## **Cristaux sur mesure**

#### Matias Velazquez et Philippe Veber

**Résumé** Cet article présente les nombreuses motivations actuelles, illustrées par quelques exemples, de la 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. Le principe fondamental de la croissance cristalline abordée ici se restreint aux méthodes de solidification, classées par caractère statique ou dirigé, par nature de l'état fondu initial pur ou dilué et par type, refroidissement normal ou à nivellement de zone. Quelques avantages et inconvénients méthodologiques des techniques les plus répandues (Bridgman, Czochralski) sont évoqués et la fusion de zone présentée comme un outil d'exploration intéressant en chimie du solide. Après un bref historique des évolutions techniques les plus marquantes tout au long du XX<sup>e</sup> siècle, une discussion est menée sur le dopage des cristaux par partition liquide/solide et ses conséquences en termes de profils de concentration, de stabilité morphologique de l'interface de solidification et de choix des conditions de croissance qui en découle.

Mots-clés Cristallographie, cristaux massifs, croissance cristalline, solidification, Czochralski, Bridgman, fusion de zone, ségrégation solutale, instabilité morphologique, optique, lasers, cristaux scintillants.

#### Abstract Tailor-made crystals

This article introduces many current motivations, illustrated by selected examples, of the research and development of bulk crystals, of new compositions or with increased volume and quality, for photonics and more particularly optics and lasers. The basic principle of the crystal growth depicted here is limited to solidification methods, classified according to their static or directional character, to the nature of the liquid phase, pure or diluted, and to the normal freezing or zone leveling type. Some methodological advantages and drawbacks of the most commonly found techniques (Bridgman, Czochralski) are given and zone melting is presented as an exploratory tool interesting in solid state chemistry. After a short survey of the 20<sup>th</sup> century's most striking technical evolutions, a discussion about the crystal's doping by liquid/solid partition and its consequences in terms of concentration profiles, solidification interface morphological stability and resulting growth conditions is detailed.

Keywords Crystallography, bulk crystals, crystal growth, solidification, Bridgman, Czochralski, zone melting, liquid/solid partition, morphological stability, optics and lasers, scintillating crystals.



À la mémoire d'Olivier Guillot-Noël (1972-2009), dont un des derniers rêves de chimiste était de pouvoir stopper un photon sans le détruire dans un cristal massif.

D e l'Antiquité à nos jours, les cristaux et leurs processus de formation ont régulièrement stimulé l'imagination des hommes, les amenant aussi bien à concevoir des mythes et légendes farfelus qu'à élaborer des théories aux pouvoirs explicatif et prédictif exceptionnels. On connaît les rapprochements étranges entre la cristallisation et les sentiments amoureux que Stendhal coucha sur papier dans *De l'amour* en 1822. Si de puissants penseurs comme Henri Laborit ou Ilya Prigogine ne retenaient d'une structure cristalline que l'idée de redondance, de simplicité, de stabilité temporelle, voire de monotonie, d'autres, comme Alexander Graham Cairns-Smith et son hypothèse – restée expérimentalement invalidée à ce jour – de l'origine minérale de la vie basée sur la cristallisation des phyllosilicates en solution [1], John Burdon Sanderson Haldane et son

analogie entre réplication des gènes et cristallisation [2], ou encore Erwin Schrödinger et sa métaphore du cristal apériodique comme support de la mémoire héréditaire (gène, fibre chromosomique) [3], y puisèrent une inspiration plus profonde et originale. Reprenant à son compte cette dernière idée qui renouvelait – en lui donnant une valeur opératoire – une vieille analogie envisagée au XVIII<sup>e</sup> siècle pour expliquer la forme, la croissance et la reproduction des êtres organisés, François Jacob, dans sa *Logique du vivant* [4], exprimait sans détour sa fascination : « *La diversité et la beauté des formes, toute cette géométrie qui nous émerveille chez les êtres vivants paraît bien reposer sur un phénomène connu depuis longtemps : la formation des cristaux.* » De son côté, l'inoubliable Jean Jacques évoquait dans un des recoins les plus chargés d'histoire de son laboratoire du Collège de France [5], le « *goût du cristal* » et de « *la cristallisation bien faite* », « *l'émerveillement que l'on retrouve à voir brusquement quelque chose s'organiser dans une eau-mère* », qu'il identifiait à une « *espèce de sentiment de très loin.* » Mais le philosophe du XX<sup>e</sup> siècle dont l'intuition ontologique majeure a été la plus nourrie par la cristallogenèse reste certainement Gilbert Simondon [6], qui fit de celle-ci (sursaturation, germination et propagation) un schéma universel à partir duquel il thématisa les notions de transduction et d'individuation.

#### Pourquoi des monocristaux ?

D'une façon générale, le monocristal permet d'étudier les caractères intrinsèque et anisotrope des propriétés physiques. Il constitue, dans l'industrie, le maillon indispensable de la chaîne allant des matières premières aux systèmes. Sa perfection à l'échelle atomique et l'anisotropie de sa réponse à un paramètre de contrôle introduisent souvent des ruptures technologiques essentielles dans un large spectre d'applications et lui font occuper une position stratégique dans la valorisation des innovations. Ainsi, dans les cas particuliers des propriétés optiques laser et/ou non linéaires, ou des bolomètres cryogéniques à chaleur-scintillation, ou encore des propriétés des multiferroïques, le cristal offre un moyen :

 de s'affranchir de tout effet microstructural (diffusion aux joints de grains, pores, nuages de dislocations, ancrage de parois par des impuretés, etc.) néfaste à la propagation du rayonnement électromagnétique, de la chaleur et de parois de domaines;

- d'établir les conditions d'accord de phase résultant de la biréfringence du milieu cristallin, ainsi que la dépendance en polarisation des sections efficaces d'absorption et d'émission des entités optiquement actives ;

- de concentrer ces dernières (jusqu'à 10<sup>22</sup> espèces/cm<sup>3</sup>) en les privant de tout degré de liberté de translation, pour augmenter le gain laser ou les rendements de scintillation ;

 - de concentrer les isotopes réactifs (jusqu'à ~ 10<sup>22</sup> espèces/ cm<sup>3</sup>) en les distribuant uniformément dans une masse de cristal de plusieurs centaines de grammes ;

- de réduire les contributions configurationnelles à la chaleur spécifique, réduisant ainsi le temps de réponse et le bruit thermodynamique pour une meilleure résolution ;

- de déterminer l'anisotropie des propriétés magnétiques et diélectriques : par exemple, dans le cas d'un cristal ferromagnétique, la découpe et l'orientation rationnelles d'un monocristal permettent d'optimiser son facteur de forme pour atténuer les effets de champ démagnétisant dus aux interactions dipolaires, dans le but de caractériser leur comportement critique au voisinage d'une transition de phase ;

- de fournir des substrats bien orientés sur lesquels amorcer la croissance d'autres matériaux en couches épitaxiées.

Même dans un cristal cubique, dont les propriétés telles que les conductivités thermique ou électronique se réduisent à un scalaire, et dont les distances interréticulaires et les forces de liaison chimique ne sont pas isotropes, il est encore possible d'exploiter l'anisotropie de propriétés comme la vitesse de propagation des ondes acoustiques, ainsi que de déterminer les structures de niveaux d'énergie électronique et magnétique, la contribution anisotrope à l'énergie interne et à la chaleur spécifique d'une grande variété de défauts ponctuels soumis à des propriétés de

symétrie locale. De plus, dans un monocristal cubique, la formation de réseaux de dislocations avec des orientations cristallographiques bien définies peut conduire à une faible anisotropie de propriétés, comme la conductivité thermique, en principe isotrope. Enfin, la discrimination entre des modèles de structures magnétiques parfois très voisins et l'exploration dans le réseau réciproque du spectre des excitations magnétiques collectives, grâce à la diffusion neutronique, font appel à des monocristaux de plusieurs cm<sup>3</sup> et de mosaïcité très faible, permettant d'inclure dans les procédures d'affinement les harmoniques de diffraction élevées et de mesurer avec la meilleure précision possible les vecteurs de propagation d'ondes de spin. Le calorimètre électromagnétique à cristaux (CMS-ECAL) du CERN en Suisse constitue sans nul doute une des réalisations expérimentales les plus complexes basée sur l'assemblage de 61 200 cristaux de PbWO4 totalisant une masse de 90 tonnes. L'expérience CUORE du Laboratori Nazionali del Gran Sasso (LNGS) en Italie requiert 988 cristaux d'environ 1 kg de TeO<sub>2</sub>, proches de ceux montrés en figure 1, pour tenter de détecter des déclins double bêta sans neutrino (0v-DBD).



Figure 1 - Cristal de 1,7 kg de TeO<sub>2</sub> élaboré par la méthode de Czochralski.

#### Tentative de classification des méthodes de cristallogenèse par solidification

Dans la nature, dans l'industrie, comme dans les laboratoires de recherche, le développement spatial d'un grain unique de matière cristalline, le monocristal, s'opère toujours par un changement d'état du premier ordre, c'està-dire une transition de phase dont les mécanismes se déroulent en deux étapes : une étape de nucléation, qu'il convient de contrôler, voire de contourner, et une étape de croissance, mettant en œuvre le déplacement d'une interface, à savoir l'interface séparant les deux phases impliquées dans la transformation. Comme les différents états de la matière terrestre la plus répandue se comptent sur les doigts d'une main, l'inventaire des transformations possibles est rapide : solide  $\rightarrow$  solide, liquide  $\rightarrow$  solide et  $qaz \rightarrow$  solide. Dans les deux derniers cas, nous pouvons distinguer les transformations intervenant à l'état chimique « pur » de celles s'effectuant dans des conditions de dilution, plus ou moins importantes, ou bien impliquant une réaction chimique avec un solvant ou un gaz porteur. Il faut ensuite distinguer, pour les méthodes de croissance en solution (figure 2), celles mettant en jeu un solvant inorganique à



Figure 2 - **Classification arbitraire des types de solidification mis en œuvre en cristallogenèse.** En haut, une première distinction est faite entre méthodes statiques et méthodes dirigées. Pour ces dernières, une seconde distinction sépare les méthodes à refroidissement normal de celles à nivellement de zone. En bas, la distinction statique/dirigée est toujours signifiante, mais après avoir procédé à une distinction entre méthodes de croissance en solution à haute température et celles à basse température et, au sein de ces dernières, à une autre distinction entre méthodes à haute pression et celles à pression ambiante. FZ : «floating-zone »; HEM : «heat-exchanger method »; VGF : «vertical gradient freezing »; TSSG : «top-seeded solution growth »; TSFZ : «travelling-solvent floating-zone ».

haute température (≥ 800 °C), de celles s'effectuant en solution aqueuse, organique ou inorganique, à beaucoup plus basse température, la plupart du temps à température ambiante, et parmi ces dernières, les méthodes dites solvoou hydrothermales nécessitant des pressions supérieures à la pression atmosphérique (plusieurs milliers de bars). D'un point de vue technologique, nous classerons encore différemment les méthodes dont les conditions de solidification sont statiques, par refroidissement lent ou évaporation d'un bain fondu, peu utilisées en dehors de la recherche de cristaux micro- ou millimétriques de nouvelles phases pour élucider leur structure cristallographique, et celles requérant un ou plusieurs éléments dynamiques (cristal, bain fondu, interface de solidification, barreau d'alimentation, etc.) dans un gradient thermique, ou plus généralement de potentiel chimique, dites méthodes de solidification « normales » ou à « nivellement de zone » dans les ouvrages anglo-saxons<sup>(1)</sup>.

#### Un outil d'exploration

La cristallogenèse de composés à fusion congruente par les méthodes de Bridgman (et ses dérivées), de Czochralski et de fusion de zone est exclusivement basée sur une solidification (le plus souvent verticale) à partir d'un liquide de composition moyenne identique à celle du cristal, ou légèrement différente lorsqu'elles seront combinées à la méthode de croissance en flux. Les processus de partition mis en œuvre dans ces techniques donnent la possibilité d'aiuster le profil de concentration longitudinal des cristaux pour l'optique de puissance de manière à répartir la charge thermique inhérente à leur fonctionnement. En outre, la cristallogenèse par fusion de zone verticale associée au four à image s'effectue sans creuset susceptible de contaminer les cristaux, optimise la surface d'échange entre phases liquide et gazeuse, et permet, grâce à son procédé unique de fusion-cristallisation simultanées (à deux interfaces liquide-solide<sup>(1)</sup>) qui la distingue des techniques de solidification dirigée « normales » (Bridgman, Czochralski, Kyropoulos, etc.), d'accéder

à de nombreuses phases à fusion non congruente lorsqu'un chemin température-composition approprié existe dans le diagramme de phases. Elle permet également d'obtenir des profils de concentration en dopant dans les monocristaux particulièrement homogènes et reproductibles sur de longues distances, propriété cruciale dans les études systématiques de propriétés physiques de solutions solides d'oxydes dont les caractéristiques résultent d'une nanostructuration intrinsèque du cristal. De toutes les techniques de solidification dirigée, elle reste celle qui s'est le plus prêtée à des expériences de cristallogenèse exploratoire (*figure 3*). En effet, grâce à elle, les chimistes du solide se font explorateurs de surfaces de cristallisation



Figure 3 - **Exploration du système pseudobinaire MgO-TiO**<sub>2</sub> par fusion de zone verticale associée à un four à image [7]. À gauche, la figure montre le diagramme d'équilibre de phases et les portions de liquidus correspondant aux régions successives de solidification dont la coupe transverse préparée par polissage métallographique se trouve à droite : n° 1, barreau d'alimentation de composition initiale 3/1 (en pointillés sur le diagramme de phases) ; n° 2, précipités de MgO dans  $Mg_2TiO_4$ ; n° 3,  $Mg_2TiO_4$ ; n° 4,  $MgTiO_3$ ; n° 5, eutectique lamellaire  $MgTiO_3/MgTi_2O_5$ .

primaire dans les diagrammes d'équilibre de phases encore vierges de toute conquête scientifique et, le cas échéant, découvreurs de nouvelles phases nichées au fond de certains puits de potentiel dans l'espace des phases qui les sous-tend. L'exemple du système pseudobinaire MgO-TiO<sub>2</sub> est reproduit sur la *figure 3*.

Ils rapportent ainsi à leur collectivité des nouveautés cristallographiques et physiques qui la font s'ouvrir, évoluer et « s'étendre indéfiniment dans le sens de l'universalité », pour reprendre les mots de Gilbert Hottois [8].

#### Éliminer les calories

Dans toutes les méthodes de solidification dirigée, le passage de l'état initial pulvérulent à l'état de cristallisation final, monocristallin, s'effectue par destruction de l'état initial au moyen de deux changements d'états successifs : fusion puis cristallisation (*figure 4*). Celle-ci nécessite la mise en œuvre d'un gradient de température nécessaire à l'extraction de la chaleur latente de solidification, et donc à la croissance spatiale du cristal par déplacement d'une interface de solidi



Figure 4 - Zone fondue à ~ 1 400 °C de Ba<sub>2</sub>LaFeNb<sub>4</sub>O<sub>15</sub> au foyer d'un four à image. Le diamètre du barreau d'alimentation mesure 6,5 mm. Cette méthode consiste à chauffer le matériau à fondre par concentration du rayonnement de corps noir émis par des lampes halogènes (dont on devine l'image du filament « derrière » la zone fondue sur la photo), au moyen d'un système optique constitué de miroirs ellipsoïdaux. Les forces de tension superficielle compensent le poids de la zone fondue. Le cristal, obtenu par translation vers le bas à quelques mm.h<sup>-1</sup>, et le barreau d'alimentation de la zone fondue sont animés d'un mouvement de contre rotation (de 5 à 50 tours.mn<sup>-1</sup> typiquement).

fication à vitesse contrôlée et dont la morphologie doit autant que possible rester stable. Lorsque cette croissance n'implique pas l'utilisation d'un germe, il faut concevoir un tube capillaire ou, à défaut, un volume froid extrêmement localisé, dans lequel la nucléation initie le début de la cristallisation, qui chemine dans ce mince capillaire pour favoriser l'élimination des dislocations et la sélection d'un germe unique. Avec des fours à visée au travers de creusets translucides, on peut contrôler le début de la croissance cristalline sur un germe bien orienté. L'extérieur du capillaire peut être doublé, comme le fit Bridgman, par un matériau à forte conductivité thermique (le cuivre par ex.), et à fort coefficient d'échange convectif avec le milieu environnant, favorisant la dissipation de chaleur latente. La vitesse de translation du cristal (Czochralski), ou du creuset contenant la phase fondue sur une distance correspondant au gradient thermique (Bridgman), ou de l'interface de solidification elle-même (de haut en bas : Kyropoulos ; de bas en haut : échangeur thermique « HEM »), est déterminée 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 ellemême d'autre part. Si cette vitesse est trop élevée, alors l'interface ne reste pas stable et une partie de la chaleur latente de solidification demeure emmagasinée dans le massif solidifié sous forme de défauts de toutes sortes. L'interface subit une instabilité morphologique dont le résultat « optimise » sa surface d'échange, conduisant à une croissance granulaire, cellulaire ou dendritique. Les écarts à l'équilibre observés en solidification sont de l'ordre de quelques dixièmes de RT<sub>f</sub> à RT<sub>f</sub><sup>(2)</sup>, mais peuvent prendre une valeur plus élevée en début de croissance pour des cristaux à grande chaleur latente de solidification et surtout à grande surfusion (150 K et plus), donnant des tirages de cristaux difficiles à maîtriser, comme certains borates (figure 5). La dissipation de la chaleur latente s'effectue par le milieu le plus conducteur thermique, et le plus transparent à haute température, du creuset, du cristal en croissance ou de la phase liquide, ce qui se répercute sur la courbure de l'interface de solidification, laquelle induit à son tour une localisation différente (cœur ou périphérie du cristal) des défauts étendus tels que les dislocations. Pour mesurer l'importance de ce phénomène dans un cristal comme KPb<sub>2</sub>Cl<sub>5</sub>, il suffit de calculer le rapport  $\Delta H_{f}/C_{p,L}^{(3)}$  à la température de fusion,  $\approx 115 \text{ K} ! \text{ II}$ faut à cette température ~ 0,5 ms pour refroidir une épaisseur de cristal de 10 µm, d'où l'impérieuse nécessité du gradient thermique en phases solide et liquide.



Figure 5 - **Cristaux massifs**, brut de croissance (à gauche) et mis en forme orientée (à droite), de Li<sub>6</sub>(Eu,Gd)(BO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, élaborés par une combinaison des méthodes Czochralski et Kyropoulos pour des applications en bolométrie à chaleur-scintillation ou pour la recherche de nouvelles sources lasers rouge/orange.

#### La technique dans ses grandes lignes

Au plan technique, les évolutions marguantes apportées par Bridgman (1923), Stockbarger (1936) et d'autres ont visé un meilleur contrôle du gradient thermique axial, de son amplitude et sa localisation, par la mise au point de zones adiabatiques au moyen d'isolants thermiques et de régulations thermiques indépendantes. Le contrôle du gradient thermique est indispensable pour éviter les effets néfastes de la surfusion de constitution. D'autres évolutions techniques ont porté sur le refroidissement, avec des stratégies de puits thermiques métalliques refroidis par eau (Stöber, 1925; Strong, 1930), sur l'atténuation des vibrations mécaniques basse fréquence inhérentes à la translation de la canne de tirage portant le creuset, par translation des éléments chauffants eux-mêmes et sur la diminution des contraintes thermomécaniques, par démoulage à chaud suivi d'une homogénéisation de température évitant les gradients thermiques et les contacts cristal/creuset au cours du refroidissement. Ces améliorations se sont montrées particulièrement efficaces lorsque le cristal à faire croître possède une anisotropie marquée de conduction thermique. Plus tard, le refroidissement par eau a été remplacé par un refroidissement à gaz hélium, meilleur conducteur thermique et à coefficient d'échange convectif très élevé, pour conduire à la « HEM » (Schmid-Viechnicki, 1970).



Figure 6 - Fours de tirage Czochralski (à gauche) et Bridgman-Stockbarger (à droite). Ces deux types d'appareils, les plus répandus dans l'industrie, permettent d'élaborer à quelques mm/h des cristaux de plusieurs centaines de grammes de très haute pureté. Le four Czochralski peut atteindre une température de 1 500 °C grâce à un chauffage inductif, tandis que le four Bridgman peut atteindre 1 300 °C grâce à un chauffage résistif.

À l'époque de Bridgman, d'autres méthodes était déjà connues, basées sur le même principe d'extraction thermique: Verneuil (1902), déplacement du matériau de départ; Czochralski (1918), déplacement du cristal; Kyropoulos (1926), déplacement vers le bas de l'interface de solidification. La méthode de fusion de zone peut combiner plusieurs éléments: déplacement du cristal et du barreau d'alimentation lorsque les cannes translatent, ou déplacement de la zone fondue et du barreau d'alimentation lorsque les miroirs focalisant le rayonnement chauffant translatent. Dans toutes ces expériences, les paramètres imposés par l'expérimentateur interviennent dans les conditions aux limites du problème (profil thermique, longueur de zone adiabatique, vitesse de tirage, etc.), et les propriétés thermodynamiques (chaleur spécifique, masse volumique, expansions thermique et solutale, etc.) et cinétiques (viscosité cinématique, conductivité thermique, coefficients de diffusion chimique, etc.) du creuset, ainsi que des phases cristallines et fondues, déterminent leur état et leurs interfaces.

#### **Dopage et partition**

Toute expression de la réaction de dissolution du dopant relie les éléments de structure du cristal en équilibre entre eux en introduisant le nombre de molécules de réseau requises par la conservation du nombre de sites cristallographiques. En effet, cette règle de conservation, unique et spécifique à la chimie des cristaux, s'avère incontournable pour quiconque veut définir correctement le potentiel chimique des unités de construction dont il s'agit de déterminer la limite de solubilité [9]. Quand on sait l'importance des débats sur les grandeurs conservées et les symétries pertinentes en cosmologie et en astrophysique, cette « neutralité de site » - formellement établie en 1929 -, qui résulte directement des propriétés de symétrie de translation du réseau cristallin mérite d'être soulignée. La principale limite à la solubilité d'un dopant dans un cristal se trouve dans la stœchiométrie « parfaite » de ce dernier. Si le cristal pur présente des écarts importants à la stœchiométrie idéale, alors l'équilibre de dissolution est déplacé vers la droite par action de masse. La variation de potentiel chimique intervenant lors de la substitution d'atomes du cristal par ceux du dopant est dans une large mesure déterminée par la différence des potentiels chimiques standards des composés impliqués dans la réaction de dissolution, ce qui suggère la même tendance pour la limite de solubilité du dopant dans le cristal [10]. D'où l'idée de chercher les potentiels standards des réactifs de départ pour préparer le mélange initial le plus avantageux, de ce point de vue, pour la dissolution, ou bien de préparer directement un mélange initial non stœchiométrique.

L'expression donnant une limite de solubilité à l'état solide formalise l'idée selon laquelle une solution solide est d'autant plus propice à se former, sans apparition de composés définis, que les constituants du mélange sont semblables en masse, en taille, en « électronégativité » (potentiel chimique standard), etc., ce que l'on trouve en général dans tous les manuels de chimie ou de métallurgie, et que syncrétisait déjà la vieille devise des apothicaires : similia similibus solvuntur. On comprend alors qu'un problème de solubilité ne se réduit pas à une table de rayons ioniques, surtout dans les composés à faible module de cisaillement. L'équilibre de passage du dopant de la phase liquide à la phase solide permet d'introduire un coefficient de partage, k<sub>0</sub>, qui traduit la différence de forces motrices de dissolution du dopant entre les deux phases et généralise le concept de limite de solubilité. Lorsque  $k_0 > 1$ , il y a déplétion, tandis que lorsque  $k_0 < 1$ , il y a ségrégation dans la phase liquide. On définit plusieurs types de profils de concentration (figure 7) en dopant au sein de deux grandes classes de procédés : d'une part les procédés sans apport solutal et à phase liquide dite « semi-infinie », parmi lesquels on retrouve les méthodes Bridgman, Czochralski, Kyropoulos, etc., et d'autre part les procédés à apport solutal et à phase liquide dite « finie », parmi lesquels se rangent les méthodes de fusion de zone et la méthode de Verneuil.



Figure 7 - Tableau et illustration très simplifiés des types de profil de concentration longitudinal en dopant obtenus par solidification normale ou à nivellement de zone.

C<sub>s</sub>/C<sub>0</sub> désigne le rapport de la concentration en dopant (soluté) sur la concentration initiale ; H, k<sub>eff</sub> et H<sub>z</sub> indiquent la hauteur du cristal, le cœfficient de partage effectif et la hauteur de la zone fondue (*figure 4*), respectivement.

Dans la première classe de procédés, si la diffusion solutale dans les deux phases est suffisamment rapide pour que l'équilibre thermodynamique soit atteint à chaque stade de la solidification, alors le profil de concentration stationnaire est donné par la règle du levier chimique. Au contraire, si les profils sont contrôlés par la cinétique de diffusion, alors on observe plusieurs situations en fonction du régime de transport solutal. Dans la deuxième classe de procédés, si la diffusion solutale dans les deux phases est suffisamment rapide, alors le profil de concentration stationnaire est tout simplement constant et donné par la concentration initiale en dopant. Dans le cas contraire, on observe à nouveau plusieurs situations en fonction du régime de transport solutal. Tous ces profils postulent que la composition initiale en dopant est uniforme, mais Cohen-Adad et coll. [11] ont montré que l'on pouvait obtenir des gradients de composition contrôlés à partir d'une distribution en dopant augmentant linéairement avec la distance dans des monocristaux de Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Ho<sup>3+</sup>. Obtenir de façon reproductible un profil sur mesure s'avère avantageux pour répartir continûment la charge thermique sur toute la longueur d'un barreau cristallin, donc uniformiser sa température en fonctionnement laser, mais aussi pour préparer en un seul tirage de cristal plusieurs échantillons de composition variable d'intérêt pour la photonique en général.

#### Ségrégation et instabilité morphologique

Dans le cas où  $k_0 < 1$ , l'abaissement de température de la phase liquide conduit à une instabilité morphologique de l'interface de solidification car le liquide ne peut rester indéfiniment liquide à une température à laquelle son minimum d'énergie libre est en principe supérieur à celui de la phase solide correspondante. La diffusion de matière étant plus lente que celle de chaleur, l'accumulation de dopant à l'interface abaisse le seuil de l'instabilité au cours de laquelle l'interface cherche à créer la plus grande surface possible pour, d'une part, redistribuer le soluté ségrégé et, d'autre part, dissiper au mieux la chaleur latente de solidification. Cette création de surface et d'intersections de surfaces aboutit à un régime de croissance granulaire, cellulaire ou dendritique, et donc à un massif polycristallin inexploitable pour les applications en optique (laser, optique non linéaire, etc.) et en bolométrie à chaleur-scintillation. Le régime

cellulaire donne une interface avec des méandres réguliers dont la profondeur est d'autant plus grande que le coefficient de diffusion solutale dans le solide est faible, ce qui conduit inéluctablement à un piégeage dans les « poches » de l'interface et donc à des inclusions de soluté dans le massif cristallisé final. Un critère de stabilité morphologique a été établi par Mullins et Sekerka [12], qui indique que le maintien de celle-ci requiert en toutes circonstances un rapport du gradient thermique à l'interface sur la vitesse de croissance supérieur à une valeur minimale. Lorsqu'une telle instabilité se produit, l'expérimentateur n'a pas le temps (~ 100 ms) de procéder à un ajustement du gradient thermique ni de la vitesse de croissance. Cette instabilité de l'interface de solidification reste limitée par l'effet de capillarité qui, pour des cristaux de KCl ou de KPb<sub>2</sub>Cl<sub>5</sub> purs, ne peut donner des particules de taille inférieure au micron. La solution préconisée par Mullins et Sekerka [12] conduit à un dilemme cornélien pour l'expérimentateur : s'il faut en effet maintenir élevé le gradient thermique au voisinage de l'interface de solidification, comment éviter une forte non-linéarité de température dans le cristal en cours de croissance, responsable de contraintes thermiques potentiellement destructrices ?

les microstructures et compositions chimiques successives dans les massifs solidifiés, tout comme les profils de concentration en dopant, ou encore la distribution des contraintes mécaniques dans les monocristaux, illustrent bien le « matérialisme fort et subtil » que Gilbert Hottois discerne dans la critique simondonienne de l'hylémorphisme [6] : le cristal, loin de se ranger parmi les objets de pensée purement aristotélicienne, recèle sa propre genèse, dont il trahit les étapes. Les caractérisations chimiques et structurales du cristal rendent en effet manifestes les stades successifs de sa production, d'où il vient et comment il a été réalisé. Outre la possibilité de produire à grande échelle et à coût réduit des monocristaux connus de longue date et de qualité sans cesse améliorée, et l'objectif de parvenir à élaborer des cristaux massifs aux conditions thermodynamiques de croissance extrêmes, un des enjeux actuels de la recherche et développement réside dans l'obtention de cristaux (molybdates, tungstates, borates, etc.) de radiopuretés sans précédent ([Th], [U], [K], [Ra] << 10<sup>13</sup> cm<sup>-3</sup>) pour la construction de bolomètres cryogéniques à chaleur-scintillation. En effet, plusieurs projets à travers le monde visent à détecter des évènements

rares en physique des astroparticules, tels que les déclins 0v-DBD, les collisions neutralino-noyau, les déclins radioactifs extrêmement lents, les axions solaires, ou à effectuer la spectroscopie des neutrons (thermiques, rapides) constituant le bruit de fond ultime sur les sites souterrains de détection directe de la matière noire. La détection éventuelle des déclins 0v-DBD ou du neutralino par exemple permettrait d'établir l'existence de nouveaux types de matière composant notre univers, dont nous ne connaissons que 6 % du contenu en masse-énergie, et par conséquent de prédire son évolution future.

#### Notes et références

- (1) « Normal freezing » ou « zone-leveling » : les méthodes de solidification dirigée, contrairement aux méthodes considérées comme statiques, mettent en œuvre un gradient thermique dans le four de croissance à vide d'au moins 10 °C/cm à l'endroit où l'interface de solidification doit se localiser pendant la croissance. Les méthodes permettant le nivellement chimique de la zone fondue nécessitent la manipulation de deux interfaces espacées d'une distance L se déplaçant à une vitesse grosso modo égale à 2D/L (avec D le coefficient de diffusion à la température de la phase liquide) (voir figure 4)
- (2)  $T_f$  désigne la température de fusion. Par exemple,  $\approx 0.5 \text{ RT}_f$  dans les croissances Bridgman de KPb<sub>2</sub>Cl<sub>5</sub> et de Tl<sub>3</sub>PbCl<sub>5</sub>.
- $\Delta H_f$  et  $C_{p,L}$  indiquent la variation d'enthalpie à la fusion et la chaleur spécifique (3) de la phase liquide à la température de fusion, respectivement.
- Cairns-Smith A.G., An approach to a blueprint for a primitive organism, in The [1] Origin of Life: Towards a Theoretical Biology, Aldine Transaction, 2009, 1, p. 57
- Gouz S., Haldane J.B.S., La science et le marxisme. La vision du monde d'un [2] biologiste, Éditions Matériologiques, 2012, p. 160 ; Haldane J.B.S., Biologie, philosophie et marxisme., Textes choisis d'un biologiste atypique, Éditions Matériologiques, 2012, p. 29 et 41.
- Schrödinger E., What is life?, Cambridge University Press, 1944
- [4] Jacob F., La logique du vivant, une histoire de l'hérédité, Gallimard, 1970. [5] Jacques J., Portrait d'un chercheur, CNRS Images, 1985 (documentaire de 55 min, http://videotheque.cnrs.fr/video.php?urlaction=visualisation&method= QT&action=visu&id=6&type=grandPublic).
- Pour une introduction à la vie et à l'œuvre philosophique de Gilbert Simondon : [6] Lagarde F., Chabot P., Simondon du désert, Hors-œil éditions, 2013. Ajoutons que la forme macroscopique d'un cristal et sa cristallisation servent souvent

aux philosophes contemporains d'exemples illustrant respectivement les notions de propriété ontologiquement émergente dans la matière, et d'émergences dia- et synchroniques; voir : Kistler M., La réduction, l'émergence, l'unité de la science et les niveaux de réalité, in Matériaux philosophiques et scientifiques pour un matérialisme contemporain, Chap. 6, Éditions Matériologiques, 2013, p. 179.

- Shindo I., Determination of the phase diagram by the slow cooling float zone exemple est donné dans le binaire Al-Co [11].
- Hottois G., Philosophie des sciences et philosophie des techniques, Éditions [8] Odile Jacob, 2004.
- [9] Rickert H., Electrochemistry of Solids, An Introduction, Springer-Verlag, 1982, p. 11 ; Schmalzried H., Chemical Kinetics of Solids, Wiley-VCH, 1995, p. 21- Kröger F.A., The Chemistry of imperfect Crystals, North-Holland Publ. Co.,
  1964, p. 207-210; Schottky W., Ulich H., Wagner C., Thermodynamik,
  J. Springer, 1929, où est introduite la notion de « molécule de réseau » (Gittermolekül) comme unité de construction de référence.
- [10] Pour en savoir plus, sur des exemples précis, consulter également le cours de l'école CIPRIS : Velazquez M., 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).
- [11] Cohen-Adad M.T. et al., New combinarorial chemistry approach in material science, J. Phase Eq., 2001, 22, p. 379.
- [12] Mullins W.W., Sekerka R.F., Stability of a planar interface during solidification of a dilute binary alloy, J. Appl. Phys., **1964**, 35, p. 444.



Matias Velazquez (auteur correspondant) est chargé de recherche CNRS et Philippe Veber, ingénieur de recherche CNRS, à l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux (UPR 9048)\*.



P. Veber

La chimie

et l'habitat

M. Velazquez

Matias Velazquez est membre distingué junior de la Société Chimique de France.

ICMCB-CNRS, UPR 9048, 87 avenue du Dr Schweitzer, F-33608 Pessac Cedex. Courriel : matias.velazquez@icmcb-bordeaux.cnrs.fr

La chimie

et la nature

### **Collection L'Actualité Chimique-Livres**



Sept. 2014 - 234 p. - 25 €



Janvier 2011 - 264 p. - 24 €



Janvier 2014 - 272 p. - 24 €



Octobre 2010 - 292 p. - 24 €



Sept. 2013 - 274 p. - 24 €



Juin 2010 - 244 p. - 24 €

# La chimie et la santé

Octobre 2012 - 300 p. - 24 €

Janvier 2010 - 182 p. - 19 €





Août 2009 - 208 p. - 24 €

#### Commandez-les sur edition-sciences.com