

Croissance en surfusion de métaborate de baryum par la méthode Czochralski

A. Maillard, H. Moussambi, R.S. Klein et K. Polgar¹

Laboratoire Matériaux Optiques Photonique et Systèmes, FRE 2304 du CNRS,
 Université de Metz et Supélec, 2 rue E. Belin, 57070 Metz, France

¹ Research Institute for Solid State Physics and Optics of the Hungarian Academy of Sciences,
 Konkoly-Thege M. ut. 29-33, Budapest 1121, Hongrie

Résumé : La génération d'U.V. à partir de cristaux de métaborate de Baryum en phase basse température (β -BBO, β -BaB₂O₄) nécessite l'obtention de cristaux de bonne qualité exempts d'impureté. Afin d'obtenir des cristaux de haute pureté, nous proposons de réaliser la croissance dans un bain en surfusion dont la composition est celle de BBO sans ajout de solvant tel que Na₂O. Un ensemble de paramètres est proposé pour assurer la croissance de la phase β , présentant les propriétés non linéaires requises. Cette méthode de croissance de β -BBO s'apparente à celle décrite par Kouta [1]. L'interprétation différente de la compréhension de la croissance dans un bain en surfusion nous permet de proposer des paramètres beaucoup moins extrêmes que ceux de l'équipe japonaise. Ainsi les gradients de température sont divisés par deux, passant de 1200°/cm à 600°/cm. De ce fait les conditions extrêmes sont ramenées à des conditions de croissance plus classiques.

1. INTRODUCTION

Les cristaux de la famille des borates sont bien connus grâce à leurs propriétés optiques non linéaires et à leur résistance aux flux parmi les meilleurs. Certains d'entre eux : métaborate de césium lithium (CLBO), tétraborate de lithium (LTB) et métaborate de baryum (BBO) se distinguent par leur transparence spectrale très large, en particulier pour les basses longueurs d'ondes. De plus une large biréfringence leur permet de proposer une plage d'accordabilité suffisante pour réaliser des sources U.V. par doublage successif de la radiation d'un laser classique YAG:Nd. Un ensemble de paramètres nécessaires à l'obtention d'une figure de mérite du matériau est proposé dans le tableau 1 (comparaison BBO, CLBO et LTB) en nous limitant à la production d'U.V. à 266 nm par génération de la quatrième harmonique d'un YAG:Nd émettant à 1,06nm.

	Transparence (nm)	Seuil (GW/cm ²)	λ_{\min} SHG (nm)	532 nm → 266 nm			
				θ_{PM} (°)	ρ (°)	d_{eff} (pm/V)	$\Delta\theta L$ (mrad.cm)
BBO	190-3500	10 (0,1ns)	411	Type I 47,35	4,78	1,2	0,17
				Type II 82,31	1,19	0,04	1,15
CLBO	180-2750	26 (1,1ns,10Hz)	477	61,3	1,83	0,84	0,49
LTB	170-3500	40 (10ns,10Hz)	487	65,9	1,68	0,06	0,5

Tableau 1 : éléments de comparaison : plage de transparence, seuil de dommage optique, λ_{\min} SHG représente la longueur d'onde minimum pouvant être doublée par génération de seconde harmonique, θ_{PM} est l'angle d'accord de phase, ρ mesure le walk off, d_{eff} est le coefficient effectif de génération de seconde harmonique et $\Delta\theta L$ le produit de la largeur à mi hauteur de la courbe d'acceptance angulaire par la longueur de l'échantillon.

Si l'on tient compte des critères de stabilité chimique, le CLBO présente l'inconvénient majeur d'être notablement hydrophobe et par conséquent risque de limiter son utilisation. Le LTB est par contre faiblement efficace avec un d_{eff} de l'ordre de 0,04 pm/V. Mais sa résistance au flux peut en faire un candidat appréciable pour la production d'U.V. de forte puissance. BBO présente un compromis entre ces deux matériaux extrêmes avec un d_{eff} correct, une bonne résistance au flux mais un walk off moins favorable que CLBO. L'utilisation de BBO pour l'U.V. semble toutefois être confrontée à des problèmes de vieillissement prématuré similaires en apparence à ceux du KTP.

Les origines de ces absorptions dans l'U.V. ne sont pas encore bien connues mais une étude des impuretés présentent dans β -BBO [2] résumée dans le tableau 2, nous amène à orienter la croissance de β -BBO vers l'obtention de matériaux purifiés. L'étude d'absorption précédente, porte sur des cristaux obtenus par la méthode classique de tirage Top Seeding Solution Growth (TSSG) de β -BBO ; le solvant utilisé étant le Na_2O .

	1,064 μm	0,532 μm	0,3547 μm	0,2660 μm	0,2128 μm
Ca	1,0343	0,5321	0,3547		
Fe	1,0532	0,5321	0,3547	0,26604	0,2152
Na	1,074		0,353	0,2661	0,21278
Pb	1,0651			0,2663	
Pt			0,3546	0,26595	0,21286

Tableau 2 : Longueur d'onde de l'absorption d'ions présents dans les cristaux BBO en comparaison avec les longueurs d'onde fondamentale, seconde, troisième, quatrième et cinquième harmonique du laser YAG:Nd émettant à 1,06 μm . d'après Q. Tan

Le diagramme de phase binaire BaB_2O_4 - Na_2O nous apprend que la croissance en solution s'effectue dans une solution, entre 22% et 31% de Na_2O , le flux riche en sodium est donc une source de contamination importante pour le cristal. Par conséquent au-delà des défauts macroscopiques naturellement présents dans le métaborate de baryum, le sodium devient, d'après Tan, un centre d'absorption non négligeable. D'autres solvants sont utilisés tel que NaF mais peu de résultats sont disponibles pour juger de la qualité des matériaux produits.

Une alternative à la croissance en solution est celle proposée par Ovanesyan [3] et développée par Kouta [4]. Elle consiste à utiliser la propriété de surfusion du bain de BBO pur pour réaliser la croissance de la phase β . Cette technique s'apparente à celle de Czochralski mais elle est originale dans le cas de β -BBO car le bain se trouve alors en forte surfusion. En effet à haute température $1095^\circ\text{C} < T < 925^\circ\text{C}$ le bain liquide est en équilibre avec la phase solide α -BBO non centrosymétrique. La température de transition α - β à 925°C ne peut pas être atteinte par surfusion du bain, par contre des températures de l'ordre de 1010°C sont accessibles. A ces températures Kouta a réussi la cristallisation de la phase β , en imposant un très fort gradient axial ($1200^\circ/\text{cm}$) à l'interface bain-germe. La non-compréhension du maintien d'un tel gradient de température en cours de croissance, nous a amenés à partir des paramètres de l'équipe japonaise de faire une étude détaillée des gradients de température du bain et de faire évoluer ces conditions extrêmes vers des conditions plus raisonnables. Nous avons ainsi pu avancer une théorie de couche limite de cristallisation plus apte à la compréhension de la croissance de cristaux, de fort diamètre et de grande taille.

2. ETUDES DES GRADIENTS DE TEMPERATURE

Le four utilisé est un four radiofréquence. Les spires de l'inducteur de diamètre 150mm s'étendent sur 100mm de hauteur. Le creuset est en platine pur de forme cylindrique de 50mm de diamètre, 50mm de hauteur et de 1mm d'épaisseur de paroi. Selon la position H du creuset par rapport aux spires Figure 1 nous pouvons modifier les gradients de température en modifiant le couplage. Afin d'atteindre les forts gradients proposés par Kouta nous avons testé des géométries particulières du four et ainsi fait évoluer le gradient de température axial de $1200^\circ/\text{cm}$ à $600^\circ/\text{cm}$ à l'interface bain-air. Les gradients sont déterminés à partir des températures mesurées à l'aide d'un thermocouple Pt/Pt-Rh déplacé verticalement par pas de 1mm de l'extérieur vers l'intérieur du bain. La hauteur du bain est considérée identique pour chacun des résultats car le creuset est rempli afin d'avoir au début de chaque fusion une masse constante.

Nous distinguons trois types de gradient de température Figure 2. Tout d'abord à l'extérieur, un gradient externe correspondant à la mesure de la variation de la température dans l'air au-dessus de l'interface ; il sera noté G_e . Il existe sur les trois premiers millimètres au-dessus du bain. Ensuite une variation de température moins forte dans l'air sera identifiée par G_a . A l'intérieur du bain nous noterons enfin G_i le gradient de température à l'interface.

Le bain en surfusion voyant de forts gradients axiaux est soumis à de forts courants de convection. Ceux-ci sont très visibles par observation de la surface du bain. Ces courants forment une image de roue de vélo qui se

rejoignent au centre pour replonger au fond du creuset. Les courants de convection ont une vitesse d'environ 20 tours par minute. Cet état hydrodynamique du bain à une importante fonction qui est le maintien de la surfusion en présence du cristal.

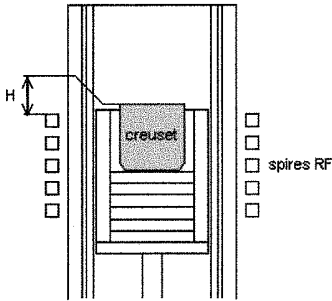


Figure 1 : schéma du four, le bord supérieur du creuset de platine est à la distance H du bord supérieur de la spire

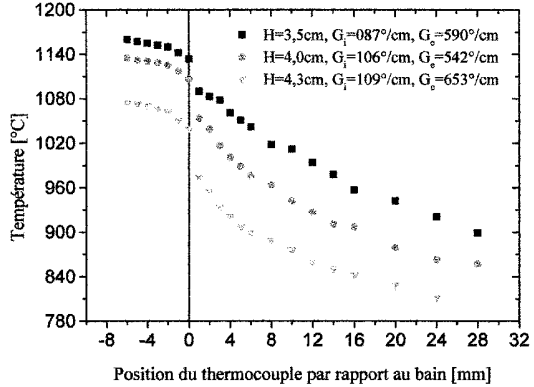


Figure 2 : Dépendance des gradients de température interne G_i (position 0 coté négatif) et externe G_e (position 0 coté positif) à l'interface bain-air en fonction de la position H du creuset par rapport aux spires radio fréquence.

En estimant que la croissance s'effectue pour une température de surface en dessous de 1050°C , nous avons ainsi pu définir une couche de croissance E Figure 3 dont l'épaisseur est déterminée à partir des mesures de températures à l'intérieur du bain. Si cette couche est nulle, la germination se fait dans la phase haute température de BBO. Par contre si elle est trop faible, on se retrouve dans un cas limite et on peut obtenir un cristal biphasé α - β . Si E est de taille conséquente les conditions sont propices à la croissance de la phase β . Il faut cependant faire attention à ce que H ne soit pas trop large sinon, la cristallisation se fait trop brusquement et l'on obtient un polycristal en général de phase β .

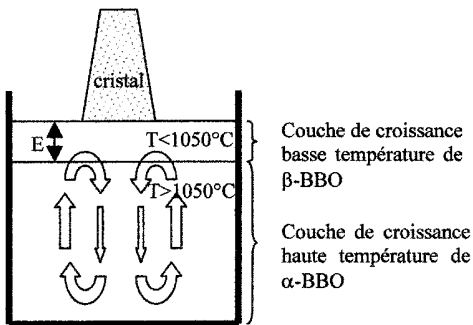


Figure 3 : La géométrie du four induit des courants de convection dans le bain et une couche froide de température $T < 1050^{\circ}\text{C}$ et d'épaisseur E à partir de laquelle la phase β croit.

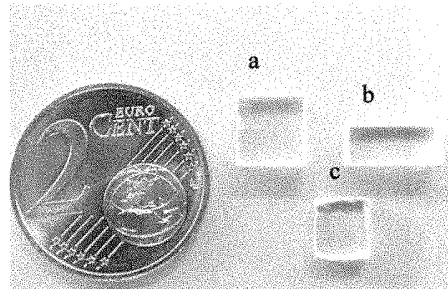


Figure 4 : Les échantillons ne présentent aucun défaut en volume du type inclusion ou bulle les dimensions sont : a) $6,35 \times 6,52 \times 3,27 \text{ mm}^3$, b) $3,98 \times 8,60 \times 3,40 \text{ mm}^3$, c) $4,97 \times 5,80 \times 2,43 \text{ mm}^3$

Par conséquent, en plus des autres paramètres que sont les taux de tirage et de rotation, ainsi que les vitesses de refroidissement en cours et après la croissance, on a pu établir un protocole de croissance de β -BBO tel que les gradients axiaux soient moyens c'est-à-dire G_e de l'ordre de 600°cm et G_i environ 150°cm ainsi qu'une température de surface comprise entre 1030 et 1040°C .

3. RESULTATS

Les cristaux obtenus dans ces conditions sont présentés Figure 4. Les matériaux de départ correspondant à une composition pure de BBO, ils sont exempts d'impuretés apportées par d'autres atomes. Une observation au microscope nous permet a priori de dire qu'il y a ni bulles, ni défauts apparents à l'intérieur des cristaux. Des échantillons sont préparés pour des mesures en optique non linéaire afin de tester leur efficacité par rapport à ceux obtenus par la méthode TSSG et particulièrement pour la génération d'U.V. Ils ont été polis ; certains à l'oxyde de cérium 0,5 μ m lubrifié à l'huile mécanique et d'autres à l'oxyde de cérium lubrifiés à l'éthylène-glycol. Une étude plus complète étant en cours pour obtenir des surfaces optiques de bonne qualité.

4. CONCLUSION

Nous avons réalisé la croissance de β -BBO à partir d'un bain en surfusion par la méthode de Czochralski en définissant des paramètres : gradient de température G_i et épaisseur d'une couche de bain E , permettant de concevoir une croissance stable durant tout le processus de tirage ; G_i est défini comme le gradient interne de température à l'interface bain-air dans le bain et E est défini comme l'épaisseur de bain en surface à une température $< 1050^\circ\text{C}$.

Le gradient de température G_i est mesuré à $150^\circ/\text{cm}$.

Remerciements

Nous remercions D.Rytz pour l'intérêt qu'il a porté à cette étude et pour les nombreuses discussions qui nous ont permis de mener une réflexion constructive au fur et à mesure de l'avancement du travail.

This work was supported by the Hungarian Scientific Research Fund (OTKA Nos. T 34262 and T 34176), the Centre of Excellence Program (Contract No ICA1-1999-75002)

Références

- [1] Kouta H., Kuwano Y., Ito K., Marumo F., J. Crystal Growth **114** (1991) 676
- [2] Tan Q., J. Crystal Growth **209** (2000) 861
- [3] Ovanesyan K.L., Petrosyan A.G., Shirinyan G.O. Cryst. Res. Technol. **24-9**(1989) 859
- [4] Kouta H., Kuwano Y., J. Crystal Growth **166** (1996) 497

Impulsions VUV femtosecondes et applications, spectroscopie

