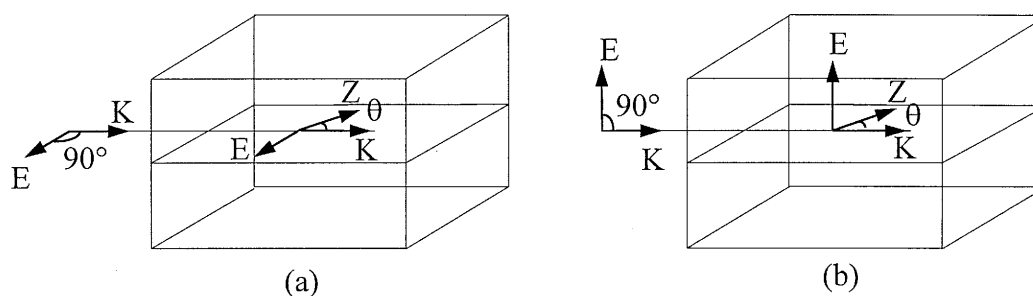


figure A-7

Plan principal du cristal ( $kz$ ) et faisceaux ordinaire (a) ou extraordinaire (b)

La différence entre les indices de réfraction des faisceaux "o" et "e" est connue sous le nom de biréfringence ( $\Delta n$ ). La valeur de  $\Delta n$  est maximale dans une direction orthogonale à l'axe z et nulle le long de cet axe.

Les indices de réfraction des faisceaux "e" et "o" dans le plan normal à l'axe z sont appelés valeurs principales et sont notés  $n_e$  et  $n_o$ . L'indice de réfraction du faisceaux "e" est fonction de l'angle polaire  $\theta$  entre l'axe z et le vecteur  $k$  (figure A-8) [A-8]. Il se définit par :

$$n^e(\theta) = n_o \cdot \left[ \frac{1 + \tan^2 \theta}{1 + (n_o / n_e)^2 \cdot \tan^2 \theta} \right]^{1/2} \quad \text{équation A-25}$$

soit

$$\frac{1}{n^2(\theta)} = \left( \frac{\cos \theta}{n_o} \right)^2 + \left( \frac{\sin \theta}{n_e} \right)^2 \quad \text{équation A-26}$$

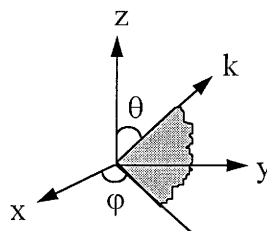


figure A-8

*Système de coordonnées polaires pour la description des propriétés réfractives d'un cristal uniaxial,  $\varphi$  est l'angle entre l'axe z et la projection de k dans le plan (xy)*

Les équations évidentes sont :  $n_o(\theta) = n_o$        $n_e(0^\circ) = n_o$        $n_e(90^\circ) = n_e$   
 et  $\Delta n(0^\circ) = 0$        $\Delta n(90^\circ) = n_o - n_e$        $\Delta n(\theta) = n_o - n_e(\theta)$

Si  $n_o < n_e$  le cristal est dit de biréfringence positive, et si  $n_o > n_e$  il est de biréfringence négative, ce qui est le cas pour nos matériaux. En effet, pour  $\text{AgGaX}_2$ , qui sert essentiellement à la génération de second harmonique, la condition  $n_e^{2\omega} < n_o^\omega$  est vérifiée et il existe un angle  $\theta_m$  pour lequel  $n_e(\theta_m) = n_o$ . La résolution de cette équation conduit à :

$$\sin^2 \theta_m = \frac{(n_o^\omega)^{-2} - (n_o^{2\omega})^{-2}}{(n_e^{2\omega})^{-2} - (n_o^{2\omega})^{-2}} \quad \text{équation A-27}$$

Cela signifie que si le faisceau à  $\omega$  se propage dans la direction  $\theta_m$  comme un rayon ordinaire, un faisceau de pulsation  $2\omega$  sera généré et sa composante extraordinaire amplifiée dans la même direction. La situation est représentée sur la figure des indices de réfraction qui comprend (figure A-9) :

- \* une sphère de rayon  $n_o^{2\omega}$  pour le faisceau ordinaire,
- \* une ellipsoïde de rotation avec les semi-axes  $n_o^{2\omega}$  et  $n_e^{2\omega}$  pour le faisceau extraordinaire,
- \* l'axe de l'ellipsoïde correspondant à l'axe z.

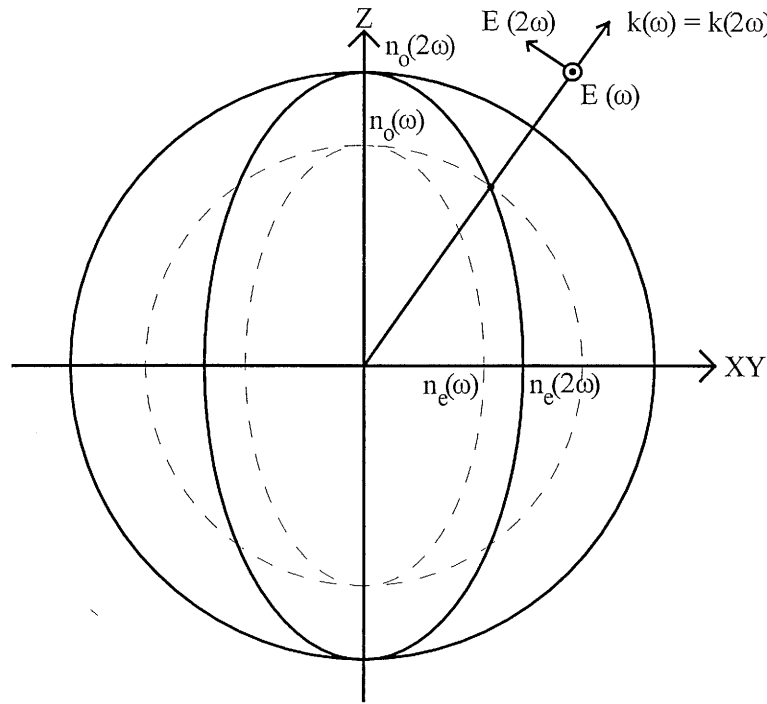


figure A-9

*Surfaces d'indices pour les rayons "o" et "e" dans un cristal uniaxial négatif*

Dans la direction de l'axe z, la sphère et l'ellipsoïde sont en contact. Pour un cristal biréfringent négatif, c'est l'ellipsoïde qui s'inscrit dans la sphère contrairement à ceux de biréfringence positive. L'angle  $\theta_m$  est déterminé par l'intersection de la sphère de l'indice ordinaire à  $\omega$  avec l'ellipsoïde de l'indice extraordinaire à  $2\omega$ .

Lorsqu'une onde lumineuse plane se propage dans un cristal uniaxial, la direction de propagation de la phase d'onde (vecteur  $k$ ) ne coïncide généralement pas avec celle de l'énergie d'onde (vecteur  $s$ ). La direction de  $\vec{s}$  se définit comme la normale à la tangente au point d'intersection du vecteur  $k$  et de la courbe  $n(\theta)$  (figure A-10). Pour une onde ordinaire,  $n(\theta)$  est sur la sphère de rayon  $n_o$ , et  $\vec{s}$  correspond au vecteur d'onde  $k$ , contrairement à une onde extraordinaire, pour laquelle il ne coïncide pas avec  $\vec{k}$  (sauf cas  $\theta = 0^\circ$  et  $90^\circ$ ) : il tourne à partir de lui d'un angle nommé angle de biréfringence :

$$\rho[\theta] = +\arctan\left[\left(n_o / n_e\right)^2 \cdot \tan\theta\right] - \theta \quad \text{pour une biréfringence négative} \quad \text{équation A-28}$$

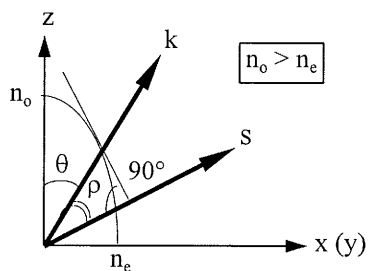


figure A-10

*Positions des vecteurs d'onde (k) et faisceau (s) dans un cristal uniaxial négatif*

Si on laisse un faisceau laser, de polarisation linéaire arbitraire, tomber sur une face d'entrée du cristal d'épaisseur L, alors après avoir traversé ce même cristal le faisceau est divisé en deux faisceaux polarisés orthogonalement, et qui en sortie sont séparés de :

$$\delta = L \cdot \tan \rho \quad \text{équation A-29}$$

L'angle de coupe du cristal  $\theta_c$  est l'angle entre l'axe optique z du cristal et la normale à la surface du cristal (figure A-11) et correspond à l'une des deux valeurs :

$$\theta_c = \arctan \left\{ \frac{\left| (n_o / n_e)^2 - 1 \right| \cdot L}{2 \cdot \delta \cdot (n_o / n_e)^2} \pm \sqrt{\frac{\left[ (n_o / n_e)^2 - 1 \right]^2 \cdot L^2}{4 \cdot \delta^2 \cdot (n_o / n_e)^4} - (n_o / n_e)^2} \right\} \quad \text{équation A-30}$$

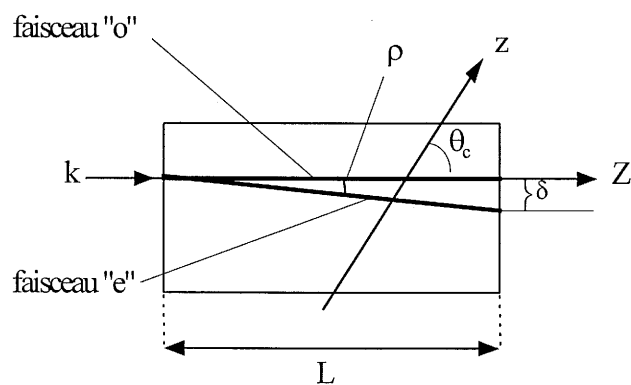


figure A-11

*Calcul de l'angle de coupe  $\theta_c$  dans un cristal uniaxial*

### b) Les différents accords de phase dans les cristaux uniaxiaux

Considérons le cas de la génération d'une fréquence "somme" pour des cristaux de biréfringence négative.

- ◆ Si les ondes, agissant l'une sur l'autre dans le cristal, sont de même polarisation, l'onde de fréquence "somme" sera polarisée dans une direction perpendiculaire. On parle alors d'accord de phase de type I :  $k_{o1} + k_{o2} = k_3^e(\theta)$  équation A-31

Cette interaction est dite "ooe", le premier symbole faisant référence à l'onde de plus faible fréquence.

- ◆ Si les ondes sont polarisées de façon orthogonale, alors il s'agit d'accord de phase de type II et l'onde "somme" résultante sera une onde extraordinaire :

$$k_{o1} + k_2^e(\theta) = k_3^e(\theta) \quad \text{interaction "oee"} \quad \text{équation A-32}$$

$$k_1^e(\theta) + k_{o2} = k_3^e(\theta) \quad \text{interaction "eoe"} \quad \text{équation A-33}$$

Ces différents résultats font référence à l'oscillation paramétrique : l'onde de plus haute fréquence  $\omega_3$  est l'onde pompe, tandis que les deux autres,  $\omega_1$  et  $\omega_2$ , sont respectivement les ondes "idler" et "signal".

### c) Symétrie du cristal et non linéarité effective

Pour des cristaux anisotropes, les coefficients de susceptibilité non linéaires  $\chi^{(n)}$  sont des tenseurs de rang  $(n+1)$ . De même, le coefficient de susceptibilité diélectrique en l'absence de champ électrique  $\kappa_o$  est un tenseur de rang 2. Dans le système de coordonnées cristallographiques X, Y, Z, où Z est l'axe optique, les tenseurs  $\kappa_o$  et  $\epsilon_o$  sont diagonaux. Les composantes non nulles de  $\epsilon_o$  sont :

$$\epsilon_{oXX} = \epsilon_{oYY} = n_o^2 \quad \text{équation A-34}$$

$$\epsilon_{oZZ} = n_e^2 \quad \text{équation A-35}$$

En pratique, le tenseur  $d_{ijk}$  remplace  $\chi_{ijk}$ , ces deux tenseurs étant liés par la relation :  $\chi_{ijk} = 2d_{ijk}$ . Contrairement au tenseur  $\epsilon_o$ , les tenseurs  $\chi$  et  $d$  ont une représentation tridimensionnelle, une représentation "plane" peut donc être utilisée. Armstrong et al. [A-5] ont démontrés que pour un milieu non absorbant, les rôles de  $\omega_1$  et  $\omega_2$ , pour des fréquences "somme" par exemple ( $\omega = \omega_1 + \omega_2$ ), sont physiquement indiscernables donc  $d_{ijk} = d_{ikj}$ . On condense alors les indices de façon à obtenir un tenseur  $d_i$  tel que :



$i = 1$  correspond à X

$i = 2$  " " Y

$i = 3$  " " Z

et où l'indice  $\ell$  prend les valeurs suivantes :  $\ell = 1$  pour XX

$\ell = 2$  " YY

$\ell = 3$  " ZZ

$\ell = 4$  " YZ = ZY

$\ell = 5$  " XZ = ZX

$\ell = 6$  " XY = YX

On peut alors déduire de l'équation A-2 :

$$P_i = \kappa_{oik} E_k + 2d_{i\ell} E_\ell^2 + \dots \quad \text{où } E_\ell^2 \text{ est un vecteur de dimension 6} \quad \text{équation A-36}$$

On a donc la matrice :

$$\begin{pmatrix} P_X \\ P_Y \\ P_Z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} d_{11} & d_{12} & d_{13} & d_{14} & d_{15} & d_{16} \\ d_{21} & d_{22} & d_{23} & d_{24} & d_{25} & d_{26} \\ d_{31} & d_{32} & d_{33} & d_{34} & d_{35} & d_{36} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_X^2 \\ E_Y^2 \\ E_Z^2 \\ 2E_Y E_Z \\ 2E_X E_Z \\ 2E_X E_Y \end{pmatrix} \quad \text{équation A-37}$$

Le tenseur  $d_{ijk}$  comprend 27 coefficients différents. Avec la notation  $d_{i\ell}$ , on passe à 18 termes au total. Cependant, les symétries du cristal réduisent considérablement le nombre de coefficients, lorsque ceux-ci sont établis relativement aux axes cristallographiques [A-8]. Pour les cristaux centrosymétriques, tous ces termes sont nuls.

Kleinman [A-6] a établi des équations de symétrie complémentaires qui sont validées lorsqu'il n'y a pas de dispersion de polarisation non linéaire électronique. Cela revient à dire que dans un milieu non absorbant, la permutation des fréquences est sans effet, et donc que les  $d_{ijk}$  sont égaux quelque soit l'ordre des indices. Par exemple,  $d_{123} = d_{213} = d_{312}$  et en notation condensée :  $d_{14} = d_{25} = d_{36}$ . Dans ce cas de figure, le nombre des termes indépendants de  $d_{i\ell}$  passe de 18 à 11 car :

$$\begin{aligned} d_{12} &= d_{26} & d_{13} &= d_{35} & d_{14} &= d_{36} = d_{25} \\ d_{21} &= d_{16} & d_{24} &= d_{32} & & \\ d_{31} &= d_{15} & d_{32} &= d_{24} & & \end{aligned} \quad \text{équation A-38}$$

De plus, si l'on considère les éléments de symétrie du groupe d'espace de nos matériaux,  $\bar{1}42d$ , le tenseur de susceptibilité non linéaire devient :

$$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & d_{36} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & d_{36} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & d_{36} \end{pmatrix} \quad \text{équation A-39}$$

Depuis qu'une onde polarisée linéairement peut être représentée comme la superposition de deux ondes de polarisation "o" et "e", les composantes du vecteur unitaire  $p$  données en coordonnées polaires sont :

$$\begin{aligned} p_x^o &= -\sin\varphi & p_x^e &= \cos\theta \cos\varphi \\ p_y^o &= \cos\varphi & p_y^e &= \cos\theta \sin\varphi & \text{et} & |p| = 1 \\ p_z^o &= 0 & p_z^e &= -\sin\theta \end{aligned} \quad \text{équation A-40}$$

Pour le calcul du rendement de conversion, ce sont les coefficients de non linéarité effective qui interviennent. Ceux-ci comprennent toutes les opérations de sommation le long de la direction de polarisation des ondes :

$$d_{\text{eff}} = p_1 d p_3 p_2 = p_2 d p_3 p_1 = p_3 d p_1 p_2 \quad \text{équation A-41}$$

La quantité  $d_{\text{eff}}$  représente un produit scalaire de premier vecteur (équation A-41) avec un produit tenseur / vecteur du type  $dpp$  qui est également un vecteur. Suivant le type d'interaction (ooe, eoo, ...) les composantes du vecteur  $p_i$  sont calculées par l'équation A-40 et le produit est obtenu par les règles de l'algèbre vectoriel.

Pour des cristaux de symétrie  $\bar{4}2m$ , les relations de  $d_{\text{eff}}$  sont :

$$d_{\text{eff}} = d_{36} \sin\theta \sin 2\varphi \quad , \text{ pour les interactions de type "ooe", "oeo" et "eoo"}, \quad \text{équation A-42}$$

$$d_{\text{eff}} = d_{36} \sin 2\theta \cos 2\varphi \quad , \text{ pour celles de type "eoo", "oeo" et "ooe"} \quad \text{équation A-43}$$

### **C- Rappels des principales caractéristiques physiques et optiques d'AgGaSe<sub>2</sub> en vue de son intégration dans des systèmes O.N.L.**

Les principales propriétés physiques d'AgGaSe<sub>2</sub> sont regroupées dans le tableau A-1.

<i>Masse volumique</i>	$\rho_{\text{liq}} \# \rho_{\text{sol}} = 5.663 \cdot 10^3 \text{ k.g.m}^{-3}$
<i>Capacité calorifique</i>	$C_{\text{pliq}} \# C_{\text{psol}} = 334.4 \text{ J.kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
<i>Diffusivité thermique</i>	$\kappa_{\text{liq}} \# 2 \kappa_{\text{sol}} \# 2 \cdot 10^{-7} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
<i>Viscosité cinématique</i>	$10^{-7} < \nu \text{ (m}^2 \cdot \text{s}^{-1}) < 10^{-6}$
<i>Coefficient d'expansion thermique</i>	$10^{-4} < \alpha \text{ (K}^{-1}) < 5 \cdot 10^{-4}$
<i>Conductivité thermique</i>	$\lambda_{\text{liq}} \# 2 \lambda_{\text{sol}} = 2 \text{ W.m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

tableau A-1  
*Propriétés physiques d'AgGaSe<sub>2</sub>*

L'objectif étant d'utiliser ces monocristaux dans des systèmes optiques non linéaires, il est important de connaître les caractéristiques requises d'une manière générale pour ces applications. Celle-ci sont répertoriées dans le tableau A-2.

<i>Parallélisme</i>	# 30" d'arc
<i>Planéité</i>	$\lambda / 2$ à 633 nm
<i>Rugosité</i>	< à 100 Å
<i>Précision de l'orientation</i>	# 30' d'arc
<i>Précision sur les angles droits</i>	± 10' d'arc
<i>Indices de réfraction</i>	$n_o \# 2.5912$ et $n_e \# 2.5808$
<i>Coefficient non linéaire effectif</i>	$d_{\text{eff}} \# 33 \text{ pm/V}$
<i>Nécessité d'une homogénéité d'indice, d'une transparence optimale sur la bande spectrale désirée et de surfaces optiques exemptes de rayure et de piquûre.</i>	

tableau A-2  
*Caractéristiques optiques d'AgGaSe<sub>2</sub>*

---

## Annexe du chapitre IV

---

### A- Les lois de conservation

#### 1- Forme générale d'une loi de conservation

Le mouvement d'un milieu continu peut être caractérisé par la position  $\vec{x}$  de chaque particule de ce milieu en fonction du temps  $t$  et de la position initiale  $\vec{x}_0$  de ces mêmes particules : c'est la description lagrangienne. Lorsque les déplacements du fluide sont importants par rapport aux coordonnées  $\vec{x}_0$  choisies arbitrairement, la connaissance de la position actuelle d'une particule reste sans grand intérêt. Ce qui importe c'est la détermination de la vitesse  $\vec{v}$  et des grandeurs telles que la masse volumique ( $\rho$ ), la température ( $T$ ), la concentration ( $c$ ), en fonction des variables d'espace et de temps.

La dérivée particulaire est la dérivée par rapport au temps de la quantité considérée :

$$\frac{dU}{dt} = \frac{\partial U}{\partial t} + \vec{v} \cdot \vec{\nabla} U$$

Pour des quantités globales telles que :

$$k = \iiint_{\Omega} U(\vec{x}, t) d\omega \quad \text{équation A-1,}$$

la quantité  $k(t)$  est une variable extensive telle que la masse, la quantité de mouvement ou l'énergie du système. La quantité  $U(\vec{x}, t)$  est par contre une variable intensive, indépendante de l'étendue du système comme par exemple la masse volumique ou l'énergie interne spécifique. Dans le cas d'une croissance cristalline, la concentration chimique n'est pas utilisée.

#### 2- Conservation de la masse

L'écoulement d'un fluide est caractérisé par les variables pression et vitesse  $\begin{cases} p(\vec{x}, t) \\ \vec{v}(\vec{x}, t) \end{cases}$  et

s'il est compressible par la masse volumique  $\rho(\vec{x}, t)$ . En remplaçant  $U$  par  $\rho$  dans l'équation générale de conservation (équation A-2), la quantité  $k$  désigne alors la masse totale du système  $\Omega$ . S'il n'y a ni apparition, ni disparition de matière au cours du temps, alors :

$$\frac{d}{dt} \iiint_{\Omega} \rho d\omega = \iiint_{\Omega} \left( \frac{\partial \rho}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot (\rho \vec{v}) \right) d\omega = 0$$

Soit :

---

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \vec{\nabla}(\rho \vec{v}) = 0 \quad \text{équation A-2}$$

Lorsque le fluide est incompressible, le volume reste constant au cours du mouvement et par conséquent, la masse volumique aussi. On obtient donc :

$$\vec{\nabla} \vec{v} = 0 \quad \text{équation A-3}$$

### 3- Conservation de la quantité de mouvement

L'équation du mouvement s'établit en posant  $\vec{U} = \rho \vec{v}$  appelée quantité de mouvement. D'après la loi fondamentale de la dynamique, on a :

$$\vec{F} = \iiint_{\Omega} \rho \vec{g} d\omega + \iint_{\Sigma} \vec{\sigma} \cdot \vec{n} d\sigma$$

avec  $\vec{g} = -g\vec{z}$  le terme gravité. Le second membre représente les forces extérieures qui comprennent les forces de volume, ici le champ de pesanteur, et les forces de surface définies par le tenseur des contraintes  $\sigma_{ij}$ . En utilisant le théorème de la divergence :

$$\iiint_{\Omega} \left\{ \rho(\vec{\gamma} - \vec{g}) - \vec{\nabla} \cdot \vec{\sigma} \right\} d\omega = 0, \text{ la forme locale s'écrit : } \rho(\vec{g} - \vec{\gamma}) + \vec{\nabla} \cdot \vec{\sigma} = 0 \quad \text{équation A-4}$$

où  $\vec{\gamma}$  est le vecteur accélération  $\vec{\gamma} = \frac{\partial \vec{v}}{\partial t} + \vec{v} \cdot \vec{\nabla} \vec{v}$ .

Cette équation A-4 s'appelle première loi de Cauchy et s'applique à un milieu continu quelconque. Seul le tenseur des contraintes  $\vec{\sigma}$  change d'un milieu à l'autre. La relation liant ce tenseur symétrique aux caractéristiques du milieu est la loi du comportement, qui pour des fluides visqueux newtoniens est :  $\vec{\sigma} = (-p + \lambda \vec{\nabla} \cdot \vec{v}) \vec{I} + 2\mu \vec{D}$  avec  $\vec{I}$  qui est le tenseur unité,  $\vec{\nabla} \cdot \vec{v}$  le taux de dilatation cubique du fluide,  $\vec{D}$  le tenseur des vitesses de déformation et les coefficients de Lamé ( $\lambda$  et  $\mu$ ) qui dépendent généralement de la température et qui sont liés par la relation de Stokes :  $3\lambda + 2\mu = 0$ .

Le tenseur des contraintes visqueuses est défini par :  $\vec{\tau} = \lambda \vec{\nabla} \cdot \vec{v} \vec{I} + 2\mu \vec{D}$ . Dans l'hypothèse d'un fluide parfait,  $\vec{\tau}$  est nul et seule la pression caractérise l'état des contraintes.

L'expression de  $\vec{\nabla} \cdot \vec{\sigma}$  devient :  $\vec{\nabla} \cdot \vec{\sigma} = -\vec{\nabla} p + \lambda \vec{\nabla}(\vec{\nabla} \cdot \vec{v}) + 2\mu \vec{\nabla} \cdot \vec{D}$

$$\text{or } \vec{\nabla} \cdot \vec{D} = \frac{1}{2} \vec{\nabla} \cdot (\vec{\nabla} \vec{v}) + \frac{1}{2} \vec{\nabla}(\vec{\nabla} \cdot \vec{v})$$

$$\text{d'où } \vec{\nabla} \cdot \vec{\sigma} = -\vec{\nabla} p + (\lambda + \mu) \vec{\nabla}(\vec{\nabla} \cdot \vec{v}) + \mu \vec{\nabla}(\vec{\nabla} \vec{v})$$

L'équation de la quantité de mouvement pour un fluide visqueux newtonien est donc :

$$\rho \frac{d\vec{v}}{dt} = \vec{\nabla}(-p + (\lambda + \mu)\vec{\nabla} \cdot \vec{v}) + \rho \vec{g} + \mu \vec{\nabla} \cdot (\vec{\nabla} \vec{v}) \quad \text{équation A-5}$$

Si le fluide est incompressible,  $\vec{\nabla} \cdot \vec{v} = 0$ , d'où :

$$\rho \left( \frac{\partial \vec{v}}{\partial t} + \vec{v} \cdot \vec{\nabla} \vec{v} \right) = -\vec{\nabla} p + \rho \vec{g} + \mu \nabla^2 \vec{v} \quad \text{équation A-6}$$

Les trois composantes de cette relation sont appelées équation de Navier-Stokes; les caractéristiques thermophysiques  $\mu$  et  $\rho$  sont généralement des fonctions de la température.

#### 4- Conservation de l'énergie

La quantité intensive  $U$  est ici l'énergie totale spécifique égale à  $E = e + \frac{1}{2} \vec{v}^2$  où  $e$  est l'énergie interne massique.  $k$  est alors l'énergie totale du système  $\Omega$ .

Le premier principe de la thermodynamique montre que la dérivée temporelle  $dk / dt$  de l'énergie totale est égale à la somme de la puissance des forces extérieures et de la puissance calorifique reçue :

$$\frac{d}{dt} \iiint_{\Omega} \rho \left( e + \frac{v^2}{2} \right) d\omega = \iiint_{\Omega} \rho \vec{g} \cdot \vec{v} d\omega + \iint_{\Sigma} (\vec{\sigma} \cdot \vec{n}) \cdot \vec{v} d\sigma + \iiint_{\Omega} \rho \sigma d\omega - \iint_{\Sigma} \vec{\phi} \cdot \vec{n} d\sigma$$

$\sigma(\vec{x}, t)$  est la production massique d'énergie calorifique due, par exemple, au rayonnement absorbé à l'intérieur de  $\Omega$  ou à l'effet Joule;  $\vec{\phi}(\vec{x}, t)$  est la densité de flux de chaleur reçue à travers  $\Sigma$  par convection, conduction ou rayonnement arrêté en surface. En utilisant l'expression intégrale de l'équation de la continuité et le théorème de la divergence (Green) on

$$a : \quad \iiint_{\Omega} \left\{ \rho \frac{d}{dt} \left( e + \frac{v^2}{2} \right) - \vec{\nabla} \cdot (\vec{\sigma} \cdot \vec{v}) - \rho \vec{g} \cdot \vec{v} + \vec{\nabla} \cdot \vec{\phi} - \rho \sigma \right\} d\omega = 0$$

Cette relation est valable quel que soit le domaine  $\Omega$  considéré. Localement on obtient :

$$\rho \frac{d}{dt} \left( e + \frac{v^2}{2} \right) = -\vec{\nabla} \cdot \vec{\phi} + \vec{\nabla} \cdot (\vec{\sigma} \cdot \vec{v}) + \rho \vec{g} \cdot \vec{v} + \rho \sigma$$

Cette équation peut être simplifiée en considérant la loi de Cauchy multipliée scalairement par  $\vec{v}$  :

$$\vec{v} : \quad \vec{v} \cdot \left( \rho \frac{d\vec{v}}{dt} - \vec{\nabla} \cdot \vec{\sigma} - \rho \vec{g} \right) = 0$$

$$\text{Soit :} \quad \rho \frac{d}{dt} \left( \frac{1}{2} v^2 \right) = \vec{\nabla} \cdot (\vec{\sigma} \cdot \vec{v}) - \text{tr}(\vec{\sigma} \cdot \vec{\nabla} \vec{v}) + \rho \vec{g} \cdot \vec{v} \quad \text{donc par soustraction :}$$

$$\rho \frac{de}{dt} = -\vec{\nabla} \cdot \vec{\phi} + \text{tr}(\vec{\sigma} \cdot \vec{\nabla} \vec{v}) + \rho g$$

Le second terme du membre de droite s'exprime en fonction de la pression  $p$  et du tenseur des contraintes visqueuses  $\bar{\tau}$  :  $\bar{\tau} = \bar{\sigma} + p\bar{I}$ , pour obtenir :

$$\rho \frac{de}{dt} = -\bar{\nabla} \cdot \bar{\varphi} - p\bar{\nabla} \cdot \bar{v} + \text{tr}(\bar{\tau} \cdot \bar{\nabla} \bar{v}) + \rho\sigma$$

Si le milieu est un fluide incompressible le tenseur des contraintes visqueuses est défini par :  $\bar{\tau} = \bar{\sigma} + p\bar{I}$

Le terme  $\text{tr}(\bar{\tau} \cdot \bar{\nabla} \bar{v})$  peut être interprété comme une source d'énergie interne volumique due aux forces visqueuses. L'énergie interne spécifique peut alors s'exprimer en fonction de la température, qui devient ainsi la variable intensive :

$$de = TdS - pdV = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)dT + [T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right) - p]dV = C_v dT + [T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v - p]dV$$

avec  $S$  qui représente l'entropie du système,  $V$  son volume et  $C_v$  la capacité calorifique à volume constant.

D'après l'équation de continuité :  $\rho \frac{dV}{dt} = -\frac{1}{\rho} \frac{dp}{dt} = \bar{\nabla} \cdot \bar{v}$  et

$$\rho C_v \frac{dT}{dt} = -\bar{\nabla} \cdot \bar{\varphi} - T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v \bar{\nabla} \cdot \bar{v} + \text{tr}(\bar{\tau} \cdot \bar{v}) + \rho\sigma$$

Pour un fluide incompressible, on obtient :

$$\rho C_v \frac{dT}{dt} = -\bar{\nabla} \cdot \bar{\varphi} + \rho\sigma + \Phi$$

Le terme  $\Phi = 2\mu(\bar{\sigma} \cdot \bar{D})$  est la dissipation calorifique due aux phénomènes visqueux, appelée quelquefois fonction de dissipation, et  $\bar{\varphi}$  vaut  $-\bar{\lambda} \bar{\nabla} T$ . Le tenseur de second ordre  $\bar{\lambda}$  est appelé tenseur de conductivité thermique. Si le corps est homogène, ce tenseur se réduit à trois termes non nuls sur la diagonale  $\lambda_{11}$ ,  $\lambda_{22}$  et  $\lambda_{33}$ . Si le corps est isotrope, le tenseur vaut :  $\bar{\lambda} = \lambda \bar{I}$ . La conductivité thermique  $\lambda$  (scalaire positif) est en général une fonction de la température :  $\bar{\varphi} = -\lambda(T) \bar{\nabla} T$

L'équation de l'énergie s'écrit en tenant compte de la dérivée particulière :

$$\rho C_v \left( \frac{\partial T}{\partial t} + \bar{v} \cdot \bar{\nabla} T \right) = \bar{\nabla} \cdot (\lambda(T) \bar{\nabla} T) + 2\mu(\bar{D} \cdot \bar{\sigma}) + \rho\sigma$$

Il vient en supposant que la dissipation visqueuse et la production massique sont nulles :

$$\rho C_v \left( \frac{\partial T}{\partial t} + \bar{v} \cdot \bar{\nabla} T \right) = \bar{\nabla} \cdot (\lambda(T) \bar{\nabla} T) \quad \text{équation A-7}$$

### 5- Bilan

En résumé les équations de Navier-Stokes pour un fluide incompressible s'écrivent :

- ◆ Conservation de la masse :  $\vec{\nabla} \cdot \vec{v} = 0$
- ◆ Conservation de la quantité de mouvement :  $\rho \left( \frac{\partial \vec{v}}{\partial t} + \vec{v} \cdot \vec{\nabla} \vec{v} \right) = -\vec{\nabla} p + \rho \vec{g} + \mu \nabla^2 \vec{v}$
- ◆ Conservation de l'énergie :  $\rho C_v \left( \frac{\partial T}{\partial t} + \vec{v} \cdot \vec{\nabla} T \right) = \vec{\nabla} \cdot (\lambda(T) \vec{\nabla} T)$

$$\text{Avec } \begin{cases} \vec{v} & \text{le vecteur vitesse} \\ \vec{g} & \text{la gravité} \\ \rho & \text{la masse volumique} \\ p & \text{la pression} \\ T & \text{la température} \\ \mu & \text{la viscosité dynamique} \\ C_v & \text{la capacité calorifique à volume constant} \\ \lambda & \text{la conductivité thermique} \end{cases}$$

## B- Analyse adimensionnelle

### 1- Adimensionnement de l'équation de conservation de la masse

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{v} = 0 \quad \text{soit} \quad \vec{\nabla} \cdot \vec{v} = \vec{\nabla} \cdot \left( \frac{v_0 \vec{v}^*}{D} \right) = \frac{v_0}{D} \vec{\nabla} \cdot \vec{v}^* = 0 \quad \text{donc} \quad \vec{\nabla} \cdot \vec{v}^* = 0$$

### 2- Adimensionnement de l'équation de conservation de la quantité de mouvement

En considérant la viscosité cinématique :  $\nu_0 = \mu_0 / \rho_0$  on obtient :

$$\rho_0 \left( \frac{\partial \vec{v}}{\partial t} + \vec{v} \cdot \vec{\nabla} \vec{v} \right) = -\vec{\nabla} p + \mu \nabla^2 \vec{v} - \rho_0 \vec{g} [1 - \alpha(T - T_0)]$$

On considère que la pression dynamique  $p'$  est la somme de la pression totale  $p$  et de la pression hydrostatique  $\rho_0 g z$ . On a donc  $p' = p + \rho_0 g z$ , soit  $-\vec{\nabla} p' = -\vec{\nabla} p - \rho_0 \vec{g}$

D'où :

$$\rho_0 \left( \frac{\partial \vec{v}}{\partial t} + \vec{v} \cdot \vec{\nabla} \vec{v} \right) = -\vec{\nabla} p' + \mu \nabla^2 \vec{v} + \rho_0 \alpha (T - T_0) \vec{g}$$

En adimensionnant, cela donne :

$$\rho_0 \left( \frac{\partial v_0 \vec{v}^*}{\partial t_0 t^*} + v_0 \vec{v}^* \cdot \vec{\nabla}_{v_0 \vec{v}^*} \right) = -\vec{\nabla} p_0 p'^* + \mu \nabla^2 \left( \frac{v_0}{D} \vec{v}^* \right) + \rho_0 \alpha (T^* \Delta T) \vec{g}$$



$$\rho_0 \frac{v_0^2}{D} \left( \frac{\partial \vec{v}^*}{\partial t^*} + \vec{v}^* \cdot \vec{\nabla} \vec{v}^* \right) = + \frac{\mu \kappa}{D^3} (-\vec{\nabla} p'^* + \nabla^2 \vec{v}^*) + \rho_0 \alpha (T^* \Delta T) \vec{g}$$

$$\left( \frac{\partial \vec{v}^*}{\partial t^*} + \vec{v}^* \cdot \vec{\nabla} \vec{v}^* \right) = + \frac{\mu}{\kappa \rho_0} (-\vec{\nabla} p'^* + \nabla^2 \vec{v}^*) + \frac{\alpha g D^3}{\kappa^2} (T^* \Delta T)$$

En posant : - le nombre de Prandtl :  $Pr = \frac{\nu}{\kappa}$  où  $\nu$  est la viscosité cinématique  $\nu = \frac{\mu}{\rho}$

$$\text{- le nombre de Rayleigh : } Ra = \frac{\alpha g \Delta T D^3}{\nu \kappa}$$

On obtient :  $\left( \frac{\partial \vec{v}^*}{\partial t^*} + \vec{v}^* \cdot \vec{\nabla} \vec{v}^* \right) = Pr (-\vec{\nabla} p'^* + \nabla^2 \vec{v}^*) + Ra Pr T^* \vec{z}$

### 3- Adimensionnement de l'équation de conservation de l'énergie

$$\rho_0 C_v \left( \frac{\partial T}{\partial t} + \vec{v} \cdot \vec{\nabla} T \right) = \vec{\nabla} \cdot (\lambda(T) \vec{\nabla} T)$$

En posant :  $\kappa = \frac{\lambda(T)}{\rho_0 C_v}$ , on a :  $\left( \frac{\partial T}{\partial t} + \vec{v} \cdot \vec{\nabla} T \right) = \vec{\nabla} \cdot (\kappa \vec{\nabla} T)$

Soit en adimensionnant :  $\frac{\partial (T^* \Delta T + T_0)}{\partial t_0 t^*} + v_0 \vec{v}^* \cdot \vec{\nabla} \left( \frac{T^* \Delta T + T_0}{D} \right) = \vec{\nabla} \cdot \left( \frac{\kappa}{D} \vec{\nabla} \left( \frac{T^* \Delta T + T_0}{D} \right) \right)$

$$\frac{\Delta T}{t_0} \frac{\partial T^*}{\partial t^*} + \frac{v_0 \Delta T}{D} \vec{v}^* \cdot \vec{\nabla} T^* = \frac{\Delta T \kappa}{D} \nabla^2 T^*$$

$$\text{d'où } \frac{\partial T^*}{\partial t^*} + \vec{v}^* \cdot \vec{\nabla} T^* = \nabla^2 T^*$$

## C- Présentation succincte de CFD 2000

L'environnement CFD 2000 est composé de différents modules (figure A-12). Le module principal est le module source CFD 2000 qui fait appel à d'autres modules indépendants permettant de définir certains paramètres ou d'effectuer certaines tâches.

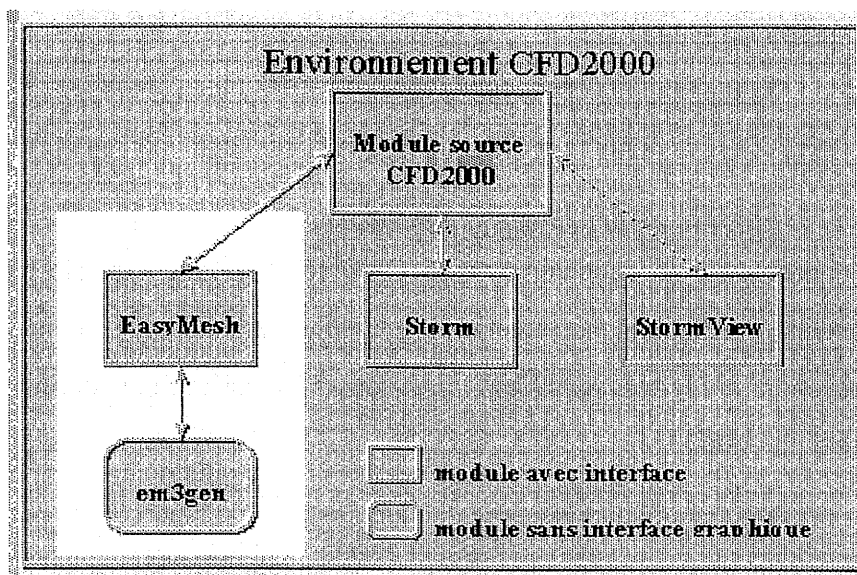


figure A-12

*Les différents modules de l'environnement de CFD 2000*

Les composantes d'un code CFD sont généralement :

- un schéma de discrétisation : transformation selon un modèle mathématique d'un problème continu en un problème discret.

- un algorithme numérique de résolution des équations discrètes. Celui-ci gère, pour chaque pas de temps, le calcul des variables solutions aux centres des mailles de la géométrie discrétisée. Celui utilisé par CFD 2000 s'appelle PISO (Pressure Implicit with Splitting of Operations), développé par R.I. Issa [A-9] vers 1982, et consiste en une suite de pas prédictifs et correctifs.

- un solveur d'équations : la quasi-totalité des algorithmes nécessite de résoudre de grands systèmes linéaires, il existe pour cela des solveurs directs (Gauss, tridiagonale) et des solveurs indirects dits itératifs. CFD 2000 propose un solveur de type direct et plusieurs solveurs de type itératif. On utilise une résolution directe pour des problèmes 1D ou 2D, ou encore 3D si une direction est prédominante. En dehors de ces conditions, le calcul par méthode directe demande trop de mémoire et d'opérations pour être effectué efficacement.

Pour mieux s'adapter à tous les types de problème, CFD 2000 est considéré comme "flexible". En effet, tous les paramètres et toutes les caractéristiques sont, outre les nombreux modèles proposés, définissables par des sous-programmes de type fortran. Ainsi, on peut intégrer à la modélisation une réaction chimique, une propriété particulière du fluide (modèle non Newtonien par exemple), un modèle de turbulence particulier, un profil de température, de vitesse, etc...

Les différentes étapes mises en œuvre lors de la modélisation sont les suivantes :

### 1- Définition de la géométrie du problème

La géométrie du modèle, de type CAO (Conception Assistée par Ordinateur), peut présenter plusieurs régions par direction  $i, j, k$  (figure A-13). Un volume du modèle sera donc une intersection de régions selon les 3 directions. Une surface sera définie comme la frontière extérieure d'un volume.

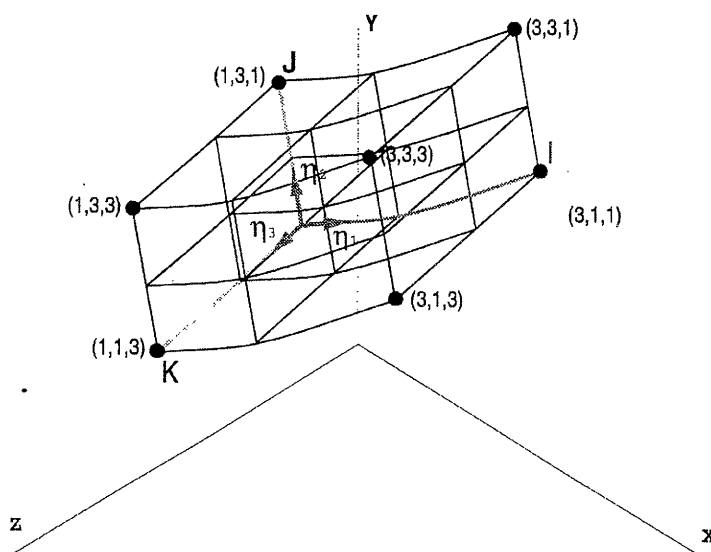


figure A-13

Exemple de géométrie dans CFD 2000

### 2- Génération du maillage (discrétisation de la géométrie)

Elle se fait par le module EasyMesh3D : la méthode de discrétisation de CFD 2000 étant de type volumes finis, le maillage est donc structuré : chaque maille a quatre sommets (en 2D) ou huit sommets (en 3D), et les côtés peuvent être des segments ou des courbes. Ce type de maillage facilite les calculs, mais, le fait que le nombre de mailles soit le même sur les sections le long d'un même axe peut être un inconvénient. En effet, augmenter le maillage sur

un détail dans une section entraîne une concentration et donc un alourdissement des calculs en dehors de ce détail, comme le montre la figure A-14.

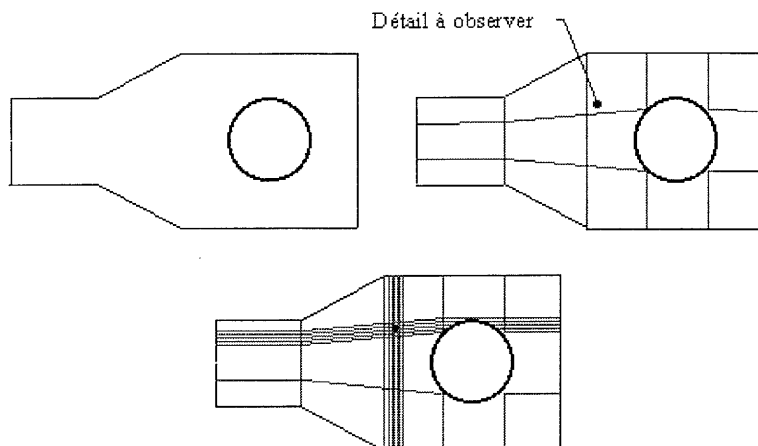


figure A-14

*Caractéristiques et inconvénients du maillage structuré*

Il existe dans EasyMesh3D trois systèmes de coordonnées : cartésien (pour les modèles parallélépipédiques), cylindrique (pour des modèles creux ou non), et BFC (Body Fitted Coordinates) adapté aux autres géométries. C'est ce dernier système de coordonnées que nous avons utilisé.

CFD 2000 utilise un maillage structuré, donc les mailles, dans le cadre de nos ampoules, sont obligatoirement des quadrilatères dont les côtés sont des segments, des arcs, ou des courbes (figure A-15). Ainsi, comme un carré, un cercle aura quatre côtés (quatre arcs de cercle égaux).

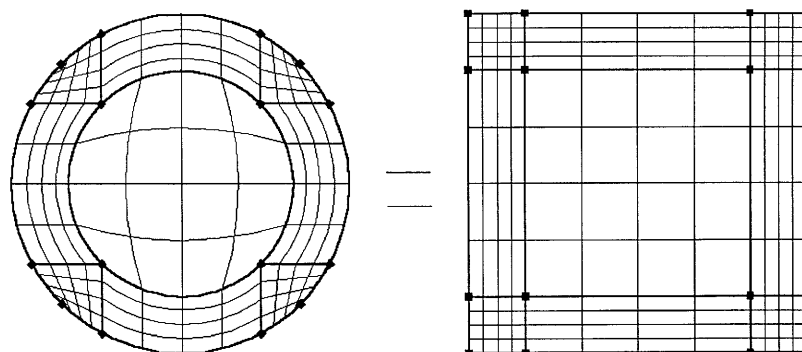


figure A-15

*Maillage structuré*

### **3- Définition des conditions aux limites et des conditions initiales**

Les conditions aux limites s'appliquent à des volumes et des surfaces. Elles consistent soit en des entrée / sortie de fluide, des sources thermiques, une gravité, une paroi ou un solide fixe ou mobile avec ou sans frottement et avec ou sans chaleur, soit encore en des milieux poreux. CFD 2000 attribue les conditions limites et autres caractéristiques à la géométrie et non aux mailles, ce qui les rend indépendantes de la résolution du maillage.

### **4- Module de calcul Storm**

L'utilisateur n'intervient pas sur ce module purement calculatoire. Storm a comme objectif la résolution des équations de Navier-Stokes, c'est à dire la conservation de la masse, des moments, de l'énergie, et si besoin des espèces chimiques. Comme dans toute analyse numérique, Storm ne résout pas le système d'équations directement sous la forme différentielle, mais sous forme discrétisée (équations algébriques). Pour chaque pas de temps, le module de calcul STORM détermine, en chaque maille, les cinq variables solutions, qui sont ici la pression, la température et les trois composantes de la vitesse.

### **5- Visualisation des résultats**

Stormview est un module de visualisation 3D, qui se fait par champ de vecteurs, plans de coupe, "isosurfaces", et même suivi de particules (trajectoires).

---

---

**REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES**

---

---

**REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES**

---

**A. Introduction**

- [i-1] *T.H. MAIMAN*  
Nature, 1960, vol. 187, pp. 493-494
- [i-2] *L.F. JOHNSON & K. NASSAU*  
Proceedings of the IRE, 1961, vol. 49, pp. 1704-1706
- [i-3] *J.E. GEUSIC, H.M. MARCOS & L.G. VAN UITERT*  
Applied physics letters, 1964, vol. 4, pp. 182-184
- [i-4] *A. JAVAN, W.R. BENNETT & D.R. HERRIOT*  
Physical review letters, 1961, vol. 6, pp. 106-110
- [i-5] *M.I. NATHAN, W.P. DUMKE, G. BURNS, F.H. DILL & G. LASHER*  
Applied physics letters, 1962, vol. 1, pp. 62-64
- [i-6] *C.K.N. PATEL*  
Physical review letters, 1964, vol. 13, pp. 617-619
- [i-7] *F.P. SCHAFER, W. SCHMIDT & J. VOLSE*  
Applied physics letters, 1966, vol. 9, pp. 306-309
- [i-8] *P.A. FRANKEN, A.E. HILL, C.W. PETERS & G. WEINREICH*  
Physical review letters, 1961, vol. 7, pp. 118-119
- [i-9] *J.A. GIORDMAINE*  
Applied physics letters, 1962, vol. 8, pp. 19-20
-

- [i-10] **P.D. MARKER, R.W. TERHUNE, M.NISENOFF & C.M. SAVAGE**  
Physical review letters, 1962, vol. 8, pp. 21-22
- [i-11] **R.C. MILLER & A. SAVAGE**  
Applied physics letters, 1964, vol. 4, pp. 178-180
- [i-12] **A.W. SMITH & N. BRASLAU**  
IBM Journal of research and development, 1962, vol. 6, pp. 361-362
- [i-13] **F. ZERNIKE & P.R. BERMAN**  
Physical review letters, 1965, vol.15, pp. 999-1001
- [i-14] **R.C. MILLER**  
Applied physics letters, 1964, vol. 5, pp. 17-19
- [i-15] **J.E. GEUSIC, H.J. LEVINSTEIN, J.J. RUBIN, S. SINGH & L.G. VAN UITERT**  
Applied physics letters, 1967, vol. 11, pp. 269-271
- [i-16] **G. NATH & S. HAUSSÜHL**  
Applied physics letters, 1969, vol. 14, pp. 154-156
- [i-17] **V.G. DMITRIEV, G.G. GURZADYAN & D.N. NIKOGOSYAN**  
Handbook of nonlinear optical crystals  
Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1991
- [i-18] **M.C. OHMER & R. PANDEY**  
MRS Bulletin, 1998, vol. 23, n° 7, pp. 16-20
- [i-19] **G.W. ISELER, H. KILDAL & N. MENYUK**  
Journal of the institute of physics, Conference series, 1977, n° 35, pp.73-88
- [i-20] **A.G. JACKSON, M.C. OHMER & S.R. LECLAIR**  
Journal of Infrared physics and technology, 1997, vol. 38, pp. 233-244
- [i-21] **SALVA Thierry**  
Elaboration et caractérisations de monocristaux de  $Tl_3AsSe_3$ , matériaux optiques polyfonctionnel pour l'infrarouge - 118 p.  
Th : Physiques : Université de Bourgogne : 1997
-



---

**B. Chapitre I : Généralités sur les chalcopyrites**  
**structure et diagramme de phases**

- [I-1] <http://www.godby.leon.k12.fl.us/~godbyweb/PERIODIC/index.html>
- [I-2] *L. ARTUS, J. CAMASSEL, J. PASCUAL & J. PUJOL*  
Physical review B - condensed matter, 1990, vol. 41, n° 9, pp. 5727-5734
- [I-3] *Y. PARK, H. KIM, I. HWANG, J.E. KIM & H.Y. PARK*  
Physical review B - condensed matter, 1996, vol. 53, n° 23, pp. 15604-15606
- [I-4] *S.C. ABAHAMS & J.C. BERNSTEIN*  
Journal of chemical physics, 1971, vol. 55, n° 2, pp. 796-801
- [I-5] *M.D. LINDT & R.N. GRANT*  
Journal of chemical physics, 1973, vol. 58, n° 1, pp. 357-364
- [I-6] *S.C. ABAHAMS & J.C. BERNSTEIN*  
Journal of chemical physics, 1973, vol. 59, pp. 5415-5422
- [I-7] *M. ROBBINS & AL.*  
Journal of chemical physics, 1973, vol. 34, pp. 405-408
- [I-8] *H. HAHN, G. FRANK, W. KLINGER, A.D. MEYER & G. STÖRGER*  
Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie, 1953, vol. 271, pp. 153-157
- [I-9] *N.A. GORYUNOVA*  
"Chemistry of diamond like semiconductors",  
Chapmann & Hall, 1965, London,
- [I-10] *H.M. KASPER & B. TELL*  
Physical review B - condensed matter, 1971, vol. 4, n° 12, pp. 4455-4459
- [I-11] *G. BRANDT, A. RAÜBER & J. SCHNEIDER*  
Solid state communications, 1973, vol. 12, p. 481-489
- [I-12] *R.S. FEIGELSON*  
Journal of physics, 1975, vol. 36, supplément au n°9, colloque C3, pp. C3-C57
-

- [I-13] **A. BRANDT & V. KRAMER**  
Materials research bulletin, 1976, vol. 11, pp. 1381-1388
- [I-14] **P. KISTIAIH & AL.**  
Journal of materials science, 1980, vol. 16, pp. 1417-1421
- [I-15] **I.V. BODNAR & N.S. ORLOVA**  
Physica status solidi A - applied research, 1985, vol. 91, pp. 503-507
- [I-16] **V.V. BADIKOV & AL.**  
Inorganic materials, 1991, vol. 27, n° 2, pp. 177-180
- [I-17] **K. MOCHIZUKI, E. NIWA, H. IWANAGA & K. MASUMOTO**  
Journal of crystal growth, 1993, vol. 131, pp. 41-48
- [I-18] **H.W. SPIESS & AL.**  
Physica status solidi B - basic research, 1974, vol. 62, pp. 183-192
- [I-19] **S.C. ABRAHAMS & J.L. BERNSTEIN**  
Journal of chemistry and physics, 1973, vol. 59, n° 4, pp. 1625-1629
- [I-20] **M. BERNARD**  
Journal de physique, 1975, vol. 36, C3-C10
- [I-21] **J.C. PHILLIPS**  
"Bonds and bands in semiconducteurs",  
Academic Press, 1973, New-York
- [I-22] **M.E. LINES & J.V. WASZCZAK**  
Journal of applied physics, 1977, vol. 48, n° 4, pp. 1395-1403
- [I-23] **A. JAYARAMAN & AL.**  
High temperatures - high pressures, 1977, vol. 9, pp. 97-102
- [I-24] **P. KISTIAIH & AL.**  
Journal of the less-common metals, 1981, vol. 77, pp. 17-19
- [I-25] **S.R. HAHN & AL.**  
Journal of applied physics, 1991, vol. 69, n° 11, pp. 7797-7799
-

- 
- [I-26] **G.D. HOLAH, J.S. WEBBS & H. MONTGOMERY**  
Journal of physics C - solid state physics, 1974, vol. 7, pp. 3875-3890
- [I-27] **L.S. PALATNIK & E.K. BELOVA**  
Izvestija akademii Nauk SSSR, 1967, vol. 33, n° 12, pp. 2194-2202  
(traduit dans Inorganic materials, 1967, vol. 3)
- [I-28] **R.K. ROUTE, R.S. FEIGELSON & R.J. RAYMAKERS**  
Journal of crystal growth, 1974, vol. 24/25, pp. 390-395
- [I-29] **J.C. MIKKELSEN**  
Materials research bulletin, 1976, vol. 12, pp. 1381-1388
- [I-30] **R.S. FEIGELSON & AL.**  
Prog. crystal growth & characteristics, 1990, vol. 20, pp. 115-160
- [I-31] **S.F. ZHU, J. LIU, B.J. ZHAO, H.A. JIANG & Z.H. LI**  
Crystal research and technology, 1995, vol. 30, n° 8, pp. 1165-1168
- [I-32] **V.V. BADIKOV & AL.**  
Soviet journal of quantum electronics, 1992, vol. 22, n° 8, pp. 722-724
- [I-33] **R.K. ROUTE, R.S. FEIGELSON, R.J. RAYMAKERS & M.M. CHOY**  
Journal of crystal growth, 1976, vol. 33, pp. 239-245
- [I-34] **M. GUITTARD, C. CARCALI, T.S. KXRE, P.H. FOURCROY & J. FLAHAUT**  
Annales de chimie, 1983, vol. 8, pp. 215-225
- [I-35] **R.S. FEIGELSON & R.K. ROUTE**  
Optical engineering, 1987, vol. 26, n° 2, pp. 113-119
-

---

**C. Chapitre II : Emergence des chalcopyrites comme matériaux optiques non linéaires**

- [II-1] *M.C. OHMER & R. PANDEY*  
MRS Bulletin, 1998, vol. 23, n° 7, pp. 16-20
- [II-2] *P. KORCZAK & C.B. STAFF*  
Journal of crystal growth, 1974, vol. 24/25, pp. 386-389
- [II-3] *G.W. ISELER*  
Journal of crystal growth, 1977, vol. 41, pp. 146-150
- [II-4] *R.S FEIGELSON, R.J. RAYMARQUER & R.K. ROUTE*  
Prog. crystal growth and characteristics, 1990, vol. 20, pp. 115-160
- [II-5] *R.S FEIGELSON & R.K. ROUTE*  
Optical engineering, 1987, vol. 26, n° 2, pp. 113-119
- [II-6] *M.V. HOBDEN*  
Acta crystallographica, 1968, vol. A24, pp. 676-680
- [II-7] *H.A. CHEDZEY, D.J. MARSHALL, H.T. PARFITT & D.S. ROBERTSON*  
Journal of physics D - applied physics, 1971, vol. 4, pp. 1320-1324
- [II-8] *G.D. BOYD, H.M. KASPER., J.H. MCFEE & F.G. STORZ*  
IEEE journal of quantum electronics, 1972, vol. QE-8, n° 12, pp. 900-908
- [II-9] *W.N. HONEYMAN & K.H. WILKINSON*  
Journal of physics D - applied physics, 1971, vol. 4, pp. 1182-1185
- [II-10] *Y. NODA, T. KURASAWA, N. SUGAI, Y. FURUKAWA & K. MASUMOTO*  
Journal of crystal growth, 1990, vol. 99, pp. 757-761
- [II-11] *K. BALAKRISHNAN, B. VENGATESAN & P. RAMASAMY*  
Communication at the 30<sup>th</sup> international conference on crystal growth, B84 San Diego, CA, USA, 16 - 21 August 1992, p. 116
- [II-12] *S.R. SASHITAL*  
Journal of crystal growth, 1985, vol. 71, pp. 33-40
-

- 
- [II-13] **S.R. SASHITAL**  
Journal of crystal growth, 1986, vol. 74, pp. 203-209
- [II-14] **N. YAMAMOTO, K. YOKOTA & H. HORINAKA**  
Journal of crystal growth, 1990, vol. 99, pp. 747-751
- [II-15] **E. POST & V. KRÄMER**  
Journal of crystal growth, 1993, vol. 129, pp. 485-490
- [II-16] **H. MATTHES, R. VIEHMANN, N. MARSCHALL & P. KORCZAK**  
Journal de physique, 1975, Colloque S9, vol. 36, pp. C3-C9
- [II-17] **V.V BADIKOV & AL.**  
Kristallografiya, 1981, vol. 26, pp. 537-539  
traduction : Soviet physics crystallography, 1981, vol. 26, n°3
- [II-18] **N.B. SINGH, R.H. HOPKINS & FEICHTNER**  
Journal of materials science, 1986, vol. 21, pp. 837-841
- [II-19] **A.J. SINGH & S.K. DEB**  
Current trends in Crystal Growth and Characterization, 1991, pp. 450-457  
K. Byrappa, MIT Associates Pvt. Ltd.
- [II-20] **H. KILDAL & J.C. MIKKELSEN**  
Optics communications, 1973, vol. 9, n° 3, pp. 315-321
- [II-21] **R.K. ROUTE, R.S. FEIGELSON & R.J. RAYMARKERS**  
Journal of crystal growth, 1974, vol. 24/25, pp. 390-395
- [II-22] **G. AIROLDI, P. BEUCHERIE & C. RINALDI**  
Journal of crystal growth, 1977, vol. 38, pp. 239-244
- [II-23] **S.R. HAHN, W.T. KIM, Y.G. KIM & H.G. KIM**  
Journal of applied physics, 1991, vol. 69, n° 11, pp. 7797-7803
- [II-24] **R. NITSCH**  
Journal de physique, 1975, colloque, vol. S9, n° 36, pp. C3-C9
-

- [II-25] *L.S. LERNER*  
Journal of physics and chemistry. solids, 1966, vol 27, pp. 156-161
- [II-26] *N.A. GORYUNOVA*  
"Chemistry of diamond like semiconductors"  
Chapmann & Hall, 1965 , London
- [II-27] *H.M. KASPER*  
Physical review B - condensed matter, 1971, vol. 4, pp. 4455-4458
- [II-28] *G. BRANDT, A. RAÜBER & J. SCHNEIDER*  
Solid state communications, 1973, vol. 12, pp. 481-489
- [II-29] *S.C. ABAHAMS & J.C. BERNSTEIN*  
Journal of chemical physics, 1973, vol. 59, pp. 5415-5420
- [II-30] *R.S. FEIGELSON*  
Journal of physics, 1975, vol. 36, supplément au n°9, colloque C3, pp. C3-C57
- [II-31] *A. BRANDT & V. KRAMER*  
Materials research bulletin, 1976, vol. 11, pp. 1381-1388
- [II-32] *P. KISTALIAH & AL.*  
Journal of materials science, 1980, vol. 16, pp. 1417-1421
- [II-33] *I.V. BODNAR & N.S. ORLOVA*  
Physica status solidi A - applied research, 1985, vol. 91, pp. 503-507
- [II-34] *V.V. BADIKOV & AL.*  
Inorganic materials, 1991, vol. 27, n° 2, pp. 177-180
- [II-35] *K. MOCHIZUKI, E. NIWA, H. IWANAGA & K. MASUMOTO*  
Journal of crystal growth, 1993, vol. 131, pp. 41-48
- [II-36] *H.W. SPIESS & AL.*  
Physica status solidi B - basic research, 1974, vol. 62, pp. 183-192
- [II-37] *S.F. ZHU, B-J. ZHAO, J. LIU, Z.H LI & W.T. LI*  
Materials chemistry and physics, 1997, vol. 50, pp. 94-97
-

- 
- [II-38] *N.H. KIM, D.H. SHIN & R.S. FEIGELSON*  
Materials science and engineering, 1996, vol. B38, pp. 229-235
- [II-39] *G.C. BHAR & R. C. SMITH*  
IEEE Journal of Quantum Electronics, 1974, vol. QE-10, n° 7, pp. 546-550
- [II-40] *BRISSON Olivier*  
Elaboration et caractérisation de monocristaux de AgGaX<sub>2</sub> pour l'optique non linéaire dans l'infrarouge. Approche par simulation numérique de l'hydrodynamique dans la phase fluide. - 181 p.  
Th : Sciences des matériaux : Université de Bordeaux I : 1995 : 1282
- [II-41] *O. BRISSON, A. SIMONNET, B. DARRIET & J.C. LAUNAY*  
Journal of crystal growth, 1998, vol. 122, pp. 395-410
- [II-42] *N.B. SINGH, R.H. HOPKINS, R. MAZELSKY & H.H. DORMAN*  
Materials letters, 1986, vol. 4, n° 8-9, pp. 357-359
- [II-43] *V.G. DMITRIEV, G.G. GURZADYAN & D.N. NIKOGOSYAN*  
Handbook of nonlinear optical crystals  
Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1991
- [II-44] *M.E. LINES & J.V. WASZCZAK*  
Journal of applied physics, 1977, vol. 48, n° 4, pp. 1395-1403
-

**D. Chapitre III : Caractérisation optique**

- [III-1] **G.D. BOYD, H. KASPER & J.H. MCFEE**  
IEEE Journal of quantum electronics, 1971, vol. QE-7, pp. 563-573
- [III-2] **G.D. BOYD, H.M. KASPER., J.H. MCFEE & F.G. STORZ**  
IEEE journal of quantum electronics, 1972, vol. QE-8, n° 12, pp. 900-908
- [III-3] **G.C. BHAR & R. C. SMITH**  
IEEE Journal of quantum electronics, 1974, vol. QE-10, n° 7, pp. 546-550
- [III-4] **G.C. BHAR**  
Applied optics, 1976, vol. 15, n° 2, pp. 305-311
- [III-5] **Y.X. FAN, R.C. ECKARDT, R.L. BYER, R.K. ROUTE & R.S. FEIGELSON**  
Applied physics letters, 1984, vol. 45, n° 4, pp. 313-317
- [III-6] **<http://www.clevelandcrystals.com/AGSSE.html#table>**
- [III-7] **H. KILDAL & J.C. MIKKELSEN**  
Optics communications, 1973, vol. 9, n° 3, pp. 315-321
- [III-8] **M.C. PETCU, N.C. GILES, P.G. SCHUNEMANN & T.M. POLLAK**  
Physica status solidi (b), 1996, vol. 198, pp. 881-888
- [III-9] **J. LEE, N.C. GILES, D. RAJAVEL & C.J. SUMMERS**  
Physical Review B - Condensed Matter, 1994, vol. 49, pp. 1668-1676
- [III-10] **Z.C. FENG, A. MASCARENHAS & W.J. CHOYKE**  
Journal of luminescence, 1986, vol. 35, pp. 329-341
- [III-11] **T. SCHMIDT, K. LISCHKA & W. ZULEHNER**  
Physical Review B - Condensed Matter, 1992, vol. 45, pp. 8989-8994
- [III-12] **B. TELL & H.M. KASPER**  
Physical review B, 1971, vol. 4, n° 12, pp. 4455-4459
- [III-13] **<http://www.etl.go.jp/~lacroix/ETL/OBUTSU1/VIII.html>**
-



- 
- [III-14] **J.L. SHAY & J.H. WERNICK**  
International series in monographs in the science of the solid state, 1975, vol. 7  
Pergamon Press
- [III-15] **K.M. NIGGE, F.P. BAUMGARTNER & E. BUTCHER**  
Solar energy materials and solar cells, 1996, vol. 43, pp. 335-343
- [III-16] **H.L. PARK & AL.**  
Physica status solidi (b), 1990, vol. 162, pp. K9-K13
- [III-17] **E. GIACOBINO**  
Techniques de l'Ingénieur, traités généralités, pp. A1080-1 - A1080-21
- [III-18] **A.G. JACKSON, M.C. OHMER & S.R. LECLAIR**  
Journal of Infrared physics and technology, 1997, vol. 38, pp. 233-244
- [III-19] **M.C. OHMER & R. PANDEY**  
MRS Bulletin, 1998, vol. 23, n° 7, pp. 16-20
- [III-20] **D.A. KLEINMAN**  
Physical review, 1962, vol. 126, pp. 1977-1981
- [III-21] **J.A. ARMSTRONG, N. BLOEMBERGEN, J. DUURING & R.S. PERSHAN**  
Physical review, 1962, vol.127, pp. 1918-1921
- [III-22] **P.N. BUTCHER & D. COTTER**  
The elements of non linear optics  
Cambridge university Press, 1991, Cambridge
- [III-23] **SALVA Thierry**  
Elaboration et caractérisations de monocristaux de  $Tl_3AsSe_3$ , matériaux optiques polyfonctionnel pour l'infrarouge - 118 p.  
Th : Physiques : Université de Bourgogne : 1997
-

**E. Chapitre IV : Modélisation et simulation numérique**

- [IV-1] *R.J. NAUMANN*  
Journal of crystal growth, 1994, vol. 142, pp. 253-267
- [IV-2] *S.KUPPURAO, S.BRANDON & J.DERBY*  
Journal of cristal growth, 1995, vol. 155, pp. 93-102 & 103-111
- [IV-3] *S. KADDECHE, J.P. GARANDET, C. BARAT, H.B. HADID & D. HENRY*  
Journal of crystal growth, 1996, vol. 158, pp. 144-152
- [IV-4] *CFD 2000 USER MANUAL*  
Adaptive research
- [IV-5] *BRISSON Olivier*  
Elaboration et caractérisation de monocristaux de AgGaX<sub>2</sub> pour l'optique non linéaire dans l'infrarouge. Approche par simulation numérique de l'hydrodynamique dans la phase fluide. - 181 p.  
Th : Sciences des matériaux : Université de Bordeaux I : 1995 : 1282
- [IV-6] *EL GANAOUI*  
Modélisation numérique de la convection thermique instationnaire en présence d'un front de solidification déformable. Application à la croissance cristalline. - 215 p.  
Th : Mécanique : Université d'Aix marseille : 1997
-

---

**F. Annexes**

- [A-1] *J.P. EBERHART*  
Analyse structurale et chimique des matériaux, 1989, Dunod
- [A-2] *E. GIACOBINO*  
Techniques de l'Ingénieur, traités généralités, pp. A1080-1 - A1080-21
- [A-3] *J.F. NYE*  
Physical properties of crystals, Clarendon Press, 1957, Oxford
- [A-4] *P.N. BUTCHER & D. COTTER*  
The elements of non linear optics  
Cambridge university Press, 1991, Cambridge
- [A-5] *J.A. ARMSTRONG, N. BLOEMBERGEN, J. DUING & R.S. PERSHAN*  
Physical review, 1962, vol. 127, pp. 1918-1921
- [A-6] *D.A. KLEINMAN*  
Physical review, 1962, vol. 126, pp. 1977-1981
- [A-7] *Z.C. FENG, A. MASCARENHAS & W.J. CHOYKE*  
Journal of luminescence, 1986, vol. 35, pp. 329-341
- [A-8] *V.G. DMITRIEV, G.G. GURZADYAN & D.N. NIKOGOSYAN*  
Springer series in optical sciences, 1991, vol. 64, Springer verlag
- [A-9] *R.I. ISSA*  
Journal of fluid mechanics, 1982, vol. 122, pp. 395-410
-

---

## **LISTE DES FIGURES**

---

**LISTE DES FIGURES****Chapitre I : Généralités sur les chalcopyrites  
structure et diagramme de phases**

figure I-1	<i>Tableau périodique des éléments</i>	p. 16
figure I-2	<i>Diagramme de substitution cationique avec les structures correspondantes</i>	p. 16
figure I-3	<i>La structure blende et la structure chalcopyrite</i>	p. 17
figure I-4	<i>Site anionique dans la structure chalcopyrite</i>	p. 18
figure I-5	<i>Symétrie des atomes X (X = S ou Se) autour de Ga et Ag</i>	p. 19
figure I-6	<i>Diagramme de phases d'AgGaSe<sub>2</sub> selon Palatnik &amp; Belova (1967)</i>	p. 27
figure I-7	<i>Diagramme de phases d'AgGaSe<sub>2</sub> selon Route &amp; al. (1975)</i>	p. 28
figure I-8	<i>Diagramme de phases d'AgGaSe<sub>2</sub> selon Feigelson &amp; al. (1990)</i>	p. 29
figure I-9	<i>Diagramme de phases d'AgGaSe<sub>2</sub> selon Badikov &amp; al (1992)</i>	p. 30
figure I-10	<i>Diagramme de phases d'AgGaS<sub>2</sub> selon Krämer (1976)</i>	p. 31
figure I-11	<i>Diagramme de phases d'AgGaS<sub>2</sub> selon Feigelson (1987)</i>	p. 31

---

**Chapitre II : Réalisation de monocristaux d'AgGaX<sub>2</sub>**

- figure II-1  
*Expansion thermique d'AgGaS<sub>2</sub> et d'AgGaSe<sub>2</sub>* p. 37
- figure II-2  
*Variations du paramètre a en fonction de la température pour AgGaSe<sub>2</sub> et AgGaS<sub>2</sub>* p. 37
- figure II-3  
*Variations du paramètre c en fonction de la température pour AgGaSe<sub>2</sub> et AgGaS<sub>2</sub>* p. 38
- figure II-4  
*Variation du diamètre du cristal d'AgGaSe<sub>2</sub> lors de la phase de refroidissement (800 à 30°C) en fonction de l'angle d'inclinaison de l'axe c avec l'axe de l'ampoule* p. 38
- figure II-5  
*Schéma des ampoules de croissance* p. 39
- figure II-6  
*Photo d'AgGaSe<sub>2</sub> +  $\delta$  (haut du lingot)* p. 41
- figure II-7  
*Spectres de diffraction RX sur poudre d'AgGaSe<sub>2</sub> +  $\delta$*  p. 42
- figure II-8  
*Diffractogramme RX théorique d'AgGaSe<sub>2</sub>* p. 42
- figure II-9  
*Montage utilisé pour la synthèse d'AgGaS<sub>2</sub>* p. 45
- figure II-10  
*Schéma du four de croissance* p. 48
- figure II-11  
*Courbes d'absorption des échantillons BV I, BV II et BV III bruts de croissance* p. 50
- figure II-12  
*Photo du lingot BV III de composition 51% Ag<sub>2</sub>Se + 49% Ga<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>* p. 51
- figure II-13  
*Photo du lingot d'AgGaS<sub>2</sub> : BV 5A* p. 51
-

---

figure II-14	<i>Lamelles d'AgGaS<sub>2</sub> de composition différente</i>	p. 52
figure II-15	<i>Diagramme de phases d'AgGaSe<sub>2</sub></i>	p. 55
figure II-16	<i>Montage avec contact direct entre le cristal et l'excès</i>	p. 56
figure II-17	<i>Montage avec séparation du cristal et de l'excès</i>	p. 56
figure II-18	<i>Montage adopté pour les traitements thermiques</i>	p. 57
figure II-19	<i>Courbes d'absorption, après recuits, des trois cristaux, traités avec des excès de composition différente</i>	p. 58
figure II-20	<i>Courbes d'absorption de cristaux de même composition traités avec des excès identiques mais recuits suivant des durées différentes</i>	p. 59
figure II-21	<i>Défauts linéaires observés en transmission sur un cristal d'AgGaSe<sub>2</sub> brut de croissance (ref. BV III)</i>	p. 60
figure II-22	<i>Face d'un cristal recuit (ref. BV I-7) présentant des défauts linéaires</i>	p. 61
figure II-23	<i>Inclusions isolées (ref. BV II recuit un mois)</i>	p. 62
figure II-24	<i>Inclusions regroupées en amas (ref. BV I-3 recuit un mois)</i>	p. 62
figure II-25	<i>Un piège à inclusions : la fissure (ref. BV 20-F recuit un mois)</i>	p. 63
figure II-26	<i>Observation de macles en transmission dans un cristal d'AgGaSe<sub>2</sub> (ref. BV 20-C recuit un mois)</i>	p. 64
figure II-27	<i>Attaques triangulaires orientées suivant une même direction (ref. BV V-46.6 recuit un mois)</i>	p. 65

---

---

figure II-28	<i>Efficacité des traitements thermiques à partir d'un excès d'Ag<sub>2</sub>Se (ref. BV II)</i>	p. 66
figure II-29	<i>Schéma représentant les plans réticulaires utilisés, lors de la diffraction X, pour orienter AgGaSe<sub>2</sub></i>	p. 68
figure II-30	<i>Cliché Laüe de BV I : symétrie quadratique</i>	p. 70
figure II-31	<i>Cliché Laüe de BV 24 : un seul miroir</i>	p. 70
figure II-32	<i>Délimitation dans le cristal des différentes observations</i>	p. 71
figure II-33	<i>Cliché du cristal BV 24 réalisé par la méthode du cristal tournant</i>	p. 72
figure II-34	<i>Clichés 0kl obtenus avec une chambre de Buerger pour BV I et BV 24</i>	p. 73
figure II-35	<i>Clichés 1kl obtenus avec une chambre de Buerger pour BV I et BV 24</i>	p. 73
figure II-36	<i>Clichés de diffraction hk0 des cristaux BV I, BV 24 et BV 20-D</i>	p. 75
figure II-37	<i>Cliché de diffraction hk1 du cristal BV 24</i>	p. 76
figure II-38	<i>Clichés de diffraction hk2 des cristaux BV 24 et BV 20-D</i>	p. 76
figure II-39	<i>Mise en évidence du réseau quadratique de paramètres a' et c'</i>	p. 78
figure II-40	<i>Clichés de diffraction électronique d'AgGaSe<sub>2</sub> (BV I)</i>	p. 80
figure II-41	<i>Clichés de diffraction électronique d'axe de zone [001] issus de BV I et de BV 24</i>	p. 81
figure II-42	<i>Cliché de diffraction d'axe de zone [<math>\bar{1}\bar{1}0</math>] de BV I et image correspondante</i>	p. 82

---



---

**Chapitre III : Caractérisation optique**

- figure III-1  
*Bande de transmission d'un cristal d'AgGaSe<sub>2</sub>* p. 89
- figure III-2  
*Spectre de photoluminescence d'AgGaSe<sub>2</sub> à température ambiante* p. 90
- figure III-3  
*Intensité de la luminescence en fonction de la puissance laser incidente* p. 91
- figure III-4  
*Spectre de photoluminescence d'AgGaSe<sub>2</sub> donné par Tell et Kasper* p. 92
- figure III-5  
*Spectre de photoluminescence d'AgGaSe<sub>2</sub>* p. 93
- figure III-6  
*Spectres de photoluminescence d'AgGaSe<sub>2</sub> recuit à 600°C* p. 93
- figure III-7  
*Spectre de photoluminescence d'AgGaSe<sub>2</sub> recuit à 650°C  
sous atmosphère riche en Se* p. 94
- figure III-8  
*Schéma du montage expérimental pour les mesures de photoluminescence* p. 96
- figure III-9  
*Courbes de photoluminescence, à 50 mW, de différents cristaux* p. 97
- figure III-10  
*Courbes de photoluminescence de l'échantillon BV I-3-2r  
en différents points du cristal* p. 98
- figure III-11  
*Courbes de photoluminescence de l'échantillon BV I-3-2r  
suivant deux directions de polarisation* p. 99
- figure III-12  
*Courbes de photoluminescence, à 4.2 K, de l'échantillon BV 20-C  
pour différentes puissances incidentes* p. 100.
- figure III-13  
*Courbes de photoluminescence des échantillons BV I-2-a et BV I-2-b  
pour différentes puissances incidentes* p. 100
-

figure III-14	<i>Courbes de photoluminescence, à 4.2 K, de l'échantillon BV 20 pour différentes puissances incidentes</i>	p. 101
figure III-15	<i>Courbes de photoluminescence de l'échantillon BV 20, à 4.2 K pour différentes puissances incidentes</i>	p. 102
figure III-16	<i>Courbes de photoluminescence de différents échantillons, à 4.2 K et 50 mW</i>	p. 102
figure III-17	<i>Influence de l'intensité incidente sur la photoluminescence de BV 20-C, à 4.2 K</i>	p. 103
figure III-18	<i>Courbes de photoluminescence de différents échantillons, à 4.2 k et 50 mW</i>	p. 104
figure III-19	<i>Mesure de rugosité au centre d'une face</i>	p. 106
figure III-20	<i>Schéma du montage expérimental de la méthode calorimétrique</i>	p. 107
figure III-21	<i>Courbes représentant la variation de température (°C) du cristal en fonction du temps (s)</i>	p. 108
figure III-22	<i>Schéma du montage de doublage</i>	p. 110
figure III-23	<i>Mesure de la tolérance angulaire</i>	p. 111
figure III-24	<i>Simulation numérique de l'acceptance angulaire</i>	p. 111

---

---

**Chapitre IV : Modélisation et simulation numérique**

figure IV-1	<i>Profil thermique du début de croissance</i>	p. 122
figure IV-2	<i>Hypothèses et conditions aux limites du modèle</i>	p. 123
figure IV-3	<i>Dimensions de l'ampoule simulée</i>	p. 124
figure IV-4	<i>Géométrie et maillage de l'ampoule simulée en 3D</i>	p. 126
figure IV-5	<i>Profil thermique appliqué au maillage 3D</i>	p. 127
figure IV-6	<i>Représentation du champ de température dans deux plans orthogonaux</i>	p. 128
figure IV-7	<i>Projection dans les plans <math>yx</math> et <math>yz</math></i>	p. 129
figure IV-8	<i>Superposition des plans <math>yx</math> et <math>yz</math></i>	p. 129
figure IV-9	<i>Géométrie et maillage de l'ampoule 2D <math>xy</math></i>	p. 131
figure IV-10	<i>Profil de température pour un front de solidification à <math>1/2</math> du cône</i>	p. 131
figure IV-11	<i>Modèle en 2D axisymétrique</i>	p. 132
figure IV-12	<i>Photographie d'une lamelle d'AgGaS<sub>2</sub></i>	p. 133
figure IV-13	<i>Influence du nombre de Prandtl</i>	p. 135
figure IV-14	<i>Les différentes positions du front de solidification dans la partie conique</i>	p. 137
figure IV-15	<i>Les différentes géométries du cône</i>	p. 139
figure IV-16	<i>Influence de la gravité</i>	p. 141

---

---

**Annexes**

figure A-1	<i>Schéma de montage de la méthode Laüe en retour</i>	p. 150
figure A-2	<i>Principe du montage à cristal tournant</i>	p. 151
figure A-3	<i>Formation d'un diagramme de cristal tournant</i>	p. 151
figure A-4	<i>Schéma d'obtention des clichés avec une chambre de Weissenberg</i>	p. 152
figure A-5	<i>Différents processus d'émission pour un atome isolé</i>	p. 153
figure A-6	<i>Variation de l'amplitude de l'harmonique 2 selon la valeur de <math>\Delta k</math></i>	p. 158
figure A-7	<i>Plan principal du cristal (<math>kz</math>) et faisceaux ordinaire ou extraordinaire</i>	p. 161
figure A-8	<i>Système de coordonnées polaires pour la description des propriétés réfractives d'un cristal uniaxial</i>	p. 162
figure A-9	<i>Surfaces d'indices pour les rayons "o" et "e" dans un cristal uniaxial négatif</i>	p. 163
figure A-10	<i>Positions des vecteurs d'onde (<math>k</math>) et faisceau (<math>s</math>) dans un cristal uniaxial négatif</i>	p. 164
figure A-11	<i>Calcul de l'angle de coupe <math>\theta_c</math> dans un cristal uniaxial</i>	p. 164
figure A-12	<i>Les différents modules de l'environnement de CFD 2000</i>	p. 174
figure A-13	<i>Exemple de géométrie dans CFD 2000</i>	p. 175
figure A-14	<i>Caractéristiques et inconvénients du maillage structuré</i>	p. 176
figure A-15	<i>Maillage structuré</i>	p. 176

---

---

## **LISTE DES TABLEAUX**

---

## LISTE DES TABLEAUX

### **Chapitre I : Généralités sur les chalcopyrites : structure et diagramme de phases**

tableau I-1	<i>Positions atomiques des différents éléments</i>	p. 19
tableau I-2	<i>Conditions d'acquisition des données de radiocristallographie</i>	p. 22
tableau I-3	<i>Valeurs des abscisses anioniques pour <math>\text{AgGaX}_2</math></i>	p. 22
tableau I-4	<i>Paramètres cristallins d'<math>\text{AgGaX}_2</math> selon divers auteurs</i>	p. 23
tableau I-5	<i>Coefficients d'agitation thermique anisotrope dans <math>\text{AgGaX}_2</math> à 298°C</i>	p. 24
tableau I-6	<i>Distances et angles interatomiques dans <math>\text{AgGaX}_2</math></i>	p. 25

### **Chapitre II : Réalisation de monocristaux d' $\text{AgGaX}_2$**

tableau II-1	<i>Liste des raies correspondant à la phase <math>\delta</math></i>	p. 43
tableau II-2	<i>Les différentes techniques de cristallogénèse utilisées pour <math>\text{AgGaX}_2</math></i>	p. 46
tableau II-3	<i>Coloration des cristaux d'<math>\text{AgGaS}_2</math> suivant divers auteurs</i>	p. 52
tableau II-4	<i>Correspondance entre les cristaux et leurs excès</i>	p. 58

tableau II-5  
*Harmoniques des taches 008 et 220* p. 69

tableau II-6  
*Valeurs des paramètres de maille a et c d'après  
les clichés réalisés en chambre de Buerger* p. 74

### **Chapitre III : Caractérisation optique**

tableau III-1  
*Valeurs des indices de réfraction pour AgGaSe<sub>2</sub> suivant différents auteurs* p. 88

tableau III-2  
*Coefficients de Sellmeier pour AgGaSe<sub>2</sub>, suivant différents auteurs* p. 88

tableau III-3  
*Descriptif des échantillons étudiés en photoluminescence* p. 96

### **Chapitre IV : Modélisation et simulation numérique**

tableau IV-1  
*Correspondance entre équations dimensionnées et adimensionnées* p. 120

tableau IV-2  
*Propriétés physiques d'AgGaSe<sub>2</sub>* p. 125

tableau IV-3  
*Valeurs des températures et des vitesses pour la maille a* p. 134

tableau IV-4  
*Valeurs des températures et des vitesses pour les mailles b et c* p. 136

tableau IV-5  
*Valeurs des températures et des vitesses pour la maille d* p. 138

tableau IV-6  
*Valeurs des températures et des vitesses pour les mailles b et c* p. 140

### **Annexes**

tableau A-1  
*Propriétés physiques d'AgGaSe<sub>2</sub>* p. 168

tableau A-2  
*Caractéristiques optiques d'AgGaSe<sub>2</sub>* p. 168

---

