HAL
open science

Limite de solubilité et ségrégation solutale en croissance de cristaux massifs dopés ions de terre rare pour l'optique

Matias Velázquez

To cite this version:

Matias Velázquez. Limite de solubilité et ségrégation solutale en croissance de cristaux massifs dopés ions de terre rare pour l'optique. Doctoral. 2nd Mini School CIPRIS ITN, 20-23 août, Paris, France, France. 2013, pp.14. cel-00934568

HAL Id: cel-00934568

https://cel.hal.science/cel-00934568

Submitted on 22 Jan 2014

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

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

Distributed under a Creative Commons Attribution - NonCommercial - NoDerivatives 4.0 International License

Limite de solubilité et ségrégation solutale en croissance de cristaux massifs dopés ions de terre rare pour l'optique

CIPRIS ITN 2ème mini-école, Paris, 20-23/08/2013

Résumé en anglais/English summary - In this « Master-level » lecture, we introduce the basic thermodynamics of dissolution in the crystalline state, and of partition (segregation or depletion) of an impurity in a crystal grown by solidification from the melt or from a flux. The examples are chosen in the field of high bandgap dielectric crystals doped with RE^{3+} cations, of great interest for optical or photonic applications, some of which exploit scintillating or laser materials. An increasing difficulty order is adopted. Firstly, the solid state solubility of Nd^{3+} cations in $CaWO_4$ is explained, starting from a point defects equation. Schottky's building units and *gittermolekül* are introduced to allow for the definition of correct chemical potentials, permitting in turn to express the equilibrium solubility limit condition. A strategy to displace solubility equilibria is presented from both thermodynamical and kinetic viewpoints. Secondly, the equilibrium partition coefficient of Er^{3+} cations in Y_2SiO_5 is explained in the case of a crystal grown from the melt. Thirdly, the equilibrium partition coefficient of Yb^{3+} cations in Gd_2O_3 is explained in the case of a crystal grown from a $Li_6Gd(BO_3)_3$ flux, that is, a melt of completely different composition. All demonstrations start at the point defect level, by means of mass-, charge- and site-balanced dissolution equations.

Then, the different concentration profiles, resulting from the impurity partition between crystal and melt at the solidification interface, obtained at the macroscopic level in directionally solidified crystals (by normal freezing or zone leveling methods) are reviewed. Wilson's convecto-diffusive parameter is introduced in order to classify the different impurity transport regimes in the liquid phase, leading to concentration profiles with varying transient lengths, curvatures and stationary shapes. A tentative table attempting to give a broad overview of thermodynamically and kinetically-controlled concentration profiles, for varying values of the convecto-diffusive parameter, is proposed for two families of crystal growth methods : one devoid of solute feeding and involving a semi-infinite liquid phase (as often found in Bridgman, Czochralski, Kyropoulos, and so many other techniques), and another one with solute feeding and a finite liquid phase (as in Verneuil or many molten zone techniques).

Finally, the solidification interface morphological instability is explained within the framework of Mullins and Sekerka kinetic theory. The threshold of such an instability is detailed in terms of (equilibrium) partition coefficient, impurity diffusion coefficient in the liquid phase and experimental parameters such as growth rate and axial thermal gradient.

Limite de solubilité à l'équilibre : exemple du Nd^{3+} dans $CaWO_4$

Toute expression de la réaction de dissolution du dopant relie les éléments de structure du cristal en équilibre entre eux en introduisant le nombre de *molécules de réseau* requises par la conservation du nombre de sites cristallographiques et la nécessité de se débarrasser par soustraction d'un certain nombre de potentiels chimiques d'unités de construction ni calculables ni mesurables. En effet, cette règle de conservation, unique et spécifique à la chimie des cristaux, s'avère incontournable pour quiconque veut définir correctement le potentiel chimique des unités de construction dont il s'agit de déterminer la limite de solubilité [1-4]. Quand on sait l'importance des débats sur les grandeurs conservées et les symétries pertinentes en cosmologie et en astrophysique, cette « neutralité de site » -formellement établie en 1929- qui résulte directement des propriétés de symétrie de translation du réseau cristallin mérite d'être soulignée. De plus l'utilisation de la notation de Schottky (la deuxième, dite « moderne » dans [1]) pour les unités de construction permet de condenser les symboles de manière compréhensible. La principale limite à la solubilité d'un dopant dans un cristal se trouve dans la stœchiométrie « parfaite » de ce dernier. Si le cristal pur présente des écarts importants à la stœchiométrie idéale (défauts de Schottky en grande quantité), alors l'équilibre de dissolution est déplacé vers la droite par action de masse. La DRX sur monocristal peut donner des premières indications sur l'occupation effective de tous les sites cristallographiques. Les solubilités mutuelles des constituants de départ entre eux peuvent également donner une tendance : si celles-ci sont faibles, voire nulles, il y a une forte probabilité pour que la stœchiométrie du cristal soit idéale. La limite de solubilité intervient lorsque le dopant pur et solide se trouve en équilibre avec le cristal dopé. On suppose souvent que le dopage opposé (du dopant par le cristal) ne se produit pas, ou tellement peu que l'on peut négliger les variations du potentiel chimique du dopant et des *molécules de réseau*, et ainsi utiliser les potentiels chimiques standards de Raoult que l'on trouve dans les bonnes tables de données thermochimiques [5,6]. La variation de potentiel chimique intervenant lors de la substitution d'atomes du cristal par ceux du dopant est dans une large mesure déterminée par la différence des potentiels chimiques standards des composés impliqués dans la réaction de dissolution. En particulier, le potentiel chimique de l'unité de construction correspondant au dopant est proportionnel au potentiel chimique standard du dopant, ce qui suggère la même tendance pour la limite de solubilité du dopant dans le cristal. D'où l'idée de chercher les potentiels standards des réactifs de départ pour préparer le mélange initial le plus avantageux, de ce point de vue, pour la dissolution. La difficulté à dissoudre du dopant sous la forme de défauts ponctuels dans le cristal augmentera avec sa stabilité par rapport à celle du cristal. Par conséquent, il peut s'avérer utile de transformer le dopant dans une forme

métastable (par exemple, une forme allotropique stable à plus haute température). Comme l'électronégativité d'un élément est l'opposée du potentiel chimique des électrons des couches les plus externes [7], l'expression du subsolidus dans les diagrammes d'équilibre de phases établit formellement la règle empirique selon laquelle si l'on veut éviter la formation d'un composé défini au cours de la substitution, l'électronégativité des espèces dopantes et substituées doivent rester proches [8]. Le potentiel chimique d'une unité de construction correspondant au dopant dissout dans le cristal comporte bien évidemment une variation d'enthalpie et une variation d'entropie de dissolution. En solution suffisamment diluée pour que les unités de constructions du soluté n'interagissent pas entre elles, que les lacunes ioniques de type Schottky n'interagissent pas entre elles non plus et que par conséquent la statistique de Boltzmann s'applique, l'entropie de dissolution résulte de deux contributions dues :

- aux changements vibrationnels perçus par les ions environnant le dopant dissous : c'est la contribution dite « intrinsèque » dans les vieux livres, ou « d'excès » dans les livres plus récents. On fait fréquemment l'hypothèse que le dopage du cristal ne modifie pas la distribution d'énergie sur ses autres degrés de liberté (électronique, magnétique), c-à-d que la substitution n'entraîne pas un comportement métallique ou magnétique significativement différent de ce qu'il est dans le cristal pur aux températures auxquelles on l'étudie (ici, à l'ambiante, ou de l'ambiante au point de fusion) ;
- à l'augmentation du nombre de complexions résultant de la permutation des atomes constitutifs du cristal et du dopant sur l'ensemble des sites disponibles supposés aléatoirement occupés : c'est la contribution naguère qualifiée d'« extrinsèque », ou « configurationnelle » dans les livres plus modernes (on trouve aussi « positional » dans les textes anglosaxons).

L'enthalpie de dissolution (absorbée ou dégagée par le système lorsque l'on procède au mélange) provient de :

- la différence d'énergie de liaison chimique, contribution principale à la variation d'énergie interne, laquelle peut être évaluée en sommant les énergies cinétique et potentielle sur le nombre d'ions impliqués dans le réseau. Sur les types de potentiel utilisés en physico-chimie de la matière condensée, on pourra consulter le livre d'Alain Gerschel [9] ;
- de l'énergie de déformation élastique emmagasinée dans le cristal dopé à cause des différences de rayons ioniques (et de charge dans le cas des substitutions hétérovalentes) entre le dopant et le constituant du cristal hôte. C'est ce terme, toujours

positif, qui en quelque sorte fait office de terme « pΔV » dans la variation d'enthalpie du cristal au cours de la dissolution. Le terme « pΔV » dû à la pression atmosphérique est ridiculement faible car, du fait des forces quantiques en jeu dans la liaison chimique, la « pression » ressentie par les cations dans le solide s'avère grosso-modo égale au module de cisaillement du cristal (dans un cubique ; pour un non cubique il faut regarder l'anisotropie des modules de cisaillement), typiquement plusieurs dizaines à centaines de GPa dans certains oxydes, soit l'équivalent de 97000 à 970000 fois l'anticyclone des Açores [10].

Ces deux quantités, variations d'enthalpie et d'entropie de dissolution, permettent d'estimer la différence d'énergie libre entre deux états d'équilibre, l'un correspondant au dopant dissout dans le cristal sous forme de défauts ponctuels, l'autre au dopant dans son état standard, à n'importe quelle température à laquelle la solution solide se trouve en équilibre avec le dopant solide pur. Il existe autant de limites de solubilité que de sites de substitutions cristallographiquement non équivalents, car chaque site cristallographique donne une variation d'énergie libre de dissolution différente. Si les divers polyèdres non équivalents restent très peu distordus, on peut considérer que les variations d'énergie interne et d'entropie intrinsèque sur les différents sites au cours de la substitution sont négligeables devant l'énergie d'agitation thermique et la constante des gaz parfaits, respectivement. Les différents sites devraient être alors équiprobablement peuplés (et dégénérés). Il n'en demeure pas moins que le calcul de ces termes doit se faire en pleine cohérence avec le choix de l'état de référence (Raoult), et par conséquent contenir la différence des énergies réticulaires auxquelles on remonte très facilement via un cycle de Born-Haber, et des entropies standards de formation (compilées dans les tables de données thermochimiques comme [5,6]) du dopant, des molécules de réseau et du cristal. Dans le cas d'une substitution hétérovalente avec défaut de compensation de charge ionique, il peut exister, dans les structures de basse symétrie, bien plus de paires de défauts ponctuels possibles que de sites cristallographiques non équivalents autour d'un site de substitution donné.

En supposant que les liaisons sont incompressibles, la loi de Hooke donnant l'énergie de déformation élastique mène [11] à une expression de l'énergie de déformation élastique proportionnelle au module de cisaillement du cristal pur et au carré de la différence de rayon ionique entre l'ion dopant et l'ion du cristal substitué. Quel que soit le signe de la différence des rayons ioniques, cette énergie est donc toujours positive, elle augmente toujours l'énergie libre de la solution solide. Il faut donc, pour que dissolution il y ait, des effets chimiques (potentiel standard), électrostatiques (énergie interne) et/ou entropiques favorables. Quand cette énergie est vraiment très élevée, on peut observer des rétrosolidus, ou limite de solubilité rétrograde. L'expression

donnant une limite de solubilité à l'état solide formalise l'idée selon laquelle une solution solide est d'autant plus propice à se former, sans apparition de composés définis, que les constituants du mélange sont semblables en masse, en taille, en électronégativité (=potentiel chimique standard), etc., ce que l'on trouve en général dans tous les manuels de chimie et de métallurgie, et dans la vieille devise des apothicaires : *similia similibus solvantur*. On comprend alors qu'un problème de solubilité ne se réduit pas à une table de rayons ioniques, surtout dans les composés à faible module de cisaillement.

Les situations de concentrations plus élevées appellent une généralisation de la loi de Henry à l'ordre 1, 2, …, n en composition, par un développement de Taylor-Young (à l'ordre 1, 2, …, n en composition) de l'enthalpie de dissolution et de la partie intrinsèque de l'entropie de dissolution [12]. A l'ordre 1 en composition, des coefficients phénoménologiques apparaissent, appelés coefficients d'interaction enthalpique et entropique, supposés égaux pour les besoins du calcul (égaux à I), et quantifient les variations de profondeur et de courbure du puits de potentiel (de l'énergie libre) autour du site de substitution (lire sur ce point [13]). Un corollaire de la loi de Henry est que ni l'enthalpie de dissolution ni la partie intrinsèque de l'entropie de dissolution ne dépendent de la concentration en dopant.

Co-dopage et association de défauts pour augmenter la limite de solubilité

Les tentatives d'augmenter la solubilité d'ions de terre rare dans $CaWO_4$ ne sont pas récentes. On peut modifier les énergies en jeu dans la limite de solubilité en procédant à des ajouts de co-dopants qui, par interaction (coulombienne, élastique –dans ce cas lire [14]) avec le soluté vont augmenter ou diminuer la limite de solubilité dans la phase solide ainsi que le coefficient de partition. On peut aussi essayer de doper en partant d'un autre mélange, comme je l'ai évoqué précédemment. Il faut réécrire à chaque fois l'équation de dopage adaptée au problème et dérouler le calcul, en incorporant le cas échéant un équilibre d'association ou de répulsion entre co-solutés. L'expression résultante se trouve alors multipliée par un terme comportant l'énergie libre standard d'association des deux défauts (sur ce point, consulter [15]).

Cinétique d'association de défauts ponctuels : exemple de KPb_2Cl_5 dopé Er^{3+}

Jusqu'ici, nous n'avons fait qu'effleurer les aspects thermodynamiques, et il faudrait aborder la cinétique, notamment si démixtion il y a dans la solution solide haute température. Pour la cinétique d'association des défauts ponctuels, voir dans [16]. On voit que lorsqu'on a du mal à doper un cristal, il faut essayer de trouver un co-dopant qui, grâce à son interaction avec le dopant initial, va le stabiliser dans la structure, en

quelque sorte le piéger dans un puits de potentiel. Ce puits est créé par l'interaction coulombienne, à longue portée ($\propto r^{-1}$), et/ou élastique ($\propto r^{-6}$,r^{-7}), à moyenne portée. Nous prenons ici deux exemples de défauts ponctuels formés par l'Er^{3+} dissout dans KPb_2Cl_5. Il faut d'abord estimer le rayon de capture défini par Waite, dans lequel d_{min} et ε désignent respectivement la plus courte distance d'approche entre les deux défauts ponctuels et la constante diélectrique statique. Ce rayon de capture exprime l'idée que lorsqu'un défaut se trouve à cette distance, l'interaction qu'il ressent est de l'ordre de l'agitation thermique et que dès lors qu'il s'approchera à une distance inférieure, il tombera inéluctablement dans le puits de potentiel. Ensuite, il faut utiliser la théorie de Bjerrum-Fuoss améliorée par Reiss pour calculer la distribution de plus proches voisins exerçant une interaction coulombienne entre eux. Pour une concentration initiale en ions Er^{3+} de $\approx 1.955\ 10^{19}$ cm^{-3}, cette distribution présente deux points d'inflexion à r_{min}=18.5 Å et r_{max}=22.1 Å. r_{max} s'avère presque égal au rayon d'une sphère qui aurait le volume molaire du dopant (ici $ErCl_3$ dissout dans KPb_2Cl_5 sous forme de défauts ponctuels), $r_{ms}\approx$23 Å. La fraction de défauts associés est donnée par la théorie de Reiss comme l'intégrale de cette distribution de d_{min} à r_{min}, et vaut environ 0.86 dans cet exemple. Donc nous sommes dans un cas ou la distance moyenne de séparation initiale entre deux défauts ponctuels (r_{ms},r_{max}) est supérieure au rayon de capture. Dans cette situation, la cinétique d'association a été étudiée par Waite, qui a établi son caractère pseudo second ordre et dont la constante de temps fait intervenir un « coefficient de collage », s, adimensionnel, qui quantifie le rapport de probabilité de la réaction d'association dès que les deux défauts sont distants de moins de r_{max}, sur la probabilité que les défauts diffusent en s'éloignant l'un de l'autre sans réagir. Sa valeur est très inférieure à 1 lorsqu'il existe une barrière cinétique à la réaction (par exemple, dans le cas de deux défauts ponctuels qui ont le même signe de charge). Quand s>>1, la réaction d'association a systématiquement lieu. D symbolise la somme des coefficients de diffusion des deux espèces. On utilise la condition d'électroneutralité en régime de dopage extrinsèque pour intégrer cette équation. Si l'on définit τ_r le temps de vie d'un défaut isolé comme le temps auquel sa concentration initiale a été divisée par e, il apparaît que pour s=1 et $D\sim10^{-13}$ $cm^2.s^{-1}$ (un cas peu favorable à la cinétique d'association), $\tau_r\approx$0.8 s. Ce temps est très inférieur au temps caractéristique de refroidissement intrinsèque du cristal, ~26.4 s, et par conséquent l'association des défauts est cinétiquement favorisée. Si l'interaction coulombienne est plus forte, comme dans le cas d'un défaut ponctuel doublement chargé, alors le rayon de capture augmente et devient supérieur au r_{max}. Dans ce cas, la cinétique est du premier ordre avec un temps de déclin inversement proportionnel à la fraction de défauts associés, au coefficient de diffusion de *la plus rapide* des deux espèces, à la concentration initiale en Er^{3+} et au rayon de capture. Avec les mêmes conditions que l'exemple précédent, cette

fois-ci $\tau_r \approx 75.2$ ms, beaucoup plus court que les autres temps caractéristiques pertinents du problème. La distribution elle-même ne présente plus ni extrema ni points d'inflexion et l'intégration de d_{min} à 8.5 Å suffit à montrer que presque tous les défauts sont associés, et suggère même que la cinétique d'association de ces défauts est plus rapide que celle des défauts monochargés. Dans les cas de croissance avec ségrégation dans ou déplétion de la phase liquide en amont de l'interface de solidification, on comprend que la cinétique d'association des défauts peut potentiellement changer d'ordre et de temps caractéristique d'un bout à l'autre du cristal.

Coefficient de partition : exemple de Y_2SiO_5 dopé Er^{3+} à partir de la phase fondue

Dans cette partie nous prenons l'exemple de YSO dopé Er^{3+} car, outre son intérêt pour les mémoires optiques, il présente d'un côté une solubilité totale à l'état solide et de l'autre, une croissance par solidification pouvant présenter un phénomène de ségrégation. Comment cela est-il possible ?

Le dopage d'un cristal par solidification dirigée s'effectue également en deux étapes : une étape de dissolution et d'homogénéisation, en général complète, dans la phase liquide à haute température, suivie d'une étape de partage à l'interface entre la phase liquide et la phase cristalline. L'équilibre de passage du soluté, du dopant, de la phase liquide à la phase solide permet d'introduire un coefficient de partage, k_0, qui traduit la différence de forces motrices de dissolution du dopant entre les deux phases et généralise le concept de limite de solubilité. Ce coefficient est défini comme le rapport des limites de solubilité du dopant en phase solide et en phase liquide. Il faut par conséquent réécrire les équations de défaut comme dans la première partie, en phase solide, et écrire avec la même méthode celles afférentes à la phase liquide, ce qui peut sembler surprenant mais se justifie à plusieurs niveaux :

- le coefficient de partition est une grandeur thermodynamique *locale*, à l'interface liquide-solide, et dans l'immense majorité des cas le liquide immédiatement en amont de l'interface présente un ordre à courte distance ;
- d'un point de vue énergétique, les paramètres intervenant dans le potentiel d'interaction atomique des liquides métalliques et des sels fondus sont souvent déterminés à l'état solide, tant les propriétés des phases solides et liquides de ce type de composés sont semblables près du point de fusion [17] ;
- d'un point de vue entropique, la surfusion du liquide au refroidissement augmente souvent avec la température et la durée de surchauffe imposée avant solidification (c'est le cas dans KPb_2Cl_5 notamment), jusqu'à une valeur limite au-dessus

de laquelle la surfusion n'évolue plus ou bien diminue, traduisant l'existence de structures variables à courte distance en phase liquide.

La situation est donc modifiée par la prise en compte des équilibres impliquant la phase liquide, et on aboutit cette fois-ci à deux équations : celle du *solidus* et celle du *liquidus* (contre celle du *subsolidus* dans la première partie). On applique la condition d'équilibre à la température à laquelle la première goutte de liquide se forme, et on déroule le calcul de manière à faire apparaître le rapport des solubilités, c-à-d le coefficient de partage. La ressemblance formelle avec l'expression d'une limite de solubilité est immédiate mais les différences de termes sont nombreuses. On remarque d'abord que les énergies libres de fusion du cristal et du dopant ont apparu. Ensuite, le liquide ne présente pas d'équivalent à l'énergie de déformation élastique du solide (son module de cisaillement est 3 à 4 ordres de grandeur plus faible que celui du solide). Toutes ces forces motrices de dissolution peuvent être décomposées sous la forme d'un diagramme de niveaux d'énergie de la solution solide, à ne pas confondre toutefois avec le spectre des valeurs propres d'un hamiltonien puisqu'ici toutes les grandeurs, c-à-d les différences d'énergie, renvoient à des différences entre états d'équilibre.

<u>Coefficient de partition à l'équilibre de l'Yb^{3+} dans un cristal de TR_2O_3 (TR=Y,Gd,Lu) élaboré dans un flux de $Li_6TR(BO_3)_3$</u>

On peut généraliser le calcul au cas des croissances en flux en ajoutant un troisième composant, ce qui requiert un changement d'état standard (Raoult→Henry) dans un premier temps, puis l'élimination du potentiel standard de Henry au moyen d'une relation le reliant au potentiel standard de Raoult et à la limite de solubilité. Cette situation est plus compliquée car en présence des trois composants, le TR_2O_3 est simultanément « solvant » de l'Yb^{3+} et « soluté » du flux $Li_6TR(BO_3)_3$. A priori, la limite de solubilité à l'état solide de l'Yb^{3+} est plus grande dans Lu_2O_3 que dans Y_2O_3, et dans Y_2O_3 que dans Gd_2O_3. Or l'expérience montre qu'en flux, la tendance inverse est observée : les cristaux de Gd_2O_3 sont plus facilement substituables que ceux d'Y_2O_3, et ceux d'Y_2O_3 que ceux de Lu_2O_3. Il faut écrire l'équation de dissolution de l'Yb_2O_3 dans TR_2O_3, d'équilibre de TR_2O_3 avec ses unités de construction, de dissolution de l'Yb_2O_3 et du TR_2O_3 dans $Li_6TR(BO_3)_3$ liquide, introduire toutes les molécules de réseau nécessaires à la conservation des sites cristallographiques, exprimer la condition d'équilibre des trois composants entre eux et extraire le coefficient de partition. On retrouve dans ce coefficient de partition toute la « thermodynamique de l'état solide », celle qui détermine le subsolidus, mais aussi celle résultant des interactions entre les deux solutés et le solvant général, en phase liquide. Si le rapport des coefficients d'activité de Yb_2O_3 et de

TR_2O_3 dans $Li_6TR(BO_3)_3$ liquide à saturation est en général proche de 1, le rapport des solubilités lui, apparaît comme le seul terme de l'équation pouvant compenser les termes dus à l'état solide. Les différences de solubilité de l'Yb^{3+} dans les divers TR_2O_3 par la méthode des flux pourrait s'expliquer par une sous-stoechiométrie variable en TR dans $Li_6TR(BO_3)_3$ *liquide*.

Profils de concentration en dopant dans les cristaux élaborés à partir de la phase fondue

Les trois premières parties de ce cours ont tenté d'expliquer l'origine thermodynamique de la partition à l'équilibre à partir de réactions de défauts ponctuels. Il s'agit maintenant de comprendre dans quelles équations décrivant la partition de dopant à l'échelle macroscopique intervient ce coefficient. Lorsque $k_0>1$, il y a déplétion, tandis que lorsque $k_0<1$, il y a ségrégation. $k_0<1$ lorsque l'énergie libre de dissolution du dopant est plus grande en phase liquide qu'en phase solide, et que par conséquent le système abaisse plus son énergie libre en distribuant le dopant à l'interface dans la phase liquide. Comme le déplacement de l'interface s'opère à vitesse finie, v_c, il convient de définir un coefficient de partage effectif, k_{eff}, dépendant de k_0 et d'un paramètre de Wilson, dit « convecto-diffusif », désigné $\Delta=\delta v_c/D_L$ [18]. δ correspond à l'épaisseur d'une couche de soluté qui se forme dans le liquide, en amont de l'interface de solidification, dite « couche limite de diffusion », au-dessus de laquelle $C=C_\infty$ et en dessous de laquelle le transport de matière ne se fait que par diffusion. D_L représente le coefficient de diffusion solutale dans la phase liquide. On définit plusieurs types de profils de concentration en dopant au sein de deux grandes classes de procédés : d'une part, les procédés sans apport solutal et à phase liquide dite « semi-infinie » parmi lesquels on retrouve les méthodes Bridgman, Czochralski, Kyropoulos, etc., et d'autre part, les procédés à apport solutal et à phase liquide dite « finie » parmi lesquels se rangent entre autres les méthodes de fusion de zone et la méthode de Verneuil.

Dans la première classe de procédés, si la diffusion solutale dans les deux phases est suffisamment rapide pour que l'équilibre thermodynamique soit atteint à chaque stade de la solidification, alors le régime transitoire est très court et le profil de concentration stationnaire est donné par la règle du levier chimique. Au contraire, si les profils sont contrôlés par la cinétique de diffusion, alors on observe plusieurs situations en fonction du régime de transport solutal, c-à-d de la valeur de Δ. Lorsque $\Delta=1$ (cas diffusif), les profils de concentration transitoire et stationnaire axiaux et radiaux sont donnés par les expressions de Favier et de Coriell-Sekerka, respectivement [19]. Difficile dans cette situation d'échapper à une ségrégation/déplétion axiale et impossible de s'affranchir de la ségrégation/déplétion axiale par augmentation de la vitesse de croissance sans augmenter simultanément la ségrégation/déplétion radiale. Le cas

purement convectif annule Δ. Les profils de concentration transitoire et stationnaire axiaux et radiaux sont donnés par les expressions de Gulliver-Scheil et de type Kaddeche, respectivement. Pour des coefficients de partage pas trop éloignés de 1, on aboutit à une relative homogénéisation de la concentration sur 70% de la longueur du cristal, grâce à l'agitation des mouvements convectifs. L'intensité des forces d'Archimède atténue la ségrégation radiale. Dans les cas intermédiaires, le régime est dit convecto-diffusif, la relation $k_{eff}=f(k_0)$ est donnée par la théorie de Burton, Prim et Slichter, et la couche limite de diffusion ne peut s'interpréter comme telle qu'à basse vitesse de croissance, c-à-d typiquement $v_c<10$ mm.h^{-1}. On introduit ce k_{eff} dans les relations de Gulliver-Scheil et l'on peut extraire k_0, δ et D_L à partir d'ajustements effectués pour trois vitesses différentes.

Dans la deuxième classe de procédés, si la diffusion solutale dans les deux phases est suffisamment rapide pour que l'équilibre thermodynamique soit atteint à chaque stade de la solidification, alors le régime transitoire est très court et le profil de concentration stationnaire est tout simplement constant et donné par la concentration initiale en soluté. Au contraire, si les profils sont contrôlés par la cinétique de diffusion, alors on observe à nouveau plusieurs situations en fonction du régime de transport solutal. Lorsque Δ, défini comme $\min(\delta,H_Z)v_c/D_L$, avec H_Z la longueur totale de la zone, est supérieur à 5 (cas diffusif), les profils de concentration transitoire et stationnaire axial sont donnés par l'expression de Favier [19]. Le cas purement convectif correspond à un Δ inférieur à 1. Les profils de concentration transitoire et stationnaire axial sont donnés par l'expression de Pfann. Dans les cas convecto-diffusifs, la relation $k_{eff}=f(k_0)$ est encore donnée par la théorie de Burton, Prim et Slichter, et la couche limite de diffusion ne peut s'interpréter comme telle qu'à basse vitesse de croissance, c-à-d typiquement $v_c<10$ mm.h^{-1}. On introduit ce k_{eff} dans la relation de Pfann et l'on peut extraire k_0, δ et D_L à partir d'ajustements effectués pour trois vitesses différentes. Intéressant est le changement de courbure du régime transitoire, qui passe de concave dans le cas diffusif à convexe dans le cas convectif, en passant par un profil en S dans les cas intermédiaires.

Tous ces profils postulent que la composition initiale en dopant est uniforme, mais Cohen-Adad *et al*. [20] ont montré que l'on pouvait obtenir des gradients de composition contrôlés à partir d'une distribution en dopant augmentant linéairement avec la distance dans des monocristaux de $Y_2O_3:Ho^{3+}$. Obtenir de façon reproductible un profil sur mesure s'avère avantageux pour répartir continûment la charge thermique sur toute la longueur d'un barreau cristallin, donc d'uniformiser sa température en fonctionnement laser, mais aussi pour préparer en un seul tirage de cristal plusieurs échantillons de composition variable d'intérêt pour la photonique en général.

Ségrégation et instabilité morphologique de l'interface de solidification

Tous ces profils ne prennent pas en compte le couplage thermosolutal, par lequel le dopant s'accumulant ou s'amenuisant dans la phase liquide à l'interface de solidification, diminue ou augmente la température du liquide. Or, dans le cas ou $k_0<1$, l'abaissement de température de la phase liquide conduit à une instabilité morphologique de l'interface de solidification car le liquide ne peut rester indéfiniment liquide à une température à laquelle son minimum d'énergie libre est en principe supérieur à celui de la phase solide correspondante. La solution stationnaire trouvée par Mullins et Sekerka [21,22] obtenue en résolvant l'équation de Fourier et celle de Fick dans un cadre d'approximations et de conditions aux limites assez simple, prédit une rupture de pente à l'interface solide-liquide pour le profil de température ainsi qu'une discontinuité de concentration débouchant sur une accumulation de dopant sur une couche de diffusion de longueur caractéristique D_L/v_c. La diffusion de matière étant plus lente que celle de chaleur, l'accumulation de soluté à l'interface abaisse le seuil de l'instabilité au cours de laquelle l'interface cherche à créer la plus grande surface possible pour d'une part, redistribuer le soluté ségrégé, d'autre part, dissiper au mieux la chaleur latente de solidification. Cette création de surface, et d'intersections de surfaces, aboutit à un régime de croissance granulaire, cellulaire ou dendritique et donc à un massif polycristallin inexploitable pour les applications en optique (laser, ONL, etc.). Le régime cellulaire donne une interface avec des méandres réguliers dont la profondeur est d'autant plus grande que le coefficient de diffusion solutale dans le solide est faible, ce qui conduit inéluctablement à un piégeage dans les « poches » de l'interface et donc à des inclusions de soluté dans le massif cristallisé final. En comparant les profils de température à l'équilibre thermodynamique à celui donné par leur solution au problème cinétique, Tiller *et al.* [21] ont pu établir une distance d'incubation de l'instabilité et, par égalisation des pentes à l'origine, un critère de stabilité morphologique qui indique que le maintien de celle-ci requiert en toutes circonstances un rapport gradient thermique à l'interface sur vitesse de croissance supérieur à une valeur minimale.

Ce critère prédisant le seuil de surfusion constitutionnelle fut ensuite amélioré par Mullins et Sekerka [22], dans un travail devenu classique, qui testèrent la stabilité linéaire du résultat précédent en étudiant la réponse de l'interface à une petite perturbation, et obtinrent l'équation d'évolution de l'amplitude de la perturbation prenant, au voisinage du seuil, une forme exponentielle. Lorsque la relation de dispersion $\tau(\omega)$ est positive, la perturbation s'amplifie et l'instabilité se propage dans le liquide. En revanche, lorsque $\tau(\omega)$ est négative, la perturbation régresse et est amortie. Le signe de la relation de dispersion résulte de trois termes antagonistes :

• un terme de capillarité toujours négatif puisque créer de la surface a un coût en énergie libre. De plus, le gradient thermique étant plus élevé au sommet d'une perturbation s'avançant dans la phase liquide qu'au col, la chaleur y afflue plus rapidement et par conséquent le refond, dans un effet stabilisateur manifeste du gradient thermique du côté du liquide ;

• un terme de gradient thermique pondéré sur les deux phases par les conductivités thermiques, qui peut être positif ou négatif ;

• un terme lié à la présence de soluté, toujours positif et donc déstabilisateur.

Si l'on omet dans cette expression la présence de soluté (soit $C_\infty=0$), il apparaît qu'une instabilité ne peut se développer dans le liquide que si $\partial T_L/\partial z<0$, en plein accord avec le bon sens. Dans ce cas, le temps caractéristique de propagation de l'instabilité, pour la composante de Fourier de longueur d'onde minimale, est très inférieur au temps de refroidissement intrinsèque et au temps caractéristique d'avancée du front de solidification. Ce qui signifie, très concrètement, que lorsqu'une telle instabilité se produit, l'expérimentateur n'a pas le temps de procéder à un ajustement du gradient thermique ni de la vitesse de croissance. Cette instabilité de l'interface de solidification se produit pour toutes les composantes de Fourier dont la longueur d'onde est comprise entre d'une part, le rayon r du cristal (au-dessus de ce rayon il est impossible à la perturbation de se propager puisqu'il n'y a pas la place physique pour diffuser le soluté) et d'autre part cette limite fixée par l'effet de capillarité (au-dessous de laquelle la création de surface n'est pas énergétiquement favorisée) et l'effet du gradient thermique moyenné, qui pour des cristaux de KCl ou de KPb_2Cl_5 purs est de l'ordre du micron. L'effet déstabilisateur de la ségrégation solutale est tangible puisque dans la relation de dispersion on voit bien que l'instabilité peut se propager dans le liquide même avec un gradient thermique positif. La solution préconisée par Mullins-Sekerka [22] conduit à un dilemme cornélien pour l'expérimentateur : s'il faut en effet maintenir élevé le gradient thermique au voisinage de l'interface de solidification, comment éviter une forte non linéarité de température dans le cristal en cours de croissance, responsable de contraintes thermiques potentiellement destructrices ?

<u>Références</u>

[1] H. Rickert, *Electrochemistry of Solids, An Introduction,* Springer-Verlag, 1982, page 11 notamment.

[2] H. Schmalzried, *Chemical kinetics of solids*, 1995, pages 21-27, sur la nécessité d'introduire les unités de construction pour la définition du potentiel chimique des défauts ponctuels.
[3] Felix A. Kröger, *The chemistry of imperfect crystals*, North-Holland Publ. Co., 1964, pages 207-210.
[4] Schottky introduit la notion de « molécule de réseau » (*Gittermolekül*) comme unité de construction de référence, avec Ulich et Wagner dans, *Thermodynamik*, Springer, 1929, en allemand.
[5] O. Knacke, O. Kubaschewski, K. Hesselmann (Eds.), in : Thermochemical Properties of Inorganic Substances, 2nd Edition, Springer-Verlag, Berlin•Heidelberg•New York, volumes 1 and 2 (1991).
[6] I. Barin, G. Platzki, in : Thermochemical data of pure substances, volume I & II, 3rd edition, VCH, Weinheim•New York•Basel•Cambridge•Tokyo, (1995).
[7] R. G. Parr, W. Yang, *Density-functional theory of atoms and molecules*, Oxford University Press, 1989, chapitres 4 et 5.
[8] Voir les ouvrages cités dans Lupis, *Chemical thermodynamics of materials*, 1983, à la fin du chapitre 8, page 232.
[9] Alain Gerschel, *Liaisons intermoléculaires – Les forces en jeu dans la matière condensée*, Savoirs actuels, Editions du CNRS/Interéditions, 1995, pages 204-206.
[10] Chapitre 3 dans G. Grimwall, *Thermophysical properties of materials*, North-Holland Publ. Co., 1986.
[11] J. Friedel, *Electronic structure of primary solid solutions in metals*, Advances in Physics, P. M. Supplement, october 1954, 446-507, lire l'appendice notamment ; *Deviations from Vegard's law*, ser. 7, vol. 46, n° 376, may 1955, 514-516, pour une correction à l'article précédent.
[12] C. H. P. Lupis, *Chemical thermodynamics of materials*, 1983, pages 161-163, 170-175, chapitres 7 et 9 d'une façon générale.
[13] Excellent paragraphe dans C. H. P. Lupis, *Chemical thermodynamics of materials*, 1983, pages 241-243.
[14] J. D. Eshelby, Acta Metallurgica, vol. 3, september 1955, 487-490-, etc.
[15] Felix A. Kröger, The chemistry of imperfect crystals, North-Holland Publ. Co., 1964, pages 146-151, 201-202, 257-295, 784-788.
[16] Felix A. Kröger, The chemistry of imperfect crystals, North-Holland Publ. Co., 1964, pages 146-151, 784-788.
[17] R. O. Watts, I. J. McGee, Liquid state chemical physics, John Wiley & Sons, 1976, chapitre 10, page 291.
[18] L. O. Wilson, J. Cryst. Growth, 44 (1978) 247-250/371-376.
[19] J. J. Favier, Acta Metal., 29 (1981) 197-204/205-214.

[20] M. T. Cohen-Adad *et al.*, J. Phase Eq., 22 (4) (2001) 379-385.
[21] W. A. Tiller, K. A. Jackson, J. W. Rutter et B. Chalmers, Acta Metal., 1 (1953) 428.
[22] W. W. Mullins et R. F. Sekerka, J. Appl. Phys., 35 (1964) 444.