



**REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET
POPULAIRE**

**MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE**



UNIVERSITE DE BOUIRA

FACULTE DES SCIENCES ET DES SCIENCES APPLIQUEES

DEPARTEMENT DE PHYSIQUE

Mémoire pour l'obtention du Diplôme de Master en Physique

Spécialité

Physique des Matériaux

THEME

**ELABORATION ET CARACTERISATION DES MONOCRISTAUX KDP
PURS ET DOPES EN KBr**

Présenté par : ABDAT MERIEM

Soutenu le: 04/10/2021

Devant le jury composé de :

D. Madi	Président	Prof.	Université de Bouira
S. Addala	Encadreur	MCA	Université de Bouira
L. Bouhdjer	Co-encadreur	MCA	Université de Bouira
S. Mahdid	Examineur	MAA	Université de Bouira

Année Universitaire 2020/2021

Remerciements

Tout d'abord, je remercie Dieu tout-puissant qui m'a donné le courage et la force pour terminer mon travail.

Je tiens à remercier vivement S. Addala d'avoir accepté de m'encadrer dans les circonstances difficiles relatives à la propagation du COVID 19. Aussi, je lui exprime toute ma reconnaissance pour l'aide et les conseils qu'elle m'a prodigué tout au long de la réalisation de ce travail.

Egalement, je remercie mon co-encadreur M. Bouhdjer Lazhar pour son soutien et ses encouragements.

Je tiens également à exprimer mes reconnaissances aux membres de mon jury de soutenance, à savoir Monsieur Djamel Madi et Mehdi SAIDA qui m'ont fait l'honneur d'examiner mon travail et d'avoir acceptés de prendre part à ma soutenance.

J'exprime également ma gratitude à tous les enseignants de l'université Akli Mohand Oulhadj de Bouira qui m'ont enseigné pendant mes cinq années de graduation.

Je révèle mes profondes gratitudes et reconnaissances à mes Parents BENABDALLAH & ZAHIA pour leur soutien et leur confiance.

Enfin, mes remerciements s'adressent à tous ceux qui ont Contribués de près ou de loin à l'élaboration de ce mémoire.

Dédicace

Je dédie ce travail

*A mon père pour son soutien, p o u r son affection & la
confiance qu'il m'a accordé*

*A ma mère pour son amour, ses Encouragements
& ses sacrifices*

*A mes grands-parents Djelloul & Fatima el Zahra
Miloud & Oumelkhir*

Aux Membres de ma famille paternelle&maternelle

Et à tous ceux qui m'aiment

Meriem



Sommaire

I.1 Introduction	1
------------------------	---

Chapitre I: Généralités sur les cristaux du phosphate de monopotassium (KDP) et du bromure de potassium (KBr)

I.2 Généralité sur le monocristal KDP.....	1
I.3. Les propriétés cristallines du KDP	2
I.2.1 Structure tétragonale du cristal KDP	3
I.7. Structure électronique du KDP.....	4
I.7. Les propriétés optiques du monocristal KDP	6
I.4.1 Application de monocristal KDP dans les instruments optiques.....	8
I.7. Propriété physique du monocristal KDP	9
I.5.1 La ferroélectricité	9
I.5.2 Propriétés optique non linéaire du cristal KDP	11
I.3 Rappel des propriétés du bromure de potassium (KBr)	12
I.6.1 Propriétés Cristallines.....	13
I.6.2 Propriété Physico-chimique du KBr.....	14
I.6.3 Propriétés optiques	14
I.6.4 Propriétés électroniques.....	15
I.6.5 Utilisation Du KBr	17
Traitement des crises d'épilepsie.....	17
Contrôle des crises chez les chiens	18
En spectroscopie	18
I.7. Conclusion	18

Chapitre II: Revue de la littérature au sujet des méthodes Expérimentales d'élaboration & de caractérisation des cristaux KDP

II.1. Introduction	22
II.2. Définition d'un monocristal	22
II.3. La croissance cristalline	23
II.4. Le phénomène de la cristallisation.....	23
II.5. La technique de croissance cristalline du KDP	24
II.5.1.1. Les méthodes de croissance rapide	24
II.5.1.2. Les méthodes à croissance lente	33
b) La croissance hydrothermale.....	34
II.6. Méthodes de caractérisation structurale	37
II.6.1.1. Principe de la diffraction des rayons X.....	38
II.7. La méthode de caractérisation optique.....	40

II.7.2. Principe de fonctionnement d'un spectrophotomètre	40
Conclusion.....	41
Références bibliographiques du chapitre II	42

Chapitre III: Aspect pratique d'élaboration & de caractérisation du KDP

III.1.Introduction.....	44
III.2 Montage de distillation	44
III.3 Préparation de la solution	45
III.4. Etapes de croissance du KDP à partir d'une solution aqueuse	45
III.4.1. Préparation de la solution sursaturée.....	45
III.4.2. Préparation du germe	46
III.4.3. Immersion des germes dans la solution aqueuse.....	46
III.5. Elaboration des monocristaux de KDP dopés en KBr	48
III.6. Résultats et discussions.....	48
III.6.1. Caractérisation par la diffraction des rayons X	48
III.6.1.1 Spectre de diffraction des rayons X obtenu sur des monocristaux de KDP pur	49
III.6.1.2. Spectre de diffraction des rayons X d'une pastille de KDP dopée en KBr	50
III.6.2. Caractérisation par spectroscopie Ultraviolet-visible.....	51
III.6.2.1 Spectre d'absorption optique d'une pastille monocristalline de KDP pure..	51
III.4.6.2. Détermination du gap optique des cristallites de KDP pure	52
III.7. Conclusion	53
Références bibliographiques du chapitre III.....	54
Conclusion Générale.....	55

Introduction générale

Les cristaux ont toujours été considérés comme des solides particuliers en raison de leur forme géométrique et pour leur transparence. Certains travaux de recherche ont été portés spécifiquement sur les sels acides dont le type est MX_2AO_4 avec $M = K$, $X = H$ et $A = [1][2][3]$. Tous ces acides sont composés d'un tétraèdre dont le type est AB_4 du fait qu'un orbital hybride sp^3 se forme entre l'atome central A et les quatre voisins B. Une telle configuration se montre stable, ce qui donne lieu à une densité électronique maximale sise aux quatre sommets du tétraèdre ordinaire [4].

Dans les circuits électro-optiques, les matériaux sont réellement électro-optiquement actifs. Ils sont employés pour moduler la lumière. Les cristaux de KDP sont extrêmement fragiles et chers. En outre, les matériaux composites hybrides sont utilisés pour incorporer ces matériaux dans une micro-puce [5]. Il convient de mentionner, cependant, que la popularité de la famille KDP vient d'un éventail de facteurs, en particulier leurs excellentes propriétés physiques et les bas coûts des réactifs qui promeuvent leurs applications. En effet, la famille de KH_2PO_4 ont fait l'objet de nombreuses œuvres sans interruptions et ceci depuis 1950 jusqu'à présent [3][6]. L'importance de ses caractéristiques matérielles rend ces substances précieuses dans un large éventail d'application, en particulier dans les systèmes fondamentaux comme les accumulateurs, les composants électro-optiques et le domaine de la télécommunication. Néanmoins, peu de travaux concerne le phosphate de monopotassium (KDP). Pour cela, l'objectif principal de ce travail est d'étudier l'effet du dopage en KBr sur les propriétés structurales et optiques de la matrice hôte KDP. Les résultats issus de notre étude, en plus d'une partie théorique portée sur les caractéristiques du KDP, sont répertoriés suivant quelques chapitres. Ainsi, le présent mémoire est divisé en trois chapitres plus d'une introduction générale et d'une conclusion générale.

Dans le premier chapitre, on donne une petite aperçue sur la caractérisation du KDP ainsi que la procédure du dopage en KBr.

Le deuxième chapitre résume les méthodes d'élaboration des monocristaux suivi par une description détaillée du protocole expérimental utilisé dans ce présent travail.

L'élaboration et la caractérisation structurale par la diffraction des rayons X et l'absorption optique font l'objet du troisième chapitre suivi d'une discussion détaillée des

résultats obtenus.

Enfin, on termine ce mémoire par une conclusion générale.

Références bibliographiques

- [1]G. Delabouglisse, “Thèse de Doctorat d’état, Université de Grenoble,(1981).”
- [2]J. V. et D.T.F.Eric, “Actacryst, (1987).”
- [3]R. N. P. Choudhary, R. J. Nelmes, and K. D. Rouse, “A room-temperature neutron-diffraction study of NaH_2PO_4 ,”1981.
- [4]P. Taylor and E. Courtens, “Ferroelectrics Mixed crystals of the KH_2PO_4 family” 2011.
- [5]D. De Recherche, “Croissance rapide en solution de cristaux pour l’optique non linéaire quadratique,”2011.
- [6]C. Falah, A. Driss, and T. Jouini, “Préparation et Détermination Structurale des matériaux comme le KDP, le KBr par la DRX et UV–Visible.

I.1 Introduction

Le phosphore de monopotassium (KDP) est un matériau qui a suscité un intérêt considérable de plusieurs chercheurs en raison de sa large gamme d'application. En effet, le KDP est un représentant des matériaux hydrogénés KH_2PO_4 qui possède des caractéristiques très importantes comme la piézoélectricité, la ferroélectricité et des propriétés optiques non linéaires. De plus, en raison de leurs intéressantes transitions de phases structurales et sa facilité de se cristalliser, le KDP et ses isomorphes ont fait l'objet d'une grande variété d'enquêtes depuis plus de 50 ans [1].

I.2 Généralité sur le monocristal KDP

Le dihydrogénophosphate de potassium, possède une formule chimique écrite sous la forme suivante : KH_2PO_4 connu souvent avec l'abrégié KDP. C'est un composé qui est constitué du sel et y compris des ions de phosphate et de potassium autour de lui. Il se compose des groupes phosphatés liés par des liaisons d'hydrogène conduisant effectivement à des orientations différentes des KH_2PO_4 . D'une manière générale, le KDP a de nombreux usages entre autre: il est un bon engrais qui respecte la nutrition végétale, un additif alimentaire et fongicide ainsi que un élément de base dans la fabrication des solutions à PH déterminé. De plus, le KDP est un agent dispersant qui sert pour le développement des filtres accordables acousto-optiques...etc.

Le KDP se distingue comme un membre prototype de la grande famille des composés contenant de l'hydrogène. En effet, il a été largement étudié depuis la découverte de sa ferroélectricité en 1935. De plus, ses propriétés optiques et électro-optiques non linéaires ont suscité un intérêt large qui a donné lieu à plusieurs applications en laser [2-3]. Ce pendant, il est à signaler que plusieurs méthodes d'élaboration des monocristaux de KDP sont étudiées et comme exemple à travers des solutions aqueuses et par voie d'évaporation.

Le KDP est un cristal qui a une structure tétragonale pour une température inférieure à celle de Curie. Ce cristal est très connu par sa propriété optique non linéaire (LNO) qui joue un rôle très important dans le développement de nouvelles sources de laser et qui se réalise à partir d'une cellule de Pockel. En outre, c'est un composé très utilisé dans les dispositifs optiques et dans les modulateurs acousto-optiques ou électro-optiques. Dans sa forme monocristalline et à la température ordinaire, on trouve que le KDP est para-électrique. Néanmoins, à la température ambiante, il présente une certaine phase de ferroélectricité où il

prend une structure orthogonale [4].

Les cristaux du KDP disposent de caractéristiques optique et structurelle extrêmement élevées qui permettent la production des éléments pour le doublement et le triplement de la fréquence de rayonnement laser. Pour cette raison, il est très utilisable dans la lumière laser.

Dans la nature, on trouve que le KDP sous la forme d'archerite minéral blanc beige dans les stalactites constituées suivant la composition suivante : 28,73% de potassium (K) ; 1,48% d'hydrogène (H) ; 22,76% du phosphore (P) ; 47,03% d'oxygène (O) et une petite proportion remplacé par l'ammonium (NH_3).

I.3. Les propriétés cristallines du KDP

Le KDP se cristallise sous la forme prismatique étendue conformément suivant l'axe [001] avec de vastes surfaces qui sont (100) et (101) (figure I.1).

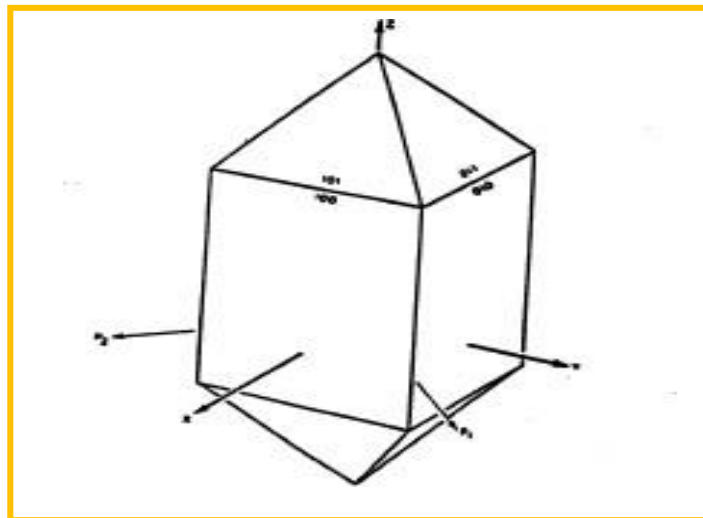


Figure. I.1: Forme prismatique du KDP après croissance [5].

Au-dessous de la température 123°K, le KDP appartient au système tétragonal paraélectrique et non centromytrique suivi avec l'axe Z qui est à l'ordre 4, avec le groupe d'espace $I\bar{4}2d$ sous une forme stable. C'est un matériau piézoélectrique qui représente les caractéristiques non linéaires. La transition de KDP vers la phase ferroélectrique présente la polarisation à la température de $T=123\text{K}$ suivant l'axe Z. La phase est la symétrie orthogonale du groupe de point de mm^2 [6].

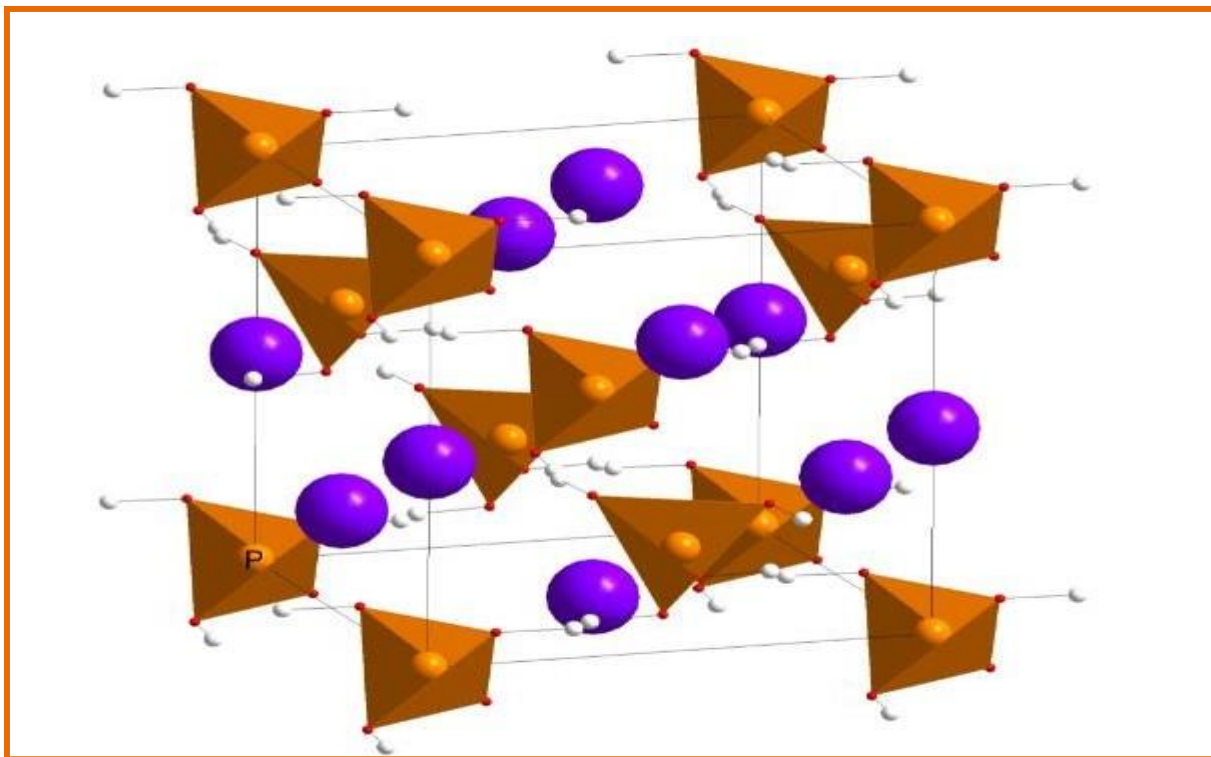


Figure. I.2: Le cristal KDP du groupe spatial $\bar{1}42d$ [7].

Le KDP cristallise a eu une maille avec les mêmes paramètres a et b égaux à $7,497 \text{ \AA}$ et le paramètre c égal à $7,471 \text{ \AA}$. Au sommet et au milieu de la maille unitaire se trouvent des groupes phosphaté, et entre ceux-ci, il y' a quatre groupes de phosphate supplémentaires, chacun multiplier par les atomes de phosphate sur les côté de la maille élémentaire.

Dans chaque groupe de phosphate, il y' a un atome de phosphore qui est entouré avec un tétraèdre composé de quatre atomes d'oxygène. Le groupe phosphate est constitué d'un réseau de ponts à hydrogène. Le potassium est situé au milieu du visage en haut et en bas, quatre atome aux côtés et le milieu de l'arrêt c . D'après la figure 2 : Le phosphate(P) en jaune, l'oxygène (O) en rouge, l'hydrogène (H) en blanc, Le potassium (K) en violet. En effet, on trouve qu'un seul atome d'hydrogène parmi les deux atomes d'Oxygène. De plus, chaque groupe de phosphate à quatre atomes d'hydrogène sont représentés. Entre les atomes d'oxygène qui sont relies entre eux par un pont hydrogène, nous avons également remarqué que deux atomes d'hydrogène sont très proches de l'un à l'autre. En fait, il n'ya qu'un seul atome d'hydrogène entre les deux atomes d'oxygène.

I.2.1 Structure tétragonale du cristal KDP

La figure suivante représente la structure tétragonale de cristal KDP(KH_2PO_4). Dans cette

structure on trouve que les atomes d'hydrogène sont situés à deux positions d'équilibre, qui sont symétrique par rapport à un double axe le long des directions X ou Y qui traversant le centre d'obligations O-O. Chaque position a un taux d'occupation de 50%.

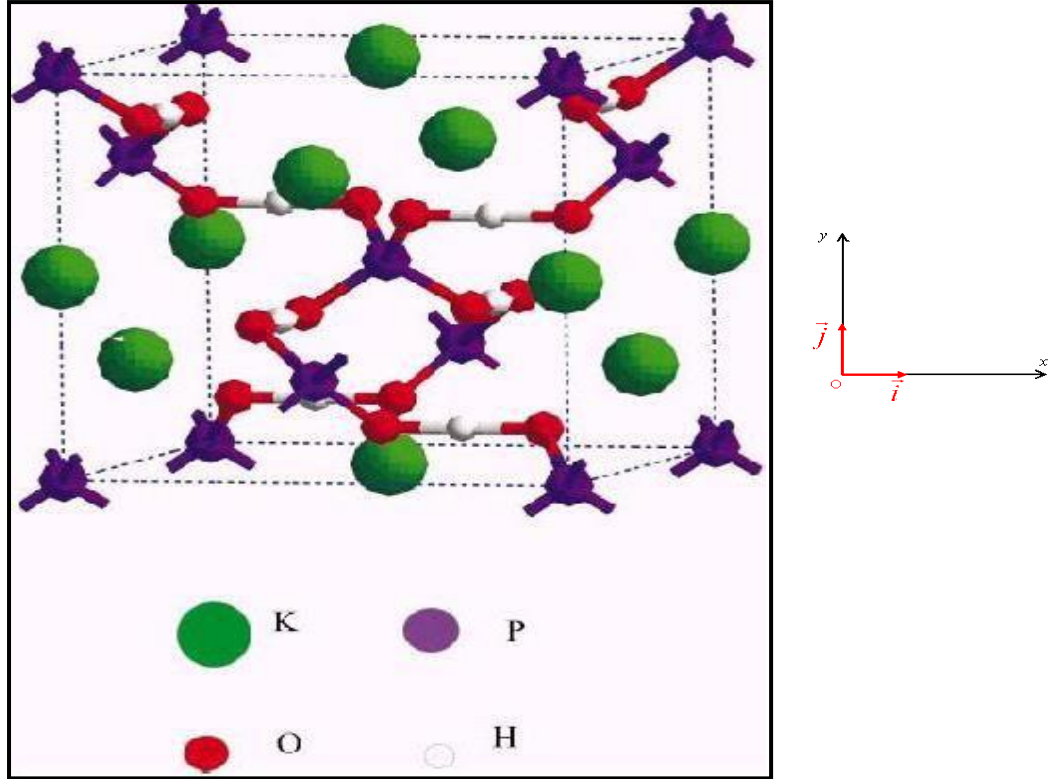


Figure. I.3: La structure quadratique de KDP [8].

I.7. Structure électronique du KDP

Les propriétés structurales élastiques et électroniques de KDP ont été simulées à travers la simulation ab-initio (VASP) de Vienne qui s'intéresse sur la FDT. L'interaction entre les bandes de valence (B_c) fait que les électrons et le noyau ionique a été décrite par le pseudo-potentiel [9].

Le KDP est un cristal qui a un gap d'énergie direct (E_g). Ce dernier est constitué d'éléments, d'après la classification de tableau périodique de Mendeleïev, de valence pour le K, P, O et H respectivement : $[\text{Ar}] 4s^1$, $[\text{Ne}] 3s^2 3p^3$, $[\text{He}] 2s^2 2p^4, 1s^1$.

Les structures de bande des cristaux orthorhombiques et tétraonaux du cristal KDP sont calculées sur le long des directions de la zone de Brillouin comme il est montré dans la figure I.5. Les structures de bande ont été calculées pour les deux phases de KDP à l'échelle d'énergie qui est toujours en EV, et la bande de valence est fixée au niveau de Fermi Dirac sur l'échelle énergétique. Cette structure de bande de KDP est typique d'un système isolant avec

un écart d'énergie valant 5.96 [10]. Cette divergence suivant la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) est calculée principalement en raison des approximations utilisées pour la corrélation d'échange ; la diagonale des éléments de tenseur de masse effective pour les électrons dans la bande de conduction, cette dernière est calculée dans la direction dans l'espace K ce qui suit la relation suivante [14] :

$$\frac{1}{m_e(K)} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 E(K)}{\partial K^2} \quad (1)$$

avec :

K : le vecteur d'onde et m_e la masse effective de l'électron

D'après l'équation(1), on peut déterminer la masse effective des électrons, en ajustant la bande électronique dans la première zone de Brillouin.

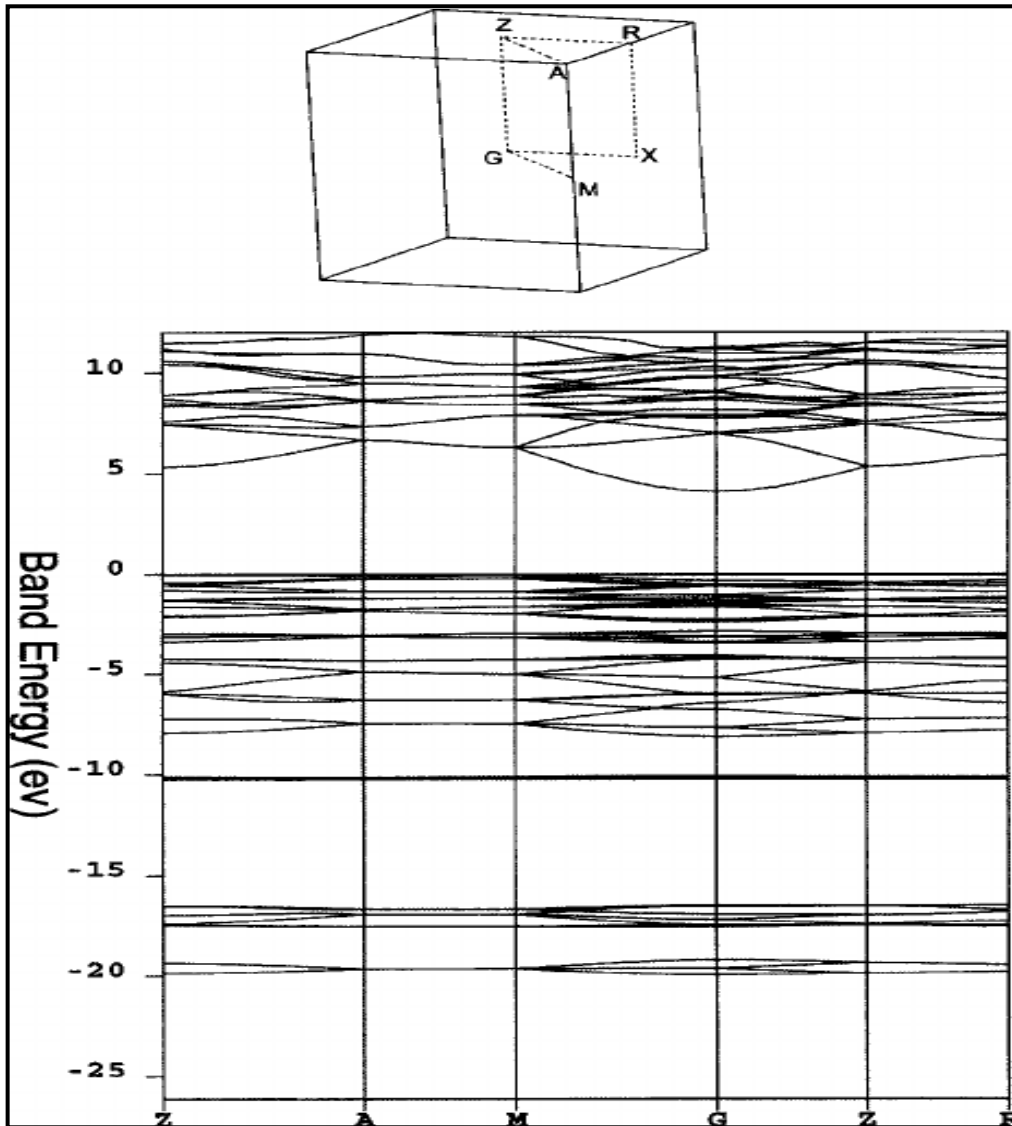


Figure. I.4 : Structure de bande pour la structure KDP tétragonale le long de la zone de Brillouin [11].

I.7. Les propriétés optiques du monocristal KDP

En raison des propriétés optiques et électro-optiques non linéaire, le premier matériau utilisé et développé est le phosphate monopotassique (KDP). Il a été utilisé dans la première expérience d'optique non linéaire, et leur isomorphe est toujours utilisé. Principalement, il est aussi employé pour les dispositifs optiques non linéaires. Il continue également d'être populaire comme les matériaux électro-optiques. Le développement de dispositifs électro-optique et optiques non linéaire sont étroitement lié aux caractéristiques et à propriété de la série de ce cristal [12].

Les cristaux optique non linéaire (LNO) a une efficacité plus élevée de conversion de cinq premiers génération d'harmonique, transparents dans une vaste gamme spectrale qui est proche d'infrarouge au ultraviolet ont une nécessité pour de nombreuses applications [13].

Le KDP est un matériau transparent dans le domaine ultraviolet-visible. Le KDP est l'un d'entre eux cristal ferroélectrique lié à l'hydrogène montrant un effet isotopique très important [14]. De plus c'est matériau diélectrique[15]et c'est l'un des premiers matériaux non-linéarité inorganique [16].A cause de ces caractéristiques optiques non linéaires ,il a employé dans différent système laser pour générer les harmoniques, fabrication de commutateurs et de guides d'ondes[15-18], et employés dans conversion de fréquence doubleurs ou tripleurs[19], c.à.d. que d'après la génération par somme de fréquence sert a convertir la fréquence de la bande d'infrarouge (1064 nm) au visible (532 nm) puis à l'ultraviolet (355 nm). Le doublage de la fréquence pour passer en longueur d'onde de 1064 nm à 532 nm sui s'effectue à l'aide d'un cristal non-linéaire le KDP. La phase de conversion du visible (532 nm) à l'UV (355 nm) par triplage de fréquence $m + 2m \rightarrow 3m$ qui peut être obtenue avec le dihydrogène phosphate de mono potassium à cause de l'absorption résiduelle qui endommage par claquage des lames de KDP.

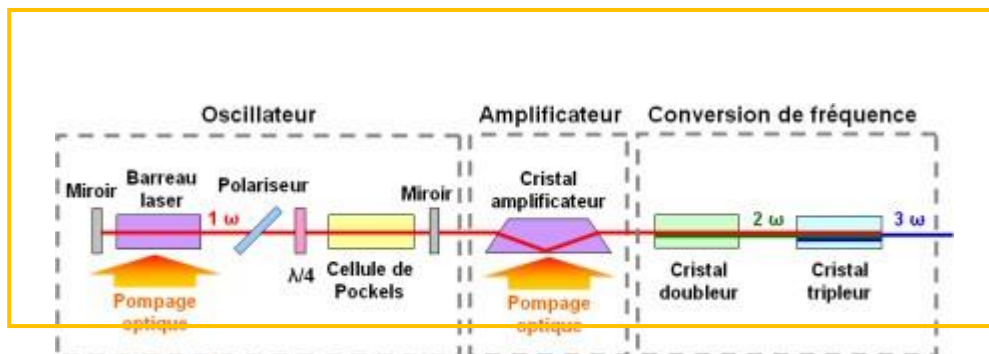


Figure. I.5: Cavité laser illustrant le rôle clé des cristaux non linéaires

Les cristaux de KDP peuvent absorber une variété de molécules organiques, comme le bleu ciel de Chicago, l'amarante, le jaune coucher du soleil, le bleu Trypan, le bleu direct, les tilbène, l'orange xylénol, le bleu méthylthymol [20]. Egalement, du fait que les propriétés d'optique pour les cristaux de KDP sont beaucoup utilisés dans plusieurs domaine, notamment l'indice de réfraction qui peut être la constante optique fondamentale d'un matériau transparent qui sert à l'intervention pour la détermination d'optique non linéaire (LNO) qui sont totalement connus, aussi de déterminer les coefficient d'électro-optique (EO) avec une température et longueur d'onde connu et il faut aussi connaître les indices de réfraction pour cette température et de la longueur d'onde.

L'indice de réfraction pour les cristaux de KDP a été mesuré avec précision dans la région transparente par Zernike en 1964. Ces résultats restent les plus complètes et précises de tout indice de réfraction sur les isomorphe de KDP [15]. Les deux figures suivantes représentent le comportement des indices de réfractons en fonction de la longueur d'onde pour les cristaux de KH_2PO_4 par Zernike 1964 et Kirby 1987:

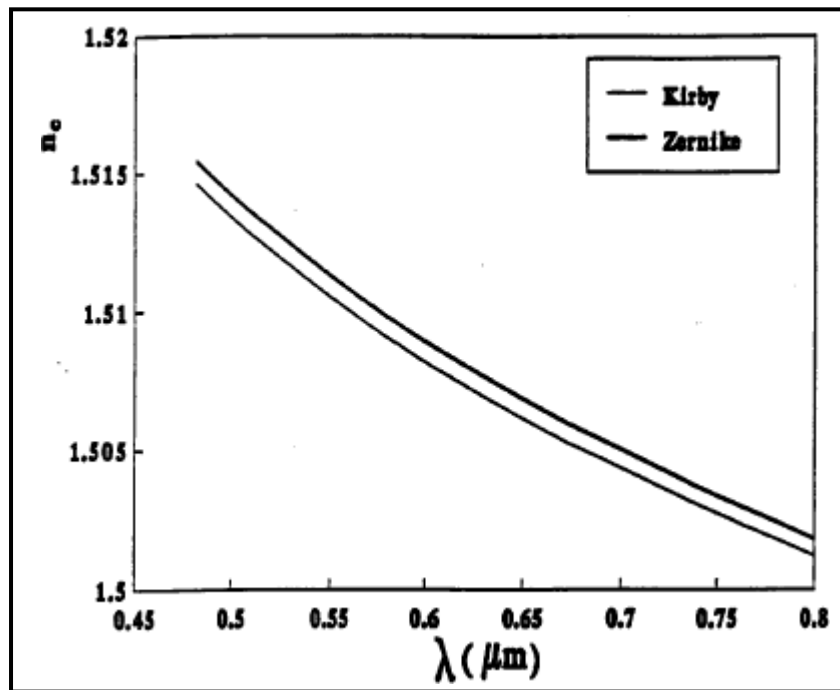


Figure. I.6: Variation d'indice de réfraction de KDP en fonction de longueur d'onde.

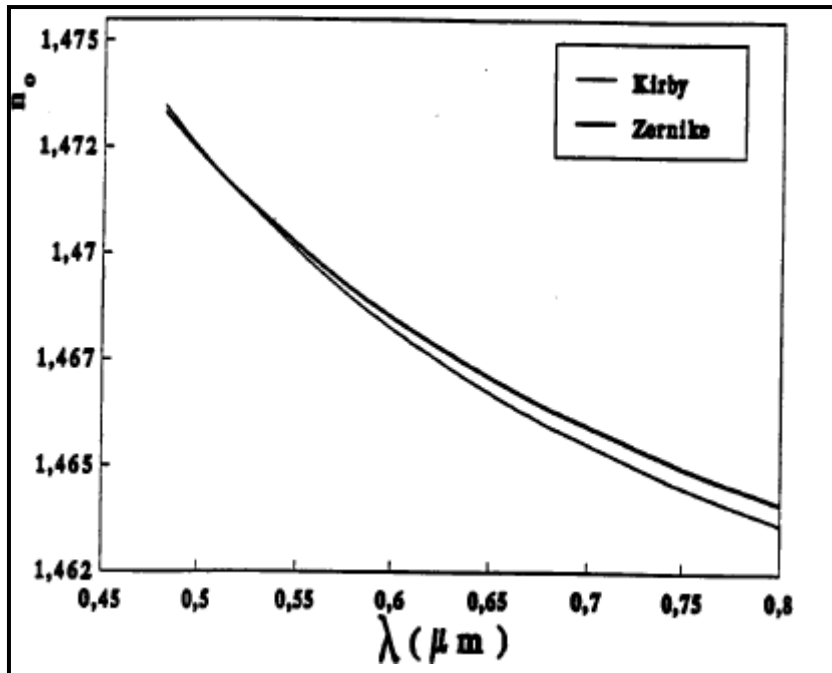


Figure. I.7: Variation d'indice de réfraction de KDP en fonction de longueur d'onde.

I.4.1 Application de monocristal KDP dans les instruments optiques

Le KDP occupe une place très importante dans la technologie de laser, l'optique, la technologie de la communication et le stockage d'optique qui souligne une transition en fréquence, et celle de la modulation de phase et d'amplitude. Ainsi dans les aires suivant les points appliqués : les détecteurs infrarouges (IR), les milieux amplificateurs aussi les matériaux acoustique-optique et de l'industrie d'informatique ; de plus que le KDP est employé pour le développement des filtres acousto-optique.

Principalement, il se trouve aussi employé comme un antioxydant, mais il peut aussi jouer le rôle d'un régulateur d'acidité. À-propos synthétiquement, le KDP est utilisé dans l'aliment sous forme d'une poudre dans les desserts comme tampon et émulsifiant. Les cristaux du KDP sont utilisés pour la production des éléments électro-optiques (cellules de Pockels), comme conservateur des fréquences en double et triple dans divers lasers impulsions.

I.7. Propriété physique du monocristal KDP

Puisque le cristal KDP appartient à la source des minéraux et comme chaque minéral a des caractéristiques physiques et chimiques qui le distinguent des autres minéraux, ces caractéristiques peuvent être utilisées pour l'identifier d'une manière appropriée. Les propriétés les plus importantes incluent celles de la morphologie c'est à dire la géométrie des cristaux. Certains minéraux se trouvent généralement dans la nature sous forme de polyèdres (cubes, prisme, pyramides), ce qui permet de trouver des mailles cristallines. La forme géométrique du minéral n'est pas clairement définie. Il est de même pour la dureté, la fracture, le clivage, la couleur, les traces, la transparence, la brillance, **la solubilité** (C'est la propriété d'un minéral qui se dissout dans l'eau ou dans un acide), l'effervescence, le magnétisme, la conductivité et la radioactivité. Le tableau suivant résume les caractéristiques du KDP.

Tableau. I. 1Caractéristiques du dihydrogène phosphate de potassium

Formule brute moléculaire	KH_2PO_4
La masse molaire(g/mol)	136,09
La densité(g/cm³)	2,34
Classe de symétrie	Tétragonale
Groupe spatial	$\bar{1}2d$
Paramètre de maille(Å)	a=b=7,497 , c=7,471
Clivage	Non
Température de curie (K)	122
Point de fusion (°C)	252,6
Température de fusion (K)	523-525
Solubilité dans l'eau(g/mol)	33 à 100g
Solubilité dans l'alcool	Insoluble
Gamme de transmission (μm)	0.18-1.5
Indice de réfraction à 1064nm^{-1}	0.03
Ph	9,2
Résistivité(10^6ohm/cm)	10-20

I.5.1 La ferroélectricité

Les cristaux de KDP, selon leur propriété physique macroscopique, est un modèle pour

étudier les problèmes de base de la ferroélectricité. La transition de phase de ces cristaux est induite par l'ordre des protons H-Bonds sans provoquer de la polarisation spontanée [22]. En fait, en raison de cette caractéristique, les cristaux de KDP ont une grande utilité en raison de leur utilisation pratique dans la fabrication des filtres à quartz et des stabilisateurs de fréquence dans les circuits électronique.

Le KDP appartient à la famille de la ferroélectricité, cette structure est caractérisée par l'existence des liaisons d'hydrogène qui sont reliées par deux tétraèdres de type PO_4 qui sont presque perpendiculairement à la direction de l'axe ferroélectrique qui sert à former un réseau tridimensionnel, celle de la ferroélectricité qui doit être connectée au comportement des protons H^+ qui sont localisés entre les liaisons $\text{O}-\text{H}-\text{O}$ [21].

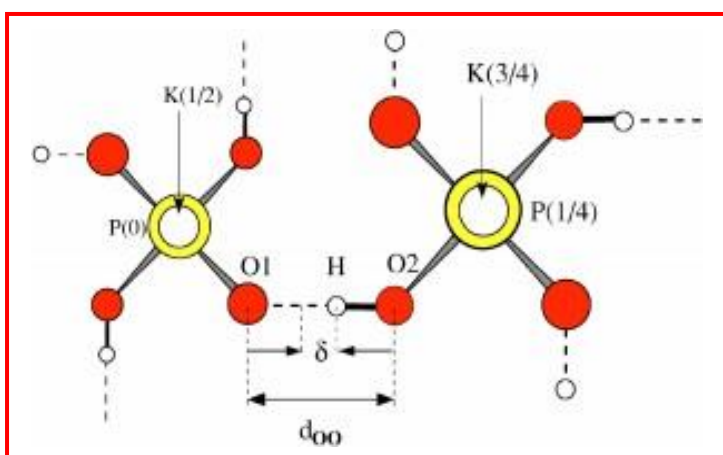


Figure. I.8: Position des atomes d'hydrogène dans la structure de KDP [22].

Le comportement ferroélectrique des matériaux a été découvert dans les années 1940 dans un certain nombre de composés qui a été considérée comme un phénomène rare. Mais certains matériaux ont été connus comme le dihydrogène phosphate de monopotassium en 1935 et le sel de Rochelle en 1921, c'est les seules exemples du phénomène ferroélectrique au cours des deux premières décennies [23]. En absence du champ électrique extérieur et au-dessous de la température ambiante de Curie, un matériau ferroélectrique peut avoir une polarisation spontanée qui est décrite par une hystérésis en fonction du champ électrique appliqué. Leur direction est orientée ou renversée suivie par l'action du champ interne. Ces matériaux sont construits sous la forme céramique polycristalline qui est formée en grain et aussi ils auraient la possibilité de les obtenir en monocristaux. En outre, les ferroélectriques peuvent être fabriqués dans une grande variété de formes, y compris la céramique, les monocristaux, les polymères et les couches minces augmentant leur exploitabilité.

I.5.2 Propriétés optique non linéaire du cristal KDP

L'optique non linéaire a été découverte par Franken et coll dans les années de 1961 après la découverte des lasers rubis, qui sert à étudier la réponse de la non linéarité pour certains milieux contenant des champs électriques ou champs magnétiques dont au moins l'un se situe dans les domaines des fréquences optiques [24]. L'optique non linéaire est beaucoup utilisée dans plusieurs domaines concernant les phénomènes liés à la modification des propriétés optiques d'un matériau optique, son propos est de présenter précisément les mécanismes de ces phénomènes les plus courants d'une façon plus simple possible, particulièrement les phénomènes physiques.

Les cristaux des dihydrogénophosphates de potassium (KDP) sont l'un des matériaux les plus utiles en optique non linéaire, en optoélectronique et en photonique. Ces cristaux possèdent un ensemble unique. Ensemble de propriétés, y compris la large gamme de transparence, laser élevé. Seuil de dommages, et peut être cultivé de grande taille. Ce la donne lieu. Avec leur application raisonnable comme grande fréquence d'ouverture. Convertisseurs de rayonnement laser et interrupteurs électro-optiques en puissant [21]. Les cristaux KDP reconnus pour leurs hautes performances de non-linéarité, sont principalement utilisés dans le domaine de l'optique linéaire [25]. Du fait de leur nette transparence dans la gamme $0.2 - 1,7 \mu m$ [15], ils peuvent être utiles dans la génération harmonique dans le laser comme (Nd : YAG et Nd : YLF), pour les Cinq premières générations. Leur capacité de grande transparence offre une large gamme de fréquence à côté de l'optique en levant le seuil de dommage, les cristaux KDP ont permis avec succès de générer d'impulsion de l'ordre de picosecondes et de nanosecondes en UV [26]. Pour certaines expériences de la fusion nucléaire, la résistance du cristal KDP présentent un seuil de dommage très important. Plus de leur caractéristique d'optique non linéaire, celle-ci est requise pour la conversion de fréquence et de retirer le laser du court-circuit longueur d'onde.

Enormément de recherches ont été menées afin de faire progresser l'efficacité de la réponse non linéaire des cristaux KDP ; par l'ajout d'acide aminés et/ou de faibles doses d'ions métalliques. L'ajout des acides et des ions comme impuretés aident à l'apparition des désordres dans la structure de KDP et de ses semblables.

I.3 Rappel des propriétés du bromure de potassium (KBr)

Le bromure de potassium est un sel ionique qui peut apparaître sous forme des cristaux incolore de poudre cristalline en grains blanc et hygroscopique à une température et pression standard, c'est-à-dire qu'il absorbe l'eau du milieu (insoluble dans l'eau et de l'humidité). C'est un composant qui possède une formule brute (chimique) qui s'écrit sous la forme chimique comme KBr. Ce dernier est composé des ions de potassiums chargé positivement (K^+) et ceux du bromure chargé négativement (Br^-).

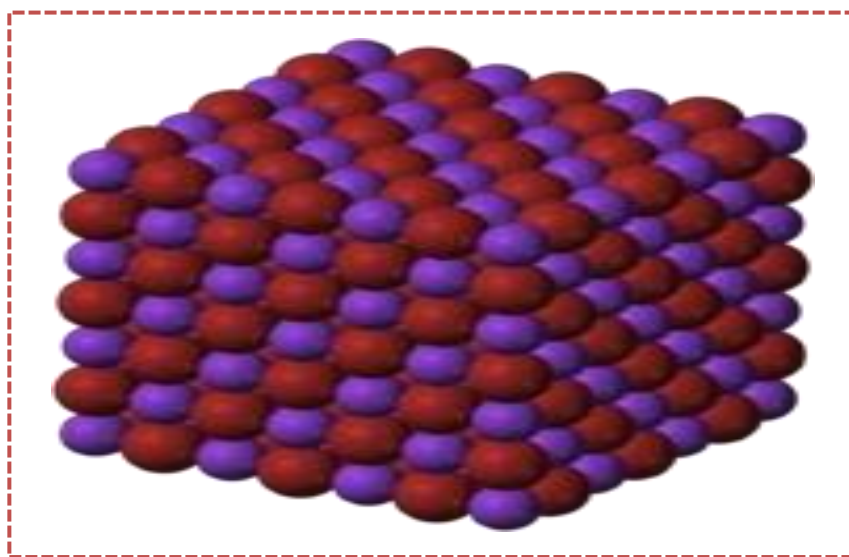


Figure. I.9: Structure cristalline du KBr

Le KBr a un certain nombre d'applications en médecine, particulièrement dans la régulation métabolique [27]. De plus, il est employé dans l'industrie pharmaceutique, notamment à la préparation des médicaments antiépileptiques, par considération que l'ion bromure est anti convulsivant. Néanmoins, il est actuellement réservé aux vétérinaires. Afin d'atteindre cet objectif, la réaction de neutralisation entre l'acide bromhydrique et l'hydroxyde de potassium est vivement respectée.

Il y'a longtemps, on trouve que le KBr a été l'un des matériaux important pour les prismes qui sont utilisés dans la spectroscopie infrarouge (IR), particulièrement dans la gamme des ondes entre 15 à 25 micromètres [28]. Il est transparent aux longueurs d'ondes comprises dans la gamme ultraviolet-infrarouges ($0,25-25\mu m$). Ce qui incite son utilisation en optoélectronique et en biomédicale [29]. En raison de sa grande solubilité, il doit être stocké dans un environnement sec. De plus, suite à sa nature hygroscopique, son indice de réfraction à $1\mu m$ est environ de 1.55 [30]. Le KBr n'a pas une importante ligne d'absorption lumineuse

dans sa zone de haute transmission. En pratique, l'analyse des échantillons sous une lumière infrarouge recommande l'utilisation de cellules KBr pour maintenir les échantillons car il est transparent et n'interagit pas avec le rayonnement incident.

I.6.1 Propriétés Cristallines

Généralement, Les cristaux ioniques parfaits sont cristallisés dans diverses structures simples. ce type de cette structure peut être remplacé par la structure de NaCl, l'ion de sodium (Na^+) remplacé par le potassium (K^+) et le chlorure (Cl^-) par le bromure (Br^-) ; c'est les caractéristiques structurales de cette structure sont les halogénures de métaux alcalins à l'exception des modifications de la température basse de certains cristaux dans un cube simple [31]. Du fait que le bromure de potassium est une structure de type NaCl ayant un paramètre de maille valant $a=0,65993\text{nm}$ pour le KBr et $a=0,62927\text{nm}$ pour KCl appartenant d'espace de symétrie $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$ [32]. La structure du bromure de potassium est montrée dans la figure suivante. D'après la figure on remarque que les ions de bromure (Br^-) étant plus gros que les ions du potassium (K^+), nous avons choisi donc ces ions pour définir le réseau de Bravais du composant KBr. On constate aisément que les ions (Br^-) sont centrés aux nœuds d'un réseau Cubique à Faces Centrées (CFC), et les ions K^+ sont localisés au milieu des arêtes de la maille CFC ainsi qu'au centre de cette maille. Or ces positions sont exactement celles des sites octaédriques qui définissent dans cette maille. Donc, le réseau de Bravais du composant KBr est cubique à faces centrés (CFC). Le motif est formé d'un atome de Bromure (Br) et d'un atome de Potassium (K) séparés par une demi-diagonale du cube.

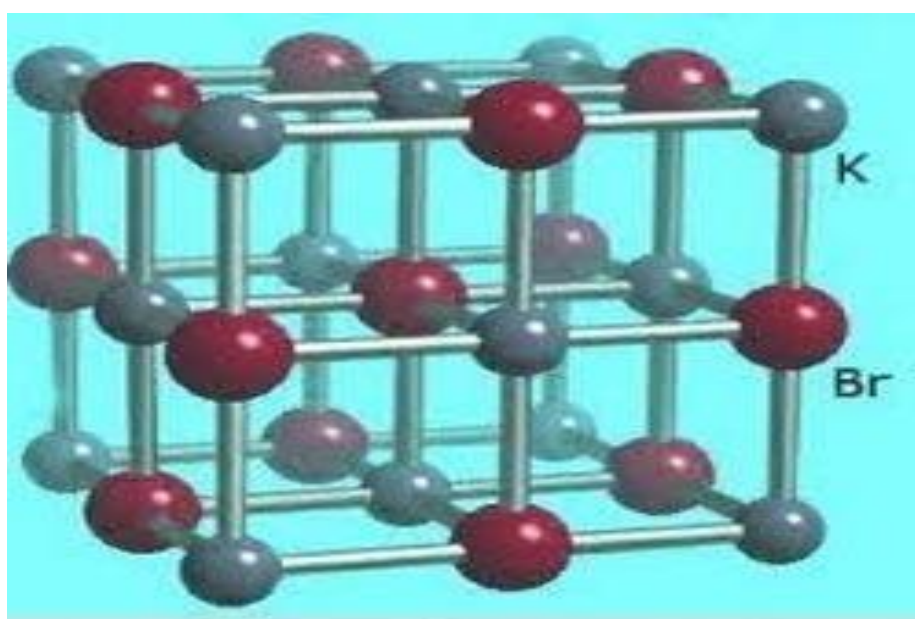


Figure. I.10: La structure cristalline du KBr

La structure du sel peut être décrite par sa teneur en mailles. Cette dernière est un cube contenant les éléments suivants:

- Dans les sommets de la maille, on trouve les atomes du bromure (Br). Du fait que chaque sommet est partagé avec les huit mailles adjacentes donc chaque maille contribue avec un atome,
- Il existe dans les six faces de la maille élémentaire un atome du bromure qui est centré au sommet. Chacune des faces est partagée entre les deux mailles adjacentes. L'atome de potassium (K) est au centre de la maille : un atome par cellule.
- Il existe un atome de potassium au milieu de chacun des 12 bords de la cellule (chaque bord est partagé entre quatre mailles adjacentes, ce qui fait chaque maille à trois atomes. Donc au total, chaque maille apporte quatre atomes de bromure et quatre atomes de potassium.
- La structure cristalline du KBr montre qu'un monocristal de sel est une molécule unique, géante, dans la quelle chaque bromure est entouré de six potassiums et chaque atome de potassium est entouré à son tour de six bromures, et non un assemblage de molécules de KBr.

I.6.2 Propriété Physico-chimique du KBr

Le KBr conduit de l'électricité en solution et se cristallise en prismes à angle droit ou en cubes irritants. Le KBr est un composé stable à une température ambiante, qui est caractérisé par une faible réactivité avec d'autres substances et qui peut réagir avec d'autres composés halogénés, tels que les composés chlorés, de sorte que le brome peut être remplacé par un chlore. Ce qui est l'équation suivante: $K^+Br^- + HCl = K^+Cl^- + HBr$. Avec le nitrate d'argent, on obtient un précipité de bromure d'argent avec une couleur jaune-blanc qui est largement utilisable en photographie en raison de sa sensibilité de la lumière. Bien qu'il s'agisse d'un composé peu réactif, des gants nitrile, des écrans faciaux, des lunettes de sécurité, des tabliers et des chaussures couvertes doivent être portés.

I.6.3 Propriétés optiques

Le KBr appartient à la famille des halogènes alcalins qui sont en générale transparents dans les gammes d'infrarouge au ultraviolet à travers la lumière visible, mais il y'a des défauts ou les impuretés élémentaires qui peuvent être absorbées dans toute la gamme ou dite halogénures transparents. Au cours l'irradiation avec un rayonnement a haute énergie, tel que les rayons X produisent des lacunes ponctuels ce qui induit à la création des centres colorés

qui jouent un rôle essentiel dans le phénomène d'absorption et l'émission lumineuse [33].

Tableau. I.2.Tableau des caractéristiques du KBr [34].

La formule chimique	KBr
La masse molaire	119,01g/mol K32,86% Br 64,17%
Le moment dipolaire	10,41D
La température de fusion	743°C
La température d'ébullition solubilité	1435°C
La masse volumique	2,75g·ml ⁻¹ à20°C
Système cristallin	Cubique
Réseau de Bravais	CFC
Symbole de Pearson	Cf8
Classe cristalline	Fm $\bar{3}$ m
Structure de type	NaCl
Géométrie de coordination	Octaédrique
Solubilité dans l'eau	53,5g/100ml(0°C)

I.6.4 Propriétés électroniques

Le bromure de potassium est un composant qui constitué d'un élément de la première colonne du tableau périodique de Mendeleïev qui est l'atome de potassium (K) possédant un électron de valence sur l'orbitales : $[K] = [Ar] 4s^1$, et l'atome du brome possède sept électrons de valence comme tous les halogènes sur l'orbitale setp : $[Br]=[Ar]4s^23d^{10}4p^5$. Parmi tous les atomes des cristaux créer des bandes d'énergie accroissement les niveaux combiner les orbitales liées en formant une bande de valence et celle bande de conduction sont séparées par une bande d'énergie interdite dite band gap. Le maximum de la bande de valence et la bande de conduction minimal ont une propriété qui est l'énergie (E) et le vecteur d'onde $\vec{k}$, ce qui nous ramenons de dire qu'il a un gap d'énergie direct.

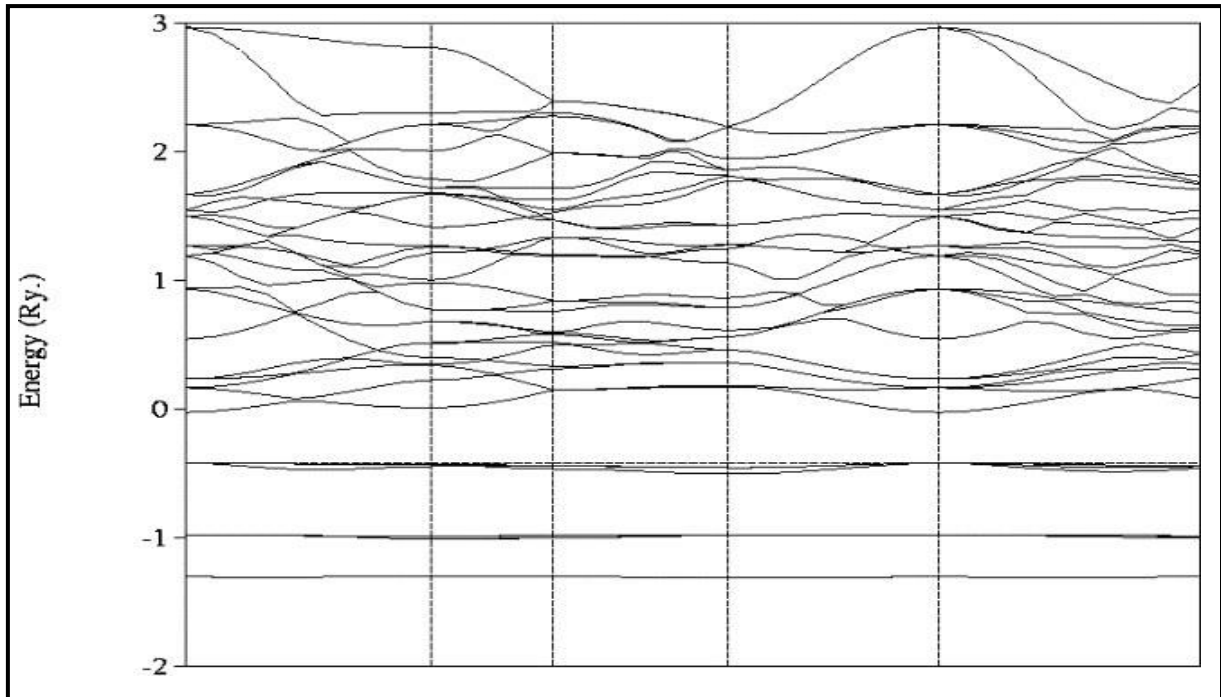


Figure. I.11: Structure de bande de la structure KBr [34].

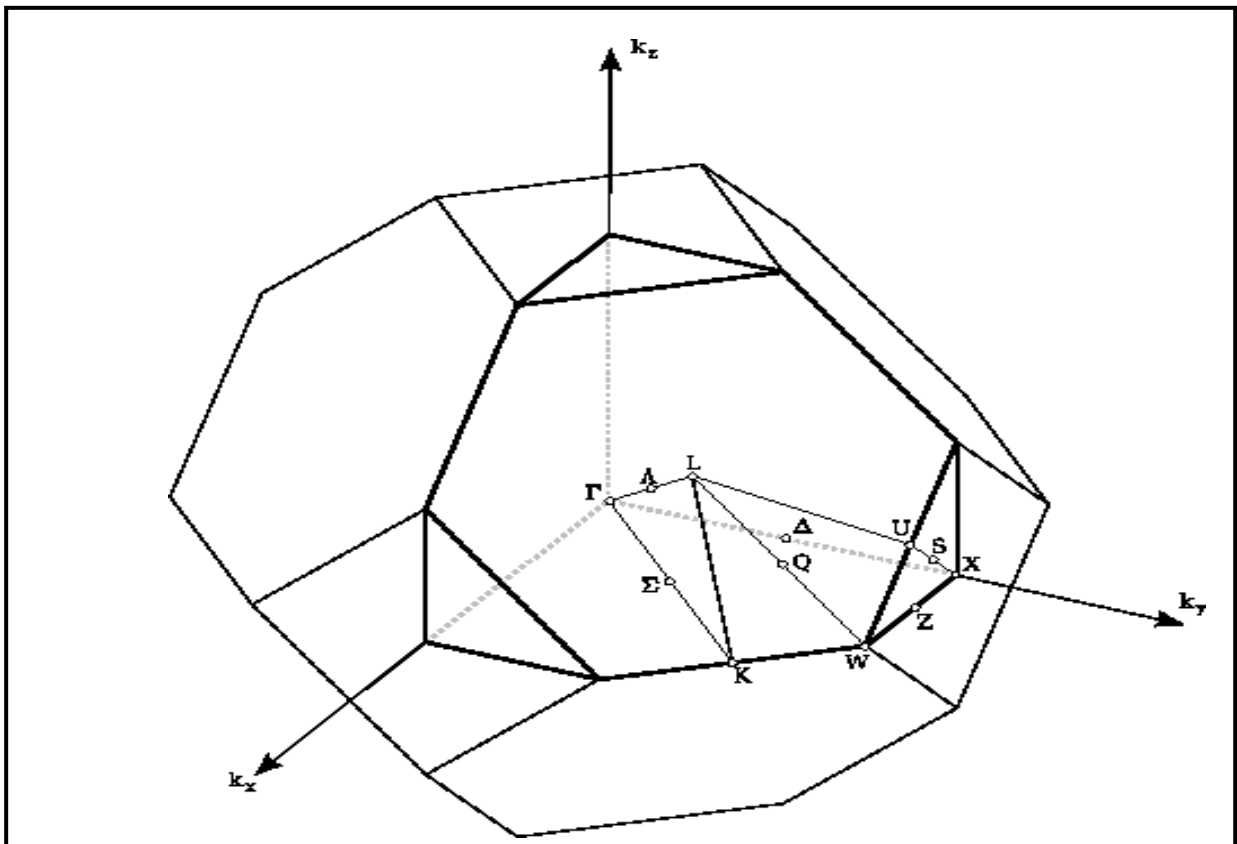


Figure. I. 12 : Première zone de Brillouin avec la représentation des points et lignes de hautes symétries [35].

Les caractéristiques électroniques du composant KBr solides est effectuées par les électrons soumis à un potentiel périodique qui génère par des ions qui sont situés au nœud du cristal. On trouve que dans un cristal, les porteurs des charges peuvent être déplacés selon les trois directions de l'espace et le vecteur d'onde $\vec{k}$ qui peut prendre n'importe quelle valeur probablement dans la première zone de Brillouin. On rappelle que le KBr est une structure de type NaCl, on trouve que la première zone de Brillouin pour une structure rocksalt qui possède la forme en un octaèdre tronqué, comme il est illustré sur la figure I.12 [35].

I.6.5 Utilisation Du KBr

Le KBr est largement utilisé, c'est l'un des matériaux optique les plus utiles des fenêtres spectrales et leur applications générales et les applications sans sensibilité à l'humidité d'importances, parmi leur utilisation:

a) Traitement des crises d'épilepsie

En janvier 1874, le Docteur Francis Anstier apporta un cas d'épilepsie où il a constaté les crises étaient absolument interrompues lorsque le patient a eu un traitement avec le bromure de potassium. Aussi, le docteur signale qu'il n'y eut aucune crise pendant longtemps sa près l'arrêt du médicament. Historiquement, le bromure de potassium (KBr) est le plus ancien médicament antiépileptique qui peut agir principalement en activant le récepteur d'acide. Le KBr a été largement utilisé comme le seul médicament antiépileptique efficace pour l'épilepsie plus d'un demi-siècle après l'obstétricien britannique Locock qui a signalé son effet antiépileptique en 1857 [36]. L'épilepsie est la maladie neurologique chronique la plus fréquente chez les humains et les chiens (Berendt, 2004; Chandler, 2006). La plupart des chiens épileptiques sont traités avec succès à vie. Avec les médicaments antiépileptiques standard phénobarbital ou du bromure de potassium [37]. Francis a cité que l'épreuve du Dr Hughlings Jackson dans ce domaine est fondamentalement cohérente avec ces constatations. L'utilisation du KBR en combinaison avec de la marijuana, depuis 1857, semble avoir un effet positif sur le traitement de l'épilepsie. Cependant, aux états unis d'Amérique, le KBr est employé comme une drogue sédatrice malgré qu'il ne soit pas approuvé par l'Administration Food and Drug (FDA) pour un usage humain. Par contre en Allemagne, il poursuit son utilisation comme antiépileptique, en particulier chez les enfants et les adolescents.

b) Contrôle des crises chez les chiens

En pratique, l'ajout de bromure de potassium (KBr) au régime alimentaire des chiens souffrant de crises d'épilepsie a réduit leur gravité. L'utilisation du KBr environs sept sur 10 chiens a réduit significativement la dose orale de phénobarbital, éliminant ainsi les anomalies comportementales provoquées par la plupart des médicaments et réduisant le risque de toxicité hépatique. En conséquence, il a été conclu que le KBr devait être considéré comme un traitement complémentaire pour les chiens atteints d'épilepsie sévère et qui ne répondaient pas à de fortes doses de phénobarbital seul. Donc, Le bromure de potassium est actuellement utilisé comme médicament antiépileptique pour les chiens et les chats sont limités car il présente un risque énorme de provoquer une congestion pulmonaire.

c) En spectroscopie

Le bromure de potassium aide à identifier les composés liquides à l'aide de la spectroscopie infrarouge dans les laboratoires d'optique d'infrarouge. Cette méthode est employée pour l'identification de la composition élémentaire des substances [38]. Chaque molécule a une courbe d'absorption lumineuse unique dans le spectre infrarouge (IR). Ceci est déterminé en faisant passer un faisceau à étudier sont préparés en les plaçant entre deux plaques de bromure de potassium. Ces plaques sont transparentes à la lumière infrarouge et n'introduisent aucune raie spectrale dans le spectre.

I.7.Conclusion

Dans ce chapitre, on s'est intéressé particulièrement à l'importance du matériau KDP. On a revu ses propriétés optiques et structurales. Ce dernier est un matériau connu pour c'est propriété physique les plus utilisables dans des applications en technologie d'appareillage d'électro-optique, particulièrement, la ferroélectricité et l'optique non linéaire. Du fait que le KDP a une très bonne piézoélectrique, il est aussi connu pour ses propriétés optiques non-linéaires. En outre, il est un cristal simple à élaborer et dont les applications sont diverses.

References bibliographiques du chapitre I

- [1] S. Goma, C. M. Padma, and C. K. Mahadevan, “Dielectric parameters of KDP single crystals added with urea,” 2006.
- [2]!. Blinc and B. Zeks, edited by E. P. Wohlfarth-North-Holland, Amsterdam, “in Soft Modes in Ferroelectrics and Antiferroelectrics,” 1974.
- [3] M. E. Lines and A. M. Glass, “Principles and Applications of Ferroelectric and Related Materials.”
- [4] Q. Zhang, F. Chen, N. Kioussis, S. G. Demos, and H. B. Radousky, “Ab initio study of the electronic and structural properties of the ferroelectric transition in (formula presented),” 2002.
- [5] Naturwiss, “G.Busha ndD .Scherre,” 1935.
- [6] J. C. Slater, “Theory of the transition in KH_2PO_4 ,” 1941.
- [7] H. Jia, F. Wang, J. Wu, X. Tan, and Y. Cao, “Elastic properties and electronic structure of tetragonal KDP crystal under polishing pressures from first principles,” 2020.
- [8] H. A. R. Aliabad, M. Fathabadi, and I. Ahmad, “Optoelectronic properties of KDP byfirst principle calculations,” 2013.
- [9] D. Eimerl, “Electro-Optic, Linear, and Nonlinear Optical Properties of Kdp and Its lSomorphs,” 1987.
- [10] M. D. Aggarwal, J. Stephens, A. K. Batra, and R. B. Lal, “Bulk crystal growth and characterization of semi organic nonlinear optical materials,” 2003.
- [11] B. Ferrand, “Méthodes d’élaboration de cristaux massifs pour l’optique,” 2003.
- [12] A. J. Nelson *et al.*, “X-ray absorption analysis of KDP optics,” 2001.
- [13] N. Zaitseva, L. Carman, and I. Smolsky, “Habit control during rapid growth of KDPand DKDP crystals,” 2002.
- [14] X. Sun *et al.*, “Study on the effect of EDTA on the light scatter in KDP crystal,” 2001.
- [15] I. M. Pritula *et al.*, “Linear and nonlinear optical properties of KDP crystals with incorporated $\text{Al}_2\text{O}_3 \times n\text{H}_2\text{O}$ nanoparticles,” 2013.
- [16] O. G. Vlokh, N. I. Klepatch, and Y. I. Shopa, “Study of electro gyration in KDP-type ferroelectrics,” 1986.
- [17] S. Koval, J. Kohanoff, J. Lasave, G. Colizzi, and R. L. Migoni, “First-principles studyof ferroelectricity and isotope effects in H-bonded $\text{KH}_2\text{P O}_4$ crystals,” 2005.
- [18] E. C. Subbarao, “Ferroelectric and antiferroelectric materials,” 1973.

- [19] P. Becker, “Borate materials in nonlinear optics,” 1998.
- [20] “S.Horiuchi and Y. Tokura,” 2008.
- [21] R. Fuentes-Azcatl and M. C. Barbosa, “Potassium bromide, KBr/ ϵ : New Force Field,” 2018.
- [22] R. E. Stephens, E. K. Plyler, W. S. Rodney, and R. J. Spindler, “Refractive Index of Potassium Bromide for Infrared Radiant Energy,” 1953.
- [23] P. A. March, M. Podell, and R. A. Sams, “Pharmacokinetics and toxicity of bromide following high-dose oral potassium bromide administration in healthy Beagles,” 2002.
- [24] J. W. Forrest, “Refractive Index Values for Potassium Bromide,” *J.* 1942.
- [25] R. SEITEZ, “Théorie moderne des solides. MASSON, Paris 1949.”
- [26] O. D. Slagle and H. A. McKinstry, “The lattice parameter in the solid solution KCl–KBr,” 1966.
- [27] K. Sadek, “Etude des propriétés structurales et optiques des matrices cristallines KCl et KBr dopées par les agrégats des terres rares Er, Ce et Lu.”
- [28] Y. Ramola, C. Nirmala Louis, and A. Amalraj, “Electronic band structure, density of states, phase transitions, metallization and superconducting transition of kbr under high pressure,” 2020.
- [29] Malika labidi, “Etude des propriétés structurales: électroniques des quaternaires,” 2011.
- [30] K. Kodama, T. Omata, Y. Watanabe, H. Aoyama, and Y. Tanabe, “Potassium Bromide in the Treatment of Pediatric Refractory Epilepsy,” *J. Child Neurol.*, 2019.
- [31] H. A. Volk, L. A. Matiassek, A. L. Feliu-Pascual, S. R. Platt, and K. E. Chandler, “The efficacy and tolerability of levetiracetam in pharmacoresistant epileptic dogs,” 2008.
- [32] J. T. Wroblewski and G. J. Long, “The Use of KBr Pressed Pellets in Inorganic Electronic Spectroscopy,” 1977.

Chapitre II: Revue de la littérature au sujet des méthodes expérimentales d'élaboration & de caractérisation des cristaux de KDP



II.1. Introduction

Dans ce chapitre, on présente des notions essentielles relatives au processus de la cristallisation des cristaux de KDP. Les plus parfaits que l'on trouve dans la nature sont sous formes de minéraux. Leur croissance se fait dans le ventre de la terre à des profondeurs élevées. En conséquence, ces cristaux nécessitent des températures et des pressions très hautes. De plus, Ils peuvent apparaître sous plusieurs formes et couleurs.

Aujourd'hui, les cristaux peuvent être synthétisés sous de nombreuses formes et tailles. Il y'a plusieurs techniques de croissance qui sont utilisées pour élaborer des cristaux. Les sels, les sucres et les produits pour colorants ne sont que quelques exemples de cristallisation.

La formation des cristaux naturels se fait par la cristallisation en refroidissement lent ou par évaporation lente. En laboratoire, des heures ou des jours est suffisantes pour faire croître un cristal. Dans le but d'obtenir un cristal, il faut donner aux atomes la possibilité au déplacement et d'arrangement, ce qui sert à proposer une classification des méthodes de croissance qui résume la majorité de procédures existantes. Parmi les techniques de croissance, on peut distinguer deux méthodes. Les méthodes à croissance rapide (quelques mm/h) qui s'exécutent à des températures très élevées permettant l'obtention de gros monocristaux et celles à croissance lente (quelques mm/jour) sous des températures plus basses. En conséquence, cette partie de ce chapitre est consacrée à la caractérisation structurale et à la caractérisation optique de la matrice monocristalline du KDP pur et dopée avec du KBr. Ainsi, nous exposons les techniques de caractérisation comme la diffraction des rayons X et la spectroscopie infrarouge pour révéler la structure cristalline des matériaux élaborés ainsi que la caractérisation optique pour déterminer les spectres de l'absorption optique dans le domaine Ultraviolet-Visible (UV-V).

II.2. Définition d'un monocristal

Un matériau monocristallin est composé d'un seul cristal qui se forme à partir d'un seul germe. Aussi, c'est un matériau solide dans lequel le réseau cristallin est continu jusqu'à ses bords et donc il est considéré comme un seul cristal. Les propriétés optiques, électriques et mécaniques seront employées en industries particulièrement dans la production des composants optiques et technologiques. Par contre, un polycristal est composé d'une multitude de petits cristaux de taille et d'orientation différentes.



Figure. II.1:Schéma d'un monocristal de KDP

II.3. La croissance cristalline

La croissance cristalline est très importante qui sert à augmenter la taille des germes pour former des cristaux. Cette dernière résulte de l'intégration d'une phase cristalline des atomes ou des ions dans le réseau cristallin [1]. La croissance des cristaux s'effectue selon des lois précises et à partir d'une solution mère sous des conditions particulières de pression et de température.

II.4. Le phénomène de la cristallisation

La cristallisation est un processus de formation des matériaux cristallin à partir d'un liquide, d'un solide ou d'un gaz. Les cristaux qui sont formés ont une structure interne régulière appelée un réseau cristallin. Ainsi, le nombre de cristaux formés par unité de temps et de volume de suspension définit la nucléation ou la germination. Ce dernier est un phénomène très important dans la croissance d'un cristal et aussi il est considéré comme un précurseur du processus global de la cristallisation. Ainsi, elle est un processus de génération d'une phase mère métastable composée de fragments initiaux bruts de la phase stable [2]. Le taux de la croissance cristalline est défini comme étant l'expertise de l'augmentation de la taille des cristaux. Ce ci implique que ce processus s'adapte on deux étapes. La première étape est la nucléation ou la germination qui détermine la forme primaire du cristal et la deuxième étape est la croissance des cristaux qui conduit à la taille finale des cristaux [3].

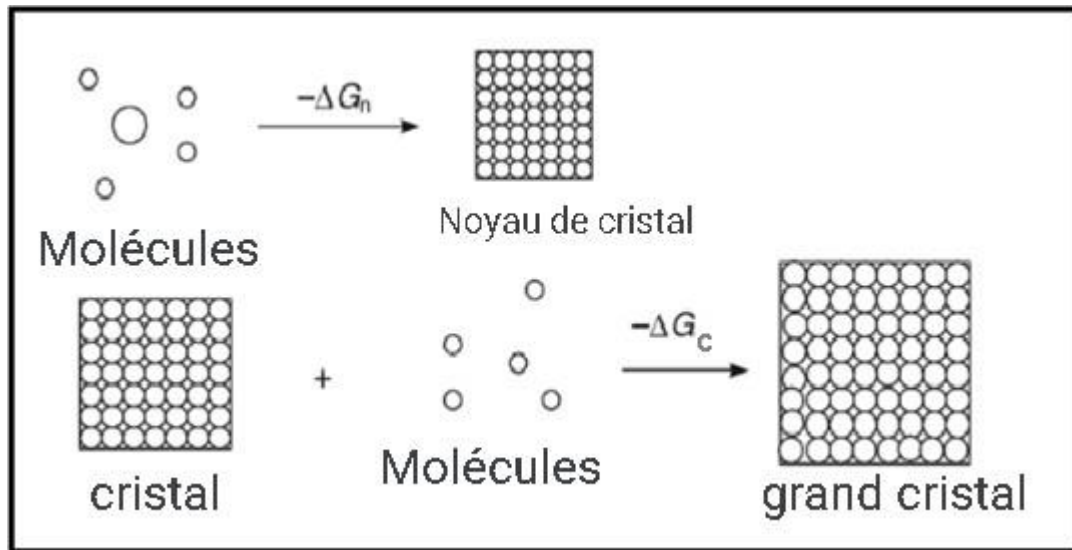


Figure. II.2: Schéma indique le mécanisme de cristallisation.

II.5. La technique de croissance cristalline du KDP

L'intérêt de cette technique est assimilé au développement de nouveaux matériaux pour objectif de répondre aux besoins de la science et du développement de nouvelles technologies. Ce qui a propulsé au développement de diverses techniques de fabrication de matériaux. Notre choix est appuyé par les divers principes qui répondent aux différentes propriétés physique, chimique ou mécanique et de la matière imposées. Il s'agit de la méthode de croissance en solution aqueuse. Le fait que le KDP soit très soluble dans l'eau, ceci a favorisé l'utilisation de la dite méthode. Aussi, le KDP peut être obtenu par la technique de Czochralski (Cz), la technique de fusion de zone, la technique de Bridgman et celle de Verneuil. La plupart de ces techniques de croissance peuvent être divisées en deux catégories à savoir celles qui sont classées rapide ou lente.

II.5.1.1. Les méthodes de croissance rapide

Afin d'obtenir des matériaux aux performantes élevées, la recherche de nouvelles technologies pour le traitement des matériaux, notamment les cristaux, ne cessent d'augmenter. En effet, à partir des travaux de Verneuil puis Czochralski sur la croissance cristalline, la recherche est concentrée sur l'amélioration des techniques de croissance dans le but de croître des cristaux ayant les propriétés désirées. Aujourd'hui, les méthodes suivantes sont utilisées dans la croissance cristalline du cristal KDP. Il s'agit des méthodes : de Verneuil, de Czochralski, de Bridgman, de fusion de zone ou de EFG (Edge Defined Film Fed Growth).

a) Méthode de Verneuil

C'est Auguste Victor Louis Verneuil (1856–1913) qui mis au point la première pierre précieuse (cristal) en utilisant la méthode de fusion à la flamme. Il a présenté sa pierre au publique pour la première fois en 1902, puis il a consacré sa vie à l'amélioration de sa méthode [4]. Elle est usée pour des matériaux ayant des hauts points de fusion. C'est un procédé de fusion à flamme, cette technique est restée pratiquement inchangée jusqu'à ce jour dans le but de la recherche à synthétiser des rubis pour la joaillerie [5]. Comme il est illustré dans la figure suivante.

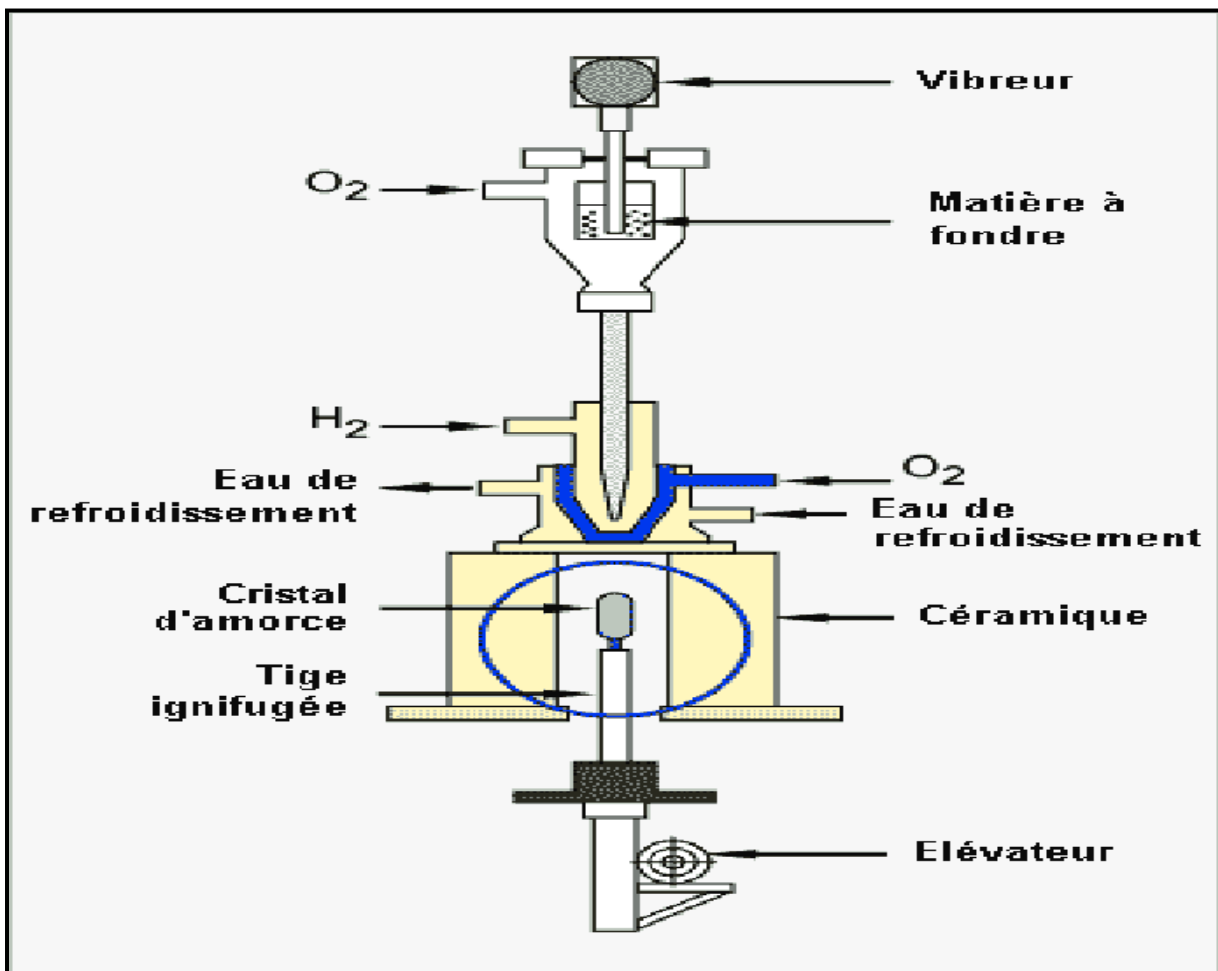


Figure. II.3: Principe de la méthode de Verneuil

Le procédé consiste en un réservoir de poudre du matériau à cristalliser avec un mécanisme de d'alimentation de ce dernier, deux sources H_2 et O_2 un moufle réfractaire et un dispositif de déplacement du cristal [6]. Les diverses variantes de la méthode de Verneuil proposées se différencient principalement par la nature de la source de chaleur et le mode de distribution de la poudre. Les premiers cristaux préparés utilisaient des flammes de combustion : la flamme oxygène-hydrogène a été la plus utilisée et divers brûleurs ont été

proposés. Il existe à présent des installations entièrement automatiques. En raison de l'atmosphère non contrôlable des flammes à gaz, d'autres sources de chaleur ont été expérimentées avec succès: chauffage par rayonnement, four et torche à plasma, chauffage par haute fréquence, four à image et four solaire. La poudre doit être de haute pureté, à granulométrie bien définie et à basse densité.

a).1. Les avantages de la méthode de Verneuil

D'après le processus de cette méthode, on constate les avantages suivants:

- Elle peut être onéreuse et assez rapide, en utilisant cette méthode dû que les cristaux peuvent être obtenus en une dizaine d'heures.
- Le processus se fait à des températures assez élevées

b) Méthode de tirage de Czochralski

Après le travail de Verneuil, d'autres chercheurs ont fabriqué des monocristaux d'halogénures alcalins et d'autres matériaux pour faire des études sur leurs propriétés. En 1918, Jan Czochralski, un chercheur polonais en métallurgiste a publié un travail qui représente une méthode de croissance cristalline qui est rapidement devenue l'une des méthodes les plus puissantes pour faire croître des cristaux de grande taille. Pendant longtemps, le développement de la croissance monocristalline est de répondre aux besoins de la recherche fondamentale et de l'application. Nous avons développé un monocristal en utilisant pour l'élaboration des monocristaux la méthode de (CZ). Le processus de Czochralski (CZ) est reconnu pendant plusieurs décennies comme la technique la plus importante utilisée pour faire pousser des cristaux simples [7]. L'appareil de CZ est schématisé sur la figure II.4. Cette méthode consiste à amener un germe monocristallin (ou à défaut une tige d'iridium) animé d'un mouvement de rotation, à la surface du matériau fondu dans un creuset dont la température est proche de sa température de fusion. Par capillarité le liquide monte de quelques millimètres et reste accroché, créant ainsi une interface triple : solide-liquide-vapeur. Le germe, toujours en rotation, est ensuite tiré lentement vers le haut. L'interface triple est maintenue à proximité de la surface du bain, de sorte que le liquide extrait se solidifie et cristallise sur le germe. Dans de bonnes conditions, la totalité de la masse ainsi extraite du bain forme un monocristal. L'apport de matière en cours de tirages fait à la fois par diffusion et par convection. En régime purement diffusionnel, le cristal serait difformé, alors que la convection génère une symétrie pseudo cylindrique. Il faut noter que les

convections influencent également l'homogénéité du cristal [8].

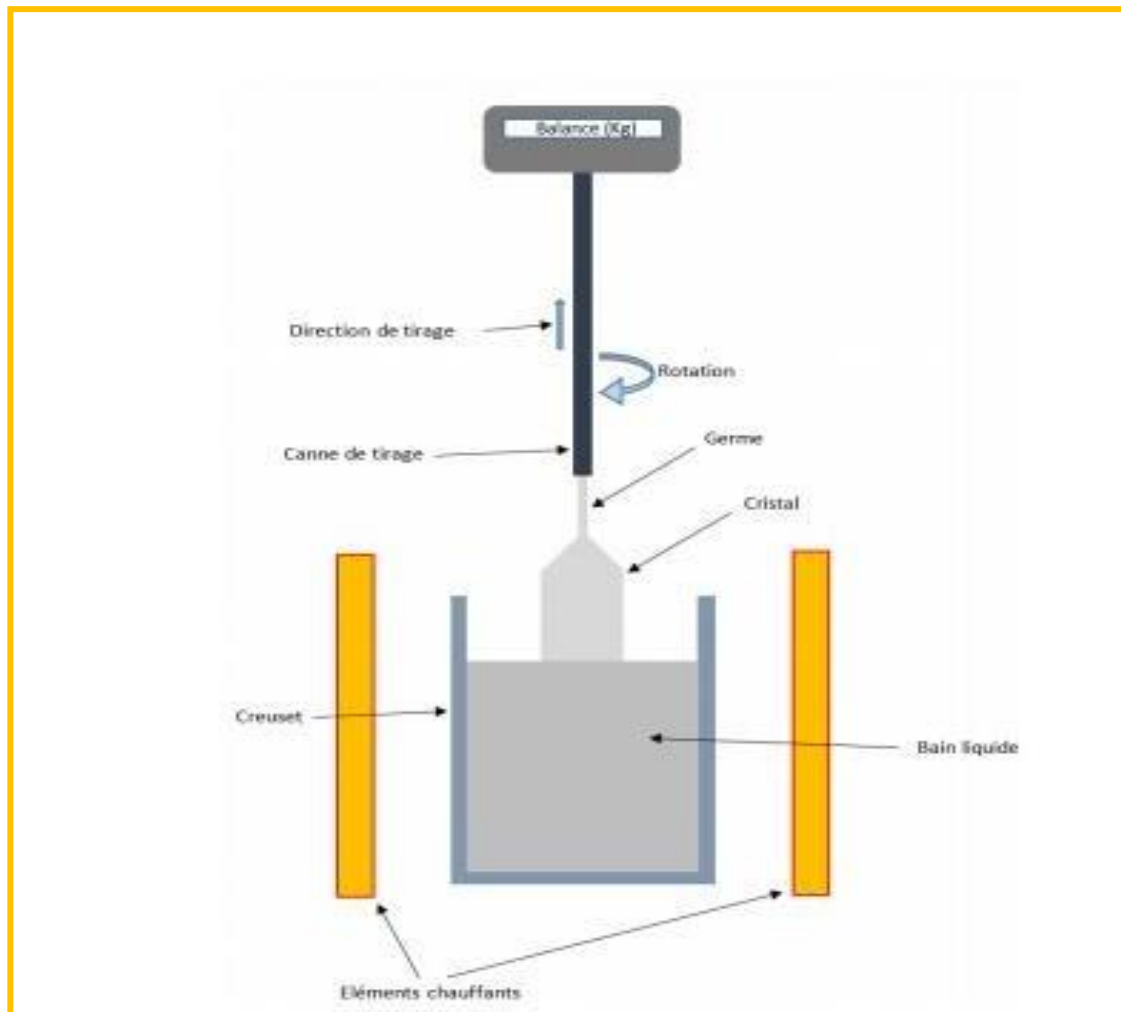


Figure. II.4: Représentation schématique du tirage Czochralski

b).1.Avantages et Inconvénients de la méthode Czochralski

Les avantages et les inconvénients de la technique Czochralski peuvent être résumés comme suit [9]:

- Extraction des cristaux est dans les en s'inverse à la gravitation.
- Les matériaux cristallisés sont extraits à partir d'une tige qui se fonde de façon homogène.
- La nucléation est spontanée ou par utilisation d'un germe orienté. En effet, la méthode consiste à immerger un germe dans la fonte pour la nucléation spontanée d'un seul cristal. Cependant, la nucléation spontanée est également possible par Colmatage du cristal retiré afin d'isoler le grain unique. Ce grain développerait en simple cristal pendant le processus de croissance.

- Une croissance libre sans tension est causée par les limitations du creuset.
- Possibilité d'appliquer l'atmosphère protectrice
- Le processus est relativement rapide. Il est important dans les processus de la croissance industrielle.
- Possibilité de contrôler le poids du cristal en croissance.
- Les méthodes employées permettent de contrôler la puissance de chauffage et la température du lingot pour faire varier par exemple la viscosité et la tension surfacique. De tels changements influencent le diamètre du cristal et permettent l'augmentation de la masse du cristal et ainsi terminer le processus la de croissance.
- La vitesse de l'extraction et la possibilité de refondre le matériau élaboré.
- L'utilisation des faisceaux magnétiques permet d'obtenir des cristaux de bonne qualité.
- Durant le refroidissement, la tension nécessaire à l'échauffement du cristal est particulièrement grande.
- Ségrégation possible des impuretés en volume du matériau élaboré.

c) La méthode de Bridgman-Stockbarger

La méthode verticale de Bridgman a été développée initialement en 1923 par Percy Williams Bridgman [10] puis améliorée en 1936 par Donald Charles Stockbarger [11]. Actuellement, elle est l'une des techniques la plus utilisée pour la croissance cristalline des cristaux semi-conducteurs. Elle permet d'obtenir des cristaux de très bonne qualité [12]. Cette méthode d'élaboration de monocristaux est basée sur le principe de la solidification progressive à partir d'un germe et consiste à placer un creuset dans un four et à solidifier le matériau du bas jusqu'en haut, cela dans le cas d'un procédé vertical (Figure II.5). On peut distinguer trois variantes de cette technique:

- Dans le premier cas, le four est fixe: c'est-à-dire on effectue un déplacement de l'échantillon (liquide) du haut vers le bas tout en maintenant le four immobile.
- Dans la deuxième variante, c'est l'échantillon que l'on maintien fixe. Dans ce cas, c'est le four qui est translaté du bas vers le haut.

- Dans le troisième cas, le four et l'échantillon sont maintenus fixes et la croissance des cristaux est obtenue par une modification de la température (gradient thermique) du four.

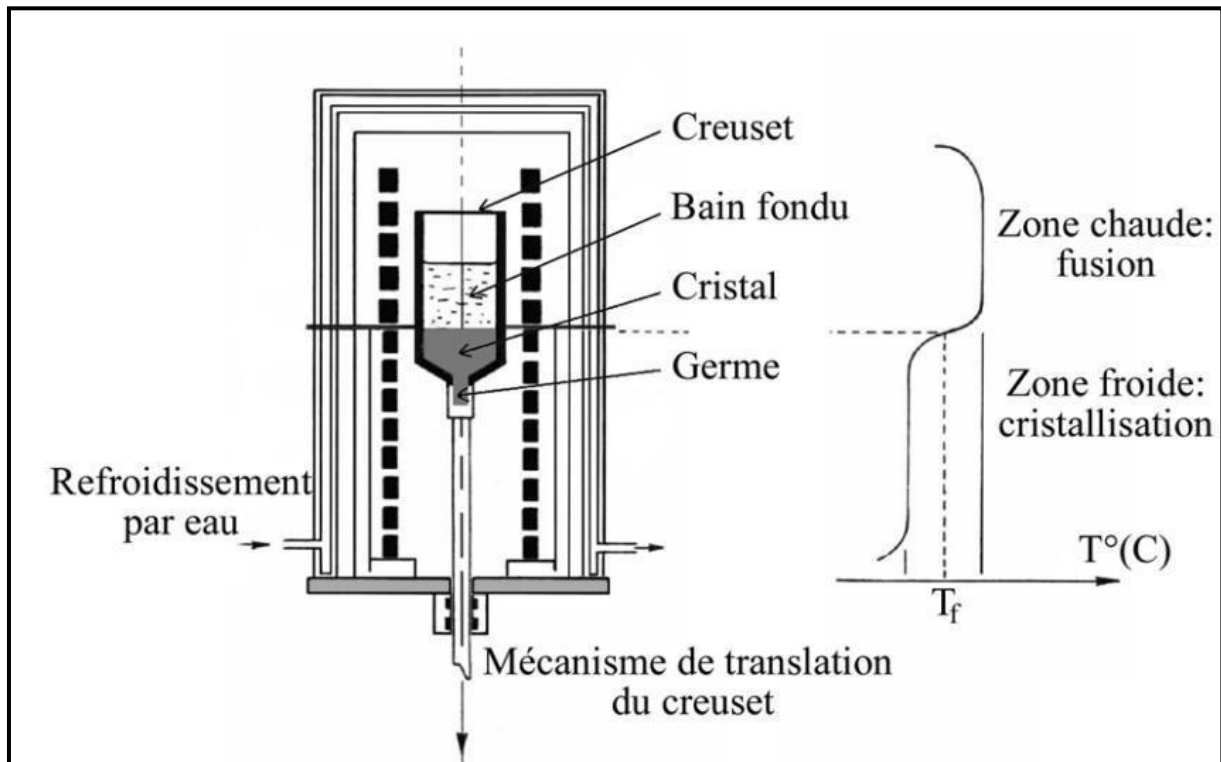


Figure. II.5: Principe de la méthode de tirage de Bridgman.

c).1.Avantages et Inconvénients de la méthode

Les avantages et les inconvénients de cette technique, d'après [13], sont comme suit :

- Elle permet de contrôler le gradient de la température qui est indépendant de la vitesse de solidification.
- La valeur du gradient de température appliqué peut être très faible et généralement inférieur à $10^{\circ}C/cm$.
- La suppression du contact solide-creuset à travers la formation d'un espace au cours de la croissance cristalline du matériau semi-conducteur. Le creuset permet de contrôler la taille et la forme du cristal.
- Le creuset constitue une source de pollution et produit des nucléations parasite set thermiques dans les cristaux et différentes contraintes de dilatation. Néanmoins, en raison du faible gradient de température, cette méthode est utilisée pour la production des cristaux de la famille II-VI.

d). La technique de fusion de zone

La méthode de fusion de zone (FZ) est une technique de purification des composés cristallins. En conséquence, l'avantage de cette technique est d'obtenir une très grande pureté du matériau élaboré. Dans l'exemple de silicium, on obtient une pureté de l'ordre de 99,99% [14]. La technique FZ a été inventée par W.G.P. Fann durant les années cinquante. Généralement, elle est appliquée pour élaborer des métaux, des semi-conducteurs et d'autres composés organiques comme les oxydes et les couches intermétalliques [15].

Le principe de la méthode FZ consiste à chauffer un solide polycristallin jusqu'à son point de fusion puis le solidifier lentement pour former un monocristal. L'élément chauffant, le plus souvent est un laser ou une lampe halogène. Le polycristal et le germe sont déplacés vers le bas ou vers le haut tout en assurant la fusion locale du matériau (Figure II.6). Le diamètre du cristal en phase de cristallisation peut être modifié en diminuant ou en augmentant la vitesse et les dimensions de la zone fondue. La croissance sous atmosphère contrôlée est également possible [16].

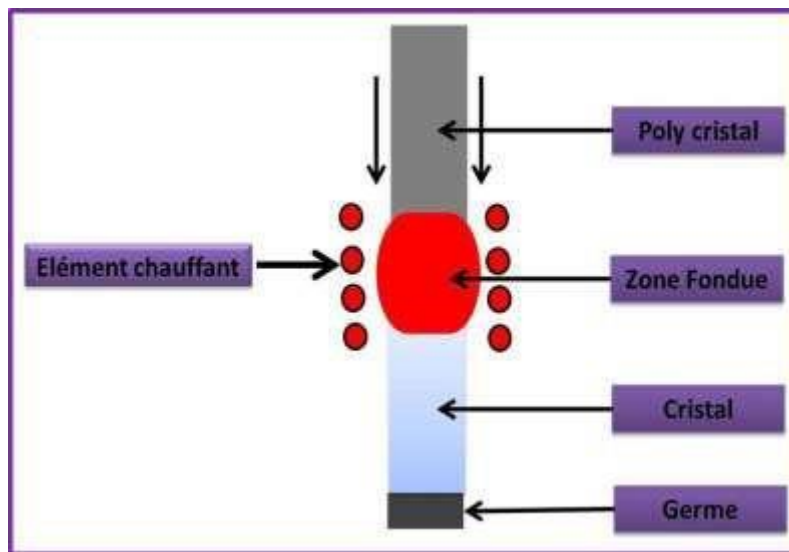


Figure. II.6 : Principe de la méthode de Fusion de Zone [17].

d).1.L'avantage de la technique de fusion de zone

L'avantage majeur de ce procédé est l'absence de contact liquide et solide via un creuset, ce qui évite la contamination. Le contrôle de la composition chimique du liquide par l'ajout de sources externes et d'éléments volatils est facilité par le rapport surface/volume élevé. Cependant, cette méthode présente un inconvénient majeur de part et d'autre la

limitation du diamètre des échantillons. En effet, la tension superficielle est à l'origine des forces capillaires qui maintiennent la cohésion de la zone fondue. L'énergie correspondante varie suivant la surface du liquide. La force de gravité varie avec le volume. Si le volume de la zone liquide est trop important, les forces de tension superficielle ne peuvent plus la contenir et elle coule. Par contre, en micropesanteur où les forces capillaires dominent, un cristal de 20 mm a été obtenu. Un autre inconvénient est l'existence de la convection Marangoni résultant du gradient de tension interraciale sur les surfaces libres. Son influence sur les profils de concentration est important [13]. Cependant, cette technique n'est applicable que dans le cas de matériaux ayant une tension superficielle assez élevée comme le silicium, ce qui permet la fabrication des cristaux totalement pur et sans défauts ponctuels et exempts d'impuretés.

e) La technique de croissance EFG

Dans le but d'obtenir des cristaux préformés par la technique de tirage, il faut mettre en jeu une technique bien adaptée à cet objectif. Le préformage dérive directement de la méthode de croissance de Czochralski. Par ailleurs, Stepanov est le premier qui couvre l'instabilité de la méthode de Czochralski en utilisant une filière de la zone flottante sur le bain qui fixe les dimensions du cristal et rend évanescences les perturbations au cours du tirage. Le préformage est né, connu sous l'appellation Edge - defined Film fed Growth (EFG) et les développements ultérieurs conduiront à l'alimentation capillaire pour l'élaboration de sections plus fines [18-19].

Cette méthode de croissance des matériaux de Stepanov [20] à partir d'un bain en fusion a été développée par Harold Labelle en 1962 à partir la méthode de Czochralski. Le principe de la technique de Stepanov (EFG) consiste essentiellement à mettre le liquide à cristalliser dans un conduit capillaire de section rectangulaire, carré, tube, et cylindre, de telle façon que le liquide affleure au sommet du capillaire. Le matériau est choisi de telle façon que le liquide ne le mouille pas ce qui donne un ménisque convexe. Un germe cristallin est mis en contact avec le sommet du ménisque de telle sorte qu'un gradient thermique suffisant provoque une cristallisation à l'interface solide-liquide. Cette cristallisation est continue si d'une part on tire régulièrement le germe vers le haut et si d'autre part on alimente le capillaire en liquide. Le cristal obtenu à la forme de la filière recherchée.

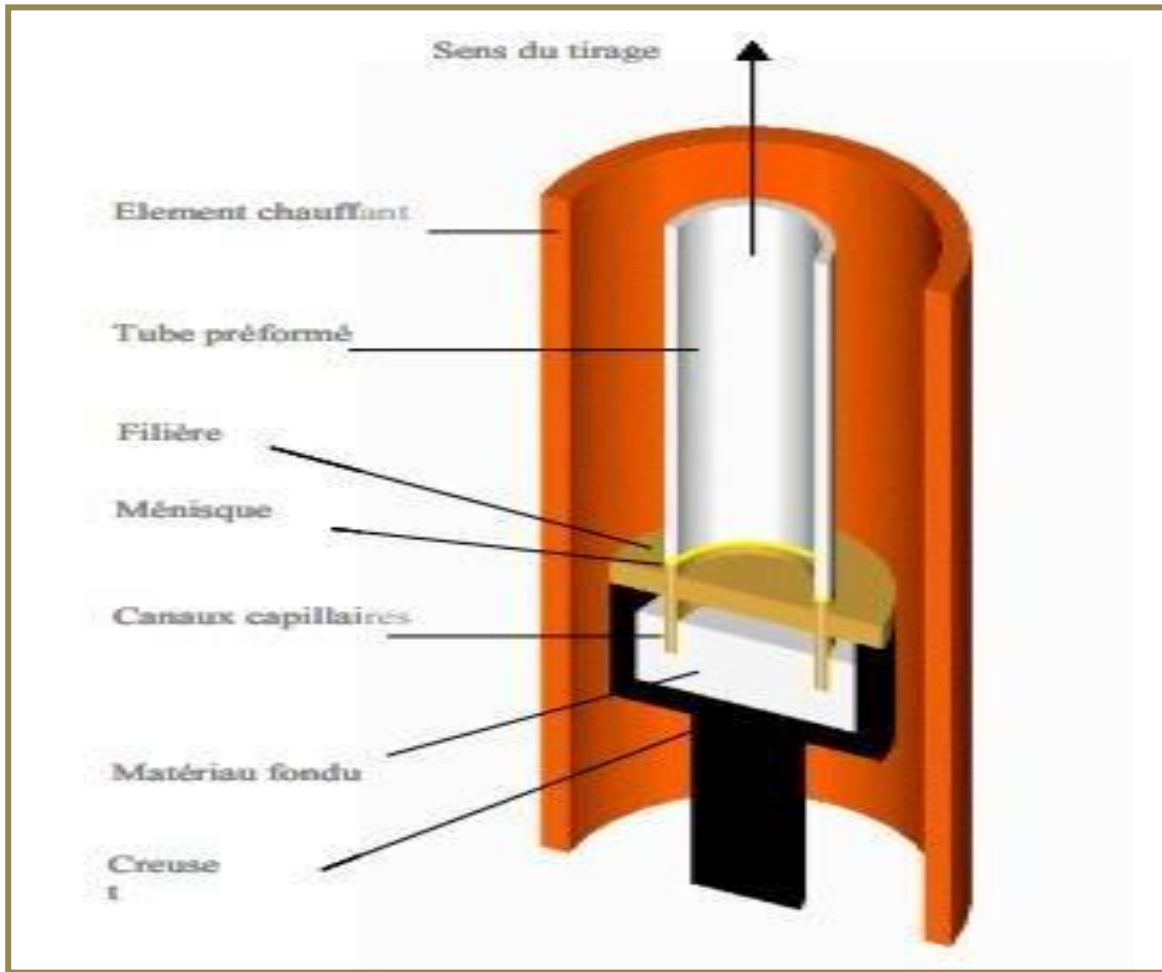


Figure. II.7: Principe de la méthode EFG [21].

e).1. Avantages de la méthode EFG:

- Les cristaux peuvent être solidifiés sans contact.
- Le gradient thermique requis au cristal est faible et il est bien contrôlé à l'interface solide/liquide.
- La vitesse de cristallisation est importante car la contribution de la chaleur latente est faible généralement de l'ordre du mm/min.
- Il est facile à réaliser avec la méthode EFG des cristaux de grande longueur et de petite section.
- Les surfaces ont
- une bonne qualité.
- Avoir de nombreux cristaux dans le même essai est possible, donc c'est très intéressant en termes de productivité.

II.5.1.2. Les méthodes à croissance lente

a) La méthode de la croissance par la méthode flux

La première expérience de la croissance cristalline utilisant la méthode des flux est réalisée par Eblmenen 1847[22]. Et c'est seulement depuis quelques décennies que cette méthode de croissance via des flux connaît une nette hausse d'intérêt et un essor important liés à la nécessité d'obtenir des cristaux minéraux tant pour les besoins de la recherche fondamentale ou appliquée que pour des besoins industriels. Elle consiste à dissoudre le composé à cristalliser (soluté) dans un solvant minéral fondu nommé flux. La cristallisation est obtenue en diminuant la solubilité du soluté par: refroidissement lent, évaporation isotherme du solvant, croissance isotherme dans un gradient thermique ou par combinaison de ces différents procédés. La figure ci-dessous schématise une telle méthode [23].

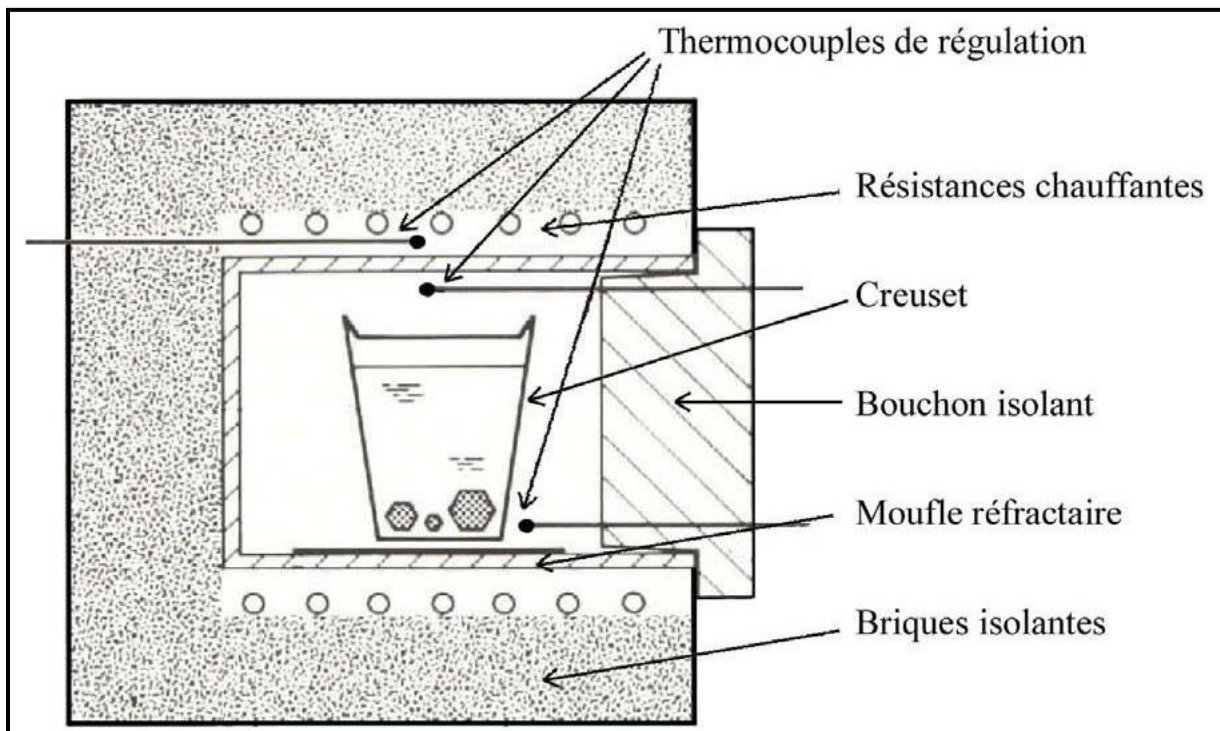


Figure. II.8: Principe de la méthode de croissance par flux.

La méthode de croissance par flux est utilisée pour préparer des monocristaux avec au moins l'une des propriétés suivantes : fusion non congruente, température de fusion élevée, tension de vapeur importante à la fusion, transformation allotropique. Les flux les plus couramment utilisées sont ceux des éléments comme le plomb, le baryum ou le bore.

L'utilisation du flux en tant que solvant produira des cristaux composés en dessous de son point de fusion. Ce dernier a un rôle essentiel car il permet d'abaisser la température de cristallisation du composé à produire et de former des diagrammes de phases eutectique avec le cristal souhaité.

b) La croissance hydrothermale

La notion du mot hydrothermales très éervée pour l'ensemble des techniques dans les quelles le matériau à cristalliser est relativement insolubles dans les conditions ordinaires. Cette méthode nécessite un autoclave cylindrique en acier fermé hermétiquement dans lequel on mitle matériau à cristalliser (ou corps mère) et une quantité mesurée de solution. Tous ces éléments sont portés à une température telle que la pression soit suffisante. De ce fait, la croissance des cristaux hydrothermaux dépend de deux facteurs, à savoir une température et une pression nettement élevées. La combinaison de ces deux paramètres entraîne une dissolution importante du corps mère. Si la solution devient sursaturée au point de l'autoclave où se trouve un germe, le matériau en excès se cristallise sur le germe [24]. Le procédé de cette technique implique une croissance contrôlée des cristaux dans un autoclave via des germes immergés dans une solution aqueuse contenant le nutriment et habituellement un agent minéralisant (Figure II.9). La force motrice de la croissance est la différence entre les solubilités générées par un gradient de température. La méthode présente plusieurs avantages. La croissance se fait en dessous de la température de fusion du matériau et souvent en dessous d'une transformation de phase destructive. Puisque le processus de croissance se déroule dans un système fermé, l'atmosphère peut être modifiée pour convenir à la matière à faire croître. En outre, le procédé produit généralement moins de stress sur le cristal et peut conduire à une augmentation de la perfection cristalline. Une autre caractéristique intéressante de la croissance hydrothermale est que les taux de croissance sont relativement rapides par rapport à d'autres méthodes de croissance en solution. Les récipients à haute pression peuvent être fabriqués en différents matériaux en fonction de la température et des pressions requises. L'avantage de cette technique est donc lié à la température relativement basse, qui permet d'obtenir des cristaux de haute qualité avec une vitesse de croissance de mm/jour.

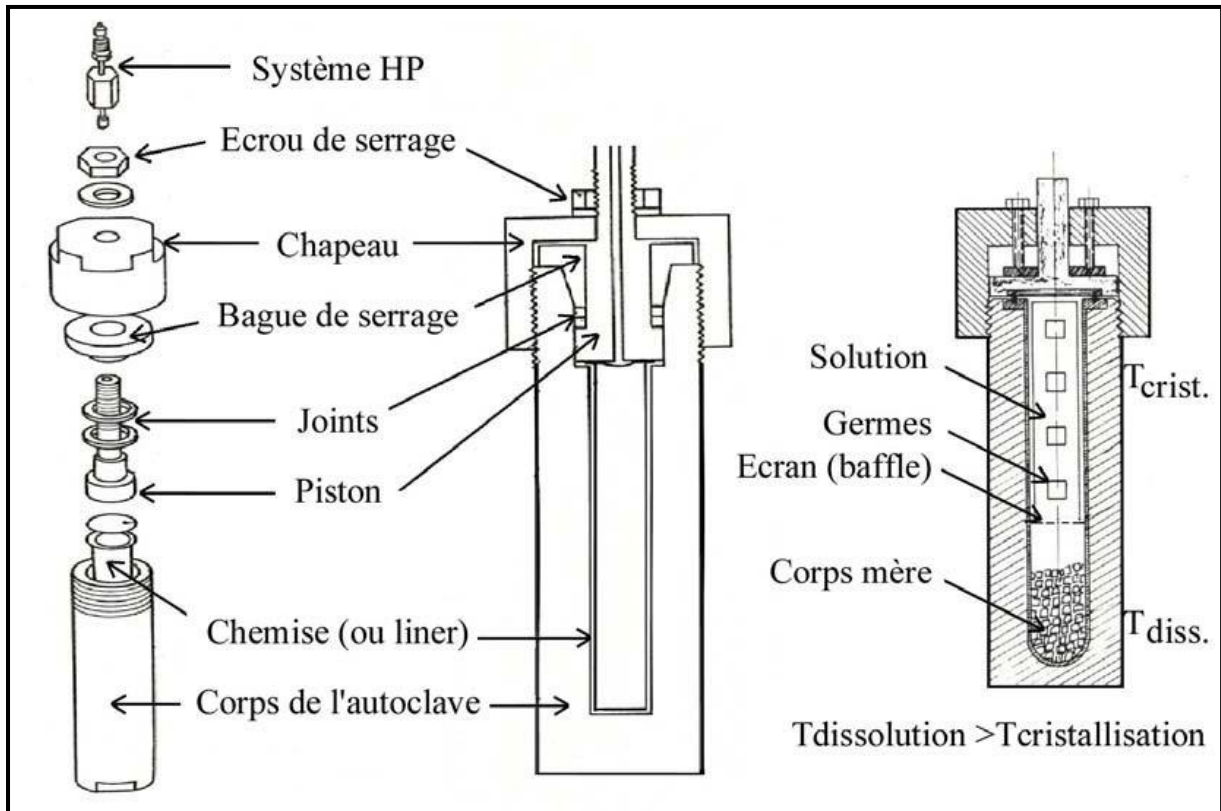


Figure. II. 9: Principe de la croissance hydrothermale.

c) La croissance à partir d'une solution aqueuse

La cristallisation en solution aqueuse est employée pour plusieurs cristaux solubles dans l'eau, ces cristaux peuvent se croître à partir d'une solution, tant qu'elle est saturée c.à.d. qu'il contient plus de soluté qu'il ne peut en contenir en équilibre avec le solide. La saturation peut être obtenue à partir de trois étapes : le refroidissement lent de la saturation, le solvant s'évapore tout doucement, établir un gradient de température parmi les zones chaudes qui contiennent des excès de matière solide non dissoute et une zone plus froide où les cristaux se croissent. Ce dernier est utilisé pour la préparation des échantillons que nous allons étudier, le KDP. Le solvant peut être des matières organiques, de l'eau, de l'acide, etc. Cette technique a une large gamme d'utilisation pour la production des cristaux épais. L'avantage essentiel de ce processus de croissance est le contrôle de la température qui permet la saturation. Pendant la croissance d'un cristal à partir d'une solution aqueuse, il existe une couche limite d'adsorption à la surface du cristal, appelée la couche limite de réaction ou la couche limite de la diffusion [25].

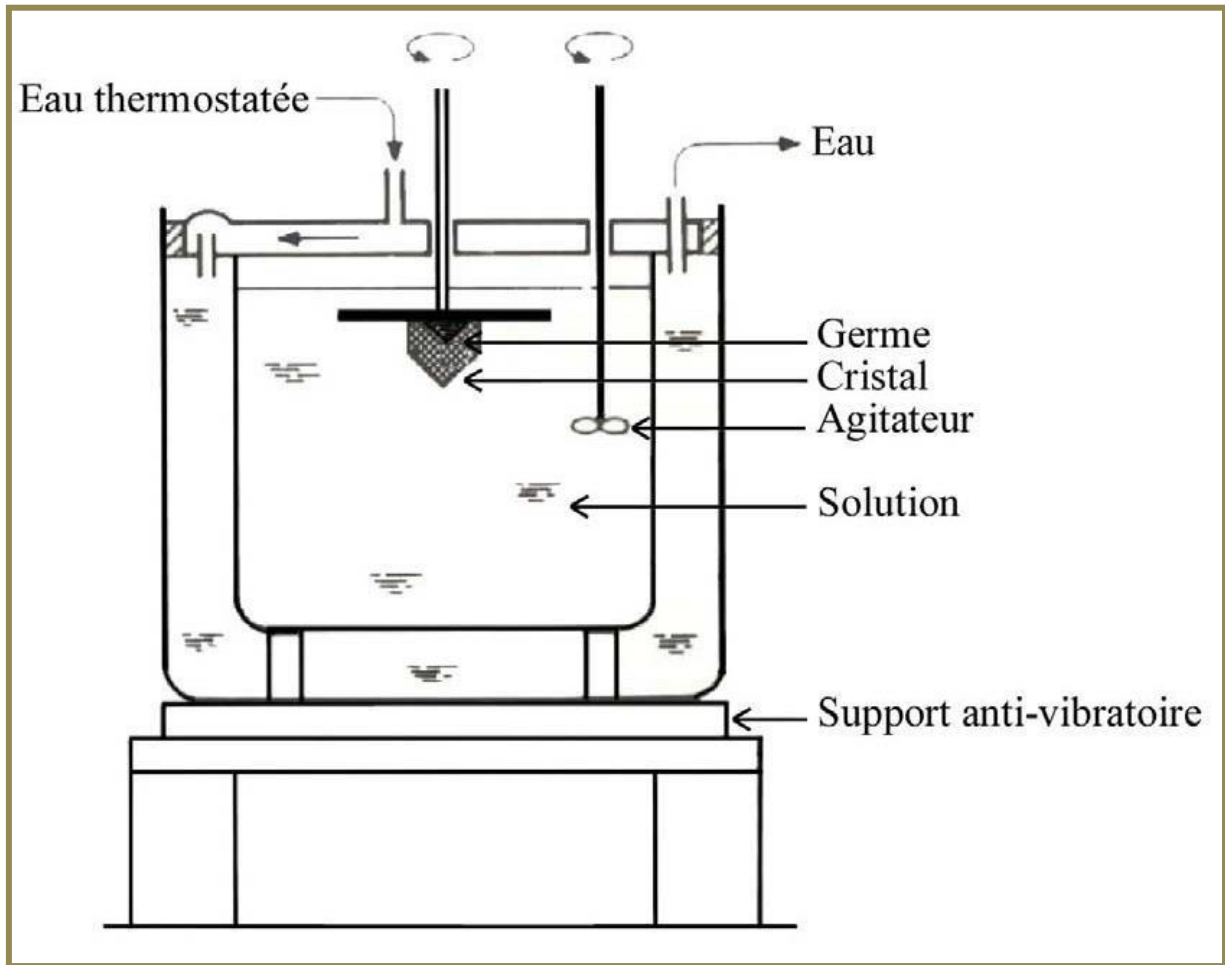


Figure. II.10: Principe de la méthode de croissance en solution aqueuse.

✚ La croissance en solution aqueuse se fait en sept, étapes qui sont comme suit :

- a) La diffusion des espèces de la couche limite qui entoure le cristal. Ces espèces entourent la couche d'hydratation.
- b) Les espèces des cristaux sont diffusées à la surface du cristal et adsorbent à la surface du cristal.
- c) Une déshydratation des espèces adsorbées.
- d) Les espèces seront insérées sur la surface du cristal.
- e) La désorption de la couche d'hydratation vers la couche limite de diffusion.
- f) La couche d'hydratation est diffusée et se dirige au cœur de la solution.

Par ailleurs, il n'est pas facile d'étudier la dynamique de la croissance en solution aqueuse qui est basée sur les sept étapes que nous avons citées et qui sont schématisées sur la

figure II.11. En générale, la production de croissance des cristaux se fait au moyen de la séquence suivante:

- ✚ Les molécules de soluté à la surface du cristal diffusent vers des ponts spéciaux sur la surface,
- ✚ L'incorporation des molécules de la substance cristallisée dans le cristal.

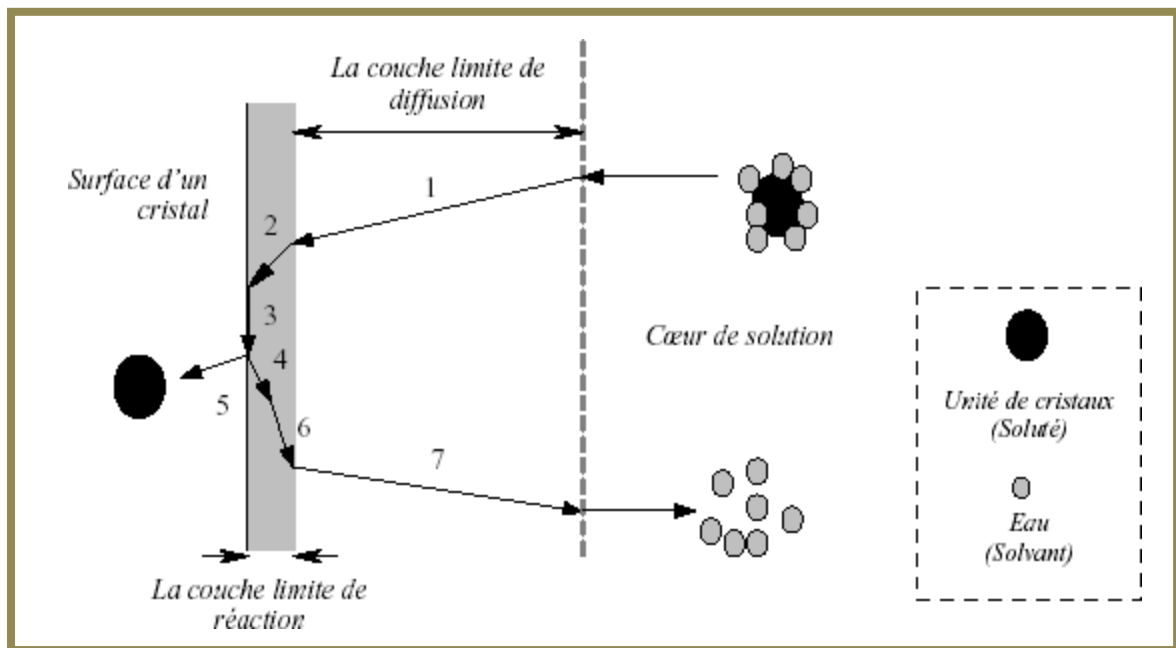


Figure. II.11 : Étapes de la croissance en solution aqueuse.

II.6. Méthodes de caractérisation structurale

II.6.1. La diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X (DRX) est une méthode d'analyse non destructive [26] de l'échantillon. Elle est utilisée pour l'identification et la détermination du nombre des matériaux cristallins, la détermination de l'orientation préférée, la mesure de la taille des particules, l'étude de la souche, l'étude du caractère aléatoire dans la structure, et la cartographie hors des diagrammes d'équilibre de phase sont quelques exemples de diffraction de rayons X et leur morphologie différentes présentes dans le solide. En laboratoire cette dernière est principalement appliquée aux matériaux inorganiques par exemples les minéraux, les métaux, alliages et les céramiques [27].

II.6.1.1. Principe de la diffraction des rayons X

Lorsqu'un faisceau des rayons X monochromatique sont dirigés vers un échantillon, ils seront diffusés par chaque atome qui compose l'échantillon, de sorte que les atomes sont ordonnés et disposés dans un plans réticulaires spécifiques par l'indices de Miller (la famille hkl) avec une distance caractéristique (d) appelée la distances inter réticulaires, le matériau (monocristallin, poly cristallin) présente les propriétés de l'état cristallin. Afin de mesurer la diffraction des rayons X, l'incidence du faisceau par rapport aux plans atomiques doit se produire à un angle spécifique. Dans ce cas, la diffusion des rayons X produira des interférences constructives qui seront ensuite mesurées par le détecteur. Donc, l'interférence de ce son des diffusées constitue le phénomène de diffraction. La diffraction se produit dans les plans orientés favorables des atomes selon la loi de Bragg [28]:

$$2d_{hkl}\sin\theta = p\lambda \quad (1)$$

d_{hkl} : c'est la distance verticale les plans réticulaires

λ : La longueur d'onde de la source lumineuse. θ : L'angle du rayonnement incident.

p : L'ordre de diffraction (nombre entier).

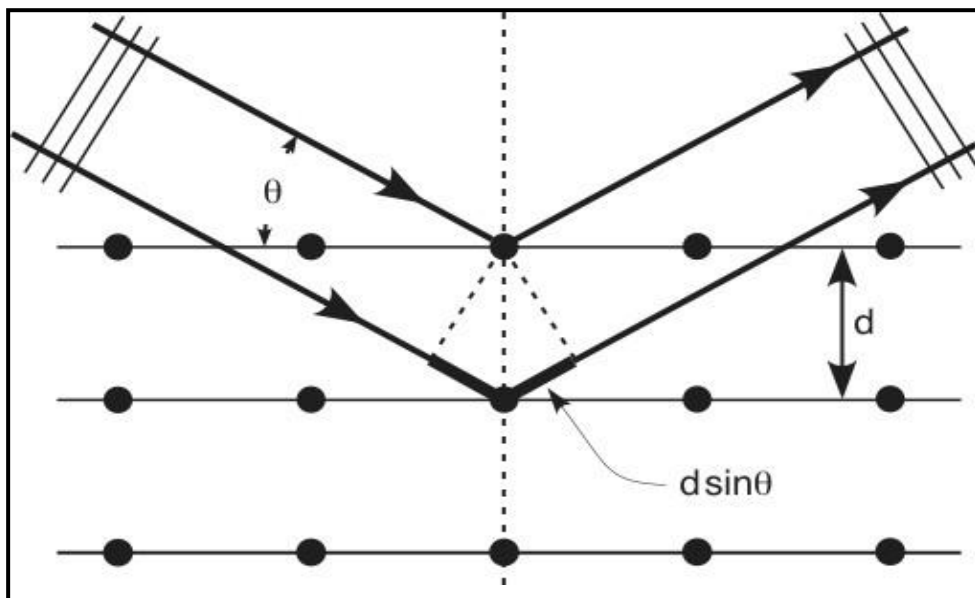


Figure. II.12: Schéma illustrant la loi de Bragg.

Dans le cadre de nos travaux, on utilise un diffractomètre montré sur la figure II.13. Il est de type Siemens D8 et le faisceau de rayons X utilisé est de longueur d'onde de l'ordre de $1,54\text{\AA}$. Les tailles moyennes des cristaux (D) ont été calculées à partir de la largeur à mi-hauteur (FWHM) des pics de diffraction du plan (002) des films à l'aide de la formule de Scherrer [29]:

$$D = \frac{0,94\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (2)$$

avec :

D: La taille des grains de cristallite.

λ : La longueur d'onde des rayons X ($\lambda = 1,5406\text{\AA}$).

β : La largeur totale à mi-hauteur (FWHM).

θ : L'angle de demi-diffraction du centre du pic.

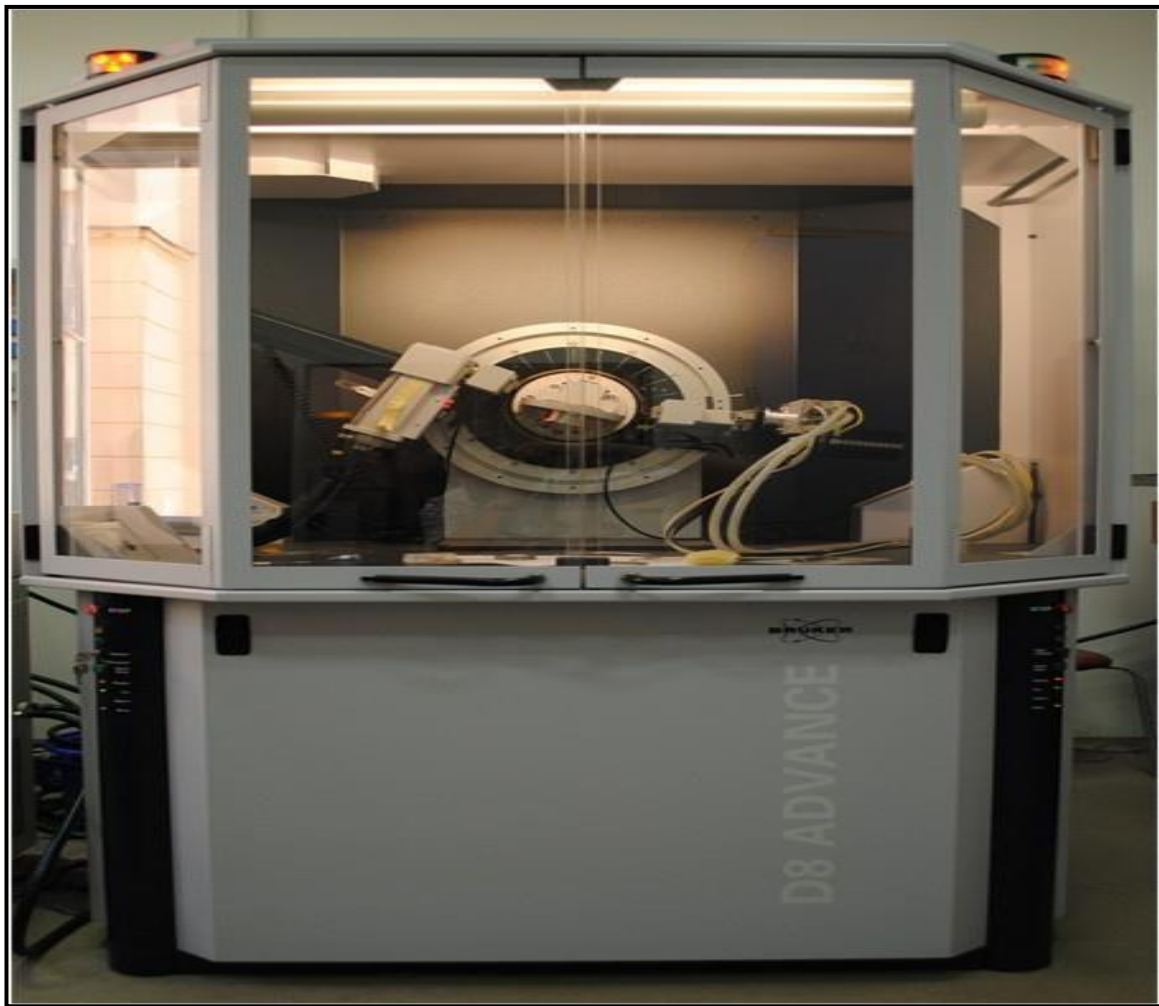


Figure. II. 13 : Image d'un équipement de diffraction des rayons X.

II.7. La méthode de caractérisation optique

II.7.1. Spectroscopie Ultraviolet-Visible

La spectroscopie d'absorption de l'ultraviolet et du visible consiste en spectroscopie des photons (lumière) dont la longueur d'onde se situe dans le domaine du proche ultraviolet dans l'intervalle (200-400 nm), du visible (400- 800 nm) ou du très proche infrarouge (800-1100nm). Les substances analysées sont le plus souvent présentes sous forme liquide (substances colorées, encres...), mais peuvent également être présents à l'état solide ou gazeux. L'absorption de la lumière dans ce domaine spectral a pour origine l'interaction des photons de la source lumineuse incidente avec les électrons des liaisons chimiques des molécules constituant l'échantillon analysé [30]. En général, les spectromètres UV-visible comportent une source de lumière monochromateur, un compartiment pour placer les échantillons, un dispositif de réception associé à une machine de traitement des données qui permettant au final de tracer les spectres représentés comme la transmittance (ou l'absorbance) en fonction de la longueur d'onde ou du nombre d'onde (inverse de la longueur d'onde) du rayonnement incident. La transmittance (T) est une mesure de l'atténuation d'un faisceau lumineux monochromatique par l'échantillon. Il s'agit du rapport entre l'intensité lumineuse transmise par cet échantillon (I) et l'intensité incidente (I_0): $T = I/I_0$ [31].

II.7.2. Principe de fonctionnement d'un spectrophotomètre

Le spectrophotomètre contient une source lumineuse constituée de deux lampes qui permet une émission continue de la lumière dans toute la gamme de longueur d'onde UV-Visible. Le spectrophotomètre UV-visible est formé de cinq éléments principaux suivants:

- ✚ Une lampe au deutérium avec une longueur d'ondes d'émission de 180 à 400 nm (Ultraviolet).
 - ✚ Une Lampe tungstène qui permet de sélectionner les ondes de 400 à 800 nm dans l'intervalle visible.
 - ✚ Un Monochromateur utilisé pour sélectionner les longueurs d'onde désirées. Il se compose de lentilles convergentes et réseau de diffraction.
 - ✚ Une chambre noire contenant des échantillons à caractériser ainsi que ceux de références.
- Le détecteur peut comparer l'intensité à la sortie de l'échantillon avec à celui de l'émission.

Le principe de fonctionnement de La spectroscopie UV-Visible se fait à l'aide d'un spectrophotomètre. Lorsque la cuve contenant la solution est placée dans un spectroscopie, elle

reçoit un rayonnement d'intensité I_0 . Une partie de cette lumière incidente notée I_0 est absorbée par le milieu et le reste noté I , est transmis. L'intensité (I) du rayonnement issu de la cuve est donc elle est inférieure à l'intensité du rayonnement initial (I_0). La fraction de la lumière incidente absorbée par une substance de concentration C contenue dans une cuve de longueur est donnée par la loi de Beer-Lambert [32]: $A = \log(I_0/I) = \epsilon l C$.

avec:

A : La concentration de l'espèce chimique dissoute responsable de l'absorption du rayonnement (mol/l).

ϵ : Le coefficient d'absorption molaire L : La largeur (épaisseur) de cuve en cm

C : est la concentration de la solution (mol.L^{-1})

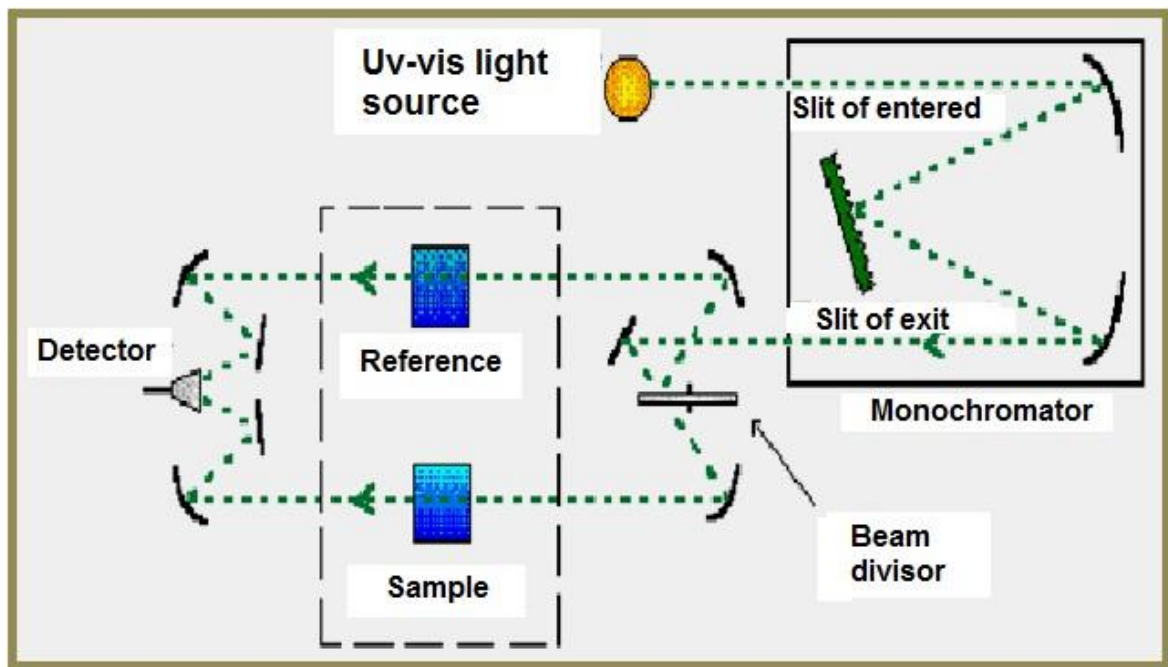


Figure. II.14 : Schéma représentatif d'un spectrophotomètre UV-Visible.

Conclusion

Ce chapitre est dédié à la croissance cristalline à travers des notions liées aux procédures et méthodes utilisées pour élaborer des cristaux à performance désirée. Ainsi, nous avons rappelé les différents procédés d'élaboration avec leurs avantages et inconvénients. Aussi, les diverses techniques de caractérisation optiques et structurales ont été rappelées suivi des descriptions de l'appareillage utilisés.

Références bibliographiques du chapitre II

- [1] A. Jacques Villain ; Alberto Pimpinelli, *Physique de la croissance cristalline*. 1994.
- [2] “P.santhanaRaghavan,P.Ramasamy,” *Cryst. Growth Process. method's, Hitech Press.*, 2000.
- [3] “Kolesnikov, Nikolai, and Elena Borisenko,” eds. *Mod. Asp. Bulk Cryst. Thin Film Prep. BoD–BooksDemand*, 2012.
- [4] CrystalGrowth :Proceed.I.C.C.G., “REISS(F.A.), Boston.”
- [5] R.Falckenberg, “VerneuilProcess.,” *Proc.Soc. Photo-Optical Instrum.Eng.*, 1978.
- [6] “A.Verneuil;Ann.Chim,Compt.rend.”
- [7] P. E. Tomaszewski, “Jan Czochralski - Father of the Czochralski method,” *J. Cryst. Growth*, 2002.
- [8] R. P. Müller G, Métois J, “Crystal Growth - From Fundamentals to Technology, Elsevier, 2004.”
- [9] E. Talik and M. Oboz, “Czochralski method for crystal growth of reactive intermetallics,” *Acta Phys. Pol. A*, 2013.
- [10] P.W. Bridgman, “,Certain Physical Properties of Single Crystals of Tungsten, Antimony, Bismuth, Tellurium, Cadmium, Zinc, and Tin.”
- [11] D. C. Stockbarger, “The production of large single crystals of lithium fluoride,” *Rev. Sci. Instrum.*, 1936.
- [12] J. Liu and W. Q. Lu, “Numerical investigation of non-isothermal phase change phenomena in vertical Bridgman crystal growth,” *Int. J. Heat Mass Transf.*, 2009.
- [13] S. Lamine, “étude expérimentale et thermodynamique du procédé de moullage appliqué aux semi-conducteurs, institut national polytechnique, 2008.”
- [14] P.R.Mei, S.P.Moreira, E.Cardoso, A. D.S.Côrtes, and F.C.Marques, “Purification of metallurgical silicon by horizontal zone melting,” 2012.
- [15] “Peter O. Hahn,” « *Sand Silicon. Sci. that Chang. World. By Denis McWhan.* », *Angew. Chemie Int. Ed.*
- [16] E.De, U. Claude, and B. Lyon, “Rekia BOUAITA Impact des conditions de cristallisation sur les défauts,” 2019.
- [17] T.S.EDITOR, “Semiconductor Nanostructures for Optoelectronic Applications. Artech House, Inc. Boston. London, 2004.”
- [18] H.E.LaBelle, “EFG, the invention and application to sapphire growth,” 1980.
- [19] V.A.Tatarchenko, “Capillary shaping in crystal growth from melts. I. Theory,” 1977.
- [20] “A.V.Stepanov,” *Bull. Russ. Acad.*, 1957.

- [21] F. Théodore, “,Préformagedecristauxdesaphirotique,Thèse,INP Grenoble,France(1998).”
- [22] “M.Ebelmen,” ,*Ann.Chim.Phys.*,1848.
- [23] “D.Elwell,H.J.Scheel,”*Cryst. growthfromhigh-temperatureSolut.Ed.Acad.*,1975.
- [24] ANON, “Hydrothermal Crystal Growth,” *Semicond. Cryst. Manuf*, pp. 257–267, 1969, doi:10.1117/3.2309590.ch57.
- [25] “J.W. MULLIN, 2002.,”*Cryst.(forthEd.Butterworth-Heinemann,2002.*
- [26] J. D. G. et H. R. O. A. Schilling, M. Cantoni, “Superconductivity Above 130 K in the Hg-Ba-Ca-Cu-OSystem.,1993.”
- [27] B.E.Warren,“X-raydiffractionmethods,”1941.
- [28] A.Bouhdjer,“,DoctorateThesis,UniversityofBiskra,2016.”
- [29] P. Lv, L. Lin, W. Zheng, M. Zheng, and F. Lai, “Photosensitivity of ZnO/Cu₂O thin filmheterojunction,”2013.
- [30] P. Et, P. Soutenue, D. La, and F. D. E. Pharmacie, “Le DiplomeD ’ Etat De Docteur EnPharmacie,”2019.
- [31] Y.Anouar,“Optimizationofindiumoxidethinfilms propertiespreparedbysolgelspincoatingprocessforoptoelectronic application,”2020.
- [32] S.Addala,“,Thèsededoctorat,UniversitédeMentouri,Constantine,2015.”

III.1. Introduction

Ce chapitre est dédié pour présenter l'aspect pratique employé pour élaborer les échantillons de KDP purs et dopés en KBr avec leurs caractérisations structurales et optiques. Notre objectif est d'atteindre des matériaux ayant des caractéristiques physico-chimiques de hautes performances. Néanmoins, le choix des méthodes usées est justifié par les moyens disponibles au sein de notre faculté et aux collaborations personnelles avec des laboratoires nationaux qui ont mis à notre disposition des appareils de caractérisation nécessaires pour mettre en œuvre notre étude.

III.2 Montage de distillation

La figure II.1 montre une photographie du dispositif de distillation utilisé dans nos expériences. Ce dernier est doté d'une plaque chauffante qui permet de bouillir l'eau du robinet via un récipient en verre sous forme de ballon. Ainsi, une vapeur d'eau se forme progressivement et traverse un réfrigérant. En conséquence, la vapeur d'eau se refroidit et se liquéfie pour former des gouttelettes qui coulent pour finir dans un récipient comme de l'eau distillée. La même procédure est enchaînée pour avoir de l'eau bi-distillée mais en remplaçant l'eau du robinet avec de l'eau distillée.



Figure.III.1: Photographie du montage de distillation.

III.3 Préparation de la solution

A l'aide d'un mortier et un pilon, on commence à broyer le KDP. Ensuite, on verse la poudre produite de l'opération de broyage dans un bucher en verre contenant de l'eau bi-distillée sous une température de 50°C. Signalons que cette procédure facilite la dissolution du KDP dans l'eau bi-distillée (Voir la figure III.2).



Figure.III.2: Photographie de l'opération du broyage de KDP et celle de la poudre produite.

III.4. Etapes de croissance du KDP à partir d'une solution aqueuse

Plus spécifiquement, on a l'habitude de séparer la croissance en solution aqueuse en trois phases. Elle débutera par le transfert par diffusion de la matière de la solution aqueuse à la surface d'un germe cristallin initialement immergé dans la solution et suspendu par un fils (voir la figue III.3). Au fur et à mesure que le temps passe, le cristal devient plus volumineux.

III.4.1. Préparation de la solution sursaturée

Selon la littérature, en première étape, la solubilité du produit à cristalliser doit être dissoute dans un récipient contenant une quantité d'eau chaude bien contrôlée. Nous recouvrons le récipient pour empêcher l'infiltration de la poussière et on laisse refroidir la solution jusqu'à la température ambiante. Puis, on filtre la solution obtenue [1].

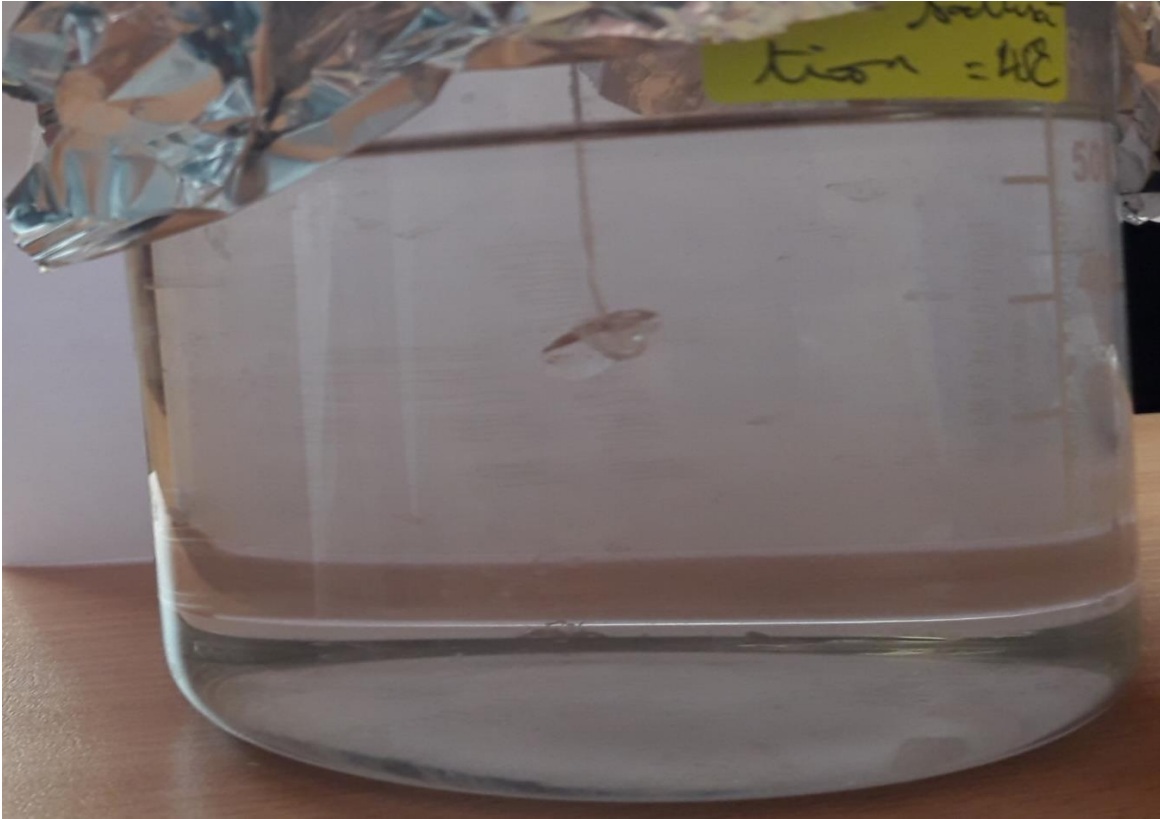


Figure.III.3 : Photographie de processus de croissance d'un cristal de KDP.

III.4.2. Préparation du germe

La deuxième étape consiste à préparer les germes concernés par la croissance. Pour ce faire, nous mettrons une petite quantité de solution sur saturée dans un verre ou dans une boîte de pétrie et laisse s'évaporer tout doucement (il vaut mieux durant la nuit). Lorsque la solution s'est en partie évaporée, des petits cristaux se forment au fond de la solution et par la suite on sélectionne le plus grand. Sur ce, on recouvre la solution et on la préserve dans une spacieuse non-humide.

III.4.3. Immersion des germes dans la solution aqueuse

Dans cette étape, on introduit le germe cristallin dans la solution aqueuse pour se croître. Deux méthodes se présentent. La première consiste à attaché le germe à l'aide d'un fil et la deuxième en utilisant de la colle (super glu par exemple). Lorsque le cristal est bien fixé au fil, l'autre extrémité est attachée à un bâton ou à une paille. Les germes cristallins sont alors suspendus au milieu de la solution. Vous pouvez également fixer le fil au centre d'un morceau de carton et l'utiliser comme couvercle au récipient (voir figure III.4). Cependant, si la solution est suffisamment sursaturée, le germe cristallin va croître petit à petit et devient plus gros (voir figure III.5). Aussi, il est nécessaire de contrôler la

température. Pour cela, le récipient doit être déposé dans un endroit où le changement de la température est aussi faible que possible.



Figure.III:4 : Photographie prise lors de la croissance statique du KDP.



Figure.III.5 : Photographie d'un cristal de KDP obtenu dans nos expériences.

III.5. Elaboration des monocristaux de KDP dopés en KBr

Nous introduisons dans la matrice cristalline pure de KDP pendant sa croissance une poudre du composant KBr avec une dose pesant 14g. Puis, mixe bien le mélange ensuite on suit le même protocole définit précédemment pour aboutir à des cristaux de KDP dopés en KBr. Dans notre cas, le KDP obtenu est un monocristal qui a montré une phase prismatique (100) et forme des pyramides de plans (101). Nos résultats sont conformes au principe de Hartman-Perdok [2] comme le montre la figure.III.6.

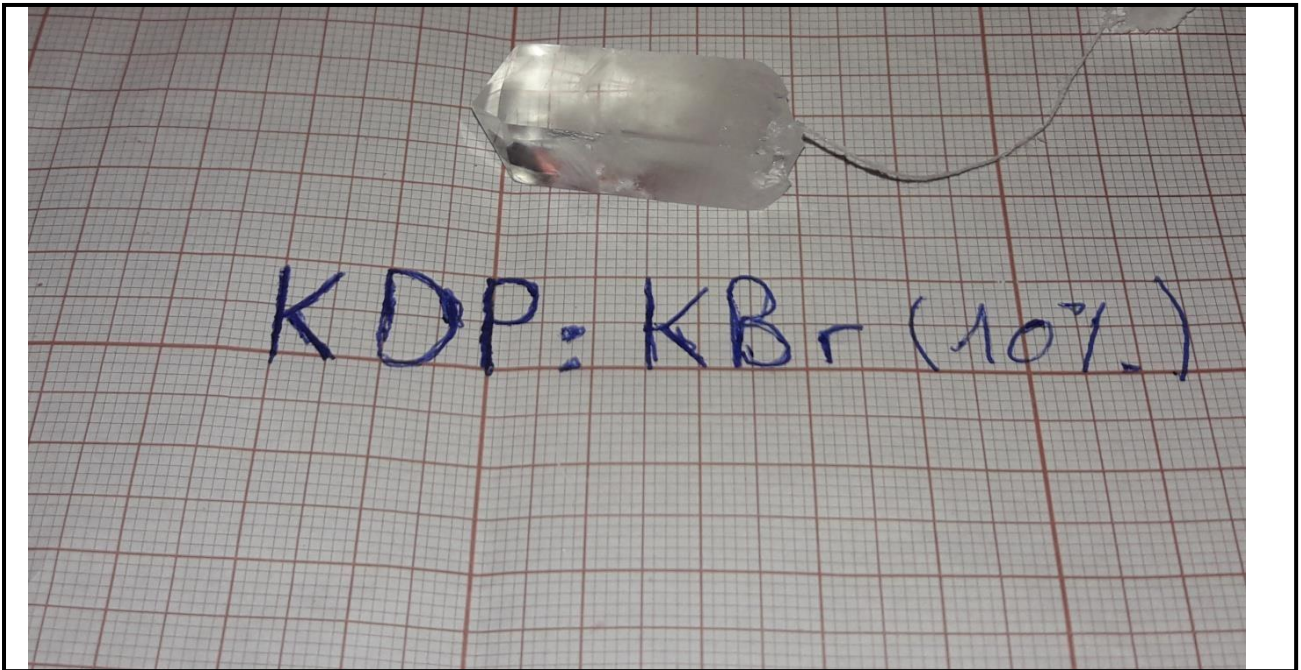


Figure.III.6: Photographie d'un cristal de KDP dopé en KBr obtenu dans nos expériences.

III.6. Résultats et discussions

Cette partie est consacrée aux caractérisations structurales et optiques des cristaux élaborés. Pour ce faire, nous avons utilisé des techniques comme la diffraction des rayons X (DRX), spectroscopie infrarouge (IR) et ultraviolet –visible. Ainsi, les différents résultats obtenus ont été analysés via une discussion productive.

III.6.1. Caractérisation par la diffraction des rayons X

La technique de diffraction des rayons X est employée pour la caractérisation structurale des échantillons élaborés. Cette étape a été accomplie à l'aide d'un diffractomètre de type SIEMENS D8 Advanced avec un faisceau de RX de longueur d'onde (Cu)=1,54Å.

III.6.1.1 Spectre de diffraction des rayons X obtenu sur des monocristaux de KDP pur

La figure III.7 illustre un spectre de diffraction des rayons X obtenu sur une pastille monocristalline de KDP pur, dont la face est orientée dans la direction du plan (100). Ce spectre de diffraction présente trois pics de diffraction sur la phase tétragonale du cristal KDP qui correspond aux plans (2 0 0), (4 0 0) et (6 0 0) comme le montre le tableau III.1. Ces pics sont des harmoniques, prouvant que nos pastilles du cristal KDP conservent leurs caractéristiques monocristallines. La baisse de l'intensité de ces pics est causée par les défauts structuraux générés lors de la production du monocristal.

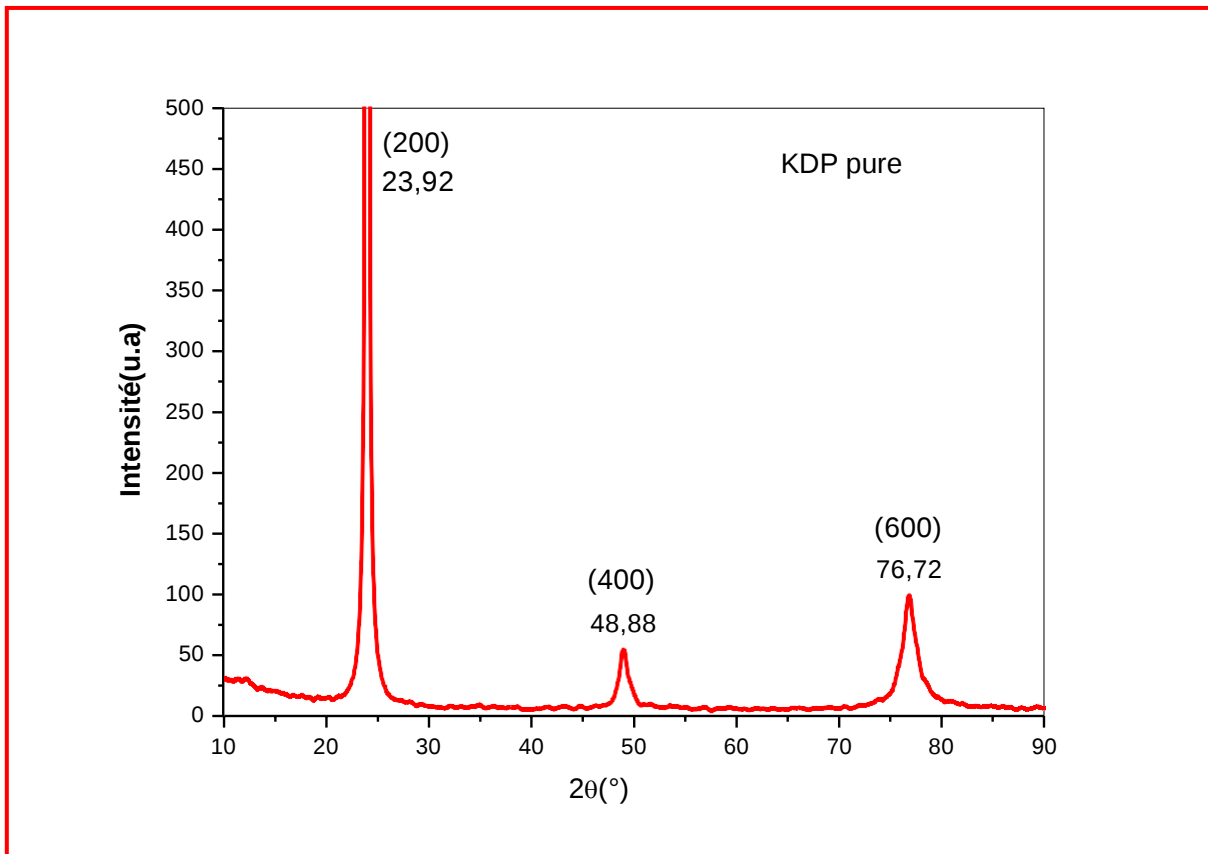


Figure.III.7: Spectre de Diffraction des rayons X obtenu sur une pastille de KDP pur

Pics	2θ	Hkl
1	23,92	(200)
2	48,88	(400)
3	76,72	(600)

Tableau III.1 : Pics de diffraction des rayons X obtenus sur une pastille de KDP pure.

III.6.1.2. Spectre de diffraction des rayons X d'une pastille de KDP dopée en KBr

La figure III.8 montre le spectre de diffraction des rayons X d'une pastille de KDP dopée en KBr dont la face est orientée dans la direction du plan (100). L'analyse du spectre en question présente des pics (2 0 0), (4 0 0) et (6 0 0) situés, respectivement, en $2\theta = 23,92^\circ$, $2\theta = 48,88^\circ$ et $2\theta = 76,72^\circ$ (voir le tableau III.2). Aussi, on constate un pic relativement faible à $2\theta = 27,08^\circ$ qui correspond, d'après la fiche ASTM du tableau III.3 au plan (200) du cristal KBr dans la phase cubique avec un espace de symétrie Fm3m. La présence de ce pic signifie que nous avons introduit avec succès des cristallites de KBr dans la matrice de KDP.

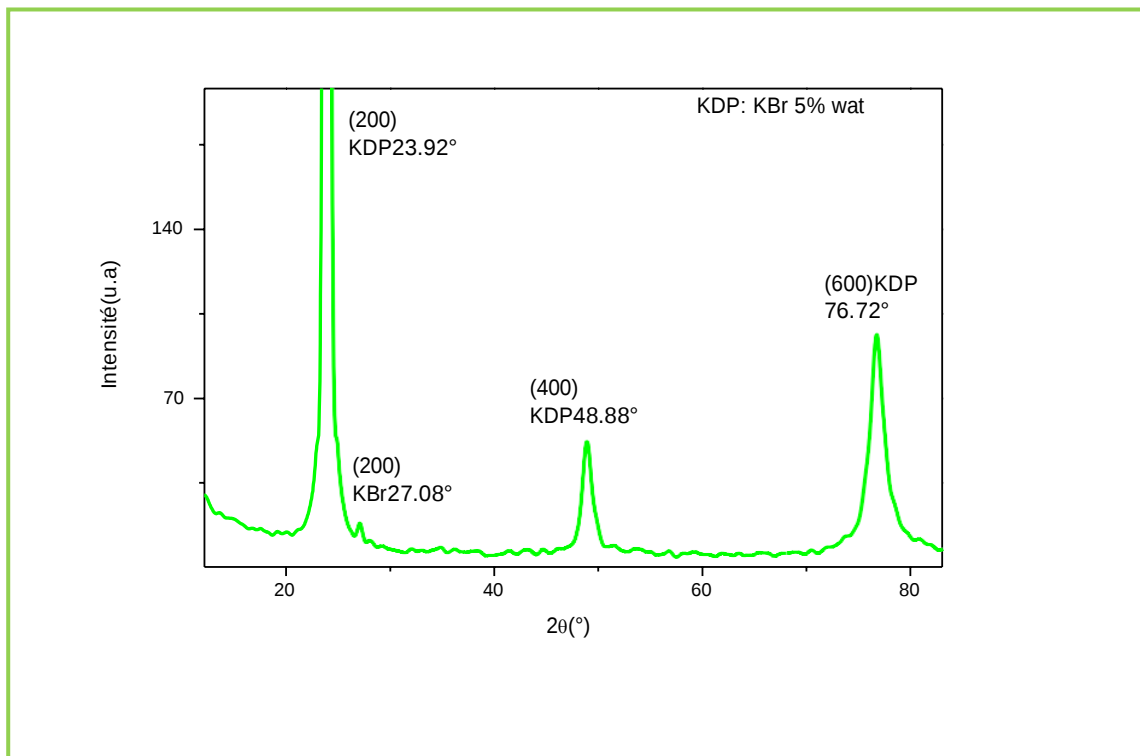


Figure.III. 8: Spectre de Diffraction des rayons X obtenu sur une pastille de KDP dopée en KBr

Pics	2θ	Hkl
1	23,92	(200)
2	27,08	(200)
3	48,88	(400)
4	76,72	(600)

Tableau III.2 : Pics de diffraction des rayons X obtenus sur une pastille de KDP dopée en KBr.

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1	2	0	0	3,29000	27,081	100,0
2	2	2	0	2,33000	38,610	42,0
3	2	2	2	1,89000	48,104	10,0
4	4	0	0	1,64000	56,029	7,0
5	4	2	0	1,47000	63,204	17,0
6	4	2	2	1,34000	70,178	7,0
7	4	4	0	1,16000	83,219	3,0
8	6	0	0	1,10000	88,898	3,0
9	6	2	0	1,04000	95,578	3,0

Tableau.III.2 :.Fiche ASTM de KBr

III.6.2. Caractérisation par spectroscopie Ultraviolet-visible

Il s'agit d'une mesure d'absorption lumineuse optique dans la gamme spectrale du spectrophotomètre type Shimadzu UV-3101 PC qui s'étend de l'ultraviolet (200nm) au proche infrarouge (3200nm). Ce type de spectrophotomètre est doté d'un monochromateur (réseau ou prisme) qui permet de produire une lumière presque monochromatique aussi bien dans le domaine visible que dans l'ultraviolet. De plus, il permet automatiquement d'enregistrer avec succès les spectres d'absorption.

III.6.2.1 Spectre d'absorption optique d'une pastille monocristalline de KDP pure

Le spectre d'absorption optique obtenu sur un monocristal KDP pur est donné en figure III.9. On constate qu'il n'y a pas de processus d'absorption lorsque la longueur d'onde est supérieure à 400nm. La matrice est donc transparente dans le domaine visible. Aussi, on peut signaler une légère absorption aux courtes longueurs d'onde, qui peut être dû à la présence des lacunes dans la structure du cristal KDP. Cette dernière (les lacunes) pourrait être des sites vacantes d'hydrogène ou des diverses lacunes structurales de cristallisation. Ce même résultat a été constaté par N.Garcesetal [3].

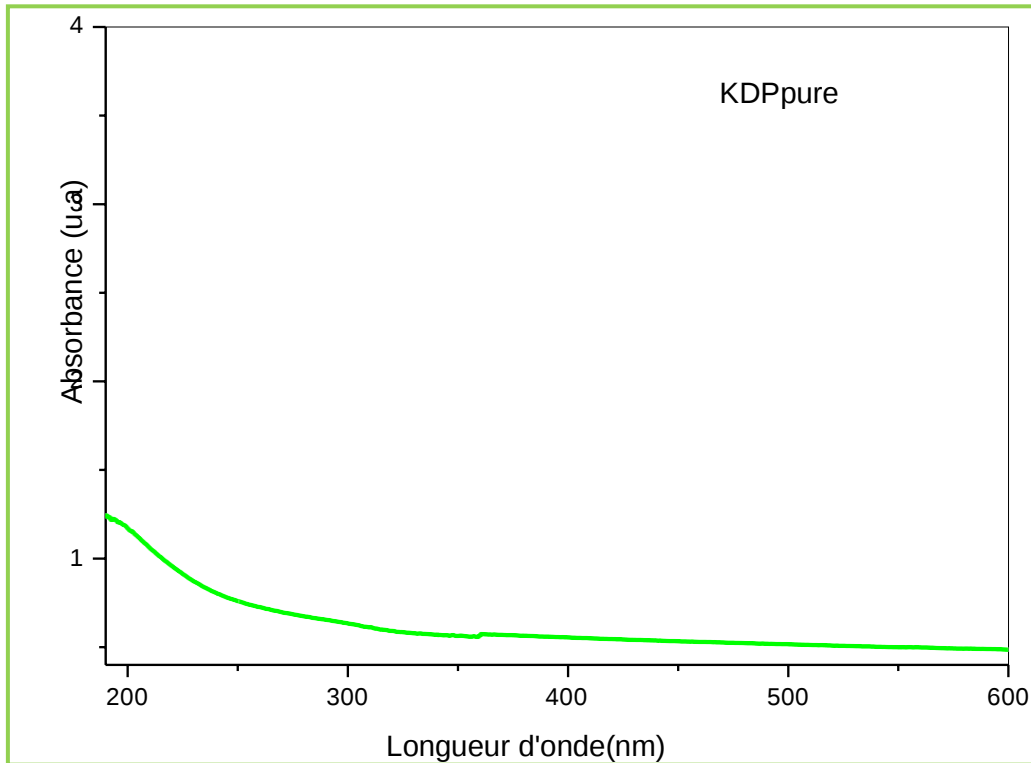


Figure.III.9: Spectre d'absorption optique (UV-Visible) d'une pastille de KDP pure

III.4.6.2. Détermination du gap optique des cristallites de KDP pure

Le gap d'absorption optique du cristal KDP pur est donné sur la figure III.10 déterminé à partir du spectre d'absorption par la méthode de la dérivée seconde. Dans ce spectre, on peut distinguer la présence de la bande d'absorption à 144nm (1,94eV).

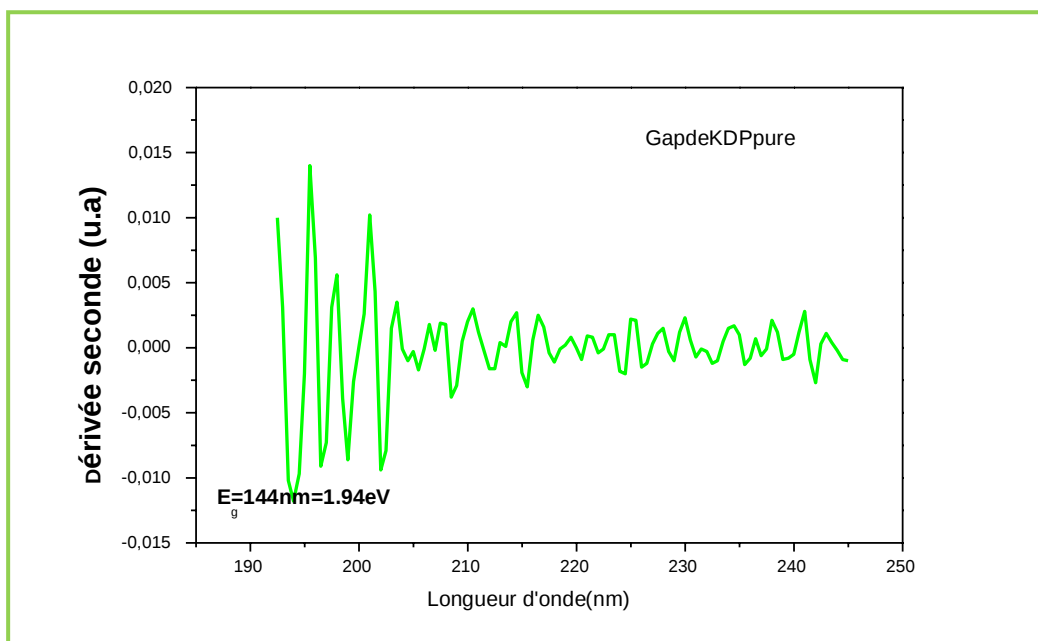


Figure.III.10: Spectre montrant le gap optique d'absorption de KDP pure

III.7. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté le protocole expérimental dédié à l'élaboration des échantillons de KDP purs et dopés en KBr. Nous avons obtenu avec succès des monocristaux de KDP massifs dont les caractérisations structurales et optiques laissent apparaître des cristaux d'orientations cristallographiques qui appartiennent à la famille (2 0 0) et des bandes d'absorption aux faibles longueurs d'ondes qui sont dus probablement aux défauts cristallins.

Références bibliographiques du chapitre III

- [1] J. B. Bariwal *et al.*, “Diversity-oriented synthesis of dibenzoazocines and dibenzoazepines via microwave-assisted intramolecular A³-coupling reaction”, 2010.
- [2] “Steven de Vries, Katholieke Universiteit Nijmegen,” 1999.
- [3] N. Y. Garces, K. T. Stevens, L. E. Halliburton, M. Yan, N. P. Zaitseva, and J. J. De Yoreo, “Optical absorption and electron paramagnetic resonance of Fe ions in KDP crystals,” 2001.

Conclusion Générale

Ce travail combine de nombreux résultats qui concernent l'élaboration des cristaux de KBr purs et dopés en KBr ainsi que leurs caractérisations structurales et optiques. L'élaboration a été assurée en employant la technique de la croissance en solution aqueuse par abaissement de températures. La caractérisation structurale des cristallites élaborées a montré, par la technique de diffraction des rayons X, la formation des cristallites de la famille (2 0 0) et ceci que ce soit dans le KDP pur ou dopé en KBr. Aussi, la caractérisation par absorption optique dans l'intervalle UV-Visible a révélé l'existence un spectre d'absorption aux faibles longueurs d'ondes dont le pic est au alentour de 280nm. Dans ce cas, à travers la méthode de la dérivée seconde, nous avons estimé le gap d'énergie qui vaut, dans le cas du KDP pur, à $E_g = 1,94 \text{ eV}$ qui correspond à $\lambda = 144 \text{ nm}$.