

# Laboratoire

## Matériaux Optiques, Photonique et Systèmes

Unité de recherche commune Université de Lorraine – Centrale Supélec.  
2 rue Edouard Belin 57070 METZ

**Sujet de thèse :** Croissance de cristaux massifs et de fibres cristallines pour les processus de conversion de fréquence aux longueurs d'ondes VUV : application aux borates.

Laboratoire d'accueil : LMOPS: Matériaux oxydes pour l'ONL. : Borates cristaux massifs-et fibres cristalline.

**Direction :** Pr. A. Maillard,  
**Co-Direction :** Dr. M. Cochez ; Dr. R. Maillard.

**Personne à contacter pour candidater :** alain.maillard@univ-lorraine.fr

### **Contexte :**

Les sources laser VUV de puissance voient aujourd'hui un fort développement grâce à leurs propriétés énergétiques et leur capacité à être fortement focalisé. Elles permettent des applications dans le domaine du marquage, de la découpe et de l'électronique en particulier la photolithographie. Les sources excimères sont amenées à être remplacées par des systèmes « tout solide » grâce aux progrès réalisés par les cristaux non linéaires permettant la conversion de fréquences. Parmi ceux ci, les cristaux de la famille des borates présentent des transparences dans l'UV suffisantes, des efficacités de conversion et des seuils de dommage optique importants. Néanmoins lors des processus de génération de longueurs d'ondes VUV par mélange d'ondes, les cristaux non linéaires impliqués sont soumis à de très forts flux énergétiques et présentent une durée de vie limitée. La synthèse et la croissance de monocristaux propose de nouveaux matériaux plus efficaces et plus résistant permettant la réalisation de sources VUV ( $\lambda < 300\text{nm}$ ) de forte puissance, et stable dans le temps.

### **Objectifs :**

L'étude envisagée devra permettre de synthétiser et de faire croître de nouveaux matériaux sous forme, de fibre cristalline puis de cristaux massifs, à partir d'un matériau test  $\text{K}_2\text{Al}_2\text{B}_2\text{O}_7$  dont la synthèse et la cristallisation ont déjà été obtenues au laboratoire, puis s'orienter vers des borates de strontium, d'aluminium et d'yttrium.

### **Description du sujet :**

Un des cristaux envisagé  $\text{YSrBO}_4$  est un cristal à fusion congruente de la famille des borates. Le candidat devra préciser les conditions de synthèse du matériau et déterminer la méthode de croissance à envisager en fonction des paramètres physico-chimique tels que la température de fusion, la viscosité du bain, la volatilité des composants.

Des simulations des transferts thermiques dans le four de croissance doivent permettre de visualiser les mouvements de convection du bain, afin d'ajuster la géométrie du four pour adapter les gradients thermiques nécessaires à une croissance stable du monocristal, minimisant les défauts.[1] Cette opération est soutenue par le réseau CMDO+ du CNRS à travers une Action Technologique 2015 regroupant des Laboratoires du CNRS autour d'un projet de simulation sous

COMSOL, une licence COMSOL Multi-physic étant mise à disposition pour le Laboratoire.

Ces résultats pourront également être mis à profit, pour la croissance en surfusion de Cz- $\beta$ -BBO, matériau majeur pour la génération de radiation VUV, développé au laboratoire et dont les derniers résultats montrent l'intérêt [2].

Pour les cristaux à fusion non congruente, tel que KABO, des études de diagramme de phase seront envisagées afin de déterminer le choix du solvant permettant dans le cadre de croissance en flux d'obtenir la phase souhaitée tout en limitant la viscosité du bain.

La croissance devra se faire par la technique de tirage de fibre (ce qui est une originalité car habituellement cette technique est plutôt associée aux cristaux à fusion congruente), et par une technique de croissance en creuset pour l'obtention de cristaux volumiques.

Le candidat pressenti sera amené à caractériser le matériau en détail d'un point de vue physico-chimique, structural, et optique. D'un point de vue physique la spectroscopie d'absorption UV révèle des bandes d'absorption entre 190nm et 350nm [3], dont l'origine est la présence d'impureté tels que  $\text{Fe}^{3+}$  ou bien d'autres éléments de transition en quantité très faibles (quelques ppm) les rendant difficilement identifiables et quantifiables par les méthodes classique, le candidat sera amené à calculer la position des niveau d'impureté  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  dans la bande interdite et d'attribuer les pics d'absorption observés. De telles études sont effectuées au LMOPS actuellement sur des cristaux d'  $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$  (YAB) dans le cadre de l'ANR UV-Challenge.

#### **Compétences requises :**

Les expériences seront réalisées avec des lasers IR doublés en fréquence de très forte puissance crête en mode impulsif nécessitant de la part du candidat une bonne connaissance de l'optique laser et un soin méticuleux dans la conduite d'une expérience d'optique non linéaire. Des connaissances en physique du solide seront très utiles pour analyser et interpréter les résultats obtenus sur les différents cristaux de la même famille. Des connaissances en chimie minérale seront un plus. Par contre la connaissance du logiciel Comsol-Multiphysic sera déterminante pour la simulation thermique 3D du système de croissance permettant de modifier la géométrie des réfractaire et ainsi d'ajuster les gradients thermiques et les mouvements de convection du bain en fusion.

#### **Références bibliographiques :**

- [1] A.Kokh, N Kononova, P. Mokruchnikov « *An azimuthal pattern of heat field in  $\beta$ -BaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub> crystal growth.* » ; J. Cryst. Growth 216 (2000) 359.
- [2] L. Deyra, A. Maillard, R. Maillard, D. Sangla, F. Salin, F. Balembois, A.E. Kokh, P. Georges." *Impact of BaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub> growth method on frequency conversion to deep ultra-violet* " ; Solid State Sciences 50 (2015) 97.
- [3] L. Liu, C. Liu, X. Wang, Z.G. Hu, R.K. Li, C.T. Chen, « *Impact of Fe<sup>3+</sup> on UV absorption of K<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>B<sub>2</sub>O<sub>7</sub> crystals* » Solid State Sciences 11 (2009) 841
- [4] F. Assi, M. Ferriol, M. Cochez, M. Aillerie, B. Ponting, G. Maxwell. « *Towards good quality Bi<sub>2</sub>ZnB<sub>2</sub>O<sub>7</sub> fibers grown by the micro-pulling down technique* ». Journal of crystal growth, 451 (2016) 1.
- [5] F. Assi, M. Ferriol, M. Cochez, M. Aillerie, « *Growth of LaBGeO<sub>5</sub> crystal fibers by the micro-pulling down technique* ». Crystal Research and Technology, 51 (2016).