



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

Matias Velázquez et Philippe Veber

Phone : +33 (0)5 40 00 27 56 - Fax : +33 (0)5 40 00 27 61 - E-mail : velazquez@icmcb-bordeaux.cnrs.fr

7^{èmes} Journées Nationales des Cristaux pour l'Optique, Rennes, 7-9/07/2015

Intérêts des cristaux massifs pour la recherche

- caractérisation des propriétés physiques *intrinsèques* (non biaisées par la microstructure de l'échantillon : joints de grains, pores, etc.)
- détermination de l'*anisotropie* des propriétés physiques (propriétés tensorielles, dépendance en polarisation des sections efficaces d'absorption et d'émission, etc.), y compris dans des cristaux cubiques (groupe ponctuel, d_{hkl} , etc.)
- *concentration* de 10^{20} ions optiquement actifs *statiques* dans un volume de l'ordre du cm^3 , suivant un profil axial permettant de *répartir continûment la chaleur dissipée* dans le barreau laser sur toute sa longueur
- production de substrats pour les techniques de dépôt de couches minces

Plan

- Mise en équations d'un procédé de croissance cristalline :
 - *thermodynamique, cinétique, grandeurs conservées*
 - *macropartition solutale, déstabilisation morphologique de l'interface de solidification*
 - *aspect thermomécanique*
- Tentative de classification des méthodes de croissance par solidification :
 - *solidification « normale » versus nivellement de zone*
 - *Bridgman(-Stockbarger) → Stöber-Strong → HEM → Bridgman-flux(ACRT)*
 - *Czochralski → Skull-melting → Kyropoulos → EFG → Double-crucible Czochralski*
 - *Verneuil → Fusion de zone → TSFZ → LHPG*
- Exemples d'applications, incluant des cas difficiles :
 - *pression de vapeur élevée*
 - *fusion non congruente*
 - *polymorphisme*

Mise en équations d'un procédé de croissance cristalline par solidification

- 1^{er} principe de la thermodynamique → lois d'équilibres statiques

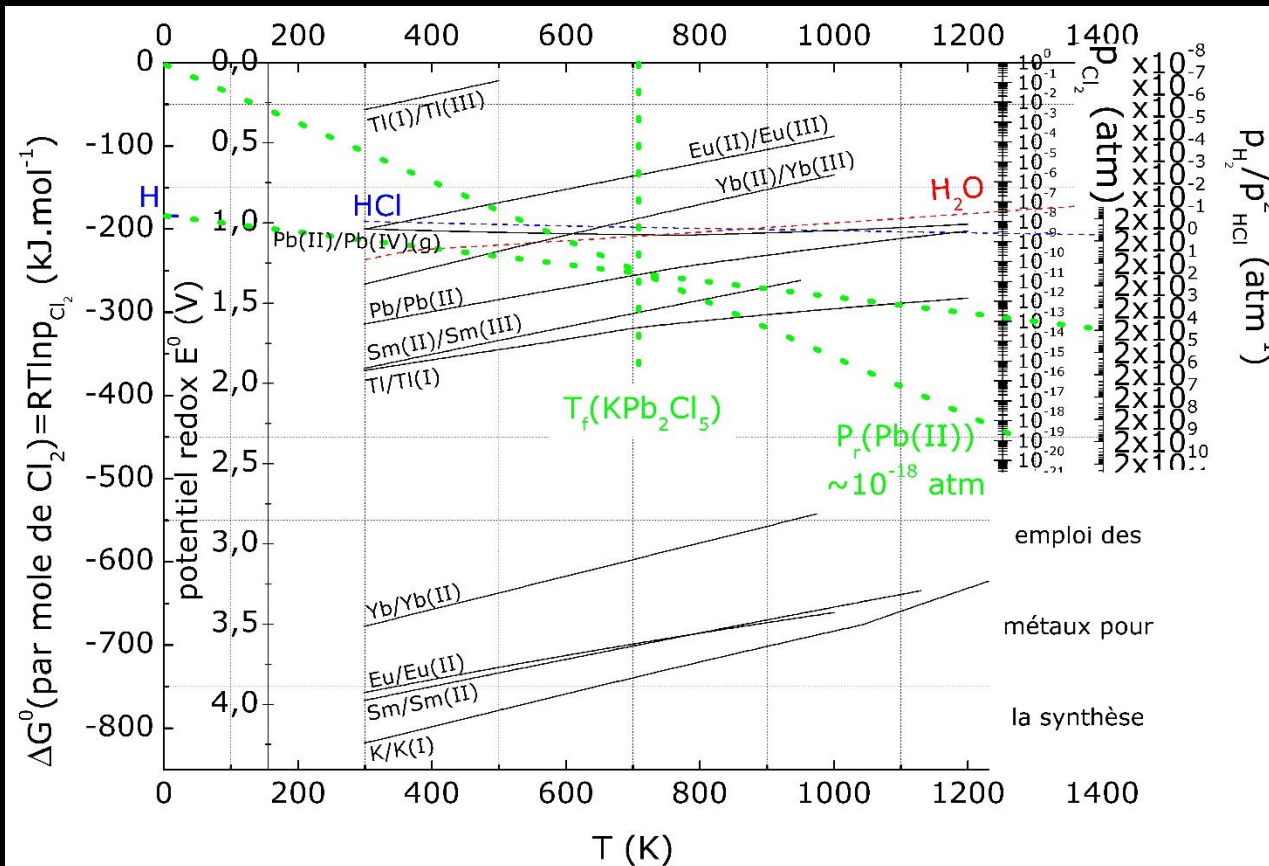
-réactivité chimique cristal/liquide-creuset (dissolution, réaction),
cristal/liquide-phase gazeuse (sublimation/volatilisation, équilibres rédox), creuset-
phase gazeuse (sublimation, équilibres rédox, réaction)

-équilibre de mouillage liquide-cristal-gaz et équilibre thermoélastique (loi de Hooke)

-équilibre de transition de phase dans le cristal

Cristallogenèse de chlorures en ampoule de silice scellée sous HCl

stabilité des états de valence possibles du Pb, du Tl, du K et de quelques terres rares dans les chlorures simples



- mélange tampon $P_{H_2}/P_{HCl}^2 \leq 10^4 \text{ atm}^{-1}$
HCl pureté 5N
- éviter les contacts avec l'Al
- aucun métal dit "inerte" (Pt, W, Ta, Mo) ne convient pour la synthèse sous HCl
- Pb(II) stable vis-à-vis de l'oxydation par la vapeur d'eau
- Eu(II) stable en présence de Pb(II)

- creusets en silice, stable sous HCl et Cl₂, facile à travailler au chalumeau, très faible expansion thermique

Facettage des cristaux bruts de croissance

Transition rugueuse de l'interface de solidification

$$\alpha_J = \frac{\Delta S_f \eta}{R Z}$$

Coordinnence moyenne dans le plan de croissance

Coordinnence dans le volume du cristal

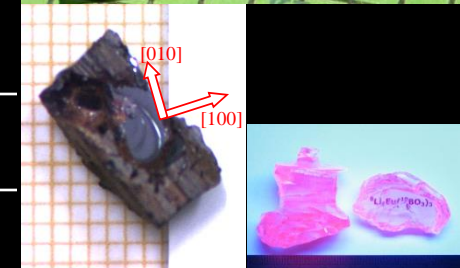
$\alpha < \alpha_C$

Interface rugueuse

$\alpha \geq \alpha_C$

Interface plane

composé	$\Delta S_f/R$	η/Z	α
<chem>Li2MoO4</chem>	5.9	1/3-3/4	2-4.4
<chem>KPb2Cl5</chem>	7.9	1/2-7/8	3.95-6.9
<chem>Tl3PbCl5</chem>	10.4	1/2-7/8	5.2-9.1
<chem>Tl3PbBr5</chem>	10	1/2-7/8	5-8.75
<chem>PbFe3O(PO4)3</chem>	12.3	0.7-0.9	8-12
<chem>Li6Eu(BO3)3</chem>	13.7	1/2-7/8	7-12
<chem>Ba2LaFeNb4O15</chem>	28	1/2-7/8	14-24.5



- Facettes observées en bon accord avec un comportement Ising 3D/2D ($\alpha_C=3.2/3.5$) ou champ moyen 2D ($\alpha_C=2$)
- Facettage pour des écarts à l'équilibre assez faibles : $\sim 2/3 RT_f$ pour KPb2Cl5 et Tl3PbCl5

Solubility limit and distribution coefficient

$$x_W^S \approx e^{\frac{\Delta S_{v,W}^S}{R}} e^{\left[\frac{(\mu_{Li_2WO_4}^{0,S} - \mu_{Li_2MoO_4}^{0,S}) - \Delta U_{lat} - 8\pi Gr_{Mo}(r_W - r_{Mo})^2}{RT} \right]}$$

W⁶⁺ solubility in solid state Li₂MoO₄

$$k_0 \approx e^{\left(\frac{\Delta S_{v,W}^S - \Delta S_{v,W}^l}{R} \right)} e^{\left[\frac{\Delta G_{m,Li_2WO_4} - \Delta G_{m,Li_2MoO_4} + \Delta H_{d,Li_2WO_4}^l - \Delta U_{lat} - 8\pi Gr_{Mo}(r_W - r_{Mo})^2}{RT} \right]}$$

W⁶⁺ distribution coefficient at the Li₂MoO₄ solidification interface

To work with ultrapure raw materials does not suffice :

- Crucibles and ceramics must not contaminate the melt
- Distribution coefficient of all impurities must be much lower than 1
- Starting materials (and recovered materials) must be purified by a molten zone process
- Crystals must be cut from selected parts where contamination is minimized

Mise en équations d'un procédé de croissance cristalline par solidification

- 1^{er} principe de la thermodynamique → lois d'équilibres statiques

- réactivité chimique cristal/liquide-creuset (dissolution, réaction), cristal/liquide-phase gazeuse (sublimation/volatilisation, équilibres rédox), creuset-phase gazeuse (sublimation, équilibres rédox, réaction)

- équilibre de mouillage liquide-cristal-gaz et équilibre thermoélastique (loi de Hooke)

- équilibre de transition de phase dans le cristal

- 2nd principe de la thermodynamique → lois cinétiques

- transport de chaleur (Fourier), de matière (Fick)

- transfert de matière et de chaleur (Navier-Stokes)

- déformation plastique au-dessus du seuil d'élasticité, puis du seuil de propagation de dislocations, et modèle associé (transport de lacunes, génération et mouvement de dislocations, formation de macles ou glissements de plans cristallographiques, précipités/inclusions, ...)

- magnétohydrodynamique (Chandrasekhar)

Transport/transfert de chaleur et de matière

à l'interface
liquide-ampoule

$$-\kappa_{amp.} \vec{\nabla} T_{amp.} = -\kappa_L \vec{\nabla} T_L + \vec{q}_{rad.}^L$$

à l'interface
de solidification

$$-\kappa_L \vec{\nabla} T_L = -\kappa_S \vec{\nabla} T_S + L \vec{v}_c$$

à l'interface
ampoule-four

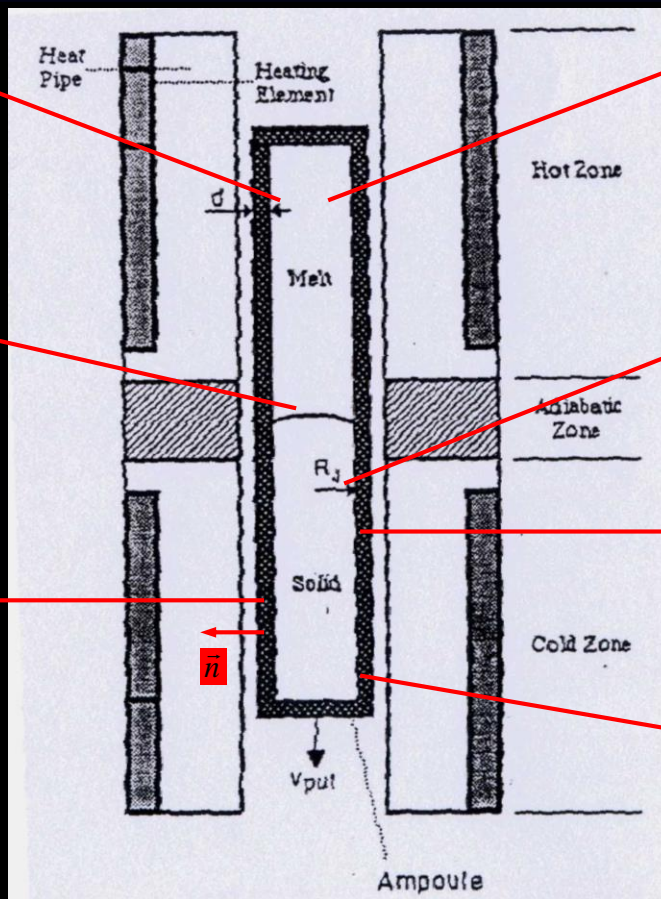
$$-\kappa_{amp.} \vec{\nabla} T_{amp.} \cdot \vec{n} = h(T)(T - T_{four}) + f(\varepsilon_{amp.}, \varepsilon_{four}) r_a \sigma_{S-B} T_f^2 (T^4 - T_{four}^4)$$

équation de la quantité de mouvement (Navier-Stokes)

$$\sqrt{Gr} \left(\frac{\partial \vec{v}}{\partial t} + \vec{v} \nabla \vec{v} \right) = -\nabla p + \nabla^2 \vec{v} - \sqrt{Gr} (T + \alpha_c C) \vec{g}$$

équation du transport solutal incluant la convection

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \vec{v} \nabla C = \frac{1}{Pe_c} \nabla^2 C$$



dans le liquide

$$\rho_L C_p^L \frac{\partial T}{\partial t} = \vec{\nabla} \cdot (\kappa_L \vec{\nabla} T - \vec{q}_{rad.}^L) + w_{ext.} - \frac{\kappa_L}{n^2 T_f^3 \sigma_{S-B} r_a} \vec{v} \cdot \vec{\nabla} T$$

dans le solide

$$\rho_S C_p^S \frac{\partial T}{\partial t} = \vec{\nabla} \cdot (\kappa_S \vec{\nabla} T - \vec{q}_{rad.}^S) + w_{ext.}$$

dans l'ampoule

$$\rho_{amp.} C_p^{amp.} \frac{\partial T}{\partial t} = \vec{\nabla} \cdot (\kappa_{amp.} \vec{\nabla} T - \vec{q}_{rad.}^{amp.}) + w_{ext.}$$

à l'interface
solide-ampoule

$$-\kappa_{amp.} \vec{\nabla} T_{amp.} = -\kappa_S \vec{\nabla} T_S + n^2 r_a \sigma_{S-B} T_f^3 \vec{q}_{rad.}^S$$

$$Gr = \rho^2 \alpha \delta T g r^3 / \mu^2$$

$$Pe_c = r (\alpha_c \delta T g r)^{1/2} / D_L$$

Mise en équations d'un procédé de croissance cristalline par solidification

- 1^{er} principe de la thermodynamique → lois d'équilibres statiques

- réactivité chimique cristal/liquide-creuset (dissolution, réaction), cristal/liquide-phase gazeuse (sublimation/volatilisation, équilibres rédox), creuset-phase gazeuse (sublimation, équilibres rédox, réaction)

- équilibre de mouillage liquide-cristal-gaz et équilibre thermoélastique (loi de Hooke)

- équilibre de transition de phase dans le cristal

- 2nd principe de la thermodynamique → lois cinétiques

- transport de chaleur (Fourier), de matière (Fick)

- transfert de matière et de chaleur (Navier-Stokes)

- déformation plastique au-dessus du seuil d'élasticité, puis du seuil de propagation de dislocations, et modèle associé (transport de lacunes, génération et mouvement de dislocations, formation de macles ou glissements de plans cristallographiques, précipités/inclusions, ...)

- magnétohydrodynamique (Chandrasekhar)

- conditions aux limites à chaque interface → bilans de grandeurs conservées

- conservation de l'énergie et du soluté à l'interface liquide-solide

- conservation de l'énergie aux interfaces cristal-creuset, creuset-atmosphère, creuset-four, liquide-atmosphère, ...

- conservation de la masse en phase liquide

Dopant concentration profiles in crystals grown from the melt : a tentative summary

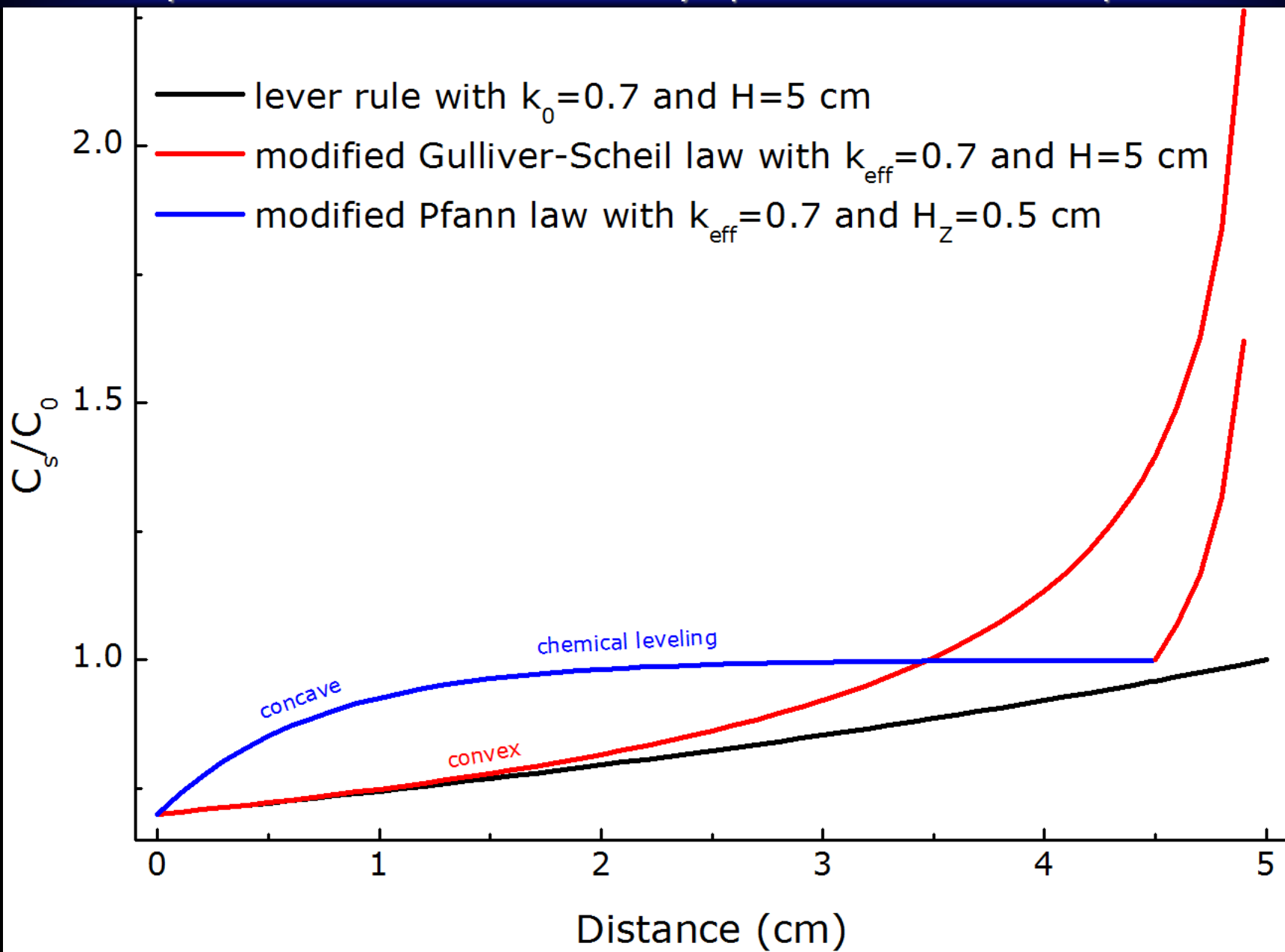
No solute feeding and semi-infinite liquid : Czochralski, Bridgman, Kyropoulos, etc.

Solute transport regime in the liquid →	Diffusive	Convecto-diffusive	Convective
Solute diffusion in the liquid and in the solid phases ↓	$\Delta = \delta v_c / D_L = 1$	$0 < \Delta = \delta v_c / D_L < 1$	$\Delta = \delta v_c / D_L = 0$
Fast	Transient : very short	Transient : very short	Transient : very short
	Stationary : lever rule	Stationary : lever rule	Stationary : lever rule
Slow $D_S \ll r v_c$ $D_L \ll \delta v_c$	Transient : Tiller « 1 » (1953), Pohl (1954), Favier (1981) (5)-ref. 2	Transient : BPS (1953), $k_0 C_0 < C_s < k_{\text{eff}} C_0$	Transient : very short
	Stationary : Tiller « 1 » (1953), Pohl (1954), Smith (1955), Favier (1981) (5)-ref. 2	Stationary : modified Gulliver-Scheil	Stationary : Gulliver (1922)-Scheil (1942)

Solute feeding and finite liquid : Verneuil, Floating zone, etc.

Solute transport regime in the liquid →	Diffusive	Convecto-diffusive	Convective
Solute diffusion in the liquid and in the solid phases ↓	$\Delta = \min(\delta, H_z) v_c / D_L > 5$	$1 < \Delta = \min(\delta, H_z) v_c / D_L < 5$	$\Delta = \min(\delta, H_z) v_c / D_L < 1$
Fast	Transient : very short	Transient : very short	Transient : very short
	Stationary : C_0	Stationary : C_0	Stationary : C_0
Slow $D_S \ll r v_c$ $D_L \ll H_z v_c$	Concave transient : Tiller « 2 » (1953), Favier (1981) (5)-ref. 2	S-shaped transient : BPS (1953), $k_0 C_0 < C_s < k_{\text{eff}} C_0$	Convex transient
	Stationary : Tiller « 2 » (1953), Favier (1981) (17)-ref. 1	Stationary : modified Pfann	Stationary : Pfann (1953)

Comparison between three widely spread concentration profiles



Power Scaling of End-Pumped Solid-State Rod Lasers by Longitudinal Dopant Concentration Gradients

Ralf Wilhelm, Maik Frede, and Dietmar Kracht

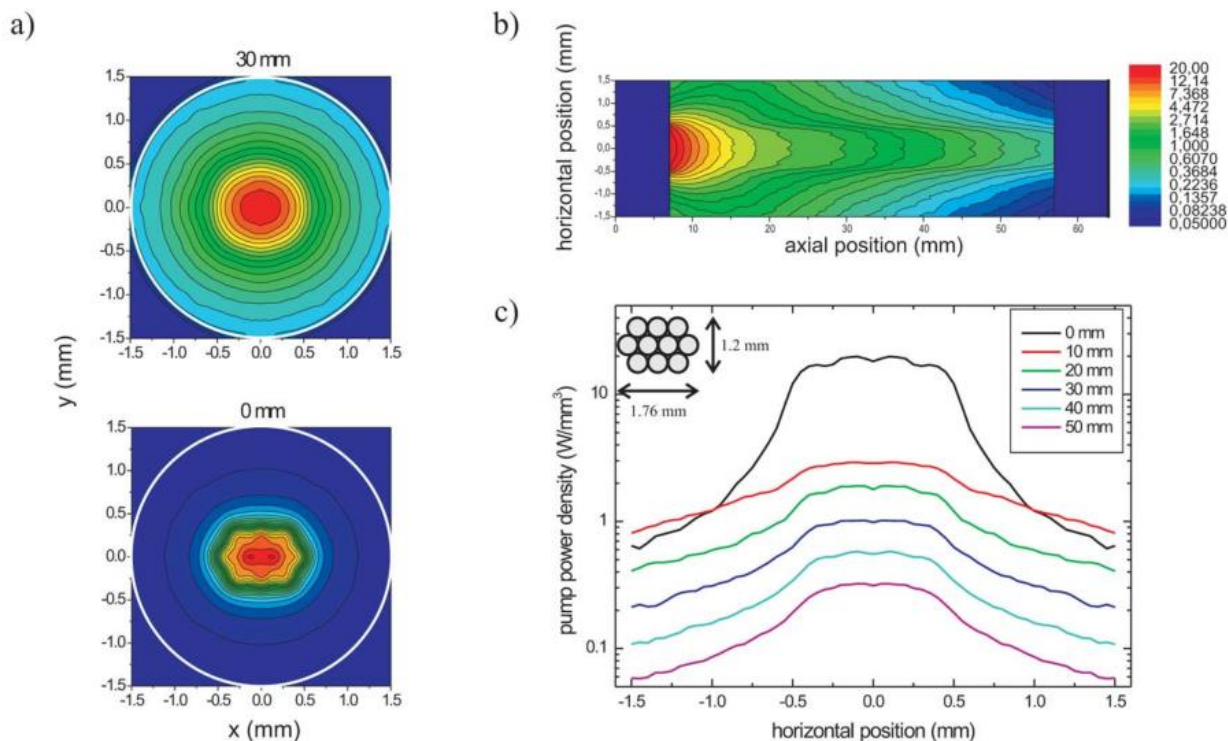
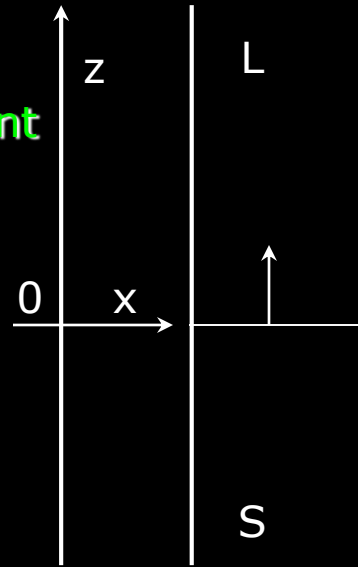


Fig. 1. Exemplary raytrace calculation for end-pumped rod crystal. (a) Transversal cuts through the pump light distribution. (b) Horizontal cut through the pump light distribution. (c) Spatial evolution of the pump light distribution.

No Bridgman grown YAG:Nd laser rod with hyperbolic concentration profile systematically available

Morphological instability by constitutional supercooling

- Non faceted growth (diffusion-controlled kinetics)
- Plane interface
- No convection
- κ , D , v_c , etc., are constant



Heat balance equation in each phase

$$\nabla^2 T_{L,S} = \frac{1}{\kappa_{L,S}} \frac{\partial T_{L,S}}{\partial t} = \frac{v_c}{\kappa_{L,S}} \frac{\partial T_{L,S}}{\partial z} \approx 0$$

Solute balance equation in the liquid phase

$$\nabla^2 C_L = -\frac{v_c}{D} \frac{\partial C_L}{\partial z}$$

Energy conservation at the liquid-solid interface

$$Lv_c = \kappa_S \frac{\partial T_S}{\partial z} - \kappa_L \frac{\partial T_L}{\partial z}$$

Solute conservation at the liquid-solid interface

$$(1 - k_0)C_L v_c = -D \frac{\partial C_L}{\partial z}$$

Continuity and thermosolutal coupling at the liquid-solid interface

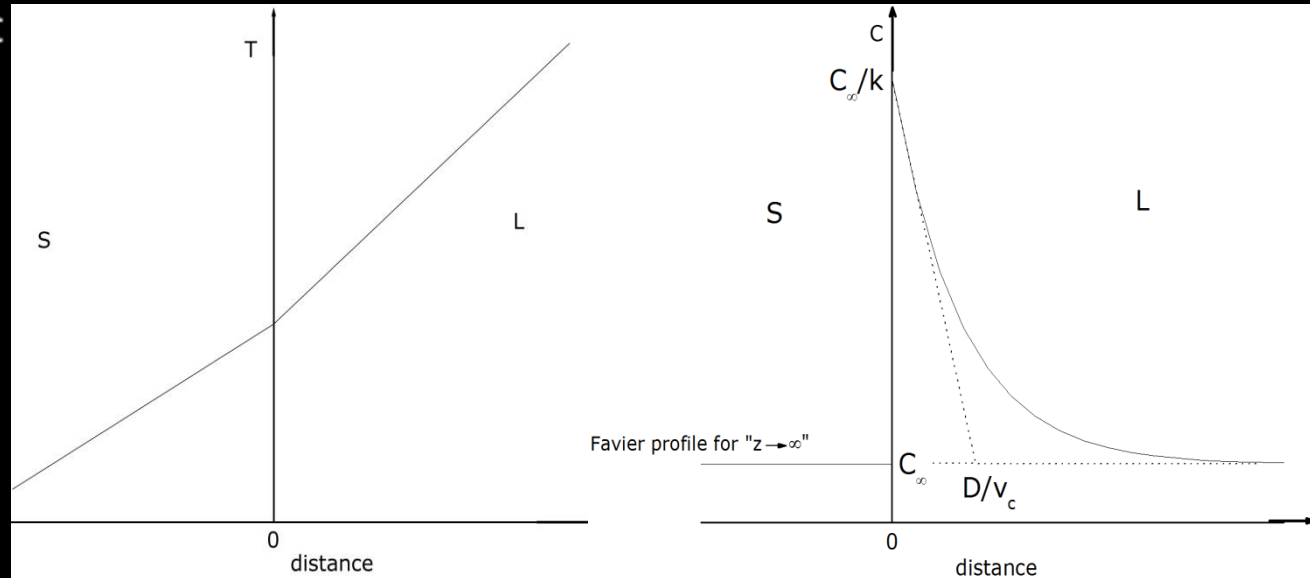
$$T_S = T_L = T_f + mC_L$$

Uniform solute concentration in the liquid phase far from the interface

$$C_L(\infty) = C_\infty$$

Morphological instability by constitutional supercooling (2)

- Non faceted growth (diffusion-controlled kinetics)
- Plane interface
- No convection
- κ , D , v_c , etc., are constant
- $k_0 < 1$, $m < 0$, are constant



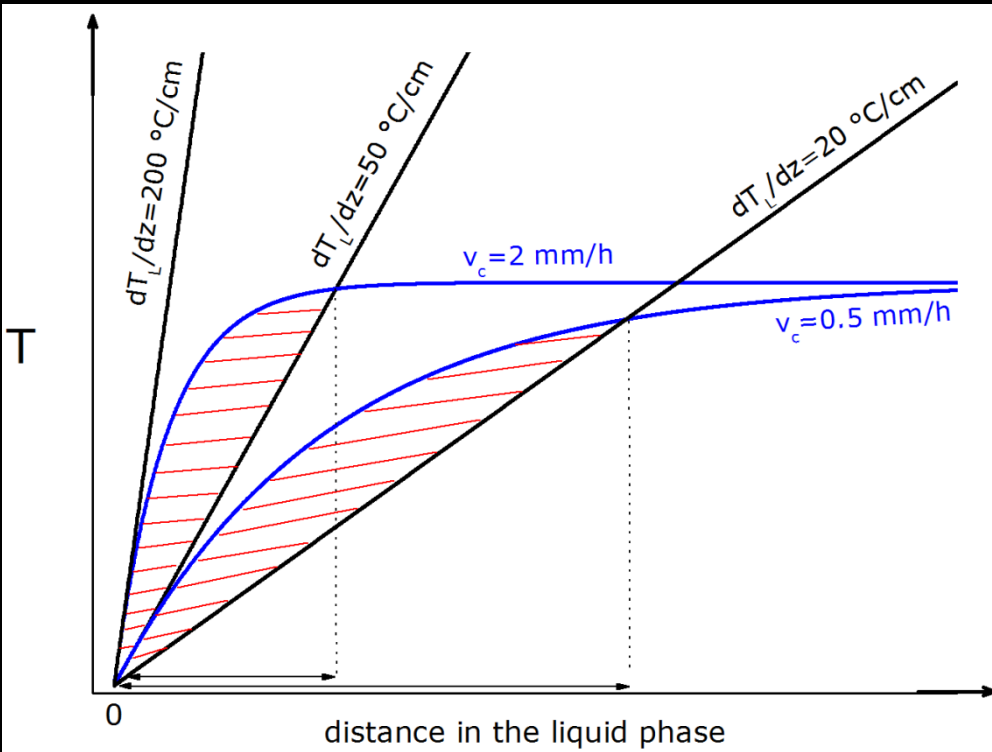
Stationary solutions found for temperature and solute distributions

$$T_S^{(0)} = T_f + m \frac{C_\infty}{k_0} + \frac{\partial T_S}{\partial z} \cdot z$$

$$C_L^{(0)} = C_\infty + C_\infty \frac{(1-k_0)}{k_0} \exp\left(-\frac{v_c z}{D}\right)$$

$$T_L^{(0)} = T_f + m \frac{C_\infty}{k_0} + \frac{\partial T_L}{\partial z} \cdot z$$

Morphological instability by constitutional supercooling (3)



a supercooled liquid zone is created above the interface over a pulling time duration corresponding to a distance (said "incubation distance") on the order of

$$-\frac{D}{k_0 v_c} \ln \left[1 - \frac{k_0 D \frac{dT_L}{dz}}{C_\infty v_c m (1 - k_0)} \right]$$

at which the instability occurs

plane



dendrites

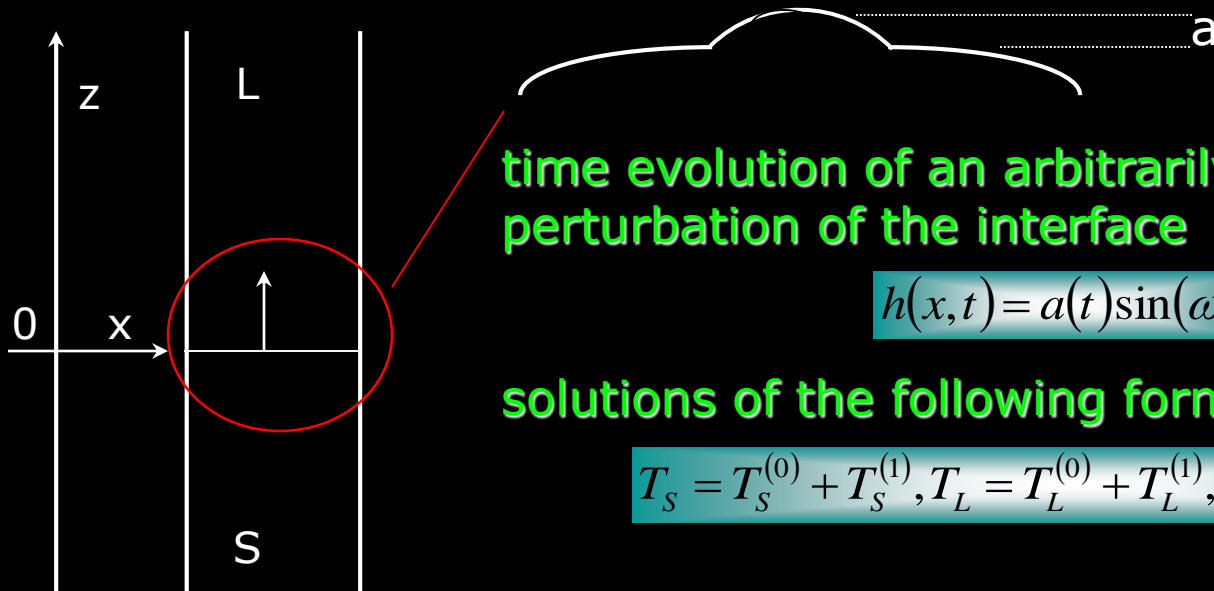
cellular

Stability criterion

$$\left. \frac{1}{v_c} \frac{dT_L}{dz} \right|_{z=0} \geq \frac{m C_\infty (1 - k_0)}{D k_0}$$

Morphological instability by constitutional supercooling (4)

- $v_c/D \ll \lambda^{-1}$
- $h \ll \lambda$



time evolution of an arbitrarily small perturbation of the interface

$$h(x, t) = a(t) \sin(\omega x)$$

solutions of the following form are looked for

$$T_S = T_S^{(0)} + T_S^{(1)}, T_L = T_L^{(0)} + T_L^{(1)}, C_L = C_L^{(0)} + C_L^{(1)}$$

Energy conservation at the liquid-solid interface

$$L \left(v_c + \frac{\partial h}{\partial t} \right) = \kappa_S \frac{\partial T_S}{\partial z} - \kappa_L \frac{\partial T_L}{\partial z}$$

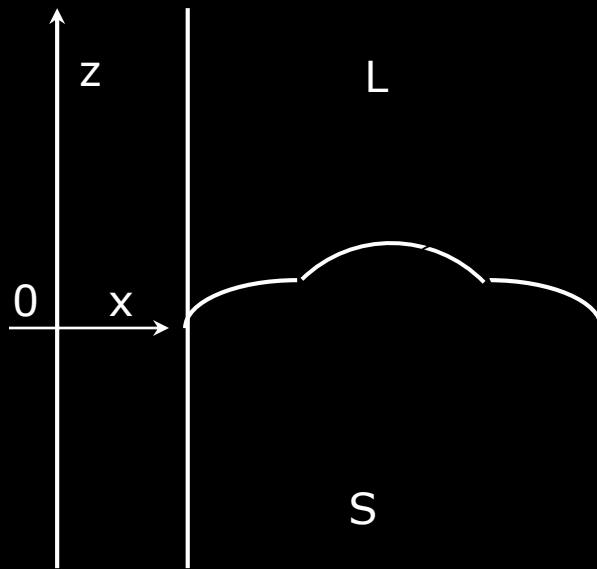
Solute conservation at the liquid-solid interface

$$(1 - k_0) C_L \left(v_c + \frac{\partial h}{\partial t} \right) = -D \frac{\partial C_L}{\partial z}$$

Continuity and thermosolutal coupling at the liquid-solid interface

$$T_S = T_L = T_f - T_f \frac{\sigma_{SL}}{L} \left(-\frac{\partial^2 h}{\partial x^2} \right) - m C_L$$

Morphological instability by constitutional supercooling (5)



In the vicinity of the instability threshold, the perturbation amplitude is

$$a(t) = a(0)e^{\frac{t}{\tau(\omega)}}$$

if $\tau(\omega) < 0$, the perturbation decays
if $\tau(\omega) > 0$, the perturbation is amplified

$$\frac{1}{\tau(\omega)} = \frac{(\kappa_S + \kappa_L)}{L} \frac{\omega \left[-T_f \omega^2 \frac{\sigma_{SL}}{L} - \langle G \rangle + mC_\infty v_c \frac{(k_0 - 1)}{Dk_0} \right]}{\left[1 + \frac{(\kappa_S + \kappa_L)mC_\infty(k_0 - 1)}{LDk_0} \right]}$$

with

$$\langle G \rangle = \frac{\kappa_S \frac{\partial T_S}{\partial z} + \kappa_L \frac{\partial T_L}{\partial z}}{\kappa_S + \kappa_L}$$

example : for pure KCl or KPb_2Cl_5 crystals

$$\tau(\omega_{\max}) \approx 0.15 \text{ s} \ll \tau_c, \tau_{\text{cool}}$$

Morphological instability by constitutional supercooling (6)

- capillarity always have a stabilizing effect
- in the absence of solute, it is necessary that $\langle G \rangle < 0$, which means $dT_L/dz < 0$ for the instability to occur for all Fourier components with $r > \lambda > 2\pi\sqrt{(T_f\sigma_{SL})/(-\langle G \rangle L)}$

for pure KCl or KPb_2Cl_5 , $\lambda_{\min} \sim 1 \mu\text{m}$

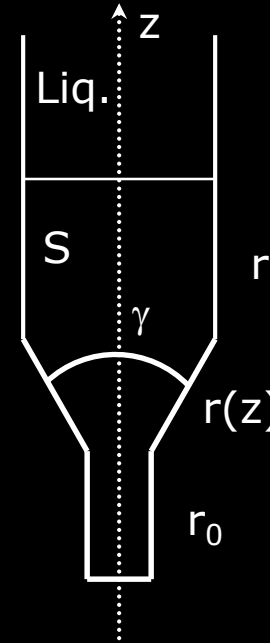
- the presence of solute always have a destabilizing effect because in this case the instability can occur for $\langle G \rangle > 0$

Mullins-Sekerka criterion

$$\frac{1}{v_c} \frac{dT_L}{dz} \geq -\frac{L}{2\kappa_L} + \frac{(\kappa_S + \kappa_L) m C_\infty}{2\kappa_L D} \frac{(k_0 - 1)}{\left(-\frac{\partial^2 h}{\partial x^2}\right)}$$

Contraintes thermiques dans le cristal au cours du refroidissement

- rayon du cristal $r < 0.5$ cm
- v_c modérée
- $L \sim 0.2r$
- absorption du rayonnement de corps noir négligeable



contrainte axiale sur l'axe de symétrie

$$\sigma(z,0) \approx \alpha(T)E(T)L(T)^2 \frac{\partial^2 T}{\partial z^2}$$

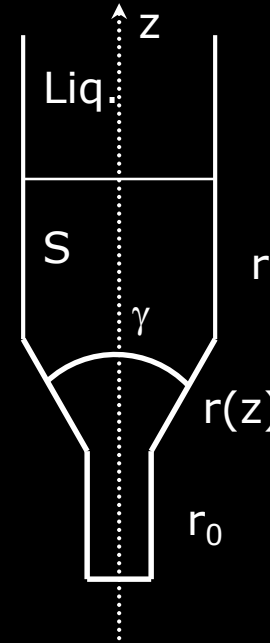
contrainte radiale à la périphérie

$$\sigma(z,r) \approx \frac{\alpha(T)G(T)\Delta T_{rad}}{4(1-\nu)}$$

$\alpha(T)$, coefficient d'expansion thermique linéaire
 $E(T)$, module élastique
 $L(T)$, distance caractéristique
 $G(T)$, module de cisaillement
 ν , coefficient de Poisson
 $\Delta T_{rad} = T(0) - T(r)$

Contraintes thermiques dans le cristal au cours du refroidissement (2)

- rayon du cristal $r < 0.5$ cm
- v_c modérée
- $L \sim 0.2r$
- absorption du rayonnement de corps noir négligeable



contrainte axiale sur l'axe de symétrie

$$\sigma(z,0) \approx \alpha(T)E(T)L(T)^2 \frac{\partial^2 T}{\partial z^2}$$

$\alpha(T)$, coefficient d'expansion thermique linéaire
 $E(T)$, module élastique
 $L(T)$, distance caractéristique
 $G(T)$, module de cisaillement
 ν , coefficient de Poisson
 $\Delta T_{\text{rad}} = T(0) - T(r)$

Le cristal est très sensible aux variations de température

Contraintes thermiques dans le cristal au cours du refroidissement (3)

$$\sigma(z,0) \approx \alpha(T)E(T)L(T)^2 \left[\underbrace{2 \frac{h_g(T - T_g) + \varepsilon \sigma_{s-B} T^4}{r(z)\kappa_s(T)}}_{>0, \text{ traction}} + \underbrace{\frac{2}{r(z)} \frac{dT}{dz} \tan\left(\frac{\gamma}{2}\right)}_{<0, \text{ compression}} - \underbrace{\frac{1}{\kappa_s(T)} \frac{d\kappa_s}{dT} \left(\frac{dT}{dz}\right)^2}_{\kappa(T)?} \right]$$

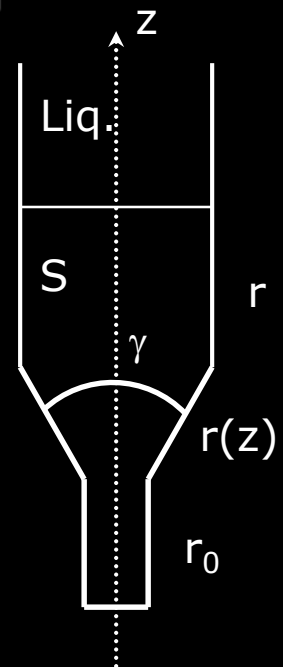
>0, traction
dissipation

<0, compression
géométrie

$\kappa(T)?$

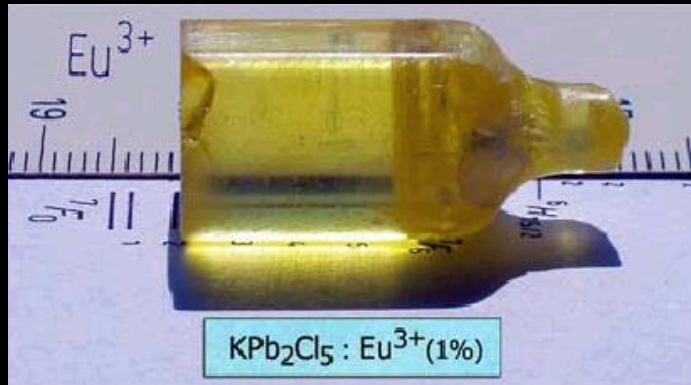
- la contrainte peut s'annuler pour une certaine distance et son profil n'est pas homogène
- un terme compressif $\propto -2\alpha Q_{\text{rad}}/(r(z)\kappa_s(T))$ s'ajouterait si le cristal absorbait le rayonnement de corps noir (dopage Pr^{3+} , Er^{3+} , Co^{2+})

Expérimentalement on choisira un angle γ et une distance d'agrandissement qui compensent la dissipation, ainsi qu'un rapport de forme L/D élevé dans la zone basse du four

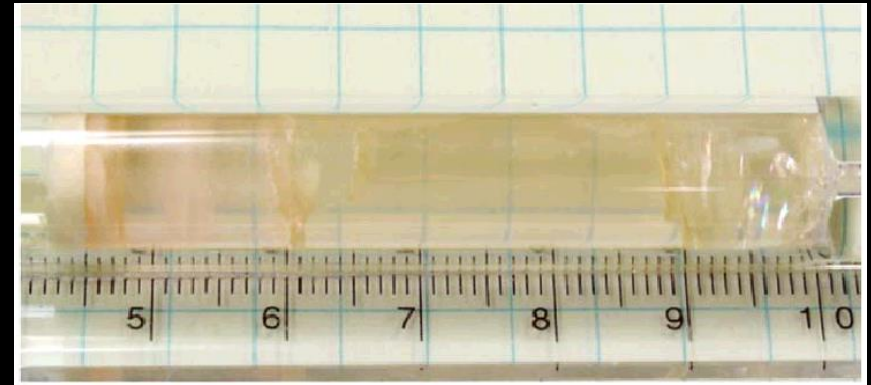


Contraintes thermiques dans le cristal au cours du refroidissement (4)

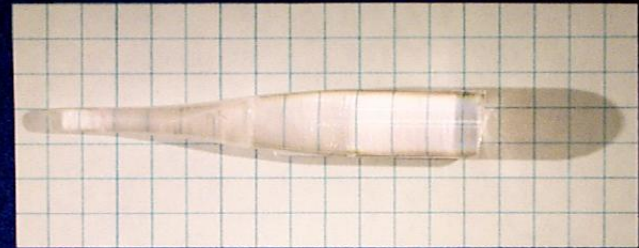
Voda *et alii*,
Opt. Mater. (2004)



Condon *et alii*, J. Cryst. Growth (2006)
Bowman, CLEO Baltimore (2001)



L'utilisation d'un angle $\gamma \geq 120^\circ$ provoque
l'apparition de fissures dès 385 °C



Propriétés intrinsèques et paramètres imposés

- propriétés intrinsèques du liquide

thermodynamiques : $\varepsilon(T,\lambda)$, $\rho_L(T)$, $C_p(T)$, $\alpha_L(T)$, $\alpha_C(T,C)$, $\sigma_{SL}(T)$, $\sigma_{LG}(T)$, $\sigma_{LC}(T)$
cinétiques : $\eta(T)$, $\kappa_L(T)$, $h_L(T)$

- propriétés intrinsèques du cristal

thermodynamiques : ΔH_{fus} , ΔV_{fus} , $\varepsilon(T,\lambda)$, $\rho_S(T)$, $C_p(T)$, $E(T)$, $G(T)$, $\alpha_S(T)$
cinétiques : $\kappa_S(T)$, $h_S(T)$, b , E_a (\approx diffusion de lacune)

- propriétés intrinsèques du soluté

thermodynamiques : $k_0(\Delta G_{dis}^S, \Delta G_{dis}^L)$, m
cinétiques : $D_L(T)$, $D_S(T)$

- propriétés intrinsèques du creuset

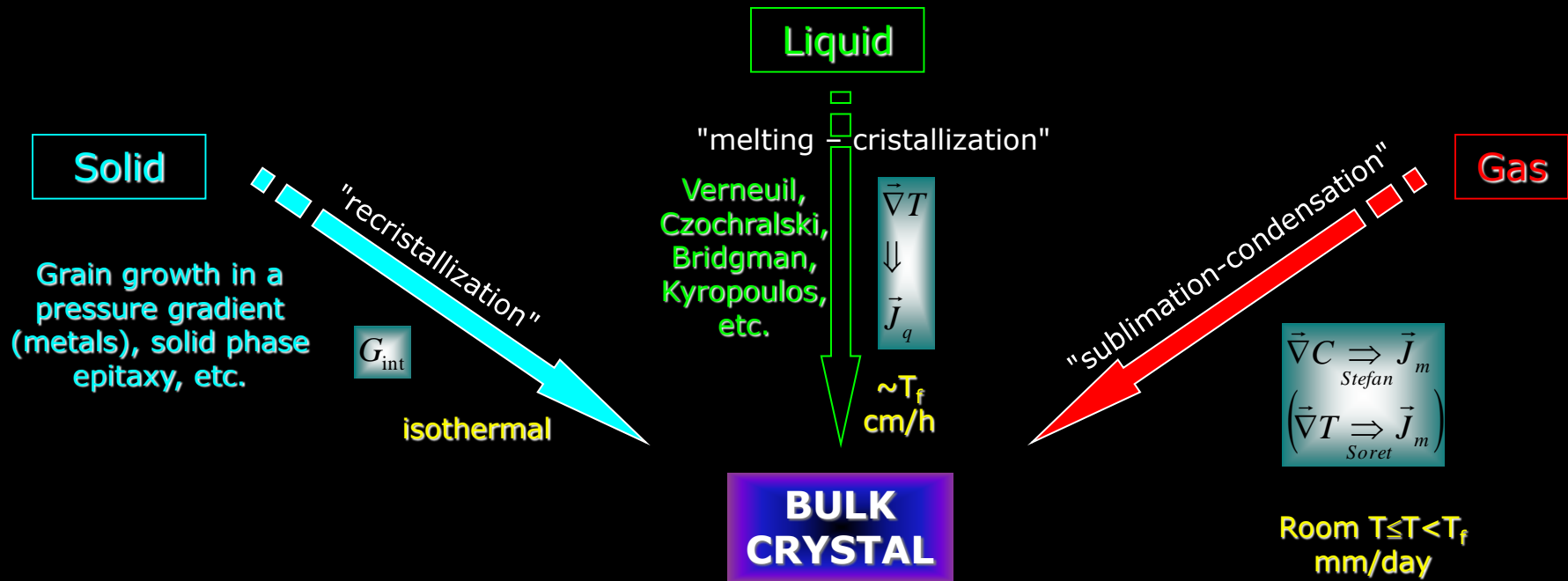
thermodynamiques : $\varepsilon(T,\lambda)$, $\rho(T)$, $C_p(T)$, $E(T)$, $G(T)$, $\alpha(T)$
cinétiques : $\kappa_c(T)$, $h_c(T)$

- paramètres imposés par le dispositif de croissance : $T_{four}(r,z)$ ($|\nabla T|$), r_c , $\varepsilon_{four}(T,\lambda)$, $L_{adiabatique}$, v_c , $C_\infty(z)$, ...

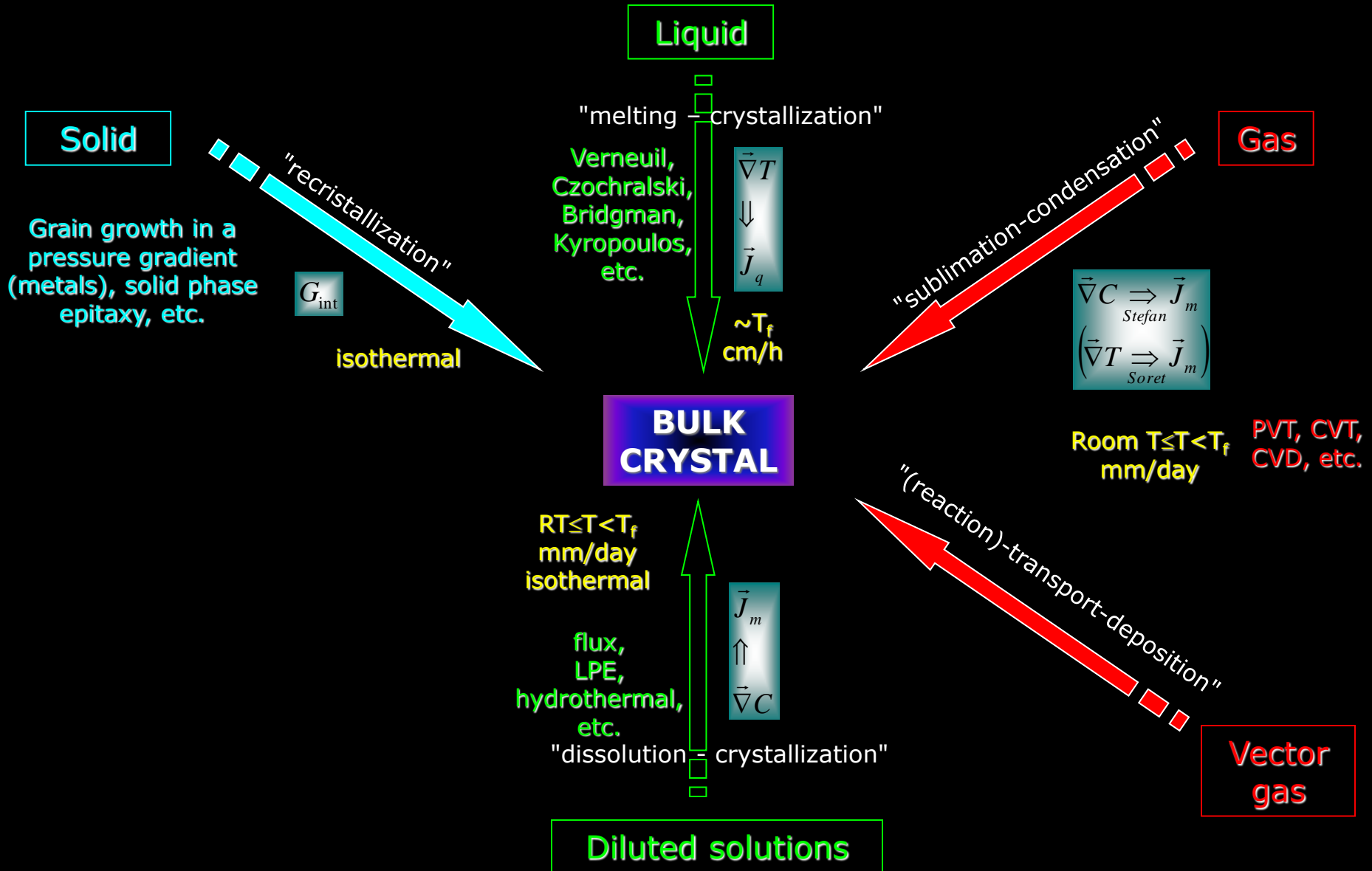
Plan

- Mise en équations d'un procédé de croissance cristalline :
 - *thermodynamique, cinétique, grandeurs conservées*
 - *macropartition solutale, déstabilisation morphologique de l'interface de solidification*
 - *aspect thermomécanique*
- Tentative de classification des méthodes de croissance par solidification :
 - *solidification « normale » versus nivellement de zone*
 - *Bridgman(-Stockbarger) → Stöber-Strong → HEM → Bridgman-flux(ACRT)*
 - *Czochralski → Skull-melting → Kyropoulos → EFG → Double-crucible Czochralski*
 - *Verneuil → Fusion de zone → TSFZ → LHPG*
 - *Croissance en flux*
- Exemples d'applications, incluant des cas difficiles :
 - *pression de vapeur élevée*
 - *fusion non congruente*
 - *polymorphisme*

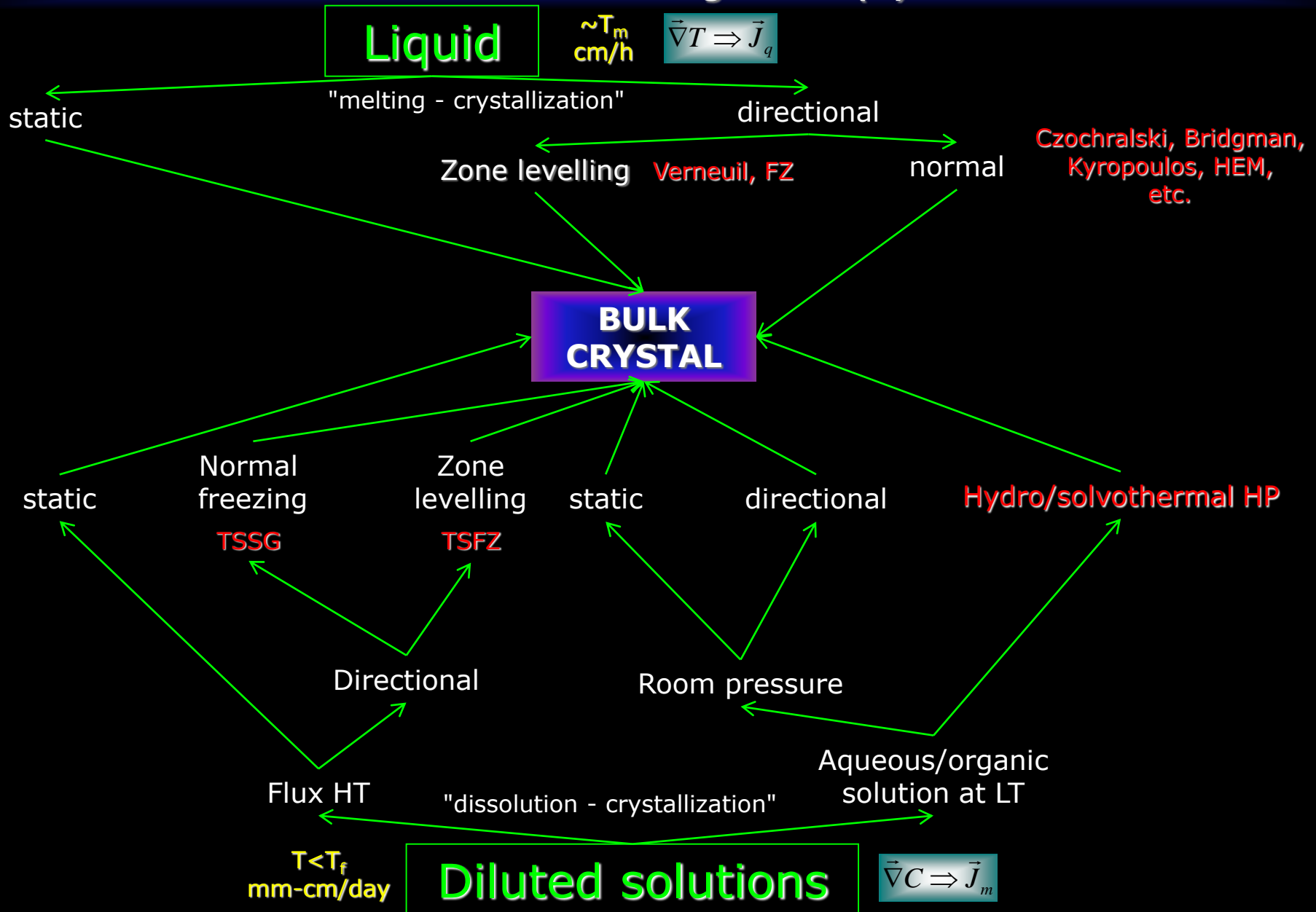
General principles of crystal growth : nucleation and growth



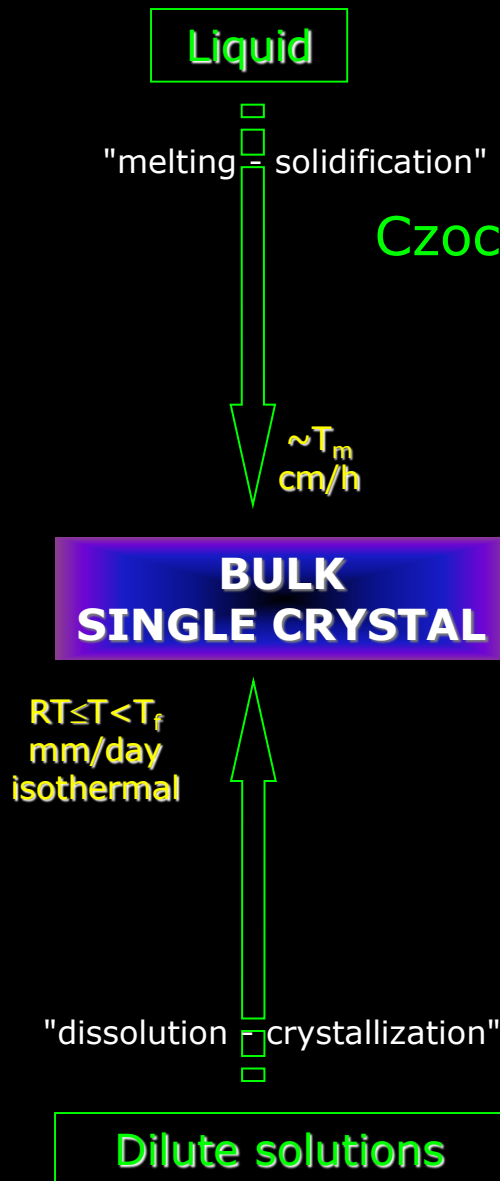
General principles of crystal growth : nucleation and growth (2)



General principle of crystal growth : nucleation and growth (3)



General principle of crystal growth : nucleation and growth (4)



Normal freezing methods :
Czochralski, Bridgman, Kyropoulos, HEM, EFG, etc.

Zone levelling method :
Verneuil

Optical floating zone melting
Travelling solvent zone melting
Double-crucible Czochralski
Laser-heated pedestal growth
...

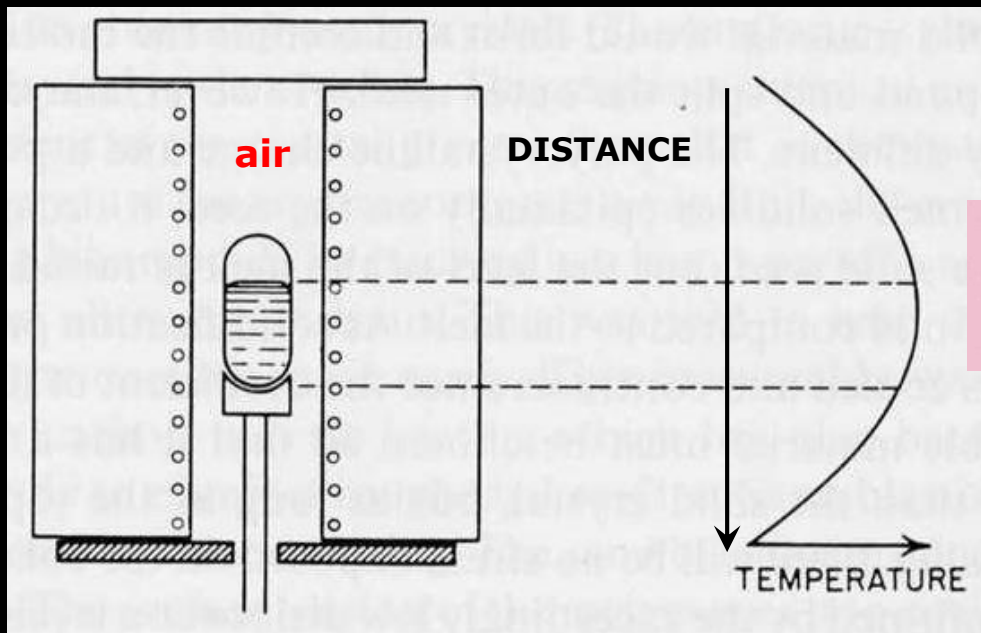
Flux methods :
TSSG, ...

Plan

- Mise en équations d'un procédé de croissance cristalline :
 - *thermodynamique, cinétique, grandeurs conservées*
 - *macropartition solutale, déstabilisation morphologique de l'interface de solidification*
 - *aspect thermomécanique*
- Tentative de classification des méthodes de croissance par solidification :
 - *solidification « normale » versus nivellement de zone*
 - *Bridgman(-Stockbarger) → Stöber-Strong → HEM → Bridgman-flux(ACRT)*
 - *Czochralski → Skull-melting → Kyropoulos → EFG → Double-crucible Czochralski*
 - *Verneuil → Fusion de zone → TSFZ → LHPG*
 - *Croissance en flux*
- Exemples d'applications, incluant des cas difficiles :
 - *pression de vapeur élevée*
 - *fusion non congruente*
 - *polymorphisme*

Principe

- destruction de l'état de cristallisation initial (poudre) par changement d'état (fusion) puis solidification vers l'état de cristallisation final (monocristal)
- transfert de la chaleur latente de solidification grâce à un gradient thermique



réservoir de cristallisation

système de pompage

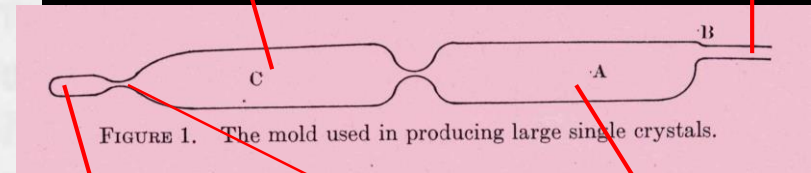


FIGURE 1. The mold used in producing large single crystals.

capillaire
 $\text{Ø} \sim 1 \text{ mm}$

goulot
d'étranglement
 $\text{Ø} \sim 0.1 \text{ mm}$

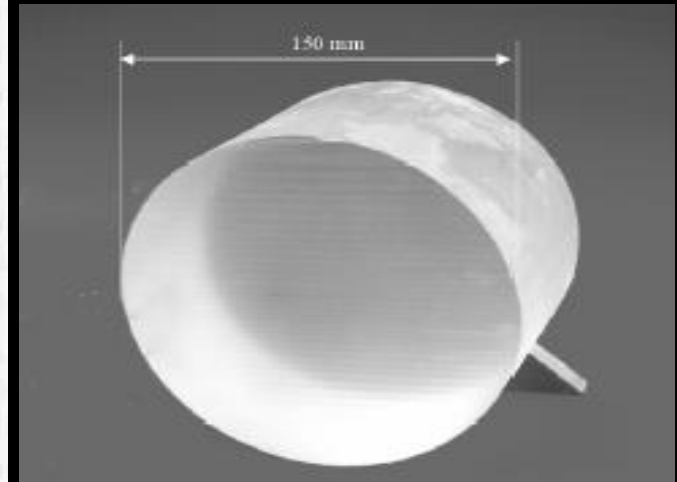
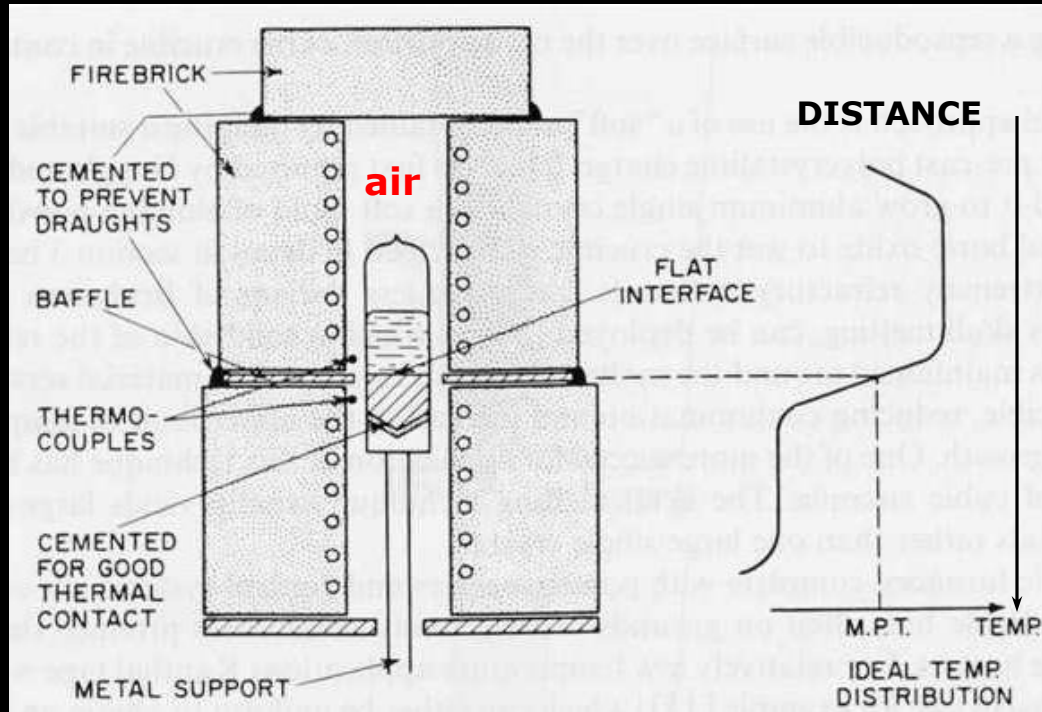
réservoir de dégazage

$$L > \frac{\Delta T_{\text{surfusion}}}{\left(\frac{\partial T}{\partial z}\right)_{T \sim T_{\text{fusion}}}}$$

Bridgman (1923)

⇒ Bi, W, Sn, Cu, Sb, Cd, Ag, Te, Au, Zn, Ni,
puis étendue à CaWO_4 , aux ferrites, aux semi-conducteurs

Quelques évolutions marquantes



CaF_2

Bridgman-Stockbarger (1936)

⇒ LiF , MgF_2 , BaF_2 , LiYF_4 , $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$, YAlO_3 , etc.

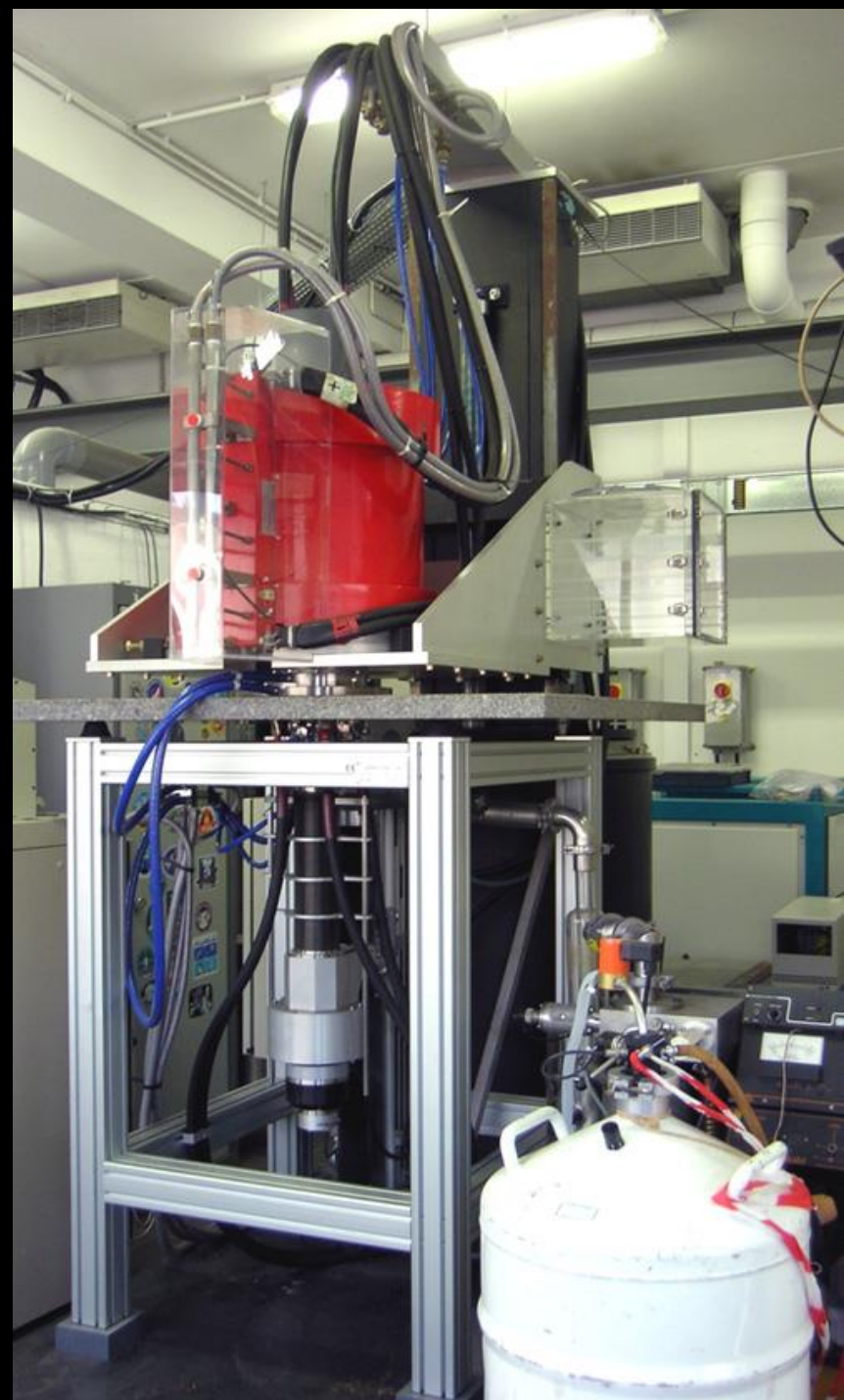
Bridgman Superthal unit

- $T \sim 1500^\circ\text{C}$
- Pulling rates $\sim 0.1\text{-}1.25 \text{ mm.h}^{-1}$
- Air only
- Four zones resistive heating
- No rotation
- Maximum dimensions $\phi \sim 2 \text{ cm}$, $L \sim 10 \text{ cm}$

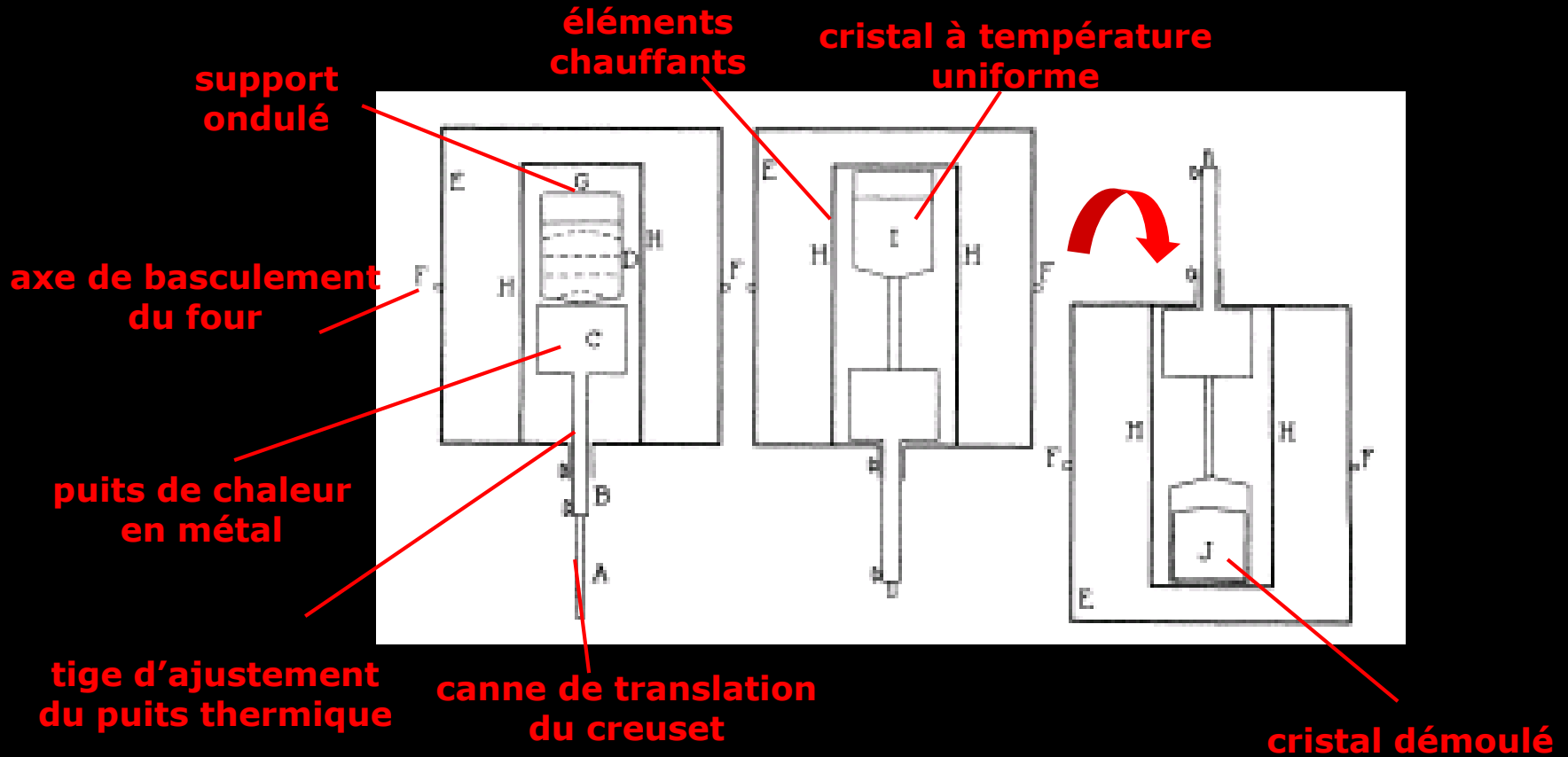


Bridgman unit with magnetic field

- $T \sim 1100^\circ\text{C}$
- Pulling rate $\sim 0.2\text{-}10 \text{ mm}\cdot\text{h}^{-1}$
- Controlled atmosphere 3 bars
- Resistive heating (graphite)
- Rotation rates $\sim 0\text{-}100 \text{ rpm}$
- Maximum dimensions $\phi \sim 2.2 \text{ cm}$, $L \sim 5.5 \text{ cm}$
- static axial $H \sim 0.5 \text{ T}$



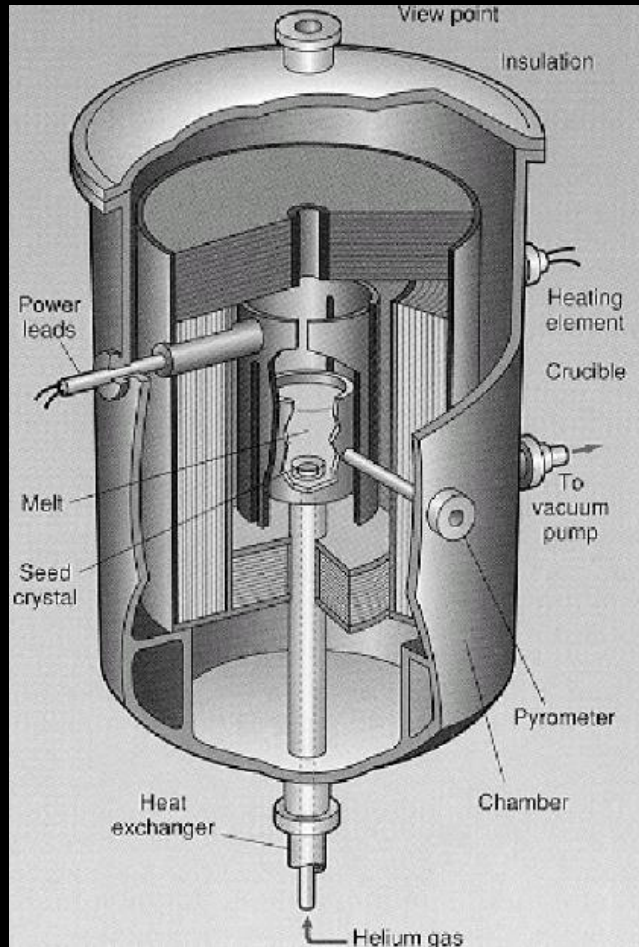
Quelques évolutions marquantes (2) : du Bridgman...



Stöber (1925) - Strong (1930)
relaxation des contraintes dues au gradient thermique

⇒ NaNO_3 , Bi, Zn, glace, KCl, KBr, NaCl, etc.

Quelques évolutions marquantes (3) : ...à l'échangeur thermique



saphir



Schmid-Viechnicki (1970)

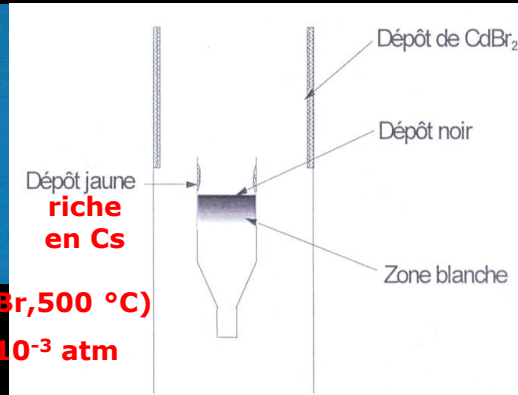
⇒ $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$, $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Nd}^{3+}$, NaMgF_3 , Sc_2O_3 , Lu_2O_3 , etc.

Composés à pression de vapeur ~ 3 atm

- réduction du volume de travail



Virey (1997)

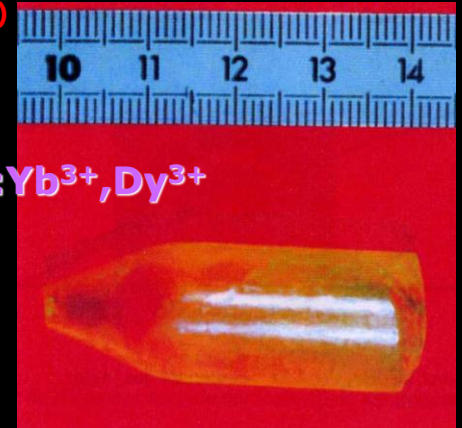


$P_v(\text{CdBr}_2, 460 \text{ }^\circ\text{C})$

$\approx 10^{-3}$ atm

$P_v(\text{CsBr}, 500 \text{ }^\circ\text{C})$

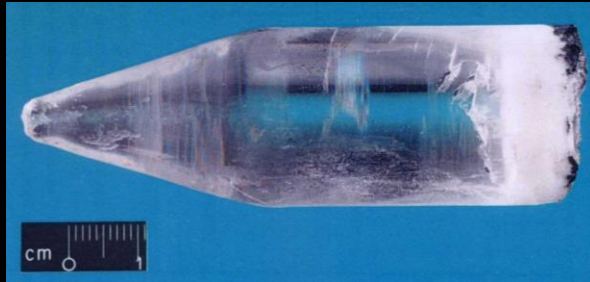
$\ll 10^{-3}$ atm



Tigréat (2001)

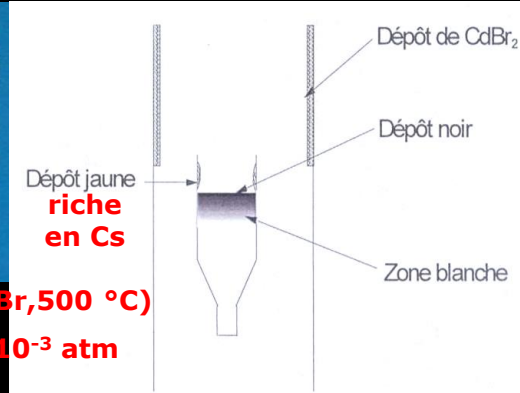
Composés à pression de vapeur ~ 3 atm

- réduction du volume de travail



CsCdBr₃

Virey (1997)



$P_v(\text{CsBr}, 500 \text{ }^\circ\text{C}) \ll 10^{-3} \text{ atm}$

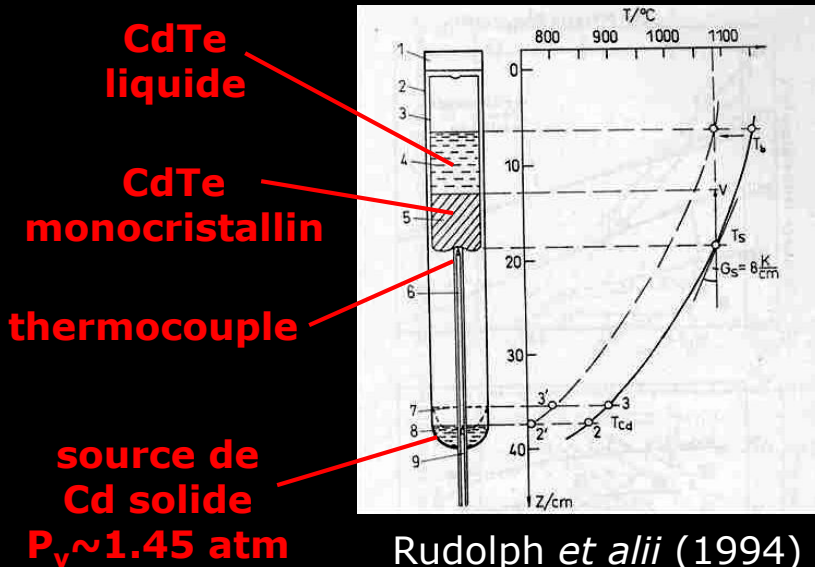
$P_v(\text{CdBr}_2, 460 \text{ }^\circ\text{C}) \approx 10^{-3} \text{ atm}$



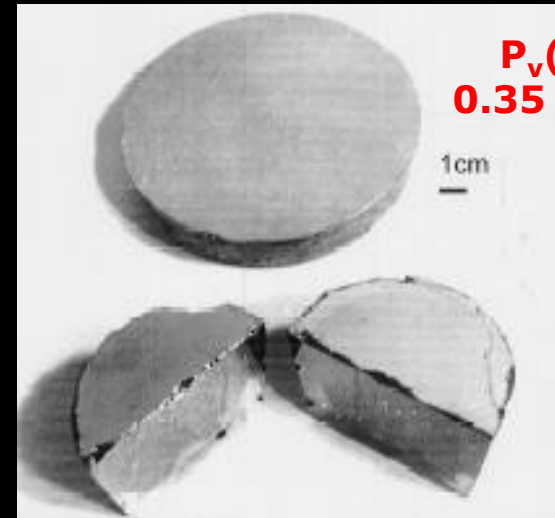
CsCdBr₃:Yb³⁺, Dy³⁺

Tigréat (2001)

- ajout du constituant volatil dans le matériau de départ ou dans l'enceinte de croissance



CdTe

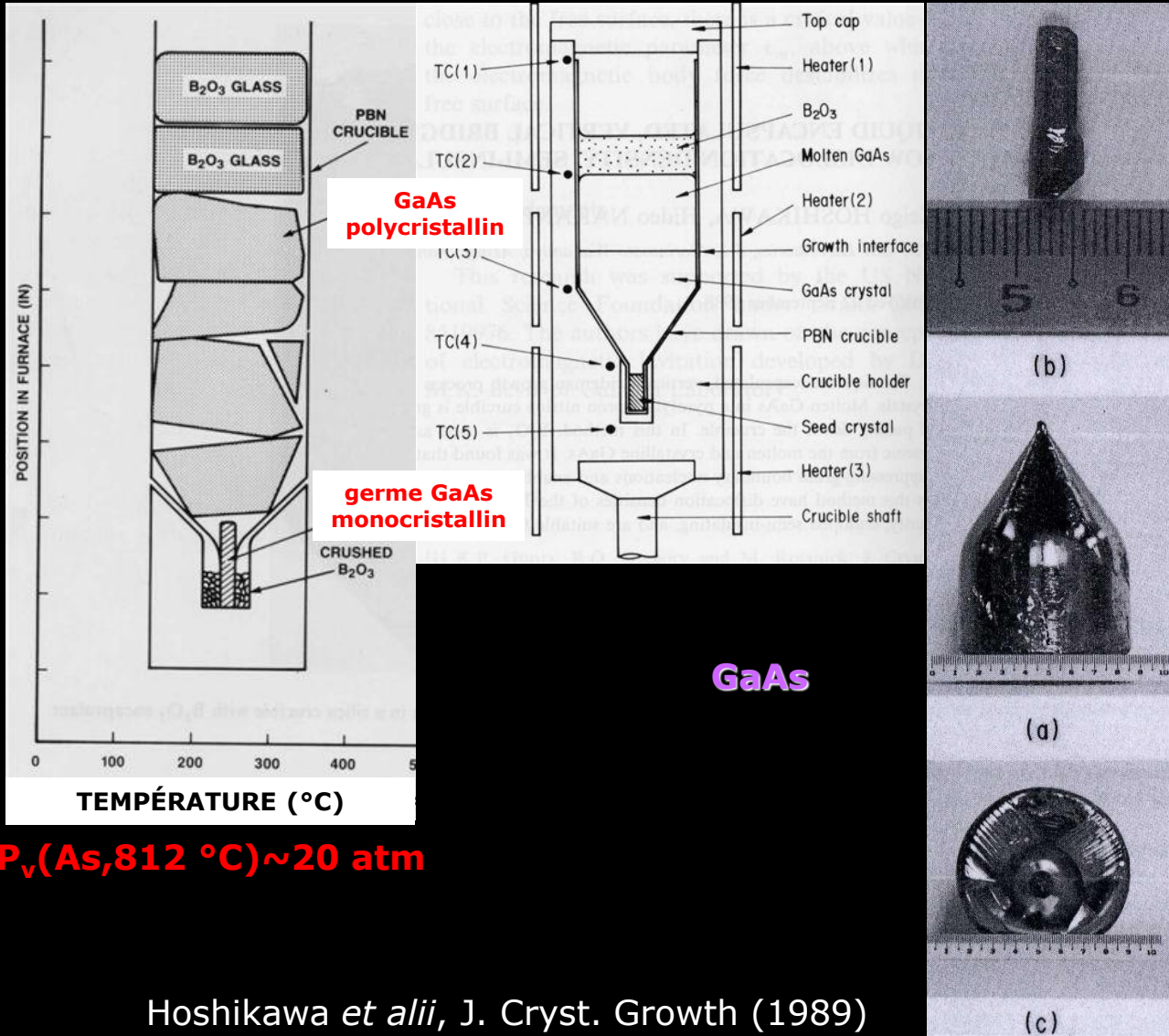


$P_v(\text{Cd}) \sim 0.35 \text{ à } 5 \text{ atm}$

Ivanov (1998)

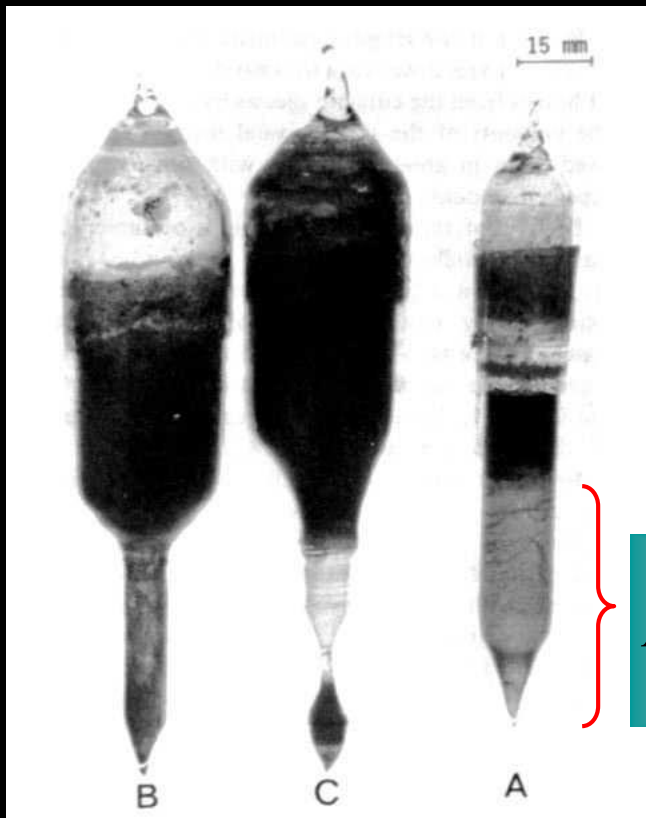
Composés à pression de vapeur ~ 40 atm

• encapsulation du liquide

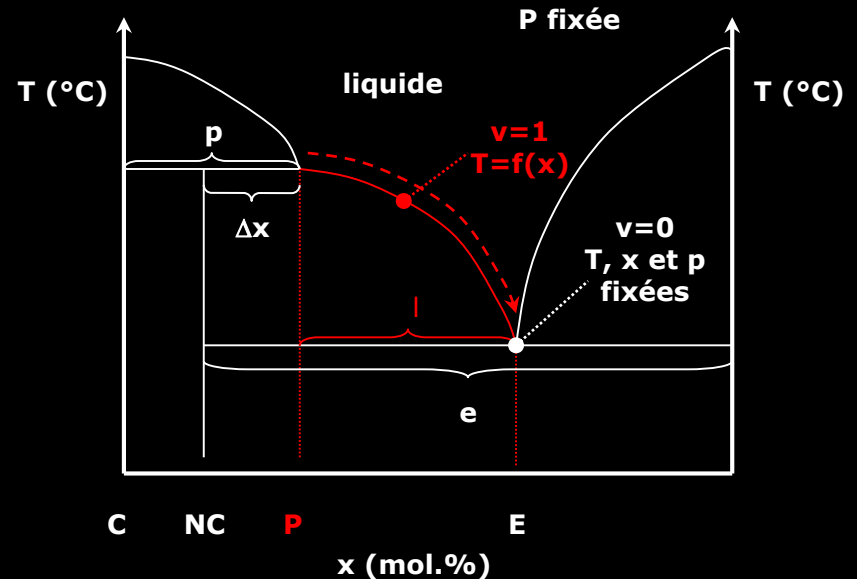


Composés à fusion non congruente et/ou polymorphes

- cristallisation à partir d'un liquide non-stoechiométrique



$\text{K}_3\text{Mn}_2\text{Cl}_7$, K_4MnCl_6 , CsMn_4Cl_9



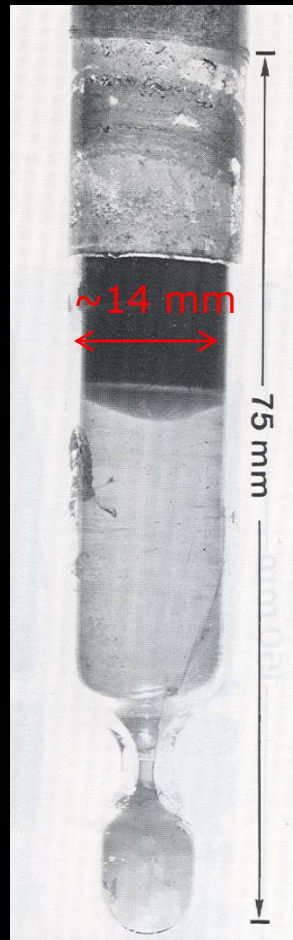
$$H_{NC} = \frac{V_{NC}^m}{\pi r_a^2} \frac{m_P^i}{M_P^i} \eta$$

$$\eta = \frac{l}{l + \Delta x}$$

Horowitz *et alii*, J. Cryst. Growth (1981)

Composés à fusion non congruente et/ou polymorphes (2)

- cristallisation à partir d'un liquide non-stoechiométrique

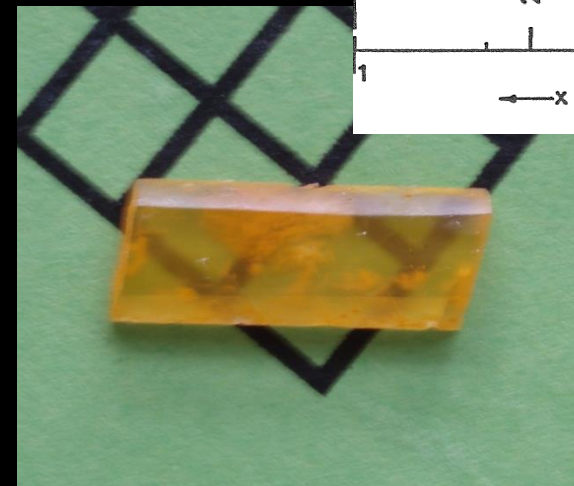
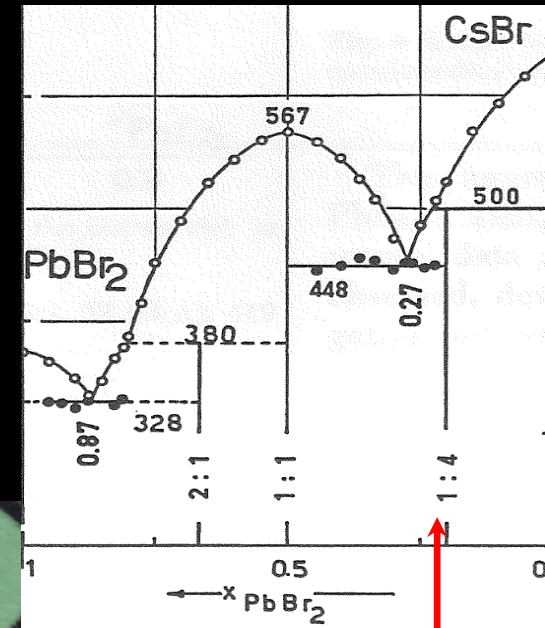


mélange eutectique



phase non congruente
~30 mm

$$\eta \approx 60\%$$



Horowitz *et alii*, J. Cryst. Growth (1983)

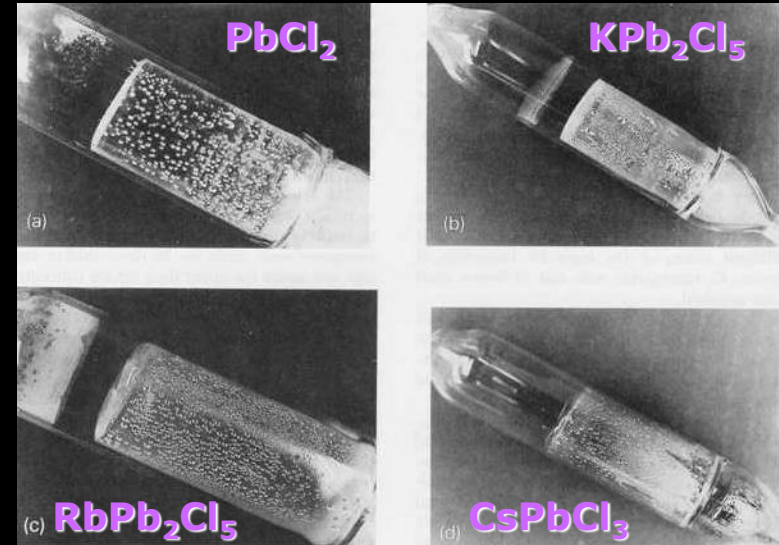
M. Velazquez, A. Ferrier *et alii*
J. Cryst. Growth (2008)

- rotation du creuset à 400 tours/mn alternée toutes les 67.5 s
- $v_c \sim 1$ mm/h

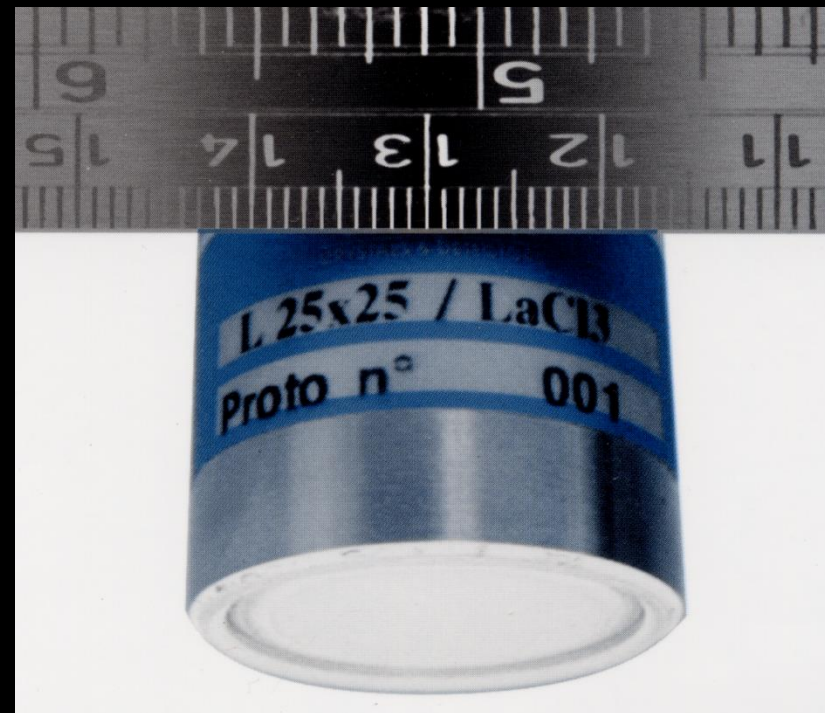
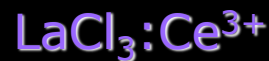
Croissance de chlorures complexes

- années '90, étude des propriétés acousto-optiques et de la luminescence dans les chlorures simple et doubles de Pb^{2+}

Nitsch *et alii*, J. Cryst. Growth (1993)

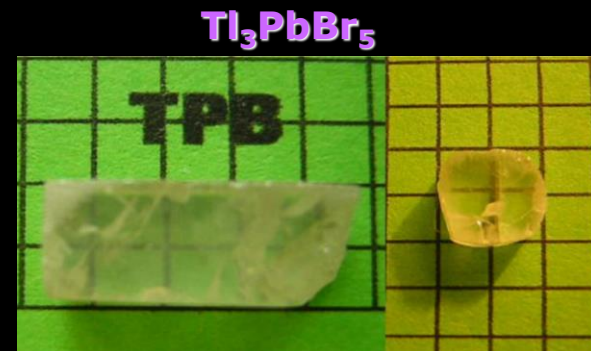
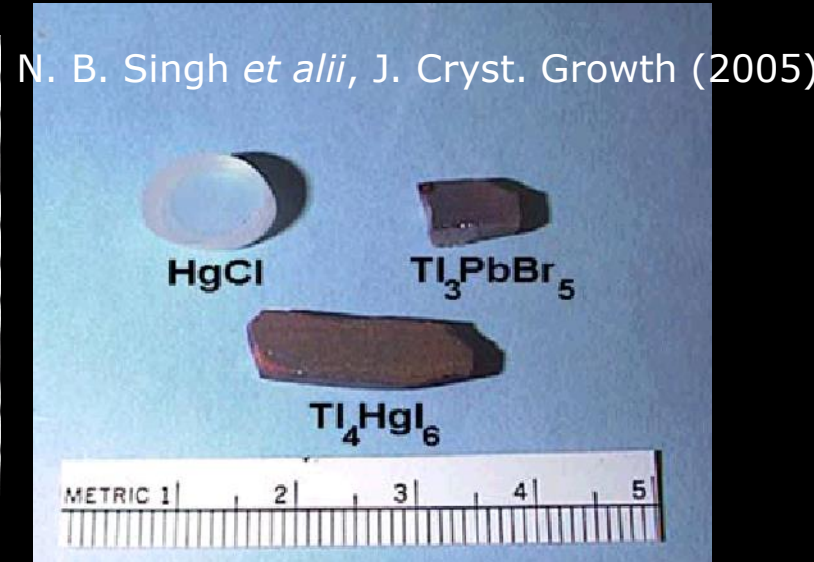
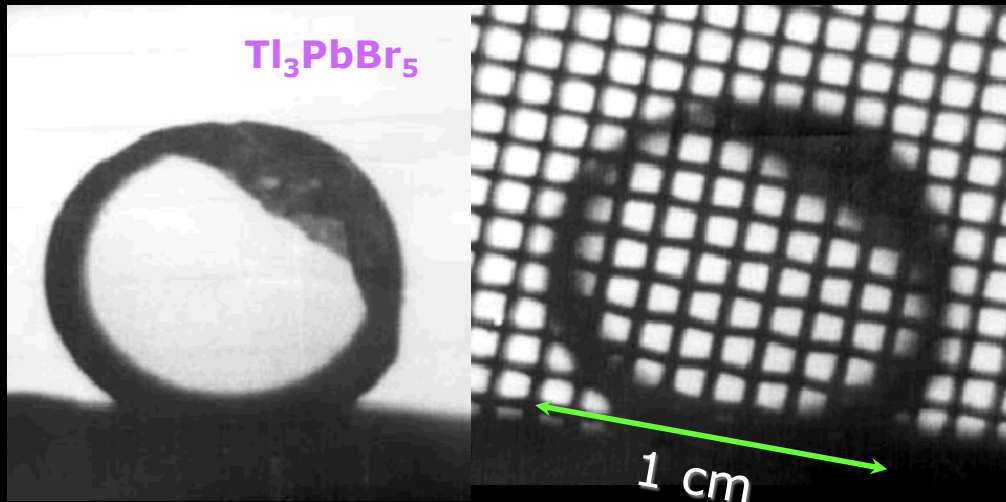


- 2003 : détecteur de rayons X et γ à scintillation, application aux techniques médicales de tomographie (pet, ct), à la sécurité dans les lieux publics (scanners à bagages, frêt), à la lutte contre la contrebande



Croissance de chlorures et bromures complexes

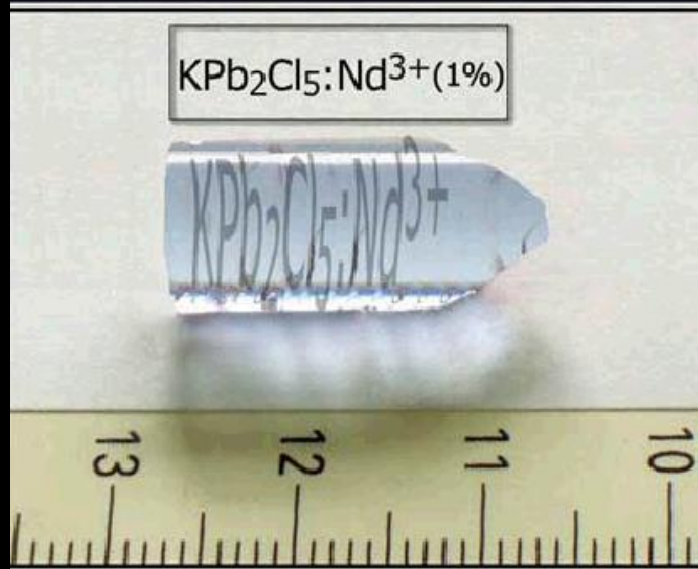
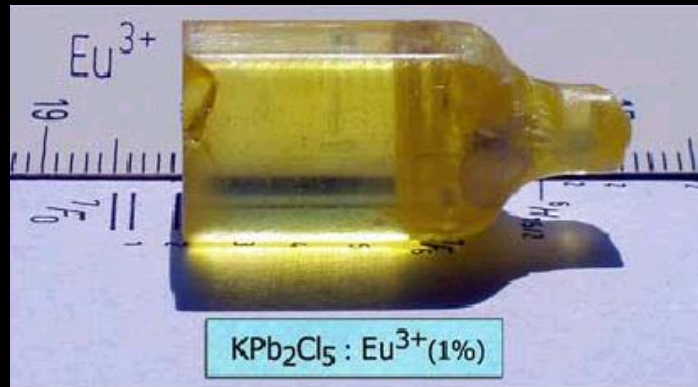
- nouveaux matériaux pour l'optique non linéaire, non hygroscopiques, transparent dans l'infrarouge ($>24 \mu\text{m}$), très basses énergies de phonon, fusion congruente, dopable avec des ions Er^{3+} , non linéaire



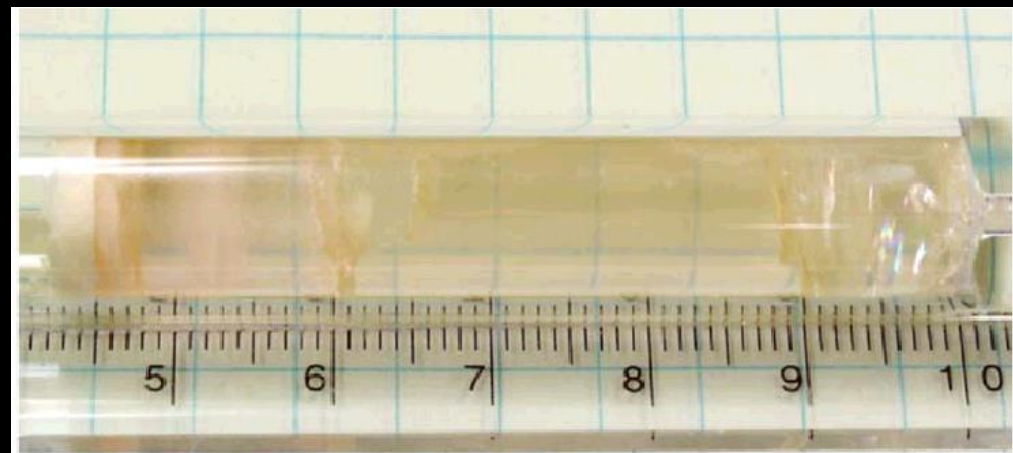
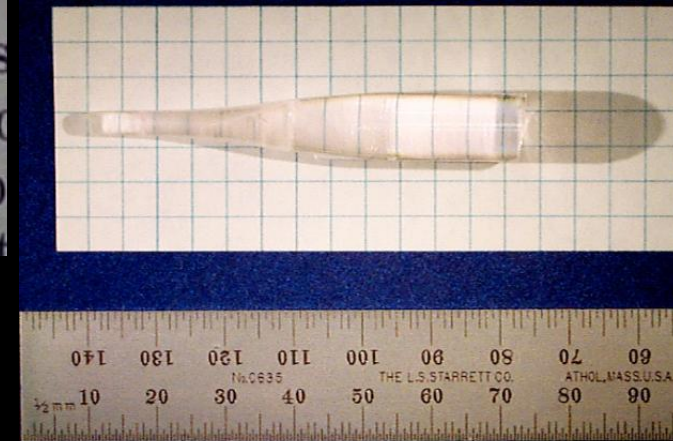
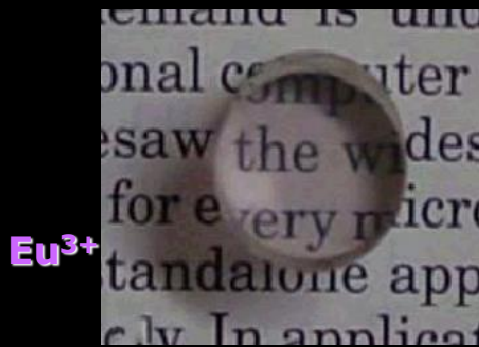
A. Ferrier *et alii*, J. Cryst. Growth (2006)

Application à la croissance de KPb_2Cl_5 dopé TR^{3+} comme amplificateur optique

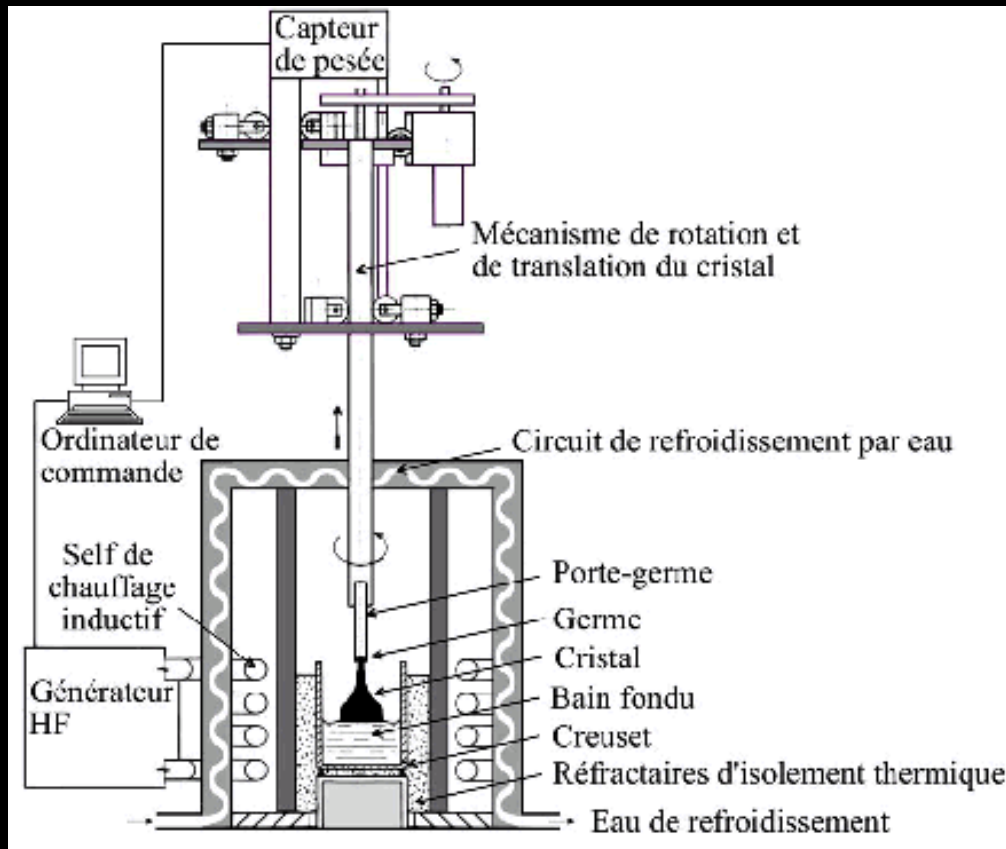
Voda *et alii*,
Opt. Mater. (2004)



Condon *et alii*, J. Cryst. Growth (2006)
Bowman, CLEO Baltimore (2001)

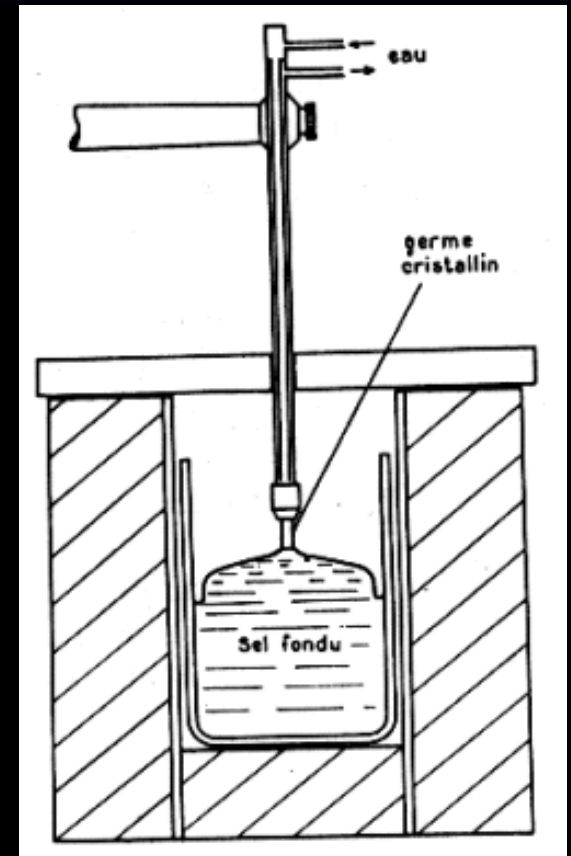


Méthodes de cristallogenèse à transfert de chaleur dites de "solidification normale"



Czochralski (1918)

- déplacement du cristal



Kyropoulos (1926)

- déplacement de l'interface de solidification

⋮
⋮
⋮
puis Musatov

Avantages

- **croissance rapide (\sim mm/h), grande taille (\sim cm³), haute pureté (\sim 5N)**
- **économique ($\eta \approx 100\%$) et simple**
 - **procédure de necking possible**
- **matériaux à caractère plastique près du point de fusion**
- **en configuration horizontale (Bagdassarov) : meilleur équilibre avec la phase gazeuse, élimination plus facile des impuretés volatiles, convection d'Archimède moins importante, cristaux composites ou à gradient de composition, mais nivellement mécanique**

Inconvénients

(par rapport à la méthode de Czochralski)

- **tensions d'origine thermomécaniques (différence de contraction thermique entre le cristal et le creuset) : nécessité de recuit, en particulier dans le cas des semiconducteurs**
- **tirage sur germe orienté plus délicat, observation du front de croissance impossible à très haute température**
 - **Démoulage du cristal**
- **Détachement et récupération du cristal uniquement en fin de croissance**

Plan

- Mise en équations d'un procédé de croissance cristalline :
 - *thermodynamique, cinétique, grandeurs conservées*
 - *macropartition solutale, déstabilisation morphologique de l'interface de solidification*
 - *aspect thermomécanique*
- Tentative de classification des méthodes de croissance par solidification :
 - *solidification « normale » versus nivellement de zone*
 - *Bridgman(-Stockbarger) → Stöber-Strong → HEM → Bridgman-flux(ACRT)*
 - *Czochralski → Skull-melting → Kyropoulos → EFG → Double-crucible Czochralski*
 - *Verneuil → Fusion de zone → TSFZ → LHPG*
 - *Croissance en flux*
- Exemples d'applications, incluant des cas difficiles :
 - *pression de vapeur élevée*
 - *fusion non congruente*
 - *polymorphisme*

Czochralski pulling machine

- $T \sim 1500^\circ\text{C}$
- Pulling rates $\sim 0.1\text{-}10 \text{ mm}\cdot\text{h}^{-1}$
- Controlled atmosphere 1 bar
- Inductive heating
- Rotation rates $\sim 0\text{-}100 \text{ rpm}$
- Maximum dimensions
 $\phi \sim 5 \text{ cm}$, $L \sim 6 \text{ cm}$



Fluorures et oxydes pour l'optique

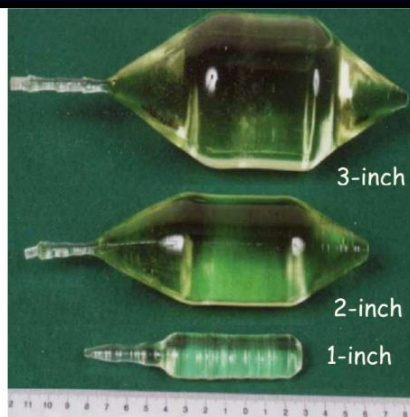


Fig. 2. Tm and Ho co-doped LiLuF_4 single crystals grown by the Czochralski technique for IR laser appli-

CF_4 atm
Inductive heating, $T_f \approx 1100$ K
1 mm/h, 10 rpm

Rotateur Faraday
Creuset Ir
0.5 mm/h, 10 rpm
Inductive heating

K. Shimamura *et alii*, Acta Phys. Pol. A, (2013)



Fig. 18. 2 inch size $\{\text{Tb}_3\}[\text{Sc}_{2-x}\text{Lu}_x](\text{Al}_3)\text{O}_{12}$ single crystal grown by the Czochralski technique, presented by Fujikura Ltd.

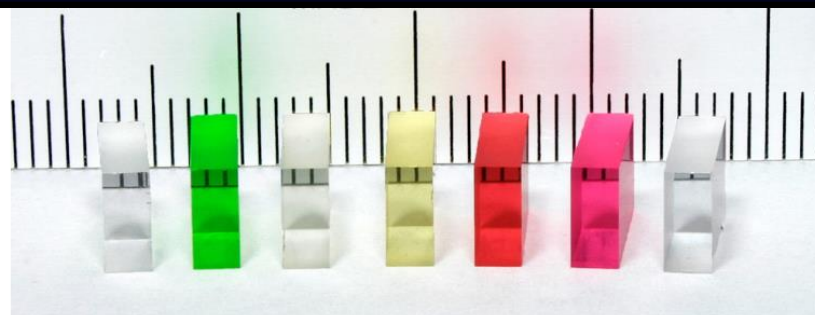


Fig. 1. Grown RE fluoride single crystals, from left to right: CeF_3 , PrF_3 , LiTbF_4 , LiDyF_4 , LiHoF_4 , LiErF_4 , and LiYbF_4 (10 mm long, with front and rear fine polished sides).

V. Vasyliiev *et alii*, Optics Express, (2012)

Faraday rotators
Pt crucible
 CF_4 atm
1 mm/h, 10 rpm
Inductive/resistive heating, $T_f \approx 1700$ K
[100]-oriented LiYF_4 seed

K. Shimamura *et alii*, J. Cryst. Growth, (2004)



Fig. 1. As-grown NdF_3 single crystal.

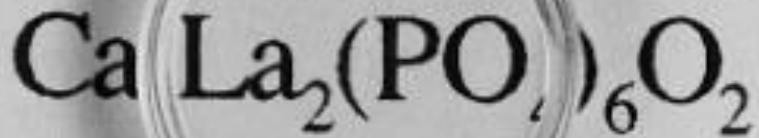
Li_2MoO_4



- $h=6$ cm, $\phi_{\text{moy}}=4$ cm
- Total mass=230.54 g
- Crystallization yield = 56 %
- Crystal clear, colourless
- No cleavage nor faceting, low Jackson factor
- Low congruent melting point : ≈ 700 °C
- Growth in Pt crucible and in air
- $\sim[110]$ -oriented LMO single crystal seed
- Slow pulling and crystal rotation rates (0.6 mm/h and 5 rpm, average mass uptake ~ 3.5 g/h)

Oxyapatite

Substrates for GaN
Ir crucible
Ar or Ar/O₂(1% vol) atm
1-2 mm/h, 20 rpm
Inductive heating, T_f ≈ 1650°C



Vanadates de terre rare

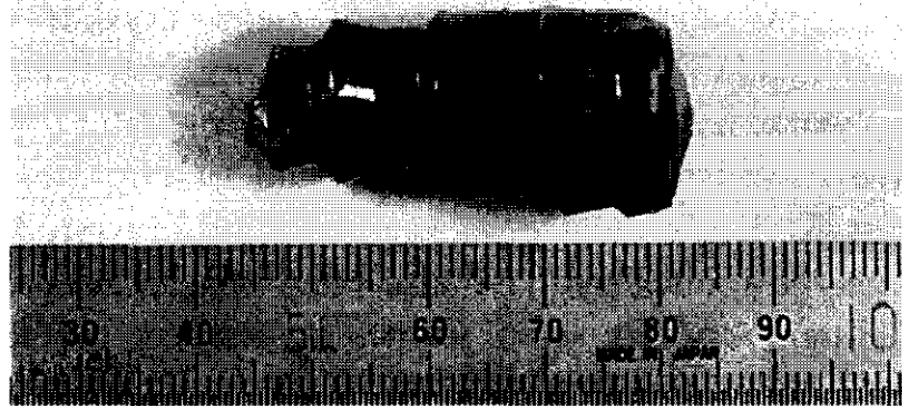


Fig. 1. ErVO₄ single crystal grown with dimensions of 17 mm in diameter and 38 mm in length.



Fig. 2. LuVO₄ single crystal grown with dimensions of 15 mm in diameter and 35 mm in length.

Ir crucible
Ar ou N₂/O₂(2% vol) atm
1-1.5 mm/h, 10 rpm
Inductive heating
[001]-oriented GdVO₄ seed

The LTG-Czochralski method

Functional Materials 17, No.4 (2010)

© 2010 — STC "Institute for Single Crystals"

Growing of $^{106}\text{CdWO}_4$, ZnWO_4 , and ZnMoO_4 scintillation crystals for rare events search by low thermal gradient Czochralski technique

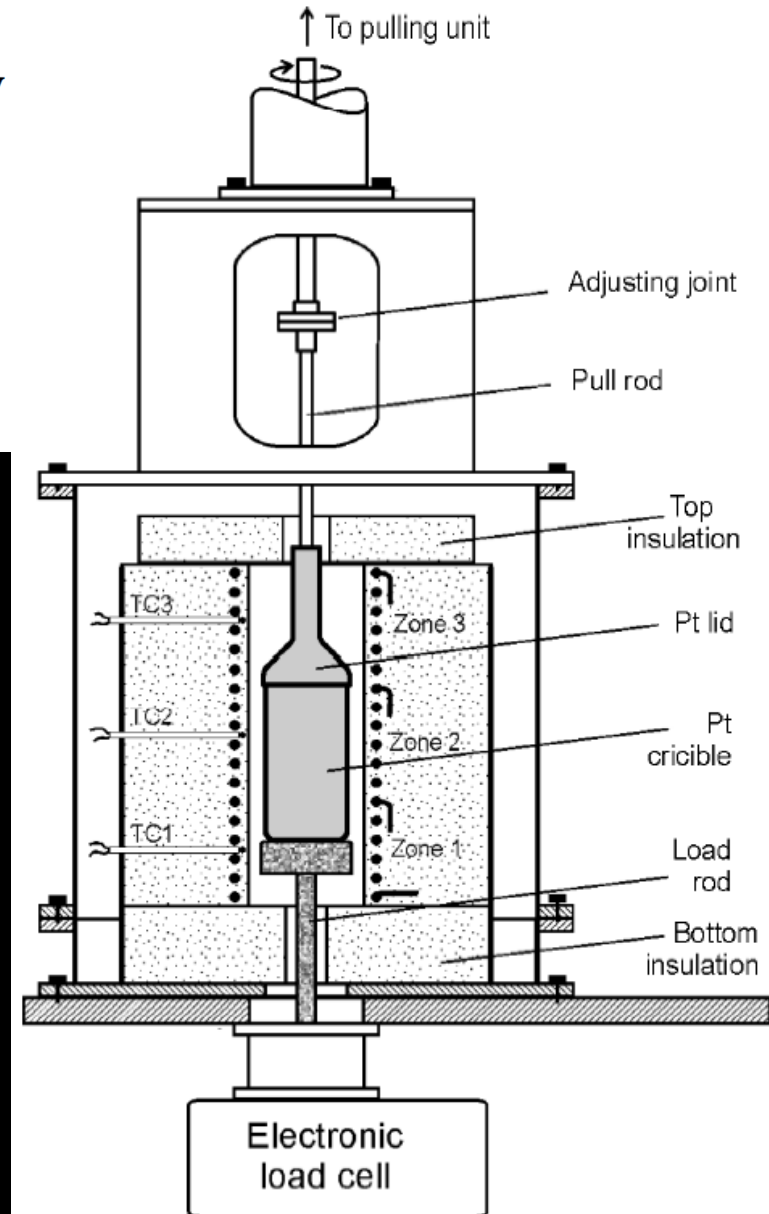
*E.N.Galashov, T.M.Denisova, I.M.Ivanov,
E.P.Makarov, V.N.Mamontov*, V.N.Shlegel,
Yu.G.Stenin, Ya.V.Vasiliev, V.N.Zhdankov**

A.Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry, SB RAS,
*Crystal Manufacturing Lab, Ltd. Novosibirsk, Russia,
3, Ac. Lavrentieva ave., 630090, Novosibirsk, Russia

crystals grown by low ∇T Cz ($0.5-1 \text{ mm}\cdot\text{h}^{-1}$;
 $20-35 \text{ rpm}$) method

Full Pt jacket : high thermal conductivity and
reflectivity of the black body radiation,
volatilization hindered and MoO_3 recycling

Overheating $< 50 \text{ K}$



Tungstates et molybdates

E. N. Galashov *et alii*, J. Cryst. Growth, (2014)

1000 °C, Pt crucible, air
Resistive heating

ZnMoO_4 , $L=7\text{ cm}/\varnothing=4\text{ cm}$



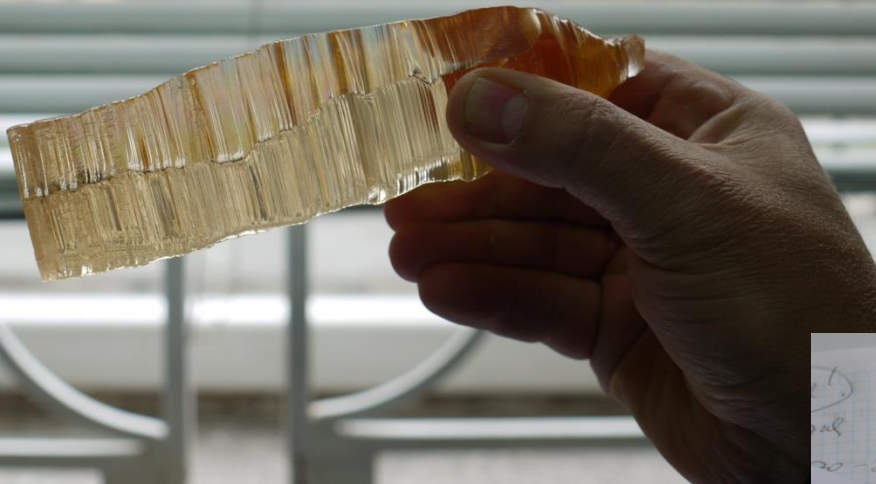
Fig. 2. The CdWO_4 crystals grown by LTG Cz method.

Resistive heating, axial $\nabla T \leq 1\text{ K}\cdot\text{cm}^{-1}$
Pt crucible, air, $\text{Zn}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ formation
Solidification interface (001) faceted at « high » pulling rate
[001]-oriented seed
Difficulty to maintain $\nabla T/v_g$ and v_g high enough
Colorless crystals





2011/2012, Novosibirsk, Siberia

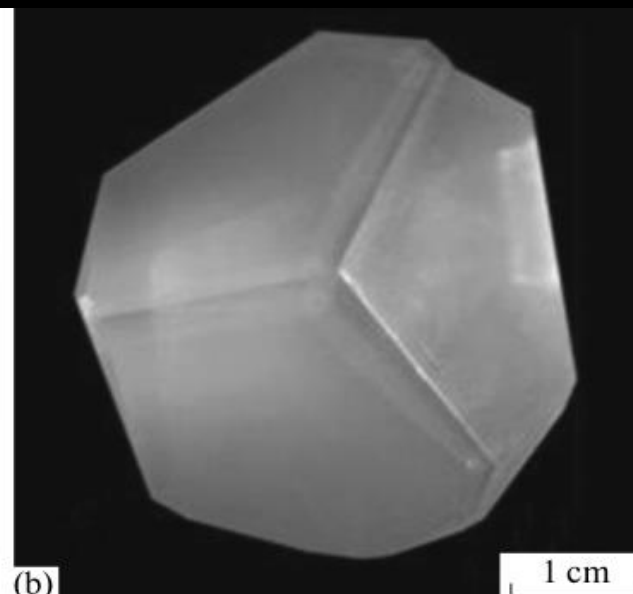
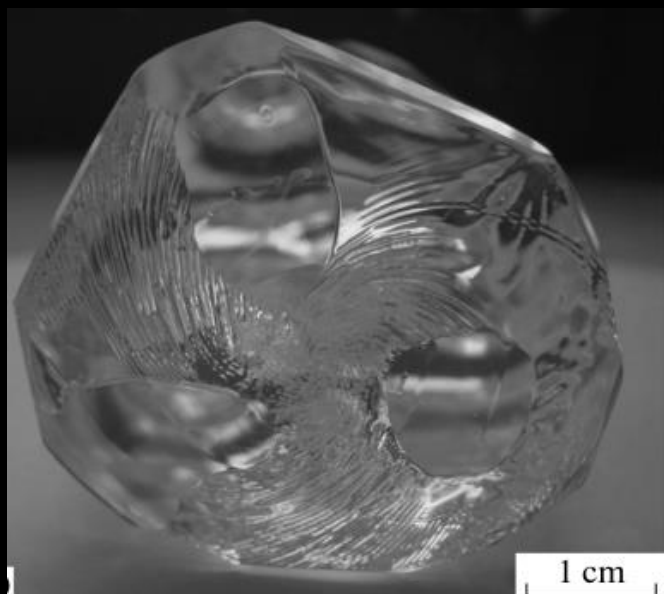


$L=10\text{ cm}/\varnothing=5\text{ cm}$



Thermodynamic feature of the growth :
moderate melting entropy, $\Delta S_m \sim (4-7)R$

Croissance de $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ et $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$



$\Delta S_m \approx 17.1R$, fort facettage
55 kg, $h=60$ cm
 $T_f=1070$ °C
3-9 mm/h

N. V. Ivannikova *et alii*, Cryst. Reports, (2014)

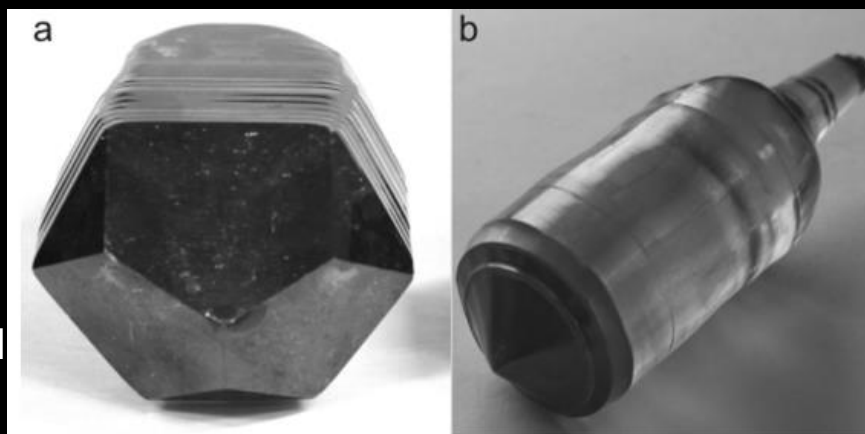


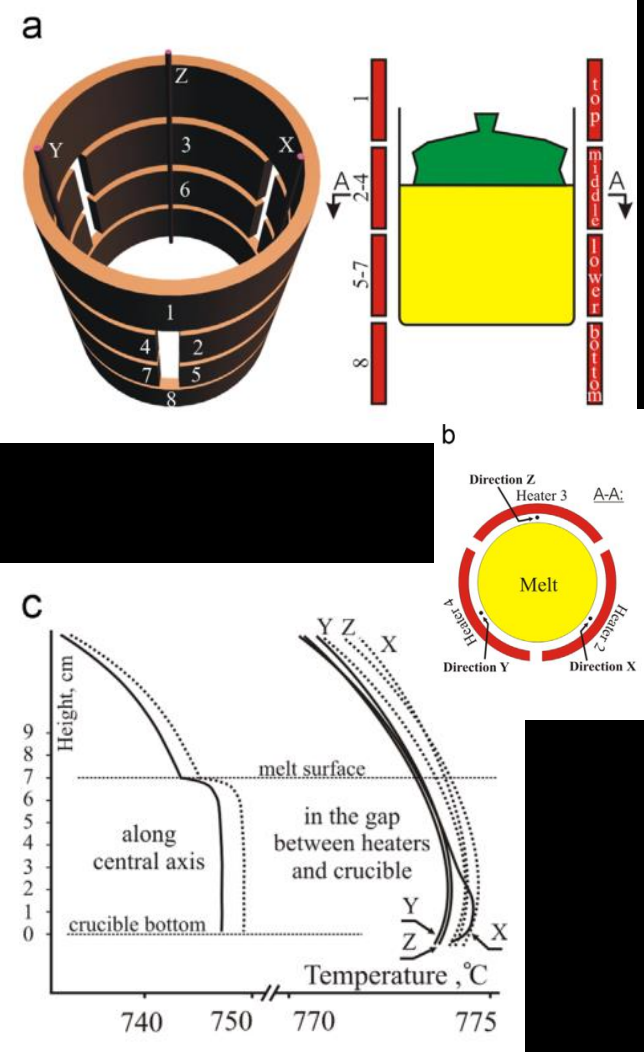
Fig. 2. BGO crystals grown by: a — LTG Cz technique, b — Cz technique.



Pt crucible
945 °C
[100]-oriented seed
20 rpm, 1 mm/h

TeO₂ crystal growth

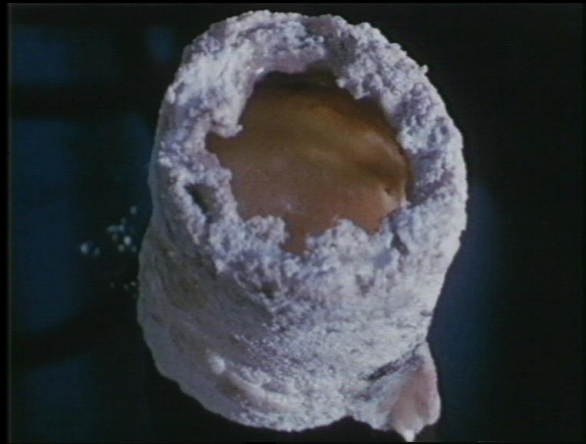
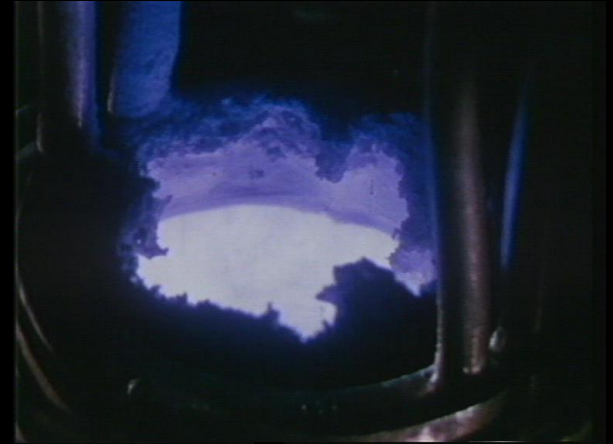
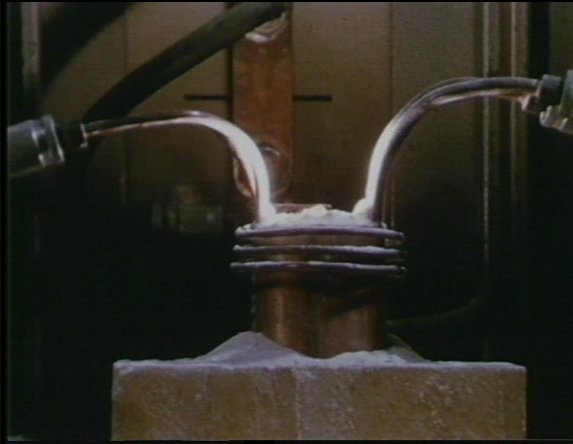
[110]-oriented seed
 $|\nabla T| \approx 1-2 \text{ }^\circ\text{C/cm}$
1.8 kg
3-5 mm/jour, 13-15 rpm



« Self-crucible » skull-melting method

CECM-Vitry, France, ~1969

20 kW, 4-8 MHz



Osiko, J. Cryst. Growth, 1983

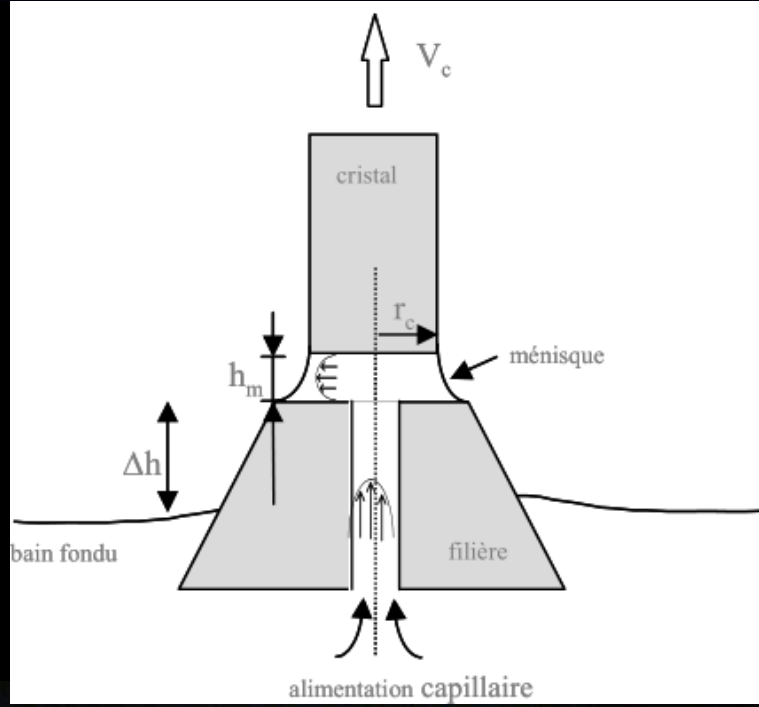
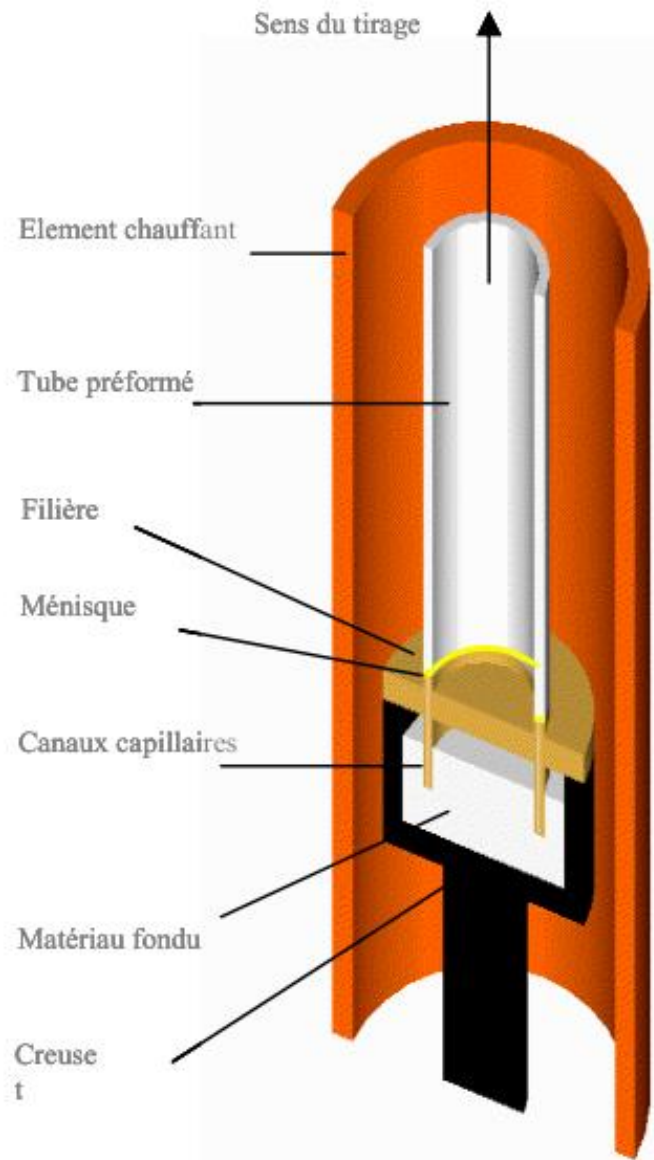
Sc_2O_3

$\sim \text{cm}^3$

- ⇒ spurious nucleation
- ⇒ highly thermally strained crystals

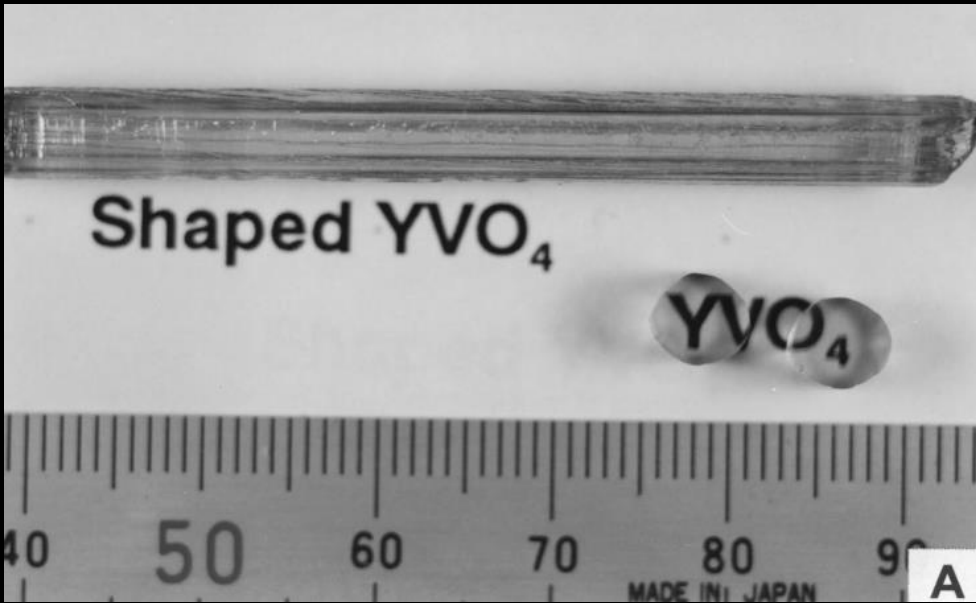
Edge-defined film-fed growth method (Stepanov)

Principe du préformage :

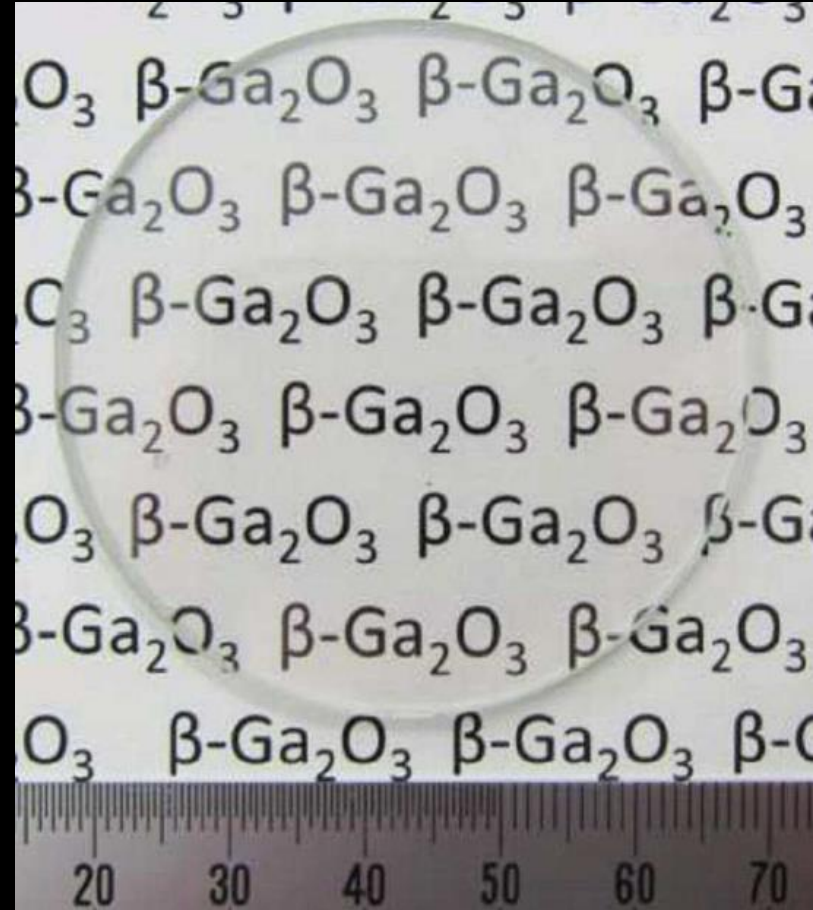
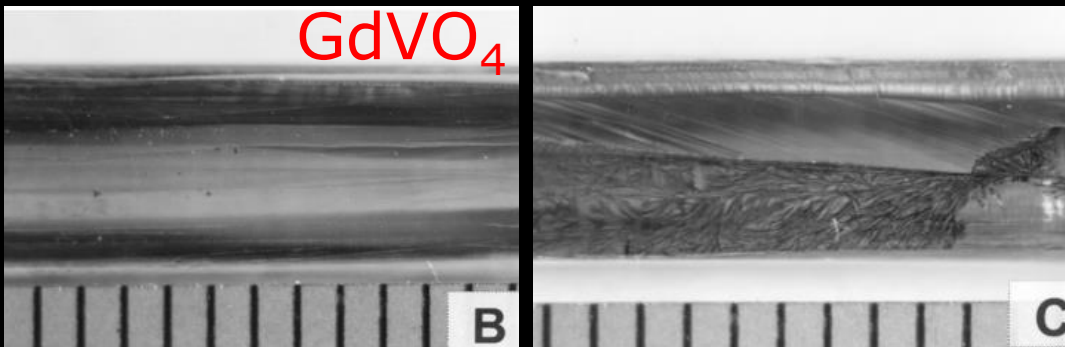


J.-L. Santaller, CEA
F. Théodore, Thèse INPG, 1998

Croissance EFG de vanadates de TR et β -Ga₂O₃



K. Shimamura *et alii*, Acta Phys. Pol. A, (2013)



[1 0 0]-, [2 1 1]- and [1 0 1]-oriented crystals :
3.5 mm/h
[0 0 1]-oriented crystals : 5 mm/h

B. M. Epelbaum *et alii*, J. Cryst. Growth, (1998)

Double-crucible Czochralski growth of $\text{Lu}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}^{3+}$

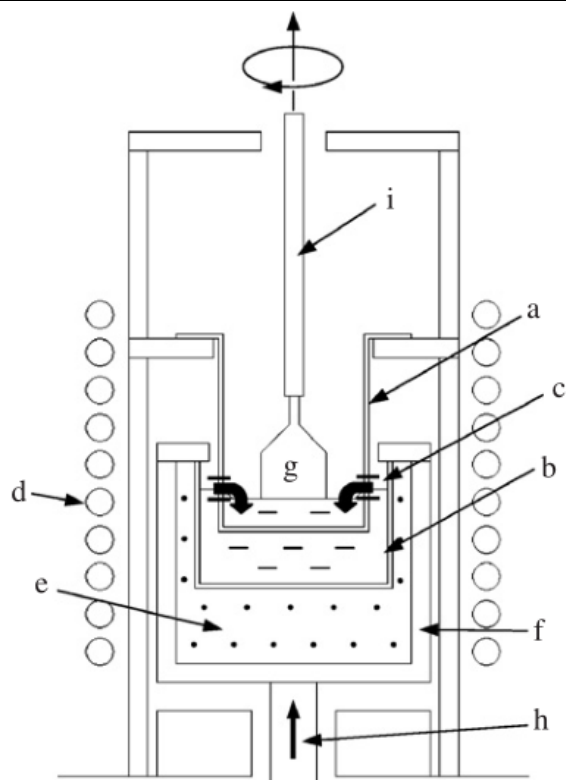


Fig. 1. Schematic diagram of melt-supply double crucible method: (a) Ir inner crucible; (b) Ir outer crucible; (c) holes for melt supply; (d) RF coil; (e) ZrO_2 bubble; (f) ZrO_2 ceramics; (g) LSO crystal; (h) guide shaft for lifting the outer crucible; (i) seed holder.

$T_f = 2150\text{ }^\circ\text{C}$

Ir crucible (1% at Ce inner crucible/0.2% at outer crucible)

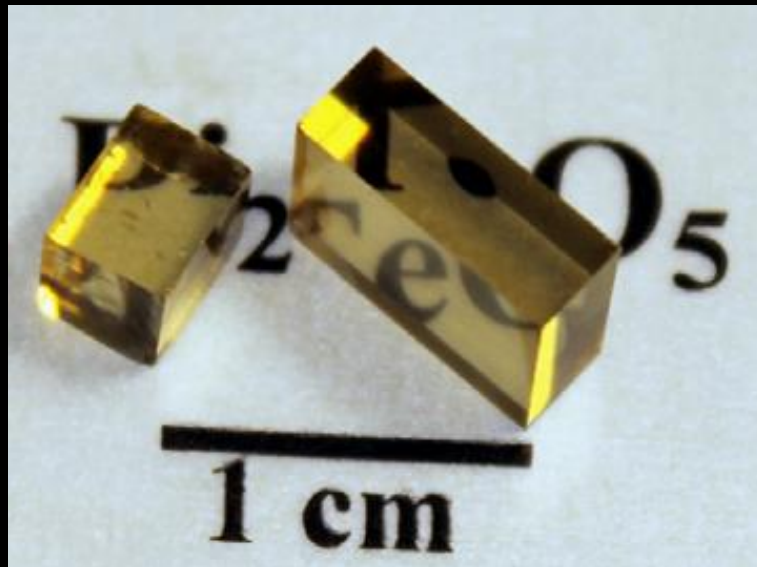
Outer crucible pulling rate 0.05-0.35 mm/h

[010]-oriented seed

10-20 rpm, 1-3 mm/h

N_2 atm

Double-crucible Czochralski growth of Bi_2TeO_5



Pt 5% Au crucible
3 Bi_2O_3 /7 TeO_2
[0 0 1]-oriented seed
30 °C/cm, 0.3 mm/h, 15 rpm

Double-crucible Czochralski growth of YAG:Nd³⁺

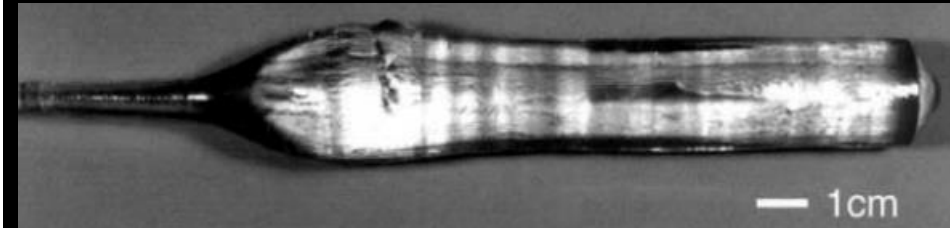
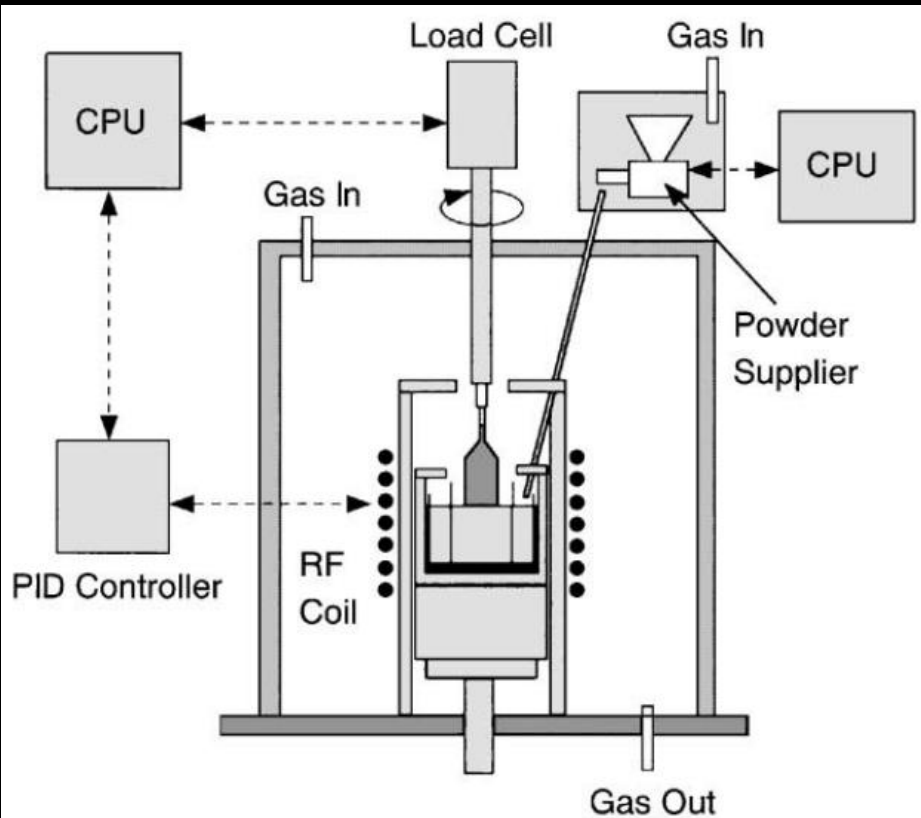
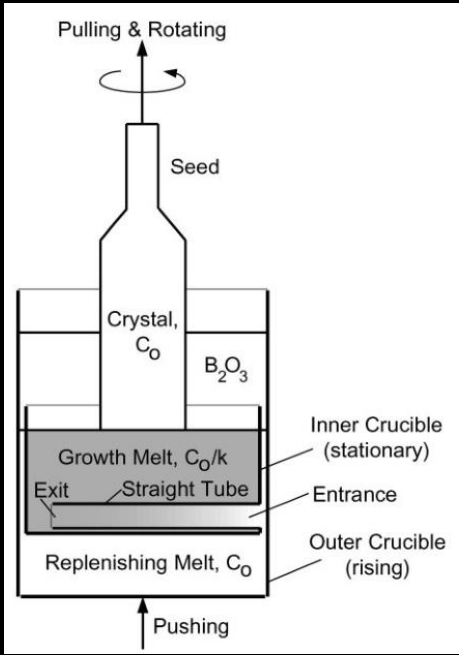


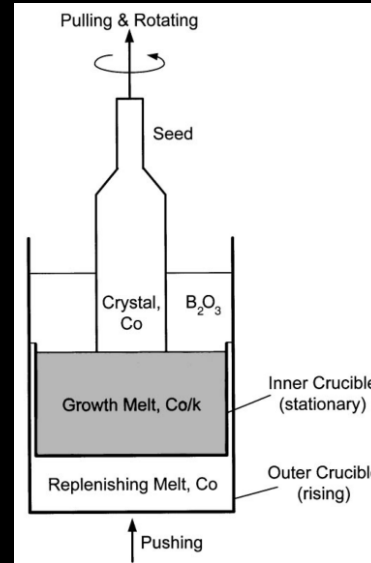
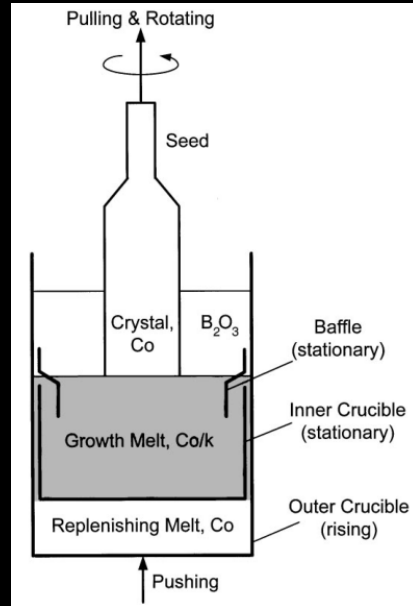
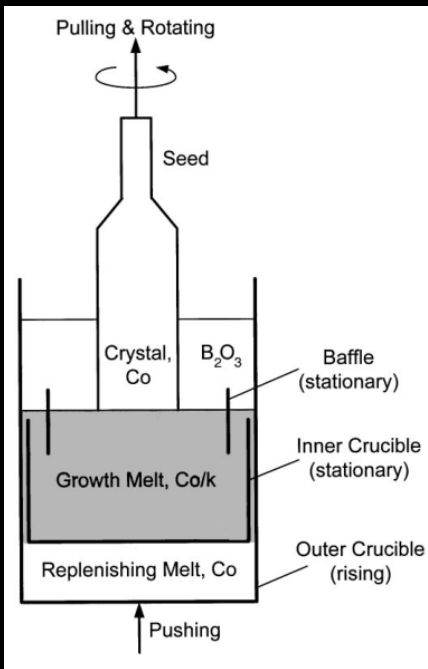
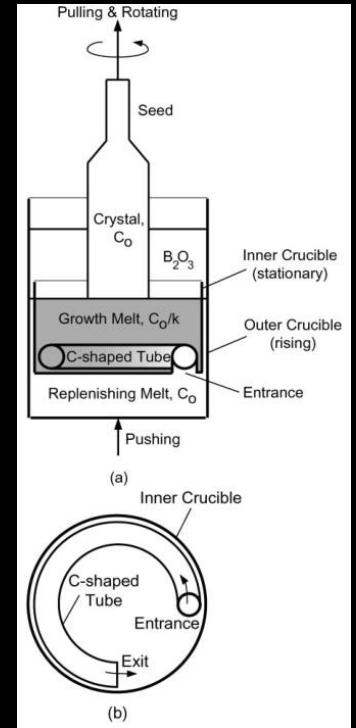
Fig. 1. Schematic diagram of crystal growth apparatus with automatic powder supply system.

Ir crucible, powder solute injection 0.5-1.5 g/h to maintain the molten bath level
Inductive heating
[111]-oriented seed
15-20 rpm, 0.3-0.5 mm/h
N₂ flux 2-4 L/mn

Liquid-encapsulated double-crucible Czochralski growth of GaAs:In



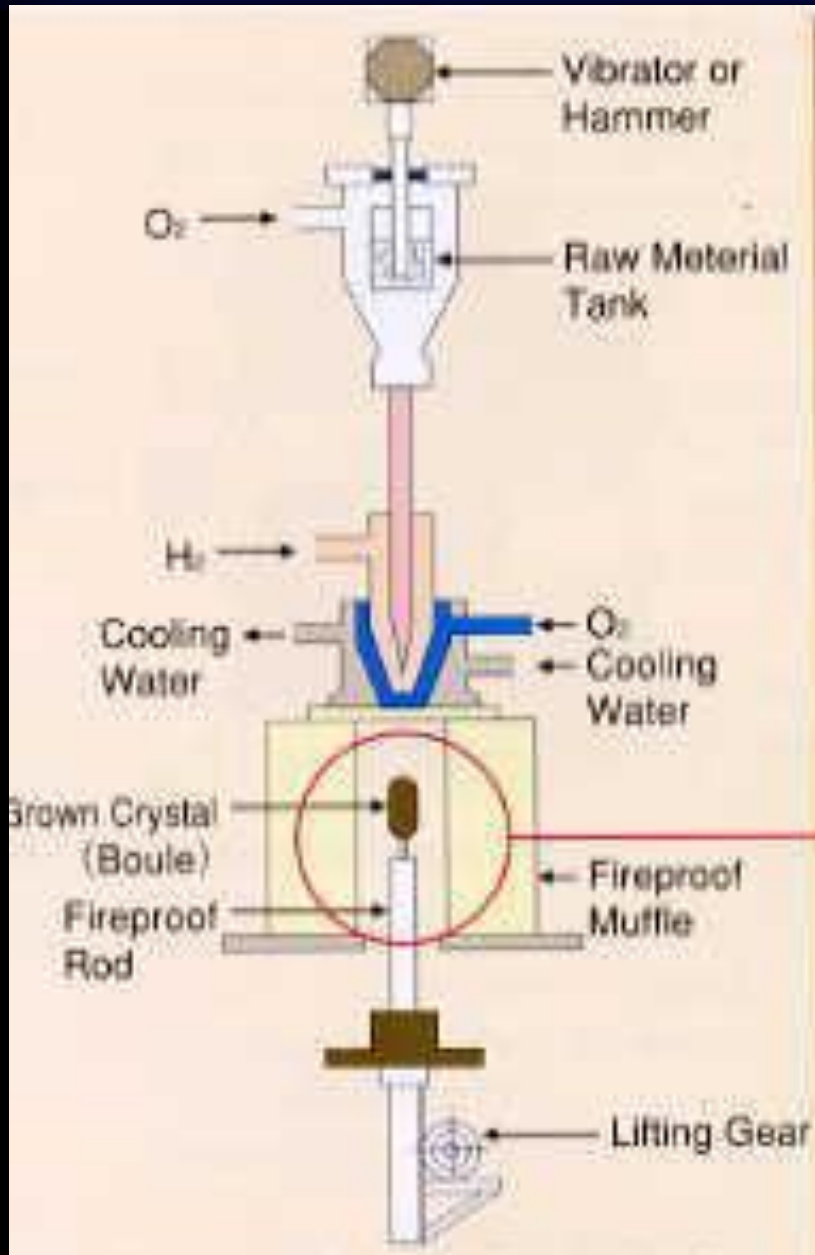
Resistive heating
 [100]-oriented seed
 4 mm/h, 20 rpm, Ar atm



Plan

- Mise en équations d'un procédé de croissance cristalline :
 - *thermodynamique, cinétique, grandeurs conservées*
 - *macropartition solutale, déstabilisation morphologique de l'interface de solidification*
 - *aspect thermomécanique*
- Tentative de classification des méthodes de croissance par solidification :
 - *solidification « normale » versus nivellement de zone*
 - *Bridgman(-Stockbarger) → Stöber-Strong → HEM → Bridgman-flux(ACRT)*
 - *Czochralski → Skull-melting → Kyropoulos → EFG → Double-crucible Czochralski*
 - *Verneuil → Fusion de zone → TSFZ → LHPG*
 - *Croissance en flux*
- Exemples d'applications, incluant des cas difficiles :
 - *pression de vapeur élevée*
 - *fusion non congruente*
 - *polymorphisme*

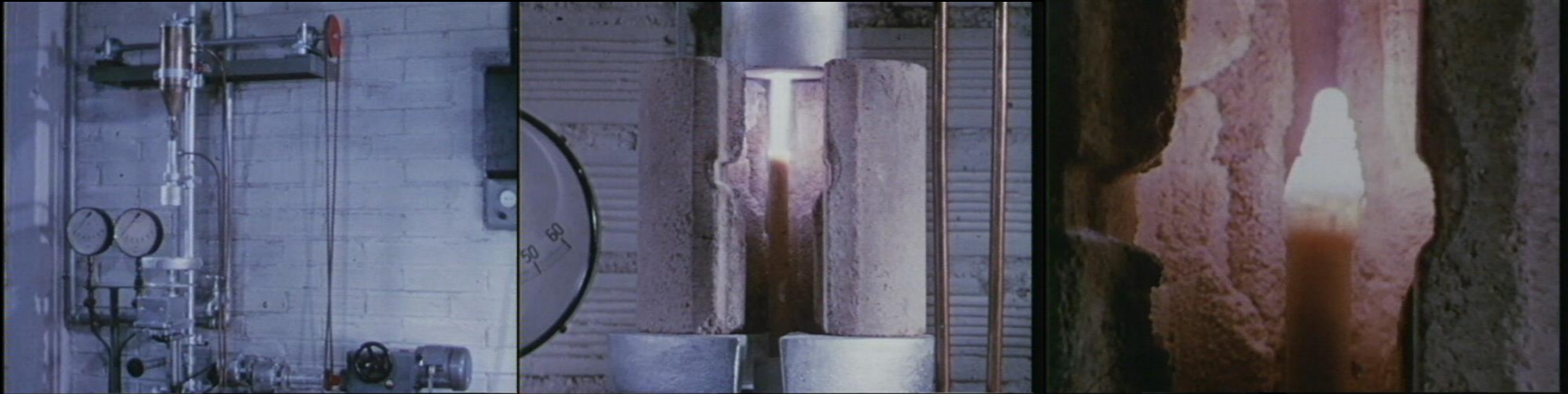
Méthodes de cristallogenèse à transfert de chaleur dites à "nivellement de zone"



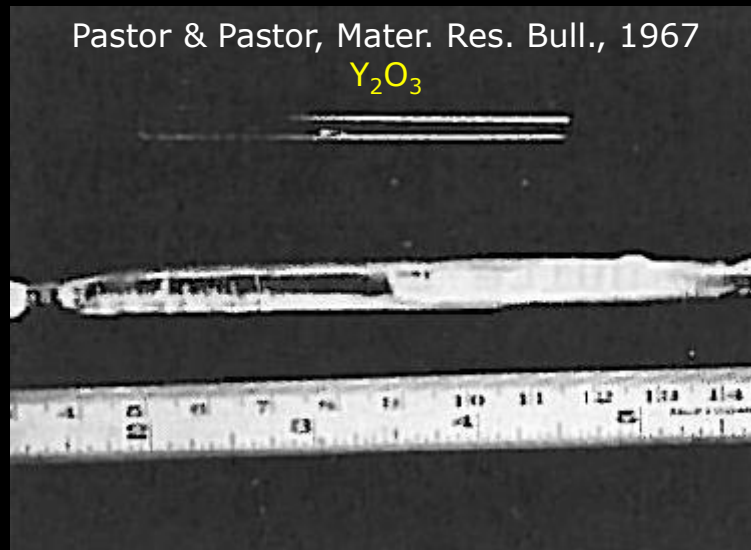
Verneuil (1902)

- déplacement du matériau de départ et du cristal

Verneuil method



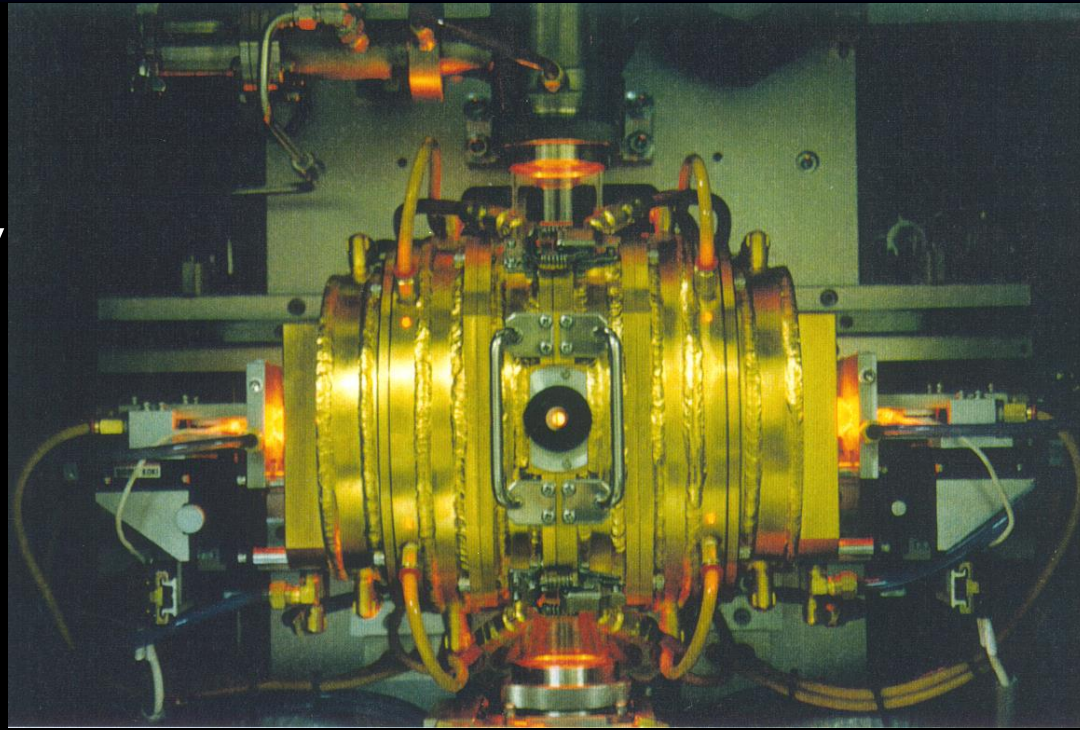
Pastor & Pastor, Mater. Res. Bull., 1967



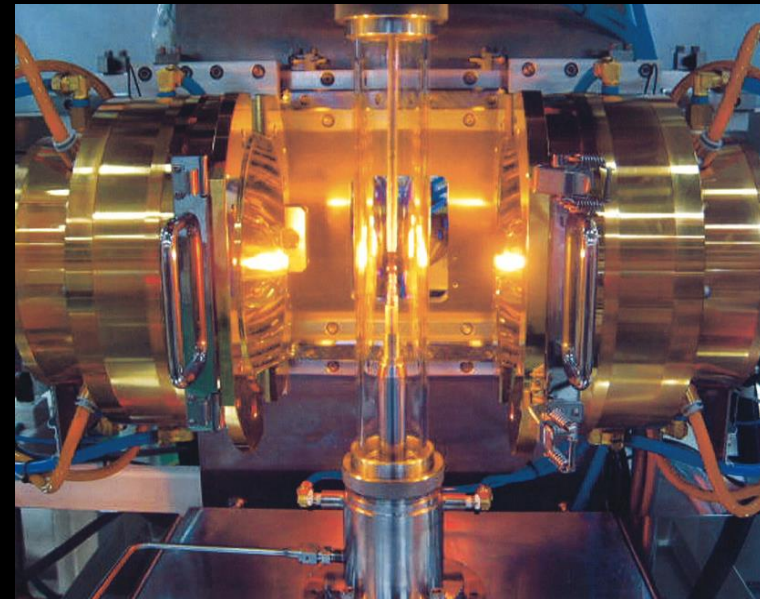
- ⇒ necessity of adding an auxiliary heat source to compensate for the powder stream radiation loss
- ⇒ the high temperature required to increase the crystal diameter raises the question of the refractory materials to be held at such temperatures for the duration of a crystal growth run
- ⇒ buckling of the pedestal, ceramic tube or rod on which the crystal is grown, which impedes the correct alignment of the powder stream and the growing boule

Optical floating zone method

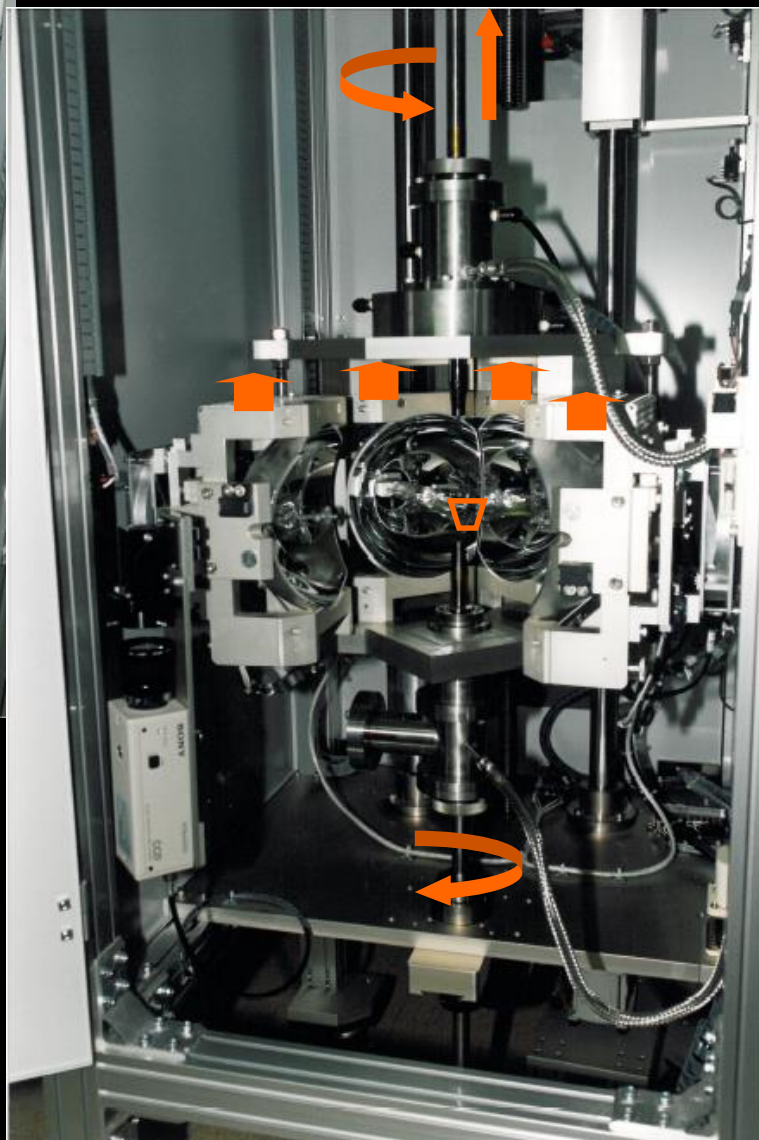
Four NEC
LPCES-Orsay
(1993)

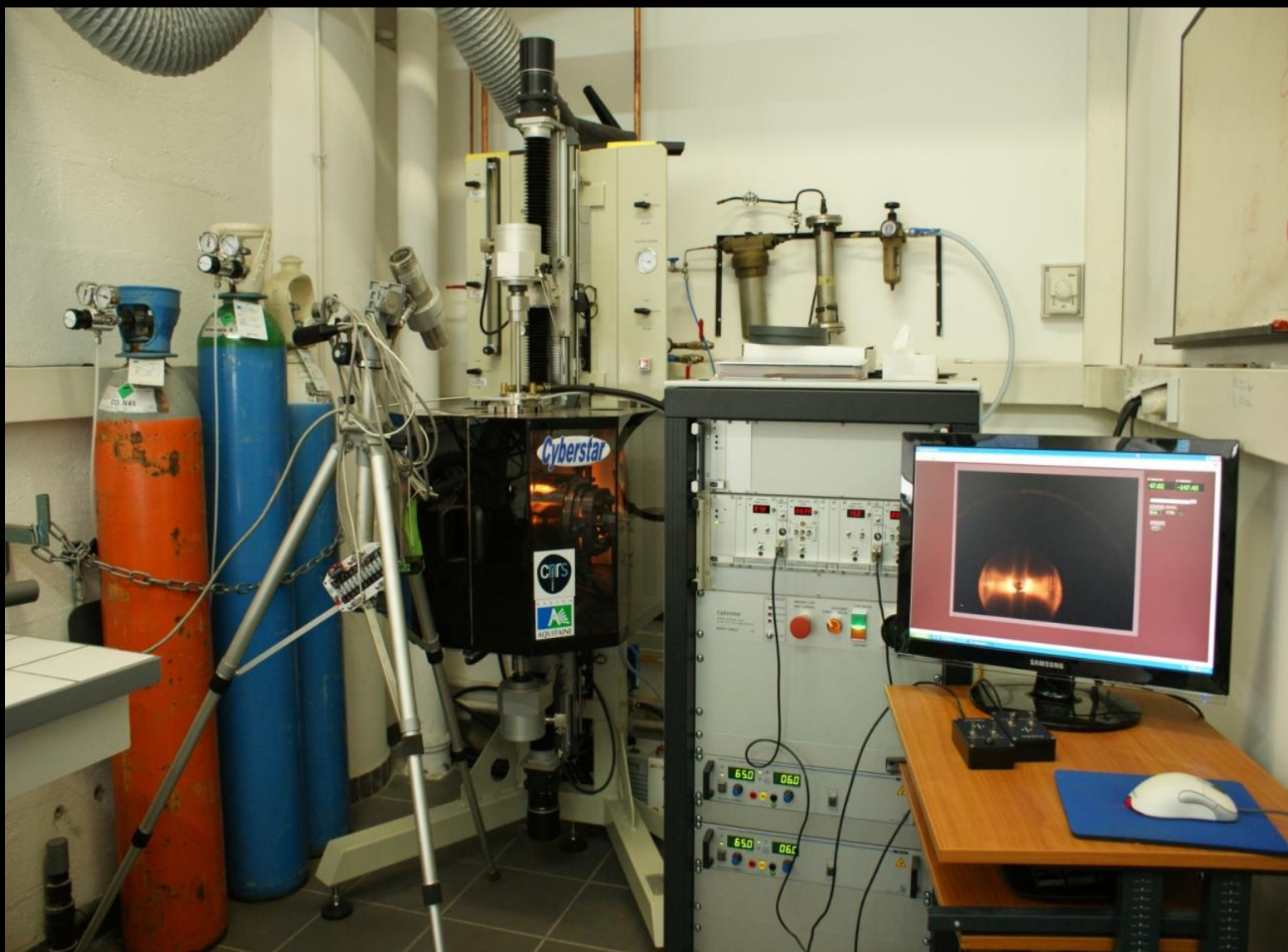


Four
Canon



Crystal System Inc.
LPCES-Orsay (1997)





Optical floating zone furnace



- $T \sim 2000^\circ\text{C}$
- Pulling rates $\sim 0.5\text{-}50 \text{ mm}\cdot\text{h}^{-1}$
- Controlled atmosphere 9 bars
- Halogen lamps heating ($2 \times 1000 \text{ W}$)
- Rotation rates $\sim 0\text{-}100 \text{ rpm}$
- typical dimensions $\phi \sim 0.8 \text{ cm}$, $L \sim 12 \text{ cm}$

Chauffage par concentration de rayonnement

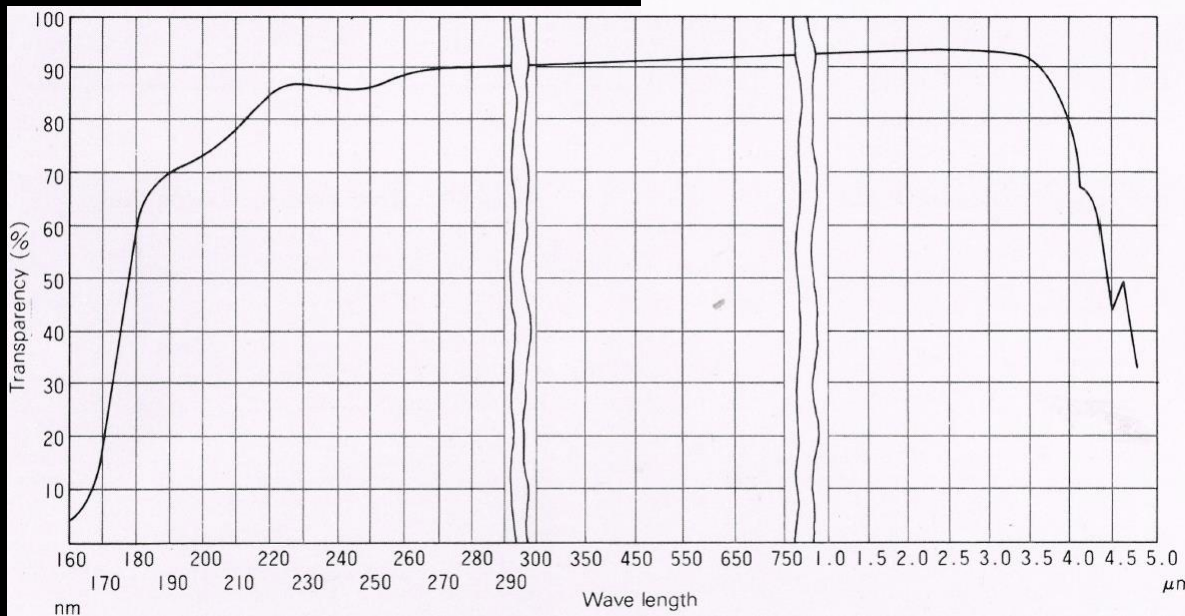
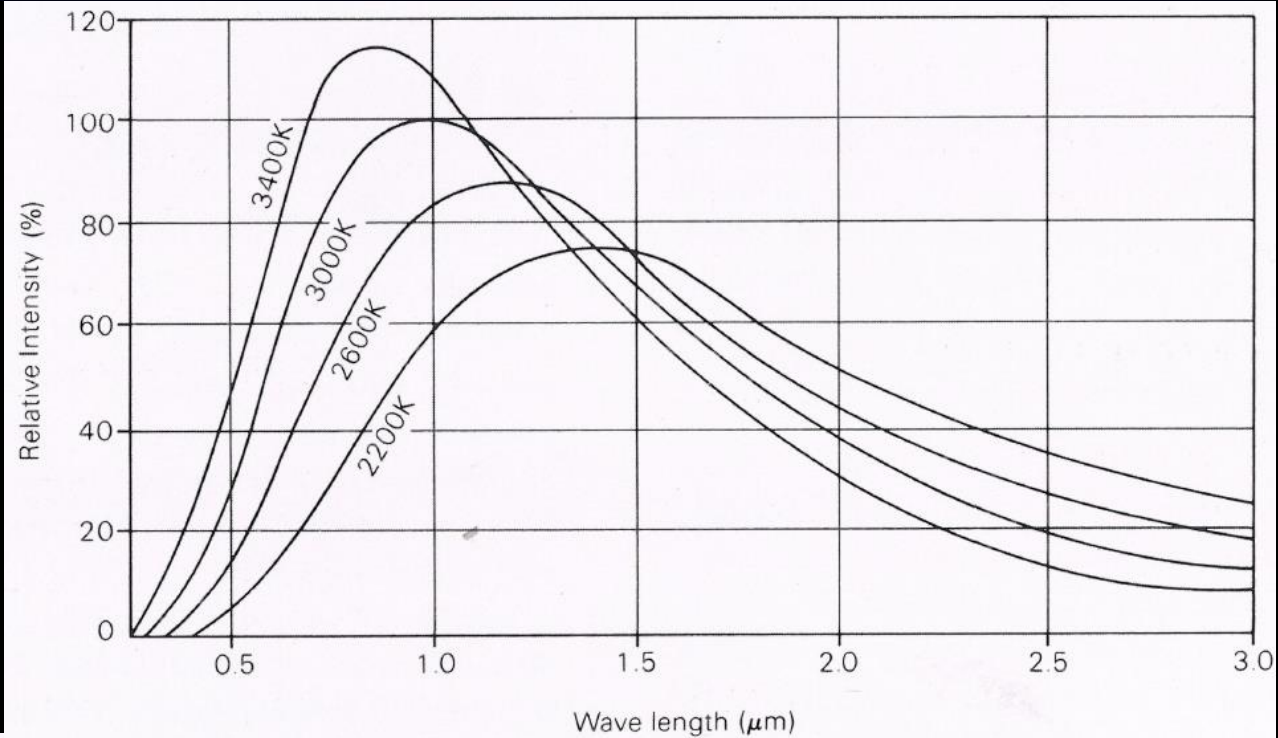
Distribution de corps noir
des lampes halogènes

86% IR/MIR

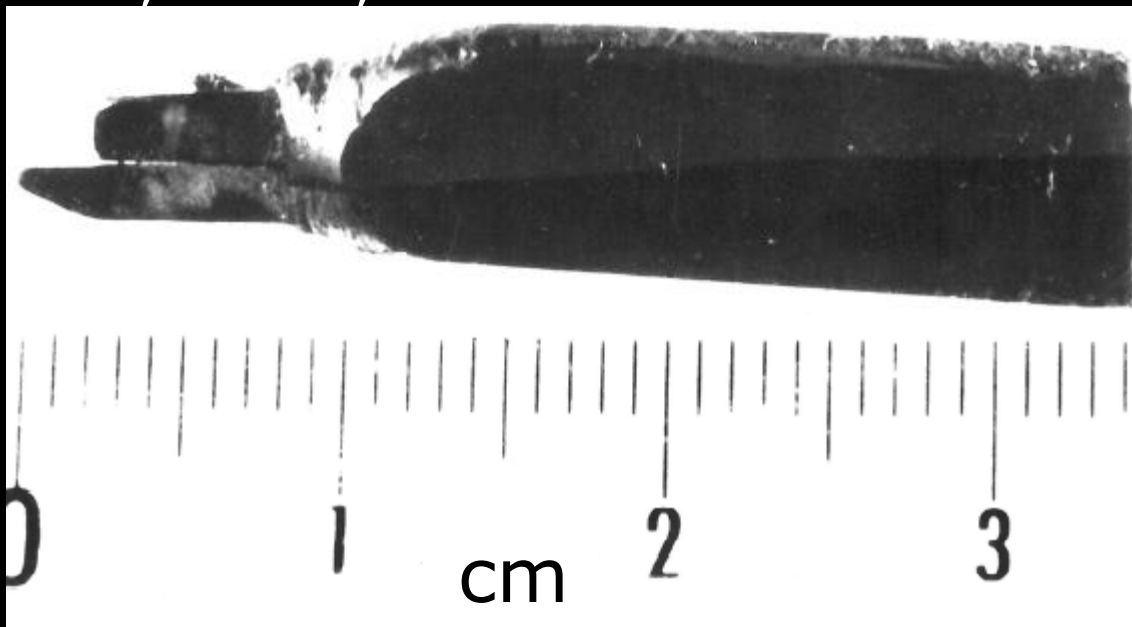
7% VIS

5% ABS (bulbes)

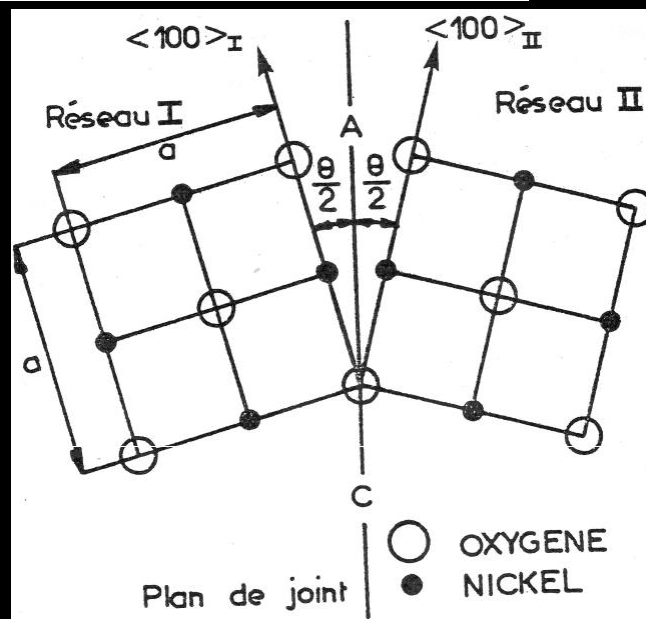
2% pertes



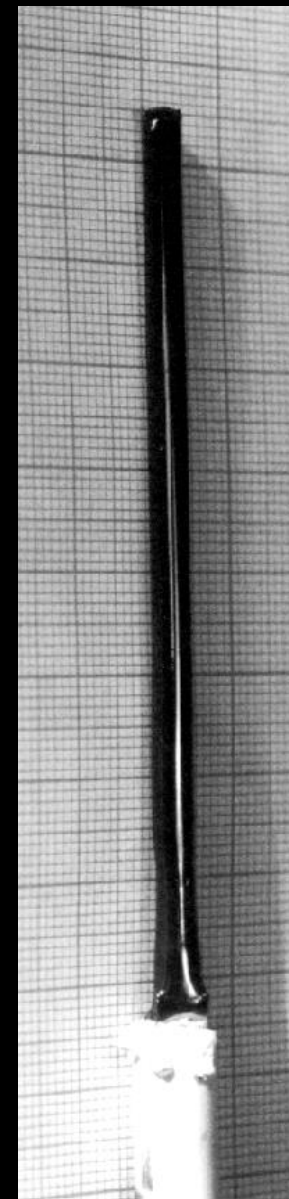
Transmittance des
bulbes



Sillon observé à la surface
d'un bicristal de NiO ($\theta=20^\circ$)



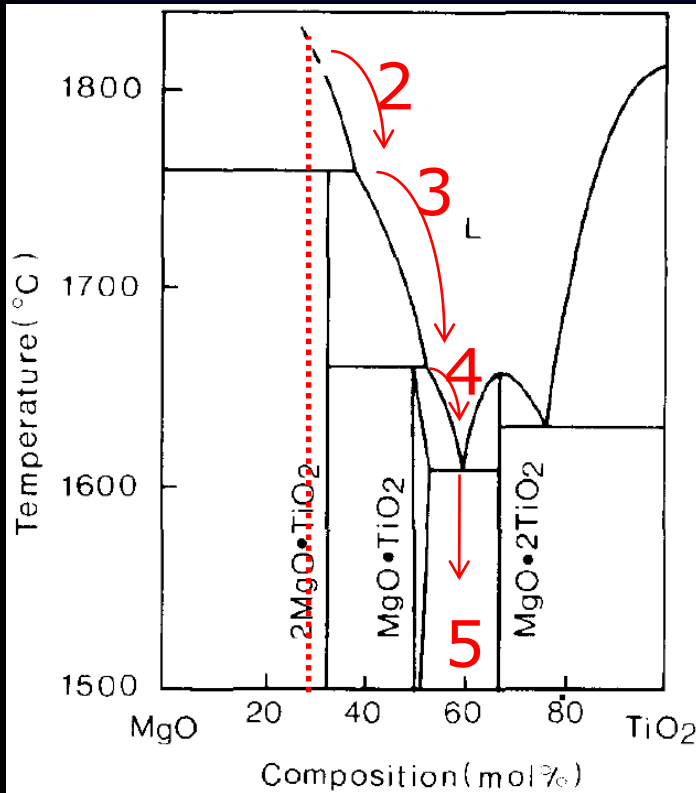
Joint symétrique de
flexion autour de $[001]$



Monocristal de NiO
(2002)

Exploration de la surface de cristallisation primaire dans MgO-TiO₂

I. Shindo, J. Cryst. Growth, 1980



Eutectique lamellaire
MgTiO₃/MgTi₂O₅

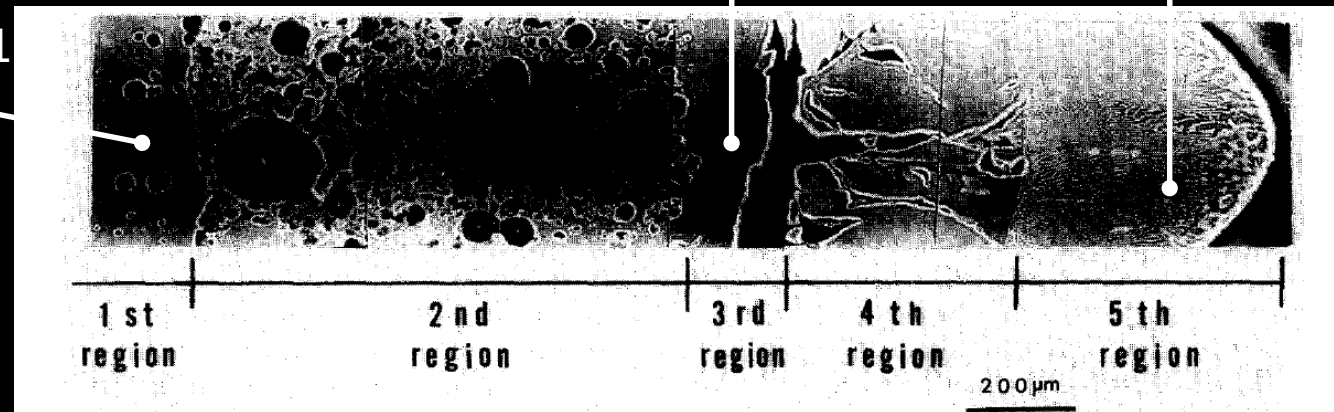
Mg₂TiO₄

Précipités de MgO dans
Mg₂TiO₄

MgTiO₃

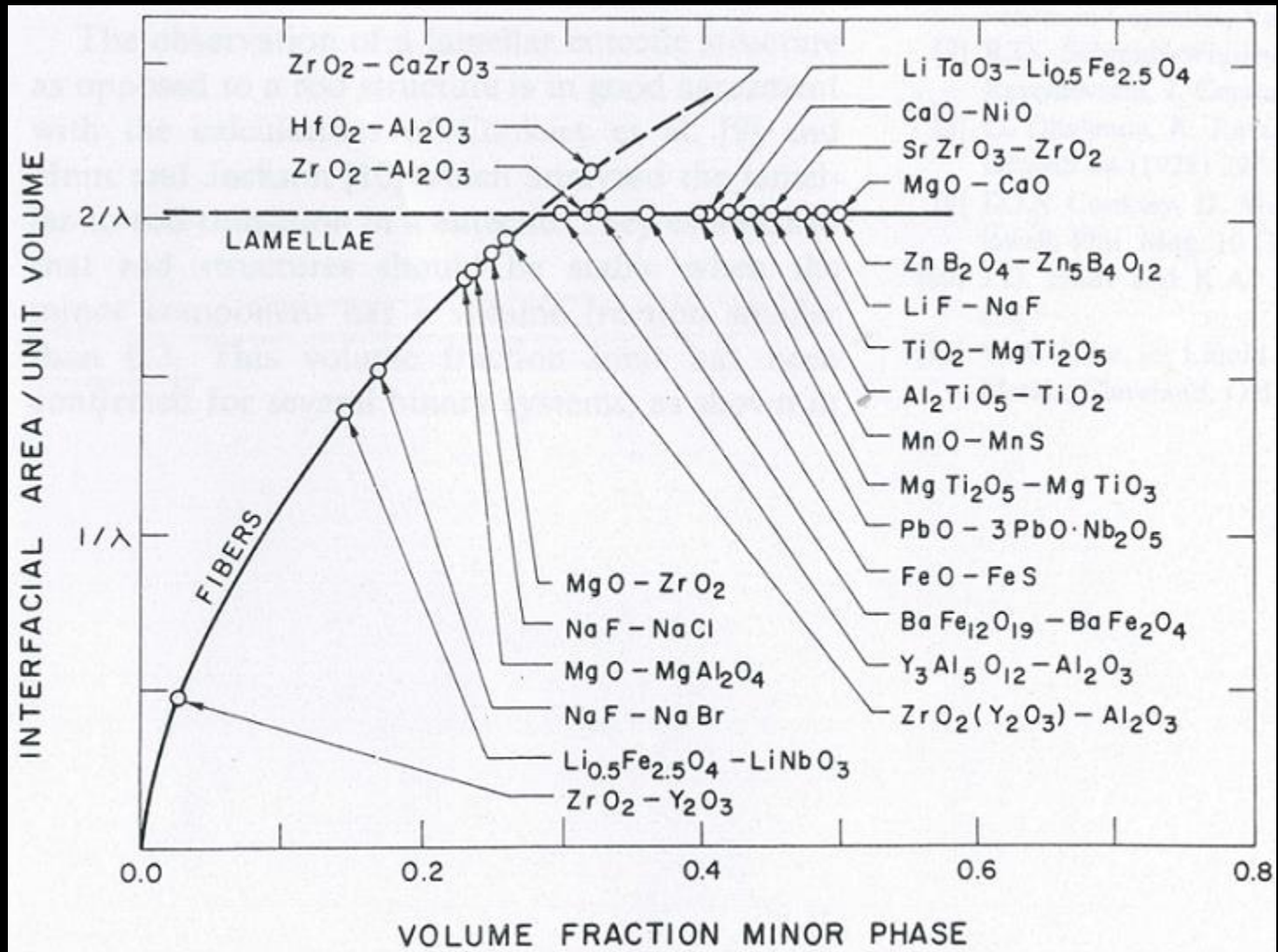
Composition initiale 3/1
Barreau fritté initial

1 mm/h, 30 rpm, air



Polissage métallographique d'une coupe transverse du massif solidifié

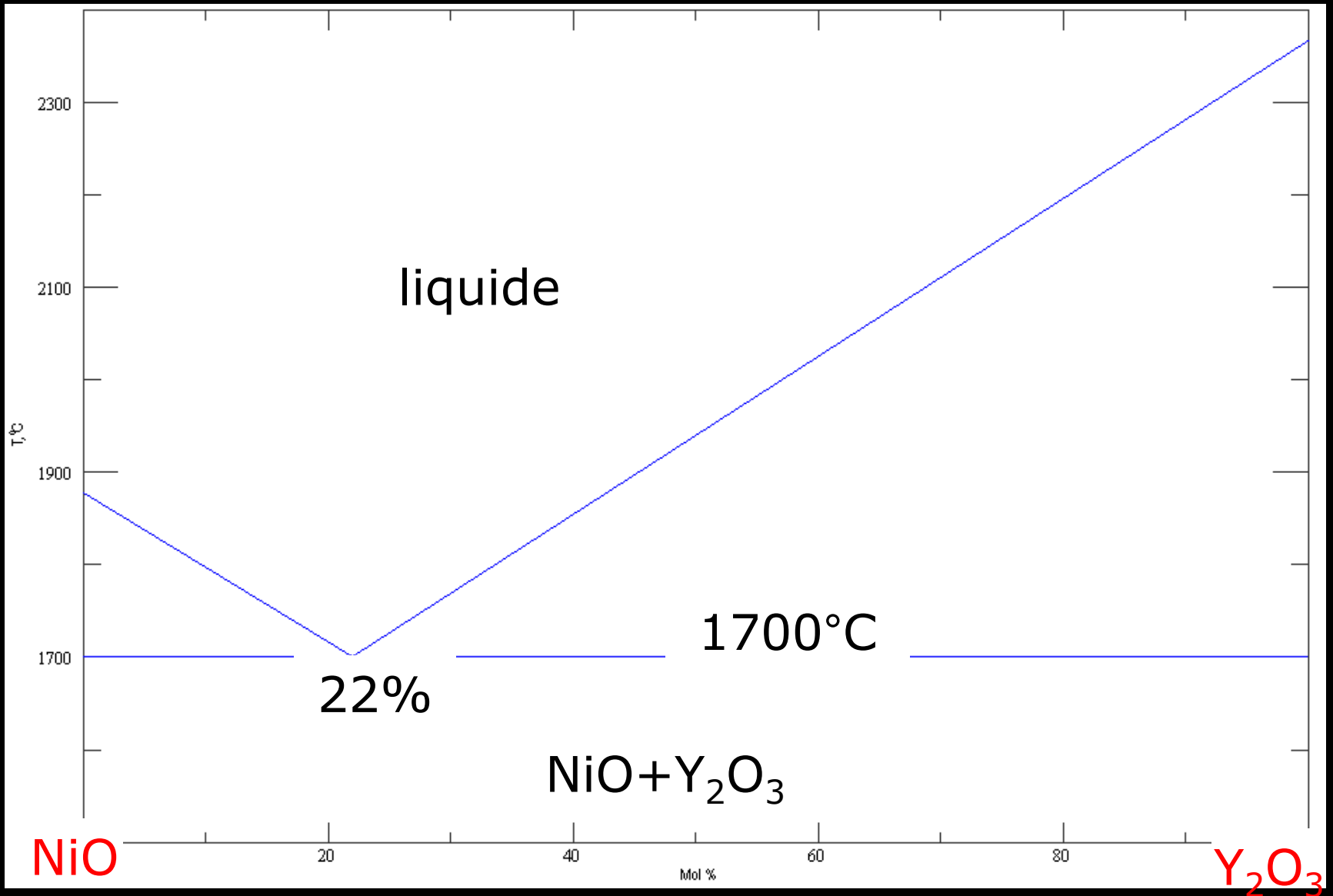
Microstructures eutectiques lamellaires ou fibreuses ?



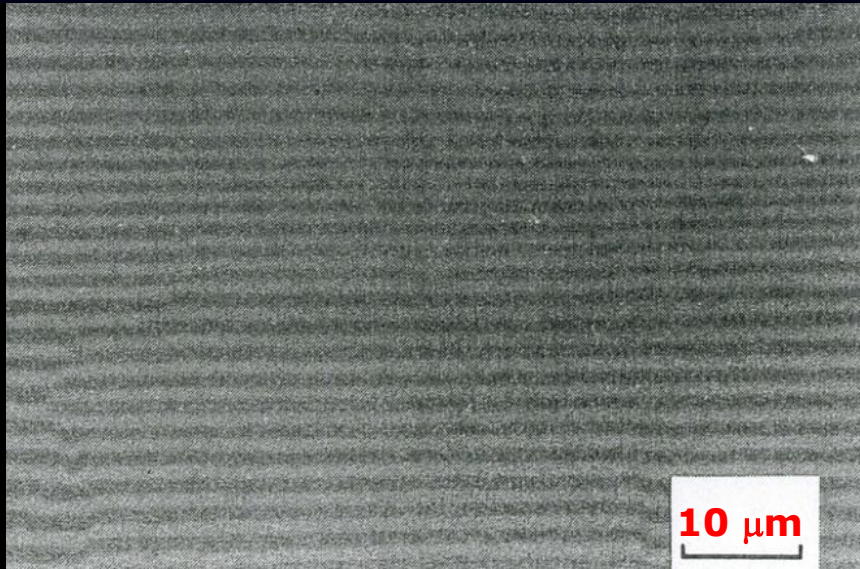
Corrélation entre la fraction volumique de diverses structures eutectiques non métalliques et l'aire interfaciale

Pour $\pi^{-1} < f_v < 1 - \pi^{-1}$: microstructure lamellaire

Diagramme d'équilibre de phases NiO-Y₂O₃

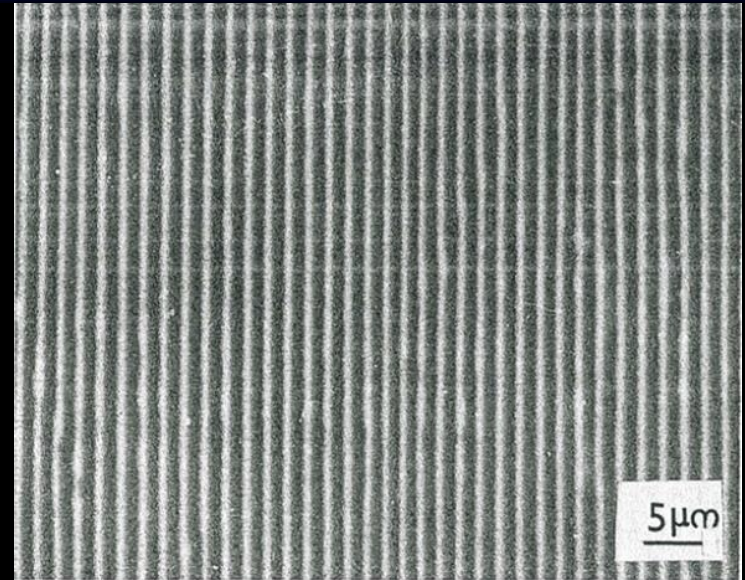


Composite eutectique à microstructure lamellaire



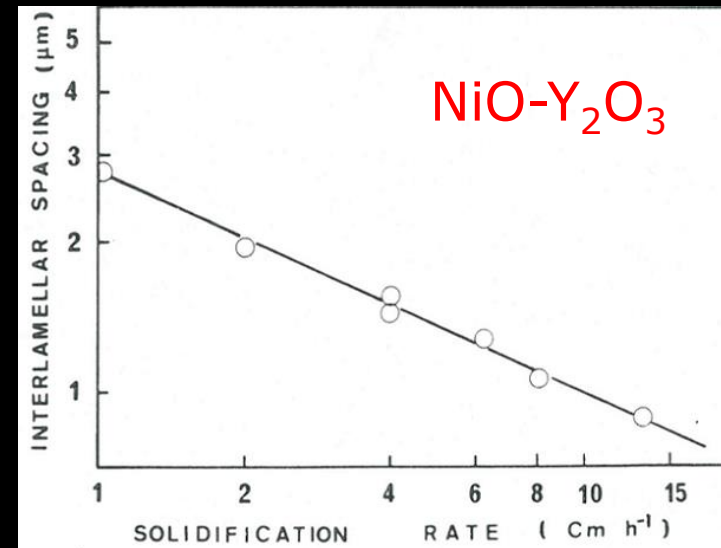
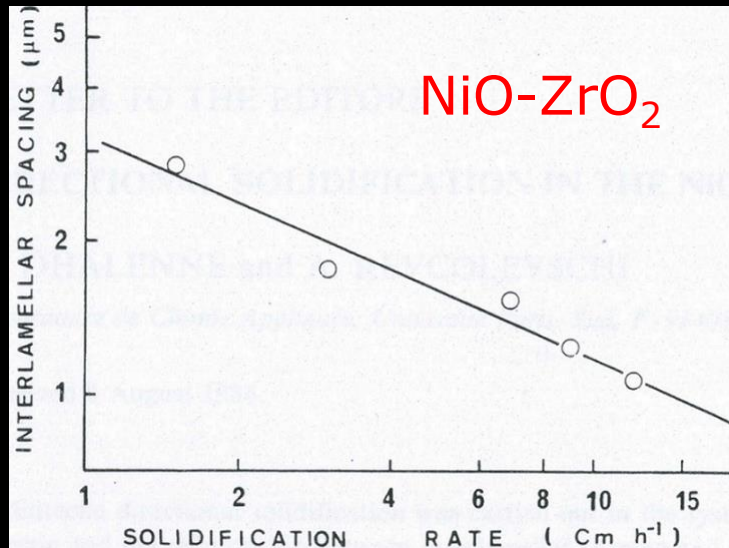
croissance sous air, 15 mm/h

$(111)_{\text{NiO}} // (100)_{\text{ZrO}_2}$, $[1-10]_{\text{NiO}} // [001]_{\text{ZrO}_2}$



croissance sous air, 26 mm/h

$(111)_{\text{NiO}} // (100)_{\text{Y}_2\text{O}_3}$, $[1-10]_{\text{NiO}} // [001]_{\text{Y}_2\text{O}_3}$



Distance interlamellaire en fonction de la vitesse de solidification

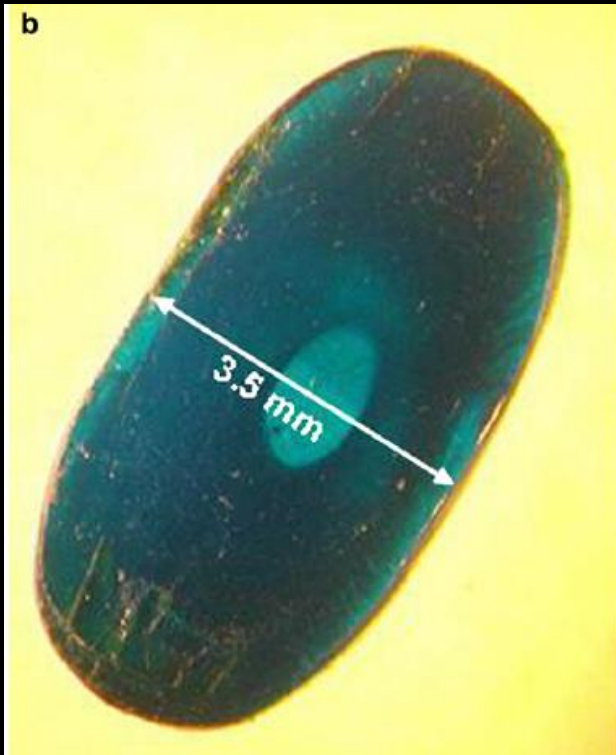
$$\lambda^2 v = \text{cte}$$

A. Revcolevschi *et alii*, Nature, 1985

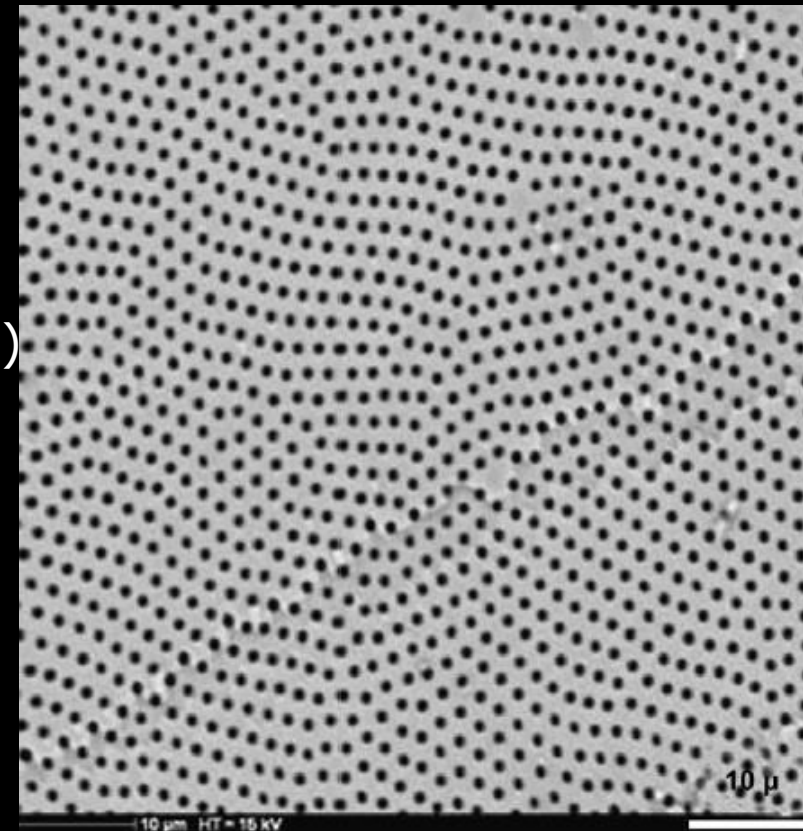
Composite eutectique à microstructure fibreuse



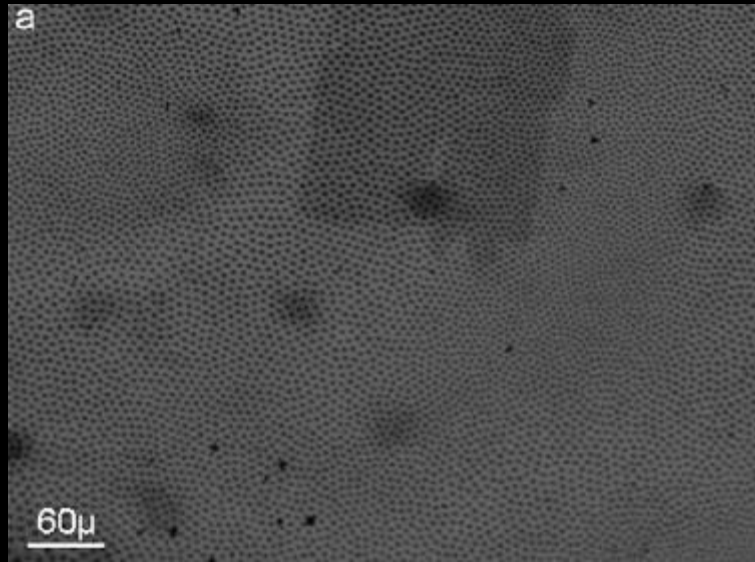
« $\text{CuGe}_{0.9}\text{Si}_{0.2}\text{O}_{3.2}$ »
congruent 1173°C
sous air



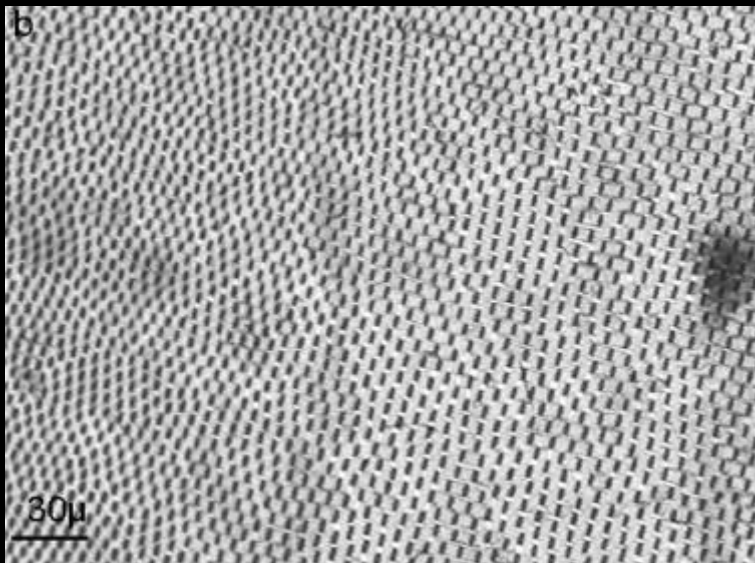
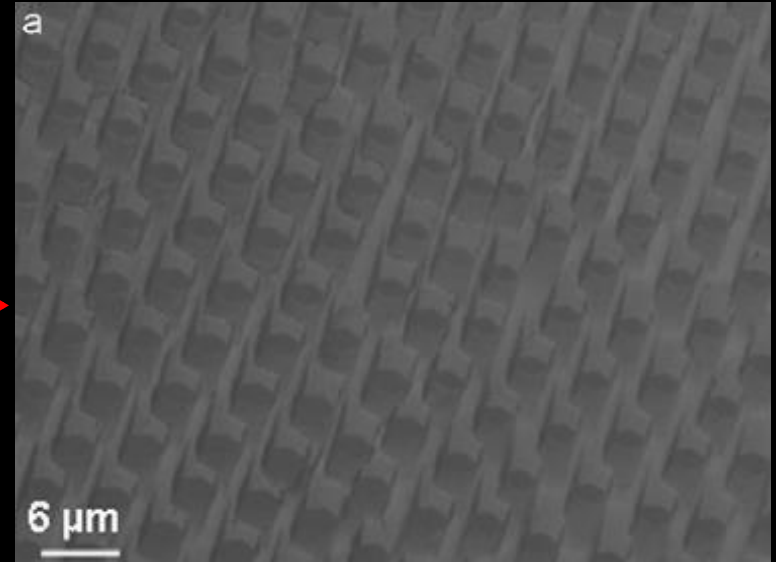
$\phi \sim 0.7 \mu\text{m}$
 $\lambda \sim 1.7 \mu\text{m}$
(MEB, secondaires)



Composite eutectique à microstructure fibreuse (2)

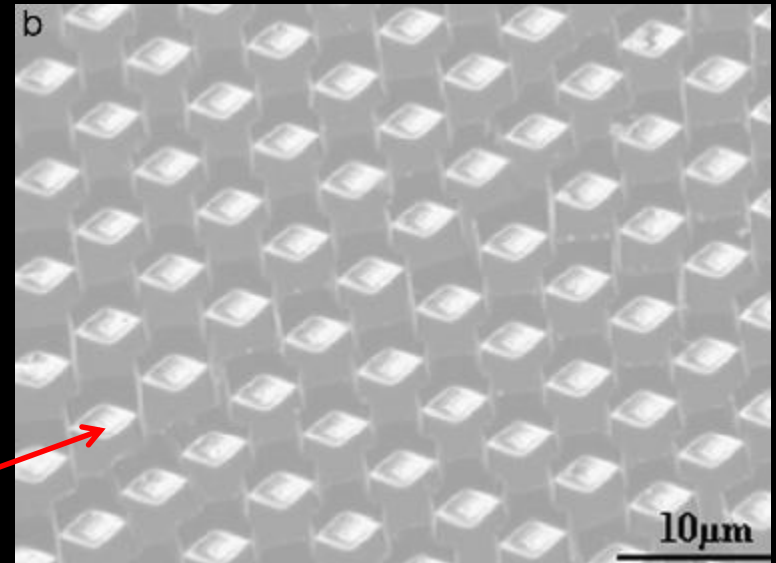


3 h
HF
20%



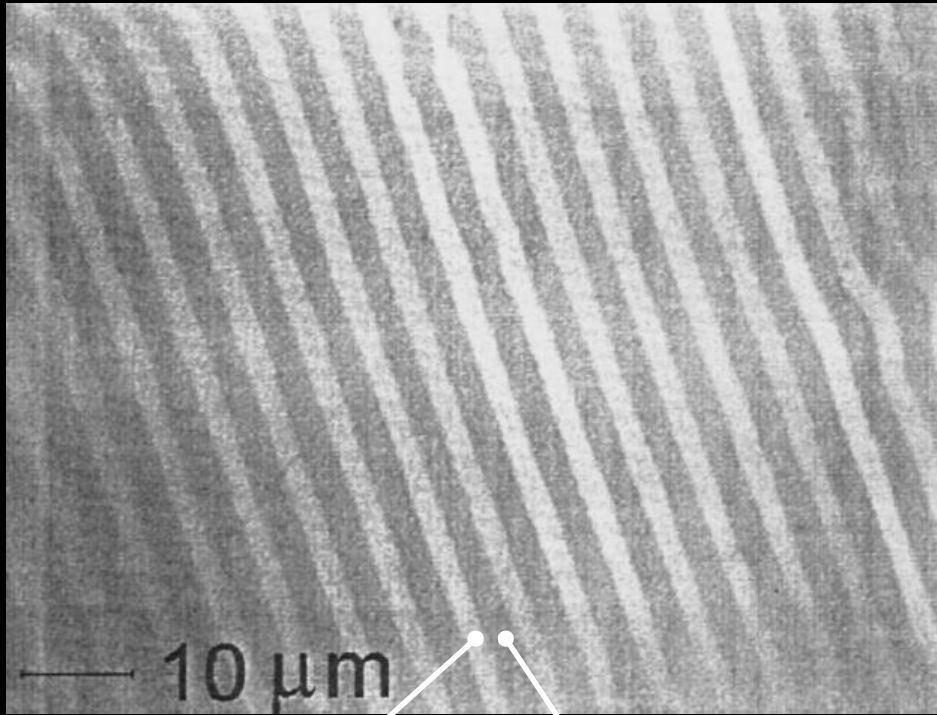
30
mn

canaux
vides



(MEB, secondaires)

Composite eutectique à microstructure lamellaire (2)

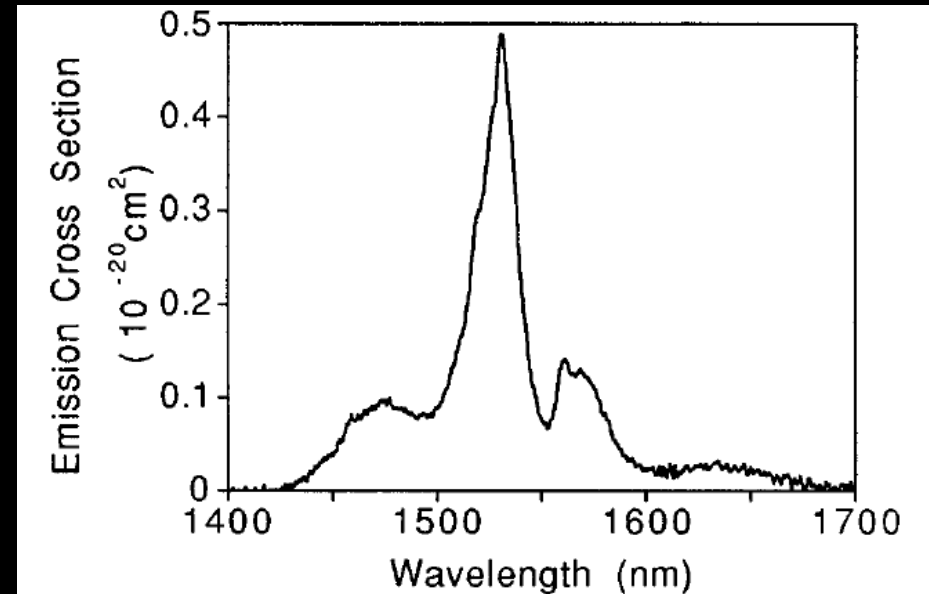
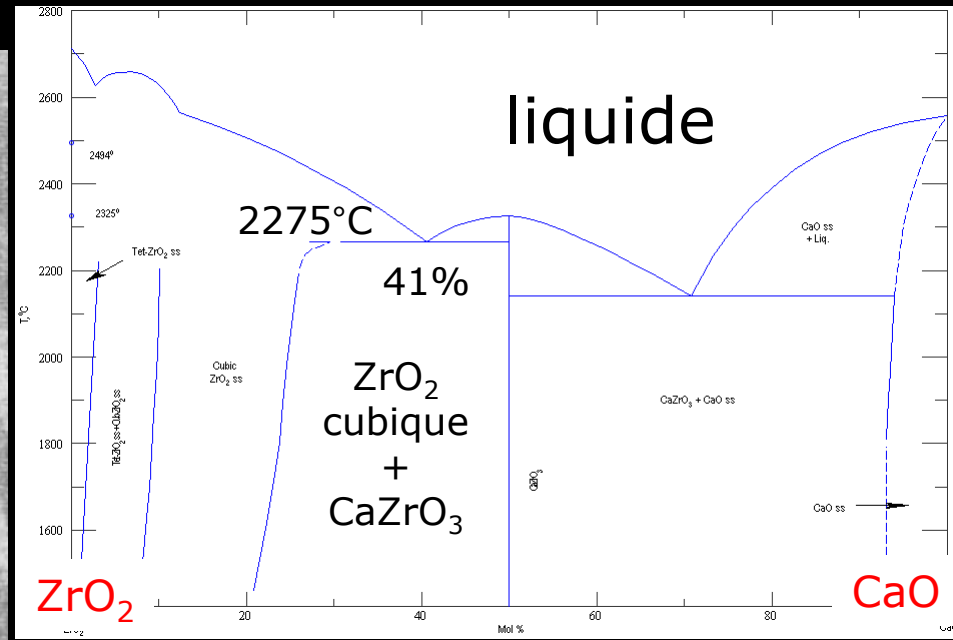


Ca:ZrO₂
2 μm

CaZrO₃
3 μm

Eutectique lamellaire

f_v : 40% Ca:ZrO₂/60 % CaZrO₃



(Ca:ZrO₂) Er³⁺ : $4I_{13/2} \rightarrow 4I_{15/2}$

Composite eutectique à microstructure lamellaire (3)

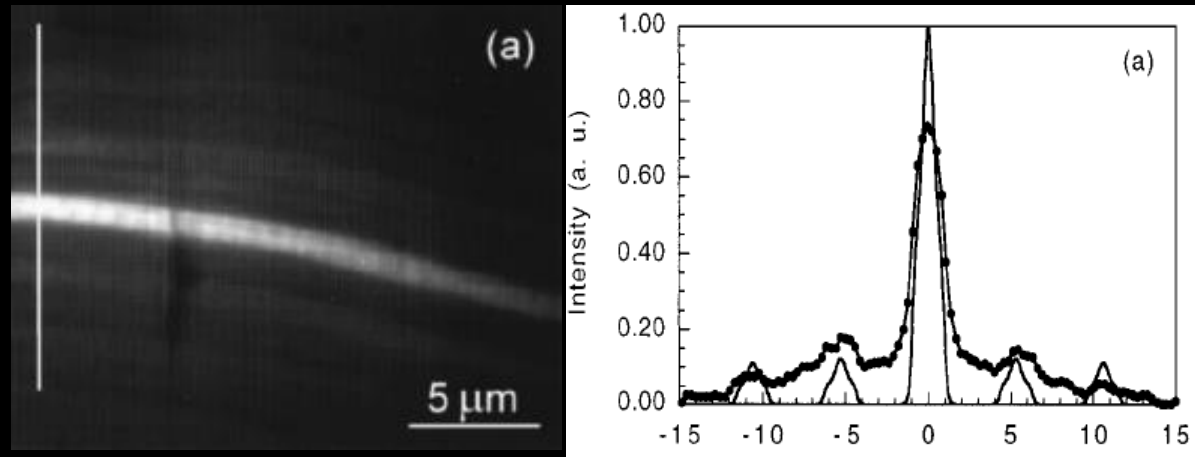


Image CCD de l'émission de l' Er^{3+} obtenu par focalisation $\phi \sim 1.8 \mu\text{m}$ de la pompe sur une lamelle de Ca:ZrO_2 /profils calculés et mesurés

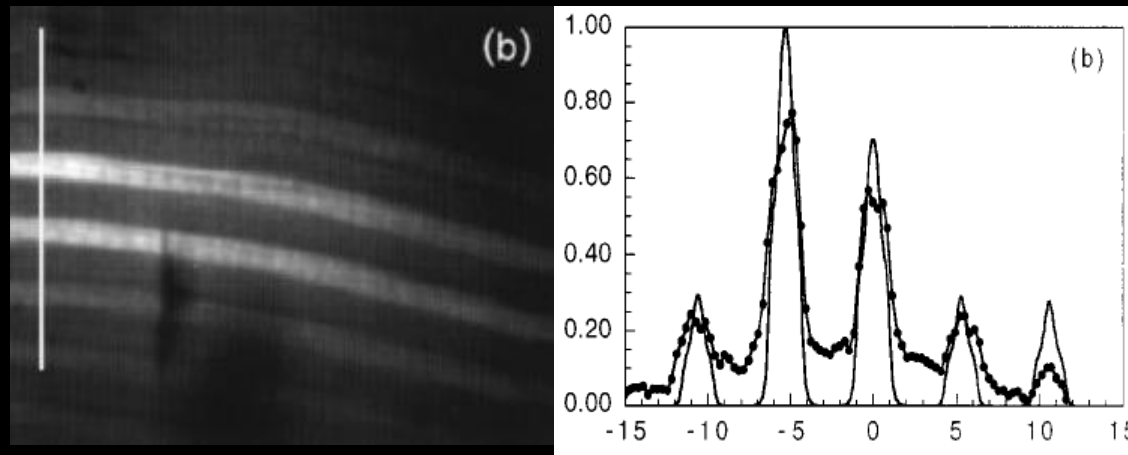


Image CCD de l'émission de l' Er^{3+} obtenu par focalisation $\phi \sim 1.8 \mu\text{m}$ de la pompe sur une lamelle de CaZrO_3 /profils calculés et mesurés

Application à la croissance de $\text{Gd}_3\text{Ga}_{3.1}\text{Sc}_{1.9}\text{O}_{12}:\text{Yb}^{3+}$ (GSGG:Yb)



Xe lamps
5-8 mm/h, 15-20 rpm
 O_2 flow 30 mL/mn
 $T_f \approx 1850^\circ\text{C}$
[111]-oriented seed
Slow cooling, post-growth thermal annealing 1100°C -40h

Application à la croissance de $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$



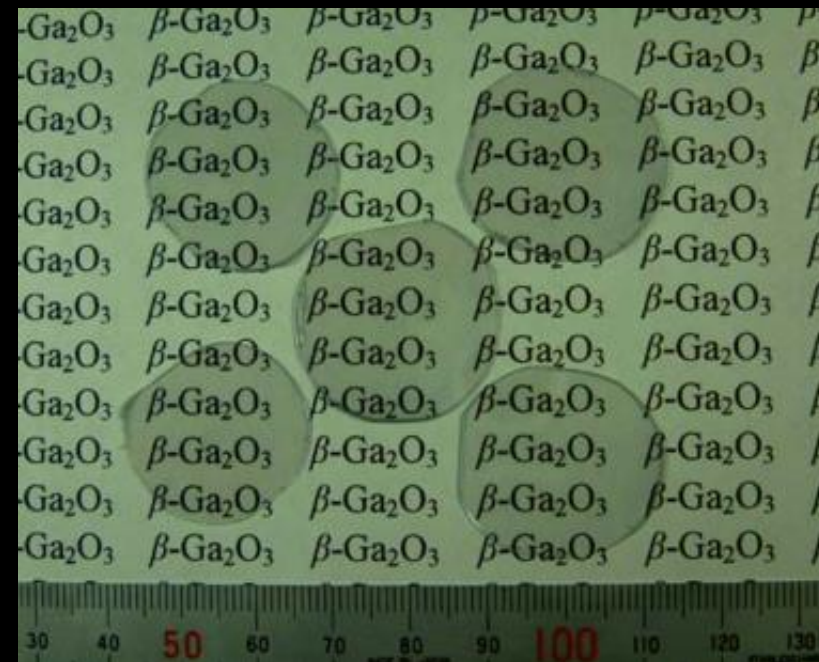
$T \approx 1730\text{ }^\circ\text{C}$

4 halogen lamps

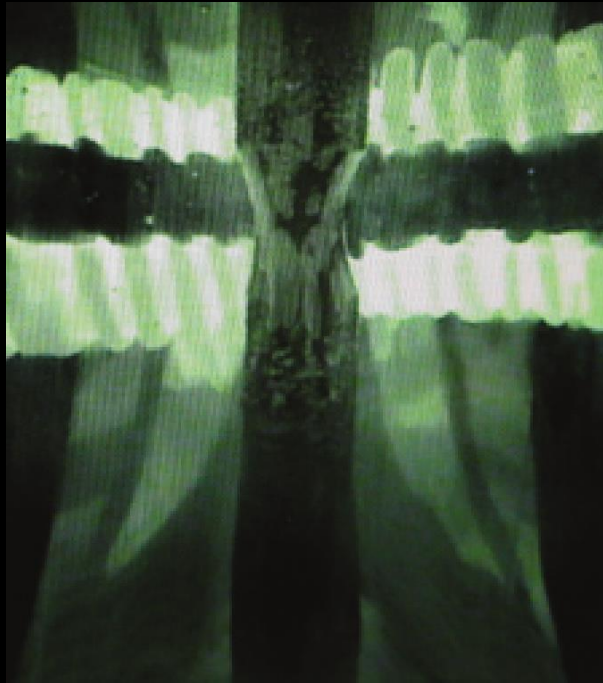
1-5 mm/h

O_2 and N_2 flow
rate 250 mL/mn

seeded growth

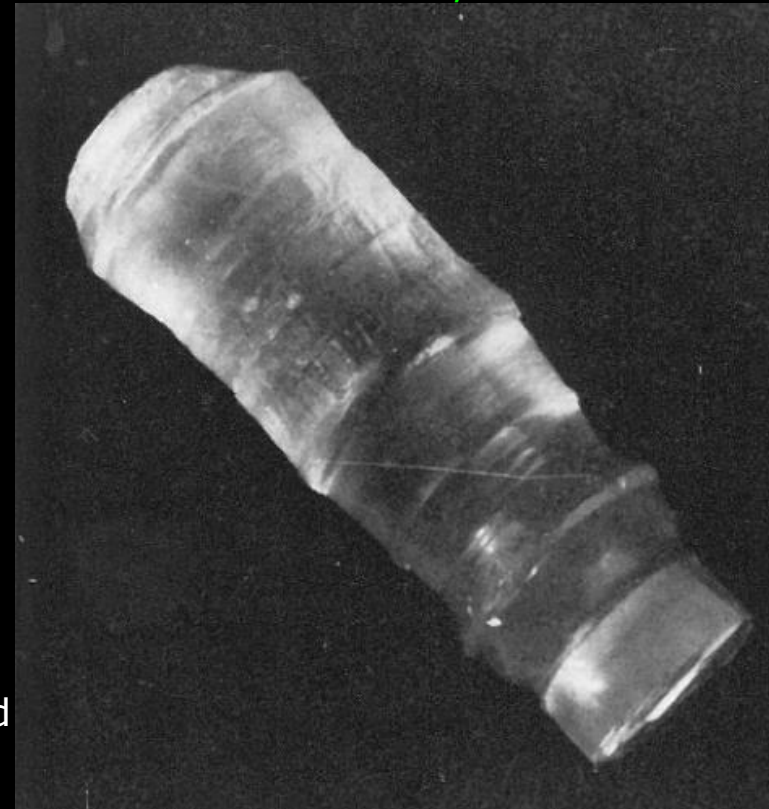


Travelling-solvent floating-zone method application to Mg_2TiO_4 and CaCO_3 single crystal growth



$T < 800\text{ }^\circ\text{C}$
4 halogen lamps
2 mm/h, 5 rpm
solvent composition $3\text{MgO}/2\text{TiO}_2$
post-growth thermal annealing $1000^\circ\text{C}-12\text{h}$

$\varnothing = 1\text{ cm}, L = 3\text{ cm}$

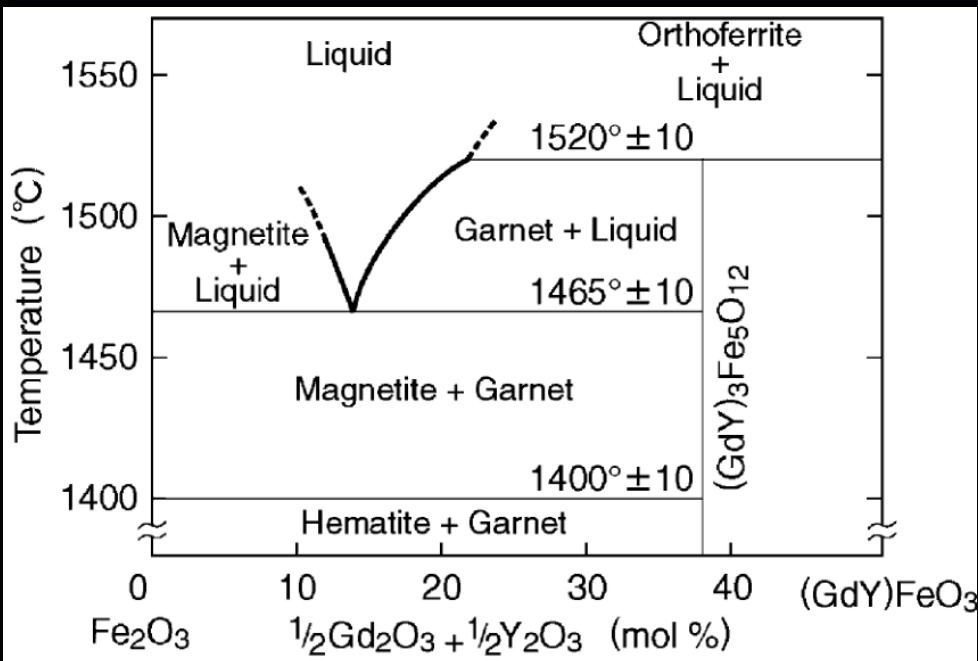


C. Belin *et alii*, J. Cryst. Growth, 1972

A. Golubović *et alii*, J. Ser. Chem. Soc., 2011

Solvent Li_2CO_3 , $T < 690\text{ }^\circ\text{C}$
0.2 mm/h, $|\nabla T| \approx 400^\circ\text{C}/\text{cm}$
[111]-oriented seed
Resistive heating by means of a drilled Pt stripe inserted into the solvent pellet

Applications à la croissance de $Gd_3Fe_5O_{12}/Y_3Fe_{5-x}(Ga,Al)_xO_{12}$



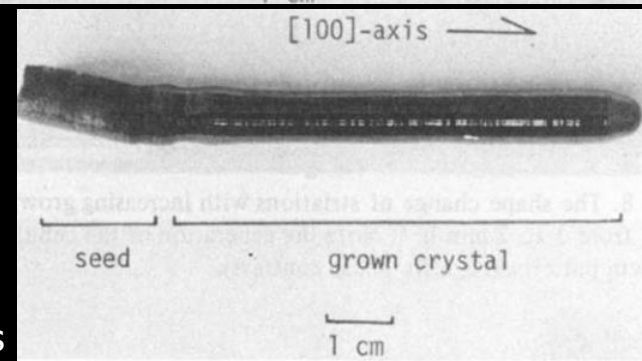
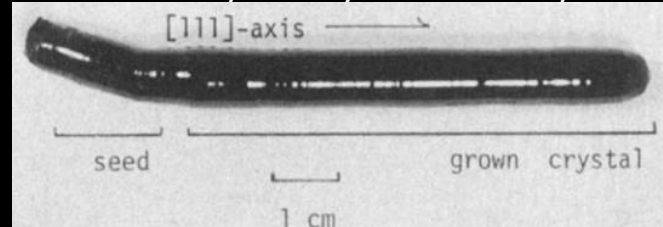
K. Oka *et alii*, J. Cryst. Growth, 2005

O_2 atm, $1500^\circ C$
 0.5 mm/h, 30 rpm, $350^\circ C/cm$
 Halogen lamps
 No orientation seed effect for [100], [110] and [111]

O_2 atm
 1 mm/h, 30 rpm
 Halogen lamps
 [111]- or [100]-oriented YIGaG seeds



I. Shindo *et alii*, J. Cryst. Growth, 1979



Laser-heated pedestal growth

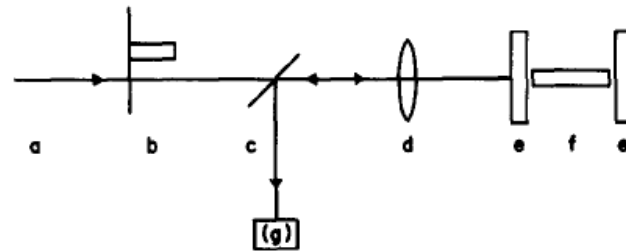
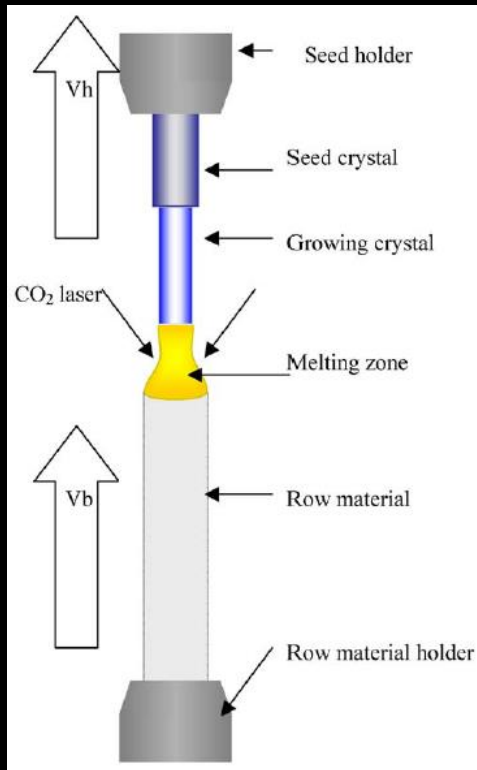
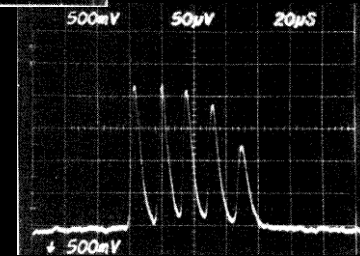
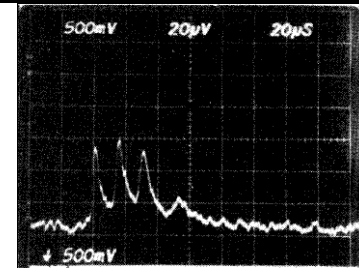


FIG. 11. Arrangement used to study laser action in Nd : Y₂O₃ fibers. (a) Incident pump light from Kr laser at 0.7525 μm; (b) chopper; (c) beam splitter; (d) lens; (e) mirrors of adjustable resonator; (f) fiber laser; (g) detector.



Oscilloscope trace of laser output at 1.07 and 1.35 μm in Nd³⁺:Y₂O₃ under Kr-laser pumping at 752.5 nm (Stone & Burrus, J. Appl. Phys., 1978)

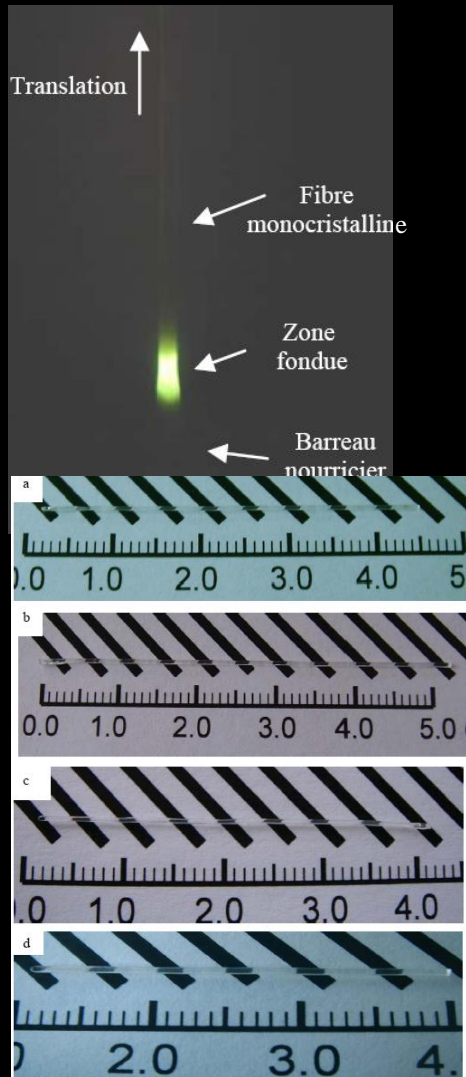
Stone & Burrus, J. Appl. Phys., 1978
180 mm.h⁻¹
CO₂-N₂-He laser heating, 34-45 W
Nd³⁺:Y₂O₃ crystals
typical dimensions φ0.7mm×L~cm



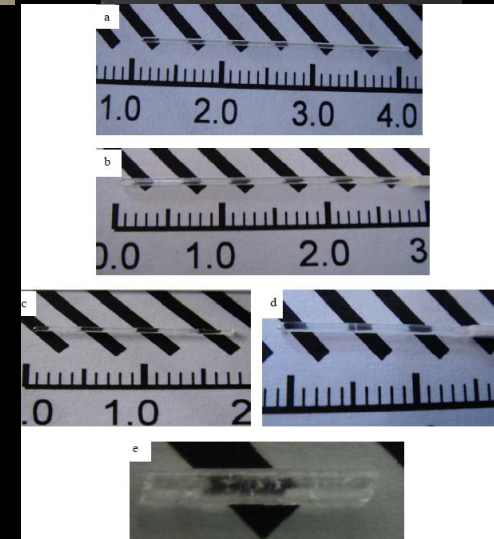
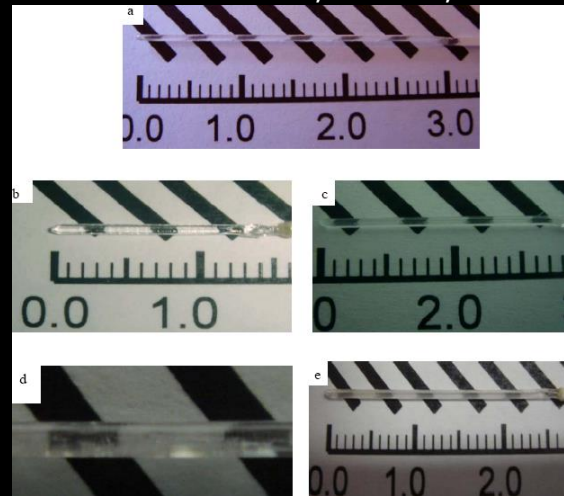
Typical 100 μm-diameter Y₂O₃, 1 mm-diameter Gd₂O₃ and Eu³⁺:Y₂O₃ crystalline fiber Goutaudier *et al.*, J. Cryst. Growth, 2000, Lebbou and coworkers, J. Cryst. Growth, 2004/2005

- ⇒ thermal strain and cracking in single crystalline fibers
- ⇒ first-ever RT CW laser operation at 1.07 and 1.35 μm in Nd³⁺:Y₂O₃

Laser-heated pedestal growth (2)



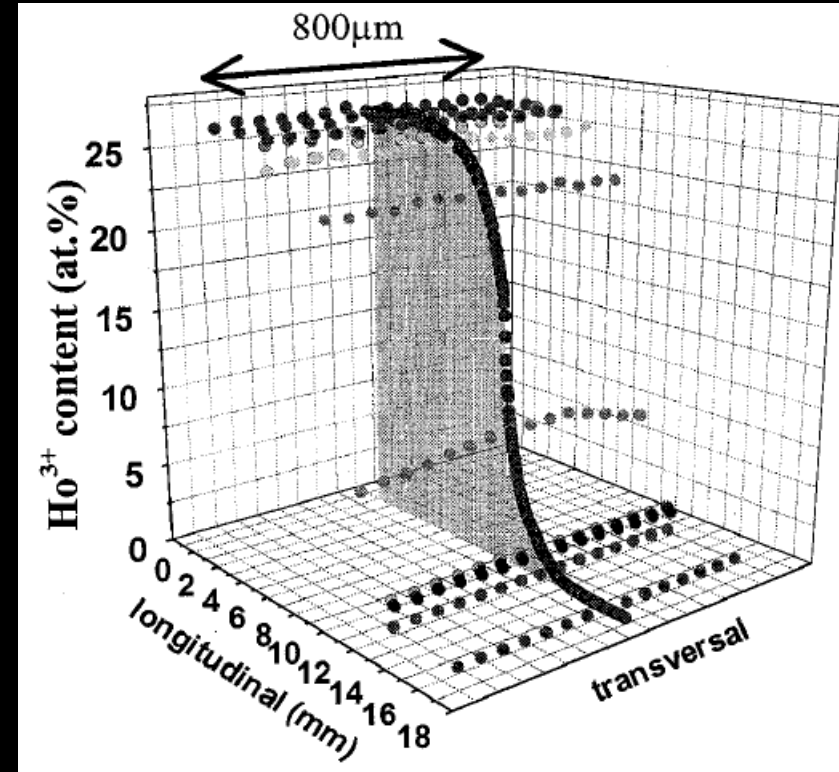
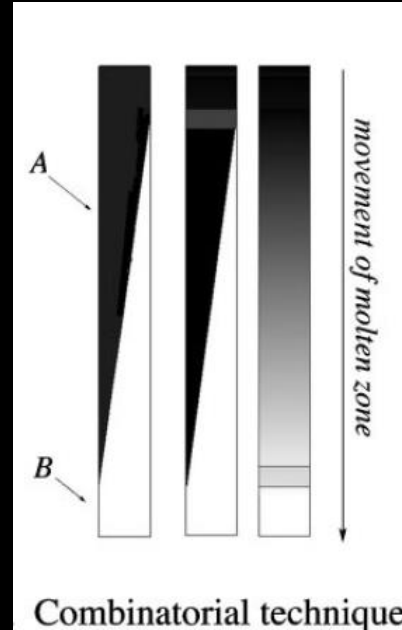
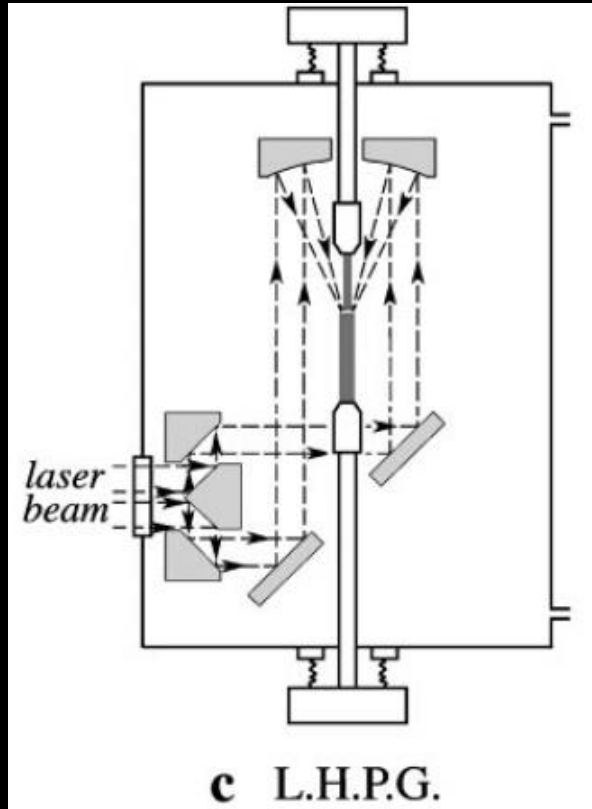
LPCML-Villeurbanne, France, ~2005



$\text{Y}_2\text{O}_3:\text{RE}^{3+}$ (with $\text{RE}=\text{Ho}, \text{Er}, \text{Dy}, \text{Tm}$), $\text{Sc}_2\text{O}_3:\text{Ti}^{3+}$, $\text{Sc}_2\text{O}_3:\text{Er}^{3+}$, Tm^{3+-} , Tb^{3+-} , Yb^{3+-} and variously codoped Y_2O_3 , $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{RE}^{3+}$ with $\text{RE}=\text{Pr}$, codoped with Yb^{3+} ions, or $\text{RE}=\text{Tm}$, codoped with Tb^{3+} , Yb^{3+} or Ho^{3+} ions, $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Ho}^{3+}$ and $\text{Y}_2\text{O}_3:(\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+})$, Eu^{3+-} -doped monoclinic Gd_2O_3 , $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$, Yb^{3+-} -doped Y_2O_3 and Lu_2O_3 grown at the Laboratoire de Physico-Chimie des Matériaux Luminescents, Villeurbanne, France, since ~1995

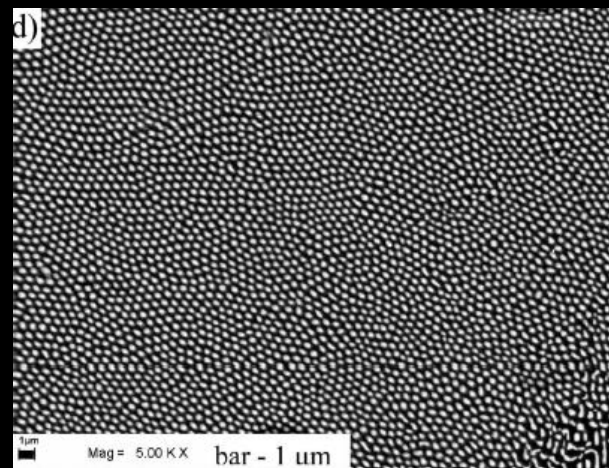
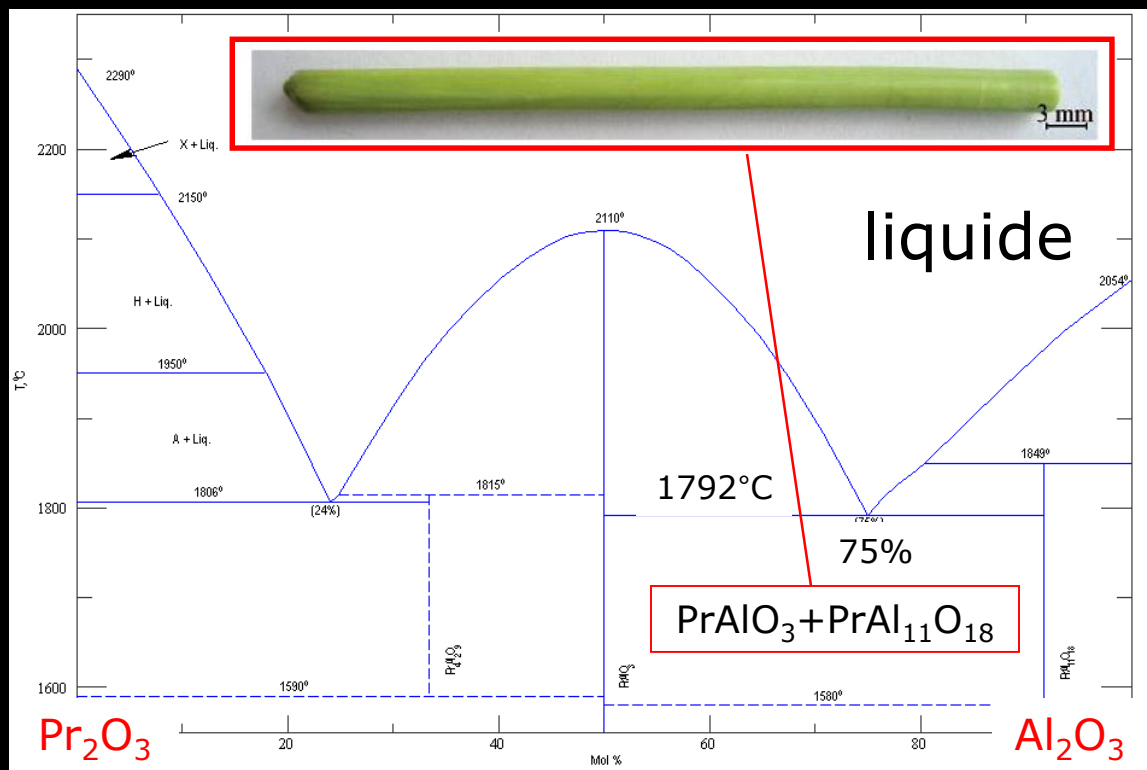
Dopant concentration profiles in crystals obtained by LHPG

M. T. Cohen-Adad *et alii*, J. Phase Eq., 2001

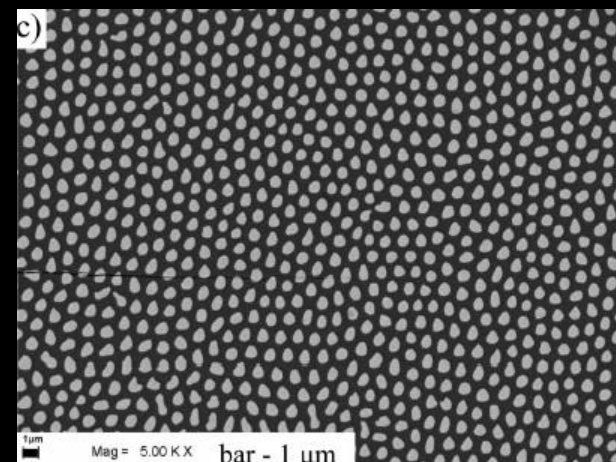


$L \sim 15 \text{ cm} \times (50 \mu\text{m} < \phi < 1 \text{ mm})$

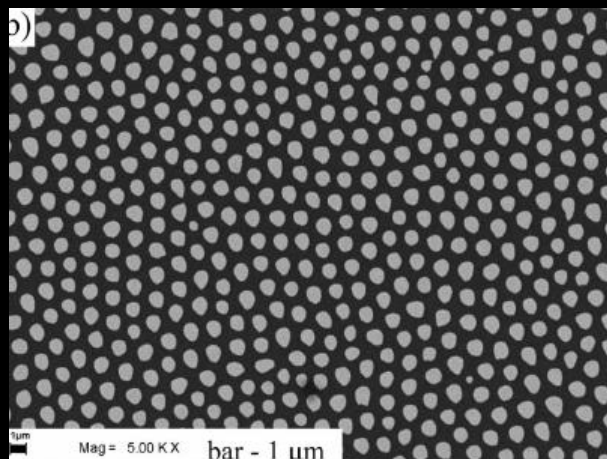
Composition gradient obtained in a single crystalline Y_2O_3 doped with Ho^{3+} fiber



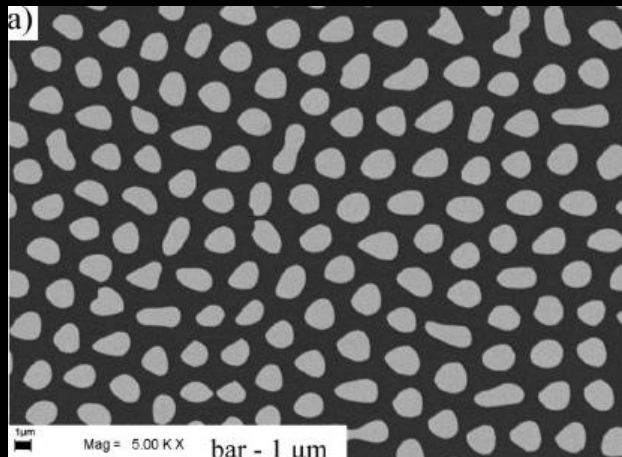
300 mm/h



60 mm/h



27 mm/h



9 mm/h

Conclusions

- 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*
- Croissance en flux, VGF, μ -pulling down, ... non abordés
- Obtention de cristaux préformés, à gradient de concentration ou composites (eutectiques ou non)
- Cristaux à fusion non congruente, à phase liquide volatile, à transition de phase structurale au refroidissement