

POLITECNICO DI TORINO

Corso di Laurea Magistrale
in Ingegneria Aerospaziale

Tesi di Laurea Magistrale

**Materiali ceramici monocristallini per applicazioni
ottiche avanzate in ambito aerospaziale: influenza di
parametri composizionali e di processo sulla qualità
della produzione**



Relatore
Prof.ssa Laura Montanaro

Candidato
Giovanni Floris

Anno Accademico 2020/2021

Indice

1	FILAR OPTOMATERIALS	1
1.1	Storia	1
1.2	Prodotti e campi di applicazione	2
1.3	Applicazioni aerospaziali dei componenti FILAR	4
1.3.1	Laser Nd:YAG	4
1.3.2	Aelous mission	6
1.3.3	EarthCARE mission	7
2	Granato di ittrio e alluminio (YAG)	8
2.1	Composizione e struttura dello YAG	8
2.2	La crescita di monocristalli di YAG	12
2.2.1	Introduzione e storia del processo Czochralski	12
2.2.2	Le fasi del processo e i principali parametri di crescita	12
2.2.3	L'influenza dei parametri di processo sulla crescita monocristallina .	16
2.2.3.1	Gradiente di temperatura	20
2.2.3.2	Velocità di estrazione del monocristallo (<i>pull rate</i>)	24
2.2.3.3	Velocità di rotazione del seme (<i>seed rotation rate</i>)	29
2.2.3.4	Condizioni del campo magnetico	30
2.2.3.5	Atmosfera di crescita	32
2.3	Le principali proprietà dello YAG	33
2.4	Il dopaggio dello YAG per le applicazioni laser: il caso del Nd:YAG	42
2.4.1	YAG monocristallino vs YAG policristallino nelle applicazioni laser	44
2.4.2	Tenore di neodimio	46
2.4.2.1	Crescita dei monocristalli di Nd:YAG mediante Czochralski	46
2.4.2.2	Influenza del Neodimio nella struttura cristallina del Nd:YAG	48
2.4.2.3	Influenza del tenore di Neodimio nella fluorescenza del Nd:YAG	51
3	Parte sperimentale	54
3.1	Introduzione e obiettivi	54
3.2	Stato dell'arte aziendale. Monocristallo A: sistema termodinamico standard	60
3.2.1	Processo di crescita	61
3.2.2	Risultati	66
3.3	Crescita monocristallo B: nuovo sistema termodinamico	68
3.3.1	Processo di crescita	69
3.3.2	Risultati	75
3.4	Crescita monocristallo C: nuovo sistema termodinamico	78
3.4.1	Processo di crescita	78
3.4.2	Risultati	82
3.4.3	Analisi in laboratorio dei campioni	84
3.4.3.1	Analisi EDS	84
3.4.3.2	Analisi ICP-MS	92
3.4.3.3	Indagine inquinanti	93
3.5	Crescita monocristallo D: nuovo sistema termodinamico	94
3.5.1	Processo di crescita	94
3.5.2	Risultati	98
3.6	Evoluzione della scalabilità volumetrica dei monocristalli	100

3.7	Confronto monocristalli A e D	102
3.7.1	Deformazione del fronte d'onda trasmesso	104
3.7.1.1	Catena di misura	104
3.7.1.2	Risultati e discussione	106
3.7.2	Rapporto di estinzione	112
3.7.2.1	Catena di misura	112
3.7.2.2	Post-processing	113
3.7.2.3	Risultati e discussione	114
4	Conclusioni	116

Elenco delle figure

1	La sede della Filar Optomaterials situata a Tortolì, Italia	1
2	Mercato europeo e mondiale dei cristalli per applicazioni laser nel 1997 . . .	1
3	Le origini dell'attuale Filar-OPTOMATERIALS	2
4	Monocristalli di vari granati: •Nd:YAG •Ce,Nd:YAG •CTH:YAG •Ho:YAG	3
5	Monocristallo di alessandrite	3
6	Monocristallo di L(Y)SO	3
7	Cavità laser, filtri e tubi di flusso in vetro di samario	4
8	Schema principio di funzionamento di un LIDAR	5
9	Satellite Aeolus	6
10	Satellite EarthCARE	7
11	tetraedro SiO_4	8
12	dodicaedro YO_8 (ione Y^{3+} in azzurro ; ioni O^{2-} in rosso)	9
13	ottaedro AlO_6 (ione Al^{3+} in viola ; ioni O^{2-} in rosso)	9
14	tetraedro AlO_4 (ione Al^{3+} in viola ; ioni O^{2-} in rosso)	9
15	Rappresentazione grafica del reticolo cristallino del granato di ittrio e alluminio (grigio: dodicaedri YO_8 , blu : ottaedri AlO_6 , verde : tetraedri AlO_4 , rosso : atomi ossigeno)	10
16	Metodo a fusione a zona (<i>float-zone method</i>): schematizzazione del processo di crescita di un monocristallo di silicio	11
17	Schema componenti metodo Czochralski	12
18	Schematizzazione delle fasi di produzione di un monocristallo con il processo Czochralski	14
19	Tipi di configurazione di campo magnetico nel metodo MCz: • Trasversale • Assiale • Cuspide	15
20	• a) Schema del processo Czochralski con sistema di controllo automatico del diametro ADC-CGS • b) Schema di controllo PID di un ADC-CGS: esemplificazione sul caso del parametro massa del monocristallo, che consente, mediante il controllo della potenza del riscaldatore, il controllo del diametro del monocristallo	17
21	Schema della regione dell'interfaccia fuso-cristallo	18
22	Effetto del gradiente di temperatura assiale sul diametro di inversione in funzione della velocità di rotazione e a velocità di estrazione del monocristallo costante (4 mm/h): linea tratteggiata) curva approssimata dei dati sperimentali per gradiente di temperatura assiale di 140°C/cm ; linea continua) curva approssimata dei dati sperimentali per gradiente di temperatura assiale di 100°C/cm . I monocristalli cresciuti in condizioni al di sotto di queste curve, presentano sfaccettature nel centro, mentre i monocristalli cresciuti in condizioni al di sopra di queste curve, sono privi di sfaccettature nel centro	20
23	Variazione del diametro del monocristallo durante la crescita in presenza di: a) shock termico di bassa intensità e di lunga durata. b) shock termico di alta intensità e di breve durata (andamento reale, linea continua, e andamento ideale, linea tratteggiata)	21

24	Variazione della velocità di crescita del monocristallo durante la crescita in presenza di: a) shock termico di bassa intensità e di lunga durata. b) shock termico di alta intensità e di breve durata (andamento reale, linea continua, e andamento ideale, linea tratteggiata)	21
25	Sezione trasversale di un monocristallo di Nd:YAG osservato sotto polarizzatori; a) cristallo cresciuto in presenza di shock termico; b) cristallo cresciuto in assenza di shock termico	22
26	• a) Morfologia del fronte di solidificazione a singola fase di un monocristallo di niobato di litio $LiNbO_3$ ottenuta mediante la variazione del rapporto G/V . Le bande puntinate definiscono regioni in cui si realizza la transizione da una morfologia a un'altra (planare, dendritica orientata, dendritica uniassiale); • b) Morfologie del fronte di solidificazione a singola fase: dendritica uniassiale, dendritica colonnare (orientata) e planare	23
27	Constitutional supercooling. • a) : Evoluzione delle temperature del liquidus e del solidus in funzione della concentrazione di un generico dopante nel solido (C_S) e nel liquido (C_L) • b) Evoluzione della concentrazione del dopante in funzione della distanza dall'interfaccia; • c) Evoluzione della temperatura in funzione della distanza dall'interfaccia dove: $T_e^I(x)$ è la temperatura del liquidus corrispondente al profilo di concentrazione $C_L(x)$ presente nella figura b ; $T^I(x)$ è un profilo di temperatura tale che per cui non avviene il sottoraffreddamento costituzionale; $T^{II}(x)$ è un profilo di temperatura tale che per cui avviene il sottoraffreddamento costituzionale .	24
28	Constitutional supercooling. • a) Morfologie del fronte di solidificazione in funzione di diversi profili di temperatura nel fuso; • b) morfologie del fronte di solidificazione: planare, per profili di temperatura superiori alla temperatura del liquidus; dendritica, per profili di temperatura inferiori alla temperatura del liquidus	25
29	Bilancio di calore: A quantità di calore condotta dal fuso al monocristallo + il calore latente di fusione = B quantità di calore condotta attraverso il monocristallo = C quantità di calore irradiata	25
30	Influenza della massima velocità di estrazione del monocristallo sul diametro del monocristallo	28
31	Effetto della velocità di estrazione del monocristallo sul diametro di inversione	28
32	Effetto della variazione della velocità di rotazione (ω) sulla crescita di un monocristallo di YAG	29
33	Sezione trasversale, osservata sotto polarizzatori incrociati, di monocristalli di YAG accresciuti con differenti velocità di rotazione, rispettivamente (da sinistra a destra): • $7\ rpm$ • $15\ rpm$ • $60\ rpm$ • $100\ rpm$	30
34	Campo medio di velocità (a sinistra) e campo medio di temperatura (a destra), nelle configurazioni: a) senza campo magnetico; b) in presenza di campo magnetico assiale; c) in presenza di campo magnetico a cuspidale . . .	31
35	Fluttuazioni di temperatura in due punti di monitoraggio (in alto , situato al di sotto del monocristallo; in basso , situato nel fuso in profondità), nelle configurazioni: • a sinistra) senza campo magnetico; • al centro) in presenza di campo magnetico assiale • a destra) in presenza di campo magnetico a cuspidale	32
36	Distribuzione di Weibull di campioni di YAG monocristallino e policristallino	35

37	Velocità di deformazione a creep dello YAG in funzione della temperatura per diversi valori di sforzo σ	39
38	Velocità di deformazione a creep dello YAG in funzione dello sforzo σ applicato a varie temperature operative	39
39	Velocità di deformazione a creep di diversi monocristalli ossidici sotto una sollecitazione di 100 MPa in funzione della temperatura	40
40	Velocità di creep a 100 MPa per diversi monocristalli ossidici in funzione dell'inverso della temperatura omologa	41
41	Tavola periodica: elementi chimici appartenenti al gruppo delle terre rare .	42
42	• A sinistra) profilo di temperatura nella sezione trasversale in un cristallo cilindrico laser pompato ad una estremità, visto dall'estremità pompata; • a destra) distribuzione dell'intensità della pompa trasversale (rosso) e profilo termico (blu) simulata per un'asta di monocristallo di Nd:YAG . . .	43
43	• a) Confronto dello spettro di assorbimento a temperatura ambiente tra campioni 1 <i>at.</i> %Nd:YAG policristallino e 1.1 <i>at.</i> % Nd:YAG monocristallino; • b) Confronto dello spettro della fluorescenza a temperatura ambiente tra Nd:YAG policristallino e Nd:YAG monocristallino	44
44	Confronto della potenza in output di YAG policristallino e YAG monocristallino in diverse condizioni di quasi onda continua (<i>quasi-CW</i> e in condizioni pulsate (<i>Q-switched</i>)	45
45	Sezione isoterma del diagramma di stato del sistema ternario $Al_2O_3 - Nd_2O_3 - Y_2O_3$	47
46	Schematizzazione della sostituzione di ioni ittrio con ioni neodimio nel reticolo cristallino dello YAG	48
47	Diffratogrammi XRD (<i>X-Ray Diffraction</i> , diffrazione a raggi x) di polveri di monocristalli di YAG e Nd:YAG	49
48	Diffratogrammi XRD (<i>X-Ray Diffraction</i> , diffrazione a raggi x) di Nd:YAG sinterizzato a 1200 °C con differenti tassi di neodimio come dopante: tutti i picchi sono indicizzati come caratteristici dello YAG	50
49	Dipendenza del tempo di vita della fluorescenza a 1064 <i>nm</i> dalla concentrazione di neodimio nello Nd:YAG monocristallino e policristallino	52
50	Rod di Nd:YAG	54
51	Geometria di un sistema laser pompato lateralmente che utilizza un rod di Nd:YAG: a) vista trasversale; b) vista laterale	55
52	Superficie trasversale di un monocristallo di Nd:YAG dalla quale sono stati estratti dei rod	55
53	Scheda relativa alla tipologia di crescita di un monocristallo utilizzata dalla FILAR-OPTOMATERIALS	56
54	Vista frontale in sezione del sistema termodinamico standard	60
55	Vista superiore in sezione del sistema termodinamico standard	61
56	Evoluzione del diametro desiderato del monocristallo A durante la crescita	66
57	• a) Evoluzione del diametro desiderato del monocristallo A; • b) Rappresentazione 3D dell'evoluzione del diametro desiderato del monocristallo A	67
58	Monocristallo A	67
59	Vista frontale in sezione del nuovo sistema termodinamico	68
60	Vista superiore in sezione del nuovo sistema termodinamico	69

61	Evoluzione del diametro desiderato e del diametro reale del monocristallo B durante la crescita	75
62	• a) Evoluzione del diametro reale del monocristallo B; • b) Rappresentazione 3D dell'evoluzione del diametro reale del monocristallo B	76
63	Monocristallo B	76
64	Confronto tra monocristallo A e monocristallo B	77
65	Evoluzione del diametro desiderato e del diametro reale del monocristallo C durante la crescita	82
66	• a) Evoluzione del diametro reale del monocristallo C; • b) Rappresentazione 3D dell'evoluzione del diametro reale del monocristallo C	83
67	Monocristallo C	83
68	Il processo di formazione dei raggi x: 1) L'energia dovuta all'espulsione dell'elettrone lascia dietro di sé una buca elettronica; 2) la sua posizione viene riempita da un altro elettrone da un livello energetico più alto viene emessa una radiazione X caratteristica	84
69	Spettrogramma EDS della sezione trasversale del campione 1	85
70	Spettrogramma EDS della sezione superiore del campione 1	86
71	Spettrogramma EDS della sezione trasversale del campione 2	87
72	Spettrogramma EDS della sezione superiore del campione 2	88
73	Spettrogramma EDS della sezione trasversale del campione 3	89
74	Spettrogramma EDS della sezione superiore del campione 3	90
75	Schematizzazione ICP-MS	92
76	Evoluzione del diametro desiderato e del diametro reale del monocristallo D durante la crescita	98
77	• a) Evoluzione del diametro reale del monocristallo D; • b) Rappresentazione 3D dell'evoluzione del diametro reale del monocristallo D	99
78	Monocristallo D	99
79	Evoluzione della scalabilità volumetrica dei monocristalli A, B, C e D . . .	100
80	Evoluzione della scalabilità volumetrica dei monocristalli oggetto della presente tesi	101
81	Confronto delle volumetrie dei monocristalli A e D	102
82	Confronto tra monocristallo A e monocristallo D	103
83	Interferometro <i>Twyman-Green</i> $\mu - phase^{\text{®}}$ 2HR della <i>Fisba Optik GmbH</i> utilizzato nell'analisi della deformazione del fronte d'onda trasmesso	104
84	Schema interferometro	105
85	Interfaccia software	105
86	Confronto delle frange d'interferenza di 3 rod di dimensioni 7×115 [mm] (a sinistra) estratti dal monocristallo A e di 3 rod di dimensioni 7×115 [mm] estratti dal monocristallo D (a destra)	106
87	Area della superficie trasversale dalla quale sono stati estratti i rod: a) Monocristallo A; b) monocristallo D	107
88	Grafico di dispersione del <i>PTVPI</i> : confronto del fronte d'onda trasmesso tra rod di dimensioni di 7×115 [mm] estratti dai monocristalli A e D . . .	108
89	Grafico di dispersione del <i>PTVPI</i> : confronto del fronte d'onda trasmesso tra i rod estratti dal monocristallo A e tra i rod estratti dal monocristallo D	109
90	Grafico di dispersione del <i>PTVPI</i> : confronto del fronte d'onda trasmesso tra rod di dimensioni di 5×80 [mm] e di 7×115 [mm] estratti dal monocristallo A, e da rod di dimensioni di 7×115 [mm] estratti dal monocristallo D . . .	110

91	Banco di lavoro ottico	112
92	Schema del banco di lavoro ottico composto da: • laser; • diaframma; • due polarizzatori lineari; • base di supporto per il rod; • fotodiode; • misuratore di potenza	113
93	Grafico di dispersione del ER : confronto del rapporto di estinzione tra 6 rod estratti dal monocristallo A e tra 6 rod estratti dal monocristallo D di dimensioni 7×115 [mm]	114

Elenco delle tabelle

1	Proprietà dello YAG	33
2	Proprietà ottiche del Nd:YAG	53
3	Monocristallo A: materie prime	61
4	Monocristallo A: materie prime per la prima fusione	62
5	Monocristallo A: programma termico di prima fusione	62
6	Monocristallo A: materie prime per la seconda fusione	62
7	Monocristallo A: programma termico per la semina	62
8	Monocristallo A: finestra di semina	63
9	Monocristallo A: inizio fase di crescita del cono superiore	63
10	Monocristallo A: fine fase di crescita del cono superiore	63
11	Monocristallo A: fase di crescita a diametro costante	64
12	Monocristallo A: inizio fase di crescita del cono inferiore	64
13	Monocristallo A: fine fase di crescita del cono inferiore	64
14	Monocristallo B: materie prime	69
15	Monocristallo B: materie prime per la prima fusione	70
16	Monocristallo B: programma termico di prima fusione	70
17	Monocristallo B: materie prime per la seconda fusione	70
18	Monocristallo B: programma termico per la semina	71
19	Monocristallo B: finestra di semina	71
20	Monocristallo B: inizio fase di crescita del cono superiore	72
21	Monocristallo B: fine fase di crescita del cono superiore	72
22	Monocristallo B: fase di crescita a diametro costante	73
23	Monocristallo B: inizio fase di crescita del cono inferiore	73
24	Monocristallo B: fine fase di crescita del cono inferiore	74
25	Monocristallo C: materie prime	78
26	Monocristallo C: materie prime per la prima fusione	78
27	Monocristallo C: programma termico di prima fusione	78
28	Monocristallo C: materie prime per la seconda fusione	79
29	Monocristallo C: programma termico per la semina	79
30	Monocristallo C: finestra di semina	79
31	Monocristallo C: inizio fase di crescita del cono superiore	80
32	Monocristallo C: fine fase di crescita del cono superiore	80
33	Monocristallo C: fase di crescita a diametro costante	80
34	Monocristallo C: inizio fase di crescita del cono inferiore	81
35	Monocristallo C: fine fase di crescita del cono inferiore	81
36	Elementi in percentuale atomica <i>at.%</i> nei campioni Nd:YAG	91
37	Concentrazione del neodimio dopante	91
38	Monocristallo D: materie prime	94
39	Monocristallo D: materie prime per la prima fusione	94
40	Monocristallo D: programma termico di prima fusione	94
41	Monocristallo D: materie prime per la seconda fusione	94
42	Monocristallo D: programma termico per la semina	95
43	Monocristallo D: finestra di semina	95
44	Monocristallo D: inizio fase di crescita del cono superiore	95
45	Monocristallo D: fine fase di crescita del cono superiore	95
46	Monocristallo D: fase di crescita a diametro costante	96

47	Monocristallo D: inizio fase di crescita del cono inferiore	96
48	Monocristallo D: fine fase di crescita del cono inferiore	97

Introduzione

Nelle missioni spaziali, i laser ricoprono un ruolo di primo piano; nel settore aerospaziale i laser Nd:YAG sono i laser più diffusi, in particolar modo trovano utilizzo nelle applicazioni LIDAR (*Light Detection and Ranging*).

Diverse missioni spaziali utilizzano questi laser, come la missione Aeolus del programma Living Planet dell'ESA del 2018, il cui payload è costituito da un LIDAR (ALADIN) che monta un laser Nd:YAG. L'azienda FILAR-OPTOMATERIALS ha partecipato attivamente alla suddetta missione fornendo i monocristalli di Nd:YAG sotto forma di rod; più recentemente, invece, la missione Mars 2020, nella quale il rover Perseverance monta un laser Nd:YAG per la spettroscopia Raman.

I laser Nd:YAG sono laser allo stato solido pompati a diodi, i quali utilizzano come mezzo attivo dei monocristalli di Nd:YAG. I monocristalli di Nd:YAG utilizzati come componente attivo dei laser Nd:YAG ricoprono un ruolo centrale quando si parla di qualità, durabilità e sensibilità del laser.

La complessità di questi sistemi e le estreme condizioni operative caratteristiche dell'ambiente spazio, impongono severi requisiti ai componenti relativi ai sistemi LIDAR e ai sistemi spaziali in via più generale.

È interessante, alla luce dei sempre più stringenti requisiti di questo settore e dell'importanza e della delicatezza che caratterizzano le missioni spaziali, cercare di sviluppare un processo di ottimizzazione che consenta di ottenere monocristalli di Nd:YAG di qualità superiori che possano così soddisfare le incalzanti esigenze caratteristiche delle applicazioni tipiche dell'aerospazio.

Nel presente lavoro di tesi sperimentale, presso la FILAR-OPTOMATERIALS, è stato studiato il processo di scalabilità volumetrica dei monocristalli di Nd:YAG mediante uno scale-up del sistema termodinamico di crescita. Il fine di questo processo è quello di ottenere dei monocristalli di volumetrie più grandi che consentano di ricavare dei componenti finali, sotto forma di rod di Nd:YAG, che, nelle applicazioni laser LIDAR e più in generale nel resto delle applicazioni aerospaziali, possano garantire performance superiori a quelli che rappresentano lo stato attuale dell'arte.

Outline

- Capitolo 1:

in questo capitolo si riassume brevemente la storia della FILAR-OPTOMATERIALS, azienda presso cui è stato svolto il lavoro di tesi sperimentale. I principali prodotti dell'azienda vengono elencati in maniera sintetica, focalizzando l'attenzione sulle applicazioni aerospaziali con annesse le principali missioni alla quale l'azienda ha partecipato fornendo i monocristalli per i sistemi LIDAR.

- Capitolo 2:

in questo capitolo è stato svolto un approfondito studio bibliografico del granato di ittrio e alluminio (YAG, *Yttrium Aluminium Garnet*). Dopo una prima analisi della struttura del materiale ceramico, segue un'analisi del metodo di crescita dello YAG in forma monocristallina, il metodo Czochralski, con un focus sui principali parametri di processo e composizionali. Infine vengono analizzate le principali proprietà meccaniche e ottiche dello YAG al fine di fornire una completa caratterizzazione del materiale.

- Capitolo 3:

in questo capitolo è racchiuso l'intero lavoro di tesi sperimentale. Si riporta il processo di ottimizzazione delle qualità dei monocristalli di Nd:YAG, descrivendo attentamente il processo di scalabilità volumetrica dei monocristalli conseguito attraverso un opportuno scale-up del sistema termodinamico di crescita. Vengono infine confrontate le principali proprietà ottiche del monocristallo, prodotto finale del processo di ottimizzazione, con un monocristallo standard di ottime qualità utilizzato in ambito aerospaziale.

1 FILAR OPTOMATERIALS

1.1 Storia

L'azienda in cui si è sviluppata l'attività sperimentale oggetto della presente tesi è la "FILAR OPTOMATERIALS S.r.l."

Tale azienda è situata a Tortolì (OG) presso il distretto industriale Baccasara, nella costa est della Sardegna (*Fig. 1*).



Figura 1: La sede della Filar Optomaterials situata a Tortolì, Italia

L'azienda fu fondata nel 1997 dal Dr. Pier Giorgio Lorrai, all'epoca denominata "SCIMEX S.r.l." (*Scientific Materials Europe*), con lo scopo di inserirsi nel mercato dei componenti ottici attivi per sistemi laser, sfruttando la loro polivalenza in diversi settori applicativi. Dalla figura 2 si può apprezzare come, nell'anno di fondazione, questa Azienda rappresentasse l'unico attore attivo nel mercato europeo dei monocristalli per applicazioni laser [1] e avesse un unico competitor a livello internazionale, precisamente la statunitense "Northrop".

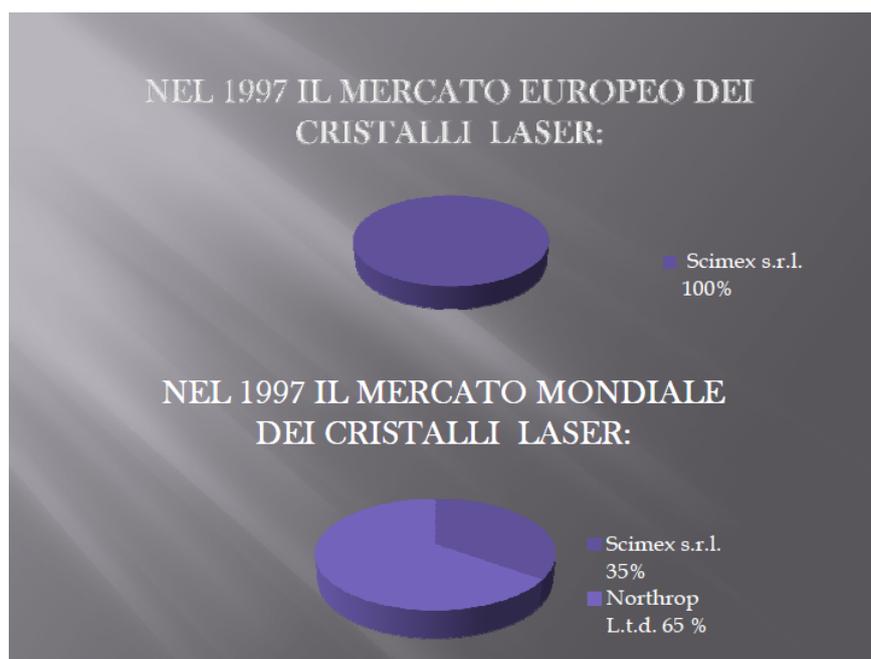


Figura 2: Mercato europeo e mondiale dei cristalli per applicazioni laser nel 1997

Nel 2000 nacque la "**FILAR S.r.l.**", società incentrata sulla produzione di lenti per applicazioni oftalmiche, creata per diversificare i mercati di sbocco.

Nel 2007 la "SAES GETTERS S.p.a." acquistò la quota del 90 % della linea produttiva della "SCIMEX S.r.l." e venne costituita la "Saes OPTOMATERIALS S.r.l.".

Dopo aver ceduto il ramo d'azienda riguardante la produzione di componenti optoelettronici, la "**SCIMEX S.r.l.**" continuò nel settore della componentistica per laser svolgendo attività di ricerca e sviluppando nuovi prodotti soprattutto nel campo medico.

Tra la fine del 2009 e l'inizio del 2010 la "Saes OPTOMATERIALS S.r.l." venne riacquisita dal Dr. Pier Giorgio Lorrai che diede vita alla "**OPTOMATERIALS S.r.l.**".

Nel 2013 venne così fondato il "Gruppo Scimex" composto dalle 3 società operanti in 3 settori distinti, nel 2014 si giunge alla costituzione della Società "**FILAR-OPTOMATERIALS S.r.l.**" (*Fig. 3*) [1].

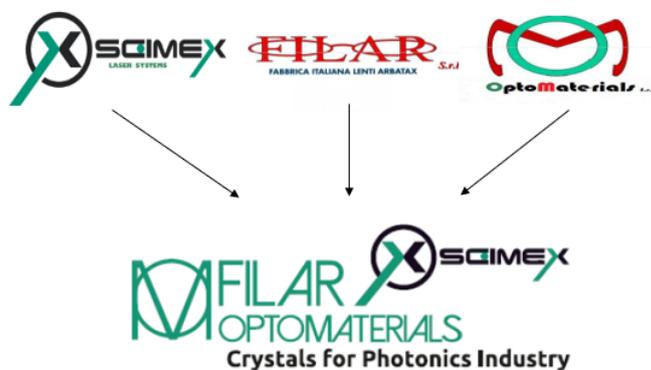


Figura 3: Le origini dell'attuale Filar-OPTOMATERIALS

1.2 Prodotti e campi di applicazione

L'azienda è attualmente attiva nella produzione di componenti per svariate applicazioni finali (componentistica per l'optoelettronica e la fotonica; lenti oftalmiche per occhiali da vista e da sole; sistemi laser medicali, per l'edilizia, industriali) e i vari prodotti sono elencati nel seguito [2] [3]:

- cristalli ottici e componenti sintetici per laser:
 - granati (*garnets*):
 - * granato di ittrio e alluminio ($Y_3 Al_5 O_{12}$, comunemente citato con l'acronimo YAG);
 - * granato di ittrio e alluminio variamente dopato (*Fig. 4*): YAG dopato al Neodimio (Nd:YAG); YAG dopato al erbio (Er:YAG); YAG dopato all'olmio (Ho:YAG); YAG dopato all'itterbio (Yb:YAG) ; YAG dopato al cromo (Cr:YAG); YAG dopato al cesio e neodimio (Ce,Nd:YAG); YAG con un dopaggio misto al cromo **Cr**, tulio **Tm** e olmio **Ho** (**CTH:YAG**);

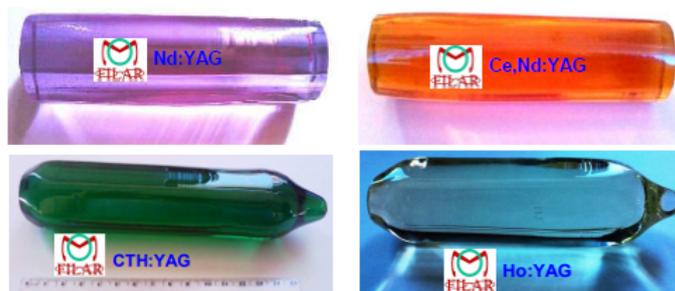


Figura 4: Monocristalli di vari granati: •Nd:YAG •Ce,Nd:YAG •CTH:YAG •Ho:YAG

- cristalli di granato misti:

granato di gadolinio **Gd**, scandio **Sc** e alluminio **Al**, dopato al neodimio (Nd:**GSAG**); granato di ittrio **Y**, scandio **Sc** e gallio **Ga**, dopato al neodimio (Nd:**YSGG**)

- cristalli di alessandrite (*Fig. 5*):

l'alessandrite (alluminato di berillio, $BeAl_2O_4$) è un monocristallo ampiamente diffuso tra i materiali **sintonizzabili** allo stato solido. Essa viene ampiamente utilizzata in diversi campi, da quello medico a quello aerospaziale, in quest'ultimo trova utilizzo nei sistemi laser LIDAR (*Light Detection and Ranging o Laser Imaging Detection and Ranging*) nei satelliti.



Figura 5: Monocristallo di alessandrite

- cristalli scintillatori:

sono dei cristalli che hanno la capacità di assorbire radiazioni, come i raggi X e i raggi gamma, e di convertire una frazione dell'energia assorbita in fotoni visibili o ultravioletti.

Trovano impiego in varie applicazioni industriali, tra cui la diagnostica per immagini (*medical imaging*), nella fisica delle particelle (*high energy physics*) e nel security scanning. Vengono prodotti sotto forma di cristalli, pixels e dischi. A titolo illustrativo, viene riportato in figura 6 un cristallo scintillatore a base di ortosilicato di Lutezio dopato all'ittrio (L(Y)SO).



Figura 6: Monocristallo di L(Y)SO

- componenti laser allo stato-solido:

oltre ai già citati granati, vengono prodotti cavità laser in cui vengono alloggiati i rods di monocristallo, filtri e tubi di flusso in vetro di samario. Questa tipologia di vetro viene interposta tra la sorgente di luce e il cristallo che emette il laser con lo scopo di eliminare le radiazioni indesiderate, UV (ultraviolette) e IR (infrarosse), lasciando passare la maggior quantità di luce migliorando così efficienza e precisione del laser *Fig. (7)*.



Figura 7: Cavità laser, filtri e tubi di flusso in vetro di samario

Oltre ai materiali per le applicazioni sopra richiamate, l'Azienda produce componenti ottici per laser (lenti, specchi, filtri) e dispositivi laser medici e a fibra.

1.3 Applicazioni aerospaziali dei componenti FILAR

I componenti prodotti dalla "FILAR OPTOMATERIALS" trovano applicazione in vari campi, tra i quali si ricorda in particolare quello aerospaziale.

In questo contesto, i monocristalli Nd:YAG e i monocristalli di alessandrite vengono utilizzati come componenti attivi nei sistemi laser allo stato solido.

1.3.1 Laser Nd:YAG

L'utilizzo dei laser nello spazio è ampiamente diffuso, grazie ai diversi vantaggi che possiedono, come ad esempio: l'immunità alle interferenze elettromagnetiche, l'efficienza e il basso consumo di energia.

I laser Nd:YAG sono tra i laser allo stato solido più diffusi in campo aerospaziale. Essi utilizzano come mezzo attivo un monocristallo di granato di ittrio e alluminio drogato con neodimio. Il neodimio, vicariante dell'ittrio, lo sostituisce parzialmente come catione trivalente nella struttura reticolare dello YAG (come sarà approfondito nella sezione 2.3).

Il loro funzionamento fu dimostrato per la prima volta nei laboratori Bell nel 1964.

Vengono solitamente pompati otticamente con diodi laser o con una lampada stroboscopica. Essi emettono generalmente una radiazione con lunghezza d'onda di 1064 [nm], quindi nell'infrarosso, la quale può essere anche raddoppiata o triplicata in frequenza, e assorbono soprattutto nelle bande 730-760 [nm] e 790-820 [nm].

I laser Nd:YAG possono operare sia in modo continuo che pulsato; in quest'ultimo caso, vengono tipicamente utilizzati in regime di Q-switching, ovvero mediante un commutatore ottico inserito all'interno della cavità risonante, il quale rimane chiuso in attesa della massima "inversione di popolazione" degli ioni di neodimio, momento in cui si apre ed emette un singolo impulso di elevata potenza. Con "inversione di popolazione" si intende la condizione per cui, in un sistema composto da componenti elementari come atomi o molecole, sono prevalenti gli elementi in stato eccitato rispetto a quelli in stato di minore energia, condizione chiave per ottenere l'emissione laser. In base al modo di utilizzo del laser, la percentuale di neodimio varia; per il modo continuo il drogaggio è significativamente minore rispetto al modo pulsato.

Le missioni spaziali sono progetti costosi e dato che una volta che gli strumenti vengono dispiegati nello spazio, non possono essere soggetti a manutenzione o riparati, devono rispettare stringenti requisiti e superare severi test di certificazione e qualificazione prima di essere lanciati nello spazio, luogo caratterizzato da condizioni ambientali estreme in cui i componenti devono mantenere elevate performance durante il loro ciclo di vita.

Per questo motivo nella maggior parte delle missioni spaziali si tende a utilizzare dispositivi già testati, qualificati e utilizzati con successo in precedenti missioni, come per esempio i laser Nd:YAG [4].

Questi, nello specifico, vengono impiegati in diverse applicazioni:

- spettroscopia:

è una tecnica analitica utilizzata per raccogliere informazioni fisiche e composizionali. Grazie alle radiazioni elettromagnetiche emesse da un corpo, lo spettro risultante può essere analizzato per scoprire le proprietà fisiche dell'oggetto, come la massa e la temperatura, oppure la composizione chimica. In ambito aerospaziale questa tecnica è comunemente utilizzata per lo studio di corpi astronomici e campioni in laboratorio.

- comunicazioni:

sono i più utilizzati nella banda di frequenza a 1064 [nm], adatta per velocità di trasferimento dati (data rate) elevate.

- LIDAR (*Light Detection and Ranging* o *Laser Imaging Detection and Ranging*) (Fig. 8):

è una tecnica di telerilevamento, che mediante l'utilizzo di un impulso laser permette di determinare la distanza di un oggetto e, in ambito atmosferico, la concentrazione di specie chimiche in atmosfera. La distanza dell'oggetto si determina in base al tempo trascorso tra l'emissione dell'impulso e la ricezione del segnale retro-diffuso dall'oggetto. A differenza dei radar, utilizza lunghezze d'onda nel campo dell'ultravioletto o dell'infrarosso, è possibile determinare la distanza e ottenere informazioni di oggetti di dimensioni pari alla lunghezza d'onda utilizzata.

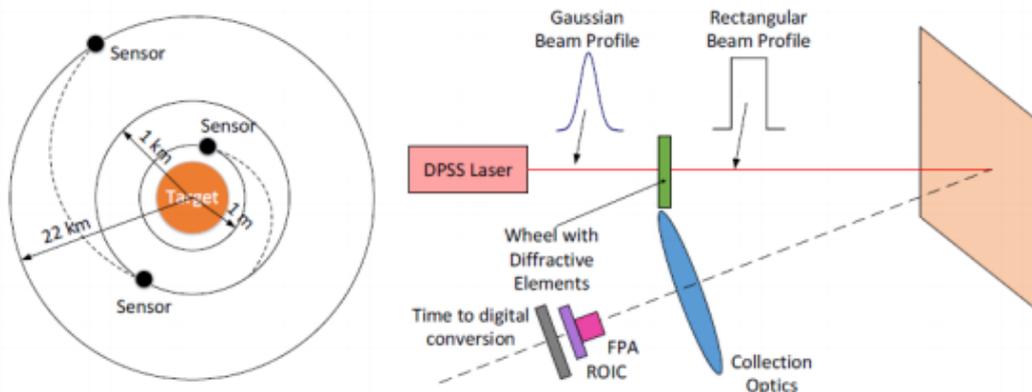


Figura 8: Schema principio di funzionamento di un LIDAR

Un esempio riguardante l'utilizzo dei monocristalli Nd:YAG [5], per queste finalità, è quello di due missioni dell'ESA (*European Space Agency*), ovvero le missioni Aelous e Earthcare, nelle quali i laser Nd:YAG sono componenti dei LIDAR, parte dei payload delle due missioni.

1.3.2 Aelous mission



Figura 9: Satellite Aelous

Aelous (*Fig. 9*) è una "*ESA Earth Explorer Core Mission*", una missione scientifica all'interno del programma "*Living Planet*".

Lo scopo della missione è quello di fornire osservazioni globali di profili del vento con una risoluzione verticale che soddisfi i requisiti di accuratezza del WMO (*World Meteorological Organization*), per una migliore analisi del campo di vento tridimensionale globale. Tale conoscenza è cruciale nella comprensione delle dinamiche atmosferiche, tra cui il trasporto globale di energia, acqua, aerosols e sostanze chimiche, per l'approfondimento e la comprensione di molti aspetti della ricerca sul clima e delle previsioni climatiche e meteorologiche.

La missione Aelous utilizza un singolo strumento di osservazione, denominato ALADIN (*Atmospherical Laser Doppler Instrument*), impiegando una tecnica di misurazione DWL (*Doppler Wind Lidar*). Tale Lidar emette impulsi laser verso l'atmosfera, quindi acquisisce, campiona e recupera la frequenza del segnale retrodiffuso.

L'architettura globale del ALADIN si basa su un **laser Nd:YAG**, triplicato in frequenza pompato da diodi che opera nell'ultravioletto (tecnologia laser allo stato solido).

1.3.3 EarthCARE mission



Figura 10: Satellite EarthCARE

La missione EarthCARE (*Fig. 10*) (*Earth Cloud Aerosol and Radiation Explorer*) è anch'essa una "ESA Earth Explorer Core Mission", più precisamente la sesta missione scientifica all'interno del programma "Living Planet".

L'obiettivo della missione, il cui lancio è previsto nel 2021, è quello di effettuare osservazioni globali di nuvole, aerosols e radiazioni. Per raggiungere questo obiettivo, il satellite monterà quattro strumenti scientifici e orbiterà attorno alla Terra in un'orbita polare sincrona con il Sole, attraversando l'equatore nel primo pomeriggio per ottimizzare le condizioni di luce diurna.

Il payload è equipaggiato con due strumenti attivi, un lidar atmosferico ad alta risoluzione e un radar, più due strumenti passivi, un imager multispettrale e un radiometro a banda larga. Essi in modo sinergico, recuperano i profili verticali di nuvole e aerosol, le loro proprietà radioattive e micro-fisiche, per determinare i gradienti di flusso all'interno dell'atmosfera e alla sommità della radianza e del flusso dell'atmosfera.

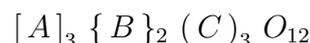
Il Lidar utilizzato è denominato ATLID (*ATmospheric LIDar*), si basa su un laser a stato solido **Nd:YAG** pompato con laser a diodi pulsati, che fornisce impulsi ad alta energia nel vicino infrarosso (a una lunghezza d'onda di 1064 nm). Andrà dunque a fornire profili verticali di nuvole otticamente sottili e strati di aerosol, nonché l'altitudine dei confini delle nuvole.

2 Granato di ittrio e alluminio (YAG)

2.1 Composizione e struttura dello YAG

I granati sono dei minerali che fanno parte della famiglia dei nesosilicati, ortosilicati di metalli bi- e tri-valenti, con formula generale $Me_3^{II} Me_2^{III} (SiO_4)_3$, ove Me^{II} possono essere ioni di calcio, magnesio, ferro^{II}, manganese, e Me^{III} ioni di alluminio, ferro^{III} e cromo.

I granati presentano una formula generale [6] del tipo



dove A, B e C sono ioni metallici che occupano siti di diversa simmetria e dove:

- $[] \Rightarrow$ siti a coordinazione dodecaedrica
- $\{ \} \Rightarrow$ siti a coordinazione ottaedrica
- $() \Rightarrow$ siti a coordinazione tetraedrica

Il sito A è generalmente occupato da un catione bivalente; il sito B da un catione trivalente mentre il sito C è occupato dal silicio. Il silicio occupa il centro di un sito a coordinazione tetraedrica con 4 atomi di ossigeno come vertici (*Fig. 11*):

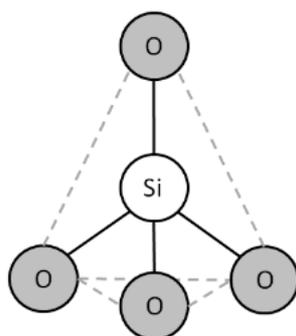
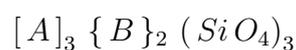


Figura 11: tetraedro SiO_4

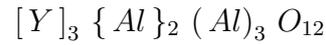
Si può rielaborare la formula precedente dei granati per apprezzare, a livello di formula chimica, i tetraedri SiO_4 :



Il granato di ittrio e alluminio, denominato YAG (*Yttrium Aluminium Garnet*) è un granato sintetico. È una delle tre fasi cristalline stabili [7] nel diagramma di stato $Al_2O_3 - Y_2O_3$, oltre allo YAM (*Yttrium Aluminium Monoclinic* $Y_4 Al_2 O_9$, a struttura monoclinica) e allo YAP (*Yttrium Aluminium Perovskite* $Y Al O_3$, a struttura perovskitica).

Ha una struttura cubica a corpo centrato e si differenzia dai granati per la sostituzione completa del silicio con l'alluminio nei siti a coordinazione tetraedrica nel reticolo cristallino.

I cristalli di YAG hanno struttura:



ove quindi gli ioni di alluminio si collocano in parte in siti a coordinazione ottaedrica e in parte in siti a coordinazione tetraedrica [8].

Secondo quanto sopra richiamato, quindi, nel reticolo cristallino si identificano tre siti a differente grado di coordinazione:

- sito dodecaedrico (*Fig. 12*):
con al centro uno ione Y^{3+} , di raggio ionico elevato, circondato da otto ioni O^{2-} ;

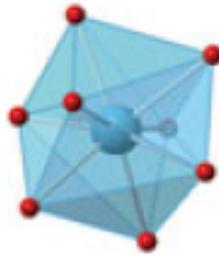


Figura 12: dodecaedro YO_8 (ione Y^{3+} in azzurro; ioni O^{2-} in rosso)

- sito ottaedrico (*Fig. 13*):
con al centro uno ione di Al^{3+} circondato da sei ioni O^{2-} ;

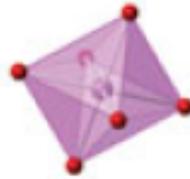


Figura 13: ottaedro AlO_6 (ione Al^{3+} in viola; ioni O^{2-} in rosso)

- sito tetraedrico (*Fig. 14*):
con al centro uno ione di Al^{3+} circondato da quattro ioni di O^{2-} .

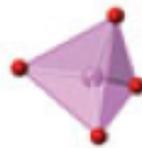


Figura 14: tetraedro AlO_4 (ione Al^{3+} in viola; ioni O^{2-} in rosso)

Si può considerare dunque la struttura cristallina del granato come un sistema di dodecaedri, ottaedri e tetraedri connessi tra di loro con atomi di ossigeno condivisi agli angoli [6], ne risulta che ogni atomo di ossigeno sia parte di due dodecaedri, un ottaedro e un tetraedro (*Fig. 15*).

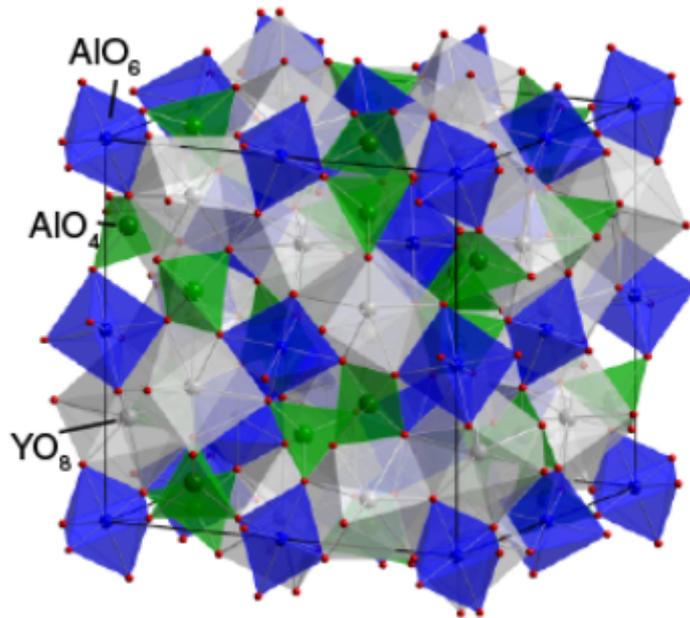


Figura 15: Rappresentazione grafica del reticolo cristallino del granato di ittrio e alluminio (grigio: dodecaedri $Y O_6$, blu: ottaedri $Al O_6$, verde: tetraedri $Al O_4$, rosso: atomi ossigeno)

Lo YAG è impiegato nelle sue forme monocristallina e policristallina. In questo studio ci si concentra sullo YAG monocristallino. Un monocristallo è un materiale il cui grano cristallino è continuo e ininterrotto, a differenza di un solido policristallino, che è costituito da numerosi grani cristallini, cristallograficamente orientati in modo casuale gli uni rispetto agli altri. Questo comporta significative differenze tra lo stesso materiale nelle due forme, quali ad esempio la anisotropia di un monocristallo rispetto all'isotropia di caratteristiche e proprietà dei solidi policristallini.

Per processo di crescita monocristallina, ovvero per crescita di monocristalli da fasi allo stato liquido, si intende la formazione di una fase solida monocristallina partendo da una fase allo stato liquido cosiddetta "nutriente" [9], ovvero una che contiene omogeneamente miscelati al suo interno i costituenti elementari del solido monocristallino.

I metodi di crescita si differenziano in due tipologie:

- crescita da fuso
- crescita da soluzione

Nella crescita da fuso, la fase allo stato liquido da cui si genera il monocristallo contiene, negli opportuni rapporti stechiometrici, solo i componenti del monocristallo da produrre.

Nella crescita da soluzione, sono presenti componenti aggiuntivi ed è anche possibile la presenza, in eccesso rispetto alle proporzioni stechiometriche, di componenti del monocristallo da produrre.

La principale differenza tra i due metodi consiste nel fatto che i processi di crescita da fuso sono controllati dal trasporto di calore, mentre quelli da soluzione sono controllati dal trasporto di massa in fase liquida.

Le crescite da fuso sono molto più rapide rispetto a quelle da soluzione, grazie al fatto che la diffusività termica è di circa quattro ordini di grandezza più grande rispetto alla diffusività di materia.

I metodi di crescita da fuso possono essere distinti, a loro volta, in due tipologie:

- metodi a fusione a zona (*float-zone method*) (Fig. 16): una zona allo stato fuso (*melting zone*) viene generata riscaldando l'interfaccia tra l'alimentazione (ad esempio una barra di silicio monocristallino) e il luogo di crescita del monocristallo [10], tramite la presenza di un germe cristallino (*seme*); progressivamente i riscaldatori (*heaters*) si muovono dal basso verso l'alto lungo la barra policristallina, in modo da ottenere, in direzione normale, fusione in un'interfaccia e solidificazione nell'altra, rispetto alla *melting zone*.

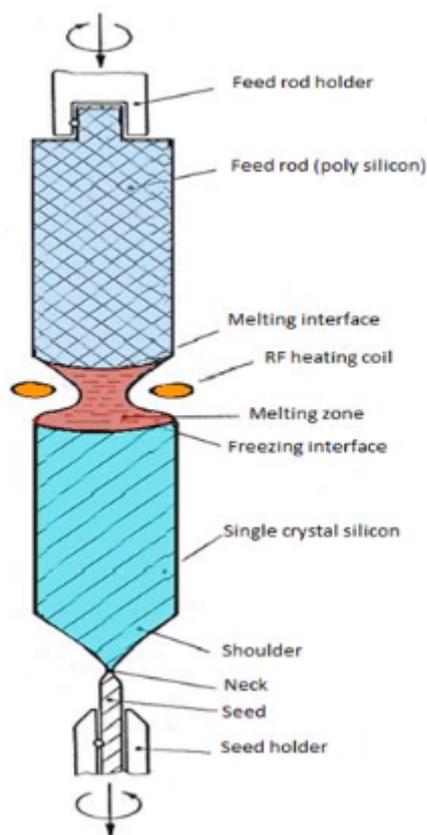


Figura 16: Metodo a fusione a zona (*float-zone method*): schematizzazione del processo di crescita di un monocristallo di silicio [11]

- metodi a solidificazione normale: la rimozione del calore latente avviene attraverso il cristallo in direzione normale all'interfaccia solido/fuso. In questo caso, la zona di fuso rimane fissa, contrariamente ai metodi a fusione a zona [9]. A questo gruppo appartengono diverse tecniche, tra le quali si ricordano la tecnica Czochralski e la tecnica Bridgman.

Per ottenere i monocristalli di YAG si utilizza il processo Czochralski, sul quale si concentrerà la trattazione successiva.

2.2 La crescita di monocristalli di YAG

2.2.1 Introduzione e storia del processo Czochralski

Il processo Czochralski fu inventato dal Prof. Jan Czochralski nel 1916.

La scoperta di questo metodo avvenne per puro caso, quando il chimico polacco era alle prese con lo studio sulla velocità della cristallizzazione dei metalli. L'idea di questo metodo era basata sull'estrazione di un filamento di metallo dal proprio fuso (*melt*), previa introduzione in quest'ultimo di un seme metallico (*seed*). I filamenti metallici così ottenuti erano monocristallini [12].

Questa nuova tecnica permise di ottenere dei monocristalli di buona qualità da metalli puri come ad esempio lo stagno, il piombo e lo zinco.

Ancora oggi è il metodo più importante per la produzione di monocristalli per un'ampia gamma di materiali ottici ed elettronici.

È conosciuto anche come "crystal pulling" e "pulling from the melt" (rispettivamente "estrazione del cristallo" e "estrazione dal fuso"), in riferimento al processo di crescita del monocristallo per estrazione dal fuso.

2.2.2 Le fasi del processo e i principali parametri di crescita

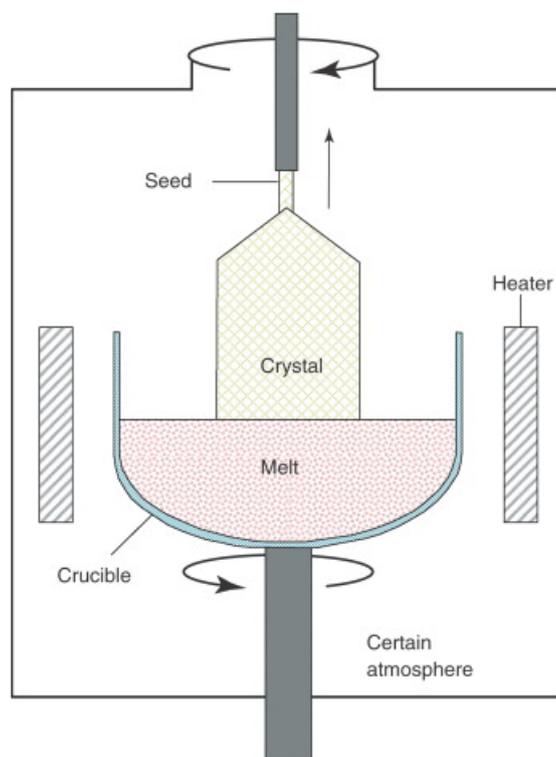


Figura 17: Schema componenti metodo Czochralski [13]

In uno schema semplificato [13] del processo Czochralski (*Fig. 17*) è possibile evidenziare i principali componenti:

- crogiolo (*crucible*):

solitamente di forma cilindrica. Può essere prodotto in diversi materiali (come ad esempio iridio, grafite, quarzo,..). La scelta del materiale si basa sulle caratteristiche

del fuso, principalmente sulla temperatura di fusione dell'alimentazione che genererà il monocristallo. Per la crescita di monocristalli di ossidi ceramici si utilizzano solitamente crogioli in platino e iridio, per via delle loro elevate temperature di fusione. A seconda della configurazione del processo Czochralski, può essere messo in rotazione, in senso opposto rispetto alla rotazione del seme;

- fuso (*melt*):

è l'alimentazione allo stato fuso. Deve contenere, negli opportuni rapporti stechiometrici, solo i componenti del monocristallo da produrre;

- riscaldatori (*heaters*):

possono essere a induzione, a resistenza o a radio-frequenza. Il loro scopo è quello di fornire calore all'alimentazione, fino a temperature superiori alla temperatura di fusione;

- seme (*seed*):

è una piccola porzione di materiale monocristallino o policristallino. È un germe di accrescimento, avente la stessa composizione del monocristallo che si vuole produrre;

- atmosfera (*atmosphere*):

il processo è condotto sotto vuoto oppure sotto gas inerte, solitamente argon;

- monocristallo (*crystal*):

è il prodotto finale del processo, che si crea mediante il processo di nucleazione (germinazione) e di crescita, a seguito dell'immersione del seme nel fuso e successiva estrazione.

All'inizio del processo il materiale di alimentazione viene posto in un crogiolo di forma cilindrica, nella quale viene fuso grazie al calore generato dai riscaldatori a resistenza o a radio-frequenze.

Una volta che il materiale di alimentazione viene completamente fuso e stabilito l'ambiente nella camera di crescita (vuoto oppure un gas), si fissa la temperatura del fuso poco al di sopra della temperatura di fusione. Successivamente un seme germe cristallino, con un diametro tipicamente di pochi mm, viene lentamente avvicinato e immerso parzialmente nella superficie libera del fuso.

È importante la regolazione della potenza dei riscaldatori in modo che, nell'interfaccia di contatto tra seme e fuso, la superficie del seme immerso venga fusa e si formi un menisco di fase fusa.

Dopo un breve lasso di tempo, il seme viene lentamente estratto dal fuso, l'estrazione è accoppiata a una movimentazione di rotazione, spesso viene messo in rotazione il crogiolo in senso contrario rispetto alla direzione di rotazione del seme, in modo da uniformare campo termico e fluidodinamico del sistema. Il fuso cristallizza all'interfaccia formando una nuova porzione di cristallo.

Durante il processo di crescita, la forma del cristallo viene controllata regolando il calore attraverso la potenza fornita dai riscaldatori, la velocità di estrazione e la velocità di rotazione del cristallo.

Inizialmente viene cresciuta una porzione monocristallina allungata e di diametro contenuto (*dash necking*), in modo da ridurre la densità dei difetti cristallografici generati nel seme dall'elevato shock termico; successivamente si riduce la temperatura del fuso

in modo da aumentare progressivamente il diametro del monocristallo (*shouldering*) fino a una sezione desiderata e si mantiene stabile il processo di crescita fino ad ottenere la lunghezza desiderata.

A fine processo, aumentando la velocità di estrazione e/o la temperatura del fuso, si riduce progressivamente il diametro del monocristallo terminando la crescita.

Queste fasi sono schematizzate in successione nella figura 18 [14].

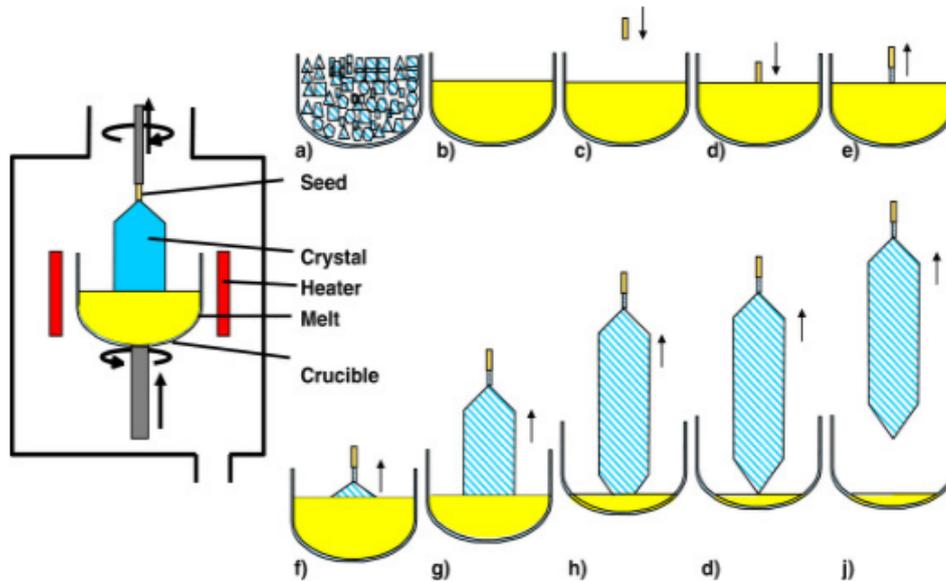


Figura 18: Schematizzazione delle fasi di produzione di un monocristallo con il processo Czochralski [14]

In figura 18 si evidenziano i vari step:

- **step a:**
il materiale di alimentazione, anche chiamato "carica", viene posto nel crogiolo;
- **step b:**
viene fuso mediante dei riscaldatori, generando il "melt";
- **step c-d:**
fase di insemminazione. Il seme di cristallo viene parzialmente immerso nella superficie fusa;
- **step e-f-g:**
fasi di dash necking, shouldering e crescita cilindrica (*cylindrical growth*). Avviene la lenta estrazione del monocristallo con la successiva crescita cilindrica del monocristallo;
- **step h-i:**
il monocristallo viene estratto dal fuso;
- **step j:**
il monocristallo viene raffreddato e rimosso.

Esistono diverse varianti di questo metodo:

- metodo Czochralski a liquido incapsulante LEC (*Liquid-encapsulated Cz*);
- metodo Czochralski a liquido incapsulante con pressione di vapore controllata VLEC (*Vapor-pressure-controlled LEC*);
- metodo Kyropoulos;
- metodo Czochralski a campo magnetico MCz (*Magnetic field Czochralski*):

Le varianti del metodo di Czochralski, esposte fino ad ora, possono essere combinate mediante l'utilizzo di dispositivi magnetici statici o tempo-dipendenti.

La FILAR-OPTOMATERIALS utilizza il metodo classico Czochralski con la variante a campi magnetici.

Nella crescita dei monocristalli mediante il processo Czochralski, i flussi e le fluttuazioni di temperatura nel fuso sono fondamentali. Grazie a questa variante, si sfruttano i campi di forza magnetici prodotti da appositi dispositivi per smorzare le fluttuazioni di temperatura. L'uso dei campi elettromagnetici consente inoltre, durante la crescita, il controllo del flusso in fusi elettricamente conduttivi. Si genera una forza di Lorentz nel fuso, dipendente dalla configurazione del campo magnetico, che porta ad uno smorzamento del flusso o alla stimolazione di un certo schema di flusso nel fuso (come verrà approfondito nel paragrafo 2.2.3.4).

Le configurazioni di campi magnetici possono essere statiche o dinamiche.

- Campi magnetici statici (*Static magnetic fields*):

le configurazioni di campo magnetico possono essere di tre tipi (*Fig. 19*): trasversale, assiale, a cuspidi.

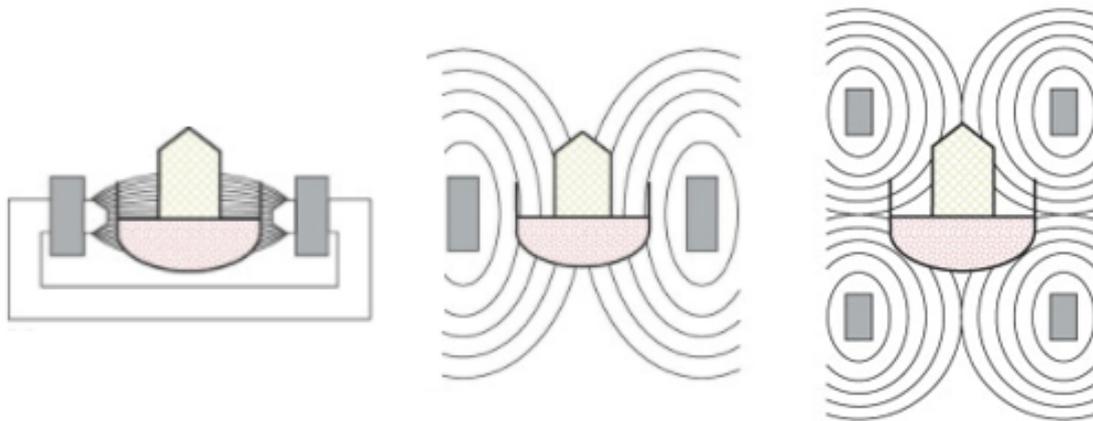


Figura 19: Tipi di configurazione di campo magnetico nel metodo MCz: • Trasversale • Assiale • Cuspide [13]

Nella configurazione di tipo **trasversale**, il campo magnetico è applicato parallelamente alla superficie del monocristallo. Il campo magnetico trasversale contrasta il flusso del fuso in direzione verticale. Il processo è complesso, perché il campo magnetico non è assialmente simmetrico all'asse di crescita del monocristallo.

Nella configurazione di tipo **assiale**, il campo magnetico è applicato perpendicolarmente alla superficie del monocristallo. Si distingue dal precedente per la semplicità di realizzazione. La FILAR-OPTOMATERIALS adotta questo tipo di configurazione.

Nella configurazione a **cuspidi**, due bobine assiali poste l'una sopra l'altra, generano due campi magnetici opposti. Il campo magnetico risultante, ha un minimo nella zona al centro tra le due bobine; l'intensità del campo magnetico risultante è ridotta nell'intorno del monocristallo in crescita, il che favorisce la crescita del monocristallo in un ambiente di quasi assenza di campo magnetico, mentre il crogiolo viene esposto ad elevate intensità di campo magnetico.

– Campi magnetici dinamici (*Dynamic magnetic fields*):

questi metodi, ad oggi, sono stati raramente investigati nei processi di crescita dei monocristalli. Al posto di rallentare la convezione nel fuso, si guida e si stabilizza uno specifico schema di flusso. Di conseguenza le fluttuazioni di temperatura sono ridotte e, rispetto alle configurazioni a campi magnetici statici, la stabilizzazione delle fluttuazioni di temperature può essere raggiunta a più basse intensità di campo magnetico.

2.2.3 L'influenza dei parametri di processo sulla crescita monocristallina

La crescita monocristallina mediante il processo Czochralski, è influenzata da diversi parametri di processo, i quali, durante la crescita, vengono opportunamente controllati, modificati e ottimizzati in modo da ottenere un monocristallo di elevata qualità. Attualmente, grazie all'evoluzione tecnologica, il controllo di questi parametri viene eseguito da sistemi di controllo automatizzati, nei quali viene misurato il valore attuale di ogni parametro confrontato con un valore di riferimento. La differenza tra i due valori viene utilizzata, se supera un intervallo di tolleranza, per generare un segnale d'errore tramite un controllore proporzionale-integrale-derivativo PID (*Proportional Integral Derivative*) (*Fig. 20*).

Un esempio di questi sistemi di controllo è fornito dai sistemi di crescita del monocristallo a controllo automatico del diametro, identificati con la sigla ADC-CGS (*Automatic Diameter Control - Crystal Growth System*) (*Fig. 20*), nei quali la valutazione in continuo della massa del monocristallo mediante una cella di carico, viene correlata al diametro del componente in crescita mediante il controllo della potenza del riscaldatore.

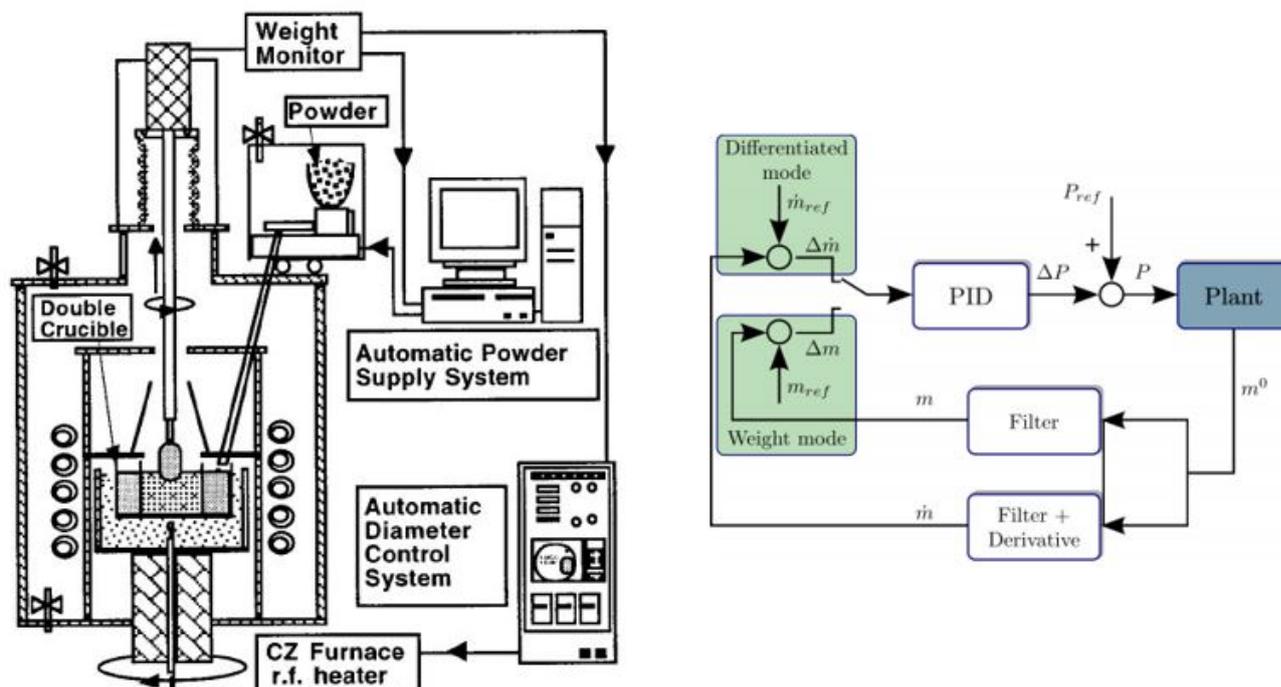


Figura 20: • a) Schema del processo Czochralski con sistema di controllo automatico del diametro ADC-CGS • b) Schema di controllo PID di un ADC-CGS: esemplificazione sul caso del parametro massa del monocristallo, che consente, mediante il controllo della potenza del riscaldatore, il controllo del diametro del monocristallo [15] [16]

La trattazione che segue è finalizzata a fornire sinteticamente un quadro necessario ad introdurre la successiva analisi dell'influenza dei principali parametri di processo, considerati singolarmente, precisamente:

- gradiente di temperatura;
- velocità di estrazione del monocristallo;
- velocità di rotazione del seme;
- condizioni del campo magnetico;
- atmosfera.

La forma dell'interfaccia (*Fig. 21*) di crescita svolge un ruolo fondamentale sulle proprietà del monocristallo; diversi studi hanno evidenziato come, al cambiare della forma dell'interfaccia, la crescita possa essere stabile o instabile.

La forma influenza la qualità del monocristallo [17], come ad esempio la densità delle dislocazioni, l'omogeneità delle impurezze e le tensioni residue interne.

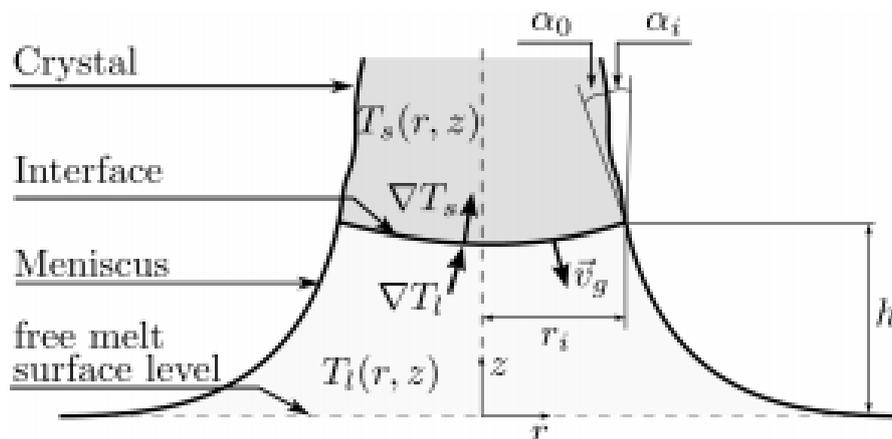


Figura 21: Schema della regione dell'interfaccia fuso-cristallo [16]

Secondo uno studio di C.D. Brandle [18], l'idrodinamica e le proprietà del fluido sono elementi cruciali nella definizione della forma dell'interfaccia e nella qualità del cristallo; la forma dell'interfaccia può essere alterata cambiando l'ambiente termico, ovvero la temperatura della zona di crescita e i gradienti di temperatura, l'atmosfera di crescita e/o le velocità di crescita e di rotazione del monocristallo.

La forma dell'interfaccia solido-liquido può essere controllata scegliendo delle apposite condizioni di crescita, ma, anche sotto le stesse condizioni, la forma cambia con l'avanzare del processo di crescita. Questa variazione di forma del monocristallo in crescita è principalmente dovuta alle variazioni di bilancio di calore all'interfaccia: se la conduttività termica del monocristallo in crescita è bassa, la forma dell'interfaccia solido-liquido cambia da convessa a concava verso il fuso nel processo di crescita, a causa della distribuzione di temperatura statica.

Tuttavia, l'inversione dell'interfaccia solido-liquido non può essere spiegata mediante un semplice modello di variazione della distribuzione della temperatura statica. Per spiegare questo fenomeno è necessario considerare il bilancio tra la convezione naturale e la convezione forzata [19].

Durante il processo Czochralski, la forma dell'interfaccia solido-liquido è dettata dalla storia termica del monocristallo [8]; quando l'interfaccia è curva, il campo termico diventa non uniforme lungo la direzione radiale. Questa condizione può provocare non uniformità nelle proprietà meccaniche, ottiche ed elettriche del monocristallo.

Per questo motivo è importante, al fine di ottenere un'elevata qualità del monocristallo, operare per mantenere la forma dell'interfaccia solido-liquido, quanto più possibile planare durante la crescita.

Nel caso del processo Czochralski, diversi tipi di convezione sono generati nel fuso [19]:

- la convezione naturale dovuta alla differenza di densità nel campo gravitazionale e alle forze termocapillari all'interfaccia solido-liquido;
- la convezione forzata generata dalla rotazione del cristallo e/o del crogiolo.

È risaputo che l'interfaccia solido-liquido diventa planare nel momento in cui avviene l'inversione dell'interfaccia solido-liquido [19].

L'inversione dell'interfaccia avviene quando i movimenti del liquido, causati dalla rotazione del cristallo (convezione forzata), sovrastano la convessità naturale del liquido

(convezione naturale), ovvero quando un certo valore critico del numero di Reynolds viene superato.

Il numero di Reynolds è un parametro adimensionale che esprime il rapporto tra le forze d'inerzia e le forze viscosive.

La formula generale del numero di Reynolds è la seguente:

$$Re = \frac{\rho V L}{\mu} \quad (2.1)$$

dove:

- $\rho \Rightarrow$ densità del fluido
- $V \Rightarrow$ velocità del flusso
- $L \Rightarrow$ lunghezza caratteristica del fenomeno considerato
- $\mu \Rightarrow$ viscosità dinamica

Nel caso in esame, la velocità lineare del fuso alla superficie del monocristallo è data da:

$$V = \pi D \omega \quad (2.2)$$

mentre la lunghezza caratteristica è uguale al raggio del monocristallo:

$$L = D/2 \quad (2.3)$$

sostituendo nella formula precedente, il numero di Reynolds può essere riscritto come:

$$Re = \frac{\pi \rho D^2 \omega}{2 \eta} \quad (2.4)$$

dove:

- $\rho \Rightarrow$ densità del fuso
- $D \Rightarrow$ diametro del monocristallo
- $\omega \Rightarrow$ velocità di rotazione del seme
- $\mu \Rightarrow$ viscosità del fuso

Le condizioni di inversione dell'interfaccia si verificano, quando viene raggiunto un certo valore critico del numero di Reynolds Re_{cr} ; queste condizioni vengono soddisfatte quando il diametro del monocristallo supera un certo valore critico, chiamato diametro di inversione, che può essere ricavato esplicitando il diametro dall'eq. 2.4:

$$D_i = \sqrt{\frac{2 \mu Re}{\pi \rho \omega}} \quad (2.5)$$

2.2.3.1 Gradiente di temperatura

Il gradiente di temperatura influenza la qualità del monocristallo andando a influire sulla fluidodinamica e cinetica del cristallo in crescita. Un gradiente termico non ottimale modifica la convessità dell'interfaccia solido-liquido, riducendo o accrescendo il nucleo (*core*) del monocristallo, il che conseguentemente crea rilevanti stress termici e può indurre la rottura del cristallo. L'instabilità del gradiente di temperatura provoca un aumento delle fluttuazioni della velocità di crescita.

Un elevato gradiente termico nel fuso causa un aumento della temperatura media. Questo aumento causa una diminuzione nella densità e nella viscosità del fuso:

$$T \propto \frac{1}{\rho}; \frac{1}{\mu} \quad (2.6)$$

Con riferimento all'equazione 2.5, si può evidenziare l'influenza di questi parametri sul diametro d'inversione:

$$D_i \propto \sqrt{\frac{\mu}{\rho}} \quad (2.7)$$

La temperatura influenza maggiormente la densità rispetto alla viscosità dinamica; ne consegue quindi che, osservando dapprima la dipendenza di densità e viscosità dalla temperatura, nell'equazione 2.6, e poi la dipendenza del diametro di inversione da densità e viscosità, nell'equazione 2.7, all'aumentare del gradiente di temperatura il diametro di inversione aumenta.

Questa conseguenza è chiaramente apprezzabile nella figura (Fig. 22) [17].

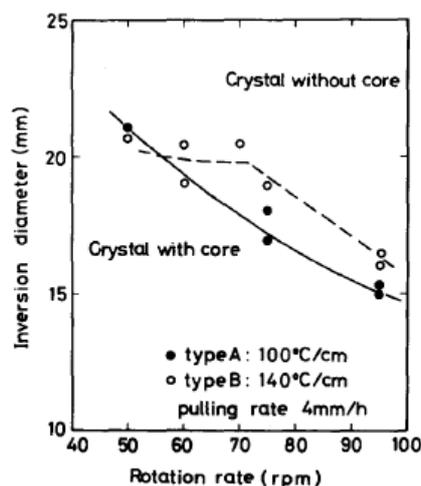


Figura 22: Effetto del gradiente di temperatura assiale sul diametro di inversione in funzione della velocità di rotazione e a velocità di estrazione del monocristallo costante (4 mm/h): linea tratteggiata) curva approssimata dei dati sperimentali per gradiente di temperatura assiale di 140°C/cm ; linea continua) curva approssimata dei dati sperimentali per gradiente di temperatura assiale di 100°C/cm . I monocristalli cresciuti in condizioni al di sotto di queste curve, presentano sfaccettature nel centro, mentre i monocristalli cresciuti in condizioni al di sopra di queste curve, sono privi di sfaccettature nel centro [17]

Infatti, si riscontra come su due cristalli cresciuti con diversi gradienti di temperatura ($100 [^{\circ}\text{C}/\text{cm}]$ e $140 [^{\circ}\text{C}/\text{cm}]$), quello con il maggiore gradiente di temperatura presenta un diametro di inversione maggiore; a parità di velocità di rotazione. La figura riporta anche l'influenza della velocità di rotazione. In base alla forma dell'interfaccia cristallo-fuso, il monocristallo può presentare delle sfaccettature. Per interfacce convesse, ovvero per valori del diametro inferiori al diametro di inversione, ci saranno aree dell'interfaccia di crescita che si trovano vicino a vari piani di sfaccettatura, il che rende soggette queste aree alla formazione di sfaccettature [9].

L'effetto di un'improvvisa variazione del gradiente termico (shock termico), è stato studiato nel lavoro di H. Saeedi et al. [20]. Lo shock termico agisce sul diametro del monocristallo e sulla velocità di crescita, come evidenziato rispettivamente dalle figure 23 e 24 [20].

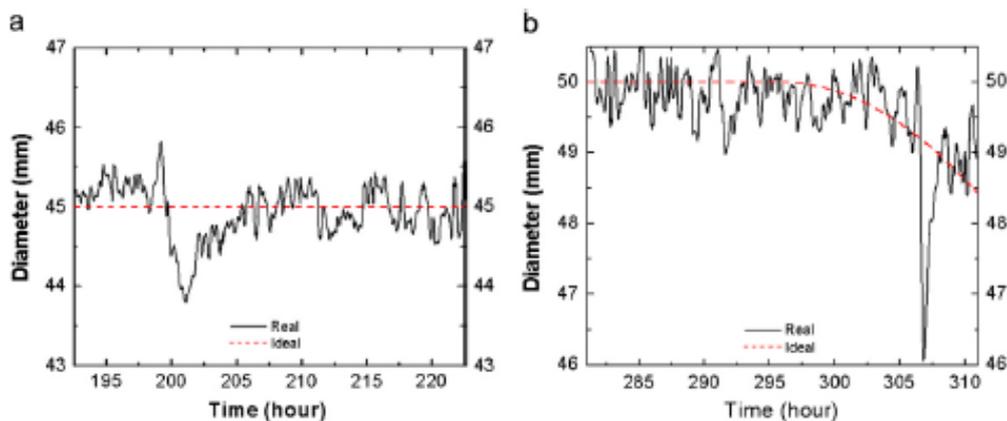


Figura 23: Variazione del diametro del monocristallo durante la crescita in presenza di: a) shock termico di bassa intensità e di lunga durata. b) shock termico di alta intensità e di breve durata (andamento reale, linea continua, e andamento ideale, linea tratteggiata) [20]

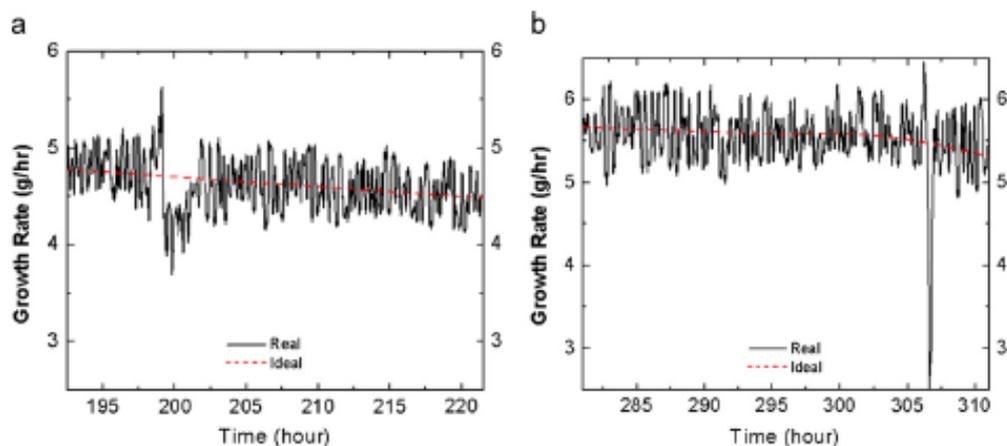


Figura 24: Variazione della velocità di crescita del monocristallo durante la crescita in presenza di: a) shock termico di bassa intensità e di lunga durata. b) shock termico di alta intensità e di breve durata (andamento reale, linea continua, e andamento ideale, linea tratteggiata) [20]

Nella figura 23 si osserva come uno shock termico lento e di bassa intensità provochi variazioni contenute del diametro del monocristallo, mentre, in presenza di shock termico

di lunga durata e di elevata intensità, si nota una repentina riduzione del diametro del monocristallo.

Lo stesso effetto è osservabile nella figura 24, dove è mostrata la dipendenza della velocità di crescita del monocristallo dal gradiente di temperatura; anche in questo caso si hanno variazioni repentine della velocità di crescita in presenza di un forte shock termico.

Una riduzione del gradiente di temperatura nel fuso provoca un abbassamento dell'intensità della convezione naturale; questo fa sì che la convezione forzata nel fuso, dovuta alla rotazione del seme, sovrasti la convezione naturale, portando ad una riduzione repentina del diametro del monocristallo e della velocità di crescita e quindi ad un innalzamento dell'interfaccia solido-liquido. Durante la crescita, le variazioni della velocità di crescita del monocristallo provocano vari difetti nella struttura del monocristallo, tra cui la presenza di sfaccettature e di inclusioni, dovuti alla variazione della forma dell'interfaccia di crescita del monocristallo. Sempre nello studio di H. Saeedi et al. [20], è riportato come questi effetti, sono all'incirca due volte più grandi in un monocristallo cresciuto in presenza di uno shock termico, rispetto a un monocristallo cresciuto in assenza di shock termico (*Fig. 25*).

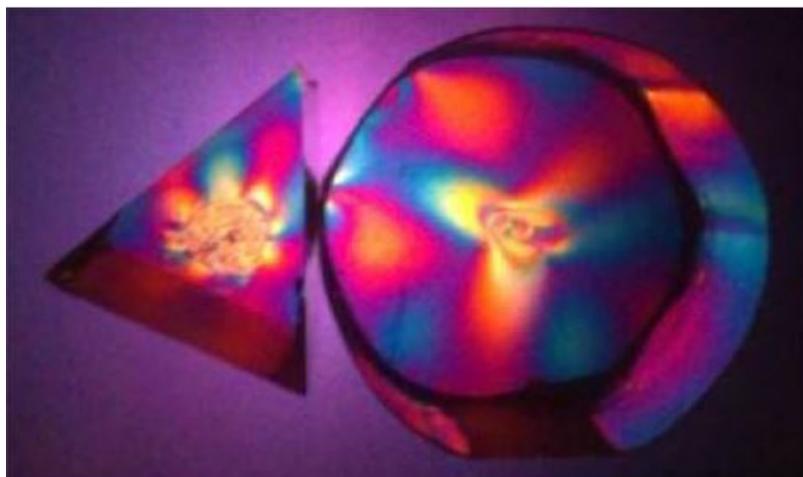


Figura 25: Sezione trasversale di un monocristallo di Nd:YAG osservato sotto polarizzatori; **a)** cristallo cresciuto in presenza di shock termico; **b)** cristallo cresciuto in assenza di shock termico [20]

Questo produce una riduzione significativa delle proprietà ottiche del monocristallo.

Spesso il gradiente di temperatura verticale G viene rapportato alla velocità di crescita del monocristallo V , mediante il rapporto G/V [21].

Questo rapporto determina la morfologia di crescita del monocristallo, come mostrato nella figura 26 tratta dal lavoro di S.H. Lee et al. [21].

In figura 26 è possibile individuare tre morfologie distinte: planare (*planar*), dendritica orientata (*oriented dendritic*) e dendritica equiassiale (*equiaxed dendritic*).

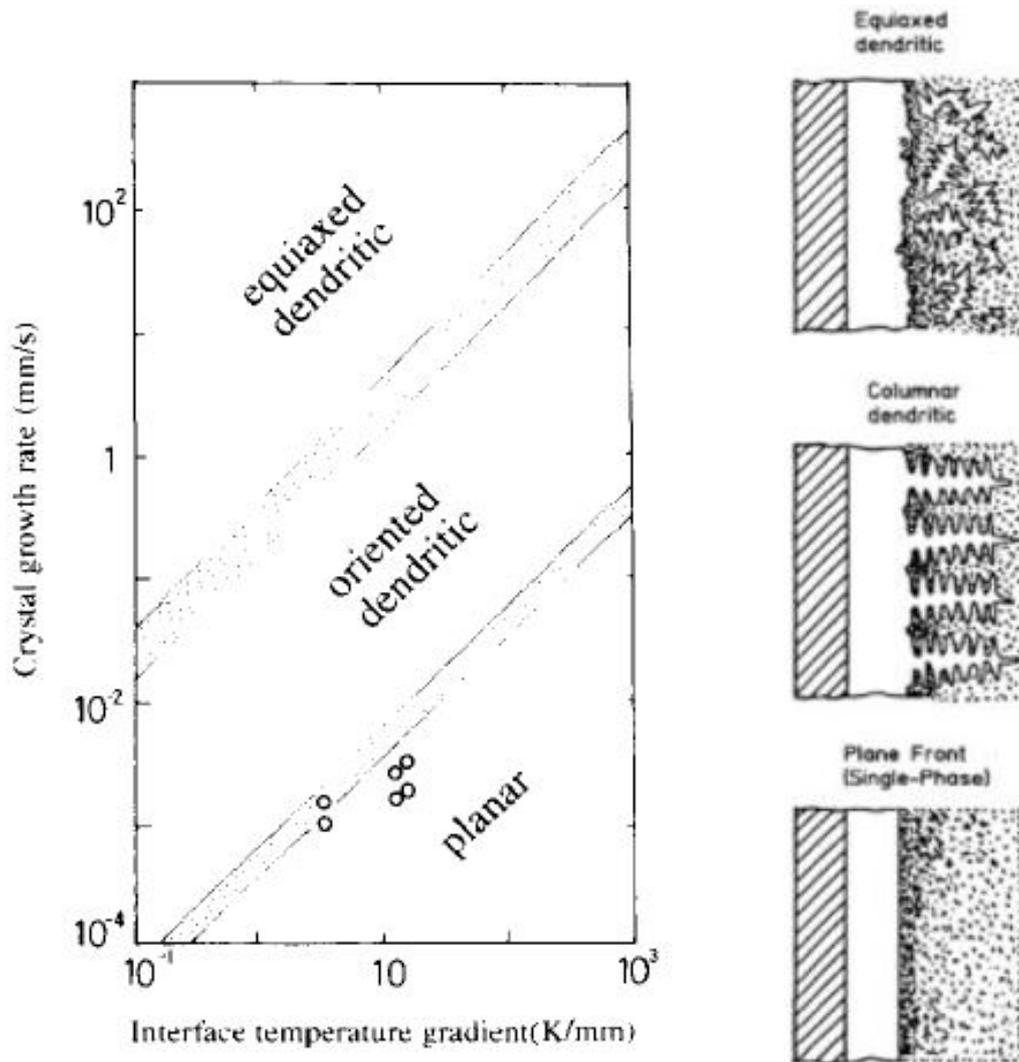


Figura 26: • a) Morfologia del fronte di solidificazione a singola fase di un monocristallo di niobato di litio $LiNbO_3$ ottenuta mediante la variazione del rapporto G/V . Le bande puntinate definiscono regioni in cui si realizza la transizione da una morfologia a un'altra (planare, dendritica orientata, dendritica uniassiale) [21]; • b) Morfologie del fronte di solidificazione a singola fase: dendritica uniassiale, dendritica colonnare (orientata) e planare [22]

Per bassi valori di velocità di crescita del monocristallo ed elevati gradienti di temperatura verticale, si ha un fronte di solidificazione planare.

All'aumentare della velocità di crescita del monocristallo e al diminuire del gradiente di temperatura verticale, iniziano a formarsi delle strutture cellulari. Nell'interfaccia planare si formano delle piccole increspature fino a formare delle strutture sfaccettate. Per gradienti di temperatura verticale ancora più bassi e per valori della velocità di crescita del monocristallo sufficientemente piccoli, si ha la formazione di strutture dendritiche.

Nel processo Czochralski, la solidificazione con un'interfaccia planare assicura la produzione di monocristalli privi di cricche.

2.2.3.2 Velocità di estrazione del monocristallo (*pull rate*)

La scelta della velocità di estrazione del monocristallo (*pull rate*) si basa su un compromesso tra la sua velocità di crescita e la conseguente, possibile generazione di difetti [23]. La principale causa di difetti ad alte velocità di estrazione del monocristallo è il sottoraffreddamento costituzionale (*constitutional supercooling*). Il sottoraffreddamento consiste nel portare una sostanza a una temperatura minore di quella alla quale normalmente si verifica un suo cambiamento di stato, senza che tale transizione avvenga.

Una sostanza sottoraffreddata quindi si trova in uno stato metastabile; in questa situazione, l'interfaccia del monocristallo è morfologicamente instabile, perché qualsiasi perturbazione provoca la formazione di una protuberanza dell'interfaccia che cresce nella regione del fuso sottoraffreddato.

Il sottoraffreddamento costituzionale è originato da un forte arricchimento della concentrazione di un dopante nell'interfaccia solido-liquido e dalla conseguente, progressiva riduzione della temperatura del liquidus (nel diagramma di fase, la temperatura al di sopra della quale esiste la sola fase fusa, mentre al di sotto si ha coesistenza in equilibrio di fuso e solido cristallino [24]).

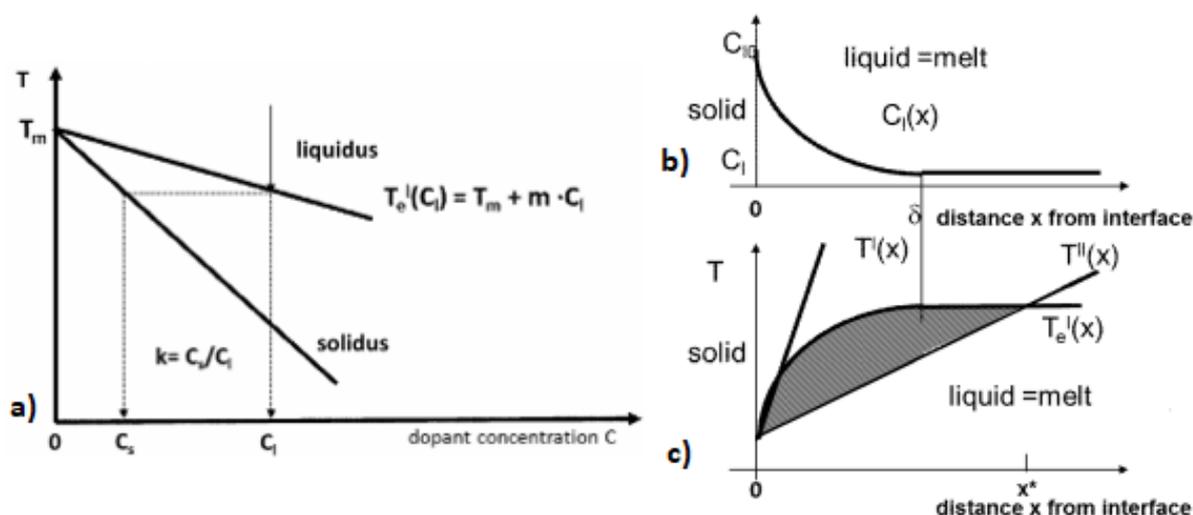


Figura 27: Constitutional supercooling. • a): Evoluzione delle temperature del liquidus e del solidus in funzione della concentrazione di un generico dopante nel solido (C_S) e nel liquido (C_L) • b) Evoluzione della concentrazione del dopante in funzione della distanza dall'interfaccia; • c) Evoluzione della temperatura in funzione della distanza dall'interfaccia dove: $T_e^I(x)$ è la temperatura del liquidus corrispondente al profilo di concentrazione $C_L(x)$ presente nella figura b); $T^I(x)$ è un profilo di temperatura tale che per cui non avviene il sottoraffreddamento costituzionale; $T^{II}(x)$ è un profilo di temperatura tale che per cui avviene il sottoraffreddamento costituzionale [24]

Per profili di temperatura $T^I(x)$, ovvero nel caso in cui la temperatura del fuso è maggiore alla temperatura del liquidus, non avviene il sottoraffreddamento costituzionale.

Il sottoraffreddamento costituzionale avviene nel caso di un profilo di temperatura come $T^{II}(x)$ in figura, ovvero nel caso in cui la temperatura del fuso è inferiore alla temperatura del liquidus ($T_e^I(x)$ in figura).

La zona evidenziata in grigio rappresenta la regione del fuso costituzionalmente sottoraffreddata (*constitutionally supercooled*) [24].

In questa situazione l'interfaccia solido-liquido è morfologicamente instabile (*Fig. 28*) perché ogni piccola perturbazione provoca una protuberanza nell'interfaccia che cresce nella regione del fuso costituzionalmente sottoraffreddata.

Questo fenomeno, nella crescita di monocristalli mediante il processo Czochralski, è responsabile della perdita della struttura monocristallina (*structure loss*) del componente.

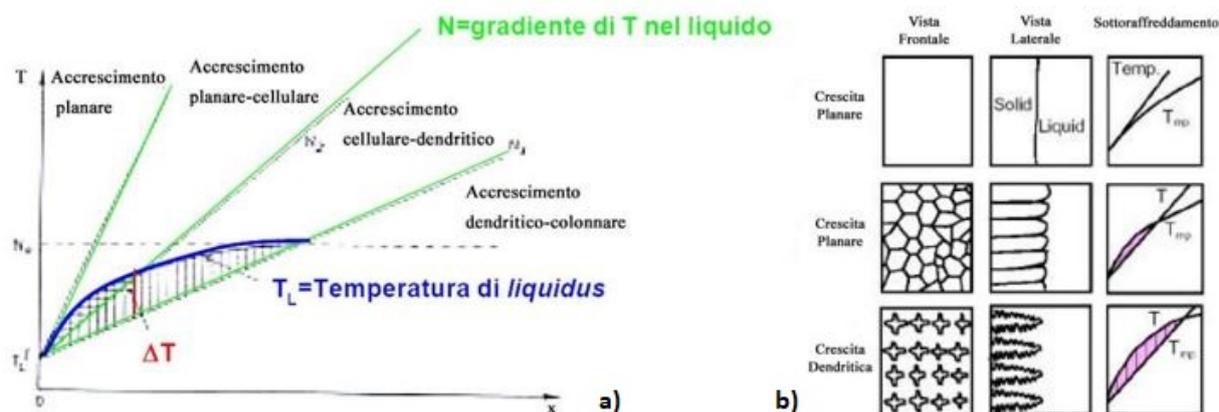


Figura 28: Constitutional supercooling. • a) Morfologie del fronte di solidificazione in funzione di diversi profili di temperatura nel fuso; • b) morfologie del fronte di solidificazione: planare, per profili di temperatura superiori alla temperatura del liquidus; dendritica, per profili di temperatura inferiori alla temperatura del liquidus [25]

La scelta della velocità ottimale di estrazione dipende da diversi fattori: il diametro del cristallo richiesto, la temperatura del fuso, la quantità di dislocazioni presenti.

In merito all'influenza della velocità di estrazione del monocristallo sul diametro del monocristallo [26], si deve innanzitutto considerare il bilancio di calore (*Fig. 29*).

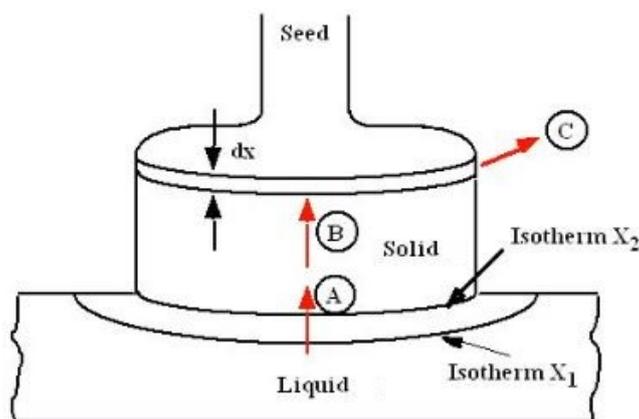


Figura 29: Bilancio di calore: (A) quantità di calore condotta dal fuso al monocristallo + il calore latente di fusione = (B) quantità di calore condotta attraverso il monocristallo = (C) quantità di calore irradiata [27]

Il bilancio di calore all'interfaccia solido-liquido tra le due isoterme (X_1) e (X_2) della figura 29 è calcolabile con l'equazione 2.8:

$$\underbrace{\lambda_s A \left(\frac{\partial T}{\partial x} \right)_s}_{(A)} = \underbrace{\lambda_l A \left(\frac{\partial T}{\partial x} \right)_l + \rho A v_p L}_{(B)} \quad (2.8)$$

dove:

- $\lambda \Rightarrow$ conduttività termica
- $A \Rightarrow$ Area sezione trasversale
- $\frac{\partial T}{\partial x} \Rightarrow$ gradiente assiale di temperatura
- $\rho \Rightarrow$ densità del monocristallo
- $L \Rightarrow$ calore latente di fusione
- $v_p \Rightarrow$ velocità costante di crescita
- i pedici s e $l \Rightarrow$ indicano fase solida e liquida

Facendo riferimento all'equazione 2.8 possiamo osservare che: **la quantità di calore ricevuta dal monocristallo a contatto con il fuso (A)** può essere determinata dalla somma del **calore condotto dal fuso (fase liquida) al monocristallo (fase solida)** e del **calore latente di fusione (B)**.

Assumendo una crescita isoterma:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial x} \right)_l = 0 \quad (2.9)$$

si può semplificare l'eq. 2.8, come segue:

$$\lambda_s A \left(\frac{\partial T}{\partial x} \right)_s = \rho A L v_p \quad (2.10)$$

ed estraendo v_p dall'eq. 2.10, si può ottenere la massima velocità di estrazione del monocristallo:

$$v_{pmax} = \frac{\lambda_s}{\rho L} \left(\frac{\partial T}{\partial x} \right)_s \quad (2.11)$$

Se si analizza il processo di trasferimento del calore mediante il termine $\left(\frac{\partial T}{\partial x} \right)_s$:

la quantità di calore irradiata dal monocristallo (C) è descritta dalla legge di Stefan Boltzmann:

$$dQ = (2 \pi r dx) (\sigma \epsilon T^4) \quad (2.12)$$

dove:

- $2 \pi r dx \Rightarrow$ superficie di radiazione
- $\sigma \Rightarrow$ costante di Stefan Boltzmann
- $\epsilon \Rightarrow$ emissività termica

mentre la conduzione di calore nel monocristallo è data da:

$$Q = \lambda_s (\pi r^2) \frac{dT}{dx} \quad (2.13)$$

Differenziando l'eq. 2.13, sostituendola nell'eq. 2.12, si ottiene:

$$\frac{d^2T}{dx^2} - \frac{2}{\lambda_s r} \sigma \epsilon T^4 = 0 \quad (2.14)$$

sapendo che:

$$\lambda_s = \lambda_m \frac{T_m}{T} \quad (2.15)$$

dove:

- $T_m \Rightarrow$ temperatura di fusione
- $\lambda_m \Rightarrow$ conduttività termica nel punto di fusione

Sostituendo l'eq. 2.15 nell'eq. 2.14 si ottiene:

$$\frac{d^2T}{dx^2} = \frac{2 \sigma \epsilon}{\lambda_m r T_l} T^5 \quad (2.16)$$

Risolvendo infine l'equazione differenziale 2.16, si perviene a:

$$\boxed{v_{pmax} = \frac{1}{\rho L} \sqrt{\frac{2 \sigma \epsilon \lambda_m T_m^5}{3 r}}} \quad (2.17)$$

dove:

- $r \Rightarrow$ raggio del monocristallo

Dall'eq. 2.17 [28] si vede come la massima velocità di estrazione del monocristallo sia inversamente proporzionale alla radice del raggio del monocristallo.

Questa dipendenza è evidenziata nella figura 30, tratta dallo studio di F. Mosel et al. [26].

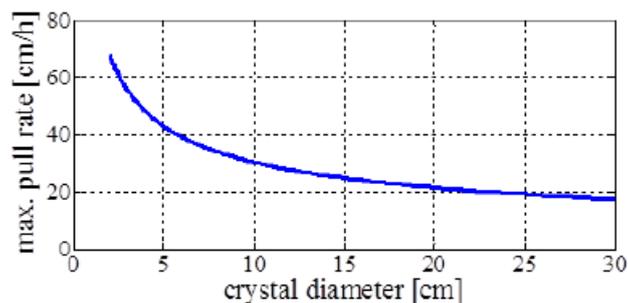


Figura 30: Influenza della massima velocità di estrazione del monocristallo sul diametro del monocristallo [26]

Si osserva, inoltre, la dipendenza del diametro di inversione dalla velocità di estrazione del monocristallo nella figura 31 [17].

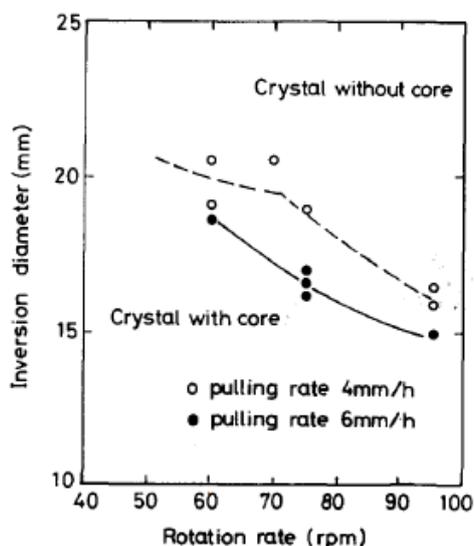


Figura 31: Effetto della velocità di estrazione del monocristallo sul diametro di inversione al variare della velocità di rotazione: linea tratteggiata) curva approssimata dei dati sperimentali per velocità di estrazione di 4 mm/h ; linea continua) curva approssimata dei dati sperimentali per velocità di estrazione di 6 mm/h . I monocristalli cresciuti in condizioni al di sotto di queste curve, presentano sfaccettature nel centro, mentre i monocristalli cresciuti in condizioni al di sopra di queste curve, sono privi di sfaccettature nel centro [17]

È osservabile nella figura 31 come, per due cristalli cresciuti con diverse velocità di estrazione del monocristallo (4 mm/h e 6 mm/h), ad una maggiore velocità di estrazione del monocristallo corrispondano valori più bassi del diametro di inversione, a parità di velocità di rotazione.

La figura permette anche di evidenziare l'influenza della velocità di rotazione.

2.2.3.3 Velocità di rotazione del seme (*seed rotation rate*)

La velocità di rotazione del seme svolge un ruolo fondamentale nei flussi convettivi all'interno del fuso. Il movimento di rotazione del seme immerso nel fuso genera convezione forzata. Una volta che questa convezione sovrasta la convezione naturale nel fuso, si è in condizioni di inversione dell'interfaccia solido-liquido, come già illustrato in precedenza.

Un aumento della velocità di rotazione del seme porta a valori del diametro di inversione più bassi, il che genera una forma concava dell'interfaccia; al contrario, basse velocità di rotazione del seme portano ad una forma convessa dell'interfaccia solido-liquido. Per ottenere un'interfaccia solido-liquido piatta vengono solitamente utilizzate basse velocità di rotazione.

L'effetto della variazione della velocità di rotazione del seme è stato studiato sperimentalmente nel lavoro di S. Kostic et al. [8], dove sono stati accresciuti diversi monocristalli di YAG con diverse orientazioni cristallografiche, variando la velocità di rotazione del seme.

Questo effetto è osservabile nella figura 32, dove un cristallo di YAG, durante la crescita, è stato sottoposto a diverse velocità di rotazione del seme.

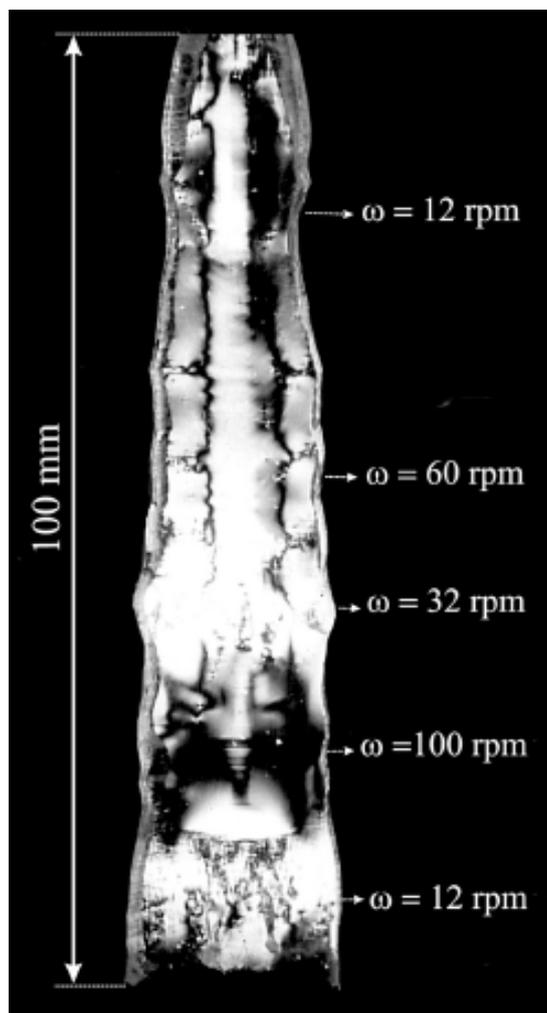


Figura 32: Effetto della variazione della velocità di rotazione (ω) sulla crescita di un monocristallo di YAG [8]

È possibile notare che, per velocità di rotazione comprese tra 12 [rpm] e 60 [rpm], non si evidenziano delle variazioni significative nel nucleo (*core*). Invece per velocità di rotazione di 100 [rpm] si può osservare una rapida riduzione del core del monocristallo e la comparsa di difettualità (piccole bolle). La velocità di rotazione superiore ha provocato la fusione della parte centrale del monocristallo e una crescita un po' più rapida in zona periferica.

Sempre nel lavoro di S. Kostic et al. [8], si è investigato ulteriormente l'effetto di questo parametro di processo, facendo accrescere monocristalli di YAG a diverse velocità di rotazione del seme (*Fig. 33*).

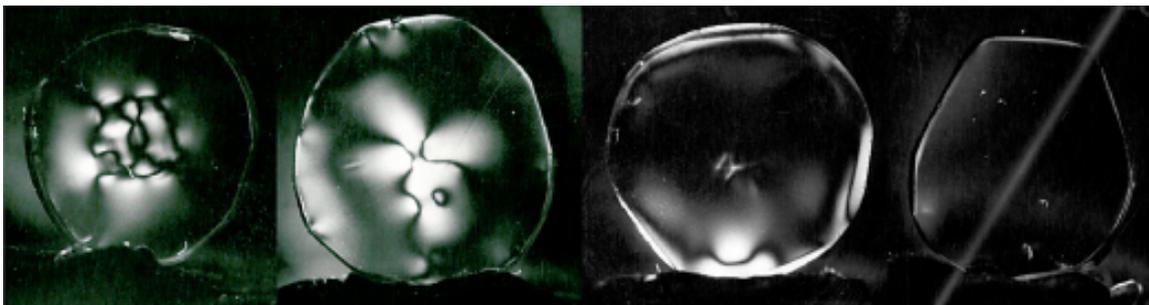


Figura 33: Sezione trasversale, osservata sotto polarizzatori incrociati, di diversi monocristalli di YAG accresciuti con differenti velocità di rotazione, rispettivamente (da sinistra a destra): • 7 [rpm] • 15 [rpm] • 60 [rpm] • 100 [rpm] [8]

Si nota che per velocità di rotazione del seme basse, fino a 60 [rpm], si generano tensioni residue nel monocristallo, evidenziabili mediante l'osservazione sotto luce polarizzata, per mezzo di polarizzatori incrociati, dei campioni di YAG opportunamente tagliati trasversalmente. Quando il diametro del monocristallo raggiunge un valore critico rappresentato dalla formula:

$$D_c = K \omega_c^{-1/2} \quad (2.18)$$

si ha una variazione qualitativa nel monocristallo. Per elevate velocità di rotazione del seme (nello studio di S. Kostic et al. [8], quando la velocità di rotazione raggiunge i 100 [rpm]), si ha una significativa riduzione del core nel monocristallo.

2.2.3.4 Condizioni del campo magnetico

La configurazione e l'intensità del campo magnetico agiscono sulle fluttuazioni di temperatura e sui flussi convettivi nel fuso.

La presenza dei campi magnetici permette di smorzare (*damping effect*) queste fluttuazioni, portando così ad una migliore qualità del monocristallo.

Le fluttuazioni di temperatura e del flusso nel fuso incidono direttamente sulle proprietà del monocristallo, ad esempio sull'omogeneità della concentrazione di ossigeno e dei dopanti.

I monocristalli cresciuti sotto campo magnetico mostrano un ridotto e più omogeneo contenuto di ossigeno; inoltre l'effetto smorzante sulla velocità del flusso nel fuso si traduce in una minore corrosione del crogiolo e quindi in una resa maggiore, poiché le particelle, che vengono rilasciate dalla parete del crogiolo, fondono e si solubilizzano nel fuso prima di poter raggiungere l'interfaccia di crescita dei monocristalli [29].

Lo studio dell'effetto damping sulle fluttuazioni nel fuso causato dai campi magnetici è stato ampiamente studiato. Xianrong Cen et al. [30] hanno investigato l'influenza di diverse configurazioni del campo magnetico sulle dinamiche del fuso. I risultati forniscono una chiara spiegazione del fenomeno di smorzamento delle fluttuazioni.

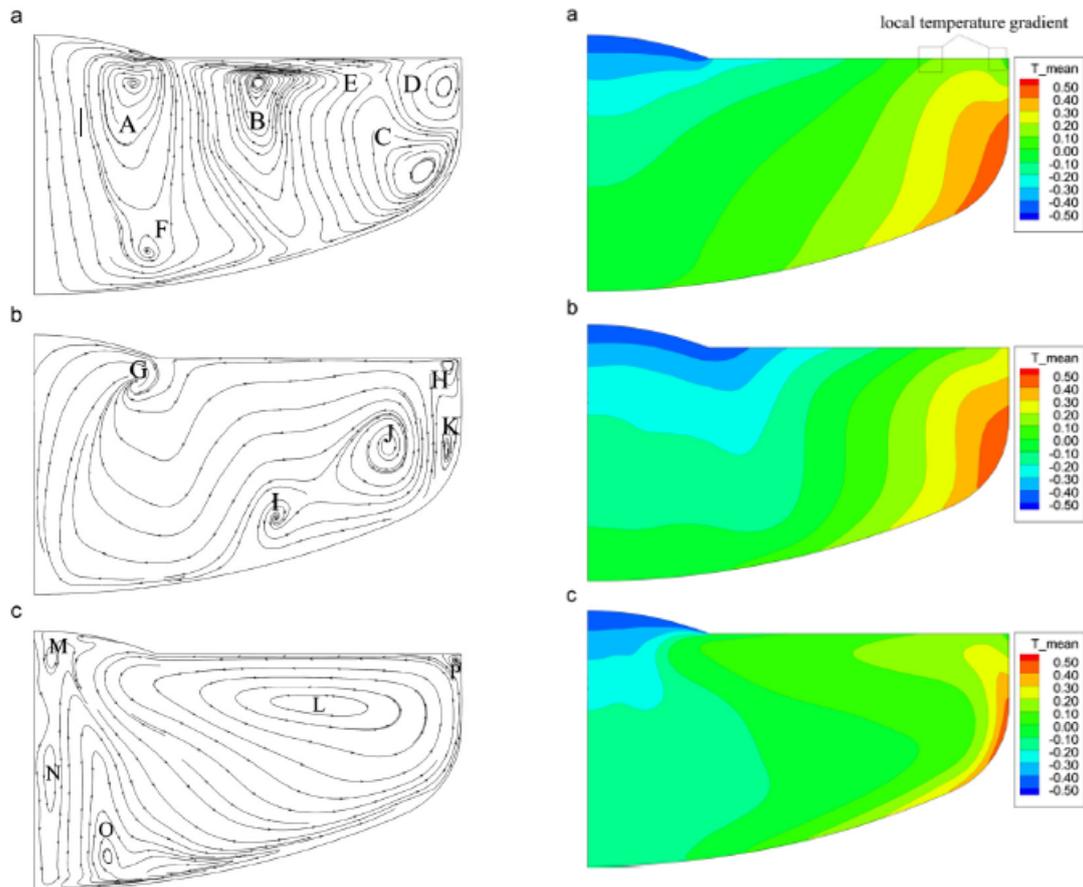


Figura 34: Campo medio di velocità (a sinistra) e campo medio di temperatura (a destra), nelle configurazioni: a) senza campo magnetico; b) in presenza di campo magnetico assiale; c) in presenza di campo magnetico a cuspidate [30]

Nella figura 34 [30], osservando il campo medio di velocità, è possibile osservare come, in ambedue le configurazioni di campo magnetico, si abbia la rottura dei grandi vortici convettivi (strutture turbolente) presenti in assenza di campo magnetico, a causa della forza di Lorentz. La variazione dei flussi convettivi si ripercuote sul campo medio di temperatura, ove le curve isoterme divengono convesse.

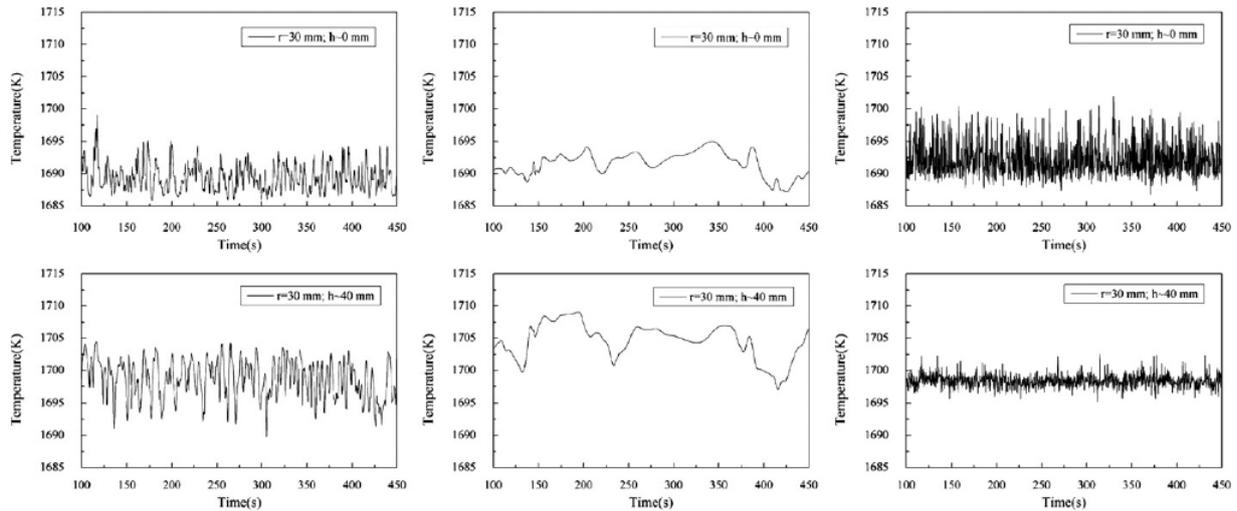


Figura 35: Fluttuazioni di temperatura in due punti di monitoraggio (**in alto**, situato al di sotto del monocristallo; **in basso**, situato nel fuso in profondità), nelle configurazioni: ● a sinistra) senza campo magnetico; ● al centro) in presenza di campo magnetico assiale ● a destra) in presenza di campo magnetico a cuspidate [30]

Nella figura 35 [30] si può osservare, rispetto alla configurazione in assenza di campo magnetico, uno smorzamento delle fluttuazioni di temperatura in ambedue le configurazioni in presenza di un campo magnetico. La configurazione a campo magnetico assiale riesce a smorzare le fluttuazioni in maniera più efficace rispetto alla configurazione a campo magnetico a cuspidate, soprattutto nella regione prossima al monocristallo in crescita.

2.2.3.5 Atmosfera di crescita

L'atmosfera di crescita, va scelta accuratamente sulla base di diversi fattori, quali le proprietà del fuso e il materiale del crogiolo.

La maggior parte dei monocristalli artificiali sono cresciuti dal fuso in un'atmosfera protettiva, a causa della reattività chimica delle sostanze cristallizzate e dalla tendenza all'ossidazione del materiale del crogiolo ad alte temperature [31].

La criticità nella scelta dell'atmosfera di crescita, risiede nel fatto che, oltre a svolgere il compito di proteggere il crogiolo da degrado corrosivo, influisce sulle proprietà del monocristallo cresciuto. Durante il processo di crescita, infatti, si possono manifestare fenomeni ossido-riduttivi che possono creare difetti di diverso tipo, andando quindi a influenzare le proprietà meccaniche e ottiche del monocristallo.

Le reazioni chimiche tra i gas, il crogiolo e il fuso, sono responsabili della formazione di particelle metalliche nel fuso e sulla superficie del monocristallo. La densità e la dimensione di queste particelle dipende dalla composizione del gas, dal materiale del monocristallo e del crogiolo, dalla temperatura del fuso [32].

Nella FILAR-OPTOMATERIALS, i monocristalli vengono accresciuti in un'atmosfera protettiva composta da un gas nobile.

2.3 Le principali proprietà dello YAG

Lo YAG è un ossido misto le cui principali caratteristiche fisico-meccaniche sono riassunte nella tabella 1 [33] [34].

Tabella 1: Proprietà dello YAG [33] [34]

Proprietà	Valore
formula chimica	$Y_3 Al_5 O_{12}$
struttura cristallina	cubica
punto di fusione	1970 [°C]
modulo di Young	279.9 [GPa]
modulo di taglio	113.8 [GPa]
modulo di bulk	173.4 [GPa]
coefficiente di Poisson	0.23
durezza, numero di Knoop	1302 [kg/mm^2] (12.8 [GPa])
tenacità a frattura	1.48 [MPa \sqrt{m}]
resistenza a flessione (σ_f)	$\simeq 220$ [MPa]

Nello studio di L. Mezeix et al. [34], sono state studiate le principali caratteristiche fisico-meccaniche dello YAG monocristallino. I dati sperimentali di questa ricerca hanno consentito di sviluppare formule empiriche per il calcolo del modulo di taglio e di Young.

Dalla conoscenza del modulo di taglio e del modulo di Young, si è ricavato il modulo di bulk o modulo di compressibilità, attraverso l'equazione:

$$B = \frac{E}{3(1-2\nu)} \quad (2.19)$$

dove:

- $\nu \Rightarrow$ coefficiente di Poisson, ricavato attraverso un procedimento iterativo

La durezza del monocristallo di YAG, valutata secondo la scala di Knoop, è stata ricavata mediante l'equazione:

$$HK = \frac{P}{C_p L^2} \quad (2.20)$$

dove:

- $P \Rightarrow$ carico applicato
- $C_p = 0.070279 \Rightarrow$ fattore di correzione dipendente dalla forma dell'indentazione
- $L \Rightarrow$ lunghezza dell'indentazione lungo la diagonale maggiore

Il monocristallo di YAG presenta un valore $HK \simeq 1302$ [kg/mm^2] [34], che rapportato alla scala di Mohs, equivale ad un valore di 8.

La scala di Mohs è una scala empirica utilizzata per la valutazione della durezza di un materiale; essa si basa sul criterio empirico della scalfitura. Facendo riferimento a dieci

minerali, sono stabiliti 10 livelli di durezza crescente, dove il minimo è 1, rappresentato dal talco, e il massimo è 10, rappresentato dal diamante.

Con un valore di 8 nella scala di Mohs, il monocristallo di YAG presenta un'elevata durezza.

Le proprietà meccaniche di un materiale ceramico sono misurate mediante una prova di flessione. La resistenza flessionale indicata con σ_f , può essere calcolata a seguito di una prova a flessione a 4 punti [34] mediante la seguente equazione:

$$\sigma_f = \frac{3 P_f (S_0 - S_i)}{2 b h^2} \quad (2.21)$$

- $P_f \Rightarrow$ carico applicato
- $S_0 \Rightarrow$ distanza tra i supporti
- $S_i \Rightarrow$ distanza tra i punti di applicazione delle forze
- $b \Rightarrow$ spessore del campione
- $h \Rightarrow$ altezza del campione

Nella figura 36 si riporta un confronto dell'affidabilità rispetto ai valori di resistenza flessionale tra una numerosità statisticamente significativa di campioni di YAG monocristallino e policristallino mediante la distribuzione di Weibull. La distribuzione di Weibull è ottenuta mediante regressione lineare della seguente equazione [35]:

$$\ln \left(\ln \left(\frac{1}{1 - P} \right) \right) = m \ln \sigma - m \ln \sigma_0 \quad (2.22)$$

dove:

- P (o F) \Rightarrow probabilità di rottura
- $\sigma \Rightarrow$ sollecitazione applicata
- $\sigma_0 \Rightarrow$ parametro soglia. Descrive il livello di sollecitazione che causa la rottura nel 63.2% dei campioni, ovvero:

$$P(\sigma_0) = 1 - 1/e = 0.632 \quad (2.23)$$

- $m \Rightarrow$ modulo di Weibull. È un parametro che quantifica l'affidabilità del materiale, in quanto alti valori di m si riferiscono a una minima dispersione della resistenza a flessione presentata dai campioni testati con significatività statistica

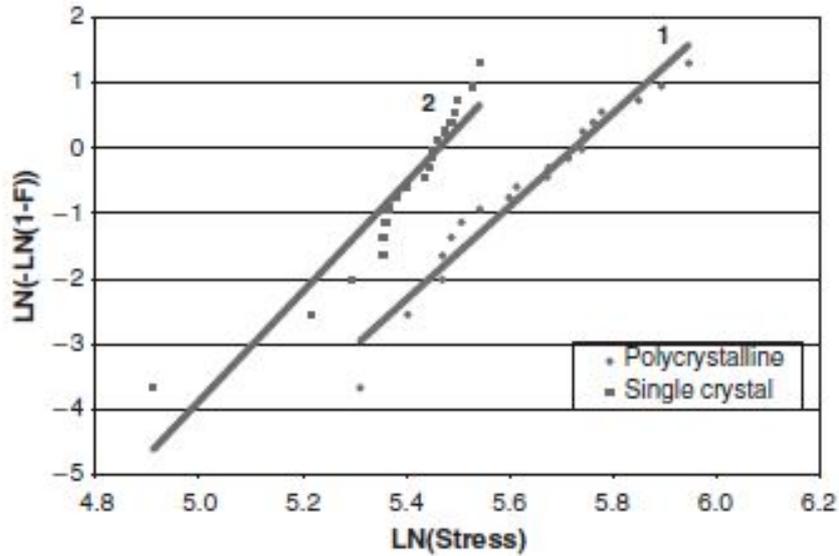


Figura 36: Distribuzione di Weibull di campioni YAG monocristallino e policristallino [34]

Dal confronto ottenuto dalla regressione lineare di campioni di YAG monocristallino e policristallino, mediante la distribuzione di Weibull, si è ottenuto che l'affidabilità sotto sollecitazione a flessione dello YAG policristallino è significativamente maggiore della resistenza flessionale dello YAG monocristallino: lo YAG policristallino presenta una dispersione di valori di resistenza molto più contenuta rispetto all'omologo materiale monocristallino.

Nei laser ad alta potenza, quando un rod di monocristallo di Nd:YAG viene pompato, c'è una sostanziale quantità di calore generata nel monocristallo a causa dell'incompleta conversione della potenza della pompa in potenza ottica di output. Per evitare che si raggiungano temperature tali da abbassare le performance o addirittura da danneggiare il laser, il calore viene rimosso dal dispositivo attraverso la superficie del monocristallo attraverso specifiche unità di raffreddamento.

Questo crea un gradiente termico che induce sollecitazioni tra il nucleo e la superficie del monocristallo.

Il profilo di temperatura che si genera nel rod è parabolico, con temperatura massima al centro e temperatura minima nella superficie, ed è descritto dalla seguente equazione:

$$T(r) = T(r_0) + \frac{Q}{4k} (r_0^2 - r^2) \quad (2.24)$$

dove:

- $T(r) \Rightarrow$ è la temperatura a un raggio r dal centro
- $T(r_0) \Rightarrow$ è la temperatura nella superficie del rod
- $k \Rightarrow$ conduttività termica
- $r_0 \Rightarrow$ è il raggio del rod

- $Q \Rightarrow$ calore generato per unità di volume del rod. È definito come:

$$Q = \bar{P}_h \frac{1}{\pi r_0^2} \quad (2.25)$$

dove:

– $\bar{P}_h \Rightarrow$ potenza termica per unità di lunghezza W/cm^{-1}

La differenza di temperatura indotta tra il centro ($T(0)$) e la superficie ($T(r_0)$) del rod, è definita mediante la seguente equazione:

$$\Delta T_{rod} \cong T(0) - T(r_0) = \frac{1}{4\pi k} \bar{P}_h \quad (2.26)$$

Il gradiente termico, induce sollecitazioni meccaniche lungo il rod; sollecitazioni di compressione nel centro e sollecitazioni di trazione nella superficie.

Nascono tre tipi di sollecitazioni nel rod: sollecitazione radiale (σ_r), sollecitazione tangenziale (σ_ϕ) e sollecitazione assiale (σ_z). Nella superficie del rod, la sollecitazione radiale è nulla, mentre le sollecitazioni tangenziali e assiali sono massime e di pari intensità ($\sigma_{max} = \sigma_\phi(r_0) = \sigma_z(r_0)$).

Secondo il criterio della massima tensione normale, la rottura di un materiale fragile avviene quando la massima tensione ortogonale raggiunge un valore critico, indipendentemente dalle altre tensioni che possono essere trascurate.

La massima resistenza a trazione è causata dalla differenza di temperatura tra il centro del rod e la superficie, secondo la seguente equazione:

$$\sigma_{max} = \frac{1}{2} \Delta T_{rod} \frac{\alpha E}{1 - \nu} \quad (2.27)$$

dove:

- $\alpha \Rightarrow$ coefficiente di espansione termica
- $E \Rightarrow$ modulo di Young
- $\nu \Rightarrow$ coefficiente di Poisson

Combinando infine le equazioni 2.26 e 2.27, assumendo che σ_{max} sia la massima sollecitazione a trazione alla quale avviene la frattura del rod, si ricava:

$$\sigma_f = \frac{\alpha E}{8\pi k (1 - \nu)} \bar{P}_{hf} \quad (2.28)$$

la quale lega il carico di rottura (σ_f) alla potenza termica per unità di lunghezza di rottura (\bar{P}_{hf}), ovvero la potenza critica che porta alla rottura del rod.

Il danneggiamento o la rottura dei componenti dovuto alle sollecitazioni termiche può essere quindi una limitazione primaria della potenza in uscita nei laser ad alta potenza [36].

La tenacità a frattura è una proprietà intrinseca del materiale, conosciuta come valore critico del fattore di intensificazione delle tensioni alla quale una cricca di date dimensioni inizia a propagarsi in modo instabile in condizioni di deformazione piana. È di significativa importanza nella valutazione della fragilità dei materiali ceramici, in quanto quantifica la loro maggiore o minore tolleranza alla presenza di difetti microscopici interni o superficiali [37].

La tenacità a frattura è stata calcolata secondo un approccio per indentazione, attraverso una prova di flessione a 4 punti. Un'indentazione ottenuta tramite indentatore Knoop è stata accuratamente posizionata nella superficie di trazione di ciascun provino nella regione di massima sollecitazione, a generare il difetto concentratore di sollecitazione. La tenacità a frattura è stata ricavata mediante la seguente equazione:

$$K_{IC} = \beta \left(\frac{E}{H} \right)^{1/8} [\sigma_f P^{1/3}]^{3/4} \quad (2.29)$$

dove:

- $\beta \Rightarrow$ costante numerica
- $E \Rightarrow$ modulo di Young
- $H \Rightarrow$ durezza
- $\sigma_f \Rightarrow$ tensione di rottura
- $P \Rightarrow$ carico applicato

Il monocristallo di YAG presenta un valore molto basso della tenacità a frattura, pari a $K_{IC} = 1.48 [MPa \sqrt{m}]$, che implica una ridottissima tolleranza ai difetti.

Lo YAG è inoltre caratterizzato da una elevatissima resistenza allo scorrimento viscoso (*creep*).

È ben noto che a temperatura ambiente e comunque a valori di temperatura inferiori a quelli che saranno tra breve richiamati, la maggior parte dei materiali metallici e ceramici si deformano in modo dipendente dalla sollecitazione applicata, ma non dal tempo. A temperature di esercizio più elevate, le sollecitazioni inferiori al limite elastico o di snervamento, che a temperatura ambiente non potrebbero indurre una deformazione permanente, producono il fenomeno dello scorrimento viscoso, cioè la comparsa di una deformazione permanente, che cresce in modo continuo nel tempo, fino a rottura.

Sebbene per le applicazioni dei monocristalli oggetto del presente studio, il comportamento allo scorrimento viscoso non sia rivelante, si riportano ugualmente informazioni in tal senso, per completezza di informazione. I monocristalli di YAG, ad esempio, sono stati studiati come fibra di rinforzo per i compositi a matrice ceramica, grazie alla loro elevata resistenza allo scorrimento viscoso e alla loro stabilità ossidativa nel lavoro di G.S. Norman [38].

La resistenza al creep definisce la capacità del materiale di resistere a tale fenomeno, presentando una velocità di deformazione pressoché nulla o comunque molto contenuta quando sottoposto, per un lungo periodo, a sollecitazione (comunque inferiore al limite elastico o di snervamento) e ad alte temperature. Per molti materiali metallici, il fenomeno assai complesso dello scorrimento viscoso (connesso a flussi diffusionali a livello atomico) si instaura se la temperatura operativa è superiore a 0.5 della rispettiva temperatura di fusione, espressa in K ; in tali condizioni, il materiale subisce una deformazione che dipende dal tempo di applicazione della sollecitazione. Nei materiali ceramici, i complessi meccanismi che generano lo scorrimento viscoso diventano sensibili a valori di circa 0.6 - 0.7 della temperatura di fusione espressa in K . Molti ceramici presentano elevate temperature di fusione, il che favorisce una loro eccellente resistenza allo scorrimento viscoso.

Le curve che vengono utilizzate per valutare il comportamento al creep dei materiali consentono di analizzare la velocità di deformazione in funzione del livello di sollecitazione e della temperatura operativa. La dipendenza della velocità di deformazione dalla temperatura è un'espressione di Arrhenius (essendo il creep un fenomeno dipendente da processi di diffusione allo stato solido):

$$\dot{\epsilon} = C e^{-\left(\frac{Q_c}{RT}\right)} \quad (2.30)$$

ove:

- $\dot{\epsilon} \Rightarrow$ velocità di creep [s^{-1}]
- $C \Rightarrow$ costante pre-esponenziale che dipende dal tipo di diffusione attiva
- $Q_c \Rightarrow$ energia di attivazione del fenomeno di creep
- $R \Rightarrow$ costante universale dei gas
- $T \Rightarrow$ temperatura assoluta [K]

Pertanto, per rappresentare graficamente in modo semplice (linearizzazione) la dipendenza della velocità di creep dalla temperatura, si tracciano grafici in cui la velocità di deformazione per creep è riportata in funzione di $1/T$ [K^{-1}].

Dal lavoro stilato da G.S. Norman [38], sono tratte le figure 37, 38, 39 e 40.

In questo studio si è valutata la velocità di creep dello YAG monocristallino in funzione della temperatura sotto l'azione di differenti valori di sollecitazione (*Fig. 37*) e in funzione dello sforzo a diverse temperature operative (*Fig. 38*).

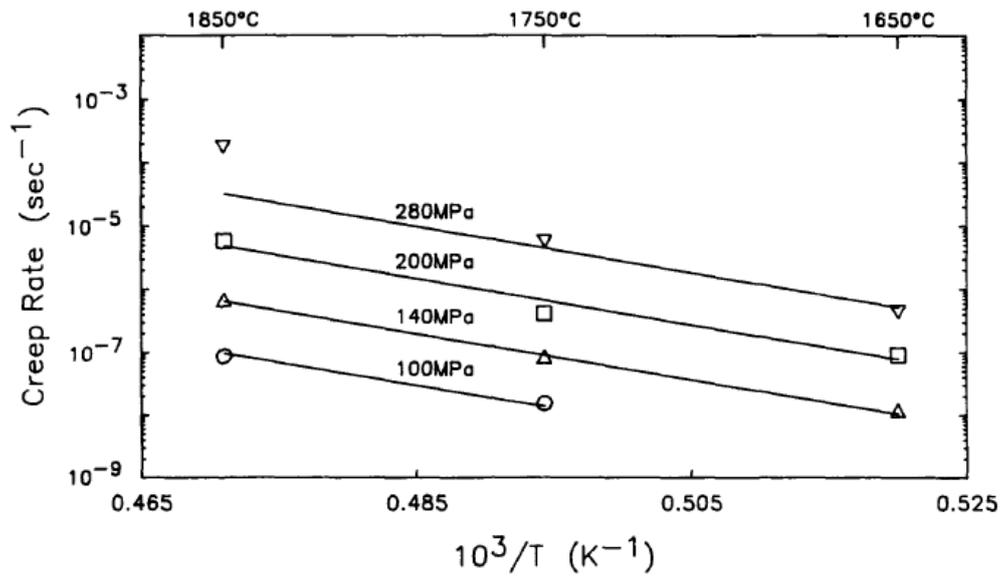


Figura 37: Velocità di deformazione a creep dello YAG in funzione della temperatura per diversi valori di sforzo σ [38]

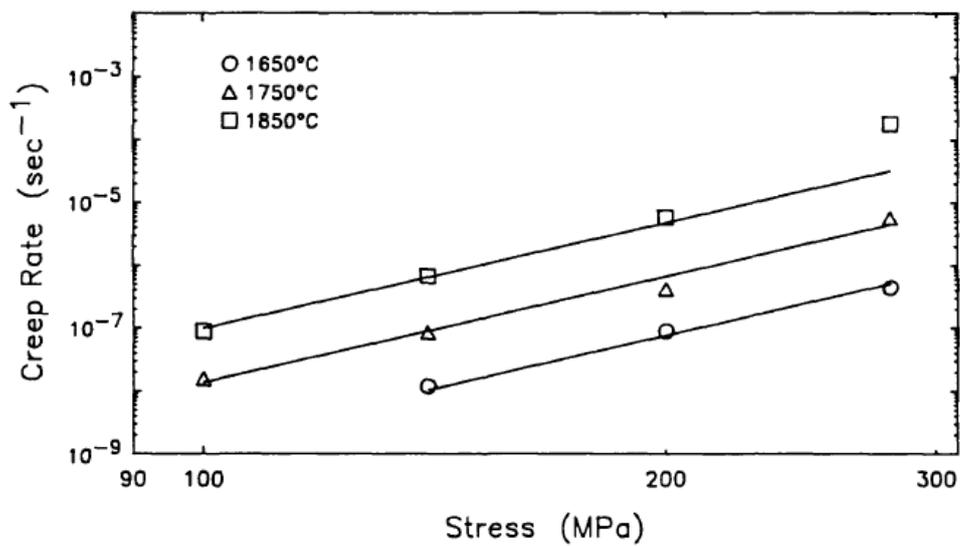


Figura 38: Velocità di deformazione a creep dello YAG in funzione dello sforzo σ applicato a varie temperature operative [38]

Nella figura 39 si confrontano le velocità di deformazione a creep di diversi monocristalli ossidici in funzione della temperatura, a parità di sollecitazione applicata.

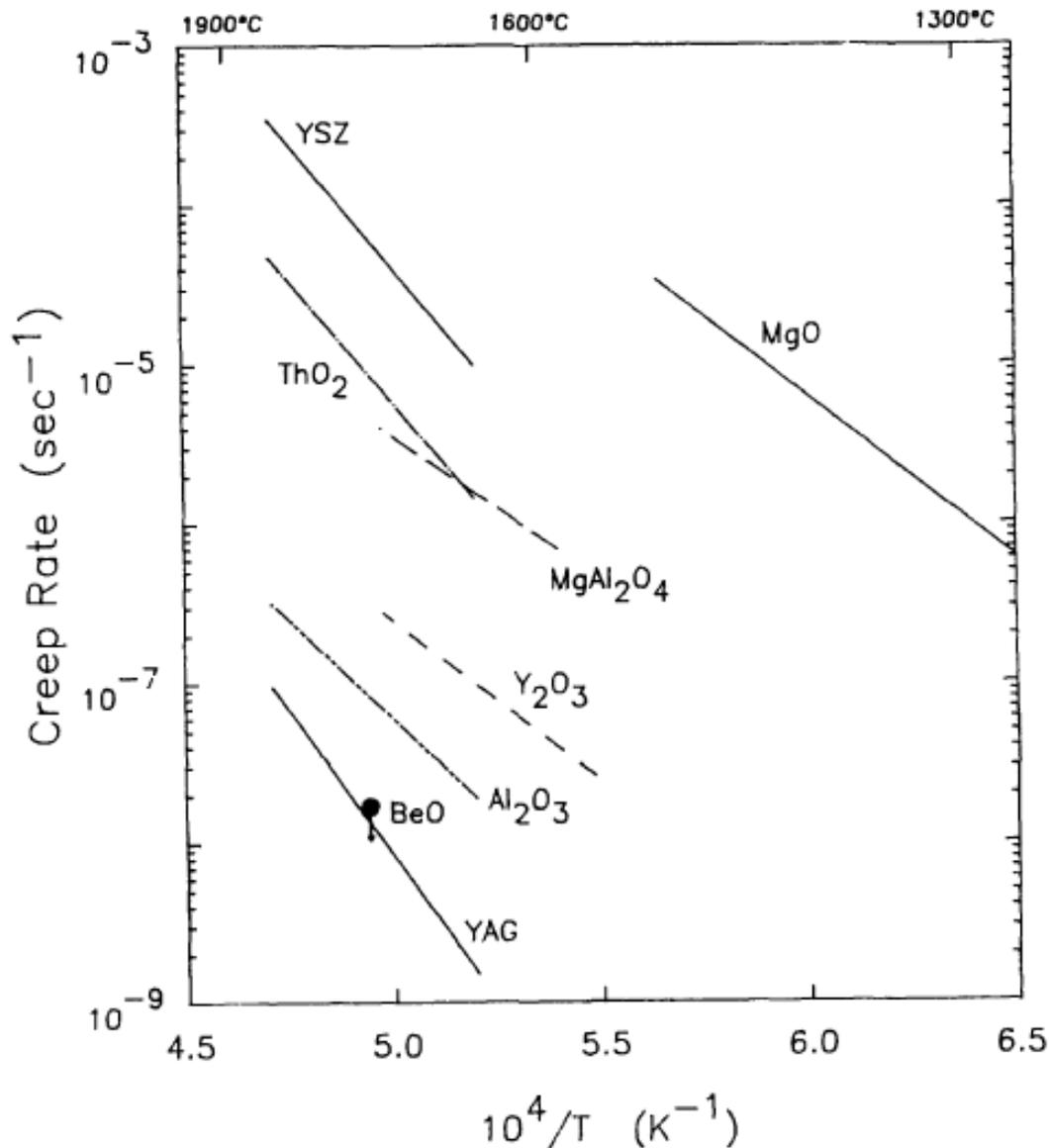


Figura 39: Velocità di deformazione a creep di diversi monocristalli ossidici sotto una sollecitazione di 100 MPa in funzione della temperatura [38]

In figura 40 è presente un confronto della velocità di deformazione a creep di diversi monocristalli ossidici in funzione dell'inverso della cosiddetta temperatura omologa, ovvero il rapporto tra la temperatura di fusione del materiale (T_{mp}) e la temperatura operativa (T); questa rappresentazione grafica permette di confrontare la velocità di deformazione a creep di vari monocristalli ossidici indipendentemente dal valore assoluto di ogni specifica temperatura di fusione.

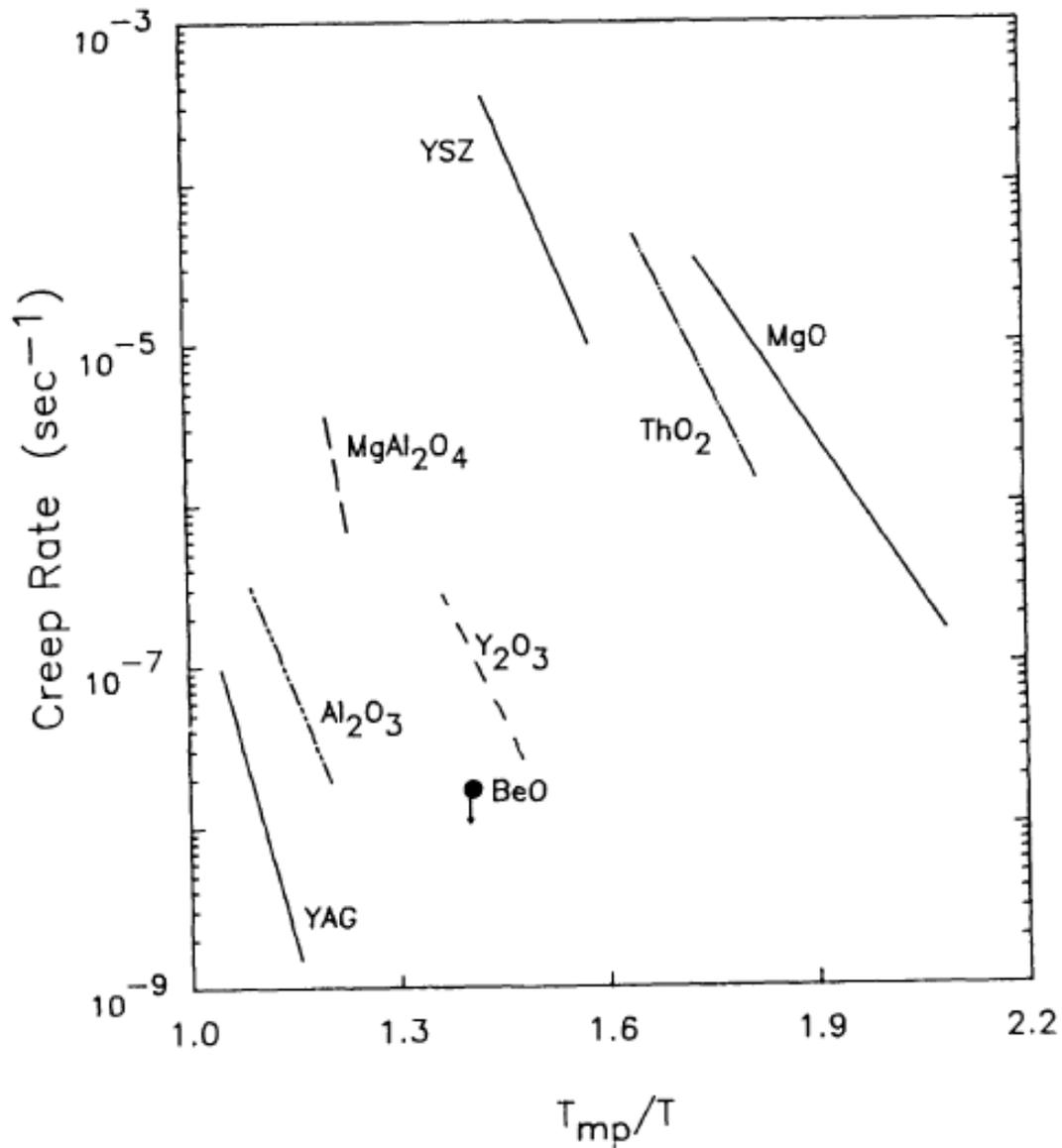


Figura 40: Velocità di creep a 100 MPa per diversi monocristalli ossidici in funzione dell'inverso della temperatura omologa [38]

Si può evincere dalle figure 39 e 40, l'eccellente resistenza allo scorrimento viscoso dello YAG, rispetto ad altri materiali ceramici caratterizzati comunque da ottimo comportamento a creep (allumina, ittria, ...).

2.4 Il drogaggio dello YAG per le applicazioni laser: il caso del Nd:YAG

Come richiamato in introduzione, lo YAG (sia nella sua forma monocristallina e più recentemente come policristallo) svolge un ruolo fondamentale nel campo della componentistica laser [6].

La particolare struttura dei granati, permette moltissime combinazioni composizionali.

Questa versatilità, consente di ottenere diversi monocristalli con differenti proprietà ottiche mediante il drogaggio dello YAG con diversi elementi metallici, nella grande maggioranza dei casi appartenenti al gruppo chimico delle terre rare (*Fig. 41*).

Rare Earth Elements																	
H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	*	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	**	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Uut	Fl	Uup	Lv	Uus	Uuo
		*	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
		**	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr
			Light Rare Earth Element					Heavy Rare Earth Element									

Figura 41: Tavola periodica: elementi chimici appartenenti al gruppo delle terre rare

Il dopante, o agente dopante, è un elemento estraneo alla composizione originaria, che viene introdotto con lo scopo di modificare una qualche proprietà del materiale base. Per avere una variazione di queste caratteristiche è necessaria tipicamente una quantità di dopante molto bassa. In funzione della solubilità della struttura cristallina ospitante, gli atomi dell'elemento dopante possono entrare a far parte del reticolo stesso oppure concentrarsi a bordo di grano.

Quando si aggiunge un agente dopante a un materiale monocristallino, i suoi atomi vengono incorporati nella struttura cristallina.

La concentrazione di dopante è un importante parametro composizionale; può essere caratterizzata in diversi modi:

- come **percentuale molare** del dopante, spesso in termini di "ppm" (parti per milione) molari;
- come **percentuale in massa** del dopante, spesso in termini di "ppm wt." (parti per milione in riferimento alla massa);
- nello specifico caso applicativo dei laser, anche come **densità**, come **numero N** di ioni attivi del laser per unità di volume del materiale, quindi in termini di ioni per metro cubo o per centimetro cubo.

La concentrazione di dopante di un mezzo attivo di un laser [39]:

- determina il coefficiente di assorbimento mediante la seguente equazione:

$$\alpha = N \sigma_{abs} \quad (2.31)$$

- influenza analogamente anche il coefficiente di guadagno attraverso l'equazione:

$$g = n_2 N \sigma_{em} \quad (2.32)$$

ove:

- $N \Rightarrow$ densità di numero
- $\sigma_{abs} \Rightarrow$ sezione trasversale di assorbimento (*absorption cross-section*)
- $\sigma_{em} \Rightarrow$ sezione trasversale di emissione (*emission cross-section*)
- $n_2 \Rightarrow$ frazione di eccitazione ottenibile

Alte densità di dopante provocano l'incremento della potenza dissipata per unità di volume che porta ad un aumento della temperatura e dei gradienti di temperatura (*Fig. 42*), e delle loro conseguenze, come gli stress meccanici e il lensing termico. Il lensing termico è un fenomeno fototermico causato da un gradiente di temperatura radiale, che provoca un gradiente trasversale dell'indice di rifrazione, che a sua volta influisce sulla direzione di propagazione dell'onda nel mezzo, agendo come una piccola e debole lente [40].

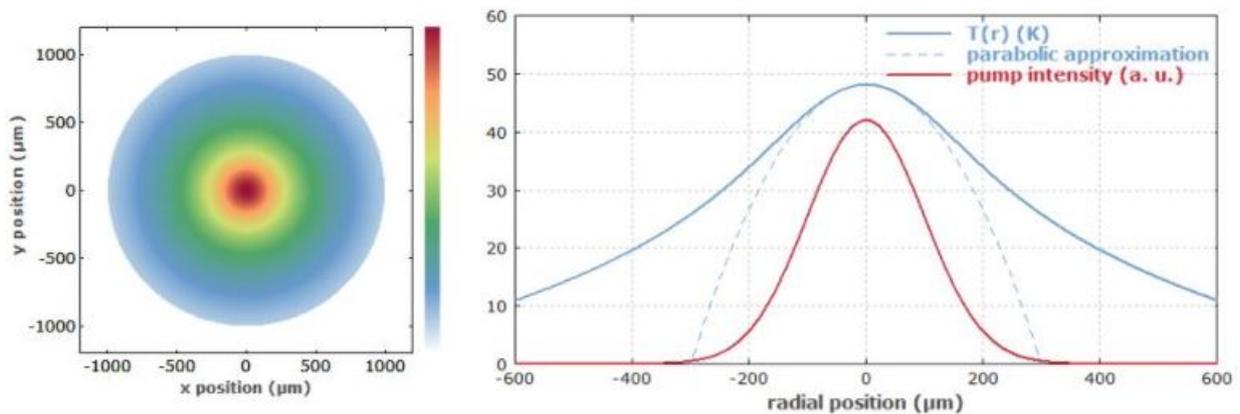


Figura 42: • a sinistra) profilo di temperatura nella sezione trasversale in un cristallo cilindrico laser pompato ad una estremità, visto dall'estremità pompata; • a destra) distribuzione dell'intensità della pompa trasversale (rosso) e profilo termico (blu) simulata per un'asta di monocristallo di Nd:YAG [40]

Elevate densità di dopante possono portare anche al fenomeno dell'attenuazione della fluorescenza (*quenching*), ovvero il trasferimento di energia non radiativo da una specie eccitata ad altre specie.

La fluorescenza è un processo di emissione di una radiazione ad una determinata energia a seguito del rilassamento di uno stato elettronico eccitato, generato dall'assorbimento di radiazione a energia più elevata.

2.4.1 YAG monocristallino vs YAG policristallino nelle applicazioni laser

Lo YAG policristallino sta ottenendo crescente attenzione nelle attività di ricerca e sviluppo per le sue potenziali applicazioni come materiale nei laser ad alta potenza.

Le proprietà termiche del YAG policristallino, quali la conduttività termica e la dilatazione termica, sono all'incirca identiche a quello del YAG monocristallino.

Le proprietà fisico-meccaniche, come la tenacità a frattura, la durezza e la resistenza a flessione, sono invece migliori rispetto al YAG monocristallino; questo implica che il Nd:YAG policristallino può essere utilizzato nei laser ad alta potenza.

I limiti tradizionali dello YAG monocristallino, come le limitate dimensioni del monocristallo, i costi, i lunghi tempi di crescita e la bassa concentrazione di dopante dovute al tradizionale processo Czochralski ad alte temperature, possono essere superati con lo YAG in forma policristallina.

Lo YAG policristallino è ottenuto mediante un processo di sinterizzazione, dove le polveri vengono convertite in un materiale ceramico policristallino trasparente approssimativamente a temperature di circa il 65% del punto di fusione. Questo processo permette di ottenere maggiori concentrazioni di dopante, dimensioni maggiori e forme complesse dei componenti rispetto allo YAG monocristallino [41].

Nello studio di Q. Lou [42], le proprietà fisiche e laser dello YAG policristallino (assorbimento ottico, fluorescenza, spettro di emissione) sono state confrontate con quelle dello YAG monocristallino, evidenziando caratteristiche quasi identiche.

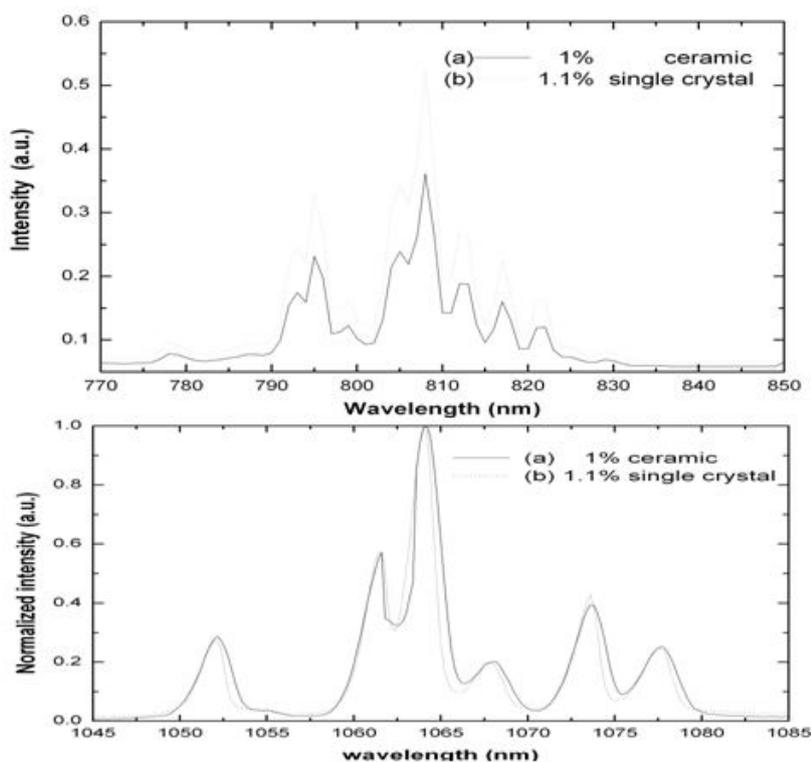


Figura 43: ● a) Confronto dello spettro di assorbimento a temperatura ambiente tra campioni 1 *at.*% Nd:YAG policristallino e 1.1 *at.*% Nd:YAG monocristallino; ● b) confronto dello spettro della fluorescenza a temperatura ambiente tra Nd:YAG policristallino e Nd:YAG monocristallino [42]

In figura 43 si riporta il confronto dello spettro di assorbimento e dello spettro di fluorescenza tra campioni di YAG policristallino e YAG monocristallino. Si può notare che il picco principale di assorbimento sia leggermente spostato verso lunghezze d'onda maggiori (*redshifted*), nei campioni con maggiore concentrazione di neodimio. Gli spettri di fluorescenza dei campioni di YAG policristallino e monocristallino sono stati normalizzati in modo da essere confrontati.

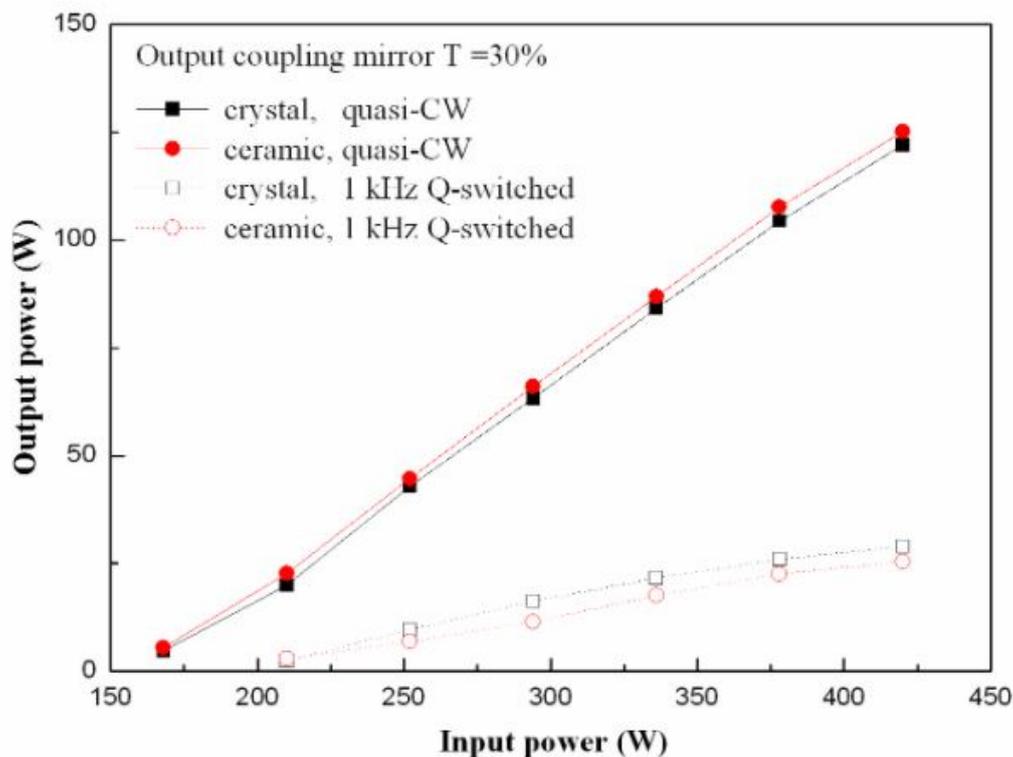


Figura 44: Confronto della potenza in output di YAG policristallino e YAG monocristallino in diverse condizioni di quasi onda continua (*quasi-CW*) e in condizioni pulsate (*Q-switched*) [42]

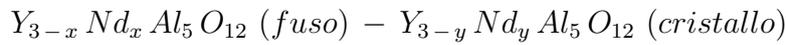
La figura 44 mostra che questi due tipi di laser hanno caratteristiche laser di output molto simili. Lo YAG policristallino ha performance leggermente migliori in condizioni di quasi onda continua, mentre il monocristallo di YAG ha caratteristiche leggermente migliori in condizioni pulsate.

Questo rende lo YAG in forma policristallina una eccellente alternativa allo YAG monocristallino nelle applicazioni laser ad alta energia nel prossimo futuro.

2.4.2 Tenore di neodimio

2.4.2.1 Crescita dei monocristalli di Nd:YAG mediante Czochralski

Durante la crescita dei monocristalli di Nd:YAG mediante il processo Czochralski, è importante tenere conto della concentrazione di neodimio nel sistema fuso-cristallo:



A causa della differenza del raggio ionico tra i cationi trivalenti di ittrio Y^{3+} e neodimio Nd^{3+} , la solubilità del neodimio nel solido monocristallino è inferiore rispetto a quella nello YAG fuso [8]. Il coefficiente di segregazione per gli ioni di neodimio è il rapporto tra la concentrazione di neodimio nella posizione iniziale di crescita del monocristallo e la concentrazione iniziale di neodimio nel fuso. Per coefficienti di segregazione pari a $K = 0.2$, è necessario che il fuso contenga all'incirca 5 volte la concentrazione di ioni di neodimio desiderata nel monocristallo. La concentrazione di ioni di neodimio lungo il cristallo è dettata dall'equazione di Scheil:

$$C_s = K C_{l0} (1 - y)^{K-1} \quad (2.33)$$

dove:

- $K \Rightarrow$ coefficiente di segregazione, nella crescita di monocristalli di Nd:YAG mediante Czochralski $K \simeq 0.2$
- $y \Rightarrow$ frazione del fuso solidificata
- $C_{l0} \Rightarrow$ concentrazione iniziale degli ioni di neodimio Nd^{3+} nel fuso (liquido: 1)

Quando un monocristallo viene accresciuto dal fuso, la parte iniziale del monocristallo ha una concentrazione di ioni di neodimio inferiore rispetto alla parte finale del monocristallo.

Questo fenomeno è dettato dall'equazione 2.33, ovvero man mano che il monocristallo cresce, la massa fusa diminuisce. A causa della difficoltà degli ioni di neodimio di solubilizzarsi nella struttura cristallina dello YAG, si ha un aumento di concentrazione C_s di ioni di neodimio nella restante massa fusa, che comporta una concentrazione più alta nella parte finale del monocristallo.

La qualità dei monocristalli di Nd:YAG cresciuti mediante il processo Czochralski, dipende da diversi fattori, cinetici e termodinamici [43].

Il fattore cinetico principale è la velocità di estrazione del monocristallo dal fuso.

Il diagramma di stato del sistema ternario $Al_2O_3 - Nd_2O_3 - Y_2O_3$ (Fig. 45) definisce le condizioni di equilibrio termodinamico. Il diagramma di stato del sistema ternario determina la regione di esistenza dello YAG con differenti concentrazioni di ioni di neodimio, le composizioni ottimali dei componenti del fuso per la crescita dei monocristalli di Nd:YAG.

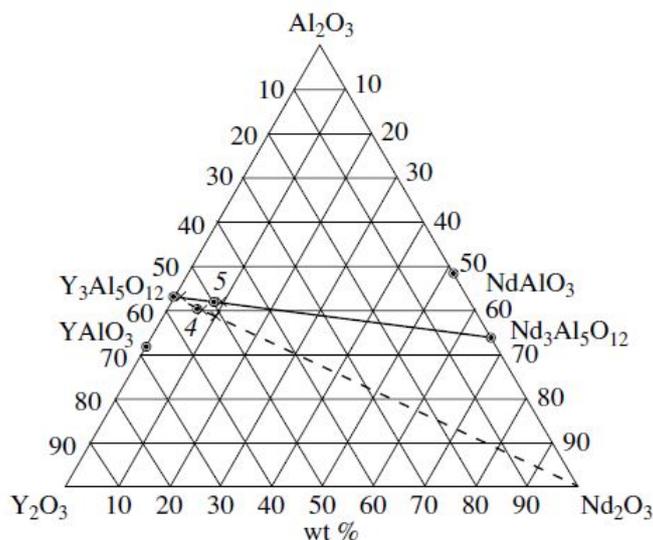


Figura 45: Sezione isoterma del diagramma di stato del sistema ternario $Al_2O_3 - Nd_2O_3 - Y_2O_3$ [43]

Una delle difficoltà maggiori, nella crescita di un monocristallo di Nd:YAG ad alte concentrazioni di neodimio mediante il processo Czochralski, si riscontra nella deviazione della composizione del fuso dalla stechiometria del granato.

La somma di ossido di ittrio Y_2O_3 e di ossido di neodimio Nd_2O_3 si combina con l'ossido di alluminio Al_2O_3 nel rapporto stechiometrico 3 : 5:

$$(Y_2O_3 \cdot Nd_2O_3) : Al_2O_3 = 3 : 5$$

dal che risulta la formazione di una fase di granato secondo la seguente reazione [43]:



Durante la fase di crescita del monocristallo, la composizione chimica del fuso subisce diverse variazioni dovute al riscaldamento fino al raggiungimento di temperature di poco superiori di $2000^\circ C$ entro pochi giorni.

La stechiometria dei componenti varia a causa dell'evaporazione del componente con la più bassa temperatura di fusione, in questo caso l'ossido di alluminio Al_2O_3 ($T_m = 2050^\circ C$). Gli altri due componenti hanno, infatti, temperature di fusione più alte ($T_m Y_2O_3 > 2400^\circ C$; $T_m Nd_2O_3 \simeq 2300^\circ C$).

Questo porta ad una diminuzione del contenuto di Al_2O_3 nella massa fusa che provoca, di conseguenza, la formazione di seconde fasi, quali alluminati di formula generale $(Y, Nd) AlO_3$ [43].

I monocristalli di YAG accresciuti in queste condizioni pertanto presentano una composizione non stechiometrica e contengono seconde fasi di composizione $YAlO_3$ e $NdAlO_3$.

Più a lungo il fuso è soggetto ad elevate temperature, maggiore è la deviazione composizionale del fuso, e di conseguenza del monocristallo accresciuto dalla composizione stechiometrica ideale.

2.4.2.2 Influenza del Neodimio nella struttura cristallina del Nd:YAG

La struttura cristallina dello YAG, come già spiegato in precedenza nel paragrafo 2.1, è molto complessa.

Gli ioni di ittrio occupano i siti dodecaedrici, quelli di alluminio i siti ottaedrici e tetraedrici nel rapporto 2 : 3.

Questo è conseguenza della differenza tra i raggi ionici (distanza tra i nuclei di ioni uniti da un legame ionico, misurato in Angstrom [\AA], dove $1 \text{ [\AA]} = 10^{-10} \text{ [m]}$) dei differenti ioni:

- ioni ittrio $Y^{3+} \Rightarrow$ hanno raggio ionico pari a 1.01 [\AA]
- ioni alluminio $Al^{3+} \Rightarrow$ hanno raggio ionico pari a 0.51 [\AA]
- ioni ossigeno $O^{-2} \Rightarrow$ hanno raggio ionico pari a 1.4 [\AA]

Gli ioni ittrio e gli ioni delle terre rare, utilizzate per drogare lo YAG, hanno raggi ionici relativamente simili, per questo motivo gli ioni trivalenti delle terre rare possono sostituire quelli di ittrio nel reticolo cristallino [8].

Gli ioni trivalenti di neodimio sostituiscono nel reticolo cristallino dello YAG gli ioni di ittrio (*Fig. 46*), con una percentuale di massa di solubilità massima del neodimio di circa 12 [wt \%] nella fase granato [44].

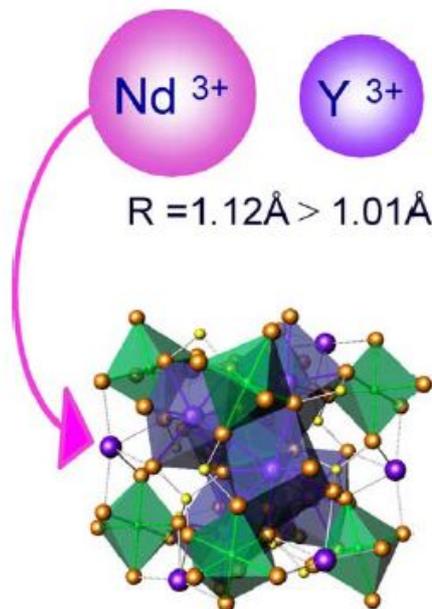


Figura 46: Schematizzazione della sostituzione di ioni ittrio con ioni neodimio nel reticolo cristallino dello YAG [45]

Nello studio di S. Kostic et al. [8], è stata analizzata l'influenza del neodimio nella struttura dello YAG monocristallino. Nella figura 47, è riportato un confronto tra gli spettrogrammi di campioni polverizzati di YAG e Nd:YAG monocristallino.

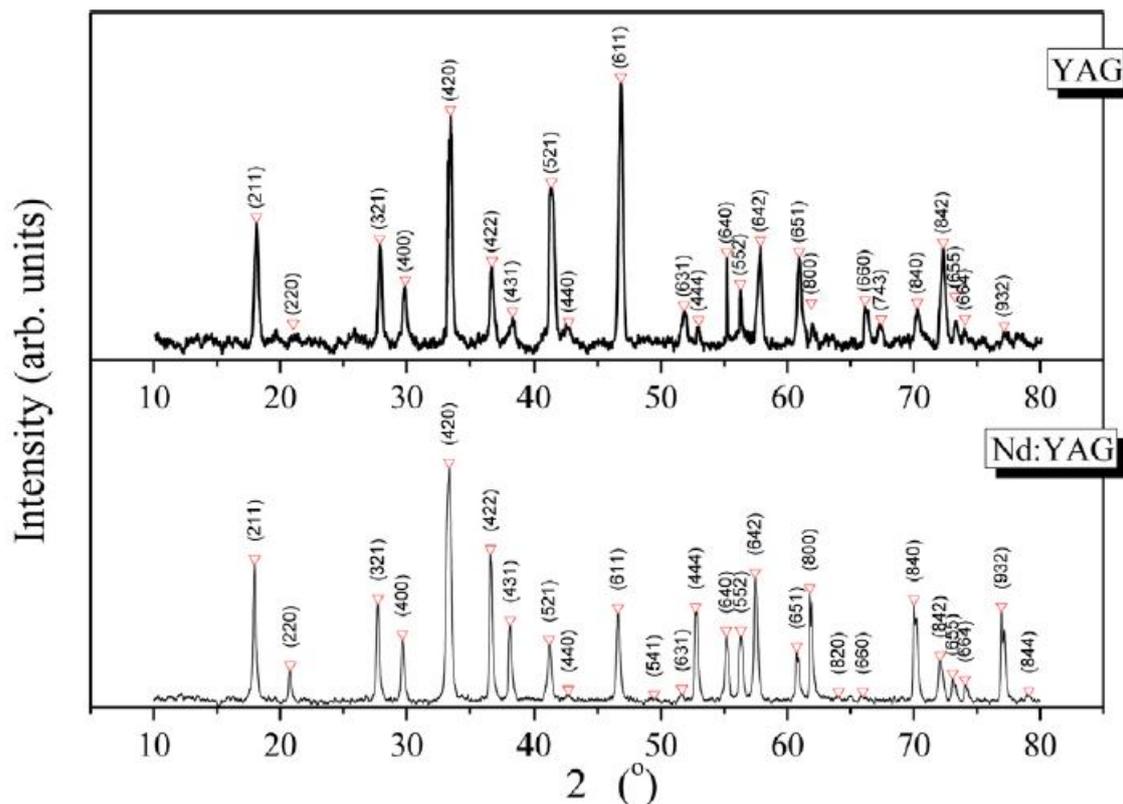


Figura 47: Difrattogrammi XRD (*X-Ray Diffraction*, diffrazione a raggi x) di polveri di monocristalli di YAG e Nd:YAG [8]

Ambedue i campioni contengono la sola fase YAG. L'introduzione del neodimio nella struttura cristallina dello YAG non va a modificare il tipo di struttura cristallina tipica dello YAG, che rimane cubica a corpo centrato.

Il parametro di cella dello YAG monocristallino è pari a $a = 11.9538 \text{ \AA}$, mentre quello del Nd:YAG monocristallino è pari a $a = 11.9677 \text{ \AA}$ [8].

Si può notare un aumento del parametro di cella nel caso Nd:YAG, a causa della maggiore dimensione del raggio ionico degli ioni di neodimio rispetto al raggio ionico degli ioni di ittrio. Questa differenza rende difficile l'incorporazione degli ioni di neodimio nei siti di ittrio del monocristallo.

Un andamento simile è stato riscontrato anche nei policristalli dove, rispetto ai monocristalli, sono raggiungibili concentrazioni atomiche di neodimio dopante superiori. Dallo studio di Xudong Zhang et al. [46], è stata estratta la figura 48, in cui si sono analizzati diversi campioni di policristalli di Nd:YAG con concentrazioni di neodimio dopante che vanno da $1.1 \text{ at.}\%$ fino a $20 \text{ at.}\%$.

All'aumentare del livello di neodimio, si può notare una diminuzione dell'intensità dei principali picchi di diffrazione e un aumento del parametro di cella del cristallo.

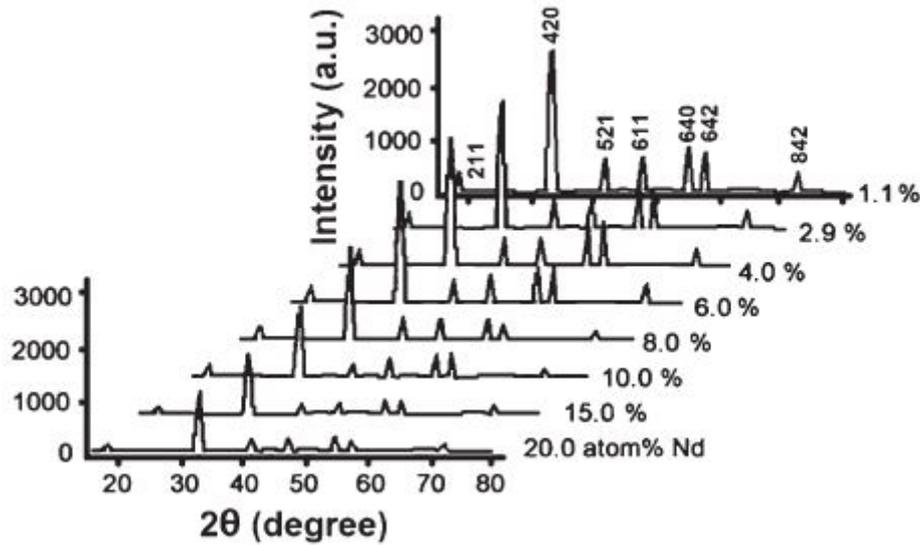


Figura 48: Diffattogrammi XRD (*X-Ray Diffraction*, diffrazione a raggi x) di Nd:YAG sinterizzato a 1200 °C con differenti tassi di neodimio come dopante: tutti i picchi sono indicizzati come caratteristici dello YAG [46]

Il parametro di cella del cristallo a del Nd:YAG, con struttura cubica a corpo centrato, è calcolato mediante la seguente equazione:

$$a = a_0 + \cos^2 \theta \left(\frac{A}{\sin^2 \theta} + \frac{B}{\sin \theta} + C \right) + D \cot \theta + E \quad (2.34)$$

dove:

- $a_0 \Rightarrow$ parametro di cella per la fase YAG pura
- $A, B, C, D \Rightarrow$ costanti associate al diffrattometro e al campione
- $\theta \Rightarrow$ angolo di Bragg sul piano di diffrazione

Da un'analisi svolta nel lavoro di Xudong Zhang et al. [46], è stato riscontrato che l'aumento della percentuale di neodimio drogante non va a modificare il tipo di struttura cristallina tipica dello YAG, che rimane cubica a corpo centrato.

Tuttavia, si osserva una struttura disordinata a lungo raggio, a causa della distribuzione casuale degli ioni di neodimio e di ittrio nei siti cristallini dello YAG.

Si osserva una leggera espansione della cella cristallina del Nd:YAG per concentrazioni di neodimio fino a 8 at%. Per concentrazioni maggiori si osserva, invece, una chiara espansione della cella e una distorsione complessiva del reticolo.

2.4.2.3 Influenza del tenore di Neodimio nella fluorescenza del Nd:YAG

Con l'aumentare della concentrazione di neodimio dopante, si ha una diminuzione della distanza tra gli ioni di neodimio, che provoca l'interazione tra due ioni vicini, provocando fenomeni che portano ad un abbassamento dell'inversione della popolazione e quindi dell'intensità luminosa, portando al fenomeno di quenching della fluorescenza [46].

Il rapporto tra numero di fotoni emessi in fluorescenza e il numero di fotoni assorbiti, ovvero il numero di atomi/ioni eccitati, rappresenta la resa quantica di fluorescenza ed è definito mediante la seguente equazione:

$$q = \frac{n_g}{n_e} = \frac{k_F}{k_F + K_{NR}} \quad (2.35)$$

La resa quantica della fluorescenza in presenza di quenching è data da:

$$q = \frac{k_F}{k_F + k_{NR} + k_Q [Q]} \quad (2.36)$$

ove:

- $k_F \Rightarrow$ costante di velocità di decadimento radioattivo, indica l'emissione di luce di fluorescenza
- $k_{NR} \Rightarrow$ somma delle costanti di velocità di tutti i decadimenti non radiativi
- $k_Q \Rightarrow$ costante di velocità dei quencher
- $Q \Rightarrow$ concentrazione dei quencher

Il fenomeno del quenching della fluorescenza è definito dall'equazione di Stern-Volmer:

$$\frac{q_0}{q} = \frac{k_F + k_{NR} + k_Q [Q]}{k_F + k_{NR}} = 1 + k_Q \tau_0 [Q] = \frac{\tau_0}{\tau} \quad (2.37)$$

ove:

- $\tau_0 \Rightarrow$ tempo di vita della fluorescenza in assenza di quenching
- $\tau \Rightarrow$ tempo di vita della fluorescenza in presenza di quenching

Il tempo di vita di fluorescenza corrisponde al tempo in cui un atomo, ione, rimane nello stato eccitato prima che torni allo stato fondamentale.

È definito mediante la seguente equazione:

$$\tau = \frac{1}{k_F + k_{NR}} \quad (2.38)$$

Esso dipende, sia nel caso di Nd:YAG monocristallino e Nd:YAG policristallino, dalla concentrazione di neodimio, come evidenziato nella figura 49.

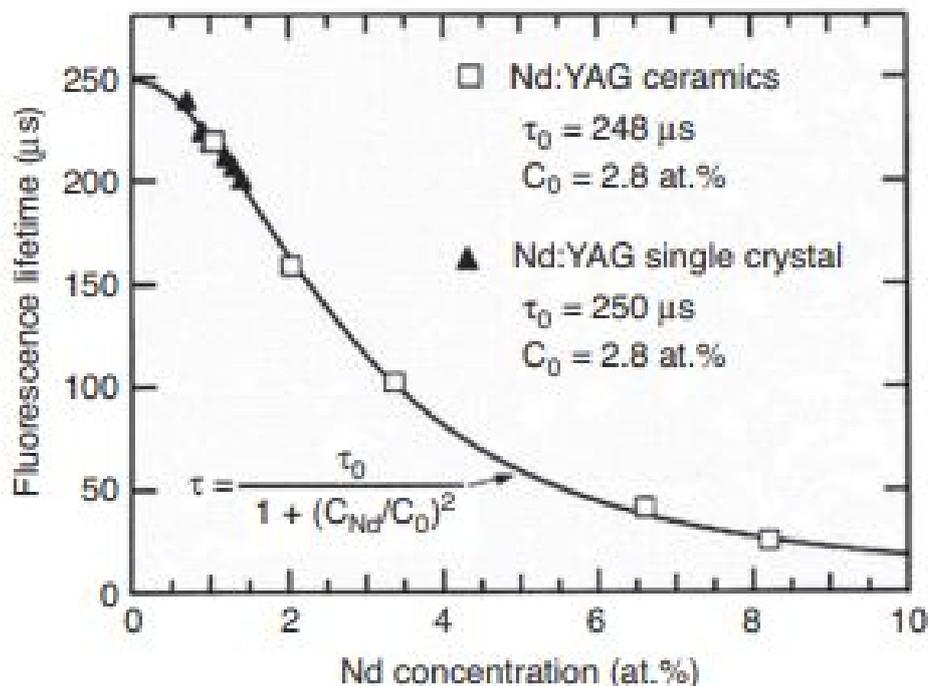


Figura 49: Dipendenza del tempo di vita della fluorescenza a 1064 nm dalla concentrazione di neodimio nello Nd:YAG monocristallino e policristallino [47]

Si nota come, all'aumentare della concentrazione di neodimio dopante, si riscontra una diminuzione del tempo di vita della fluorescenza. L'andamento, per lo Nd:YAG mono e policristallino, è pressoché identico.

La percentuale atomica degli ioni di neodimio indica il numero degli ioni di ittrio che sono stati sostituiti dagli ioni di neodimio. Ogni unità formula di granato $Y_2 Al_5 O_{12}$ contiene 3 ioni di ittrio; in linea di principio possono quindi essere incorporati fino a 3 ioni di neodimio. La densità di numero del neodimio, indica quanti ioni di neodimio sono presente nel volume di un'unità formula di $Y_2 Al_5 O_{12}$

La densità di neodimio per % atomica (*at. %*) viene calcola dalla seguente equazione:

$$N_{Nd:YAG, 1\%} = \frac{3}{V_{YAG}} * 0.01 = 1.38 * 10^{20} [1/cm^3] \quad (2.39)$$

ove:

- 3 \Rightarrow numero di ioni di neodimio che possono essere incorporati in un'unità formula di $Y_2 Al_5 O_{12}$
- $V_{YAG} \Rightarrow$ Volume di un'unità formula di $Y_2 Al_5 O_{12}$, calcolabile attraverso il rapporto massa/densità

Le sezioni trasversali di assorbimento e di emissione sono due proprietà molto importanti. Nonostante i nomi e le unità di misura indichino delle superfici geometriche, misurate in $[m^2]$, il significato fisico di sezione trasversale di assorbimento e di emissione rappresenta le efficienze di assorbimento e di emissione in funzione della lunghezza d'onda.

La larghezza di banda del guadagno indica l'ampiezza della gamma di frequenze ottiche in cui è possibile un guadagno da un amplificatore ottico, dispositivo che riceve in input in segnale e genera in output un segnale con una potenza ottica maggiore.

Le proprietà ottiche del Nd:YAG, sono riassunte nella tabella 2 [33].

Tabella 2: Proprietà ottiche del Nd:YAG [33]

Proprietà	Valore
densità di neodimio per % atomica di dopante	$1.38 * 10^{20} [cm^{-3}]$
tempo di vita della fluorescenza	$230 [\mu s]$
sezione trasversale di assorbimento a 808 $[nm]$	$7.7 * 10^{-20} [cm^2]$
sezione trasversale di emissione a 946 $[nm]$	$5 * 10^{-20} [cm^2]$
sezione trasversale di emissione a 1064 $[nm]$	$28 * 10^{-20} [cm^2]$
sezione trasversale di emissione a 1319 $[nm]$	$9.5 * 10^{-20} [cm^2]$
sezione trasversale di emissione a 1338 $[nm]$	$10 * 10^{-20} [cm^2]$
larghezza di banda del guadagno	$0.6 [nm]$

3 Parte sperimentale

3.1 Introduzione e obiettivi

Per quanto discusso nel paragrafo 1.3, i monocristalli di Nd:YAG giocano un ruolo cruciale nelle applicazioni aerospaziali LIDAR.

Nelle missioni spaziali i requisiti per il payload sono estremamente stringenti: in termini economici, qualitativi, di durabilità e in particolar modo volumetrici. Il focus sulla qualità e sulla durabilità rispetto ad altri settori è di fondamentale importanza vista l'impossibilità di mantenere le componenti una volta in orbita; tali componenti devono inoltre garantire per quanto possibile invariate le proprietà fisiche e ottiche per tutta la durata della missione.

In questo settore si viaggia sul delicatissimo equilibrio del compromesso tra le caratteristiche del payload e il costo del lancio che dipende sensibilmente dal peso finale di tutta la componentistica.

A titolo esemplificativo, lo stato attuale dell'arte (*Falcon 9 plus dragon, Space X*) prevede un costo di 25000 € per immettere un *kg* di payload nell'orbita dell'International Space Station (*ISS*) [48].

Alla luce di quanto discusso finora risulta quindi evidente che il trend dell'aerospazio sia quello di andare su una componentistica sempre più piccola e leggera e quanto sia dunque importante investire sulla ricerca tecnologica che porti all'ottenimento di componenti più piccoli che riescano a mantenere le stesse proprietà fisiche e ottiche, ed è proprio su questo punto che verte il lavoro sperimentale della presente tesi.

L'obiettivo che ci si è posti è infatti quello dello studio dell'effetto della scalabilità volumetrica nella crescita dei monocristalli di Nd:YAG mediante uno scale-up del sistema termodinamico.

Una volta accresciuto il monocristallo, si estraggono dei rod (*Fig. 50*) che, prima di essere utilizzati come mezzo attivo nei laser, subiscono un attento processo di lavorazione e lucidatura.



Figura 50: Rod di Nd:YAG

Le dimensioni dei rod variano in base alle specifiche richieste dal progetto.

In figura 51 si riporta l'applicazione di un rod di Nd:YAG in un laser pompato lateralmente a diodi.

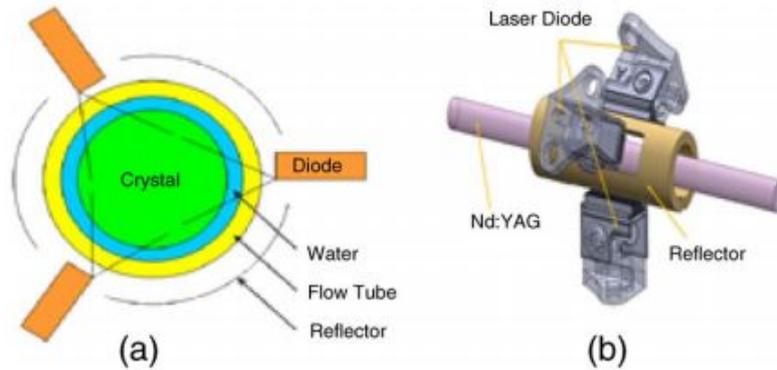


Figura 51: Geometria di un sistema laser pompato lateralmente che utilizza un rod di Nd:YAG: **a)** vista trasversale; **b)** vista laterale [49]

Per ottenere dei rod più piccoli con superiori qualità fisiche e ottiche si prova ad accrescere dei monocristalli di dimensioni più grandi.

Utilizzando questo espediente si auspica di ottenere le seguenti miglurie:

1. un monocristallo più omogeneo, con meno difetti e tensioni residue;
2. un monocristallo con una maggiore area della superficie trasversale dalla quale è possibile estrarre un maggior numero di rod, tra cui successivamente è possibile scegliere il migliore a livello qualitativo. I rod vengono estratti mediante un'operazione di carotaggio.



Figura 52: Superficie trasversale di un monocristallo di Nd:YAG dalla quale sono stati estratti dei rod

Nell'ambito dell'attività sperimentale di questa tesi, presso la FILAR-OPTOMATERIALS sono stati accresciuti tre diversi monocristalli di Nd:YAG (*monocristalli B, C e D*) con volumetrie crescenti mediante il processo Czochralski, al fine di valutare l'influenza dei parametri di processo e composizionali sulla scalabilità volumetrica del semilavorato (prodotto intermedio, boule).

Il monocristallo D, risultato finale del processo di ottimizzazione dello scale-up, è stato confrontato con una precedente crescita di un monocristallo di Nd:YAG (*monocristallo A*) di ottime qualità utilizzato nell'aerospazio, cresciuto in un sistema termodinamico standard, sulla base delle seguenti proprietà:

- deformazione del fronte d'onda trasmesso (*transmitted wavefront deformation*);
- rapporto di estinzione (*extinction ratio*).

La crescita del monocristallo viene riassunta da una scheda di controllo processo/prodotto, relativa alla tipologia di crescita (Fig. 53).

Filar-OPTO MATERIALS			Filar-Optomaterials S.r.l Zona industriale. Località Baccasara 08048 Tortoli (OG) Italia		SCHEDA TIPOLOGIA CRESCITA						
1° FUSIONE	Data inizio		preparazione n°	Nd-YAG	tipo gas	Atm. stabile	Programma Fusione: 1° fusione				
	Macchina n°		Yl ₂ O ₃				Da:				
	Crogiolo n°		Al ₂ O ₃				A:				
	Peso Crogiolo		W tot			C. fusi	in:				
			D seme			h melt 1° fusione					
	Volume liquido di riferimento		L seme			h melt rabbocco					
	Volume melt		W seme			h bobina superiore					
	W tot preparato										
	Densità melt		W cella			h cristallizzatore					
						h probabile touch					
Zona tipo				Tot. W preparazione +crogiolo							
crescita n°			Tipo cristallo	Nd-YAG	% x=	Ust (mm/h)		Usr (rpm)			
CRESCITA	Data inizio		Yl ₂ O ₃			Tipo gas		Programma fusione: crescita			
			Al ₂ O ₃				Da				
	Macchina n°		Nd ₂ O ₃				A:				
			W preparato				in:				
	Crogiolo n°		D seme								
	Peso crogiolo		L seme				Pressione in ingresso				
Zona tipo			Tot. W preparazione + crogiolo			h cristallizzatore h bordo crogiolo h touch					
data	ora	Power	W cella	W netto	Lt	Ld	Dd	Fd	Gr	mbar	T acqua

Figura 53: Scheda relativa alla tipologia di crescita di un monocristallo utilizzata dalla FILAR-OPTOMATERIALS

La scheda è divisa in due parti: la parte superiore descrive il processo di prima fusione e la parte inferiore descrive il processo di crescita. Nella scheda si riportano i vari parametri relativi alle due fasi, che verranno illustrati nel seguito.

Il processo di crescita può essere suddiviso nei seguenti step.

- **calcolo teorico di riempimento del crogiolo**

La quantità totale di materie prime si calcola prendendo come riferimento il parametro "volume liquido di riferimento" nella scheda in figura 53. Si utilizza un liquido generico che viene versato nel crogiolo fino a riempire l'intero volume. Si divide quindi la massa del liquido per la rispettiva densità in modo da ottenere il volume di liquido che riempie l'intero volume del crogiolo.

Dalla conoscenza della densità della massa fusa di Nd:YAG (liquido), è possibile calcolare la massa di Nd:YAG che occupa l'intero volume del crogiolo, attraverso l'equazione 3.1:

$$m_{Nd:YAG liq} = V_{rif} * \rho_{Nd:YAG liq} \quad (3.1)$$

ove:

- $m_{Nd:YAG liq} \Rightarrow$ massa di Nd:YAG (liquido) che occupa l'intero volume del crogiolo
- $V_{H_2O} \Rightarrow$ volume del liquido di riferimento che riempie l'intero volume del crogiolo
- $\rho_{Nd:YAG liq} \Rightarrow$ densità del Nd:YAG allo stato liquido

Teoricamente la massa del semilavorato che si vuole estrarre dal fuso corrisponde al 20 – 30 % delle materie prime da fondere nel crogiolo.

- **Fase di prima fusione**

La prima fusione è il processo nella quale si fonde una buona parte delle materie prime nel crogiolo. Le dimensioni del crogiolo di fusione sono tali per cui non è possibile alimentare in un'unica soluzione con la totalità delle materie prime. L'alimentazione avviene quindi in due stadi, promuovendo dapprima la fusione (prima fusione) di una parte delle materie prime, prima di aggiungere l'ulteriore porzione di alimentazione allo stato solido nel crogiolo, per la sua fusione (seconda fusione).

In questa fase, i parametri da prendere in considerazione sono diversi.

È importante stabilire le quantità di materie prime da fondere, nel nostro caso l'ossido di ittrio Y_2O_3 e l'ossido di alluminio Al_2O_3 . Solitamente non si mette in questa fase l'ossido di neodimio Nd_2O_3 che verrà aggiunto, con le quantità restanti di Y_2O_3 e Al_2O_3 nel secondo stadio di alimentazione al fine di ottenere il raggiungimento della corretta composizione stechiometrica del fuso.

Viene stabilito il programma di fusione. Nel programma di fusione si stabilisce la velocità di riscaldamento, ovvero la velocità con la quale il software fornisce potenza ai riscaldatori, che aumentano la temperatura nella camera fino alla temperatura desiderata.

È importante evitare velocità di riscaldamento elevate perché potrebbero danneggiare le componenti della camera, in particolar modo il crogiolo.

Si imposta l'atmosfera operativa nella camera; si opta per un'atmosfera protettiva mediante l'introduzione di un gas nobile.

Si stabilisce il tipo di crogiolo e le relative dimensioni geometriche.

- **Fase di seconda fusione**

Nella seconda fase di alimentazione (**seconda fusione**) nel crogiolo vengono aggiunte le quantità restanti di ossido di ittrio Y_2O_3 e di ossido di alluminio Al_2O_3 , con l'aggiunta dell'ossido di neodimio Nd_2O_3 in modo da ottenere la stechiometria calcolata.

- **Fase di crescita**

A priori vengono stabiliti diversi parametri, riportati nella scheda in figura 53.

Si stabilisce anche qui il tipo di atmosfera che si andrà ad utilizzare, come nel caso della prima fusione e la pressione iniziale in camera.

Si sceglie il tipo di seme e le relative dimensioni geometriche.

Si stabilisce la temperatura del liquido utilizzato nel sistema di raffreddamento, nel nostro caso acqua.

Viene stabilito il programma termico. Si imposta la velocità di riscaldamento che permette di arrivare alla temperatura ideale della fase di semina.

Si scelgono due importanti parametri di processo, fondamentali nel processo di crescita: sono la velocità di estrazione del monocristallo (U_{st}) e la velocità di rotazione del seme (U_{sr}).

Nella fase di crescita dei monocristalli B, C e D accresciuti con il nuovo sistema termodinamico, si riporteranno i seguenti parametri, in modo da apprezzare l'evoluzione della crescita dei monocristalli di Nd:YAG.

- **Potenza** \Rightarrow potenza dei riscaldatori.
Questo parametro permette di controllare l'ambiente termico della camera.
Viene misurata in $[mV]$;
- **cella** \Rightarrow massa misurata dalla cella di carico.
Corrisponde alla massa del sistema di estrazione del monocristallo, formato da asta e seme, e dalla massa del monocristallo che si aggrega durante il processo di crescita.
Viene misurata in $[g]$;
- **netto** \Rightarrow massa del monocristallo che si aggrega durante il processo di crescita al netto della massa del sistema di estrazione.
Viene misurato in $[g]$;
- **L_t** \Rightarrow lunghezza totale.
Corrisponde all'altezza del seme durante la fase di crescita rispetto alla superficie libera del fuso.
Viene misurata in $[mm]$;
- **L_d** \Rightarrow lunghezza a diametro.
Corrisponde alla lunghezza della parte del monocristallo a diametro costante.
Viene misurata in $[mm]$;
- **D_d** \Rightarrow diametro desiderato.
Corrisponde al diametro teorico che ci si aspetta nel processo di crescita del monocristallo.
Viene misurato in $[mm]$;
- **F_d** \Rightarrow diametro reale.
Corrisponde al diametro misurato durante il processo di crescita del monocristallo.
Viene misurato in $[mm]$;
- **G_r** \Rightarrow velocità di crescita (*Growth rate*).
Corrisponde alla massa che di monocristallo che aggrega durante il processo di crescita in funzione del tempo (ore $[h]$).
Viene misurata in $[g/h]$;
- **pressione** \Rightarrow pressione all'interno della camera.
Viene misurata in $[mbar]$.

Il sistema termodinamico standard, nel quale è stato accresciuto il monocristallo A, rileva invece solo i seguenti parametri durante la crescita: potenza, netto, L_t e D_d .

3.2 Stato dell'arte aziendale. Monocristallo A: sistema termodinamico standard

La FILAR-OPTOMATERIALS utilizza il metodo classico Czochralski con la variante a campi magnetici. Il sistema termodinamico standard utilizzato per le crescite di monocristalli nella FILAR-OPTOMATERIALS viene riportato in seguito con la vista in sezione frontale (*Fig. 54*) e la vista in sezione superiore (*Fig. 55*). Nello schema si riportano le dimensioni della camera e la posizione e le dimensioni dei riscaldatori a induzione (bobina). La bobina è posta internamente alla camera. All'interno di essa è posto il crogiolo.

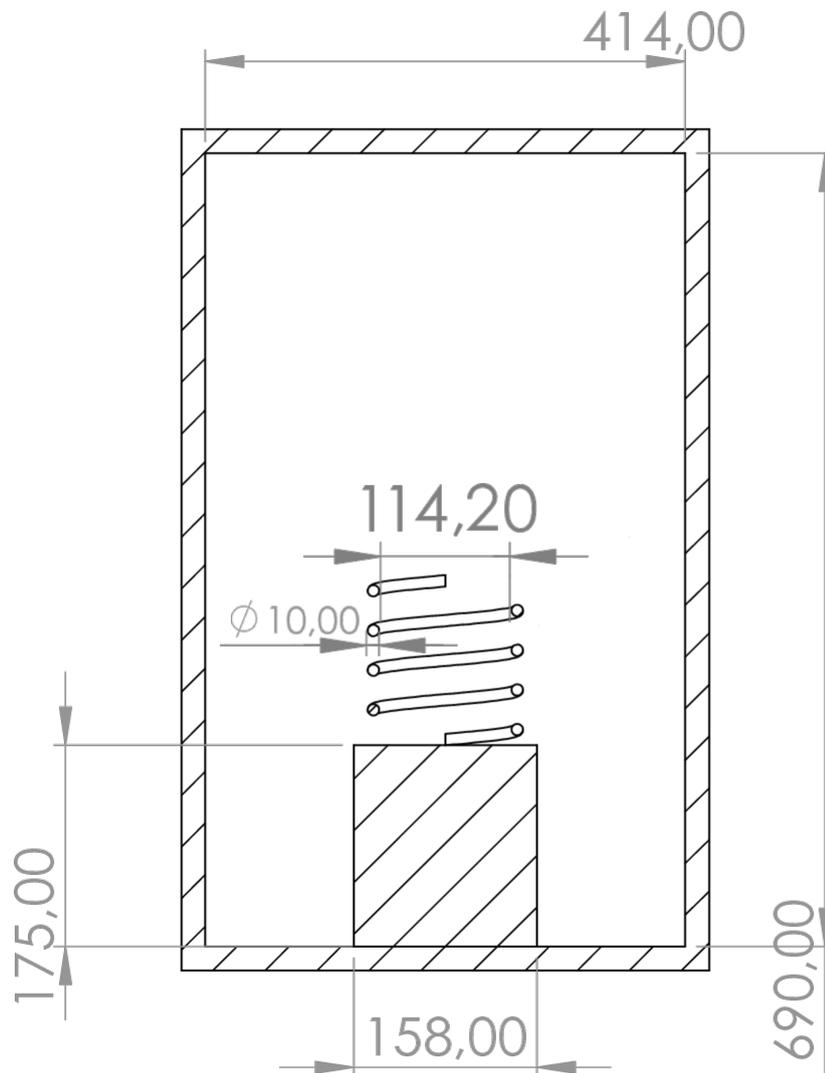


Figura 54: Vista frontale in sezione del sistema termodinamico standard

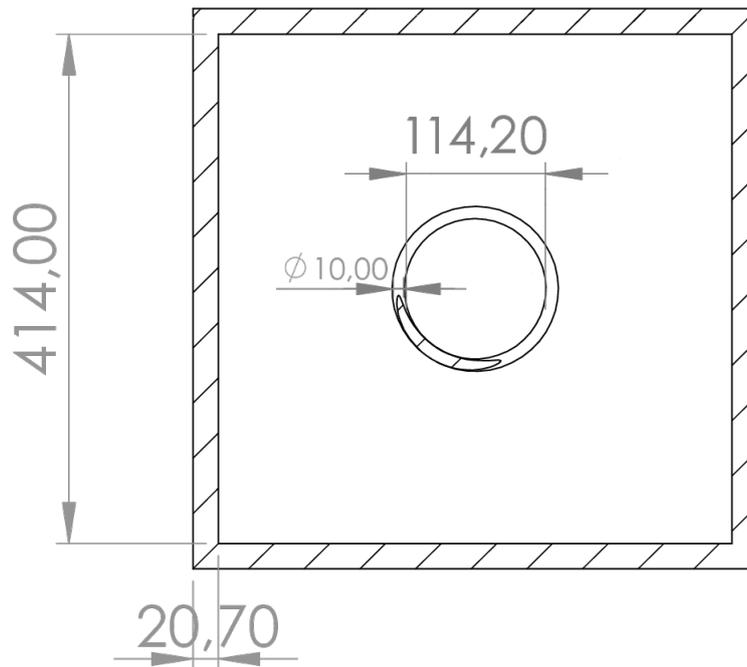


Figura 55: Vista superiore in sezione del sistema termodinamico standard

Si riporta in seguito la crescita di un monocristallo già utilizzato per applicazioni aerospaziali come riferimento al processo di ottimizzazione e di scale-up delle dimensioni del monocristallo che ci si è posti come obiettivo della tesi sperimentale.

3.2.1 Processo di crescita

Il processo di crescita del monocristallo può essere suddiviso nei seguenti step.

- **Calcolo teorico del riempimento del crogiolo**

Si effettua il calcolo teorico di riempimento del crogiolo. Le quantità di Y_2O_3 , Al_2O_3 e Nd_2O_3 vengono riportate in tabella 3.

Tabella 3: Monocristallo A: materie prime

Y_2O_3	Al_2O_3	Nd_2O_3
1821.42 [g]	1523.42 [g]	33.05 [g]

- **Fase di prima fusione**

La fase di prima fusione viene svolta per fondere una prima parte delle materie prime. Nella crescita del monocristallo A, sono state poste nel crogiolo le seguenti quantità di materie prime riportate nella tabella 4.

Tabella 4: Monocristallo A: materie prime per la prima fusione

Y_2O_3	Al_2O_3	Nd_2O_3
1517.95 [g]	1142.35 [g]	0 [g]

Una volta ottenuta l'atmosfera ideale, mediante l'insufflaggio di un gas nobile, si stabilisce il programma termico di prima fusione riportato in tabella 5.

Tabella 5: Monocristallo A: programma termico di prima fusione

Potenza iniziale dei riscaldatori	Potenza finale dei riscaldatori	tempo
275 [mV]	1380 [mV]	20 [h]

- **Fase di seconda fusione**

Si aspetta il tempo necessario per far sì che la camera si raffreddi e si procede con la seconda fase di alimentazione (Tab. 6):

Tabella 6: Monocristallo A: materie prime per la seconda fusione

Y_2O_3	Al_2O_3	Nd_2O_3
303.47 [g]	381.07 [g]	33.05 [g]

Una volta create le condizioni di atmosfera ottimali, come nel caso della prima fusione, è stato avviato il programma termico per la semina.

Il programma termico per la semina è riportato nella tabella 7.

Tabella 7: Monocristallo A: programma termico per la semina

Potenza iniziale dei riscaldatori	Potenza finale dei riscaldatori	tempo
275 [mV]	1900 [mV]	22 [h]

- **Fase di crescita**

Il software regola la potenza dei riscaldatori in modo da arrivare al momento della semina alla giusta temperatura.

Si riportano nella tabella 8 i dati rilevati al momento del touch, cioè il momento in cui il seme tocca il fuso.

Tabella 8: Monocristallo A: finestra di semina

Potenza	cella
1900 [mV]	1900 [g]

Si mantengono le velocità di estrazione del monocristallo e la velocità di rotazione del seme costanti per tutto il processo di crescita.

- Velocità di estrazione del monocristallo $U_{st} = 0.42$ [mm/h]
- Velocità di rotazione del seme $U_{sr} = 5.60$ [rpm]

La fase di crescita viene solitamente suddivisa in tre sottofasi:

- Fase di crescita del cono superiore
- Fase di crescita a diametro costante
- Fase di crescita del cono inferiore

A inizio crescita del cono superiore sono stati rilevati i seguenti valori riportati nella tabella 9.

Tabella 9: Monocristallo A: inizio fase di crescita del cono superiore

Potenza	netto	L_t	D_d
[mV]	[g]	[mm]	[mm]
1956	4.92	7.59	8.26

Alla fine della fase di crescita del cono superiore, i dati estratti vengono riportati nella tabella 10.

Tabella 10: Monocristallo A: fine fase di crescita del cono superiore

Potenza	netto	L_t	D_d
[mV]	[g]	[mm]	[mm]
1890	49.23	21.39	22.09

Finita la fase di crescita del cono superiore, inizia la fase di crescita a diametro costante. Al fine di apprezzare l'evoluzione della crescita a diametro costante, si riportano le rilevazioni relative alla fase iniziale nella tabella 11.

Tabella 11: Monocristallo A: fase di crescita a diametro costante

Potenza [mV]	netto [g]	L_t [mm]	D_d [mm]
1860	128.11	46.92	27.5
1879	329.61	73.14	27.5
1892	430.96	93.84	27.5
1903	532.42	98.67	27.5

Inizia la crescita del cono inferiore che rappresenta la parte finale del processo di crescita. Si riportano nelle tabelle 12 e 13, i dati relativi alle fasi di inizio e di fine crescita del cono inferiore.

Tabella 12: Monocristallo A: inizio fase di crescita del cono inferiore

Potenza [mV]	netto [g]	L_t [mm]	D_d [mm]
1917	631.74	112.47	26.56

Tabella 13: Monocristallo A: fine fase di crescita del cono inferiore

Potenza [mV]	netto [g]	L_t [mm]	D_d [mm]
1964	700.77	124.89	18.25

Nella fase della crescita del cono superiore, si è registrata una diminuzione della potenza dei riscaldatori e quindi una diminuzione della temperatura nella camera. In questa fase il diametro del monocristallo che va formandosi deve aumentare progressivamente, di conseguenza la massa da aggregare è funzione del diametro e quindi aumenterà di conseguenza. La diminuzione della temperatura favorisce la velocità di crescita.

Nella fase di crescita a diametro costante, la potenza e, di conseguenza, la temperatura e la pressione devono rimanere costanti. Si rileva un leggero aumento della potenza dei riscaldatori. Per quanto in un sistema perfettamente isolato ci si aspetti che queste grandezze rimangano costanti, in un sistema termodinamico reale, come quello in esempio, ci si aspetta un leggero aumento della potenza dei riscaldatori in grado di sopperire a perdite di pressione dovute ad un non perfetto isolamento della camera (ad esempio, possibili perdite in corrispondenza delle guarnizioni della camera).

Nella fase finale del processo, ovvero nella crescita del cono inferiore, l'andamento teorico prevede che ci sia un aumento della potenza dei riscaldatori e, quindi, della temperatura e della pressione all'interno della camera, al fine di avere velocità di crescita inferiori poiché in questa fase si vuole ottenere una diminuzione progressiva del diametro del monocristallo.

Si nota un aumento della potenza dei riscaldatori. Si può affermare che l'intero processo di crescita abbia rispettato l'andamento teorico prestabilito.

3.2.2 Risultati

L'evoluzione del diametro del monocristallo A durante la crescita è stata ricostruita attraverso uno script Matlab. In figura 56 e in figura 57 si può apprezzare l'evoluzione del diametro del monocristallo in 2D e in 3D. La fotografia del monocristallo A reale viene riportata in figura 58.

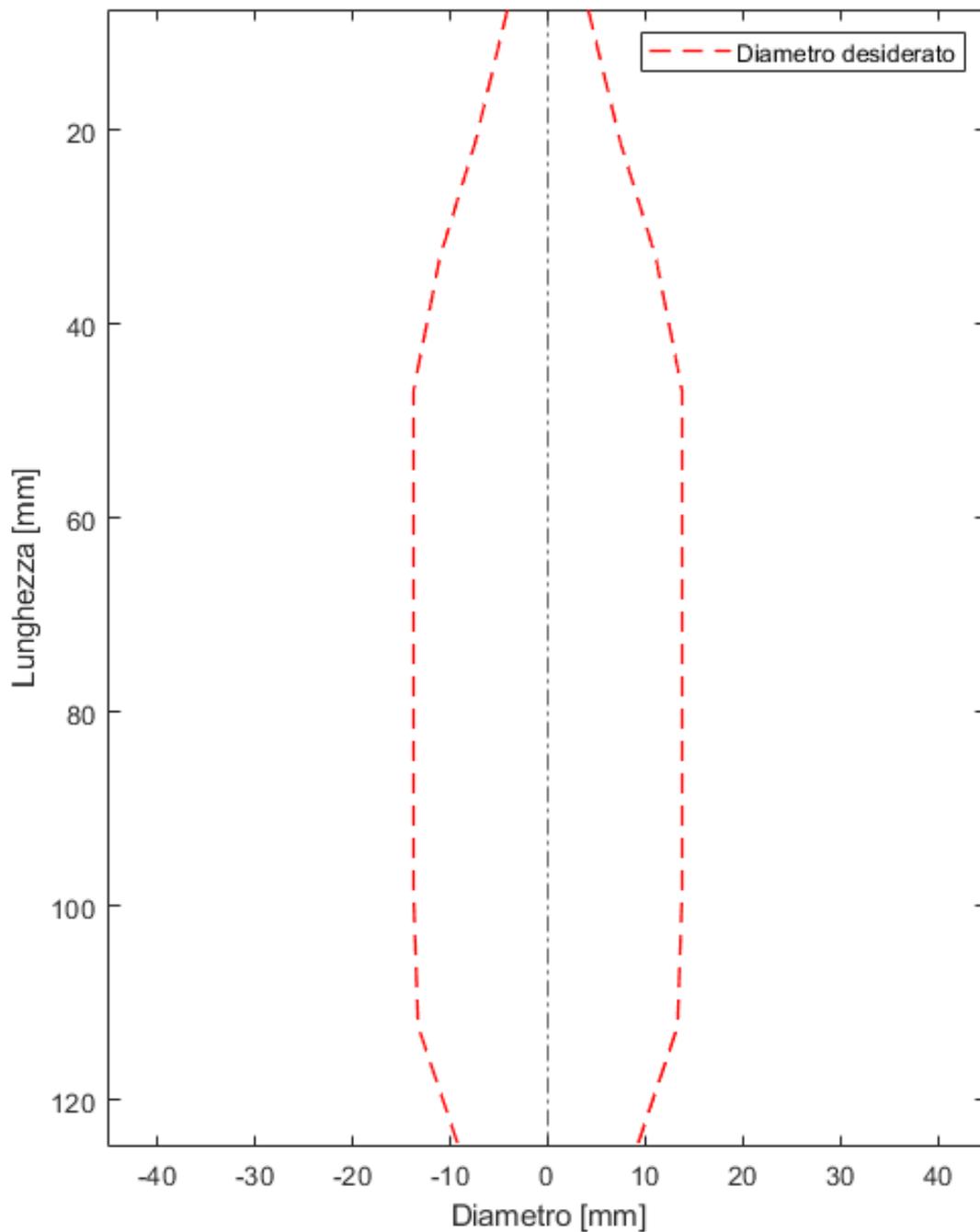


Figura 56: Evoluzione del diametro desiderato del monocristallo A durante la crescita

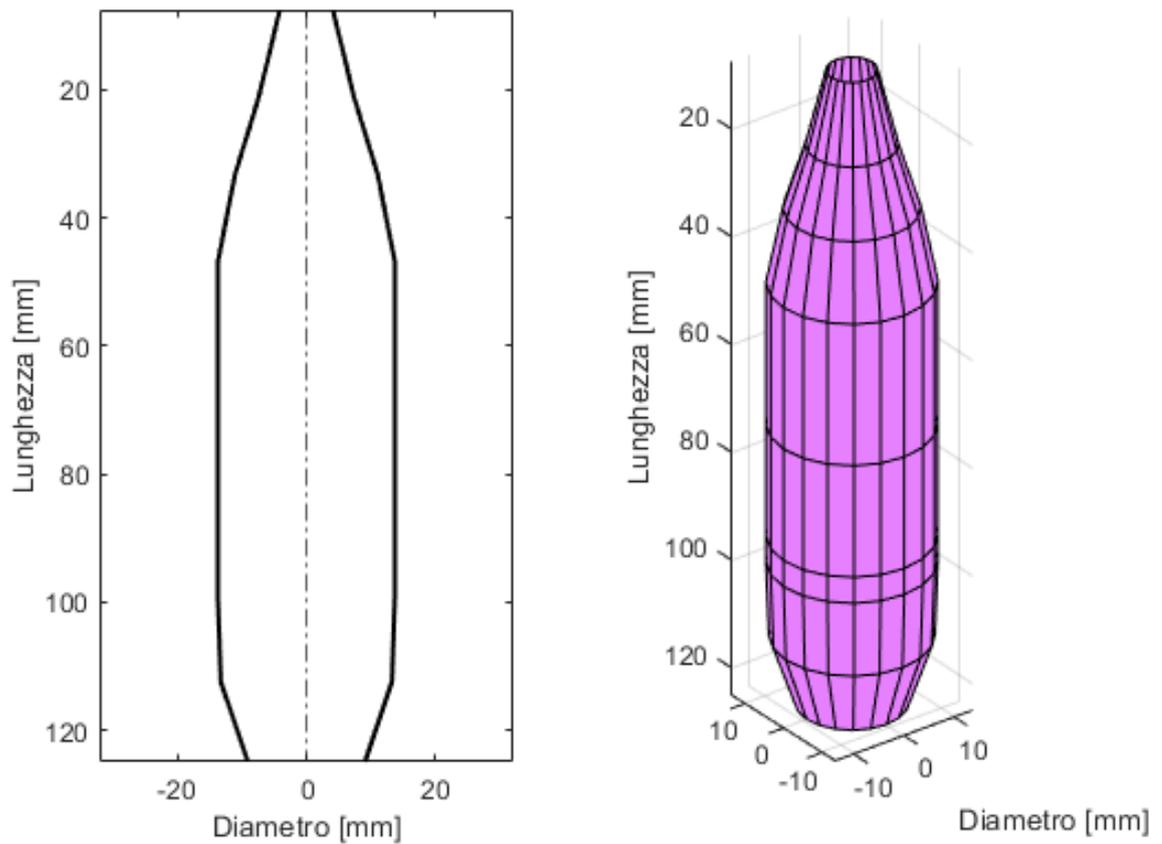


Figura 57: • a) Evoluzione del diametro desiderato del monocristallo A; • b) Rappresentazione 3D dell'evoluzione del diametro desiderato del monocristallo A



Figura 58: Monocristallo A

3.3 Crescita monocristallo B: nuovo sistema termodinamico

Al fine di ottenere uno scale-up delle dimensioni dei monocristalli, è stato modificato il sistema termodinamico standard descritto nella precedente crescita.

Sono state aumentate le dimensioni della camera e della bobina.

- Camera di crescita: da $414 \times 414 \times 690$ [mm] \Rightarrow $621 \times 621 \times 1035$ [mm]
- Dimensioni e posizione della bobina (riscaldatori):
 - diametro: da $\phi = 114.20$ [mm] \Rightarrow $\phi = 210.80$ [mm];
 - posizione rispetto alla base della camera di crescita: da 175 [mm] \Rightarrow 276 [mm]

Il nuovo sistema termodinamico viene riportato con la vista in sezione frontale (Fig. 59) e la vista in sezione superiore (Fig. 60)

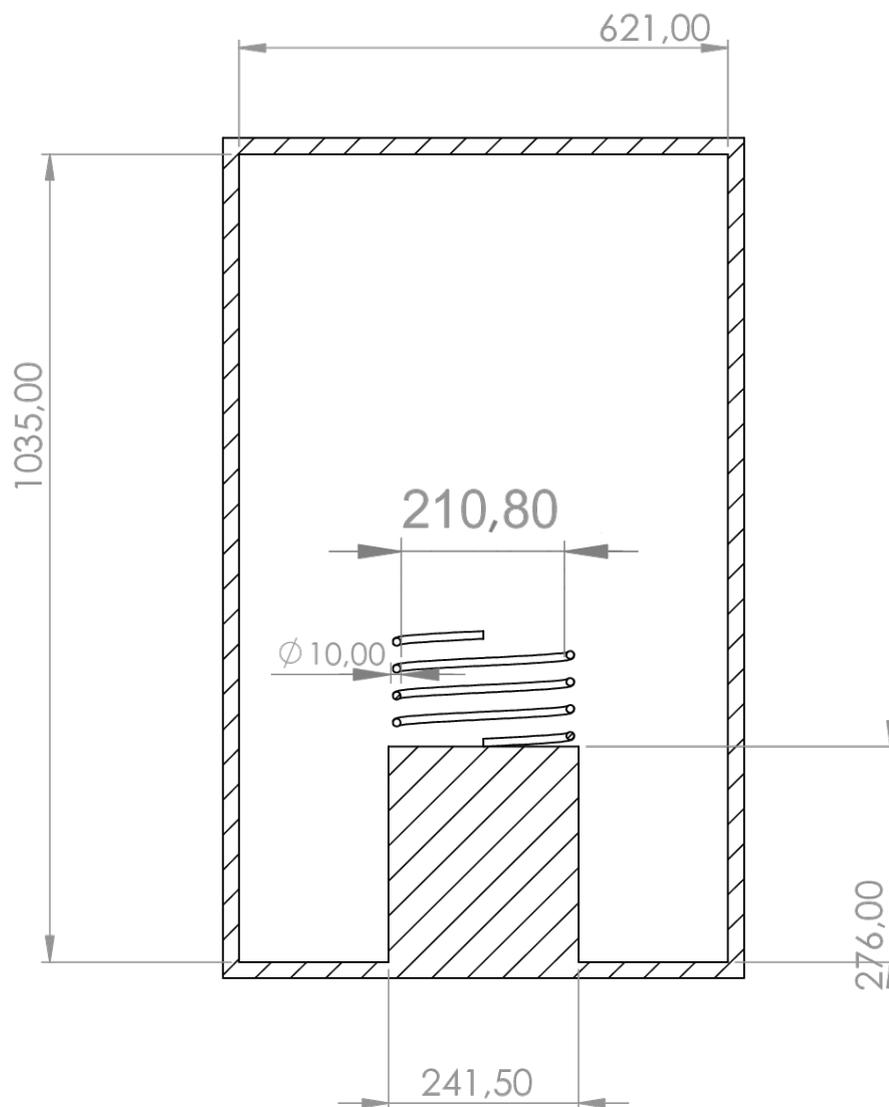


Figura 59: Vista frontale in sezione del nuovo sistema termodinamico

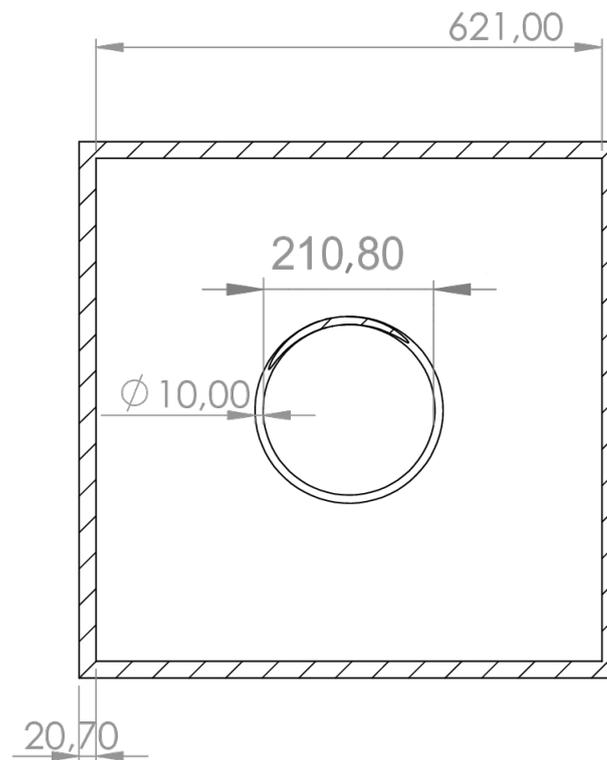


Figura 60: Vista superiore in sezione del nuovo sistema termodinamico

Con questo nuovo sistema termodinamico sono stati accresciuti 3 monocristalli.

3.3.1 Processo di crescita

Il processo di crescita del monocristallo B può essere suddiviso nei seguenti step.

- **Calcolo teorico del riempimento del crogiolo**

Inizialmente è stato eseguito un calcolo teorico di riempimento del crogiolo delle quantità di Y_2O_3 , Al_2O_3 e Nd_2O_3 teoriche (Tab. 14) da fondere nel crogiolo in rapporto stechiometrico, con una concentrazione di neodimio pari a $x = 0.9$, al fine di ottenere un monocristallo di Nd:YAG con concentrazione di neodimio dopante pari a 1.1 at.%.

Tabella 14: Monocristallo B: materie prime

Y_2O_3	Al_2O_3	Nd_2O_3
3603.28 [g]	2721.55 [g]	19.54 [g]

- **Fase di prima fusione**

Sono state poste nel crogiolo le quantità di materie prime riportate nella tabella 15.

Tabella 15: Monocristallo B: materie prime per la prima fusione

$Y_2 O_3$	$Al_2 O_3$	$Nd_2 O_3$
3324.8 [g]	2502.11 [g]	0 [g]

Prima di iniziare la prima fusione è importante stabilire l'ambiente della camera.

Si vanno a creare tutte le condizioni per un'atmosfera ideale, viene quindi aspirata l'aria all'interno della camera e successivamente viene insufflato un gas nobile (inerte), al fine di ottenere un'atmosfera protettiva per evitare eventuali reazioni di ossidazione nella camera.

Una volta ottenuta l'atmosfera prestabilita, si inizia il programma termico di prima fusione riportato in tabella 16.

Tabella 16: Monocristallo B: programma termico di prima fusione

Potenza iniziale dei riscaldatori	Potenza finale dei riscaldatori	tempo
1000 [mV]	1650 [mV]	20 [h]

Nella camera viene raggiunta la temperatura di fusione della miscela di $Y_2 O_3$ e $Al_2 O_3$ che è inferiore a quella del $Y_2 O_3$; a questa temperatura non si forma la fase YAG perché i componenti posti nel crogiolo non sono presenti nelle opportune quantità stechiometriche.

- **Fase di seconda fusione**

Una volta effettuata la prima fusione, si procede con la seconda fase di alimentazione (Tab. 17):

Tabella 17: Monocristallo B: materie prime per la seconda fusione

$Y_2 O_3$	$Al_2 O_3$	$Nd_2 O_3$
278.48 [g]	219.44 [g]	19.54 [g]

Vengono create le condizioni ottimali di atmosfera protettiva mediante l'insufflaggio di un gas nobile. Viene quindi avviato il programma termico per la semina.

Si aumenta progressivamente la temperatura in modo da arrivare alla temperatura prestabilita in un determinato tempo. Il software che controlla il sistema di controllo regola di conseguenza la potenza del sistema di riscaldamento.

Il programma termico è sintetizzato nella tabella 18.

Con l'aumento progressivo della temperatura si forma la fase YAG nel fuso.

Tabella 18: Monocristallo B: programma termico per la semina

Potenza iniziale dei riscaldatori	Potenza finale dei riscaldatori	tempo
1000 [mV]	2070 [mV]	22 [h]

- **Fase di crescita**

La finestra di semina, ovvero la temperatura alla quale il seme viene immerso parzialmente nella massa fusa, è un parametro molto importante che va a definire la qualità del monocristallo. La finestra di semina può essere identificata sulla base di dati reperibili in letteratura; tuttavia ogni sistema di crescita ha la rispettiva finestra, dettata dalle caratteristiche dell'apparecchiatura e dall'esperienza.

La potenza dei riscaldatori e, quindi, anche la temperatura, aumentano fino al momento del "touch". Di conseguenza si ha un aumento della pressione interna della camera, che da 100 [mbar] iniziali sale a 469 [mbar].

Si riportano nella tabella 19 i dati rilevati al momento del touch.

Tabella 19: Monocristallo B: finestra di semina

Potenza	cella	pressione interna
2142 [mV]	3163.3 [g]	469 [mbar]

Si mantengono costanti le velocità di estrazione del monocristallo e la velocità di rotazione del seme per tutto il processo di crescita:

- velocità di estrazione del monocristallo $U_{st} = 0.42$ [mm/h];
- velocità di rotazione del seme $U_{sr} = 5.60$ [rpm].

Inizia la fase di crescita del monocristallo in cui si va formare il cono superiore. In questa fase si ha aumento progressivo del diametro fino alle dimensioni geometriche desiderate del semilavorato. Man mano che il diametro cresce, la velocità di crescita, ovvero quanta massa aggrega all'ora, aumenta. Il software deve quindi diminuire la potenza dei riscaldatori, in modo da abbassare la temperatura al fine di favorire l'aggregazione della massa del monocristallo. Questo fa sì che si abbia un aumento della velocità di crescita.

A inizio crescita sono stati rilevati i valori riportati nella tabella 20.

Tabella 20: Monocristallo B: inizio fase di crescita del cono superiore

Potenza [mV]	cella [g]	netto [g]	L_t [mm]	L_d [mm]	D_d [mm]	F_d [mm]	Gr [g/h]	pressione [mbar]
2142	3163.8	0.94	0.10	0	7	9.2	0.257	469

Alla fine della fase di crescita del cono superiore, sono stati rilevati i dati riportati nella tabella 21.

Tabella 21: Monocristallo B: fine fase di crescita del cono superiore

Potenza [mV]	cella [g]	netto [g]	L_t [mm]	L_d [mm]	D_d [mm]	F_d [mm]	Gr [g/h]	pressione [mbar]
2125	3310	146.58	39.5	8.5	34.19	32.18	4.47	402

In questa fase, la crescita del monocristallo ha seguito l'andamento teorico prestabilito. Si è rilevata una diminuzione della potenza e quindi della temperatura in camera, congruente con l'andamento teorico. La pressione in camera è diminuita di conseguenza.

La lunghezza a diametro che teoricamente dovrebbe essere pari a 0, rileva un valore > 0 , probabilmente a causa del software di controllo che anticipa l'inizio della fase di crescita a diametro costante.

Il diametro reale del monocristallo inizialmente è maggiore di quello desiderato a inizio crescita del cono superiore. A fine crescita del cono superiore è leggermente inferiore rispetto al diametro teorico stimato.

Inizia la fase a crescita a diametro costante. In questa fase la crescita deve avvenire con una velocità costante.

La potenza dei riscaldatori e, di conseguenza, la temperatura e la pressione all'interno della camera di crescita dovrebbero seguire un andamento teorico costante per tutta questa fase.

Si riportano diverse rilevazioni in questa fase riportate (*Tab. 22*) in modo da apprezzare l'evoluzione reale della crescita del monocristallo.

Anche in questo caso la lunghezza a diametro che teoricamente dovrebbe essere pari a 0, misura un valore maggiore, a causa dell'anticipo del conteggio da parte del software che gestisce il sistema.

Tabella 22: Monocristallo B: fase di crescita a diametro costante

Potenza [mV]	cella [g]	netto [g]	L_t [mm]	L_d [mm]	D_d [mm]	F_d [mm]	Gr [g/h]	pressione [mbar]
2113	3415.69	252.31	45.74	14.7	35	33.41	4.55	385
2108.78	3524.22	361.07	59.06	28.08	35	32.9	4.409	366
2102.98	3626.03	462.79	71.76	44.91	35	32.99	4.424	346
2098.1	3732.24	569.09	84.8	53.8	35	33.44	4.561	330
2094.15	3865.24	701.04	105.5	74.52	35	33.48	4.567	313
2090	3965.58	802.34	112.67	81.69	35	33.41	4.547	298
2087.6	4061.82	898.35	124.13	93.15	35	33.68	4.635	289

Durante questa fase, si nota una continua diminuzione della potenza dei riscaldatori e, di conseguenza, un andamento decrescente della temperatura e della pressione. Questo comportamento è in contrasto con l'andamento teorico studiato per questa fase, dove si dovrebbe avere potenza e temperatura costante.

Il diametro reale è leggermente inferiore rispetto a quello teorico per tutta la fase di crescita a diametro costante.

Inizia la fase finale del processo di crescita, in cui si va a formare il cono inferiore.

In questa fase si vuole ottenere una diminuzione progressiva del diametro. La velocità di crescita dovrà dunque essere decrescente, perché la massa che aggrega sarà sempre più piccola a causa della diminuzione del diametro.

L'andamento teorico prevede che ci sia un aumento della potenza dei riscaldatori, al fine di ottenere temperature progressivamente più elevate in modo da ottenere la diminuzione progressiva del diametro tipica del cono inferiore.

Si riportano, nelle tabelle 23 e 24, i dati relativi alle fasi di inizio e di fine crescita del cono inferiore.

Tabella 23: Monocristallo B: inizio fase di crescita del cono inferiore

Potenza [mV]	cella [g]	netto [g]	L_t [mm]	L_d [mm]	D_d [mm]	F_d [mm]	Gr [g/h]	pressione [mbar]
2084.76	4173.6	1010.52	137.37	106.39	34.35	33.53	4.589	276

Si riscontra una continua diminuzione, anche se più contenuta, della potenza dei riscaldatori e, quindi, della temperatura e della pressione nella camera.

Tabella 24: Monocristallo B: fine fase di crescita del cono inferiore

Potenza [mV]	cella [g]	netto [g]	L_t [mm]	L_d [mm]	D_d [mm]	F_d [mm]	Gr [g/h]	pressione [mbar]
2084	4288.81	1125.83	151.45	120.47	30.22	30.73	3.754	265

Questo andamento è opposto all'andamento teorico, dove la potenza dei riscaldatori e, quindi, la temperatura e la pressione all'interno della camera dovrebbero aumentare al fine di ottenere una diminuzione progressiva del diametro del monocristallo.

Il diametro reale del monocristallo è leggermente inferiore a quello teorico nella fase iniziale di crescita del cono inferiore, mentre a fine crescita diventa leggermente superiore.

Finito il processo di crescita, si è effettuato il processo di raffreddamento del monocristallo.

La non congruenza delle fasi di crescita a diametro costante e di crescita del cono inferiore rispetto all'andamento teorico può essere una conseguenza di eventuali difetti presenti nel monocristallo.

Possibili inclusioni di gas nel monocristallo fanno sì che si abbia una diminuzione della densità complessiva della massa che aggrega; di conseguenza la cella di carico misura una massa inferiore. Il software legge quindi dei valori inferiori di massa e diminuisce la potenza dei riscaldatori in modo da portarsi ai valori teorici previsti.

3.3.2 Risultati

L'evoluzione del diametro del monocristallo B durante la crescita è stata ricostruita attraverso uno script Matlab. In figura 61 e in figura 62 si può apprezzare l'evoluzione del diametro del monocristallo in 2D e in 3D. La fotografia del monocristallo B reale viene riportata in figura 63.

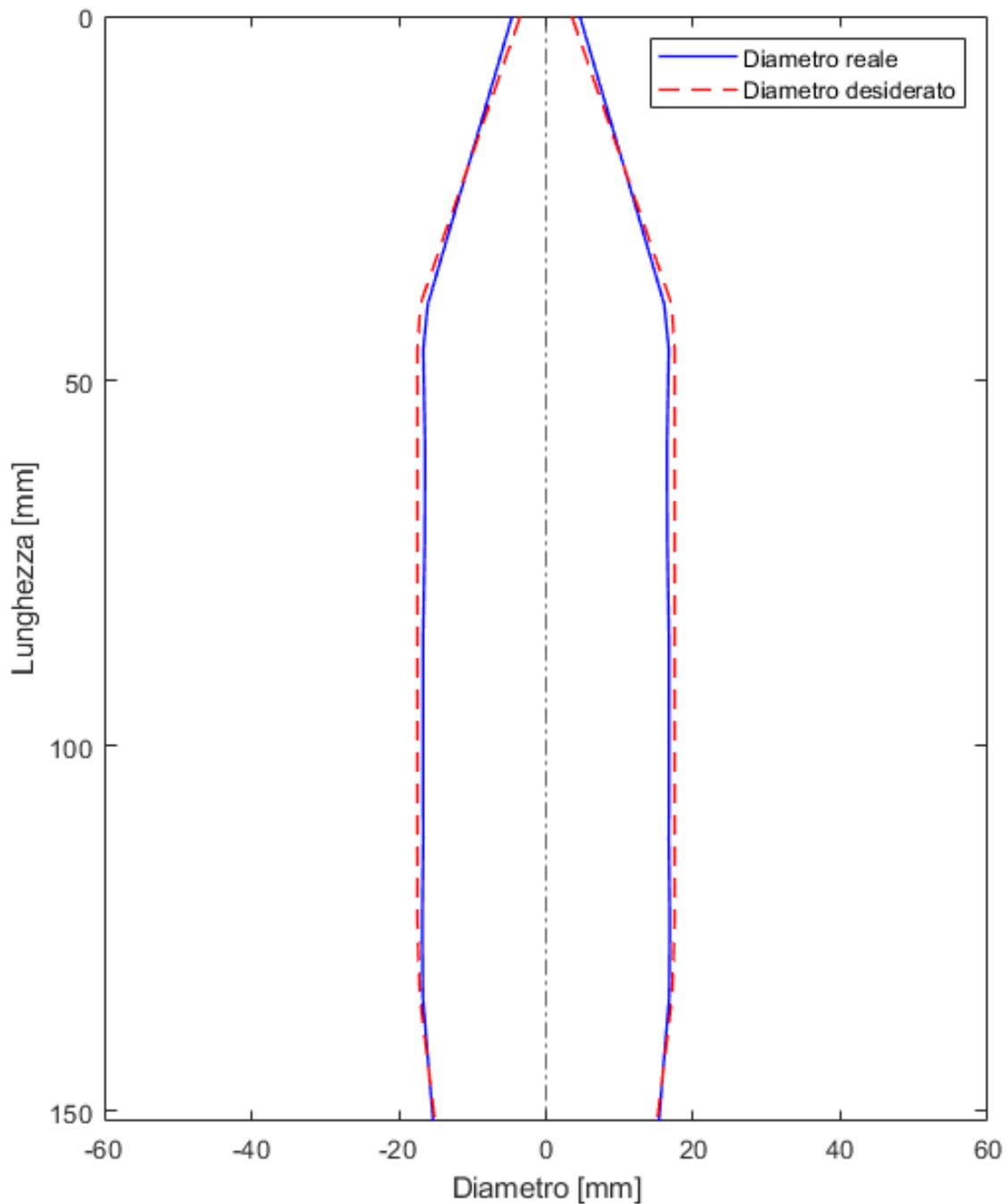


Figura 61: Evoluzione del diametro desiderato e del diametro reale del monocristallo B durante la crescita

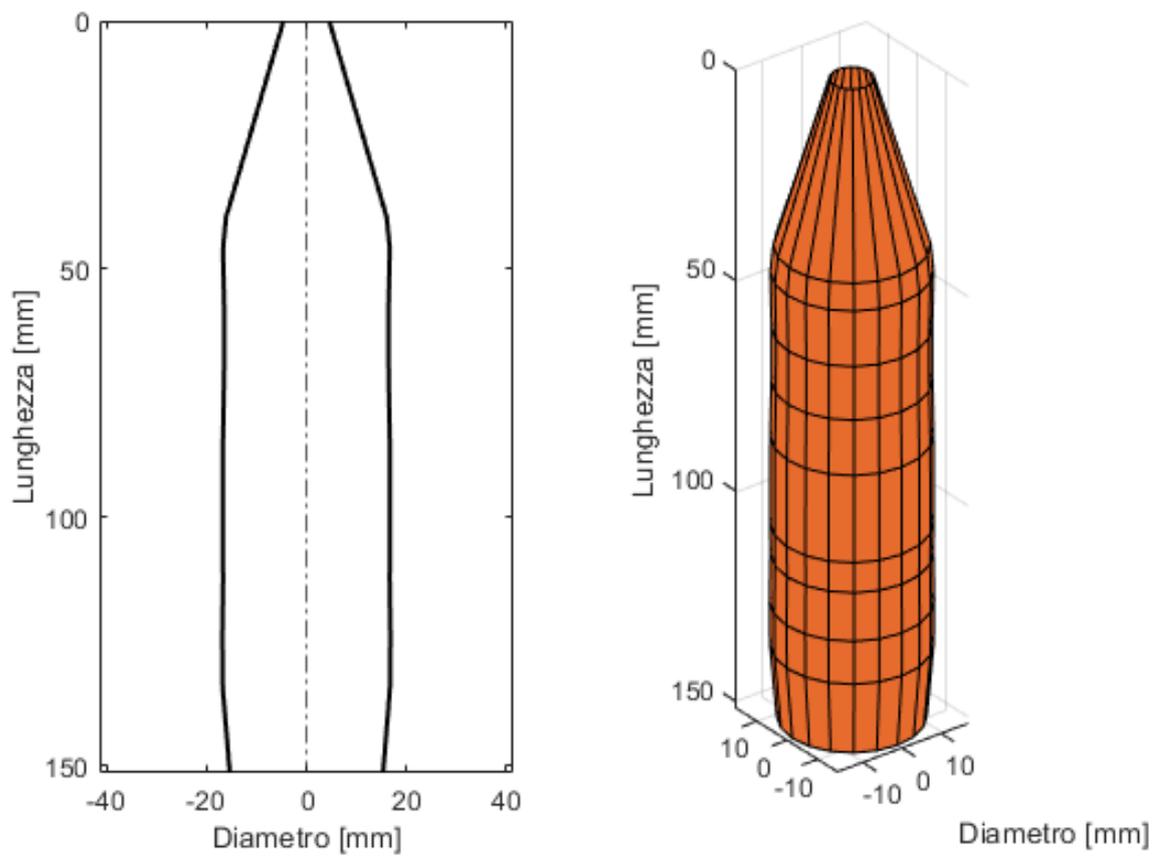


Figura 62: • a) Evoluzione del diametro reale del monocristallo B; • b) Rappresentazione 3D dell'evoluzione del diametro reale del monocristallo B

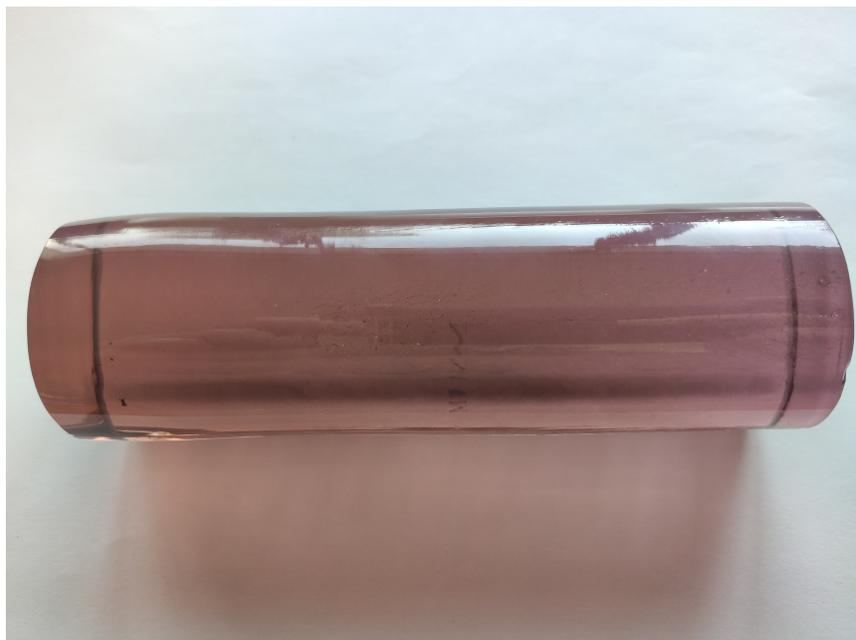


Figura 63: Monocristallo B

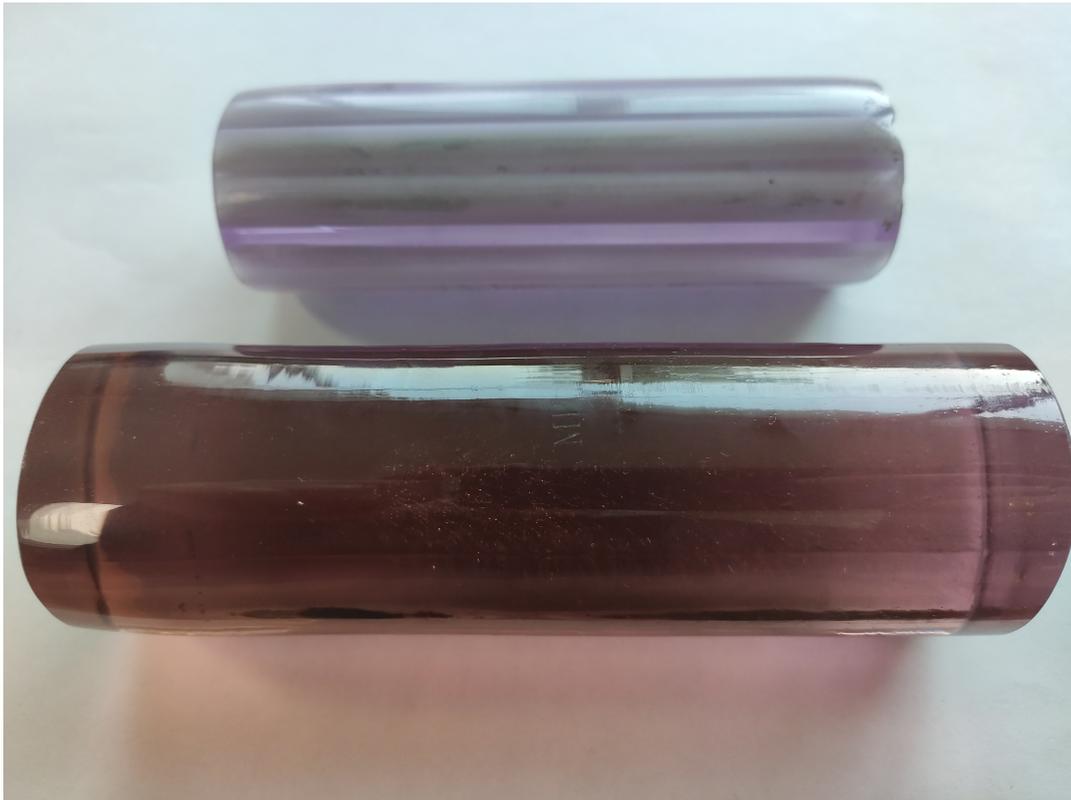


Figura 64: Confronto tra monocristallo A e monocristallo B

Il primo scale-up del monocristallo ha dato ottimi risultati dal punto di vista dimensionale.

Da un diametro di 27.5 [mm] del monocristallo A, si è passati a un diametro di 35 [mm] del monocristallo B.

Il monocristallo B si presenta con una colorazione non tipica del Nd:YAG che lo rende non utilizzabile dal punto di vista ottico.

In figura 64 si può osservare la differenza del colore del monocristallo B rispetto al monocristallo A.

Come prima analisi sono stati invitati dei campioni delle terre rare all'Università di Cagliari. Le analisi non hanno però rilevato nessun elemento che potesse evidenziare un'imputabilità sulla discromia visibile del monocristallo.

Trattandosi di una fase intermedia del processo di scale-up, non è stata eseguita un'analisi più approfondita imputando l'inquinamento del monocristallo allo specifico processo di crescita del monocristallo B.

3.4 Crescita monocristallo C: nuovo sistema termodinamico

Si prosegue con la scalabilità volumetrica dei monocristalli. Viene accresciuto il monocristallo C con un diametro desiderato di 40 [mm].

3.4.1 Processo di crescita

- **Calcolo teorico del riempimento del crogiolo**

Sono state calcolate le quantità di ossido di ittrio Y_2O_3 , di ossido di alluminio Al_2O_3 e di ossido di neodimio Nd_2O_3 teoriche da fondere nel crogiolo in rapporto stechiometrico (Tab 25), con una concentrazione di neodimio pari a $x = 0.9$ al fine di ottenere un monocristallo di Nd:YAG con concentrazione di neodimio dopante pari a 1.1 at.%.

Tabella 25: Monocristallo C: materie prime

Y_2O_3	Al_2O_3	Nd_2O_3
3603.28 [g]	2721.55 [g]	19.54 [g]

- **Fase di prima fusione**

Sono state poste nel crogiolo le quantità di materie prime riportate nella tabella 26.

Tabella 26: Monocristallo C: materie prime per la prima fusione

Y_2O_3	Al_2O_3	Nd_2O_3
3324.8 [g]	2502.11 [g]	0 [g]

Come nella crescita del monocristallo B, viene insufflato un gas nobile (inerte), così da generare un'atmosfera protettiva per evitare le reazioni di ossido-riduzione nella camera.

Una volta ottenuta l'atmosfera prestabilita, si inizia il programma termico di prima fusione riportato in tabella 27.

Tabella 27: Monocristallo C: programma termico di prima fusione

Potenza iniziale dei riscaldatori	Potenza finale dei riscaldatori	tempo
1000 [mV]	1650 [mV]	20 [h]

- **Fase di seconda fusione**

Una volta effettuata la prima fusione, si procede con la seconda alimentazione (Tab. 28):

Tabella 28: Monocristallo C: materie prime per la seconda fusione

Y_2O_3	Al_2O_3	Nd_2O_3
278.48 [g]	219.44 [g]	19.54 [g]

Vengono create le condizioni ottimali di atmosfera protettiva mediante l'insufflaggio di un gas nobile. Viene quindi avviato il programma termico per la semina.

Il software fornisce potenza ai riscaldatori aumentando progressivamente la temperatura all'interno della camera fino ad arrivare alle condizioni ottimali per la fase di semina.

Il corrispondente programma termico è descritto dalla tabella 29.

Tabella 29: Monocristallo C: programma termico per la semina

Potenza iniziale dei riscaldatori	Potenza finale dei riscaldatori	tempo
1000 [mV]	2000 [mV]	24 [h]

Con l'aumento progressivo della temperatura si forma la fase YAG nel fuso.

- **Fase di crescita**

Si immerge il seme nel fuso nelle condizioni prestabilite; si riportano nella tabella 30 i dati rilevati al momento del touch.

Tabella 30: Monocristallo C: finestra di semina

Potenza	cella	pressione interna
2169 [mV]	3158.3 [g]	462 [mbar]

Si mantengono le velocità di estrazione del monocristallo e la velocità di rotazione del seme costanti per tutto il processo di crescita:

- velocità di estrazione del monocristallo $U_{st} = 0.42$ [mm/h];
- velocità di rotazione del seme $U_{sr} = 5.60$ [rpm].

Inizia la fase di crescita del monocristallo in cui si va formare il cono superiore.

Si ha un aumento del diametro del monocristallo e quindi della massa da aggregare definita dalla velocità di crescita; il software diminuisce la potenza ai riscaldatori al fine di ottenere queste condizioni di crescita.

A inizio crescita sono stati rilevati i valori riportati nella tabella 31.

Tabella 31: Monocristallo C: inizio fase di crescita del cono superiore

Potenza [mV]	cella [g]	netto [g]	L_t [mm]	L_d [mm]	D_d [mm]	F_d [mm]	Gr [g/h]	pressione [mbar]
2168	3158.82	0.65	0	0	7	7.70	0.254	465

Alla fine della fase di crescita del cono superiore, sono stati rilevati i dati riportati nella tabella 32.

Tabella 32: Monocristallo C: fine fase di crescita del cono superiore

Potenza [mV]	cella [g]	netto [g]	L_t [mm]	L_d [mm]	D_d [mm]	F_d [mm]	Gr [g/h]	pressione [mbar]
2121	3394	207.05	24.15	4	41.33	38.8	6.451	388

È stato rispettato l'andamento teorico prestabilito. Si è rilevato una diminuzione della potenza e, quindi, della temperatura e della pressione nella camera.

Anche in questo caso, la lunghezza a diametro che teoricamente dovrebbe essere pari a 0, rileva un valore > 0 per gli stessi motivi della crescita del monocristallo B.

Il diametro reale del monocristallo è leggermente inferiore rispetto al diametro teorico stimato in questa fase.

Inizia la fase di crescita a diametro costante.

Si riportano diverse rilevazioni in questa fase (*Tab. 33*), in modo da apprezzare l'evoluzione reale della crescita del monocristallo.

Tabella 33: Monocristallo C: fase di crescita a diametro costante

Potenza [mV]	cella [g]	netto [g]	L_t [mm]	L_d [mm]	D_d [mm]	F_d [mm]	Gr [g/h]	pressione [mbar]
2117	3484.82	325.91	38.84	11.86	40	38.29	6.789	374
2110.36	3644.19	485.30	52.57	25.6	40	37.86	6.608	351
2103.6	3804.88	646.01	66.45	39.46	40	38.28	6.786	335
2098	3970.48	742.58	80.38	53.4	40	38.7	6.955	319
2093	4135.01	976.13	94.32	67.34	40	38.36	6.806	308
2087	4300.9	1141.93	108.33	81.35	40	38.56	6.908	294
2079	4529.67	1370.35	127.65	100.67	40	38.38	6.831	268

Come nella precedente crescita, si evidenzia una continua diminuzione della potenza dei riscaldatori e, di conseguenza, un andamento decrescente della temperatura. Non rispecchia l'andamento teorico che ci si aspettava, caratterizzato da valori di potenza e temperatura costanti.

Questo comportamento è attribuibile alle letture della velocità di crescita. In questa fase la velocità di crescita teorica dovrebbe essere costante e pari a $Gr = 4.85 [g/h]$. I dati riportano valori di velocità di crescita oscillanti, al di sotto del valore teorico per quasi l'intera totalità del processo di crescita a diametro costante. Questo porta il software a diminuire la potenza dei riscaldatori al fine di aumentare tale valore e riportarsi alle condizioni stabilite.

Il diametro reale è leggermente inferiore rispetto a quello teorico.

Inizia la fase finale del processo di crescita, in cui si va a formare il cono inferiore.

Si riportano, nelle tabelle 34 e 35, i dati relativi alle fasi di inizio e di fine crescita del cono inferiore.

Tabella 34: Monocristallo C: inizio fase di crescita del cono inferiore

Potenza [mV]	cella [g]	netto [g]	L_t [mm]	L_d [mm]	D_d [mm]	F_d [mm]	Gr [g/h]	pressione [mbar]
2075.9	4656.62	1497.8	138.48	111.5	39.17	38.01	6.665	254

Tabella 35: Monocristallo C: fine fase di crescita del cono inferiore

Potenza [mV]	cella [g]	netto [g]	L_t [mm]	L_d [mm]	D_d [mm]	F_d [mm]	Gr [g/h]	pressione [mbar]
2072.6	4793.12	1634.24	151.59	124.62	34.75	33.71	5.078	238

Si riscontra una continua diminuzione, anche se più contenuta, della potenza dei riscaldatori e, quindi, della temperatura e della pressione nella camera.

Si ripete il trend visto nella crescita del monocristallo B, in cui il comportamento reale è opposto a quello teorico.

Anche in questo caso il diametro reale del monocristallo è leggermente inferiore a quello teorico.

Finito il processo di crescita, si è effettuato il processo di raffreddamento del monocristallo. Il monocristallo presenta di nuovo la stessa colorazione del monocristallo B; si presume dunque la stessa fonte di inquinante.

3.4.2 Risultati

L'evoluzione del diametro del monocristallo C durante la crescita è stata ricostruita attraverso uno script Matlab. In figura 65 e in figura 66 si può apprezzare l'evoluzione del diametro del monocristallo in 2D e in 3D. La fotografia del monocristallo C reale viene riportata in figura 67.

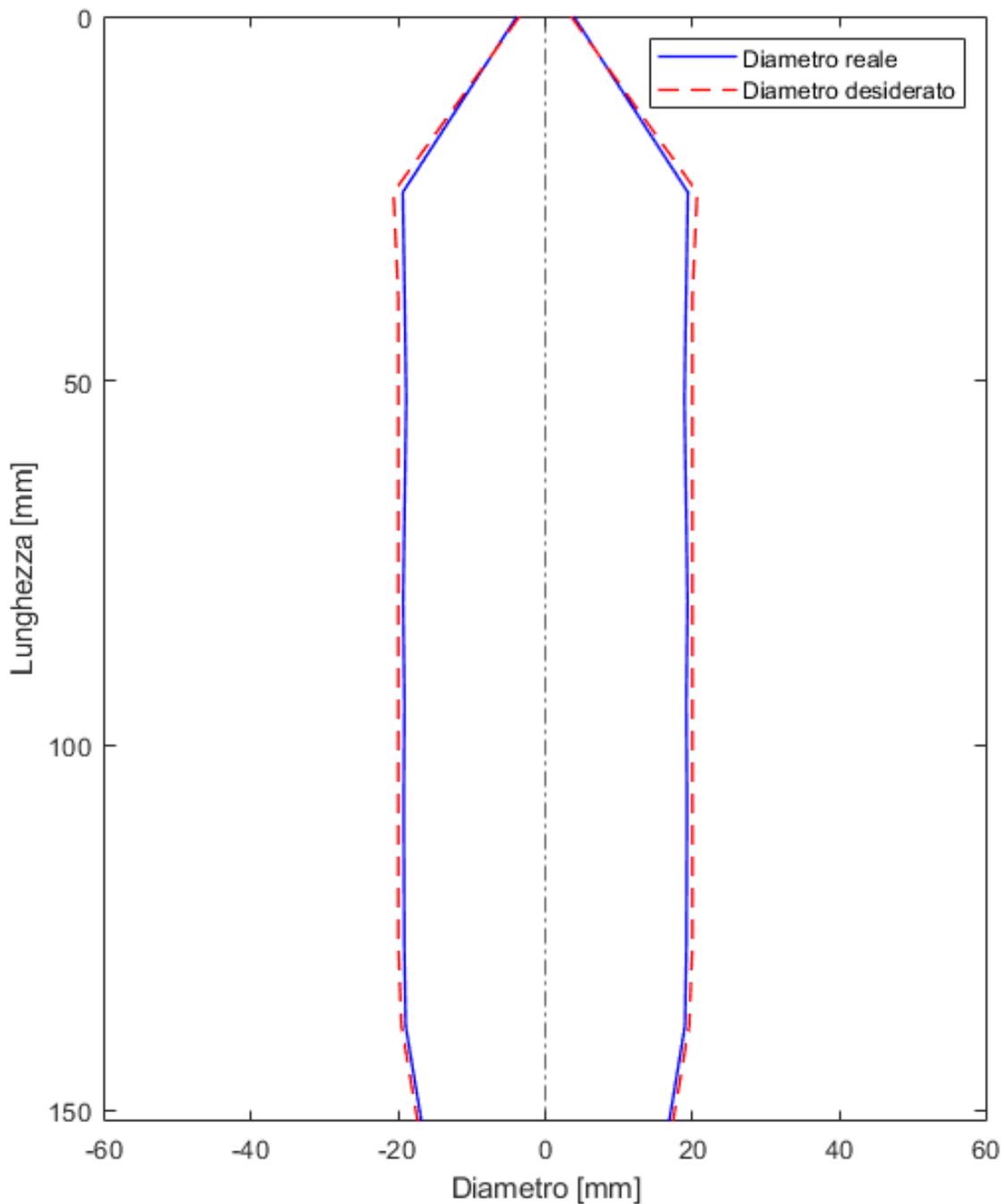


Figura 65: Evoluzione del diametro desiderato e del diametro reale del monocristallo C durante la crescita

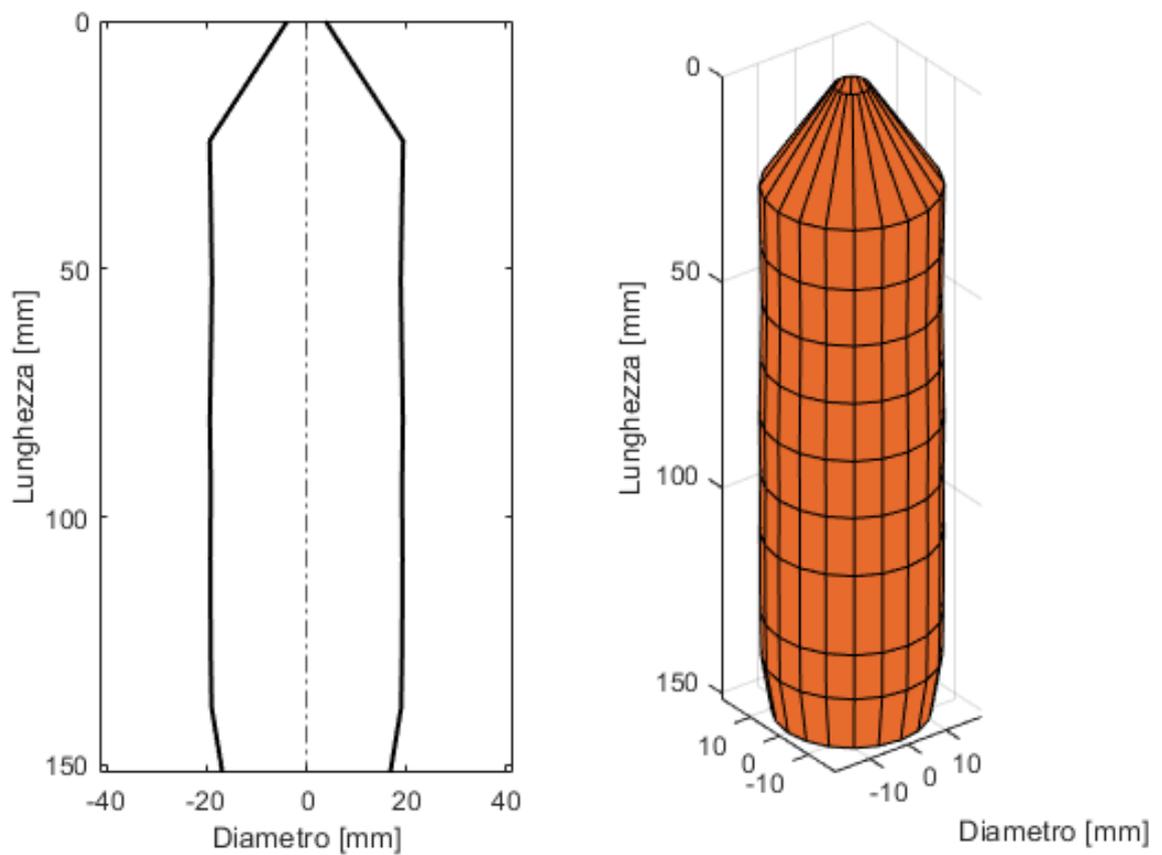


Figura 66: • a) Evoluzione del diametro reale del monocristallo C; • b) Rappresentazione 3D dell'evoluzione del diametro reale del monocristallo C



Figura 67: Monocristallo C

3.4.3 Analisi in laboratorio dei campioni

Al fine di identificare gli inquinanti presenti nel monocristallo C, sono stati analizzati 3 campioni del monocristallo C presso il dipartimento DISAT Politecnico di Torino. Sono state effettuate due tipi di analisi: un'analisi EDS e un'analisi ICP-MS.

3.4.3.1 Analisi EDS

La spettroscopia EDS (*Energy Dispersive X-ray Spectrometry*), è una tecnica che utilizza lo spettro a raggi x emesso da un campione solido bombardato da un fascio focalizzato di elettroni al fine di ottenere un'analisi chimica localizzata.

La generazione di raggi x è un processo suddiviso in due fasi. Nella prima fase, il fascio di elettroni che bombarda il campione trasferisce parte della sua energia agli atomi del campione analizzato. Questa energia fa sì che un elettrone venga eccitato e passi dal suo livello energetico ad un livello energetico più alto, lasciando una buca elettronica nella sua precedente posizione. La buca ha una carica positiva e attira quindi gli elettroni dai livelli energetici più alti. Quando uno di questi elettroni di un livello energetico più alto va ad occupare la buca elettronica in un livello con energia più bassa, la differenza di energia della transizione può essere rilasciata sotto forma di raggi x (*Fig. 68*). Il raggio x rappresenta la differenza di energia tra i due livelli; dipende dal numero atomico che è caratteristico per ogni elemento. Questo permette dunque di identificare l'elemento.

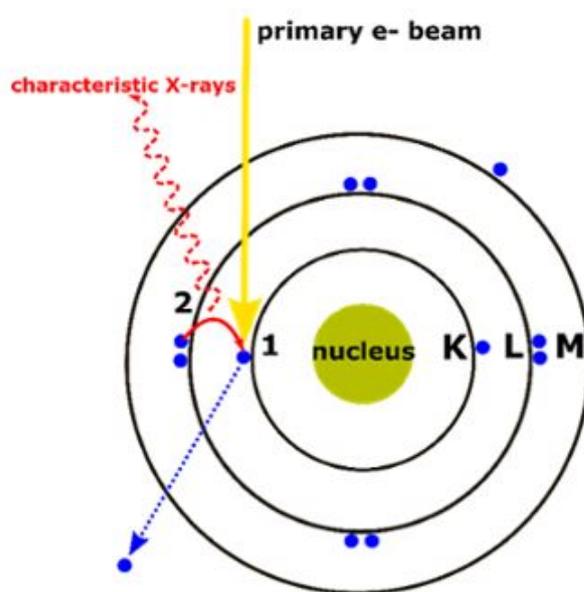


Figura 68: Il processo di formazione dei raggi x: 1) L'energia dovuta all'espulsione dell'elettrone lascia dietro di se una buca elettronica; 2) la sua posizione viene riempita da un altro elettrone da un livello energetico più alto viene emessa una radiazione X caratteristica [50]

Viene generato uno spettro a raggi x, dove nell'asse delle ascisse si riporta l'energia dei raggi x in $[keV]$, mentre nell'asse delle ordinate si riporta il numero dei conteggi, che identifica l'intensità dei picchi nello spettro. L'analisi qualitativa consiste nell'identificazione della posizione dei picchi nello spettro.

L'analisi quantitativa, che permette di determinare la concentrazione degli elementi presenti, comporta la misurazione delle intensità delle linee dello spettro per ogni elemento nel campione.

Si riportano i risultati dell'analisi EDS effettuata in laboratorio al Politecnico di Torino delle sezioni superiore e trasversale dei 3 campioni nelle figure 69, 70, 71, 72, 73 e 74.

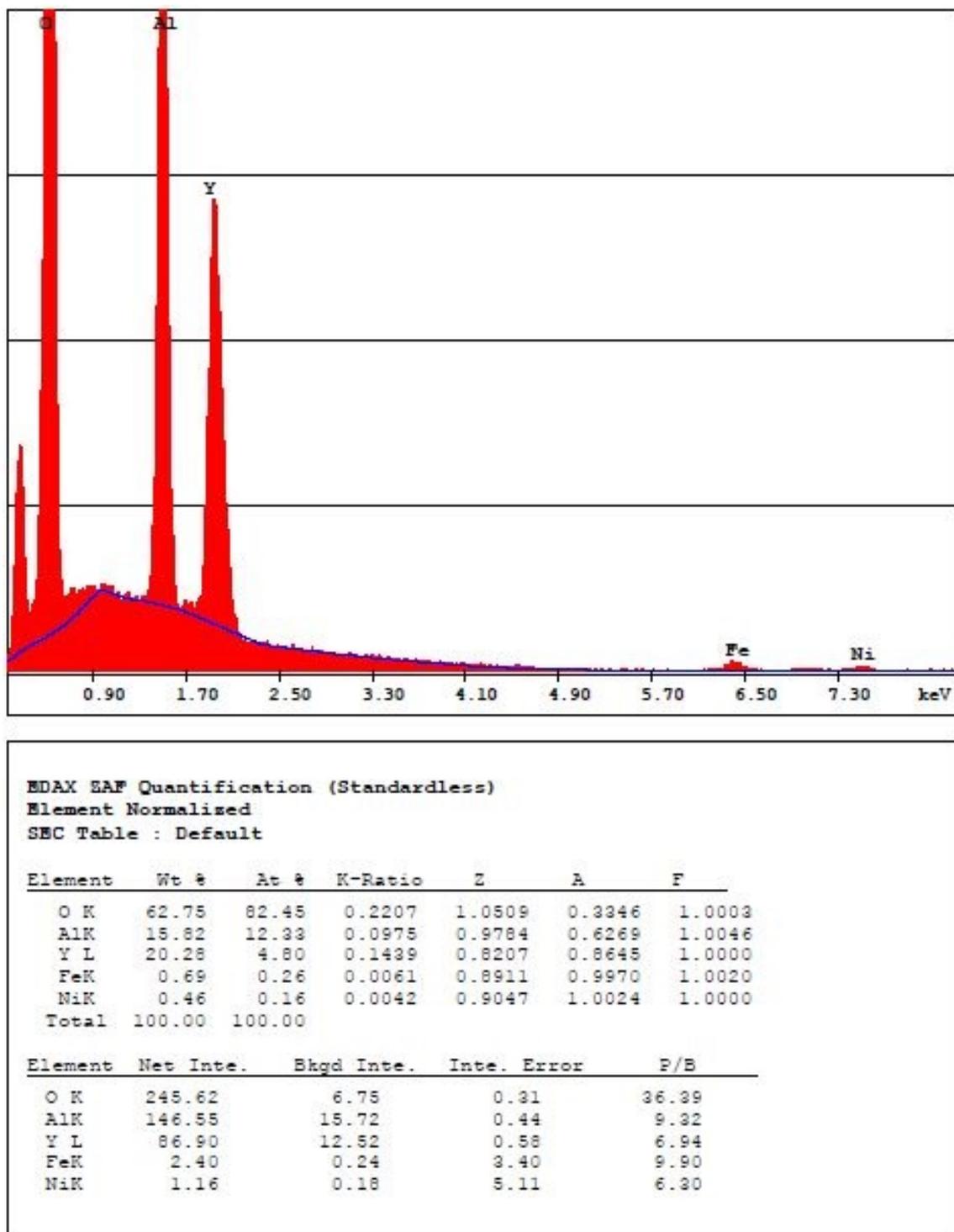


Figura 69: Spettrogramma EDS della sezione trasversale del campione 1

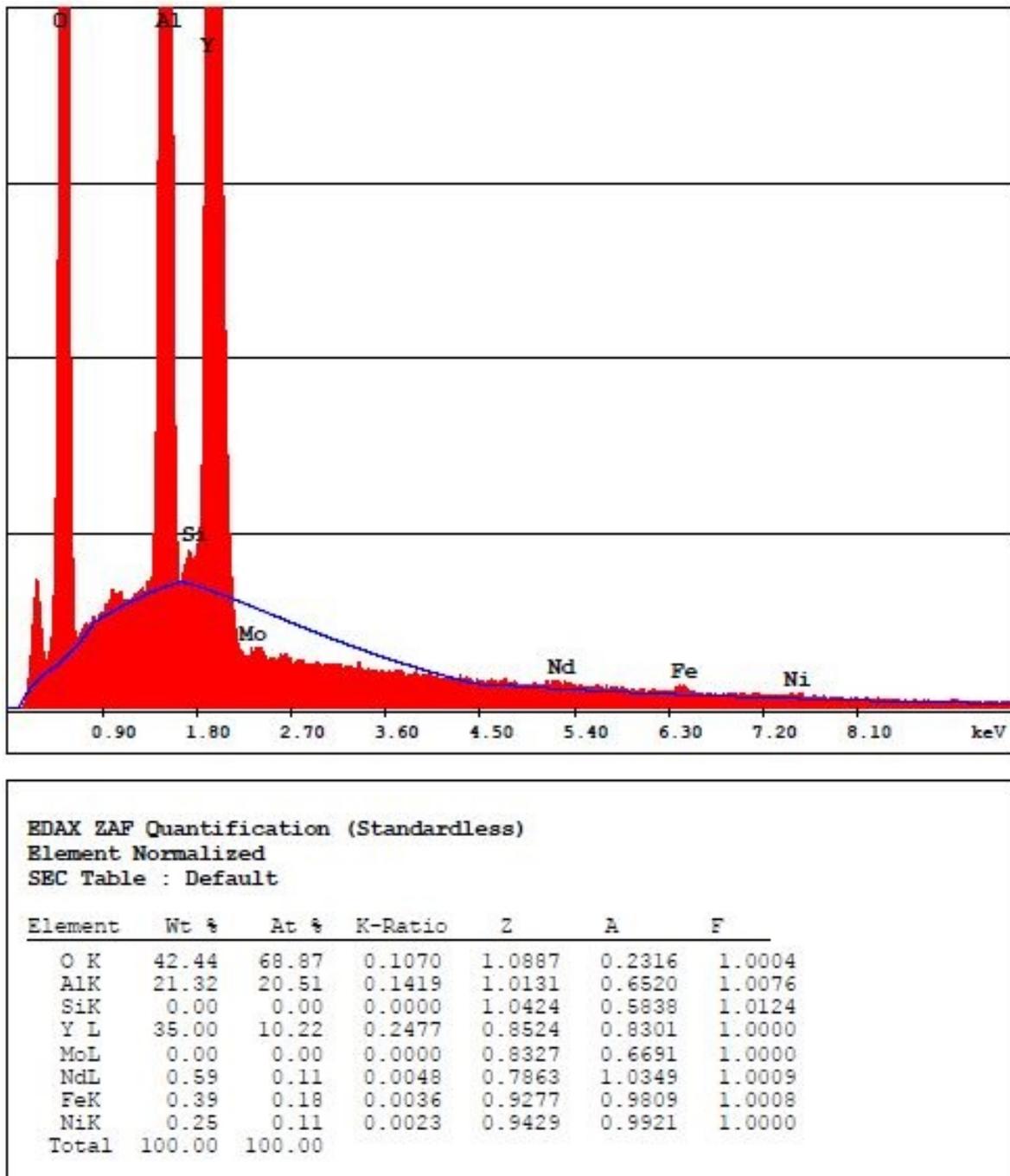


Figura 70: Spettrogramma EDS della sezione superiore del campione 1

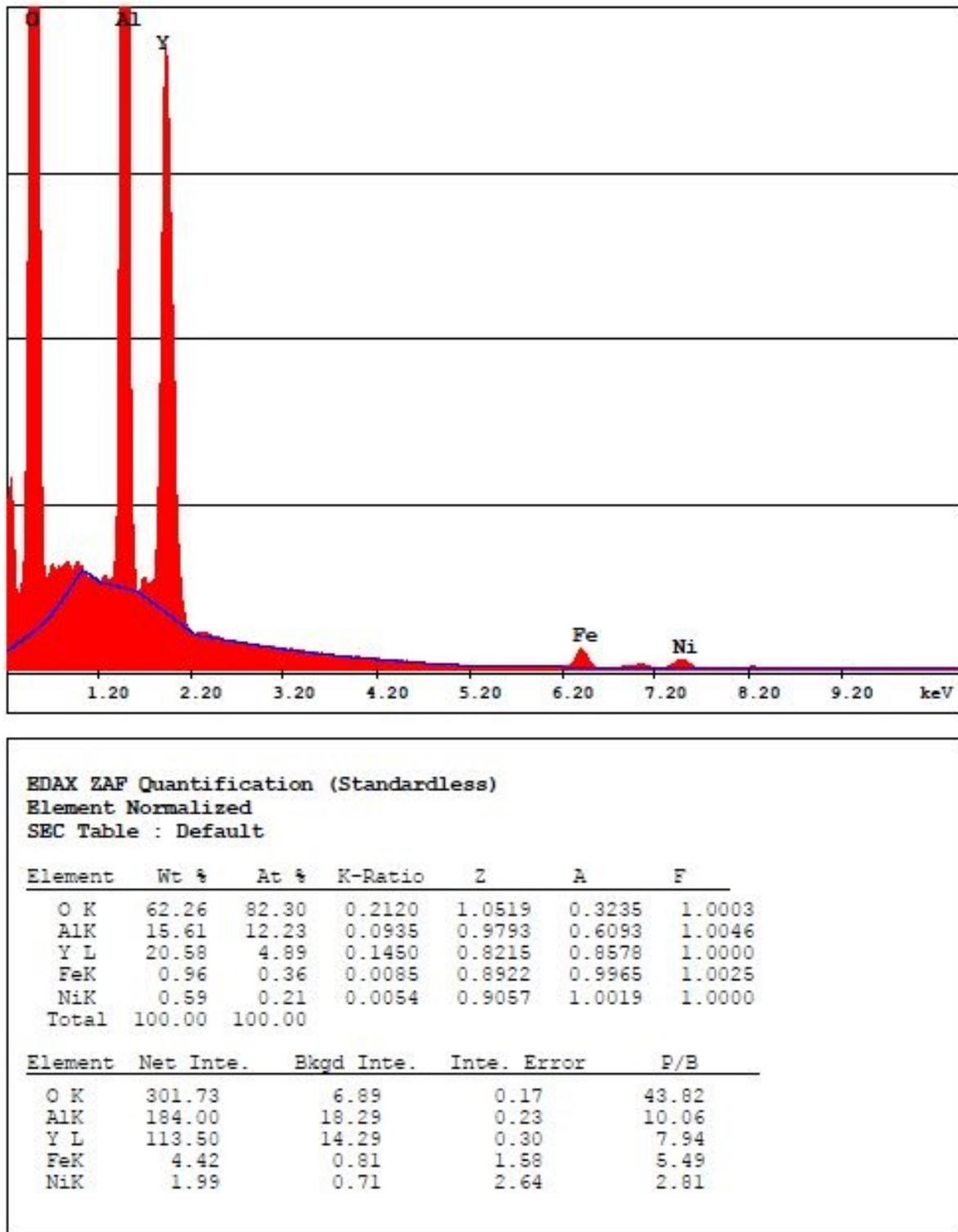


Figura 71: Spettrogramma EDS della sezione trasversale del campione 2

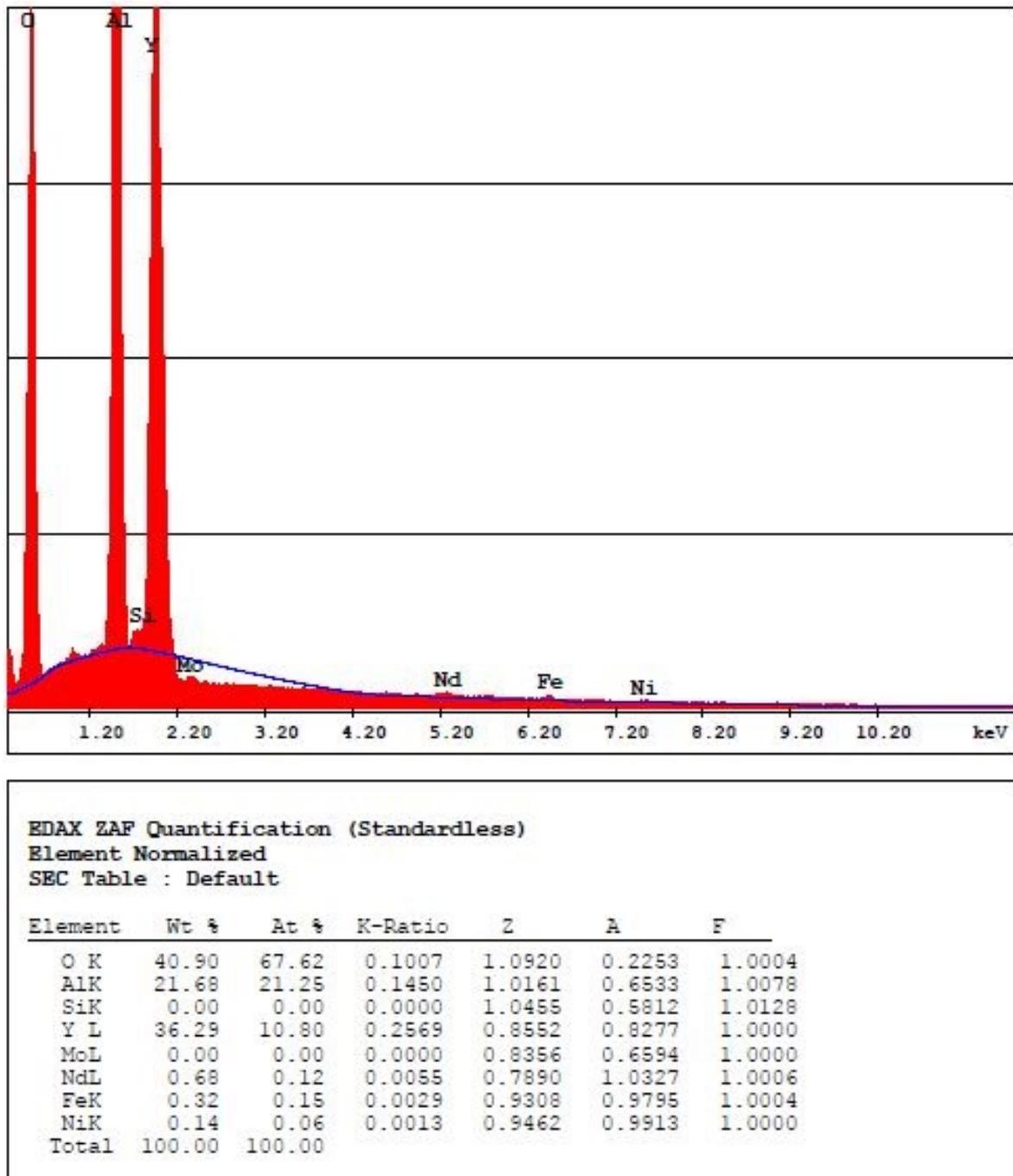


Figura 72: Spettrogramma EDS della sezione superiore del campione 2

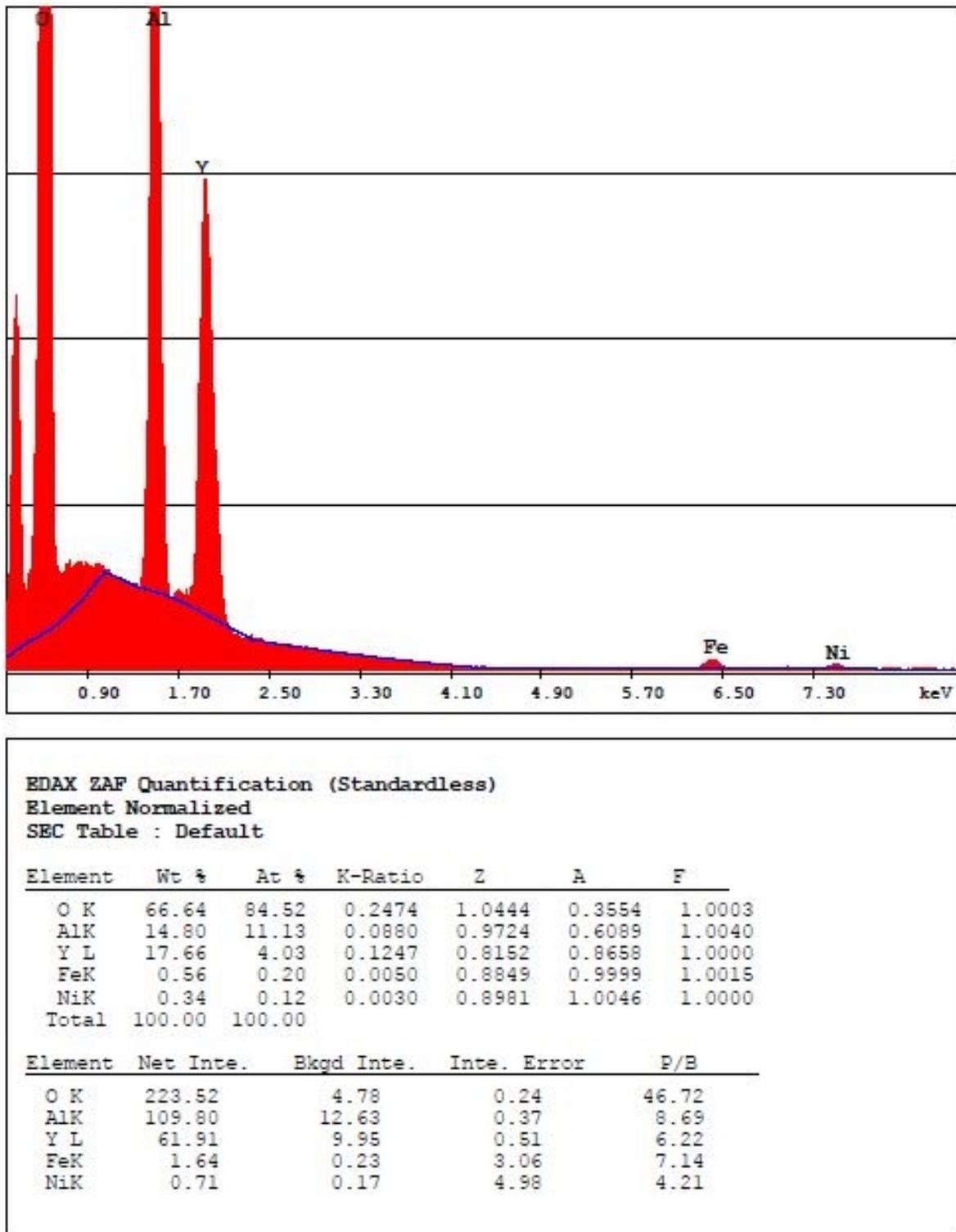


Figura 73: Spettrogramma EDS della sezione trasversale del campione 3

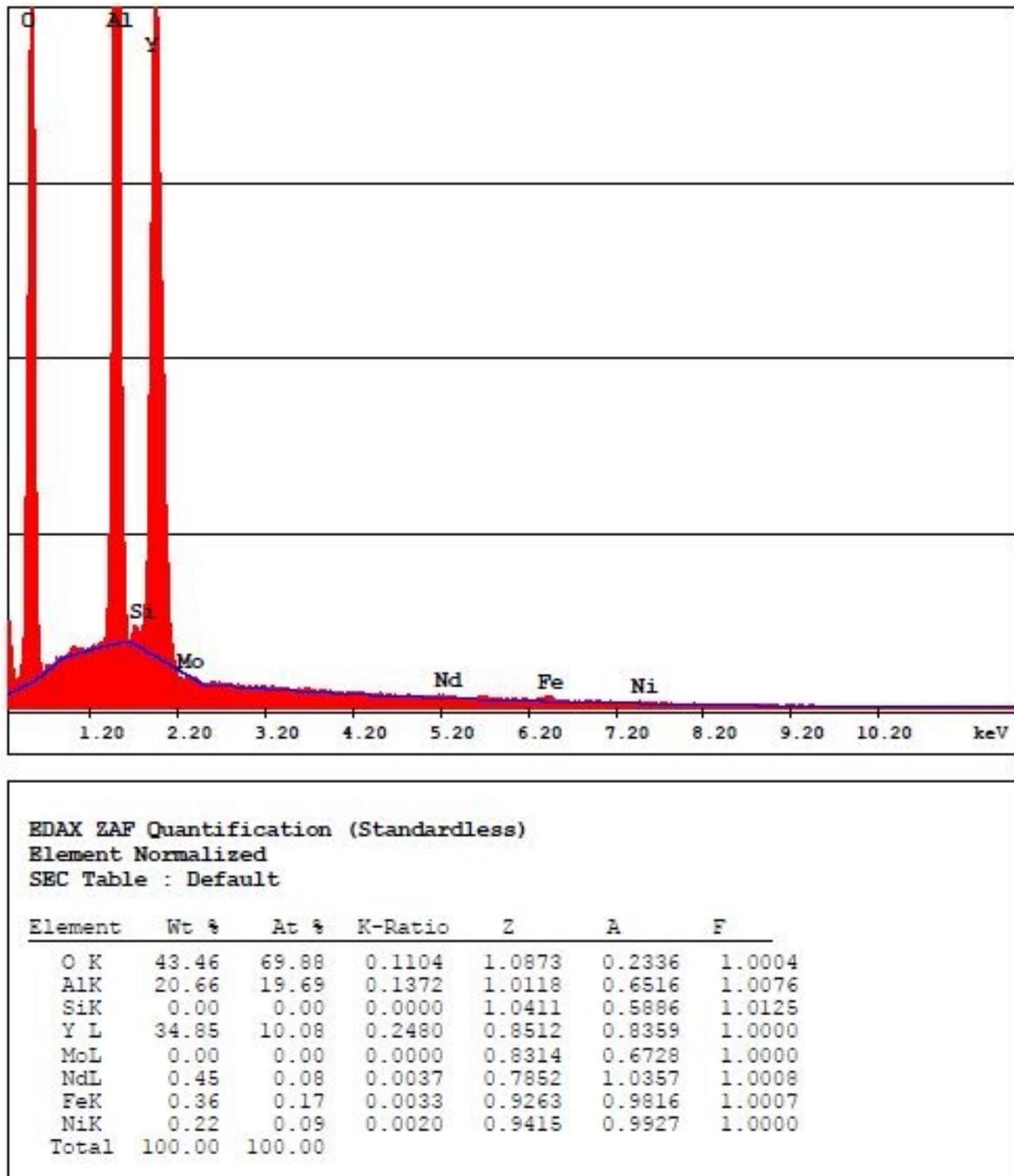


Figura 74: Spettrogramma EDS della sezione superiore del campione 3

Nella tabella 36 si riporta la concentrazione degli elementi trovati nei diversi campioni in percentuale atomica.

Tabella 36: Elementi in percentuale atomica *at.%* nei campioni Nd:YAG

<i>at.%</i>	YAG-1 sup	YAG-2 sup	YAG-3 sup	YAG-1 cross	YAG-2 cross	YAG-3 cross
Al	20.15	21.25	19.69	12.33	12.23	11.13
Y	10.22	10.80	10.08	4.80	2.89	4.03
Nd	0.11	0.12	0.08	0	0	0
Mo	0	0	0	0	0	0
Si	0	0	0	0	0	0
Fe	0.18	0.15	0.17	0.26	0.36	0.20
Ni	0.11	0.06	0.09	0.16	0.21	0.12

In tabella 37 si riporta il rapporto tra gli ioni di neodimio e gli ioni di ittrio nei 3 campioni, in modo da poter apprezzare la concentrazione di neodimio nel monocristallo.

Tabella 37: Concentrazione del neodimio dopante

	YAG-1 sup	YAG-2 sup	YAG-3 sup	YAG-1 cross	YAG-2 cross	YAG-3 cross
<i>Nd/Y</i>	0.01	0.01	0.01	0	0	0
<i>Nd/Y %</i>	1.08	1.11	0.79	0	0	0

L'analisi EDS ha riportato una composizione elementare dello YAG disomogenea.

Sono stati identificati quattro elementi inquinanti non facenti parte degli elementi della fase YAG.

Gli inquinanti trovati sono il ferro *Fe*, il nichel *Ni*, il molibdeno *Mo* e il silicio *Si*. Il che fa presupporre un inquinamento derivante con ogni probabilità dalla vaporizzazione da un componente metallico, in acciaio.

3.4.3.2 Analisi ICP-MS

L'analisi ICP-MS (*Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry*) è una tipologia di spettrometria di massa utilizzata per determinare diverse sostanze inorganiche presenti in concentrazioni inferiori ad una parte per miliardo.

La tecnica ICP-MS combina l'utilizzo di una torcia al plasma al fine di produrre la ionizzazione e di uno spettrometro di massa per la separazione e identificazione degli ioni.

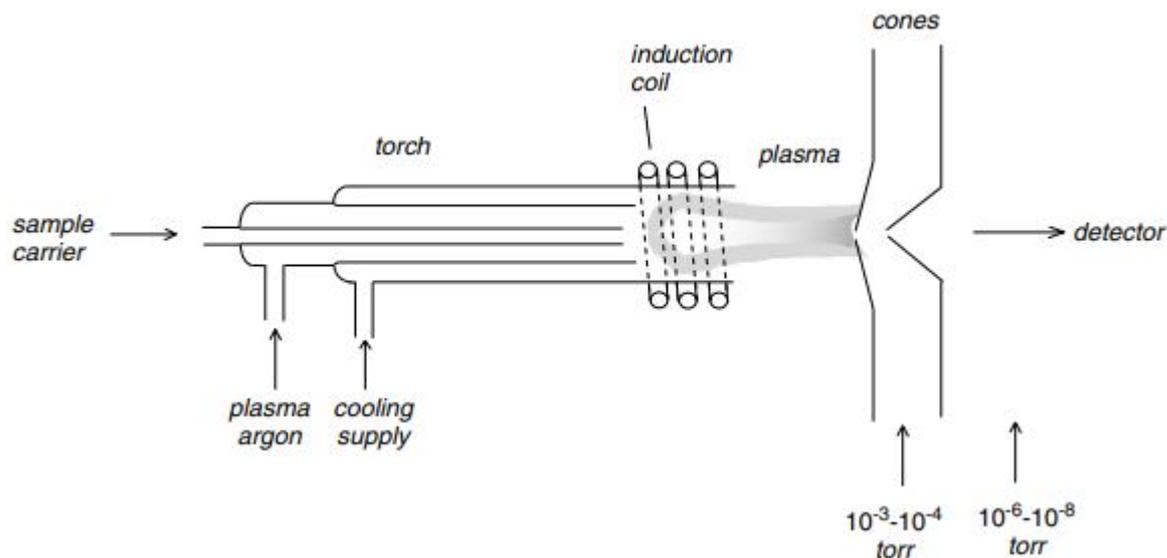


Figura 75: Schematizzazione ICP-MS [51]

I campioni devono essere introdotti nella torcia in forma gassosa o di aerosol.

I campioni solidi devono essere polverizzati e solubilizzati, in modo da essere nebulizzati e trasportati nella torcia tramite il flusso di un gas (argon).

La torcia consiste in una bobina a induzione in rame avvolta attorno ad una struttura concentrica in quarzo. L'argon viene scaldato attraverso un generatore a radiofrequenze che fornisce potenza alla bobina fino a temperature di 6000 [°C], alla quale viene generato il plasma.

Una volta iniettato il campione, le elevate temperature del plasma causano l'atomizzazione del campione. Successivamente si ha ionizzazione degli atomi, così che essi possano essere individuati dallo spettrometro di massa.

Gli ioni, prima di arrivare allo spettrometro di massa, attraversano un'interfaccia.

L'interfaccia, attraverso due step, permette la riduzione della pressione del gas, in modo che esso possa entrare nello spettrometro di massa ad una pressione e temperatura stabilita.

Giunti nello spettrometro di massa, gli ioni vengono separati in funzione del loro rapporto massa-carica mediante un analizzatore di massa a quadrupolo e viene prodotto un segnale proporzionale alla concentrazione. La concentrazione può essere determinata tramite calibrazione con standard.

Un campione del monocristallo C è stato solubilizzato con un attacco acido in una miscela acido fluoridrico-nitrico-solfurico. Dopo diluizione, la soluzione è stata alimentata nell'ICP-MS.

L'analisi, oltre a evidenziare la presenza di Al, Y e in minima quantità di Nd, ha confermato consistente inquinamento di Fe.

3.4.3.3 Indagine inquinanti

Identificati gli inquinanti presenti nel monocristallo, è stata svolta un'indagine a ritroso al fine di trovare le eventuali fonti di inquinante.

Sono state analizzate le materie prime andando a verificare la purezza di queste ultime attraverso la scheda tecnica inviata dal fornitore.

Questa possibile fonte di inquinante è stata scartata dalle ipotesi poiché il fornitore ha garantito l'elevata qualità delle materie prime, che sono state inoltre utilizzate per altre crescite precedenti nella quale non si è riscontrato questo tipo di inquinamento.

È stata analizzata la scheda tecnica del gas nobile utilizzato. Anche in questo caso il fornitore garantisce l'elevata purezza del gas. Eventuali possibili inquinanti nel gas sarebbero comunque in *ppm* (parti per milione) e non dovrebbero inficiare la qualità del monocristallo. Come nel caso precedente, lo stesso gas nobile è stato utilizzato in precedenti crescite senza rilevare questo tipo di inquinamento. Anche in questo caso si è ritenuto che il gas non sia la fonte di inquinamento.

Rispetto alle crescite precedenti è stato modificato il sistema termodinamico, con annessa la camera di crescita.

Da un'attenta analisi dell'interno della camera sono state notate delle erosioni nel rivestimento della camera.

È stata controllata la scheda tecnica della camera richiesta al fornitore ed è stato constatato che la camera presentava diversi componenti, tra cui il rivestimento stesso della camera, in lega metallica (acciaio). Sono stati riscontrati gli stessi elementi trovati come inquinanti nel monocristallo.

Si è concluso che nel nuovo sistema termodinamico, il forte irraggiamento abbia innescato delle azioni di ossido-riduzione nel rivestimento della camera.

È stata applicata al rivestimento interno della camera una schermatura in modo che l'irraggiamento non andasse ad erodere il rivestimento della camera, al fine di evitare l'inquinamento del monocristallo riscontrato nelle due precedenti crescite.

3.5 Crescita monocristallo D: nuovo sistema termodinamico

3.5.1 Processo di crescita

- **Calcolo teorico di riempimento del crogiolo**

Le quantità di materie prime, da fondere nel crogiolo, vengono riportate nella tabella 38.

Tabella 38: Monocristallo D: materie prime

$Y_2 O_3$	$Al_2 O_3$	$Nd_2 O_3$
3603.28 [g]	2721.55 [g]	19.54 [g]

- **Fase di prima fusione**

Sono state poste nel crogiolo le quantità di materie prime riportate nella tabella 39.

Tabella 39: Monocristallo D: materie prime per la prima fusione

$Y_2 O_3$	$Al_2 O_3$	$Nd_2 O_3$
3324.8 [g]	2502.11 [g]	0 [g]

Una volta ottenuta l'atmosfera prestabilita, si inizia il programma termico di prima fusione riportato in tabella 40.

Tabella 40: Monocristallo D: programma termico di prima fusione

Potenza iniziale dei riscaldatori	Potenza finale dei riscaldatori	tempo
1000 [mV]	1650 [mV]	20 [h]

- **Fase di seconda fusione**

Una volta effettuata la prima fusione, si procede con la seconda alimentazione (Tab. 41).

Tabella 41: Monocristallo D: materie prime per la seconda fusione

$Y_2 O_3$	$Al_2 O_3$	$Nd_2 O_3$
278.48 [g]	219.44 [g]	19.54 [g]

Vengono create le condizioni ottimali di atmosfera protettiva mediante l'inserimento di un gas nobile. Viene quindi avviato il programma termico per la semina.

Il programma termico utilizzato è descritto nella tabella 42.

Tabella 42: Monocristallo D: programma termico per la semina

Potenza iniziale dei riscaldatori	Potenza finale dei riscaldatori	tempo
1000 [mV]	2050 [mV]	24 [h]

- **Fase di crescita**

Si riportano nella tabella 43 i dati rilevati al momento del touch.

Tabella 43: Monocristallo D: finestra di semina

Potenza	cella	pressione interna
2179 [mV]	3186.9 [g]	458 [mbar]

Si mantengono le velocità di estrazione del monocristallo e la velocità di rotazione del seme costanti per tutto il processo di crescita:

- velocità di estrazione del monocristallo $U_{st} = 0.42$ [mm/h];
- velocità di rotazione del seme $U_{sr} = 5.60$ [rpm].

A inizio crescita sono stati rilevati i valori riportati nella tabella 44.

Tabella 44: Monocristallo D: inizio fase di crescita del cono superiore

Potenza [mV]	cella [g]	netto [g]	L_t [mm]	L_d [mm]	D_d [mm]	F_d [mm]	Gr [g/h]	pressione [mbar]
2173	3192.2	3.24	0	0	6.6	15.68	0.855	464

Alla fine della fase di crescita del cono superiore, sono stati rilevati i dati riportati nella tabella 45.

Tabella 45: Monocristallo D: fine fase di crescita del cono superiore

Potenza [mV]	cella [g]	netto [g]	L_t [mm]	L_d [mm]	D_d [mm]	F_d [mm]	Gr [g/h]	pressione [mbar]
2118	3920.4	761	91.29	3.56	47.50	45.43	8.252	379

Si può notare inizialmente un diametro reale maggiore rispetto a quello teorico all'inizio della crescita. Questo valore va ad assestarsi nell'intorno del valore teorico a fine crescita del cono superiore, rimanendo leggermente al di sotto del valore teorico.

Inizia la fase di crescita a diametro costante.

Si riportano diverse rilevazioni in questa fase (*Tab. 46*), in modo da apprezzare l'evoluzione reale della crescita del monocristallo.

Tabella 46: Monocristallo D: fase di crescita a diametro costante

Potenza [mV]	cella [g]	netto [g]	L_t [mm]	L_d [mm]	D_d [mm]	F_d [mm]	Gr [g/h]	pressione [mbar]
2105	4051.45	892.45	100.27	12.53	48	47.4	9.239	363
2112	4121	962.7	109.62	21.88	48	47.64	9.323	360
2114	4269.4	1110.6	118.99	31.26	48	47.82	9.456	351
2119	4452.8	1293.8	128.38	40.65	48	47.63	9.282	343
2126	4639	1480.23	137.82	50.08	48	48.56	9.779	340
2134	4834.2	1675.2	147.26	59.534	48	49	9.996	333
2152	5024	1865.2	156.74	69.01	48	47.41	9.215	331

Il valore del diametro reale ha un andamento oscillante intorno al valore teorico.

La velocità di crescita si mantiene all'incirca costante, il che rispecchia l'andamento teorico studiato per questa fase.

La potenza dei riscaldatori aumenta leggermente come nel caso della crescita del monocristallo A, in modo da contrastare le possibili perdite di pressione nella camera. I valori di pressione diminuiscono in maniera contenuta.

Inizia la fase finale del processo di crescita, in cui si va a formare il cono inferiore.

Si riportano, nelle tabelle 47 e 48, i dati relativi alle fasi di inizio e di fine crescita del cono inferiore.

Tabella 47: Monocristallo D: inizio fase di crescita del cono inferiore

Potenza [mV]	cella [g]	netto [g]	L_t [mm]	L_d [mm]	D_d [mm]	F_d [mm]	Gr [g/h]	pressione [mbar]
2157	5149.1	1990.1	166.12	78.39	47.39	46.95	9.019	329

Tabella 48: Monocristallo D: fine fase di crescita del cono inferiore

Potenza [mV]	cella [g]	netto [g]	L_t [mm]	L_d [mm]	D_d [mm]	F_d [mm]	Gr [g/h]	pressione [mbar]
2194	5223	2084	179.06	91.33	44.71	43.55	7.41	333

Si ha un aumento della potenza dei riscaldatori e un leggero aumento della pressione. È congruente con l'andamento teorico.

Anche in questo caso il diametro reale del monocristallo è leggermente inferiore a quello teorico.

Finito il processo di crescita, si è effettuato il processo di raffreddamento del monocristallo.

Il monocristallo D si presenta con una colorazione tipica del Nd:YAG.

La fonte di inquinante dei monocristalli B e C è stata confermata essere il rivestimento interno della camera.

3.5.2 Risultati

L'evoluzione del diametro del monocristallo D durante la crescita è stata ricostruita attraverso uno script Matlab. In figura 76 e in figura 77 si può apprezzare l'evoluzione del diametro del monocristallo in 2D e in 3D. La fotografia del monocristallo D reale viene riportata in figura 78.

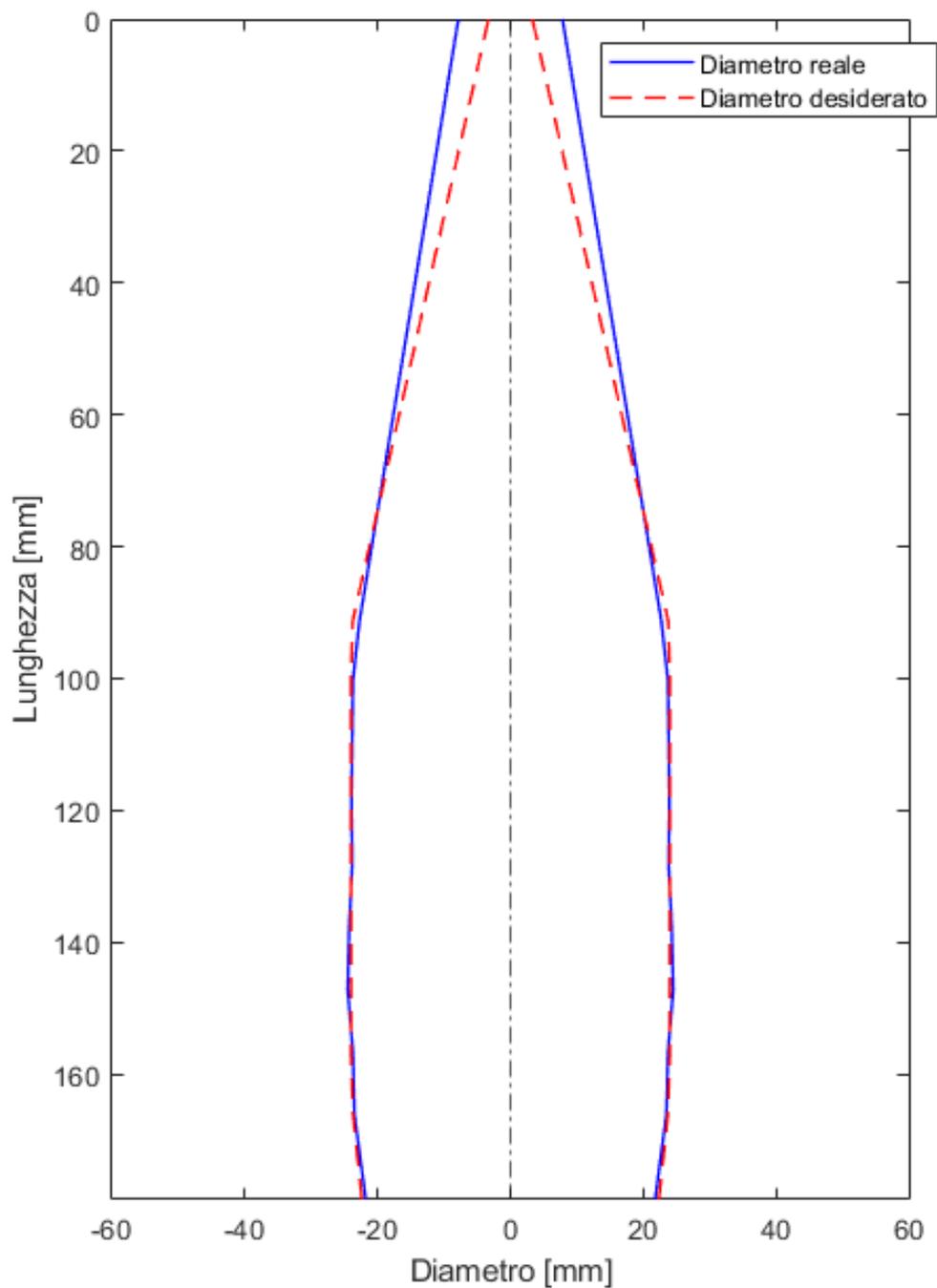


Figura 76: Evoluzione del diametro desiderato e del diametro reale del monocristallo D durante la crescita

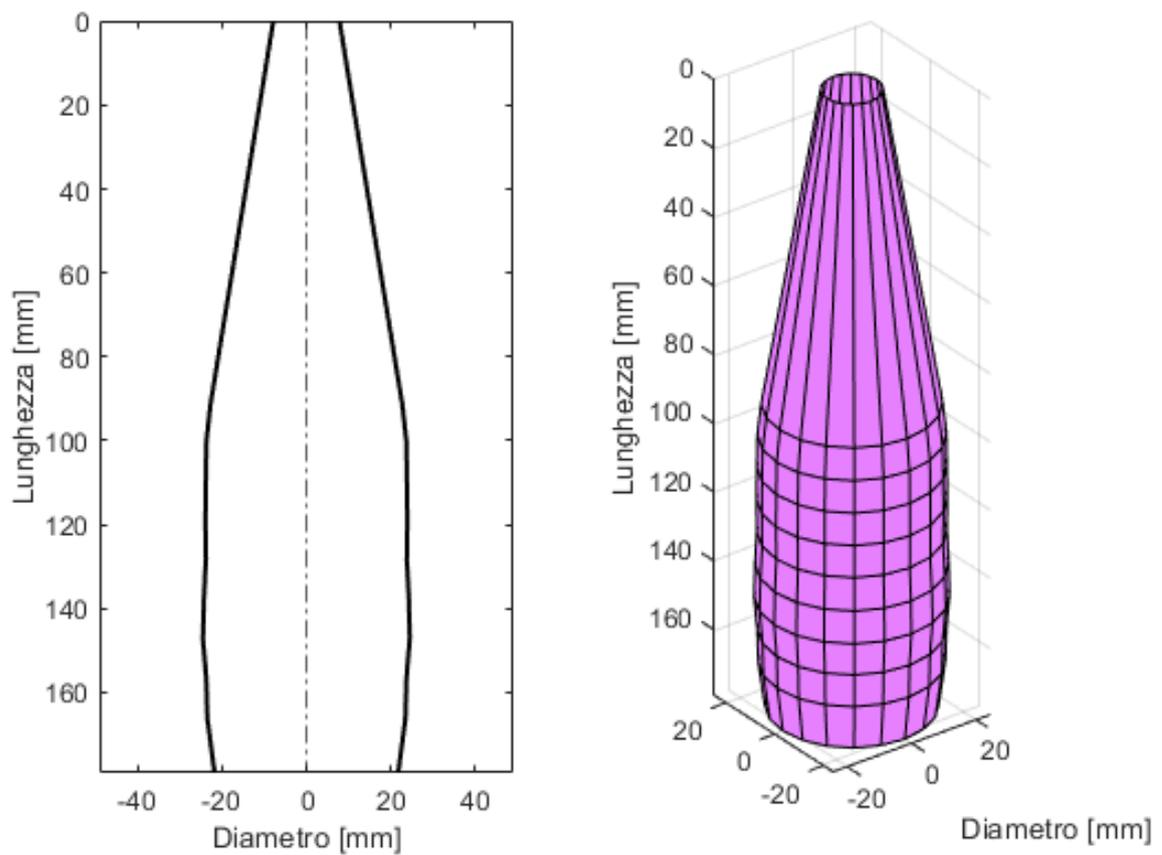


Figura 77: • a) Evoluzione del diametro reale del monocristallo D; • b) Rappresentazione 3D dell'evoluzione del diametro reale del monocristallo D



Figura 78: Monocristallo D

3.6 Evoluzione della scalabilità volumetrica dei monocristalli

Il confronto tra l'evoluzione del diametro durante la crescita dei diversi monocristalli è stato ricostruito attraverso uno script Matlab (*Fig. 79*).

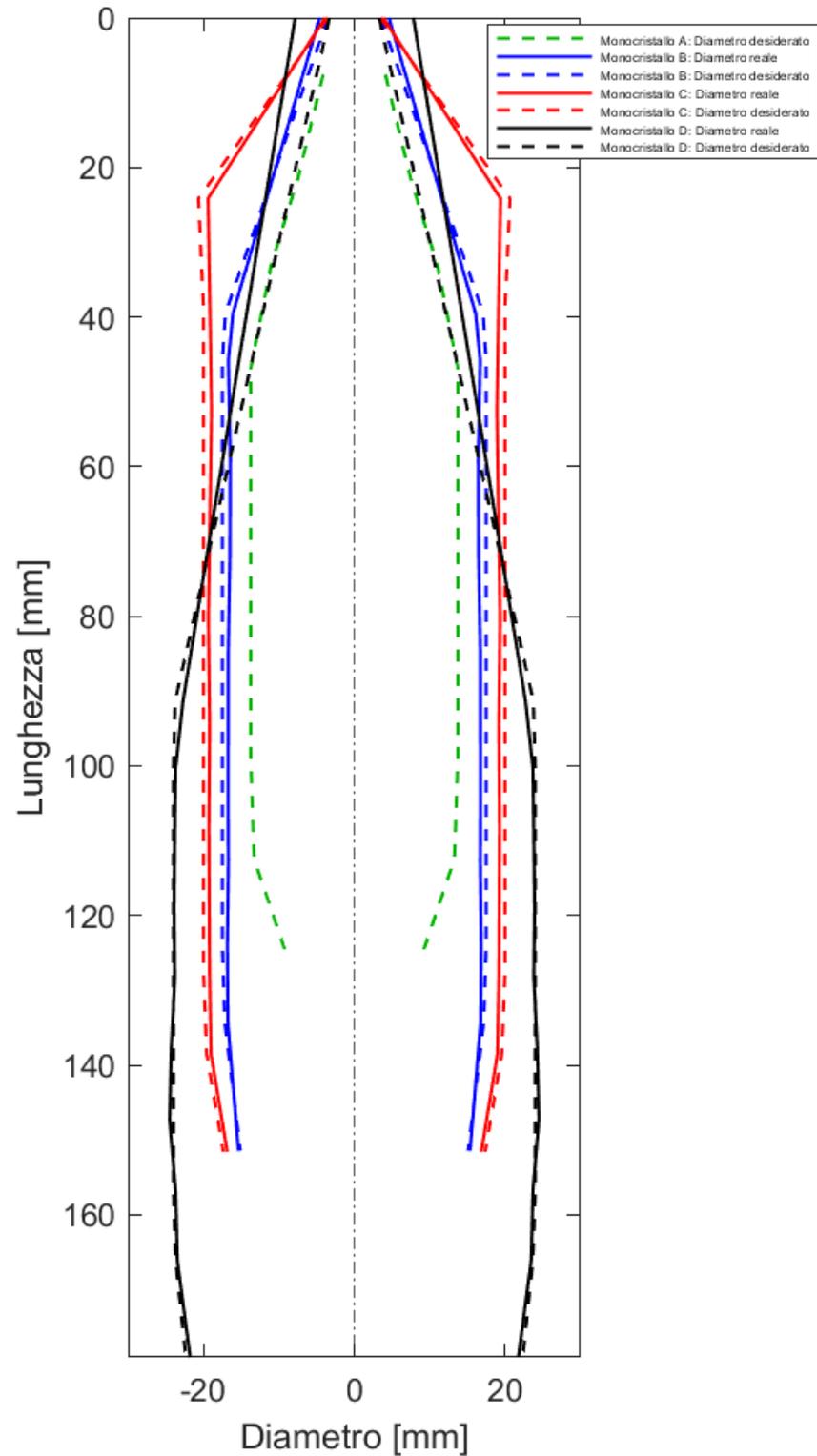


Figura 79: Evoluzione della scalabilità volumetrica dei monocristalli A, B, C e D



Figura 80: Evoluzione della scalabilità volumetrica dei monocristalli oggetto della presente tesi

L'evoluzione della scalabilità volumetrica è stata valutata accrescendo 3 monocristalli (B, C e D) nel nuovo sistema termodinamico, con un progressivo aumento del diametro desiderato del semilavorato.

In figura 80 è riportato il confronto tra i 4 monocristalli.

Si riportano i valori del diametro desiderato dei 4 monocristalli:

- monocristallo A $\Rightarrow Dd = 27.5 [mm]$;
- monocristallo B $\Rightarrow Dd = 35 [mm]$;
- monocristallo C $\Rightarrow Dd = 40 [mm]$;
- monocristallo D $\Rightarrow Dd = 48 [mm]$.

La scalabilità volumetrica dei monocristalli ha conseguito i risultati prefissati.

3.7 Confronto monocristalli A e D

Il confronto tra l'evoluzione del diametro durante la crescita dei monocristalli A e D è stato ricostruito attraverso uno script Matlab (*Fig. 81*). In figura 81 è riportato il confronto tra i monocristalli A e D.

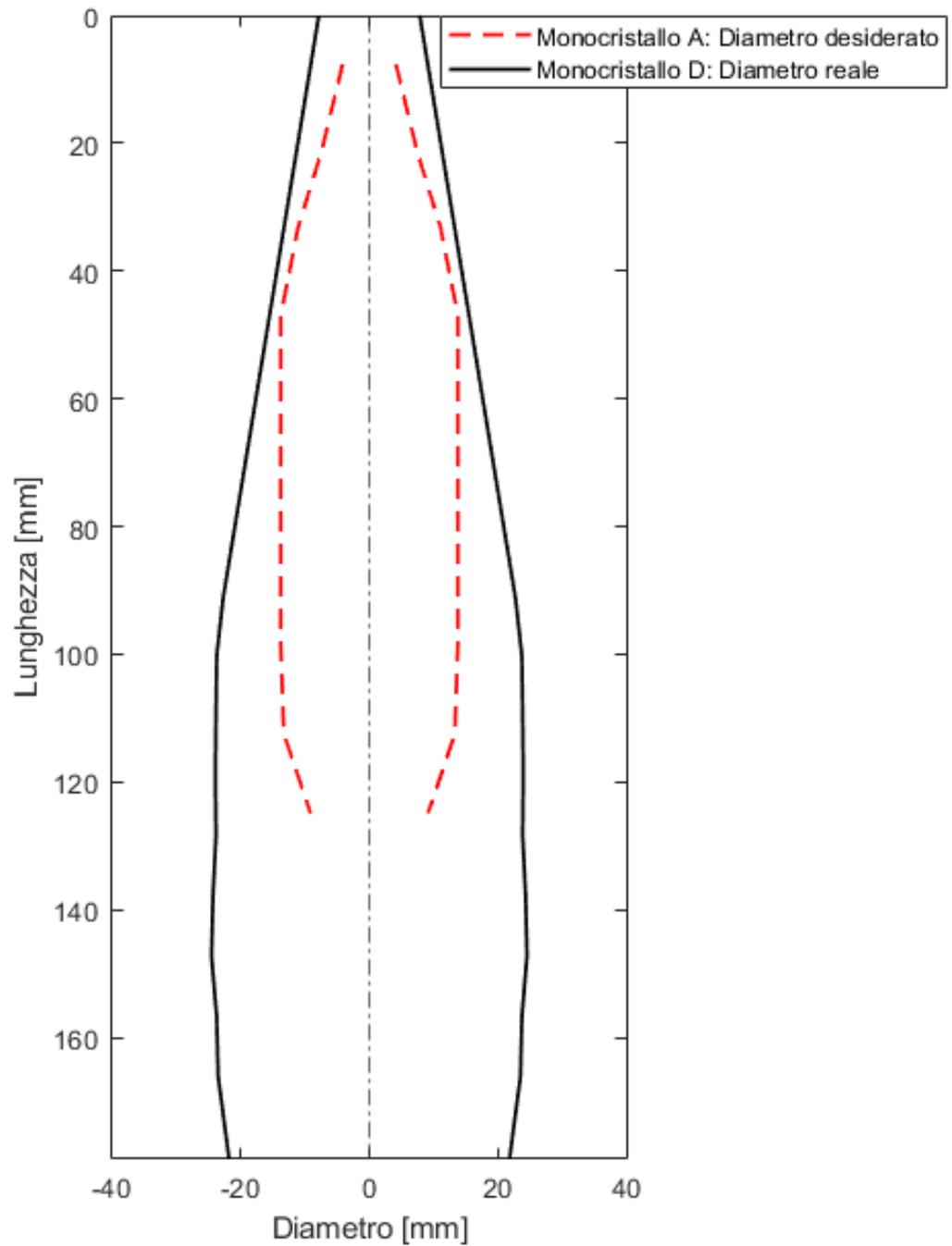


Figura 81: Confronto delle volumetrie dei monocristalli A e D

In figura 82 si riporta il confronto tra i monocristalli A e D.



Figura 82: Confronto tra monocristallo A e monocristallo D

Si confrontano i monocristalli A e D sulla base delle seguenti proprietà.

- deformazione del fronte d'onda trasmesso (*transmitted wavefront deformation*);
- rapporto di estinzione (*extinction ratio*).

3.7.1 Deformazione del fronte d'onda trasmesso

La deformazione del fronte d'onda trasmesso (*Transmitted Wavefront Deformation, TWD*) è una misura della deviazione della luce che attraversa un mezzo ottico.

Molti fattori influenzano il fronte d'onda trasmesso tra cui la purezza, l'omogeneità, lo stress interno di un materiale e il grado di planarità (*surface flatness*) delle due superfici ottiche.

La deformazione del fronte d'onda della luce passante attraverso un elemento ottico viene causata da una distribuzione non uniforme dell'indice di rifrazione. L'indice di rifrazione in un mezzo è il rapporto tra la velocità della luce nel vuoto e la velocità della luce nel mezzo.

La misura della deformazione del fronte d'onda viene misurata in frazioni della lunghezza d'onda.

3.7.1.1 Catena di misura

In figura 83 si riporta la fotografia dell'interferometro *Twyman-Green $\mu - phase$* [®] 2HR della *Fisba Optik GmbH* utilizzato nello studio sperimentale di tesi.

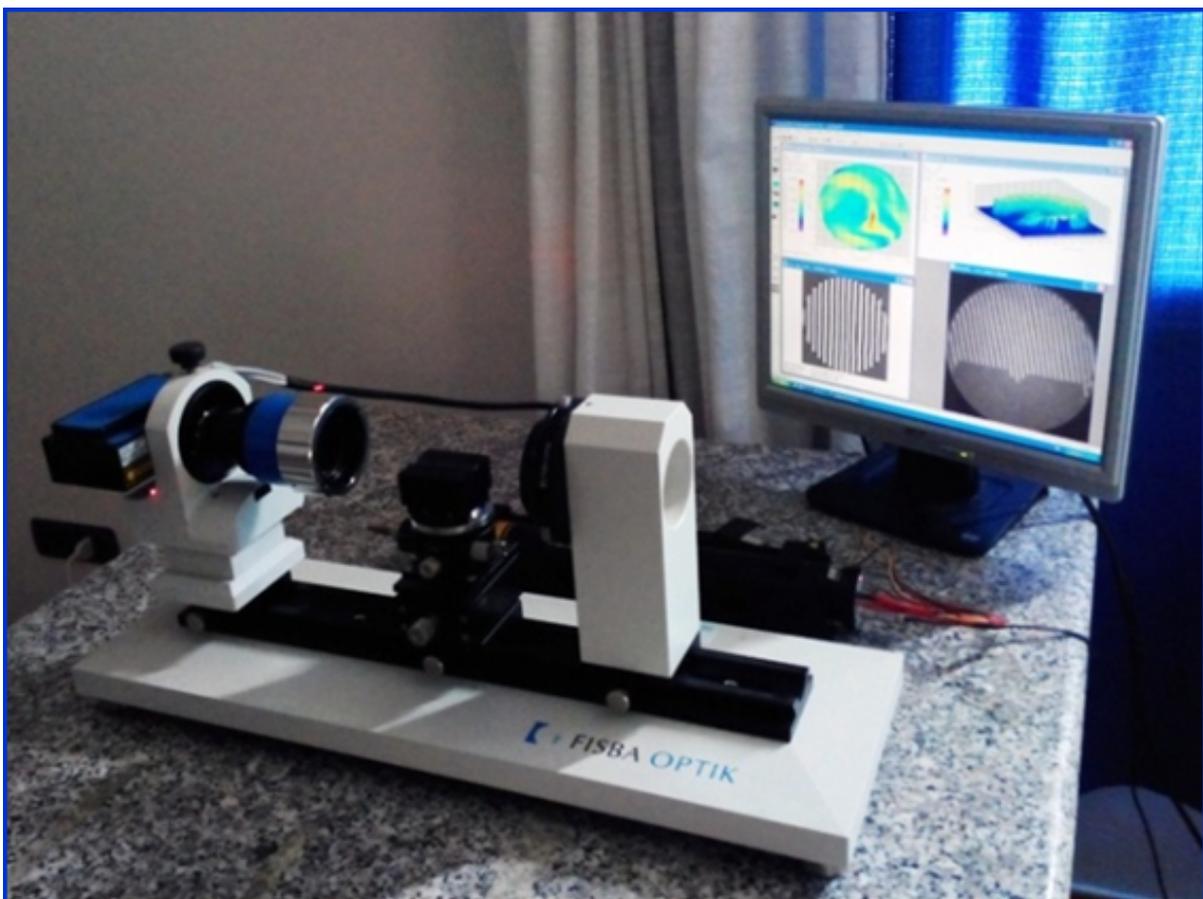


Figura 83: Interferometro *Twyman-Green $\mu - phase$* [®] 2HR della *Fisba Optik GmbH* utilizzato nell'analisi della deformazione del fronte d'onda trasmesso

In figura 84 si riporta lo schema dell'interferometro *Twyman-Green*.

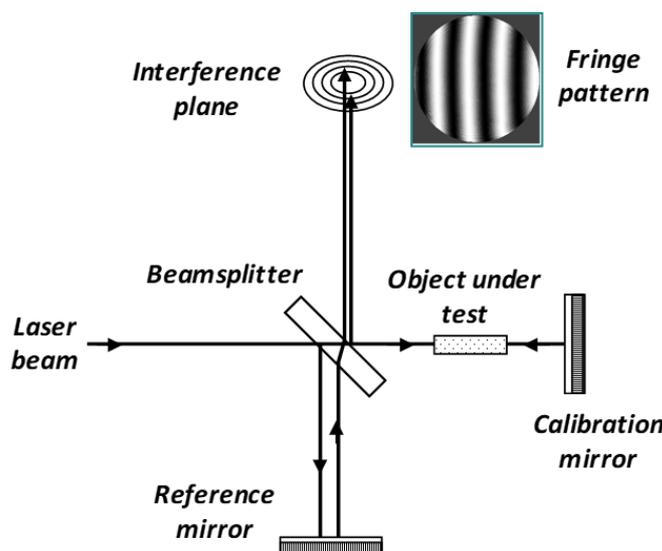


Figura 84: Schema interferometro

Un fascio laser emesso da una sorgente laser viene in parte deflesso da una lente opportunamente orientata (*beam splitter*) e in parte la attraversa. Il fascio laser che passa attraverso (interferometro a doppio passaggio) il beam splitter investe il campione, viene riflesso dallo specchio di calibrazione, ripassa attraverso il campione e viene infine nuovamente deflesso dal beam splitter. Questo fascio laser viene quindi sovrapposto con il fascio laser di riferimento deflesso dallo beam splitter e opportunamente riflesso da uno specchio di riferimento.

L'onda risultante dalla sovrapposizione delle due onde dipende dalla differenza di fase tra di esse: le onde che sono in fase subiscono interferenza costruttiva; le onde che sono fuori fase subiscono interferenza distruttiva. La sovrapposizione dei due fasci laser genera delle frange; esse rappresentano la differenza del cammino ottico dei due fasci laser. L'informazione viene acquisita da un sistema di acquisizione dati costituito da un software μ - *shape*TM Professional che permette la visualizzazione digitale attraverso un'interfaccia software (Fig. 85).

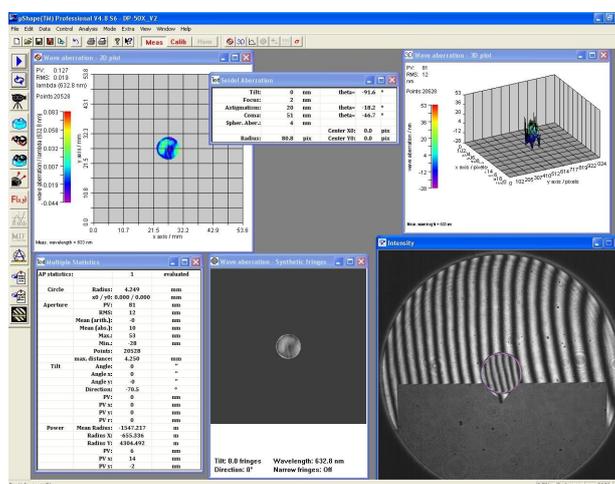


Figura 85: Interfaccia software

3.7.1.2 Risultati e discussione

Si riporta in figura 86 il confronto delle frange d'interferenza frutto dell'analisi di 3 rod di dimensioni 7×115 [mm] estratti dal monocristallo A, e di 3 rod di dimensioni 7×115 [mm] estratti dal monocristallo D.

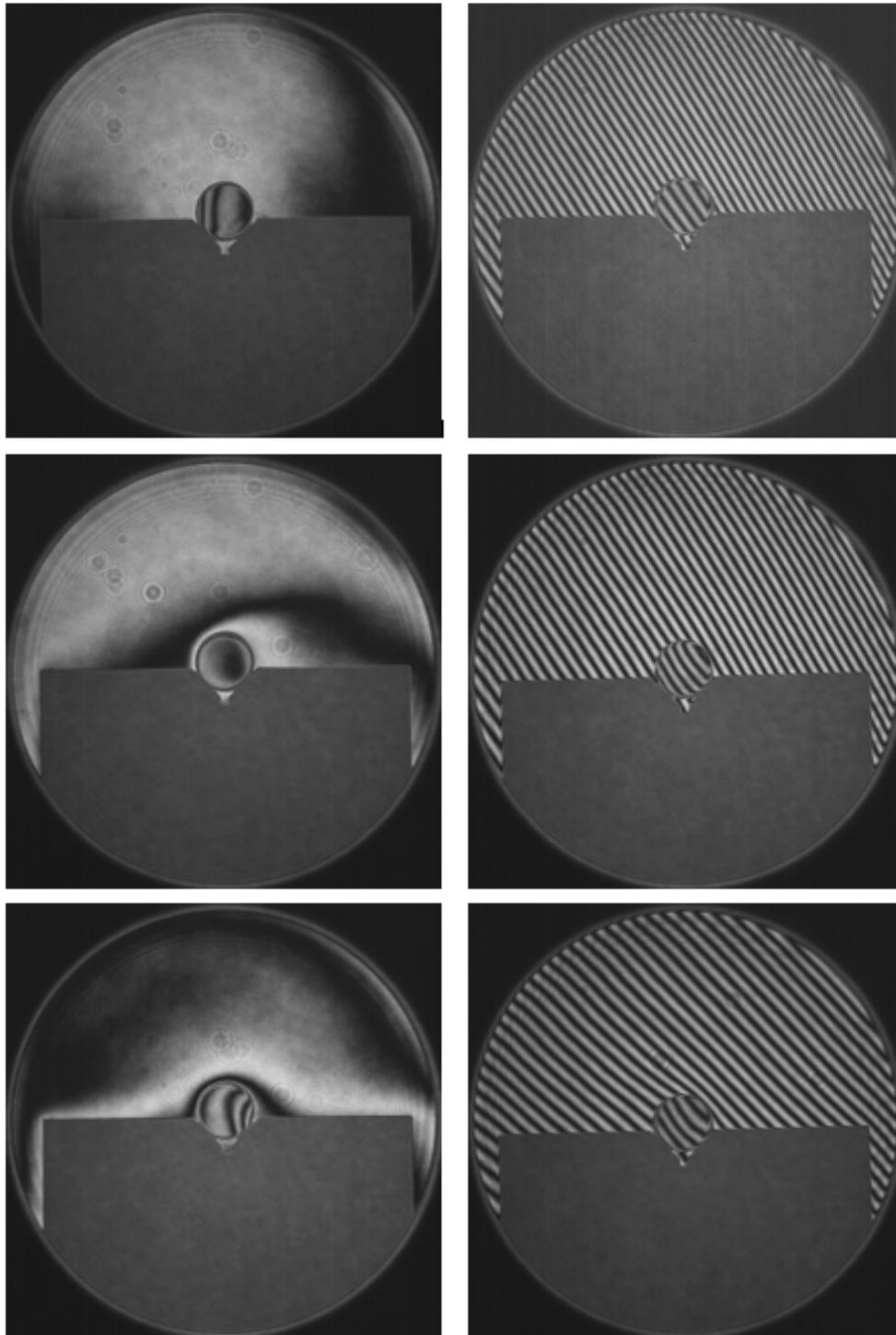


Figura 86: Confronto delle frange d'interferenza di 3 rod di dimensioni 7×115 [mm] (a sinistra) estratti dal monocristallo A e di 3 rod di dimensioni 7×115 [mm] estratti dal monocristallo D (a destra)

Si può osservare la deformazione delle frange d'interferenza appartenenti ai rod estratti dal monocristallo A, rispetto alle frange d'interferenza appartenenti ai rod estratti dal monocristallo D dove la deformazione è quasi impercettibile. Questo dimostra una miglior qualità del monocristallo D; ci si aspetta dunque di trovare valori più bassi della deformazione del fronte d'onda trasmesso (misurato in *PTVPI*, *Peak to value per inch*, ovvero come frazione di lunghezza d'onda per pollice [$\lambda/inch$]).

Si confrontano sei rod estratti dal monocristallo A con sei rod estratti dal monocristallo D di pari dimensioni ed estratti nella stessa area (*Fig. 87*) della superficie trasversale dei monocristalli, al fine di poter valutare il *PTVPI* a parità di condizioni.

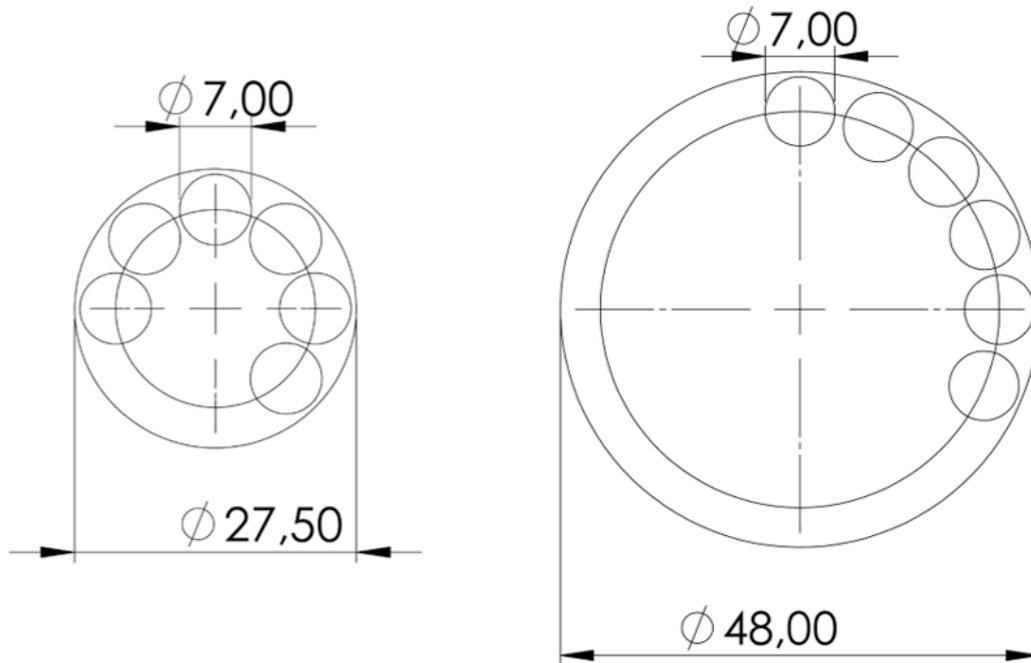


Figura 87: Area della superficie trasversale dalla quale sono stati estratti i rod: a) Monocristallo A; b) monocristallo D

Attraverso uno script MATLAB, è stato costruito un grafico di dispersione (*Fig. 88*) dei valori di *PTVPI* dei rod estratti dal monocristallo A e dal monocristallo D, di eguali dimensioni (7×115 [mm]). Vengono calcolati i valori medi delle due serie di dati.

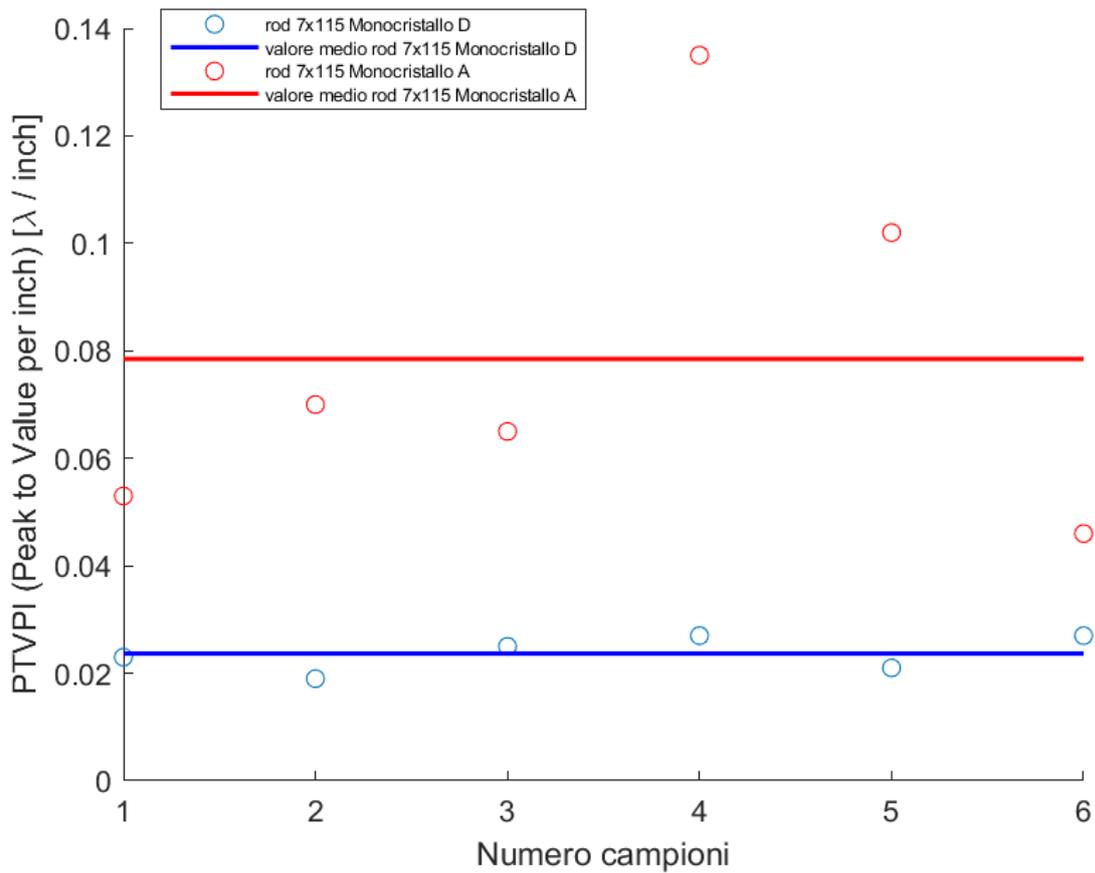


Figura 88: Grafico di dispersione del $PTVPI$: confronto del fronte d'onda trasmesso tra rod di dimensioni di 7×115 [mm] estratti dai monocristalli A e D

I valori medi (μ) di $PTVPI$ dei campioni di dimensioni 7×115 [mm] estratti dai monocristalli A e D calcolati per lunghezza d'onda di 633 [nm] sono:

- $\mu(PTVPI)_A = 0.0785$ [$\lambda/inch$]
- $\mu(PTVPI)_D = 0.0237$ [$\lambda/inch$]

Il valor medio dei rod estratti dal monocristallo D, a parità di dimensioni, è circa 3 volte inferiore rispetto al valor medio dei rod estratti dal monocristallo A.

Questo conferma il trend di un miglioramento delle qualità ottiche ottenuto attraverso il processo di scale-up del monocristallo a parità di dimensioni e di condizioni.

In seguito, viene eseguito un confronto tra i rod estratti dal monocristallo A e i rod estratti dal monocristallo D di diverse dimensioni ed estratti dall'intera area disponibile della superficie trasversale, così da poter valutare l'omogeneità dei monocristalli A e D.

Attraverso uno script MATLAB, è stato costruito un grafico di dispersione dei valori di $PTVPI$ dei rod estratti dal monocristallo A di dimensioni 5×80 e 7×115 [mm], e dei rod di dimensioni 7×115 [mm] estratti dal monocristallo D.

Si includono nel grafico di dispersione (*Fig. 89*) sia i rod di dimensioni 5×80 [mm], sia i rod di dimensioni 7×115 [mm] estratti dal monocristallo A, così da ottenere un grafico di dispersione riguardante tutti i rod estratti dal monocristallo A. Viene confrontato con il grafico di dispersione di un eguale numero di rod estratti dal monocristallo D. Vengono calcolati i valori medi delle due serie di dati.

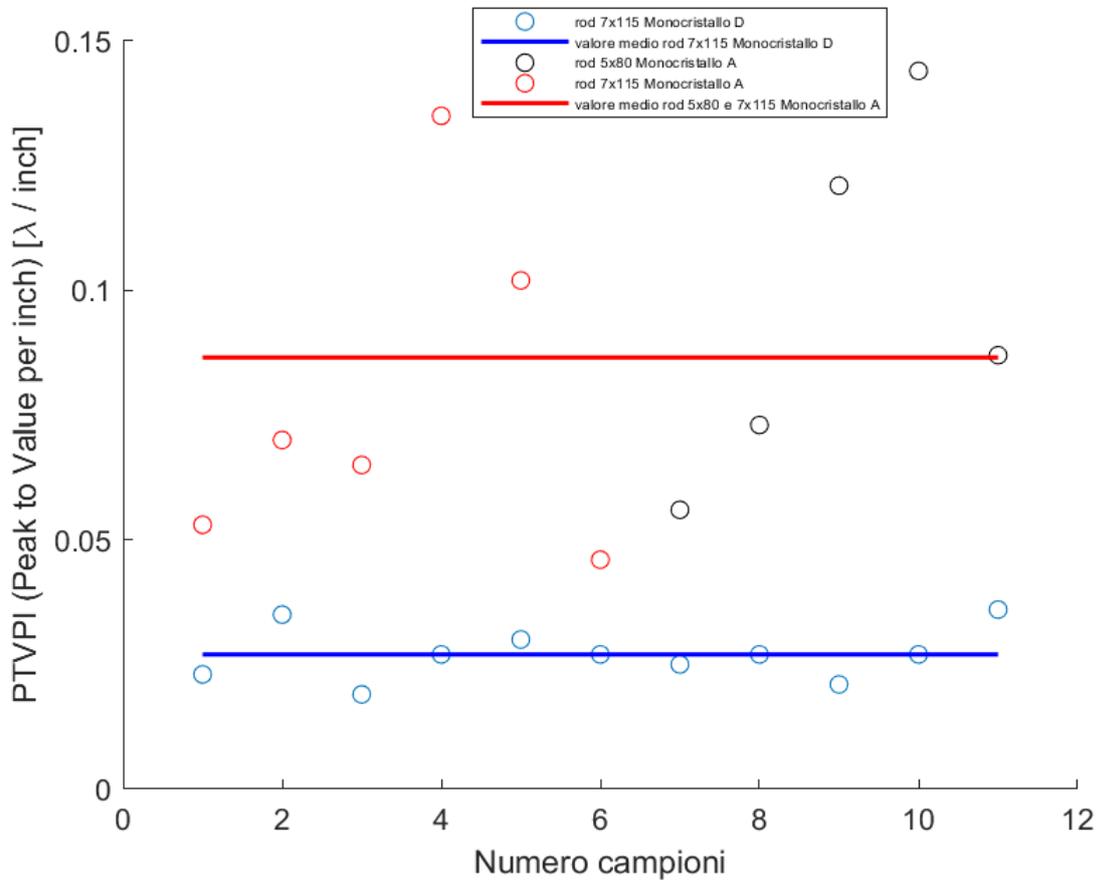


Figura 89: Grafico di dispersione del *PTVPI*: confronto del fronte d'onda trasmesso tra i rod estratti dal monocristallo A e tra i rod estratti dal monocristallo D

I valori medi (μ) di *PTVPI* dei campioni estratti dai monocristalli A e D calcolati per lunghezza d'onda di 633 [nm] sono:

- $\mu(PTVPI)_A = 0.0865$ [$\lambda/inch$]
- $\mu(PTVPI)_D = 0.0270$ [$\lambda/inch$]

Teoricamente il trend è che rod di dimensioni più piccole abbiano un valore di *PTVPI* qualitativamente migliore rispetto a dei rod di dimensioni maggiori. Nonostante si siano presi in considerazione anche i rod di dimensioni più piccole estratti dal monocristallo A, il valor medio del *PTVPI* dei rod estratti dal monocristallo D è sempre all'incirca 3 volte inferiore rispetto a quello dei campioni del monocristallo A.

Dal grafico in figura 89 è possibile trarre un'ulteriore osservazione. Si riportano i valori di deviazione standard delle due serie di dati:

- $\sigma (PTVPI)_A = 0.0342$
- $\sigma (PTVPI)_D = 0.0052$

I valori di deviazione standard del $PTVPI$ dei rod estratti dal monocristallo D sono quasi un ordine di grandezza più piccoli rispetto ai valori di deviazione standard del $PTVPI$ dei rod estratti dal monocristallo A.

Questa significativa differenza nel valore della deviazione standard rispecchia una evidente migliore omogeneità del monocristallo D rispetto al monocristallo A.

L'elevato valore di deviazione standard dei campioni estratti dal monocristallo A si traduce in un materiale caratterizzato da disomogeneità nell'area della sezione trasversale del monocristallo.

Per completezza, attraverso uno script MATLAB, si riportano i grafici di dispersione (*Fig. 90*) dei valori di $PTVPI$ dei rod estratti dal monocristallo A di dimensioni 5×80 , dei rod estratti dal monocristallo A di dimensioni 7×115 [mm] e dei rod di dimensioni 7×115 [mm] estratti dal monocristallo D. Sono stati calcolati i valori medi delle 3 serie di dati.

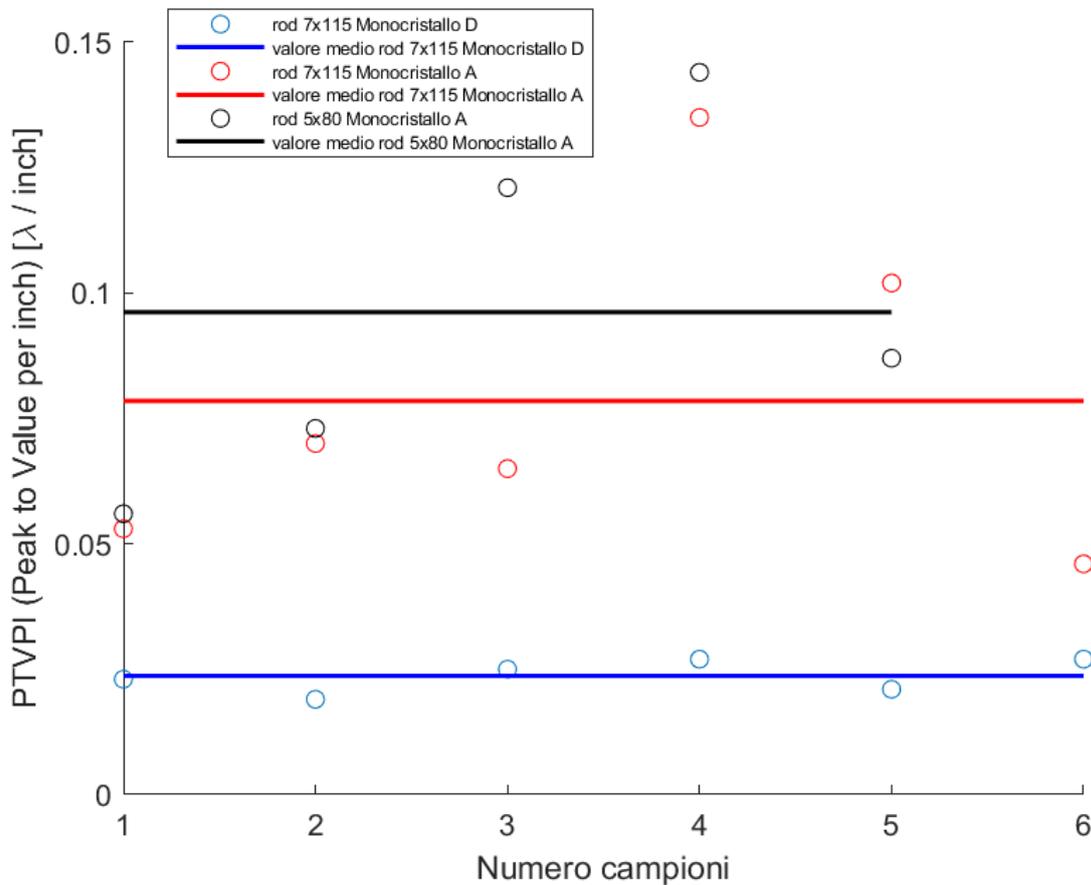


Figura 90: Grafico di dispersione del $PTVPI$: confronto del fronte d'onda trasmesso tra rod di dimensioni di 5×80 [mm] e di 7×115 [mm] estratti dal monocristallo A, e da rod di dimensioni di 7×115 [mm] estratti dal monocristallo D

I valori medi (μ) di *PTVPI* dei campioni estratti dai monocristalli A e D calcolati per lunghezza d'onda di 633 [nm] sono:

- $\mu(PTVPI)_{A(7x115)} = 0.0785 [\lambda/inch]$
- $\mu(PTVPI)_{A(5x80)} = 0.0962 [\lambda/inch]$
- $\mu(PTVPI)_{D(7x115)} = 0.0237 [\lambda/inch]$

Le disomogeneità del monocristallo A citate in precedenza, possono essere riassunte dai valori medi dei rod di diverse dimensioni estratti dal monocristallo A.

In questo caso, il valor medio di un rod di diametro inferiore, dovrebbe avere un valore di *PTVPI* inferiore rispetto a un rod di diametro maggiore. Nel nostro caso invece il valor medio dei rod di dimensioni 5 x 80 [mm] è superiore rispetto al valor medio dei rod di dimensioni 7 x 135 [mm]. Questo si attribuisce al fatto che i rod di diametro maggiore vengono estratti dalla parte più esterna dell'area della superficie trasversale, mentre quelli di dimensioni inferiori vengono estratti più internamente in vicinanza del cuore.

I rod estratti dal monocristallo D non mostrano una significativa differenza delle qualità a prescindere da quale area della superficie trasversale siano stati estratti i rod, dimostrando un'ottima omogeneità del materiale.

3.7.2 Rapporto di estinzione

La deformazione e altre imperfezioni in un monocristallo di Nd:YAG inducono birifrangenza e disomogeneità locali, causano la distorsione del fronte d'onda e cambiano gli stati di polarizzazione.

Il rapporto di estinzione è un metodo semplice per quantificare la birifrangenza e la disomogeneità residua di un monocristallo.

Il rapporto di estinzione viene misurato utilizzando una sorgente laser a elio-neon (*HeNe*), con il monocristallo, campione di forma cilindrica (*rod*), inserito tra due polarizzatori.

3.7.2.1 Catena di misura

In figura 91 viene riportata una fotografia del banco di lavoro ottico.

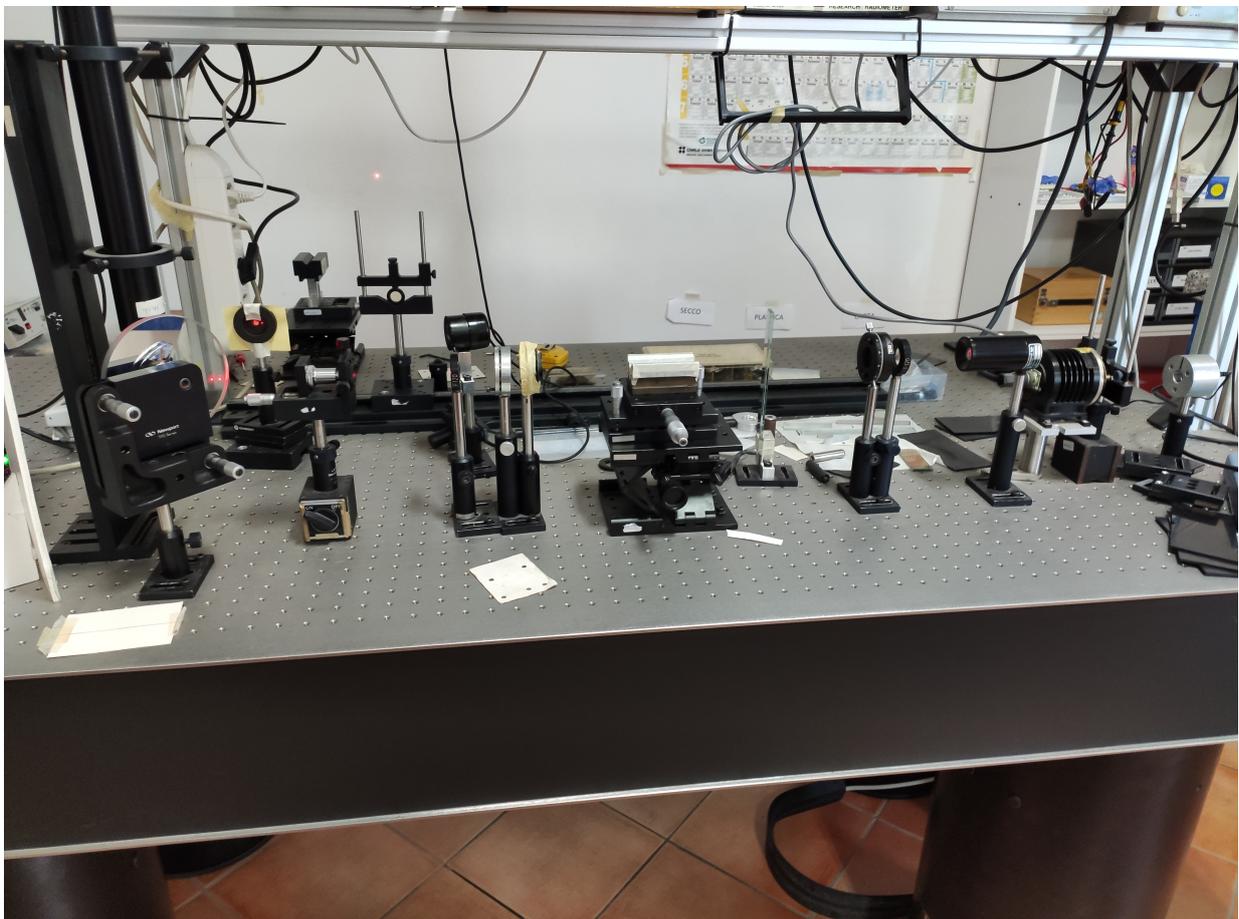


Figura 91: Banco di lavoro ottico

In figura 92 si riporta lo schema della catena di misura utilizzata per calcolare il rapporto di estinzione.

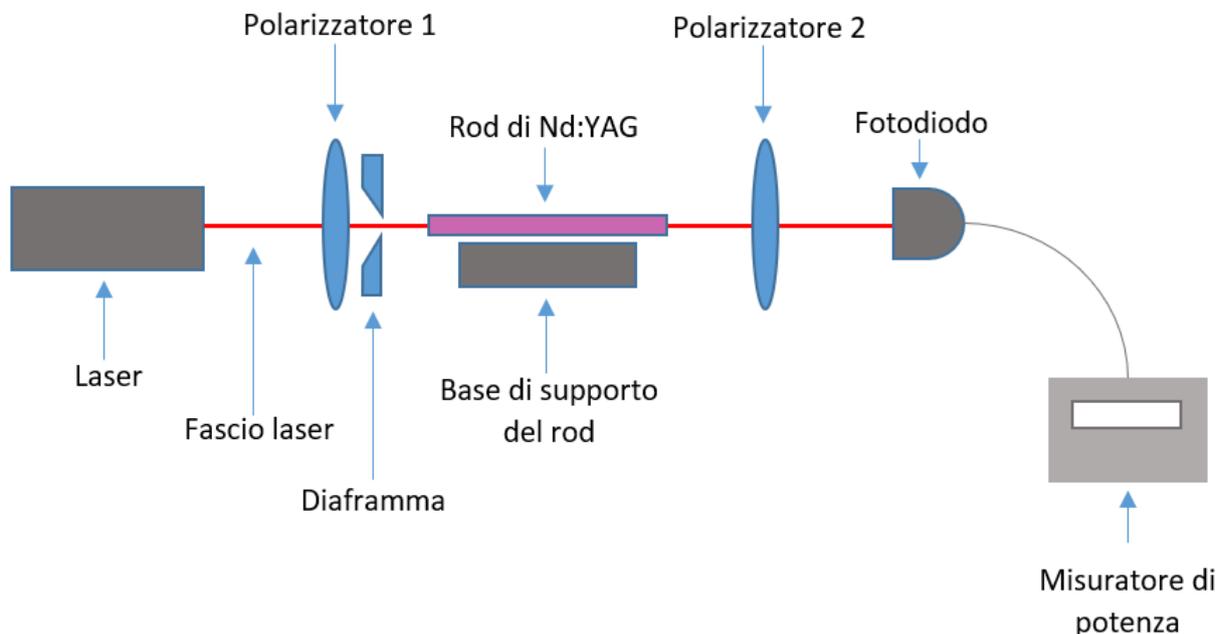


Figura 92: Schema del banco di lavoro ottico composto da: • laser; • diaframma; • due polarizzatori lineari; • base di supporto per il rod; • fotodiodo; • misuratore di potenza

Il fascio laser generato da una sorgente laser attraversa il primo polarizzatore, viene opportunamente filtrato ed esteso attraverso il diaframma in modo che investa l'intera apertura del rod di Nd:YAG, attraversa il secondo polarizzatore, fino ad arrivare al fotodiodo collegato ad un misuratore di potenza.

Si rilevano due valori:

- Valore di potenza minimo P_{min} .

Si impostano i due polarizzatori incrociati, ovvero angolati di 90° l'uno rispetto all'altro e si rileva la minima intensità del fascio trasmesso.

- Valore di potenza massimo P_{max} .

Si impostano i due polarizzatori paralleli, ovvero angolati di 0° l'uno rispetto all'altro e si rileva la massima intensità del fascio trasmesso.

3.7.2.2 Post-processing

Per ogni rod vengono ricavati i valori P_{min} e P_{max} orientando opportunamente i due polarizzatori.

Il rapporto di estinzione, misurato in $[dB]$, viene calcolato mediante la seguente equazione:

$$ER = -10 \log_{10} \frac{P_{min}}{P_{max}} \quad (3.2)$$

3.7.2.3 Risultati e discussione

Attraverso uno script MATLAB, è stato costruito un grafico di dispersione (*Fig. 93*) dei valori di ER dei rod estratti dal monocristallo A e dal monocristallo D, di eguali dimensioni (7×115 [mm]). Vengono calcolati i valori medi delle due serie di dati.

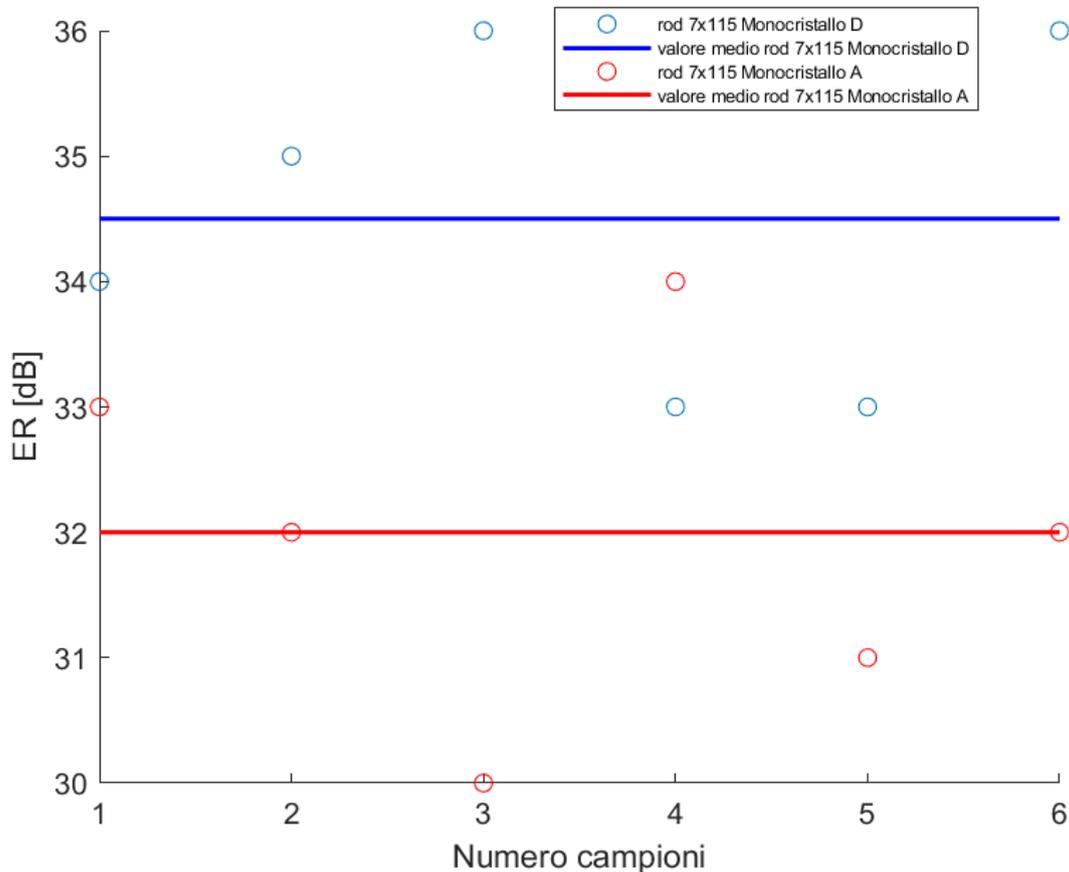


Figura 93: Grafico di dispersione del ER : confronto del rapporto di estinzione tra 6 rod estratti dal monocristallo A e tra 6 rod estratti dal monocristallo D di dimensioni 7×115 [mm]

I valori medi (μ) del rapporto di estinzione ER dei campioni estratti dai monocristalli A e D calcolati sono:

- $\mu(ER)_A = 32$ [dB]
- $\mu(ER)_D = 34.5$ [dB]

Il valor medio del rapporto di estinzione dei rod estratti dal monocristallo D è maggiore rispetto a quello dei rod estratti dal monocristallo A. Questo conferma ulteriormente la migliore qualità del monocristallo D, risultato finale del processo di ottimizzazione dello scale-up rispetto al monocristallo A.

In questo caso non sono stati eseguiti confronti del ER di rod di diverso diametro come nel caso del *PTVPI* poiché i trend ottenuti non sono stati ritenuti del tutto attendibili.

Il $PVTPI$ dipende dal fronte d'onda che investe tutto il volume del rod, eventuali difetti localizzati nel rod non influiscono in maniera rilevante sul valore di $PVTPI$, poiché viene calcolato sull'intera volumetria del rod.

Il ER invece è fortemente influenzato anche da piccoli difetti localizzati; è sufficiente un piccolo punto di stress nel materiale che può causare una rotazione della polarizzazione e di conseguenza ottenere valori di ER che non rispecchiano l'effettivo valore di ER dell'intera boule.

Per questo motivo il $PTVPI$ è ritenuto più affidabile ed è la prima proprietà che si va ad analizzare quando si vuole valutare la qualità ottica di un monocristallo.

Alla luce di quanto discusso e dai risultati ottenuti in questo lavoro di tesi sperimentale, si può affermare che la scalabilità del monocristallo consenta di ottenere monocristalli con qualità ottiche superiori rispetto a monocristalli di dimensioni inferiori, dalla quale è possibile estrarre dei componenti di volumetrie sempre più inferiori e di elevata qualità, che soddisfino i sempre più stringenti requisiti del settore e delle applicazioni legate all'aerospazio.

4 Conclusioni

In conclusione è possibile affermare che il processo di scalabilità volumetrica dei monocristalli utilizzato nel presente lavoro di tesi sperimentale, ha confermato il trend della migliore qualità dei monocristalli di volumetrie maggiori.

Le tre crescite dei monocristalli B, C e D effettuate con il nuovo sistema termodinamico scalato, hanno rispettato le volumetrie desiderate, il diametro reale dei 3 monocristalli ha seguito perfettamente l'andamento del diametro desiderato in via teorica.

Grazie al processo di scalabilità volumetrica si è passati con successo da semilavorati di diametro di 27.5 [mm] del monocristallo A, a semilavorati di diametro di 48 [mm].

Questo processo ha permesso di ottenere un monocristallo più omogeneo con meno difetti e tensioni residue. Quest'ultimo, sulla base del confronto del fronte d'onda trasmesso e del rapporto di estinzione con i rod estratti dal monocristallo stato attuale dell'arte, ha permesso di estrarre dei rod di qualità ottiche superiori, fondamentali nel settore dell'aerospazio e nelle missioni spaziali. Le migliorie ottenute dal punto di vista del materiale permettono di aspirare alla perfettibilità tecnologica del settore e quindi di garantire una forte affidabilità, un'elevata stabilità ed efficienza nei sistemi spaziali, sia in ottica di prospettiva futura che attuale.

In prospettiva si auspica di:

- continuare la sperimentazione con diverse crescite, in modo da avere una campionatura più estesa;
- sottoporre i campioni a un maggior numero di test qualitativi;
- cercare di attuare delle migliorie sull'intero processo di crescita;
- testare la durabilità dei componenti.

Riferimenti bibliografici

- [1] Mirco Lorrain. Review storico strategico FILAR-OPTOMATERIALS, 2016. Comunicazione riservata.
- [2] FILAR OPTOMATERIALS S.r.l. <https://www.filaroptomaterials.com/home/products/>.
- [3] Mahmoud Hmidat. Presentazione aziendale dei processi della FILAR-OPTOMATERIALS, 2015. Comunicazione riservata.
- [4] JD Barry. Space communications: Practical application of a visible Nd:YAG laser. *Optics & Laser Technology*, 9(5):207–216, 1977.
- [5] Mirco Lorrain. Strategic statement of FILAR-OPTOMATERIALS, 2015. Comunicazione riservata.
- [6] S Kostić, Z Lazarević, M Romčević, V Radojević, A Milutinović, G Stanišić, and M Gilić. Spectroscopic characterization of YAG and Nd:YAG single crystals. *Physica Scripta*, 2014(T162):014026, 2014.
- [7] M Medraj, R Hammond, MA Parvez, RAL Drew, and WT Thompson. High temperature neutron diffraction study of the Al₂O₃–Y₂O₃ system. *Journal of the European Ceramic Society*, 26(16):3515–3524, 2006.
- [8] S Kostić, ZŽ Lazarević, V Radojević, A Milutinović, M Romčević, NŽ Romčević, and A Valčić. Study of structural and optical properties of YAG and Nd:YAG single crystals. *Materials Research Bulletin*, 63:80–87, 2015.
- [9] C Masi, Maurizio e Paoricil. Crescita cristallina. *Enciclopedia del Novecento, Treccani*, III Supplemento, 2008. https://www.treccani.it/enciclopedia/crescita-cristallina_%28Enciclopedia-del-Novecento%29/.
- [10] Francesca Ferrazza. Chapter ib-1 - crystalline silicon: Manufacture and properties. In Augustin McEvoy, Tom Markvart, and Luis Castañer, editors, *Practical Handbook of Photovoltaics (Second Edition)*, pages 79 – 97. Academic Press, Boston, second edition edition, 2012.
- [11] P. Talebnia F. Hossein-Babaei, M.H. Jalalpour. Crystal growth, 2014.
- [12] E Talik. Ninetieth anniversary of Czochralski method. *Journal of alloys and compounds*, 442(1-2):70–73, 2007.
- [13] G. Müller and J. Friedrich. Crystal growth, bulk: Methods. In Franco Bassani, Gerald L. Liedl, and Peter Wyder, editors, *Encyclopedia of Condensed Matter Physics*, pages 262 – 274. Elsevier, Oxford, 2005.
- [14] J. Friedrich. Methods for bulk growth of inorganic crystals: Crystal growth. In *Reference Module in Materials Science and Materials Engineering*. Elsevier, 2016.
- [15] Kenji Kitamura, Y. Furukawa, Yangyang Ji, Marko Zgonik, Carol Medrano, Germano Montemezzani, and P. Gunter. Photorefractive effect in LiNbO₃ crystals enhanced stoichiometry control. *Journal of Applied Physics*, 82:1006 – 1009, 09 1997.

- [16] J Winkler, M Neubert, and J Rudolph. A review of the automation of the Czochralski crystal growth process. *Acta Physica Polonica, A.*, 124(2), 2013.
- [17] K. Takagi, T. Fukazawa, and M. Ishii. Inversion of the direction of the solid-liquid interface on the Czochralski growth of GGG crystals. *Journal of Crystal Growth*, 32(1):89 – 94, 1976.
- [18] C.D. Brandle. Czochralski growth of oxides. *Journal of Crystal Growth*, 264(4):593 – 604, 2004. Proceedings of the Symposium - Progress in Crystal Growth.
- [19] Aleksandar V Golubović, Slobodanka N Nikolić, Radoš Gajić, Stevan Đurić, and Andreja Valčić. The growth of Nd:YAG single crystals. *Journal of the Serbian Chemical Society*, 67(4):291–300, 2002.
- [20] H Saeedi, M Yadegari, Sh Enayati, M Asadian, M Shojaee, Y Khodaei, N Mirzaei, and I Mashayekhi Asl. Thermal shocks influence on the growth process and optical quality of Nd:YAG crystal. *Journal of crystal growth*, 363:171–175, 2013.
- [21] S.H. Lee, Y.J. Kim, S.H. Cho, and E.P. Yoon. The influence of the Czochralski growth parameters on the growth of lithium niobate single crystals. *Journal of Crystal Growth*, 125(1):175 – 180, 1992.
- [22] Merton C Flemings. Solidification processing. *Metallurgical transactions*, 5(10):2121–2134, 1974.
- [23] Daniele Chiriu. *Optical and structural characterization of crystalline oxides for laser applications*. PhD thesis, Università degli Studi di Cagliari, 2007.
- [24] J Friedrich, L Stockmeier, and G Muller. Constitutional supercooling in Czochralski growth of heavily doped silicon crystals. *Acta Physica Polonica, A.*, 124(2), 2013.
- [25] Giovanni Sangiorgi Cellini. *Ricerca e sviluppo di tecniche integrate basate sull'analisi termofluidodinamica del processi fusori e sull'analisi strutturale per la progettazione di componenti in alluminio ad alte prestazioni*. PhD thesis, 2009.
- [26] F Mosel, AV Denisov, B Klipp, R Kunert, and P Dold. Cost effective growth of silicon mono ingots by the application of increased pull speed in Cz-puller. *32nd European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition*, pages 1064–1068, 2017.
- [27] Bo Cui. Presentation: Microfabrication and thin film technology. Chapter 3) crystal growth, wafer fabrication and basic properties of silicon wafers: Growth rate and dopant incorporation for cz method. University of Waterloo.
- [28] E Billig. Growth of monocrystals of germanium from an undercooled melt. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*, 229(1178):346–363, 1955.
- [29] O Gräbner, G Müller, J Virbulis, E Tomzig, and Wv Ammon. Effects of various magnetic field configurations on temperature distributions in Czochralski silicon melts. *Microelectronic engineering*, 56(1-2):83–88, 2001.
- [30] Xianrong Cen, YS Li, and Jiemin Zhan. Three dimensional simulation of melt flow in Czochralski crystal growth with steady magnetic fields. *Journal of crystal growth*, 340(1):135–141, 2012.

- [31] P Arhipov, S Tkachenko, S Vasiukov, K Hubenko, Ia Gerasymov, V Baumer, A Puzan, P Mateychenko, Kheirreddine Lebbou, and O Sidletskiy. Features of YAG crystal growth under Ar+ CO reducing atmosphere. *Journal of Crystal Growth*, 449:104–107, 2016.
- [32] B Perner, Ji Kvapil, Jo Kvapil, and Z Pleštil. The influence of protective atmosphere on the growth of ruby single crystals by Czochralski method. *Journal of Crystal Growth*, 52:552–555, 1981.
- [33] Rudiger Paschotta. https://www.rp-photonics.com/yag_lasers.html. In *The RP Photonics Encyclopedia, YAG Lasers*.
- [34] Laurent Mezeix and David J Green. Comparison of the mechanical properties of single crystal and polycrystalline yttrium aluminum garnet. *International journal of applied ceramic technology*, 3(2):166–176, 2006.
- [35] Lidija Ćurković, Ante Bakić, Janoš Kodvanj, and Tatjana Haramina. Flexural strength of alumina ceramics: Weibull analysis. *Transactions of FAMENA*, 34(1):13–18, 2010.
- [36] J Marion. Strengthened solid-state laser materials. *Applied physics letters*, 47(7):694–696, 1985.
- [37] Haomin Wang, Zhangyi Huang, Jianqi Qi, and Jun Wang. A new methodology to obtain the fracture toughness of yag transparent ceramics. *Journal of Advanced Ceramics*, 8(3):418–426, 2019.
- [38] GS Corman. Creep of oxide single crystals. Technical report, GE CORPORATE RESEARCH AND DEVELOPMENT SCHENECTADY NY, 1990.
- [39] Rudiger Paschotta. https://www.rp-photonics.com/doping_concentration.html. In *The RP Photonics Encyclopedia, Doping Concentration*.
- [40] Rudiger Paschotta. https://www.rp-photonics.com/thermal_lensing.html. In *The RP Photonics Encyclopedia, Thermal lensing*.
- [41] Jasbinder Sanghera, Woohong Kim, Guillermo Villalobos, Brandon Shaw, Colin Baker, Jesse Frantz, Bryan Sadowski, and Ishwar Aggarwal. Ceramic laser materials. *Materials*, 5(2):258–277, 2012.
- [42] Qihong Lou, Jun Zhou, Yuanfeng Qi, and Hong Cai. Laser applications of transparent polycrystalline ceramic. *Advances in Ceramics-Synthesis and Characterization, Processing and Specific Applications*, pages 1–18, 2011.
- [43] LV Soboleva and AP Chirkin. Y₂O₃ - Al₂O₃ - Nd₂O₃ phase diagram and the growth of (Y, Nd)₃Al₅O₁₂ single crystals. *Crystallography Reports*, 48(5):883–887, 2003.
- [44] D Klimm, S Ganschow, A Pajęczkowska, and L Lipińska. On the solubility of Nd³⁺ in Y₃Al₅O₁₂. *Journal of alloys and compounds*, 436(1-2):204–208, 2007.
- [45] Eunchong Kanchanavaleerat, Didier Cochet-Muchy, Milan Kokta, Jennifer Stone-Sundberg, Paul Sarkies, Julian Sarkies, and Jonathan Sarkies. Crystal growth of high doped Nd:YAG. *Optical Materials*, 26(4):337–341, 2004.

-
- [46] Xudong Zhang, Wen He, Yuanzheng Yue, and Yang Zhang. Influence of neodymium-doping on structure and properties of yttrium aluminium garnet. *CrystEngComm*, 15(39):8029–8035, 2013.
- [47] Akio Ikesue, Yan Lin Aung, and Voicu Lupei. *Synthesis of RE (Nd) heavily doped YAG ceramics*, page 187–218. Cambridge University Press, 2013.
- [48] Harry Jones. The recent large reduction in space launch cost. 48th International Conference on Environmental Systems, 2018.
- [49] Tamer Kashef, Samy Ghoniemy, and Ayman Mokhtar. Robust modeling and performance analysis of high-power diode side-pumped solid-state laser systems. *applied optics*, 54(36):10666–10677, 2015.
- [50] Edx analysis with a scanning electron microscope (SEM). <https://www.thermofisher.com/it/en/home/global/forms/industrial/edx-analysis-sem.html>.
- [51] Adrian A Ammann. Inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP MS): a versatile tool. *Journal of mass spectrometry*, 42(4):419–427, 2007.

Ringraziamenti

Alla mia famiglia, in particolare ai miei genitori e a mio fratello, per non avermi mai fatto mancare niente e per avermi cresciuto facendomi diventare la persona che sono oggi.

Colgo queste righe per ringraziare il Dr. Piergiorgio Lorrai per avermi permesso di svolgere questo lavoro presso la sua azienda e in particolar modo alla Professoressa Laura Montanaro per la sua rara gentilezza e disponibilità e per il suo aiuto fornitomi durante la stesura di questa tesi.

Immancabili gli amici di sempre con la quale sono cresciuto, presenti in ogni momento, triste e felice, da quando ho memoria; alle amiche e agli amici del periodo universitario, la mia seconda famiglia, con la quale ho condiviso i momenti più felici della mia vita.

Ricorderò con nostalgia questo periodo di Torino pieno di nuove esperienze e conoscenze, dai coinquilini Davide e Luca, al collega e amico Davide, alle sveglie non sentite, ai ritardi e alle lezioni saltate, al gruppo di amiche e amici di Torino per avermi fatto sentire meno la mancanza della Sardegna e ai tanti bei momenti passati insieme.

E infine a una persona speciale.

A mia madrina, volata via troppo presto.