HAL
open science

Etude des perturbations optiques et du crazing dans les cristaux de DKDP

Juliette Piquard

To cite this version:

Juliette Piquard. Etude des perturbations optiques et du crazing dans les cristaux de DKDP. Chimie organique. Université Grenoble Alpes, 2017. Français. NNT : 2017GREAI097 . tel-01725390

HAL Id: tel-01725390

https://theses.hal.science/tel-01725390v1

Submitted on 7 Mar 2018

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.

Communauté UNIVERSITÉ Grenoble Alpes

THÈSE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ GRENOBLE ALPES

Spécialité : 2MGE : Matériaux, Mécanique, Génie civil, Electrochimie

Arrêté ministériel : 25 mai 2016

Présentée par

Juliette PIQUARD

Thèse dirigée par **Alain IBANEZ**, CNRS, et
codirigée par **Julien ZACCARO** ,
préparée au sein du **Laboratoire Institut Néel**
dans **l'École Doctorale I-MEP2 - Ingénierie - Matériaux, Mécanique, Environnement, Energétique, Procédés, Production**

Etude des perturbations optiques et du *crazing* dans les cristaux de DKDP

Study of optical distortions and *crazing* in DKDP crystals

Thèse soutenue publiquement le **15 novembre 2017**,
devant le jury composé de :

Monsieur Alain IBANEZ
DR1, Institut Néel, Directeur de thèse
Monsieur Matias VELAZQUEZ
Chargé de Recherche, ICMCB (Bordeaux), Examinateur
Madame Marie-France JOUBERT
Directeur de Recherche, Institut Lumière Matière, Rapporteur
Monsieur Gérard COQUEREL
Professeur des Universités, Université de Rouen, Rapporteur
Monsieur Didier CHAUSSENDE
Directeur de Recherche, Laboratoire des matériaux et du génie physique (LMGP), Président
Monsieur Hugues CABANE
Ingénieur, Cristal Innov, Examinateur
Monsieur Bruno PINTAULT
Ingénieur de Recherche, CEA Le Ripault, Examinateur
Monsieur Julien ZACCARO
Chargé de Recherche, Institut Néel, CoDirecteur de thèse

Je dédie cette thèse à Axel Dieraert, mon ami. Merci de m'avoir soutenue (et supportée !) tout au long de ma thèse, dans la joie comme dans la détresse. Je n'aurais pas réussi sans ton soutien.

REMERCIEMENTS

Tout d'abord, je remercie M. Gérard Coquerel et Mme Marie-France Joubert d'avoir accepté d'être rapporteurs de ce manuscrit ainsi que M. Didier Chaussende, M. Velazquez et M. Cabane d'être membres du jury.

Je tiens également à remercier mon directeur de thèse Monsieur Alain Ibanez, ainsi que mon encadrant CEA, Monsieur Bruno Pintault pour leur disponibilité et accompagnement au cours de ces trois années de thèse. Je tiens à remercier plus particulièrement mon co-directeur de thèse M. Julien Zaccaro d'avoir toujours fait preuve de disponibilité, de patience et de bienveillance à mon égard. Chaque séjour à Grenoble aura été riche en enseignements.

Je remercie M. Jérôme Debray qui a réalisé la plupart des polissages de mes échantillons ainsi que M. Marc Changeur qui m'aura beaucoup aidé lors de la découpe de lame de KDP. Je remercie plus particulièrement M. Max Groisil, qui m'a formé à la croissance cristalline (Je garderai les tics de nettoyage pendant plusieurs années !) et toujours aidé dans les moments de crise (et la croissance cristalline en comporte beaucoup).

Au sein du laboratoire LCCA, je remercie particulièrement Sabine Schelz, qui a toujours été à mon écoute et disponible pour m'aider. Plus largement, je remercie tous mes collègues qui m'ont tenu compagnie lors de ces 3 années.

Je tiens à exprimer ma plus profonde reconnaissance à mes parents, Isabelle et François, qui m'ont toujours soutenu au cours de mes études, et à mes grands-parents Hélène et André. Sans leur gentillesse et leur accueil, je ne soutiendrai pas ma thèse aujourd'hui.

Je remercie également toutes les personnes que j'ai rencontré, lors des congrès, des formations, stages etc.: Grâce à vous, ces trois années de thèse sont peuplées de souvenirs inoubliables.

SOMMAIRE

Introduction générale 9

Chapitre 1 : Croissance en solution de cristaux de KDP et KDP deutéré

1. Les cristaux utilisés dans cette étude 15
1.1. Le KDP et le DKDP 15
1.2. Propriétés Optiques des cristaux de KDP 17
1.2.1. Propriétés optiques linéaires de KDP et DKDP..... 19
1.2.2. Propriétés optiques nonlinéaires quadratiques du KDP et DKDP..... 21
2. Généralité sur la croissance de monocristaux en solution 24
2.1. Notions de base de la cristallogenèse 25
2.2. Solubilité et sursaturation 25
2.3. Nucléation.....28
2.3.1. Nucléation primaire homogène 28
2.3.2. Nucléation primaire hétérogène..... 30
2.3.3. Nucléation secondaire..... 32
2.4. Mode de croissance : par dislocation et nucléation 2D 33
2.4.1. Croissance par dislocation vis 34
2.4.2. Croissance par nucléation 2 D..... 37
2.5. Vitesses de croissance 39
2.6. Influence des impuretés 41
3. Méthodes de croissance appliquées aux cristaux de la famille du KDP 45
3.1. Croissance lente.....46
3.2. Croissance rapide.....48
3.3. Présentation du réacteur de cristallogenèse utilisé durant cette étude 50
4. Présentation du problème : Études optiques des plaques de DKDP réalisées au CESTA. 54
4.1. Définition du front d'onde.....54

4.2. Étude du front d'onde des cristaux de DKDP 55

4.3. Le « crazing » dans les cristaux de DKDP 58

5. Conclusion 60

Chapitre 2 : Étude de l'origine des inhomogénéités optiques dans le DKDP

1. Étude des défauts au sein des plaques de DKDP caractérisées au CESTA..... 67

1.1. Spectroscopie Micro-Raman 67

1.1.1. Généralité sur la spectroscopie micro-Raman 67

1.1.2. Mesures de spectroscopie micro-Raman réalisées à l'institut Néel 70

1.1.3. Évolution de la couche d'échange..... 73

1.2. Microtopographie de surface 76

1.3. Modélisation de la perturbation de front d'onde attendue 77

1.3.1. Aspects théoriques 77

1.3.2. Résultats 82

1.4. Topographie aux rayons X (RX).....86

1.4.1. Généralité sur la topographie aux RX 86

1.4.2. Mesures réalisées au CEA Le Ripault..... 87

1.4.3. Simulation 3D d'une lame de DKDP tripleur de fréquence..... 90

2. Étude des plaques KDP 95

2.1. Analyses de surface d'onde d'une plaque KDP orientée doubleur.....95

2.2. Microtopographie de surface 96

2.3. Topographie aux RX 97

3. Mesure de la concentration en impuretés par ICP-MS 99

3.1. Description de la technique.....99

3.2. Mesures sur les échantillons 100

4. Conclusion 103

Chapitre 3 : Optimisations ultimes de la qualité optique des cristaux de KDP

1. Influence de la température et de la sursaturation 111

1.1. Échantillon de référence 111

1.2. Influence de la température de croissance 113

1.2.1. Présentation de l'échantillon DKDPJ03 113

1.2.2. Topographies aux RX 114

1.3. Influence de la sursaturation de la solution 116

1.3.1. Échantillons 116

1.3.2. Topographie aux RX 119

2. Utilisation d'un agent chélatant 124

2.1. Échantillons étudiés 124

2.2. Mesure de transmittance 125

2.3. Mesure de surface d'onde 128

3. Influence du pH 131

3.1. Croissances réalisées 131

3.2. Topographie aux RX 134

4. Optimisation couplée des paramètres de croissance 137

4.1. Conditions de croissance des échantillons 137

4.2. Topographie aux RX 138

4.3. Choix final des paramètres de croissance 143

5. Identification des impuretés responsables des inhomogénéités optiques 147
5.1. Sources d'impuretés 147
5.2. Analyses ICP-MS des lames cristallines 149
5.3. Incorporation du Calcium et du Silicium au sein de la structure du KDP 154
5.3.1. Incorporation du calcium 154
5.3.2. Incorporation du silicium 158
Conclusion 161

Conclusion générale et perspectives……..167

Le Laser Mégajoule ou LMJ est une installation située au CEA/Cesta près de Bordeaux, permettant d'étudier le comportement des matériaux dans des conditions extrêmes par confinement inertiel. Ces conditions expérimentales sont proches de celles atteintes lors du fonctionnement d'armes mettant en jeu la fusion thermonucléaire. Afin de reproduire ces conditions, une énergie lumineuse de 1,8 MJ sera délivrée par le LMJ en quelques nanosecondes en focalisant 176 faisceaux laser sur une cible de quelques millimètres. Ces expériences fourniront des données sur les plasmas de haute énergie et permettront de valider les calculs réalisés pour simuler le fonctionnement d'une arme nucléaire. Une installation similaire, le NIF (National Ignition Facility), a été développée au début des années 1990 et a officiellement été mis en service en 2009 aux Etats-Unis. Le LMJ est dimensionné pour accueillir 176 faisceaux laser (Figure 1), situés de part et d'autre de la chambre d'expérience. Chaque chaîne laser se compose de trois parties : un pilote, une section amplificatrice et d'une section de fin de chaîne. Le pilote génère le faisceau initial et définit sa forme temporelle et spatiale ainsi que sa longueur d'onde (située dans l'infrarouge à 1053 nm). L'énergie du faisceau initial est amplifiée environ 20000 fois lors de 2 allers-retours dans la section amplificatrice. Cette amplification est réalisée grâce à des plaques de verre phosphate dopé au néodyme pompées par des lampes « flash » au xénon.

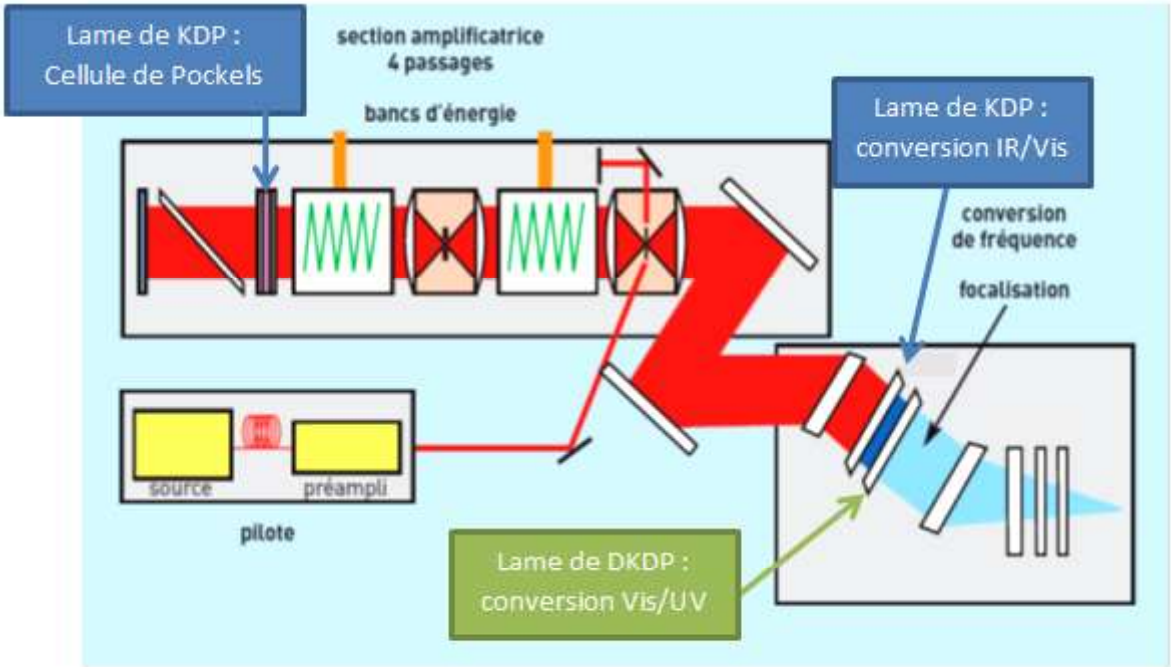


Figure 1 : Présentation d'une chaîne laser du LaserMégaJoule

Une fois amplifié, le faisceau est orienté par un jeu de réseaux diffractant successifs vers la section de fin de chaîne où est réalisée la conversion de fréquence de l'IR à l'UV et la focalisation du faisceau sur la cible (SCF).

Au sein de ce dernier système, la fréquence du faisceau, de section de 40 cm x 40 cm, est convertie de l'infrarouge à l'ultraviolet (Figure 1). Ces faisceaux sont de très large section afin d'abaisser la fluence énergétique et éviter l'endommagement des optiques. La conversion de fréquence s'effectue grâce aux propriétés optiques non linéaires quadratiques des cristaux de KH_2PO_4 (KDP) et de KDP partiellement deutéré ($K(H_{(1-x)}D_x)_2PO_4$ ou DKDP. Une première optique en KDP permet de convertir la fréquence de l'infrarouge (1053 nm) au visible (526,5 nm) par doublage de fréquence $\omega + \omega \rightarrow 2\omega$ ou GSH (Génération de Seconde Harmonique). Une seconde optique en DKDP est ensuite utilisée pour combiner ce faisceau visible avec le faisceau infrarouge non converti pour obtenir un faisceau dans l'ultraviolet (351 nm) par somme de fréquence $\omega + 2\omega \rightarrow 3\omega$ ou GSF (Génération de Somme de Fréquence). Ce procédé de triplage de fréquence en deux étapes, aussi appelé *cascading*, est nettement plus efficace qu'un triplage de fréquence direct $\omega + \omega + \omega \rightarrow 3\omega$ qui ferait intervenir des non-linéarités d'ordre supérieur, donc beaucoup plus faibles. Les intensités mises en jeu étant très élevées, il est apparu que le KDP ne pouvait être utilisé pour cette deuxième opération de conversion du fait d'un effet parasite. Les faisceaux intervenant dans cette seconde conversion, traversant une lame de KDP génèrent perpendiculairement, donc dans le plan de la lame, un faisceau parasite par effet Raman stimulé transverse. Les fluences sont telles que cet effet, très secondaire, conduit néanmoins à un faisceau suffisamment intense pour endommager les lames de KDP. La substitution d'une partie des hydrogènes par du deutérium au sein de la structure du KDP modifie la position des bandes Raman et permet d'atténuer cet effet. Cependant, la deutération du KDP ne peut être totale car elle conduit à une transition de phase quadratique – monoclinique qui entraîne la perte des propriétés optiques non linéaires quadratiques souhaitées.

Comme indiqué précédemment, les faisceaux laser sont de très large section (40 x 40 cm^2) ce qui nécessite des optiques de KDP et de DKDP de très grandes dimensions: 41 x 41 cm^2 de section. Afin d'obtenir des cristaux de KDP de dimensions suffisantes pour usiner ces optiques, une méthode de croissance rapide (de l'ordre du cm/j) par abaissement de température a été mise au point dans les années 80-90. Néanmoins, cette méthode ne permet pas d'obtenir des cristaux de DKDP répondant aux spécifications du LMJ ou du NIF. En effet, la croissance par abaissement de température ayant une température qui varie au cours de la

croissance, le coefficient de partage entre le solide et la solution varie également. On obtient alors des cristaux de DKDP avec une teneur en deutérium qui varie dans le volume. C'est donc par croissance lente que sont obtenus les cristaux de DKDP pour la production d'optique pour le NIF et le LMJ soit des cristallogenèses de deux années environ.

Afin de remédier à ce problème, un réacteur par circulation de solution a été développé pour réaliser des croissances rapides en conditions stationnaires. Les paramètres de croissance (Température, sursaturation) ne variant pas au cours de la croissance, ce système permet de s'affranchir de l'inhomogénéité en deutérium observée précédemment et d'obtenir des cristaux de très haute qualité cristalline. Cependant, d'autres défauts perturbant les qualités optiques sont apparus au sein des premiers cristaux produits par croissance rapides au CEA Le Ripault. L'objectif de cette thèse a donc porté sur la compréhension de l'origine de ces défauts et des mécanismes de croissance associés, ainsi que sur l'optimisation des conditions de croissance permettant leur élimination.

Dans le premier chapitre de cette thèse, nous aborderons la croissance de monocristaux en solution en rappelant les notions de base telles que la solubilité et la nucléation. Nous présenterons les propriétés et caractéristiques des premiers cristaux obtenus au CEA Le Ripault avec la mise en évidence de défauts et des perturbations du front d'onde laser associé.

Au deuxième chapitre, seront présentés les résultats obtenus pour des lames monocristallines de DKDP étudiées par topographie aux rayons X, spectroscopie Micro-Raman et microtopographie de surface afin de comprendre l'origine de ces défauts. Le lien avec le *crazing* de surface des lames polies sera également précisé. Ces résultats seront comparés aux mêmes caractérisations faites sur des cristaux de KDP obtenus selon des conditions similaires. Enfin, la pureté des cristaux mesurée par ICP-MS, a permis de retenir une hypothèse privilégiée quant à l'origine de ces inhomogénéités cristallines.

Le dernier chapitre sera consacré à l'amélioration de la qualité des lames de KDP selon deux voies. Dans un premier temps, les paramètres de croissance ont été modifiés afin d'atténuer ces inhomogénéités préalablement observées. Dans un second temps, des analyses en ICP-MS ont permis d'identifier les impuretés s'incorporant préférentiellement dans le secteur vicinal *shallow* des faces pyramidales {101} des cristaux de KDP et DKDP.

Chapitre 1 : Croissance en solution de cristaux de KDP et KDP deutéré

Sommaire

1. Les cristaux utilisés dans cette étude 15
1.1. Le KDP et le DKDP 15
1.2. Propriétés Optiques des cristaux de KDP 17
1.2.1. Propriétés optiques linéaires de KDP et DKDP 19
1.2.2. Propriétés optique nonlinéaires quadratiques du KDP et DKDP 21
2. Généralité sur la croissance de monocristaux en solution 24
2.1. Notions de base de la cristallogenèse 25
2.2. Solubilité et sursaturation 25
2.3. Nucléation 28
2.3.1. Nucléation primaire homogène 28
2.3.2. Nucléation primaire hétérogène 30
2.3.3. Nucléation secondaire 32
2.4. Mode de croissance : par dislocation et nucléation 2D 33
2.4.1. Croissance par dislocation vis 34
2.4.2. Croissance par nucléation 2 D 37
2.5. Vitesses de croissance 39
2.6. Influence des impuretés 41
3. Méthodes de croissance appliquées aux cristaux de la famille du KDP 45
3.1. Croissance lente 46
3.2. Croissance rapide 48

3.3. Présentation du réacteur de cristallogenèse utilisé durant cette étude 50

4. Présentation du problème : Études optiques des plaques de DKDP réalisées au CESTA. 54

4.1. Définition du front d'onde.....54

4.2. Étude du front d'onde des cristaux de DKDP 55

4.3. Le « crazing » dans les cristaux de DKDP.....58

5. Conclusion..... 60

Bibliographie

1. Les cristaux utilisés dans cette étude

1.1. Le KDP et le DKDP

C'est dans les années 80 que le premier laser de haute puissance, nommé Nova, a été développé aux États-Unis. Le fonctionnement de ce laser nécessitait une conversion de fréquence optique afin de délivrer la puissance voulue. Ce sont des lames monocristallines de KDP (KH_2PO_4) et de DKDP ($K(H_{(1-x)}D_x)_2PO_4$) qui ont été choisies pour effectuer cette conversion en raison de leurs bonnes propriétés optique non linéaire (ONL) et de la possibilité de faire croître des cristaux massifs de grandes dimensions (plusieurs dizaines de cm de côté). Les lames de KDP ont été utilisées pour une conversion de fréquence de l'infrarouge au visible par doublage de fréquence et celles de DKDP pour une somme de fréquences entre l'infrarouge et le visible pour produire l'ultra-violet (*cascading*) [1].

Les cristaux de KDP peuvent également être utilisés comme interrupteur optique, appelé cellule de Pockels. La fonction de la plaque monocristalline est déterminée par son orientation par rapport à l'axe c du cristal qui lui procure les propriétés ONL voulues [1]. Le successeur du laser de puissance Nova, le NIF (National Ignition Facility) ainsi que son équivalent français, le Laser MégaJoule (LMJ), utilisent également des lames monocristallines de KDP et DKDP pour la conversion de fréquence sous forme de plaques de 41 cm x 41 cm [1]. Ce sont ces très grandes dimensions de plaque qui imposent l'utilisation des cristaux de KDP et DKDP, car leur croissance en solution proche de l'ambiante permet d'obtenir les monocristaux géants nécessaires (de l'ordre de 300 kg), comme celui présenté sur la figure 1.

Figure 1 : Cristaux de KDP d'après [2]

A température ambiante, les cristaux de KDP et de DKDP peuvent cristalliser selon deux systèmes cristallins qui sont les systèmes monoclinique et quadratique suivant leur teneur en deutérium. Néanmoins, les cristaux de KDP et de DKDP utilisés dans les installations de fusion inertielle sont exclusivement quadratiques pour bénéficier de leurs propriétés ONL. Ces deux matériaux possèdent alors la même symétrie (groupe d'espace $I\bar{4}2d$) et des paramètres de maille similaires, avec de légères variations observées entre le KDP et le DKDP en raison de la substitution de l'hydrogène par le deutérium.

Comme le montre la figure 2, la symétrie de ces cristaux conduit à une morphologie cristalline constituée de deux parties : une bipyramide tétragonale (faces {101}) et un prisme tétragonal (faces {100}), situé entre les deux pyramides. La différence de plans cristallographiques formant les secteurs prismatiques et pyramidaux se traduit par une différence de nature chimique des faces [3]. En effet, les faces prismatiques {100}, présentent en surface des cations K^+ ainsi que des anions $H_2PO_4^-$ alors que les faces pyramidales {101} ne présentent que des cations K^+. De plus, d'un point de vue cristallographique, l'ensemble des faces pyramidales {101} peuvent être regroupées en deux disphénoïdes tétragonaux imbriqués, c'est à dire que deux faces consécutives d'une même pyramide ne sont pas strictement équivalentes mais énantiomorphes l'une de l'autre (images par le miroir d).

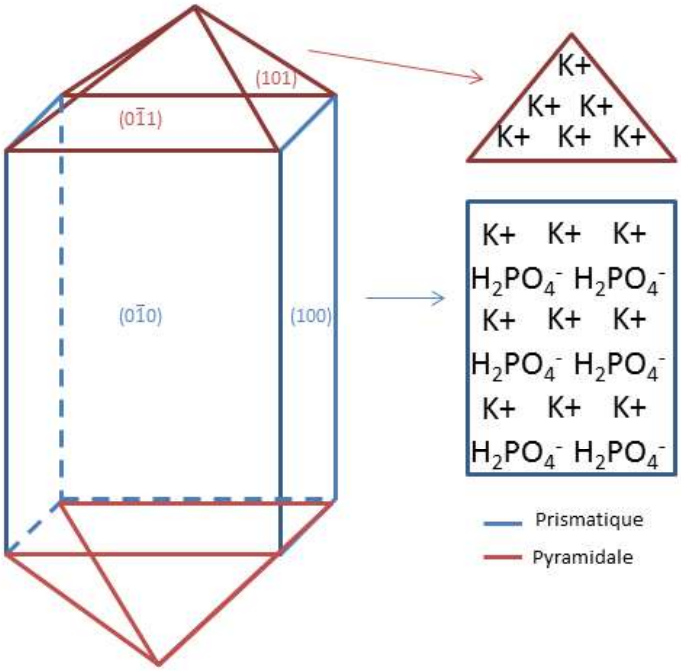


Figure 2 : Présentation de la morphologie des cristaux de la famille du KDP

1.2. Propriétés Optiques des cristaux de KDP

Afin d'optimiser l'interaction entre le faisceau laser et la cible du LMJ, la longueur d'onde du laser doit se situer dans l'UV. Or, le rayonnement UV est soit trop agressif soit trop restrictif au niveau de la transparence pour l'utilisation de certaines optiques, éliminant certains matériaux ou réduisant leur durée de vie. Il est donc nécessaire d'utiliser des fréquences plus faibles dans l'IR ou le visible que l'on convertit ensuite par effet ONL grâce à des optiques de conversion de fréquence. Les conversions de fréquence dans le LMJ sont effectuées en fin de chaîne laser, juste avant de focaliser le faisceau vers la cible.

L'existance de matériaux amplificateurs laser extrêmement performants dans le proche infrarouge a ainsi conduit dans le projet LMJ à utiliser une longueur d'onde initiale $\lambda = 1053$ nm. Celle ci est convertie dans le visible par doublement de fréquence optique à $\lambda = 526{,}5$ nm, à l'aide d'une lame monocristalline de KDP, puis dans le proche UV à $\lambda = 351$ nm par *cascading* (somme de fréquence entre l'IR et le visible) en utilisant une plaque monocristalline de DKDP.

Un cristal peut présenter deux types de comportements optiques. Lorsqu'une onde électromagnétique peu intense est envoyée sur un matériau, la réponse est caractérisée par l'apparition d'une polarisation induite proportionnelle au champ électrique de l'onde. Cette polarisation rayonne à son tour une onde proportionnelle (donc de même fréquence) à l'onde incidente. On est alors en régime linéaire. En revanche, lorsqu'une onde de forte intensité est envoyée sur un matériau, la polarisation induite n'est plus proportionnelle mais présente des composantes anharmoniques liées au champ électrique au carré, au cube, etc. (Eq 1). Ces polarisations induites non proportionnelles, donc non linéaires, peuvent ainsi rayonner des ondes de fréquence double, triples, etc., du champ électrique incident [4].

$$\mathbf{P}(\omega_1) = \varepsilon_0\chi^{(1)} : \mathbf{E}(\omega_1) + [\varepsilon_0\chi^{(2)} \vdots \{ \mathbf{E}(\omega_2) \otimes \mathbf{E}(\omega_3) \} + \varepsilon_0\chi^{(3)} :: \{ \mathbf{E}(\omega_2) \otimes \mathbf{E}(\omega_3) \otimes \mathbf{E}(\omega_4) \} + \ldots] = P_L + \sum_n P_{NL}^{(n)} \qquad \text{Équation 1}$$

Cristaux	Coefficient non linéaires |dij| (pm .V^{-1})	Domaine de transparence (en µm)	Méthode de croissance en solution
β-BBO	$d_{22} = \pm 1,78$ $d_{31} = \pm 0,12$	0,19 – 3,5	Hautes Températures
$LiNbO_3$	$d_{22} = 2,4$ $d_{31} = -4,52$ $d_{33} = 31,5$	0,40 – 5,0	Hautes Températures
KTP, RTP	$d_{31} = 2,54$ $d_{31} = 4,35$ $d_{31} = 16,9$ $d_{24} = 3,64$ $d_{15} = 1,91$	0,35 – 4,5	Hautes Températures
$LiIO_3$	$d_{22} = \pm 1,78$ $d_{31} = \pm 0,12$	0,31 – 5	Basses Températures
ADP ($NH_4H_2PO_4$)	$d_{36} = 0,762$	0,184 – 1,5	Basses Températures
KDP (KH_2PO_4)	$d_{36} = 0,44$	0,18 – 1,8	Basses Températures
DKDP	$d_{36} = 0,40$	0,2 – 2,1	Basses Températures
POM	$d_{eff} = 10$	Cut off – 0,48	Basses Températures
2A5NPDP	$d_{24} = 0,40$	0,41 – 1,6	Basses Températures

Tableau 1 : Récapitulatif des propriétés optiques de quelques cristaux pour l'ONL

Les premières propriétés ONL [5], notamment de la génération de seconde harmonique, ont été mises en évidence en 1961 sur des cristaux de quartz. Depuis, la recherche de nouveaux matériaux ayant des propriétés optiques non linéaires optimisées n'a cessé de croître. Ainsi, des monocristaux non centrosymétriques de tous types ont été étudiés : inorganiques, organiques ou hybrides organo-minéraux, comme le montre le tableau 1.

En analysant le tableau 1, on constate que les cristaux de KDP et DKDP ne se distinguent pas par des coefficients non linéaires très élevés et ne sont donc pas parmi les matériaux les plus efficaces pour la conversion de fréquence. Par contre, ils présentent une transparence étendue dans l'UV. Leur absorption résiduelle à 351 nm particulièrement faible les rend moins sensibles à l'endommagement laser dans cette gamme spectrale. De plus, leur plus grande facilité d'élaboration (cristallogenèse en solution proche de la température ambiante) par rapport aux matériaux synthétisés à haute température permet d'obtenir des cristaux de très grande taille et de mettre en forme des optiques de grandes sections et d'épaisseur de 1cm. Cette dernière intervenant au carré dans le rendement de conversion, elle permet de compenser la faiblesse des coefficients non linéaires. Les cristaux de KDP et DKDP représentent ainsi un bon compromis pour leur insertion dans des chaînes laser, notamment pour les lasers de puissance.

1.2.1. Propriétés optiques linéaires de KDP et DKDP

En régime linéaire, les cristaux de KDP et de DKDP sont caractérisés par leur biréfringence : l'indice de réfraction vu par une onde optique se propageant au sein du matériau dépend de sa direction de propagation et de sa polarisation. La direction de propagation est décrite dans le repère diélectrique X, Y, Z, en coordonnées sphériques, par les angles θ et φ. A chaque direction de propagation sont associés deux modes de polarisation (+, -) [4] et donc deux indices de réfraction possibles $n^{+,-}(\theta,\varphi)$ selon la polarisation de l'onde lumineuse. La représentation de ces indices en fonction de la direction de propagation s'appelle la surface des indices (Figure 3), elle présentera donc deux nappes : + et -, chacune correspondant à un mode de polarisation différent. C'est la différence entre ces deux indices, matérialisée par ces deux nappes, qui définit la biréfringence du matériau (Figure 3 et Figure 4).

Les cristaux de KDP et DKDP étant de symétrie quadratique, une des nappes est parfaitement sphérique (on parlera alors d'indice ordinaire n_o), l'autre est une ellipsoïde de révolution (indice extraordinaire n_e) autour de l'axe de symétrie -4 de la structure. Cet axe correspond à

l'axe cristallographique c qui est l'axe diélectrique Z. Les deux nappes d'indice sont tangentes en Z : une onde se propageant suivant cet axe verra le même indice pour ses deux modes de polarisation. L'axe Z est l'unique axe optique de la structure qui est dite uniaxe. La dépendance des indices avec la direction de propagation se traduit par deux équations fonctions des indices ordinaire et extraordinaire notés n_o et n_e [6]. Dans le cas du KDP et DKDP, $n_e < n_o$, ces cristaux sont dits uniaxes négatifs.

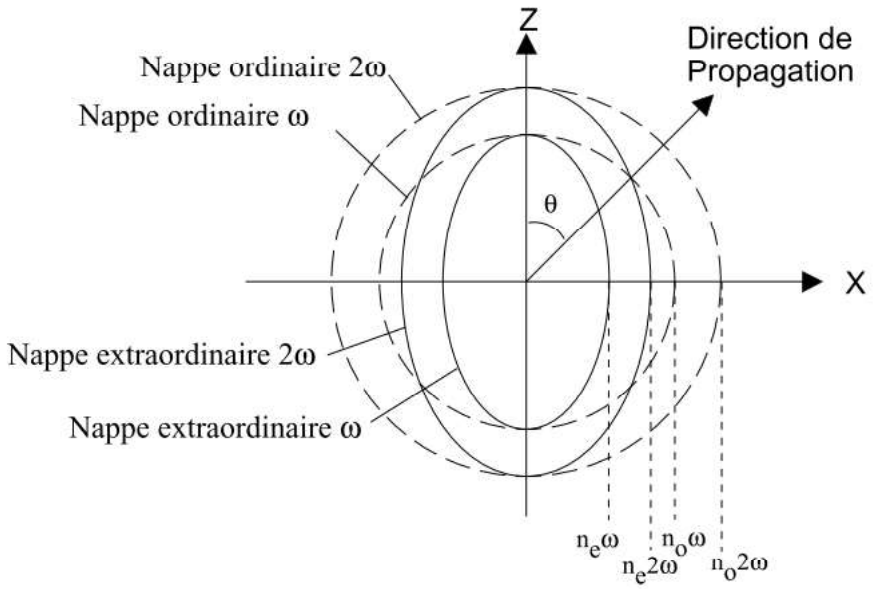


Figure 3 : Détermination de l'angle d'accord de phase θ à partir de la surface des indices tiré de [6]

Si l'onde se propage selon Z, les modes de polarisation correspondent à des polarisations suivant X et Y. Le matériau est alors vu par l'onde comme isotrope et l'indice est constant $n^+ = n^- = n_o$. En revanche, si l'onde se propage selon une autre direction (θ, φ), un mode de polarisation sera toujours perpendiculaire à Z (nappe ordinaire) et l'autre sera dans un plan contenant Z avec lequel il formera un angle (π/2-θ). Le matériau est alors biréfringent et les indices n^+ et n^- sont définis selon les équations suivantes :

$$\begin{cases} n^+ = n_o \\ n^-(\theta) = \sqrt{\dfrac{1}{\dfrac{cos^2(\theta)}{n_o^2} + \dfrac{sin^2(\theta)}{n_e^2}}} \end{cases}$$

Équation 2

Les indices de réfraction sont une caractéristique essentielle du matériau. Ils sont influencés par de nombreux paramètres. En plus de la direction de polarisation (biréfringence), ils

dépendent également de la longueur d'onde de l'onde lumineuse (dispersion du matériau) : lorsque la longueur d'onde diminue les indices ordinaires et extraordinaires augmentent (Figure 4).

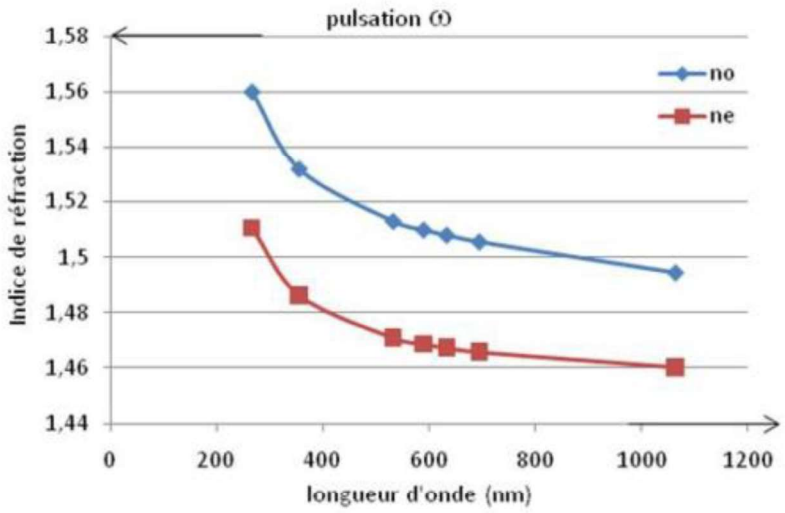


Figure 4 : Dispersion $n_{o,e}(\lambda)$ des indices de réfraction ordinaires et extraordinaires du KDP (réf. site Eksma) [7]

Enfin, dans le cas des cristaux de KDP deutérés, les indices dépendent également de la composition isotopique. Il a été montré que les indices ordinaires et extraordinaires diminuent quand le taux de deutérium augmente, la référence [8] nous donne l'évolution des deux indices principaux en fonction du taux de deutérium.

1.2.2. Propriétés optiques non linéaires quadratiques du KDP et DKDP

Dans le cas des cristaux de KDP et de DKDP, les propriétés non linéaires se manifestent pour de fortes intensités laser. Les interactions rayonnement/matière sont alors assez importantes pour que de la conversion de fréquence soit observée, c'est-à-dire que les ondes se combinent entre elles pour créer de nouvelles fréquences. Afin d'avoir une conversion de fréquence efficace, il est essentiel que les ondes soient en accord de phase, c'est-à-dire qu'elles soient cohérentes et que les principes fondamentaux de conversion d'énergie (ħω, pulsations, Eq. 3) et de quantité de mouvement (ħk, vecteurs d'onde, Eq. 4) soient vérifiés.

Pour les effets non linéaires quadratiques (génération de seconde harmonique, somme et différence de fréquence) il y a 3 ondes en interaction, les deux principes fondamentaux se traduisent par les équations suivantes :

$$\hbar\omega_1 + \hbar\omega_2 = \hbar\omega_3 \qquad \text{Équation 3}$$

$$\hbar\overrightarrow{k_1} + \hbar\overrightarrow{k_2} = \hbar\overrightarrow{k_3} \qquad \text{Équation 4}$$

L'équation 6, est une relation vectorielle entre les vecteurs d'onde, correspondant à l'accord de phase général. Le plus souvent, les trois ondes ont des vecteurs d'onde colinéaires, cette relation se simplifie alors en une relation scalaire. Cette relation est obtenue en exprimant le vecteur d'onde en fonction des pulsations ω et des indices de réfraction $n^{\pm}$. L'équation 3 devient alors :

$$n^{\pm}(\omega_1).\omega_1 + n^{\pm}(\omega_2).\omega_2 = n^{\pm}(\omega_3).\omega_3 \qquad \text{Équation 5}$$

Cette équation représente l'accord de phase à respecter afin d'avoir une conversion maximale. Il existe trois utilisations différentes des propriétés non linéaires du KDP sous forme de cellule de Pockels (interrupteur optique), de doubleur de fréquence (conversion IR-visible) et de tripleur de fréquence (production du faisceau UV) (Figure 5).

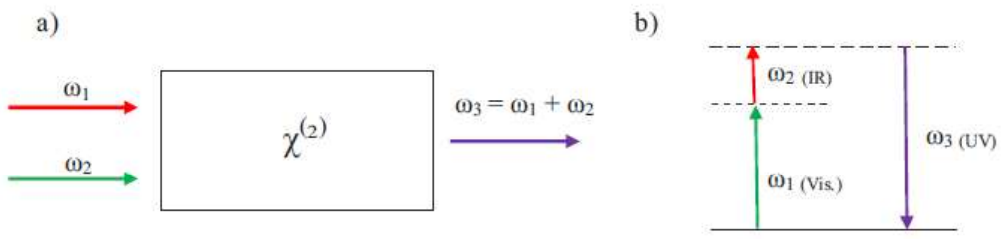


Figure 5 : Génération UV par somme de fréquence (a) géométrie de l'interaction (b) description au niveau énergétique d'après [7]

La génération de seconde harmonique, qui a lieu dans le cas du KDP, correspond à la fusion de deux photons dans l'IR à 1053nm. Cette fusion génère un troisième photon à 527 nm. La conversation de fréquence, qui a lieu dans les lames de DKDP, correspond à la fusion de deux photons, un dans l'IR à 1053 nm (non converti par le KDP) et un dans le visible à 527 nm (converti par le KDP). Ainsi, le faisceau produit par somme de fréquences est alors dans l'UV (351 nm (Figure 6)) et présente la fréquence triple de l'onde initiale dans l'IR. On parle ainsi de « cristal tripleur » dans le cas du DKDP.

Il faut noter que ce triplement de fréquence ne se fait pas directement par fusion de 3 photons de fréquence fondamentale (effet non linéaire à quatre ondes, du troisième ordre à rendement très faible) mais par somme de fréquences (effet quadratique) ayant un meilleur rendement. Ce triplement de fréquence en deux étapes est appelé *cascading*.

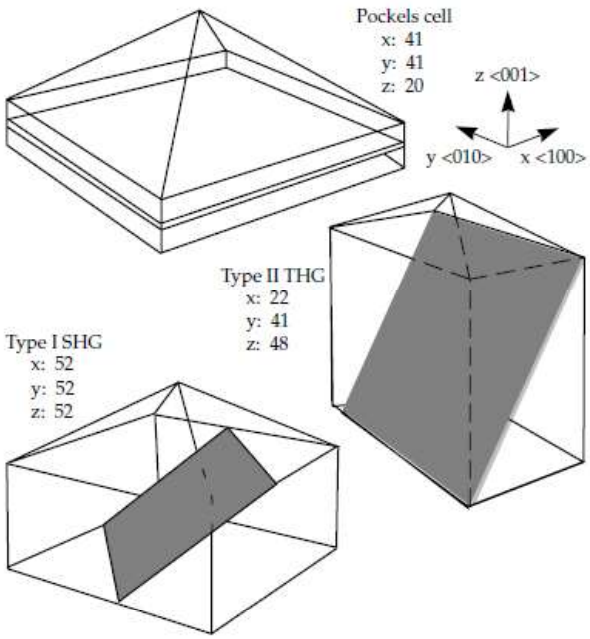


Figure 6 : Les différentes optiques de KDP : doubleur (Type I), tripleur (Type II) et cellule de Pockels d'après [9]

Le DKDP est utilisé pour la génération du faisceau UV, car la deutération partielle du KDP limite les effets de certains rayonnements parasites (effet Raman transverse) se produisant lors de la conversion de fréquence visible-UV et qui rendent inutilisables les lames optiques de KDP en abaissant significativement leur tenue aux flux.

La dispersion du matériau fait que pour un même mode de polarisation, on a : $n^{\pm}(3\omega) > n^{\pm}(2\omega) > n^{\pm}(\omega)$. Ainsi, pour respecter l'accord de phase, il est nécessaire que les trois ondes aient des modes de polarisation différents (la biréfringence servant à compenser la dispersion). L'onde générée dans l'UV doit avoir une polarisation correspondant à $n^{-}(3\omega)$ soit $n^{e}(\omega_3, \theta)$, le DKDP étant uniaxe négatif. La conversion de fréquence du DKDP est une interaction de type « eoe », c'est-à-dire que le faisceau à 1053 nm est polarisé extraordinairement, celui à 527 nm est polarisé ordinairement et le rayon généré est polarisé extraordinairement. Les deux faisceaux de départ étant de polarisations différentes, on parle d'accord de phase de type II. La loi de conversion de l'énergie fait donc qu'on a : $\omega_3 = 3\omega_1$.

L'accord de phase pour la somme de fréquence de type II peut alors s'écrire selon l'équation :

$$n^{e}_{1053nm}(\theta) + 2n^{o}_{527nm}(\theta) = 3n^{e}_{351nm}(\theta) \qquad \text{Équation 6}$$

Il est également illustré sur la figure 7 tirée de [10]:

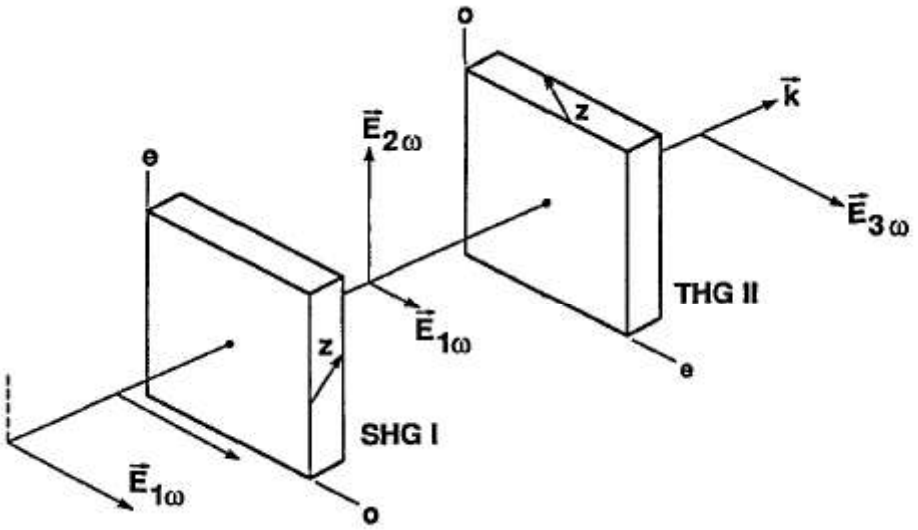


Figure 7 : Illustration de l'accord de phase pour une conversion de fréquence ω^{e} +2ω^{o} = 3ω^{e} tirée de [10]

L'efficacité de la conversion de fréquence peut être évaluée par le coefficient effectif de conversion qui dépend des coefficients non linéaires quadratiques du DKDP et de la direction de propagation. Dans le cas d'une somme de fréquence de type II, le coefficient effectif est défini par l'équation :

$$d_{eff} = d_{36}\sin(2\theta)\cos(2\varphi) \qquad \text{Équation 7}$$

Il est maximal pour $\varphi = 0°$, ce qui correspond à une propagation dans le plan (X,Z) dans le repère diélectrique ou encore le plan $(\vec{a}, \vec{c})$ dans le repère cristallographique. L'angle θ est fixé par l'accord de phase (Eq. 7). Il est égal à 59,1° pour le DKDP contenant 70% de deutérium.

2. Généralité sur la croissance de monocristaux en solution

Les propriétés physiques et chimiques du KDP, notamment l'existence d'une fusion non congruente, font que la cristallogenèse en solution est la seule méthode permettant d'obtenir des cristaux. Cette méthode est bien adaptée à l'élaboration de cristaux de grandes

dimensions. Les différents points clé nécessaires à la compréhension de cette technique, tels que la solubilité et la nucléation, vont être présentés ici.

2.1. Notions de base de la cristallogenèse

Les monocristaux sont utilisés dans de nombreux domaines tels que l'optique, les semi-conducteurs, les nanotechnologies. Ils peuvent être obtenus selon deux principales voies de croissance cristalline. La première, la croissance à partir de bains fondus, est utilisée pour des composés à fusion congruente ne présentant pas de transition de phase avant fusion. Plusieurs processus industriels ont été développés sur ce principe tels que les techniques de Verneuil, Czochralski, Bridgman-Stockbarger, micro-pulling down et par fusion de zone.
Lorsque ces méthodes ne peuvent être mises en œuvre (fusion non congruente, transitions de phase, matériaux très réfractaires …) un solvant doit être mis en jeu. Dans ce cas, la seconde voie, la croissance en solution, se divise en deux catégories :

- La cristallogenèse en solution à haute température, appelée également la méthode des flux, qui utilise des sels fondus comme solvant à des températures généralement comprises entre 500 et 1000°C;
- La cristallogenèse en solution à basse température où les solvants sont des solutions aqueuses ou des solvants organiques à des températures comprises entre 5 et 80°C.

Il existe plusieurs techniques de croissance en solution telles que la croissance par abaissement de température, par gradient thermique, éventuellement couplée à la circulation de solution. La croissance cristalline en solution basse température permet de développer des processus à température proche de l'ambiante ce qui rend sa réalisation plus simple et produit généralement des cristaux de bonne qualité. Cependant, ce sont les propriétés du matériau, telles que sa température de fusion, sa nature chimique ou son diagramme de phase, qui vont déterminer quelle technique utiliser.

2.2. Solubilité et sursaturation

La cristallogenèse en solution repose sur une caractéristique essentielle du composé à cristalliser : sa solubilité. Celle-ci est définie comme « la capacité ou la tendance qu'a une substance (soluté) à se mêler de manière uniforme à une autre (solvant)… » [11], le soluté étant le composé à cristalliser.

La solubilité évolue en fonction de la température, la quantité de soluté qui peut être dissoute suit une loi de Van't Hoff. :

$$\ln(X_o) = \frac{-\Delta H_{diss}}{k_b T} + \left[\frac{\Delta S_{diss}}{k_b} - \ln(\gamma)\right] \qquad \text{Équation 8}$$

Où X_o est la limite de solubilité exprimée en fraction molaire, T la température absolue, ΔH_{diss} et ΔS_{diss} l'enthalpie et l'entropie de dissolution, k_b la constante de Boltzmann et γ le coefficient d'activité du soluté.

Cette fonction peut être simplifiée selon la gamme de température considérée et est utilisée sous sa forme simplifiée :

$$X_o(T) = X_\infty e^{\frac{-\Delta H_{diss}}{k_b T}} \qquad \text{Équation 9}$$

Cette équation correspond à un équilibre thermodynamique dans lequel le nombre de molécules passant de l'état dissous à l'état cristallisé est égal au nombre de molécules passant de l'état cristallisé à l'état dissous, cela se traduisant par une absence de dissolution globale ou de développement globale de la phase solide.

La limite de solubilité permet d'introduire le concept de sursaturation qui correspond à la variation du potentiel chimique associée à l'écart à l'équilibre selon l'équation :

$$\mu - \mu_0 = \nu . k_b . T \ln\left(\frac{X}{X_0}\right) \qquad \text{Équation 10}$$

avec ν le coefficient stoechiométrique des ions ou molécules du soluté et μ_o le potentiel chimique à l'équilibre, à saturation. L'équation 10 peut se réécrire sous la forme suivante faisant apparaître la sursaturation S:

$$S = \frac{\Delta\mu}{k_b T} \approx \nu \ln\left(\frac{X}{X_o}\right) \qquad \text{Équation 11}$$

D'un point de vue expérimental, c'est la sursaturation relative qui est le plus souvent utilisée :

$$\sigma(\%) = \frac{c - c_o}{c_o} \qquad \text{Équation 12}$$

Où la concentration effective de la solution c et celle à la limite de solubilité c_o peuvent être exprimées dans des unités diverses (mol/L, g/L de solution, g/L de solvant…).

L'équation 12 permet d'obtenir la courbe de limite de solubilité du soluté, représentée en figure 8, c'est-à-dire la concentration maximale de soluté dans le solvant en fonction de la température. L'étude de cette figure met en évidence trois zones distinctes. À la limite de

solubilité, le soluté dissous est à l'équilibre avec le soluté solide, on ne peut dissoudre plus de soluté dans le solvant. Si la concentration en soluté est légèrement supérieure à cette limite on est dans une zone dite **métastable** où le soluté dissous peu retourner à l'état solide si la phase solide est présente mais restera à l'état dissous si elle est absente. La présence de soluté solide diminue la contribution positive à l'enthalpie du système que représenterait la formation d'une interface solide-liquide. En l'absence de soluté solide, la formation de cette interface constitue une barrière énergétique empêchant la formation spontanée de cristallites (nucléation spontanée). C'est la zone idéale pour effectuer une croissance cristalline [12].

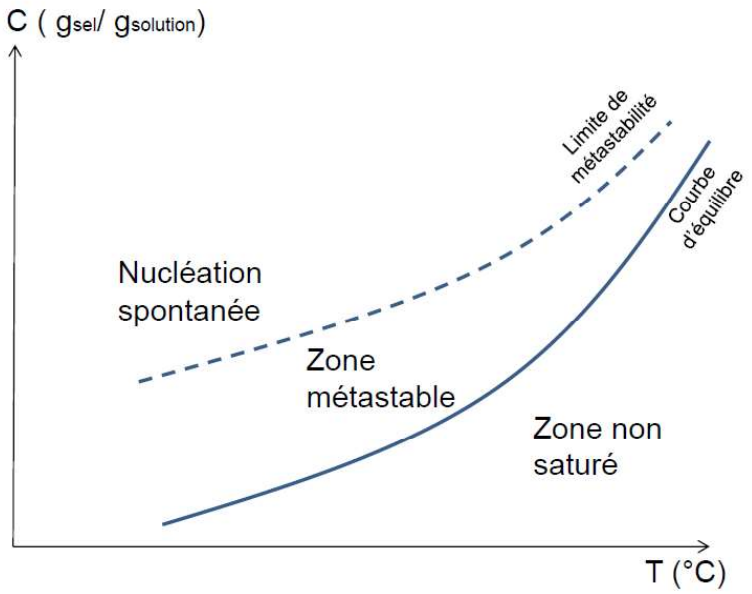


Figure 8 : Courbe de solubilité d'un soluté dans un solvant en fonction de la température

A des concentrations en soluté encore supérieures se trouve une zone instable dite **labile** où l'écart à l'équilibre est tel que la barrière énergétique de formation d'interface peut être franchie et donc le soluté en excès recristallisera même en l'absence de soluté solide. C'est la nucléation spontanée. Il est préférable de se situer en dehors de cette zone lors d'une croissance cristalline afin d'éviter l'apparition de cristaux parasites qui pourraient gêner la croissance du monocristal.

A contrario, en dessous de la limite de solubilité, se trouve la zone **sous-saturée** où il est encore possible de dissoudre du soluté dans le solvant, du soluté en phase solide passerait alors spontanément à l'état dissous.

Ainsi, il est essentiel de maintenir la solution dans la zone métastable pendant toute la durée de la croissance pour permettre la croissance et éviter l'apparition de cristaux parasites. Or la limite de la zone métastable est difficile à définir car elle dépend de la température et est influencée par d'autres paramètres tels que la présence d'une phase cristallisée en solution, la nature des matériaux en contact avec la solution, des perturbations hydrodynamiques, thermiques, la présence d'impuretés...

On voit donc qu'outre la croissance en solution elle-même, il est important de connaître les phénomènes impliqués dans la nucléation en solution. En particulier dans le cas des croissances dites rapides où la solution doit être portée à une sursaturation la plus élevée possible ce qui nécessite d'étendre la zone métastable en contrôlant la nucléation.

2.3. Nucléation

La nucléation se définit comme la formation d'un nucléus thermodynamiquement stable. Dans notre cas le nucleus est la phase solide cristallisée. Plusieurs types de nucléation se distinguent : la nucléation primaire homogène, la nucléation hétérogène et la nucléation secondaire. Dans le cas d'une nucléation primaire, les nucléi se forment en l'absence de toute phase cristallisée du soluté, contrairement à la nucléation secondaire où c'est la présence d'un germe (dans notre cas, du cristal en cours de croissance) qui entraîne la formation d'autres nucléi.

2.3.1. Nucléation primaire homogène

La nucléation primaire homogène correspond à la formation de nucléi stables en solution à partir de soluté dissous. Pour cela, un agrégat de molécules doit s'assembler en un réseau cristallin stable. Cette stabilité dépend de l'enthalpie libre de formation de l'agrégat ΔG_N, correspondant à la somme d'une contribution de volume ΔG_v (abaissement du potentiel chimique de μ à μ_o) et d'une contribution de surface ΔG_s (coût lié à la formation d'une interface agrégat-solution) [13], comme le montre la figure 9. La variation de l'enthalpie libre associée à la formation d'un agrégat de N molécules peut s'écrire :

$$\Delta G = N(-\Delta\mu) + A\Sigma \qquad \text{Équation 13}$$

Avec $\Delta\mu$ la variation de potentiel chimique, N le nombre de molécules d'un agrégat, A la surface de l'agrégat (dépendant de N) et Σ la tension de surface à l'interface agrégat/solution.

La variation d'enthalpie libre est corrélée au nombre de molécules présentes dans l'agrégat, ce qui signifie que le développement de l'agrégat dépend de son volume et donc, en considérant

un agrégat sphérique, de son rayon r. Un rayon critique r_c est observé pour lequel l'enthalpie libre atteint un maximum ΔG_N qui caractérise l'énergie d'activation nécessaire au processus de nucléation. La figure 9 illustre l'évolution de l'enthalpie libre en fonction du rayon de l'agrégat r.

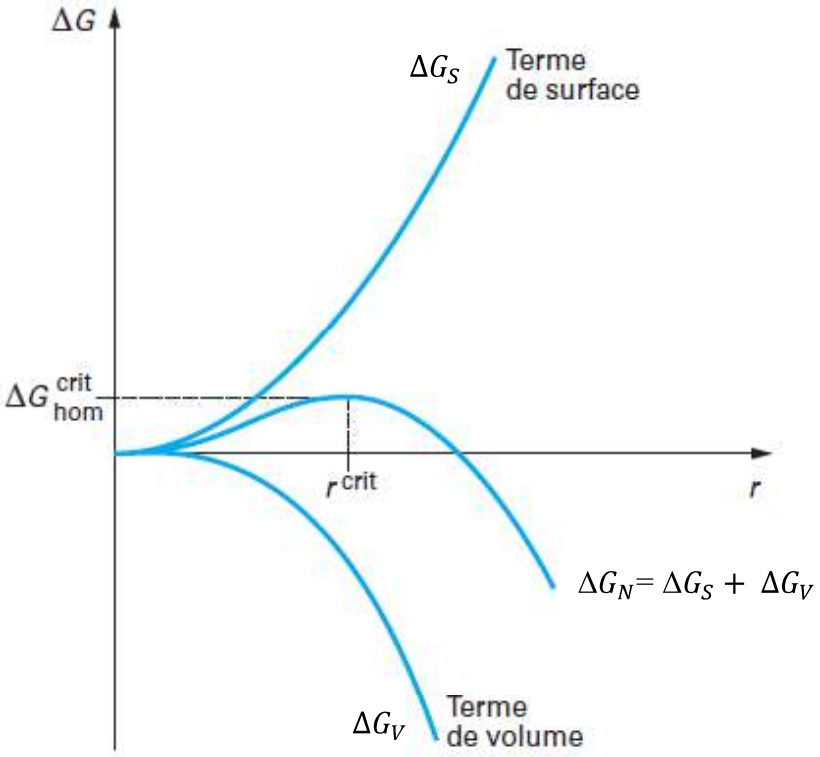


Figure 9 : Évolution de l'enthalpie libre de formation de nucléus d'après [12]

Lorsque $r < r_c$, les agrégats peuvent se former, mais ils auront tendance à se dissoudre (r diminue) pour minimiser ΔG. En revanche, lorsque $r > r_c$, le processus de formation d'agrégats devient irréversible car les agrégats auront tendance à grossir afin de minimiser ΔG. Ainsi, r_c représente la limite de stabilité en taille d'un agrégat formant un nucléus.

Dans le cas d'agrégats sphériques homogènes considérés plus haut, le rayon critique et l'enthalpie libre peuvent être exprimés par les expressions simplifiées suivantes :

$$\mathbf{r_c} = -\frac{2V_m\gamma_{g,l}}{kT\ ln\ \beta}$$ **Équation 14 :Gibbs – Thomson - Freundlich**

$$\mathbf{\Delta G_N} = \frac{16\pi V_m^2\ \gamma_{g,l}^3}{3(kT\ ln\ \beta)^2}$$ **Équation 15 : Enthalpie libre d'activation**

Avec β le degré de sursaturation (défini par $\beta = \frac{C}{C0}$), V_m le volume d'une molécule dans le germe et $\gamma_{g,l}$ l'énergie interfaciale entre le germe et le liquide. Sachant que plus ΔG_N est faible, plus la nucléation primaire homogène est favorisée, on peut déduire que l'augmentation de la température (T) et du degré de sursaturation β avantage la nucléation primaire homogène.

Cependant, cette énergie d'activation de la nucléation primaire homogène reste plus élevée que celles associées aux autres modes de nucléation en raison de la création d'agrégats sans support donc avec un « coût » lié à l'énergie d'interface maximum. Un mécanisme plus accessible énergétiquement est le phénomène de nucléation primaire hétérogène.

2.3.2. Nucléation primaire hétérogène

La nucléation primaire hétérogène repose sur le même principe que la nucléation primaire homogène, excepté que les nucléi se forment sur une entité (support ou substrat) déjà présente en solution telle que les parois du contenant, une impureté, une poussière… Le développement du nucléus dépend également de l'enthalpie libre de formation de l'agrégat ainsi que du rayon critique r_c, mais la présence de particules étrangères agissant comme germe induit une diminution du terme ΔG_s en raison des interactions agrégat/substrat plutôt qu'agrégat/solution.

La conséquence de cette diminution de l'enthalpie libre est un abaissement de l'énergie d'activation nécessaire à la création et au développement de l'agrégat et d'une diminution de r_c. La nucléation primaire hétérogène se réalise donc plus facilement, notamment pour des sursaturations et des températures plus faibles, ce qui se traduit par une zone métastable plus étroite comparée à la nucléation primaire homogène [12]. Le fait de travailler à de fortes sursaturations favorisera donc encore plus fortement ce type de nucléation et on aura alors tendance à observer la formation de parasites sur certains éléments du réacteur.

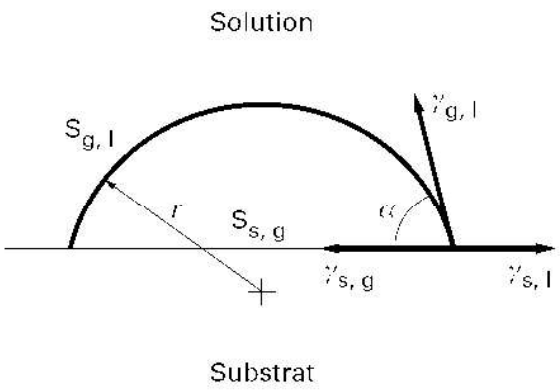


Figure 10 : Énergies interfaciales mises en jeu dans le cas de la germination hétérogène d'après [12]

D'un point de vue thermodynamique, les interactions agrégat/substrat vont directement influencer l'enthalpie libre de formation et ce sont les énergies interfaciales qui vont favoriser ou non la nucléation primaire hétérogène [10]. Elles sont définies par la relation de Young :

$$\gamma_{s,l} = \gamma_{g,s} + \gamma_{g,l} \cos \propto \qquad \text{Équation 16}$$

Avec $\gamma_{s,l}$ l'énergie interfaciale entre le substrat et le liquide, $\gamma_{g,s}$ l'énergie interfaciale entre le germe et le substrat, $\gamma_{g,l}$ l'énergie interfaciale entre le germe et le liquide et $\propto$ l'angle de contact du germe avec le substrat, représenté en figure 10. A partir de cette équation, l'enthalpie libre de formation devient [12]:

$$\Delta G_{hét} = f\, \Delta G_{hom} \qquad \text{avec } f = \left[\frac{1}{2} - \frac{3}{4}\cos\alpha + \frac{1}{4}\cos^3\alpha\right] \qquad \text{Équation 17}$$

Avec $f \leq 1$. L'enthalpie de formation évolue en fonction de α :

- Si α = 180°, germe et substrat n'ont aucune affinité et $\Delta G_{hét} = \Delta G_{hom}$
- Si α = 90°, alors $\Delta G_{hét} = \Delta G_{hom}/2$
- Si α → 0, c'est-à-dire si le germe et le substrat ont de plus en plus d'affinité $\Delta G_{hét} \rightarrow 0$

D'un point de vue expérimental, ce mode de nucléation est celui qui engendrera le plus souvent des cristaux parasites, car il est inévitable de trouver des « corps étrangers » dans le milieu de croissance (contenant, support de germes…). Les matériaux utilisés pour réaliser le réacteur doivent donc, en plus d'être parfaitement inertes chimiquement vis à vis du solvant et du soluté, minimiser la nucléation hétérogène. De même, la présence de rayures ou d'irrégularités sur le matériel peut également engendrer de la nucléation primaire hétérogène car cela intervient aussi sur les énergies interfaciales. Lors de croissances cristallines, la

présence de cristaux en cours de croissance peut favoriser un troisième mode de nucléation : la nucléation secondaire.

2.3.3. Nucléation secondaire

La nucléation secondaire se produit sur des cristallites qui sont déjà présentes en solution. Du fait de l'homogénéité entre le cristal-solution, l'enthalpie libre de formation est plus faible que pour une nucléation primaire. Deux types de nucléation secondaire sont observés : la nucléation secondaire surfacique et de contact (ou attrition). La nucléation secondaire surfacique repose sur le même principe thermodynamique que la nucléation primaire et est également favorisée par une augmentation de la température et de la sursaturation [10]. La nucléation secondaire de contact correspond à une attrition des cristaux, c'est-à-dire qu'un cristal parent perd un agrégat d'ions ou de molécules suite à l'écoulement de solution sur la surface du cristal qui engendre un taux de cisaillement important. Le rôle de la solution étant très important, l'hydrodynamique devient un paramètre clé pour le contrôle de ce type de nucléation.

La figure 11 représente la courbe de solubilité et les différentes limites de zone métastable des différents types de nucléation [12]:

- Zone 1 : les nucléi se forment par nucléation secondaire de contact lorsque des cristaux sont présents en suspension ;
- Zone 2 : dans les mêmes conditions, la sursaturation est suffisante pour que la nucléation secondaire surfacique ait lieu ;
- Zone 3 : la nucléation primaire hétérogène vient compléter la production de germes et devient le mécanisme majoritaire avec la nucléation secondaire surfacique ;
- Zone 4 : la nucléation primaire homogène devient le mécanisme majoritaire car les autres mécanismes de nucléation sont évités.

Ces différents mécanismes de nucléation possèdent une zone métastable plus ou moins étendue, comme le montre la figure 11, et se produisent pour des concentrations en soluté et des températures différentes. La nucléation secondaire de contact étant celle qui correspond à la zone métastable la plus étroite (Figure 11), c'est le mécanisme principal dont nous avons plus particulièrement tenu compte dans cette étude, avec l'hydrodynamique, afin d'éviter tout ensemencement de la solution par des cristaux parasites [12].

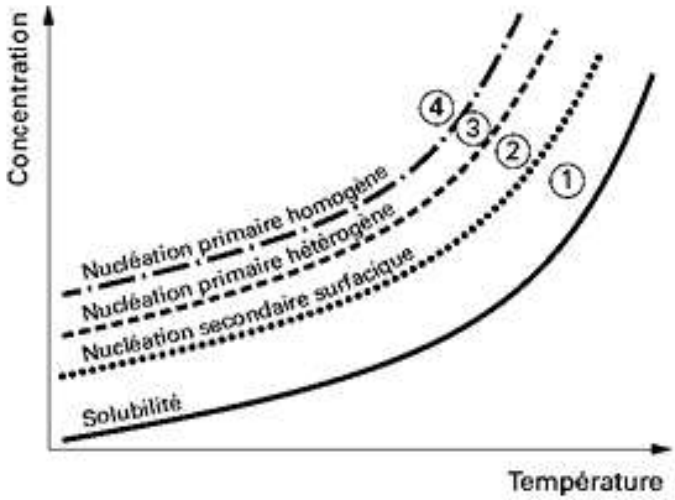


Figure 11 : Les différents mécanismes de nucléation en fonction de la concentration en soluté et de la température. 1) nucléation secondaire de contact, 2) nucléation secondaire surfacique, 3) nucléation primaire hétérogène, 4) nucléation primaire homogène d'après [12]

La croissance du nucléus ou d'un germe va procéder par ajouts d'entités cristallisantes au niveau de sites préférentiels. Ces unités de croissance (molécules, atomes, …) vont d'abord s'adsorber à la surface du cristal avant de diffuser vers un site privilégié énergétiquement. Aux températures et sursaturations généralement rencontrées pour la croissance en solution, ces sites se situent au nez de marches cristallines sur des faces à bas indices (hkl) de Miller. Suivant l'origine de ces marches on distinguera deux mécanismes : la croissance par dislocation ou la croissance par nucléation 2 D.

2.4. Modes de croissance par dislocation et nucléation 2D

Un premier modèle utilisé pour représenter la croissance d'un cristal est le modèle atomistique de Kossel représenté en figure 12. Ce modèle décrit que l'énergie de liaison est maximum pour une liaison entre l'atome adsorbé (ion, molécule) et un décrochement dans la marche (*kinks*) (K) ou une marche (S) du cristal et donc plus favorable qu'une adsorption sur la surface plane du cristal. Cependant, après un certain nombre d'atomes absorbés, les décrochements dans les marches de croissance ne présentent plus de sites d'intégration de faible énergie et de nouveaux sites de nucléation seront nécessaires.

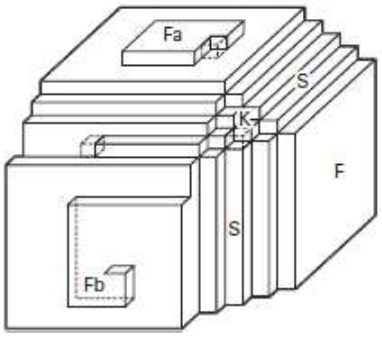


Figure 12 : Représentation du cristal de Kossel avec des faces planes (F), en escaliers (S) ou en crans (K) d'après [12]

Le modèle de Burton, Cabrera et Frank (BCF) propose une version plus complète de la théorie précédente, grâce à la description de défauts présents dans le cristal. En effet, les dislocations vis émergentes à la surface du cristal agissent comme des générateurs continus d'arêtes exposées (Fb, figure 12) permettant d'obtenir de nouveaux sites d'incorporation de faible énergie et favorisent ainsi la croissance du cristal.

2.4.1. Croissance par dislocation vis

L'étude des réseaux cristallins a révélé la présence de nombreux défauts au sein de ceux-ci, notamment des défauts à une dimension : les dislocations vis et les dislocations coins. Une dislocation coin correspond à l'absence d'un demi-plan atomique dans le réseau cristallin qui va créer une déformation élastique en raison des autres plans atomiques cherchant à remplacer le plan manquant. La dislocation coin peut être considérée comme une ligne qui reste dans le plan de la déformation (Figure 13).

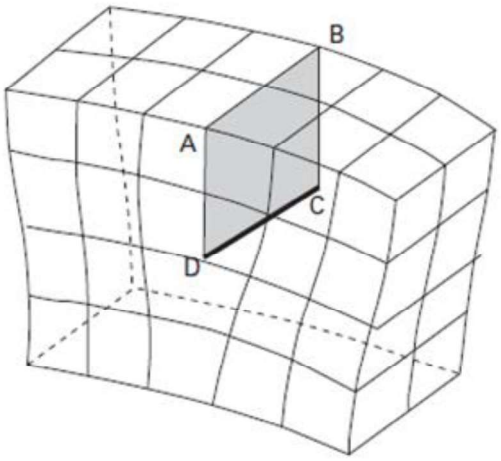


Figure 13 : Description d'une dislocation coin d'après [13]

Une dislocation vis se propage perpendiculairement à la déformation contrairement à la dislocation coin. Elle transforme les plans atomiques successifs en une surface hélicoïdale (Figure 14).

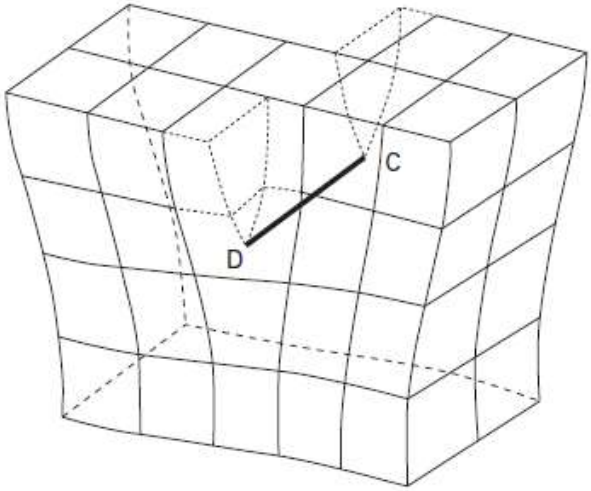


Figure 14 : Représentation d'une dislocation vis d'après [13]

Une dislocation est caractérisée par sa position dans le cristal et son vecteur de Burgers qui se définit comme « défaut de fermeture d'un circuit (circuit de Burgers) reliant les atomes voisins et encerclant la ligne de dislocation » (Figure 15).

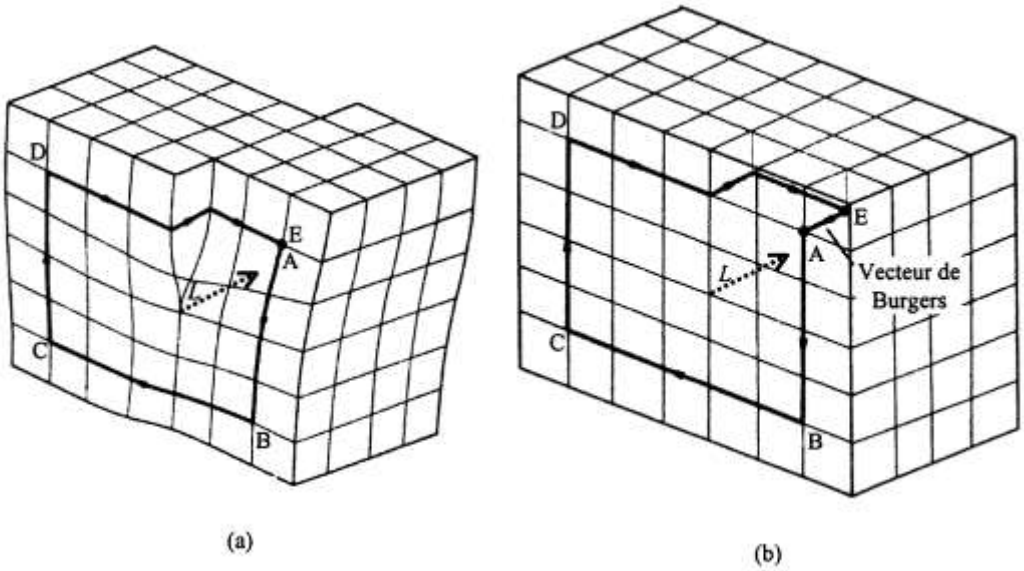


Figure 15 : Représentation du vecteur et du circuit de Burgers pour une dislocation vis dans le cristal réel (a) et le cristal parfait (b) d'après de [14]

Pour une dislocation coin, le vecteur de Burgers est perpendiculaire à la ligne de dislocation et alors qu'il est parallèle à celle-ci dans le cas d'une dislocation vis.

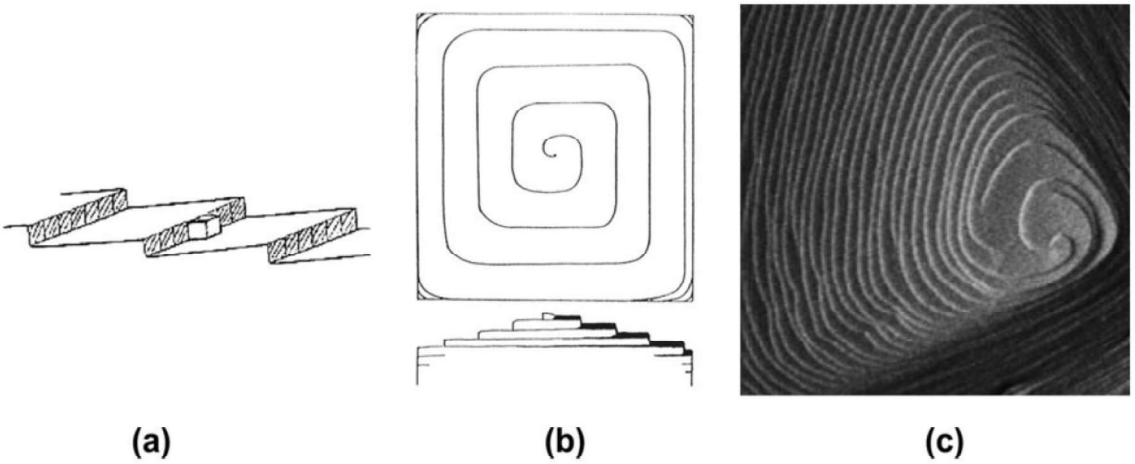


Figure 16 : Représentation a) de la surface d'un cristal b) d'une croissance par dislocation vis c) d'une dislocation vis durant la croissance d'un cristal de KDP avec facettage de l'îlot de croissance associé (Image AFM) [15]

La présence d'une dislocation vis émergeant perpendiculairement à une face cristalline crée une marche. Cette marche présente un site d'intégration de faible énergie car les forces d'attraction avec les unités de croissance sont plus fortes. L'incorporation d'unités de croissance au nez de la marche conduit à son déplacement dans un mouvement hélicoïdal (Figure 16). Ce type de croissance mène à la formation d'ilots, ou petits dômes associés à chaque source de marches individuelles. Dans le cas du KDP, ces ilots ont des formes différentes suivant la face sur laquelle ils se trouvent. Pour les faces pyramidales (voir Figure 16) ces ilots prennent la forme d'une pyramide à 3 faces et la forme d'un parallélogramme sur le secteur prismatique à la surface du cristal. Chaque facette de ces ilots correspond à une orientation de marche différente (Figure 16c). Les facettes auront donc, entre autres, des réactivités différentes. Chacune de ces facettes de croissance donne lieu à un secteur vicinal.

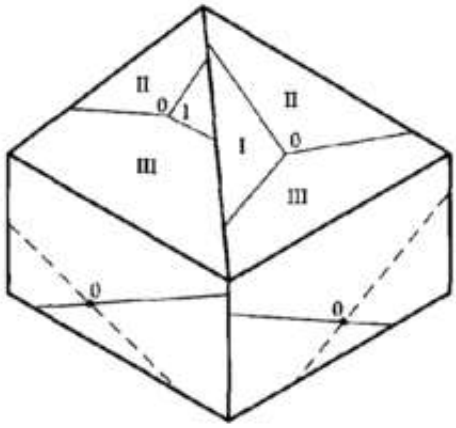


Figure 17 : Les différents secteurs vicinaux résultant de la croissance par dislocation vis. Avec (I) Secteur Shallow, (II) Secteur Intermédiaire, (III) Secteur Steep et o le centre des dislocations d'après [1]

Dans le cas du KDP et du DKDP, ils existent trois secteurs vicinaux bien définis pour le secteur pyramidal : les secteurs *steep*, *intermédiaire,* et *shallow* sont représentés sur la figure 17. Ces secteurs tirent leurs noms de leur pente qui est douce (*Shallow*), intermédiaire ou raide (*Steep*). L'orientation de ces différents secteurs est due à la symétrie du cristal comme le montre la figure 17 (cristal vu suivant le miroir d).

2.4.2. Croissance par nucléation 2 D

Même en l'absence de dislocations vis émergeant perpendiculairement à une face, la croissance reste possible grâce à un autre type de source de marche. Ainsi, les atomes s'adsorbent à la surface du cristal et migrent par diffusion superficielle comme précédemment, mais ne rencontrant pas de sites d'intégration, les atomes peuvent s'agréger en surface en un germe bidimensionnel ou germe 2D (Fa, figure 12). Ce type de germe est similaire au germe 3D d'une nucléation primaire ou secondaire, mais d'une hauteur d'une seule monocouche [12]. La formation d'un tel germe se traite de manière parfaitement similaire à la nucléation 3D déjà abordée, où l'enthalpie libre de volume et l'énergie (ou tension) de surface sont remplacées, respectivement, par l'enthalpie libre de surface et l'énergie linéique de marche qui est égale à :

$$\Delta G_{N2D} = \Delta G_{surface} + \Delta G_{longueur} \qquad \text{Équation 18}$$

Comme dans le cas de la nucléation 3D, une énergie d'activation est associée à la nucléation 2D et elle est favorisée par l'augmentation de la sursaturation. Ainsi, alors que la croissance par dislocation vis, utilisant des marches préexistantes, peut avoir lieu même à très faible

sursaturation, la croissance par nucléation 2D ne sera observée que pour des sursaturations supérieures à une valeur critique de sursaturation.

Par contre, aux fortes sursaturations, la nucléation 2D fournit un nombre de sources de marche toujours croissant, et est donc toujours plus efficace, alors que le nombre de dislocations vis reste inchangé. Ainsi, la modification des conditions de croissance va influer sur l'efficacité des différents mécanismes de croissance aidant à basculer de l'un vers l'autre de ces mécanismes.

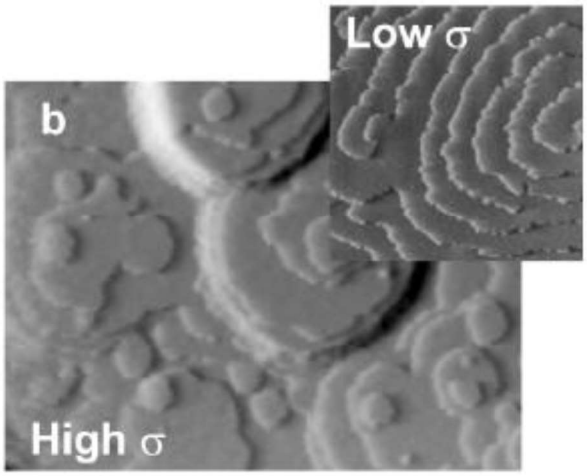


Figure 18 : Observation de croissance par nucléation 2D (à sursaturation élevée, high σ) et par dislocation vis (faible sursaturation, low σ) sur un cristal de protéine (canavalin) d'après [16]

Il a été démontré par De Yoreo et Velikov que la croissance par nucléation 2D apparait pour le KDP à 25°C pour une sursaturation supérieure à 5% (germes de 10 nm de taille critique) et qu'elle devient le mécanisme de croissance majoritaire au-delà de 10% (Figure 18) [16]. Ces expériences ont cependant été réalisées en cellule petit volume (quelques dizaines de mL) spécialement conçues pour réaliser des mesures AFM en solution. Par ailleurs, il est très difficile d'observer ce mécanisme lors de croissances en plus grand volume pour lequel l'hydrodynamique est un facteur clé.

Outre la sursaturation, un autre paramètre influant les mécanismes de croissance a été étudié : le pH ayant une valeur de 4 pour une solution de KDP sursaturée standard. En effet, une diminution du pH conduit à une diminution de l'énergie libre des marches de croissance facilitant la nucléation 2D qui devient observable à plus basse sursaturation [17].

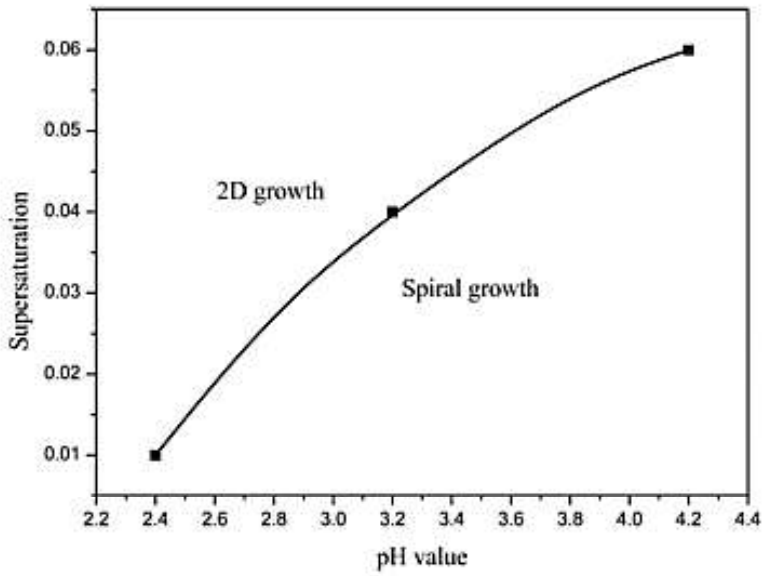


Figure 19 : Evolution du mécanisme de croissance en fonction du pH et de la sursaturation d'après [17]

En jouant sur ce paramètre, on peut donc favoriser la nucléation 2D comme le représente la figure 19.

2.5. Vitesses de croissance

La croissance de monocristaux de grandes dimensions pose de nombreux problèmes dont la durée totale de croissance. En effet, dans le cas des cristaux géants de KDP et de DKDP nécessaires au projet LMJ, la croissance rapide d'un cristal de KDP (vitesse de l'ordre du cm/jour) dure environ deux mois, tandis qu'elle est d'environ 2 ans pour le DKDP obtenus selon des condition standards (vitesse de l'ordre du mm/jour). Ceci requiert de conserver des conditions de croissance parfaitement stables pendant de très longues durées ce qui est problématique. Il est donc intéressant d'augmenter sensiblement la vitesse de croissance du cristal afin de diminuer la durée de cristallogenèse, notamment pour le DKDP.

La vitesse de croissance générale d'un cristal est définie en fonction de la sursaturation et de la température par l'expression suivante :

$$\mathbf{R = b\, e^{\left(\frac{-E}{kT}\right)}\, \sigma^{n}} \qquad \text{Équation 19}$$

avec b et n des constantes et E l'énergie d'activation du coefficient cinétique [12]. Cependant, les vitesses de croissance des faces dépendent du mécanisme de croissance. Dans le cas de la croissance par dislocation vis, la vitesse normale de croissance d'une face est définie par l'expression :

$$V=\frac{u\,h}{Y} \qquad \text{Équation 20}$$

Avec h la hauteur d'une marche, u la vitesse d'avancement de la marche et Y l'équidistance entre les marches, qui est fonction de la sursaturation [12]. Comme indiqué précédemment, les dislocations vis peuvent former des dômes de croissance par enroulement d'une marche. La hauteur de marche élémentaire h est ainsi constante. Par contre, l'anisotropie cristalline conduit à des vitesses d'avancement de marche u et des énergies linéiques de marche dépendant de l'orientation. Le dôme de croissance va ainsi se facetter, chaque facette correspondant à un minimum de l'énergie linéique de marche et également à une vitesse d'avancement de marche u différente. La vitesse de croissance étant égale sur toute la face, les différentes facettes auront des équidistances Y différentes, donc des pentes différentes. On parlera de secteurs vicinaux pour ces différentes facettes, chaque secteur étant caractérisé par sa pente inversement proportionnelle à la vitesse d'avancement de la marche à cet endroit.

Les secteurs vicinaux du secteur pyramidal ont particulièrement été étudiés et il a été montré que leur pente est fonction de la sursaturation [18]. Ainsi, la sursaturation permet de contrôler la vitesse d'avancement des marches qui est un paramètre influant grandement la réactivité des secteurs vicinaux dont leur capacité à incorporer des impuretés.

Par ailleurs, dans le cas de la nucléation 2D, la vitesse de croissance d'une face dépend du nombre de marches de croissance présentes sur la face, donc du nombre de germes bidimensionnels créés. Il existe deux types de mécanismes de croissance associés à la nucléation 2D : la germination mononucléaire et la germination polynucléaire. Ils dépendent de la vitesse de croissance latérale (étalement) des germes 2D et correspondent à des vitesses de croissance de face différentes.

La germination mononucléaire correspond à des fréquences de nucléation 2D faibles par rapport aux vitesses d'étalement des germes déjà existants. Ainsi, la croissance se fait par l'expansion d'un unique germe qui vient recouvrir totalement la face cristalline avant la formation d'un autre germe. La vitesse de croissance de la face est alors proportionnelle à la fréquence de germination [12].

La germination polynucléaire, quant à elle, correspond à des fréquences de nucléation plus élevées par rapport à la vitesse d'étalement, donc à la germination simultanée de plusieurs germes sur la face du cristal. La vitesse de croissance de la face n'est plus proportionnelle à la fréquence de germination et est ainsi plus complexe [12].

2.6. Influence des impuretés

La présence d'impuretés au sein des cristaux peut modifier très fortement leurs propriétés. Si ces modifications sont parfois bénéfiques (dopage des semi-conducteur, propriétés de luminescence de matrices laser, …), elles peuvent être catastrophiques pour certaines applications comme la conversion de fréquence au LMJ où les matériaux sont utilisés aux limites de leur seuil de dommage optique. De plus, l'incorporation d'impuretés au sein des cristaux est anisotrope et dépend de la face considérée.

Dans le cas du KDP, comme décrit précédemment, les faces prismatiques présentent des ions K^+ et $H_2PO_4^-$ alors que les faces pyramidales présentent seulement des cations K^+. Ces dernières sont moins favorables à l'adsorption et à l'incorporation d'impuretés cationiques. A l'échelle macroscopique, l'incorporation sélective d'impuretés influence le développement des faces prismatiques. Par exemple, les impuretés métalliques de type M^{2+} et M^{3+} perturbent l'avancée des marches de croissance sur les faces prismatiques et en bloque la croissance, ce qui conduit à des cristaux de morphologie allongée selon l'axe c. Ainsi, l'ajout contrôlé de cations métalliques M^{3+} permet de contrôler le rapport d'aspect hauteur/largeur des cristaux de KDP et DKDP [19].

Sans aller jusqu'au blocage complet des faces prismatiques, la présence d'impuretés, en perturbant l'avancée des marches, peut conduire à des instabilités de croissance, à la création de nombreux défauts dans le volume, comme une augmentation de la densité de dislocations ou favoriser des inclusions de solution. Les impuretés en trop forte concentration peuvent ralentir l'avancement des marches au point de conduire à leur coalescence et à la génération de marches macroscopiques. La face cristalline peut alors prendre un caractère vicinal très fort (*tapering* en anglais), c'est-à-dire qu'on observe une croissance conique des faces latérales du cristal qui forment un angle marqué par rapport à l'orientation {100} normale des faces prismatiques [20].

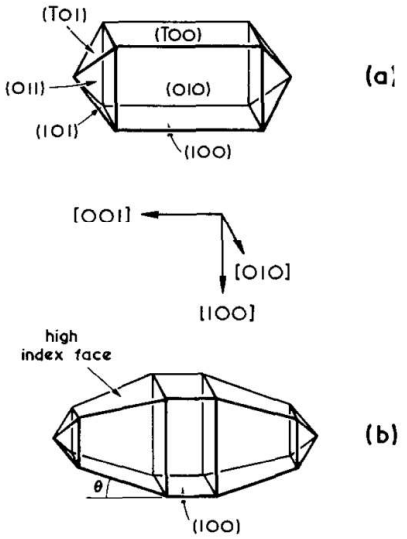


Figure 20 : Représentation du tapering sur le faciès du ADP d'après [20]

Expérimentalement, l'inhomogénéité d'incorporation d'impuretés métalliques di- et trivalentes a été démontrée de plusieurs manières. Le premier moyen utilisé a été l'ajout à la solution de croissance d'ions Cr^{3+} dont l'incorporation s'accompagne d'une coloration du cristal. On obtient alors des cristaux qui illustrent bien l'incorporation des ions Cr^{3+} de manière préférentielle au sein des secteurs prismatiques, Figure 21.

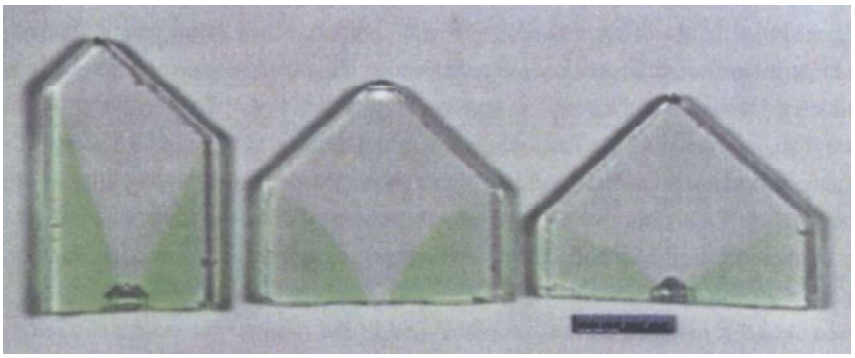


Figure 21 : Incorporation des impuretés au sein du secteur prismatique d'après [1]

Le dosage des impuretés présentes sous forme de traces dans les différents secteurs (valeurs présentées dans le tableau 2) montre bien que cette ségrégation d'impuretés cationiques dans les secteurs prismatiques est un mécanisme général.

	Seuil de détection	Matériau pur (ppb)	Secteur pyramidale (ppb)	Secteur Prismatique (ppb)
B	1000	14000	ND	ND
Na	300	86000	ND	ND
Mg	5	100	ND	D
Al	100	900	200	4400
Si	100	12000	D	390
Ca	100	3600	ND	ND
V	0.5	<80	0.1	6.0
Cr	100	2000	490	11000
Fe	50	5300	110	12000
As	200	<200	ND	D
Rb	10	10000	2600	2100
Sr	5	320	870	1800
Mo	10	790	66	1100
Sb	4	70	30	280
Ba	5	52	120	600

Tableau 2 : Distribution de la concentration d'impureté Ci en ng/g (1 ng/g = 1 ppb = 10^{-3} ppm) dans le matériau pur et dans les secteurs pyramidaux et prismatiques dans les cristaux du KDP d'après [1]

Au-delà des impuretés métalliques di- et trivalentes, l'inhomogénéité d'incorporation d'autres impuretés au sein des différents secteurs de croissance et des secteurs vicinaux qu'ils contiennent a également été étudiée [1]. L'incorporation de molécules organiques colorées (chromophores) au sein de solutions a permis cette fois de mettre en évidence une ségrégation dans les secteurs pyramidaux. Comme le montre la figure 22, l'incorporation se fait préférentiellement au sein des secteurs pyramidaux mais elle y est inhomogène. En effet, elle diffère selon les secteurs vicinaux selon la nature de l'impureté introduite en solution.

Lorsque l'impureté considérée est le *Chicago Blue*, ce sont les secteurs *Shallow* qui incorporent le plus d'impureté, tandis que l'impureté rouge (Amaranth Red) est préférentiellement incorporée dans les secteurs vicinaux de type *Steep*. De plus, dans ces deux

expériences, une accumulation d'impuretés est observée à la frontière entre les secteurs vicinaux (Figure 22).

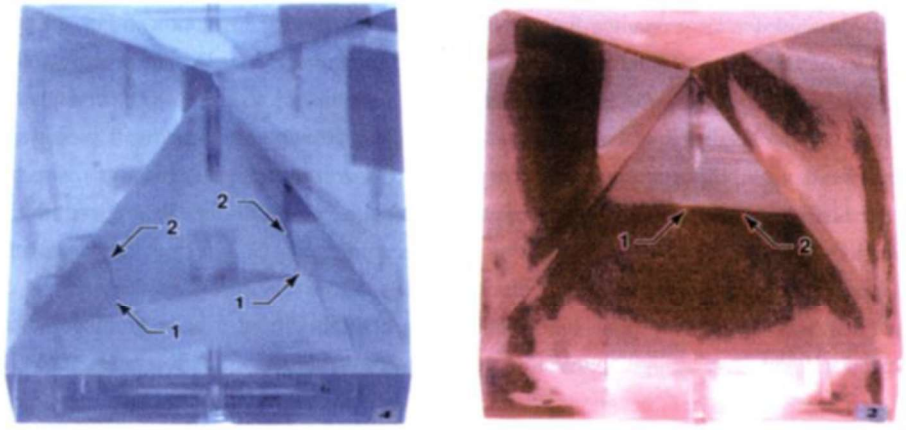


Figure 22 : Incorporation d'impureté organique (Chicago Blue et Amaranth Red) au sein des secteurs vicinaux avec 1) sommet d'un ensemble de secteurs vicinaux 2) limite entre les secteurs vicinaux d'après [1]

Ainsi, des impuretés métalliques de type M^{2+} et M^{3+} interagissent différemment avec les faces en cours de croissance.

Lors de la croissance, les impuretés perturbent l'avancée des marches de croissance sur les faces. Elles sont susceptibles de bloquer leur avancement et leur vitesse est alors réduite par le temps de désorption des impuretés. La cinétique de désorption qui permet à nouveau l'avancement de la marche est un processus activé thermiquement. Ainsi, suivant la température de croissance l'interaction entre marches et impuretés va être différente.

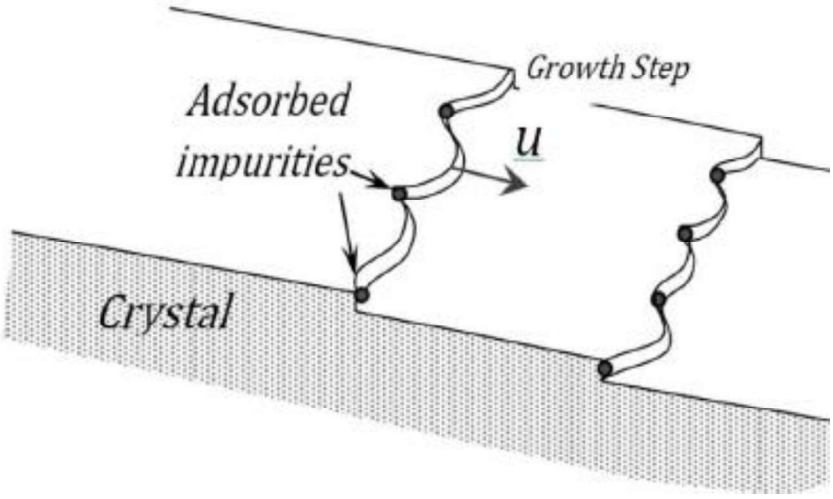


Figure 23 : Absorption d'impuretés sur les marches de croissance

Dans le cas des impuretés M^{3+} sur les faces prismatiques, c'est parce que ces impuretés ne se désorbent pas qu'elles peuvent complètement bloquer l'avancement des marches, ce qui conduit au *tapering*.

En l'absence de désorption ou si la vitesse de désorption est trop lente, les marches peuvent néanmoins avancer en incorporant les impuretés suivant la sursaturation. A sursaturation élevée, les marches peuvent avoir une courbure d'autant plus prononcée que la sursaturation est forte. Une marche pourra ainsi progresser entre deux impuretés qui la bloquent localement. Si une courbure assez prononcée est possible (forte sursaturation), la marche pourra se refermer derrière l'impureté, l'incorporant de fait, et reprenant sa progression. Ainsi, l'augmentation de la sursaturation permet de faire disparaître le *tappering* en cours de croissance. C'est pourquoi, généralement, les cristaux élaborés à forte sursaturation ont souvent des teneurs en impuretés plus importantes.

Ces expériences mettent donc bien en évidence que l'incorporation d'impuretés dépend du secteur de croissance considéré en raison des différences chimiques des faces. De plus, au sein d'une même face, les secteurs vicinaux possédant des orientations et des vitesses d'avancement de marche différentes peuvent également conduire à des anisotropies significatives d'incorporation d'impuretés. La sursaturation et la température, en modifiant les vitesses relatives d'avancement de marche et de désorption d'impureté peuvent également influer l'incorporation d'impuretés.

3. Méthodes de croissance appliquées aux cristaux de la famille du KDP

Le KDP et le DKDP sont des sels ioniques à fusion non congruente présentant, en outre, une transition de phase avant fusion (157-190°C selon le taux de deutérium). Leur croissance doit donc se faire en solution à basse température en utilisant un solvant polaire, l'eau étant le solvant généralement employé. Deux types de croissance en solution se distinguent : la croissance lente (R = 2-3 mm/jour) et la croissance rapide (R > 8-10 mm/jour). C'est communément l'abaissement de température qui est utilisé pour gérer la sursaturation. Cette méthode consiste à introduire une solution de croissance riche en sel dans un cristallisoir chauffé précisément à la température de saturation correspondante. La solution est ensuite progressivement refroidie, entrainant la baisse de la limite de solubilité X_o. Elle est alors

sursaturée ce qui permet la croissance du cristal. Par consommation du sel, cette croissance réduit la concentration de la solution. Pour maintenir la sursaturation, la température est abaissée continuellement de manière à maintenir des vitesses de croissance relativement stables. Les conditions de croissance diffèrent selon que l'on est en croissance lente ou rapide.

3.1. Croissance lente

La croissance lente de cristal par abaissement de température en solution aqueuse a été développée en 1949 pour les cristaux de grandes dimensions [21]. Pour ce type de croissance, les sursaturations utilisées sont modérées ($\sigma \approx$ 2-3%) afin d'éviter la nucléation parasite. L'écart à l'équilibre est donc réduit ce qui, en pratique, correspond à un abaissement lent de la température (croissance effectuée entre 50 et 30 °C avec une vitesse de refroidissement de 0,1 à 0,2 °C/jour et avec une vitesse de croissance de 1 à 2 mm/jour), grâce à un système représenté en figure 24.

Pour la croissance de cristaux géants par pousse lente, le germe utilisé, sous forme de lame z (perpendiculaire à l'axe cristallographique c) possède déjà les dimensions latérales du cristal final car la croissance se fait uniquement en hauteur, selon l'axe z (Figure 25). Lorsque les sursaturations sont faibles, l'effet d'impuretés métalliques introduites en solution est très marqué : les faces prismatiques sont bloquées et seul le secteur pyramidal croît. On parle alors de croissance mono-sectorielle, ce qui correspond en fait à 4 secteurs pyramidaux cristallographiquement équivalents. Ce procédé possède néanmoins plusieurs désavantages : l'abaissement de température cause une dérive des propriétés thermodynamiques, hydrodynamiques et chimiques du système solution/cristal (formation de défauts ponctuels, lacunes impuretés, etc.) et l'abaissement de la température n'étant pas parfaitement linéaire, cela induit des variations de sursaturation au cours de la croissance ce qui est défavorable pour la qualité cristalline (inhomogénéités, bandes de croissance).

De plus, l'obtention d'un germe de grandes dimensions est difficile car il nécessite au préalable un cristal (lames) de grandes dimensions. Ce germe n'étant pas fermé par des faces de croissance stables (faces pyramidales) mais par une face (001), la croissance débute par la reconstruction d'une morphologie stable du germe. Dans le cas de germes à très grande section, cette reconstruction est d'autant plus délicate à réussir que la zone correspondante est très étendue, sans oublier qu'elle rend une partie significative du cristal inutilisable (*capping zone*), comme le montre la figure 25 [22].

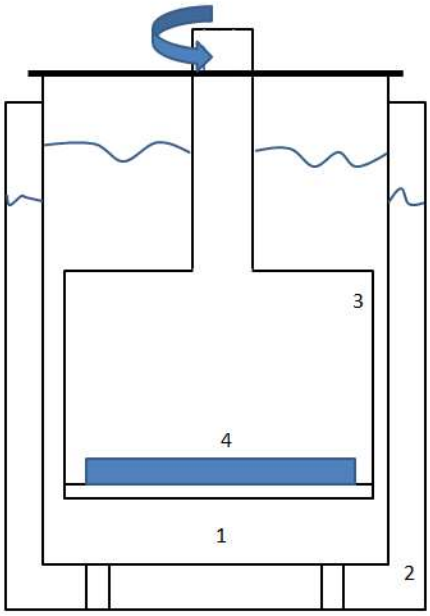


Figure 24 : Système de croissance lente par abaissement de température 1) cuve de croissance de 1000 L, 2) bain-marie 3) plateforme 4) germe de grande section

De manière générale, les vitesses de croissance résultant de l'abaissement lent de température sont de l'ordre de 1 à 2 mm/j. Obtenir, avec de telles vitesses, des cristaux d'excellente qualité optique pour en extraire des plaques « doubleur » ou « tripleur » de 40 cm de côté nécessite plus d'un an. Mais c'est à ce jour la seule méthode industrialisée permettant d'obtenir des cristaux de DKDP géants. On mesure bien la difficulté à maintenir un bon contrôle des conditions de croissance sur de telles durées et donc l'intérêt de réaliser des croissances plus rapides.

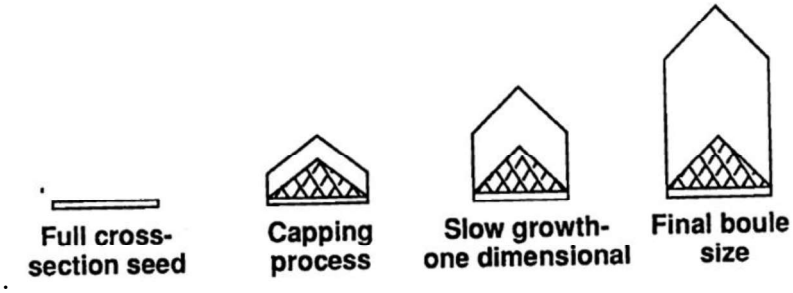


Figure 25 : Illustration de croissance lente par abaissement de température à partir d'un germe de grande taille tirée de [22]

Pour obtenir des cristaux plus rapidement, il est nécessaire d'augmenter la sursaturation de la solution tout en évitant la nucléation parasite. Le contrôle de la nucléation, donc de l'élargissement de la zone métastable est un élément clef des croissances rapides.

3.2. Croissance rapide

Plusieurs modifications ont été apportées au système précédent afin de pouvoir augmenter la sursaturation sans avoir de la nucléation parasite. Le changement le plus important a été développé par Natalia Zaitseva en 1999 qui créa un système de filtration de solution appelé *Continuous Filtration System* ou CFS, qu'elle a introduit dans le montage de croissance par abaissement de température [2,9]. Ce système, illustré figure 26, avait pour but initial la préparation de la solution avant la croissance par ultrafiltration (seuil de rétention de 20 nm) afin d'en éliminer toute particule étrangère, évitant la nucléation hétérogène, élargissant ainsi la zone métastable. Pour éviter la cristallisation dans le filtre, la solution de croissance était chauffée au-dessus de la température de saturation (surchauffe de + 20°C environ). La solution filtrée était ensuite refroidie avant d'être réinjectée dans le réacteur de croissance.
Ce conditionnement avant croissance a effectivement permis d'éviter la nucléation parasite à fortes sursaturations. Ce n'est que dans un second temps qu'il est apparu bénéfique de maintenir la circulation et la surchauffe de la solution dans le système de filtration au cours de la croissance (d'où le terme « *Continuous* ») afin d'accéder à des sursaturations plus élevées en inhibant la nucléation secondaire et primaire homogène.

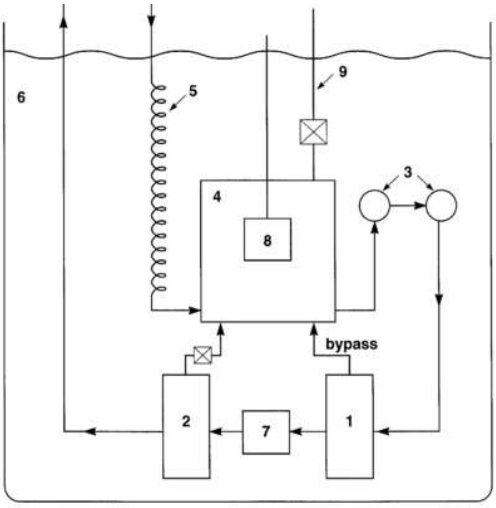


Figure 26 : Illustration du CFS 1) filtre 0,5 µm, 2) filtre 0,02 µm , 3) pompes, 4) accumulateur, 5) section de chauffe 6) bain-marie, 7) mesure du flux, 8) capteur de conductivité, 9) évent. Schéma d'après [2]

Chauffer la solution contribue à dissoudre les agrégats souscritiques (rayon < r_c) pouvant apparaître en solution par attrition (nucléation secondaire) ou spontanément (nucléation primaire homogène) avant qu'ils n'atteignent la taille critique et ne deviennent

thermodynamiquement stables. Cela inhibe significativement la nucléation parasite et la sursaturation peut être portée à 26%, permettant d'augmenter très fortement la vitesse de croissance jusqu'à 50-60 mm/j. Pour la croissance rapide de cristaux de KDP géants, des sursaturations moins élevées sont utilisées afin d'assurer des croissances stables et une bonne qualité cristalline. Les vitesses selon l'axe z sont de l'ordre de 12 à 15 mm/jour et des cristaux de 300 kg sont obtenus en 2 mois [2].

Outre une réduction du temps d'élaboration, la filtration en continu de la solution s'accompagne d'une amélioration de la qualité des cristaux obtenus. Les cristaux sont d'une grande qualité optique, homogènes et avec très peu de défauts (des dislocations essentiellement). La qualité cristalline est un paramètre extrêmement important car il conditionne fortement certaines propriétés optiques clef comme l'absorption résiduelle ou le seuil de dommage optique. Dans le cas des croissances rapides, les impuretés s'incorporant plus facilement dans le cristal à fortes sursaturations, l'utilisation du CFS a été couplée à une sélection drastique des différents éléments du réacteur (compatibilité chimique, haute pureté). L'application de sursaturations élevées a eu des conséquences sur la forme du germe car dans ce cas l'effet de blocage des faces prismatiques par les impuretés métalliques présentes dans la solution est moins marqué. C'est un germe aux dimensions centimétriques qui est placé au centre de la plateforme de croissance et son développement se produit dans toutes les directions. Ce germe possède également une face (001) instable mais sa faible taille (germe dit « ponctuel ») induit une zone de reconstruction beaucoup plus petite que dans le cas de la croissance lente, comme le montre la figure 27.

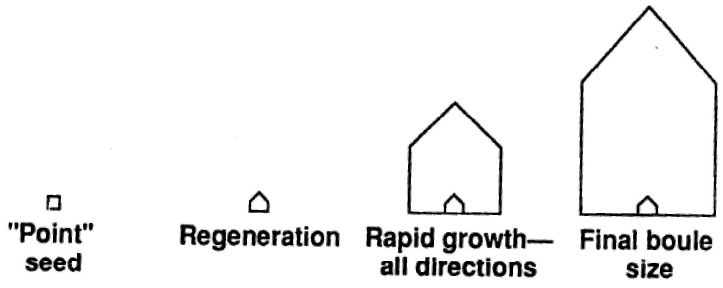


Figure 27 : Illustration d'une croissance rapide à partir d'un germe « ponctuel » tiré de [22]

Ce procédé développé dans les années 90 est bien établi et extrêmement reproductible. L'ensemble des cristaux géants de KDP pour les installations de fusion inertielles NIF et LMJ sont élaborés par cette méthode. Néanmoins, étant basée sur l'abaissement de température, il

en résulte des variations de température et sursaturation au cours de la croissance. Si celles-ci restent acceptables pour le KDP, elles sont rédhibitoires pour la croissance rapide de cristaux DKDP. Ces derniers étant des compositions intermédiaires de la solution solide ($K(H_{(1-x)}D_x)_2PO_4$), toute variation de température et/ou de sursaturation influe sur le taux d'incorporation de l'hydrogène et du deutérium. On observe donc systématiquement des inhomogénéités de composition isotopique dans les cristaux de DKDP obtenus par abaissement de température, ce qui rend ce système inutilisable pour le DKDP.

Un nouveau réacteur de croissance a donc été développé afin de réaliser des croissances rapides selon des conditions stationnaires : sursaturation et température de croissance constantes.

3.3. Présentation du réacteur de cristallogenèse utilisé durant cette étude

Afin de conserver des paramètres de croissance constants, la sursaturation de la solution ne doit plus être créée par abaissement de température. Un système par circulation de solution a été développé à l'Institut Néel [23]. Il se compose de trois zones : une zone de dissolution du soluté, un CFS afin d'éviter la nucléation parasite et une zone de croissance (Figure 28). La solution circule en continu entre ces trois zones durant la croissance du cristal.

L'ajout d'une zone de dissolution de sel, à plus haute température que celle de la croissance, fixe de manière très précise la sursaturation dans la zone de croissance sans en faire varier la température au cours de la croissance. En effet, la zone de dissolution contient du sel nourricier qui va saturer la solution à une température choisie et maintenue constante. La solution est transportée dans la zone de croissance maintenue à une température plus basse. C'est l'écart entre la température des zones de saturation et de croissance qui créé la sursaturation. Cette sursaturation est parfaitement constante pour peu que l'on ne fasse pas varier les températures de saturation et de croissance régulées au centième de degré. On dispose ainsi d'un système permettant de réaliser des croissances à température et sursaturation parfaitement stationnaires.

Afin de pouvoir réaliser ces croissances en régime de croissance rapide, il faut élargir la zone métastable. La solution traverse un CFS entre le réacteur de saturation et celui de croissance. La combinaison d'un filtre à 20 nm et d'une zone de chauffe (au moins 20°C au-dessus de la

saturation) réduit les agrégats sous-critiques, les cristallites parasites et empêche les particules étrangères d'atteindre le réacteur de croissance.

Cette dissociation en trois zones autorise l'intervention sur les différentes parties de l'installation sans pour autant affecter les autres. Si le sel nourricier devient insuffisant dans la cuve de dissolution, il est possible d'en rajouter sans affecter la croissance.

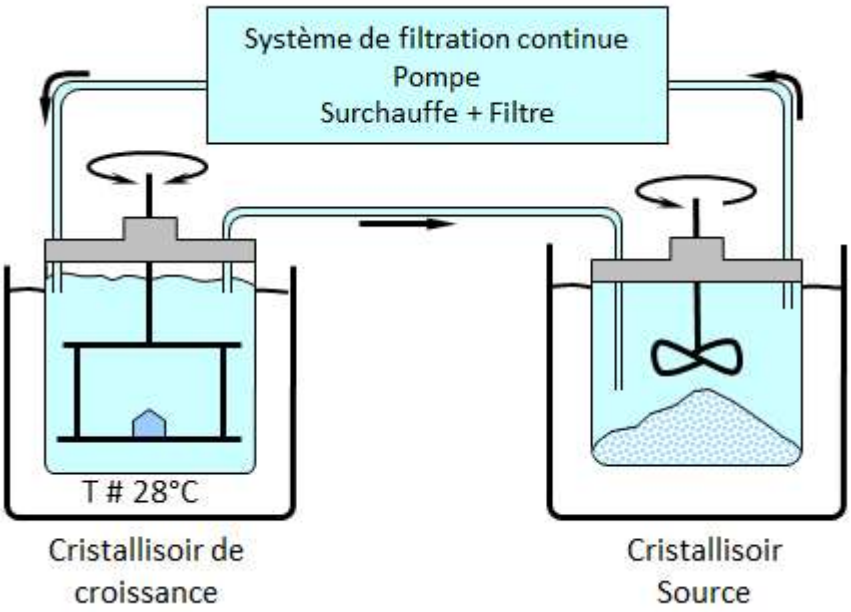


Figure 28 : Système par circulation de solution

Outre une composition isotopique homogène du DKDP, ces conditions de croissance constantes (température, sursaturation) limitent la formation de défauts liés aux contraintes thermiques. La température de croissance utilisée étant proche de la température ambiante, la sortie du cristal est plus facile et le risque de fissuration est réduit (minimisation de contraintes dans le cristal).

Ce système possède néanmoins des inconvénients. En effet, l'utilisation d'une cuve de dissolution et donc de sel en solution est une source de cristallites qui peut être autant d'amorces de nucléation parasite. Le rôle du CFS est donc primordial, bien plus que dans le cas du réacteur de croissance par abaissement de température. Il ne doit pas seulement éliminer de la solution les quelques agrégats qui auraient pu se former dans le réacteur de croissance, mais il doit aussi éliminer tous les agrégats liés à d'éventuelles dissolutions incomplètes de particules de sel dans la zone de saturation. Ce point étant critique, des moyens ont été identifiés pour améliorer drastiquement l'efficacité du CFS. Il a ainsi été

montré, qu'au besoin, l'application d'ultrasons à la solution dans le CFS permettait d'éliminer tous les agrégats en quelques instants [4]. Cette solution n'a pas été retenue dans le système de croissance utilisée pour cette étude. Par ailleurs, l'utilisation d'une cuve de croissance et d'une cuve de dissolution engendre la présence de nombreux raccords et de tuyaux en contact avec la solution qui peuvent agir comme site préférentiels pour la nucléation parasite (nucléation hétérogène). Afin d'éviter ce problème, l'ensemble des raccords utilisés minimise les volumes morts (volume où la solution pourrait stagner). D'autre part, les arrivées et départs de solution du réacteur de croissance se font par un système de sondes telles que celles développées par Zaitseva qui assurent le passage entre l'air et la solution du tuyau de transport de la solution depuis le CFS [2]. Les cristallisoirs de saturation et de croissance du système installé au CEA Le Ripault ont un diamètre de 300 mm et une hauteur de 250 mm. Ces dimensions sont compatibles avec l'utilisation d'une plateforme de croissance homothétique de celles utilisées pour les croissances industrielles du KDP avec des dimensions réduites (diamètre 250 mm, hauteur 200 mm). Pour améliorer le rendement de production de plaques « doubleur » ou « tripleur » en termes de plaques par unité de volume du cristal, un deuxième type de plateforme est utilisé. Le plateau inférieur de la plateforme a un diamètre de 250 mm mais l'espace avec le plateau supérieur est réduit à 50 mm. Le germe positionné au centre du plateau inférieur n'est plus orienté « z cut » mais découpé dans une plaque orientée « doubleur » ou « tripleur » selon le cas. Après reconstruction de la « *capping zone* », le cristal se développe jusqu'à toucher le plateau supérieur, puis contraint par le plateau supérieur, il se développe latéralement. On appelle ce type de croissance « croissance entre plaques ». Les plaques monocristallines sont alors découpées dans les plans parallèles au plateau ce qui limite les pertes (Figure 29).

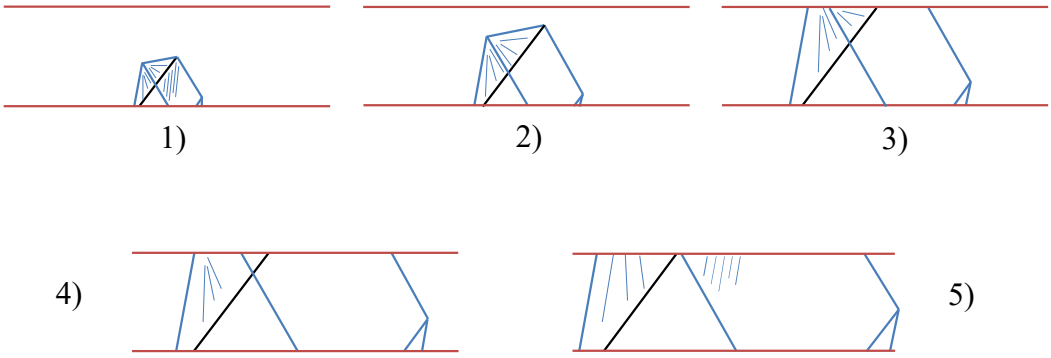


Figure 29 : Représentation des étapes de croissance d'un cristal orienté « doubleur » dans la croissance entre plaques

Ce système de croissance permet d'appliquer de fortes sursaturations, entre 10 – 30 %, ce qui conduit à des vitesses de croissance supérieures à 10 mm/jour. Comme mentionné précédemment, afin d'éviter toute pollution de la solution, les matériaux formant les différentes parties du système sont chimiquement inertes, comme ceux utilisés pour la croissance de KDP géants. Ce système, installé au CEA Le Ripault, permet de produire des cristaux de DKDP de grande taille (20 x 20 x 10 cm^3 en croissance libre et 20 x 20 x 5 cm^3 en croissance entre plaques) par croissance rapide, avec une faible densité de défauts et une excellente homogénéité de composition isotopique (voir la figure 30).

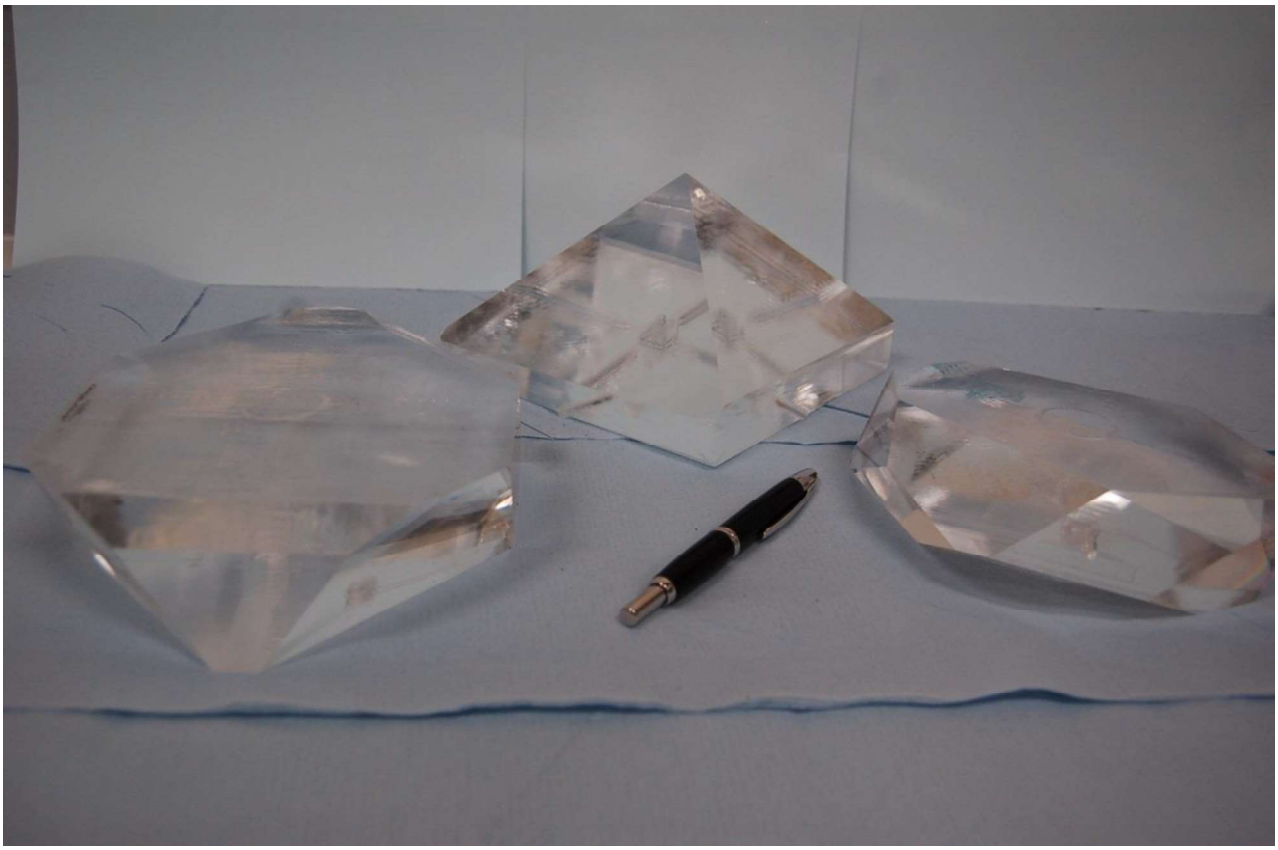


Figure 30 : Cristaux issus du système de croissance au laboratoire du CEA Le Ripault. Au fond, un cristal croissance libre de DKDP 70%, à gauche, un cristal de DKDP 70% orienté « tripleur » et à droite un cristal de KDP orienté « doubleur »

Bien qu'une inspection visuelle de ces cristaux les montres exemptes de défauts, leur utilisation à forte puissance laser, comme dans une installation telle que le LMJ, impose des caractéristiques drastiques. C'est pourquoi des caractérisations optiques poussées de ces premiers cristaux de DKDP ont été réalisées.

4. Présentation du problème : Études optiques des plaques de DKDP réalisées au CESTA

Les cristaux de KDP et de DKDP sont utilisés comme optique de conversion de fréquence pour le LMJ. Afin de pouvoir remplir cette tâche, il est nécessaire que les optiques répondent à un certain nombre de spécifications : avoir une bonne transmission dans l'ultra-violet et le visible, une bonne tenue au flux laser et également une bonne homogénéité d'indice de réfraction. En effet, toute inhomogénéité des lames monocristallines entraine une perturbation du front d'onde laser en transmission. Le front d'onde est extrêmement important dans une installation comme le LMJ car il conditionne, entre autre, la capacité à focaliser le faisceau sur la cible.

4.1. Définition du front d'onde

Par définition, une surface d'onde, ou front d'onde, est la surface pour laquelle l'onde a une même phase à un instant donné. La surface d'onde dépend donc de la phase, qui elle-même dépend du chemin optique parcouru par l'onde comme le montre l'équation 21.

$$\boldsymbol{\varphi(\vec{r}) = \frac{2\pi\delta(\vec{r})}{\lambda} \quad \text{avec } \delta(\vec{r}) = nc\tau(\vec{r})} \qquad \textbf{Équation 21}$$

Avec φ la phase, δ le chemin optique, n l'indice de réfraction, c la vitesse de la lumière et τ le retard du chemin optique. Ce paramètre est extrêmement important, il est fortement influencé par la qualité des optiques où toute inhomogénéité d'indice entraine un décalage de phase qui affecte le front d'onde après la traversée de l'optique.

Afin de mesurer la surface d'onde, un analyseur de Shack-Hartmann a été utilisé. Ce système est composé d'une matrice de microlentilles au foyer desquelles est placée une caméra CCD [24], comme l'illustre la figure 31. Ce système a été développé par Hartmann en 1880 qui voulait décomposer le front d'onde à partir d'une grille trouée et modifié par Shack en 1970 en remplaçant la grille par une matrice de microlentille [24]. La variation de la position des tâche-images indiquera ainsi les modifications de la surface d'onde.

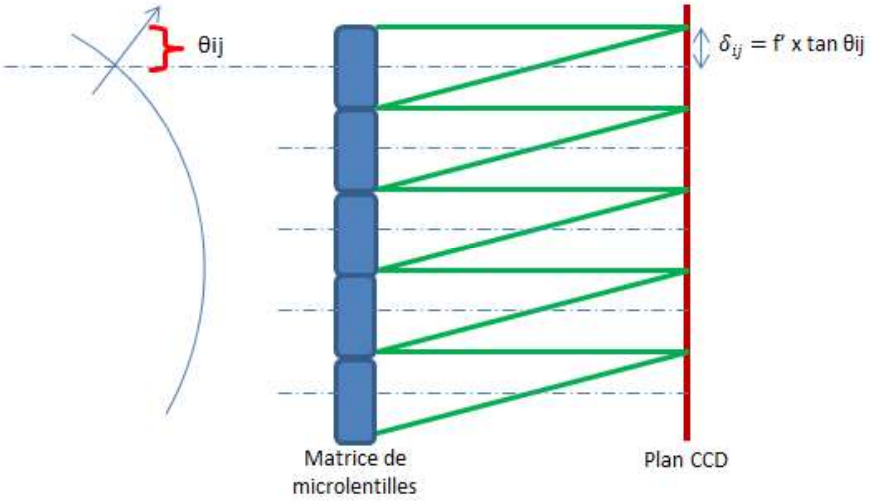


Figure 31 : Illustration du système Hartmann-Shack, du fonctionnement de la matrice de microlentilles

Une courbure de la surface d'onde est ainsi mesurée à partir de la position des tâches-images des microlentilles dans le plan du détecteur. Les pentes locales du front d'onde tan(θ_{ij}) sont déduites, grâce aux équations 22, pour remonter ensuite à la surface d'onde.

$$\begin{cases} \boldsymbol{\delta_{ij}} = \sqrt{\boldsymbol{x_{ij}^2} + \boldsymbol{y_{ij}^2}} \\ \frac{d\Delta_{ij}}{dr} = \tan(\boldsymbol{\theta_{ij}}) = \frac{\delta_{ij}}{f'} \end{cases}$$

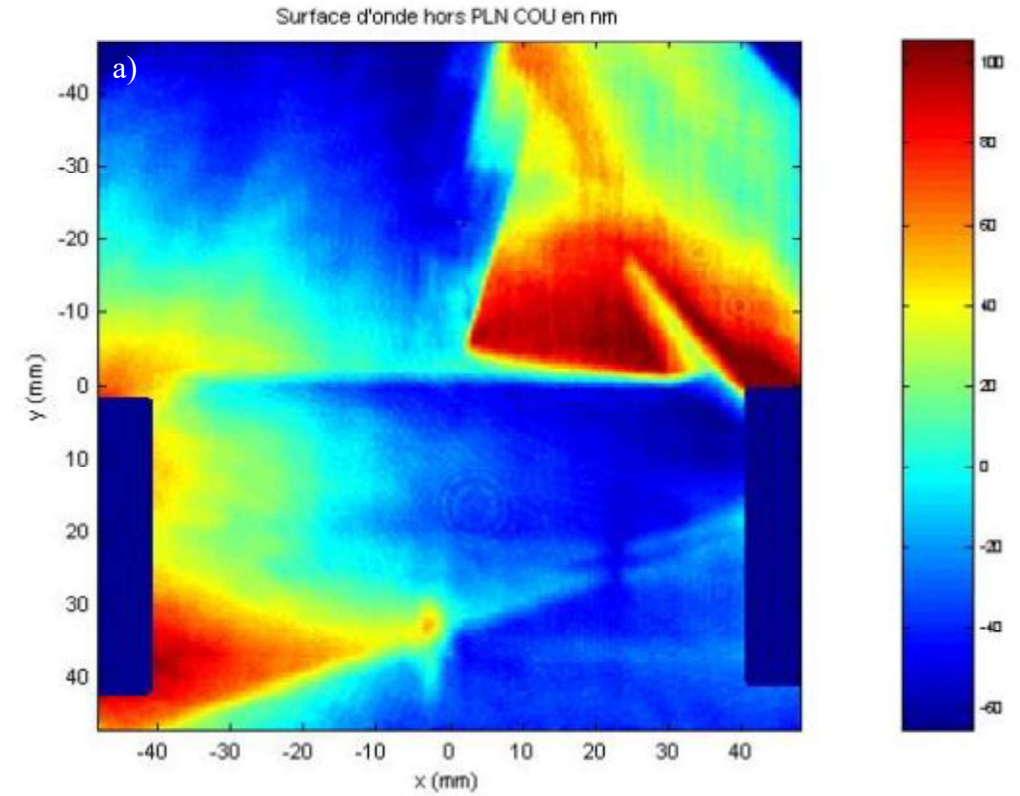
Équation 22

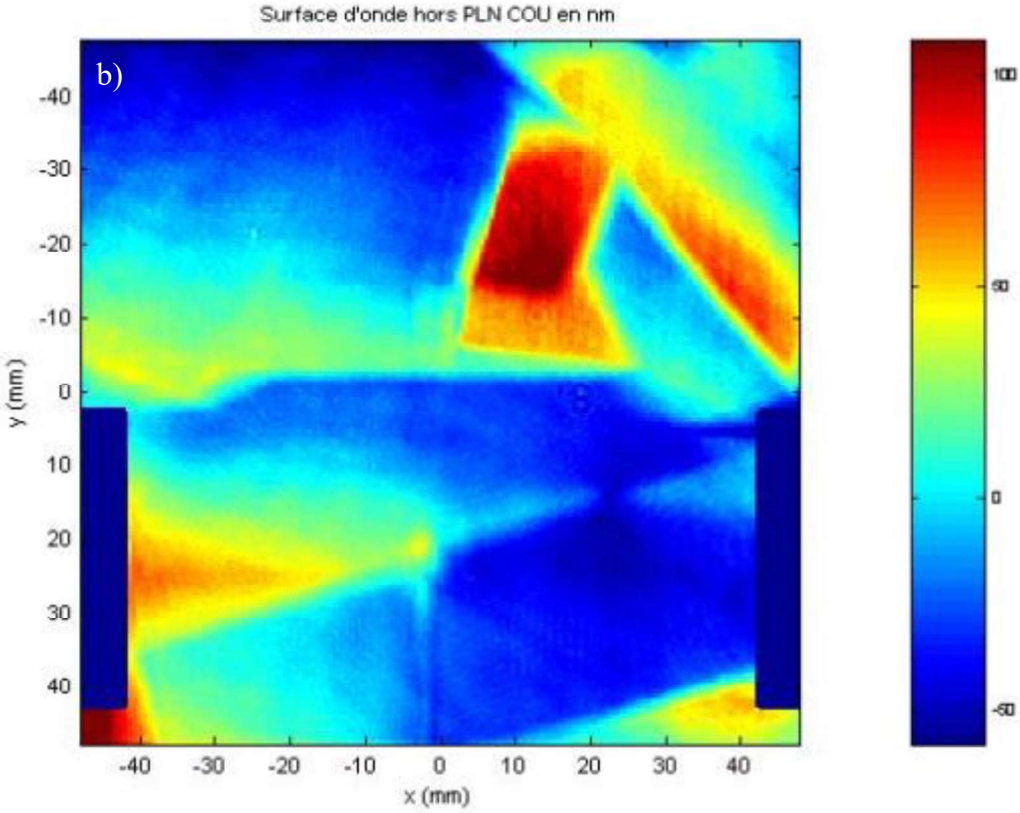
Avec f' le point focal d'une lentille, δ_{ij} la position de la tâche et tan(θ_{ij}) la pente locale du front d'onde [24]. L'homogénéité de la surface d'onde étant essentielle pour respecter les spécifications des optiques pour le LMJ, des mesures de surfaces d'onde ont été effectués sur nos optiques.

4.2. Étude du front d'onde des cristaux de DKDP

La caractérisation du front en sortie de lames cristallines est réalisée au Département Laser de Puissance du CEA/Cesta. Les premiers échantillons caractérisés sont 4 plaques de 10 cm x 10 cm de DKDP orientées tripleur (Figure 6), issues de cristaux obtenus grâce au montage pilote décrit précédemment, à une température de 28°C pour la cuve de croissance, de 32°C pour la cuve de dissolution, soit une sursaturation σ = 5%. Les cartographies de la figure 32 montrent les résultats obtenus. Ces cartographies de surface d'onde présentent les décalages de front d'onde en nm, c'est à dire en variations équivalentes de chemin optique δ(r). Un décalage de front d'onde positif (rouge) correspond à une avance de phase alors qu'un décalage de front d'onde négatif (bleu) correspond à un retard de phase. Elles montrent sur les deux

cartographies a) et b), des formes triangulaires rouges qui contrastent fortement avec les zones limitrophes bleues.





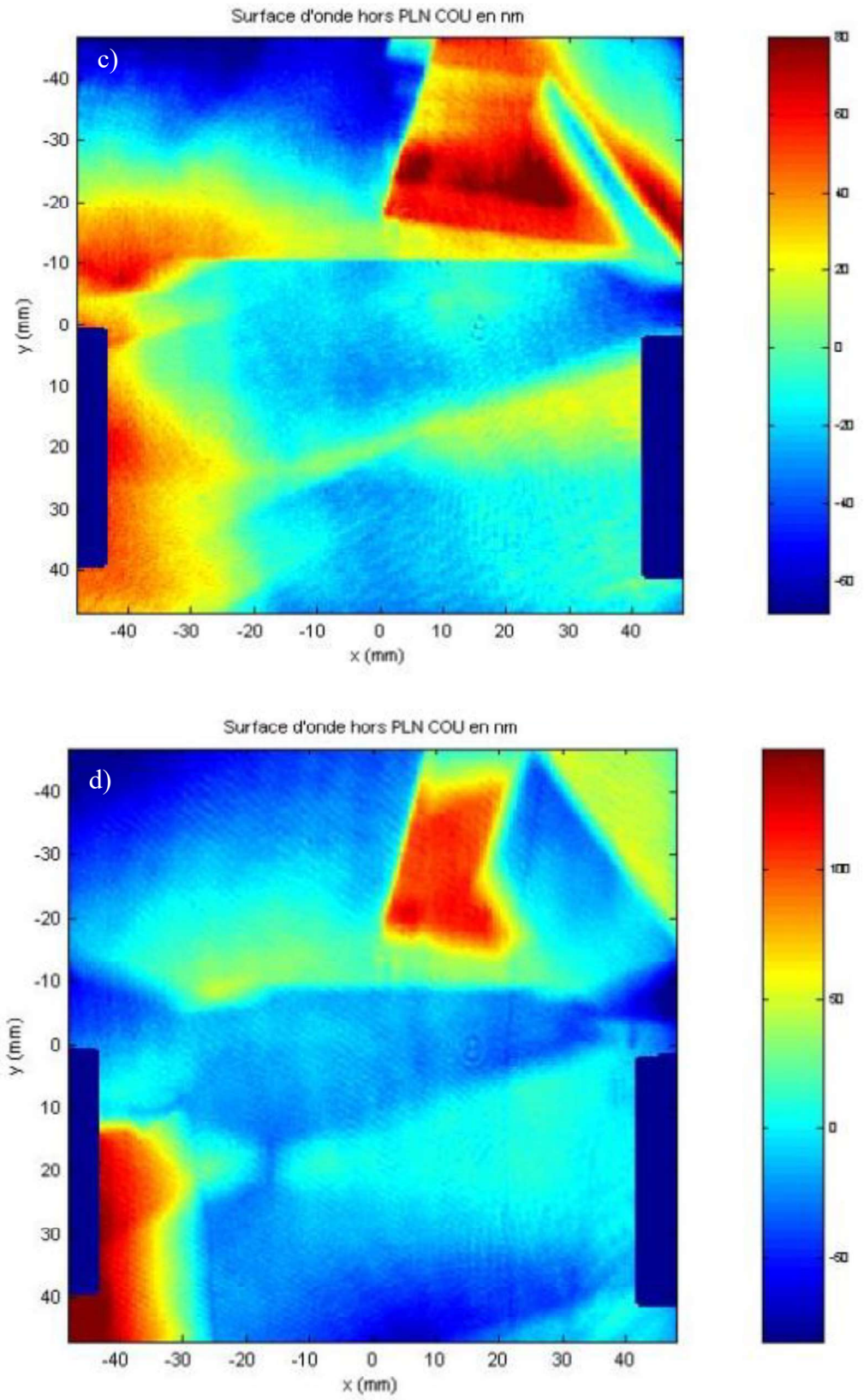


Figure 32 : Surface d'onde de plaques de DKDP orientée tripleur. a) échantillon 12-236 b) échantillon 12 – 237 c) échantillon 12 – 336 d) échantillon 12 -337)

Ces mêmes contrastes sont observés sur les cartographies c) et d). On observe également des zones de contrastes dans les coins en bas à gauche de ces cartographies. Ce sont ces différences très marquées de surface d'onde qui peuvent poser problème lors de l'utilisation de ces cristaux comme lame tripleur de fréquence du LMJ.

La localisation très spécifique de ces zones de contraste que l'on retrouve systématiquement sur plusieurs lames monocristallines de DKDP suggère que ces inhomogénéités optiques correspondent à un type de défaut récurant généré durant la croissance des cristaux. Il est donc essentiel d'en déterminer l'origine et de comprendre la cause de leur localisation spécifique.

Les origines connues de déformations optiques dans les lames de DKDP, pouvant être la cause des contrastes observés, sont une inhomogénéité en deutérium, la présence d'impuretés ou de défauts structuraux (lacunes), mais aussi des défauts de planéité des optiques [25, 26]. Chacune de ces hypothèses a été explorée durant ces travaux de thèse.

4.3. Le « *crazing* » dans les cristaux de DKDP

Le « *surface crazing* » (ou craquelage de surface en français) est une dégradation de surface observée sur les cristaux de DKDP qui résulte de l'échange isotopique entre les atomes d'hydrogène de l'humidité de l'air et le deutérium du DKDP [27]. Cet échange isotopique conduit à l'apparition d'une couche d'échange appauvrie en deutérium plus ou moins épaisse. Cet échange s'accompagne d'une variation des paramètres de mailles provoquant des contraintes qui, *in fine*, peuvent aboutir à la fissuration de cette couche d'échange.

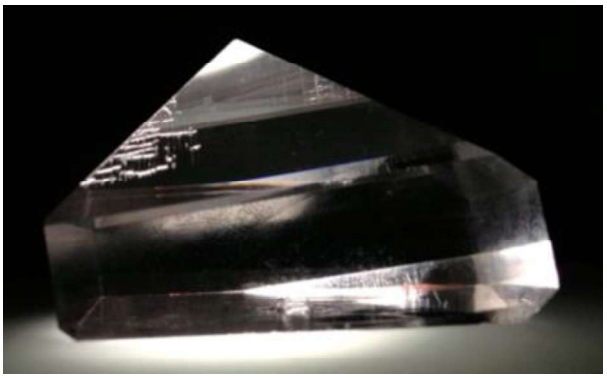


Figure 33 : Illustration du Crazing sur un cristal de DKDP tiré de [28]

Il a été mis en évidence que le *crazing* est un phénomène propre au secteur pyramidal et plus particulièrement au secteur vicinal *Shallow,* (Figure 33) [28]. Ce phénomène a été étudié par différentes techniques telles que la spectroscopie micro Raman pour l'évolution de la couche

d'échange ou les analyses chimiques par spectrométrie de masse couplée à un plasma inductif (ICP-MS) afin de voir l'évolution des impuretés au sein des différents secteurs vicinaux [28]. Ces expériences ont mis en évidence une corrélation entre l'importance de l'échange isotopique, le taux d'incorporation d'une impureté (le silicium) et la vitesse d'avancement des marches dans chaque secteur vicinal. En effet, un rapport de vitesse de 1 :2 :4 est observé entre les marches des secteurs *Steep*, *Intermédiaire* et *Shallow* et ce même ratio est observé pour la quantité de silicium présent dans chacun de ces secteurs.

L'incorporation du silicium au sein du cristal pourrait donc expliquer le *crazing*. Dans le cas des cristaux de la référence [28], le silicium proviendrait du réacteur lui-même (les cuves de saturation et de croissance étant en silice) et serait présent sous forme de H_4SiO_4 dans la solution. Il s'incorporerait à la face (101) sous la forme ionique $H_3SiO_4^-$ entrainant la formation d'un défaut ponctuel dans le réseau de liaison hydrogène appelé « Bjerrum D ». Ce défaut correspond à une liaison hydrogène où deux protons sont mis en jeu. Autrement dit, c'est une liaison qui n'est pas constituée d'un donneur et d'un receveur de proton, mais de deux donneurs. La relaxation de ce défaut se fait par transfert du proton excédentaire vers un autre accepteur de proton créant par là même un autre défaut Bjerrum D. La relaxation successive de cette suite de défauts conduit, *in fine*, à une augmentation de la mobilité des protons, donc de la vitesse d'échange isotopique dans le DKDP qui est proportionnelle à la concentration en impuretés. La relaxation du défaut ponctuel dans le réseau de liaison hydrogène par perte d'un proton des anions $H_3SiO_4^-$ conduit à la formation de $H_2SiO_4^{2-}$ qui au sein de la structure correspond à un défaut de charge. La compensation de charge peut alors être rétablie par oxydation de $H_2SiO_4^{2-}$ en $H_2SiO_4^-$ par capture d'un trou [29].

Cette corrélation entre secteurs vicinaux, taux d'impureté et échange isotopique est une piste intéressante concernant les problèmes de *crazing* et d'inhomogénéité optique rencontrés dans les premiers cristaux de DKDP. Néanmoins, la source d'impureté de silicium qui était présente (cuves en silice) lors des croissances antérieures réalisées par J. Leroudier à l'Institut Néel, (Figure 33 [4]) est absent du réacteur pilote utilisé au CEA Le Ripault pour l'élaboration des cristaux dans lesquels ont été découpées les lames étudiées au CEA/Cesta De plus, aucune indication n'est donnée sur d'éventuelles conséquences de ces gradients de concentration en Si sur les propriétés optiques du matériau.

5. Conclusion

Le développement d'une nouvelle méthode de croissance en conditions stationnaires permet d'effectuer des croissances rapides dans des conditions stables, où les températures de croissance et de dissolution sont contrôlées au centième de degrés. Les différentes parties du système étant séparées, il est possible d'intervenir sur l'installation pendant une croissance. L'utilisation du CFS permet d'effectuer des croissances rapides (vitesse de croissance de 10 mm/jour) avec de fortes sursaturations (10-30%), constantes tout au long de la croissance. Les cristaux de DKDP obtenus grâce à ce système possèdent une faible densité de défauts et une excellente homogénéité de composition isotopique. Cependant, la méthode conduit à l'apparition de déformations optiques, observées en surface d'onde, au sein des cristaux obtenus par croissance entre plaques. Ces déformations optiques semblent propres à ce système de croissance. Les cristaux ainsi obtenus ne répondent pas aux spécifications imposées par le Laser Mégajoule.

Un défaut de surface, le *crazing*, est également présent sur les cristaux de DKDP, en raison d'un échange isotopique entre l'hydrogène et le deutérium. Il apparait notamment sur les faces des plaques « tripleur » après polissage les rendant inutilisables pour la conversion de fréquences. Il a été démontré que ce phénomène était localisé de manière spécifique au sein du cristal [28], sur le secteur vicinal *shallow*. Les mécanismes de croissance mis en jeu sont donc essentiels pour la compréhension de ce problème.

Des études réalisées sur l'origine potentielle de ces défauts ont permis d'émettre plusieurs hypothèses (inhomogénéité en deutérium, gradient d'impuretés, défauts de surface des lames, crazing, etc.) qui n'ont jamais été confirmées. Ce point est l'objectif central de ces travaux de thèse.

Références

[1] Zaitseva, Rapid Growth of KDP-type Crystals, Progress in crystal growth and characterization of materials, 43 (2001) 1-118.

[2] N. Zaitseva, J. Atherton, R. Rozsa, L. Carman, I. Smolsky, M. Runkel, R. Ryon, L. James, Design and benefits of continuous filtration in rapid growth of large KDP and DKDP crystals, Journal of crystal growth, 197 (1999) 911-920.

[3] X. Ren, D. Xu, D. Xue, Crystal growth of KDP, ADP, and KADP, Journal of Crystal Growth, 310 (2008) 2005-2009.

[4] J. Leroudier, Croissance rapide en solution de cristaux pour l'optique non linéaire quadratique, Thèse, Life Science, Université de Grenoble, (2011).174p

[5] P. Franken, A.E. Hill, C.e. Peters, G. Weinreich, Generation of optical harmonics, Physical Review Letters, 7 (1961) 118.

[6] J. Teyssier, Réalisation de guides d'ondes pour l'optique non-linéaire. Développement de nanocomposites inorganiques, Thèse, Physique Atomique, Université de Savoie, (2004) Français, 191p

[7] R.W. Boyd, Nonlinear optics, in: Handbook of Laser Technology and Applications (Three-Volume Set), Taylor & Francis, 2003, pp. 161-183.

[8] V. Lozhkarev, G. Freidman, V. Ginzburg, E. Khazanov, O. Palashov, A. Sergeev, I. Yakovlev, Study of broadband optical parametric chirped pulse amplification in a DKDP crystal pumped by the second harmonic of a Nd: YLF laser, LASER PHYSICS-LAWRENCE, 15 (2005) 1319.

[9] Zaitseva, Rapid growth of large-scale (40-55 cm) KH2PO4 crystals, Journal of Crystal Growth, 180 (1997) 255-262.

[10] P.J. Wegner, M.A. Henesian, D.R. Speck, C. Bibeau, R.B. Ehrlich, C.W. Laumann, J.K. Lawson, T.L. Weiland, Harmonic conversion of large-aperture 1.05-µm laser beams forinertial-confinement fusion research, Appl. Opt., 31 (1992) 6414-6426.

[11] N. Sax, R. Lewis, Hawley's Condensed Chemical Dictionary , 16th Edition, 261Van Nostrand Reinholf, New York, NY, (1987) 1175.

[12] S.V. François PUEL, Denis MANGIN, Cristallisation - Aspects théoriques, Technique de l'Ingénieur, J2710 V2 (2005).

[13] J.H. SCHMITT, Thierry IUNG Durcissement des alliages métalliques - Impact de la microstructure sur la déformation plastique, Technique de l'Ingénieur, M4340 V2

[14] J.-L. Martin, Dislocations et plasticité des cristaux, Institut of physics, PPUR presses polytechniques, 2000.

[15] Y.-I. Kwon, B. Dai, J.J. Derby, Assessing the dynamics of liquid-phase solution growth via step growth models: From BCF to FEM, Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials, 53 (2007) 167-206.

[16] J.J. De Yoreo, P.G. Vekilov, Principles of crystal nucleation and growth, Reviews in mineralogy and geochemistry, 54 (2003) 57-93.

[17] F. Liu, Z. Lisong, G. Yu, X. Sun, Effect of pH value on the growth morphology of KH2PO4 crystal grown in defined crystallographic direction, Crystal Research and Technology, 50 (2015) 164-170.

[18] Sangwal, On the growth hillock vicinality and normal growth rates of the (1 0 1) face of KDP crystals, Journal of Crystal Growth, 194 (1998) 214-219.

[19] Zaitseva, The effect of impurities and supersaturation on the rapid growth of KDP crystals, Journal of crystal growth, 204 (1999) 512 – 524.

[20] R.J. Davey, Growth of the (101) faces of ammonium dihydrogen phosphate, Journal of crystal growth, 23 (1974) 89 - 94

[21] A. Holden, Growing single crystals from solution, Discussions of the Faraday Society, 5 (1949) 312-315.

[22] K.M. J.J. De Yoreo, R. Vital, N.P. Zaitseva and L.N. Rashkovich, A process for rapid growth ok KDP, R1D Magazine X37097 (1994).

[23]J. Leroudier, Nucleation Control and Rapid Growth of KDP Crystals in Stationary Conditions, Crystal Growth and Design, 11 (2011) 2592-2598

[24] Ben C. Platt, Roland Shack, History and Principles of Shack-Hartmann Wavefront Sensing, Journal of Refractive Surgery, Volume 17 (2001) 573 - 577

[25] J. De Yoreo, Z. Rek, N. Zaitseva, B. Woods, Sources of optical distortion in rapidly grown crystals of KH2PO4, Journal of crystal growth, 166 (1996) 291-297.

[26] S. Dinakaran, S. Verma, S.J. Das, G. Bhagavannarayana, S. Kar, K. Bartwal, Investigations of crystalline and optical perfection of SHG oriented KDP crystals, Applied Physics A: Materials Science & Processing, 99 (2010) 445-450.

[27] S. Kucheyev, T. Felter, W. Siekhaus, A. Nelson, A. Hamza, Hydrogen–deuterium exchange in KD 2 PO 4, Applied physics letters, 84 (2004) 1344-1346.

[28] J. Zaccaro, J.r.m. Debray, S. Douillet, A. Ibanez, Origin of Crazing in Deuterated KDP Crystals, Crystal Growth & Design, 14 (2014) 6581-6588.

[29] N. Garces, K. Stevens, L. Halliburton, M. Yan, N. Zaitseva, J. DeYoreo, Optical absorption and electron paramagnetic resonance of Fe ions in KDP crystals, Journal of Crystal growth, 225 (2001) 435-439.

Chapitre 2 : Étude de l'origine des inhomogénéités optiques dans le DKDP

Sommaire

1. Étude des défauts au sein des plaques de DKDP caractérisées au CESTA 67
1.1. Spectroscopie Micro-Raman 67
1.1.1. Généralité sur la spectroscopie micro-Raman.....67
1.1.2. Mesures de spectroscopie micro-Raman réalisées à l'institut Néel 70
1.1.3. Évolution de la couche d'échange.....73
1.2. Microtopographie de surface 76
1.3. Modélisation de la perturbation de front d'onde attendue.....77
1.3.1. Aspects théoriques.....77
1.3.2. Résultats 82
1.4. Topographie aux rayons X (RX) 86
1.4.1. Généralité sur la topographie aux RX.....86
1.4.2. Mesures réalisées au CEA Le Ripault.....87
1.4.3. Simulation 3D d'une lame de DKDP tripleur de fréquence.....90
2. Étude des plaques KDP 95
2.1. Analyses de surface d'onde d'une plaque KDP orientée doubleur 95
2.2. Microtopographie de surface 96
2.3. Topographie aux RX.....97
3. Mesure de la concentration en impuretés par ICP-MS 99
3.1. Description de la technique 99

3.2. Mesures sur les échantillons 100

4. Conclusion ……...103

Bibliographie

1. Étude des défauts au sein des lames de DKDP caractérisées au CEA/Cesta

Les cristaux de DKDP obtenus par croissance en conditions stationnaires sont de bonnes qualités, mais présentent néanmoins un type de défauts critiques pour leur utilisation au sein du LMJ. En effet, comme cela a été décrit précédemment, des perturbations de front d'onde optique sont observées. Ces déformations peuvent provenir de défauts de planéité des optiques ou de variations locales d'indice de réfraction, donc d'une inhomogénéité de composition en deutérium, en impuretés ou de défauts structuraux (lacunes …) [1][2]. Chacune de ces possibilités sera étudiée dans ce chapitre. Les caractérisations portent sur des lames de DKDP d'une dimension de 10 cm x 10 cm, extraites de cristaux ayant crus dans l'installation de croissance par circulation en conditions stationnaires du laboratoire du CEA Le Ripault. Les conditions de croissance étaient les suivantes : une température de 27°C pour la cuve de croissance, de 32°C pour la cuve de dissolution (correspondant à une sursaturation σ de 5 %) et un taux de deutération visé de 70%.

1.1. Spectroscopie Micro-Raman

1.1.1. Généralité sur la spectroscopie micro-Raman

Dans le cas des cristaux KDP, la substitution de l'hydrogène par du deutérium entraîne des variations de certaines propriétés physiques et chimiques (liaisons hydrogène, paramètres de maille, indices optiques, températures de transition de phase…) [3]. Une inhomogénéité de la teneur en deutérium au sein du cristal de KDP deutéré (DKDP) peut entraîner des perturbations optiques significatives (inhomogénéité en transmission dans la partie UV par exemple) [4].

Lorsqu'un faisceau lumineux irradie un matériau, différents phénomènes se produisent : la réfraction, l'absorption et la diffusion. Lors de la diffusion, une partie du faisceau lumineux est déviée de manière isotrope dans toutes les directions, l'onde déviée est de même énergie que l'onde incidente. Ce phénomène est appelé diffusion élastique ou encore diffusion de Rayleigh. Une diffusion inélastique a également lieu et se traduit par une perte ou un gain d'énergie par

rapport à la lumière incidente [5]. Ce phénomène intervient lorsqu'un dipôle induit se crée et oscille à une fréquence différence de celle de l'onde incidente (ω), définie par :

$$\vec{E} = \vec{E_0} \cos(\omega t) \qquad \text{Équation 23}$$

Le nuage électronique du solide se déforme et une polarisation est induite dans le matériau selon l'expression :

$$\vec{P} = [\alpha]\vec{E} \qquad \text{Équation 24}$$

Avec [α], le tenseur de polarisabilité du solide. Cette polarisation est modifiée par les mouvements des atomes autour de leur position d'équilibre, c'est-à-dire par les vibrations du réseau atomique du solide. Une vibration de fréquence Ω autour de à la position d'équilibre u_0 est définie par la grandeur u, la variation de la coordonnée normalisée (équation 25).

$$u = u_0 \cos(\Omega t) \qquad \text{Équation 25}$$

Le tenseur de polarisabilité peut alors s'exprimer selon u :

$$[\alpha] = [\alpha_0] + \left(\frac{1}{2}\left[\frac{\partial[\alpha]}{\partial u}\right]_{u=u0}\right)u \qquad \text{Équation 26}$$

En utilisant les équations 24, 25 et 26, la polarisation devient l'équation 27:

$$\vec{P} = \underbrace{[\alpha_0]\,\vec{E_0}\cos(\omega t)}_{\text{Diffusion Rayleigh}} + \left(\frac{1}{2}\left[\frac{\partial[\alpha]}{\partial u}\right]_{u=u0}\right) u_0 \vec{E_0} \underbrace{[\cos((\omega-\Omega)t)}_{\text{Stokes}} + \underbrace{\cos((\omega+\Omega)t)]}_{\text{Anti -Stokes}}$$

Équation 27

Le premier terme de l'équation 27 oscille à une fréquence ω, c'est-à-dire à une fréquence égale à la fréquence de l'onde incidente : c'est donc la diffusion de Rayleigh. On observe ensuite deux termes traduisant des dipôles oscillants à des fréquences (ω- Ω) et (ω+ Ω) qui correspondent aux diffusions Stokes et anti-Stockes. Ceci se manifeste par un décalage de l'énergie de l'onde diffusée d'une valeur égale à celle de la vibration du réseau du solide. La figure 1 illustre ces différents phénomènes de diffusion [5].

Dans un solide cristallin, il existe deux types de modes de vibration : les modes acoustiques, dont la fréquence s'annule au centre de la zone de Brillouin et les modes optiques, dont la fréquence à

la propriété inverse. La contribution des modes acoustiques étant trop proche de la raie de Rayleigh, seuls les modes optiques sont considérés en spectroscopie Raman [5].

Les modes de vibrations optiques ou phonons optiques présents dans les cristaux peuvent être excités par des ondes lumineuses, car les ions situés sur les sites adjacents s'éloignent et se rapprochent en générant un moment dipolaire électrique.

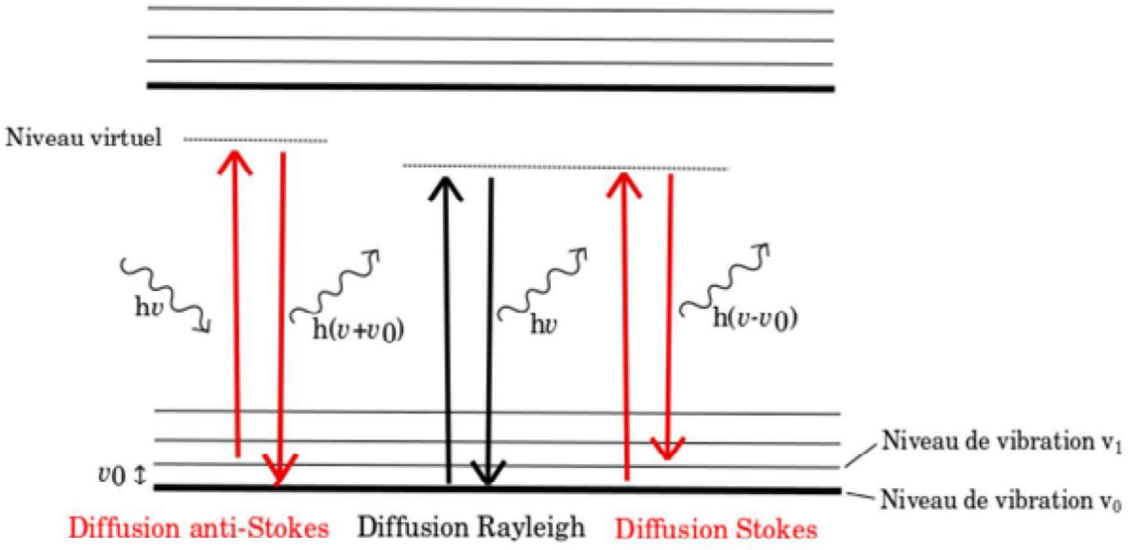


Figure 1 : Diagramme de Jablonski : Évolution de l'énergie de vibration d'un atome stimulé par un laser tiré de [5]

Ainsi, comme on peut le voir sur la figure 1, lors de la diffusion de Rayleigh, le matériau irradié par un photon va réémettre un photon d'égale énergie. Lors d'une diffusion Stokes, l'irradiation du matériau par un photon se traduit par l'émission d'un photon d'énergie inférieure et la création d'un phonon. Dans le cas d'une diffusion anti-Stokes, le matériau irradié par un photon à partir d'un phonon (niveau vibrationnel excité) se traduit par l'émission d'un photon d'énergie supérieure.

Le spectre de la lumière diffusée inélastiquement est donc constitué de pics caractéristiques des différents modes de vibrations présents dans le matériau. Leur enregistrement se fait grâce à un spectromètre de haute résolution et haute sensibilité. Le gain (ou perte) d'énergie correspondant à chaque mode vibration est donné en nombre d'onde (cm^{-1}) par rapport au pic de l'onde incidente (pic Rayleigh).

Pour les composés de la famille du KDP, la deutération augmente la masse atomique de la molécule et diminue la longueur des liaisons hydrogène. Cette modification du réseau de liaisons hydrogène modifie les énergies de phonons. La teneur en deutérium peut ainsi être étudiée grâce à la spectroscopie Raman. En particulier, le pic le plus intense du spectre Raman du KDP correspondant à un étirement asymétrique des phosphates et se situant à 916 cm^{-1} subit un dédoublement lorsque l'hydrogène est substitué par le deutérium (Figure 2) [6-7]. La position du premier des deux pics est liée linéairement à la teneur en deutérium suivant l'équation 28 :

$$X_{DKDP} = X_{KDP} - 37{,}3 * D\ \% \qquad \textbf{Équation 28}$$

Où X est le décalage Raman de la vibration (en cm^{-1}). De cette équation, on en déduit le taux de deutérium.

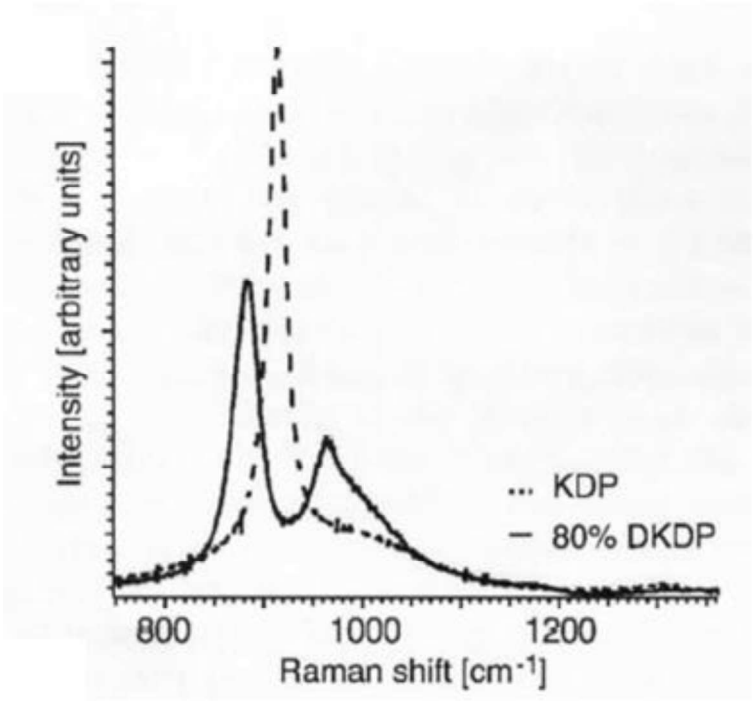


Figure 2 : Spectre Raman du KDP et du DKDP pour différents taux de deutérium (0 % courbe bleue, 94 % courbe rouge) tiré de [8]

1.1.2. Mesures de spectroscopie micro-Raman réalisées à l'institut Néel

L'échantillon étudié est la plaque référencée « DKDP 12-336 » dont l'analyse de front d'onde a montré de fortes perturbations (Figure 28-c, Chap. 1). Les mesures Raman sont effectuées en

mode micro-Raman. Un microscope confocal est utilisé pour focaliser l'onde optique excitatrice dans l'échantillon (laser argon, 1mW, 514 nm) et collecter la lumière diffusée par ce même volume focal. La lumière collectée est analysée au moyen d'un spectromètre Jobin-Yvon T64000 (mode directe simple, équipé d'un réseau 1800 traits/mm). La résolution de ce système est de 0,86 cm^{-1} et le volume confocal de 4 x 4 x 10 μm^3 (10 µm dans la direction axiale) avec un objectif x50 à grande distance de travail.

Des mesures Raman ont été effectuées sur cette plaque afin de voir l'évolution de la teneur en deutérium en fonction de la localisation et de rechercher une éventuelle corrélation avec les inhomogénéités optiques (Figure 28-c, Chap. 1). Le mode confocal permet de réaliser des mesures sur différentes parties (x,y) de la lame de DKDP à différentes profondeurs z, le volume du matériau peut ainsi être sondé sur environ 200 microns. Un spectre est obtenu pour chaque z en chaque point (x,y) (Figure 3). Le spectre est ensuite ajusté par une gaussienne grâce au logiciel Origin. On en déduit la position, l'amplitude et la largeur à mi-hauteur du pic (Figure 3).

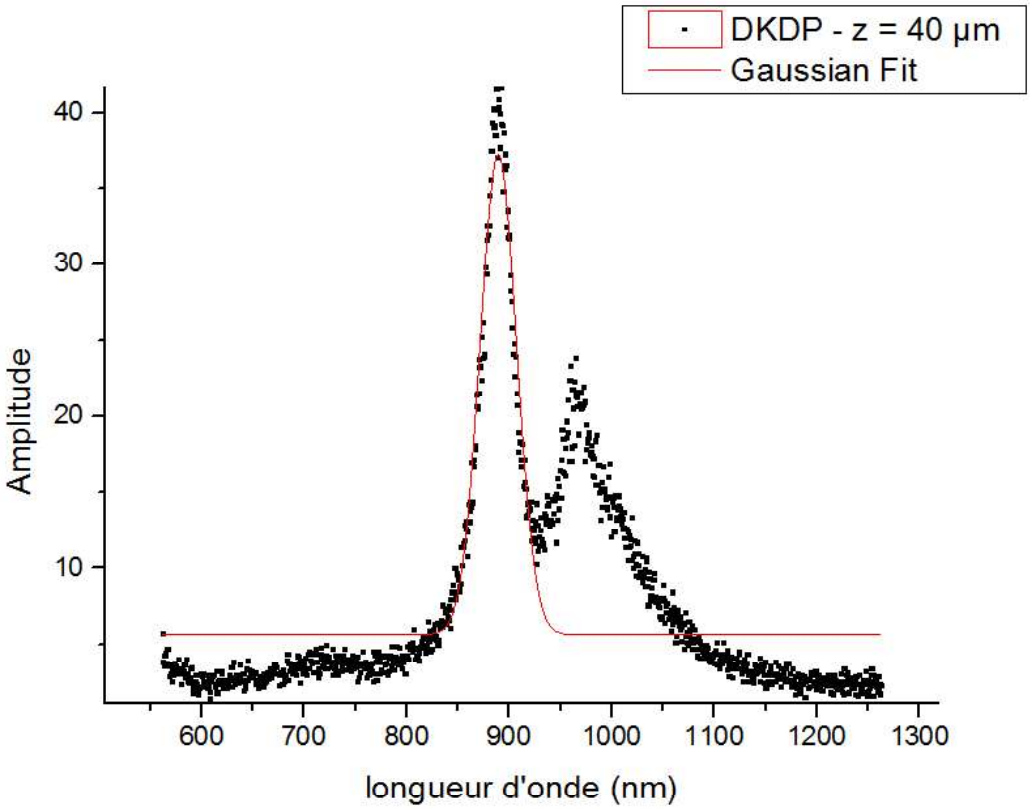


Figure 3 : Spectre Raman obtenu au point x = 0,7 et z = 0,4 pour la lame de DKDP

De ces mesures sont extraites les concentrations en deutérium (Éq. 28) en fonction de la profondeur en micron. La figure 4 présente les teneurs en deutérium obtenues en fonction de la profondeur (z) d'analyse pour différents points (x, y) sur la lame de DKDP 12-336.

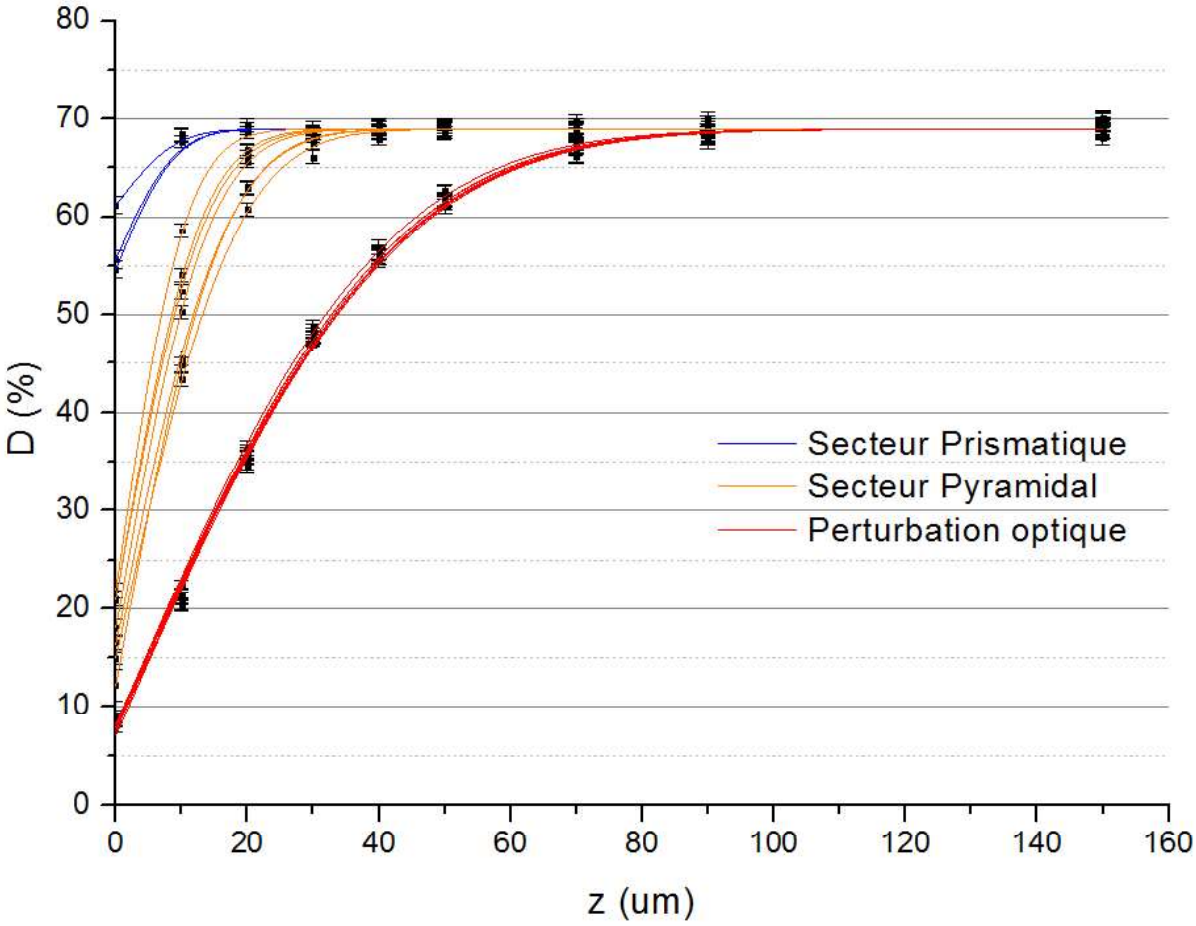


Figure 4 : Évolution de la teneur en deutérium dans les secteurs prismatique (bleu), pyramidal (orange) et *shallow* (rouge) en fonction de la profondeur de la lame (µm) de DKDP 12-336

Ces expériences montrent une teneur plus faible en surface que dans le volume de la lame. La surface de la lame est altérée, subissant les effets de l'échange isotopique entre l'hydrogène de l'humidité de l'air et le deutérium. La zone de perturbation optique est la plus impactée avec une chute de 60% de la teneur en deutérium (courbes rouges), alors que le secteur prismatique ne subit quasiment pas de modifications (courbes bleues). Les courbes en orange (secteur pyramidal) montrent une baisse de la teneur en deutérium intermédiaire, se rapprochant des valeurs obtenues

pour le secteur *shallow*. L'effet de l'environnement (conditions normales) sur la lame de DKDP est donc particulièrement visible ici.

Ces mesures montrent également que malgré des différences de concentrations en surface, la concentration asymptotique dans le cœur de la plaque reste constante (70%) en tout endroit de la lame. Le système de croissance permet donc bien d'obtenir des cristaux homogènes en volume avec une teneur de 70% en deutérium, qui est la teneur initialement ciblée.

1.1.3. Évolution de la couche d'échange

Afin de déterminer les caractéristiques des différents échanges, on utilise la seconde loi de Fick correspondant à la diffusion dans un milieu :

$$n(x, t) = n_o.\mathrm{erfc}\left[\frac{x}{2\sqrt{D.t}}\right] \quad \text{pour } x > 0 \qquad \textbf{Équation 29}$$

avec n(x,t), représentant la diffusion (ici des atomes d'hydrogène de l'environnement) dans la matrice du DKDP, avec D le coefficient de diffusion, t le temps, n_o la concentration en surface et erfc la fonction d'erreur complémentaire. On modifie cette équation afin d'obtenir la proportion de deutérium, et non d'hydrogène, que l'on a mesurée :

$$D(z) = C_{asymptot.} - n_o.\mathrm{erfc}\left[\frac{z}{2\sqrt{D.t}}\right] \qquad \textbf{Équation 30}$$

Avec D (z) la teneur en deutérium, $C_{asymptot}$ la concentration en deutérium dans le cœur de la lame. De plus, la concentration à la surface n_o dans l'équation 29 est supposée être maintenue à une valeur constante. Or, en raison de l'échange isotopique entre l'hydrogène et le deutérium, cette valeur diffère selon les positions. Afin que la courbe s'ajuste correctement, on s'intéresse au comportement de D (z) en surface, c'est-à-dire pour z = 0 :

$$D(0) = C_{asymptot.} - n_o.\mathrm{erfc}\,(\mathbf{0}) \qquad = C_{asymptot.} - n_0 \qquad \textbf{Équation 31}$$

Car erfc(0) = 1 et $n_0 = C_{surface}$, avec $C_{surface}$ la concentration de deutérium en surface. L'équation 30 devient donc :

$$D(z) = C_{asymptot} - (C_{asymptot.} - C_{surface}).\ \mathrm{erfc}\left[\frac{z}{Ld}\right] \qquad \textbf{Équation 32}$$

Avec Ld = $2\sqrt{D.t}$, l'épaisseur de la couche d'échange due à l'échange isotopique entre l'hydrogène et le deutérium. Grâce au logiciel Origin, on peut ajuster cette fonction sur les mesures pour déterminer les paramètres $C_{surface}$, $C_{asymptot}$ et L_d. Ce dernier correspond à la taille

caractéristique de la couche d'échange. La figure 5 donne l'exemple d'une face cristalline présentant un échange isotopique relativement faible (2-3 %) pour laquelle nous avons déterminé ces paramètres, notamment L_d.

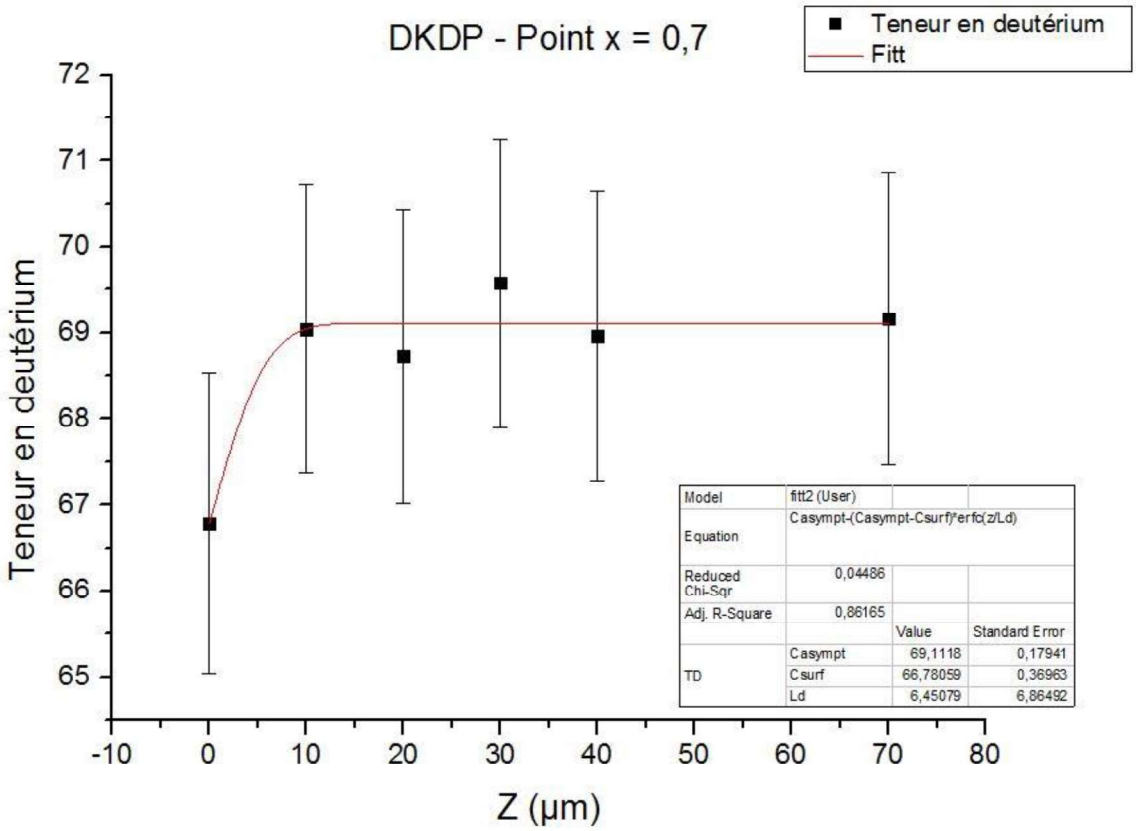


Figure 5 : Évolution de la teneur en deutérium en fonction de la profondeur z et détermination de la concentration asymptotique C_{asympt}, la concentration surfacique C_{surf}

L'évolution de la teneur en deutérium a particulièrement été étudiée dans la zone où des déformations optiques sont observées. Les tailles caractéristiques (Ld) des couches d'échanges sont présentées dans la figure 6. On y observe la zone d'intérêt en surface d'onde sur laquelle apparait l'épaisseur de la couche d'échange en fonction de la position sur la lame.

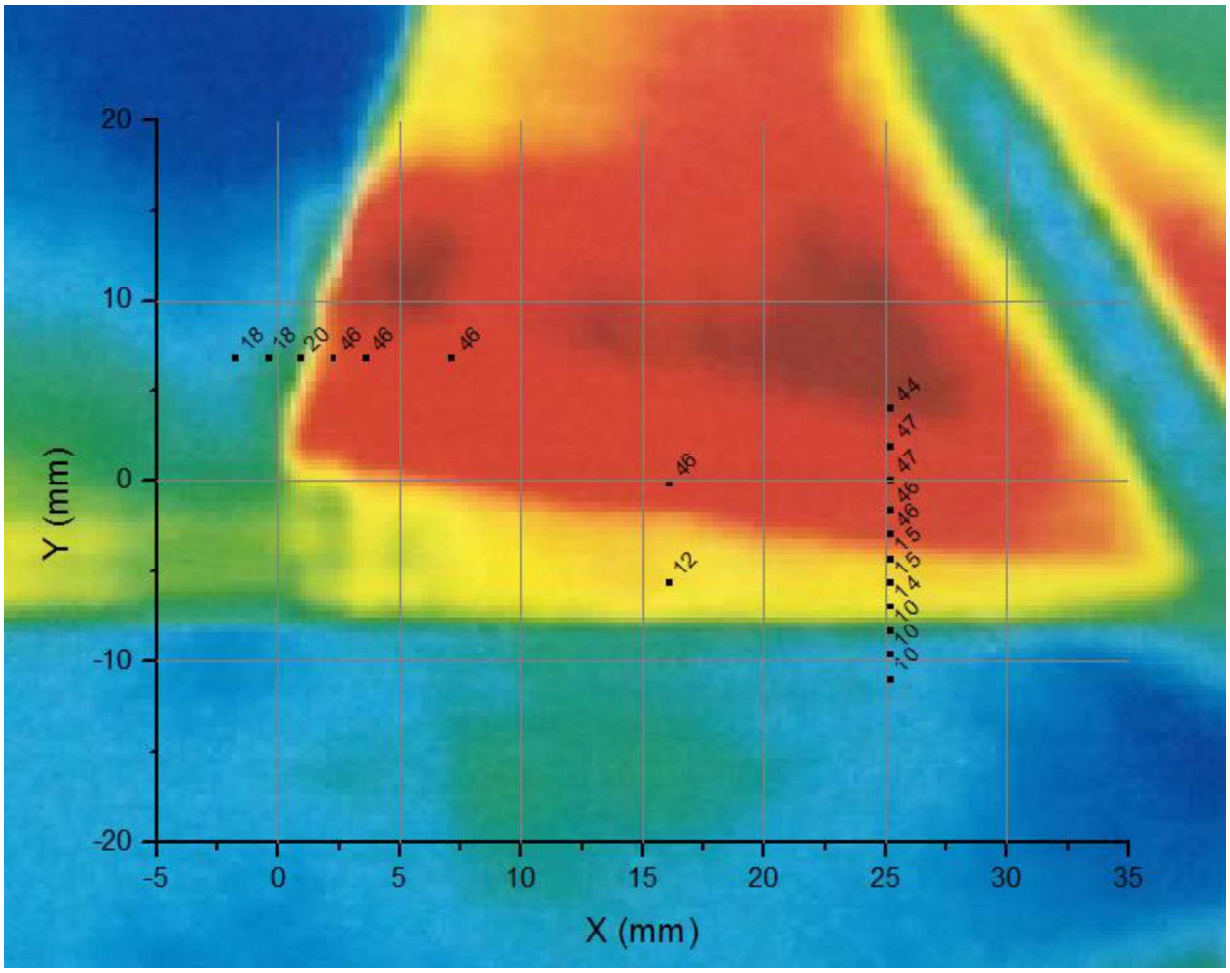


Figure 6 : Mesure de l'épaisseur de la couche d'échange H/D en µm au sein de la lame 12-336

Ces mesures mettent en lumière que l'épaisseur de la couche d'échange résultant de l'échange isotopique entre l'hydrogène et le deutérium augmente fortement (l'épaisseur est multipliée par 4) lorsqu'on pénètre dans la zone de perturbation optique. Il est également important de rappeler que le second type de défaut étudié, le *crazing,* résulte de la variation de teneur en deutérium au-delà d'une valeur critique. Il y a donc corrélation directe entre perte de deutérium, *crazing*, et perturbations optiques. Or comme la teneur en deutérium influe sur l'indice optique, la perte de deutérium est une origine possible des perturbations de front d'onde.

1.2. Microtopographie de surface

Comme indiqué dans le chapitre précédent, la surface d'onde dépend de la phase et donc du chemin optique parcouru (Chap. 1, Eq.23). L'usinage des cristaux est une étape essentielle de la fabrication des optiques : les faces des plaques monocristallines doivent être parfaitement polies et parallèles car une différence d'épaisseur peut entraîner des déformations optiques. Afin de vérifier si les plaques étudiées en surface d'onde étaient bien manufacturées, des mesures de microtopographie de surface ont été effectuées avec un profilomètre optique Bruker Contour GT. Les mesures ont été réalisées en mode *Interférométrie* grâce à des scans verticaux avec un objectif x5. L'appareil possède une résolution verticale de 1 nm et un échantillonnage latéral de 3.64 µm

Les mesures ont révélé que la plaque avait une bonne planéité, la rugosité pouvant être attribuée aux marques de polissage. Celui-ci a été fait par *Fly Cutting* . L'*Ultra Precision Fly Cutting* (UPFC) est une méthode de polissage dans laquelle une pointe diamantée coupe par intermittence une pièce à polir (Figure 7).

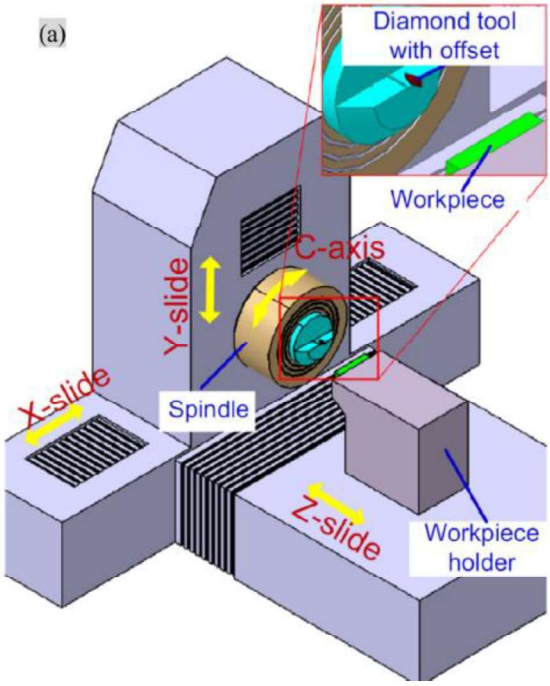


Figure 7 : Exemple de système réalisant l'UPFC d'après [9]

Ce système produit des surfaces de haute qualité sur des objets pouvant dépasser 40 cm de côté.

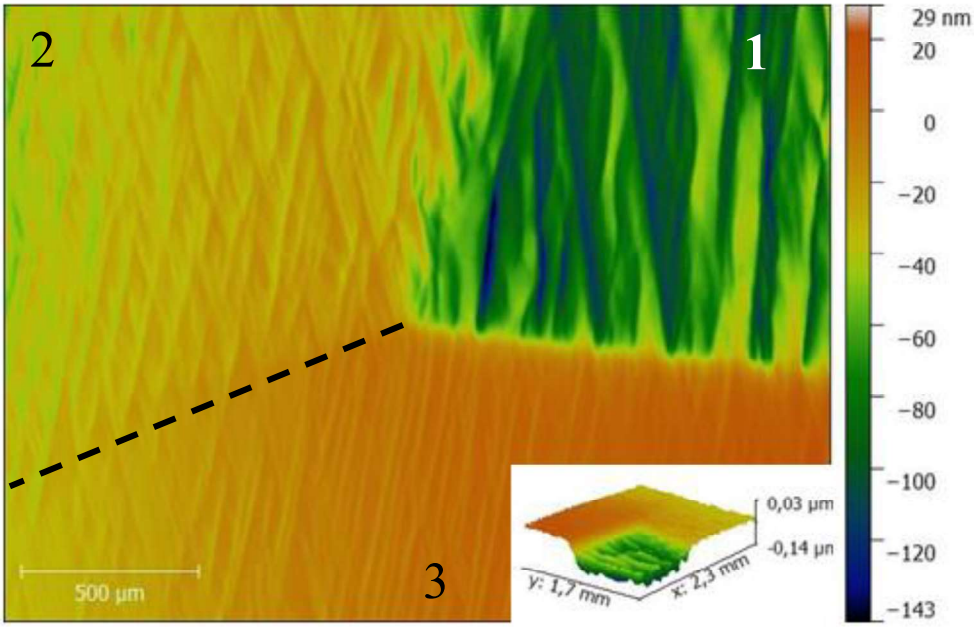


Figure 8 : Microtopographie de surface de la lame de DKDP 12-336 orientée tripleur

Cependant, on peut constater que la rugosité est très nettement différente selon les parties de la lame. La zone correspondant à la perturbation de front d'onde (zone 1) est clairement visible sur la figure 8. Une rugosité de 26,2 nm est mesurée dans cette zone alors que la zone 2 possède une rugosité de 15,2 nm et la zone 3 une rugosité de 12,8 nm (Rq mesuré avec le logiciel Gwyddion). La zone 1 possède également un abaissement de surface d'une centaine de nanomètres (Figure 8). À nouveau, une localisation spécifique de défauts de surface apparait et montre une corrélation entre échange isotopique de surface, défauts de surface et perturbation de front d'onde.

1.3.Modélisation de la perturbation de front d'onde attendue

1.3.1. Aspects théoriques

Pour déterminer si la perturbation de front d'onde est due à tout ou partie à ces défauts de surface (couche d'échange H/D et abaissement de la surface de 100 nm), une étude théorique peut être effectuée afin d'évaluer leur influence. Le chemin optique parcouru par un rayon se propageant dans un milieu homogène transparent d'épaisseur e et d'indice de réfraction n est défini par l'expression suivante :

$$L = n \cdot e \qquad \text{Équation 33}$$

La variation de l'épaisseur e de l'échantillon, ou de l'indice de réfraction n du milieu (inhomogénéité transversale par rapport à la direction de propagation) modifie de manière significative le chemin optique. Ces variations de chemin optique se traduisent par des déformations de certaines parties du front d'onde du faisceau laser qui seront en avance (si l'indice et/ou l'épaisseur sont plus faibles) ou en retard (si l'indice et/ou l'épaisseur sont plus élevés). On s'intéresse au décalage observé entre les chemins optiques parcourus par les rayons traversant l'échantillon en A (faible déformation optique) et en B (forte déformation optique) (Figure 9).

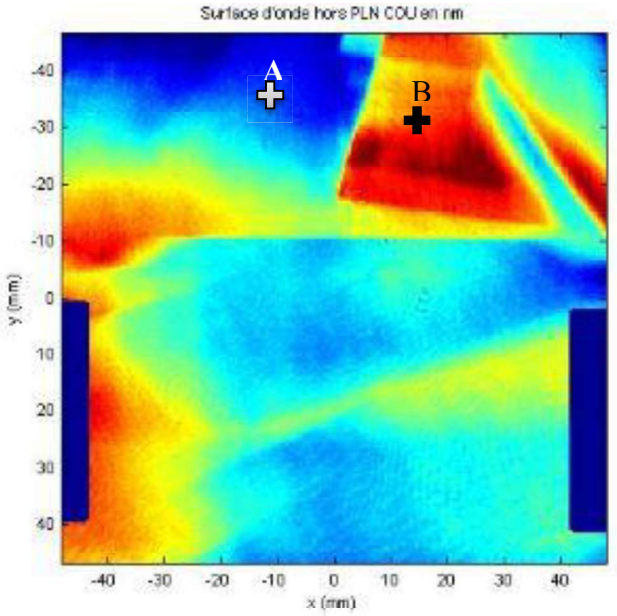


Figure 9 : Points considérés pour une estimation théorique du chemin optique parcouru par un rayon dans la lame de DKDP 12-336 orientée tripleur de fréquence

Une différence de chemin optique de l'ordre de 160 nm est observée entre le point B (en avance de phase) et le point A, soit un chemin optique en B qui est de 160 nm plus court qu'en A. Une estimation théorique du chemin optique a été réalisée en fonction des différents éléments connus : l'épaisseur, l'indice de réfraction et la teneur en deutérium. La figure 10 représente une vue en coupe schématisant l'échantillon 12-336 avec les défauts mis en lumière par les résultats précédents.

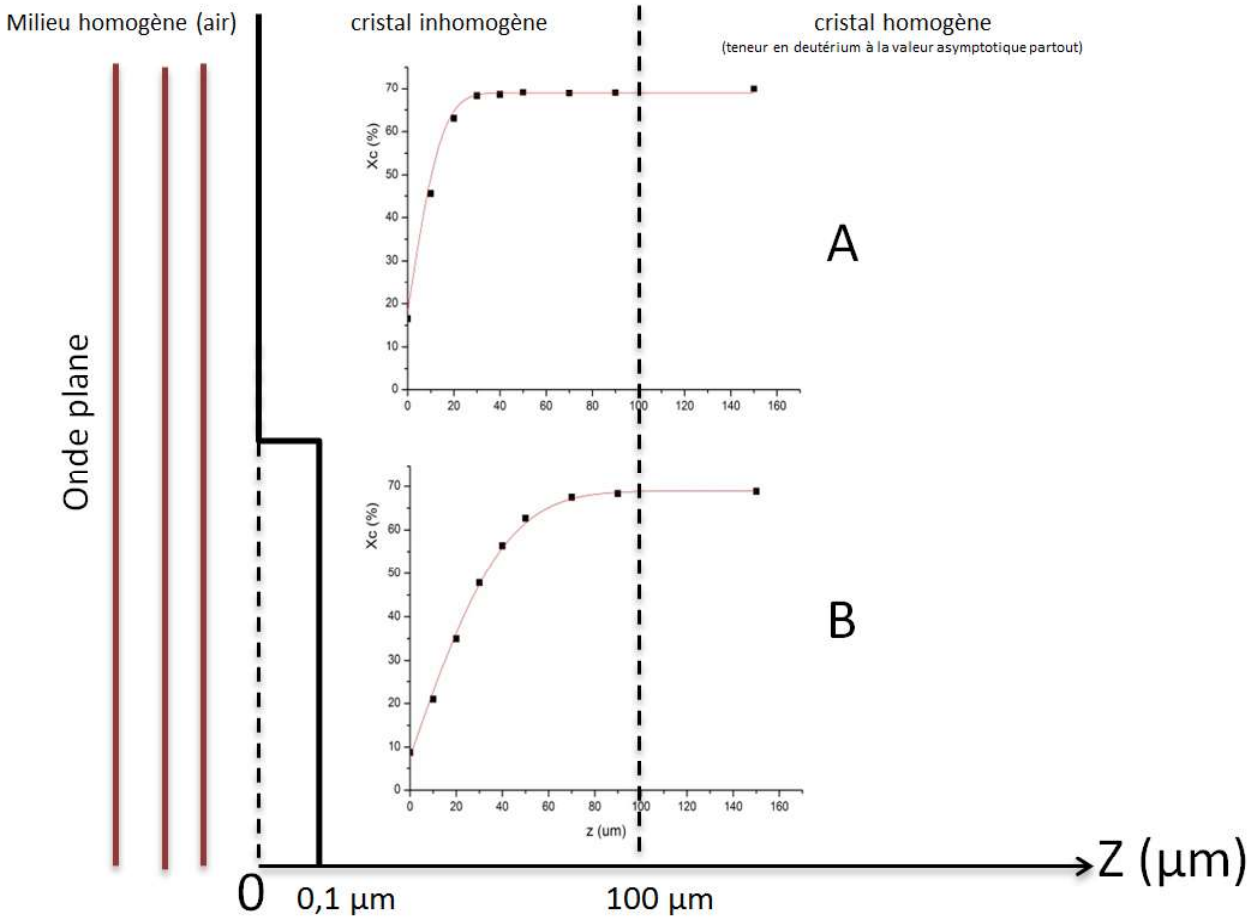


Figure 10 : Composition de l'échantillon 12-336 aux points A et B

Dans la zone du point B, l'abaissement de la surface de 100 nm entraîne une perturbation du front d'onde. L'indice de l'air (n = 1) étant plus faible que celui du DKDP, le front d'onde en B est donc en avance. D'autre part, la teneur en deutérium en fonction de la profondeur évolue différemment en A et en B, entraînant une variation d'indice longitudinale n(z). Enfin, la teneur en deutérium atteint sa valeur asymptotique à z = 100 µm où le matériau peut être considéré comme identique en A et en B. Il n'y a plus de variation de chemin optique et la différence accumulée reste inchangée. On bornera donc nos calculs à cette valeur maximum de 100 µm. La différence de chemin optique totale s'exprime alors selon l'expression suivante :

$$\Delta L = \int_0^{100} \boldsymbol{n_A(z).dz} - \int_0^{100} \boldsymbol{n_B(z).dz} \qquad \textbf{Équation 34}$$

Pour chaque zone, A ou B, la teneur en deutérium D et l'indice de réfraction sont définis sur deux domaines :

En A, l'indice de réfraction n_A vaut :

$$n_A = \begin{cases} n(D_A) & pour\ z \in [0;30]\ \mu m \\ n\ (68.94\%) & pour\ z \in [30;100]\mu m \end{cases}$$

De même, en B, l'indice n_B est donné par :

$$n_B = \begin{cases} 1\ pour\ z \in [0;0{,}1]\ \mu m \\ n(D_B)\ pour\ z \in [0{,}1;100]\ \mu m \end{cases}$$

La dépendance des indices de réfraction vis-à-vis de la teneur en deutérium est donnée par [10] :

$$\boldsymbol{N_{o,e}^2(D)} = \boldsymbol{N_{o,e}^2}\,(1)\,D + (1\text{-}D)\,\boldsymbol{N_{o,e}^2(0)} \qquad \textbf{Équation 35}$$

Grâce aux dispersions caractéristiques tirées de [11] d'un cristal de DKDP ayant une teneur en deutérium de D = 0,96 et d'un cristal de KDP (donc D = 0) tirée de [12], l'équation 35 peut être adaptée afin de déterminer l'indice de réfraction pour une teneur en deutérium arbitraire D [10]:

$$\boldsymbol{N_{o,e}^2}\,(D, \boldsymbol{\lambda}) = \left(\frac{\boldsymbol{N_{o,e}^2}\,(0.96,\lambda) - 0.04\boldsymbol{N_{o,e}^2}\,(0,\lambda)}{0.96}\right)\boldsymbol{D} + (1 - D)\,\boldsymbol{N_{o,e}^2}(0, \lambda) \qquad \textbf{Équation 36}$$

Avec $N_{o,e}^2(0,\lambda)$ et $N_{o,e}^2(0{,}96, \lambda)$ définis par l'expression :

$$\boldsymbol{N_{o,e}^2(\lambda\ [\mu m])} = \boldsymbol{A_{o,e}} + \frac{\boldsymbol{B_{o,e}}}{\lambda^2 - \boldsymbol{C_{o,e}}} + \frac{\boldsymbol{F_{o,e}}\,\lambda^2}{\lambda^2 - \boldsymbol{E_{o,e}}} \qquad \textbf{Équation 37}$$

Les valeurs de A, B, C, D, E et F sont données par [10] dans le tableau suivant :

Ref	Polarisation	A	B(x10^{-3})	C(x10^{-2})	F	E
KDP D = 0	o	2,259276	10,089562	1,2942625	13,00522	400
	e	2,132668	8,637494	1,2281043	3,2279924	400
DKDP D = 0,96	o	2,240921	9,676393	1,5620153	2,2469564	126,920659
	e	2,126019	8,578409	1,1991324	0,7844043	123,403407

Tableau 1: Valeurs des différentes constantes nécessaires à l'équation 37 d'après [10]

La teneur en deutérium en fonction de z est calculée à partir de l'équation 32. Pour le point A, l'épaisseur de la couche d'échange est estimée à 18,17 µm. L'équation 32 devient :

$$\mathbf{D_A(z)} = 68{,}94 - (68{,}94 - 16{,}37).\ \mathrm{erfc}\left(\frac{z}{18{,}17}\right) \qquad \textbf{Équation 38}$$

Pour le point B, l'épaisseur de la couche d'échange est estimée à 45,57µm. L'abaissement de surface conduit à l'expression suivante :

$$\mathbf{D_B(z-0{,}1)} = 68{,}94 - (68{,}94 - 7{,}812).erfc\left(\frac{z-0{,}1}{45{,}57}\right) \qquad \text{Équation 39}$$

Les expressions de n_A et n_B deviennent :

$$nA = \begin{cases} n(z) = \sqrt{\left(\frac{n^2(0{,}96;\lambda) - 0{,}04.n^2(0;\lambda)}{0{,}96}\right) \times \left(68{,}94 - (68{,}94 - 16{,}37).erfc\left(\frac{z}{18{,}17}\right)\right) + \left(1 - \left(68{,}94 - (68{,}94 - 16{,}37).erfc\left(\frac{z}{18{,}17}\right)\right)\right).n^2(0;\lambda)}, & z \in [0{,}30]\mu m \\ n_A = \sqrt{\left(\frac{n^2(0{,}96;\lambda) - 0{,}04.n^2(0;\lambda)}{0{,}96}\right) \times 0{,}6894 + (1 - 0{,}6894).n^2(0;\lambda)} & z \in [30{,}190]\mu m \end{cases}$$

Et

$$nB = \begin{cases} n\ (z) = 1 & z \in [0;0{,}1]\mu m \\ n\ (z) = \sqrt{\left(\frac{n^2(0{,}96;\lambda) - 0{,}04.n^2(0;\lambda)}{0{,}96}\right) \times \left(68{,}94 - (68{,}94 - 7{,}812).erfc\left(\frac{z-0{,}1}{45{,}57}\right)\right) + \left(1 - \left(68{,}94 - (68{,}94 - 7{,}812).erfc\left(\frac{z-0{,}1}{45{,}57}\right)\right)\right).n^2(0;\lambda)}, & z \in [0{,}1;100{,}1]\mu m \end{cases}$$

Le KDP étant un matériau biréfringent, l'indice de réfraction n dépend de la direction de propagation et de la polarisation de l'onde, ainsi que de la longueur d'onde du faisceau utilisé (dispersion). La lame étudiée est coupée suivant une orientation tripleur de fréquence (propagation à θ = 59° dans le plan principal XZ). Deux polarisations linéaires peuvent alors se propager dans la lame : une polarisation ordinaire Y et une polarisation XZ (Figure 11). Pour cette dernière, l'indice de réfraction est une combinaison, notée $n_{oe}(\theta,\lambda, X_c)$, de l'indice ordinaire et de l'indice extraordinaire du matériau. Cet indice se définit selon l'équation suivante [13]:

$$\frac{\mathbf{1}}{\boldsymbol{n_{oe}}} = \frac{\cos^2\boldsymbol{\theta}}{\boldsymbol{n_o^2}} + \frac{\sin\boldsymbol{\theta}}{\boldsymbol{n_e^2}} \qquad \text{Équation 40}$$

Ainsi, pour la longueur d'onde choisie, n_o et n_e sont calculés à partir des équations 36 et 37 pour toutes les compositions isotopiques. L'indice $n_{oe}(\theta, \lambda, D)$ est déduit des deux indices précédents grâce à l'équation 40 en fixant θ = 59°.

Les indices $n_o(Xc)$, $n_{oe}(Xc)$ sont calculés pour A et B, en faisant varier z par pas de 2 nm sur les 100 premiers nanomètres puis par pas de 100 nm sur le reste de l'échantillon.

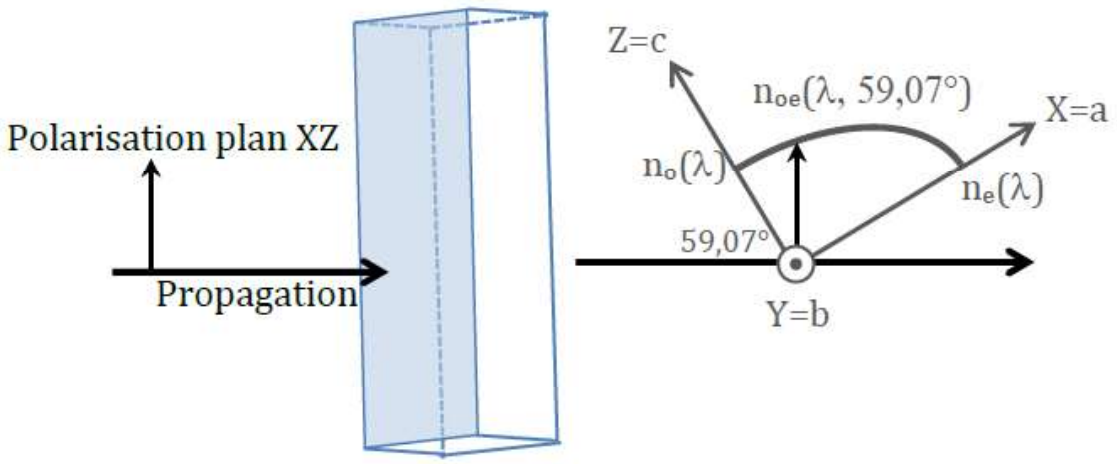


Figure 11 : Configuration des mesures de front d'onde, orientation des axes diélectriques : ellipsoïde des indices et indices mis en jeu lors des mesures

Le chemin optique est ainsi calculé pour les deux trajets A et B par des sommations discrètes de chemins ponctuels $n(z).d_z$.

1.3.2. Résultats

La variation de chemin optique entre les différences de surface A et B (composition et microtopographie) est ensuite obtenue en soustrayant les résultats pour les deux chemins optiques : A-B. Si les différences de surface sont la cause des inhomogénéités optiques observées, alors la différence de marche A-B devrait être négative (chemin optique en B plus long qu'en A) et de l'ordre de 160 nm.

L'évolution de la différence de chemin optique en fonction de la profondeur de l'échantillon, de la polarisation et de la longueur d'onde utilisée est représentée figure 12 et figure 13.

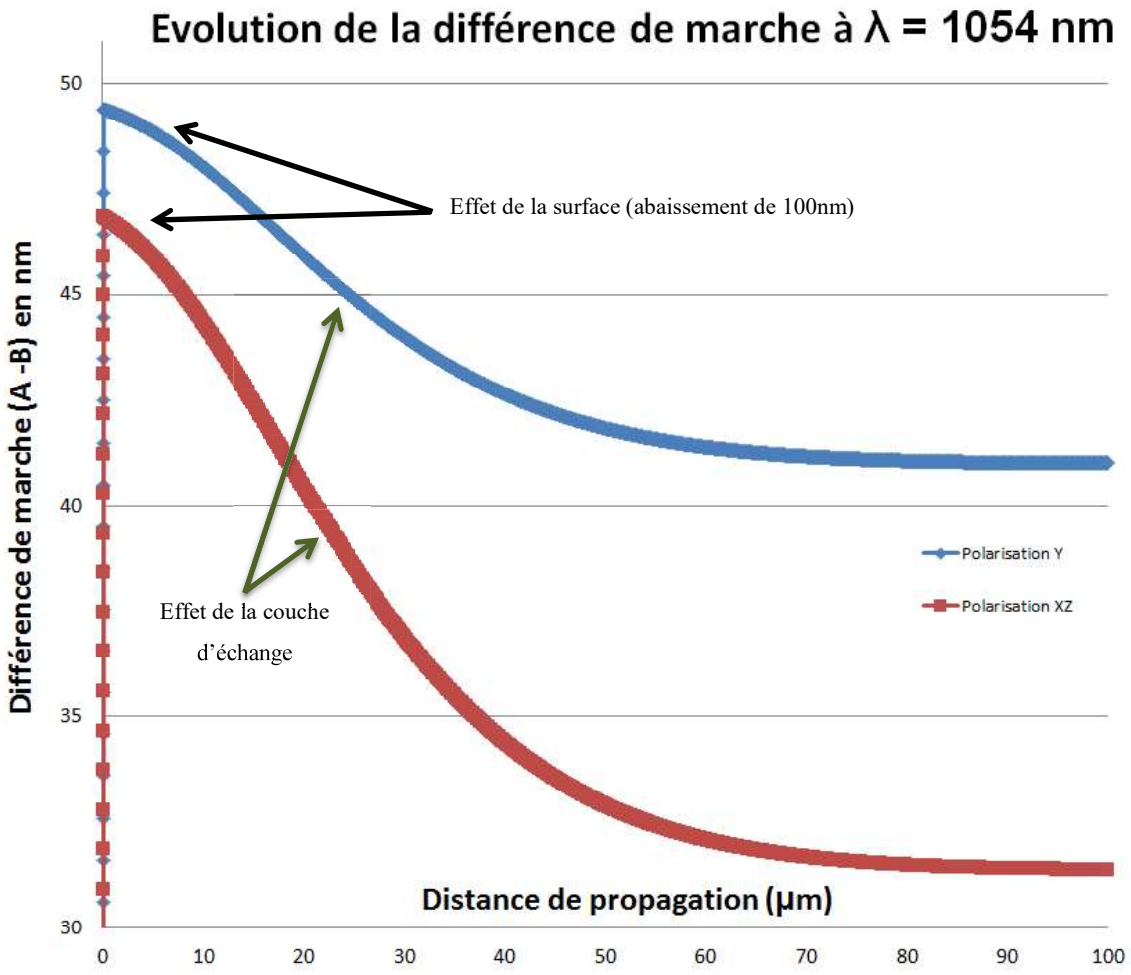


Figure 12 : Évolution de la différence de marche cumulée (nm) à ω (1054nm) en fonction de la distance de propagation (nm)

Ces figures mettent en évidence des évolutions de différence de marche similaires pour les deux polarisations se propogeant dans la lame et les deux longueurs d'onde. On constate ainsi que l'abaissement de surface sur 100 nm en B entraîne une différence de marche positive et limitée à une cinquantaine de nanomètres pour les deux longueurs d'onde, quelle que soit la polarisation.

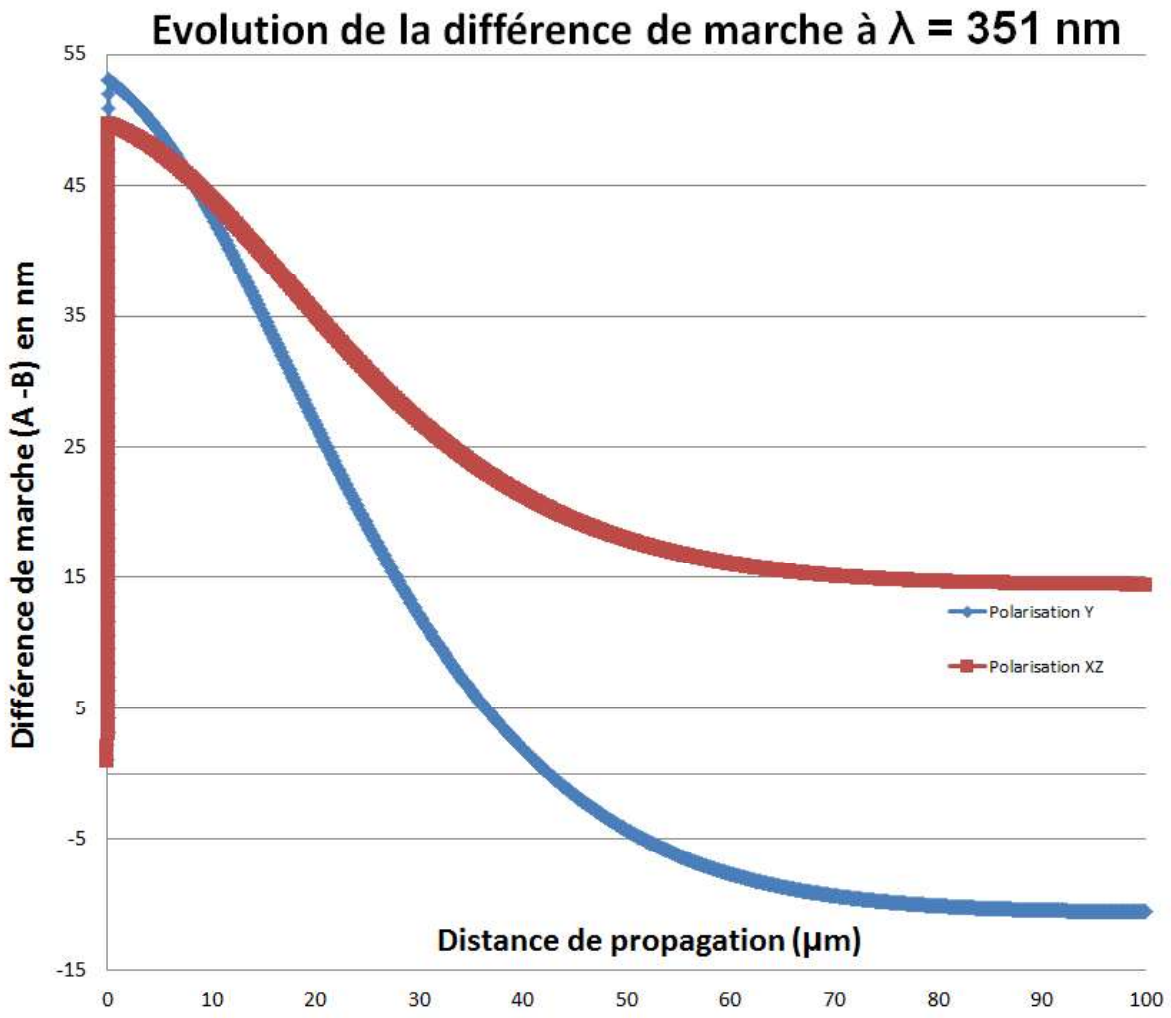


Figure 13 : Évolution de la différence de marche cumulée (nm) à 3ω (351nm) en fonction de la distance de propagation (nm)

En revanche, la différence de couche d'échange isotopique (plus marquée en B qu'en A) a un effet inverse et conduit à une diminution de la différence de marche. Cet effet est plus marqué pour la polarisation Y (ordinaire) et d'autant plus que la longueur d'onde est courte. Ceci s'illustre particulièrement bien sur la figure 13, où la différence de marche en polarisation ordinaire initialement positive devient négative malgré une valeur initiale supérieure à la différence de marche en polarisation extraordinaire. Cette différence de comportement selon la polarisation s'explique par des sensibilités différentes des indices de réfraction principaux n_o et n_e vis-à-vis à de la teneur en deutérium.

	λ=1054 nm	λ=527 nm	λ=351 nm
$n_o(0\%deut.) - n_o(96\%deut.)$	0,008	0,0051	0,0059
$n_e(0\%deut.) - n_e(96\%deut.)$	0,0017	0,0022	0,0024

Tableau 2 : Influence de la teneur en deutérium en fonction de la longueur d'onde et de l'indice de réfraction considéré

Si, à partir de l'équation 35, on calcule la variation d'indice en fonction de la concentration en deutérium de 0% et de 96% (Tableau 2), on remarque que l'indice ordinaire est plus impacté que l'indice extraordinaire.

En résumé, pour les trois longueurs d'onde impliquées dans le mécanisme de THG (*Third Harmonic Generation*) et pour les deux polarisations linéaires pouvant se propager dans la lame tripleur de fréquence, les différences de marche (A-B) dues aux couches d'échange et à l'abaissement de surface uniquement sont consignées dans le tableau suivant :

	IR, ω, λ=1054 nm	Vis., 2ω, λ=527 nm	UV, 3ω, λ=351 nm
Polarisation Y = ordinaire	41 nm	-4nm	-11 nm
Polarisation plan XZ	31 nm	17 nm	14 nm

Tableau 3 : Différence de marche A-B pour les longueurs d'ondeω (1054nm), 2ω (527nm) et 3ω (351nm)

D'autre part, les valeurs pertinentes pour le triplement de fréquence dans les lasers de puissance sont donc :

IR, ω_e, λ=1054 nm	Vis., $2\omega_o$, λ=527 nm	UV, $3\omega_e$, λ=351 nm
31 nm	-4 nm	14 nm

Tableau 4 : Différence de marche A-B respectant l'accord de phase de type II

Une valeur positive se traduit par un chemin optique plus long en A qu'en B, ce qui signifie que l'onde passant en A sera en retard par rapport à l'onde passant en B, ce qui est cohérent avec les rapports du CEA/Cesta. Cependant, les mesures de surfaces d'onde obtenues montrent une avance de phase de 160 nm tandis que l'ensemble des valeurs calculées pour les différents

couples polarisation/longueur d'onde du tableau 3 sont nettement plus faibles. De plus, des valeurs négatives ont même été obtenues ce qui signifie que A peut également être en avance sur B. Ces résultats semblent donc démontrer que l'impact de l'échange isotopique en surface et de l'abaissement de surface en zones de type B ne suffit donc pas à expliquer les perturbations de front d'onde mesurées

L'origine des inhomogénéités optiques visibles sur les surfaces d'onde se trouve donc ailleurs. Elle doit provenir d'une perturbation dans le volume des lames monocristallines et non à cause des inhomogénéités de surface. Cette perturbation volumique du front d'onde, de l'ordre de 100 nm pour un échantillon de 10 mm d'épaisseur, correspond donc à une inhomogénéité d'indice optique Δn très faible de l'ordre de quelques 10^{-6}.

Si, ces perturbations ne sont pas causées, essentiellement, par la présence ou non de deutérium**, il y a bien corrélation entre perte de deutérium (*crazing*) et perturbations optiques. Mais, cette corrélation est établie par le fait que ces deux phénomènes découlent d'une même cause.**

En conclusion, la contribution principale aux perturbations de front d'onde semble bien provenir du volume des lames monocristallines. Elle doit donc être liée aux conditions de croissances et non aux conditions de stockage et de préparation des lames après croissance.

D'autres caractérisations sont donc nécessaires afin d'identifier l'origine des inhomogénéités optiques. En particulier, la topographie aux rayons X (ou rayons γ pour les échantillons les plus épais) a été utilisée pour déterminer si des défauts étendus dans le volume des cristaux sont associés aux inhomogénéités optiques.

1.4.Topographie aux rayons X (RX)

1.4.1. Généralité sur la topographie aux RX

La topographie aux rayons X est une technique d'imagerie basée sur la diffraction des rayons X. Contrairement à la radiographie qui utilise les variations d'absorption d'un échantillon, la topographie consiste à enregistrer une image du cristal en utilisant un faisceau diffracté. La diffraction des rayons X étant un phénomène très sensible, c'est une technique de caractérisation extrêmement fine. Les défauts présents dans le cristal perturbent localement la diffraction des RX (acceptance angulaire, facteur de structure, absorption …) conduisant à des contrastes dans l'image formée caractéristique des défauts concernés (changement d'intensité pour des grains

d'orientation, de composition ou de cohérence différentes, lignes sombres ou claires pour les dislocations…) [15].

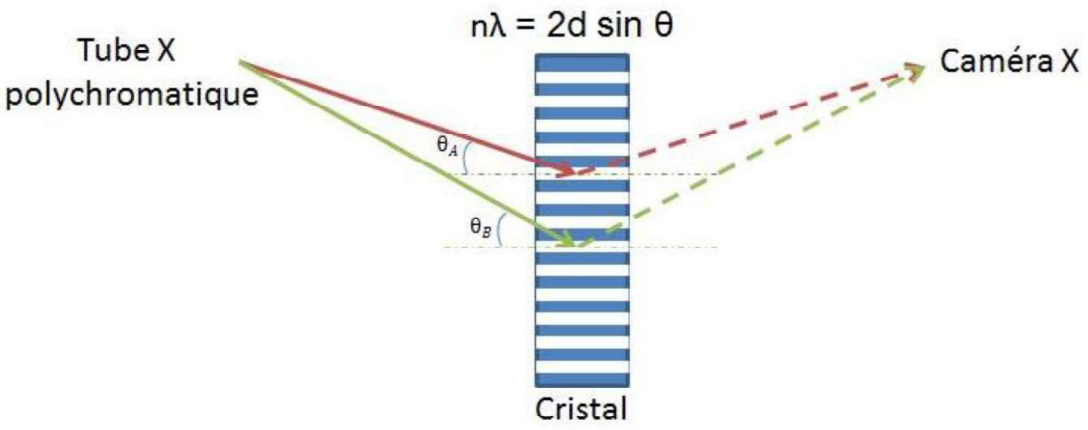


Figure 14 : Principe de la topographie aux RX en transmission tiré de [14]

Cette technique permet d'analyser des échantillons dans leur volume. Sensible à des champs de déformation élastique, la topographie aux RX est utilisée pour l'étude des défauts de grandes tailles tels que les dislocations, défauts d'empilements, parois de domaines ou des défauts de plus grandes tailles, bandes de croissance (ségrégation d'impuretés), précipités ou inclusions de solvant [14, 15].

Les contrastes observés en topographie proviennent des différentes zones composant un échantillon (Figure 14). La diffraction du cristal parfait à lieu quand la condition de diffraction de Bragg est satisfaite :

$$n\lambda = 2d \sin \theta \qquad \textbf{Équation 41}$$

Si cette condition n'est pas satisfaite, une perte d'intensité est observée. L'utilisation d'un faisceau polychromatique fait qu'une zone A respectera la condition de Bragg pour une longueur d'onde λ_A et une zone B pour une longueur d'onde λ_B. Une source polychromatique conduit à une image plus complète avec des zones plus ou moins contrastées (différences d'intensités diffractées) caractérisant les différents défauts du matériau.

1.4.2. Mesures réalisées au CEA Le Ripault

Les échantillons orientés en tripleur de fréquence, ayant une épaisseur de 10 mm, sont caractérisés par topographie aux RX en géométrie de Laue en transmission au CEA Le Ripault.

L'épaisseur des échantillons étant très importante, il faut disposer d'un faisceau extrêmement pénétrant pour pouvoir analyser de tels volumes en transmission. C'est pourquoi la source sélectionnée est une source polychromatique de 320 kV (focus 1,5 x 1,5 mm²), qui n'est plus dans la gamme des RX mais des rayons γ. Afin de faciliter la présentation des résultats, le terme « *Topographie aux RX* » sera néanmoins utilisé. À 320 kV, les longueurs d'onde du faisceau sont extrêmement courtes (λ compris entre 0,1 et 0,15 Å) d'où des angles diffraction θ très petits. Ces petits angles imposent de grandes distances échantillon-détecteur (70 cm) et échantillon-source (7,5 m). Ces grandes distances conduisent à une résolution géométrique de 130 µm (1,5 mm x 0,7 m / 7,5 m) sur le détecteur.

Les radiations caractéristiques du tube RX anticathode en tungstène, K_α et K_β, étant trop peu énergétiques pour traverser un cristal de KDP de 1 cm d'épaisseur, les topographies ont été effectuées en configuration polychromatique, en utilisant le rayonnement de freinage [16]. Les topographies obtenues sont présentées en figure 15. Les topographies montrées en figure 15 sont des négatifs des topographies originales pour avoir une meilleure visibilité des résultats, les défauts apparaissant ainsi en sombre sur fond clair.

Tout d'abord, on note des figures similaires entre les différentes lames de DKDP, démontrant ainsi la reproductibilité de la croissance. On peut également observer que les topographies présentent peu de contrastes, ce qui indique une très bonne qualité cristalline avec une faible densité de défauts et de contraintes. Toutes les topographies montrent des zones d'intensités différentes avec des parois de secteur bien marquées, certaines apparaissant comme des superpositions de formes triangulaires (flèches rouges). Sur les topographies figures 15-b et d des zones rectangulaires à gauche et à droite, de contrastes marqués, peuvent également être observées (flèches bleues). Un contrôle visuel des lames a montré que ces zones triangulaires et rectangulaires présentent du *crazing*. Les stries sur les topographies semblent être donc l'image des contraintes exercées par la contraction de la maille du fait de l'échange isotopique. Il ne s'agit donc pas de défauts liés au mode de croissance mais de contraintes apparus a postériori.

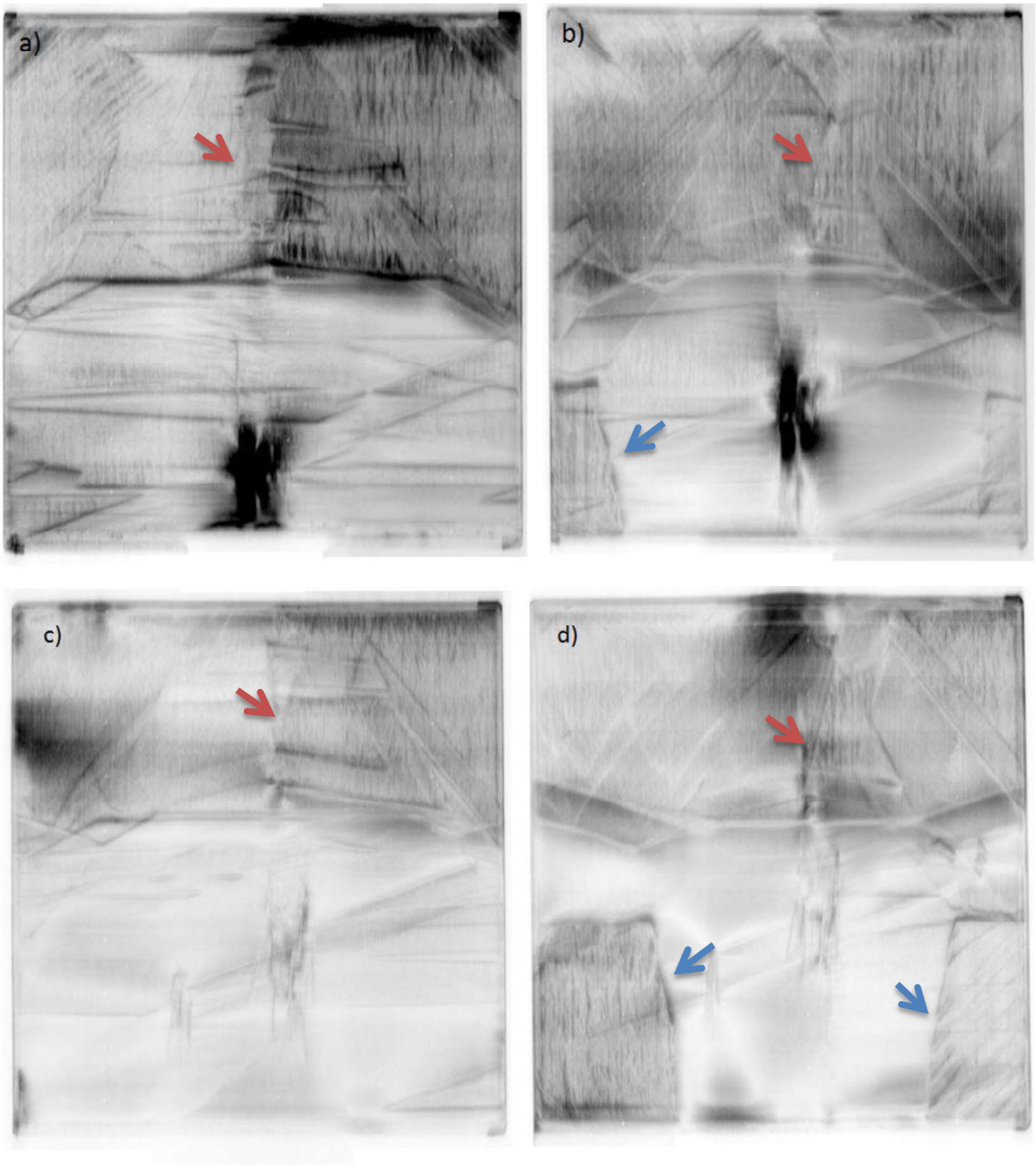


Figure 15 : Topographie aux RX de plaques de DKDP orientées tripleur de fréquence. a) échantillon 12-236 b) échantillon 12 – 237 c) échantillon 12 – 336 d) échantillon 12 -337

L'observation de différents secteurs de croissance en topographie suggère qu'ils ont un impact sur la qualité optique des lames. En effet, la comparaison des images obtenues par topographie avec celles obtenues par l'analyse des surfaces de front d'onde, démontre sans équivoque la

corrélation entre défauts structuraux et déformations optiques (Figure 16). La même étude réalisée dans le cas de la plaque 12-337 montre que les secteurs rectangulaires striés correspondent également à des zones où le front d'onde est perturbé.

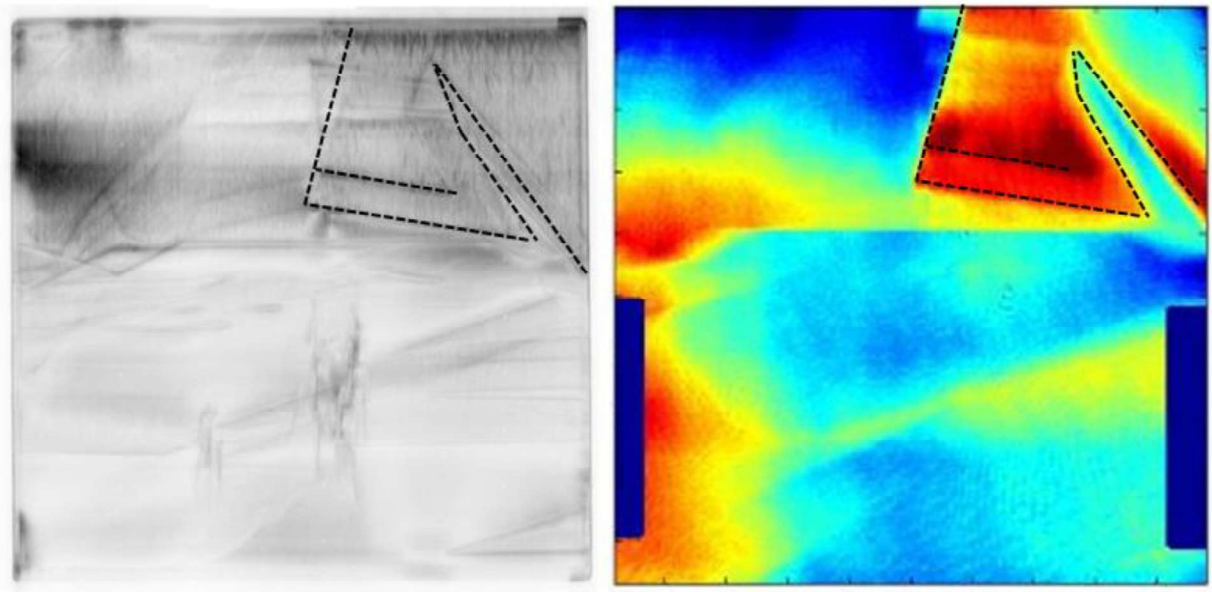


Figure 16 : Comparaison de la topographie aux RX et de la cartographie de surface d'onde 12 - 0336

Cette récurrence de localisation spécifique confirme l'idée avancée précédemment selon laquelle l'origine des déformations optiques se situe dans le volume des échantillons et provient d'un mécanisme lié à la croissance cristalline.

1.4.3. Simulation 3D d'une lame de DKDP tripleur de fréquence

Sur la base des derniers résultats obtenus par topographie aux RX, il est essentiel de localiser précisément les différentes zones cristallines présentant des contrastes spécifiques en topographie et analyses de front d'onde. L'orientation des lames tripleur de fréquence étant non triviale, pour identifier le secteur de croissance associé à chaque volume, une reconstruction en 3D des monocristaux est faite à l'aide d'un bras de mesures tridimensionnelles (*Romer mutligage, Hexagon metrology*) présenté en figure 17.

Figure 17 : Bras palpeur utilisé pour la reconstruction en 3D d'un cristal

L'équation dans l'espace de chaque plan du cristal est définie à partir de la mesure de trois points. L'intersection des plans donne les équations des arêtes et la position des sommets pour une reconstruction 3D du cristal telle que celle présentée en figure 18.

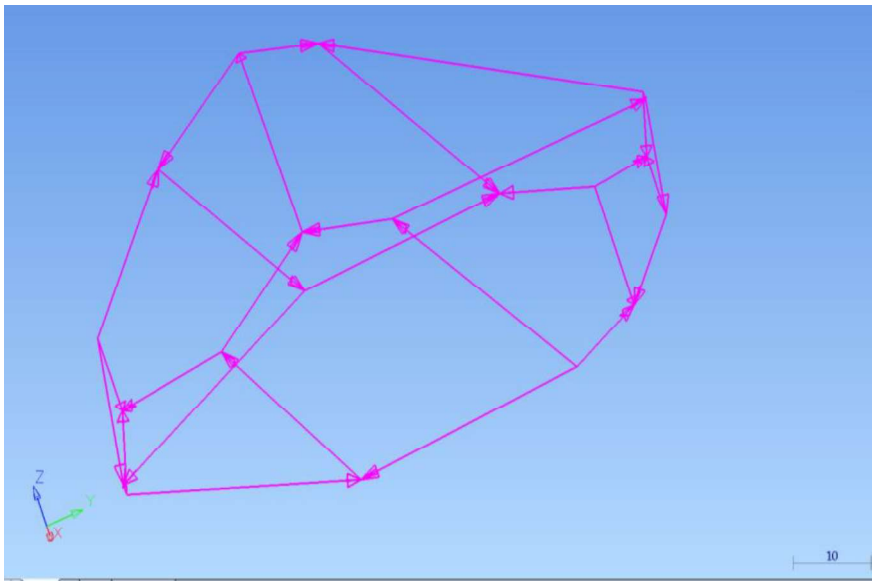


Figure 18 : Reconstitution d'un cristal de DKDP grâce à un bras palpeur et au logiciel PowerINSPECT associé

Chaque face pyramidale du cristal est observée pour déterminer, à l'aide du bras de mesure, la position du tertre défini par les secteurs vicinaux (Figure 17, chapitre 1) (Figure 19). L'emplacement du germe est également déterminé.

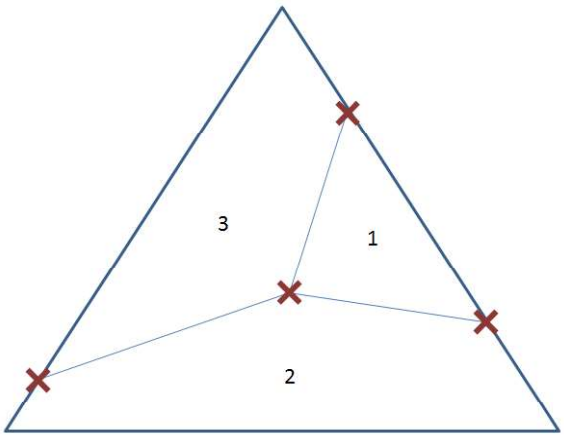


Figure 19 : Exemple de points à mesurer (croix rouges) sur une face pyramidale afin de reconstituer les secteurs vicinaux 1) Shallow 2) Intermediaire 3) Steep

Les coordonnées des sommets du cristal sont introduites dans un jeu d'instruction Matlab pour reconstruire chaque face et calculer leur vecteur normal. La nature pyramidale ou prismatique de chaque face est déduite du calcul des angles formés par son vecteur normal et celui des faces voisines. La position du repère cristallographique est déterminée par rapport aux faces. La position du germe étant connue, les volumes de secteurs prismatiques et pyramidaux sont aussi déterminés (Figure 20).

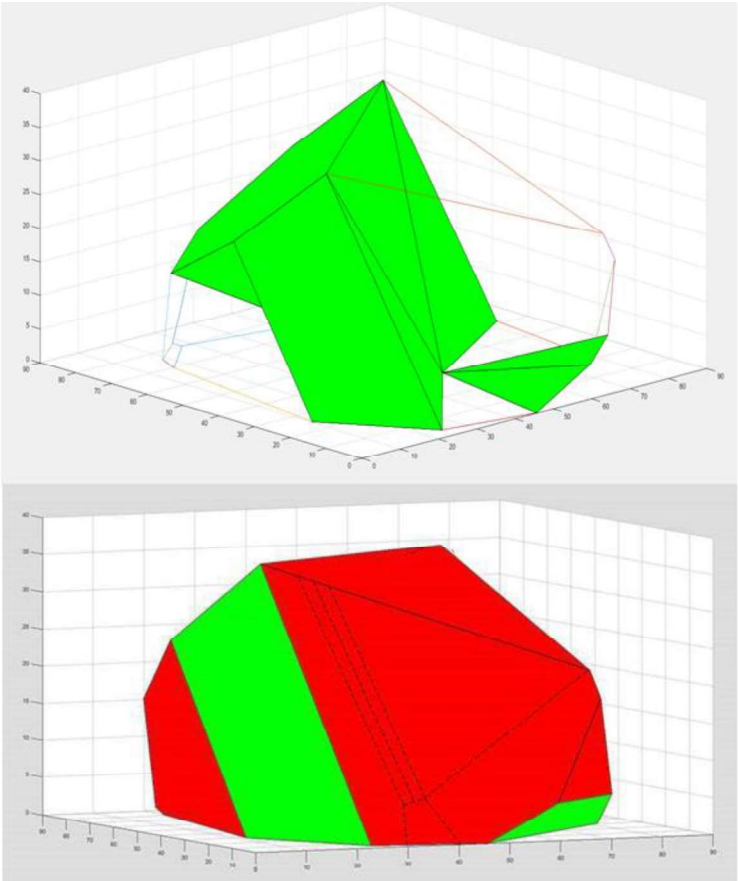


Figure 20 : Reconstitution du volume associé à la croissance des secteurs prismatiques (vert) et pyramidaux (rouge) du cristal avec les secteurs vicinaux en pointillés

Les secteurs vicinaux sont ensuite ajoutés sur les faces pyramidales. La simulation de la plaque de DKDP est obtenue en calculant les points d'intersection des volumes prismatiques, pyramidaux et des secteurs vicinaux avec un plan (parallèle au plan tripleur) coupant le cristal.

Une topographie de plaque de DKDP ainsi que la simulation correspondante sont présentées en figure 21. Dans la simulation, le secteur de croissance prismatique est représenté en vert et le secteur pyramidal en rouge. Dans ce dernier, les limites des secteurs vicinaux sont représentées par des pointillés bleus. Cette simulation permet d'identifier les secteurs observés par topographie aux RX, figure 21-a. On constate que les zones présentant le plus grand nombre de défauts se situent dans le secteur pyramidal (flèches jaunes et blanches dans la figure 21). De plus, le secteur indiqué par une flèche blanche dans la figure 21 peut être identifié comme un secteur vicinal et plus précisément comme le secteur vicinal *shallow* du secteur pyramidal.

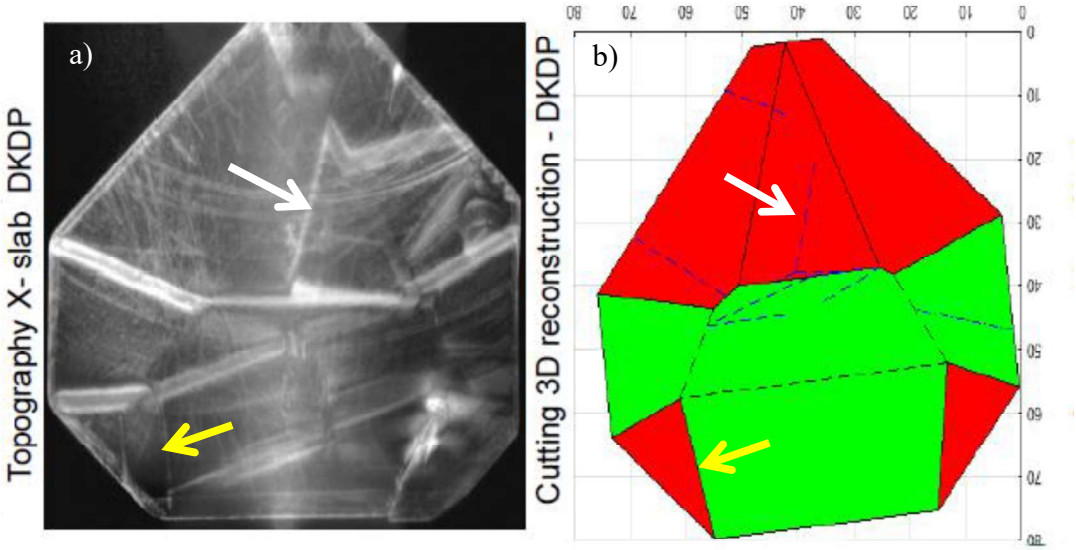


Figure 21 : Identification de la zone de défauts grâce à une reconstruction 3D de la plaque. Secteur pyramidal en rouge, secteur prismatique en vert, secteur vicinal en pointillé bleu

Cette simulation confirme également que les parois entre secteurs vicinaux *shallow* et *steep* sont les plus marquées alors que celles entre *shallow* et *intermediaire* sont moins nettes tout comme celles entre secteurs *steep* et prismatiques.

La correspondance en termes de localisation du *crazing* et des inhomogénéités optiques avait conduit à suggérer que l'origine de ces défauts était commune. L'étude de la qualité cristalline par topographie aux RX indique qu'à ces deux défauts se trouve également associée une perturbation structurale sans que des défauts étendus ne soient présents (pas de bande de croissance, de désorientation,…). La modélisation 3D semble indiquer qu'ils se situent essentiellement dans le secteur de croissance vicinal *shallow*. Ce secteur à la particularité d'être celui où les vitesses d'avancement des marches de croissance sont les plus élevées (Équation 22, chapitre 1). Ainsi, l'origine du *crazing*, des inhomogénéités optiques et des perturbations structurales semble être directement liée à un même type de défauts ponctuels pouvant être des lacunes ou l'insertion d'impuretés. En effet, une inhomogénéité d'incorporation d'impuretés, notamment du silicium, dans le secteur *shallow* a déjà été identifiée comme cause de *crazing* et de perturbations structurales [17]. Or, si l'omniprésence de silice dans le système de croissance de l'Institut Néel permettait d'expliquer la présence de cette impureté, le système de croissance au CEA Le Ripault en est quasiment exempt. Il est donc apparu intéressant d'identifier la nature

des impuretés présentes au sein de la plaque de DKDP 12-336 et de leur éventuelle inhomogénéité de répartition dans les différents secteurs (partie 3 et chapitre 3).

2. Étude des lames KDP

Les résultats précédents laissent penser que les perturbations optiques sont dues à l'inhomogénéité d'incorporation d'une ou de plusieurs impuretés au cours de la croissance des cristaux. L'estimation de l'impact de la couche d'échange isotopique et de la composition de surface a permis de rejeter l'hypothèse de l'échange H/D comme origine des perturbations optiques (effet mineur) bien qu'elle soit concomitante du *crazing*. Dans cette hypothèse, les caractérisations réalisées sur des cristaux de KDP (non deutérés) élaborés dans les mêmes conditions de croissance des cristaux DKDP doivent conduire aux mêmes résultats. C'est pourquoi les mêmes études ont été réalisées sur des lames de KDP orientées doubleur de fréquence.

2.1. Analyses de surface d'onde d'une plaque KDP orientée doubleur

En premier lieu, nous avons vérifié si les déformations du front d'onde observées pour les cristaux de DKDP sont présentes dans les cristaux de KDP élaborés en conditions stationnaires, à une température de croissance de 30°C et une température de saturation de 35°C (sursaturation de 5%) et conditions de croissance comparables à celles utilisées pour les cristaux de DKDP étudiés précédemment).

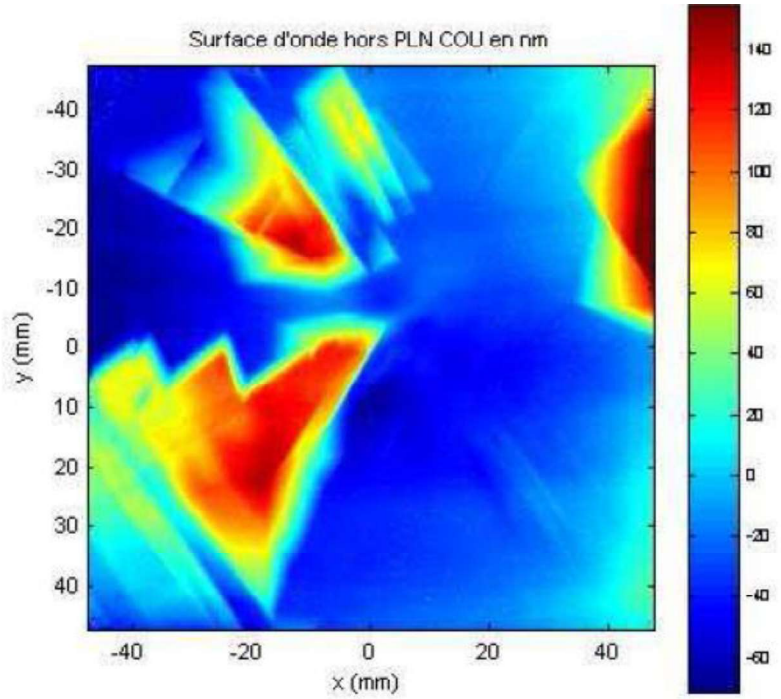


Figure 22 : Surface d'onde de la lame de KDP 12-495 orientée doubleur de fréquence

La cartographie du front sur une lame 10 x 10 x 1 cm^3 doubleur de fréquence extraite de ce cristal (plaque de référence 12-495) a été effectuée comme précédemment au CEA/Cesta, (Figure 22). Cette lame a été polie selon la même méthode que la plaque de DKDP étudiée précédemment. Une zone positive (couleur rouge) correspond à une avance de phase.

De cette caractérisation, on conclut que les déformations optiques observées précédemment pour les lames de DKDP sont également présentes dans la lame de KDP. Elles sont semblables en amplitude et en forme et présentent également une localisation bien précise en rapport avec les secteurs vicinaux. Ceci confirme indiscutablement que les inhomogénéités optiques ne sont pas dues à la variation de la teneur en deutérium. Il convient à présent de vérifier la corrélation entre les perturbations optiques et les défauts structuraux observés, en microtopographie de surface et en topographies aux RX.

2.2.Microtopographie de surface

Comme nous l'avons vu précédemment, les déformations optiques peuvent provenir d'un défaut de planéité de la plaque étudiée. Bien que l'effet de ce type de défauts soit mineur pour les lames de DKDP, il est important de tester tout effet éventuel par microtopographie de surface. La

planéité de la plaque de KDP a été étudiée par profilométrie optique. Les résultats révèlent que la plaque ne présente pas de défauts de planéité ou même de variations de surface comme l'abaissement de 100 nm observé dans le secteur *shallow* pour la lame de DKDP (Figure 8). Il semble donc que l'abaissement de surface observé précédemment soit propre aux lames de DKDP. L'échange isotopique entre l'hydrogène de l'environnement et le deutérium est un facteur clé dans ce phénomène (contraction de maille cristalline).

2.3. Topographie aux RX

Une topographie aux RX de la plaque de KDP a été réalisée au CEA Le Ripault dans les mêmes conditions que celles décrites précédemment, figure 23. Cette topographie montre très peu de défauts étendus. Quelques dislocations entre les secteurs prismatiques et pyramidaux (zones bleues claires sur schéma) apparaissent.

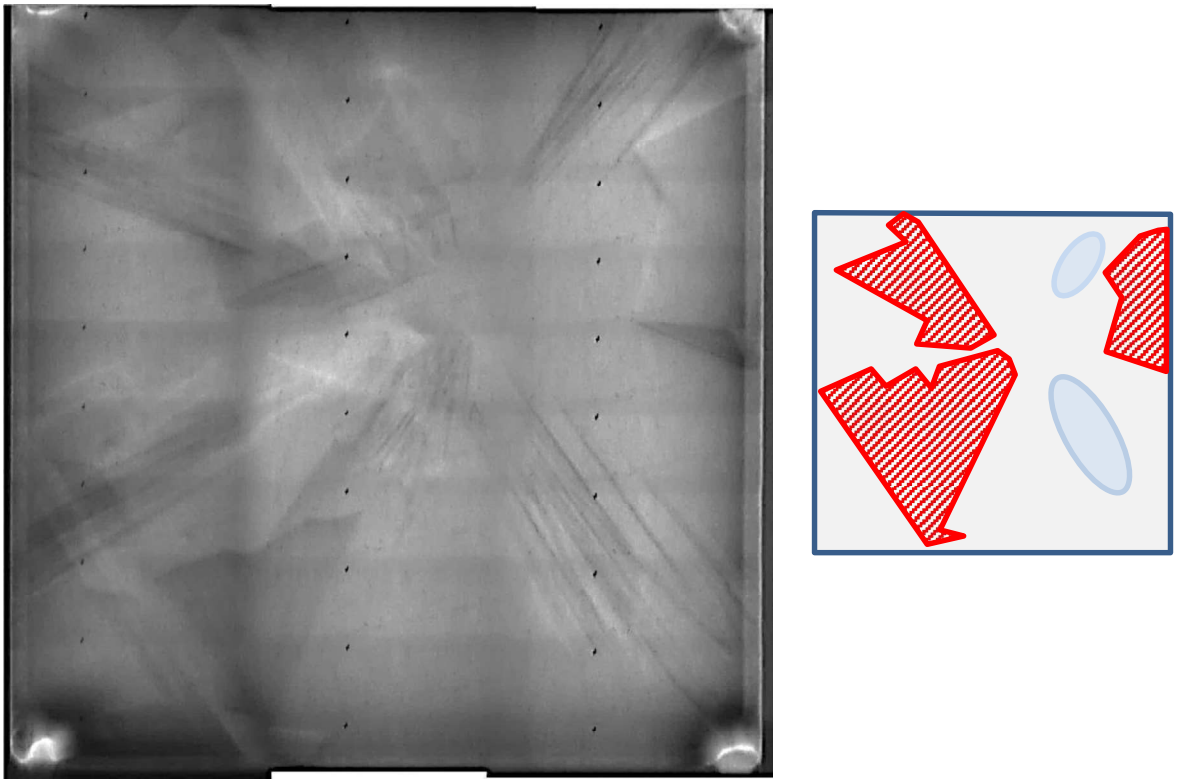


Figure 23 : Topographie aux RX de la lame de KDP 12-495 orientée doubleur de fréquence

Cependant, comme pour la topographie de la lame de DKDP, des secteurs plus contrastés sont observés (zones hachurées rouges sur schéma). Une comparaison de cette image topographique

avec la cartographie de la surface d'onde montre que là aussi les secteurs correspondent parfaitement, par leur forme et leur localisation, aux perturbations de front d'onde (Figure 24).

Dans le cas du KDP, une corrélation directe entre les défauts structuraux et les perturbations optiques peut être établie comme dans le cas des lames DKDP. Ceci confirme clairement que la variation de teneur en deutérium n'est pas responsable des perturbations optiques observées, même si elle peut jouer un rôle significatif dans la réalisation d'optiques. En effet, le *crazing* et les variations de surface (rugosité et affaissement de surface) n'ont lieu que pour le DKDP, aggravant les défauts déjà présents.

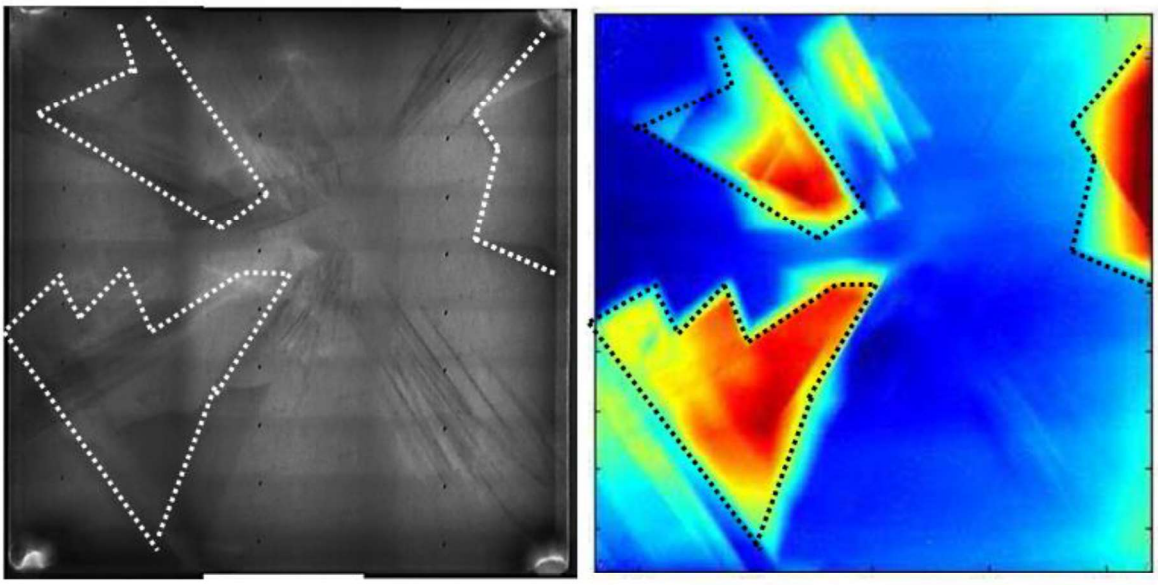


Figure 24 : Superposition de la surface d'onde et de la topographie X de la plaque de KDP 12 - 495 orienté doubleur

Ces résultats semblent donc appuyer l'hypothèse de ségrégation d'impuretés dans certains secteurs vicinaux (*shallow)* lors de la croissance des faces pyramidales pour expliquer les perturbations de front d'onde. Il est donc essentiel de déterminer la présence d'une ou de plusieurs impuretés, notamment dans les zones correspondant aux défauts observés. Ces expériences complémentaires ont été réalisées sur des cristaux de KDP, dont l'élaboration est moins contraignante, car les observations sont identiques et donc parfaitement transposables aux cristaux de DKDP.

3. Mesure de la concentration en impuretés par ICP-MS

3.1. Description de la technique

Afin de déterminer si une impureté spécifique est à l'origine des perturbations optiques, la teneur en différents éléments dans plusieurs zones du cristal a été mesurée par ICP — MS (Inductively Coupled Plasma- Mass Spectroscopy). Cette technique offre une grande sensibilité pour mesurer les traces d'éléments, du ppm au ppb, en fonction de l'élément ciblé et repose sur la séparation, l'identification et la quantification des éléments constitutifs d'un échantillon en fonction de leur masse. Après avoir été mis en solution, l'échantillon est injecté dans une chambre de vaporisation où il est transformé en un aérosol liquide composé de microgouttelettes à l'aide d'argon gazeux. Cet aérosol est ensuite introduit dans une torche plasma à très haute température afin de générer des ions. Ces ions sont accélérés dans un spectromètre de masse qui sépare les éléments en fonction de leur charge et de leur masse [18]. Ce système est présenté en figure 25.

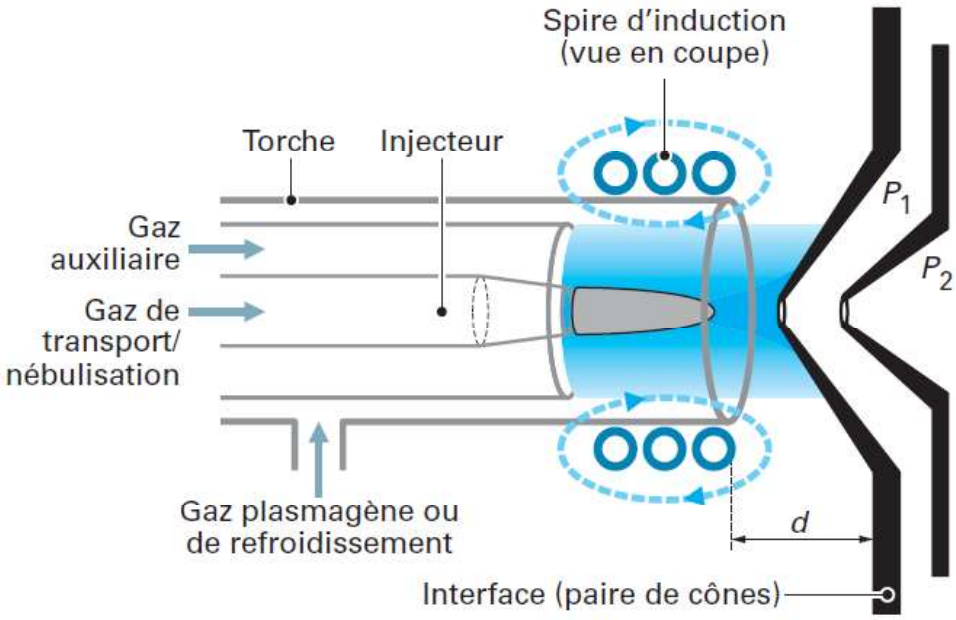


Figure 25 : Schéma de principe de la technique ICP-MS tiré de [18]

Ces mesures sont destructives pour l'échantillon, toute mesure complémentaire (autres impuretés, etc.) nécessite donc de disposer de plusieurs échantillons identiques, ce qui peut être critique dans certains cas. Les mesures ont été réalisées par un ICP-MS Agilent 7500 CX à l'ENS de Lyon.

L'incertitude des mesures est de ±0,05 ppm. Les impuretés considérées sont celles préalablement identifiées dans la littérature pour les cristaux de KDP et ayant un effet significatif sur leur croissance [18-20]. Les impuretés les plus pertinentes sont ainsi: Fe, Cr, Al, Ca, Mg, Ba, Si, S, Rb, Na, Ni et B [1].

3.2.Mesures sur les échantillons

Les mesures par ICP-MS ont été effectuées sur les plaques de KDP et de DKDP étudiées précédemment. Pour réaliser ces mesures, des échantillons provenant des différentes parties des lames monocristallines ont été prélevés (figure 26), afin de faire le lien entre la concentration en impuretés et perturbations optiques.

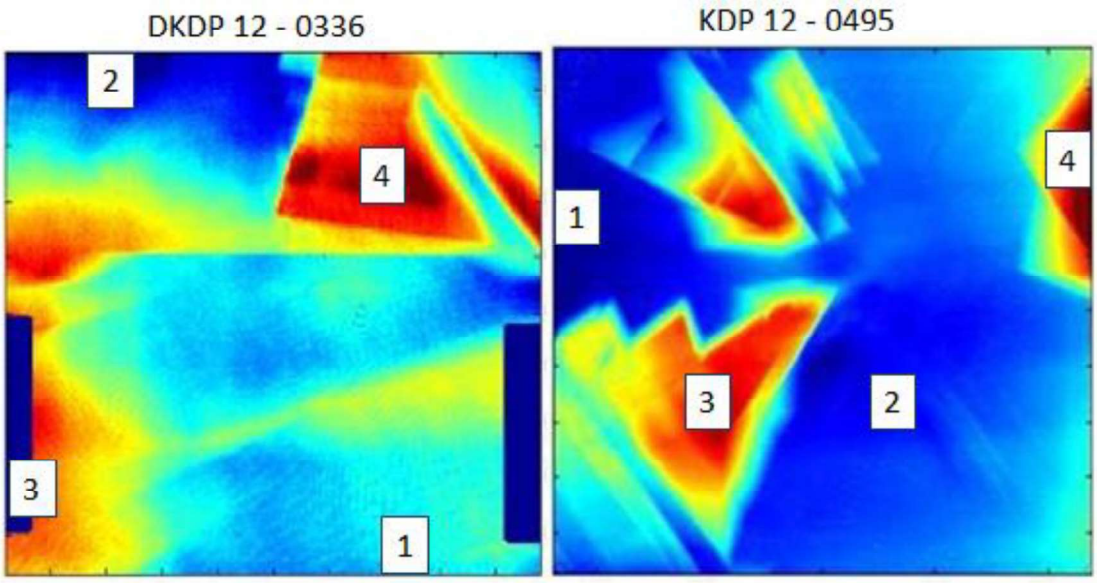


Figure 26 : Prélèvements sur les lames de DKDP 12-336 et de KDP 12-495 pour effectuer des mesures ICP-MS

Les teneurs en impuretés sont présentées dans les tableaux 5 et 6. Grâce aux simulations effectuées sur le DKDP, on peut affirmer que les échantillons 1 et 2 sont situés dans le secteur prismatique. En revanche, les faces conduisant à la zone 3 étant trop petites pour reconstituer les secteurs vicinaux, la zone 3 ne peut être attribuée qu'au secteur pyramidal sans distinction entre les secteurs vicinaux. L'échantillon 4 du DKDP est situé dans le secteur vicinal *shallow*. Dans le cas du KDP, les échantillons 1 et 2 ont pu être reliés aux secteurs prismatiques et les échantillons 3 et 4 aux secteurs pyramidaux. Il ressort des analyses, tableaux 5 et 6, que les

concentrations de toutes les impuretés sont inférieures à 2-5 ppm ; les cristaux sont donc d'une très grande pureté. Compte tenu de la très faible concentration en impuretés, certains éléments, en particulier les plus légers, sont particulièrement difficiles à quantifier. Il faut envisager des techniques de caractérisation plus sensibles.

DKDP	1 (Prismatique)	2 (Prismatique)	3 (Pyramidale)	4 (Shallow)
B	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05
Mg	0.27	0.19	0.30	0.20
Na	<5	<5	<5	<5
Si	<5	<5	<5	<5
S	<5	<5	<5	<5
Ca	1.17	1.47	1.29	1.12
Al	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05
Cr	0.30	0.07	0.29	0.09
Fe	1.24	0.50	1.42	0.47
Ni	0.15	0.11	0.17	0.14
Rb	0.22	0.27	0.23	0.32
Ba	1.11	0.58	1.10	0.37

Tableau 5 : Concentration en impuretés (ppm) au sein de la plaque de DKDP 12 – 336 (Mesure par ICP-MS)

Il a été largement établi dans la littérature que les secteurs pyramidaux, par le biais des ions K^+ se trouvant en surface (Fig 2, Chapitre 1), incorporent moins d'impuretés métalliques cationiques M^{3+} et M^{2+} que les secteurs prismatiques. Cependant, pour les deux lames de KDP et de DKDP, les secteurs prismatiques ne présentent pas systématiquement les concentrations en impuretés métalliques les plus élevées [19, 21]. En revanche, des concentrations similaires sont observées pour les échantillons prélevés dans des zones voisines (échantillons 1 et 3 en partie inférieure et échantillons 2 et 4 en partie supérieure dans le DKDP).

Dans la littérature concernant le KDP, de forts contrastes ont été observés en topographie aux RX entre le secteur *shallow* et les secteurs *intermédiaire* et *steep* (Paragraphe 2.6., chap. 1). L'incorporation d'impuretés se fait préférentiellement soit dans le secteur prismatique, soit dans

le secteur pyramidal soit dans les secteurs vicinaux. En effet, certaines impuretés s'incorporant majoritairement soit dans le secteur *shallow* soit dans le secteur *steep*, d'où les variations de contraste observées en topographie aux RX (Paragraphe 2.6. , chapitre 1) [22].

La présence de fer observée lors de précédents travaux dans les cristaux de KDP conduit à un pic d'absorption dans l'UV [23]. Elle entraîne une augmentation de l'indice de réfraction, soit un chemin optique plus long. Les perturbations optiques pourraient ainsi être expliquées si le fer était une impureté majoritaire dans le secteur *shallow*. Or, les mesures d'ICP-MS présentées ici, montrent que le secteur *shallow* ne correspond pas à la zone à concentration en fer plus élevée. Le fer ne semble donc pas être l'origine des défauts observés.

KDP	1 (Prismatique)	2 (Prismatique)	3 (Shallow)	4 (Shallow)
B	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
Mg	0,16	0,22	0,24	0,16
Na	<5	<5	<5	<5
Si	<5	<5	<5	<5
S	<5	<5	<5	<5
Ca	1,16	1,45	1,75	1,82
Al	<0,05	<0,05	0,22	<0,05
Cr	<0,05	0,14	<0,05	0,08
Fe	0,39	1,35	0,46	0,70
Ni	0,08	0,10	0,11	0,13
Rb	0,31	0,25	0,37	0,33
Ba	0,14	0,36	0,11	0,16

Tableau 6 : Concentration en impuretés (ppm) au sein de la plaque de KDP12 – 495 (Mesure par ICP-MS)

On constate que le secteur *shallow* est globalement celui contenant le moins d'impuretés métalliques, excepté pour l'aluminium, présent en majorité dans le secteur *shallow* de la plaque 12-495. Néanmoins ces résultats ne sont pas confirmés par les analyses de la lame 12-336.

Ces deux séries de mesures ne permettent donc pas d'établir une corrélation entre la présence d'une impureté et les perturbations du front d'onde.

Ceci laisse penser que des mesures complémentaires, concernant les impuretés non quantifiées, sont nécessaires pour tenter d'identifier la ou les impuretés et les gradients de concentration entre secteurs potentiellement à l'origine des gradients d'indice et perturbations de front d'onde. Les mesures par ICP-MS étant destructrices pour l'échantillon, une nouvelle série de croissances a été lancée spécifiquement.

4. Conclusion

Différentes hypothèses concernant l'origine des déformations optiques observées lors des analyses de surface d'onde ont été considérées : non-homogénéité en deutérium, présence d'impuretés, défauts structuraux ou défauts de planéité des optiques. Les cristaux de DKDP étudiés par Micro-Raman, Microtopographie et par topographie aux RX, ont permis d'établir un diagnostic des défauts présents et d'en préciser les origines possibles.

En premier lieu, les mesures en Micro-Raman ont révélé que le système de croissance développé par le CEA Le Ripault est efficace et produit des cristaux homogènes en deutérium dans le volume, de pureté élevée et de grande qualité cristalline. La perturbation de front d'onde n'est donc pas liée à une inhomogénéité isotopique formée lors de la croissance. En revanche, il a été établi que la surface des lames monocristallines usinées souffre d'un échange isotopique entre l'hydrogène de l'environnement et le deutérium. Cet échange isotopique est beaucoup plus marqué dans le secteur vicinal *shallow*. Une diminution de 60% de la teneur en deutérium est observée en surface de la zone correspondant à la perturbation optique mise en avant par les analyses de surfaces d'onde. Il y a donc une corrélation forte entre deux défauts majeurs des lames optiques en DKDP : les perturbations du front d'onde et la perte de deutérium conduisant, si elle est importante à des fissurations, le *crazing*. Ceci a été confirmé ultérieurement par des inspections visuelles des plaques révélant la présence de *crazing* dans certaines zones de perturbations optiques. De plus, l'étude de la microtopographie de la surface par profilométrie optique a également montré que ces zones de déformation optique et de fort échange isotopique en surface présentent un abaissement de surface de 100 nm environ (contraction de maille cristalline). Or, les calculs de chemin optique ont établi que cette couche d'échange, bien que marquée, ne suffit pas à expliquer les perturbations de front d'onde observées. Ceci est confirmé par l'observation des mêmes zones de perturbation optiques dans le cas de lames de KDP ne

présentant aucun échange isotopique et aucun affaissement de surface. **Les perturbations optiques sont donc dues à une très faible inhomogénéité d'indice de réfraction dans le volume Δn de quelques 10^{-6}.**

Les topographies aux RX montrent une forte corrélation spatiale entre les secteurs de croissance et les perturbations de surfaces d'onde. La forme et la localisation des défauts structuraux de la topographie concordent parfaitement avec les déformations observées en surface d'onde. C'est dans les secteurs pyramidaux, et plus précisément dans les secteurs vicinaux de type *shallow,* que cette corrélation est la plus évidente. Cette localisation a été précisée grâce à la reconstruction 3D complète d'un cristal de DKDP avec ses différents secteurs et du calcul de la disposition de chacun d'eux dans la lame de DKDP tripleur extraite du cristal. L'absence de défauts étendus associés aux zones de perturbation de front d'onde a donc amené à considérer que la source de ces inhomogénéités optiques avait pour origine la présence d'impuretés.

Les dosages d'impuretés sous forme de traces réalisées par ICP-MS dans des lames de KDP et DKDP ont mis en évidence une faible teneur (<2ppm) d'impuretés métalliques sous forme de cations di ou trivalents. Aucune corrélation n'a pu être établie entre la teneur d'une impureté métallique et les perturbations de front d'onde mesurées.

Une nouvelle série de croissance de cristaux de KDP a donc été lancée pour disposer de nouveaux échantillons nécessaires aux analyses complémentaires afin d'identifier les impuretés responsables des perturbations optiques. Pour des raisons de simplifications (gestion de l'eau lourde, préparation d'un sel deutéré, coût, ...), nous avons choisi dans la suite de cette étude (chapitre 3) de réaliser la majorité des analyses sur des cristaux KDP car, en dehors de l'échange isotopique en surface, les cristaux de KDP présentent les mêmes types de défauts que les cristaux de DKDP, notamment au niveau des secteurs vicinaux *shallow*.

Références

[1] J. De Yoreo, Z. Rek, N. Zaitseva, B. Woods, Sources of optical distortion in rapidly grown crystals of KH_2PO_4. Journal of crystal growth, 166 (1996) 291-297.

[2] S. Dinakaran, S. Verma, S.J. Das, G. Bhagavannarayana, S. Kar, K. Bartwal, Investigations of crystalline and optical perfection of SHG oriented KDP crystals. Applied Physics A: Materials Science & Processing, 99 (2010) 445-450.

[3] L. A. Woodward, Introduction to the Theory of Molecular Vibrations and Vibrational Spectroscopy, Oxford Univ Press (1972)

[4] S. Ji, F. Li, F. Wang, X. Xu, Z. Wang, X. Sun, Homogeneity of rapid grown DKDP crystal. Opt. Mater. Express, 4 (2014) 997-1002.

[5] S. Reymond-Laruinaz, Biomolécules et systèmes nanostructurés: caractérisation par spectrométrie Raman exaltée de surface (SERS), Thèse, Physique Chimie, Université de Bourgogne, (2014) 182p

[6] M. Yakshin, D.W. Kim, Y.S. Kim, Y.Y. Broslavets, O. Sidoryuk, S. Goldstein, Determination of the deuteration degree of DKDP crystals by Raman spectroscopy technique. Laser Physics, 7 (1997) 941-945.

[7] T. Huser, C.W. Hollars, W.J. Siekhaus, J.J. De Yoreo, T.I. Suratwala, T.A. Land, Characterization of proton exchange layer profiles in KD_2PO_4 crystals by micro-Raman spectroscopy. Applied spectroscopy, 58 (2004) 349-351.

[8] T. Huser, C.W. Hollars, W.J. Siekhaus, J.J. De Yoreo, T.I. Suratwala, T.A. Land, Characterization of proton exchange layer profiles in KD2PO4 crystals by micro-Raman spectroscopy, Applied spectroscopy, 58 (2004) 349-351

[9] S. Zhang, S. To, Z. Zhu, G. Zhang, A review of fly cutting applied to surface generation in ultra-precision machining. International Journal of Machine Tools and Manufacture, 103 (2016) 13-27.

[10] V. Lozhkarev, G. Freidman, V. Ginzburg, E. Khazanov, O. Palashov, A. Sergeev, I. Yakovlev, Study of broadband optical parametric chirped pulse amplification in a DKDP crystal pumped by the second harmonic of a Nd: YLF laser. Laser Physics-Lawrence, 15 (2005) 1319.

[11] K.W. Kirby, L.G. DeShazer, Refractive indices of 14 nonlinear crystals isomorphic to KH_2PO_4. JOSA B, 4 (1987) 1072-1078.

[12] J. Comly, E. Garmire, Second harmonic generation from short pulses, Applied Physics Letters. 12 (1968) 7-9.

[13] M. Joffre, Optique non-linéaire en régimes continu et femtoseconde. DEA. Ce cours est enseigné au master Concepts fondamentaux de la Physique (ENS - Ecole Polytechnique - Paris VI - Paris XI), (2008), pp.190

[14] D.K. Bowen, B.K. Tanner, High resolution X-ray diffractometry and topography, Taylor and Francis, CRC press, (2005) 278p

[15] A. SURMIN, Détermination des éléments structuraux et microstructuraux responsables des phénomènes d'endommagement laser dans les cristaux de KDP, Thèse, (2007).

[16] Lang, A. R., The projection topograph: a new method in X-ray diffraction microradiography. Acta Crystallogr., 12 (1959) 249-250.

[17] J. Zaccaro, J. Debray, S. Douillet, A. Ibanez, Origin of Crazing in Deuterated KDP Crystals. Crystal Growth & Design, 14 (2014) 6581-6588.

[18] Hugues PAUCOT, Martine POTIN-GAUTIER, ICP-MS : couplage plasma induit par haute fréquence – spectrométrie de masse, Techniques de l'ingénieur (2015), Réf. : P2720 V3

[19] T. Eremina, V. Kuznetsov, N. Eremin, T. Okhrimenko, N. Furmanova, E. Efremova, M. Rak, On the mechanism of impurity influence on growth kinetics and surface morphology of KDP crystals - II: experimental study of influence of bivalent and trivalent impurity ions on growth kinetics and surface morphology of KDP crystals. Journal of crystal growth, 273 (2005) 586-593.

[20] L. Rashkovich, N. Kronsky, Influence of Fe^{3+} and $Al3^{+}$ ions on the kinetics of steps on the {1 0 0} faces of KDP. Journal of Crystal Growth, 182 (1997) 434-441.

[21] S. Seif, K. Bhat, A.K. Batra, M.D. Aggarwal, R.B. Lal, Effect of Cr (III) impurity on the growth kinetics of potassium dihydrogen phosphate and triglycine sulfate crystals grown from aqueous solutions. Materials Letters, 58 (2004) 991-994.

[22] X. Ren, D. Xu, D. Xue, Crystal growth of KDP, ADP, and KADP, Journal of Crystal Growth, 310 (2008) 2005-2009.

[23] Zaitseva, The effect of impurities and supersaturation on the rapid growth of KDP crystals, Journal of crystal growth; 204 (1990) 512 - 524.

Chapitre 3 : Optimisations ultimes de la qualité optique des cristaux de KDP

Sommaire

1. Influence de la température et de la sursaturation 111
1.1. Échantillon de référence 111
1.2. Influence de la température de croissance 113
1.2.1. Présentation de l'échantillon DKDPJ03 113
1.2.2. Topographies aux RX 114
1.3. Influence de la sursaturation de la solution 116
1.3.1. Échantillons 116
1.3.2. Topographie aux RX 119
2. Utilisation d'un agent chélatant 124
2.1. Échantillons étudiés 124
2.2. Mesure de transmittance 125
2.3. Mesure de surface d'onde 128
3. Influence du pH 131
3.1. Croissances réalisées 131
3.2. Topographie aux RX 134
4. Optimisation couplée des paramètres de croissance 137
4.1. Conditions de croissance des échantillons 137
4.2. Topographie aux RX 138
4.3. Choix final des paramètres de croissance 143
5. Identification des impuretés responsables des inhomogénéités optiques 147

5.1. Sources d'impuretés 147

5.2. Analyses ICP-MS des lames cristallines 149

5.3. Incorporation du Calcium et du Silicium au sein de la structure du KDP 154

5.3.1. Incorporation du calcium 154

5.3.2. Incorporation du silicium 158

Conclusion 161

Les analyses réalisées sur les lames de DKDP (12-236, 12-336, 12-237 et 12-337) ont mis en évidence des perturbations optiques et des défauts structuraux dont l'origine est l'incorporation d'une ou plusieurs impuretés en faible teneur, essentiellement dans le secteur vicinal *shallow*. Afin d'améliorer la qualité optique des cristaux de KDP et de DKDP, il est donc nécessaire soit d'homogénéiser l'incorporation de traces d'impuretés au sein du cristal, soit d'identifier la ou les impuretés et de les éliminer ensuite.

C'est le mécanisme de croissance par dislocation vis qui conduit à l'apparition des secteurs vicinaux. Pour homogénéiser l'incorporation d'impuretés dans le cristal, une solution est de changer le mécanisme par croissance de dislocation vis en croissance par nucléation 2D. On s'affranchit ainsi des secteurs vicinaux et les impuretés ne s'incorporeront plus sélectivement dans un de ces secteurs. Dans ce but, les paramètres de croissance, tels que la température, la sursaturation ont été modifiés pour tenter de changer de régime de croissance (voir le paragraphe 2.5. Chapitre 1). Nous avons également modifié la chimie des solutions de croissance (pH, agent chélatant) afin de rendre les impuretés moins disponibles à leurs incorporations dans les cristaux. De plus, afin de réduire au minimum les traces d'impuretés responsables des défauts observés, l'ensemble des équipements et produits de départ ont dû être parfaitement maîtrisés (produits et matériaux utilisés, chimie de la solution de croissance). Enfin, l'identification des impuretés à l'origine des inhomogénéités optiques est essentielle pour guider ces travaux. Pour cela, des mesures en ICP-MS (Spectrométrie de Masse à Plasma à Couplage Inductif) et GDMS (Spectrométrie de Masse à Décharge Luminescente) ont également été réalisées.

Nous avons tout d'abord étudié l'influence de la température de croissance et de la sursaturation.

1. Influence de la température et de la sursaturation

1.1. Échantillon de référence

Un premier cristal, de référence DKDPJ01, a été obtenu dans des conditions similaires aux lames étudiées précédemment et servira de cristal de référence pour l'étude de l'effet de la température et de la sursaturation. Il est présenté en figure 1 et les paramètres de croissances mis en jeu sont rassemblés dans le tableau 1. Une rotation alternée de 50 tour/min est appliquée à la plateforme supportant le cristal. Des lames orientées tripleur de fréquence ont été découpées dans ce cristal pour effectuer des mesures de topographie aux RX dans les mêmes conditions que les

précédentes et des analyses chimiques par ICP-MS. Elles serviront de mesures de références pour évaluer l'influence de la variation des paramètres de croissance sur la qualité cristalline et la pureté des échantillons.

Figure 1 : Cristal DKDPJ01

$T_{croissance}$ (°C)	Sursaturation (%)	pH	Hydrodynamique (tour/min)	Agent chélatant
28	5,5	4	50	Aucun

Tableau 1 : Paramètres de croissance de l'échantillon DKDPJ01

La topographie réalisée sur la lame extraite de DKDPJ01 est présentée en figure 2. Celle-ci a été faite dans les mêmes conditions que les précédentes topographies, c'est-à-dire en géométrie Laue, en transmission et en utilisant une source polychromatique de 320 kV (Rayons γ). Le rectangle noir s'explique par un accident lors de la mesure : l'acquisition des topographies de chaque partie de la lame se fait automatiquement et celles-ci sont ensuite assemblées manuellement pour donner la topographie complète de la lame. Le rectangle noir correspond à une non-acquisition d'une topographie partielle du cristal. De plus, la ligne très intense dans la partie inférieure de la lame correspond à une fissure apparue lors de la découpe de celle-ci (voir schéma, ligne verte).

Cette topographie aux RX est comparable à celles obtenues pour les échantillons étudiés dans le chapitre 2 : de forts contrastes sont visibles dans l'ensemble du secteur vicinal *shallow* (zone hachurée rouge sur schéma) ainsi qu'aux frontières entre les secteurs prismatiques et pyramidaux (ligne bleue).

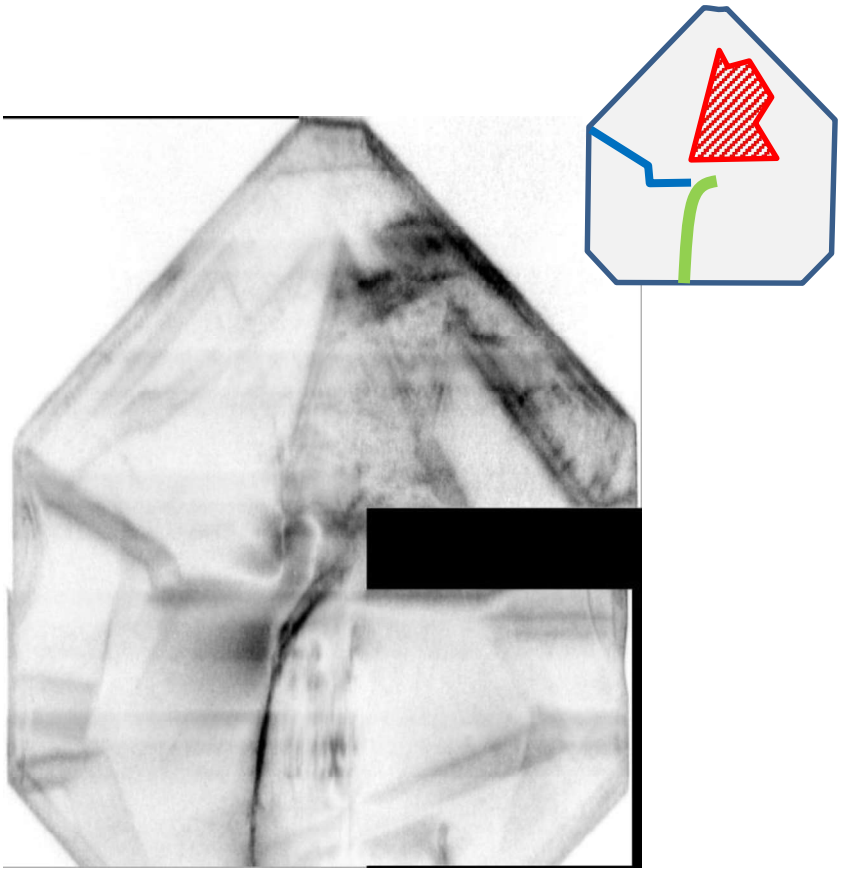


Figure 2 : a) Topographie aux RX de la lame DKDPJ01 orientée tripleur de fréquence

1.2. Influence de la température de croissance

1.2.1. Présentation de l'échantillon DKDPJ03

Afin d'étudier l'influence de la température de croissance, le cristal DKDPJ03 a crû à une température de 10 degrés supérieure à celle utilisée pour le cristal de référence DKDPJ01. Il faut noter que pour un même écart de température entre les cristallisoirs de saturation et de croissance la sursaturation diminue légèrement et n'est pas rigoureusement identique à celle de l'échantillon de référence. Cependant, on considérera cette différence négligeable et que la croissance

DKDPJ03 est bien représentative de l'effet d'augmentation de la température de croissance. D'autre part, le pH et les conditions d'hydrodynamique sont restés identiques à ceux de la croissance de référence. Les paramètres de croissance utilisés sont présentés dans le tableau 2.

$T_{croissance}$ (°C)	Sursaturation (%)	pH	Rotation plateforme (tour/min)	Agent chélatant
38	4,9	4	50	Aucun

Tableau 2 : Paramètre de croissance de l'échantillon DKDPJ03

Aucune nucléation spontanée n'a été observée pendant la croissance. Malgré la légère diminution de la sursaturation, nous avons noté une importante augmentation de la vitesse de croissance passant de 3,6 mm/jour pour le cristal de référence à 6,8 mm/jour pour DKDPJ03.

1.2.2. Topographies aux RX

Une lame mince, d'environ 2 mm d'épaisseur, orientée tripleur de fréquence a été analysée par topographie aux RX dans les mêmes conditions que précédemment (figure 3). Des défauts structuraux sont observés aux frontières entre les secteurs prismatiques et pyramidaux. Le secteur vicinal *shallow* est bien défini (schéma, zone hachurée rouge) ainsi que le secteur pyramidal situé en bas des lames de DKDP (zone hachurée orange). Une fissure est observable en bas de la lame DKDPJ03 (ligne verte).

En comparant la lame DKDPJ03 et DKDPJ01 (Figure 2 et Figure 3), on remarque une similarité de défauts structuraux : on retrouve le secteur *shallow* (zone hachurée rouge), la limite entre les secteurs prismatiques et pyramidaux (ligne bleue), ainsi que le secteur pyramidal bien défini en bas à gauche (zone hachurée jaune). En revanche, on observe pour DKDPJ03 que le secteur *shallow* est beaucoup moins contrasté par rapport au reste de la lame que dans le cas du DKDPJ01. En effet, pour la lame DKDPJ03, un niveau de gris plus homogène est observé et seules les frontières entre secteurs (pyramidaux, prismatiques et vicinaux) semblent réellement marquées. Il semblerait donc qu'un accroissement de la température de croissance, de 28°C à 38°C, diminue significativement les inhomogénéités observées en topographie aux RX au niveau du secteur *shallow*.

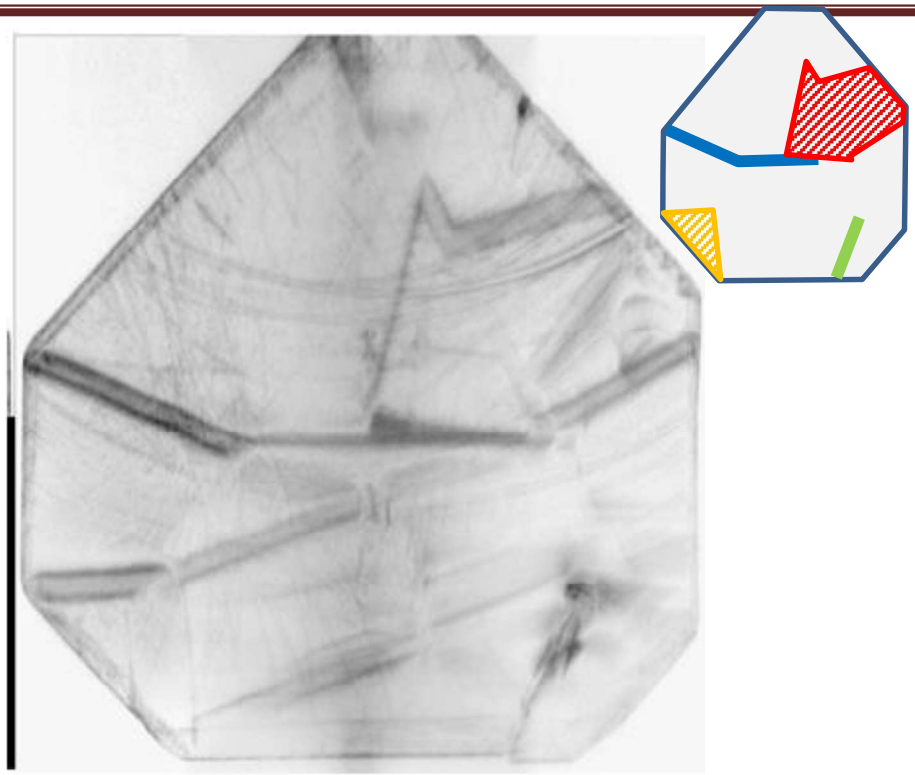


Figure 3 : Topographie aux RX de la lame DKDPJ03 orientée tripleur de fréquence

Non seulement, l'augmentation de la température accroit significativement la vitesse de croissance, mais elle améliore également la qualité cristalline des lames de DKDP. En effet, une température plus élevée influence les équilibres chimiques entre espèces en solution et favorise les processus thermiquement activés de la croissance : adsorption/désorption d'espèces sur la surface du cristal, diffusion des espèces adsorbées sur la surface du cristal. Enfin, une élévation de température favorise la convexion naturelle de la solution et améliore ainsi son renouvellement au niveau du front de croissance ce qui augmente les vitesses de croissance, mais aussi l'homogénéité chimique à l'interface cristal-solution. Ainsi, la sursaturation « vue » par la surface du cristal sera plus proche de la valeur de sursaturation appliquée à la solution de croissance. Cependant une température de croissance élevée rend la sortie du cristal de la solution plus compliquée en fin d'expérience car l'écart avec la température ambiante augmente le risque de choc thermique pouvant provoquer la fissuration du cristal. De plus, une augmentation trop importante de la température n'est pas forcement bénéfice pour l'amélioration de la tenue aux flux des lames de DKDP, comme cela a été démontré dans la littérature [1]. L'augmentation

envisageable de la température est donc limitée et l'étude d'autres paramètres de cristallogenèse est nécessaire. Ainsi, l'influence de l'augmentation de la sursaturation a ensuite été étudiée.

1.3.Influence de la sursaturation de la solution

La nucléation 2D est théoriquement favorisée par une sursaturation élevée. Selon la littérature, elle apparaitrait à partir 5% et deviendrait le mécanisme principal de croissance au-delà de 10% [2]. Mais les résultats obtenus pour des croissances sur des marches mono moléculaires par *step-flow* (méthode où un flux forcé de solution est appliqué à la surface du cristal en croissance), ne sont pas directement transposables dans notre cas car l'hydrodynamique en cellule pour AFM en solution n'est pas applicable à un système de croissance en grand volume (réacteur de 15 L). Des travaux récents de cristallogenèse classique (réacteur de 1 L) ont montré que la sursaturation doit être supérieure à 60% pour obtenir des croissances par nucléation 2D mais alors avec une stabilité de la solution de quelques minutes avant nucléation [3].

Dans ces travaux de thèse, nous avons augmenté significativement l'état de sursaturation des solutions de croissance dans les limites imposées par la configuration du réacteur de croissance en maintenant une solution métastable. La croissance par nucléation 2D seule n'étant pas envisageable, l'objectif était de vérifier s'il est possible d'atteindre un régime pour lequel elle participe significativement aux mécanismes de croissance afin d'améliorer l'homogénéité chimique et optique des cristaux. Comme expliqué en conclusion du chapitre 2, les croissances suivantes ont été réalisées sur des cristaux de KDP afin de simplifier les conditions expérimentales (gestion de l'eau lourde, préparation d'un sel deutéré, coût ...), car excepté l'échange isotopique de surface, les cristaux de KDP présentent les mêmes types de défauts que les cristaux de DKDP.

1.3.1. Échantillons

Pour tester les sursaturations maximales pouvant être appliquées dans le système de croissance, nous avons appliqué différentes conditions thermiques. Les caractéristiques des différentes croissances sont données dans le tableau 3 conduisant à des sursaturations allant de σ = 14 % à 27,7 %. En toute rigueur, pour observer uniquement l'effet de la sursaturation, une température de croissance fixe (28°C) et une température de dissolution variable auraient été idéales. Cependant, ce type de configuration thermique consommant une très grande quantité de sel à plus

haute température et requérant des temps de stabilisation assez longs, nous avons fait varier la température de croissance pour simplifier le procédé de cristallogenèse. Une indication significative sur l'effet de la sursaturation est ainsi obtenue, en appliquant une variation modérée de la température de croissance.

Lors des croissances KDPJ01 (σ = 14,4 %) et KDPJ02 (σ = 18,5 %), nous avons rencontré des difficultés avec l'apparition de parasites dans le tuyau de retour reliant la cuve de croissance à celle de dissolution (voir chapitre 1, paragraphe 3.3). Le diamètre de ce tuyau a donc ensuite été réduit à 1/4" (soit 6,35 mm) doublant la vitesse de circulation afin d'éviter toute nucléation. Ces modifications ont rendu le système plus stable et la sursaturation a pu ainsi être augmentée, mais les cristaux KDPJ01 et KDPJ02 n'ont pas pu être exploités. En effet, l'apparition de parasite risquant d'endommager la plateforme en rotation (sablage), elle a été contrée en augmentant la température de croissance (transition en zone sous-saturée) afin de les dissoudre. Cependant, la surface du cristal était aussi dissoute lors de l'opération, provoquant des inhomogénéités de reconstruction dans le volume lorsque la croissance a repris. Le cristal n'était pas d'une assez bonne qualité pour en tirer des lames dont les contrastes en topographies auraient été significatifs.

D'autre part, il n'a pas été possible de descendre au-delà d'une température de croissance de 19°C, le groupe de réfrigération utilisé n'étant pas assez puissant. Néanmoins, lorsque le cristal est extrait à 19°C, un début de nucléation massive est observé dans le système, ce qui signifie que la solution s'approche de la limite de la zone métastable.

On peut déduire de ces expériences qu'une forte sursaturation rend la solution très instable. Malgré les différentes optimisations techniques, nous n'avons pu atteindre des sursaturations de l'ordre de 30% avec des nucléations primaires observées généralement lors de la sortie des cristaux, celles-ci déclenchant ensuite des nucléations massives des solutions.

	$T_{croissance}$ (°C)	Sursaturation (%)	Hydrodynamique (tour/min)	pH	Agent chélatant
KDPJ01 (non exploitable)	24	14,4	50	4	Aucun
KDPJ02 (non exploitable)	22	18,5	50	4	Aucun
KDPJ03	22	18,5	50	4	Aucun

KDPJ04	20	22,9	50	4	Aucun
KDPJ05	19	27,7	50	4	Aucun

Tableau 3 : Paramètres de croissance des différents échantillons.

Une inspection visuelle effectuée des faces de croissance montre la présence de secteurs vicinaux sur les faces pyramidales de tous les cristaux, KDPJ01 à KDPJ05, comme le montre la figure 5. La présence de ces secteurs suggère d'emblée que le mécanisme de croissance prépondérant est toujours celui par dislocation vis, malgré les sursaturations de solution élevées qui ont été mises en jeu. L'existence des secteurs vicinaux a été confirmée par profilométrie optique et a permis une localisation exacte des secteurs vicinaux sur la lame (Figure 4).

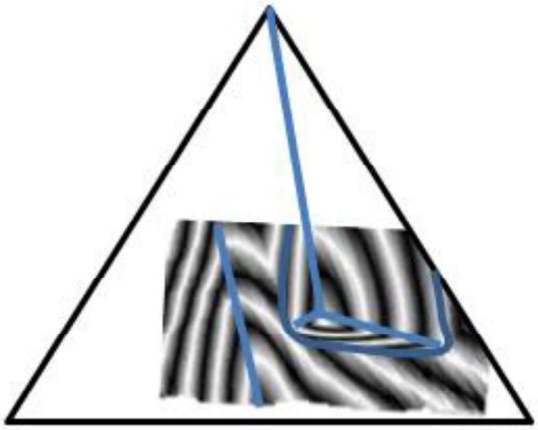


Figure 4 : Localisation des secteurs vicinaux sur la lame de KDPJ05 par superposition d'une reproduction de la lame et d'une cartographie de surface obtenue par profilométrie optique

Cette prépondérance de la croissance par dislocation vis peut s'expliquer par une mauvaise hydrodynamique de la solution de croissance et/ou que la sursaturation appliquée n'est pas assez élevée. Cette problématique sera étudiée ultérieurement.

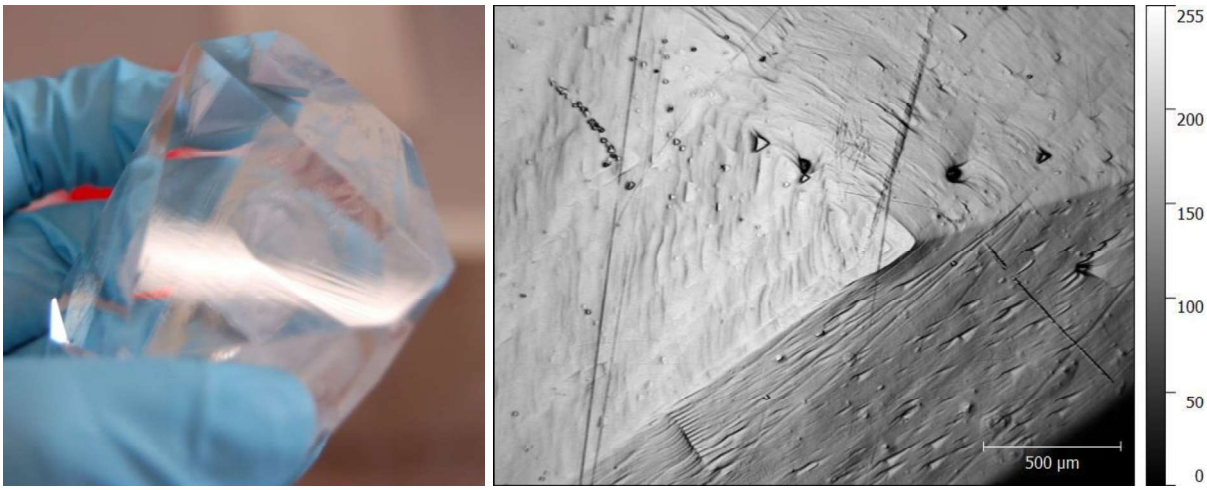


Figure 5 : Exemple de visualisation des secteurs vicinaux sur une face pyramidale a) par observation visuelle sur le cristal KDPJ02 b) par profilométrie sur le cristal KDPJ05

Nous avons ensuite vérifié par topographie aux RX si les secteurs vicinaux *shallow* donnaient toujours lieu à des inhomogénéités dans le cristal.

1.3.2. Topographie aux RX

Les topographies aux RX présentées par la suite de ce travail ont été réalisées à l'Institut Néel sur des lames découpées spécifiquement (e < 1 mm). Les topographies aux RX ont été effectuées en géométrie de Lang sur les faces de croissance pyramidales {101} des cristaux de KDP afin de faciliter la localisation des secteurs vicinaux en utilisant la réflexion (020) de la radiation $K_{\alpha 1}$ du molybdène. Les faces de croissance pyramidales de KDP utilisées ont été découpées et amincies jusqu'à mesurer environ 750 µm d'épaisseur et ont été polies mécaniquement afin de rester dans des conditions d'absorption convenables. Certaines présentent donc des contrastes localisés dus aux contraintes mécaniques de surface qui sont générées aux cours de ces polissages (rayures). Ces contrastes parasites ont été partiellement éliminés par un traitement final de dissolution de surface des lames à l'eau. Les topographies ont été enregistrées sur des films haute résolution KODAK INDUSTREX M100 (3 µm). Les topographies des cristaux KDPJ03, KDPJ04 et KDPJ05 sont présentées respectivement sur les figure 6,figure 7 et figure 8.

Sur la topographie KDPJ03 (figure 6), le secteur shallow est clairement visible (zone hachurée rouge) et apparaît plus foncé. C'est, à priori, le seul contraste observé. On ne note aucun contraste pour les autres secteurs vicinaux du secteur pyramidal.

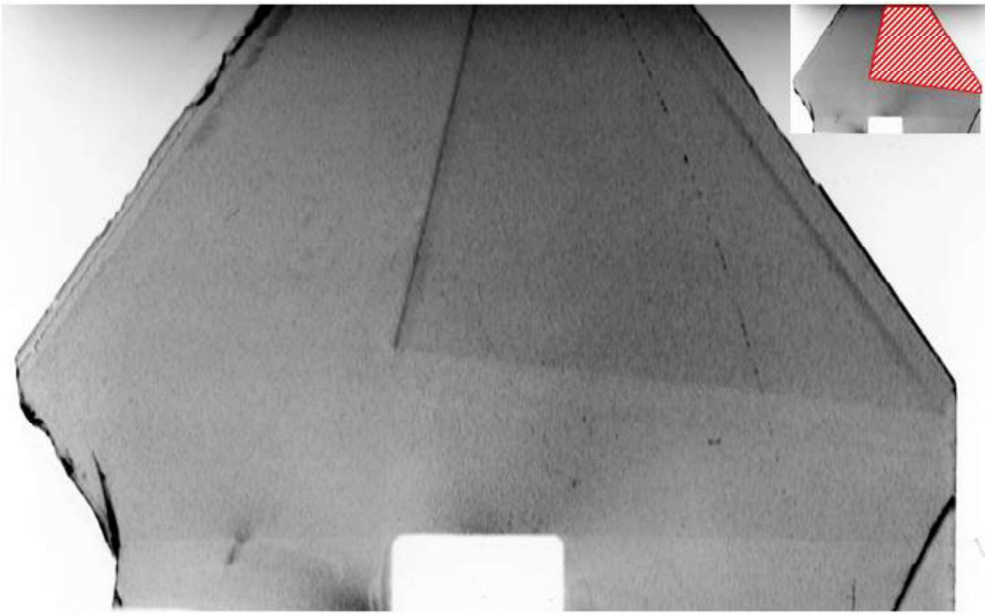


Figure 6 : Topographie aux RX de la lame KDPJ03 –Face {101} -Utilisation de la réflexion (020)

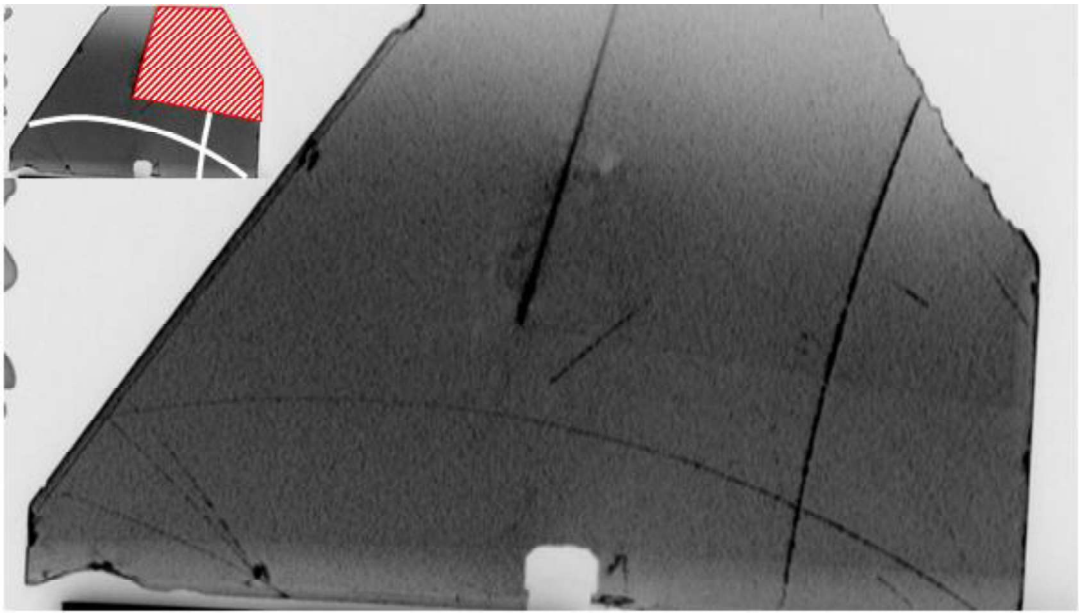


Figure 7 : Topographie aux RX de la lame KDPJ04 – Face {101} - Utilisation de la réflexion (020)

Sur la topographie de la lame KDPJ04 (figure 7), le secteur *shallow* (zone hachurée rouge) est également observable, mais semble être associé à un contraste plus faible que dans le cas de la lame KDPJ03. De manière générale, l'intensité des RX diffractés par la lame est plus homogène,

hormis quelques rayures résiduelles qui ont provoqué des champs de contraintes localisés en surface des lames lors de l'amincissement par polissage (lignes noires et courbes indiquées par des lignes blanches sur la représentation schématique en haut à gauche).

La topographie aux RX de la lame KDPJ05 (Figure 8) présente de nombreuses rayures dues au polissage mécanique. Par contre, cette figure 8 ne montre aucun contraste lié à un secteur vicinal en particulier. En effet, sur cette topographie aux RX de KDPJ05, seule la frontière *shallow/intermédiaire* est à peine discernable (ligne rouge, figure 8).

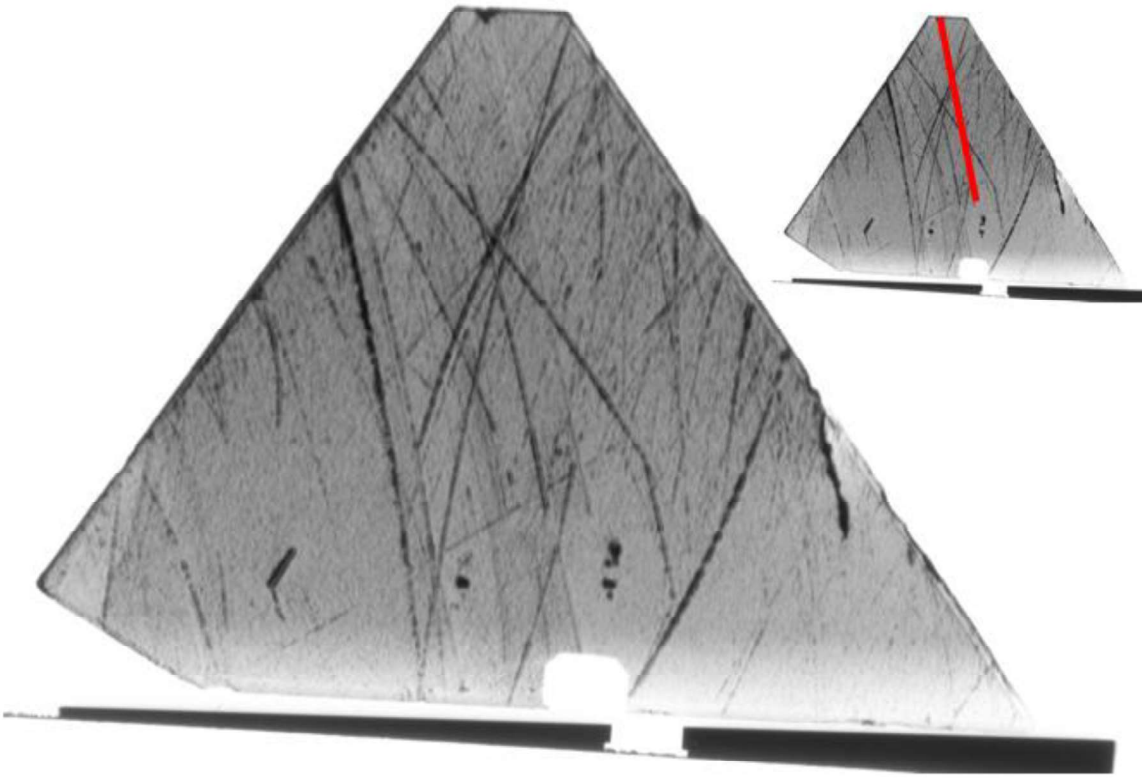


Figure 8 : Topographie aux RX de la lame KDPJ05 – Face {101} - Utilisation de la réflexion (020)

La présence de secteurs vicinaux sur cette zone de lame KDPJ05 à peine discernable par topographie au RX, a été établie précédemment par observation de la microtopographie de surface (Figure 4**).** Ce sont ces mesures qui ont permis de localiser cette frontière très peu marquée, tant le contraste entre les secteurs vicinaux est faible. Deux hypothèses sont envisageables pour expliquer l'homogénéité apparente du cristal :

- l'augmentation de la sursaturation a été suffisante pour que la nucléation 2D commence à contribuer à la croissance,
- les vitesses d'avancement des marches de tous les secteurs ont été suffisamment augmentées pour que toutes les marches incorporent des impuretés.

Nous avons donc réalisé des études complémentaires de topographie de surface par AFM (Microscopie à Force Atomique) sur cette lame avant polissage afin d'observer les marches de croissance. Si la nucléation 2D a contribué à la croissance, cela se traduirait par l'apparition d'îlots sur les terrasses. L'image AFM de l'échantillon KDPJ05 (sursaturation la plus élevée σ = 27 %) est présentée figure 9.

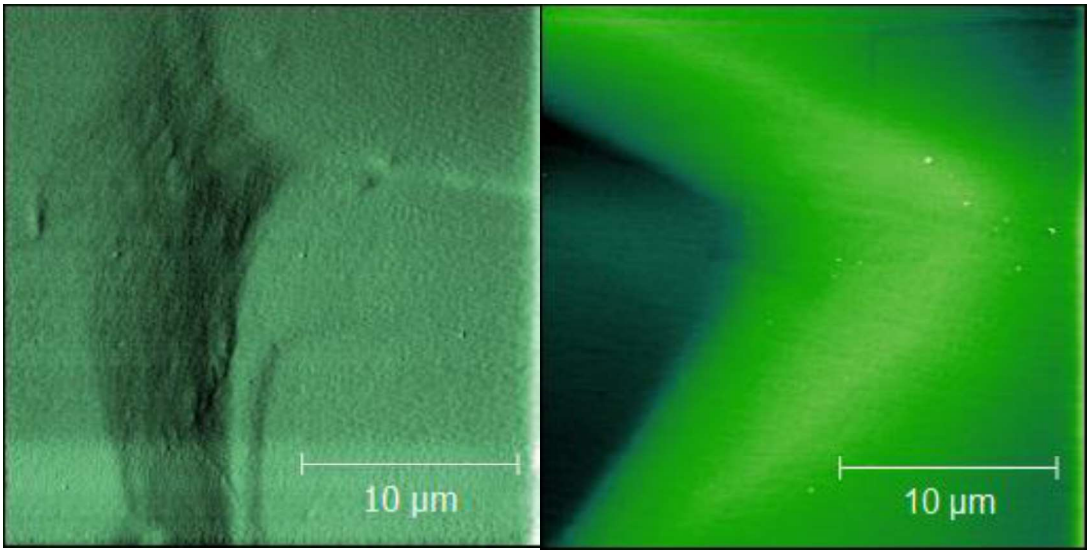


Figure 9 : Topographie de surface de l'échantillon KDPJ05 (AFM Nanoscope V, mesure par « tapping mode »)

La topographie de surface de l'échantillon KDPJ05 au niveau du sommet d'un des dômes de croissance montre des terrasses de marches de grande dimension sans îlots caractéristiques de la nucléation 2D. Ce résultat confirme qu'une sursaturation appliquée de 27% n'a pas conduit à la nucléation 2D, la croissance par dislocation vis restant l'unique mécanisme de croissance. Le système de croissance ne permettant pas d'atteindre des sursaturations plus élevées, la nucléation 2D ne pourra pas être mise en jeu sans modifier d'autres paramètres.

Ces mesures complémentaires d'interférométrie et d'AFM ont confirmé la présence de secteurs vicinaux dont le contraste entre secteurs a quasiment disparu en topographie aux RX pour des

sursaturations élevées. Ainsi, ces résultats démontrent clairement que l'augmentation de la sursaturation de 14% à 27 % a significativement amélioré l'homogénéité de la qualité des cristaux de KDP. Cependant, cette augmentation de la sursaturation est limitée par nos conditions expérimentales, car elle conduit à une solution instable vis-à-vis de la nucléation parasite. Ainsi, même si la lame KDPJ05 présente des contrastes négligeables entre secteurs vicinaux, le cristal dont elle est issue a crû dans des conditions qui ne sont pas reproductibles pour des cristallogenèses de longue durée et donc pour tout développement de cristaux de grandes dimensions pour le projet LMJ.

En conclusion de cette partie, l'augmentation de la sursaturation améliore significativement l'homogénéité de la qualité cristalline des lames de KDP, car elle augmente la vitesse d'avancement des marches de croissance facilitant ainsi l'incorporation des impuretés (chapitre 1, §2.6) au niveau de tous les secteurs de croissance. En effet, les marches de croissance ne sont plus bloquées, et même si les marches conservent des vitesses différentes dans les 3 secteurs vicinaux, toutes deviennent, à sursaturation plus élevée, plus grandes que la vitesse de désorption des impuretés. Ainsi, les trois secteurs incorporent les impuretés de la même façon.
Cependant, une sursaturation trop élevée ($\sigma > 18\%$) conduit à une solution de croissance instable, faisant apparaitre de nouveaux problèmes expérimentaux tels que la nucléation parasite dans les tuyaux ou une nucléation en masse lors de la sortie du cristal. De plus, une augmentation de la sursaturation nécessite une optimisation de l'hydrodynamique. En effet, lorsque la sursaturation augmente, la vitesse de croissance augmente et le cristal consomme donc plus de sel. Si la couche limite, c'est à dire la couche de solution appauvrie en soluté par la croissance n'est pas efficacement renouvelée, le cristal ne sera pas alimenté et des défauts de croissance, tels que des inclusions de solvant ou de mises en paquet des marches, apparaitront sur le cristal [4, 5]. L'amélioration de l'hydrodynamique permet donc aussi d'augmenter la sursaturation en surface du cristal en assurant que la couche limite soit bien renouvelée (voir plus bas, partie 4).
Les croissances suivantes ont donc été réalisées avec une sursaturation $\sigma = 16$ %, qui correspond à des conditions de fonctionnement accessibles à grande échelle et une température de croissance à 23 °C. D'autres paramètres visant à améliorer l'homogénéité chimique des cristaux ont été explorés en jouant sur la chimie de la solution de croissance, comme le pH ou l'utilisation d'un agent chélatant.

2. Utilisation d'un agent chélatant

Pour s'affranchir des perturbations optiques liées à des inhomogénéités cristallines, nous avons essayé de diminuer la concentration des impuretés ioniques présentes en solution. Il a été établi dans littérature que la présence d'impuretés métalliques de type M^{3+} génère des problèmes de croissance cristalline du KDP (perturbation de la morphologie cristalline [6-8], *tappering*, problèmes et d'absorption optique [7]…). C'est pourquoi, pour éliminer ce type d'impuretés M^{3+} dans les cristaux de la famille du KDP, il est usuel d'utiliser un agent chélatant [9]. Un agent chélatant permet de complexer des cations métalliques (formation d'un chélate stable en solution au niveau moléculaire) qui ne sont ainsi plus disponibles pour s'incorporer dans le cristal. Les cations métalliques sont ainsi neutralisés en solution conduisant à une purification des cristaux obtenus. L'agent chélatant couramment utilisé pour la cristallogenèse du KDP [9] est l'Éthylène Diamine Tétra-Acétique (EDTA ou Y), qui présente un pouvoir chélatant particulièrement élevé. Nous avons évalué l'impact de l'EDTA sur la qualité optique des cristaux de KDP et de DKDP obtenus selon la méthode de croissance en conditions stationnaires.

2.1. Échantillons étudiés

Deux croissances cristallines de cristaux de KDP ont été réalisées en étude préliminaire à ce travail de thèse selon des conditions de croissance répertoriées dans le tableau 4 afin de favoriser la mise en évidence d'un effet significatif de l'ajout d'un agent chélatant sur l'homogénéisation de la qualité cristalline (traces d'impuretés). Les cristaux obtenus ont des tailles largement supérieures aux cristaux précédents car ils sont prévus pour des caractérisations de tenue au flux non abordées dans ce travail de thèse.

	Température de croissance (°C)	Sursaturation (%)	pH	Agent chélatant
KDPEP05	28	5	4	Aucun
KDPEP06	28	5	4	EDTA 3+

Tableau 4 : Présentation des échantillons KDPEP05 et KDPEP06

Les conditions expérimentales sont identiques à celles de l'échantillon de référence (DKDPJ01) qui présente de forts contrastes intervicinaux en topographie au RX, (figure 2). Pour évaluer l'impact de l'utilisation d'EDTA sur la qualité optique des cristaux, des mesures de transmittance ont été effectuées sur des lames doubleur de fréquence extraites des cristaux KDPEP05 (sans EDTA) et KDPEP06 (avec une concentration en EDTA en solution de 6 µmol par gramme de KDP engagé dans le système de croissance).

2.2. Mesure de transmittance

On considère un faisceau monochromatique de longueur d'onde λ et d'intensité $I_0(\lambda)$. L'absorption de la lumière par un matériau, dans le cas d'une lame de KDP, peut être caractérisée selon deux grandeurs : la transmittance et l'absorbance. La transmittance correspond au pourcentage de lumière que transmet l'échantillon et est définie par :

$$T(\lambda) = \frac{I_s(\lambda)}{I_0(\lambda)} \times 100 \qquad \text{Équation } \mathbf{42}$$

Avec I_s, l'intensité de l'onde à la sortie de l'échantillon. En l'absence de diffusion, ce qui est le cas de lames monocristallines de haute qualité, une diminution de la transmission signifie que des défauts, par exemple des impuretés, présents dans l'échantillon absorbent une partie de l'onde incidente, $I_0(\lambda)$. Il faut noter qu'une seule mesure a été réalisée et que les pertes de Fresnel (pertes par réflexion des deux dioptres) peuvent être un facteur de diminution de la transmission. L'appareil utilisé est un spectrophotomètre PERKIN-ELMER. Les mesures sont effectuées sur une gamme de λ(nm) = [200 - 1500] par pas de 1 nm. Les mesures de transmittance ont été réalisées en plusieurs points des secteurs prismatiques et pyramidaux afin de vérifier l'influence de l'EDTA sur la qualité optique des cristaux. Les spectres de transmittance obtenus sont présentés dans les figure 10 et figure 11.

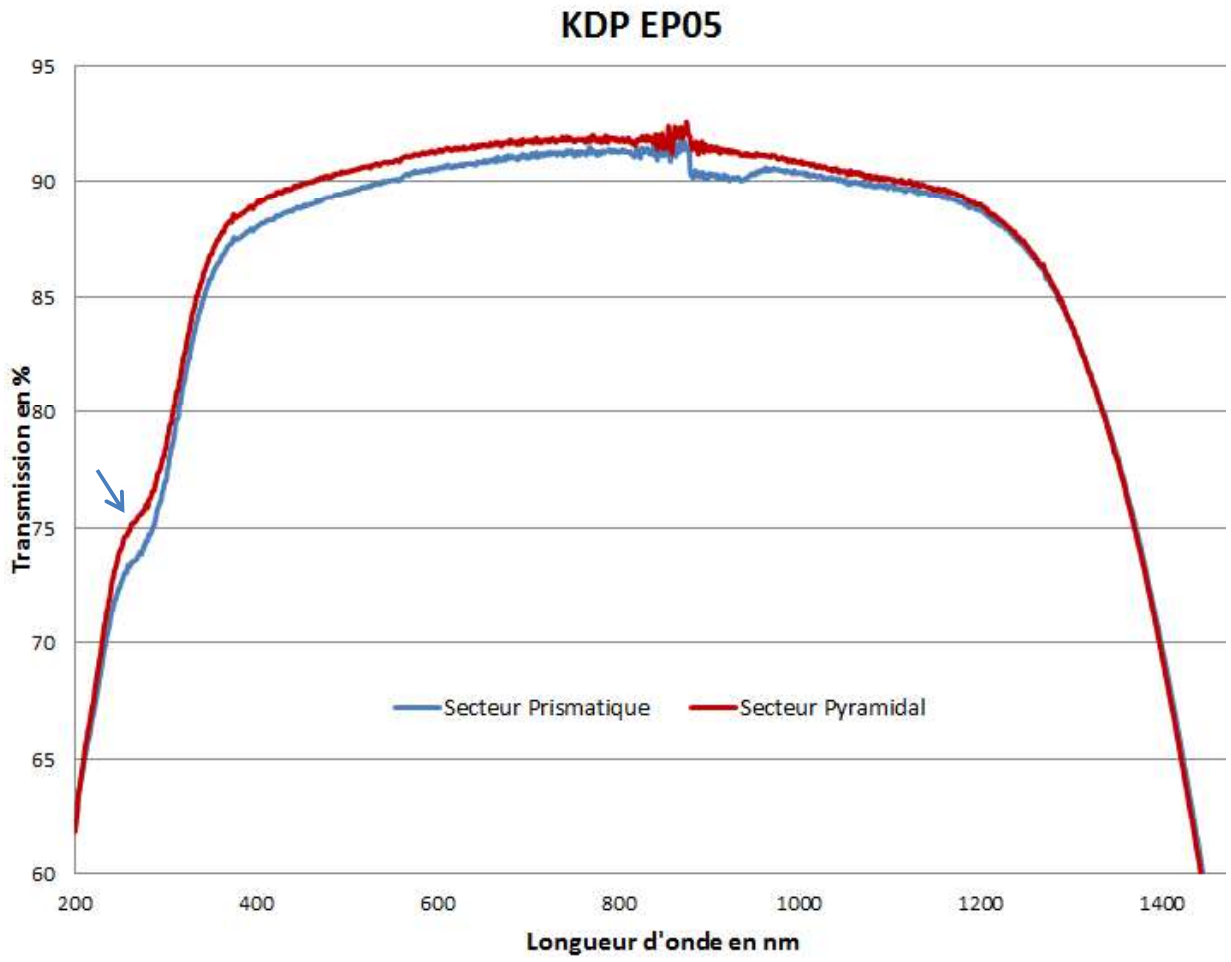


Figure 10 : Mesures de transmittance réalisées sur une lame doubleur de fréquence issue du cristal KDPEP05.

Sur la figure 10, une diminution d'environ 15 % de la transmittance est observée dans l'ensemble des secteurs (flèche bleue), traduisant une absorption dans l'UV (entre 200 et 500 nm ,gamme correspondant à la conversion de fréquence du DKDP). On peut remarquer que le secteur prismatique absorbe plus que le secteur pyramidal. Ces premières mesures montrent un comportement contraire aux cartographies de surface d'onde où des perturbations optiques sont présentes dans le secteur pyramidal (chapitre 2, §2.1.).

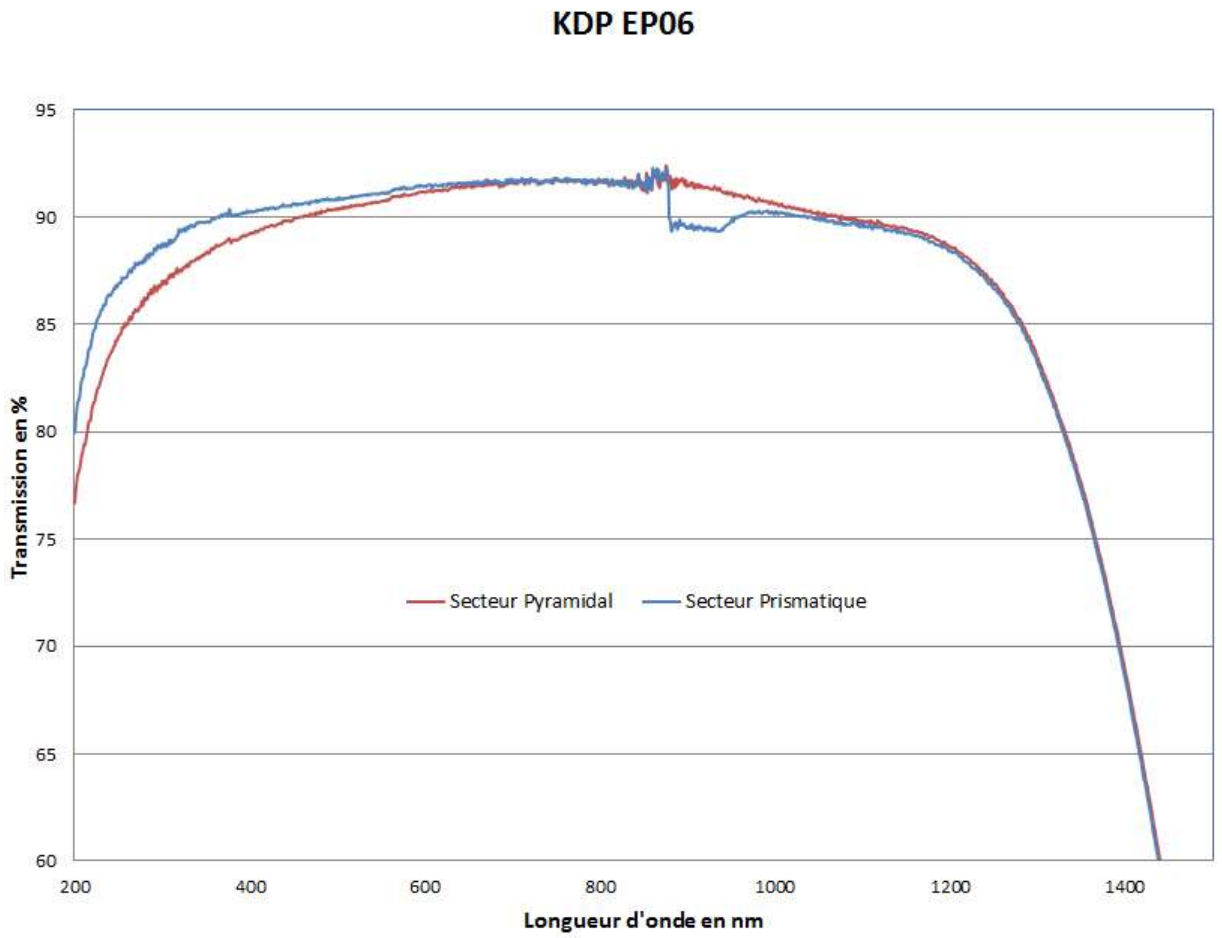


Figure 11 : Mesures de transmittance réalisées sur une lame doubleur de fréquence issue de KDPEP06

Sur la figure 11, l'absorption dans l'UV est largement réduite. Le secteur prismatique, qui subissait une forte absorption pour le cristal KDPEP05, est maintenant le secteur qui possède la meilleure transmission. L'absorption observée pour l'échantillon KDPEP05 semble donc bien provenir d'impuretés de type M^{3+}, éliminées grâce à la présence d'EDTA. D'autre part, on peut supposer que la moins bonne transmission du secteur pyramidal par rapport au secteur prismatique, entre 200 et 500 nm (Figure 11), est liée aux inhomogénéités optiques (gradients incorporation d'impuretés dans les secteurs vicinaux) qui semble perdurer, au moins partiellement en présence d'EDTA.

Cependant, l'EDTA améliorant la transmission dans l'UV des lames monocristallines, nous avons souhaité observer un éventuel effet sur les perturbations optiques.

2.3.Mesures de surface d'onde

Les lames orientées doubleurs extraites des cristaux KDPEP05 et KDPEP06 aurait pu être observées en topographie aux RX au CEA Le Ripault. Or cet outil n'était plus disponible pour les études sur le KDP et le DKDP. Les chapitres précédents ont montré la très forte corrélation entre les topographies aux RX et les figures de surface d'onde. C'est pourquoi, c'est cette méthode qui a été retenue dans ce cas pour analyser l'effet de l'EDTA sur l'homogénéité des propriétés optiques. Une cartographie de perturbation de front d'onde réalisée sur une plaque référencée 15-0569 du cristal KDPEP06 (avec EDTA) est présentée en figure 12. Cette cartographie est comparée à celle de l'échantillon KDP 12-495, obtenu précédemment (voir chapitre 2, paragraphe 2.1.) dans les mêmes conditions de croissance que celles de l'échantillon KDPEP05, sans EDTA. Les perturbations optiques, localisées dans les secteurs vicinaux *shallow*, sont représentées par des zones hachurées noires.

Malgré la présence d'EDTA en solution, des perturbations optiques restent observables sur les mesures de surfaces d'onde pour la lame KDPEP06. Cependant, les amplitudes de déformations de certaines parties du front d'onde du faisceau laser, entre zones en avance et en retard de phase (zones bleue et rouge) sont nettement plus faibles en présence d'EDTA : les valeurs extrêmes sont [-30nm, +40nm] pour KDPEP06 alors que dans le cas de la lame sans EDTA (KDP 12-495) on obtient [-60nm ; +140nm].

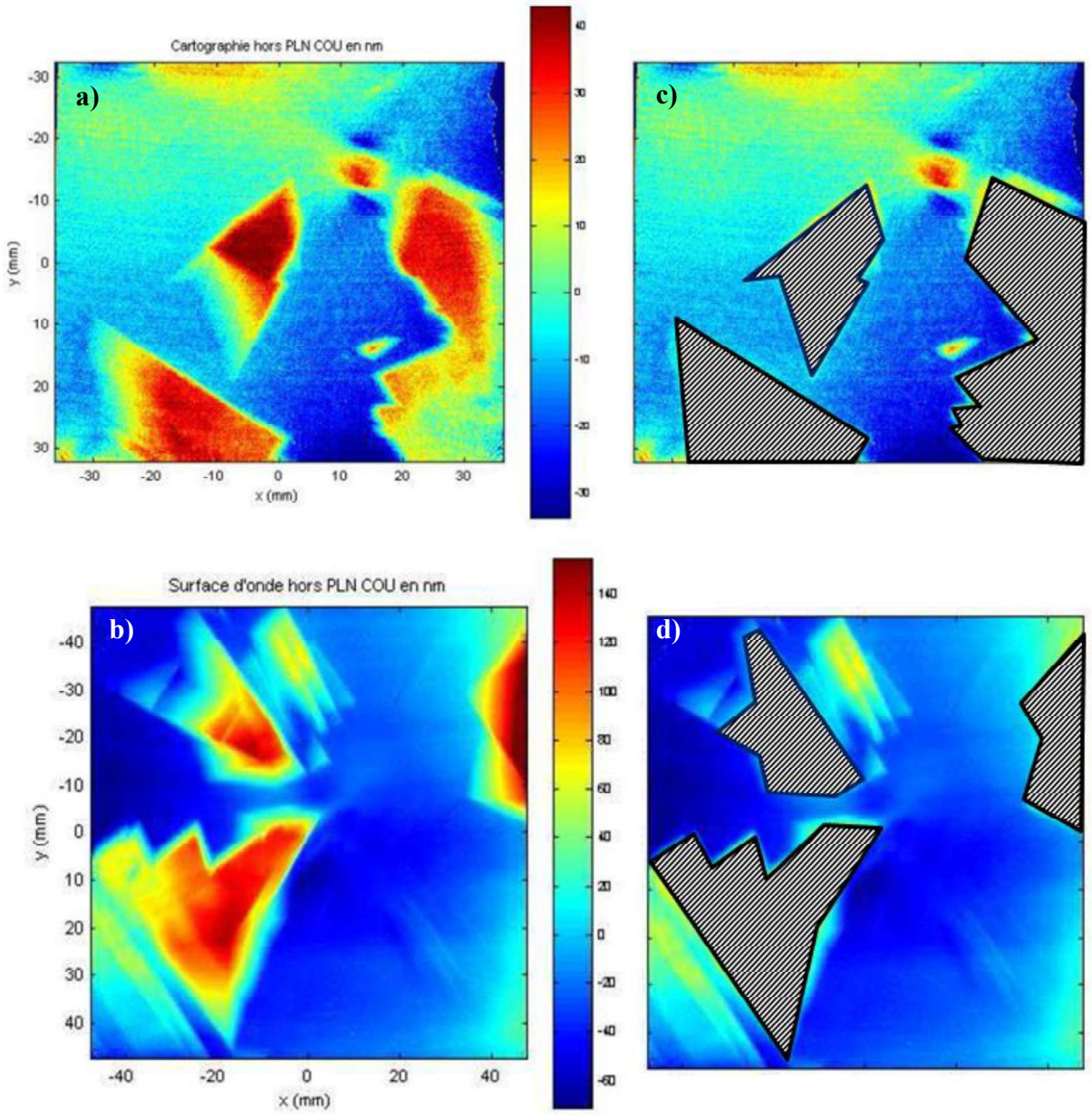


Figure 12 : Cartographie de surface d'onde des plaques- polies orientées doubleur de fréquence a) 15-0569 extraite de KDPEP06 b) KDP 12-495 c) et d) Représentation des secteurs vicinaux *shallow*

Ces mesures montrent donc que l'utilisation d'EDTA améliore la qualité optique des cristaux : la transmittance est plus élevée dans l'UV et on observe une meilleure homogénéité au niveau des mesures de surfaces d'onde. Cependant, la persistance des mêmes types d'inhomogénéités optiques au niveau des secteurs de croissance en présence d'EDTA semble suggérer que

l'impureté responsable des perturbations optiques ne serait pas une impureté métallique (M^{3+}), car l'EDTA, dont les constantes de complexation sont données dans le tableau 5, est connu pour complexer surtout ce type de cations [9].

	Fe^{3+}	Cr^{3+}	Al^{3+}	Co^{3+}	Fe^{2+}	Cr^{2+}
Constante de complexation	25,10	23,40	16,13	40,60	14,33	13,61

Tableau 5 : Constantes de complexation de l'EDTA sur les métaux trivalents

C'est pourquoi nous avons ensuite utilisé une autre voie chimique afin de diminuer l'influence d'un autre type d'impureté en modifiant le pH de la solution de croissance.

3. Influence du pH

La variation du pH modifie la spéciation d'espèces en solution. On peut ainsi réduire la concentration de certains ions et limiter l'incorporation d'impuretés. Par ailleurs, le pH peut également influencer les mécanismes de croissance (Paragraphe 2.4.2.,Chapitre 1) [10]. En effet, une diminution du pH influence les mécanismes de croissance en modifiant l'énergie linéique des marches et la sursaturation à partir de laquelle on peut observer de la nucléation 2D. Ainsi, en combinant le pH et la sursaturation de la solution, le régime de croissance peut favoriser la nucléation 2D, alors que la sursaturation seule ne le permet pas.

3.1.Croissances réalisées

Comme pour les autres paramètres de croissance, différentes expériences ont été réalisées pour estimer les limites en termes de pH acide pouvant être appliquée à la croissance. L'effet du pH sur la qualité des cristaux et le régime de croissance mis en jeu a été étudié. Le pH de la solution initiale de KDP est de 4,07. Une modification de celui-ci affecte la solubilité, donc à conditions de croissance identiques (températures), des sursaturations différentes pourront être observées.

Les courbes de solubilité pour des pH de 2,5 et 3 sont représentées dans la figure 13. Elles sont extraites de [11]. Elles sont utilisées pour estimer les sursaturations et les concentrations des essais de croissance. Ces courbes montrent cependant une modification relativement faible de la solubilité pour ce domaine de pH considéré. Ainsi, à conditions thermiques identiques la sursaturation de la solution évoluera modérément (Tableau 6) ce qui permettra d'évaluer correctement tout effet éventuel du pH. Les conditions de croissance des cristaux obtenus sont répertoriées dans le tableau 6. Le pH a été abaissé en ajoutant de l'acide ortho-phosphorique (H_3PO_4) à la solution.

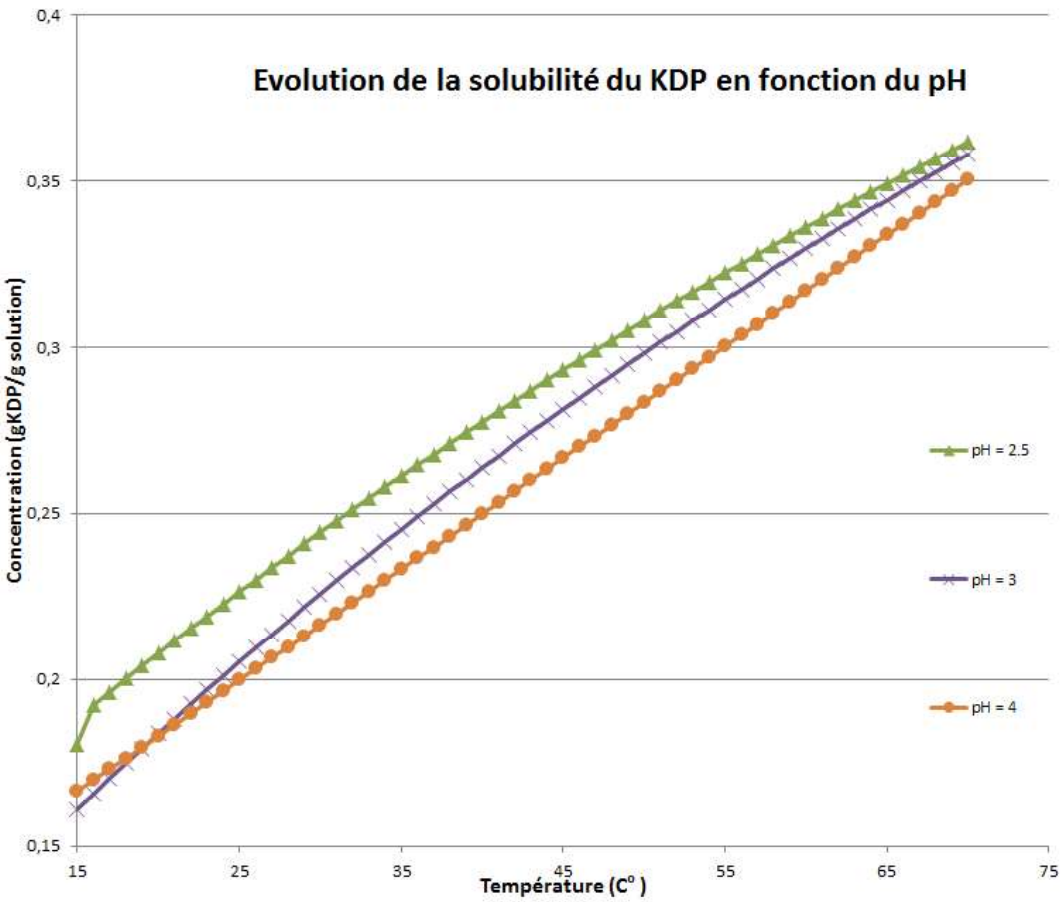


Figure 13 : Courbes de solubilité du KDP calculées en fonction de la température à pH = 2,5 ; 3 et 4 tirées de [11]

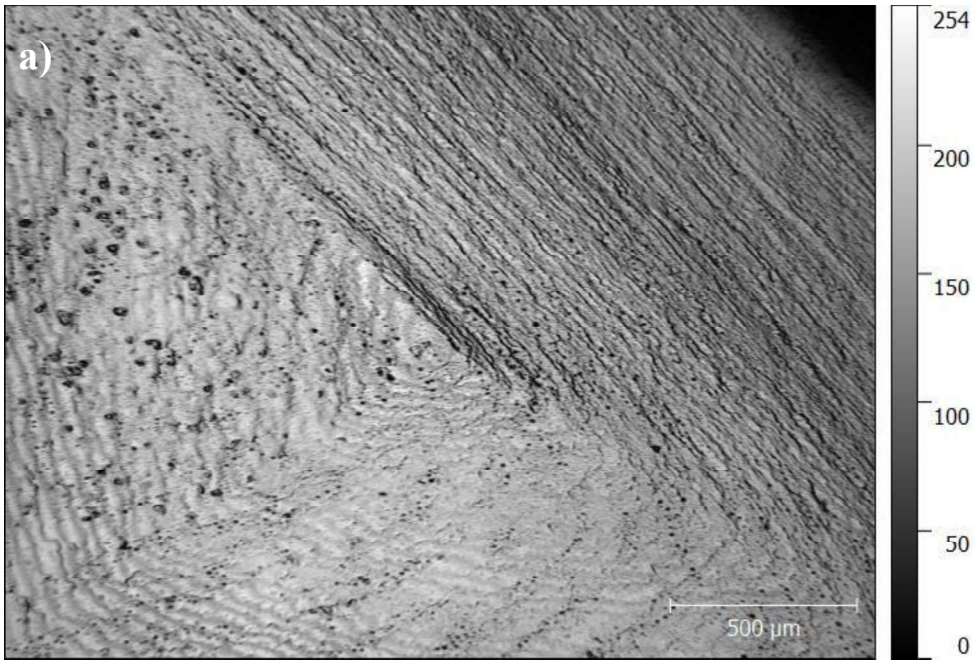
KDP	Température de croissance (°C)	Sursaturation	pH	Rotation plateforme	Agent Chélatant
KDPJ06	28	5,8	2,5	50 tour/min	Aucun
KDPJ07	28	7,3	3	50 tour/min	Aucun

Tableau 6: Conditions de croissance des cristaux KDPJ06 et KDPJ07. Température de dissolution : 32°C

La première croissance de référence KDPJ06, a été réalisée à pH = 2,5. Cette croissance a subi de nombreux problèmes, avec l'apparition de cristaux parasites entre les tuyaux d'alimentation en solution et la paroi de la cuve de croissance. Il semblerait donc que la diminution significative du pH conduit à une augmentation des *zones mortes* en solution (zone où la solution n'est quasiment pas renouvelée). Ceci peut être dû à la modification de la viscosité (la solution à pH= 2.5 est 4,5

fois plus visqueuse qu'à pH = 4). Une croissance stable sur plusieurs jours n'a pas pu être menée à 28°C. Ce pH semble donc peu adapté pour réaliser des croissances longues pour un développement à grande échelle (réacteur 1000 L). Cependant, un cristal, KDPJ06, de dimensions centimétriques (49,3 x 52,3 x 26,4 mm^3) a été obtenu en 3 jours. La deuxième croissance, KDPJ07, a été réalisée à un pH = 3, une température de croissance de 28°C et une sursaturation de 7,3%. Dans ces conditions, la croissance n'a pas subi d'accident et la solution de croissance a bien été maintenue dans la zone métastable.

L'observation des faces naturelles du cristal par profilométrie et par AFM montre la présence des secteurs vicinaux et l'absence d'îlots, signifiant que le mécanisme de croissance par dislocation vis reste largement majoritaire (Figure 14). Les taches blanches présentent sur l'image AFM sont dues à de la pollution de surface. Des travaux antérieurs ont montré que ce pH permettrait de réaliser des croissances par nucléation 2D (Figure 19, Chapitre 1)[10]. Il faut cependant noter que ces résultats ont été obtenus pour des croissances par abaissement de température à une température initiale de 56°C et que la stabilité de la solution n'a pas été évoquée



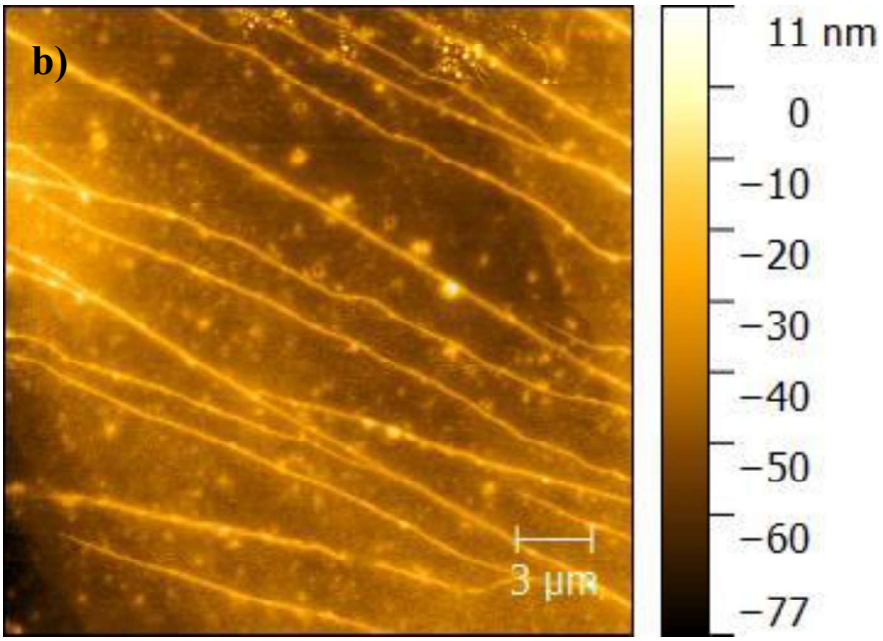


Figure 14 : Topographie de surface de la face {101} a) de KDPJ06 par profilométrie b) de KDPJ07 par AFM (Mesure par « tapping mode »)

L'influence du pH sur la qualité cristalline a ensuite été étudiée. Pour cela, des topographies aux RX ont été réalisées sur des lames extraites des cristaux KDPJ06 et KDPJ07.

3.2. Topographie aux RX

Les topographies des lames KDPJ06 et KDPJ07 sont présentées en figure 15 et figure 16. La découpe de la face de croissance de KDPJ06, a entrainé plusieurs arrachements de matière dans le bas de la lame. Afin de réduire l'influence de ces arrachements sur l'image et éliminer les rayures liées à l'amincissement (contributions des contraintes de surface), la lame a subi une dissolution de 3 minutes dans l'eau. Les inhomogénéités de surface montrées par la zone hachurée bleue (Figure 15) proviennent de cette dissolution significative de la surface.

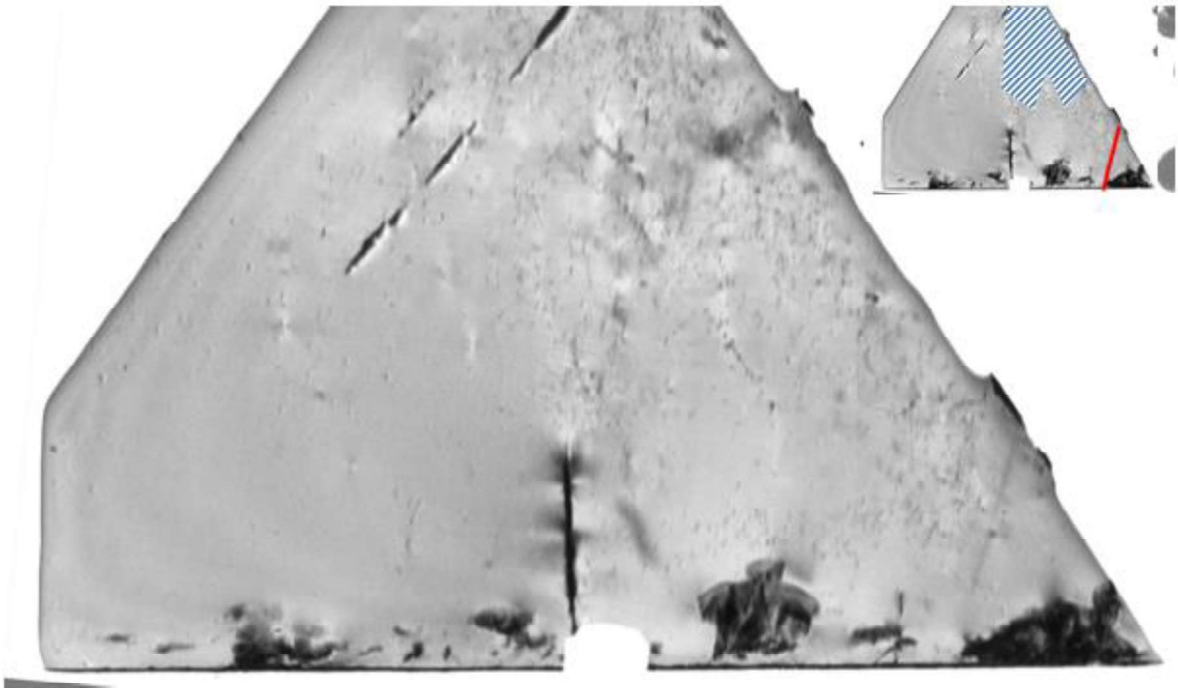


Figure 15 : Topographie aux RX de la lame KDPJ06 – face {101} – Utilisation de la réflexion (020)

L'intensité de diffraction de l'ensemble de la lame est très homogène, sans le moindre contraste entre la plupart des secteurs vicinaux. Seule la frontière *intermédiaire / shallow*, très peu marquée, est observable (ligne rouge), mais l'intensité entre ces deux secteurs reste identique.

La topographie de la lame KDPJ07 (préparée de la même façon, découpe puis dissolution de surface) est également très homogène en intensité RX diffractée (Figure 16). Les contrastes observés au centre de la lame (zone hachurée bleue) sont dus à la cire d'abeille utilisée pour coller les échantillons lors du polissage. Malgré un nettoyage poussé de la surface au toluène, il peut rester en surface quelques résidus de cire limitant la dissolution, si bien que certaines contraintes de surface peuvent persister. Plus important, on observe que le secteur *shallow* est très peu contrasté par rapport au reste de la lame et qu'il n'est identifiable, ici aussi, qu'à la frontière entre les secteurs *shallow* et *intermédiaire* (ligne rouge). Cette frontière est plus marquée que dans le cas du KDPJ06. L'intensité de diffraction des RX au niveau des frontières (blanc ou noir) peut s'expliquer par la désorientation entre les secteurs vicinaux, qui est inférieure à la divergence du faisceau de RX (54 arcsec). Cette désorientation conduit soit à une perte (ligne

claire) soit à une déviation de la diffraction (ligne foncée, ou double noir) selon l'orientation du vecteur de diffraction.

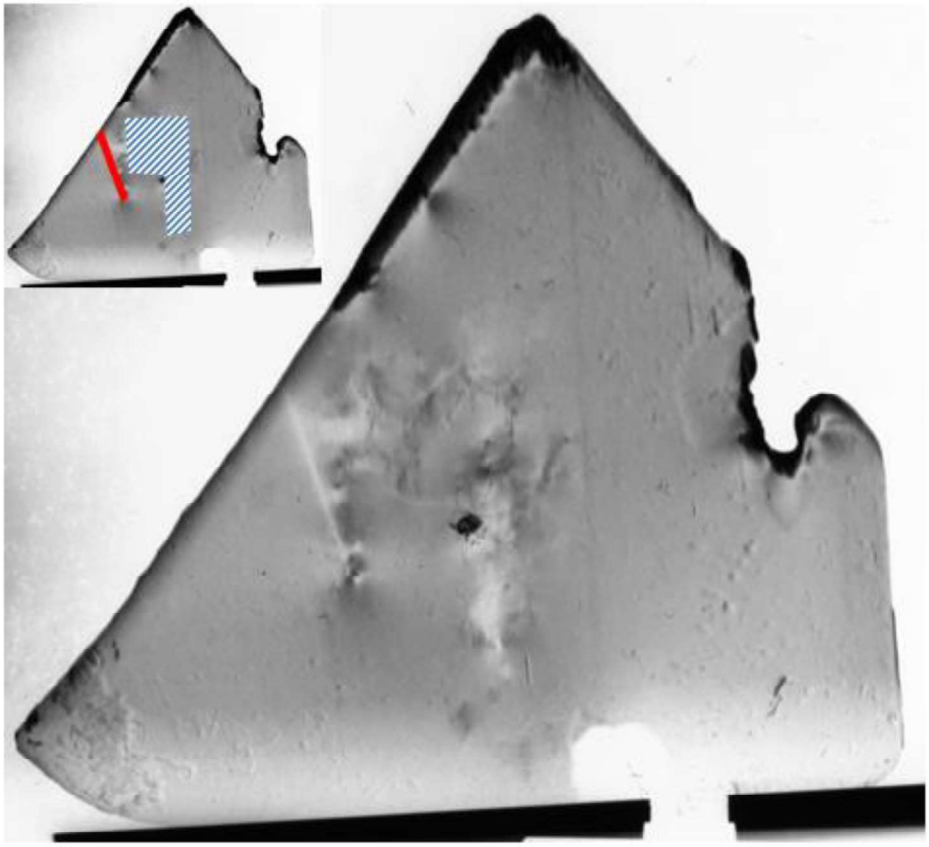


Figure 16 : Topographie aux RX de la lame KDPJ07 –face {101} - Utilisation de la réflexion (020)

D'après les topographies présentées pour les croissances KDPJ06 et KDPJ07, il semble que diminuer le pH de la solution influence grandement la qualité des cristaux de KDP. En effet, une homogénéisation de l'intensité RX diffractée par les lames est observée, ainsi qu'une diminution du contraste des frontières entre secteurs. On retrouve ici une absence de contraste comparable à celle obtenue pour KDPJ05, qui possédait des conditions de température et de sursaturation incompatibles avec la grande échelle. Les conditions de croissance de l'échantillon KDPJ07 (pH = 3), parfaitement transposables à un réacteur grand volume semblent donc particulièrement prometteuses afin d'obtenir des lames très homogènes au niveau optique (avancement du front d'onde laser).

4. Optimisation couplée des paramètres de croissance

L'influence de chaque paramètre de croissance ayant été abordée séparément, l'influence du couplage de ces paramètres sur la qualité optique des cristaux a ensuite été étudiée dans un souci de compatibilité avec le développement de croissances à grande échelle (réacteur 1000 L).

4.1. Conditions de croissance des échantillons

Sur la base des cristallogenèses précédentes, les paramètres semblant être les plus favorables sont une température de croissance et une sursaturation élevées (38°C, σ = 16 %), un pH abaissé autour de 3, avec l'ajout d'un agent complexant (EDTA). Certaines de ces cristallogenèses, notamment celles réalisées à fortes sursaturations et à faible pH, ont montré des croissances de faces avec la mise en paquet de marches dont certaines présentaient des méandres (Observation visuelle ou par AFM, figure 9 et figure 5). Ceci est caractéristique d'une mauvaise hydrodynamique à l'interface cristal-solution. Pour stabiliser les faces de croissance, l'ensemble des expériences ultérieures a donc été réalisé sous une rotation plus rapide de la plateforme (75 tour/min au lieu de 50) afin d'accroitre la convection forcée et réduire la couche limite à l'interface cristal/solution (meilleur renouvellement de la solution). D'autre part, l'ajout d'un agent chélatant ayant permis d'atténuer sensiblement les inhomogénéités de front d'onde (& 2), nous avons donc réalisé toutes les croissances suivantes en introduisant l'EDTA (6 µmol/gKDP engagé) dans la solution.

Un cristal de référence KDPJ09 a été obtenu en utilisant la sursaturation de référence sélectionnée précédemment (σ = 16 %, voir & 1.3) et un pH standard de 4. Cette sursaturation, correspond à une température de 23°C, qui est le point de départ autour duquel est cherché l'optimum. Le choix de cette température de croissance est également en partie lié au développement de la croissance de cristaux de très grandes dimensions (réduction du risque de fissuration des cristaux en sortie de solution). Par la suite, le couplage de l'augmentation de la sursaturation et de la température de croissance, mais aussi de l'abaissement de pH (pH = 3) a été étudié (échantillons KDPJ10 et KDPJ11). Le couplage des valeurs pertinentes de chaque paramètre a ensuite été testé (échantillon KDPJ12). Une dernière croissance a également été réalisée avec une hydrodynamique « dégradée » (rotation plus lente) afin de confirmer l'influence de ce paramètre (échantillon KDPJ18). Les valeurs des différents paramètres sont rassemblées dans le tableau 7.

Les croissances KDPJ09 à KDPJ012 se sont déroulées dans des conditions standard, aucune nucléation parasite n'a été observée. En revanche, une nucléation spontanée est apparue pour la croissance du cristal KDPJ018. La diminution de la vitesse de rotation de la plateforme, entraînant une moins bonne homogénéisation de la solution, conduit à des *zones mortes* plus marquées (zone de faible renouvellement de solution) qui favorise la nucléation parasite.

	$T_{croissance}$ (°C)	Sursaturation (%)	pH	Rotation Plateforme (tour/min)	Agent chélatant
KDPJ09	23	16,4	4	75	EDTA 3+
KDPJ10	33	14,5	4	75	EDTA 3+
KDPJ11	23	18,7	3	75	EDTA 3+
KDPJ12	33	14	3	75	EDTA 3+
KDPJ18	33	14	3	50	EDTA 3+

Tableau 7 : Présentation des paramètres de croissance des cristaux KDPJ09, KDPJ10, KDPJ11, KDPJ12 et KDPJ18

L'observation des faces naturelles pyramidales et prismatiques des cristaux montre la présence systématique des secteurs vicinaux, quelques soient les conditions de croissance choisies. On peut donc d'emblée confirmer à nouveau que la nucléation 2D n'a jamais été le mécanisme majoritaire de la croissance dans les conditions de croissance testées.

4.2.Topographie aux RX

La topographie de la lame KDPJ09 est présentée figure 17. Celle-ci contient quelques rayures issues de l'amincissement et pas complètement éliminées par la dissolution de surface. Cette topographie sert de référence, afin de voir l'effet des différents paramètres couplés.

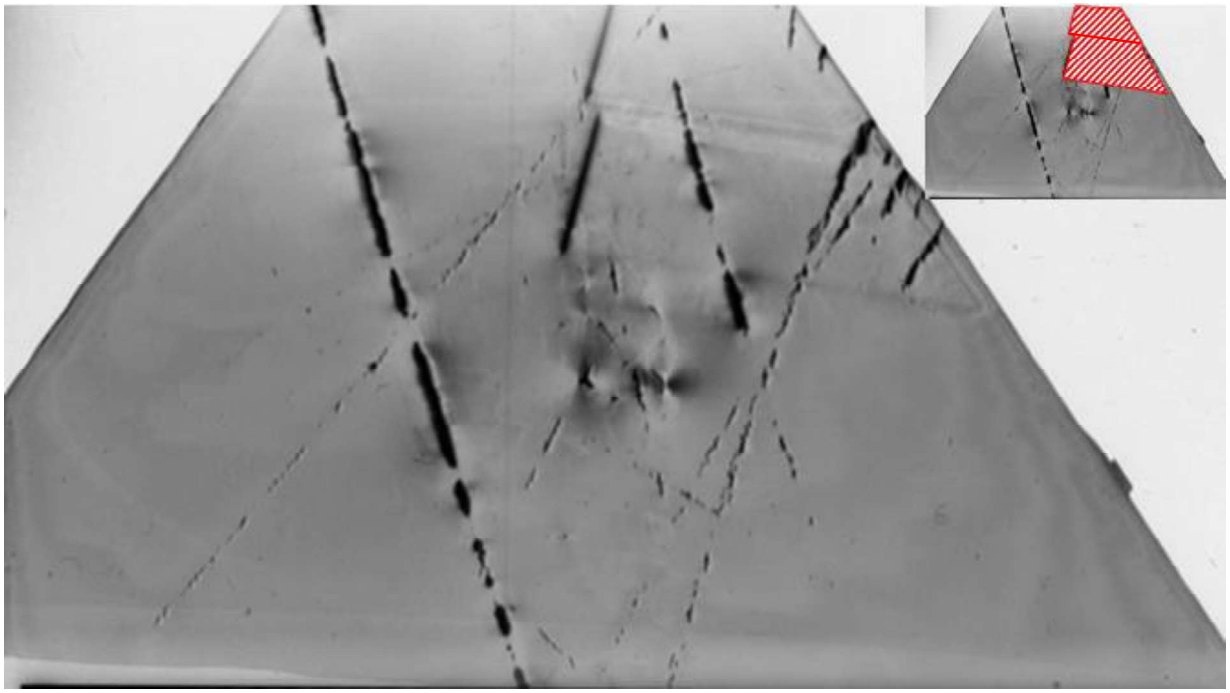


Figure 17 : Topographie aux RX de la lame KDPJ09 – face {101}

La lame présente une intensité de diffraction RX homogène ce qui indique que ces conditions de croissance sont déjà très favorables, notamment grâce à une sursaturation élevée et de meilleures conditions hydrodynamiques par rapport aux croissances précédentes. Deux secteurs *shallow* sont clairement visibles (zone hachurée rouge). L'observation nette de secteurs *shallow* est cohérente avec la topographie de KDPJ03 (Paragraphe 1.3.2., figure 6, page 118) obtenu à une température de croissance et une sursaturation similaires, mais avec une hydrodynamique moins favorable conduisant à un secteur *shallow* bien visible en topographie aux RX.

La topographie de la lame KDPJ10, orientée doubleur de fréquence est présentée en figure 18. On y observe quelques traces de rayures et des zones de contrastes similaires (flèches rouges) à celles de la topographie de la lame de KDP 12-495. Ainsi, on peut identifier ces secteurs comme des secteurs vicinaux *shallow* (zone hachurée rouge). D'autre part, les secteurs *intermédiaire* et *steep* ne sont pas clairement localisés.

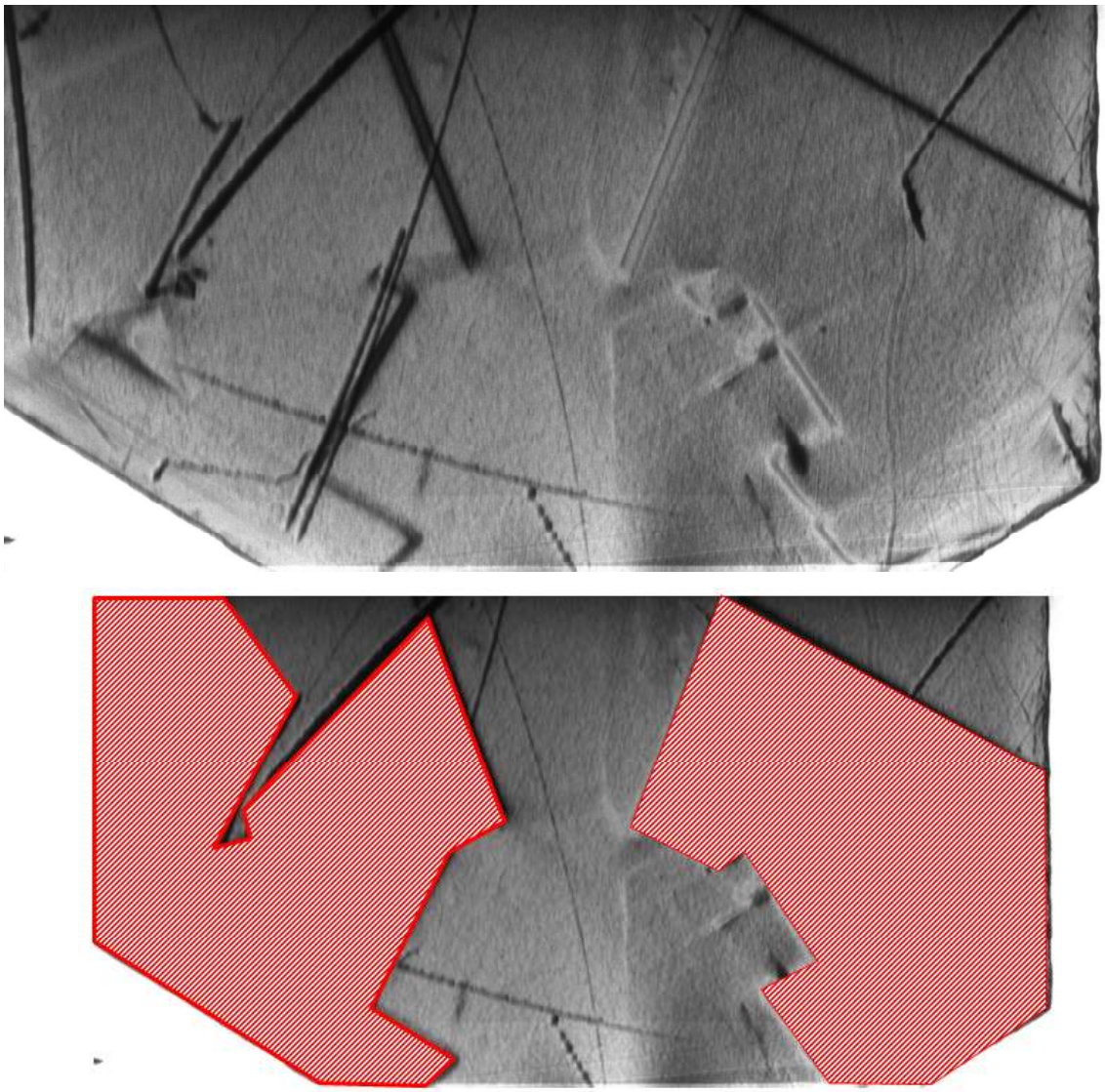


Figure 18 : Topographie aux RX de la lame KDPJ10 orientée doubleur de fréquence.

Un point important est que l'intensité de diffraction RX de la lame est globalement très homogène, seules les frontières entre secteurs sont fortement contrastées. Cependant, la comparaison entre topographie et surface d'onde (chapitre 2, §1.4.2., Figure 16) montre que les inhomogénéités optiques sont situées au sein du secteur vicinal *shallow* et non sur les frontières intersectorielles. Cette désorientation ne semble donc pas limitante pour le LMJ. Nous confirmons donc que l'augmentation de la température de croissance couplée une sursaturation relativement élevée (σ = 14.5%) a donc un effet positif sur l'homogénéité optique des lames.

La topographie de la lame KDPJ11, orientée doubleur de fréquence, (Figure 19) présente quelques défauts liés à la mise en forme des échantillons (polissage puis dissolution à l'eau).

Cependant, l'intensité de diffraction des RX de la lame semble globalement homogène. D'autre part, on observe nettement les frontières intersectorielles comme pour la lame KDPJ10, mais aussi des zones contrastées (zone hachurée rouge). De plus, la zone de contraste de gauche n'est pas homogène en niveau de gris. En effet, on observe au sein de celle-ci une zone beaucoup plus contrastée que le reste (zone hachurée verte) ce qui pourrait traduire un gradient d'impuretés au sein de ce secteur.

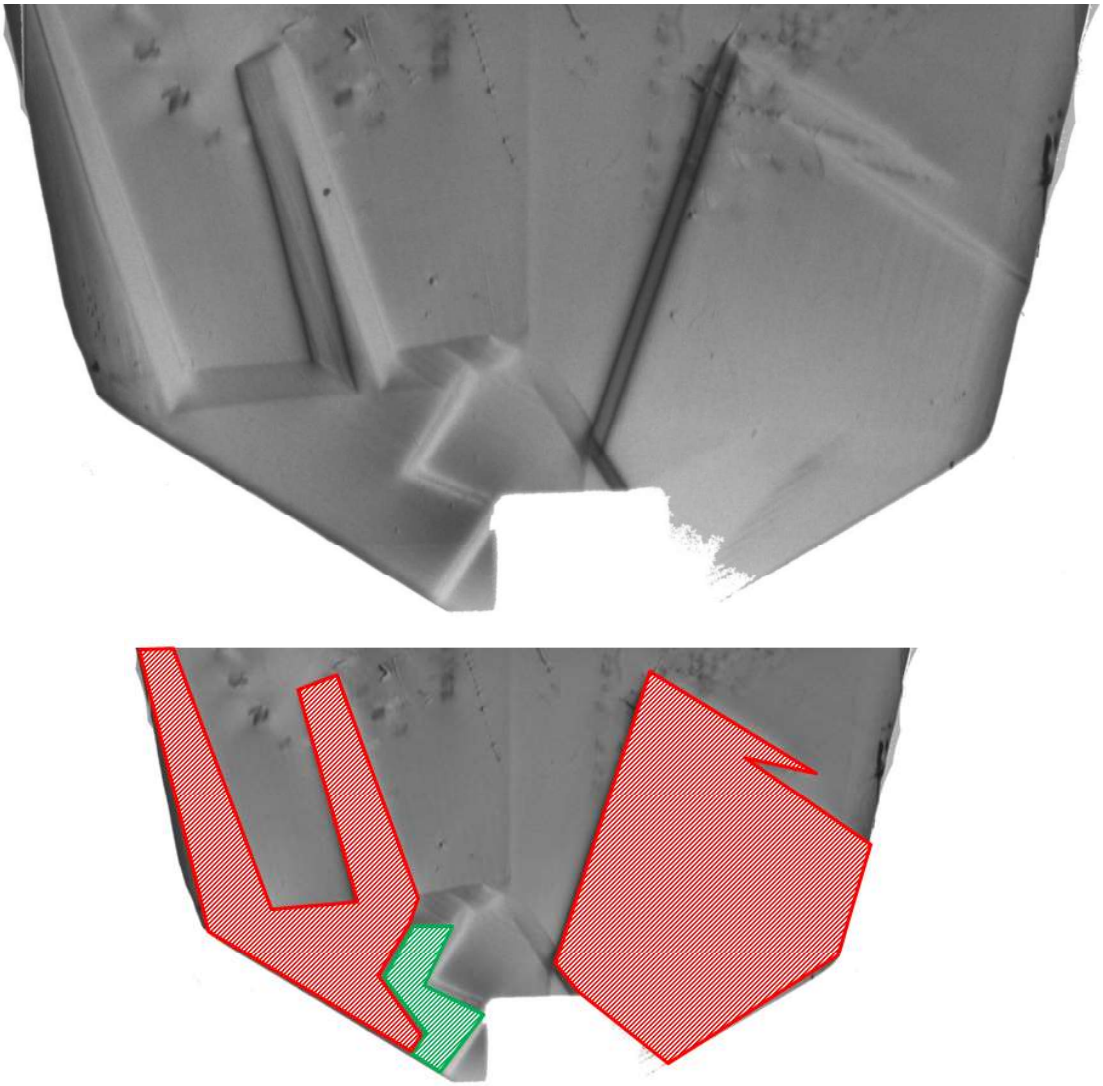


Figure 19 : Topographie aux RX de la lame KDPJ11 orientée doubleur de fréquence

On peut également remarquer que les frontières entre les secteurs sont beaucoup moins contrastées par rapport à l'image de la lame extraite de KDPJ10. Ainsi, il semble qu'une

sursaturation très élevée et un pH bas améliorent l'homogénéité de la lame, mais celle-ci n'est pas optimale lorsque la température de croissance est basse.

La topographie de la lame KDPJ12, orientée doubleur de fréquence, (Figure 20) contraste grandement avec les topographies des lames KDPJ11 et KDPJ10 : elle est homogène en niveau de gris, y compris au sein du secteur vicinal *shallow* (hachuré en rouge). De plus, les frontières sont peu marquées contrairement aux échantillons précédents. Ceci laisse penser que les désorientations intersectorielles sont elles aussi réduites.

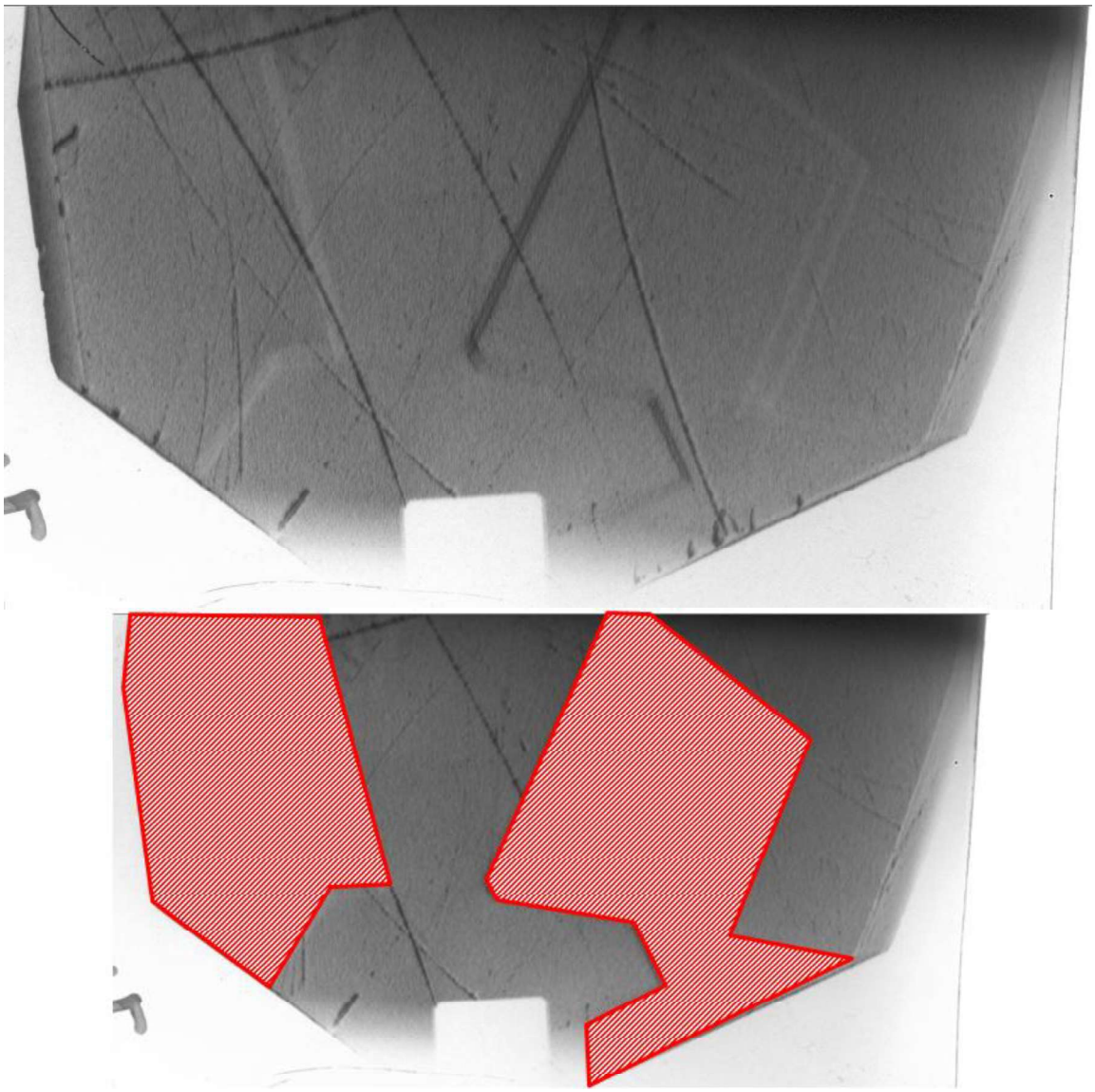


Figure 20 : Topographie aux RX de la lame KDPJ12

Les conditions de croissance du cristal KDPJ18 sont identiques à celles de KDP12, exceptée la vitesse de rotation de la plateforme qui est plus faible, tableau 7. La topographie aux RX sur une lame mince extraite de ce cristal est présentée figure 21.

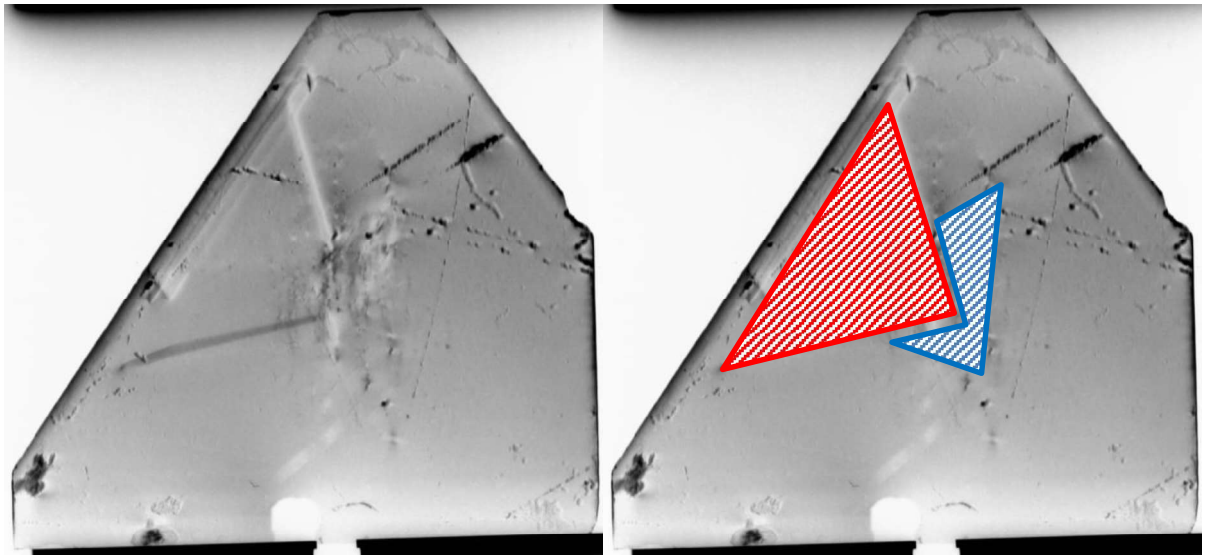


Figure 21 : Topographie aux RX de la lame KDPJ18

Le défaut situé au centre de la lame (zone hachurée bleue) est dû à nouveau à la préparation de celle-ci (cire résiduelle) avant l'observation aux RX. Excepté ce défaut, la topographie est homogène en niveau de gris. Le secteur vicinal est clairement visible (zone hachurée rouge) et ne présente pas de contraste interne ou avec les secteurs voisins. Néanmoins, les frontières entre les secteurs vicinaux sont beaucoup plus marquées que dans le cas de l'échantillon KDPJ12. Ceci confirme qu'une rotation plus rapide de la plateforme améliore l'homogénéité des cristaux de KDP en réduisant la couche limite et en assurant à l'interface cristal-solution, l'application effective d'une forte sursaturation.

4.3.Choix final des paramètres de croissance

Chaque lame mince observée en topographie diffère des autres par sa préparation et son épaisseur. Il en résulte que la dynamique de niveau de gris des images n'est pas identique car le temps de pose et la numérisation sont différents. Les images ne sont donc pas directement comparables. Pour tenter de quantifier les contrastes et faciliter la comparaison entre images, nous avons établi une échelle de niveau de gris en fonction du temps d'exposition (Figure 22). La

numérisation de l'image en topographie aux RX s'effectue dans des conditions identiques à celles de l'échelle de contraste. A chaque point d'une image, on peut alors associer un temps de pose équivalent de l'échelle de contraste et effectuer ensuite des rapports entre les temps de pose de chaque secteur. En choisissant le secteur *steep* comme référence, ce système de normalisation facilite la comparaison entre images. On peut en déduire des indications quant à l'efficacité d'un paramètre de croissance pour réduire les contrastes associés à des gradients de concentration en impuretés.

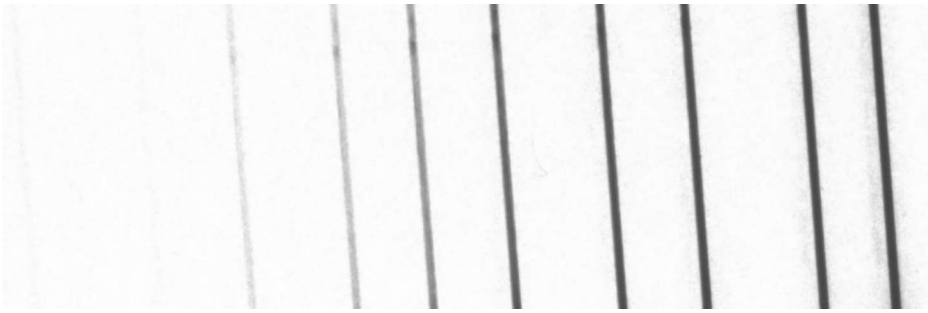


Figure 22 : Échelle de contraste obtenue sur le diffractomètre de topographie aux RX pour différents temps d'exposition (1 à 30 s)

Le tableau 8 résume les paramètres de croissance de l'ensemble des croissances effectuées et les tableaux 9, 10 et 11 montrent les rapports de temps de pose entre chaque secteur. Les rapports de niveau de gris de la lame KDPJ10 n'ont pas pu être réalisés en raison des secteurs difficilement identifiables.

	$T_{croissance}$ (°C)	σ (%)	pH	Rotation (tour/ minute)	Agent chélatant
DKDPJ03	38	4,9	4	50	Aucun
KDPJ03	22	18,5	4	50	Aucun
KDPJ04	20	22,9	4	50	Aucun
KDPJ05	19	27,7	4	50	Aucun
KDPJ06	28	5,8	2.5	50	Aucun
KDPJ07	28	7,3	3	50	Aucun
KDPJ09	23	16,4	4	75	EDTA 3+

KDPJ10	33	14,5	4	75	EDTA 3+
KDPJ11	23	18,7	3	75	EDTA 3+
KDPJ12	33	14	3	75	EDTA 3+
KDPJ18	33	14	3	50	EDTA 3+

Tableau 8 : Résumé des paramètres de croissance de l'ensemble des cristaux obtenus

De ces résultats se dégagent deux croissances présentant de très faibles contrastes et compatibles avec des cristallogenèses de longue durée : KDPJ07 et KDPJ12. Grâce à l'échelle relativement précise des contrastes, nous avons pu confirmer que les rapports d'intensité entre secteurs sont similaires pour ces deux croissances.

	Shallow	Intermédiaire	Steep (référence)	Défauts pouvant influencer les résultats
KDPJ03	1.58	1.24	1	Aucun
KDPJ04	1.11	1.09	1	Aucun
KDPJ05	1.09	1.11	1	Rayures lors du polissage
KDPJ06	Mesure non réalisable en raison de l'arrachement de surface lors du polissage et de la dissolution de surface réalisée			
KDPJ07	0.91	1.06	1	Résidu de cire
KDPJ09	0.86	0.62	1	Résidu de cire
KDPJ18	1.2	1.2	1	Dissolution

Tableau 9 : Rapport des temps d'exposition correspondant au niveau de gris des secteurs vicinaux pour les lames KDPJ03 à KDPJ018

	Shallow			Prismatique (Hors zone hachurée) (référence)
	Zone hachurée rouge droite	Zone hachurée verte	Zone hachurée rouge gauche	
KDPJ11	0.28	3.60	1.11	1

Tableau 10 : Rapport des temps d'exposition correspondant au niveau de gris des secteurs vicinaux pour la lame KDPJ11

	Shallow		Prismatique (Hors zone hachurée Rouge) (référence)
	Zone hachurée rouge gauche	Zone hachurée rouge droite	
KDPJ12	1.13	0.92	1

Tableau 11 : Rapport des temps d'exposition correspondant au niveau de gris des secteurs vicinaux pour la lame KDPJ12

Ces deux conditions de croissance semblent bien adaptées pour réaliser des croissances en conditions stationnaires. Les conditions de croissance de KDPJ07 sont plus simples à réaliser car l'application d'une faible sursaturation induit une solution plus stable mais un cristal de la taille pilote (200 mm x 200 mm x 50 mm) dans les conditions KDPJ12 est obtenu quatre fois plus vite (une semaine au lieu d'un mois). Donc, pour l'obtention rapide de cristaux de très grandes dimensions, les conditions de croissance de KDPJ12 seront à privilégier.

Il semble donc que le couplage d'une température de croissance plutôt élevée (28-33°C), d'une sursaturation forte (autour de 15%), d'un pH = 3 ; de l'ajout du complexant EDTA et d'une bonne hydrodynamique permet de s'affranchir au mieux des inhomogénéités intersectorielles observées en topographie aux RX. Seules les frontières restent présentes, mais sont très peu contrastées, correspondant à de très faibles désorientions intersectorielles qui ne sont absolument pas limitantes pour le LMJ. Ces paramètres ainsi définis concourent à la disparition des contrastes. De plus, ils correspondent à des conditions de croissance adaptées à la cristallogenèse grand volume et sur une longue période de plusieurs mois.

Pour identifier la ou les impuretés impliquées au niveau des inhomogénéités optiques intersectorielles, des mesures en ICP-MS (Spectrométrie de Masse à Plasma à Couplage Inductif) ont été réalisées et d'autres en GDMS (Spectrométrie de Masse à Décharge Luminescente) sont en cours.

5. Identification des impuretés responsables des inhomogénéités optiques

Dans le chapitre précédent, nous avons montré que l'origine des inhomogénéités optiques et du *crazing* est liée à l'incorporation privilégiée d'impuretés dans le secteur vicinal *shallow*. Dans ce chapitre, nous avons optimisé les conditions de cristallogenèse pour réduire ces effets d'impuretés en homogénéisant leur incorporation dans le cristal par l'augmentation de la température de croissance et de la sursaturation et par l'amélioration des conditions hydrodynamiques. D'autre part, nous avons réduit la concentration d'espèces ionisées disponibles lors des croissances en solution en ajoutant de l'EDTA (complexation) ou en abaissant le pH (diminution de leurs concentrations). *In fine*, l'identification de cette impureté permettrait soit de l'éliminer en trouvant sa source (produits de départ, un des constituants du réacteur…), soit d'optimiser d'autant plus efficacement les conditions de croissance pour réduire davantage son incorporation.

5.1. Sources d'impuretés

Lors de croissances cristallines, de nombreuses impuretés peuvent être introduites, rendant l'identification d'impuretés spécifiques difficile. Il est donc essentiel de savoir quelles espèces sont présentes en solution et leur origine. Afin de les déterminer, la pureté des produits de départ, sel de KDP et l'eau a été étudiée. Le sel est un sel de KDP *Optipur* dont les impuretés spécifiées par MERCK sont présentées dans le tableau 12.

Element	Concentration (ppm)	Impureté Element	Concentration (ppm)	Element	Concentration (ppm)
Ag	0,2	Cr	0,2	Pb	0,5
Al	0,5	Cu	0,2	Rb	10
As	0,5	Fe	0,2	Sb	0,5
B	2	Mg	0,2	Si	2
Ba	0,5	Mn	0,2	Sr	0,5

Ca	0,5	Mo	0,2	Ti	0,2
Cd	0,2	Na	30	Zr	0,2
Co	0,2	Ni	0,2	V	0,2

Tableau 12 : Concentrations (ppm) maximales d'impuretés référencées par MERCK dans le sel de KDP *Optipur*

Les concentrations sont les valeurs maximales en ppm pouvant être observées. Ces données montrent que le sel utilisé est très pur et qu'il est ainsi peu probable que les impuretés au sein du cristal proviennent des produits de ce sel, mais résultent plutôt de manipulations ultérieures. Les matériaux utilisés pour la cuve de croissance, ainsi que pour la plateforme, les tuyaux et les joints ont été choisis pour ne pas rejeter d'impuretés en solution et sont répertoriés dans le tableau 13.

Cuve de croissance et de dissolution	Polycarbonate
Tuyau	PFA (Perfluoroalkoxy alkane)
Plateforme	Aluminium avec revêtement HALAR® (téflon)

Tableau 13 : Matériaux utilisés pour le système de croissance cristalline

Des mesures ICP-MS ont également été réalisées pour l'eau ultra-pure utilisée pour la préparation des solutions, pour une solution avant croissance (avec EDTA) et pour la même solution après croissance afin d'identifier à quel moment des impuretés sont incorporées en solution. Les résultats sont répertoriés dans le tableau 14. L'incertitude de mesure est de 5%. Avec cette technique d'analyse, les éléments légers ($Z < 20$) ne sont pas quantifiés.

Ces mesures confirment que les éléments présents en solution ne proviennent pas de l'eau ultra-pure, mais bien du réacteur de croissance. En effet, les concentrations en impuretés après **une** croissance notamment celles du calcium et silicium, sont multipliées par 4, tandis que celles du fer, du sodium et du rubidium sont multipliées par 2.

Impureté	Eau ultra-pure (ppm)	Solution avant-croissance (ppm)	Solution après-croissance (ppm)
Ca	7	12	62
Mg	1,7	6,3	9,7
Na	178	911	1760
S	<5	<5	36
Si	<5	92	403
B	<0,01	20,7	23,5
Al	<0,1	12,2	15,7
Cr	<0,1	13,0	13,9
Fe	1,3	34,3	70,1
Ni	<0,1	14,3	18,3
Rb	<0,1	348	541
Ba	<0,1	26,6	7,4

Tableau 14 : Mesures ICP-MS (ppm) de l'eau ultra-pure, de la solution avant et après croissance afin de déterminer l'évolution des concentrations en impuretés au cours d'une croissance

La contamination au cours des croissances est donc une source probable d'impuretés. Avant chaque expérience, un nettoyage à l'eau ultra pure et à l'EDTA (6 µmol/gKDP) est effectué afin de capter les impuretés présentes majoritairement sous formes cationiques. Pour les espèces dont la présence en solution est avérée, des mesures en ICP-MS ont été réalisées sur des lames cristallines afin de vérifier leur incorporation dans les cristaux en cours de croissance en particulier dans le secteur *shallow*.

5.2.Analyses ICP-MS des lames cristallines

La technique ICP-MS a été utilisée enfin de corréler les concentrations en impuretés en fonction des contrastes observés en topographie au RX. En effet, si un élément est bien responsable des perturbations optiques observées en surface d'onde, sa concentration sera plus importante dans la

zone correspondante et sa teneur évoluera d'un échantillon à l'autre selon le contraste observé en topographie aux RX entre les différents secteurs..

Une comparaison des concentrations en impuretés est effectuée entre l'échantillon KDPJ03 (Tableau 15, Contraste fort) et KDPJ06 (Tableau 16, pas de contraste). Comme pour les échantillons analysés précédemment, les éléments légers (Z < 20) n'ont pas pu être quantifiés.

Pour le cristal KDPJ03, le fer, bien que très présent (113 ppm) n'apparaît que dans le secteur prismatique où aucun contraste n'est observé. D'autre part, les impuretés ayant des concentrations autour de 10 ppm sont le calcium et le magnésium avec des concentrations sensiblement plus élevées dans le secteur *shallow* que celles des secteurs *intermédiaire*, *steep* et prismatique. Par contre, la concentration d'aluminium est plus élevée dans le secteur *steep* que dans le secteur *shallow*.

KDPJ03 (en ppm)				
Impureté	Shallow	intermédiaire	Steep	Prismatique
Ca	13	9,20	9,8	7,8
Mg	9,2	4,9	6,7	11,3
Na	<5	<5	5,6	5,7
S	<5	<5	<5	<5
Si	<5	<5	<5	<5
B	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
Al	5	<0,05	9,1	5,1
Cr	0,15	<0,05	<0,05	0,25
Fe	2,5	1,2	1,7	113
Ni	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
Rb	0,45	0,30	0,25	0,35
Ba	0,1	0,15	0,2	0,55
As	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05

Tableau 15 : Mesure ICP-MS (ppm) des secteurs *shallow*, *intermédiaire* , *steep* et *prismatique* de la lame KDPJ03 (fort contraste en topographie RX)

Dans le cas du cristal KDPJ06, les concentrations en impuretés sont dans l'ensemble nettement plus faibles. Ceci est certainement lié à l'optimisation des conditions de croissance. L'impureté la plus présente est le sodium qu'on retrouve cependant dans des concentrations comparables à celles observées dans KDPJ03. Pour tous les autres éléments, on constate une très forte diminution de leur concentration. En particulier, la concentration en fer dans le secteur prismatique est divisée par 30.

Les impuretés d'aluminium et de fer sont également présentes dans le secteur *shallow* (respectivement 1 ppm et 1,02 ppm). Cependant, la variation de teneur dans ce secteur entre le cristal KDPJ03 et KDPJ06 est très limitée et du même ordre de grandeur que les variations observées entre les différents secteurs.

KDPJ06 (en ppm)				
Eléments	Shallow	intermédiaire	Steep	Prismatique
Ca	0,3	1,5	4	1,7
Mg	0,55	0,9	0,2	0,7
Na	6,6	5,6	<5	9
S	<5	<5	<5	<5
Si	<5	<5	<5	<5
B	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
Al	1	<0,05	1,5	2,9
Cr	<0,05	0,1	0,2	0,25
Fe	1	1	1,1	3,4
Ni	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
Rb	0,1	0,1	0,15	0,15
Ba	<0,05	<0,05	0,1	0,9
As	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05

Tableau 16 : Mesure ICP-MS (ppm) des secteurs *shallow*, *intermédiaire* , *steep* et *prismatique* de la lame KDPJ06 – face {101} (pas de contraste en topographie RX)

Ainsi, si de telles variations étaient responsables de la présence ou de l'absence des contrastes observés en topographie au RX, on devrait voir apparaître des contrastes dans d'autres secteurs que le secteur *shallow,* ce qui n'a jamais été le cas. Il semblerait donc que ces impuretés ne sont pas responsables des inhomogénéités optiques intersectorielles. Ainsi, les impuretés Na, Al et Fe peuvent d'emblée être mises hors de cause.

D'autre part, une diminution drastique des concentrations en calcium et magnésium est observée dans le cristal KDPJ06 comparé au cristal KDPJ03 (pour secteur *shallow,* Ca^{2+} : de 13 à 0,3 ppm et Mg^{2+} : 9.2 à 0,55 ppm), coïncidant avec la disparition des contrastes. De plus, pour KDPJ06 le secteur *shallow* possède des concentrations en calcium et magnésium nettement plus faible que celles des secteurs *intermédiaire*, *steep* et *prismatique*. Une corrélation peut donc être observée entre la forte diminution de concentration en calcium et magnésium et la disparition des contrastes en topographie aux RX. Afin d'étudier plus précisément le lien entre contraste et concentration, un autre échantillon a été étudié : le cristal KDPJ11. La topographie aux RX de cette lame présente une intensité de diffraction RX homogène avec des frontières intersectorielles peu marquées, mais avec des contrastes au sein d'un même secteur *shallow.* Nous avons prélevé deux échantillons présentant ces différences de contraste: croix rouge et croix bleu dans ce secteur vicinal *shallow*, figure 23. Un troisième échantillon a été prélevé dans le secteur prismatique (croix verte : faible contraste). Les résultats des mesures ICP-MS sont présentés dans le tableau 17.

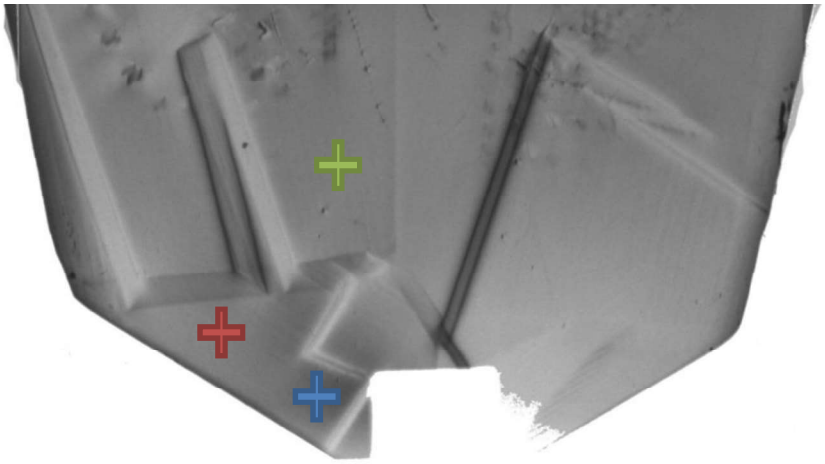


Figure 23 : Échantillons prélevés au sein de la lame KDPJ11 orientée douleur de fréquence

Les mesures effectuées dans le secteur *shallow* confirment à nouveau la corrélation du calcium avec le contraste en topographie aux RX.

KDPJ11 (en ppm)			
Impureté	Shallow – fort contraste	Shallow – faible contraste	Secteur prismatique
Ca	8,5	3	0,15
Mg	0,3	0,55	0,4
Na	11,4	<5 ?	<5
S	<5	<5	<5
Si	<5	<5	<5
B	<0,05	<0,05	<0,05
Al	<0,05	1,8	0,2
Cr	<0,05	<0,05	0,2
Fe	0,7	0,85	0,6
Ni	<0,05	<0,05	<0,05
Rb	<0,05	0,35	0,6
Ba	<0,05	<0,05	0,2
As	<0,05	<0,05	<0,05

Tableau 17 : Mesure ICP-MS (en ppm) de la lame KDPJ11

Au sein des deux autres secteurs, la concentration en calcium diminue avec une diminution des contrastes (*Shallow faible* contraste : 3 et secteur prismatique: 0,16). Celle-ci est particulièrement faible lorsqu'on sort de la zone correspondant aux perturbations optiques. Par ailleurs, les teneurs en autres impuretés (magnésium, sodium…) ne semblent pas corrélées avec les contrastes observés.

On peut donc conclure qu'un fort contraste est associé à une concentration élevée en calcium tandis qu'une absence de contraste correspond à une très faible concentration an calcium.

5.3.Incorporation du calcium et du silicium au sein de la structure du KDP

Les relations entre les contrastes intersectoriels mesurés en topographie aux RX et les mesures ICP-MS indiquent un lien direct entre l'incorporation du calcium et l'apparition d'inhomogénéités sectorielles. Ceci est en parfait accord avec certains travaux réalisés ultérieurement : l'incorporation des ions M^{2+} et M^{3+} au sein du KDP a été étudiée dans la littérature théoriquement [13] et expérimentalement [14]. D'après ces travaux, il existe trois mécanismes possibles :

- un mécanisme de substitution de K^+ qui s'accompagne de la perte d'un H^+, d'où localement une formule du type $CaHPO_4$,
- un mécanisme de substitution de K^+ qui s'accompagne soit de la perte d'un second K^+, d'où localement une formule du type $CaH_2PO_4^+$,
- un isomorphisme hétérovalent par la substitution de PO_4^{3-} par SiO_4^{4-} et donc de l'incorporation de l'espèce CaH_2SiO_4.

Il a également été montré dans la littérature qu'un gradient de concentration intersectoriel a un effet majeur sur le *crazing* [15].

5.3.1. Incorporation du calcium

Pour connaître le mécanisme prépondérant selon les conditions de croissance choisies, il faut déterminer la nature des espèces présentent en solution, c'est pourquoi nous avons recherché à estimer la spéciation des espèces. Cette étude, tirée de [16], c'est donc concentrée sur les deux premiers modes d'incorporation du Ca^{2+} indiqués ci-dessus, ne faisant pas intervenir d'autre ion (Si) .

Les différentes réactions à prendre en compte ainsi que leur constante d'acidité et d'association dont dépendent les espèces sont [16]:

$H^+ + H_2PO_4^- \Leftrightarrow H_3PO_4$ Ka =164,1

$H^+ + HPO_4^{2-} \Leftrightarrow H_2PO_4^-$ Kb = 1,5 x 10^7

$H^+ + PO_4^{3-} \Leftrightarrow HPO_4^{2-}$ Kc = 2,33 x 10^{12}

$K^+ + HPO_4^{2-} \Leftrightarrow KHPO_4^-$ Kd = 3,98

$Ca^{2+} + H_2PO_4^- \Leftrightarrow CaH_2PO_4^+$	$K_1 = 31,91$
$Ca^{2+} + HPO_4^- = CaHPO_4$	K2 = 681
$Ca^{2+} + PO_4^{3-} \Leftrightarrow CaPO_4^-$	$K3 = 2,9 \times 10^6$
$Ca^{2+} + OH- \Leftrightarrow CaOH^+$	K4 =32,4
$H^+ + OH^- \Leftrightarrow H_2O$	$K_w = 1 \times 10^{14}$

Pour calculer la concentration ionique puis la fraction molaire de chaque espèce en fonction du pH, les concentrations totales en calcium, en phosphate et en potassium, doit être connue. Celles-ci sont obtenues à partir des réactions et des constantes d'acidités décrites ci-dessus et correspondent aux équations :

$$\begin{cases} [PO_4^{3-}]_{Tot} = [PO_4^{3-}]\,(1+[H^+][Kc] + [H^+]^2[Kc][Kb]+[H^+]^3[Kc][Kb][Ka]) + [Ca^{2+}][PO_4^{3-}]\,([K3] \\ \quad +[H^+][K_2][Kc] + [H^+]^2[K_1][Kc][Kb]) +[K^+][PO_4^{3-}][H^+][Kd][Kc] \\ [Ca^{2+}]_{Tot} = [Ca^{2+}]\,(1+[K4][Kw]/[H^+]) + [Ca^{2+}][PO_4^{3-}]\,([K3]+ [H^+][K2][Kc]+[H^+]^2[K1][Kc][Kb]) \\ [K]_{Tot} = [K^+] + [K^+][PO_4^{3-}][H^+][Kd][Kc] \end{cases}$$

Ce système d'équation a été résolu grâce au logiciel PV-WAVE avec la fonction ZEROSYS [16] et permet d'obtenir la fraction molaire pour les spéciations de PO_4^{3-} et de Ca^{2+}(figure 24) [16].

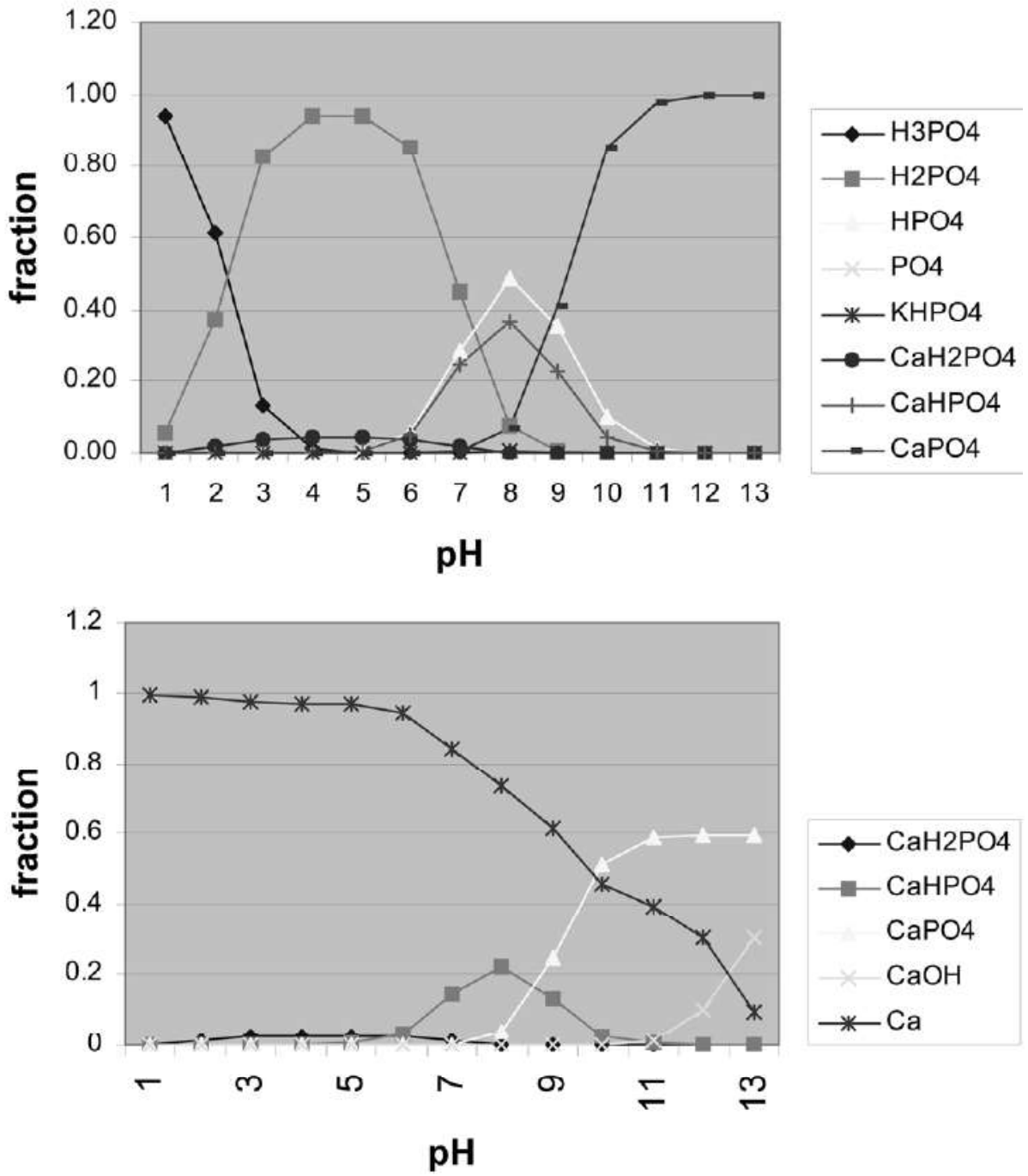


Figure 24 : Fraction des spéciations du phosphate et du calcium tirée de [16]

De ces figures tirées de [16], on peut déduire les fractions molaires des spéciations du calcium qui nous intéressent, c'est-à-dire pour Ca^{2+}, $CaH_2PO_4^+$ et $CaHPO_4$, à pH = 4, 3 et 2,5. De plus, grâce à la mesure d'ICP-MS donnant la concentration totale de calcium en solution ([Ca] = 62

ppm, Tableau 12) à pH = 4, il est possible d'estimer les concentrations de chaque spéciation (Tableau 18).

	Ca^{2+}	$CaH_2PO_4^+$	$CaHPO_4$
Fraction molaire à pH =4 (%)	95,6	3,7	<0.1
Fraction molaire à pH =3 (%)	96,2	2,5	<0.1
Fraction molaire à pH =2,5 (%)	98,5	1,4	<0.1
Concentration (ppm) à pH =4	59,27	2.29	<0.1

Tableau 18 : Fraction molaire de Ca^{2+}, $CaH_2PO_4^+$ et $CaHPO_4$ à pH = 4, 3 et 2,5 et les concentrations de ces espèces en solution à pH = 4 d'après les mesures ICP-MS, Tableau 12

D'après le tableau 18, on voit que la quantité attendue de $CaHPO_4$ en solution est si réduite qu'elle peut être négligée alors que les quantités de Ca^{2+} et $CaH_2PO_4^+$ sont cohérentes avec une incorporation du calcium un sein de la structure du cristal. De plus, une variation du pH de 4 à 3 et 2,5 entraîne, certes une diminution de la proportion $H_2PO_4^-/H_3PO_4$, mais influence également les concentrations en Ca^{2+} et $CaH_2PO_4^+$. En effet, de pH = 4 à 2,5, la fraction de Ca^{2+} augmente (de 95 % à 98%) alors que celle de $CaH_2PO_4^+$ diminue (de 3,7% à 1,4%). Ces fractions peuvent être comparées avec les concentrations de Ca obtenues en ICP-MS pour les échantillons KDPJ06 (pH = 2.5) et KDPJ07 (pH= 3), tableau 19.

[Ca] en ppm	Shallow	Intermédiaire	Steep
KDPJ07 (pH=3)	3,6	2,8	<0.05
KDPJ06 (pH=2.5)	0,3	1,5	4

Tableau 19 : Evolution de la concentration en calcium en fonction du pH

Ces mesures montrent une diminution de la concentration en calcium de pH = 3 à pH = 2,5 qui semble cohérente avec l'évolution des fractions molaires calculées à pH = 3 et 2,5 pour l'espèce $CaH_2PO_4^+$ **.** La diminution du pH, en rendant $CaH_2PO_4^+$ moins stable peut donc expliquer sa plus faible présence en solution et une incorporation réduite dans le cristal qui devient plus homogène. La prépondérance de ce mode d'incorporation est également cohérente avec les valeurs d'énergie de formation de défauts présentées dans la référence [13]. En effet, celles associées à la substitution de K^+ par Ca^{2+} accompagnée de la perte d'un K^+ supplémentaire est de -3.61 eV

contre -1.75 eV pour la perte (K^+/H^+). Ainsi, la forme locale $CaH_2PO_4^+$ est la plus probable en termes d'incorporation et de stabilité dans la structure.

5.3.2. Incorporation du silicium

Si ce mode d'incorporation ($CaH_2PO_4^+$) est cohérent avec les dosages, on a vu que le pH avait un effet beaucoup plus marqué qu'attendu sur les concentrations dans le cristal. Il fallait donc envisager la contribution du troisième mode d'incorporation :l'isomorphisme hétérovalent. Pour cela, des mesures complémentaires par GDMS, permettant de quantifier plus précisément les impuretés d'éléments légers (notamment Si) sont en cours. On pourra ainsi vérifier la présence de gradients de concentration intersectoriels pour le silicium et si ces gradients sont cohérents avec les teneurs en calcium. En effet, il a été montré dans la littérature qu'un gradient de concentration intersectoriels était possible dans le cas du silicium et qu'il avait un effet majeur sur le *crazing* [15].

La spéciation du silicium a également été étudiée. Le diagramme de Pourbaix du silicium (Figure 25) montre que les espèces à considérer sont : H_4SiO_4, $H_3SiO_4^-$ et $H_2SiO_4^{2-}$. A partir de la constante d'acidité d'un couple acido-basique, on déduit deux équations pour évaluer l'évolution de la concentration de l'acide et de la base de chaque couple en fonction du pH:

$$\begin{cases} [AH] = \frac{Ci\,10^{pKa-pH}}{1+10^{pKa-pH}} \\ [A-] = \frac{Ci}{1+10^{pKa-pH}} \end{cases} \qquad \text{Équation 43}$$

De l'équation 5, on déduit la concentration et la fraction molaire de H_4SiO_4, $H_3SiO_4^-$ et $H_2SiO_4^{2-}$ en fonction du pH (Figure 26). Les valeurs de pKa données dans la littérature pour les couples $H_4SiO_4/H_3SiO_4^-$ et $H_3SiO_4^-/H_2SiO_4^{2-}$ sont respectivement 9,84 et 13,2 [15].

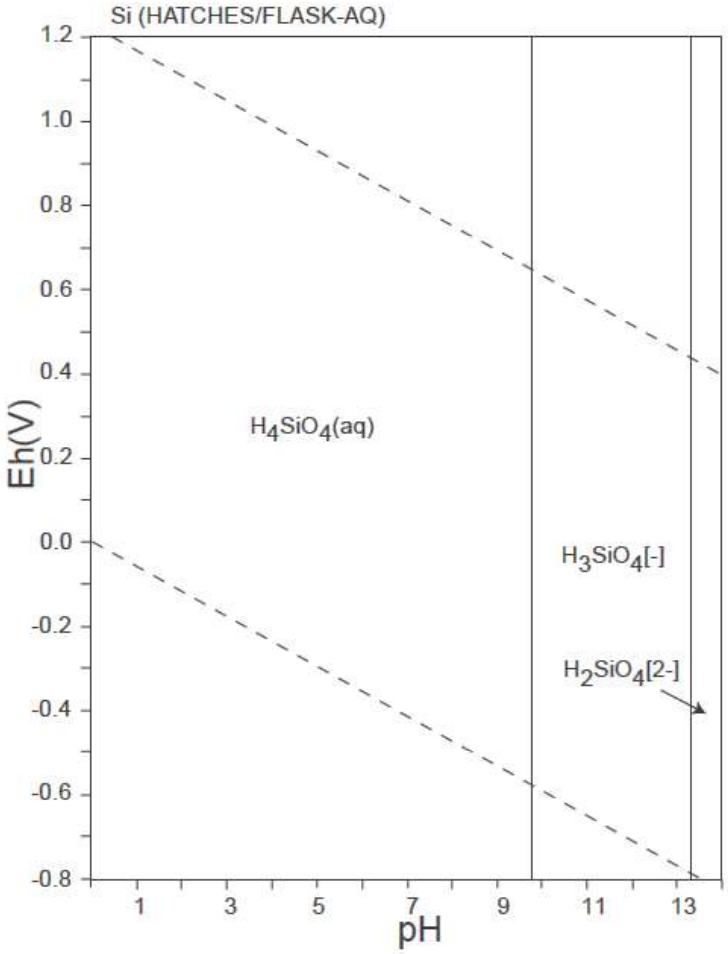


Figure 25 : Diagramme de Pourbaix du silicium tiré de [17]

D'après ces résultats, l'espèce $H_2SiO_4^{2-}$ est très peu attendue en solution dans la gamme de pH compris entre 2,5 et 4, (fraction molaires de l'ordre de 10^{-18} et 10^{-15} respectivement) ce qui est cohérent avec la littérature [15]. Le mode d'incorporation par isomorphisme hétérovalent (CaH_2SiO_4) semble donc, à priori peu probable. Nous avons ensuite envisagé l'incorporation du silicium seul via les espèces H_4SiO_4 et $H_3SiO_4^-$.

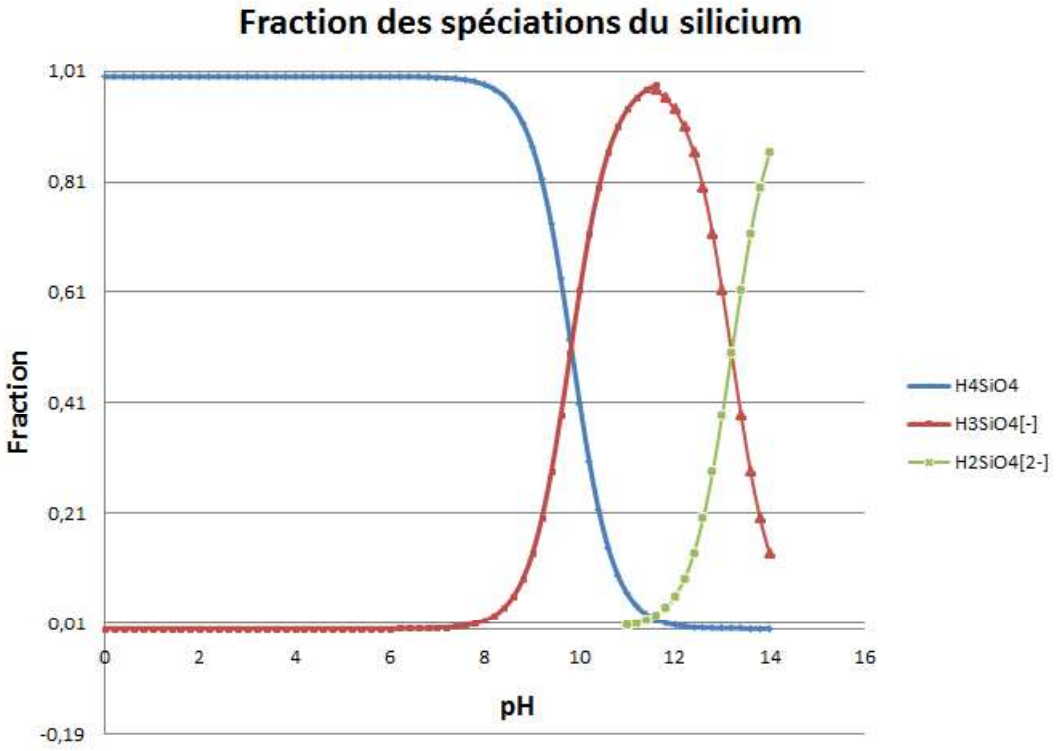


Figure 26 : Fraction molaire du silicium en fonction du pH

A partir de l'équation 43, on peut déterminer les fractions molaires de H_4SiO_4 et $H_3SiO_4^-$ à pH = 4, 3 et 2,5, figure 26.

De plus, grâce à la mesure d'ICP-MS donnant la concentration totale de silicium en solution de croissance ([Si] = 403 ppm, Tableau 12) à pH = 4, il est possible d'estimer les concentrations de chaque spéciation (Tableau 20).

	H_4SiO_4	$H_3SiO_4^-$
Fraction molaire à pH =4 (%)	99,9	4×10^{-6}
Fraction molaire à pH =3 (%)	99,9	4×10^{-7}
Fraction molaire à pH =2,5 (%)	99,9	4×10^{-8}
Concentration (ppm) à pH =4	402,9	6×10^{-4}

Tableau 20 : Fraction molaire de H_4SiO_4 et $H_3SiO_4^-$ à pH = 4, 3 et 2.5 et concentration de ces espèces en solution à pH = 4

Pour une concentration en silicium de 403 ppm (tableau 12) au cours de la croissance, on obtient ainsi : $[H_4SiO_4]$ = 402 ppm et $[H_3SiO_3] = 6 * 10^{-4}$ ppm. On peut remarquer que la diminution du

pH diminue nettement la fraction de $H_3SiO_4^-$ en solution, d'un ordre de grandeur, ce qui pourrait être lié à l'effet très marqué du pH sur les contrastes en Topographie aux RX. Malgré tout, la concentration attendue en solution de $H_3SiO_4^-$ reste très réduite.

Ces études des espèces attendues en solution aux différents pH nous ont permis d'avoir une meilleure idée des modes d'incorporation susceptibles d'être à l'œuvre ici. Néanmoins cette vision reste imparfaite car si les tendances observées ont bien été expliquées certaines grandeurs posent encore question notamment au niveau de l'incorporation du silicium dans la structure.
On notera enfin que le mode d'incorporation à deux lacunes de K^+ et $H_2PO_4^-$ n'entraine aucune perturbation du réseau de liaisons hydrogène (le tétraèdre reste porteur de deux protons). Or, le *crazing* est provoqué par la présence de défauts dans ce réseau de liaisons (défauts de Bjerrum D ou L : liaisons hydrogène à 2 H ou à 0). Ainsi, l'incorporation du calcium accompagnée d'une perte (K^+/K^+) qui semble expliquer les déformations optiques, n'explique pas la corrélation avec le *crazing*. Il faut donc envisager la possibilité que l'incorporation sélective d'une impureté comme $H_3SiO_4^-$ en substitution de $H_2PO_4^-$ (bien que paraissant peu probable ici) ou d'une autre non dosée jusqu'ici soit responsable du *crazing* et participe également éventuellement aux inhomogénéités optiques.
Les impuretés légères n'ayant pu être dosées, le rôle des silicates dans l'incorporation du calcium n'a pas été déterminé. La présence de silicate (ou de sulfates) permettrait d'expliquer la sensibilité au *crazing*, Nous avons sollicité une autre technique de dosage, la Spectroscopie de Masse à Décharge Lumineuse (GDMS), permettant le dosage d'éléments légers. Les analyses en cours devraient permettre de déterminer si l'incorporation d'un isomorphe hétérovalent est plus favorable qu'une substitution (K+/H+).

Conclusion

Au cours de ce chapitre, les paramètres de croissance ont été modifiés afin d'obtenir des cristaux homogènes. Une première approche a ainsi été de chercher à s'affranchir du secteur vicinal *shallow* en passant d'un régime de croissance par dislocation vis à une croissance par nucléation 2D. Pour cela, l'effet de la température de croissance, de la sursaturation, de l'hydrodynamique, ont été étudiés séparément puis de manière couplée. Cependant, l'observation de la

microtopographie de surface et par AFM des faces pyramidales a montré que dans la gamme de paramètres envisageables pour des croissances à grande échelle les secteurs vicinaux étaient toujours présents, suggérant qu'un régime de croissance où la nucléation 2D serait prépondérant n'est pas envisageable. D'autres paramètres ont alors été considérés pour mieux gérer les impuretés présentes en solution : l'utilisation d'une agent chélatant et la modification du pH. Une lame de chaque cristal a ensuite été mise en forme afin d'effectuer des mesures de topographie aux RX et d'évaluer l'influence des différents paramètres sur l'homogénéité des cristaux. L'analyse des topographies aux RX montre que le pH est le paramètre ayant la plus forte influence sur les défauts structuraux, conduisant à une disparition des contrastes entre les secteurs vicinaux (KDPJ06, pH = 2.5). Cependant, un pH trop acide augmente la viscosité de la solution et réduit sa stabilité vis-à-vis de la nucléation entraînant l'apparition de parasites. Ainsi, un pH intermédiaire (pH = 3) a été choisi. L'étude du couplage de ce paramètre avec les précédents a permis de déterminer des conditions compatibles avec des croissances à grande échelle et produisant des cristaux avec des contrastes très faibles voire inexistants (pH = 3, ajout d'EDTA, sursaturation et température de croissance plus élevées : croissance à 33°C et dissolution à 42°C). Ainsi, il semble que ces conditions permettent d'éviter l'incorporation par le secteur vicinal *shallow* des impuretés responsables des inhomogénéités optiques.

Notre hypothèse de travail est que l'origine des perturbations optiques et du *crazing* était l'incorporation d'impureté préférentielle dans le secteur vicinal *shallow*. Nous avons donc cherché à déterminer la nature de cette impureté par dosages ICP-MS. Sur les faces de croissance {101}, trois échantillons correspondant aux secteurs vicinaux *shallow*, *intermédiaire* et *steep* ont été prélevés. D'après ces mesures, une impureté semble corrélée aux contrastes observés en topographie aux RX : le calcium. En effet, un fort contraste se traduit par une concentration de calcium forte et majoritaire dans le secteur *shallow*, alors qu'une absence de contraste est associée à une concentration faible et minoritaire de Ca^{2+} dans le secteur *shallow*. Il a été démontré dans la littérature que la substitution de K^+ par Ca^{2+} est accompagné soit de la perte d'un second K^+, soit de la perte d'un H^+ ou de la substitution d'un groupement PO_3^{4-} par un groupement $[SiO_4]^{4-}$ (isomorphisme hétérovalent). Les valeurs d'énergie de formation des défauts ainsi que l'étude de spéciation du calcium suggèrent que l'incorporation de Ca^{2+} conduit plutôt à la perte de deux K^+. Cependant, l'incorporation des groupements $[SiO_4]^{4-}$ n'a pas pu être étudiée et il est donc difficile de trancher entre ce mécanisme et celui décrit précédemment. De plus, ce

mécanisme ne permet pas d'expliquer la corrélation observée entre inhomogénéité optique et le *crazing*, car l'espèce formée, CaH_2PO_4, ne conduit pas à une perturbation du réseau de liaisons H. Ainsi, même si les défauts structuraux ont pu être quasiment éliminés expérimentalement, il reste une indétermination quant aux impuretés responsables des perturbations optiques et du *crazing*. Les derniers dosages d'éléments légers par GDMS devraient permettre d'identifier l'ensemble des impuretés présentes et de déterminer pleinement l'origine des inhomogénéités optiques. Ceci permettrait d'optimiser d'autant mieux les conditions de cristallogenèse pour atteindre des qualités cristalline ultimes qui sont requise pour le LMJ.

.

Bibliographie

[1] A.K. Burnham, M. Runkel, R.A. Hawley-Fedder, M. Carman, R.A. Torres, P.K. Whitman, Low-temperature growth of DKDP for improving laser-induced damage resistance at 350nm, in, Lawrence Livermore National Laboratory (LLNL), Livermore, CA, 2000.

[2] J.J. De Yoreo, P.G. Vekilov, Principles of crystal nucleation and growth, Reviews in mineralogy and geochemistry, 54 (2003) 57-93.

[3] J. De Yoreo, T. Land, B. Dair, Growth Morphology of Vicinal Hillocks on the {101} Face of K H 2 P O 4: From Step-Flow to Layer-by-Layer Growth, Physical review letters, 73 (1994) 838.

[4] I. Smolsky, N. Zaitseva, E. Rudneva, S. Bogatyreva, Formation of “hair” inclusions in rapidly grown potassium dihydrogen phosphate crystals, Journal of crystal growth, 166 (1996) 228-233.

[5] Robey, `Bending' of steps on rapidly grown KH2PO4 crystals due to an inhomogeneous surface supersaturation field, Journal of Crystal Growth, 213 (1999) 340 - 354.

[6] S. Seif, K. Bhat, A.K. Batra, M.D. Aggarwal, R.B. Lal, Effect of Cr (III) impurity on the growth kinetics of potassium dihydrogen phosphate and triglycine sulfate crystals grown from aqueous solutions, Materials Letters 58 (2004) 991–994

[7] N. Zaitseva, L. Carman, I. Smolsky, R. Torres, M. Yan, The effect of impurities and supersaturation on the rapid growth of KDP crystals, Journal of Crystal Growth, 204 (1999) 512-524.

[8] L. Rashkovich, N. Kronsky,, Influence of Fe3+ and Al3+ ions on the kinetics of steps on the {1 0 0} faces of KDP Journal of Crystal Growth, 182 (1997) 434-441

[9] G. Li, G. Su, X. Zhuang, Z. Li, Y. He, Rapid growth of KDP crystal with new additive, Journal of crystal growth, 269 (2004) 443-447.

[10] F. Liu, Z. Lisong, G. Yu, X. Sun, Effect of pH value on the growth morphology of KH2PO4 crystal grown in defined crystallographic direction, Crystal Research and Technology, 50 (2015) 164-170.

[11] Z. De-Gao, T. Bing, D. Sheng-Ming, W. Qing-Guo, Z. Yan-Shuai, H. Wan-Xia, Y. Tao, Characterization of KDP crystal grown from solution with low pH value, Crystal Research and Technology, 44 (2009) 500-504.

[12] A. Voloshin, S. Baskakova, E. Rudneva, Study of the defect formation in KDP crystals grown under extremely high supersaturation, Journal of Crystal Growth, 457 (2017) 337 - 342

[13] T.A. Eremina, On the mechanism of impurity influence on growth kinetics and surface morphology of KDP crystals – I : theoretical study of influence of bivalent and trivalent impurity ions on growth kinetics and surface morphology of KDP crystals, Journal of Crystal Growth 273 (2005) 586–593

[14] T.A. Eremina , On the mechanism of impurity influence on growth kinetics and surface morphology of KDP crystals—II: experimental study of influence of bivalent and trivalent impurity ions on growth kinetics and surface morphology of KDP crystals, Journal of Crystal Growth 273 (2005) 586–593

[15] J. Zaccaro, J.r.m. Debray, S. Douillet, A. Ibanez, Origin of Crazing in Deuterated KDP Crystals, Crystal Growth & Design, 14 (2014) 6581-6588.

[16] S. Recillas, V. Rodriguez Lugo, M. Montero, S. Viquez, L. Hernandez, V. Castaño, Studies on the precipitation behavior of calcium phosphate solutions, 2012.

[17] N. Takeno, Atlas of Eh-pH diagrams, Geological survey of Japan open file report, 419 (2005) 102.

Conclusion générale et perspectives

La qualité des optiques de $K(H_{1-x}D_x)_2PO_4$ (DKDP) est essentielle afin d'avoir une conversion de fréquence optimale au sein des chaines lasers de hautes puissance du LMJ. Le développement d'un système de croissance rapide en conditions stationnaires par circulation de solution permettrait d'obtenir des cristaux de DKDP de grande taille, homogènes en composition isotopique et en quelques semaines au lieu de près de 2 ans. Hors les optiques obtenues par cette méthode de croissance présentent des inhomogénéités optiques sur les cartographies de surface d'onde et du *crazing* (fissures de surface) qui réduisent la longévité des lames de DKDP.

Au cours de ce travail, l'origine des perturbations optiques a été étudiée. Des mesures en topographie aux RX ont montré la grande qualité cristalline de nos cristaux qui ne présentent aucun défaut structural étendu tel que bandes de croissance, désorientation ou contraintes. Néanmoins, l'observation d'un secteur contrasté sans champ de contrainte associé semble indiquer la présence de défauts structuraux ponctuels dont la localisation est identique à celle des perturbations optiques. Grâce à une simulation de lame de DKDP orientée tripleur de fréquence, cette localisation a été identifiée comme étant le secteur vicinal *shallow* situé au sein du secteur de croissance pyramidal. L'évolution de la teneur en deutérium au sein des lames de DKDP a également été déterminée par spectroscopie micro-Raman et a relevé une diminution drastique de celle-ci à la surface de ce même secteur *shallow.* De plus, un abaissement de surface de près de 100 nm a été observé au profilomètre optique, toujours sur ce même secteur. Ainsi, ces premières mesures ont permis de suggérer une corrélation entre défauts structuraux ponctuels, défauts optiques et le vieillissement (*crazing*). Deux origines semblaient possibles : l'échange isotopique H/D ou l'incorporation sélective d'impureté au sein du secteur *shallow*. L'estimation de l'impact de la première sur les cartographies de surface d'onde a montré qu'elle n'était pas prépondérante. Ceci a été confirmé par l'observation des mêmes perturbations optiques ainsi que des mêmes défauts structuraux dans des lames de KDP. L'origine des perturbations optiques n'est donc pas liée à l'échange isotopique entre l'hydrogène et le deutérium, mais bien à l'incorporation d'une impureté au sein du secteur *shallow* conduisant à une très faible inhomogénéité d'indice optique (Δn de quelques 10^{-6}) dans le volume.

Le secteur *shallow*, propre au secteur pyramidal, provient du mécanisme de croissance par dislocation vis. Afin d'améliorer la qualité des optiques de KDP et de DKDP, une solution est de s'affranchir des secteurs vicinaux en modifiant le mécanisme de croissance.

Pour cela, les paramètres de croissance, tels que la température, la sursaturation et le pH, ont été modifiés. Les faces de croissance {101} (contenant le secteur *shallow*) de chaque cristal obtenu ont été coupées et analysées en topographie aux RX afin de vérifier l'impact de chaque paramètre sur la qualité et l'homogénéité des cristaux. D'après ces expériences, le pH est le paramètre permettant de diminuer le plus efficacement les contrastes entre les secteurs vicinaux. En effet, le cristal obtenu avec un pH= 2,5 présente une topographie aux RX sans contraste. Cependant la solution ne semble alors pas assez stable vis-à-vis de la nucléation pour envisager des croissances à grande échelle de plusieurs semaines. De la même façon une très forte sursaturation où une température de croissance plus élevée semblent diminuer les inhomogénéités. Néanmoins, augmenter la sursaturation rend aussi la solution instable et une température de croissance trop éloignée de l'ambiante pose des problèmes spécifiques (génération de tensions internes) pour les cristaux de très grande taille. Chacun de ces paramètres est donc délicat à appliquer. C'est pourquoi, nous avons testé différents couplages de paramètres entre forte sursaturation, pH acide et température de croissance « haute ». Nous avons également optimisé les conditions hydrodynamiques en augmentant la vitesse de rotation et avons utilisé l'ajout du complexant EDTA qui permet de piéger en solution certaines impuretés, notamment des cations métalliques M^{3+}. Nous avons ainsi identifié des conditions compatibles avec des croissances à grande échelle et qui semblent conduire à une diminution drastique des contrastes observés en topographie aux RX. L'optimisation ultime de ces conditions de cristallogenèse nécessite l'identification précise des impuretés responsables afin d'en éliminer la source ou d'ajuster plus finement les conditions chimiques. Des mesures ICP-MS ont été réalisé afin d'évaluer s'il existe une corrélation entre la teneur en différentes impuretés et les contrastes en topographies aux RX. Pour les différentes conditions étudiées, une face {101} a été prélevée pour obtenir trois échantillons correspondant aux secteurs vicinaux *shallow, intermédiaire et steep*. Ces mesures ICP-MS ont mis en évidence d'une part la très faible teneur en impuretés de nos cristaux (< 2-5 ppm suivant l'impureté) et d'autre part, une possible corrélation entre la teneur en Ca^{2+} et les défauts structuraux ponctuels. Cependant, cette technique n'a pas de seuil de détection suffisamment bas pour mesurer les concentrations d'impureté légères telles que le silicium ou le souffre, des mesures complémentaires en GDMS sont en cours afin d'identifier d'autres corrélation possibles.

Ces mesures GDMS devraient permettre d'évaluer l'incorporation d'autres impuretés, voire de préciser des mécanismes possibles d'incorporation comme celle couplée de silicium et du calcium. Une fois les impuretés posant problème identifiées, on pourra envisager de limiter leur introduction en solution en déterminant leur source. Afin de confirmer que les conditions de croissance optimisées dans cette étude permettant la disparition des contrastes en topographie aux RX correspondent bien à des cristaux plus homogènes optiquement, des mesures en surface d'onde sont en cours de réalisation. Des tests de vieillissement seront effectués sur des lames de DKDP obtenues grâce aux paramètres optimums pour déterminer si le *crazing* est toujours observés ou, les deux phénomènes étant corrélés, si ces paramètres permettent également de s'en affranchir. Après cette validation des paramètres de croissance, le procédé pourra être transféré du réacteur pilote (10L) vers l'échelle 1 (cuve de 1000 L). Il faudra alors confirmer que le montage à grande échelle permettra bien d'appliquer tous les paramètres de croissance qui ont été optimisés au cours de cette thèse : ajout d'EDTA, sursaturation élevée (autour de 15%), une température de croissance autour de 28-33°C, une hydrodynamique rapide (75 tours/ min) et un pH acide (pH = 3). Afin d'améliorer la qualité des optiques, il sera également intéressant d'expérimenter l'effet de traitements post-croissance comme des traitements thermiques ou des conditionnements par laser sur les lames de KDP et de DKDP.

Résumé

Les cristaux de KDP (KH_2PO_4) et de DKDP ($K(H_{1-x}D_x)_2PO_4$) sont largement utilisés pour leur propriété optique non linéaire comme convertisseur de fréquence ou dans des cellules de Pockels. Le développement d'un système de croissance rapide par circulation de solution sous conditions stationnaires permet d'obtenir des cristaux de DKDP plus rapidement que par méthode classique et avec une distribution en deutérium homogène. Cependant, les premiers optiques obtenus par ce système montrent de fortes perturbations optiques en cartographie de surface d'onde ainsi que la formation de fissures en surface résultant d'un échange isotopique H/D (*crazing*) pouvant rendre leur utilisation problématique. Sur une plaque usinée, des défauts structuraux en topographie aux rayons X ainsi qu'un abaissement de surface de 100 nm (mesuré en microtopographie de surface) ont été observés et sont corrélés par leur localisation avec les perturbations optiques. Cette localisation, identifiée comme étant le secteur vicinal *shallow,* est également la partie du cristal subissant le plus fort échange isotopique H/D. L'estimation de l'impact de l'échange isotopique et de l'abaissement de surface sur le front d'onde a montré qu'ils n'étaient pas la cause première des perturbations optiques observées. Ceci a été confirmé par des mesures similaires réalisées sur une lame de KDP. Or, il a été montré récemment que le *crazing* pouvait être provoqué par la présence d'impuretés silicatées s'incorporant spécifiquement dans ce secteur *shallow* du cristal. L'incorporation d'impureté dans le secteur *shallow* a donc été l'hypothèse retenue quant à l'origine des perturbations optiques. Afin d'améliorer la qualité des optiques, les paramètres de croissance influant sur l'incorporation d'impuretés ont été étudiés. La température de croissance, la sursaturation et le pH ont ainsi été modifiés pour identifier des conditions optimales de croissance, conduisant à des cristaux exempts de défauts structuraux et de perturbations optiques. Les topographies aux RX des cristaux obtenus dans les différentes conditions testées, ont permis d'isoler celles, compatibles avec des croissances rapides de cristaux géants, où l'effet combiné de l'ensemble des paramètres permet d'obtenir des cristaux avec des qualités optiques très prometteuses. Parallèlement, des mesures en ICP-MS ont été réalisées afin d'identifier l'impureté s'incorporant dans le secteur *shallow*, révélant une corrélation possible entre concentration en calcium et contraste en topographie aux RX.

Abstract

KDP (KH_2PO_4) and deuterated DKDP ($K(H_{1-x}D_x)_2PO_4$) crystals are widely used for their nonlinear optical properties as frequency converters or Pockels cells. The development of a reactor for rapid growth under stationary conditions allowed to grow DKDP crystals in shorter time with an homogeneous distribution of deuterium. However, the first uncoated optics cut from DKDP crystals grown with such system showed significant perturbations of the laser wave front (optical distortions) as well as crazing (formation of surface cracks due to the isotopic H/D exchange with the environment). Both may render problematic the utilization of these crystals as optics for high energy lasers. Recently, it has been shown that crazing could be promoted by the presence of silicate impurities incorporated selectively in parts of the crystal : the *shallow* vicinal sectors. To obtain DKDP crystals with optimal optical properties it was thus of major importance to determine the origin of the optical distortions, their eventual correlation with crazing and identify the mechanism involved: nature of impurity, its gradient between sectors and what part does the isotopic composition play. We have confirmed for KDP the direct correlations observed in DKDP between vicinal sectors, contrasts in X-ray topography and optical distortions. Complications specific to DKDP related to deuterium losses were observed: crazing and surface alteration takes place only in the vicinal sectors previously identified. So even if inhomogeneous deuterium losses in DKDP may cause optical distortion by itself and should thus be avoided in coated optics, other causes exist. Hence, gradients of traces impurities inside the crystal appear to be at the origin of several phenomena leading to optical distortions. To improve optical quality, growth parameters, such as hydrodynamic, growth temperature, supersaturation and pH, were modified to identify optimal conditions. X-ray topography obtained for each set of parameters allowed identifying conditions compatible with large scale growth, in which the combined effect of all parameters leads to crystals without the structural defects associated with the optical in homogeneity. . Simultaneously, ICP-MS was used to determine which impurities were present and identify those incorporating selectively inside the *shallow* vicinal sector,. It revealed a correlation between the Ca^{2+} concentration and structural defects in X-ray topography.