



**HAL**  
open science

## Méthodes de cristallogenèse par solidification pour l'élaboration de cristaux massifs

Matias Velazquez, Philippe Veber

► **To cite this version:**

Matias Velazquez, Philippe Veber. Méthodes de cristallogenèse par solidification pour l'élaboration de cristaux massifs. Doctorat. 7ème Journées Nationales des Cristaux pour l'Optique, Rennes, France. 2015, pp.21. cel-01186676

**HAL Id: cel-01186676**

**<https://cel.hal.science/cel-01186676>**

Submitted on 27 Aug 2015

**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

## Méthodes de cristallogenèse par solidification pour l'élaboration de cristaux massifs

7<sup>ème</sup> Journées Nationales des Cristaux pour l'Optique, Rennes, 7-9/07/2015

Matias Velazquez et Philippe Veber

Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux, ICMCB-CNRS UPR 9048

Résumé - Ce tutoriel comporte un aperçu panoramique d'une quinzaine de méthodes d'élaboration de cristaux massifs par solidification dirigée, et donne des indications générales pour le choix de la méthode, notamment en fonction des propriétés physiques et physicochimiques intrinsèques du cristal, elles-mêmes rangées en propriétés thermodynamiques ou cinétiques :

i- nature et paramètres thermodynamiques de la fusion ( $T_f$ ,  $\Delta H_f$ ,  $\Delta S_f$ ), transitions de phases au refroidissement (1<sup>er</sup>-2<sup>ème</sup> ordre, destructives ou induisant du maillage), potentiels redox successifs dans les systèmes à valence mixte en fonction de la température (T) et de la pression en oxygène ( $p_{O_2}$ ), pression de vapeur ( $p_v$ ) de la phase liquide (et le cas échéant de la phase solide), tensions de surface solide-liquide/liquide-gaz ( $\sigma$ ), masse volumique des phases liquide et solide, avec éventuellement l'anisotropie d'expansion thermique pour la phase solide, chaleur spécifique ( $C_p$ ) des phases liquide et solide, modules de dureté/cisaillement et coefficients de Poisson (E, G,  $\nu$ ), transparence et pouvoir émissif des phases liquide et solide, énergies libres de dissolution ( $\Delta G_d$ ) en phases liquide et solide ;

ii- conductivité thermique des phases liquide et solide ( $\kappa$ ), viscosité ( $\eta$ ) de la phase liquide, plasticité du cristal, coefficient de diffusion solutale (D) dans les phases liquide et solide.

Quelques considérations techniques sont évoquées quant aux choix du type de chauffage (résistif, inductif, radiatif) adapté à la température et au gradient thermique requis, de creuset (réactivité, forme, scellé ou non) et d'atmosphère (nature du gaz,  $p_i$  en système fermé, débit(s) en système ouvert, etc.). De nombreux exemples de recherche et développement de cristaux massifs, de compositions nouvelles ou bien à volume agrandi et de qualité améliorée, pour la photonique en général, l'optique et les lasers en particulier sont présentés. Plusieurs classifications des méthodes de cristallogenèse sont détaillées, par caractère statique ou dirigé, par nature de l'état

fondu initial pur ou dilué, par type, refroidissement normal ou à nivellement de zone, par longueur de pont liquide avec ou sans apport solutal, régime de transport solutal en phase liquide et cinétique de diffusion solutale dans les deux phases. Quelques avantages et inconvénients méthodologiques des techniques les plus répandues dans l'industrie (Bridgman, Czochralski) sont précisés et la fusion de zone présentée également comme un outil d'exploration intéressant en science des matériaux. Un bref historique des évolutions techniques les plus marquantes tout au long du 20<sup>ème</sup> siècle (Bridgman, Stockbarger, Stöber-Strong, HEM, Czochralski, Kyropoulos) est présenté, ainsi qu'une discussion sur le dopage des cristaux par partition liquide/solide et ses conséquences en termes de profils de concentration (notamment pour les hautes puissances laser), de stabilité morphologique de l'interface de solidification et de choix des conditions de croissance qui en découle. Dans les méthodes de Bridgman et de fusion de zone, les avantages et inconvénients à utiliser une configuration horizontale ou verticale sont donnés. Des exemples d'application à des cas réputés difficiles sont passés en revue. Des cristaux taillés à façon peuvent être obtenus par la méthode EFG, et il est aussi possible de combiner la méthode des flux avec des méthodes de solidification dirigée, normale ou à nivellement de zone (flux-fusion de zone, flux-Bridgman, flux-Czochralski).

### Introduction, quelques éléments théoriques

(d2) Les motivations conduisant à l'élaboration de cristaux massifs ont été détaillées dans [1].

(d4-d10) En ingénierie des procédés de cristallogénèse, le système est contraint par les deux premiers principes de la thermodynamique, les lois régissant les processus dissipatifs et un ensemble de conditions aux limites traduisant des principes de conservation ou des couplages entre les différents champs ( $T$ ,  $x$ , ...) [2]. Le premier principe de la thermodynamique débouche sur une série de contraintes s'exprimant sous la forme d'une égalité de potentiels chimiques.

(d5) On pense en premier lieu aux diagrammes d'Ellingham, originels ou modifiés, qui apportent de nombreuses indications pour le choix du creuset (métal inerte, métal noble, alumine, carbone vitreux, pBN, quartz, etc.) et le choix de l'atmosphère de croissance (gaz pur ou mélange tampon, pression statique ou flux contrôlé, etc.).

(d6) La variation d'entropie de fusion conditionne en grande partie la transition rugueuse lorsque le cristal a la même composition que celle du liquide [3], et en

croissance en solution, le facteur de Jackson se calcule de la même manière avec la variation d'entropie de dissolution au lieu de celle de fusion. Les facteurs de Jackson critiques pour la transition rugueuse sont modifiés par l'apparition de nouvelles interactions dans la solution. Dans la série de cristaux montrés sur la diapositive, seul le  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$ , qui présente le plus petit facteur de Jackson, ne facette pas dans des conditions proches de l'équilibre.

(d7) Enfin, parmi les grandeurs thermodynamiques les plus fondamentales en croissance cristalline figurent le subsolidus, le liquidus et le solidus, faisant intervenir les énergies libres de dissolution à l'état solide et à l'état liquide. La pente du liquidus, à savoir la dérivée  $dT/dx$  dans un diagramme d'équilibres de phases (T,x) à pression fixée, s'avère également capitale pour la stabilité morphologique de l'interface de solidification, l'intensité du couplage thermosolutal et le rendement en cristallisation à partir d'un bain fondu de composition différente de celui du cristal.

(d9) Les lois de Fourier (qui régit l'évacuation de la chaleur latente de solidification), Fick et Navier-Stokes, sans parler de l'équation de la magnétohydrodynamique, comportent des non linéarités très fortes en température (présence de termes radiatifs en  $T^4$ ), moins fortes en composition (*via* le coefficient d'échange convectif), et sont couplées entre elles par des conditions aux limites précises aux interfaces liquide-solide (couplage thermosolutal, notamment), cristal-creuset et liquide-creuset. Les nombres de la mécanique des fluides, qui apparaissent dans les équations adimensionalisées, traduisent un rapport d'amplitude entre deux phénomènes : le nombre de Grashof exprime le rapport d'intensité entre les forces d'Archimède et celles de viscosité, le nombre de Péclet solutal le rapport d'intensité entre transport convectif et transport diffusif. Il faut donc connaître explicitement les propriétés thermodynamiques et cinétiques sur les domaines de température, composition et pression explorés dans le procédé, pour parvenir convenablement à le simuler numériquement. Dans le cas des matériaux nouveaux, n'ayant pas fait au préalable l'objet d'une campagne de caractérisation massive, parfois tellement nouveaux que leur structure cristalline n'est pas encore connue, on procède par essai et erreur pour optimiser les paramètres de la croissance. Ceci peut parfois donner l'impression aux non-initiés d'une pratique expérimentale, impliquant la mise en œuvre de phénomènes possédant des non linéarités très fortes (en température, en contraintes de cisaillement et en concentration de dislocations), essentiellement basée sur l'empirisme, avec une reproductibilité faible eu égard, entre autres, à la sensibilité aux conditions initiales. Dans le cristal, les processus irréversibles les plus lents produiront le plus d'entropie [4] et diminueront par conséquent sa qualité finale, si l'on définit sa

qualité globale  $Q$  comme  $Q = (|\Delta_e S| - \Delta_i S) / |\Delta_e S|$ , avec  $\Delta_e S$  l'entropie cédée au milieu extérieur par le liquide initial (donnée par le théorème de Carnot-Clausius pour un système fermé et approximativement  $\approx \Delta S_f$ ) et  $\Delta_i S$  la production d'entropie générée par tous les processus irréversibles dans le cristal intégrée sur son volume et sur la durée du tirage et du refroidissement.

(d11) La classification basée sur deux grands types de profils de macropartition solutale a été détaillée également dans [1,5].

(d12) On remarque le changement de courbure, dans les méthodes à apport solutal, du profil de concentration axiale qui peut trahir, lorsqu'on l'observe dans les méthodes à refroidissement normal, une contamination « externe » par le creuset, les céramiques réfractaires ou dans le four lui-même.

(d13) Les profils de concentration en dopant ont des conséquences technologiques importantes en laser à solide haute puissance, comme l'écrivent ces laséristes qui déplorent l'absence de cristaux de YAG:Nd<sup>3+</sup> à profil de concentration hyperbolique optimisé pour leur stratégie de pompage. Nous verrons dans ce tutoriel qu'il est possible de combiner semi-finitude du liquide et apport solutal, comme dans les techniques de Czochralski à double creuset.

(d14-d19) L'instabilité morphologique de l'interface de solidification a été expliquée dans [1,5]. Nous y revenons en d31.

(d20-d22) Un autre aspect fondamental pour l'obtention de cristaux pour l'optique de très bonne qualité réside dans les contraintes thermiques [6-8]. Celles-ci résultent de plusieurs contributions antagonistes et sont fonction de la distance de solidification. Une des vertus pédagogiques du modèle d'Indenbom est de les montrer. Pour des rayons inférieurs à une certaine valeur permettant de négliger les dérivées croisées, l'expression de la contrainte axiale (ou longitudinale) au cœur du cristal révèle son extrême sensibilité aux variations de température. Deux cristaux présentant « à vue d'œil » une même cartographie thermique peuvent s'avérer très différents du point de vue de la distribution des contraintes. Pour exprimer la dérivée seconde de la température, on part de l'équation de Fourier stationnaire, avec le bilan de l'énergie dissipée par radiation et par échange convectif à la surface du cristal. La relation de proportionnalité flux-force motrice permet d'isoler cette dérivée seconde et de l'injecter dans l'expression précédente, ce qui fait apparaître un terme positif –donc de traction- résultant de la dissipation, un terme négatif –donc de compression- résultant de l'angle d'ouverture conique du cristal dans les premiers stades de solidification et un terme dont le signe dépend du coefficient  $d\kappa_S/dT$ , qui peut être négatif (comme dans le cas du Si) ou positif (comme dans le cas du KCl). Un quatrième terme, compressif, peut

s'ajouter avec l'absorption d'une partie du rayonnement de corps noir dans le four de croissance (nous n'abordons pas ici les contraintes résultant de l'interaction cristal-creuset, inclusion-cristal, de la distribution chimique, du poids du cristal, etc.). L'importance relative de chacun de ces termes varie avec  $z$  et il n'est pas impossible qu'ils se compensent exactement pour certaines valeurs de  $z$ . Les équipementiers de cristallogenèse proposent des fours de tirage permettant de contrôler la forme du cristal de manière à minimiser les contraintes thermiques. On peut (doit ?) aussi procéder à un recuit thermique, ici dans la zone basse du four (de type Bridgman vertical) dont le facteur de forme (ou d'aspect) est optimisé et dont la construction se fait avec un bloc homogénéiseur thermique, généralement en acier. La conductivité thermique de ce dernier, supérieure à celle de l'air, lisse et atténue le profil de température.

(d23) La croissance Bridgman de  $\text{KPb}_2\text{Cl}_5$  dopé ion de terre rare illustre bien l'effet du terme compressif. En 2001, une croissance avec faible angle d'ouverture conique permettait d'obtenir un cristal non fracturé, tandis qu'en 2006, l'utilisation d'un capillaire étroit ( $\phi=300 \mu\text{m}$ ) suivi d'un angle d'ouverture conique élevé débouche sur un cristal fracturé dès les premiers stades de croissance.

(d24) Ces modestes rappels théoriques mettent en exergue les principales propriétés physiques ou chimiques intrinsèques des matériaux utilisés ainsi que les paramètres extrinsèques laissés au choix plus ou moins libre de l'expérimentateur. Il importe de savoir distinguer une propriété thermodynamique, résultant de l'état d'équilibre du système, d'une propriété cinétique, caractérisant une dissipation et un processus irréversible dans le système. Parmi ces propriétés, la tension de surface liquide-solide (et sa dépendance en température), la viscosité du liquide, la variation d'enthalpie à la fusion et la conductivité thermique du cristal, le coefficient de partition à l'équilibre et les coefficients de diffusion en phases liquide et solide du soluté agissent à plusieurs niveaux du procédé. Les paramètres les plus décisifs fixés par l'expérimentateur sont les gradients thermiques (axial et radial), le rayon du cristal (limité en dernière instance par une fraction de celui du creuset, mais le nombre de Grashof varie en  $r^3$ , celui de Péclet solutal en  $r^{3/2}$  et la contrainte de cisaillement à la périphérie du cristal en  $r^2$ ), la vitesse de tirage et la vitesse de rotation. Cette dernière impacte tout à la fois l'épaisseur de la couche limite de diffusion en amont de l'interface de solidification, la forme macroscopique du cristal obtenu et l'amortissement des ondes de chaleur radiales, de la surface vers le cœur du cristal et de fréquence égale à cette vitesse de rotation, résultant de l'asymétrie du mode de chauffage [8]. En moyenne sur de longues périodes de temps, elle rend plus symétrique le refroidissement du cristal.

L'épaisseur sur laquelle ces ondes de chaleur se propagent diminue quand la vitesse de rotation augmente. Typiquement, la vitesse de rotation doit être supérieure à  $2\pi/\tau_{0,r}$  avec  $\tau_{0,r}$  le temps de refroidissement radial intrinsèque du cristal. Nous verrons également quelques exemples dans ce qui suit de contrôles possibles du profil d'apport solutal visant à obtenir des distributions en dopant optimales. En outre, il faut comparer les différences des valeurs prises par ces fonctions, et de leurs dépendances en température et composition, entre l'état solide, l'état liquide et le creuset, par exemple, pour anticiper un chemin facile de diffusion de la chaleur, ou encore l'apparition d'une contrainte thermomécanique entre le creuset et le cristal. Enfin, signalons l'importance du vecteur de Burgers  $b$  et de l'énergie d'activation de formation et propagation d'un coin (*kink atom*) ( $\sim E_{act}$  de la diffusion des lacunes dans le cristal) dans les modèles de déformation plastique (fluage) par propagation de dislocations. Dans les monocristaux massifs, les lois de fluage ne sont pas linéaires et le fluage de Nabarro (ou Herring-Nabarro, par migration de défauts ponctuels) reste négligeable par rapport au fluage de type Orowan (par glissement ou montée de dislocation).

(d26-d29) La classification a été détaillée en [1,5]. Si l'on omet les méthodes de croissance cristalline permettant un traitement en ligne (température, filtration et ultra-sons) de la solution pour contrôler la population de germes critiques, on peut dire que le transport thermique étant plus rapide que celui de matière, les procédés de solidification dirigée dont la force motrice principale se trouve dans le gradient thermique possèdent des vitesses de cristallisation plus élevées que leurs analogues à gradient de composition. Les gradients thermiques typiques en Czochralski et Bridgman s'élèvent à 10-30°C/cm, mais il peut être nécessaire de les augmenter (critère de stabilité, ou surfusion initiale très forte, comme dans certains borates) à 50-100°C/cm, voire plus dans des cas exceptionnels et tant que leurs propriétés mécaniques le permettent. En croissance en flux, les gradients thermiques sont réduits à moins de 1°C/cm. Dans la méthode Czochralski « faible gradient » au contraire de la méthode Czochralski classique, les gradients thermiques sont ramenés à 1°C/cm, nous en verrons quelques exemples ci-après. En fusion de zone par concentration de rayonnement, les valeurs dépendent énormément des propriétés radiatives et de conduction comparées du cristal et de la phase liquide : nous avons mesuré des gradients au voisinage de l'interface de solidification de 155°C/cm dans  $\text{SrFeO}_{2.5}$ , 160°C/cm dans  $\text{Ba}_2\text{LaFeNb}_4\text{O}_{15}$ , 125°C/cm dans  $\text{MnWO}_4$ , 50-100°C/cm dans  $\text{BaFe}_3\text{O}(\text{PO}_4)_3$ , à l'aide d'un pyromètre optique. Enfin, il faut souligner un avantage présent dans quasiment toutes les méthodes de solidification dirigée : l'affinement de

l'ensemencement par goulot d'étranglement permettant la sélection d'un germe monocristallin à faible taux de dislocations.

### De Bridgman à l'ACRT

(d31) Percy W. Bridgman (1882-1961) est probablement l'un des derniers grands thermodynamiciens « classiques » du 20<sup>ème</sup> siècle, expérimentateur inspiré et surtout connu pour ses travaux dans le domaine de la production de hautes pressions, qui lui ont valu le prix Nobel en décembre 1946. Il a été le premier à concevoir des dispositifs expérimentaux permettant d'atteindre des pressions allant jusqu'à 485000 atm, de façon reproductible et stable. Ces dispositifs lui ont ensuite permis de mesurer les propriétés mécaniques (compressibilité, viscosité, élasticité  $C_{ij}$ ), structurales (polymorphisme) et de transport (résistivités électrique et thermique) dans les domaines haute pression des diagrammes d'équilibres de phase de nombreux composés (plus d'une centaine): métaux, composés organiques, silice, glace, etc. C'est dans le cadre de ses travaux, où il a eu besoin de monocristaux de métaux de taille suffisante et de haute pureté pour en caractériser les propriétés physiques intrinsèques et leur anisotropie éventuelle, qu'il a donc été amené à concevoir une méthode de croissance, vers 1923 [9,10]. Dans la méthode de Bridgman, le passage de l'état de cristallisation initial, pulvérulent, à l'état de cristallisation final, monocristallin, s'effectue par destruction de l'état de cristallisation initial au moyen de deux changements d'état : fusion puis cristallisation à partir de la phase fondue, pure ou dopée. Elle nécessite la mise en œuvre d'un gradient de température, dans lequel le liquide est déplacé, de manière à extraire la chaleur latente de solidification et permettre la croissance spatiale du cristal à vitesse contrôlée par maintien d'une interface de solidification dont la morphologie doit autant que possible rester stable. Au départ, la croissance par cette méthode ne requérait pas de germes : Bridgman avait imaginé un tube capillaire dans lequel la nucléation initiait le début de la cristallisation, qui cheminait par un capillaire, ou goulot d'étranglement, pour favoriser la sélection d'un germe unique et de bonne qualité (par élimination des dislocations). Aujourd'hui, il existe des fours transparents (en Suprasil) à visée au travers de creusets opaques (comme le pBN) permettant de maîtriser le démarrage de la croissance sur un germe cristallographiquement orienté, dans la limite d'un rayonnement de corps noir visible ( $T < 600^\circ\text{C}$ ). Sur le schéma, on voit un deuxième réservoir dans lequel Bridgman procédait à une purification des métaux par dégazage réducteur, en chauffant sous vide le métal fondu. Il a également proposé de doubler l'extérieur du capillaire d'une



couche métallique, comme le Cu, afin de favoriser la dissipation de la chaleur latente. La vitesse de translation (typiquement 0.3-10 mm/h) du creuset contenant la phase liquide est conditionnée par la vitesse à laquelle la chaleur latente de solidification peut se propager dans le cristal d'une part, par la quantité de chaleur latente elle-même d'autre part. Si la vitesse de translation est trop rapide, alors l'interface peut ne pas rester morphologiquement stable et une partie de la chaleur latente reste emmagasinée sous la forme de défauts (« chaleur non compensée » de Clausius). Lorsque la déstabilisation morphologique de l'interface se produit, le système cherche à accroître sa surface d'échange et intersections de surfaces pour distribuer uniformément une partie de la chaleur latente, ce qui conduit à une croissance granulaire, cellulaire voire dendritique fournissant les états de haute énergie de surface et de ligne requis pour conserver une fraction de l'énergie libre disponible. L'augmentation de l'occupation du nombre d'états de plus haute énergie (par rapport à ceux de l'interface plane) disponibles entraîne une augmentation de la densité d'énergie de surface et linéique. Cette distribution de la source de chaleur latente correspond donc à un mélange « intime » au niveau de l'interface de solidification, qui raccourcit les chemins de transport et abaisse en moyenne les gradients thermiques. Le massif solidifié s'avère complètement polycristallin et par conséquent inutilisable pour de nombreuses applications en optique (lasers et ONL, notamment). La morphologie adoptée par l'interface, compatible avec les champs thermique et solutal, est celle qui débouche sur la vitesse de production d'entropie la plus basse, sans toutefois faire complètement disparaître les surfusions induisant cette déstabilisation.

(d32-d34) La première modification marquante est due à Stockbarger [11], qui a monté deux zones de chauffage indépendantes séparées par une zone dite « adiabatique », car constituée d'un isolant thermique (comme la Stumatite), permettant d'une part de localiser l'interface de solidification dans cette zone, d'autre part d'ajuster la valeur du gradient thermique à l'interface (critère de stabilité, pour éviter les effets néfastes d'une surfusion de constitution trop élevée). Cette modification est restée dans l'histoire de la technique car développée encore aujourd'hui et omniprésente en croissance Bridgman, si bien que l'on parle de méthode Bridgman-Stockbarger. Un exemple est donné avec ce four (construit au LICB-Dijon) installé actuellement à l'ICMCB-Pessac, qui compte quatre zones de chauffages indépendantes et une zone adiabatique au milieu. Les éléments chauffants sont en MoSi<sub>2</sub>, permettant d'atteindre des températures élevées (1500°C maximum, 1300°C en utilisation courante), il s'agit donc d'un chauffage résistif rendant possible un meilleur contrôle, à de telles températures, du gradient thermique axial. En outre,

dans cet appareil, grâce à un presse-étoupe thermiquement isolé, étanche aux courants d'air et installé en bas du four ainsi qu'une vis sans fin, le four se translate de bas en haut, et non la canne supportant le creuset de haut en bas, ce qui permet de s'affranchir des conséquences des vibrations basse fréquence. L'interface de solidification se déplace de bas en haut, et non le liquide ni le cristal de haut en bas. Un autre four Bridgman vertical, également configuré avec du chauffage résistif (éléments carbone graphite), monté à l'ICMCB-Pessac, est présenté sur cette diapositive. Le cylindre creux rouge renferme une bobine magnétique et son système de refroidissement à eau appliquant un champ magnétique atteignant jusqu'à 0.5 T statique et orienté dans la direction de croissance. On exploite en effet dans les liquides semiconducteurs ou métalliques, la force de Lorentz appliquée aux électrons des couches les plus externes pour générer des mouvements de convection à l'interface de solidification qui vont compenser la convection d'Archimède, dite « naturelle », pour aplanir cette interface et limiter la formation de dislocations dans les cristaux. L'isolation thermique des fours est capitale. Par exemple, toute variation de température de fréquence inférieure à  $2\pi/\tau_{0,z}$  avec  $\tau_{0,z}$  le temps de refroidissement axial intrinsèque du liquide entraîne une interférence avec l'interface de solidification dont la vitesse peut alors varier de manière incontrôlée.

(d35) L'idée de déplacer le four n'est pas récente, mais Stöber a proposé de tout immobiliser et de refroidir le liquide contenu dans un creuset hémisphérique en contact avec un puits thermique, en métal refroidi par eau. Ce procédé est efficace lorsque le cristal possède une anisotropie marquée de conduction thermique (cristal de symétrie quadratique ou hexagonale). En revanche, à mesure que le cristal croît, le chemin à parcourir par la chaleur s'allonge, le cristal lui-même lisse le gradient thermique (par sa seule conductivité thermique, en général supérieure à celle de l'air), lequel devient incontrôlable. Strong mentionne des fins de cristaux tirés opaques [12]. Pour éviter d'une part les contraintes thermiques liées à la différence de température entre le haut et le bas du cristal, et d'autre part les contraintes thermomécaniques liées à la différence des coefficients de contraction thermique du creuset et du cristal, il propose deux étapes supplémentaires. Dans un premier temps, il rééquilibre la température du cristal en abaissant le bloc métallique (puits thermique), puis dans un deuxième temps, grâce à un mécanisme de bascule de l'ensemble du four, il démoule le cristal à haute température sur un support ondulé. Ainsi ont été élaborés des monocristaux de KCl, KBr, et NaCl de  $\sim 1.2$  L.

(d36) L'aboutissement logique ultime de cette évolution technologique reste à ce jour la méthode de l'échangeur thermique, dont l'acronyme anglais est « HEM » (pour

*Heat-Exchanger Method*). Viechnicki et Schmidt ont décidé de placer le germe monocristallin sur un bloc échangeur thermique refroidi par He gazeux (ou Ar, quand les finances ne le permettent pas...), dont le flux contrôlé permet de maintenir un gradient thermique stable tout au long de la croissance [13]. L'He présente en effet un coefficient d'échange thermique et une conductivité thermique à 727°C tellement plus élevés (d'un facteur au moins égal à 10) que ceux de l'Ar ou de l'azote que son utilisation comme gaz de balayage en analyse thermique à plus de 500°C est fortement déconseillée. Au début, cette méthode n'a donné des résultats concluants qu'avec des composés simples, mais elle reste une méthode de choix en particulier pour l'obtention de cristaux de large diamètre. Une température constante, l'absence de mouvement et des contraintes thermiques faibles figurent parmi ses avantages les plus cités. Les inconvénients se trouvent principalement dans la pollution du liquide par le creuset, une ségrégation radiale des impuretés, des fins de tirage difficiles à contrôler et des contraintes thermomécaniques induites par le creuset. Nous sommes donc passés de la méthode Bridgman à la méthode HEM en déplaçant non plus le liquide dans son creuset mais l'interface de solidification de bas en haut.

(d37-d38) Abordons maintenant les cas réputés difficiles, à savoir les cristaux volatiles (ou dont la phase liquide est volatile), les cristaux à fusion non congruente ou bien présentant une ou plusieurs transition(s) de phase pendant le refroidissement. Concernant les premiers, un ordre de grandeur à retenir est  $P_v \approx 10^{-3}$  atm, la pression de vapeur du KCl à sa température de fusion, 800°C. En système ouvert, ou bien dans une enceinte de plusieurs dizaines de litres avec des points froids, la phase liquide se volatilise et vient se condenser sur toutes les parties froides du four. A  $P_v \approx 10^{-4}$  atm, le liquide est légèrement volatile mais cet aspect ne pose pas de difficultés insurmontables. Pour des pressions de vapeur n'excédant pas 3 atm on peut travailler en ampoule scellées, épaisses, en quartz ou en Ta, pour réduire le volume de travail. On peut aussi remédier aux problèmes de volatilisation par « contre-volatilisation » du constituant volatile (ici du Cd), en plaçant une source de ce dernier dans l'enceinte, à la température telle que la pression de vapeur saturante au niveau de la surface du bain fondu le maintienne à la composition chimique désirée, et ce en fonction de la distance de solidification. Il est tout aussi possible d'ajouter un excès de Cd directement dans le mélange de départ, qui fixe la pression de vapeur en se sublimant et/ou se volatilisant, et permet la croissance de cristaux massifs parfaitement stœchiométriques et de bonne qualité. En général, pour atteindre, dans ces situations, et maintenir un état stationnaire entre le liquide, le cristal et la phase gazeuse, il est préférable d'opter pour la configuration horizontale, dans laquelle la distance entre la

vapeur et l'interface de solidification reste constante pendant tout le parcours de l'interface, alors que cette distance varie évidemment en configuration verticale.

(d39) Quand la pression de vapeur devient plus élevée et qu'on ne peut pas la contrôler par un simple ajout de constituant chimique, il est possible dans certains cas, d'encapsuler la phase volatile dans du  $B_2O_3$ , dont la température de ramollissement est assez basse (450°C), de sorte qu'à 550°C le  $B_2O_3$  coule suffisamment pour enrober tout le matériau à faire croître. La croissance du cristal se fait à l'intérieur du  $B_2O_3$  qui, en s'interposant entre le creuset et le cristal, atténue considérablement les contraintes thermomécaniques et élimine la nucléation parasite sur les parois du creuset [14]. Le creuset en pBN (nitrure de bore pyrolytique) possédant une structure cristalline en feuillet, ce sont les couches de pBN qui sont éliminées (par glissement de plans cristallographiques) lors du refroidissement ultime du  $B_2O_3$  et le creuset s'amincit au fil des expériences.

(d40-d41) Concernant les composés à fusion non congruente et/ou à transition(s) de phases au refroidissement, il est possible de préparer un mélange de départ non stœchiométrique judicieusement choisi, si le diagramme de phase est favorable en termes de rendement en cristallisation, de manière à faire croître directement la phase voulue, à partir de l'état fondu, sur une hauteur estimée à partir des équilibres thermodynamiques successifs. Ici, la méthode de Bridgman est combinée à celle des flux, mais en auto-flux et à forte concentration. La configuration verticale facilite la séparation du mélange eutectique final du cristal à fusion non congruente. Dans certains cas, les difficultés provoquées par la surfusion de constitution très élevée sont surmontées par la méthode du creuset à rotation alternée accélérée (acronyme anglais ACRT, pour *Accelerated Crucible Rotation Technique*). Le codopage par un ion optiquement inactif peut parfois stabiliser la phase voulue lorsque celle-ci présente un polymorphisme très riche. C'est le cas de  $KPb_2Cl_5$  monoclinique substitué  $Rb^+$ , ou de la zirconne cubique stabilisée  $Y^{3+}$  ou  $Ca^{2+}$ .

(d42-d44) Les trois diapositives suivantes montrent de nombreux exemples d'application de la méthode Bridgman, très prisée pour la croissance d'halogénures pour l'optique non linéaire, les lasers à solide ou les dispositifs exploitant la scintillation.

Bridgman, Czochralski, Kyropoulos ?

(d45) A l'époque à laquelle Bridgman mettait au point sa méthode de croissance, deux méthodes à refroidissement normal étaient bien connues : celle de Czochralski, dans

laquelle le cristal est tiré vers le haut à partir d'un bain fondu fixe dans son creuset fixe, et celle de Kyropoulos, dans la même configuration que celle de Czochralski mais dans laquelle liquide, creuset et cristal restent immobiles et l'interface de solidification se déplace de haut en bas par diminution régulée de la température. Plus tard, Musatov fera évoluer la technique Kyropoulos en ajoutant un four auxiliaire au niveau de la partie refroidie du cristal en cours de croissance, ainsi qu'une meilleure isolation latérale pour empêcher la cristallisation parasite sur la paroi du creuset, tandis que Bagdassarov fera évoluer la méthode de Bridgman avec une configuration horizontale [15]. On comprend alors que la méthode de Kyropoulos est à la méthode de Czochralski, ce que la méthode de Stöber est à la méthode de Bridgman : une méthode de déplacement d'interface liquide-solide en sens opposé à celui de l'élément dynamique originel (creuset contenant le liquide en Bridgman, cristal en Czochralski).

(d46) Les deux méthodes, de Bridgman et de Czochralski, sont les plus répandues dans l'industrie car elles permettent des croissances relativement rapides, avec étape initiale d'étranglement possible pour sélectionner un germe unique de très bonne qualité, débouchant sur des cristaux de grande taille et assez purs. Les principaux inconvénients à utiliser la première plutôt que la seconde résident dans la plus grande difficulté àensemencer une croissance et dans l'utilisation d'un creuset avec les éventuelles contraintes thermomécaniques et le démoulage post-croissance qu'il entraîne. Pour les semiconducteurs dont la solidification s'accompagne d'une expansion thermique, le problème paraît insoluble et les cristaux se fracturent et présentent des concentrations en dislocations supérieures à  $10^3 \text{ cm}^{-2}$ . En revanche, la méthode de Bridgman présente un rendement en cristallisation de 100% et reste relativement simple à mettre en œuvre. En configuration horizontale, on obtient un meilleur équilibre entre la phase gazeuse et la phase liquide, notamment à l'interface de solidification, une élimination plus facile des impuretés volatiles et une convection d'Archimède moins intense [15]. Comme toute méthode horizontale, il faut gérer le nivellement mécanique dû à la discontinuité de masse volumique entre la phase liquide et le cristal. La méthode Czochralski offre la possibilité de stopper le tirage à n'importe quel moment et d'extraire le cristal obtenu, n'emploie pas de creuset pour contenir le cristal (pas de contrainte thermomécanique ni démoulage périlleux), mais reste limitée dans le cas des matériaux à réponse plastique (fluage) près du point de fusion car elle reproduit les conditions d'un essai de traction du cristal sous l'effet de son propre poids. La méthode Kyropoulos est utilisée pour la simplicité de l'appareillage, son gradient thermique plus faible à l'interface de solidification et la possibilité qu'elle offre de faire adopter au cristal la forme du creuset.

## De Czochralski à la méthode double creuset

(d48) Cette diapositive montre une machine de tirage Czochralski moderne, montée avec un chauffage inductif fixe (générateur Hüttinger, fréquence 20-100 kHz, inversement proportionnelle à la longueur de pénétration du champ électrique voulue) et une balance de précision pour suivre la trempe du germe initial, la masse de cristal solidifié et le décrochage du cristal final. L'atmosphère est contrôlée grâce à un tombac assurant l'étanchéité du four pendant l'extraction ascendante du cristal.

(d49-d52) De nombreux cristaux fluorures et oxydes pour l'optique, les lasers, l'isolation optique sont élaborés par cette méthode, mais aussi des molybdates (plusieurs centaines de grammes) pour bolomètres cryogéniques à chaleur-scintillation ou des oxyphosphates pour substrats potentiellement employés en microélectronique. Les vanadates de terre rare de grande dimension s'avèrent difficiles à élaborer car le bain fondu est très opaque, entraînant une moindre évacuation de la chaleur latente et requérant un gradient thermique élevé. Des monocristaux de  $Gd_{0.81}Yb_{0.19}F_3$ , à fusion non congruente ont été obtenus en Czochralski à partir d'un bain fondu de composition différente de celle du cristal, en creuset Ir, sous atmosphère  $CF_4$  haute pureté à 2 mm/h et 10 rpm, avec un chauffage inductif ( $T \approx 1168-1235^\circ C$ ) [16].

(d53-d55) Dans la méthode Czochralski à faible gradient thermique, les gradients thermiques sont abaissés à  $1^\circ C/cm$  grâce à plusieurs zones de chauffages indépendantes et un chemisage platine qui permet d'une part, d'atténuer les gradients thermiques grâce à la réflectivité optique et la conductivité thermique du platine et, d'autre part, de récupérer les éventuels composants volatiles potentiellement onéreux, comme certains isotopes utilisés en bolométrie cryogénique à chaleur-scintillation. Qui dit faibles gradients dit moins de contraintes thermoélastiques dit taux de dislocations plus faibles, comme dans  $CdWO_4$ , élaboré ici dans une direction de clivage pour obtenir des substrats (010). Afin d'assurer une stabilité thermique quasi-parfaite des fours, ces derniers sont montés dans une cuve verticale en acier inox à double peau pour le refroidissement par eau. Des cristaux de 500 g de  $ZnMoO_4$ , extrêmement difficiles à élaborer du fait de leur fort facettage et d'une symétrie triclinique, et des cristaux de plusieurs dizaines de kg de  $Bi_4Ge_3O_{12}$  ont été obtenus pour la recherche de déclin double bêta sans neutrino ou des applications en scintillation.

(d56) Dans  $Bi_4Ge_3O_{12}$ , l'augmentation de la vitesse de tirage exacerbe le facettage. En effet, en Czochralski faible gradient, des vitesses faibles entraînent une coexistence, dans ces deux systèmes,  $Bi_4Ge_3O_{12}$  et  $Bi_{12}GeO_{20}$ , de zones rugueuses et facettées à

l'interface de solidification, et à l'interface desquelles des inclusions s'incorporent au cristal, compromettant les applications escomptées. En Czochralski classique, le facettage est supprimé par un gradient thermique élevé et/ou une réduction de la vitesse de cristallisation pour donner une interface rugueuse. En Czochralski faible gradient, toute la surface de cristallisation est rendue facettée pour les besoins de l'utilisation ultérieure du cristal, par élévation de la vitesse à 9 mm/h. Il va sans dire que ces choix de paramètres ne sont couronnés de succès que parce que ces cristaux restent non dopés et qu'ils ne surfondent pas beaucoup. Dans  $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ , la volatilisation importante de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  et les écarts à la stœchiométrie qu'elle provoque a conduit au choix de la méthode à faible gradient. De plus, les cristaux de diamètre supérieur à 3 cm tirés en Czochralski traditionnel craquent au refroidissement. Les inclusions d'impuretés aux interfaces entre zones rugueuses et zones facettées sont à l'origine de domaines optiquement inhomogènes. Au final, les cristaux obtenus en Czochralski faible gradient présentent des taux de dislocations très faibles et 100 fois inférieurs à ceux des cristaux « classiques »,  $10 \text{ cm}^{-2}$  contre  $10^3\text{-}10^4 \text{ cm}^{-2}$ .

(d57) Dans  $\text{TeO}_2$ , la croissance Czochralski orientée [110] dans un gradient  $10^\circ\text{C}/\text{cm}$  mène à la formation de cristaux non facettés avec une section arrondie. Les défauts typiques se constituent de dislocations en teneur relativement élevée ( $10^3\text{-}10^4 \text{ cm}^{-2}$  et plus) et de contraintes thermoélastiques résiduelles élevées caractérisées par une biaxialité optique induite, notamment dans les parties périphériques du cristal. Or, les composants requis pour les applications acousto-optiques doivent être dépourvus de telles contraintes résiduelles. Les auteurs de ces travaux abaissent le gradient thermique à  $1\text{-}2^\circ\text{C}/\text{cm}$  pour produire des cristaux facettés faiblement contraints et optiquement homogènes, avec une densité de dislocations 10 à 100 fois plus faible. Cependant, le faible gradient favorise la viscosité élevée du liquide, qui a une propension à polymériser et donc à piéger des bulles près de l'interface de solidification, rédhibitoires pour les applications. Il s'avère donc nécessaire de maintenir un faible gradient près de l'interface et une température élevée loin de l'interface, dans le fond du creuset, ce qui conduit les auteurs à introduire une dissymétrie spatiotemporelle de chauffage.

(d58) La méthode de l'auto-creuset, ou du « creuset froid », évite toute contamination à haute température par le creuset, mais reste surtout appliquée pour des matériaux à température de fusion élevée ( $\sim 2300^\circ\text{C}$  et plus) et à excellente tenue thermomécanique. Sa mise en œuvre reste difficile et les tirages délicats, notamment pour éviter les turbulences en phase gazeuse au voisinage du bain, du fait de gradients thermiques considérables. La fusion initiale se fait par amorçage grâce à des copeaux

métalliques qui couplent avec le champ électrique produit par les bobines, entrent en fusion, chauffent l'oxyde réfractaire à faire croître par transmission de la chaleur latente de fusion et abaissent ainsi sa résistivité électrique, ce qui en retour le rend plus sensible au champ électrique, chauffe encore plus, et finit par fondre en laissant tout autour du creuset en cuivre refroidi par eau une sorte de « peau » pulvérulente constituée du même matériau que le cristal à obtenir. Des monocristaux de zircone ou de sesquioxyde de scandium avec une qualité cristalline moyenne, conséquence des fortes contraintes thermiques, ont été obtenus. En effet, même s'il est possible de fixer un gradient thermique stable et constant, dès que le cristal bouge, par translation et/ou rotation, il est soumis à un gradient de température variable.

(d59-d60) La méthode Stepanov (acronyme anglais EFG, pour *Edge-defined Film-fed Growth*) permet d'élaborer des pièces monocristallines taillées à façon [17]. Jean-Louis Santailier (CEA) : « Cette méthode de croissance cristalline à partir du bain fondu d'un matériau congruent, permet d'obtenir des formes différentes du cylindre. Le procédé EFG (ou Stepanov) est dérivé de la méthode Czochralski. Il se différencie de cette dernière par l'ajout d'une filière dans le bain fondu du matériau. La filière possède un ou plusieurs éléments capillaires qui ont pour but de faire remonter le liquide au sommet de la filière. Après contact d'un germe monocristallin avec sa phase liquide présente au sommet de la filière, il s'établit un ménisque liquide qui met en jeu les conditions de mouillage et de tension superficielle du couple matériau de filière/germe monocristallin. La forme du sommet de la filière va « imposer » au liquide qui se refroidit lors du déplacement du germe dans le gradient thermique de l'installation une forme au monocristal en formation. Ainsi des formes simples telles que les tubes, les plaques, des carrés sont couramment élaborés par cette technique. La méthode a été développée sur des oxydes à haute température de fusion (2051°C) tel que le saphir ( $Al_2O_3$ ). Cette méthode peut s'appliquer à beaucoup de famille de matériaux à conditions de trouver les bonnes compatibilités entre les matériaux. Les avantages de la méthode sont que :

- le cristal se solidifie sans contact ;
- le gradient thermique imposé au cristal est faible et très bien contrôlé au niveau de l'interface solide/liquide ;
- les vitesses de cristallisation sont importantes du fait de la faible contribution de la chaleur latente sur des petites sections, typiquement de l'ordre du mm/mn (à comparer au mm/h pour les autres procédés) ;
- les cristaux de grande longueur (400 à 500 mm) et de faible section (par exemple 40 mm x 4 mm) sont très facilement réalisés ;



- les pièces élaborées ont des dimensions proches du produit fini et nécessitent peu de conditionnement ;
- les états de surface sont de bonne qualité ;
- la croissance simultanée de plusieurs cristaux au cours du même essai est possible, donc très intéressant en termes de productivité.

*Des méthodes plus sophistiquées, qui mettent en œuvre plusieurs mouvements (2 translations et une rotation) combinés avec une filière spécifique permettent des formes complexes. Des dômes creux en saphir (photos DTEN/CEA-G ex-CEREM) ont été réalisés. »*

La méthode a été appliquée au vanadate d'yttrium pour contourner le problème des croissances radiales rapides dues à la faible conductivité thermique du matériau opaque et au facettage important. Des wafers de 5 cm de diamètre de  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ont été obtenus.

(d61) La méthode Czochralski peut être, sinon combinée à la méthode de croissance en flux, en tous cas modifiée en méthode à nivellement de zone, grâce à de nombreux dispositifs ingénieux de double creuset dont les avantages et inconvénients sont discutés dans la littérature qui suit. Lu<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> dopé Ce<sup>3+</sup> présente le désavantage d'une distribution en dopant inhomogène ( $k_0=0.2$ ). Sa température de fusion très élevée (2150°C) est proche de celle du creuset Ir. L'apport solutal, selon un schéma de nivellement de zone bien connu (concentration  $C_0$  à chaque interface côté solide et concentration  $C_0/k_0$  dans le bain), se fait par élévation du creuset extérieur en cours de croissance. Les cristaux obtenus présentent un profil de concentration en Ce<sup>3+</sup> à peu près constant.

(d62) La pression de vapeur élevée du TeO<sub>2</sub> au point de fusion de Bi<sub>2</sub>TeO<sub>5</sub> et le clivage facile selon (100) imposent des difficultés à la croissance de ce cristal. La méthode Czochralski double creuset permet de résoudre la première difficulté, et une vitesse de rotation faible combinée à un ensemencement orienté approprié de minimiser la seconde. La partie « extérieure » du double creuset contient un léger excès de TeO<sub>2</sub> qui se volatilise dans les premiers instants de la fusion et fixe la pression de vapeur de la phase gazeuse au voisinage de l'interface liquide-solide.

(d63) L'apport solutal dans le cas du YAG:Nd<sup>3+</sup> se fait plus simplement par injection de poudre.

(d64) Le schéma du nivellement de zone («  $C_0-C_0/k_0-C_0$  ») s'applique à la croissance de AsGa:In en creuset BN ou quartz, avec une technique de transfert de bain fondu par remontée du creuset bas à une vitesse compensant la vitesse d'extraction du cristal. Les mérites d'un circuit de fluide semi-torique par rapport à un doigt rectiligne

sont discutés par les auteurs indiqués sur la diapositive. On retrouve ici la problématique de l'encapsulation par  $B_2O_3$ , déjà abordée à la diapositive 39.

### De Verneuil à la méthode LHPG

(d66-d67) La méthode de Verneuil consiste à injecter une poudre de manière contrôlée dans la flamme d'un chalumeau oxyhydrique. Les gouttelettes qui se forment se déposent sur un germe monocristallin. Lorsque la goutte liquide est suffisamment stable, la canne supportant le germe est translattée de haut en bas et la « perte » de liquide par extraction du cristal est compensée par l'apport de matériau par injection de poudre. Cette méthode, simple et rapide ( $\sim$ cm/h), évite le contact liquide-creuset à haute température mais induit de très forts gradients thermiques du fait des pertes par radiation. Elle est donc destinée aux cristaux réfractaires à très bonne tenue thermomécanique comme l'alumine, la magnésie ou l'oxyde de titane  $TiO_2$ .

(d68-d71) Les diapositives suivantes montrent plusieurs dispositifs de fusion de zone verticale associée à un four à image. Les filaments de lampes halogènes ou à arc court dans le Xe sont placés au foyer principal de miroirs ellipsoïdaux dont les foyers secondaires sont confondus et recueillent le rayonnement par focalisation sur un volume de l'ordre de 0.125 à 1  $cm^3$  voire plus. L'extrémité d'un barreau d'alimentation polycristallin fritté amené dans ce volume fond et forme une goutte déposée sur un germe monocristallin (ou polycristallin lors du premier essai). Les forces de tension superficielle assurent la stabilité du pont liquide entre les deux barreaux animés d'un mouvement de rotation opposée. Le tirage du cristal peut se faire par translation vers le bas de la canne inférieure, compensée par une translation vers le bas de la canne supérieure alimentant la zone fondue (fours NEC, Canon, Cyberstar), ou bien par translation vers le haut du système optique compensée par une translation vers le haut de la canne supérieure (fours CSI), laissant à hauteur fixe le cristal en cours de formation et évitant beaucoup de vibrations mécaniques basse fréquence. Les miroirs des fours CSI sont en effet beaucoup plus légers (aluminium recouvert d'une plaque de silice refroidi par des ventilateurs contre alliage lourd recouvert d'or  $\approx 10-30 \mu m$  - refroidi par eau dans les fours NEC ou Cyberstar). En outre, le passage de deux à quatre lampes et miroirs rend la distribution de température beaucoup plus symétrique et permet de diviser par deux la vitesse de rotation pour une longueur de pénétration donnée de l'onde de chaleur (en première approximation, cette épaisseur d'ondulation de chaleur décroît en  $\omega^{-1/2}$ ). Ces opérations s'effectuent dans un tube en quartz sous atmosphère contrôlée (avec une tuyauterie tout inox et l'éventail des gaz commerciaux

disponibles –Ar, CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>– on peut facilement balayer une gamme de pression partielle en oxygène allant de 5×10<sup>-6</sup> à 9 atm). La fusion de zone verticale présente l'intérêt d'éviter le contact à haute température entre le liquide et un creuset (pas de contamination chimique), d'optimiser la surface d'échange entre le liquide et la phase gazeuse et d'ajuster très rapidement les équilibres d'oxydoréduction à haute température, de contrôler l'espacement de deux interfaces proches l'une de l'autre. Par contre, la préparation d'un barreau d'alimentation suffisamment dense et rectiligne peut s'avérer fastidieuse et du fait de la focalisation du rayonnement des lampes halogènes, les gradients thermiques sont plus élevés qu'en méthodes de Czochralski ou Bridgman traditionnelles. Il faut de plus que le matériau à faire fondre absorbe le rayonnement de corps noir émis par les lampes, coupé par la transmittance des bulbes en quartz. D'autres modes de chauffage existent, par bombardement électronique, décharge de gaz (plasma), induction haute fréquence, résistor plan platine ou iridium, laser CO<sub>2</sub> (méthode LHPG, acronyme anglais de *Laser Heated Pedestal Growth* [18]).

(d72) Cette méthode a permis l'élaboration d'un nombre incalculable d'oxydes monocristallins et parfois de bicristaux dont l'évolution des joints symétriques de flexion permet de remonter aux tensions interfaciales.

(d73-d74) Elle offre également la possibilité d'explorer les surfaces de cristallisation primaire des diagrammes d'équilibre de phases [1], et de cristalliser, grâce au gradient thermique axial élevé, des matériaux composites à microstructure eutectique orientée lamellaire ou fibreuse, selon la règle du « 1/π ».

(d75-d76) La remarquable qualité microstructurale des eutectiques lamellaires NiO-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et NiO-ZrO<sub>2</sub> suggère que des *wafers* de NiO pourraient être utilisés pour une croissance par épitaxie en phase liquide de couches épaisses de zircon ou d'Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

(d77-d78) Le système CuGeO<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> ne forme pas à proprement parler un eutectique mais une microstructure de type fibreux a été obtenue et, par dissolution ultérieure du SiO<sub>2</sub> au HF, ouvre la voie à l'élaboration de métamatériaux et de cristaux photoniques synthétiques.

(d79-d80) Dans l'eutectique ZrO<sub>2</sub>-CaZrO<sub>3</sub> l'Er<sup>3+</sup> se dissout trois fois plus dans la zircon cubique stabilisée Ca<sup>2+</sup> que dans CaZrO<sub>3</sub>, et ces physiciens aragonais sont parvenus à guider l'émission de l'Er<sup>3+</sup> dans les lamelles de l'eutectique, exploitant la différence d'indice entre les deux composants de l'eutectique.

(d81) En Czochralski à chauffage inductif dans un creuset Ir, il n'était pas possible de faire circuler de l'O<sub>2</sub> ni de contrecarrer la volatilisation importante du Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, et par conséquent de contrôler la composition de cristaux GSGG dopés Yb<sup>3+</sup> pour application laser. La méthode de fusion de zone verticale en four à image s'est présentée à ces

auteurs comme une alternative adéquate pour l'obtention de monocristaux de grenats LuGG, YGG, LuSGG, YSGG et GSGG.

(d82) Des wafers de 2.5 cm de diamètre de  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ont été obtenus.

(d83) Un bel exemple de cristal à fusion non congruente, Mg<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub>, élaboré par combinaison des méthodes de fusion de zone et de croissance en flux haute température (acronyme anglais TSFZ, pour *Travelling Solvent Floating Zone*). Dans ce but, une pastille de solvant, ici le liquide de composition péritectique, est d'abord fondue et soudée par dissolution du barreau d'alimentation au foyer du four à image. Pour permettre au transfert de soluté de se produire, par diffusion et par convection, la vitesse de tirage doit être diminuée et les mouvements de rotation augmentés. La calcite CaCO<sub>3</sub>, cristal pour l'optique s'il en est, présente une pression de vapeur de 100 atm en équilibre avec le CO<sub>2</sub> à sa température de fusion. L'utilisation d'un solvant de Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> abaisse le point de fusion et un chauffage résistif par bande Pt trouée de manière à laisser passer le liquide ont conduit à l'élaboration de cristaux de calcite de taille centimétrique.

(d84) Une autre application fameuse de la méthode TSFZ, pour les grenats magnétiques et magnéto-optiques dans l'infrarouge.

(d85-d87) Le chauffage par laser CO<sub>2</sub> permet de former des fibres monocristallines en inversant le sens du tirage (vers le haut) à des vitesses plus rapides par rapport à la fusion de zone présentée juste avant [18]. Il s'agit de la méthode LHPG. De très nombreuses compositions de sesquioxides de terres rares pour les lasers ont été obtenues et la possibilité de croître des fibres à gradient de composition, économisant le nombre de tirages nécessaires pour l'élaboration de plusieurs échantillons de composition variable, a été démontrée. Ici, l'apport solutal se fait grâce à un profil linéairement croissant de teneur en dopant.

(d88) Enfin, la méthode du  $\mu$ -pulling down décrite en [18] permet d'augmenter significativement, par rapport aux technologies de four à image, les vitesses de tirage et de progresser vers des matériaux composites à microstructure eutectique de périodicité plus petite, pour la synthèse de cristaux photoniques.

Pour conclure, en balayant trois axes de développement technologique (*Bridgman(-Stockbarger)→Stöber-Strong→HEM→Bridgman-flux(ACRT)/Czochralski→Skull melting→Kyropoulos→EFG→Double-crucible Czochralski/Verneuil→Fusion de zone→TSFZ→LHPG*), nous avons montré les innombrables possibilités s'offrant à l'expérimentateur pour obtenir de cristaux préformés de grande taille, à gradient de concentration ou à concentration homogène, de cristaux composites (eutectiques ou

non), incluant les cristaux à fusion non congruente, à phase liquide volatile ou à transition de phase structurale au cours du refroidissement. Ce tutoriel n'a pas épuisé toutes ces possibilités technologiques, puisqu'il n'a par exemple pas traité la croissance en flux, qui permet d'obtenir des cristaux de plusieurs kg, ni la méthode VGF (pour *Vertical Gradient Freezing*), et n'a fait qu'effleurer les méthodes LHPG et  $\mu$ -pulling down [18].

## Références

- [1] Matias Velazquez et Philippe Veber, *Cristaux sur mesure*, L'Actualité Chimique, 387-389 (2014) 85-91.
- [2] Pierre le Goff, *Mise en équations d'un problème de génie chimie*, Techniques de l'Ingénieur, traité Génie des procédés, J 1 020 (1965) 1-5.
- [3] Matias Velazquez, *Pourquoi des monocristaux ?*, 2010 (<https://cel.archives-ouvertes.fr/cel-00625672/en/>), pages 30-34.
- [4] G. Lesoult et M. Turpin, *Étude théorique sur la croissance des eutectiques lamellaires*, Mémoires scientifiques de la revue de métallurgie, LXVI (9) (1969) 619-631.
- [5] Matias Velazquez, *Limite de solubilité et ségrégation solutale en croissance de cristaux massifs dopés ions de terre rare pour l'optique*, 2013 (<http://cel.archives-ouvertes.fr/cel-00934568>).
- [6] Johannes Völkl, *Stress in the cooling crystal*, Handbook of crystal growth (Ed. D. T. J. Hurle), Volume 2, Chapter 14, (1994) 821-874.
- [7] O. A. Louchev, S. Kumaragurubaran, S. Takekawa et K. Kitamura, *J. Cryst. Growth*, 273 (2004) 320-328.
- [8] P. Penning, *Philips Research Reports*, R 338, 13 (1958) 79-97.
- [9] Percy W. Bridgman, *Proc. Amer. Acad.*, 58 (1923) 166-242. Bridgman a aussi écrit plusieurs livres de réflexions philosophiques sur la physique, dans lesquels il défend principalement le « point de vue opérationnaliste », qui peut être considéré comme un point de vue néo-positiviste logique poussé à l'extrême, dont la doctrine consiste à n'introduire dans les sciences que des concepts définis par un ensemble d'opérations expérimentales. Il ne reconnaissait à un terme scientifique de signification empirique que si l'on pouvait en donner une définition opérationnelle. Il s'agissait moins, pour lui, de définir un terme théorique (comme « électron » ou « spin ») en termes d'observables que de définir à l'aide de son « analyse opérationnelle » un terme observable en termes théoriques. Cette conception philosophique explique peut-être

ses difficultés épistémologiques avec la thermodynamique statistique. Lire, par exemple, *Reflections of a physicist*, Philosophical Library, New York, 2<sup>nd</sup> Edition, 1955.

[10] E. Monberg, *Bridgman and related growth techniques*, Handbook of crystal growth (Ed. D. T. J. Hurle), Volume 2, Chapter 2, (1994) 53-97.

[11] Donald C. Stockbarger, *The production of large single crystals of lithium fluoride*, Rev. Sci. Instr., 7 (1936) 133-136.

[12] John Strong, Phys. Rev., 36 (1930) 1663-1666.

[13] D. Viechnicki et F. Schmid, J. Cryst. Growth, 26 (1974) 162-164.

[14] K. Hoshikawa, H. Nakanishi, H. Kohda et M. Sasaura, J. Cryst. Growth, 94 (1989) 643-650.

[15] Mikayel Arzakantsyan, *Yb:YAG laser crystals with controlled doping distribution*, Thèse de doctorat de l'École Polytechnique, 21 mars 2013, notamment les chapitres 3 et 4.

[16] Valentyn Vasyliiev, Encarnacion G. Villora, Masaru Nakamura, Akira Sato et Kiyoshi Shimamura, Acta Crystallographica Section C : Crystal Structure Communications, C67 (2011) i7-i9.

[17] Fred Théodore, *Préformage de cristaux de saphir optique - Optimisation de la croissance hors fissuration par simulation numérique du problème thermomécanique*, Thèse de doctorat de l'INPG, 30 septembre 1998.

[18] Kheirreddine Lebbou, François Balembois et Jean-Marie Fourmigue, *Procédé de fabrication de fibres monocristallines*, Techniques de l'ingénieur, 4 - 2008, IN 81 - 1/16.