



Faculté des Sciences Exactes et des Sciences de la Nature et de la Vie

Thèse

Présentée par

Ghezal El hadj Ahmed

Pour obtenir le grade de

Docteur

Spécialité : Physique des Matériaux

Croissance cristalline de saphir non dopé préformé et étude des effets de la matière première et des vitesses de tirage sur la distribution des bulles et la qualité cristalline

Directeur de thèse :

Dr. Lakhdar Guerbous

Co-Directeur:

Dr. Kheirreddine Lebbou

JURY

Pr Nouredine Sengouga

Président

Dr. Lakhdar Guerbous

Rapporteur

Dr Kheirreddine Lebbou

Co-rapporteur

Pr Med Toufik Soltani

Examineur

Pr Alain Maillard

Examineur

Pr Gérard Aka

Examineur

Pr Georges Boulon

Invité

Dr Mourad Derbal

Invité

Dr Oleg Sidletskiy

Invité

REMERCIEMENTS

Ce travail faisant objet de cette thèse a été réalisé dans le cadre d'une cotutelle entre l'Université Claude Bernard Lyon 1 (France) et l'Université Mohamed Khider de Biskra (Algérie)

Le travail expérimental a été effectué à l'Institut Lumière Matière (ILM), unité mixte de recherche (UMR5306) sous la double tutelle de l'Université Claude Bernard Lyon 1 et du CNRS.

Arrivé au moment de remercier tous ceux qui m'ont aidé et soutenu durant cette thèse. Tout d'abord je remercie tout le personnel de l'ILM pour m'avoir accueillie. Je remercie tous ceux qui m'ont formé, conseillé, guidé et aidé.

Je remercie sincèrement Madame Marie-France JOUBERT, Directrice de L'ILM de m'avoir accueilli à l'Institut Lumière Matière (ILM).

Je remercie tout particulièrement M Kheirddine LEBBOU, mon Directeur de thèse en France, pour la confiance qu'il m'a témoigné, pour sa disponibilité et surtout pour ses précieux conseils tant scientifiques que techniques qui ont été des points très importants de ma formation, vraiment c'est un réel plaisir de travailler et d'apprendre à ses côtés.

J'adresse toute ma reconnaissance à mon encadreur en Algérie, M Lakhdar Guerbous pour le temps et l'énergie qu'ils a consacré à me diriger et à m'accompagner jusqu'au dernier moment de ma thèse.

Je veux exprimer mes remerciements à Mr Noureddine Sengouga pour avoir accepté de présider le jury de ma thèse, c'est un plaisir et un honneur pour moi.

Je remercie Mr Med Toufik Soltani, Mr Gérard Aka et Mr Alain Maillard d'avoir accepté d'être examinateurs à mon jury de thèse. Merci également à Mr Georges Boulon, Mr Mourad Derbal ainsi qu'à Mr Oleg Sidletskiy d'avoir accepté de faire partie de mon jury. Je suis très honoré de bénéficier de leurs expériences et de leurs points de vue avisés sur ce travail.

Je désire exprimer toute ma reconnaissance à M Thierry DUFFAR et je tiens à le remercier chaleureusement pour sa pédagogie, sa compétence scientifiques et pour son soutien. Je tiens à remercier très chaleureusement M Alain BRENIER pour ses remarques adéquates apportées à ce travail de thèse.

Je remercie également toutes les autres personnes que j'ai pu côtoyer au laboratoire, et en particulier, Nehari Abdeljalil, Benamara Omar et Khétib Moundhir.

Et le meilleur pour la fin, merci à mes parents sans eux rien n'aurait été possible.....

Sommaire

| | |
|---|-----------|
| Introduction générale | 1 |
| Chapitre I | 5 |
| <i>I-1 L'alumine et ses différentes variétés</i> | <i>7</i> |
| I-1-1 L'alumine η | 9 |
| I-1-2 L'alumine γ | 10 |
| I-1-3 L'alumine δ | 11 |
| I-1-4 L'alumine θ | 11 |
| I-1-5 L'alumine α (Al_2O_3 - α) | 11 |
| <i>I-2 Le saphir Monocristallin</i> | <i>13</i> |
| <i>I-3 Méthodes de croissance cristalline du saphir</i> | <i>15</i> |
| I-3-1 La méthode de Verneuil | 16 |
| I-3-2 La méthode Czochralski | 17 |
| I-3-3 La méthode Kyropoulos | 18 |
| I-3-4 La méthode Bridgman | 19 |
| I-3-5 La méthode HEM (Heat Exchange Method) | 20 |
| I-3-6 La méthode Stépanov | 21 |
| I-3-7 La méthode de la Zone Flottante (FZ) | 22 |
| I-3-8 La méthode LHPG (Laser Heated Pedestal growth) | 24 |
| I-3-9 La méthode EFG (Edge Defined Film Fed Growth) | 25 |
| I-3-10 La méthode GSM (Gradient Solidification Method) | 26 |
| I-3-11 La méthode NCS (Non Capillary Shaping) | 27 |
| I-3-12 La méthode micro-pulling down | 28 |
| <i>I-4 Quelques applications du saphir</i> | <i>30</i> |
| <i>I-5 Marché du saphir et enjeux économiques</i> | <i>34</i> |
| I-5-1 Matière première | 36 |
| I-5-2 Saphir : Etude de marché et tendance de l'offre et la demande | 39 |
| <i>I-6 Problématiques de la croissance cristalline du saphir</i> | <i>43</i> |
| I-6-1 Matière première | 43 |
| I-6-2 Germe (orientation) | 43 |
| I-6-3 Defaults microscopiques et macroscopiques | 43 |
| I-6-4 Problèmes des bulles | 45 |
| I-6-4-1 Décomposition thermique de l'alumine fondue | 45 |
| I-6-4-2 Réaction entre l'alumine fondue et le creuset | 46 |
| I-6-4-3 Gaz initialement dissous dans le matériau initial | 47 |
| I-6-4-4 Effet de l'atmosphère de croissance | 48 |
| I-6-4-5 Matériau utilisé pour la fabrication du creuset | 49 |
| I-6-4-6 Influence des pièces en graphite | 50 |
| Chapitre II | 51 |
| <i>II-1 Principe de la micro-pulling down (μ-PD)</i> | <i>53</i> |
| II-1-1 Conditions d'une croissance stationnaire | 54 |
| II-1-2 Condition de la stabilité de la forme | 56 |
| II-1-3 Croissance de cristaux de saphir par micro-pulling down | 56 |
| II-1-4 Creusets | 58 |
| II-1-5 Germes | 59 |

Sommaire

| | |
|---|------------|
| <i>II-2 Techniques de caractérisations :</i> | 60 |
| II-2-1 Diffraction des rayons X | 60 |
| II-2-2 Analyse par Spectrométrie de Masse à Décharge Luminescente GDMS (Glow Discharge Mass Spectrometry) | 62 |
| II-2-2-1 Principe | 62 |
| II-2-2-2 Champs d'application et précision d'analyse : | 63 |
| II-2-2-3 Les échantillons pouvant être analysés : | 63 |
| II-2-3 Spectroscopie Raman | 64 |
| II-2-3-1 Principe | 64 |
| II-2-3-2 Dispositif expérimental | 65 |
| II-2-4 Microscopie Optique | 65 |
| II-2-4-1 Préparation d'échantillons | 66 |
| II-2-4-2 Système d'acquisition | 67 |
| II-2-5 Spectres d'absorption | 69 |
| II-2-5-1 Principe | 69 |
| II-2-5-2 Dispositif expérimental | 70 |
| II-2-6 Etude de la qualité intrinsèque des cristaux saphir | 71 |
| II-2-7 Front d'onde | 72 |
| <i>II-3 Analyse de la matière première (Poudre et craquelé)</i> | 74 |
| II-3-1 Analyse GDMS | 76 |
| <i>Conclusion</i> | 77 |
| Chapitre III | 78 |
| <i>III-1 Croissance cristalline par la technique de micro-pulling down</i> | 79 |
| III-1-1 Tirage de saphir par la technique de micro-pulling down | 80 |
| III-1-2 Simulation du profil de la température dans le creuset | 82 |
| III-1-2-1 Résultats des études de la simulation | 83 |
| III-1-2-2 Conclusion sur la partie simulation | 89 |
| <i>III-2 Visualisation des bulles dans la zone fondue</i> | 89 |
| III-2-1 Système d'acquisition | 90 |
| III-2-2 Analyse qualitative et quantitative de la vision des bulles dans la zone liquide | 90 |
| III-2-3 Equilibre de la bulle de gaz dans la zone fondue au voisinage de l'interface de cristallisation | 94 |
| III-2-4 Effet de l'écoulement du fluide sur les bulles dans la zone fondue | 97 |
| III-2-5 Discussion | 99 |
| <i>Conclusion</i> | 102 |
| Chapitre IV | 103 |
| <i>IV-1 Effet de la vitesse de tirage sur la propagation et la distribution des bulles dans le saphir</i> | 104 |
| IV-1-1 Croissance cristalline du saphir par micro-pulling down | 104 |
| IV-1-1-1 Présentation des expériences de croissance cristalline | 104 |
| IV-1-1-2 Préparation de la charge (matière à fondre) | 104 |
| IV-1-1-3 Creuset | 105 |
| IV-1-1-4 Installation de tous les éléments (creuset, isolation thermique) dans la machine de tirage et chauffage. | 105 |
| IV-1-1-5 Lancement de la croissance | 107 |
| IV-1-1-6 Conditions expérimentales | 107 |
| IV-1-2 Analyse des résultats et caractérisation des cristaux | 111 |

Sommaire

| | |
|--|------------|
| IV-1-3 Analyse de la zone fondue et du capillaire _____ | 111 |
| IV-1-4 Caractérisations qualitatives et quantitatives des cristaux tirés _____ | 115 |
| IV-1-5 Observation des bulles _____ | 119 |
| IV-1-5-1 Analyses qualitative et quantitative des bulles sur les périphéries latérales du saphir _____ | 121 |
| IV-1-5-2 Influence des vitesses de tirage sur la distribution transversales des bulles _____ | 124 |
| IV-1-6 Effet des bulles sur les propriétés optiques _____ | 128 |
| IV-1-6-1 Analyses des absorptions et des transmissions _____ | 128 |
| IV-1-6-2 Analyse de la qualité cristalline des cristaux _____ | 130 |
| IV-1-6-3 Analyses du front d'onde _____ | 130 |
| Conclusion _____ | 132 |
| <i>IV-2 Effet du procédé sur la propagation du bulles dans le saphir _____</i> | <i>133</i> |
| IV-2-1 Comparaison du principe de base des techniques μ -PD et EFG _____ | 133 |
| IV-2-2 Bilan des analyses des bulles dans les cristaux tirés par μ -PD et l'EFG _____ | 134 |
| Conclusion _____ | 137 |
| Chapitre V _____ | 138 |
| <i>V-1 Le rayonnement thermique et sa relation avec la température _____</i> | <i>140</i> |
| V-1-1 Définition du rayonnement thermique _____ | 140 |
| V-1-2 Principales lois appliquées au rayonnement thermique _____ | 141 |
| V-1-2-1 Le corps noir _____ | 141 |
| V-1-2-2 La loi de Planck _____ | 141 |
| V-1-2-3 Loi de Stefan-Boltzmann _____ | 142 |
| V-1-3 Propriétés des corps réels _____ | 143 |
| V-1-3-1 Propriétés optiques des corps réels _____ | 143 |
| V-1-3-2 L'émissivité _____ | 143 |
| V-1-3-3 Les lois de Kirchhoff _____ | 144 |
| V-1-4 Mesure de l'émissivité _____ | 145 |
| V-1-5 Relation entre la température de luminance et la température vraie du matériau _____ | 145 |
| V-1-6 Le pyromètre à radiation totale _____ | 146 |
| V-1-7 Etalonnage _____ | 146 |
| <i>V-2 Développement d'une source thermique utilisant un barreau de saphir comme élément actif _____</i> | <i>148</i> |
| V-2-1 Le capteur: barreau de saphir _____ | 149 |
| V-2-2 Détection et conditionnement _____ | 150 |
| V-2-3 Teste _____ | 152 |
| Conclusion _____ | 153 |
| Conclusion générale _____ | 155 |
| Annexe _____ | 158 |
| Annexe A : Front d'onde et polynômes de Zernike _____ | 159 |
| Annexe B : Listes des Figures _____ | 163 |
| Bibliographie _____ | 170 |

Introduction générale

Les fibres monocristallines n'ont pas cessé de se développer pour un large domaine d'applications optiques, lasers, scintillateurs, optoélectroniques... Motivée par ces perspectives d'applications, une véritable « course aux meilleures fibres cristallines » s'est mise en place et de nombreux projets plus ambitieux sont aujourd'hui en cours pour obtenir des fibres cristallines performantes.

Actuellement, de nombreuses publications ou revues principalement publiées par le LPCML (France) et l'IMR (Japon) font état de l'avancée de la recherche sur les fibres cristallines tant sur le tirage à partir de l'état liquide, leurs caractérisations, leurs propriétés que sur leurs utilisations dans des dispositifs et des composants. Elles témoignent de l'intérêt grandissant pour le format fibre cristalline à la fois pour une compréhension fondamentale et une vérification expérimentale des phénomènes physiques et chimiques qui interviennent au cours de leur cristallisation, mais aussi pour des applications potentielles dans des dispositifs technologiques.

Les fibres de saphir constituent une classe de formats dont les propriétés exceptionnelles (résistance à l'attaque chimique, à l'usure, comportement haute température, domaine de transmission, guidage de la lumière, détection dans les milieux agressifs ...) permettent d'envisager leur utilisation dans des conditions extrêmes. Leur principale caractéristique, en raison d'une réduction de taille, se situe au niveau de leurs propriétés qui sont différentes de celles des cristaux massifs. Les propriétés des fibres cristallines peuvent provenir de l'intensification des effets de surface ou de l'apparition d'effet de confinement. En diminuant les dimensions des cristaux, le rapport surface / volume est augmenté. Les phénomènes de surface prennent une place de plus en plus importante dans le comportement global du matériau.

Malheureusement, quel que soit le procédé de croissance cristalline et du format (fibre, plaque, massif) du monocristal de saphir obtenu, des défauts macroscopiques et microscopiques sont observés dans les cristaux tirés. Ils sont susceptibles de dégrader la qualité cristalline des cristaux et affecter leurs performances optiques (transmission, guidage, détection, émission...). Ces défauts dépendent principalement des procédés de tirages et des conditions de croissance cristalline. Les bulles (macroscopiques, de diamètre de quelques dizaines de

microns) et les microbulles (microscopiques, de diamètre de quelques microns) dans les cristaux de saphir sont des défauts particuliers. Elles absorbent la lumière, dégradent les performances mécaniques (dureté, résistance de rupture), induisent des défauts irrémédiables au cours du polissage du saphir, d'où l'intérêt de faire croître des cristaux de saphir exempts de bulles.

Concernant la problématique des bulles, les études bibliographiques ont avancé quelques hypothèses, malheureusement sans arguments qualitatifs convaincant et encore moins sans arguments quantitatifs. La Figure A1, montre une illustration schématique des résultats qui ont été publiés sur les bulles. Les recherches ont été principalement focalisées sur la propagation des bulles dans le saphir tiré par le procédé EFG (Edge Defined Fed Growth). Quelques indications ont été avancées concernant l'origine de leurs apparitions, leurs mouvements dans l'interface de cristallisation et l'incorporation dans le cristal. T.Duffar et al. ont publié des travaux liés à la cinétique de propagation des bulles dans des plaques saphir cristallisés par EFG. Pour comprendre la problématique bulles et maîtriser la dynamique et le régime de leur propagation, il est indispensable de contrôler plusieurs paramètres à la fois à partir de la matière première de départ, le type de procédé, les creusets, le type de chauffage, les atmosphères dans la chambre de tirage, l'orientation du germe, l'isolation et les gradients thermiques autour du creuset. Tous ces paramètres sont susceptibles d'affecter la création et la propagation des bulles.

Cette thèse a un but qui se décline en plusieurs volets : à travers le tirage par la méthode de "micro-pulling down (μ -PD)" de fibres cristallines et de barreaux monocristallins de saphir non dopés, étudier le régime de cristallisation dans la zone fondue et l'origine de créations des bulles, leur taille, leur densité, leur distribution, le mode d'incorporation et la cinétique de propagation dans les cristaux. Les moyens d'investigation utilisés afin d'atteindre l'objectif sont principalement expérimentaux.

Dans ce contexte, le but est de décrire le plus finement possible ce qui se passe dans la zone fondue et à l'interface de cristallisation, puis dans une deuxième étape, l'influence des vitesses de tirage et la géométrie des bulles produites seront étudiées. Notre but est ici de mettre en évidence l'effet de certains paramètres sur la distribution et la propagation des bulles.

Dans un second temps, nous présenterons une application que nous avons développée au cours de cette thèse dans le cadre de la valorisation des barreaux de saphir monocristallin qui nous paraissait pertinente. Nous avons développé un pyromètre optique pour mesurer des hautes températures. L'originalité de cette invention est l'utilisation du saphir (barreau ou fibre) comme élément actif sans passer par l'utilisation d'une fibre optique.

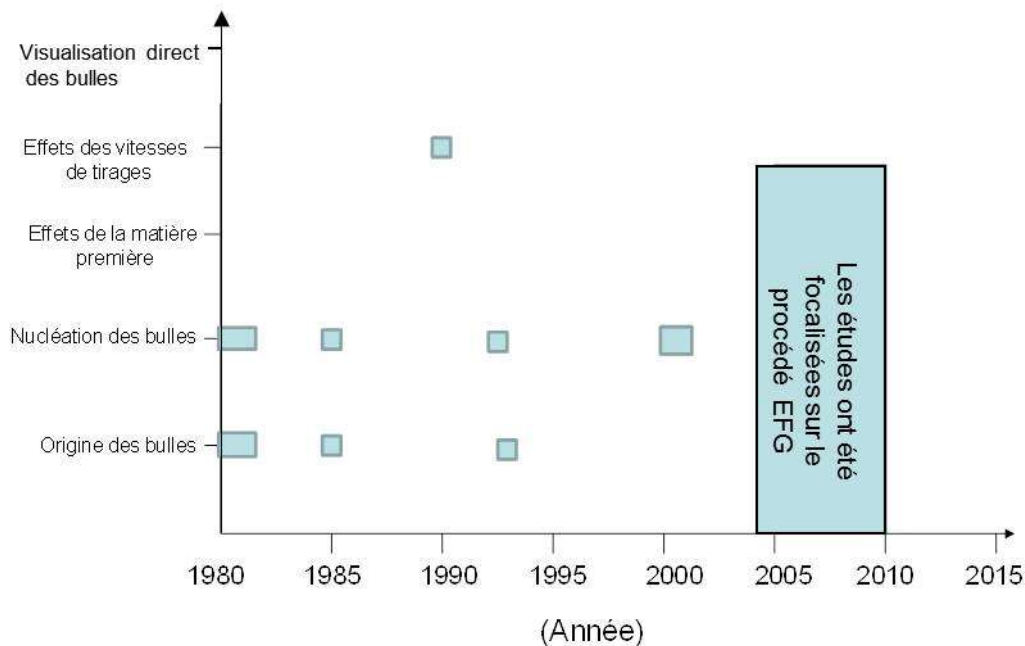


Figure A1. Principaux résultats bibliographiques concernant les bulles (aucune étude n'a été menée sur les bulles dans le saphir tiré par la technique "micro-pulling down")

Le manuscrit s'articule ainsi autour de cinq chapitres :

Le premier chapitre permet de présenter le contexte de cette étude en motivant le choix de saphir à travers une étude complète, à la fois de la poudre d'alumine, des cristaux de saphir et les enjeux économiques concernant le saphir.

Le second est consacré aux principales techniques expérimentales de caractérisations utilisées dans le cadre de ce travail.

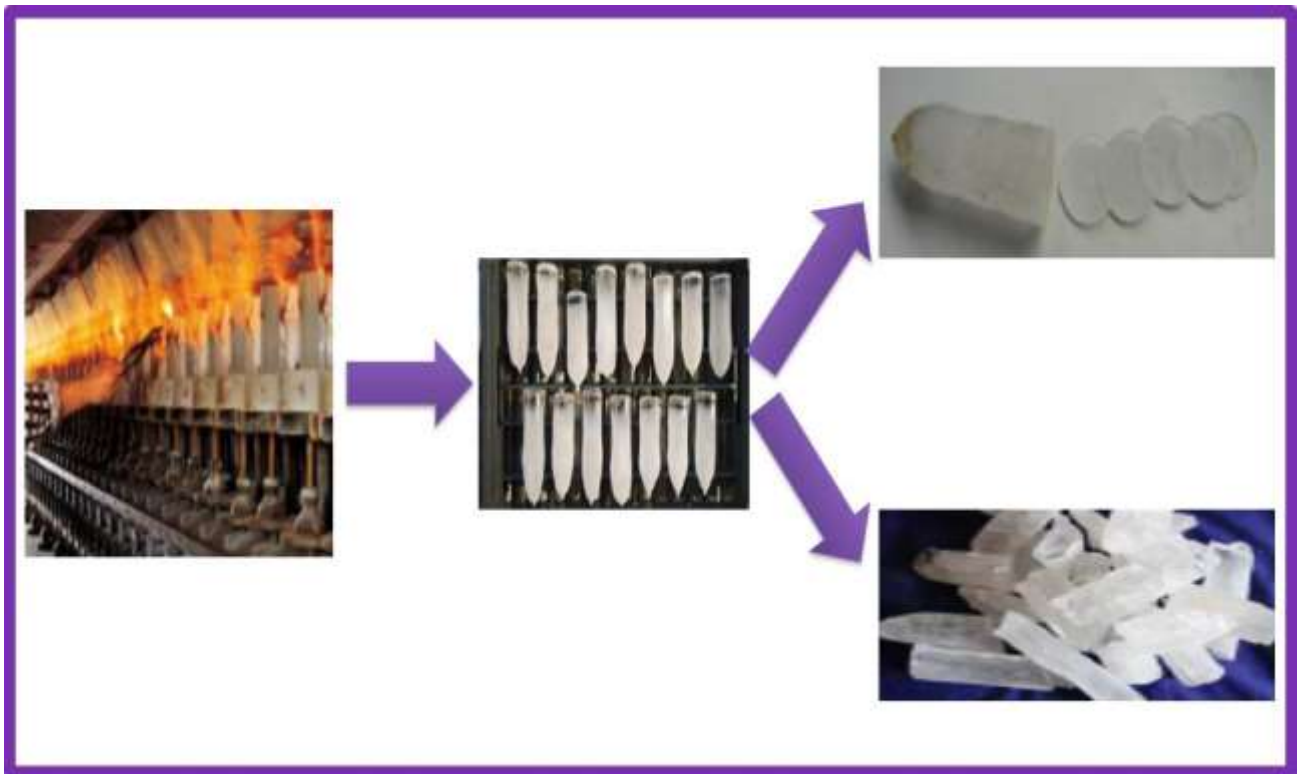
Le troisième décrit l'observation et le suivi in situ des bulles dans la zone fondue et le mode d'incorporation à travers l'interface de cristallisation ainsi qu'une analyse de l'hydrodynamique locale offrant la possibilité de comprendre la dynamique de pénétration des bulles dans le cristal.

Le quatrième chapitre détaille les résultats obtenus concernant la croissance cristalline à partir de l'état liquide par la technique "micro-pulling down" et les études qualitatives et quantitatives des bulles dans le saphir.

Le dernier chapitre a été consacré au développement d'un détecteur fibré à base de saphir pour mesurer les hautes températures utilisant des barreaux de saphir tirés par la technique de "micro-pulling down" comme élément actif. L'objectif est de démontrer l'intérêt d'utiliser du saphir brut de tirage pour mesurer la température.

Enfin les résultats principaux ont été récapitulés dans la conclusion générale.

Chapitre I



La cristallogenèse consiste essentiellement à maîtriser les conditions physico-chimiques et en particulier la température et la pression, lors de la solidification d'un matériau, pour atteindre celles permettant leur cristallisation. Cette maîtrise est basée sur deux types d'approches.

- La première concerne, essentiellement des phénomènes physiques. Nous l'appellerons la croissance cristalline ou cristallogenèse. Cela consiste à transformer un constituant naturel d'un état physique initial, appelé phase solide, liquide ou gazeuse et à le modifier au cours d'opérations physicochimiques.
- La seconde concerne, essentiellement des phénomènes chimiques qui permettent la croissance cristalline grâce à la dissolution. Cela consiste à dissoudre un produit de départ dans un bain approprié et à modifier les conditions pour atteindre la sursaturation et ainsi provoquer la cristallisation du minéral recherché.

Récemment, la croissance cristalline à partir du liquide a énormément évolué et apparaît même comme une renaissance. Maintenant des cristaux quasi-parfaits de Si et de saphir peuvent être cristallisés à partir du liquide avec des masses supérieures à 10 kilogrammes. Cette réussite a été atteinte non seulement par l'amélioration des techniques de la croissance cristalline, mais surtout grâce aux efforts déployés pour comprendre et décrire les différents phénomènes qui interviennent dans les procédés de croissance et par la forte demande de ce type de cristaux.

Il y a un matériau qui a vu son utilisation explosée : c'est incontestablement le saphir (Al_2O_3). Ses performances exceptionnelles température de fusion ($2050^{\circ}C$), conductivité thermique, dureté, résistance de rupture, transparence élevée dans la partie visible et infrarouge du spectre optique et sa bonne stabilité chimique ont conduit à l'utiliser dans des applications où les conditions sont trop sévères pour des matériaux traditionnels (métaux, superalliages). Les cristaux de saphir sont largement utilisés dans le milieu industriel pour un large domaine d'applications.

Plusieurs industries se sont intéressées au saphir. Parmi elles celles de la photonique et la joaillerie et plus particulièrement celles des semi-conducteurs qui se sont intéressés au saphir et aux premiers composants électroniques SoS (Silicon on Sapphire) mais le saphir a pris vraiment son envol à la fin des années 90 avec

l'apparition des LED (Light Emitting Diodes) et l'amélioration de la technologie SoS. Ainsi tirant profit de leurs expériences dans la croissance cristalline, la plupart des fabricants historiques du saphir ont à un moment donné accédé au commerce des substrats. Ces mêmes entreprises et d'autres voulant se diversifier dans ce marché à forte croissance ont aussi été tenté par l'industrie du conditionnement (découpe, rodage, polissage...).

Le conditionnement reste une étape très importante dans ce domaine mais il faut savoir que cela nécessite des moyens technologique et financier colossaux. Les entreprises qui produisent et commercialisent le saphir, savent qu'une part très importante du prix de leur produit est due au conditionnement. A titre d'exemple les opérations de découpes et de polissage représentent généralement plus de 50% du coût final des plaques appelées "wafer" destiné à l'industrie des LED et du Saphir-Ti destiné à l'industrie du Laser.

Dans ce chapitre, divisé en six parties qui concerne l'état de l'art nous présenterons d'abord la matière première d'alumine puis le saphir monocristallin et nous aborderons ensuite les différentes méthodes utilisées dans la croissance cristalline du saphir. Dans la quatrième partie, nous aborderons les applications les plus importantes du saphir. La cinquième partie est dédiée à l'étude du marché du saphir et les enjeux économiques ainsi que les prévisions de ce marché pour les prochaines années. Et nous énumérerons dans la fin de ce chapitre, les problèmes de la croissance et des defaults susceptibles d'apparaître. Une présentation particulière de la problématique relative aux bulles sera en finalement examinée.

I-1 L'alumine et ses différentes variétés

La source principale d'alumine est la bauxite. C'est un minerai qui a été découvert près du village des Baux en Provence par le chimiste Pierre Berthier en 1821 qui lui donna d'abord le nom de « terre des Baux » transformé ensuite en bauxite par Henri Sainte Claire Deville. La bauxite est riche en bayerite et en oxyde de fer qui lui donne cet aspect rougeâtre.

Une grande partie de la production mondiale d'alumine (Al_2O_3) se trouve en Europe et Océanie (Figure I.1). Les alumines, ou oxydes d'aluminium, existent sous trois grandes familles **[WEFERS-02]**: les hydrates d'alumine, les alumines de transition et l'alumine α . L'alumine α est la seule phase stable de l'oxyde

d'aluminium Al_2O_3 . Le type d'alumine obtenu dépend de la nature de l'hydrate de départ. La formule générale des hydrates d'alumine est la suivante : $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}$, avec x le degré d'hydratation.

On distingue au moins six types d'hydrates, qui sont bien définis :

- Trihydroxydes d'aluminium ($\text{Al}(\text{OH})_3$), $x=3$: gibbsite, bayerite et norstrandite,
- Monohydroxydes d'aluminium ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ou AlOOH), $x=1$: boehmite et diaspore,
- Hydroxydes très déshydratés ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1/5 \text{H}_2\text{O}$), $x=0,2$: tohdite.

Seules la gibbsite, la bayerite, la diaspore et la boehmite sont naturelles. Elles peuvent cependant être obtenues en laboratoire selon différentes méthodes de préparation. Les alumines de transition sont issues de la déshydratation thermique des hydrates d'alumine, et la phase finale de la déshydratation conduit à l'alumine α . Il existe huit formes cristallographiques de l'alumine. Les plus connues sont : η , γ , δ , θ et α (Tableau I.1), et les moins employées sont : χ , λ et ρ . Les hydroxydes ont des propriétés structurales communes : un réseau d'oxygène commun et bien défini, où les atomes d'aluminium se placent de façon différente selon les hydroxydes. La symétrie du réseau d'oxygène de l'hydroxyde de départ gouverne les mécanismes de déshydroxylation et donc la filiation des alumines de transition obtenues. La transformation en alumine de transition fait appel à des processus complexes, schématisés dans la figure I.2.

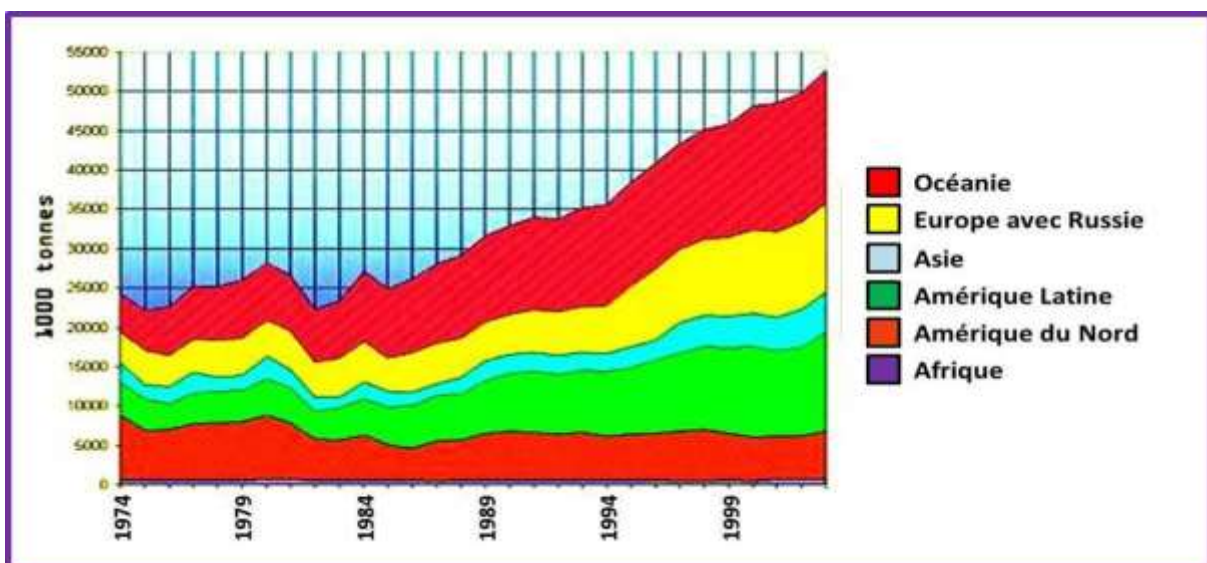
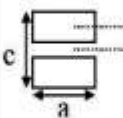






Figure I.1. Production mondiale d'alumine [SITE INTERNATIONAL ALUMINIUM INSTITUTE]

Tableau I.1. Les différentes phases d'alumine et leurs formes cristallographiques

[LEJUS-64].

| Phase | Symétrie | Réseau des cations | Réseau des Anions O |
|--------------------------------|------------------------------------|--|--|
| Boehmite | Orthorhombique $c \gg a$ | Répartition désordonnée des cations ↓ Répartition dans les sites tétraédriques et octaédriques ↓ Répartition des cations dans les sites octaédriques ↑ Ordre croissant |  Empilement cubique compact Eau |
| $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ | Speudo-cubique spinelle $c = a$ | |  Empilement sensiblement cubique compact spinelle |
| $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ | Quadratique $a > c$ | |  Réseau cubique compact déformé dérivé du spinelle |
| $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ | Monoclinique $a > c$ | |  |
| $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ | Rhomboédrique | |  Réseau hexagonal compact |

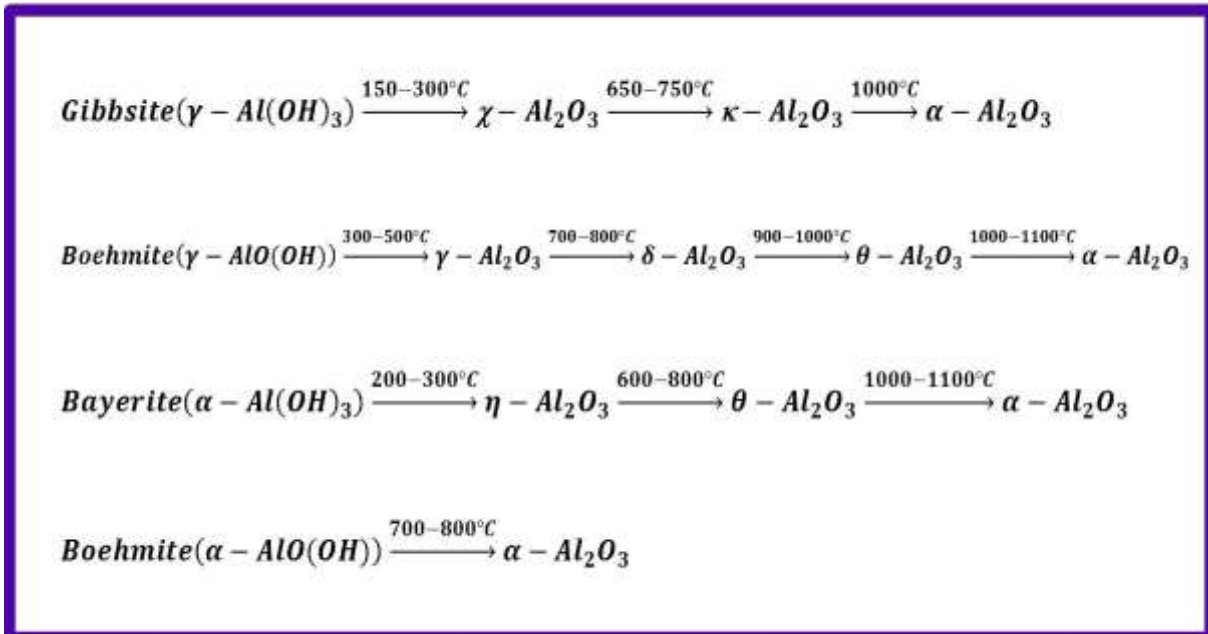


Figure I.2. Séquences de transformations des hydroxydes d'aluminium vers la phase α (Al_2O_3 - α) [MARCILLY-03].

I-1-1 L'alumine η

L'alumine η de structure très proche de celle de l'alumine γ . Elle ne diffère de celle-ci que par une répartition des lacunes et des cations encore moins ordonnée

que l'alumine γ . L'alumine η est obtenue par calcination sous air ou sous vide du trihydrate d'aluminium bayerite ou sous air de la gibbsite à des températures supérieures à 250-300°C. Sa surface spécifique est d'autant plus grande que la température de calcination est faible (250 à 400 m².g⁻¹ pour une température de calcination comprise entre 450 et 550°C et 400 à 500 m².g⁻¹ entre 250 et 450°C)

[LIPPENS-61].

I-1-2 L'alumine γ

L'alumine γ est obtenue par calcination sous air de la boehmite (Al₂O₃, H₂O ou AlOOH). Il existe plusieurs types de boehmite suivant les sources : la boehmite gélatineuse, la pseudoboehmite, la boehmite microcristalline, la boehmite cristalline...

Les alumines γ , δ et θ s'inscrivent dans la filiation boehmite transformé en alumine γ puis transformé en alumine δ qui est transformé à son tour en alumine θ et enfin cette dernière est transformée en alumine α . Lippens [LIPPENS-61] a montré par microscopie électronique à transmission que la transformation du boehmite en alumine γ est topotactique, c'est-à-dire que la morphologie et la taille des particules sont conservées pendant la transformation (Figure I.3). Les faces exposées de l'alumine γ sont ainsi déduites des faces de la boehmite. L'alumine γ possède une structure spinelle plus ordonnée que l'alumine η . L'alumine γ est obtenue durant les premiers stades de la calcination, elle est généralement mal cristallisée. Son réseau anionique est ordonné dans la symétrie cubique, alors que le réseau cationique est généralement très désordonné. Son paramètre de maille est : $c = 7,9\text{Å}$. Les lacunes et les cations se répartissent de manière fortement désordonnée dans les différents sites.

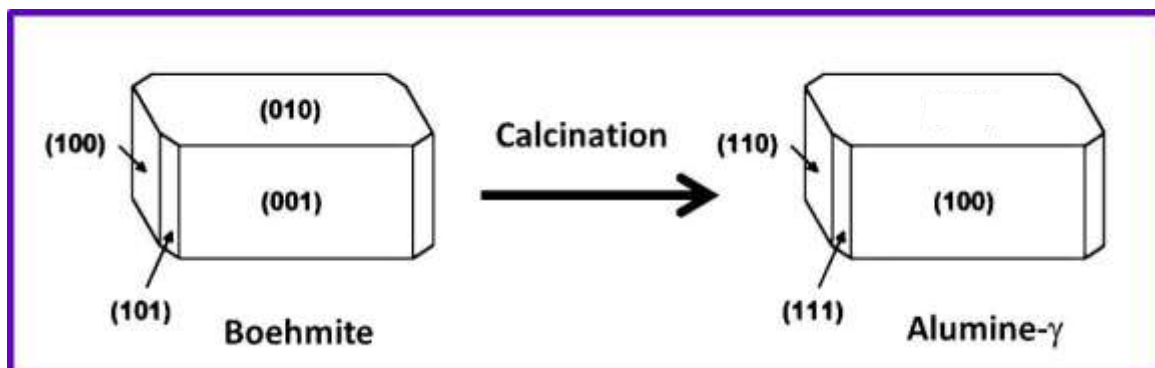


Figure I.3. Transformation topotactique de la boehmite en alumine γ [LIPPENS-61].

I-1-3 L'alumine δ

La phase δ est une phase intermédiaire lors de la transformation $\gamma \rightarrow \theta$. Cependant cette phase n'est pas toujours observée lors de cette transition. L'alumine δ est obtenue par frittage de l'alumine γ . On observe alors un grossissement des cristallites, une déformation de la structure et une diminution de la surface spécifique. L'alumine δ présente un tassement des plans le long de l'axe (001) en raison des dimensions de la maille plus large que celle de l'alumine γ . Les paramètres de la maille quadratique sont :

$a=5,599 \text{ \AA}$; $c=23,657 \text{ \AA}$ soit $c=3/2 \cdot$ arête de la maille spinelle de l'alumine γ .

Les ions oxygène forment un réseau cubique compact. La maille élémentaire contient 48 ions oxygène pour 32 ions Al^{3+} . Les lacunes sont sur les sites octaédriques [\[REPELLIN-90\]](#).

I-1-4 L'alumine θ

C'est la dernière forme d'alumine métastable avant la stabilisation en phase α . La transformation de l'alumine δ en alumine θ entraîne une réorganisation de la structure. Des atomes d'aluminium en position octaédrique se déplacent vers une position tétraédrique et la maille devient alors monoclinique. L'alumine θ est la forme la mieux cristallisée des alumines de transition, elle correspond à un ordre maximum des cations et des lacunes. Elle est constituée d'un empilement cubique compact d'ions d'oxygène fortement déformés. D'après Zhou et Snyder [\[ZHOU-91\]](#), les ions aluminium en sites tétraédrique et octaédrique remplissent alternativement les espaces entre les couches d'oxygènes empilées dans la direction (-201), qui est équivalente à la direction (111) du spinelle $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. La maille est monoclinique et ses paramètres cristallins sont :

$a=11,24 \text{ \AA}$; $b=5,72 \text{ \AA}$; $c=11,74 \text{ \AA}$; $\theta = 103^\circ 20'$ [\[LEJUS-64\]](#)

I-1-5 L'alumine α (Al_2O_3 - α)

Elle appartient au groupe d'espace $R3c$ [\[KASPER-72\]](#). Elle cristallise dans le système rhomboédrique et possède la symétrie maximale du réseau.

Toutefois, on décrit souvent la maille primitive grâce à une maille hexagonale en introduisant les indices de Miller-Bravais hexagonaux. Sa structure est décrite comme ayant des anions O^{2-} arrangés de manière hexagonale compacte avec des cations Al^{3+} occupant les $2/3$ des sites octaédriques (Figure I.4 et Figure I.5) [\[LEE-](#)

85]. Les sites vides de la sous structure de cations, sont utilisés pour définir les sommets de la maille unitaire. Les paramètres de cette maille hexagonale sont:

$$a_0=4,7589 \text{ \AA}, c_0=12,951 \text{ \AA}, \alpha=\beta=90^\circ \text{ et } \gamma=120^\circ.$$

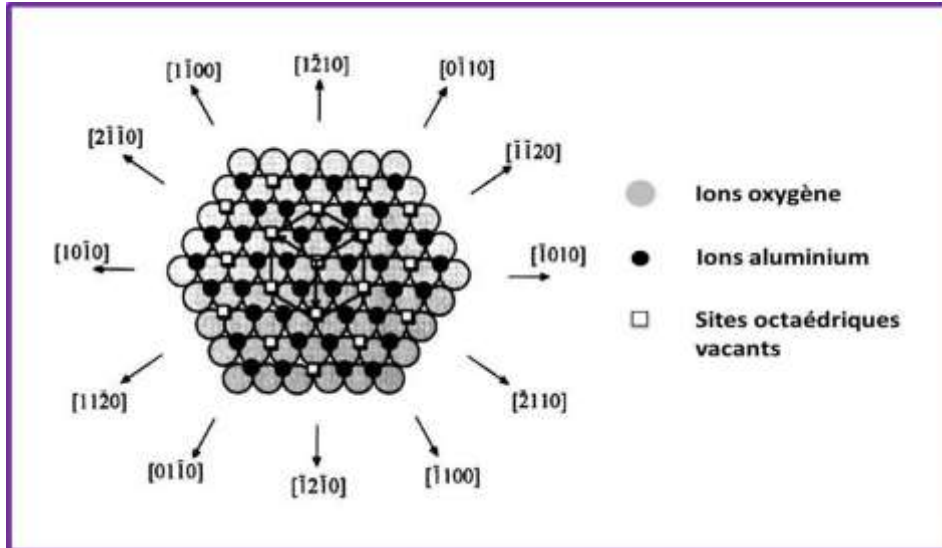


Figure I.4. Représentation du plan basal de l'alumine- α (réseau d'ions oxygène avec les ions aluminium en petits cercles pleins et les sites vides en petits carrés vides) et de ses directions cristallographiques principales [LEE-85].

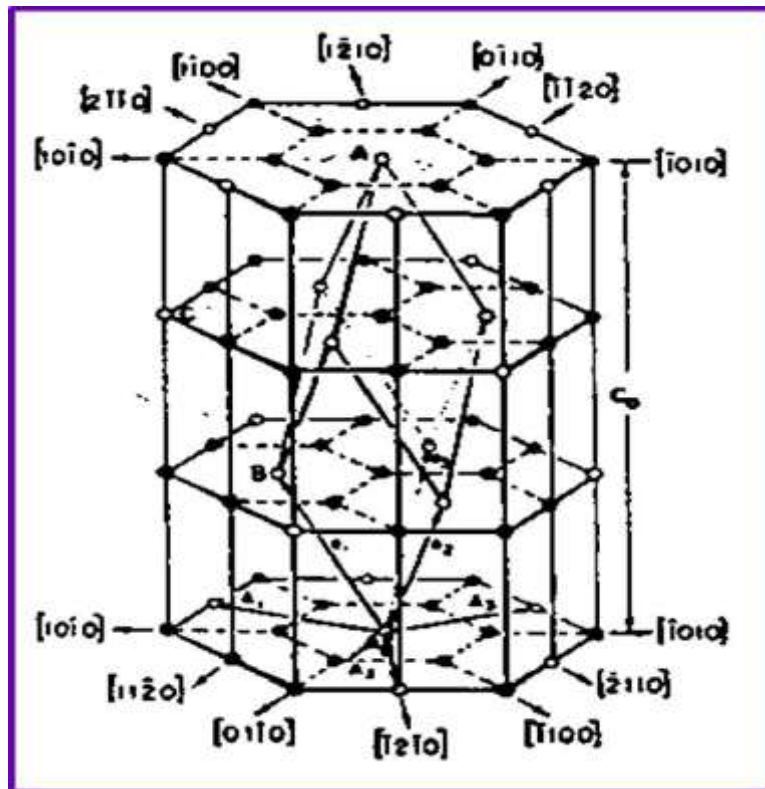


Figure I.5. Représentation de la maille primitive rhomboédrique de l'alumine- α (vecteurs de base a_i) et de la maille hexagonale (vecteurs de base A_i) [LEE-85].

I-2 Le saphir Monocristallin

Le mot saphir provient du sanscrit « sauriratna », « sappir » en hébreux, grec « sappheiros », latin « sapphirus ». Il désignait le lapis-lazuli jusqu'au XIII^{ème} siècle [BARIAND-85]. Le saphir fait partie de la famille des corindons (du sanscrit « kuruvinda »), ce sont des oxydes d'aluminium (Al_2O_3), incolore s'ils sont chimiquement purs. C'est un matériau chimiquement très simple (Al_2O_3), sa structure cristallographique appartient au système trigonal avec une maille hexagonale rhomboédrique dont les paramètres de maille sont $a = 4.76\text{Å}$ et $c = 13.00\text{Å}$ [HANDBOOK-68]. Cette maille hexagonale contient 6 unités de formule Al_2O_3 dont 12 atomes d'aluminium et 18 atomes d'oxygène (Figure I.6). Ce cristal possède un axe de symétrie d'ordre 3, appelé axe c (axe optique). L'axe a est de symétrie d'ordre 2 et il est perpendiculaire à l'axe optique c. L'appellation saphir désigne aujourd'hui tous les corindons de couleur autre que le rouge, qui sont les cristaux naturels de l'oxyde d'aluminium (Al_2O_3), (Figure I.7).

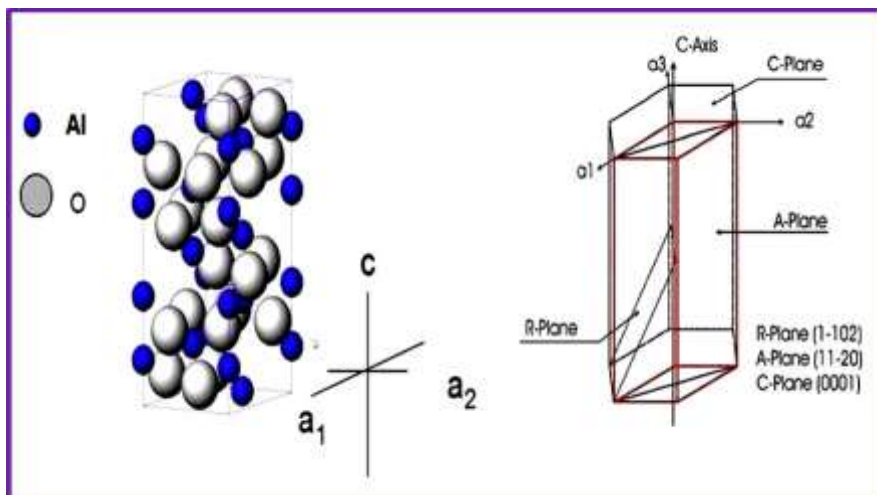


Figure I.6. Structure et la maille élémentaire d' Al_2O_3



Figure I.7. Saphir naturel a et b, Rubis naturel c, saphir synthétique d et e

En effet, les corindons de couleur rouge s'appellent rubis. Afin d'avoir plus de précision, les saphirs de couleur sont désignés par le mot saphir suivi de sa couleur (exemple : saphir jaune, saphir vert...). Lorsqu'une pierre est désignée par le mot saphir sans qualificatif, alors elle est de couleur bleue. Les saphirs incolores sont appelés "leuco-saphir". Les saphirs roses orangés sont quant à eux appelés "padparadscha" (de "Padma Raga", la couleur du lotus, en sanscrit). La couleur des corindons provient des éléments chromogènes sous forme d'ions s'incorporant dans les lacunes de la maille du corindon ou en substitution à l'aluminium (Al^{3+}) (Figure 1.8). Ces éléments chromogènes sont (Fe^{2+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , Ti^{3+} , Ti^{4+} , V^{3+} , Co^{2+}) [FRITSCH-87,88]. Le saphir bleu contient des impuretés de Fer et de Titane avec des transitions de transfert de charge ($\text{Fe}^{2+}, \text{Ti}^{4+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}, \text{Ti}^{3+}$) qui absorbent la lumière rouge et transmettent la couleur bleue au cristal (Figure 1.9). La couleur rouge du Rubis est liée à la présence du Cr^{3+} responsable des transitions électroniques qui absorbent la lumière visible.

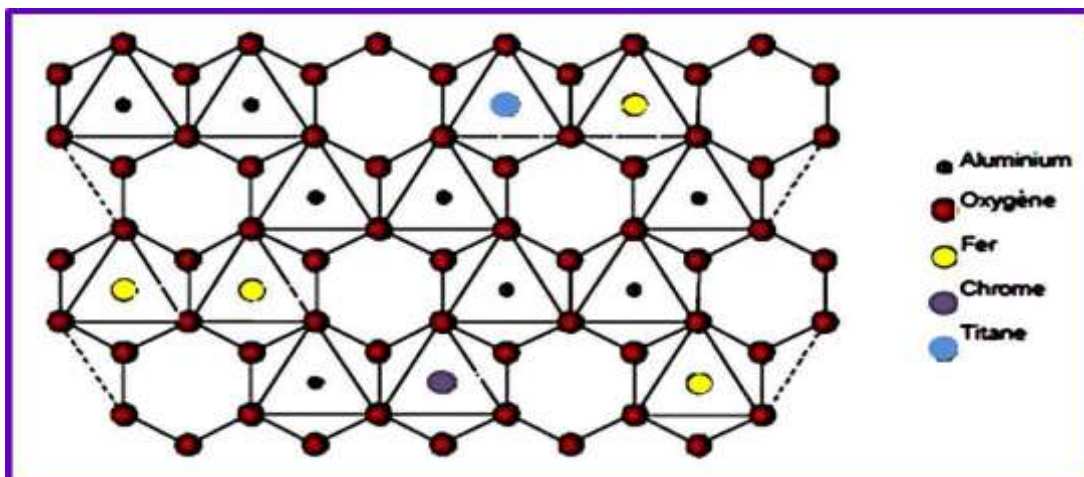


Figure I.8. Maille du corindon avec incorporation de cations chromogènes [NOTARI-

96].

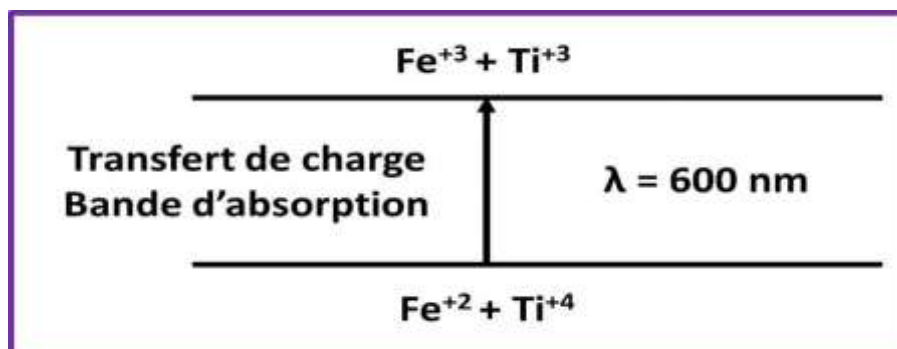


Figure I.9. Transfert de charge et bande d'absorption responsable de la couleur bleue dans le saphir

Le saphir est un matériau à fusion congruente à la température 2050°C (la composition du solide n'évolue pas au cours de la cristallisation). Ses propriétés physico-chimique, mécanique, thermique et optique (Tableau 1.2) [\[SITE RODITI-SAPPHIRE\]](#) [\[SITE MT BERLIN- SAPPHIRE\]](#) [\[SITE RED OPTRONICS- SAPPHIRE\]](#) [\[SITE INSACO\]](#) font de lui un matériau exceptionnel pour un large domaine d'application dans l'industrie civil et militaire. Le saphir est un matériau dur, sa dureté est de 9 Mohs ou 2000 Knoop [\[NORME ISO N°4545, "ESSAI DE DURETE" \(2005\)\]](#). Il a une forte conductivité thermique (46W/(m.K) à 0°C) dépassant même celle des métaux aux températures cryogéniques. Les propriétés du saphir ne sont pas ou peu altérées par l'insertion d'ions dopants. [\[SITE RODITI-SAPPHIRE\]](#).

I-3 Méthodes de croissance cristalline du saphir

Pour obtenir un matériau avec des propriétés performantes, il est indispensable de maîtriser le protocole de synthèse. La recherche de nouvelles techniques d'élaboration des matériaux, en particulier les cristaux, reste une des sources d'innovation dans beaucoup de domaines. Depuis les travaux de Verneuil, puis Czochralski, sur la croissance cristalline, les recherches scientifiques ont été principalement concentrées sur l'amélioration des techniques de croissance en vue d'obtenir des cristaux à haute performance pour des applications diverses, que l'on rencontre d'ailleurs dans la plupart des domaines de technologie et l'amélioration aussi des techniques de caractérisations.

Si une substance a un point de fusion net comme dans le cas des substances élémentaires pures et des composés présentant une fusion congruente (absence de décomposition à la température de fusion et ne subissent aucune transformation de phase entre le point de fusion et la température ambiante), la cristallisation peut être réalisée en procédant à la fusion du solide polycristallin, puis à un abaissement graduel de la température du liquide en dessous de la température de fusion. Ce type de processus conduit généralement à une masse polycristalline. Cependant, en prenant des précautions particulières, la croissance d'un monocristal peut être favorisée.

Aujourd'hui, les méthodes suivantes sont utilisées dans la croissance cristalline du saphir :

- Méthode de Verneuil
- Méthode de Zone flottante

- Méthode de Bridgman
- Méthode de Czochralski
- Méthode de Kyropoulos
- Méthode EFG
- Méthode micro-pulling down

I-3-1 La méthode de Verneuil

L'équipe du Professeur Verneuil a été la première au monde à fabriquer un monocristal de saphir vers les années 1900 sans utiliser de creuset. Le procédé industriel de nos jours porte toujours son nom et utilise le principe original de la technique : une flamme oxygène-hydrogène apporte l'énergie thermique suffisante pour mettre en fusion la partie supérieure d'un germe en saphir, aux environs de 2050 °C. De la poudre d'alumine passe à travers la flamme, fond et se dépose au sommet du germe. La "boule" est déplacée régulièrement vers le bas, pour que l'interface solide-liquide soit maintenue à un niveau constant dans la flamme (Figure I.10).

La vitesse de croissance d'une boule de quelques dizaines de millimètres de diamètre est de l'ordre du cm/heure, ce qui entraîne des contraintes importantes dans le cristal et une qualité cristalline pas toujours excellente. Ce sont surtout les forts gradients thermiques qui génèrent des contraintes et les inclusions de gaz qui expliquent la mauvaise qualité cristalline. On peut changer le diamètre du cristal par des ajustements de la vitesse de descente, de l'alimentation en matière première ou par l'intensité de la flamme.

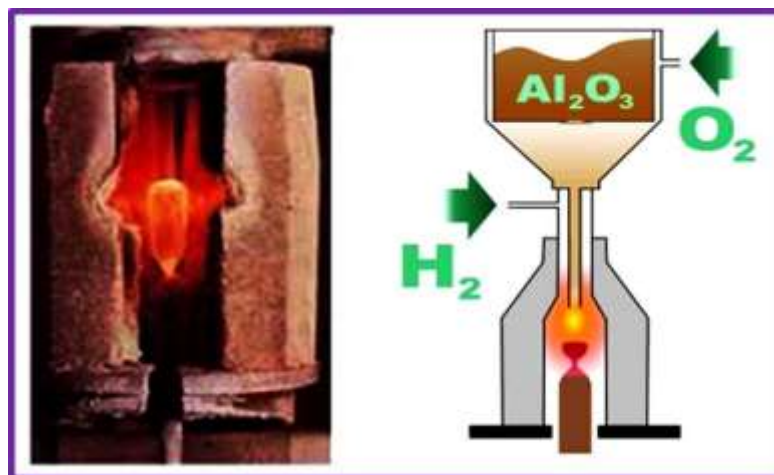


Figure I.10. Principe de la méthode de Verneuil.

La majorité du saphir tiré par Verneuil est utilisé pour la joaillerie et les verres de montre avec une production totale de 10^9 carats/année (Figure I.11). Mais le point culminant de cette méthode a été accompli par S.K.Popov qui a démarré l'utilisation de la méthode Verneuil en 1932 en union Soviétique. En 1938, Popov a amélioré le procédé Verneuil en le rendant semi-automatique, ce qui lui a permis d'améliorer largement la qualité du saphir et d'augmenter la production et le rendement de cristallisation [POPOV-59]



Figure I.11. Cristaux développés par la méthode de Verneuil.

I-3-2 La méthode Czochralski

Cette technique est utilisée pour faire croître des monocristaux d'oxydes comme le saphir, le rubis ou le YAG ($Y_3Al_5O_{12}$) à partir de l'état liquide. Elle est largement utilisée pour le tirage de matériaux à fusion congruente.

Cette méthode consiste à amener un germe monocristallin (ou à défaut une tige d'iridium) animé d'un mouvement de rotation, à la surface du matériau fondu dans un creuset dont la température est proche de sa température de fusion. Par capillarité le liquide monte de quelques millimètres et reste accroché, créant ainsi une interface triple : solide-liquide-vapeur. Le germe, toujours en rotation, est ensuite tiré lentement vers le haut. L'interface triple est maintenue à proximité de la surface du bain, de sorte que le liquide extrait se solidifie et cristallise sur le germe. Dans de bonnes conditions, la totalité de la masse ainsi extraite du bain forme un monocristal (Figure I.12). L'apport de matière en cours de tirage se fait à la fois par diffusion et par convection. En régime purement diffusionnel, le cristal serait déformé, alors que la convection génère une symétrie pseudo cylindrique. Il faut noter que les convections influencent également l'homogénéité du cristal [MÜLLER-04].

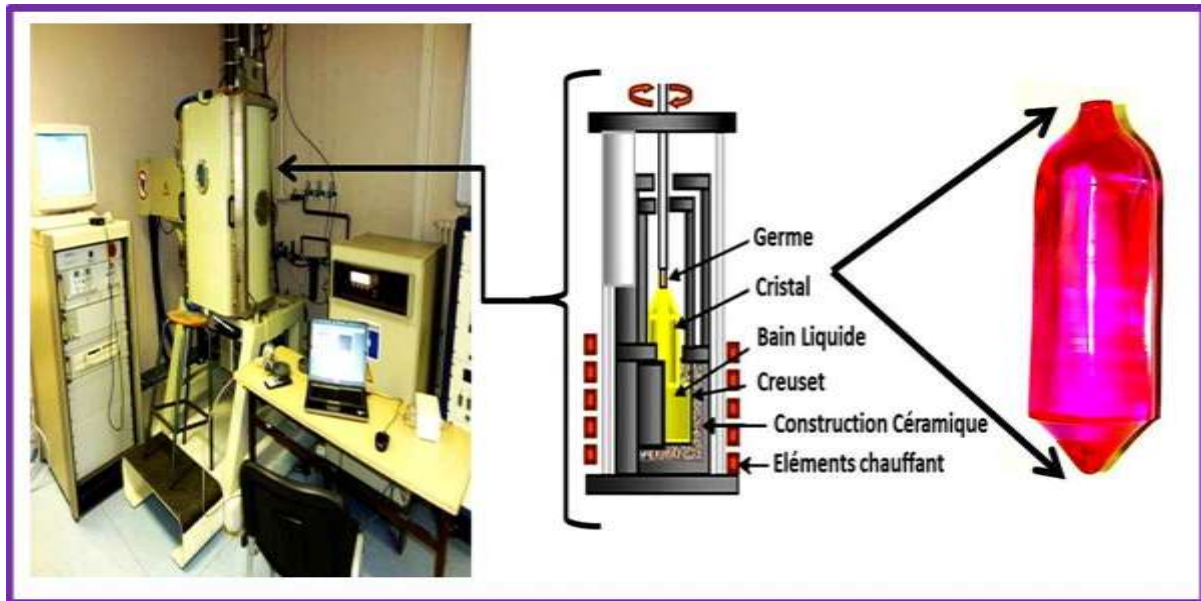


Figure I.12. Principe de la méthode Czochralski [\[MACHINE CZ DISPONIBLE AU LPCML\]](#).

La qualité du monocristal obtenue par cette technique est intimement liée à la finesse de la régulation thermique. Celle-ci peut être mise en œuvre en mesurant la température du ménisque par pyrométrie optique ou bien en appréciant la taille du dit ménisque par vision directe. La solution qui donne les meilleurs résultats à ce jour consiste à peser le cristal en cours de croissance. L'accroissement de poids doit être régulier et conforme à ce qui est attendu connaissant la densité du matériau, il faut éventuellement modifier la puissance calorifique délivrée au bain en conséquence.

I-3-3 La méthode Kyropoulos

Le système de base de ce procédé ressemble à celui de la méthode Czochralski. Après connexion du germe au liquide, la croissance se fait par diminution de la puissance induite dans le bain liquide. La figure I.13 montre l'opération de tirage. Dans un système bien conçu, le cristal résultant a une forme similaire au creuset mais d'un diamètre inférieur ou égal à 90% du diamètre de ce creuset. Il est important que le creuset ait une distribution de température adéquate. La méthode semble économiquement intéressante, mais elle a quand même deux inconvénients techniques. Les surfaces isothermes sont incurvées souvent sphériques avec un rayon à peu près égal au diamètre du cristal. Cela donne lieu à une augmentation de la densité de dislocations et l'interface de solidification est facetté.

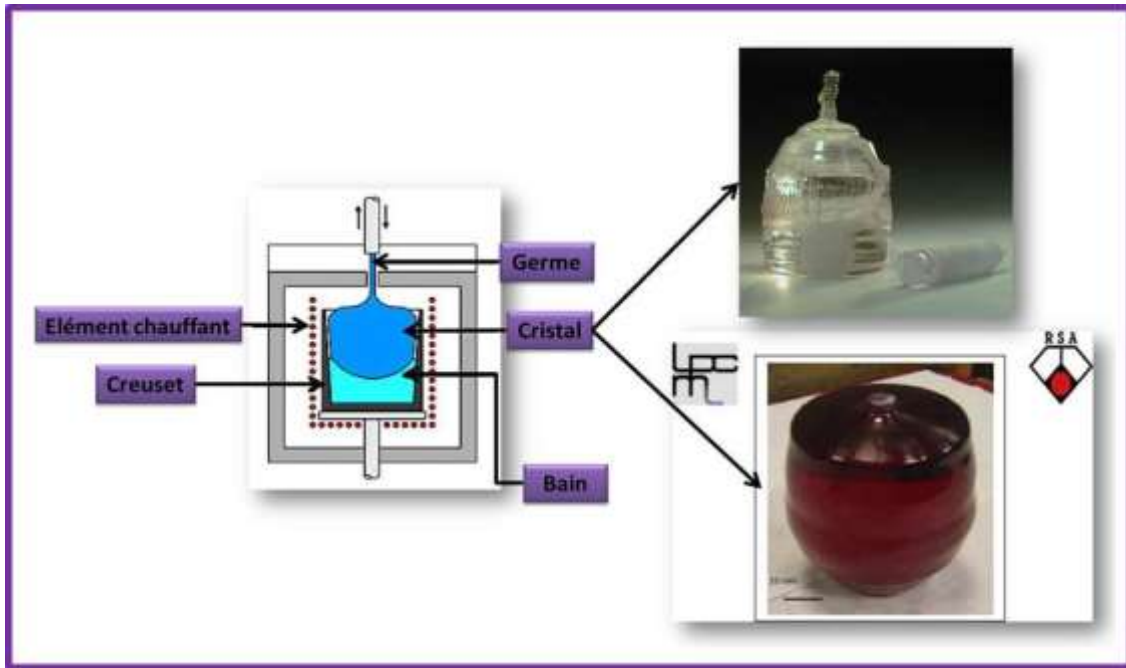


Figure I.13. Principe de la méthode Kyropoulos (Boule de saphir non dopé et dopé Titane) [\[SITE RSA\]](#)

Des cristaux de saphir non dopés et dopés titane ont été cristallisés par cette méthode, des progrès technologiques sont en cours pour le contrôle de ce procédé. Aujourd'hui, en collaboration avec le LPCML, RSA le Rubis est en phase de développement de cette technique.

I-3-4 La méthode Bridgman

La spécificité de la méthode Bridgman [\[BRIDGMAN-41\]](#) est l'emploi d'un creuset qui contient la charge et un germe monocristallin. Cette charge est fondue ainsi qu'une partie du germe, puis le creuset est déplacé dans un gradient de température à une vitesse contrôlée qui varie de 0.1 à 200 mm/h. Mais le plus souvent de 1 à 30 mm/h. Cette méthode (Figure I.14) a été développée essentiellement pour la croissance des semi-conducteurs, mais a également trouvé de nombreuses applications pour les cristaux de fluorures (LiYF_4 , MgF_2 , CaF_2 , BaF_2 ...), et quelques monocristaux d'oxydes (YAlO_3 , $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$, Y_2O_3 ...). Malheureusement la croissance de matériaux du type oxyde se heurte à la problématique du creuset et en particulier au démoulage des cristaux souvent difficile. Pour cette méthode le choix du mode de chauffage (résistif ou inductif) dépend des matériaux et des conditions de croissance.

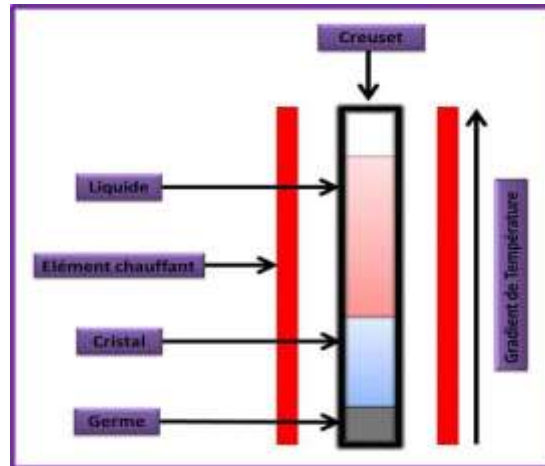


Figure I.14. Principe de la méthode Bridgman verticale.

I-3-5 La méthode HEM (Heat Exchange Method)

De nombreuses modifications ont été apportées à la technique Bridgman en cherchant notamment à conserver le creuset fixe. Ainsi s'est développée la méthode de l'échangeur thermique (HEM) [KHATTAK-01]^A. La technique HEM est un processus simple de solidification directionnelle permettant de produire des lingots monocristallins de grande dimension jusqu'à 30 cm de diamètre pour des cristaux de saphir et de haute qualité. La figure I.15 représente le four HEM.

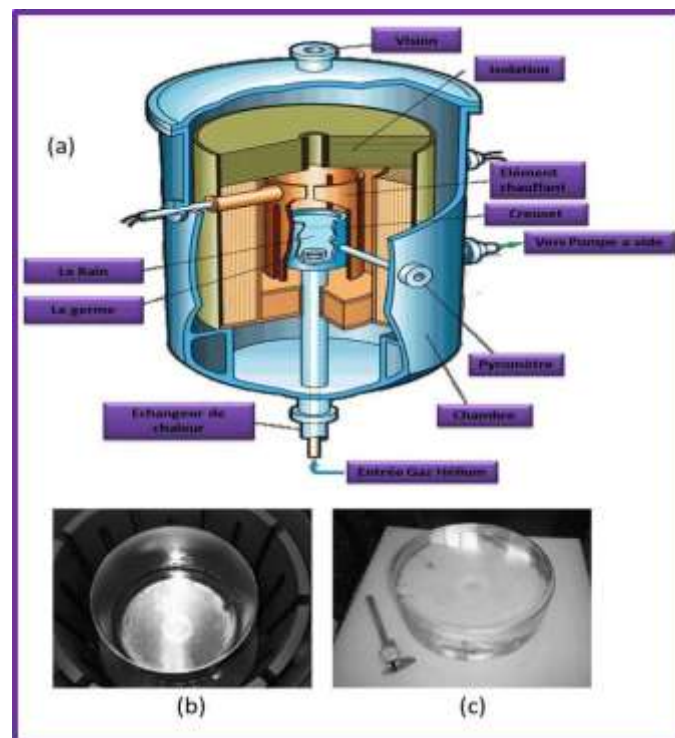


Figure I.15. (a) Méthode HEM ;(b) Boule de saphir (34 cm, 65 kg) après croissance et toujours dans le creuset ; (c) Boule de saphir (34 cm, 65 kg) après l'avoir extrait du creuset [KHATTAK-01]^A.

La croissance cristalline est généralement initiée à partir d'un germe orienté, placé au bas du creuset. Le creuset rempli avec la charge est alors positionné sur l'échangeur thermique HEM. L'enceinte double paroi du four, refroidie à l'eau permet d'opérer sous vide, dans l'air ou sous atmosphère contrôlée.

La charge est portée à fusion, le germe est maintenu à l'état solide en faisant circuler de l'hélium dans l'échangeur thermique. Une fois le bain stabilisé, la croissance cristalline est réalisée en pilotant à la fois la descente en température du four et l'extraction de la chaleur par l'échangeur. Les températures du four et de l'échangeur peuvent être modifiées au cours de la croissance. Lorsque la solidification est accomplie, le lingot est encore dans la zone chaude et par diminution du débit d'hélium, les gradients de température peuvent être réduits pour un recuit in situ suivi d'un refroidissement contrôlé de l'ensemble.

Contrairement à beaucoup d'autres techniques de croissance qui nécessitent la création d'un gradient de température par déplacement du creuset, du cristal ou de la zone chaude, la technique HEM ne présente aucune pièce mobile. De plus elle comporte des gradients de température dans le liquide et dans le solide indépendants. Elle peut être modifiée aux différentes étapes du cycle de croissance.

I-3-6 La méthode Stépanov

La technique de Stepanov [\[STEPANOV-65\]](#) diffère des autres méthodes de croissance par le fait de la présence d'un nouvel élément, à savoir, un conduit capillaire, ce qui donne une possibilité de former une colonne de liquide à partir du bain mais sans contact avec les parois du creuset (Figure I.16). Différents types de monocristaux ayant différentes formes compliquées (section, géométrie et tailles) sont obtenus grâce à la cristallisation de la colonne du bain fondu obtenue à travers le capillaire (Figure I.17). La technique consiste essentiellement à mettre le liquide à cristalliser dans un conduit capillaire de section rectangulaire de telle façon que le liquide affleure au sommet du capillaire. Le matériau est choisi pour que le liquide ne le mouille pas ce qui donne un ménisque convexe. Un germe cristallin est mis en contact avec le sommet du ménisque de telle sorte qu'un gradient thermique suffisant provoque une cristallisation à l'interface solide-liquide. Cette cristallisation est continue si d'une part on tire régulièrement le germe vers le haut et si d'autre part on alimente le capillaire en liquide. Le cristal obtenu a la forme de la filière. Cette

méthode rend impossible l'observation du ménisque qui se forme au niveau de l'interface liquide –solide.

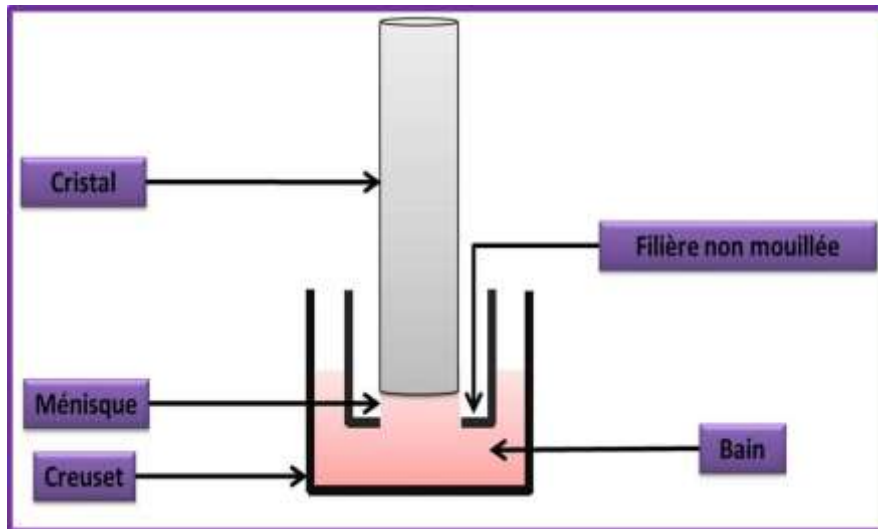


Figure I.16. Principe de la méthode Stepanov



Figure I.17. Différents cristaux tirés par la méthode Stépanov [[SITE CRADLEY-CRYSTALS](#)]

I-3-7 La méthode de la Zone Flottante (FZ)

La croissance débute par la fusion locale d'un barreau polycristallin. L'élément chauffant, le plus souvent un inducteur électromagnétique, est fixe alors que le polycristal et le germe sont déplacés vers le bas tout en assurant la fusion locale du matériau (Figure I.18). Le diamètre du cristal en phase de croissance peut être modifié en diminuant ou en augmentant la vitesse et les dimensions de la zone fondue [[KAPITZA-28](#)].

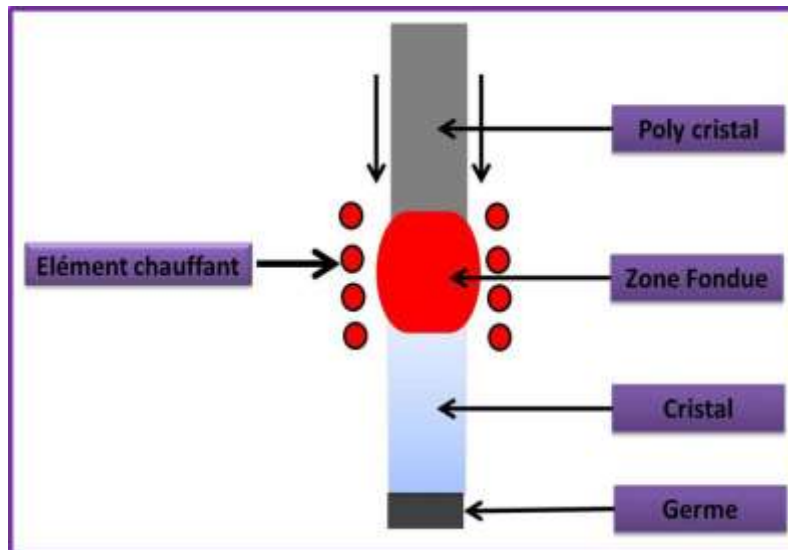


Figure I.18. : Principe de la méthode de la zone flottante.

La fusion du matériau peut être obtenue par différentes techniques : induction haute fréquence, concentration d'un rayonnement lumineux ou effet Joule à l'aide d'une résistance extérieure ou partiellement immergée dans la zone liquide. L'utilisation d'une résistance (lame de platine percée de trous par exemple), amenée au contact du barreau permet une fusion de celui-ci. Si un germe est amené au contact de l'autre face de la lame puis déplacé vers le bas, la croissance peut démarrer et cette méthode (appelée résistor plan) peut permettre la croissance de cristaux de grandes dimensions. La croissance sous atmosphère contrôlée est également possible [\[PFANN-58\]](#).

L'avantage majeur de ce procédé est l'absence de contact du liquide et du solide avec un creuset, ce qui évite la contamination. Le contrôle de la composition chimique du liquide par l'ajout d'une source externe d'élément volatil est facilité par le rapport surface/volume important de la méthode.

Cette méthode présente un inconvénient majeur de par la limitation du diamètre des échantillons. Par exemple, le diamètre est inférieur à 7-8 mm pour le GaAs. En effet, la tension superficielle est à l'origine des forces capillaires qui maintiennent la cohésion de la zone fondue. L'énergie correspondante varie comme la surface du liquide. Les forces antagonistes de gravité varient avec le volume. Si le volume de la zone liquide est trop important, les forces de tension superficielle ne peuvent plus la contenir et elle coule. Un autre inconvénient est l'existence de la convection Marangoni, résultant du gradient de tension interfaciale sur les surfaces libres, et son influence sur les profils de concentration.

En pratique cette méthode ne s'utilise industriellement que pour le silicium, pour lequel le diamètre des cristaux peut atteindre 4". C'est avec cette méthode que l'on fabrique le matériau le plus parfait : du silicium sans dislocations, sans impuretés et avec très peu de défauts ponctuels.

I-3-8 La méthode LHPG (Laser Heated Pedestal growth)

Cette technique sans creuset est dérivée de la méthode de la zone flottante de la croissance des cristaux et a été mise au point par Feigelson au début des années 80 [FEIGELSON-84]. Dans la méthode LHPG, la zone fondue est maintenue en place par la tension de surface, ce qui élimine la nécessité d'un creuset, qui pourrait être une source possible de contamination. Par ailleurs, un faisceau laser CO₂ [FEJER-84], qui fournit une source uniforme de chaleur ultra-propre, est utilisé pour faire fondre le barreau de matière première (Figure I.19). Ce faisceau laser est focalisé en un point chaud à l'aide d'une série de miroirs réfléchissants. Ce procédé a été installé au LPCML en 1995 [FOULON-95].

Pour croître une fibre par la méthode LHPG, un faisceau de laser CO₂ est focalisé sur la pointe d'un barreau de matière première fondant une partie celui-ci. Le germe est immergé dans la région fondue, une fois l'équilibre thermique établi entre le germe, le barreau source et la zone fondue, le tirage peut être lancé. Le tirage se fait en translatant à vitesse constante le germe hors de la zone chaude, ce qui entraîne la cristallisation du monocristal.

En même temps La zone fondue doit être constamment alimentée par le déplacement du barreau de la matière première, qui peut être monocristallin, polycristallin, fritté ou une poudre compacte. La forme de la zone fondue est définie en fonction de la puissance du laser et le matériau en cours de croissance. En général, la longueur maximale de la zone de stabilité est d'environ 3 fois le diamètre de la fibre. Il est beaucoup plus difficile de produire des fibres avec des surfaces lisses comme pour une fibre de verre. Ceci est due à la viscosité puisque celle d'un verre est très élevée durant l'élaboration tandis que celle d'un matériau cristallin dans la zone fondue est très faible et par conséquent, sensible à toutes les perturbations qui se déroulent dans le système.

Sachant que la zone fondue est maintenue en place par simple tension de surface, les courants d'air, les vibrations, les fluctuations et la puissance du laser,

auront des effets considérables sur la stabilité de la croissance. Pour cette raison, il est nécessaire d'utiliser une source laser très stable; une petite zone fondue et croître avec un taux de réduction source à fibre de 3:1.

Malheureusement, jusqu'à présent, la qualité des fibres de saphir tirées par LHPG est médiocre.

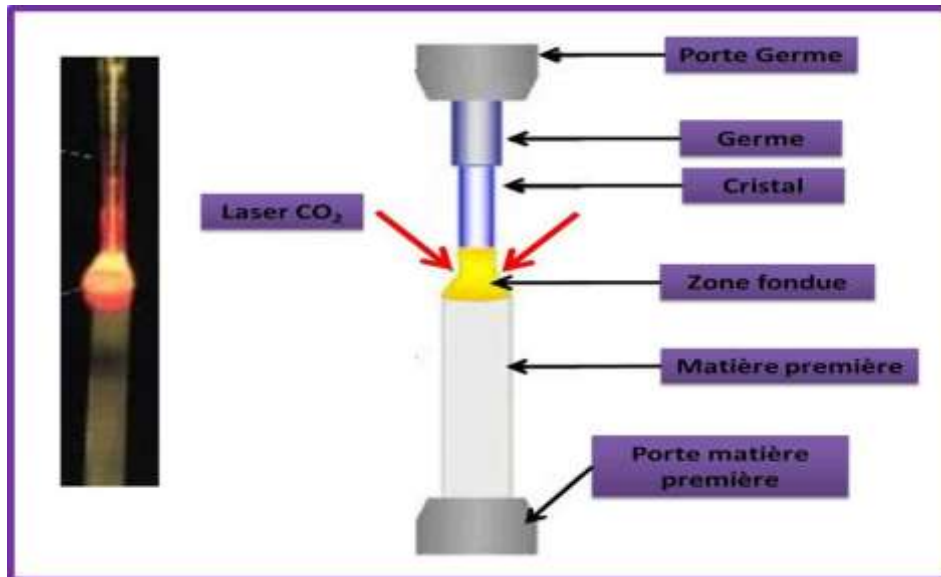


Figure I.19. Principe de la méthode LHPG (Laser Heated Pedestal Growth).

I-3-9 La méthode EFG (Edge Defined Film Fed Growth)

Cette méthode de croissance cristalline à partir du bain fondu a été mise au point par Harold Labelle en 1962. On note dans cette méthode la présence d'une filière, cette dernière possède un ou plusieurs éléments capillaires qui ont pour but de faire remonter le liquide par capillarité au sommet de la filière (Figure I.20). Un germe orienté est mis en contact avec le liquide du ménisque qui met en jeu les conditions de mouillage et de tension superficielle du couple matériau de filière / germe monocristallin et la croissance est amorcée avec des faibles vitesses de tirage pour atteindre par la suite un régime stationnaire dépendant de la puissance de tirage. La forme du sommet de la filière va « imposer » au liquide qui se refroidit lors du déplacement du germe dans le gradient thermique de l'installation une forme au monocristal en formation. Ainsi des formes simples telles que les tubes, les plaques, des carrés sont couramment élaborées par cette technique. Cette méthode peut s'appliquer à beaucoup de famille de matériaux à conditions de trouver les bonnes compatibilités entre les matériaux.

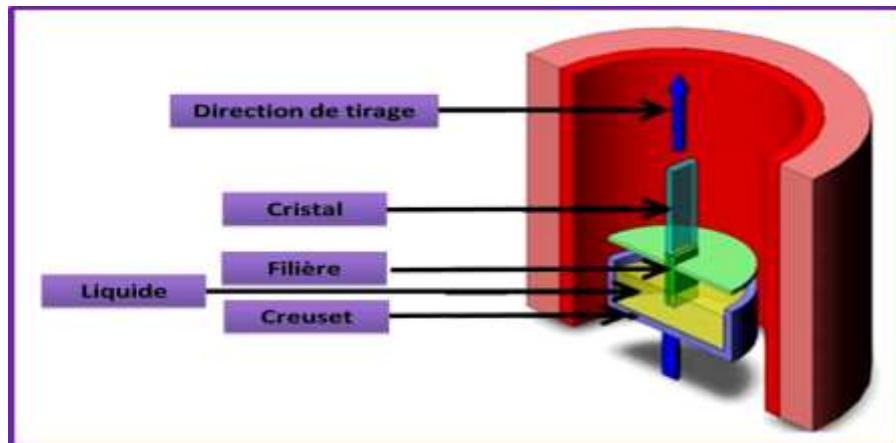


Figure I.20. Principe de la méthode EFG (Edge Defined Film Fed Growth).

Les avantages de la méthode sont :

- Le cristal se solidifie sans contact.
- le gradient thermique imposé au cristal est faible et très bien contrôlé au niveau de l'interface solide / liquide
- Les vitesses de cristallisation sont importantes du fait de la faible contribution de la chaleur latente sur des petites sections, typiquement de l'ordre du mm/min (à comparer au mm/h pour les autres procédés).
- Les cristaux de grande longueur (400 à 500 mm) et de faible section (ex 40mm*4mm) sont très facilement réalisées avec la méthode EFG.
- Les pièces élaborées ont des dimensions proches du produit fini et cette méthode nécessite peu de conditionnement.
- Les états de surface sont de bonne qualité.
- La croissance simultanée de plusieurs cristaux au cours du même essai est possible, donc très intéressant en terme de productivité.

De nombreux articles et brevets décrivent les perfectionnements successifs et les utilisations industrielles de la technique EFG. La revue «crystal growth» a consacré plusieurs numéros spéciaux aux méthodes donnant des cristaux préformés.

I-3-10 La méthode GSM (Gradient Solidification Method)

Ce processus a été développé pour la croissance des dômes de saphir [HOROWITZ-93]. Les dômes sont tirés grâce à un creuset à double paroi de molybdène (Figure I.21). L'emplacement de ce creuset est soigneusement choisi dans un gradient thermique spécifique. La croissance s'effectue par abaissement de

la température. La technique GSM est utilisée pour développer des dômes de saphir avec des orientations différentes, dont l'axe d'orientation c (zéro biréfringence), et avec des géométries différentes, notamment hémisphérique.

Le processus a la capacité de produire des dômes near net shape, ainsi que des boules avec des diamètres allant jusqu'à 150 mm sans joint de grains et des centres de dispersion.

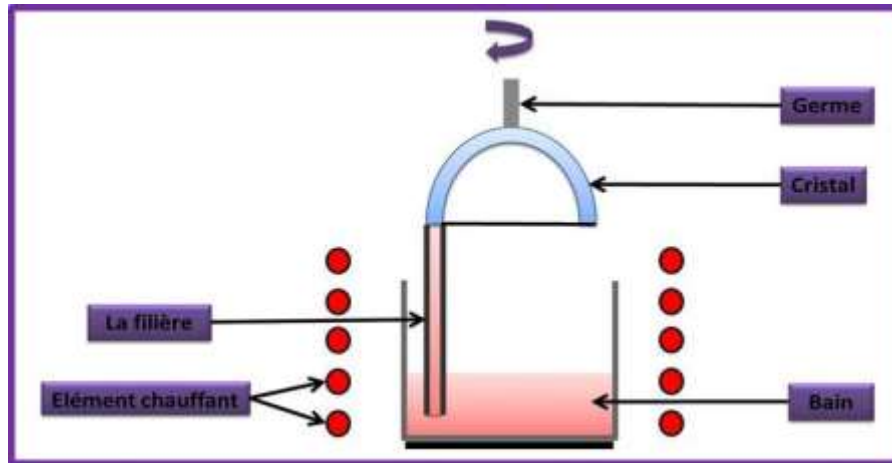


Figure I.21. Principe de la méthode GSM (Gradient Solidification Method).

I-3-11 La méthode NCS (Non Capillary Shaping)

La méthode NCS (Figure I.22), contrairement aux techniques traditionnelles utilisant de capillaires, garantit l'absence de défauts solides ainsi que les bulles qui sont formés au niveau du front de cristallisation. La méthode NCS a été développée par Kurlov [\[KURLOV-97\]](#), pour la croissance de cristaux de saphir de haute qualité. La principale caractéristique de la technique NCS consiste à l'acheminement du liquide jusqu'à l'interface de croissance à travers un canal non capillaire et ceci par le biais d'une filière mouillable. La figure I.22 montre les étapes de croissance de cristaux par la méthode NCS en utilisant différentes formes de germes. Au début le haut de la filière se trouve au même niveau que le liquide se trouvant dans le creuset. À l'aide d'un petit germe (Figure I.23 a), ou un gros germe (Figure I.23 b), le cristal croît jusqu'aux bords de la filière au cours de la phase initiale. Par la suite le niveau du bain fondu dans le creuset va s'abaisser par rapport au niveau de la partie supérieure de la filière. Le bain monte vers le front de cristallisation à travers le canal central non capillaire, parce qu'il est pompé par le cristal.

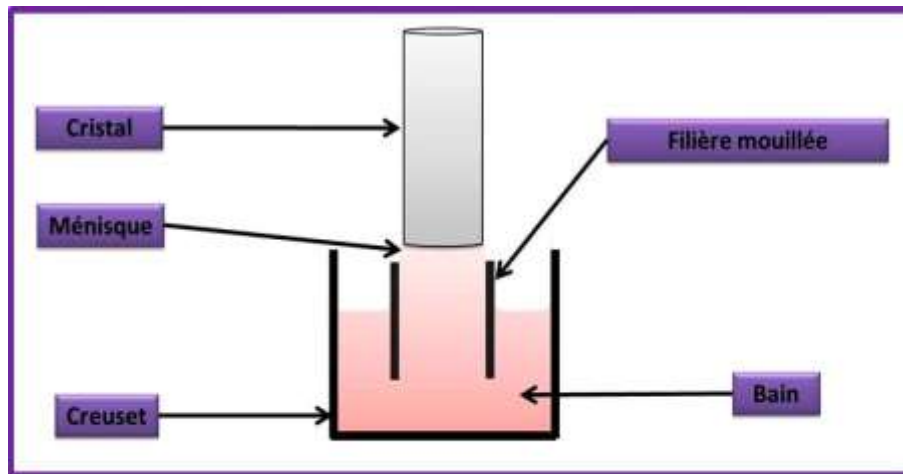


Figure I.22. Principe de la méthode NCS (Non Capillary Shaping).

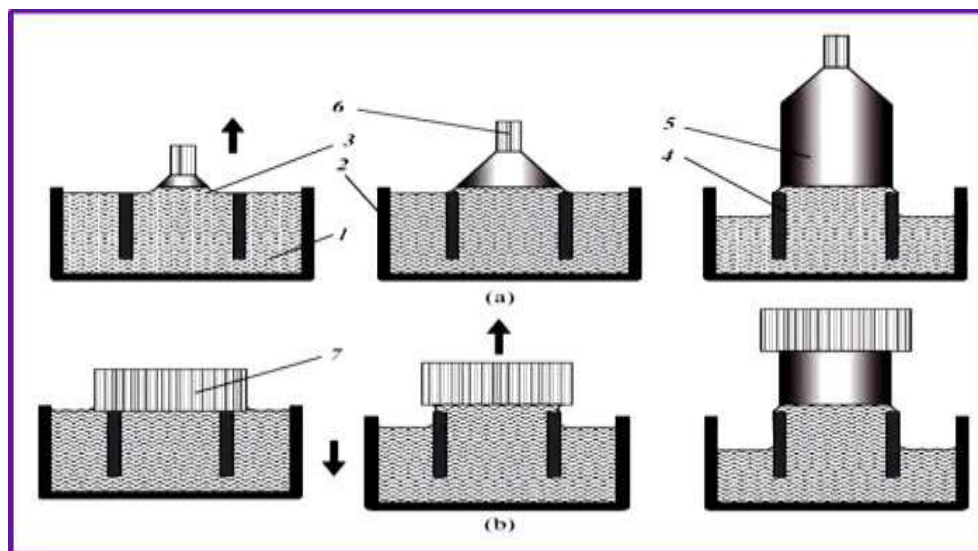


Figure I.23. Les étapes de croissance des cristaux par la méthode NCS en utilisant différentes formes de germes : (a) à l'aide d'un petit germe (b) à l'aide d'un gros germe. 1:bain fondu; 2:creuset; 3:ménisque, 4:filière; 5:cristal, 6:petit germe; 7:gros germe. [\[DUFFAR-10\]](#)

I-3-12 La méthode micro-pulling down

Dans les méthodes EFG et STEPANOV, l'extrémité supérieure du capillaire joue un rôle direct sur la mise en forme du liquide. C'est sa géométrie qui fixe les zones mouillables ou non mouillables, donc qui profile le liquide en dessous de l'interface liquide cristal. Il est difficile de modifier les dimensions de la filière parce que le ménisque ne peut adopter qu'un seul profil d'équilibre. De plus ces techniques sont relativement coûteuses car elles impliquent l'utilisation d'un creuset et d'une filière pour générer le format recherché. La technique micro-pulling down (μ -PD) est

un autre procédé utilisé pour le tirage vers le bas des cristaux avec des formes contrôlées imposées par la géométrie d'un capillaire au fond d'un creuset. Elle a été inventée par Ricard [RICARD-75], développée dans les laboratoires de Fukuda au Japon [FUKUDA-07] et au LPCML avec K.Lebbou en France [LEBBOU-00]. La technique est basée sur le maintien en équilibre du liquide à l'intérieur du creuset avec la goutte pendante à l'extrémité inférieure du capillaire. Dans un creuset contenant une matière première à la température de fusion (T_f), une colonne de liquide subsiste à l'intérieur du conduit capillaire à l'extrémité duquel pend une goutte. Le tirage est amorcé après contact d'un germe orienté avec la goutte (Figure I.24). Ce procédé conduit à des monocristaux ayant des formes géométriques monodimensionnelles (fibres), bidimensionnelles (plaques) et tridimensionnelles (barreaux). C'est une méthode qui permet d'obtenir des monocristaux sous une forme prédéterminée, sans usinage ou avec un usinage très simplifié, elle est continue, le creuset utilisé est de très faibles dimensions, de l'ordre de 20 à 50 cm³, ce qui est particulièrement intéressant compte tenu du prix élevé des matériaux qui le constituent, la puissance de chauffage est plus faible que dans les autres méthodes de fabrication de monocristaux, le tirage est effectué vers le bas. Aujourd'hui, la méthode est utilisée par différents laboratoires académiques et industriels pour la fabrication des fibres monocristallines.

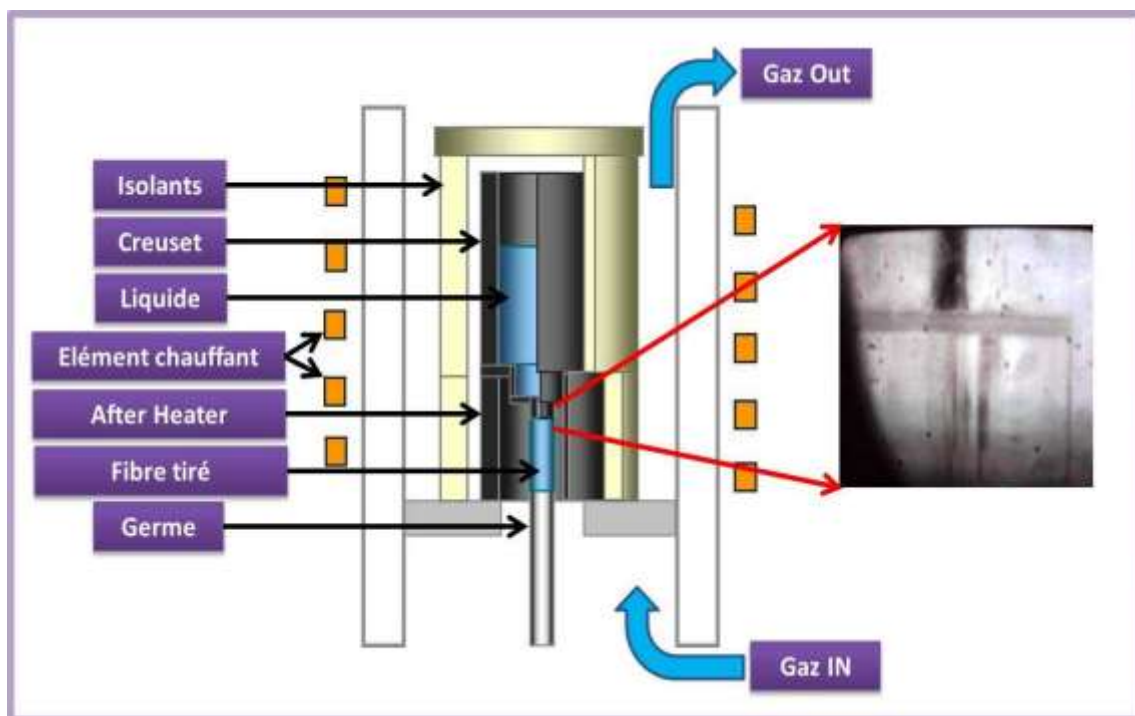


Figure I.24. Principe de la méthode micro-pulling down (μ -PD).

I-4 Quelques applications du saphir

En raison de sa stabilité chimique dans les milieux extrêmes et agressifs, le saphir est largement utilisé comme fenêtre optique pour les applications industrielle et militaire. Il a une bonne stabilité à haute température, résiste bien au choc thermique (chauffage et refroidissement) et la corrosion chimique. Sa perfection cristalline, sa faible réactivité et ses paramètres de mailles appropriés font de lui un excellent substrat pour l'industrie semi-conductrice pour les diodes émettant la lumière bleue et les diodes lasers [COCKAYNE-67]. Il est exploité comme substrat pour l'épithaxie du SiC, GaN et ZnO [PASKOVA-99].

Le saphir a un large domaine de transparence (0.24-4 μ m) (Figure I.25), il est employé notamment dans les domaines de thermométrie (procédés à haute température et environnements hostiles). Les fibres de saphir présentent entre autre des avantages particuliers pour les applications médicales et plus particulièrement en chirurgie, elles ont des diamètres qui peuvent atteindre 200 μ m et elles sont assez flexibles [NUBLING-97]. Parce qu'il n'est pas rejeté par le corps, le saphir peut être utilisé comme prothèse et peut être implanté dans différentes parties du corps (Figure I.26), Ces pièces sont généralement de petite taille avec des formes parfois complexes. Toujours dans le domaine médical, le saphir est utilisé comme guide de lumière et de rayonnement en endoscopie. Il est souvent préféré au quartz pour les pièces de réacteurs (utilisés dans des environnements difficiles comme la haute température, corrosion ...). Ces pièces comprennent typiquement des tubes, des fenêtres, des bagues, des thermocouples, des injecteurs...etc. En raison de la durée de vie limitée de la plupart de ces pièces, le marché de ce type de pièces génère une part importante du chiffre d'affaires des entreprises qui sont impliquées. Pour l'aéronautique et la défense, il est employé comme dômes de missiles (Figure I.27). Les missiles utilisent généralement des capteurs IR pour le ciblage et donc ils ont besoin d'un dôme transparent qui permettra aux rayonnements de passer tout en étant en mesure de protéger l'intérieur au cours d'un vol de vitesse Mach 3+. D'autres applications incluent les fenêtres de ciblage des avions de chasse ou d'hélicoptères.

A température ambiante, le saphir est utilisé comme matériau diélectrique isolant, mais à des températures cryogéniques, celui-ci est un bon conducteur thermique [KHATTAK-01]^B. La transparence et le haut point de fusion du saphir font

de lui un matériau intéressant pour des fenêtres pour IR et UV (fenêtres, lentilles ..) **[HARRIS-92]** ainsi que pour des composants laser de haute puissance. Les petites fenêtres sont aussi largement utilisés dans des plaques polarisantes. Il est aussi largement utilisé dans les scanners de codes barres couramment utilisés dans les caisses libres des stands dans les supermarchés. Il est un candidat idéal pour la transmission IR pour les longueurs d'onde jusqu'à $3.5\mu\text{m}$. Il a une perte intrinsèque (théorique) de 0.13dB/m à la longueur d'onde de $2.94\mu\text{m}$. C'est un matériau souvent employé pour des applications laser lorsqu'il est dopé avec le titane ou le chrome. Des barreaux de rubis (Al_2O_3 dopé Cr^{3+}) sont encore utilisés aujourd'hui pour fabriquer des lasers pour l'épilation mais c'est surtout le cristal d' Al_2O_3 dopé titane Ti^{3+} qui connaît actuellement le plus de succès avec des systèmes très compacts pompés optiquement par d'autres sources laser du commerce (YAG: Nd doublé en fréquence par exemple). Ces systèmes laser peuvent fonctionner soit en mode continu, soit en mode impulsionnel avec des impulsions de l'ordre de quelques femtosecondes, ce qui conduit à un grand nombre d'applications tant dans des domaines scientifiques (spectroscopies) que dans la biologie (laser femtoseconde) et l'environnement (laser accordable).

Enfin, le saphir est présent en bijouterie car il est possible d'obtenir de nombreuses couleurs pour les pierres synthétiques. Il est utilisé dans la plupart des montre en métaux précieux. Le principal attrait est la résistance aux rayures mais aussi de la perception du luxe évoqué par le mot "Saphir" sur le marché des consommateurs. La méthode de croissance Verneuil est la plus utilisée pour cette application qui consomme plus de 20 millions d'unités par an. Plus récemment, les téléphones portables haut de gamme comme la marque Nokia ont également utilisé le saphir pour l'écran et les touches du clavier de portable. Le substrat de saphir est censé être utilisé dans plusieurs autres applications émergentes.

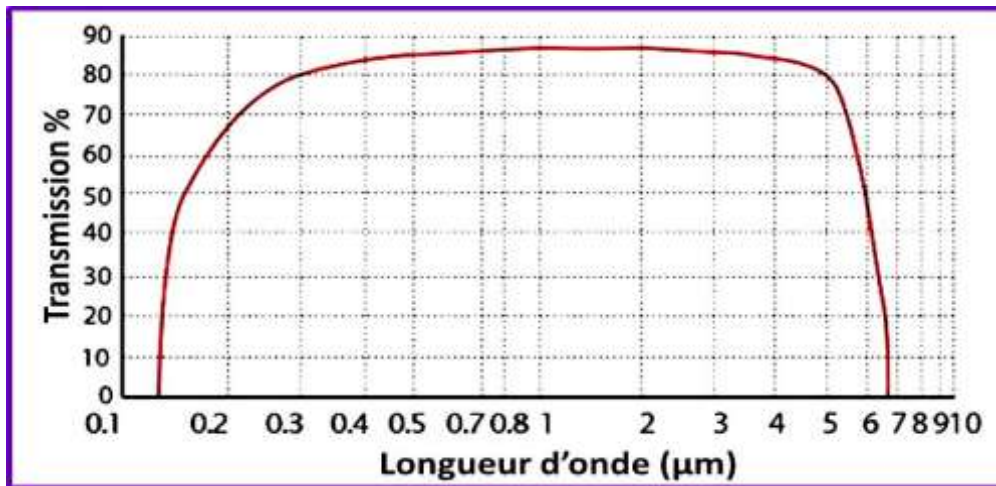


Figure I.25. Spectre de transmission du saphir (épaisseur 0.8 mm) [SITE CRADLEY-CRYSTALS]

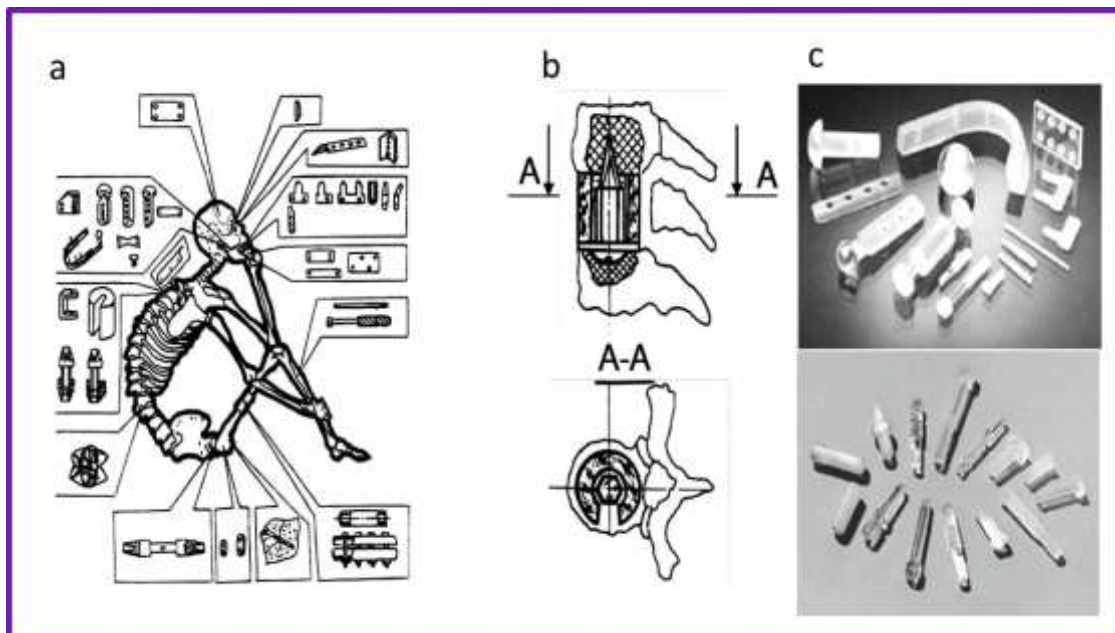


Figure I.26. Application du saphir dans le domaine médical (a) Implantation dans le corps humain, (b) Vertèbre saphir (c) Les implants et les vis chirurgicales en saphir.

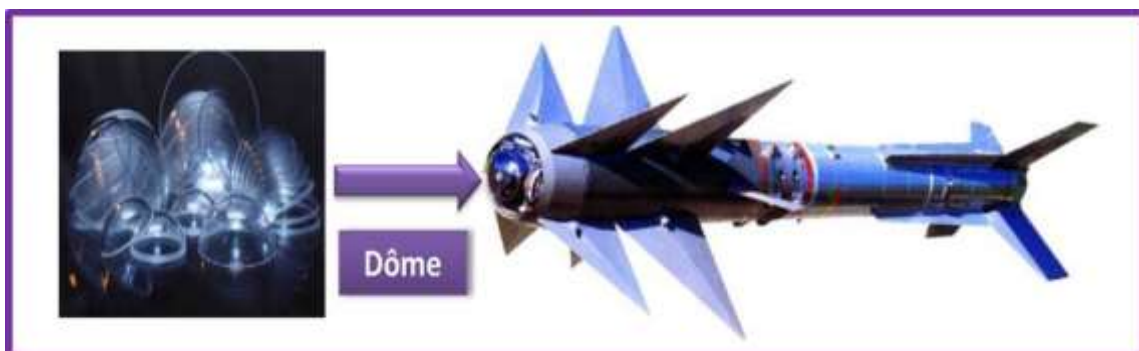


Figure I.27. Saphir comme dôme de missile (Défense).

Tableau I.2. Quelques propriétés du saphir.

| Propriétés | Valeur |
|--|---|
| Température de fusion [°C] | 2050 |
| Masse volumique [g/cm ³] | 3.98 (Liquide=3.06) |
| Chaleur latente de fusion [J/kg] | 1.1x10 ⁺⁶ |
| Chaleur spécifique [J/KgK] | 1300 |
| Dureté | Mohs :9 (Diamant = 10, Quartz = 7) Knoop : 15.0 to 16.3 Gpa (⊥ à l'axe c) 16.4 to 19.6 Gpa (// à l'axe c) |
| Conductivité | 40 W/MK à 298K |
| Résistivité globale [ohm-cm] | 10 ¹⁶ à 25°C, 10 ¹¹ à 500°C |
| Constante diélectrique | A 25°C: 9.4 perpendiculaire à l'axe c, 11.6 parallèle à l'axe c |
| Rigidité diélectrique [kv/mm] | 48 |
| Densité | 3.98 |
| Susceptibilité magnétique | -0.21x10 ⁻⁶ to -0.25x10 ⁻⁶ |
| Module cisaillement [Gpa] | 140 |
| Module d'élasticité [Gpa] | 250 |
| Force de flexion [Mpa] | 450 à 690 |
| Force de broyage [MPa] | 2000 |
| Résistance à la compression [GPa] | 2.0 |
| Tension superficielle [N/m] | 0.3 |
| Variation avec T [N/mK] -dσ/dT | -3.5x10 ⁻⁵ |
| Coefficient d'expansion thermique [K ⁻¹] β | 1.8x10 ⁻⁵ |
| Viscosité dynamique [Pa.s] μ | 3x10 ⁻² |
| Angle de croissance (°) ψ | 17 |
| Indice de réfraction | 1.76 à 1.77 |

I-5 Marché du saphir et enjeux économiques

Le saphir est à l'origine d'importantes filières technologiques et occupant une position stratégique dans la valorisation des innovations et les technologies de pointe. Son introduction, a permis l'éclosion de ruptures technologiques essentielles dans de nombreux domaines :

- Electronique (Télévision, téléphonie mobile)
- Laser
- Médecine
- Eclairage par diodes
- Militaire.

Le secteur de la croissance du saphir est une industrie lourde, et innovante dans ses produits, dont les points forts résident pour beaucoup dans la maîtrise des procédés de croissance cristalline.

La croissance cristalline du saphir s'est largement développée à partir des applications militaires, mais également civiles (professionnel et grand public) et spatiales. Dans le domaine de l'éclairage, par exemple, la croissance de saphir prend de plus en plus d'essor avec le lancement de nombreux programmes de R&D. Cela a encouragé de nouveaux investisseurs à s'aventurer dans ce domaine. Récemment quelques entreprises ont essayé de varier leur activité en regroupant et en acquérant une partie ou toute la chaîne de production (matière première, machine de croissance, conditionnement) (Figure I.28). Mais il ne suffit pas d'avoir les équipements, le plus difficile est d'acquérir le savoir-faire qui est très coûteux. Le prix des équipements ou les machines sont de nos jours très onéreux, le (Tableau.I.3) [\[YOLE-11\]](#) résume quelques caractéristiques et le prix des machines les plus utilisées. Il faut ajouter à cela d'autres dépenses suivant le type de la machine, le prix des céramiques, quartz, creuset...etc. À titre indicatif le prix de l'iridium (creuset) est très élevé ce qui représente à lui seul un investissement. La Figure I.29 [\[SITE EBULLION\]](#) montre le cours du prix de l'iridium de 1992 à 2012 qui est en évolution continue.

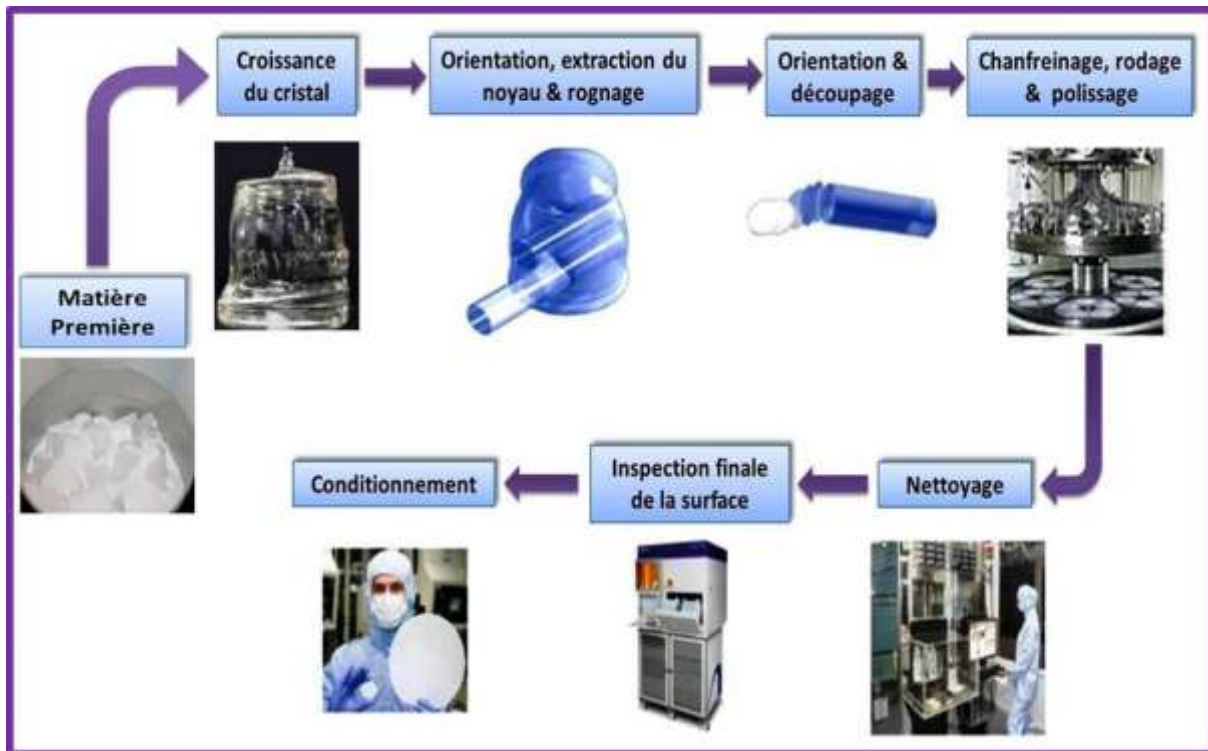


Figure I.28. Chaîne de production et d’usinage du saphir.

Tableau I.3. Quelques exemples de saphirs tirés par des techniques de tirages différentes.

| | KYRO. | CZ | HEM | EFG | Micro PD |
|-----------------------|---|---|--|---|---|
| Forme |  |  |  |  |  |
| Orientation | A,R,C | A,R,C | A,R,C | Plan c | A,R,C |
| Masse Maximum | -Génération 1= 25-35 Kg -Génération 2= 60-100Kg -Génération 3= 200 Kg | 20 Kg | 100 à 300 Kg | NA | NA |
| Rendement géométrique | Jusqu’à 45 % | Jusqu’à 70 % | Jusqu’à 45 % | Jusqu’à 75 % mais beaucoup de perte | |
| Creuset | Mo ou W Cycle Multiple | Iridium Cycle Multiple | Mo ou W un seul Cycle | Mo ou W Cycle Multiple | Iridium Cycle Multiple |
| Le coût du système | 300 à 700 K\$ | 300 K\$ | 700 K\$ | 300 K\$ | 250 K\$ |

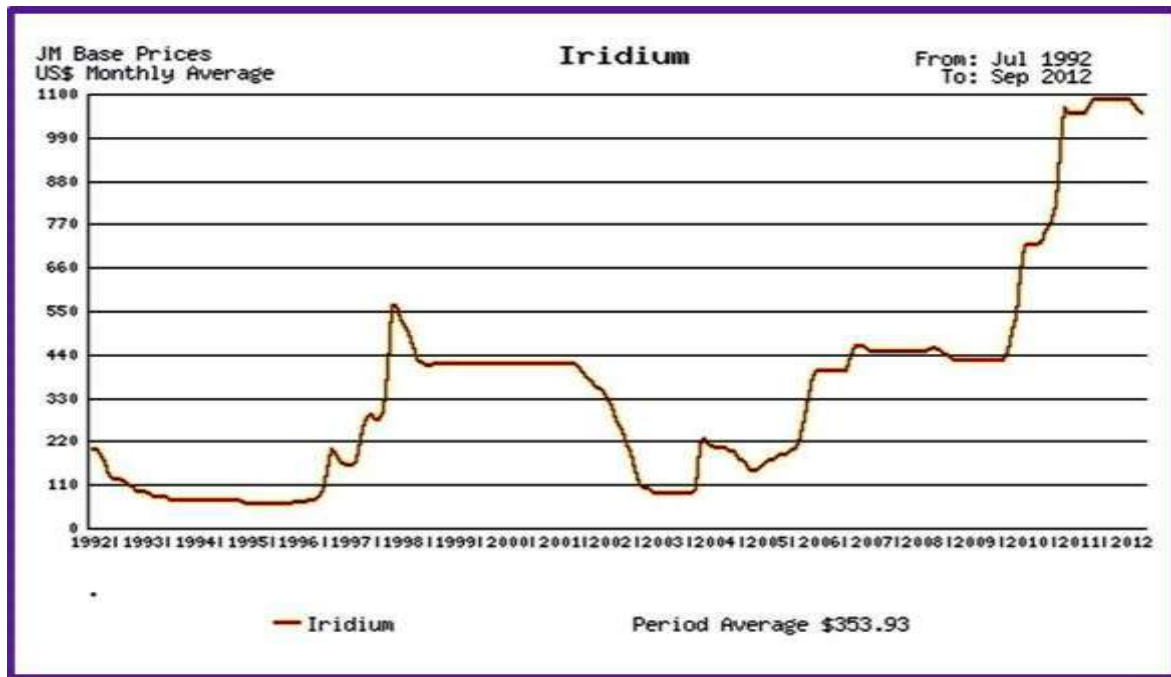
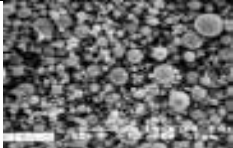




Figure I.29. Prix de l'iridium de 1992 à 2012 [SITE EBULLION]

I-5-1 Matière première

La matière première peut être utilisée dans la chaîne de croissance sous diverses formes (Tableau I.4).

Tableau I.4. Pureté et dimensions des principales poudres utilisées dans la croissance du saphir

| | Matières premières primaires | matières premières densifié | matières premières cristallisé |
|---------------------|---|--|---|
| Description | Poudres γ | Poudres α | Craquelé de Saphir |
| Pureté | 99.99% à 99.994% | 99.994% à 99.998% | 99.998% à 99.999% |
| Dimension | 6 à 150 μm | 1-5 mm | >1mm |
| Illustration |  |  |  |

Pour la fabrication de la matière première cristallisée (craquelé) la méthode Verneuil est la plus couramment utilisée. Les cristaux obtenus ont des petits diamètres (typiquement <math><1,5\text{ ''}</math>) qui sont ensuite broyés pour obtenir du craquelé qui va être utilisé pour la croissance de cristaux dans des équipements de tirages telle que Kyropoulos, CZ, EFG, μ -pulling down ...

Dans la plupart des cas, les barreaux de cristaux de saphir cristallisé par la méthode Verneuil sont utilisés pour des applications bien précises comme la fabrication des verres de montre. Les chutes sont commercialisées comme craquelées (Figure I.30) [\[SITE RSA\]](#). Mais pour la méthode Verneuil, il est indispensable d'utiliser des quantités élevées d'hydrogène.

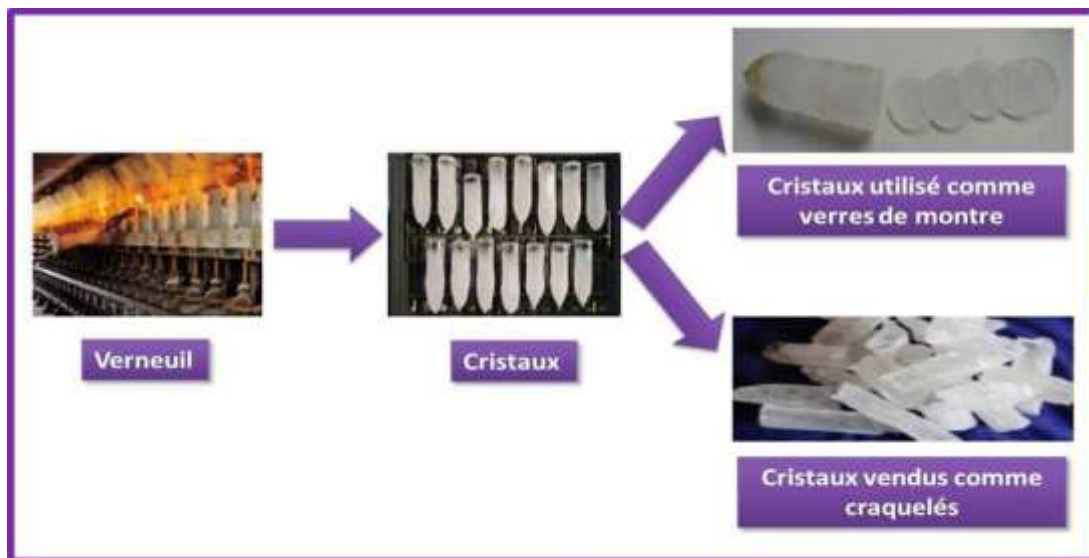


Figure I.30. Double utilisation des cristaux produits par Verneuil [\[SITE RSA\]](#)

Tous les fabricants de saphir réutilisent le craquelé, ce qui représente jusqu'à 30% de leurs besoins totales en matière première. La matière première primaire (poudre γ) est rarement utilisée pour la croissance de gros cristaux en raison de leur densité et leur surface spécifique élevée qui va provoquer l'adsorption d'une grande quantité de gaz qui à son tour se traduit par des quantités élevées de bulles. Ainsi chaque fabricant a développé sa propre recette avec des matières premières spécifiques pour contourner ce problème. L'utilisation des poudre d'alumine α ou le craquelé ou un mélange des deux pour la croissance de Saphir est préférable afin de:

- Remplir les creusets en un seul chargement.
- Réduire les bulles dans les cristaux.

Le remplissage du creuset optimal est obtenu en mélangeant différents types d'alumine dans les bonnes proportions (Figure I.31):

- Craquelés
- Poudre d'alumine (α ou γ)

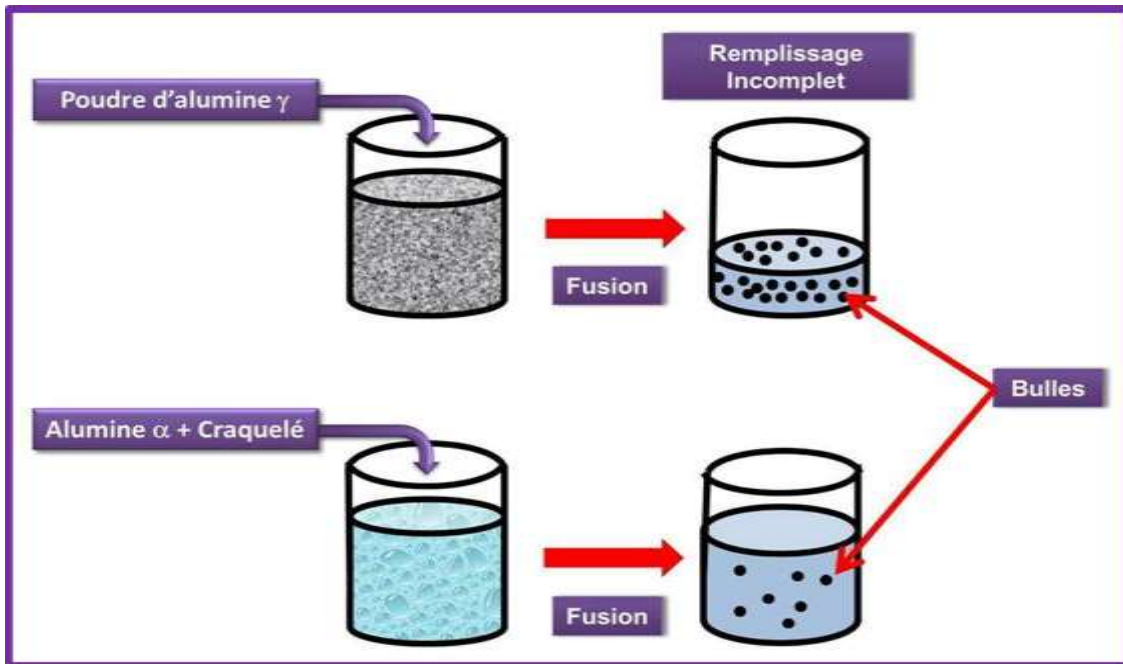


Figure I.31. Différence entre l'utilisation du craquelé et/ou poudre d'alumine

La pureté de la matière première est essentielle pour obtenir des cristaux de saphir exempts de défaut. Les impuretés proviennent de la matière première et du processus de fabrication. Ces défauts modifient également les spectres de transmission optique. La présence de faibles quantités (<10 ppm) de métaux de transition (par exemple: Cr, Ti, Fe ...) peut générer de la coloration (ce qu'on appelle des centres colorés). Il faut savoir aussi que les impuretés qui modifient l'absorption IR peuvent avoir un effet négatif sur le processus de croissance du cristal et ceci en affectant les flux de chaleur et la forme de l'interface de cristallisation.

Depuis mi-2010 et après le succès rapide de l'industrie des LED, le craquelé de saphir est devenu rare. Ce qui a engendré une augmentation des prix de cette matière première et par la même encouragé de nombreux fabricants de saphir Verneuil à croître leur production pour répondre à la demande.

Des sociétés comme **RSA le Rubis**, **Sasol** et **Sumitomo** et d'autres nouveaux arrivant telle que **Haemaroo** ont améliorées la pureté et la densité des

poudres, on peut dire même que certain de leurs produits en terme de qualité est proche de celle du craquelé de saphir.

Pour avoir une idée sur la fourchette des prix pratiqués la figure I.32 montre la gamme de prix appliquée aux matières premières les plus utilisés.

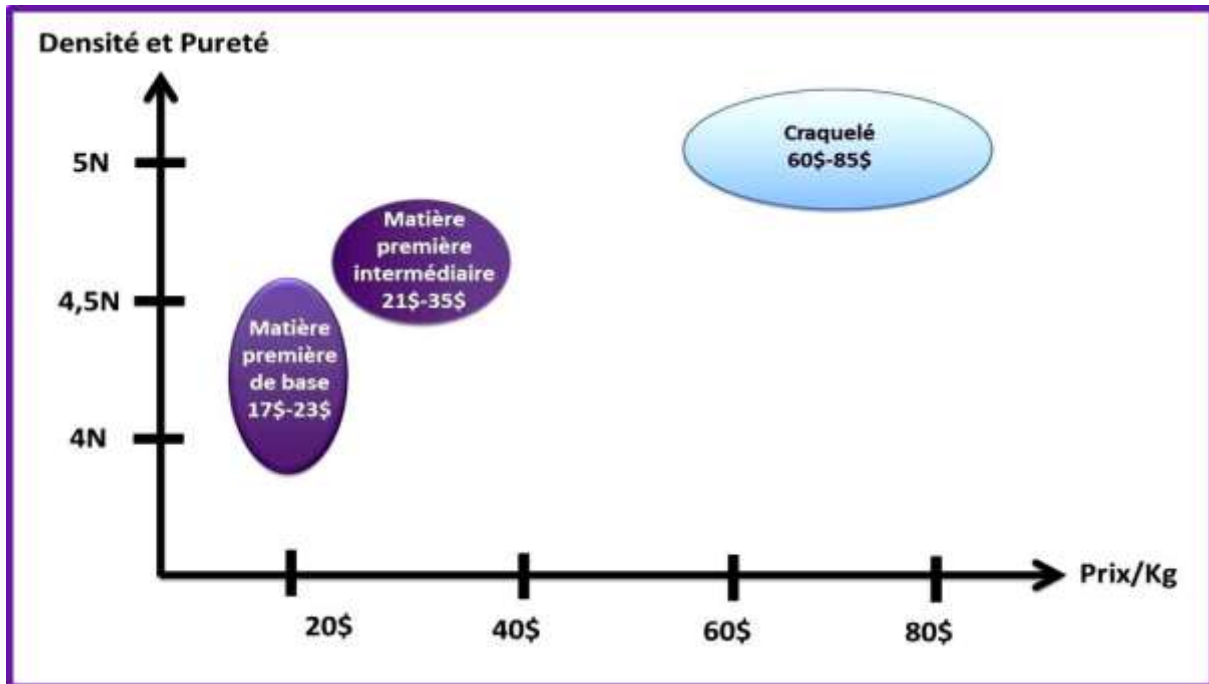


Figure I.32. Prix des matières premières d'alumine et de craquelés disponibles sur le marché.

I-5-2 Saphir : Etude de marché et tendance de l'offre et la demande

Durant la période 2000-2009 le volume du marché mondial du saphir a considérablement augmenté (source Elsevier). Les sociétés impliquées dans la fabrication du saphir ont déployé d'énormes moyens et effort en recherche et développement (Croissance cristalline, caractérisation et composants). Durant cette période, le marché du saphir est devenu de plus en plus concurrentiel, avec une croissance moyenne annuelle de 21%. La figure I.33 montre la répartition de la production du saphir à l'échelle internationale. On peut constater que 70% de cette production se fait en Asie.

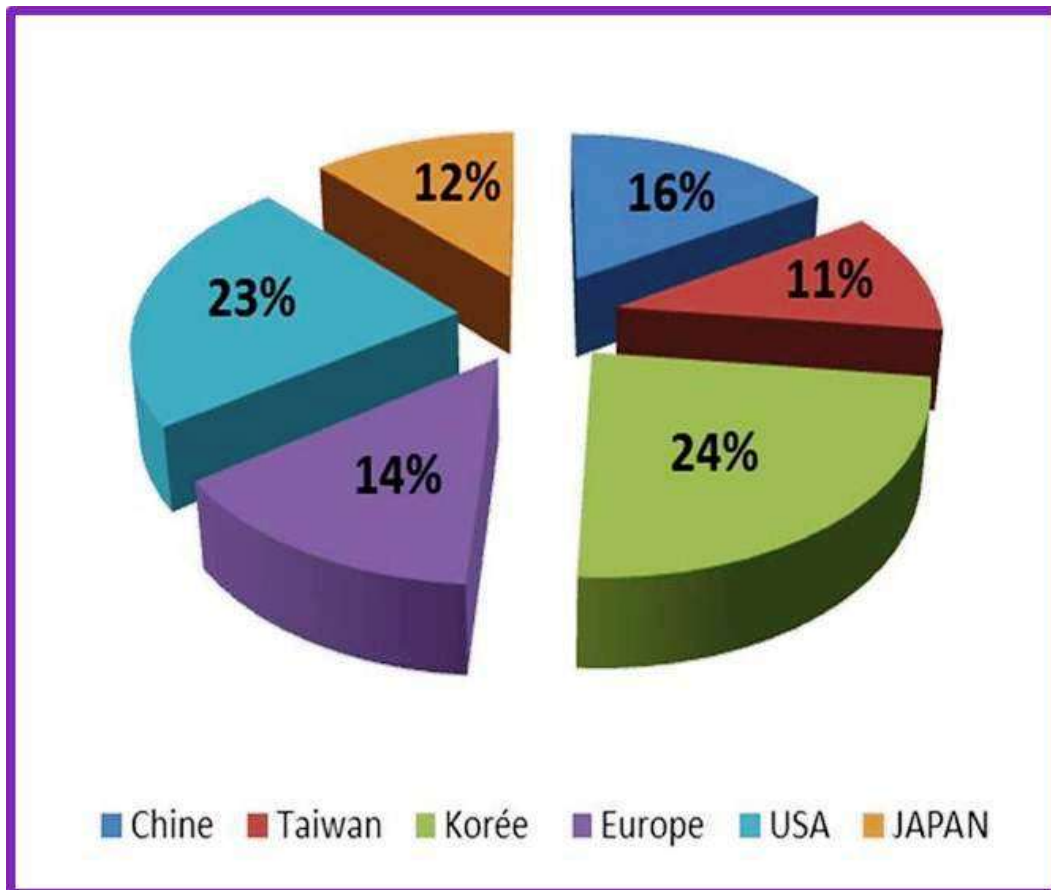


Figure I.33 : La répartition géographique mondiale de la production de saphir en octobre 2011 sur un total de 5,5 millions TIE [\[YOLE-11\]](#)

Pour ce qui est des prévisions, le marché du saphir est en progression continue et la demande peut atteindre en 2016 plus de 102 millions de TIE [\[YOLE-11\]](#). Mais le marché du LED et celui des wafers sont les plus prometteurs et représentent à eux seuls presque la majorité du marché mondial du saphir. Ainsi la demande mondiale en saphir pour le marché des LED pourraient dépasser 1,6 milliards de dollars de chiffre d'affaires en 2016 (Figure I.34) [\[YOLE-11\]](#) et celui de SoS va atteindre 36 millions de dollars. La croissance de ce marché selon les prévisions sera essentiellement guidée par les applications d'éclairage qui sera le moteur de cette industrie pour les prochaines années.



Figure I.34. Préviation du marché des LED jusqu'à 2016 [YOLE-11]

Le cout du saphir ne se résume pas seulement à la matière première et la croissance des cristaux mais il est influencé aussi par d'autres facteurs comme par exemple:

- L'orientation de croissance ou de découpe (Figure I.35) : Puisque Le choix de l'orientation est dicté par le type d'application et par la suite ce choix va affecter le coût final du produit. Par exemple les wafers destinés pour des applications SoS sont coupés ou tirés selon le plan r , et c'est plus facile de tirer des gros cristaux de saphir de bonne qualité suivant l'axe r (l'axe de croissance), ainsi leur coût sera inférieur à celui utilisé pour les LED qui sont eux orientées selon le plan c .
- Après la synthèse du monocristal, celui-ci subit différentes opérations avant de pouvoir être utilisé : découpe, rodage, polissage... c'est ce qu'on appelle le "conditionnement" des cristaux, cette opération représente à peu près 50% du cout final du produit. La découpe du cristal à la forme requise est un élément crucial du processus. Cette

opération donne un cristal brut, à la forme correcte mais en général surdimensionné, qui doit ensuite être meulé aux bonnes dimensions et poli. Des dispositifs combinant diffractomètres, scies et machines de rodage permettent de réaliser l'usinage orienté des cristaux dans des géométries variées, adaptées aux besoins. La partie la plus importante du conditionnement après le découpage (scie à fil) reste le polissage. Il existe de nombreuses méthodes pour polir le saphir parmi ces méthodes on peut citer:

- Polissage mécanique, humide
- Polissage mécano-chimique
- Polissage colloïdale de silice
- Polissage sans contact CMP, qui permet d'avoir des surfaces de haute qualité de saphir.

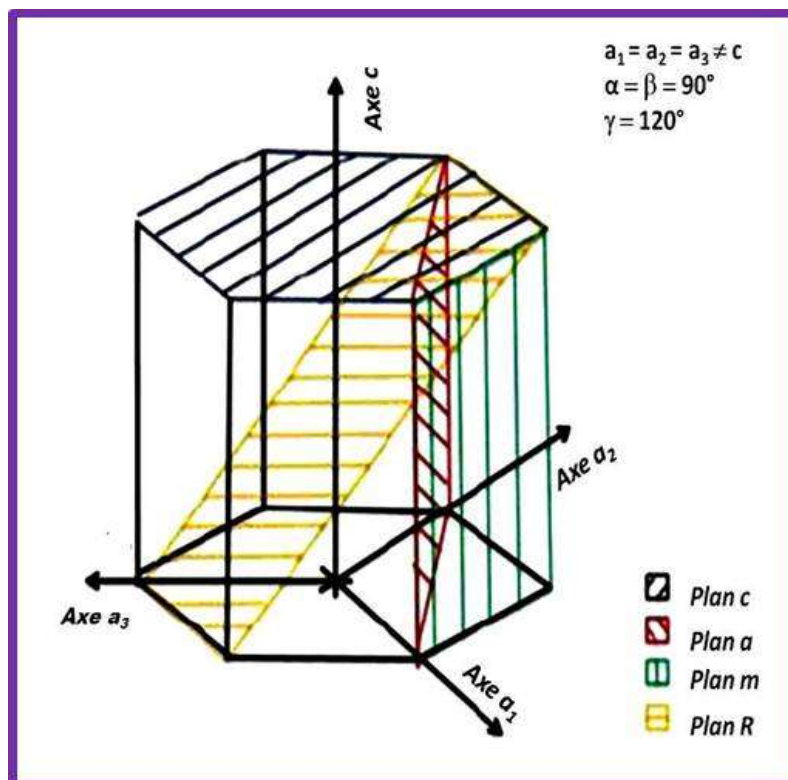


Figure I.35. Différents plans et axes cristallographiques du saphir

I-6 Problématiques de la croissance cristalline du saphir

Il est très difficile de maîtriser la croissance cristalline du saphir et de contrôler la reproductibilité de ce cristal. Dans la partie suivante, différents paramètres intervenant au cours du procédé de la cristallisation vont être abordés. Il faut noter que ces paramètres sont très sensibles pour évoluer vers un tirage stationnaire.

I-6-1 Matière première

Le craquelé (saphir produit par la méthode Verneuil) peut être utilisé comme charge de départ, mais malheureusement, les coûts sont élevés, finalement on utilise la poudre d'alumine (Al_2O_3). Aussi la présence d'impuretés métalliques de transition affecte la qualité cristalline du saphir. La présence d'autres impuretés telles que Cl, S provoquent des attaques corrosives des creusets Mo, ce qui réduit leur durée de vie et constitue un inconvénient économique majeur.

I-6-2 Germe (orientation)

Il est important de faire croître des cristaux suivant la perpendiculaire basale (0001). Malheureusement le tirage suivant cette direction est très difficile en raison du glissement de ce plan lors de la solidification provoquant des fissures, des sous joints. C'est pour cette raison que les pièces orientées suivant le plan (0001) sont souvent découpées à partir de cristaux tirés suivant les directions $[10\bar{1}0]$ et $[11\bar{2}0]$. Sachant que toute déviation ($>1^\circ$) de l'axe de croissance par rapport à l'orientation du germe provoquerait des fractures du cristal [CHANDRA-01]. Concernant la minimisation de la biréfringence, la direction $\{1-102\}$ est la plus adéquate du point de vue tirage.

I-6-3 Defaults microscopiques et macroscopiques

Le choix de la méthode de croissance du saphir dépend de la géométrie du cristal à obtenir (dimension et format). Malgré les progrès réalisés dans les équipements de cristallogenèse et les performances technologiques des procédés de tirage, la croissance cristalline du saphir à partir de l'état liquide reste délicate.

Les monocristaux obtenus par différentes méthodes de croissance présentent toujours des défauts soient :

- Des défauts macroscopiques comme les inclusions.

- Des défauts microscopiques comme les dislocations, les bulles, les centres colorés....

Fondamentalement, l'optimisation du procédé de croissance peut se résumer comme étant la gestion des défauts incorporés dans le cristal, en prenant en considérations le facteur rendement (augmentation de la vitesse de croissance et la taille des cristaux). Le Tableau I.5 résume les principaux défauts triés par classes selon leurs dimensions, leurs origines et les paramètres de croissance cristalline impliqués. Évidemment, la solution du problème est de corrélérer les paramètres de croissance aux défauts. Cependant, on peut voir dans ce tableau que des défauts différents ont des origines communes et qu'un défaut donné peut avoir différentes origines. En effet, il serait difficile d'établir clairement des relations dans ce sens. En outre, il est expérimentalement bien connu qu'un paramètre de croissance, avec une valeur fixe, peut être bénéfique au début de la croissance et nuisible à la fin.

Parmi ces défauts on peut citer les bulles qui restent un problème majeur dans la croissance cristalline et qui a une influence considérable sur le rendement, la qualité et les performances du saphir.

Tableau I.5. Origines et paramètres effectifs des défauts cristallins dans le saphir. **[DUFFAR-01].**

| Défauts | Origines | Paramètres effectifs |
|---|--|--|
| Ponctuels: interstitiels, les lacunes, les impuretés | Stœchiométrie, la pollution, Composition initiale, trajectoire de solidification | Matières premières, gradient thermique autour du cristal et du creuset |
| Linéaires: dislocations | Germes | Gradient thermique, vitesse de croissance, le creuset, |
| Bidimensionnels: joints de grains | Nucléation parasite, dislocations, facettes, impuretés | Creuset, gradient thermique, isolations, vitesse de croissance, Matières premières |
| Tridimensionnelles: précipités, bulles, contraintes résiduelles, chimique Hétérogénéité | La pollution, les impuretés, réactions chimiques, trajectoire de solidification, les convections et la diffusion dans le bain fondu, rejet des espèces dissoutes (ségrégation) | Creuset, vitesse de croissance, gradient thermique à la fois dans le solide et dans le liquide, Matières premières, l'atmosphère de tirage |

I-6-4 Problèmes des bulles

La problématique bulles est un problème majeure. Elles affectent le saphir d'une manière irrémédiable.

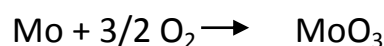
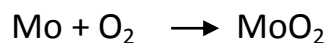
- Dégradent les propriétés optiques
- Diminuent la transparence (elles absorbent la lumière)
- Dans le cas du saphir dopé Ti ou Cr, elles diminuent le rendement lasers.
- Elles induisent des défauts lors du polissage
- Les microbulles fragilisent le saphir et amorcent des fissurations

[THEODORE-98].

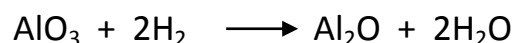
Il existe des articles qui traitent de ce sujet, qui cependant restent essentiellement qualitatifs à part le travail de thèse de Bunoïu **[BUNOIU-03]**, qui a présenté une étude complète sur l'influence des conditions hydrodynamiques et thermodynamiques sur l'origine et la répartition des microbulles dans le saphir préformé par EFG. Dans la littérature six hypothèses ont été émises pour expliquer l'origine des gaz formant les bulles.

I-6-4-1 Décomposition thermique de l'alumine fondue

Cette hypothèse a été initialement émise par **[PISHCHIK-72]** puis **[REPKO-77]**. L'oxygène constitué par la dissociation thermique de l'oxyde d'aluminium peut réagir seulement avec les pièces du creuset en molybdène qui ne sont pas en contact avec le liquide. Selon les réactions suivantes :



L'alumine fondue réagit également avec de l'hydrogène provenant de la vapeur d'eau qui se trouvait dans la chambre de tirage:



Pour réduire la concentration des impuretés dans le liquide, on devrait supprimer les réactions mentionnées ci-dessus en éliminant ou en réduisant les niveaux de l'oxygène et de vapeur d'eau dans l'enceinte de croissance. Le flux

convectif de l'argon dans la chambre de croissance assure le transport contenu des produits gazeux résultant des réactions chimiques qui se produisent. Un exemple de l'apparition de telles réactions est fourni par la croissance de filaments très fins de saphir sur la surface latérale d'un tube, à une température de la surface en dessous de 1400°C. La croissance des filaments de saphir se produit grâce au transport des oxydes d'aluminium gazeux (AlO , Al_2O , AlO_2) dû à la dissociation de Al_2O_3 et de vapeurs ayant une réactivité plus élevée que Al_2O [BORODIN-83]^A.

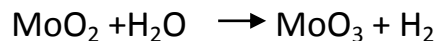
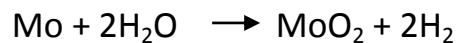
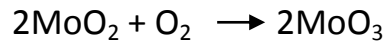
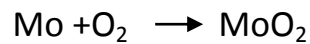
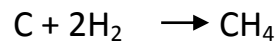
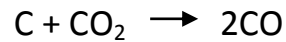
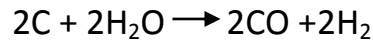
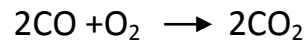
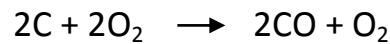
Lors de la cristallisation du saphir les pertes n'excèdent pas 2% [MUSATOV-76]. Le rôle de la décomposition thermique de l'alumine est faible par rapport à la réaction entre l'alumine fondue et le creuset ou les autres matériaux du four.

Lors de la croissance du saphir par la méthode EFG, Ivantsov a observé l'apparition d'inclusions gazeuses de deux types, caractérisées par des tailles différentes [IVANTSOV-94]. L'atmosphère de croissance influence la concentration des inclusions gazeuses. Après l'analyse des données expérimentales, Ivantsov conclut que les inclusions de taille large sont le résultat de la dissociation de l'alumine fondue (elles disparaissent si la surchauffe diminue) et que les inclusions ayant une petite taille sont le résultat de la surfusion du liquide en dessous de l'interface, en bon accord avec [TATARCHENKO-80] et [NICOARA-90]. L'alumine fondue se dissocie aux parois surchauffées du creuset et les inclusions gazeuses résultantes sont capturées au front de la cristallisation. Si le front de cristallisation est plan, le gaz est rejeté dans le liquide. Pour des concentrations élevées de gaz, une structure cellulaire apparaît en raison de la surfusion constitutionnelle et les microbulles sont incorporées aux frontières entre les cellules.

I-6-4-2 Réaction entre l'alumine fondue et le creuset

Un calcul thermodynamique effectué par [SATUNKIN-76] montre que le creuset en molybdène influence la formation des bulles de gaz à cause des réactions chimiques entre les composés résultant de la dissociation thermique de l'alumine et le molybdène.

Les composants en graphite et en molybdène qui se trouvent dans la zone chaude réagissent avec les vapeurs d'eau et avec l'oxygène suivant les réactions [BORODIN-83]^B, [BORODIN-83]^C :



Le molybdène se dissoudra dans l'alumine fondue, ce processus est accéléré en présence d'humidité ou d'oxygène dans l'atmosphère de croissance. Le molybdène est déposé pendant le refroidissement de l'alumine soit dans les capillaires d'alimentation dont il cause le bouchage, soit principalement sur la surface de la filière ou les cristallites de molybdène influencent la forme de la surface supérieure de la filière [\[JINDRA-87\]](#).

Si le creuset et la filière en molybdène sont remplacés par des creusets et des filières en tungstène ou en iridium, la vitesse de tirage optimale pour laquelle il n'y a pas de bulles de gaz dans les cristaux de saphir obtenus dans une configuration Czochralski augmente d'un facteur 2 ou même 3 [\[MUSATOV-77\]](#). L'alumine fondue qui est contaminée par des impuretés réagit activement avec le creuset et avec la filière en molybdène que dans le cas où elle est pure [\[BORODIN-83\]^C](#).

I-6-4-3 Gaz initialement dissous dans le matériau initial

Les gaz peuvent se trouver dans le liquide à cause de leurs présences dans la matière première de départ (charge).

Les cristaux de saphir sont obtenus à partir de trois sources d'alumine : la poudre, les microbilles et le craquelé tiré par Verneuil. Il est évident que la poudre contient plus de gaz adsorbé que les autres. Améliorer la qualité de la matière initiale serait un moyen d'augmenter la qualité des cristaux de saphir.

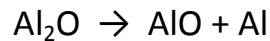
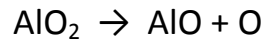
Zatulovskii [ZATULOVSKII-85] a étudié les monocristaux de saphir obtenus à partir de différentes matières premières (craquelés Verneuil, briques de poudre frittée, poudre qui a été fondue avant le processus de croissance, électro-corindon utilisé dans le domaine abrasifs). Les meilleures qualités optiques sont obtenues pour les cristaux provenant de l'électro-corindon. Il a mis en évidence le fait que la qualité optique des cristaux diminue à cause de la présence de bulles de gaz quand la concentration d'impuretés dans la matière première augmente. Cockayne B. a utilisé comme matière première des craquelés cristallins, de la poudre de très haute qualité (Johnson-Matthey) et des craquelés obtenus à partir de la méthode Verneuil. Mais, il ne signale pas s'il y a une influence sur la densité des bulles dans les cristaux ainsi obtenus ; toutefois la vitesse critique d'incorporation des bulles de gaz augmente si la qualité de la matière première est meilleure. [COCKAYNE - 67]

I-6-4-4 Effet de l'atmosphère de croissance

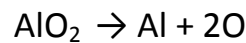
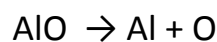
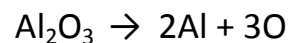
Au cours de la croissance cristalline du saphir, l'oxyde d'alumine peut s'évaporer et la vitesse d'évaporation dépend de la nature du gaz utilisé dans l'enceinte et la température du bain [PISHCHIK-72], [REPKO-77]. La décomposition de l'alumine liquide dépend fortement de la température du bain. En fonction de la température; trois plages de dissociation de l'alumine ont été observées [BAGDASAROV-98]. Cette dissociation est responsable de l'instabilité de l'interface de cristallisation provoquant la dégradation de la qualité cristalline et la génération de bulles dans les cristaux de saphir. Pour des faibles surchauffes (<2100°C), la décomposition de l'alumine se fait suivant les deux réactions :



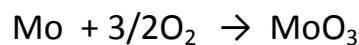
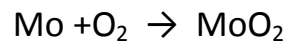
Pour des surchauffes moyennes (2100°C < T < 2150°C), la décomposition de l'alumine peut avoir lieu suivant les réactions suivantes :



En revanche pour des surchauffes (>2150°C), la décomposition de l'alumine se fait suivants les réactions :

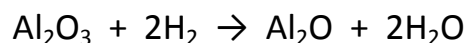


Dans le cas de l'utilisation d'un creuset molybdène (Mo), l'oxygène de décomposition de l'alumine peut réagir avec le creuset suivant les réactions :



Ces réactions diminuent le couplage du creuset et peuvent générer des réactions eutectiques entre les oxydes MoO_2 et Al_2O_3 .

Dans le cas de la présence de vapeur d'eau l'alumine fondue réagit également avec l'hydrogène provenant de cette vapeur selon la réaction :



Le cheminement de la décomposition de l'alumine est important pour la maîtrise de la qualité cristalline des cristaux de saphir. Afin d'avoir des cristaux performants, Il est très important d'éviter les réactions chimiques que nous avons présentées ci-dessus et surtout de choisir la bonne atmosphère et de contrôler la température du liquide lors de la fusion de la charge et au cours du tirage.

I-6-4-5 Matériau utilisé pour la fabrication du creuset

Le matériau le plus souvent employé pour le creuset est le molybdène. Quand le creuset en molybdène est remplacé par des creusets en tungstène ou en iridium, les vitesses de croissance pour tirer des cristaux de saphir sans bulles, soit sous

vide, soit dans un gaz inerte, sont augmentées d'un facteur de 2 ou de 3. Cet effet a été observé pour une configuration Czochralski. La présence des bulles de gaz dans les cristaux de saphir est limitée si on utilise plutôt un système (creuset-filière) en tungstène qu'un système (creuset-filière) en molybdène. Grace à sa plus grande conductivité thermique qui de l'ordre de $1\text{Wcm}^{-2}\text{K}^{-1}$ par rapport à celle du molybdène qui est $0,4\text{Wcm}^{-2}\text{K}^{-1}$, le creuset en tungstène lisse l'interface de croissance et la morphologie du cristal, à cause de la meilleure dissipation de la chaleur latente [\[JEGOROV-47\]](#).

Les cristaux obtenus en creuset d'iridium présentent moins de microbulles que ceux obtenus en creusets de tungstène ou de molybdène [\[IVANTSOV-94\]](#). La nature du creuset n'est pas la seule responsable de l'apparition des microbulles. L'utilisation de creusets en tungstène ou en iridium, considérés mieux adaptés pour obtenir le saphir, [\[O'HARA-68\]](#) a limité la présence de bulles de gaz.

I-6-4-6 Influence des pièces en graphite

La composition des inclusions gazeuses dans le liquide cristallisé par chauffage inductif et dans les tubes de saphir ainsi obtenus a été étudiée par spectrométrie de masse par [\[YOLOVETS-99\]](#). La présence du carbone et de ses composés dans l'isolateur thermique, ainsi que l'azote et l'argon dissous, dans le liquide indique que le carbone peut être incorporé dans le cristal.

Chapitre II



Dans le contexte actuelle, l'ingénierie moderne nécessite des cristaux avec des formats bien déterminés, ainsi le développement de cristaux avec des géométries et des compositions bien contrôlées semble la base d'une nouvelle génération de composés. A cause de cet état de fait, Il y a eu l'émergence de techniques qui permettent ce type de croissance cristalline et on peut même dire que la croissance des cristaux de différentes formes s'est bien développée. Dans le chapitre précédent, il a été fait référence à certaines de ces techniques de croissances comme la méthode LHPG (Laser-heated pedestal growth) pour le tirage de fibres cristalline, les méthodes EFG (edge-defined film-fed growth) et la micro-pulling down (μ -PD) pour le préformage. La technique μ -PD est relativement jeune par rapport aux autres méthodes, cependant, elle croît rapidement en popularité et même, elle est considérée comme la technique la plus adaptés à la production de fibres et de barreaux. Le seul problème qui reste à résoudre pour ce type de croissance c'est l'amélioration de la qualité des cristaux en éliminant les défauts et plus particulièrement les bulles. Cette méthode a été utilisée dans cette thèse pour la croissance cristalline. C'est pour cela que la première partie de ce chapitre a été dédié à détailler le principe de cette technique de tirage.

Pour pouvoir améliorer la qualité des cristaux et comprendre certains phénomènes liés à la cristallisation, une partie caractérisation doit être accomplie. Sachant que d'un point de vue très général, les techniques de caractérisation peuvent être vues comme la réponse d'un matériau (ou d'un dispositif élémentaire) à une excitation. On peut alors classer les techniques de caractérisation selon plusieurs critères. On peut par exemple les classer selon le phénomène physique mis en jeu (optique, électrique, magnétique...) ou bien selon la localisation de l'analyse (en surface, en volume) ou encore selon la nature de l'élément détecté (électron, photon...). Dans la deuxième partie, la thèse aborde les différentes techniques expérimentales de caractérisations utilisées et plus particulièrement, la technique de caractérisation morphologique permettant de visualiser des échantillons (état de surface, défauts, structure) et par extension de mesurer des dimensions d'objets.

II-1 Principe de la micro-pulling down (μ -PD)

Si l'on place un germe à l'extrémité inférieure d'une goutte pendante et que l'on établit à ce niveau un gradient de température convenable, on peut tirer un cristal vers le bas, à condition d'alimenter, en même temps, le capillaire en liquide (Figure II.1). Cette disposition est valable pour les capillaires de section cylindrique (fibres, barreaux cylindriques, ou de section rectangulaire. Le poids de la goutte est égal à la force verticale produite par la tension superficielle (Equation II.1) **[RICARD-83]** :

$$P = 2\pi\beta R_{et}\gamma \quad \text{II.1}$$

Avec P poids de la goutte,

β : Facteur de proportionnalité propre au capillaire,

R_{et} : Rayon d'étranglement (goutte),

γ : Tension superficielle.

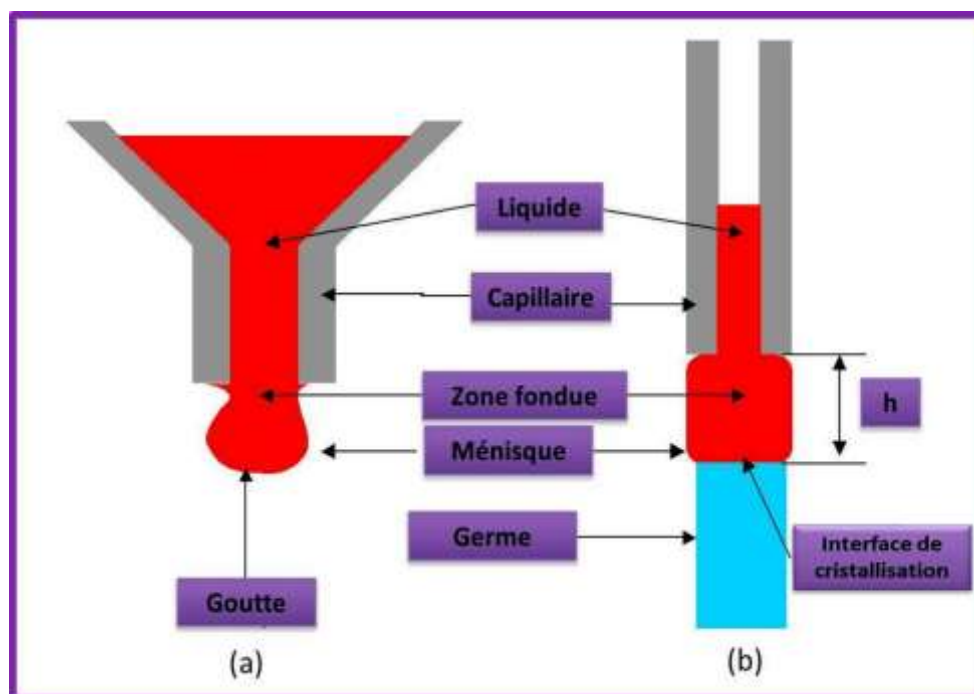


Figure II.1. Principe de la goutte pendante (a) goutte pendante (b) connexion et visualisation du ménisque

Un germe cristallin placé sous la goutte donnera une interface de cristallisation solide-liquide dont la position dépend de la température du capillaire. La hauteur du ménisque h dépend essentiellement de la température dans la zone fondue et du flux de chaleur évacué par le cristal c'est-à-dire la façon dont il est refroidi (rayonnement, convection). Une fois h fixé, la capillarité (format du capillaire) impose la forme du ménisque et peut introduire des situations instables suivant la thermique, l'écoulement du liquide et les vitesses de tirage.

La loi de Jurin donné par l'équation (Equation II.2), c'est la hauteur de liquide dans le capillaire en équilibre avec la goutte pendante.

$$h = \frac{2\gamma(1 + \beta)}{R_{cap}\rho_l g} \quad \text{II.2}$$

γ : tension superficielle

β : Facteur de proportionnalité propre au capillaire

R_{cap} : rayon du capillaire

ρ_l : densité du liquide

g : accélération

II-1-1 Conditions d'une croissance stationnaire

Pour que la zone fondue soit stable (volume constant), les équations de conservation suivantes doivent être respectées :

Conservation de la matière :

$$r_{cry}^2 V = R_{cap}^2 V_{cap} \quad \text{II.3}$$

r_{cry} et V sont respectivement le rayon et la vitesse de la fibre, R_{cap} , rayon du capillaire et V_{cap} vitesse d'écoulement dans le capillaire.

Conservation de l'énergie

Elle traduit que le flux thermique traversant l'interface de cristallisation est constant et s'exprime par la relation :

$$Q_f = Q_c + Q_{zf} \quad \text{II.4}$$

Avec

Q_f flux de chaleur entre l'interface de cristallisation et la fibre :

$$Q_f = SK_f \left(\frac{\delta T}{\delta X} \right)_f \quad \text{II.5}$$

Q_c chaleur latente de cristallisation :

$$Q_c = -S\rho_c \Delta H_f \left(\frac{dx}{dt} \right)_f \quad \text{II.6}$$

Q_{zf} flux de chaleur entre la zone fondue et l'interface de cristallisation :

$$Q_{zf} = SK_l \left(\frac{\delta T}{\delta X} \right)_l \quad \text{II.7}$$

Avec:

S est la surface de l'interface de cristallisation

ρ_c la densité du cristal

ΔH_f l'enthalpie de cristallisation

$(dx/dt)_f$ la vitesse de tirage

K_l et K_f les conductivités thermiques respectifs dans le liquide et le solide

Si on appelle G_l et G_f les gradients thermiques dans le liquide et dans la fibre, l'équation du flux thermique traversant l'interface de cristallisation se résume à :

$$K_l G_l + \rho_f \Delta H_f V_f = K_f G_f \quad \text{II.8}$$

Cette équation décrit la balance d'échange de chaleur à l'interface de cristallisation.

II-1-2 Condition de la stabilité de la forme

L'angle ϕ de mouillage cristal/zone fondue est défini par la relation suivante :

$$\cos\phi = \cos\phi_0 = \gamma_{sg}^2 + \gamma_{lg}^2 - \left(\frac{\gamma_{sl}}{2\gamma_{sg}\gamma_{lg}}\right) \quad \text{II.9}$$

γ_{sl} est la tension superficielle liquide-solide

γ_{lg} est la tension superficielle liquide-gaz

γ_{sg} tension superficielle solide-gaz

L'angle ϕ_0 est caractéristique du matériau et traduit la mouillabilité du cristal au contact de la zone fondue. Il est indépendant des forces capillaires entre la fibre et la zone fondue.

La variation du diamètre de la fibre engendrée par un écart à l'angle idéal ϕ_0 (perturbation de la zone fondue liée par exemple à une puissance mal adaptée causant une variation de la hauteur du ménisque) est décrite par la relation :

$$\frac{dR_f}{dt} = V \tan(\phi - \phi_0) \quad \text{II.10}$$

L'angle ϕ_0 fixe l'état stationnaire de tirage.

R_f rayon de la fibre

II-1-3 Croissance de cristaux de saphir par micro-pulling down

Nous avons utilisé le procédé micro-pulling down (μ -PD) et la machine implanté au LPCML pour le tirage des barreaux de saphir (Figure II.2). La machine est complètement automatisée (Figure II.3). Elle est composée d'une enceinte en silice de très haute pureté avec deux extrémités refroidies à l'eau. Une caméra CCD permet de suivre le tirage en temps réel ainsi qu'un logiciel et une carte d'acquisition qui nous a permis de sauvegarder la procédure de tirage, pour pouvoir l'utiliser pour l'observation du tirage ainsi que pour le calcul du ménisque et aussi pour comprendre et suivre certains phénomènes. Une tête de tirage de translation vers le bas avec une course de 2 mètres se trouve à la base de l'enceinte.

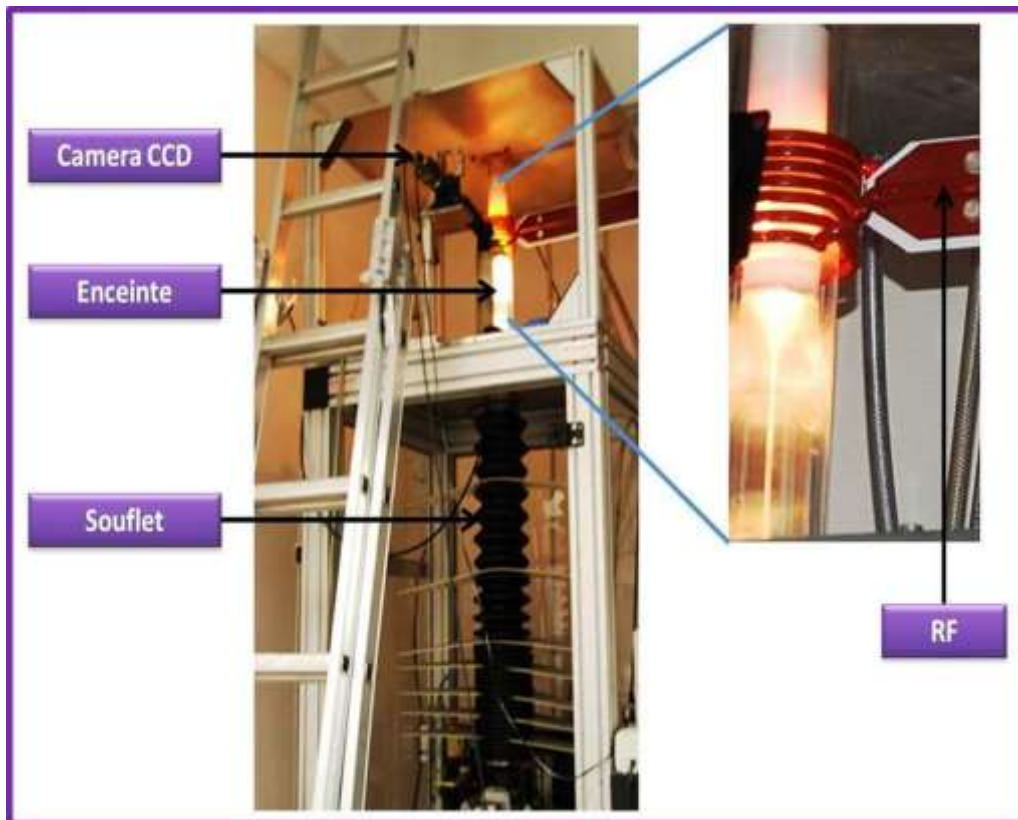


Figure II.2. Machine de tirage μ -PD implantée au LPCML

Le générateur est un modèle Celes de 25 KW avec des fréquences de sortie variant dans la gamme 21-40 Khz en fonction du couplage creuset, charge et inducteur. Au cours du tirage, la fréquence enregistrée est stable aux environs de 33.7 KHz. Pour raison de stabilité du procédé, nous avons utilisé une spire rectangulaire. Il est indispensable que le raccord entre deux spires consécutives soit en face de l'axe des lèvres du creuset afin d'éviter le refroidissement préférentiel d'un côté plus rapidement que de l'autre. La hauteur optimale du creuset dans l'inducteur se détermine également de manière empirique de façon à permettre une bonne visibilité des lèvres de tirage et une différence de température thermique minimale entre l'intérieur du creuset et la sortie du capillaire. Nous avons utilisé le chauffage par induction en raison de la température de fusion élevée du saphir 2050°C, il permet d'avoir un chauffage homogène en raison du bon couplage des creusets avec l'inducteur.

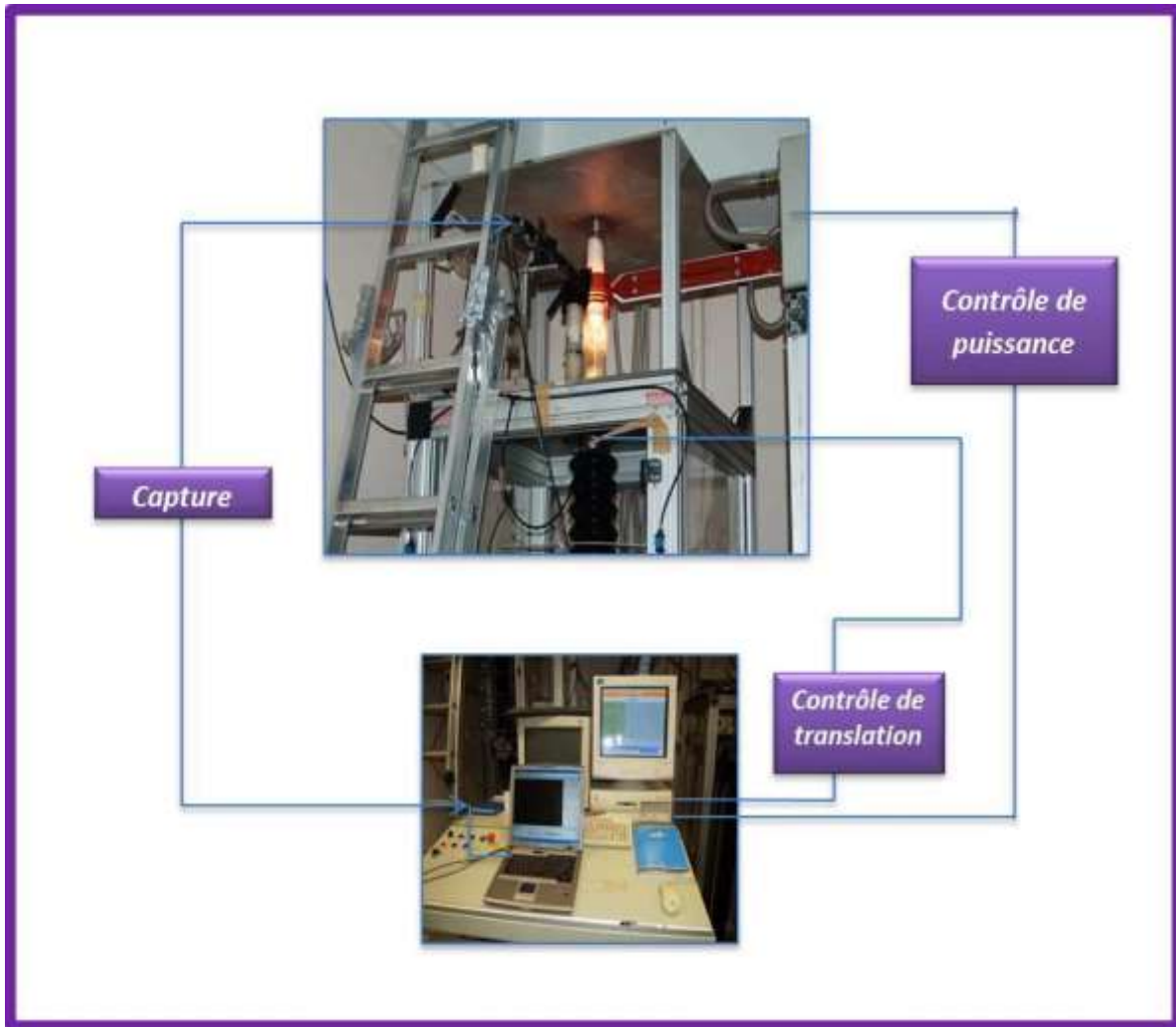


Figure II.3. La machine de tirage μ -PD avec le système de control et de visualisation

II-1-4 Creusets

La fabrication et le choix du creuset est primordial pour la technique micro-pulling down. Du point de vue fabrication le creuset doit assurer La fusion de la charge (matière première (Al_2O_3)) et amener le liquide obtenu par un conduit capillaire qui le met dans la forme désirée. Le diamètre (φ) et la hauteur (h) du liquide dans le capillaire sont fortement dépendantes des propriétés du liquide (la loi de Jurin) (Equation II.2). Le choix du creuset est basé sur sa compatibilité avec le liquide, sa température de fusion du creuset (en fonction de la température de fusion de la matière à fondre), le type de chauffage utilisé et les propriétés mécaniques.

Puisque l'on travaille sur une technique qui produit des cristaux préformés, un autre facteur très important doit être pris en compte, c'est la forme du creuset puisque c'est lui qui va imposer les dimensions et le format du cristal à croître.

La profondeur de pénétration (δ) du champ d'induction dans le creuset est donnée par l'équation (Equation II.11):

$$\delta = \sqrt{\frac{\rho}{\pi \cdot f \cdot \mu}} \quad \text{II.11}$$

ρ : résistivité (ohm.m)

μ : perméabilité (H/m)

f : fréquence (Hz)

Les joints de grains doivent être aussi exempts d'impuretés. Toute variation de l'épaisseur des parois du creuset provoquerait un changement localisé de la résistance qui déséquilibrerait thermiquement le creuset. De faibles irrégularités de la géométrie des creusets provoqueraient une dégradation de la qualité des fibres cristallines, en particulier en déstabilisant la zone fondue et en faisant varier le diamètre de la fibre.

Dans le cadre de ce travail de thèse nous avons utilisé un creuset d'iridium. On peut signaler que l'usinage de l'iridium est complexe et couteux, cette opération constitue le problème majeur dans la fabrication des creusets.

II-1-5 Germes

Nous avons utilisé un germe de saphir non dopé de sections circulaires ayant 3 mm de diamètre orienté suivant l'axe c (0001). Le germe est porté par un goniomètre, il doit être bien centré pour l'aligner avec le capillaire. Il est mobile par des micro-déplacements X-Y ainsi que des inclinaisons θ_x - θ_y . Nous avons choisi un germe long afin d'éviter de fondre le porte germe en alumine en raison du fort rayonnement de la zone fondue.

II-2 Techniques de caractérisations :

La recherche et la mise au point de matériaux de plus en plus performant nécessitent l'utilisation et la maîtrise des techniques de caractérisations les plus récentes. Pour le choix des techniques de caractérisation, on doit prendre en compte au moins ces paramètres:

- Nature de l'échantillon
- Forme de l'échantillon
- Composition
- Sensibilité et seuil de détection de la méthode.
- Précision
- Durée et cout de l'analyse
- Interférences
- Connaissance et savoir-faire requis

Il n'existe pas de techniques meilleures que d'autres, mais en fonction du besoin, l'une ou l'autre sera privilégiée. Il y a aussi le fait que chaque laboratoire selon ses missions, sera amené à mettre en œuvre telle ou telle technique. En plus c'est difficile de classer les techniques par ordre d'importance. Pour notre part, les cristaux élaborés dans le cadre de ce projet ont été caractérisés du point de vue structural et optique en utilisant différentes techniques

II-2-1 Diffraction des rayons X

Découverts en 1895 par le physicien allemand Röntgen, les rayons X sont à la base de différentes techniques d'analyses comme la radiographie, la spectroscopie et la diffractométrie. Ces radiations électromagnétiques ont une longueur d'onde de l'ordre de l'Ångström ($1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$). La production des rayons X se fait généralement suivant le même procédé que celui utilisé en imagerie médicale. Des électrons arrachés à un filament de tungstène chauffé électriquement sont accélérés sous l'effet d'un champ électrique intense (tension de 50 kV) pour bombarder une anode (ou anticathode) faite de matériaux différents selon les applications visées. Les rayons X sont émis par l'anode

Les deux métaux couramment utilisés pour l'anode sont le cuivre, qui produit des rayons X de longueur d'onde $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$ et le molybdène, $\lambda = 0,709 \text{ \AA}$. Comment

choisir le matériau ? Pour avoir une diffraction optimale, il faut utiliser un rayonnement de longueur d'onde du même ordre de grandeur que la taille du réseau, ici l'espace inter-atomique. C'est pourquoi les sources à base de molybdène sont adaptées à la résolution de structure sur monocristal de petites molécules. On utilise le cuivre dans le cas des macromolécules et pour les analyses de poudres car il permet une meilleure séparation des tâches de diffraction.

La méthode générale consiste à bombarder l'échantillon avec des rayons X, et à regarder l'intensité de rayons X qui est diffusée selon l'orientation dans l'espace. Les rayons X diffusés interfèrent entre eux, l'intensité présente donc des maxima dans certaines directions ; on parle de phénomène de «diffraction». On enregistre l'intensité détectée en fonction de l'angle de déviation 2θ du faisceau ; la courbe obtenue s'appelle le diffractogramme.

Une fois le diagramme obtenu, on compare les positions et les intensités des pics observés avec ceux de la base de données PDF (Powder Diffraction File) de l'ICDD (International Centre for Diffraction Data) qui contient plus de 600.000 diagrammes de référence. On peut ainsi rapidement vérifier un résultat de synthèse (bonne phase cristalline, présence d'impuretés,...).

Dans ce travail, avant la croissance de nos cristaux nous avons d'abord vérifié la pureté de la matière première utilisés (fourni par un fournisseur industriel sous forme de poudre et craquelés de saphir).

Les diagrammes de diffraction sur poudre ont été effectués à l'aide d'un diffractomètre Bruker D8 advance (Figure II.4) muni d'une anticathode de cuivre fonctionnant à la longueur d'onde $K_{\alpha 1}$ du cuivre ($\lambda_{Cu(k \alpha 1)} = 1,5406 \text{ \AA}$). L'angle 2θ variant entre 10 et 70°. La surface de l'échantillon déposé sur une lame de verre est éclairée par un faisceau monochromatique (λ) de rayon X. Le faisceau incident est diffracté sur les seuls plans atomiques d'indices (hkl) vérifiant la relation de Bragg suivante:

$$2d_{hkl}\sin\theta_{hkl} = n \lambda \quad \text{II.12}$$

Où d_{hkl} est la distance inter-réticulaire des plans (hkl) et θ_{hkl} l'angle que fait cette famille de plans avec la direction du faisceau incident. L'identification est réalisée en se référant aux fiches JCPDS données par ICCD.



Figure II.4. Diffractomètre RX utilisé dans le cadre de cette thèse

II-2-2 Analyse par Spectrométrie de Masse à Décharge Luminescente GDMS (Glow Discharge Mass Spectrometry)

II-2-2-1 Principe

Le principe de la GDMS est la création d'un plasma d'argon sous faible pression qui par pulvérisation permet l'ionisation du matériau à analyser (Figure II.5). De l'argon ultra pur (6N) est introduit dans la cellule. Une tension continue de 1 kV est appliquée entre l'anode (corps de la cellule) et la cathode (échantillon) afin d'amorcer le plasma. Les ions Ar^+ ainsi formés vont bombarder la surface de l'échantillon. Les particules extraites de l'échantillon sont ensuite ionisées pour former des espèces simples. Ces ions sont accélérés par une différence de potentiel, puis séparés par un champ magnétique selon leur rapport masse/charge.

Le système de détection est composé d'un détecteur de Faraday utilisé pour des signaux ioniques dans une gamme supérieure à 10^{-13} ampère ainsi que d'un détecteur de Daly mesurant les courants plus faibles allant de 10^{-19} ampère à 10^{-13} ampère environ. Ces deux détecteurs permettent donc la détermination des éléments majeurs, mineurs, traces et ultra traces au cours d'un seul cycle analytique.

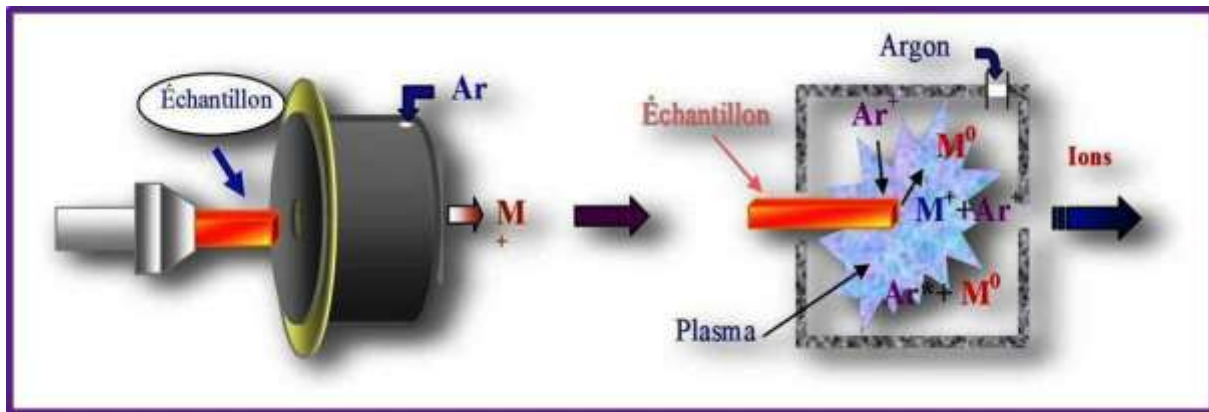


Figure II.5. Principe de l'analyse par spectrométrie de masse à décharge lumineuse

II-2-2-2 Champs d'application et précision d'analyse :

La GDMS permet donc d'analyser tous les éléments de la table périodique (mis à part l'hydrogène et les éléments instables ainsi que les gaz nobles). La haute résolution de l'appareil permet de séparer la plupart des interférences ce qui permet à cette technique de mesurer des concentrations de l'ordre du pourcent jusqu'à l'ultra trace (ppb) avec une incertitude de mesure de +/- 20%. Les limites de détection typiques sont de l'ordre de quelques ppbw.

II-2-2-3 Les échantillons pouvant être analysés :

Les échantillons qui peuvent être analysés par GDMS sont :

- Solides : les échantillons sont introduits dans la source sous la forme d'une aiguille de 20 x 2 x 2 mm. L'analyse d'un échantillon massif nécessite donc une préparation mécanique et une préparation chimique qui consiste en un électro-polissage ou un décapage acide afin d'éliminer les pollutions extérieures.
- Poudres : l'analyse de poudre nécessite l'utilisation d'un liant ou d'un pressage de l'échantillon.

Cette technique permet l'analyse d'échantillons inorganiques conducteurs, semi-conducteurs ou non-conducteurs. L'analyse d'un échantillon non-conducteur nécessite l'utilisation d'un liant indium ou tantale. L'échantillon est placé sur une aiguille de **Ta** ou **In** dont la pureté a au préalable été contrôlée. Après l'analyse, les impuretés présentes dans le liant sont enlevées.

II-2-3 Spectroscopie Raman

II-2-3-1 Principe

Le principe de la spectroscopie Raman est relativement simple. Il consiste à envoyer une lumière monochromatique sur l'échantillon à étudier et analyser la lumière diffusée. Le processus mis en jeu est le suivant: les photons incidents sont détruits et leur énergie sert à créer des photons diffusés et à créer (processus Stokes) ou détruire (processus anti-Stokes) des vibrations dans l'échantillon étudié.

D'un point de vue pratique, pour réaliser une expérience de diffusion Raman, il faut focaliser de la lumière (en général un laser) sur l'échantillon à étudier à l'aide d'une lentille. Ensuite la lumière diffusée est recueillie à l'aide d'une autre lentille et est envoyée dans un monochromateur, puis son intensité est mesurée à l'aide d'un photo-multiplicateur. La lumière diffusée est plutôt détectée dans une direction autre que celle de la lumière réfléchiée par l'échantillon, sauf dans les montages sous microscope (Figure II.6).

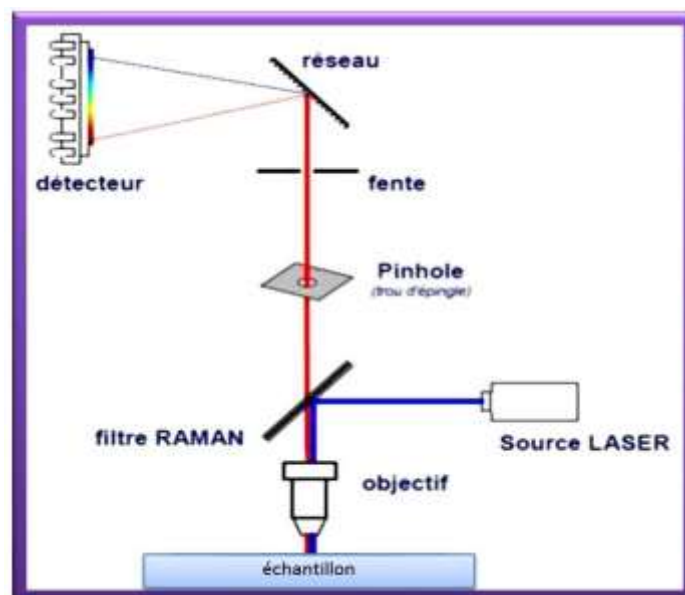


Figure II.6. Schéma de principe de la spectrométrie de Raman

Un spectre Raman fournit donc une empreinte des liaisons présentes dans l'échantillon. Il permet d'obtenir des informations à la fois qualitatives et quantitatives sur le milieu étudié. Ainsi, on peut déterminer la composition du matériau grâce à la position des raies visibles sur le spectre Raman et l'intensité des raies nous renseigne quant à elle, sur la concentration des éléments du matériau. D'autres

paramètres peuvent également nous donner des indications sur les défauts ou la structure du matériau. La spectrométrie Raman présente comme avantage le caractère in-situ et la rapidité des mesures (de l'ordre de la seconde) qui peuvent se faire à distance et l'absence de préparation de l'échantillon (coupe ou polissage).

II-2-3-2 Dispositif expérimental

Nos spectres ont été comparés aux spectres contenus dans la base de données RRUFF[™] qui contient un ensemble complet de données spectrales de haute qualité obtenus à partir de minéraux bien caractérisés. On a trouvé que nos spectres coïncident avec ceux du corindon avec un pourcentage minimal de 93%. Les spectres Raman ont été obtenues avec un spectromètre LabRam Aramis HR (Figure II.7) couplé à trois lasers (He-Cd 325nm, He-Ne 633nm et diode laser bleu (DPSS) 473nm), ce spectromètre est équipé de 3 réseaux (600, 1800 et 2400 traits) avec deux filtres, un filtres diélectrique (Edge) dans l'UV et un filtre Notch dans le visible afin d'éliminer le raie laser. Dans cette étude nous avons utilisé le laser (473 nm) avec le réseau 1800. La gamme spectrale utilisée elle va de 50 à 1000 cm^{-1} . Le faisceau laser est focalisé sur la surface de l'échantillon avec un objectif X100.



Figure II.7. Spectrophotomètre de Raman LabRam Aramis HR

II-2-4 Microscopie Optique

La microscopie optique est une méthode permettant d'obtenir une image des structures à l'échelle microscopique. Le principe est dans tous les cas le même : une onde est envoyée sur la préparation ou émise par la préparation. Cette onde est

captée par un objectif qui la concentre et passe par un oculaire qui crée une image. Cette image est soit observée à l'œil nu, soit photographiée, soit enregistrée par caméra CCD et stocké sur ordinateur pour traitement.

Les techniques de révélation permettent d'identifier de façon précise toutes sortes de défauts et les analyser qualitativement et quantitativement (taille, nombre et emplacement des éléments observés).

La technique de microscopie optique qu'on a utilisé c'est la microscopie par transmission et réflexion. Le principe est le suivant, la préparation est éclairée par une lampe, la lumière émise est concentrée sur la préparation et la traverse. Selon l'intensité de la coloration, la lumière sera plus ou moins absorbée et l'endroit apparaîtra plus ou moins sombre. Le principe est basé sur le fait que les structures ont un indice de réfraction différent. Cette technique permet d'observer des échantillons sans coloration. Elle est ainsi très utilisée en ingénierie. Le microscope que nous avons utilisée (LEICA DMR-XRE) est équipé de cinq objective de grossissement de X50 jusqu'à X1000. Le microscope utilisé (LEICA DMR-XRE) pour cette étude est binoculaire, cet appareil possède deux oculaires, cinq grossissements (x50, x100, x200, x500, x1000) et deux vis d'ajustement. Il n'est pas nécessaire que l'objet soit translucide parce qu'il est possible d'avoir deux sources lumineuses. Pour un matériau opaque nous avons une vision de surface.

II-2-4-1 Préparation d'échantillons

Pour analyser les cristaux par microscopie optique, les barreaux de saphir passent par trois étapes nécessaires :

- Découpe avec une scie à fil des échantillons
- Polissage optique
- Fixation de l'échantillon : Pour s'assurer que l'échantillon est installé perpendiculairement à l'axe optique du microscope il est nécessaire de le fixer sur le porte-échantillon. L'échantillon est fixé sur le support à l'aide d'une lame parallèle au porte-échantillon. Nous avons assuré un montage à l'échantillon qui assure sa planéité.

II-2-4-2 Système d'acquisition

Le système utilisé est composé d'une caméra vidéo et un logiciel Leica d'acquisition et de traitement d'image (Figure II.8). Le logiciel Leica Application Suite (LAS) commercialisé par la société Leica permis la calibration du microscope et ensuite effectuer les différentes mesures des bulles de gaz. Il comprend une partie de base qui inclut l'environnement et les Workflows *Configurer, Acquérir, Parcourir et Traiter* (Figure II.9). Il s'agit des outils essentiels pour affiner, acquérir et présenter des images prises par le microscope. La partie principale *Core* fournit le logiciel de base pour la configuration et la commande du microscope, ainsi que pour l'acquisition, l'analyse et le traitement d'images numériques de haute qualité. Les composants de *Core* comprennent :

- Configuration du microscope et de la caméra numérique et commande entièrement intégrée.
- Réglages de l'exposition automatique et manuelle pour obtenir des conditions d'imagerie optimisées.
- Calibration de l'image basée sur les données lues à partir du microscope et caméra Leica.
- Affichage sur l'image Live de l'Échelle indiquant la taille de l'image.
- Acquisition d'image numérique dans l'arborescence familière de l'Explorateur d'images et la structure en dossiers. Il existe un module en option à inclure dans la base de données Archive.
- La Galerie des images acquises pour une consultation simple et rapide.
- Des outils Texte, Échelle et Distance pour une annotation directe de l'image.



Figure II.8. Le microscope optique et le logiciel d'acquisition et de traitement utilisé dans l'étude des bulles

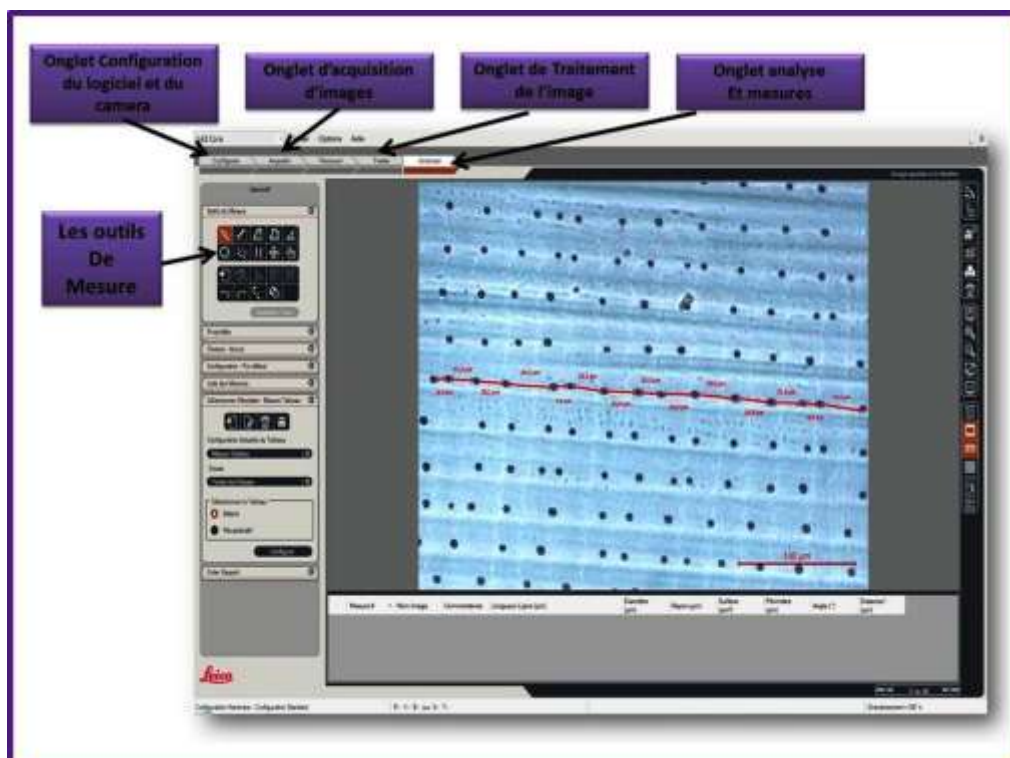


Figure II.9. L'environnement du logiciel utilisé avec le microscope

II-2-5 Spectres d'absorption

II-2-5-1 Principe

Les mesures d'absorption consistent simplement à comparer l'intensité d'un faisceau lumineux de longueur d'onde avant et après son passage à travers l'échantillon étudié (Figure II.10)

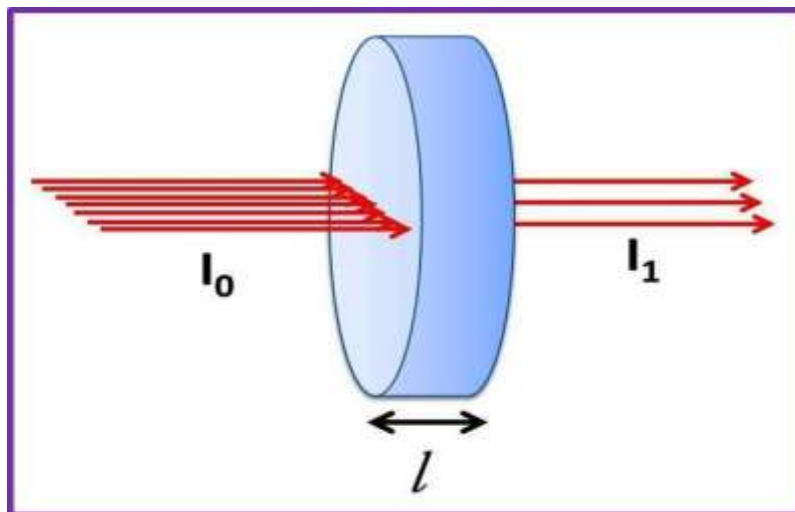


Figure II.10. Principe théorique de l'absorption

Le rapport de ces deux intensités respectivement I_0 et I_1 dépend de l'épaisseur l de l'échantillon, de sa section efficace d'adsorption à cette longueur d'ondes suivant la loi de Beer-Lambert :

$$I_1(\lambda) = I_0(\lambda)e^{-l\alpha(\lambda)} \quad \text{II.13}$$

- I_0 est l'intensité de la lumière incidente
- I_1 est l'intensité de la lumière sortante
- α est le coefficient d'absorption (souvent en cm^{-1})
- l est l'épaisseur de l'échantillon (en cm)

Il est important de mentionner que dans les mesures d'absorption, le faisceau émis par la source traverse l'échantillon après avoir quitté le sélecteur de longueur d'onde.

La source de rayonnement la plus utilisée pour des mesures dans le visible et l'infrarouge proche est la lampe à filament de tungstène dont le spectre continu de l'UV à l'IR est étalonné.

On utilise principalement comme sélecteurs de longueur d'onde, les filtres et les monochromateurs pour obtenir des bandes de rayonnement étroites. Les monochromateurs présentent l'avantage de faire varier la longueur d'onde de manière continue sur un domaine spectral étendu.

II-2-5-2 Dispositif expérimental

Le spectrophotomètre est l'appareil qui permet de faire précisément les mesures d'absorbance en fonction des différentes longueurs d'onde.

$$A = -\log \left[\frac{I_1}{I_0} \right] \quad \text{II.14}$$

A : l'absorbance (sans unité)

La plupart de ces spectrophotomètres sont constitués de cinq parties (Figure II.11) :

- Une source stable d'énergie rayonnante
- Un sélecteur de longueur d'onde qui permet d'isoler un domaine limité.
- Un détecteur de rayonnement ou transducteur qui transforme l'énergie rayonnante en un signal mesurable (généralement électrique).
- Un dispositif de traitement et d'affichage de signal.

Dans cette thèse un spectrophotomètre à double faisceaux Perkin Elmer Lambda 900 a été utilisé pour enregistrer les spectres d'absorption de nos échantillons (Figure II.12). L'instrument contient deux lampes permettant de couvrir une gamme spectrale allant de 175 à 3300nm. Une lampe au deutérium est utilisée pour l'ultraviolet et une lampe halogène pour le visible et l'infrarouge. Le faisceau lumineux obtenu est séparé en deux faisceaux identiques après passage dans un monochromateur. L'intensité du faisceau ayant traversé l'échantillon est comparé à celle du faisceau de référence. Il faut noter aussi que le changement automatique des lampes occasionne une légère discontinuité dans les spectres obtenus.

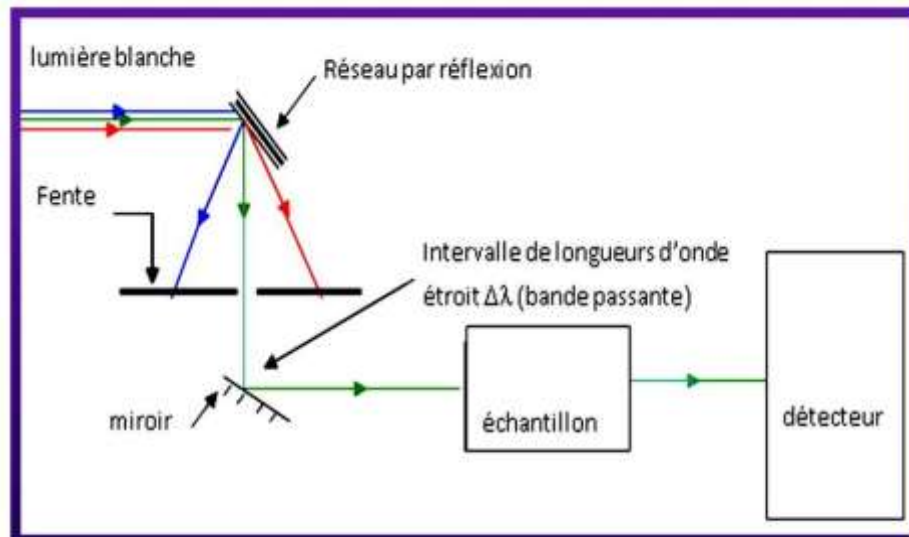


Figure II.11. Dispositif expérimental du spectromètre d'absorption



Figure II.12. Spectrophotomètre à double faisceaux Perkin Elmer Lambda 900

II-2-6 Etude de la qualité intrinsèque des cristaux saphir

Afin de caractériser qualitativement les cristaux de saphir, nous avons utilisé un banc optique composé d'un laser He/Ne émettant à 633 nm transmis sans guidage dans les cristaux. L'acquisition de son image de sortie a été réalisée par une caméra CCD. La figure II.13 montre le banc optique utilisé. La géométrie du faisceau He/Ne donne une indication qualitative par rapport à la qualité intrinsèque des cristaux.

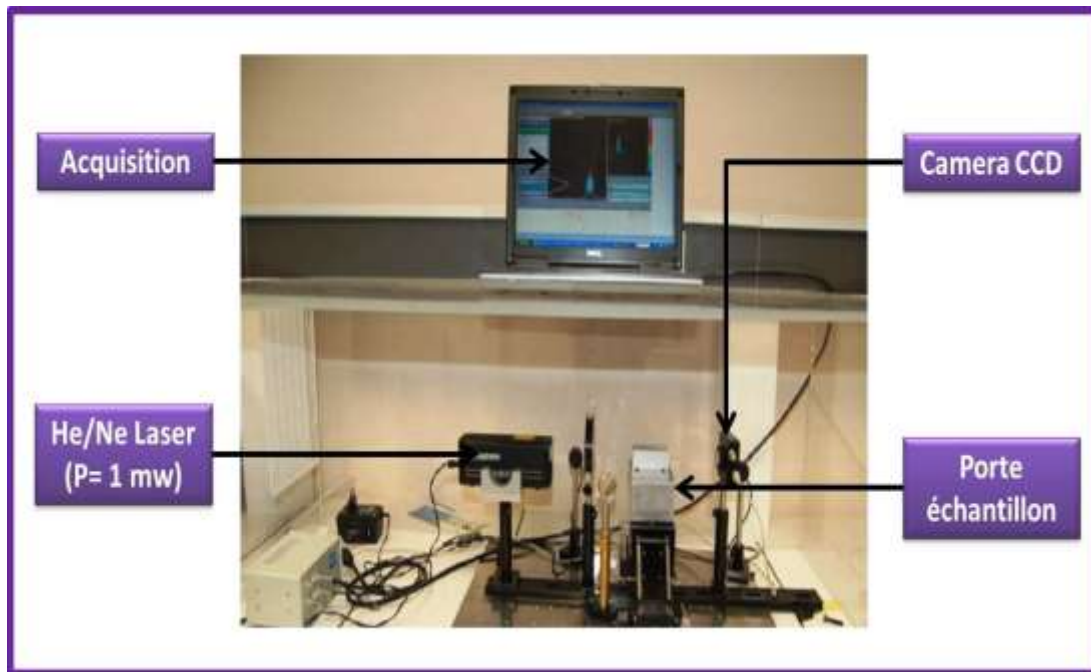


Figure II.13. Banc optique pour l'analyse de la qualité intrinsèque du saphir

II-2-7 Front d'onde

La surface idéale d'un front d'onde plan qui passe à travers un échantillon est une sphère centrée sur le point focal. L'instrument transforme donc le front d'onde plan en front d'onde sphérique de rayon égale à la focale de l'optique. A cause des aberrations, la surface réelle n'est pas une sphère parfaite, et il a donc fallu trouver une méthode pour mettre en équation cette surface afin de pouvoir analyser les écarts qu'elle présente par rapport à la sphère idéale. Fritz Zernike a créé un nouveau modèle basé sur le développement d'un polynôme qui prend en compte les principales aberrations optiques en leur affectant des termes spécifiques. Il est donc possible de modéliser une surface d'onde circulaire qui est issue d'un interféromètre ou d'un analyseur de front d'onde et de la décomposer en une série de polynômes correspondant chacun à une aberration élémentaire.

Chaque terme, et c'est l'intérêt de ce polynôme, correspond à un type d'aberration que l'on rencontre couramment en optique. Les termes, en fonction de la puissance qui leur est associée, ont un ordre. Le polynôme permet donc de mettre en équation une surface de front d'onde. On ne peut donc mesurer que des puissances sphériques ou des astigmatismes réguliers (sous la forme d'une sphère et d'un cylindre).

Le principe (Figure II.14) consiste à envoyer dans l'échantillon un front d'onde plan, correspondant à un faisceau de rayons parallèles provenant d'un laser dans notre cas un laser He-Ne. Dans un échantillon parfait, ce faisceau ressort sous la forme d'un front d'onde plan. Dans la réalité, le front d'onde à la sortie de l'échantillon est déformé. L'aberrométrie consiste à mesurer la forme du front d'onde à la sortie de l'échantillon. Une fois le front d'onde mesuré, reste à savoir comment l'interpréter. Pour y parvenir, on va décomposer la surface du front d'onde en une somme de surfaces élémentaires qui vont correspondre à des aberrations élémentaires connues (défocalisation, cylindre, trefoil, coma,...). On va ensuite pouvoir quantifier chacune de ces aberrations grâce aux facteurs de Zernike.

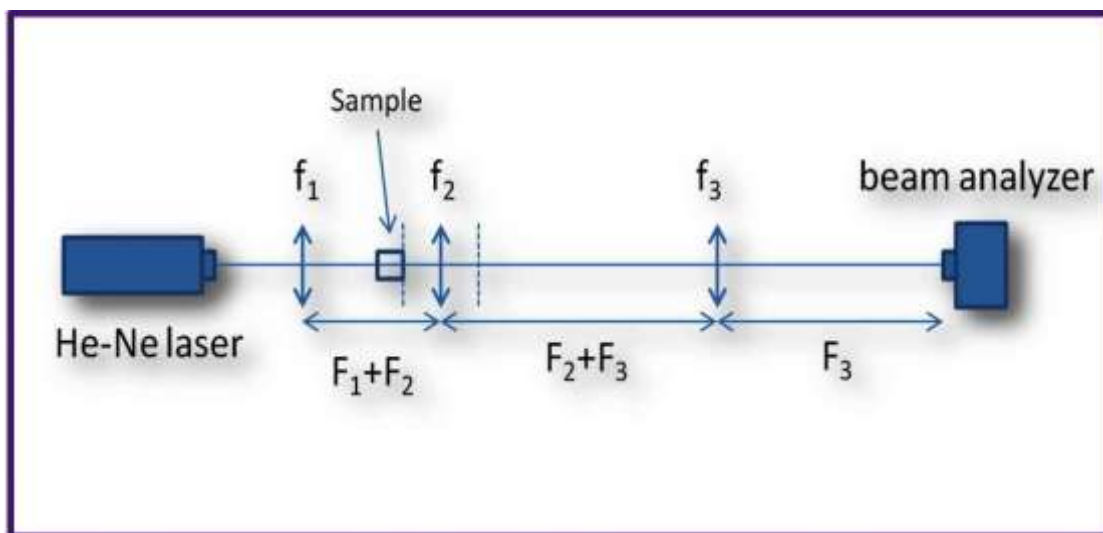


Figure II.14. Schéma expérimental de la mesure du front d'onde

Pour arriver à cela on utilise un capteur optique pour analyser un front d'onde. Son principe est de décomposer un front d'onde (FO) en front d'onde élémentaire (FOE) et de déterminer pour chacun de ces FOE son orientation. La mesure de ces orientations permet de reconstituer la forme du front d'onde. Une fois le FO reconnu il est décomposé en aberrations connues et répertoriées par les Polynômes de Zernike. La caméra CCD permet de convertir le signal lumineux, sous forme de multitude de taches, en données numériques. Le logiciel Getlase software va permettre de mesurer la position de toutes ces taches dans le plan du CCD.

Les 22 polynômes (ou modes) de l'annexe 1 sont très utilisés dans la pratique pour reconstituer les fronts d'onde. La figure II.15 montre les conventions utilisées mais il faut savoir qu'il existe beaucoup d'autres conventions.

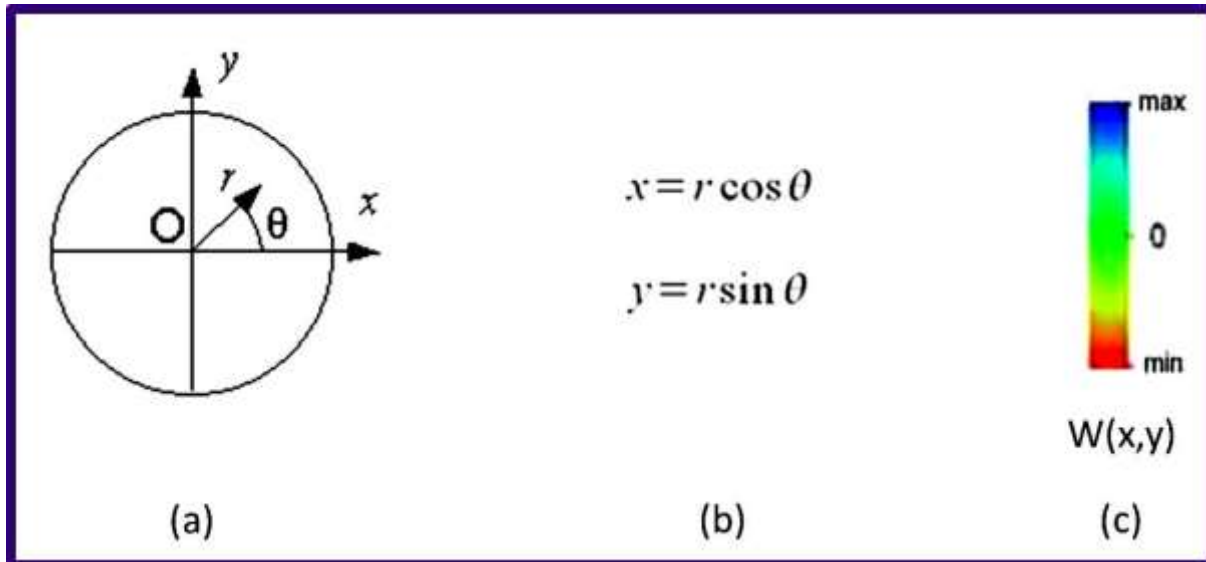


Figure II.15. Conventions utilisées ici pour la représentation des polynômes de Zernike : (a) Cercle de rayon unité. (b) Systèmes de coordonnées cartésiennes et polaires (c) Palette de couleurs utilisée pour la représentation du front d'onde

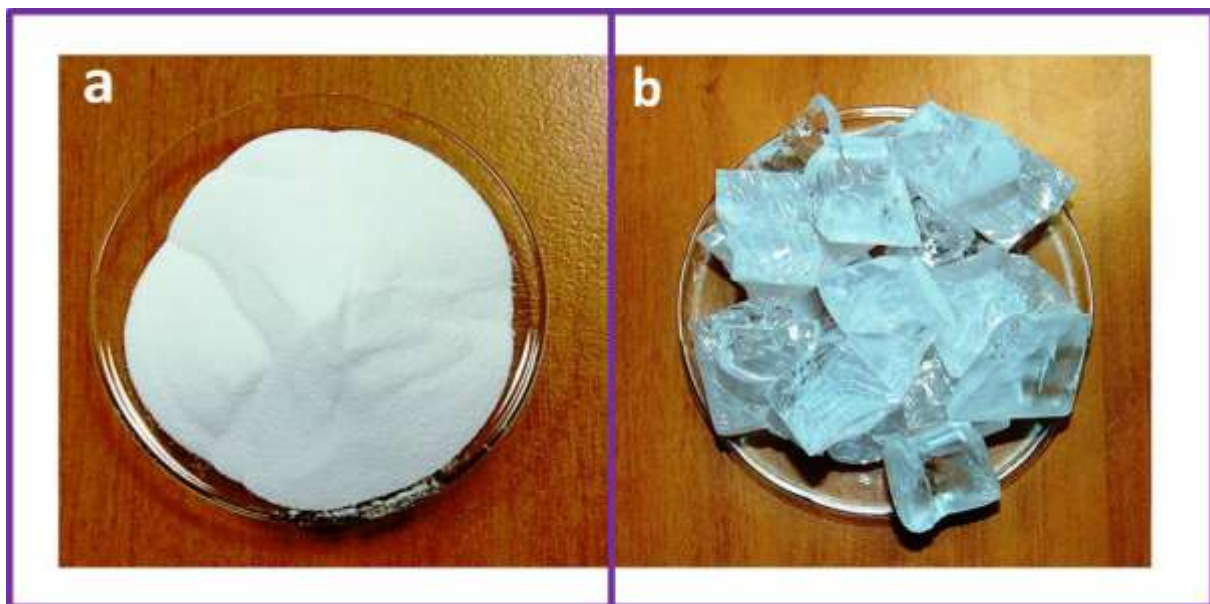
[\[SITE OPT.INDIANA\]](#).

II-3 Analyse de la matière première (Poudre et craquelé)

Nous avons travaillé avec de la poudre d'alumine alpha ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$) et du craquelé de saphir monocristallin préparé par la méthode de Verneuil ou des chutes de cristaux obtenu à partir de tirage par la méthode Czochralski. La figure II.16 montre la poudre et le craquelé saphir utilisé dans le cadre de ce travail. La figure II.17 montre les spectres RX sur la poudre et sur le craquelé saphir après broyage. Les deux échantillons sont exempts de raies supplémentaires appartenant à des impuretés ou d'autres phases secondaires et ne contiennent que de l'alumine alpha de structure hexagonale en bon accord avec la fiche JSPDS 46-1212 Le tableau II.1 rassemble les groupes d'espace et les paramètres de maille calculés à partir des spectres de diffraction RX.

Tableau II.1. Paramètres cristallographiques des matières premières utilisées

| | Poudre alumine alpha ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$) | Craquelé saphir (saphir monocristallin) |
|---------------------|--|---|
| Groupe d'espace | Hexagonale R-3c Fiche JSPDS 46-1212 | Hexagonale R-3c Fiche JSPDS 46-1212 |
| Paramètre de maille | $a = 4.7573 \text{ \AA}$ $c = 12.9877 \text{ \AA}$ | $a = 4.7568 \text{ \AA}$ $c = 12.9857 \text{ \AA}$ |

**Figure II.16.** Matière première (charge) utilisées pour le tirage du saphir par μ -PD
(a) Alumine alpha ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$), (b) craquelé saphir

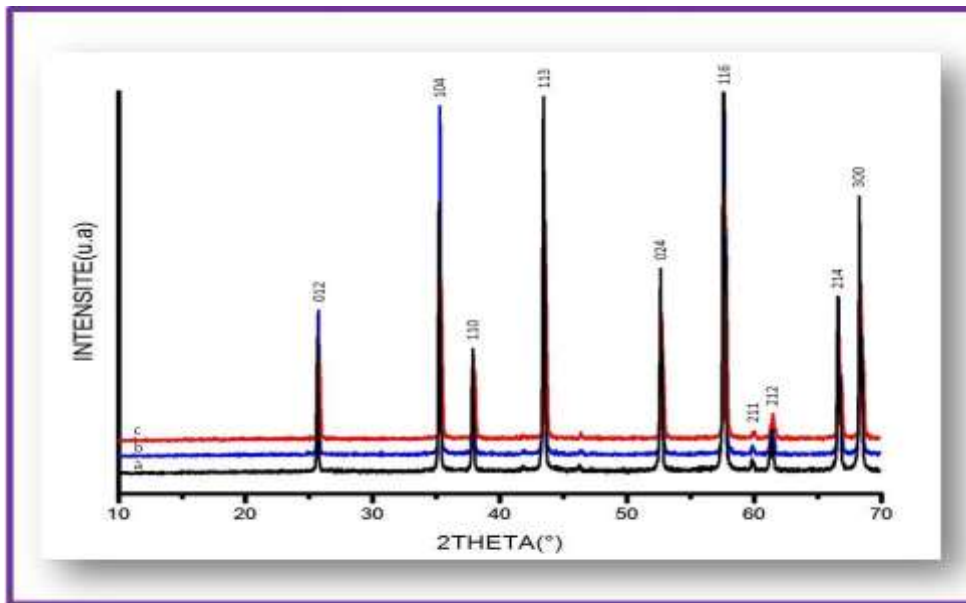


Figure II.17. Spectre RX sur poudre d'alumine alpha et sur du craquelé saphir.
 (a) Craquelé Verneuil, (b) craquelé Czochralski,
 (c) poudre alumine alpha ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$)

II-3-1 Analyse GDMS

Nous avons analysé la poudre d'alumine et le craquelé saphir par mesure de spectrométrie de masse à décharge lumineuse (GDMS). La haute résolution de la technique permet de séparer la plupart des interférences ce qui favorise des mesures des concentrations de l'ordre du pourcent jusqu'à l'ultra trace (ppb) avec une incertitude de mesure de +/- 20 %.

Le tableau II.2 regroupe les pourcentages des impuretés détectées. Dans les deux cas, les matériaux contiennent des impuretés. Mais le craquelé saphir est beaucoup plus propre que la poudre d'alumine. Même pour des taux d'impuretés en faibles proportions, leur présence est indésirable et peut provoquer des attaques de creuset et dégrader la croissance cristalline. La présence du Si dans le liquide d'alumine modifie l'interface de cristallisation et la hauteur du ménisque. La présence de soufre (S) et de phosphore (P) dans le bain peuvent former l'acide sulfurique H_2SO_4 ($\text{S} + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4 + 3\text{H}_2$) et l'acide phosphorique H_3PO_4 ($\text{P} + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{PO}_4 + 5/2\text{H}_2$) qui attaquent les creusets Molybdène par exemple.

Tableau II.2. Analyse chimique des impuretés par GDMS de la poudre d'alumine et du craquelé saphir. Concentrations en ppm

| | Na | Mg | Si | S | P | Cl | Ca | Ti | Cr | Fe | Cu | Ga |
|-----------------|-----|------|-----|-----|------|-----|-----|------|------|------|-------|------|
| Poudre | 2.3 | 0.31 | 3.1 | 4.3 | 0.19 | 7.2 | 3.1 | 0.24 | 0.23 | 1.08 | 0.11 | 1.9 |
| Craquelé | 1.5 | 0.15 | 1.4 | 0.3 | 0.11 | 1.3 | 0.6 | 0.14 | 0.17 | 1.02 | <0.05 | 1.15 |

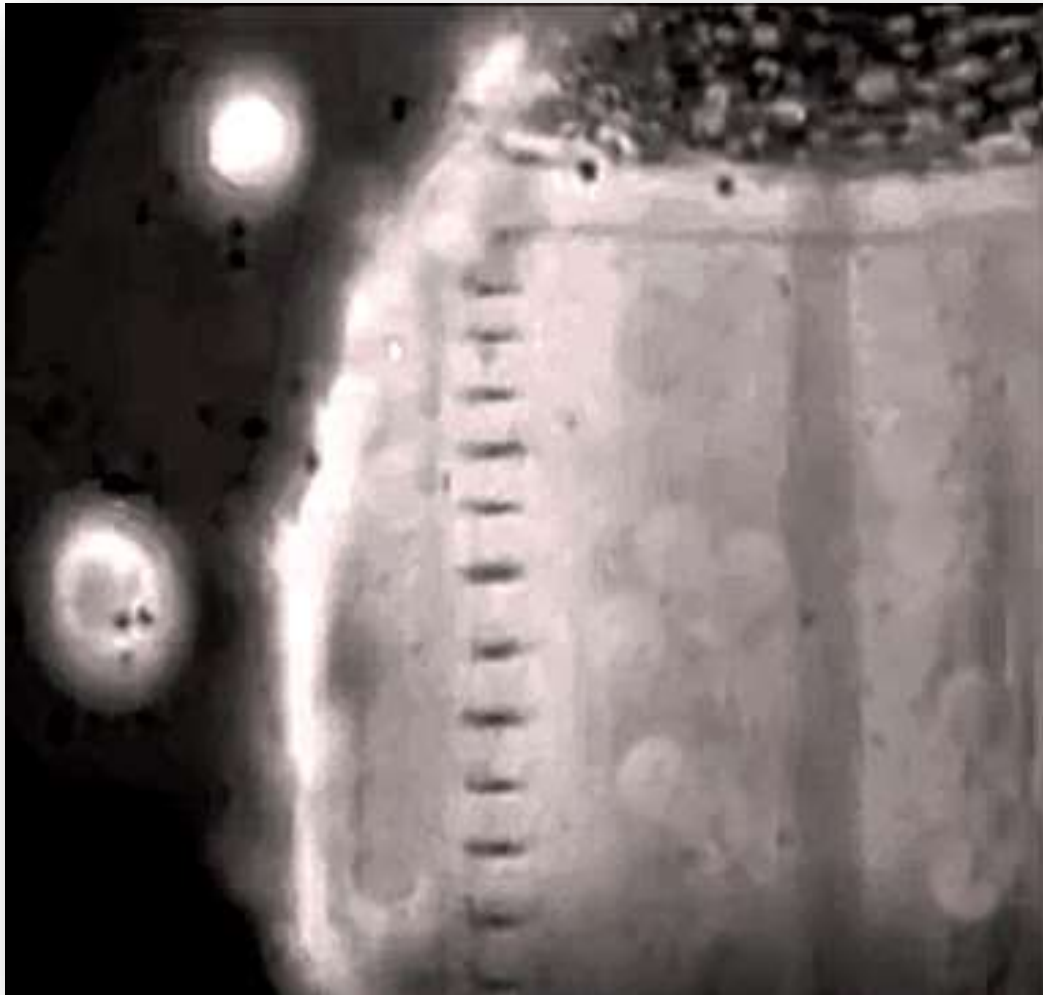
Conclusion

Dans ce chapitre nous avons présenté le principe de la technique de la micro-pulling down que nous avons utilisé pour la croissance cristalline. Nous avons décrit les lois qui régissent la dynamique de cristallisation et l'état stationnaire de tirage qui est l'élément de base pour faire croître des cristaux de bonne qualité.

Nous avons recensé l'essentiel des techniques expérimentales que nous avons utilisé pour la caractérisation des cristaux.

Comme la qualité cristalline et les défauts dans le saphir sont affectés par la matière première de départ (charge), nous avons étudié la matière première de départ (poudre d'alumine et craquelé de saphir) à travers les analyses chimiques et la structure cristalline. La qualité de départ des matières premières utilisées est acceptable pour les utiliser comme charge primaire pour la fusion et la croissance cristalline.

Chapitre III



La visualisation des bulles et leurs phénomènes d'incorporation dans le cristal est très complexe et dépend de plusieurs paramètres, ainsi que l'environnement qui entoure le tirage lui-même. Le but de ce chapitre est d'étudier ces paramètres et répondre à certaines questions liées à ce problème et ceci au cours de la croissance cristalline du saphir par la méthode micro-pulling down (μ -PD).

Pour garantir les meilleures conditions de tirage une simulation des échanges thermiques dans un creuset d'iridium chauffé par induction a été réalisée pour repérer la meilleure position du creuset et améliorer l'isolation thermique autour du creuset

III-1 Croissance cristalline par la technique de micro-pulling down

La technique de tirage utilisée est la méthode de la micro pulling down (μ -PD) que j'ai déjà présentée dans le chapitre précédent. Le tableau III.1 montre le descriptif expérimental utilisé au laboratoire.

Tableau III.1. Le descriptif expérimental utilisé au laboratoire de la méthode micro pulling down (μ -PD).

| Machine μ-PD (LPCML) | |
|--|---------------------------------|
| Type de chauffage | Inductif |
| Atmosphère de croissance | Argon |
| Isolation thermique (Ecrans) | Alumine |
| Système de régulation | non |
| Alimentation chargement continu | Oui (avec un débit de 0.5g/min) |
| Système de contrôle de température | Pyromètre optique |
| Creuset | Iridium (Ir) |
| After heater | Iridium (Ir) |
| Refroidissement | 15°C/min |

III-1-1 Tirage de saphir par la technique de micro-pulling down

La croissance cristalline du saphir par μ -PD est basée sur une première étape qui consiste à fondre la matière première (charge) dans le creuset d'iridium. Le protocole expérimental est le suivant :

- 1- Préparation de la charge (poudre ou craquelé)
- 2- Chargement du creuset à froid par la matière première
- 3- Mise de la chambre sous vide puis remplissage de gaz
- 4- Chauffage du creuset jusqu'à la fusion complète de la charge et obtention d'une goutte pendante à l'extrémité du creuset (au fond du capillaire)
- 5- Connexion du germe avec la goutte. Dans la majorité des cas, la connexion se fait directement à travers le contact du germe à la lèvre du capillaire.
- 6- Amorçage du tirage par la mise en route de la translation. La translation (tirage) est initiée à une vitesse relativement faible (<0.1 mm/min).

Dans tous les cas, nous avons cherché les meilleures conditions de cristallisation à travers le contrôle de la puissance de chauffage, les gradients de température autour du creuset et les vitesses de tirage. Notre objectif principal est de travailler dans un état stationnaire de cristallisation avec le meilleur compromis entre la hauteur du ménisque (h) et la géométrie de l'interface de solidification. La figure III.1 montre les différentes phases intermédiaires lors de la croissance cristalline d'un barreau de saphir tiré à partir d'un creuset de format conique ($\phi_{\text{capillaire}}=3$ mm) et un germe orienté suivant l'axe c .

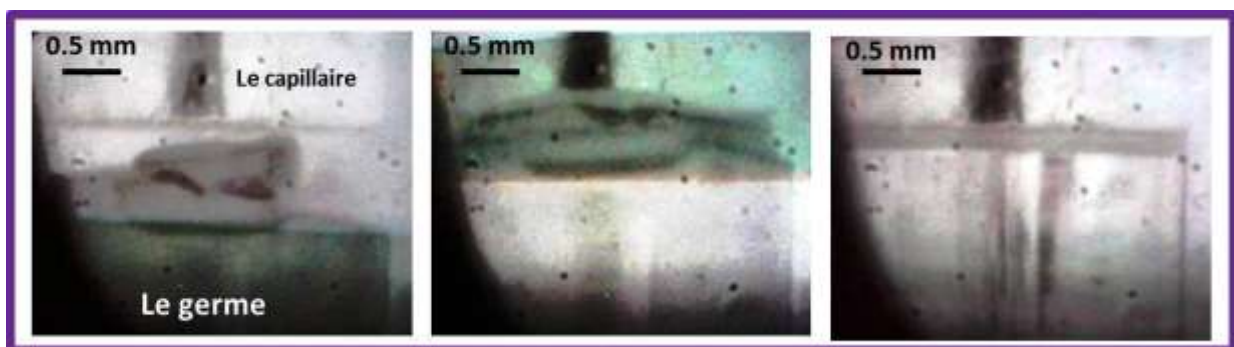


Figure III.1. Illustration schématique de la croissance cristalline par micro-pulling down (a) Phase initiale, rapprochement du germe du capillaire, (b) Connexion du germe à la lèvre du capillaire (c) Amorçage du tirage et obtention d'un ménisque et une interface de cristallisation plane.

Quelle que soit la matière première de départ (poudre d'alumine ou craquelé de saphir), un creuset trop chargé avec la matière première de départ, la surfusion du bain liquide provoquerait l'écoulement du liquide à travers la buse du capillaire. Par rapport au volume du creuset utilisé, nous avons déterminé une masse critique (m_c) de la charge initiale à ne pas dépasser. Elle est de l'ordre de 12 g. Dans le cas d'une masse supérieure à m_c , un écoulement du liquide à travers le capillaire causera des dommages (germes, isolation thermique, after heater, creuset) considérables et irrémédiables. La figure III.2 montre une illustration schématique de l'endommagement d'un creuset en raison de la surfusion (augmentation de la puissance) du bain liquide. Ce problème peut aussi causer l'endommagement de la partie conique du creuset si le liquide d'écoulement cristallise autour du capillaire.



Figure III.2. Endommagement d'un creuset d'iridium en raison de la surfusion du bain liquide.

La géométrie de l'interface de cristallisation et la hauteur du ménisque contrôlent la dynamique du procédé de tirage. La géométrie du barreau de saphir est donnée par l'angle de contact déterminé par le ménisque de la zone fondue (Figure III.3). La longueur du ménisque permet de déterminer la distribution thermique dans la zone fondue et le diamètre du cristal cristallisé. La position et la géométrie de l'interface de cristallisation (cristal-liquide) permet de déterminer l'isotherme correspondant à la température de solidification, généralement très proche de la température de fusion du saphir. Nous avons remarqué qu'une augmentation ou une diminution de la hauteur du ménisque est accompagnée par une augmentation ou

une diminution de la puissance de chauffage. Ceci provoque une diminution ou une augmentation du diamètre du barreau suivant la puissance de chauffage (température) appliquée. L'état d'équilibre correspond à des surfaces de cristallisation très proches des lèvres du creuset avec des fronts de cristallisation plans et des hauteurs de ménisques de l'ordre de $200\mu\text{m} \pm 30$.

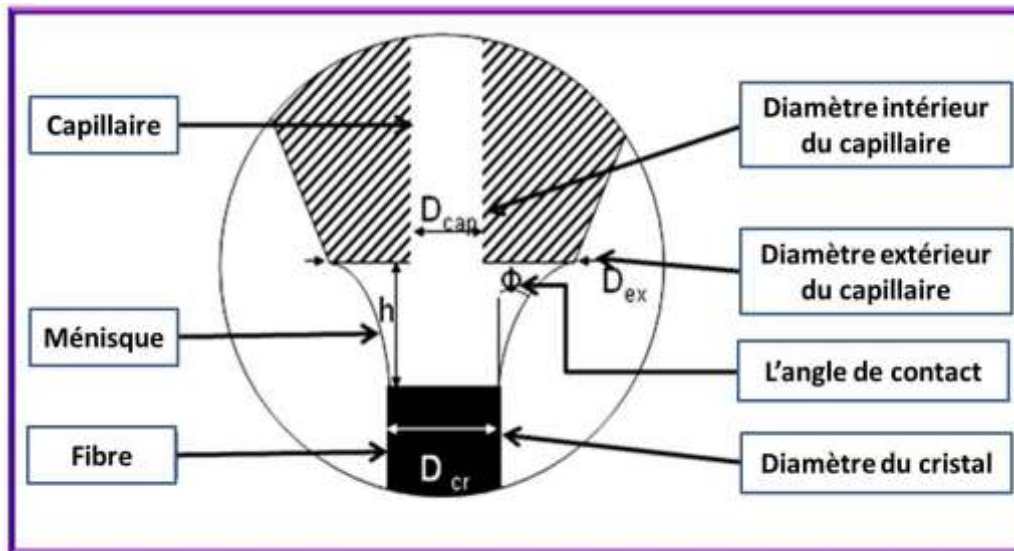


Figure III.3. Zone fondue, angle de contact et ménisque (h) lors du tirage par la méthode de la micro-pulling down (μ -PD).

III-1-2 Simulation du profil de la température dans le creuset

L'un des soucis majeurs de la croissance cristalline du saphir est sa température de fusion élevée (2050°C). Faire croître du saphir dans des creusets d'iridium nécessite la connaissance et la maîtrise des températures dans le creuset, le bain liquide, l'isolation thermique et dans la zone fondue au niveau du capillaire. Travailler à des températures au voisinage de 2400°C à la limite de la fusion de l'iridium ($T_{f(Ir)}=2450^{\circ}\text{C}$) peut causer un endommagement du creuset (Figure III.2). La forte surfusion du bain liquide de l'alumine peut provoquer des attaques localisées du creuset d'iridium et des précipités d'iridium sont susceptibles de se former dans le saphir tiré. Pour surmonter ce problème, nous avons réalisé des études de simulation du creuset utilisé. L'objectif de cette étude est de caractériser les gradients thermiques autour du creuset, pour optimiser les meilleures configurations de l'isolation thermique est donc limiter les pertes de chaleur et assurer une distribution homogène de la température autour du creuset ainsi que la détermination

de sa position dans l'inducteur. La simulation réalisée correspond à un calcul électromagnétique qui permet, pour un courant donné dans l'inducteur, de calculer la répartition de source thermique par effet Joule dans le creuset d'iridium suivis d'un calcul thermique qui donne la répartition de la température (gradient thermique). Sachant que le courant inducteur, donc la puissance induite, est calée de telle sorte à obtenir une température de 2050°C au niveau des capillaires à la base du creuset. Nous avons travaillé avec les hypothèses suivantes :

- La géométrie de la simulation est axiale
- La simulation des transferts de chaleur est stationnaire
- Transferts thermiques par conduction dans les éléments solides (céramique, support)
- Rayonnement entre les solides à travers le gaz d'argon, convection de l'argon et de l'alumine liquide
- Le bain liquide d'alumine est supposé opaque aux transferts thermiques par rayonnements
- La densité du fluide est constante (fluide incompressible)
- La viscosité est constante (le fluide est newtonien)
- La température au niveau du capillaire du creuset est supposée connue, elle a été mesurée par un pyromètre optique Ircon
- Les températures des parties refroidies à l'eau (eau de refroidissement à 20°C) sont connues à travers des mesures par des thermo-contacts.

III-1-2-1 Résultats des études de la simulation

Cette étude nous a permis de définir la répartition de la température autour du creuset. Les résultats quantitatifs de la distribution de la température sont présentés dans la figure III.4. Dans le cas d'un creuset positionné au-dessous de la spire supérieure de l'inducteur, la température dans la partie supérieure (haut) du creuset est élevée (2350°C), supérieure à la température de fusion du saphir (2050°C). En revanche les écarts de température en haut du creuset sont importants. Le mouvement du liquide dans le creuset se fait de la partie chaude (parois du creuset) vers la partie froide (position centrale). Les convections Marangoni sont générées à la surface du liquide et par la suite elles pénètrent à l'intérieur du bain. Elles sont plus intenses que les convections naturelles (Figure III.5 a et Figure III.5 b). Le

coefficient de Marangoni (qui est proportionnel à la variation de la tension superficielle d'une surface libre) affecte le champ d'écoulement seulement dans la partie où se trouve la surface libre du ménisque. Ainsi, la vitesse maximale du fluide se trouve près de la surface libre du ménisque et à partir d'un certain nombre de Marangoni apparait la boucle de convection (Figure III.5 b). La vitesse maximum d'écoulement du fluide est de l'ordre de 7cm/s par rapport à l'épaisseur de la zone fondue qui n'excède pas 0.3 mm. Quand le coefficient Marangoni est nul ($Ma=0$), dans la région voisine de la surface libre du ménisque, l'écoulement du fluide est faible. Le liquide a des vitesses qui sont comparables à la vitesse de cristallisation. La figure III.6 montre la comparaison des résultats entre les températures mesurées par pyromètre optique avant l'obtention d'une goutte pendante dans trois points au niveau de la partie conique du creuset et ceux calculés par la simulation.

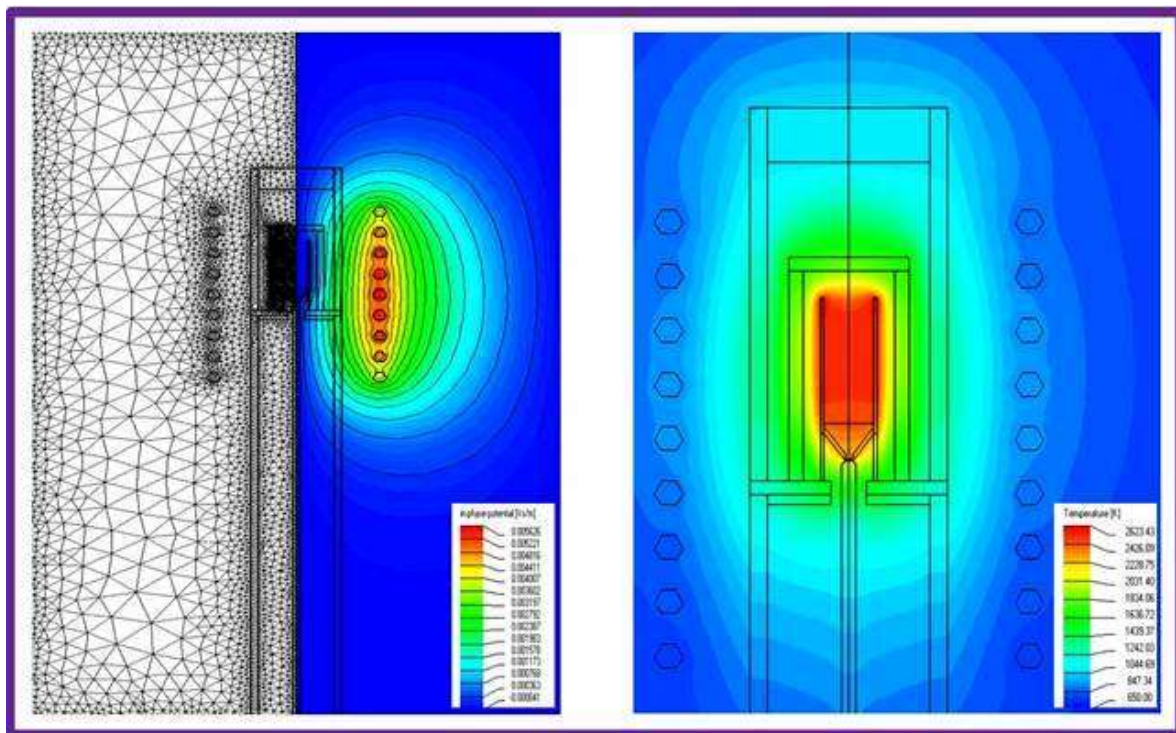


Figure III.4. Profil thermique dans le creuset d'iridium placé à l'intérieur de l'isolation thermique en alumine. $P=12\text{Kw}$ et $T_{\text{max}} = 2350^{\circ}\text{C}$.

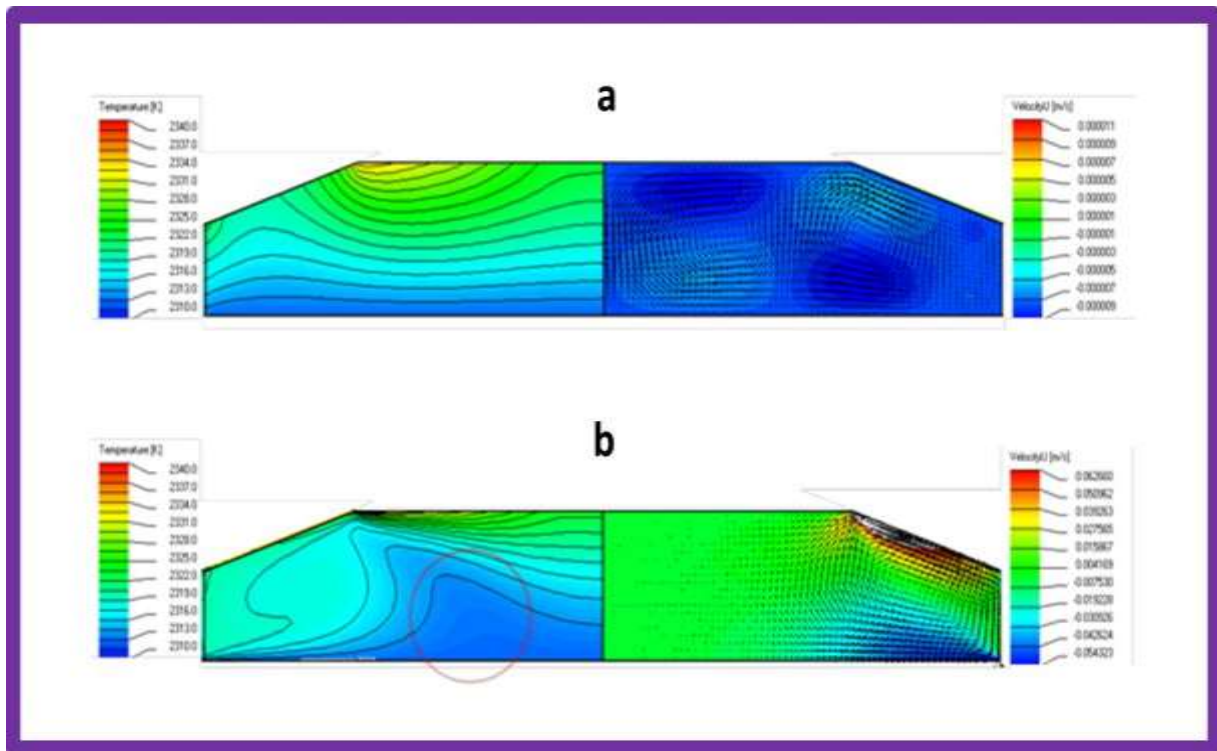


Figure III.5. Profil de l'écoulement du fluide dans le cas de la convection naturelle (a) et les convections Marangoni (b).

Au voisinage de la température de fusion, le contraste de couleur dans la partie conique du creuset et le capillaire est très rayonnant. Dans ce cas il est difficile de focaliser le pyromètre dans la zone de mesure, ce qui nécessite l'utilisation d'un filtre qui coupe dans l'infrarouge. Comme le montre la figure III.6, les résultats expérimentaux sont en bon accord avec la simulation. L'effet de la convection sur le transfert de chaleur a été observé dans la partie supérieure et inférieure du creuset. On revanche son effet dans les régions (isolation thermique) qui entourent le creuset est négligeable. Ceci est lié à l'effet de radiation dominant ces parties. Le système de tirage dans la technique de la micro-pulling down présente une géométrie symétrique à l'exception de la région qui se trouve dans le champ de la fenêtre de l'after heater. Dans le cas de l'utilisation d'une seule fenêtre de vision dans l'after heater, dans cette région la distribution de la température est non symétrique (Figure III.7a). Elle peut évoluer vers un état symétrique dans le cas de l'utilisation de trois fenêtres (Figure III.7b) [FANG-10]. Comme la zone fondue et l'interface de cristallisation sont situés dans le champ de la fenêtre de l'after heater, il est important d'avoir un profil de température symétrique pour atteindre un état stationnaire de tirage. La configuration avec une seule fenêtre n'a pas été une

barrière pour faire croître du saphir dans un régime stationnaire de croissance avec de bonne qualité optique que nous présenterons dans la troisième partie de ce chapitre.

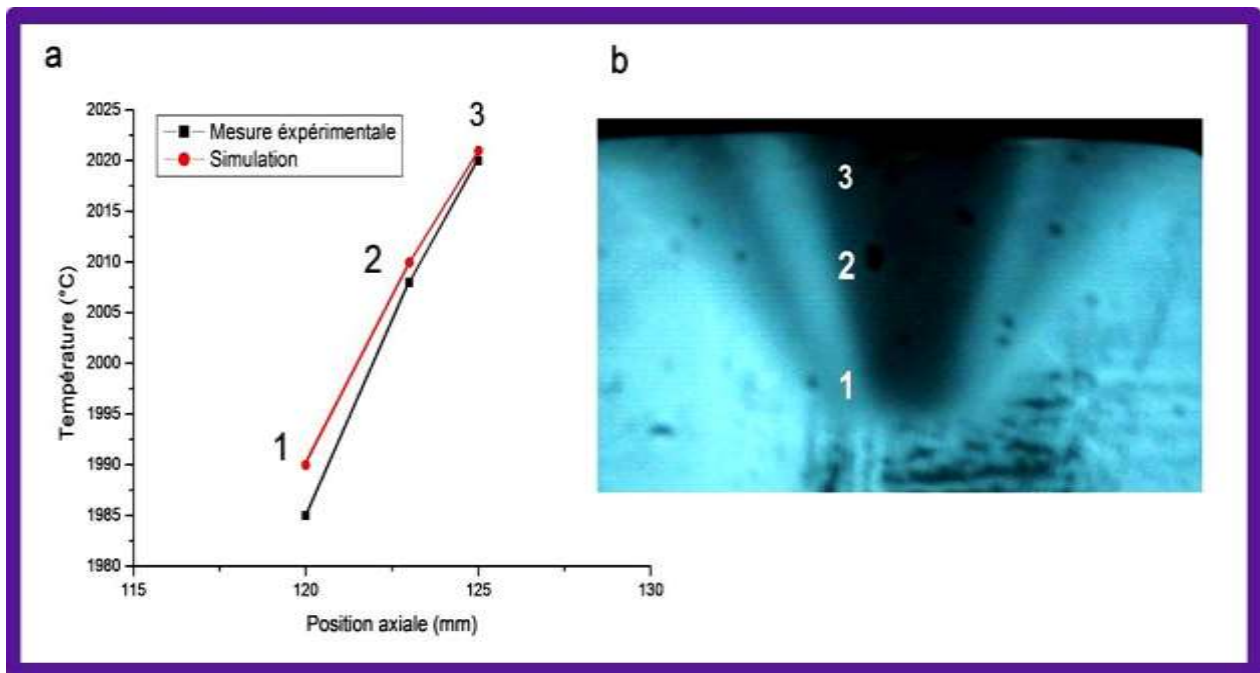


Figure III.6. Comparaison des résultats expérimentaux et de la simulation numérique des températures dans la partie conique du creuset d'iridium (a) profil de température, (b) région de mesure.

Le dimensionnement du creuset iridium et son positionnement dans l'inducteur sont importants pour définir la puissance (température) de chauffage nécessaire à la fusion de la charge et la cristallisation du saphir. Nous avons trouvé une variation de la température de l'ordre de 200°C entre le haut et le bas du creuset. Un point chaud a été observé dans la partie supérieure du creuset. Au cours du tirage d'un matériau à haut point de fusion, si la puissance de chauffage n'est pas contrôlée, il est possible de fondre le creuset d'iridium. Ce point chaud est dangereux lors du tirage du saphir, d'où la nécessité de maîtriser le positionnement du creuset dans l'inducteur. A travers une série de tests expérimentaux, nous avons choisi une solution finale en bon accord avec les résultats de la simulation qui correspond à une configuration idéale du point de vue distribution de la température dans le creuset. Elle correspond à un point chaud en haut du creuset autour d'une température de 2180°C avec la fusion complète de la charge d'alumine correspondant à un creuset positionné au même niveau de la partie haute (spire) de l'inducteur (Figure III.8).

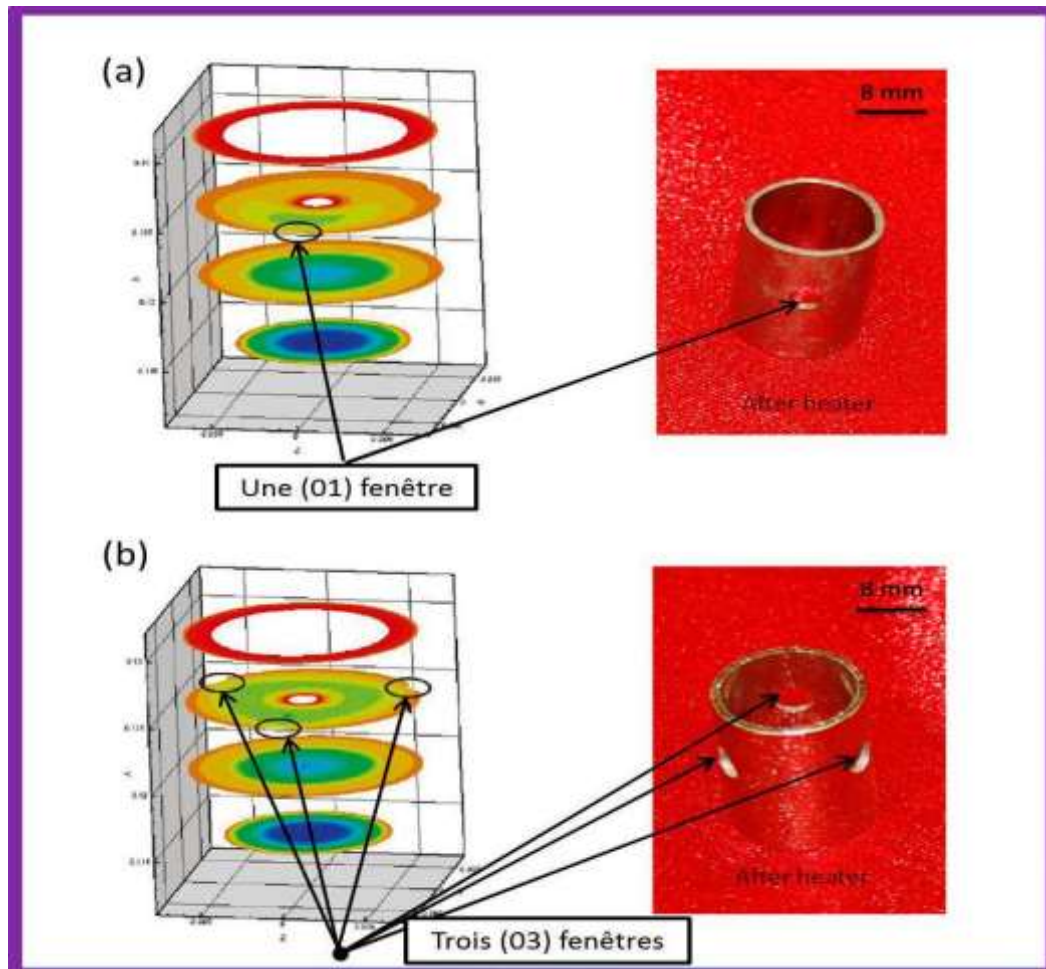


Figure III.7. Distribution de la température à l'échelle tridimensionnelle dans deux types d'after heater . (a) cas d'un after heater avec une seule fenêtre et (b) trois fenêtres.

Ce qui correspond à une sécurité de 220°C par rapport à la température de début d'endommagement de l'iridium (2400°C). L'isolation thermique (alumine) autour du creuset résiste bien au choc thermique, en revanche, nous avons enregistré un profil de fissuration régulier dans l'isolation thermique (Figure III.9). La fissuration des céramiques se fait dans les régions de fort gradient thermique radial. Dans les études de simulations qui ont été menées, les paramètres correspondants aux valeurs expérimentales (dimensions creuset, T° , $\phi_{\text{inducteur}}$) utilisées par nous-même ou par nos collègues de Materials Sciences divisions, Lawrence Berkeley Laboratory, Berkeley (Equipe E.D.Bourret –Courchesne) avec qui nous menons des collaborations étroites sur les problématiques de la micro-pulling down.

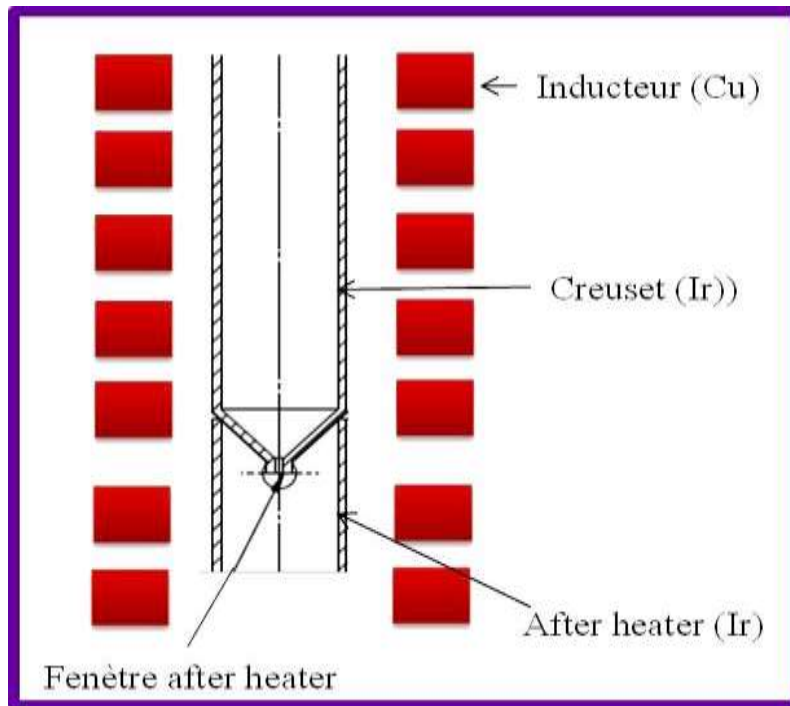


Figure III.8. Positionnement du creuset dans l'inducteur. La position idéale correspond à un creuset au même niveau que la première spire (vers la partie du haut)

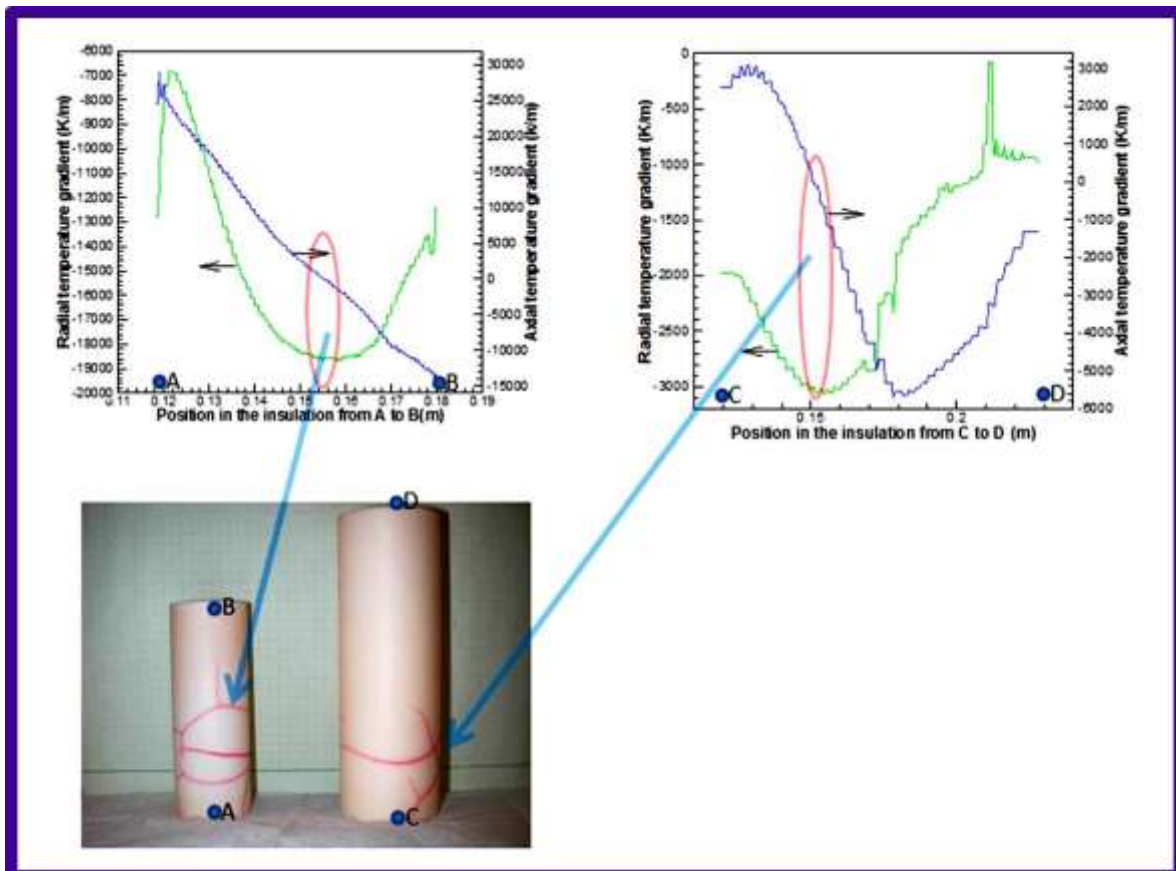


Figure III.9. Gradient de température dans la construction céramique (isolation thermique autour du creuset)

III-1-2-2 Conclusion sur la partie simulation

Dans cette partie, nous avons défini la température autour du creuset. Le positionnement du creuset à la limite de la première spire de l'inducteur permet d'assurer sa sécurité au cours du chauffage, la fusion de l'alumine et la croissance cristalline du saphir pour des longues durées. Dans cette configuration, il est possible de provoquer une surchauffe de l'alumine sans causer l'endommagement du creuset. Le creuset utilisé avec une buse centrée dans le capillaire permet d'avoir une distribution du fluide vers l'extérieur du ménisque. Les convections Marangoni affecte le mouvement du liquide dans le bain et la zone fondue à l'extérieur du capillaire du creuset. Un bon accord existe entre les mesures expérimentales de la température et celles calculées par simulation dans la partie conique du creuset, ce qui conforte le travail expérimental que nous avons mené. Ces résultats constituent une base de données pour le dimensionnement de creuset et la puissance de chauffage pour la croissance cristalline de cristaux à hauts points de fusion tel que LSO ou spinelle.

III-2 Visualisation des bulles dans la zone fondue

Le cas de la visualisation des bulles est une situation complexe et dépend de plusieurs paramètres. La composition et la viscosité du liquide peuvent avoir un effet sur les bulles et leur propagation dans le cristal. Nous devons aussi établir l'influence de la longueur d'observation sur le diamètre des bulles mesurées. L'objectif de cette partie est d'observer expérimentalement les bulles et de caractériser le phénomène de propagation dans le cristal. La présence d'interfaces visibles (gaz/liquide, liquide/liquide ou solide/liquide) n'a pas causé de problème pour la visualisation des bulles et leur mouvement. L'étude des bulles isolées en aval dans la zone fondue a été suivie par vidéo rapide. Cette méthode permet de visualiser les bulles dans la région liquide au cours de la cristallisation sans que la visualisation du phénomène ne soit perturbée par la présence d'autres bulles ou par la hauteur du ménisque lors du tirage. Cette étude est basée sur le suivi expérimental du comportement des bulles pour des conditions opératoires fixées (V_{tirage} , $h_{\text{ménisque}}$, puissance de chauffage), à partir des observations qualitatives et quantitatives.

III-2-1 Système d'acquisition

Le système d'acquisition comprend deux éléments principaux, une caméra CCD rapide permettant à la fois une bonne précision spatiale (taille de l'image en nombre de pixels) et temporelle (fréquence d'acquisition et durée de la séquence) placée à environ 30 cm de la cible et un PC pour collecter l'image et traiter les différents événements. Les caractéristiques géométriques de la zone fondue nous ont fait opter dans la plupart des cas pour une image de formats 350x320 pixel. Pour tous les cas testés, cette dimension s'est vérifiée suffisante pour capturer tous les événements d'incorporation des bulles dans le cristal. Les dimensions des bulles et la hauteur du ménisque ont été directement mesurées sur l'image collectée par la vidéo. L'erreur de mesure est de l'ordre de 5%.

III-2-2 Analyse qualitative et quantitative de la vision des bulles dans la zone liquide

Concernant le phénomène propre de création de bulles dans la zone fondue, quelles que soit le procédé, les données actuelles ne permettent pas d'avoir une méthode précise de leur création. Elles manquent de lois phénoménologiques cherchant à mettre en relation la création des bulles et la dynamique d'incorporation dans les cristaux. En plus le rôle des paramètres physico-chimique (tension superficielle, viscosité) et hydrodynamiques (écoulement dans le capillaire, facteur de forme ($\phi_{\text{buse}}/\phi_{\text{capillaire}}$) est à identifier.

Au cours du tirage d'un barreau de saphir non dopé à partir d'un germe orienté suivant l'axe c [0001], à un certain moment, nous avons observé dans la zone fondue la présence de deux bulles (Figure III.10). Nous avons enregistré leur forme, leur taille et noter leur comportement dans le liquide. Ensuite, nous avons suivi les conditions d'incorporation dans le cristal à l'échelle locale de la hauteur du ménisque et de l'interface de cristallisation.

L'observation des phénomènes vécus par les bulles dans la zone fondue et l'incorporation dans le cristal requiert l'utilisation d'une caméra vidéo rapide. Grâce à une fréquence d'acquisition d'images suffisamment élevée qu'il est possible de capter des événements rapides. Les paramètres géométriques ont été extraits par traitement d'image (aires des bulles, position), permettant de déterminer la taille de la bulle, sa trajectoire et éventuellement la déformation de l'interface de cristallisation.

Le contraste dans l'image entre les bulles et le fond est bien visible (Figure III.10). La distance entre les deux bulles est 730 μm , la première bulle a un diamètre de 110 μm et la deuxième 132 μm . L'incertitude des mesures de la taille des bulles est minimisée en travaillant avec un temps d'exposition de la caméra très court (environ 0.5ms). Elle est toujours inférieure à 5%. Durant la première phase d'enregistrement du film d'une durée d'environ 300s, aucune vibration des bulles, ni croissance, ni turbulence dans la zone fondue n'ont été observées. L'absence de turbulence a été confirmée par le calcul du nombre de Reynolds (Re) dans le ménisque :

$$R_e^{m\acute{e}n} = \frac{\rho h_{m\acute{e}n} V_t}{\mu} \quad \text{III.1}$$

ρ : masse volumique du liquide (3.06 g/cm³)

μ : viscosité dynamique (3x10⁻² kg m⁻¹.s⁻¹)

$h_{m\acute{e}n}$: hauteur du ménisque (210x10⁻⁵ m)

V_t : Vitesse de tirage (10⁻³m/min)

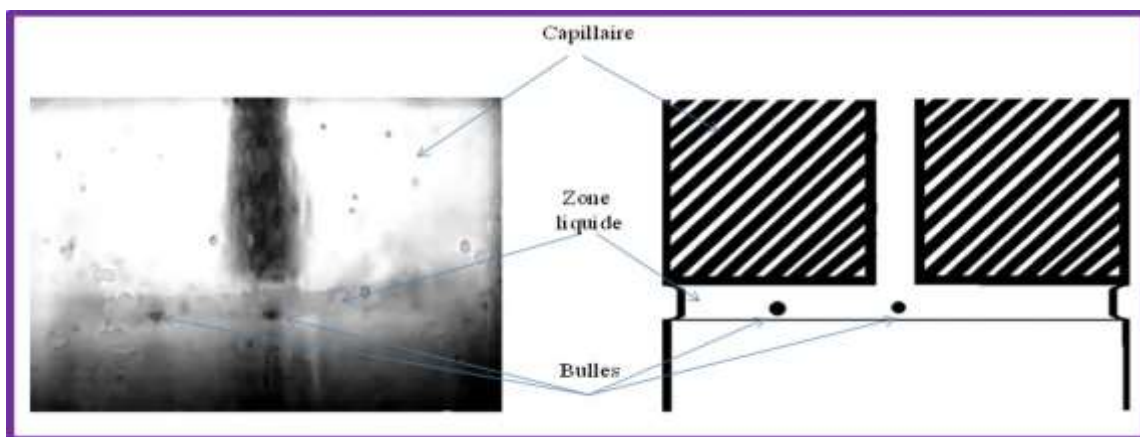


Figure III.10. Enregistrement de deux bulles statiques dans la zone fondue

En raison des faibles valeurs de la vitesse du fluide et de la vitesse de croissance (1mm/min), l'écoulement du fluide est caractérisé par une valeur faible du nombre Reynolds (3.57x10⁻⁴) et en conséquence l'écoulement est laminaire. Dans le but de travailler dans un régime stationnaire et ne pas déséquilibrer le système au cours de la croissance cristalline, nous avons conservé les mêmes conditions du tirage (vitesse (1mm/min) et température (2155°C±5)). La valeur de la hauteur du ménisque est $h \approx 210\mu\text{m}$ (mesurée à travers le traitement de l'image). Quand les deux

bulles sont en régime statique, avec les mêmes conditions de cristallisation correspondant à une vitesse de croissance $0.028 \text{ g}\cdot\text{min}^{-1}$, l'écoulement du fluide est constant, aucune déformation de l'interface de cristallisation n'a été décelée (Figure III.11a). Une autre constatation importante est que les bulles ne coalescent pas dans la zone fondue. A partir d'un certain temps (t_1) supérieur à t_0 ($t_1=t_0+44\text{s}$), la première bulle au centre de l'image commence à osciller verticalement dans la zone fondue autour de sa position d'équilibre (Figure III.11b). La période d'oscillation est 1,2 s. Durant cette phase, les températures dans la zone fondue et dans la partie conique du creuset n'ont pas changé. A travers l'augmentation de l'amplitude d'oscillation pour 40 oscillations et après une durée de 50 s, la bulle centrale entre en contact avec l'interface de cristallisation provoquant une déformation locale (Figure III.11c). Elle n'a pas été fragmentée et elle a conservée sa géométrie sphérique. Durant cette période, la deuxième bulle est en régime stationnaire avec les mêmes dimensions. La première bulle continue l'oscillation et la déformation locale de l'interface de cristallisation augmente avec l'amplitude d'oscillation jusqu'à ce qu'elle atteigne une valeur supérieure à $100\mu\text{m}$ (voisinant le diamètre de la bulle), elle continue d'augmenter jusqu'à la séparation totale de la zone fondue et son incorporation dans le cristal (Figure III.11d). Au même moment, après la pénétration de la première bulle dans le cristal, la deuxième commence instantanément l'oscillation (Figure III.11d). Le mécanisme d'oscillation et l'incorporation dans le cristal sont similaires à la première. Après une période de $t_0+236\text{s}$, la deuxième bulle est connectée à l'interface de solidification et à $t_0+346\text{s}$, elle est complètement incorporée dans le cristal (Figure III.11e,f). La durée totale des phénomènes d'oscillation dans la zone fondue et d'incorporation des deux bulles est 346s (Figure III.11g). Dans le cas des deux bulles, au cours de la connexion à l'interface de cristallisation, à la même vitesse de tirage ($1\text{mm}/\text{min}$), le mouvement n'est pas symétrique, il est plus rapide vers le haut (vers la buse du capillaire) que dans la direction de tirage (vers le bas). Quand la déformation de l'interface de cristallisation est proche du diamètre de la bulle, des forces d'attraction et de répulsion entre le front de solidification et les bulles deviennent considérables. La figure III.12 montre une description détaillée des différents phénomènes que nous avons présentés avant l'incorporation des bulles dans le cristal tiré par la méthode de la micro-pulling down.

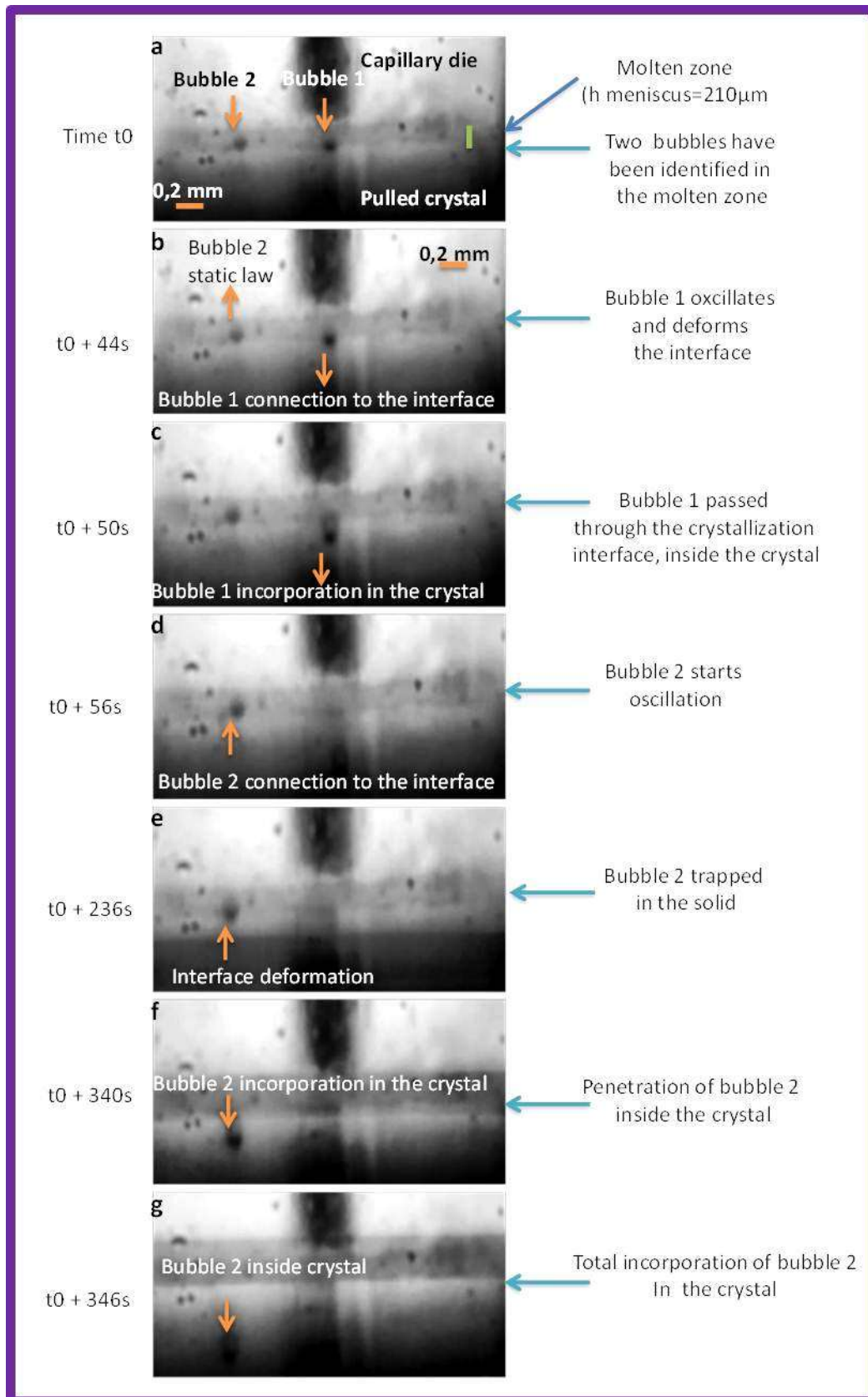


Figure III.11. Suivi des trajectoires de deux bulles par caméra CCD dans la zone fondue et lors de la phase d'incorporation dans le cristal [\[E.A.GHEZAL-121\]^B](#).

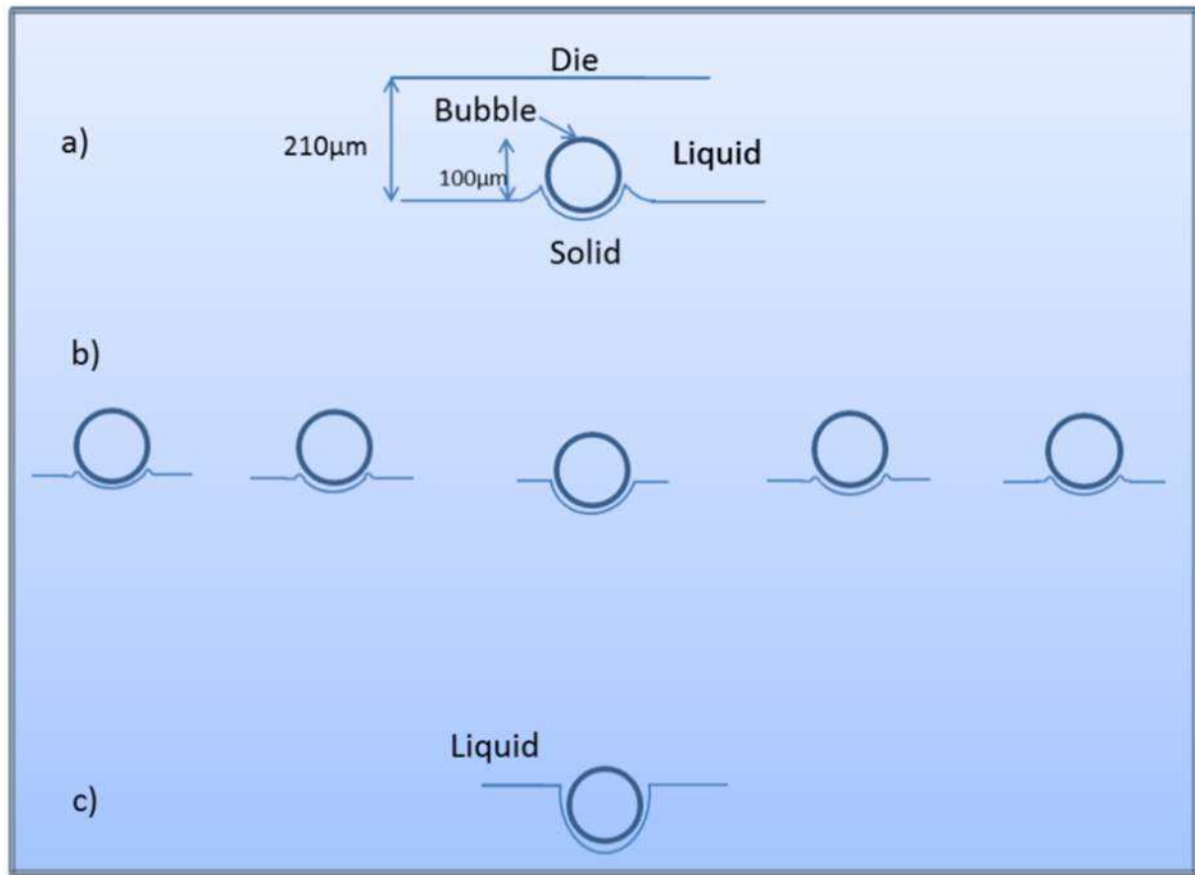


Figure III.12. Schéma de la déformation de l'interface de cristallisation à partir de l'impact avec la bulle jusqu'à la limite de pénétration de la bulle dans le cristal (l'épaisseur de la couche du liquide est exagéré). (a) régime proche de l'équilibre, (b) Mouvement d'une bulle lors de l'oscillation, (c) Déformation maximum de l'interface de cristallisation. [\[E.A.GHEZAL-12\]^B](#).

III-2-3 Equilibre de la bulle de gaz dans la zone fondue au voisinage de l'interface de cristallisation

Dans une zone fondue, à partir d'une certaine distance critique de l'interface de cristallisation, une bulle est en équilibre si la résultante des forces qui agissent sur elle est nulle. [\[CHERNOV-77\]](#) et al ont mentionné des distances d'équilibre de l'ordre de $h \approx 0.002$ à $0.1 \mu\text{m}$. A partir de mesures expérimentales lors de la croissance cristalline de saphir par la méthode Czochralski [\[BAGDASAROV-80\]](#) et al. ont trouvé des distances d'équilibre dans l'intervalle 50 à $100 \mu\text{m}$. La figure III.13 montre l'équilibre des forces qui s'exercent sur une bulle proche de l'interface de solidification dans un champ de température caractérisé par le gradient de température G_T . Il est défini par l'équation III.2

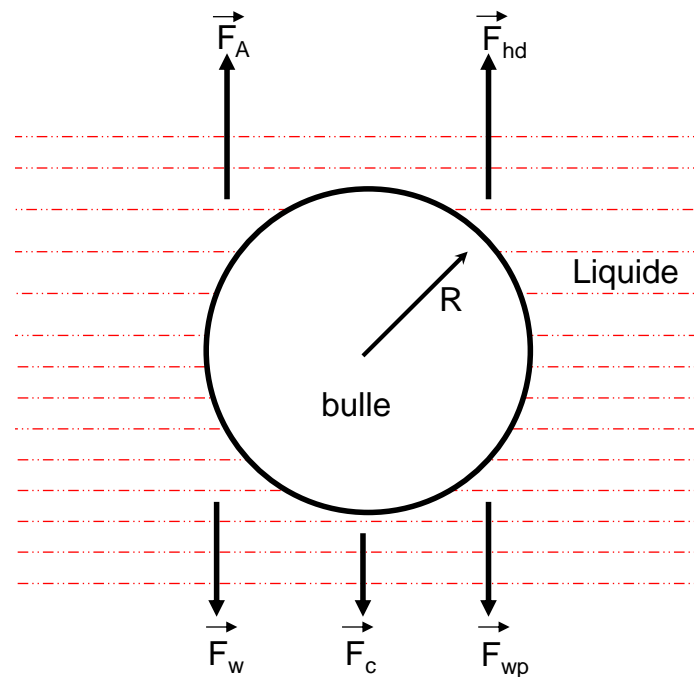


Figure III.13. Les différentes forces agissant sur une bulle de gaz dans un liquide

$$\vec{F}_A + \vec{F}_{hd} = \vec{F}_w + \vec{F}_c + \vec{F}_{wp} \quad \text{III.2}$$

F_A : Force d'Archimède

Avec

$$\vec{F}_A = \frac{4}{3} \pi r^3 \rho_l g \quad \text{III.3}$$

r : rayon de la bulle

ρ_l : densité du liquide

g : accélération gravitationnelle

F_{hd} : Force hydrodynamique

$$\vec{F}_{hd} = 2\pi V \eta_l \frac{2\eta_l + 3\eta_p}{\eta_l + \eta_p} \frac{r}{h} \quad \text{III.4}$$

V : Vitesse de croissance

η_l : viscosité du liquide

η_p : viscosité du gaz

h : distance entre la bulle de gaz et l'interface de cristallisation

F_{wp} : Force déterminée par la pression de séparation (négligeable pour $h > 0.1 \mu\text{m}$)

F_w : Force de pesanteur

$$\vec{F}_w = \frac{4}{3}\pi r^3 \rho_g g \quad \text{III.5}$$

F_c : Force de capillarité

$$\vec{F}_c = -4\pi r^2 G_T \frac{\partial \sigma}{\partial T} \frac{3}{2} \quad \text{III.6}$$

σ : Énergie de surface gaz-liquide

G_T : Gradient thermique imposé

Une bulle ou une inclusion gazeuse piégée dans un liquide en cours de solidification a un effet considérable sur l'interface de cristallisation (Figure III.14). **[REMPER-01]** et al. ont défini la température à l'interface de cristallisation à partir de l'équation suivante:

$$T_i = T_m - \frac{T_m \sigma_{sl}}{\rho_s q_m} K - T_m \left(\frac{\lambda}{d} \right)^v \quad \text{III.7}$$

T_i : température de l'interface

T_m : température de solidification pour une interface plane

σ_{sl} : tension superficielle

ρ_s : densité de l'état solide

q_m : chaleur latente

K : la courbure de l'interface

λ : longueur caractéristique pour les interactions intermoléculaires

d : distance entre la position qui correspond à l'interface plane et la nouvelle position de l'interface

v : paramètre qui dépend du type d'interactions (=3 pour les interactions Van Der Waals non – retardées)

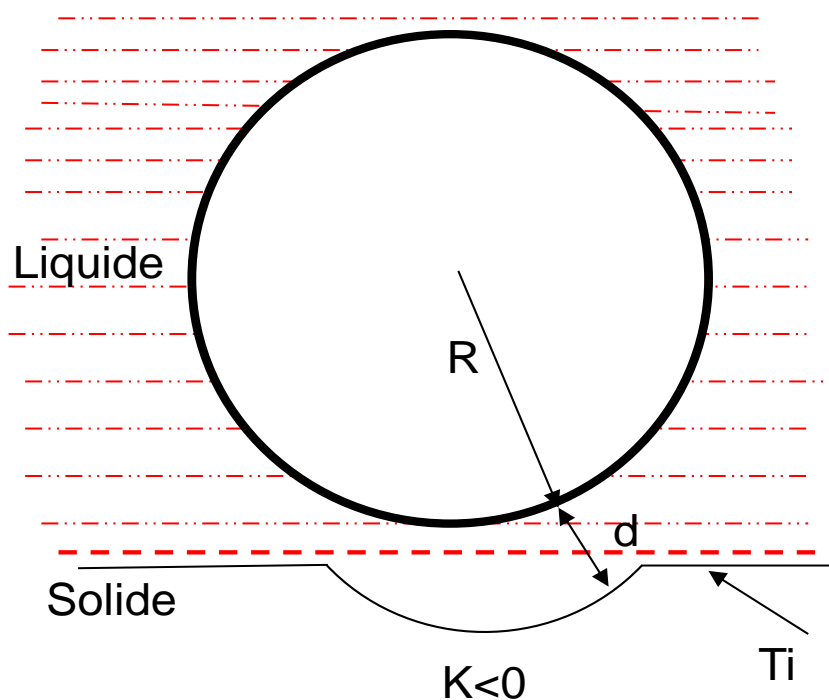


Figure III.14. Effet d'une bulle de gaz sur le front de solidification
(Déformation locale de l'interface)

III-2-4 Effet de l'écoulement du fluide sur les bulles dans la zone fondue

Au cours du tirage par la méthode de la micro-pulling down, l'écoulement du fluide présente des propriétés intéressantes dans le ménisque et près de sa surface. A la sortie du liquide de la buse du capillaire, le liquide mouille les parois du capillaire en se déplaçant vers la surface libre du ménisque. Dans ce cas, au voisinage du front de cristallisation, se forme une zone où la vitesse du liquide diminue. Dans les régions au voisinage de la surface libre du ménisque, les vitesses des fluides sont comparables à la vitesse de tirage, sauf pour une petite région, à proximité du ménisque, où les vitesses sont presque nulles. C'est dans cette zone que les bulles

peuvent s'accumuler et s'incorporer par la suite dans le cristal quand elles arrivent à surmonter la résistance de l'interface de cristallisation. Dans cette situation, les bulles peuvent se trouver au bord du cristal avec une distribution régulière et périodique (Figure III.15). Si on suppose que les bulles se forment dans le bain du creuset ou dans la buse du capillaire, il est possible qu'elles soient distribués vers la périphérie du ménisque où la boucle due à la convection thermo-capillaire les chassera vers l'extérieur, d'où leur apparition dans l'image vidéo. L'accumulation des bulles peut déterminer la déstabilisation de l'interface de cristallisation aux régions où leur densité est plus élevée. Les distances caractéristiques entre l'arrangement vertical des bulles est fortement lié à la forme locale de l'interface de cristallisation si elle déstabilisée ou facettée.

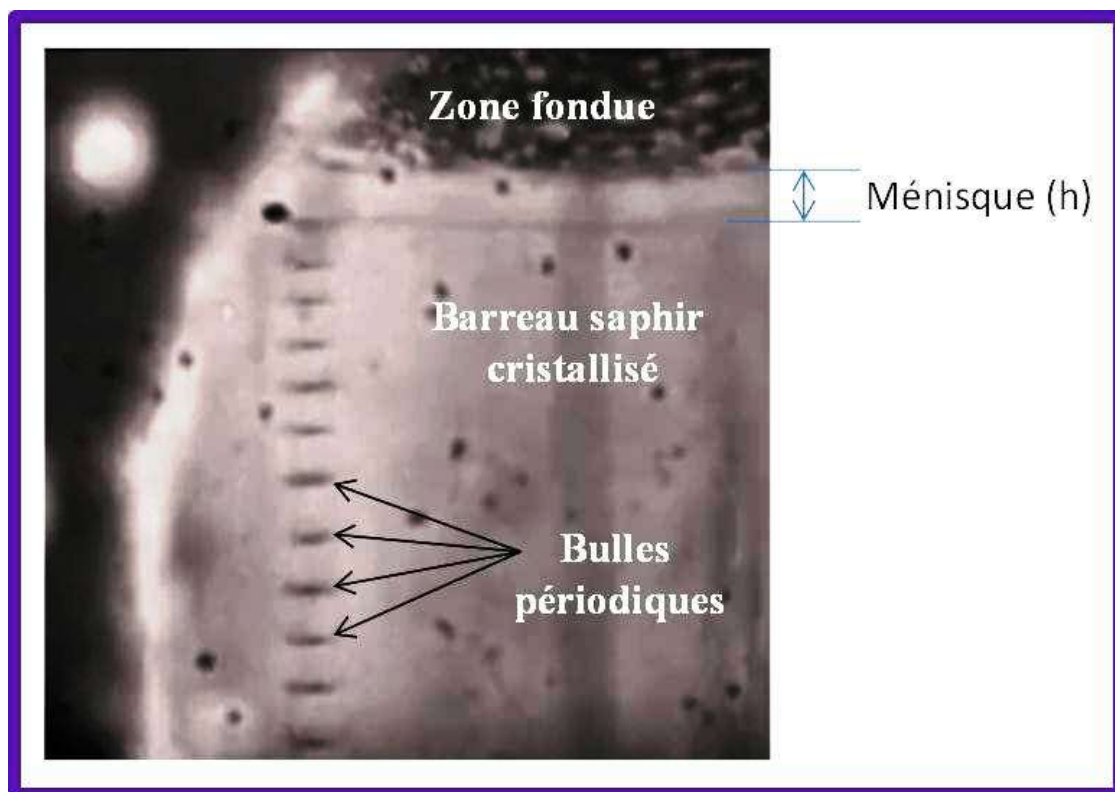


Figure III.15. Bulles qui ségrégent périodiquement sur la périphérie du barreau de saphir (La distribution des bulles est régulière)

III-2-5 Discussion

Différentes explications ont été avancées concernant l'origine et la nature des bulles dans le liquide d'alumine et les cristaux saphir. Les réactions de l'alumine avec les creusets de Mo et de W sont des sources de génération de bulles [SATUNKIN-76]. Dans notre cas, nous avons utilisé un creuset en iridium qui ne réagit pas avec l'alumine, l'effet du creuset peut être éliminé. Dans le cas de l'utilisation d'une isolation à base de graphite, il est possible de former du CO susceptible de se piéger dans l'interface de cristallisation et s'incorporer par la suite dans le cristal. Nous avons travaillé avec une isolation thermique à base d'alumine ce qui limite l'effet du CO dans la zone fondue. V. Ivantsov et al [IVANTSOV-94] ont montré que la création de bulles macroscopiques est à l'origine de la décomposition du liquide en surfusion ou bien à partir du gaz d'argon ou lors du chargement continu du creuset au cours de l'opération de remplissage. Nous n'avons pas enregistré un grossissement du diamètre des bulles. L'hypothèse d'apport de bulles en raison du chargement continu n'est pas conséquente. Lors de la croissance cristalline du saphir, le point le plus important est la pureté de la charge initiale qui doit être exempt d'impuretés. Le choix de la matière première de départ est primordial pour la croissance cristalline de saphir sans défaut macroscopique et microscopique. Dans le cadre de cette étude, l'alumine que nous avons utilisée est pure. Le taux des impuretés mesuré est à la limite de la détection de l'analyse chimique (analyse des impuretés par GDMS (Glow discharge mass spectroscopy, ce qui confirme la pureté de la matière première de départ.

Le régime statique (absence de mouvement) des bulles dans la zone fondue pour une période limitée est surprenant. Les bulles observées peuvent être considérées comme sphériques, de géométrie constante et de diamètre inférieur au diamètre du capillaire (3 mm). Les bulles sont rejetées à la limite externe du ménisque, dans ce cas, dans la zone liquide, les forces qui agissent sur les bulles sont liées à l'effet buoyancy due à la différence de densité entre le liquide et le gaz à l'interface gaz-liquide. Dans le cas d'une bulle sphérique dans un liquide incompressible, Stokes [STOKES-1880] a défini une vitesse limite du mouvement d'une bulle sphérique suivant l'équation :

$$v = \frac{gd^2(\rho_L - \rho_G)}{18\mu} \quad \text{III.8}$$

g :gravité

d : diamètre de la bulle

ρ_l :densité du liquide

ρ_g :densité de gaz

μ : viscosité dynamique

Dans le cas du saphir, la densité du liquide est de 3.06 kgm^{-3} , la viscosité est de $3 \times 10^{-2} \text{ kgm}^{-1} \text{ s}^{-1}$. La vitesse de mouvement de la bulle dans la zone fondue est de l'ordre de $7.2 \times 10^{-4} \text{ ms}^{-1}$ proche de la vitesse de tirage ($v = 1.7 \times 10^{-5} \text{ ms}^{-1}$). L'oscillation de la bulle et l'augmentation de l'amplitude d'oscillation à l'approche de l'interface de cristallisation montre qu'il y'a une attraction entre le front de cristallisation et la bulle. Cependant quand la distance entre le front de solidification et la bulle diminue jusqu'à des épaisseurs de quelques dizaine de microns, les forces d'interaction dans le système bulle-couche du liquide-cristal deviennent considérables. Si la bulle est attirée par le cristal, elle sera piégée. Mais, il est également tout à fait possible que la bulle puisse être repoussée par les forces moléculaires du liquide si une pression de séparation positive existe dans le film mince du liquide, entre la bulle et le cristal [CHERNOV-76]. Le phénomène d'attraction et de répulsion des bulles par l'interface de cristallisation dépend de l'amplitude des forces d'attraction et de répulsion et du diamètre de la bulle [SEN-97]. Il est important de noter que le liquide d'alumine est conducteur, un effet électrostatique probablement peut jouer un rôle dans la stabilisation (état statique) des bulles dans la zone fondue au voisinage de l'interface de cristallisation.

Le passage des bulles d'un état statique à un état en mouvement (oscillation) avec l'augmentation de l'amplitude d'oscillation peut être lié à un effet hydrodynamique dû à l'écoulement du liquide et les phénomènes de convection qui interviennent dans la zone fondue au niveau du ménisque. Des études ont été menées dans le cas de l'EFG [NICOARA-76], [BUNOIU-10] et la μ -PD [SAMANTA-11], [E.A.GHEZAL-12]^B sur les phénomènes hydrodynamiques et les échanges thermiques observés dans la zone liquide. Pour les deux procédés, dans le cas de l'alumine, l'écoulement du liquide est centrifuge : le liquide qui passe à travers la buse (canal capillaire) alimente complètement les lèvres du capillaire et pour des

raisons d'équilibre les bulles suivent l'écoulement du fluide et elles s'agrègent sur les parois du ménisque. Les larges gradients de température le long du ménisque et les convections Marangoni sont susceptibles de provoquer des boucles de rotations des bulles avec des vitesses de 10 à 100mm/min (Figure III.16). A travers le calcul du nombre de Reynolds, l'écoulement du liquide est laminaire et l'oscillation des bulles ne peut pas être liée à la turbulence du bain. L'écoulement du fluide a le même comportement dans la région de la surface libre du ménisque.

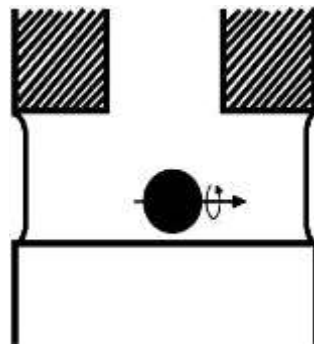


Figure III.16. Mouvement de rotation de la bulle autour de son axe

L'oscillation des bulles perpendiculairement à la surface du ménisque dans la zone fondue peut être liée à la boucle toroïdale de convection Marangoni au voisinage des parois du ménisque. Cette boucle est répartie sur une région de taille équivalente des ménisques. Son apparition est accompagnée d'une augmentation des valeurs de la vitesse du fluide sur la surface libre du ménisque.

L'incorporation de précipités ou des bulles dans les matériaux solidifiés à partir de l'état liquide est un phénomène important dans la métallurgie et la science des matériaux. Différents articles ont été publiés concernant les mécanismes qui interviennent au cours de l'incorporation dans les cristaux et les polycristaux. [\[SEN-97\]](#), [\[REMPEL-99\]](#), [\[REMPEL-01\]](#) ont mené des études concernant le comportement des particules dans un liquide à travers les interactions susceptibles d'exister et leur comportement dans le bain. Dans tous les cas, tous les auteurs ont mentionné la possibilité de nucléation et grossissement de bulles. La nucléation des bulles se produit dans les endroits où la concentration de gaz est maximale. Les microbulles de gaz dissous dans le liquide s'accumulent dans l'endroit où la concentration de gaz est maximale et elles arrivent après une période d'incubation à former un noyau, qui par la suite va absorber les micro-bulles ($\phi \leq 10\mu\text{m}$) pour atteindre une taille critique et s'incorporer ensuite dans le cristal.

Nos résultats ne sont pas en accord avec ce qui a été déjà publié et même ils sont contradictoires. L'état statique de la deuxième bulle ($\phi = 10\mu\text{m}$) pour une période de l'ordre de 50 s n'est pas connu du point de vue des lois de la physique. La différence de taille entre les deux bulles est d'environ 30%, à l'exception de la durée d'oscillation dans la zone fondue, les deux bulles ont le même comportement. En revanche, le mécanisme responsable de l'incorporation des bulles à la fin du stade d'oscillation reste incompris.

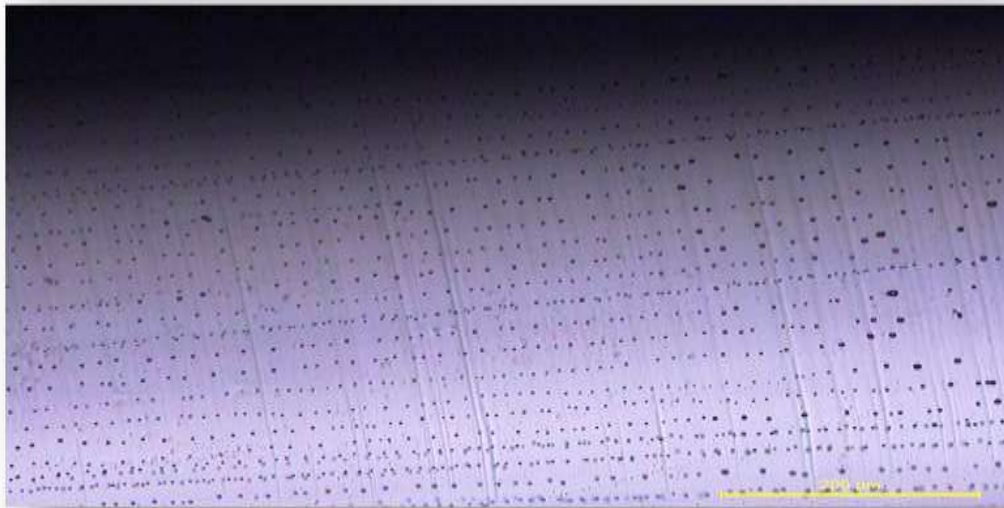
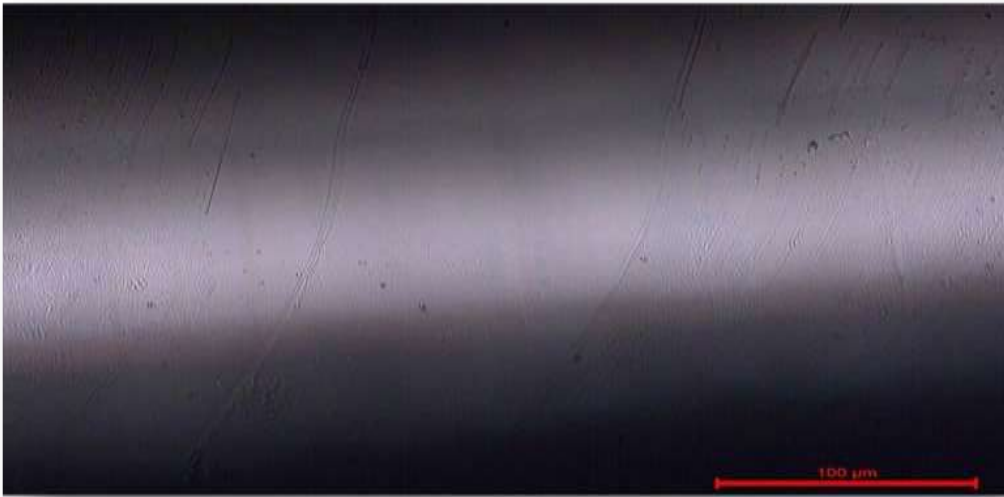
Conclusion

Nous avons mené des études de simulation des échanges thermiques dans un creuset d'iridium chauffé par induction. Nous avons déterminé la meilleure position du creuset dans l'inducteur, optimisé l'isolation thermique autour du creuset et fondu la charge d'alumine sans endommagement du creuset.

Dans cette partie on peut dire que le dispositif expérimental associé aux éléments pour l'étude des bulles dans la zone fondue fournit les conditions nécessaires à une observation précise des bulles dans la zone liquide au niveau du ménisque et l'accès au comportement des bulles dans la zone d'intérêt. Le suivi in-situ des bulles par vidéo rapide associé à l'analyse du comportement de l'écoulement du fluide a permis de réaliser une analyse détaillée des bulles isolées dans la zone liquide proche de l'interface de cristallisation. On a pu ainsi observer que les bulles passent par une phase d'oscillation avant l'incorporation dans le cristal. L'analyse locale de l'interaction entre les bulles et le front de solidification offre l'accès aux phénomènes mis en jeu.

L'écoulement du fluide et l'oscillation des bulles permet maintenant de se focaliser sur l'objet principal de cette étude, à savoir la distribution des bulles dans les barreaux saphir cristallisés par la technique de la micro-pulling down. La partie suivante de ce chapitre est consacré à l'effet de la vitesse de tirage sur la taille, la densité et la distribution des bulles dans le saphir tiré par la technique de la μ -PD

Chapitre IV



Dans ce chapitre, la croissance cristalline est un facteur prédominant d'où la nécessité de maîtriser le tirage du saphir par la micro-pulling down pour évoluer vers un état stationnaire de cristallisation. Dans la première partie de ce chapitre, les variables mesurées sont le diamètre et la densité des bulles et leurs distributions dans le saphir cristallisé en fonction de la vitesse de tirage. Dans la deuxième partie, une étude comparative a été menée entre du saphir tiré par μ -PD et EFG (Edge Defined Fed Growth).

IV-1 Effet de la vitesse de tirage sur la propagation et la distribution des bulles dans le saphir

Nous présenterons l'effet de la vitesse de tirage sur la qualité cristalline du saphir et son influence sur la densité et la distribution des bulles encore mal connue dans les cristaux tirés, surtout dans le cas de la micro-pulling down. Des caractérisations macroscopiques et microscopiques viendront compléter l'étude, en particulier les caractérisations optiques, en y ajoutant l'effet des paramètres de tirage. Nous terminerons cette partie par une comparaison entre le saphir tiré par μ -PD et l'EFG.

IV-1-1 Croissance cristalline du saphir par micro-pulling down

Les expériences de cristallisation détaillées ci-dessous permettent de décrire les phénomènes observés en cours de la croissance cristalline du saphir. Elles introduisent la majorité des possibilités qui seront observées au cours de la croissance cristalline et par la suite, les propriétés variant selon les conditions de tirage.

IV-1-1-1 Présentation des expériences de croissance cristalline

La méthode de croissance cristalline a été présentée au chapitre 2. Elle comporte plusieurs étapes.

IV-1-1-2 Préparation de la charge (matière à fondre)

Nous avons travaillé avec des poudres d'alumine ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$) et du craquelé de saphir qui nous ont été fournis par la société RSA Le Rubis. Pour chaque tirage les masses du creuset et de la matière première ont été pesées avant et après la croissance cristalline.

IV-1-1-3 Creuset

La figure IV.1 montre la géométrie du creuset que nous avons utilisé. C'est un creuset d'iridium de diamètre externe 16 mm et d'épaisseur 1mm. Le creuset utilisé contient un écoulement en conduite comportant un capillaire (orifice) concentrique de facteur de forme $\beta = 0.33$ (β est le rapport entre le diamètre de l'orifice ($\phi=1\text{mm}$) et celui de la conduite externe ($\phi=3\text{mm}$)).

IV-1-1-4 Installation de tous les éléments (creuset, isolation thermique) dans la machine de tirage et chauffage.

L'isolation thermique est composée de pièces en céramique d'alumine coupées dans les bonnes dimensions pour avoir les gradients de température adéquates autour du capillaire et du creuset. Toutes les pièces sont présentées dans la figure IV.2. Un pyromètre optique et une caméra CCD sont alignés sur la partie qui se trouve dans la fenêtre de l'after heater pour mesurer la température dans la zone fondue et suivre le tirage in-situ. Cette conception céramique nous a permis d'obtenir des gradients de température verticaux et horizontaux acceptables pour avoir des états stationnaires de tirage et surtout conserver la qualité cristalline sur de grandes longueurs.

Pour réduire les gradients thermiques au cours du procédé de cristallisation afin de minimiser les contraintes thermiques, nous avons utilisé un after-heater (AH) en iridium (Figure IV.2). Ce dernier nous a particulièrement aidé à contrôler et à réduire les « défauts thermiques » dans les cristaux tirés. Nous avons aussi tenu une considération spéciale pour le montage et la configuration des germes saphir monocristallins que nous avons utilisés lors de la croissance cristalline. Nous avons utilisé des germes longs afin d'éviter de fondre le porte germe en alumine en raison du forts rayonnement de la zone fondue. Sachant que dans notre système de tirage, nous n'avons pas de rotation du germe, dans cette configuration le cristal croit dans la direction qui correspond au minimum de chaleur transmise du liquide au cristal. Par conséquent, si l'équipement ne contient pas une parfaite symétrie thermique le long de l'axe de croissance, le cristal est dévié par rapport à l'axe de tirage.

Après la mise de la chambre sous atmosphère d'argons (1 bar), le chauffage se fait par palier. Une première étape qui consiste à chauffer le creuset d'iridium (Ir)

pour le faire rougir ($T \approx 1000^\circ\text{C}$ mesurée par pyromètre optique) et aligner la caméra CCD dans la région de travail pour centrer le germe au niveau du capillaire.

La deuxième étape consiste à chauffer le creuset à une température élevée (T_2) proche de la température de fusion de l'alumine avec un palier d'une heure.

La dernière phase est focalisée sur la montée en température jusqu'à la fusion en manuel. Une fois la fusion est atteinte, il faut amorcer l'étape la plus délicate de connection du germe (0001) avec la goutte pendante ou les lèvres du capillaire (seeding).



Figure IV.1. Creuset d'iridium utilisé dans le cadre du programme de la thèse.

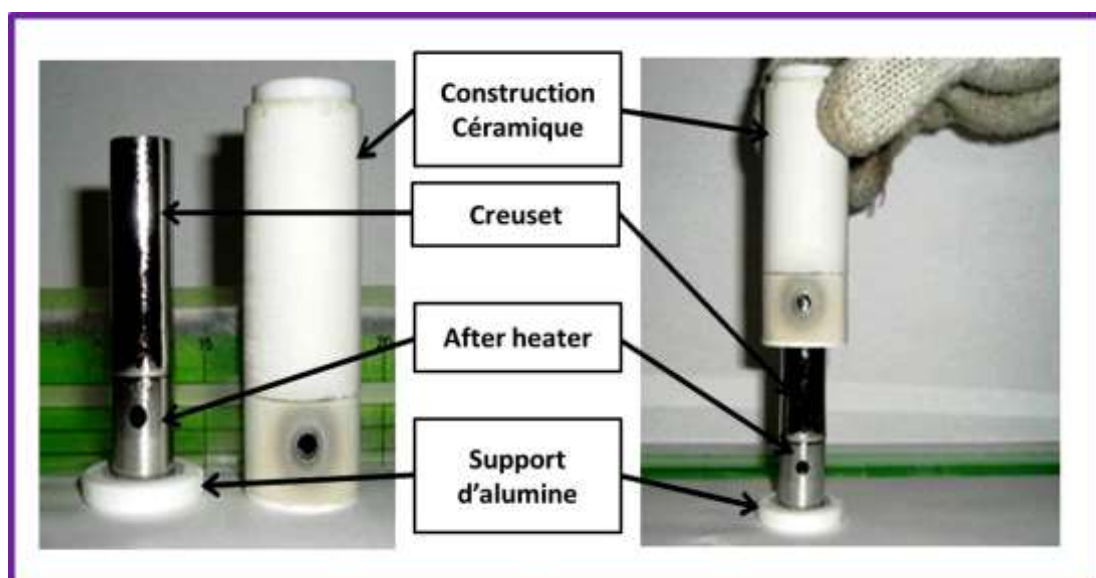


Figure IV.2. Isolation thermique autour du creuset d'iridium.

IV-1-1-5 Lancement de la croissance

Une fois le germe connecté au liquide, une zone fondue est observée à travers la caméra CCD et un ménisque est formé. L'éloignement progressif du germe par rapport au capillaire permet d'élargir le cristal pour atteindre par la suite la forme du capillaire. Dans tous les cas, au début de tirage, nous avons utilisé des faibles vitesses de tirage (0.05mm/min) pour s'assurer de la bonne puissance de tirage et de la bonne connexion du germe au liquide. Si les conditions (puissance, vitesses) de tirage sont bonnes, le cristal va commencer à croître et la vitesse de tirage va continuer d'augmenter jusqu'à la valeur cible utilisée pour la croissance. Dans tous les cas 100% du liquide sera cristallisé et le creuset sera vide à la fin du tirage ce qui constitue un avantage considérable pour le nettoyage du creuset.

IV-1-1-6 Conditions expérimentales

Quelle que soit la matière première de départ, pendant le tirage, l'alimentation des lèvres du capillaire en liquide est régulière. Le tableau IV.1 résume les conditions expérimentales que nous avons utilisées. Nous avons toujours réussi le tirage dès la première connexion. L'état d'équilibre correspond à des surfaces de cristallisation très proches des lèvres du creuset avec des interfaces de cristallisation planes. La hauteur du ménisque (h) dépend de la vitesse de tirage (Figure IV.3). Nous avons contrôlé la température de la zone fondue pour maintenir la hauteur du ménisque constante aux fluctuations Δh près. Avec un grossissement approprié, l'image vidéo de la caméra CCD permet d'observer les variations Δh aussi fines que l'on veut. Dans la partie expérimentale, tout l'art est donc de contrôler la puissance de chauffage (puissance de tirage) de sorte que la hauteur du ménisque imposée par la thermique et la vitesse de tirage soit stable. Nous avons travaillé avec des vitesses comprises entre 0.25 mm/min et 3mm/min, mais le tirage devient instable et difficile à contrôler pour des vitesses supérieures à 3mm/min. Dans tous les cas, nous avons essayé de travailler dans un régime d'équilibre avec une interface de cristallisation stable (pas d'ondulation). Le refroidissement est critique pour la qualité du cristal, même si la phase de cristallisation s'est bien déroulé, un refroidissement rapide peut générer des défauts macroscopiques (fractures) et microscopiques (contraintes et dislocations). Pour pallier à ces problèmes, à la fin du tirage, le refroidissement se fait en deux heures. Une fois le cristal retiré de la machine, la masse du creuset est

pesée et la longueur du cristal est mesurée. Le tableau IV.2 présente les caractéristiques de quelques cristaux.

Tableau IV.1. Paramètres de tirage utilisés lors de la croissance par μ -PD

| Propriétés | Paramètres |
|--|---|
| Poudre Alumine (alpha) | JSPDS file n° 46-1212 (a=4.7570Å, c=12.9898Å) |
| Température de fusion (°C) | 2050±10 |
| Diamètre externe du capillaire (mm) | 3 |
| Diamètre de la buse (mm) | 1 |
| Facteur de forme ($R_{buse}/R_{capillaire}$) | 0.33 |
| Hauteur (h) (μm) | 60-1000 (fonction de la vitesse de tirage) |
| Vitesse de tirage (mm/min) | 0.25-3 |
| Densité du solide (g/cm^3) | 3.97 |
| Densité du liquide (g/cm^3) | 3.06 |
| Nombre Reynolds (Re^{cap}) capillaire | $Re_{cap} = (\rho R_{cap} V_{cap}) V_{cap} / \mu$ |
| Nombre Reynolds (Re^{men}) ménisque | $Re_{men} = (\rho R_{men} V_{men}) V_{men} / \mu$ |
| μ Viscosité dynamique ($\text{kgm}^{-1}\text{s}^{-1}$) | 3×10^{-2} |

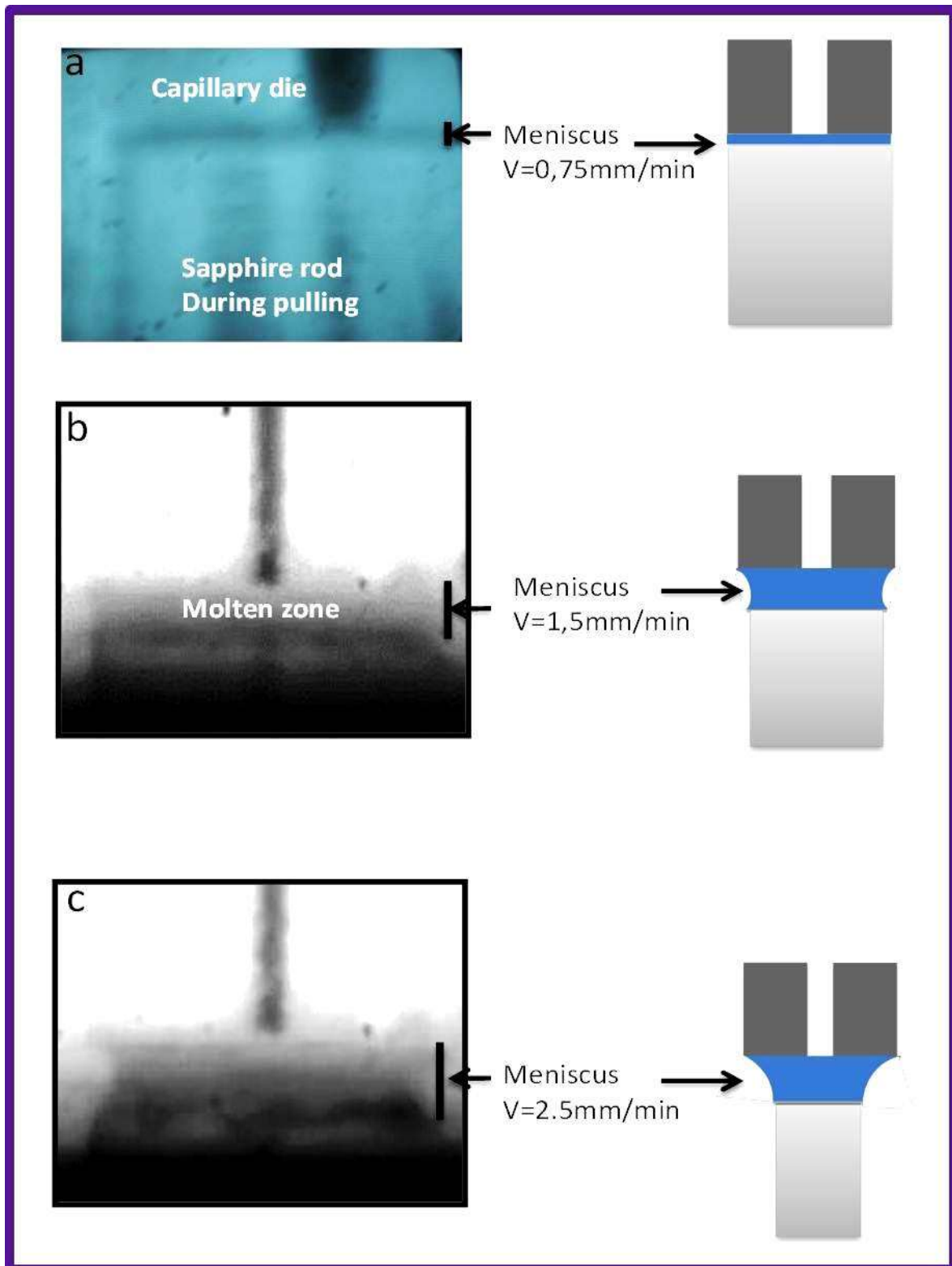


Figure IV.3. Variation de la hauteur du ménisque en fonction de la vitesse de tirage (v) $v=0.75 \text{ mm/min}$, (b) $v= 1.5 \text{ mm/min}$ and (c) $v= 2 \text{ mm/min}$

Tableau IV.2. Conditions expérimentales de quelques tirages de saphir

| Référence | Type de creuset et son diamètre | Orientation du germe | Vitesse de Tirage ($\mu\text{m}/\text{min}$) | Matière première | Puissance(KW) | Longueur |
|-----------|---------------------------------|----------------------|--|--------------------------|---------------|----------|
| SR3 | Iridium (3mm) | C <0001> | 250 $\mu\text{m}/\text{min}$ | Cracklé (Saphir) | 8.725 | 30 cm |
| SR2 | Iridium (3mm) | C <0001> | 500 $\mu\text{m}/\text{min}$ | Cracklé (Saphir) | 8.65 | 38.5 cm |
| SR1 | Iridium (3mm) | C <0001> | 750 $\mu\text{m}/\text{min}$ | Cracklé (Saphir) | 8.625 | 23.2 cm |
| SR6 | Iridium (3mm) | C <0001> | 1000 $\mu\text{m}/\text{min}$ | Cracklé +Poudre (Saphir) | 8.55 | 38 cm |
| SR4 | Iridium (3mm) | C <0001> | 1500 $\mu\text{m}/\text{min}$ | Poudre saphir | 8.7 | 45 cm |
| SR5 | Iridium (3mm) | C <0001> | 2000 $\mu\text{m}/\text{min}$ | Cracklé +Poudre (Saphir) | 8.7 | 21.5 cm |
| SR7-1 | Iridium (3mm) | C <0001> | 2500 $\mu\text{m}/\text{min}$ | Cracklé (Saphir) | 8.725 | 15 cm |
| SR7-2 | Iridium (3mm) | C <0001> | 3000 $\mu\text{m}/\text{min}$ | Cracklé (Saphir) | 8.725 | 15 cm |

IV-1-2 Analyse des résultats et caractérisation des cristaux

Dans toutes les conditions de tirage considérées, la caractérisation des cristaux tirés par la μ -PD s'attache à interpréter ce qui se passe dans la zone fondue et à quantifier les informations nécessaires à la compréhension de la présence des bulles dans les cristaux. Il s'agit principalement de :

- la distribution des bulles
- la densité des bulles
- le diamètre des bulles

Nous avons utilisé la microscopie optique pour identifier les bulles et mesurer les différents paramètres.

En plus de l'analyse détaillée des bulles, les cristaux ont été analysés du point de vue de leurs :

- formats
- impuretés
- cristallinité
- propriétés optiques (transmission, guidage, Raman, analyse du front d'onde)

IV-1-3 Analyse de la zone fondue et du capillaire

Le passage du liquide dans le capillaire s'apparente à un écoulement dont les conditions aux limites sont fixées par la dépression due aux forces de tension superficielle au niveau du ménisque. Cette dépression aspire le bain depuis le creuset jusqu'à l'interface de cristallisation, à des vitesses qui sont limitées par la gravité et la viscosité du liquide [CHALMERS-72]. Elle assure l'équilibre hydrostatique (p_1) et force les écoulements longitudinal et radial dans le capillaire (p_2 et p_3). L'état stationnaire de tirage correspond à un ménisque de hauteur h . L'écoulement du liquide doit satisfaire l'équilibre associé à la solution classique des équations de Navier-Stokes définie par les équations suivantes :

$$\frac{1}{r_m} + \frac{1}{r_{cry}} = \frac{-(p_1 + p_2 + p_3)}{\gamma_l} \quad \text{IV.1}$$

$$\gamma \cdot \left(\frac{1}{h} - \frac{1}{r_{cry}} \right) = \rho_l g \Delta h + \mu V \frac{\rho_l}{\rho_s} \left(8 \left(\frac{r_{cry}}{r^2} \right)^2 L + 12 \frac{(r_{cry} - r)^2}{h^3} \right) \quad \text{IV.2}$$

Avec les conditions aux limites suivantes :

$$\alpha = \alpha_0 = 0$$

r_m : rayon de courbure horizontal du ménisque,

r_{cry} : rayon du cristal

r : rayon de la buse du capillaire

α : angle de croissance (Figure IV.4) qui est constant pour un état stationnaire de tirage donnée

γ_e : tension superficielle du liquide

Il est clair que le diamètre du capillaire (D_{cap}), le diamètre du cristal (D_{cry}) et la hauteur du ménisque (h) sont des paramètres fondamentaux pour le tirage par la micro-pulling down. Dans notre système, dans tous les cas la position du ménisque sur le capillaire a été fixe. Le rayon r_m (Figure IV.4) est lié à la tension superficielle et l'angle de croissance du matériau.

Considérons le cas où l'angle de croissance est égal à zéro ($\alpha=0$), r_m est proche de la hauteur du ménisque (h). Dans ces conditions, pour un capillaire de diamètre (D_{cap}) et un cristal tiré de diamètre (D_{cry}), à travers une vitesse de tirage V et une hauteur du ménisque (h), la résolution des équations de Navier-Stokes et la conservation du débit massiques permettent alors d'utiliser l'équation (IV.2)

Toute modification de la hauteur du ménisque Δh s'accompagne d'une modification $R=-\Delta h$ du diamètre du cristal. La figure IV.5 montre l'effet de l'augmentation de la vitesse sur la hauteur du ménisque et le diamètre du cristal. On s'aperçoit que l'équilibre de croissance devient instable aux grandes vitesses de

tirage. Dans le cas où le cristal gèle sur le capillaire, la hauteur du ménisque est nulle ($h=0$). En revanche un ménisque trop haut se rompt. Dans le cas du saphir, nous avons observé expérimentalement, le ménisque se rompt quand il excède le diamètre du capillaire qui est 3 mm dans le cas de cette étude. La hauteur du ménisque n'est pas le seul facteur qui contrôle le diamètre du cristal tiré par la micro-pulling down. Pour tirer un cristal de diamètre 3 mm correspondant au diamètre du capillaire, nous avons déterminé une vitesse critique (V_c) qui est de l'ordre de 1mm/min (Figure IV.6) correspondant à une hauteur du ménisque de l'ordre de $180\mu\text{m} \pm 10$. Pour des vitesses de tirage inférieures à V_c , nous avons enregistré une augmentation légère du diamètre du cristal. Cette augmentation est liée au mouillage du liquide d'alumine qui passe à travers les lèvres du capillaire [LEBBOU-10]. Avec une vitesse de tirage de 0.25mm/min correspondant à un ménisque de hauteur $h=35\mu\text{m} \pm 10$, nous avons obtenu un cristal de diamètre 3.1 mm avec 3 % de variation par rapport au diamètre du capillaire (3 mm). Pour des vitesses de tirage supérieures à V_c , nous avons obtenu des cristaux de diamètre inférieur au diamètre du capillaire ($V=2.5$ mm/min, $h=1000\mu\text{m} \pm 10$, diamètre ≈ 2.77 mm). L'interface de cristallisation est convexe (orientée vers le haut à l'opposé de la direction de tirage). Dans le cas d'un tirage avec une vitesse rapide (2.5 mm/min), nous avons obtenu des cristaux de diamètre 2.7 mm avec 10% de variation par rapport au diamètre du capillaire. Pour croître un cristal de rayon $r_{\text{cry}} < r$ (rayon de la buse = $500\mu\text{m}$), il est indispensable d'utiliser des vitesses rapides, mais comme le régime est instable, le cristal se déconnecte de la zone fondue et le système ne peut pas suivre la phase de cristallisation (Figure IV.5 c). Quelles que soient les vitesses de tirage dans l'intervalle de croissance (0.25-3 mm/min), l'écoulement du fluide à travers l'analyse du coefficient de Reynolds est laminaire. En fonction de la vitesse de tirage, ce nombre varie de 10.6×10^{-12} ($V=0.25$ mm/min) à 1.02×10^{-6} ($V=3$ mm/min).

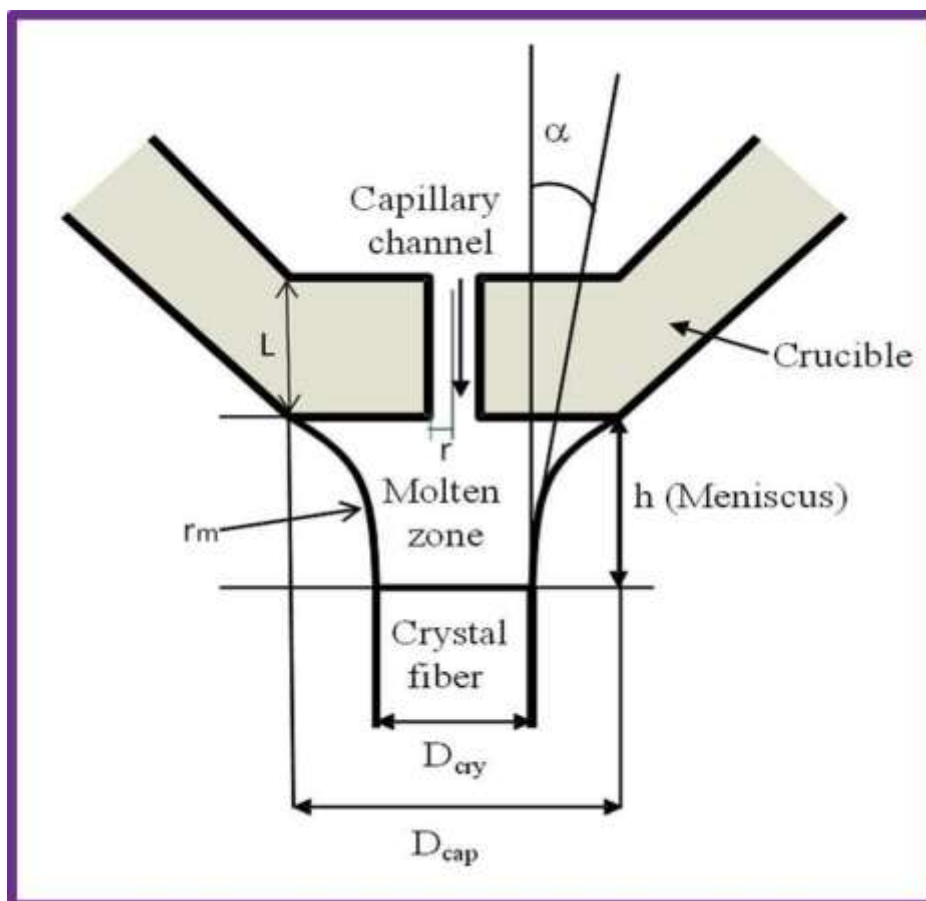


Figure IV.4. Présentation de l'angle de croissance correspondant à un état stationnaire

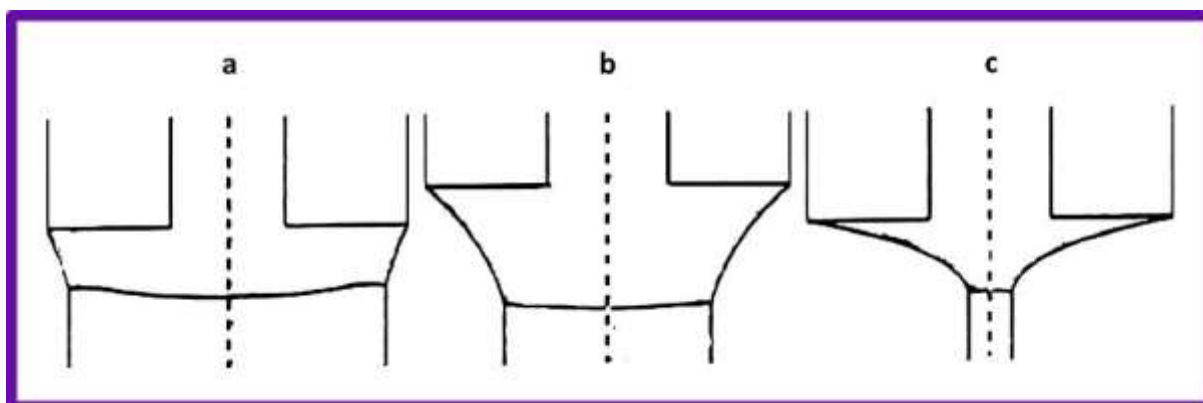


Figure IV.5. Description schématique de la hauteur du ménisque et du diamètre du cristal en fonction des vitesses de tirage. (a) $v=1.5\text{mm/min}$ (b) $v=2\text{mm/min}$ (c) vitesse rapide à la déconnexion

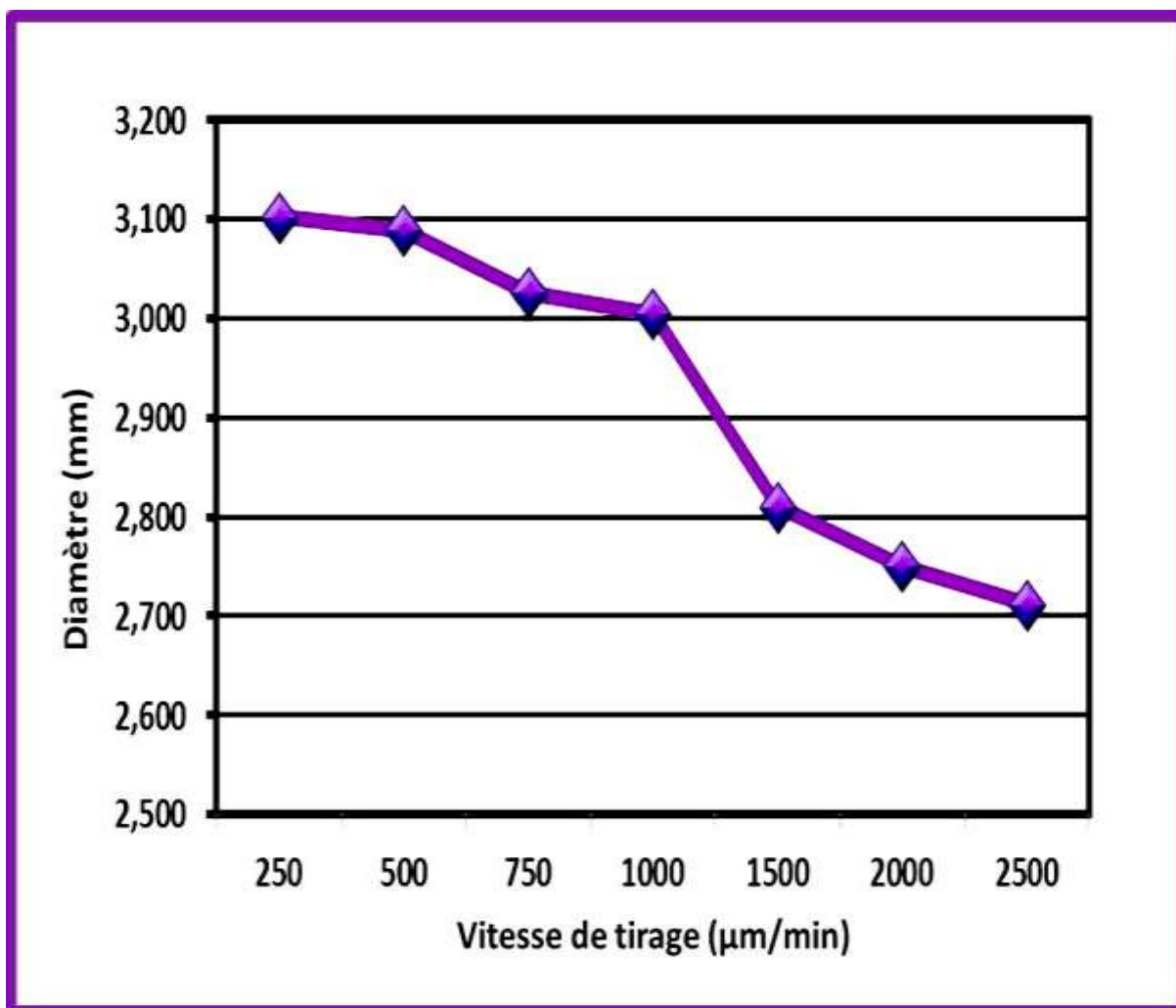


Figure IV.6. Diamètre du cristal en fonction de la vitesse de tirage
(diamètre capillaire=3 mm)

IV-1-4 Caractérisations qualitatives et quantitatives des cristaux tirés

Des cristaux de saphir de format barreaux de longueur supérieure à 40 cm dépendant de la quantité de la matière première d'alumine fondue dans le creuset ont été tirés par la méthode de la μ -PD. La figure IV.7 montre les cristaux qui ont été tirés suivant l'axe c (orientation du germe de départ). L'orientation des cristaux suivant l'axe c a été confirmée par des mesures Raman (Figure IV.8). Les spectres dans la figure montrent l'évolution du Raman en fonction des vitesses de tirage. Nous n'avons pas enregistré la présence de raies supplémentaires provoquant un tilt par rapport à l'axe c, ce qui confirme la conservation de l'orientation même à des vitesses de tirage rapides. Ils sont transparents, ne présentent pas de défauts

macroscopiques visibles telle que les éclats, les joints de grains et les macro-bulles (diamètre de l'ordre du mm). Ils sont facilement récupérables de la machine de tirage et ne se cassent pas. Ils ne nécessitent aucun traitement thermique et ne se clivent pas. Dans le cas des faibles vitesses de tirage ($v \leq 1.5 \text{ mm/min}$), la géométrie transversale des barreaux est cylindrique (Figure IV.9), en revanche dans le cas des vitesses élevées ($v > 2.5 \text{ mm/min}$) nous avons observé la présence de facettes de structure cristallographique $\{11-20\}$ et $\{10-10\}$ (Figure IV.10) qui sont susceptibles d'être des pièges pour capturer des bulles [E.A.GHEZAL-12]^A. L'aptitude du cristal à se facetter augmente avec l'augmentation des vitesses de tirage. Dans le cas des faibles vitesses de tirage nous n'avons pas observé de fortes variations des diamètres des cristaux tirés, ce qui confirme que pour les faibles vitesses de croissance le régime stationnaire correspond à une hauteur du ménisque stable sans aucune évolution durant tout le procédé de cristallisation. En revanche, dans le cas des vitesses rapides, nous avons observé des variations du diamètre le long de l'axe des barreaux en raison de l'évolution de la hauteur du ménisque au cours du procédé de tirage. A partir de vitesse de tirage supérieure à 2 mm/min, une diminution de la transparence a été observée. Pour des vitesses de croissance supérieures à 3 mm/min, le cristal est pratiquement opaque (Figure IV.11). Des cristaux broyés ont été passés en diffractométrie RX pour valider la phase d'alumine et la présence d'impuretés. Quelle que soient la matière première de départ (poudre ou craquelé saphir) et les vitesses de tirage utilisées, les spectres de diffraction RX enregistrés à la température ambiante ne présentent pas de phases secondaires ou des impuretés appartenant à d'autres système différent de la composition d'alumine. Ils sont en bon accord avec la fiche JSPDS 46-1212 de l'alumine alpha ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$) de structure cristallographique hexagonale (Figure IV.12). La masse volumique du saphir est bien connue ($3,98 \text{ g/cm}^3$) [TATARCHENKO-05]. La vérification de ce paramètre est rapide et fiable en opérant des mesures statistiques. Nous avons donc mené à bien cette opération sur quelques cristaux de manière simple, par pesée et mesures géométriques (longueur et diamètre). Nous avons travaillé sur des échantillons de longueur 10 mm et de diamètre (3,1, 3, 2,8, 2,7 mm). Dans tous les cas, nous avons obtenu des cristaux de masse volumique moyenne de 3.99 g/cm^3 en bon accord avec les résultats mentionnés dans la bibliographie.

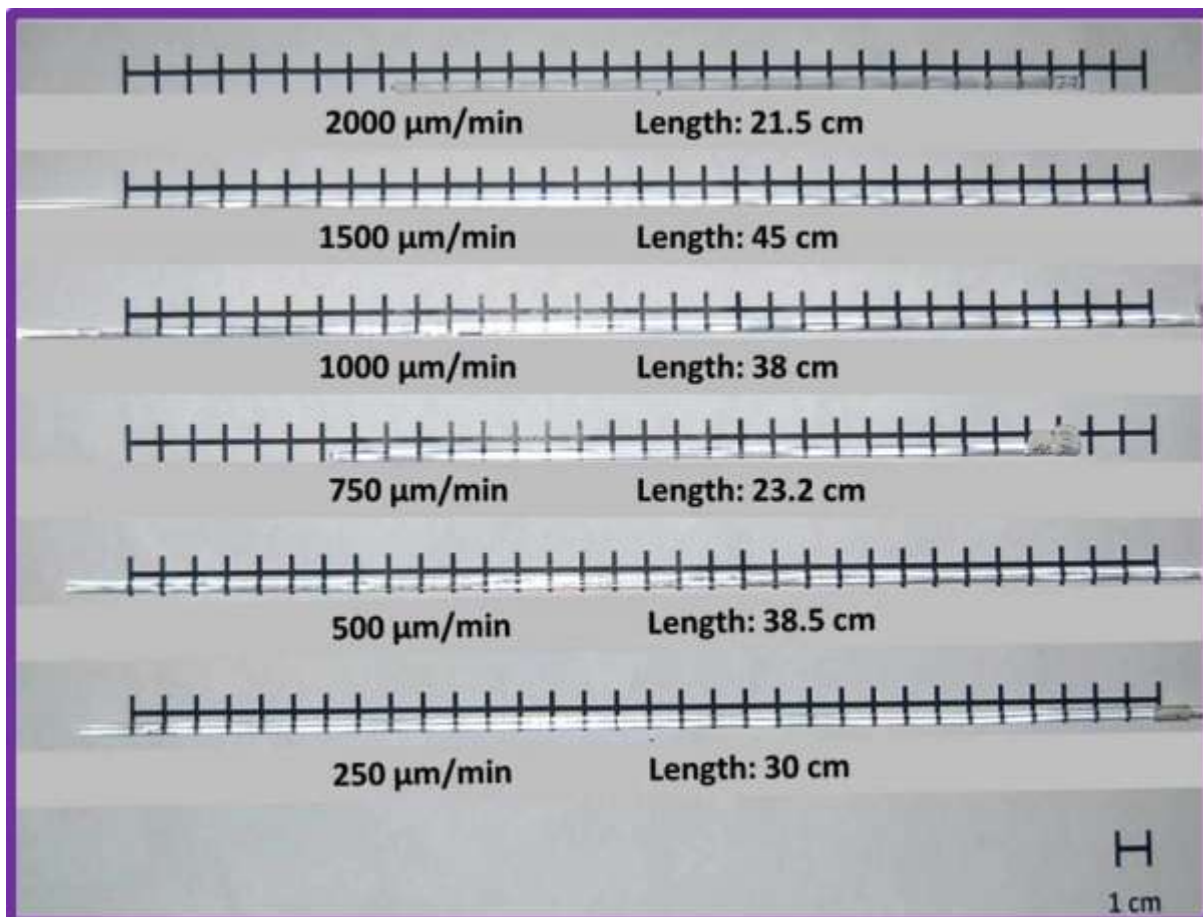


Figure IV.7. Cristaux saphirs bruts de tirage en fonction de la vitesse de croissance

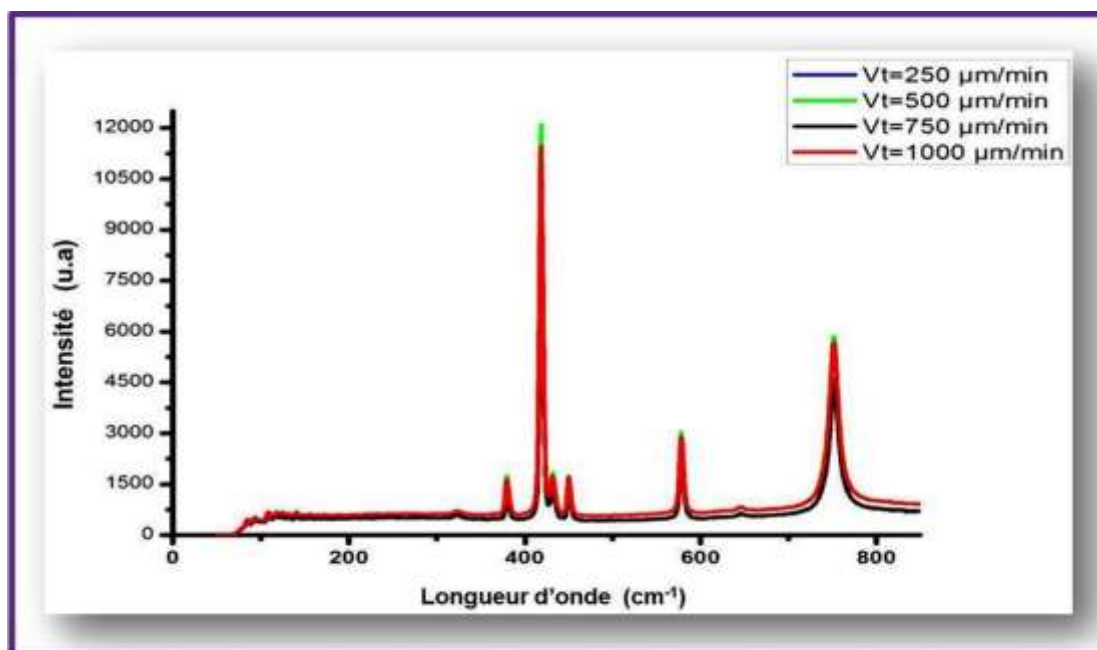


Figure IV.8. Spectres Raman de barreaux de saphir en fonction des différentes vitesses de tirage (orientation suivant l'axe c).

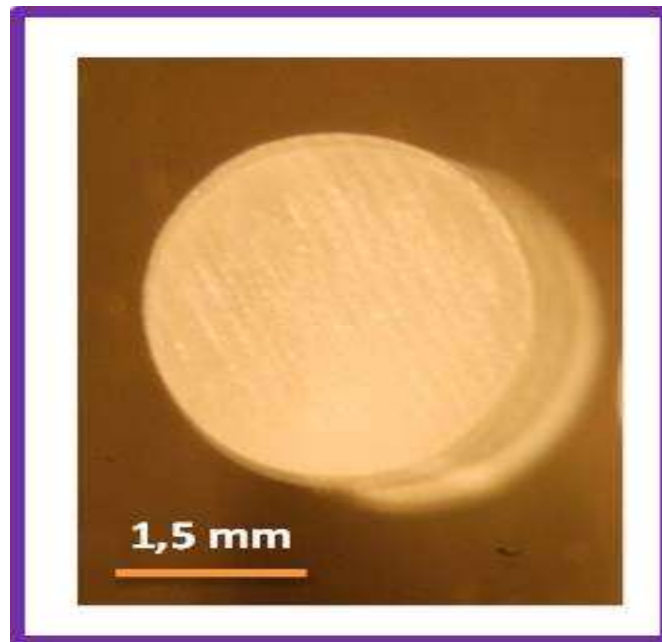


Figure IV.9. Format du barreau de saphir circulaire en bon accord avec le format du capillaire ($v_{\text{tirage}}=1\text{mm/min}$)

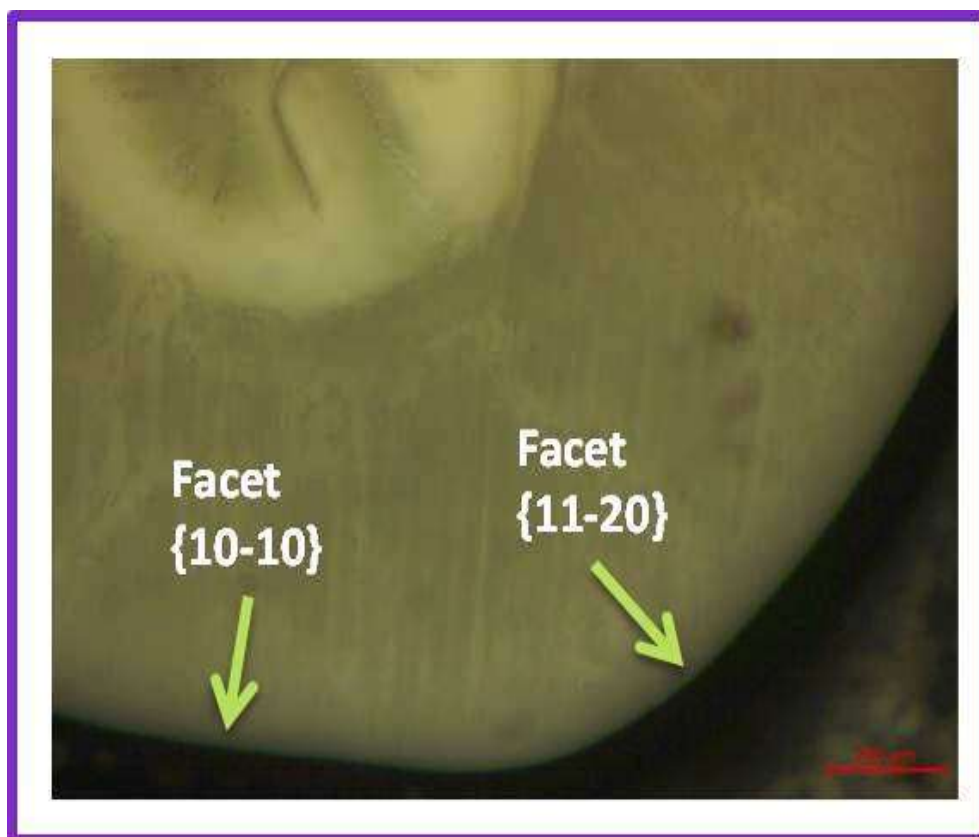


Figure IV.10. Facettes dans le saphir tiré avec une vitesse rapide ($v=2.5\text{mm/min}$)



Figure IV.11. Barreaux saphir tiré avec une vitesse de tirage rapide ($v_{\text{tirage}}=3\text{mm/min}$)

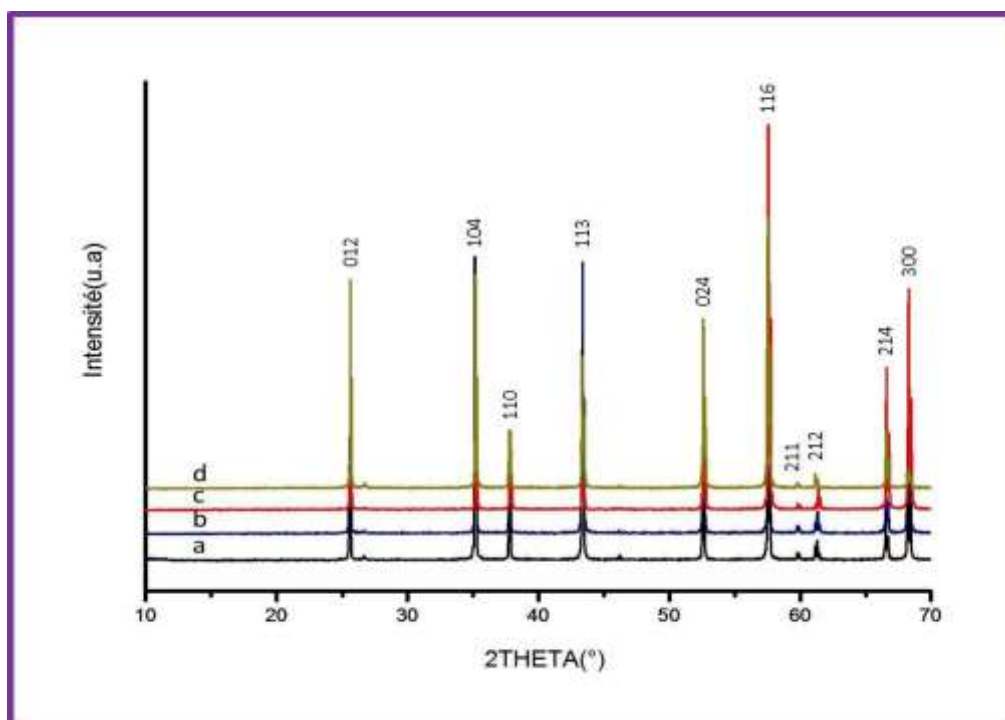


Figure IV.12. Spectres de diffraction RX à la température ambiante de cristaux de saphirs tirés avec différentes vitesse de croissance. (a) $v=0.25\text{mm/min}$, (b) $v=0.5\text{mm/min}$, (c) $v=1\text{mm/min}$, (d) $v=2\text{mm/min}$

IV-1-5 Observation des bulles

Nous avons utilisé la microscopie optique pour les analyses qualitatives et quantitatives des bulles. La qualité (bonne transparence dans le visible) des surfaces latérales des barreaux tirés est acceptable pour la visualisation et l'analyse des bulles. En revanche, pour analyser les sections transversales, il est indispensable de découper les barreaux et les polir. Les wafers de saphir ont été collés sur des tranches de verre d'environ 2 mm d'épaisseur et de diamètre environ 20 mm (Figure IV.13). La colle qui a été utilisé est de type époxy.

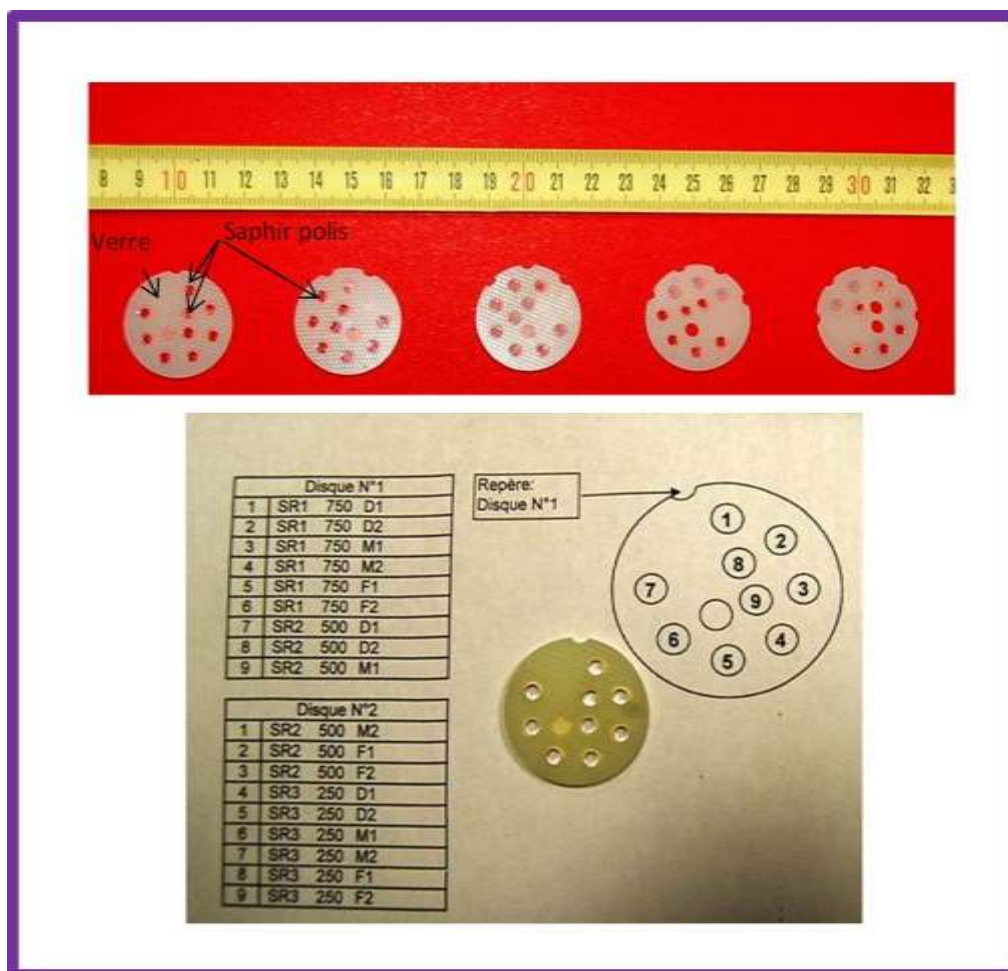


Figure IV.13. Wafers de saphir de diamètre 3 mm collés sur des verres pour polissage optique. Les wafers ont été référenciés en fonction de la vitesse de tirage et le positionnement dans le barreau de saphir (Début, Milieu, Fin)

L'analyse de la qualité de polissage et l'état de surface ont été réalisées par méthode optique à travers l'analyse de la rugosité (R_a). Nous avons obtenu des rugosités de $0.03 \mu\text{m}$. L'état de surface obtenu a été suffisant pour mener les analyses. Le logiciel d'acquisition et de traitement d'image fournie par la société Leica permet la calibration de l'objectif du microscope et l'analyse détaillée des bulles. La figure IV.14 montre la stratégie que nous avons choisie pour mener les études. Dans tous les cas, les barreaux cristallisés ont été analysés longitudinalement et transversalement au début, au milieu et à la fin. La découpe de wafers à divers endroit de la longueur du cristal et le polissage optique sont indispensables pour déterminer la profondeur des bulles dans les cristaux.

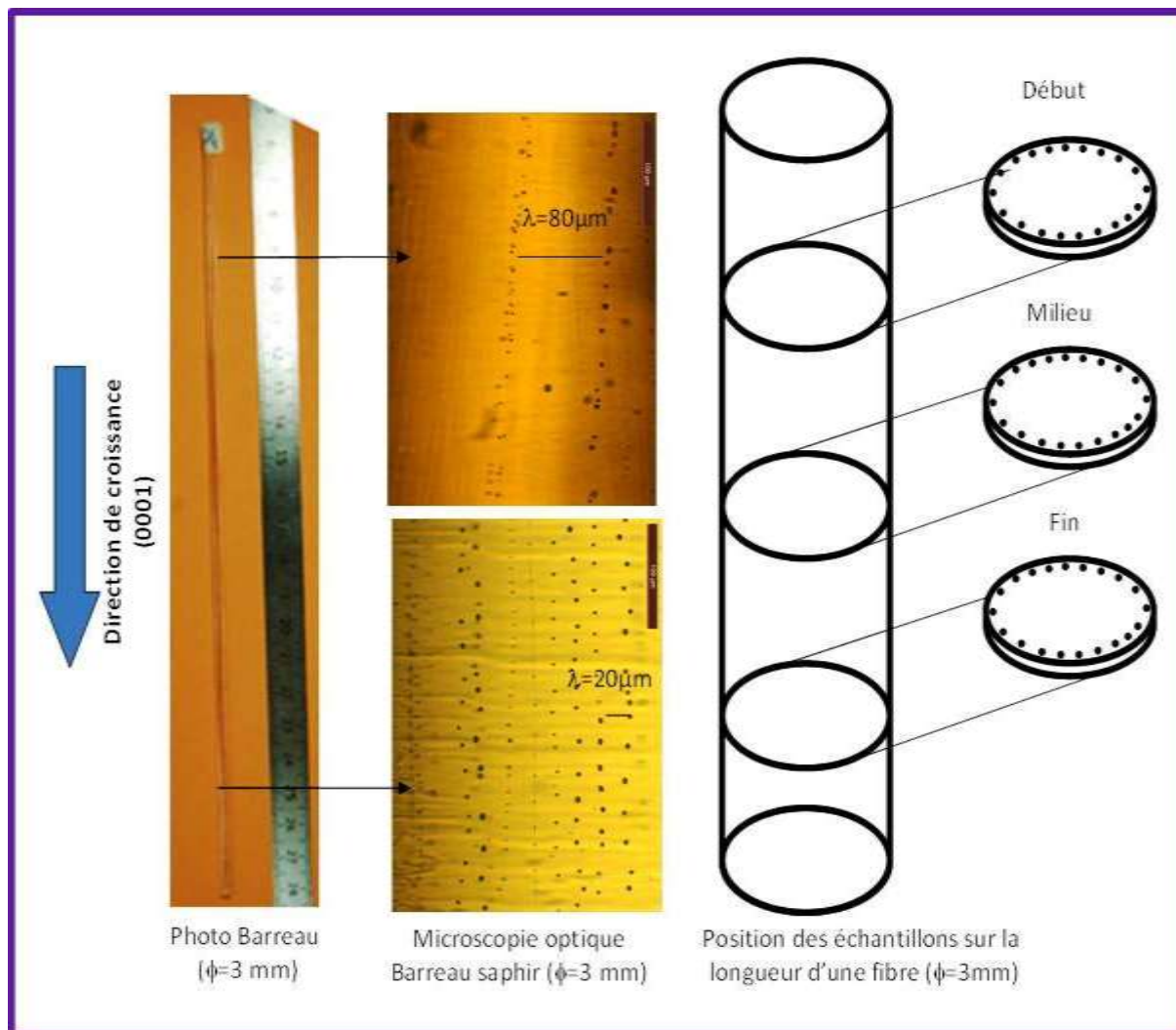


Figure IV.14. Observation des bulles sur la surface latérale d'un barreau saphir de diamètre 3 mm. Différentes régions le long de l'axe de tirage ont été analysées.

IV-1-5-1 Analyses qualitative et quantitative des bulles sur les périphéries latérales du saphir

Les conditions de tirage ont été présentées dans le tableau IV.1. Quelles que soient les vitesses de tirage et la matière première de départ, nous avons enregistré la présence de bulles sur les périphéries latérales des cristaux. Elles sont alignées d'une façon régulière et périodique le long de l'axe de tirage (Figure IV.15). La périodicité dépend de la vitesse de tirage. Elle varie de $50\mu\text{m}$ dans le cas d'une faible vitesse de tirage ($V=0.25\text{ mm/min}$) à $10\mu\text{m}$ dans le cas de vitesse rapide (2.5mm/min). Mais dans quelques cas, nous avons enregistré des micro-déviations de l'arrangement des bulles relativement faibles par rapport à l'axe de tirage (quelques bulles ne sont pas complètement alignées). A paramètre de tirage donné

(vitesse de croissance) la périodicité de l'organisation des bulles change. Dans la majorité des cas, elles ont une géométrie sphérique de diamètres dépendant de la vitesse de tirage (Figure IV.16). Les bulles sont localisées sur un plan d'un angle inférieur ou égal à 90° par rapport à l'interface de cristallisation. Pour des vitesses de tirage rapide ($V \geq 1.5 \text{ mm/min}$), nous avons observé des bulles allongées le long de la direction de croissance avec des longueurs supérieures à $50 \mu\text{m}$ (Figure IV.17). Cette géométrie n'est pas dominante, elle représente environ 5% par rapport à la géométrie sphérique. Quelles que soient la vitesse de tirage, la distribution des bulles est similaire dans les trois parties du cristal (début, milieu, fin). Les cristaux tirés à partir de la poudre d'alumine ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$) ou du craquelé saphir ont manifesté les mêmes phénomènes. La matière première de départ n'a pas d'influence sur la morphologie et la distribution des bulles sur les périphéries latérales des cristaux tirés par la technique micro-pulling down. Cette première partie d'étude des bulles est intéressante, car si les bulles sont réparties qu'en surface, il est possible de les éliminer par des opérations d'usinage et de polissage. Dans ce cas, il est indispensable de savoir si les bulles sont distribués dans le volume du cristal, autrement dit, il est important de savoir la distance qui sépare les bulles du bord du cristal.

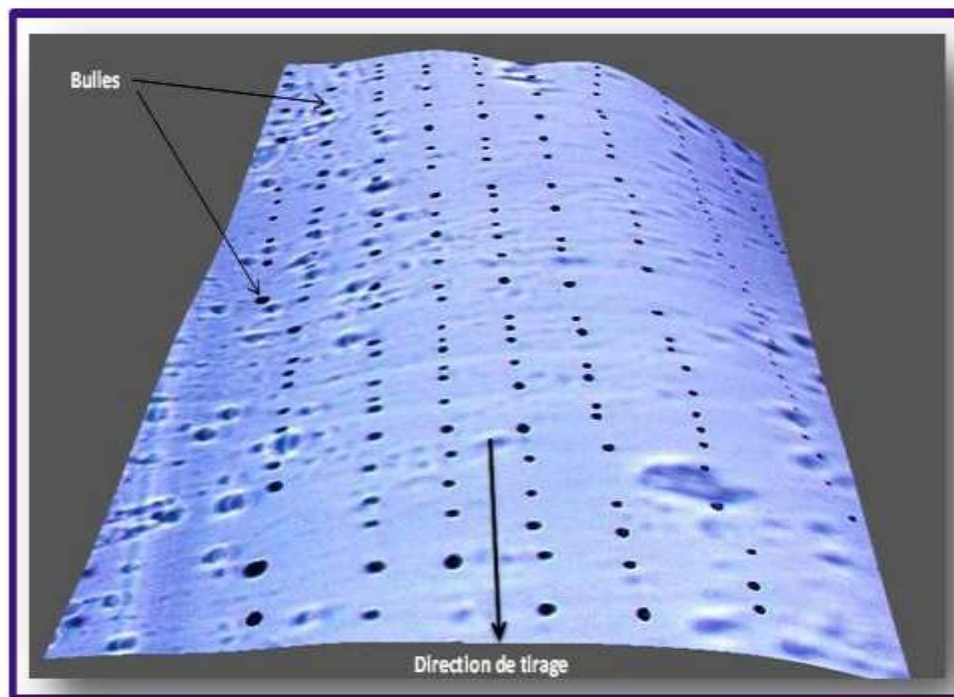


Figure IV.15. Image 3D montrant l'alignement périodique des bulles le long de la direction de tirage ($v_{\text{tirage}} = 1 \text{ mm/min}$).

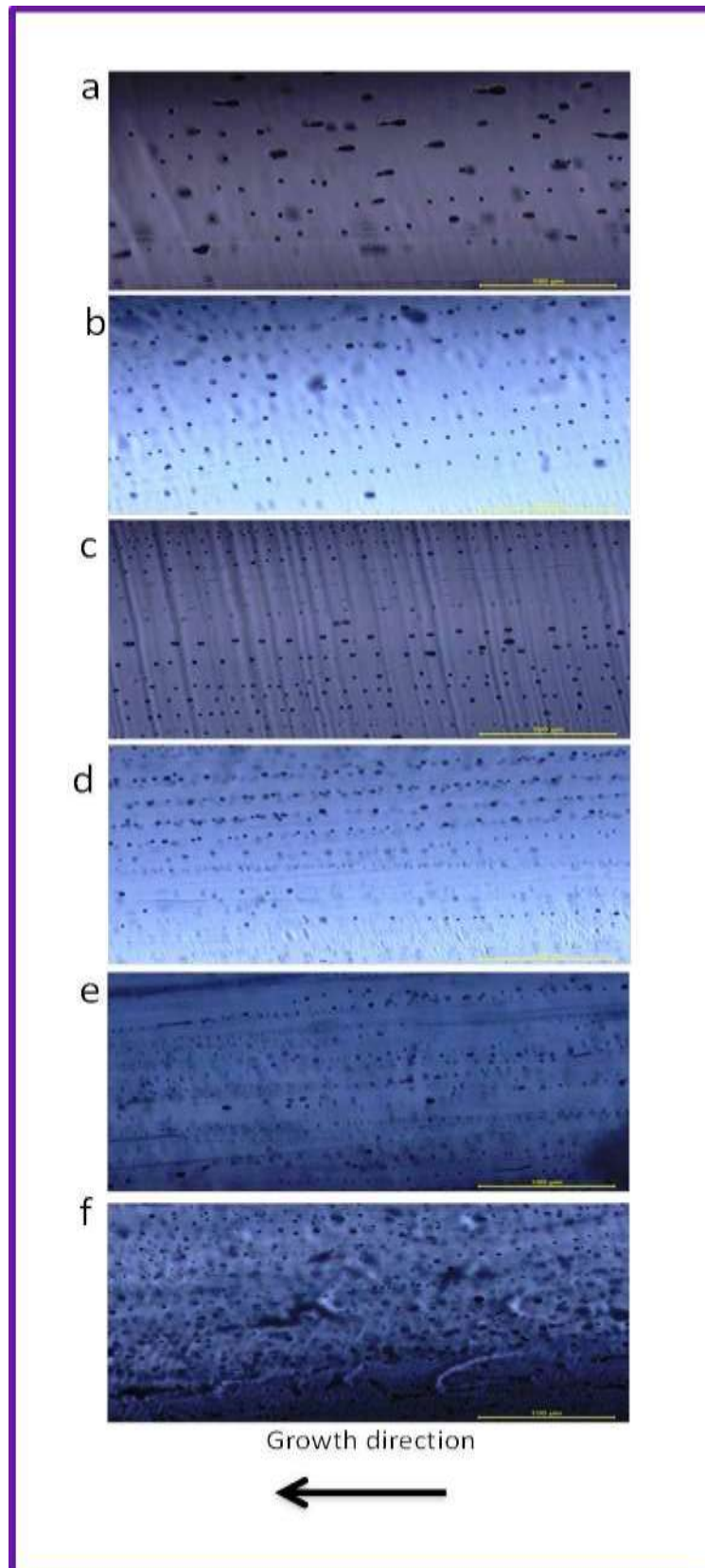


Figure IV.16. Distribution des bulles sur la surface latérale du saphir en fonction de la vitesse de tirage (v). (a) $v=0.5\text{mm/min}$, (b) $v=0.75\text{mm/min}$, (c) $v=1\text{mm/min}$, (d) $v=1.5\text{mm/min}$, (e) $v=2\text{mm/min}$, (f) $v=2.5\text{mm/min}$

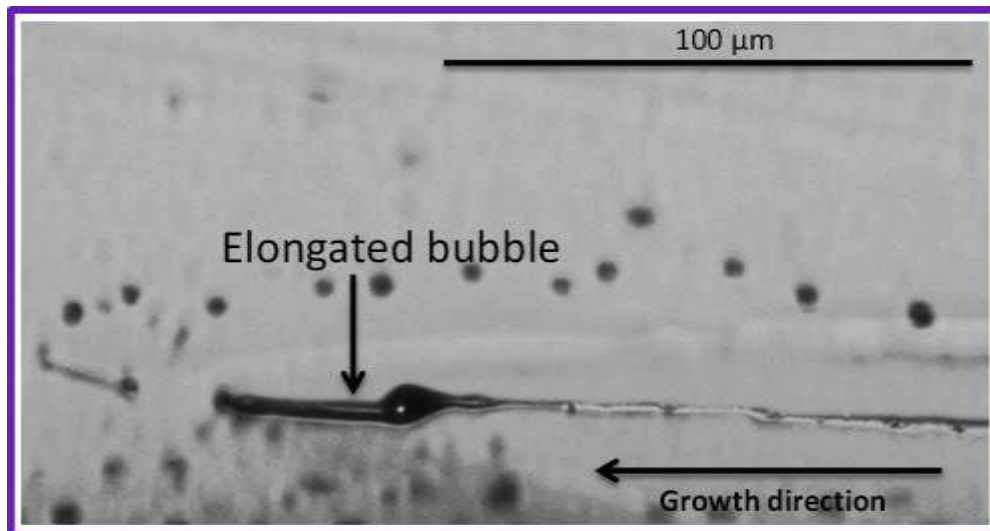


Figure IV.17. Bulles allongée le long de l'axe de croissance ($v=1.5\text{mm/min}$)

IV-1-5-2 Influence des vitesses de tirage sur la distribution transversales des bulles

En fonction des vitesses de tirage, nous avons analysé les surfaces transversales des cristaux de saphirs cristallisés par la μ -PD. Pour les faibles vitesses de tirage ($v < 0.5\text{mm/min}$), nous n'avons pas enregistré la présence de bulles (Figure IV.18 a). Chernov et al [CHERNOV-76] ont calculé la vitesse critique à partir de laquelle des impuretés et des bulles de gaz ne peuvent pas être incorporées dans les cristaux tirés à partir de l'état liquide. Cette vitesse est de l'ordre de 0.5mm/min .

La figure IV.18 montre les résultats de la distribution des bulles en fonction des vitesses de tirage. Pour des vitesses de tirage $\leq 1\text{mm/min}$ les bulles ne sont réparties que près des bords du cristal (Figure IV.18 b,c) sous forme de couronne qui respecte bien la section transversale du cristal et du capillaire. L'épaisseur de la couronne augmente avec la vitesse de tirage. L'élargissement de la couronne se fait autant vers l'intérieur du barreau cristallisé que vers l'extérieur (Figure IV.18). La distance moyenne entre les rideaux de bulles et le bord du cristal est d'environ $30\mu\text{m}$ pour la plupart des bulles. Les bulles formées à faibles vitesses de tirage peuvent être éliminées par polissage. Pour les faibles vitesses de tirage, l'interface de cristallisation est plane, dans ce cas les bulles sont distribuées vers les périphéries du ménisque où la boucle due à la convection thermo capillaire les poussera vers l'extérieur [BUNOIU-10]. En revanche pour des vitesses $> 2\text{mm/min}$ (Figure IV.18 d), en plus de la présence de plusieurs rideaux dans le cristal, nous avons enregistré

une forte concentration de bulles dans la partie centrale des barreaux (Les bulles sont partout dans le cristal). Nous avons aussi observé dans le volume des barreaux tirés, la présence de microbulles de diamètre ($\phi \approx 1-6 \mu\text{m}$) [E.A.GHEZZAL-12]^A. La densité des bulles augmente avec l'augmentation de la vitesse de tirage (Figure IV.19). Comme nous l'avons déjà mentionné dans la partie précédente, l'augmentation de la vitesse de tirage ($V > 1 \text{mm}$), provoque une augmentation de la hauteur du ménisque conduisant à un changement de la géométrie de l'interface de cristallisation qui devient convexe. Cette modification est susceptible de modifier le régime de cristallisation à travers le changement du nombre de Reynolds et l'écoulement du fluide ce qui favorise l'augmentation du nombre de bulles incorporées dans le cristal et leur densité. La figure IV.20 montre l'évolution des diamètres des bulles en fonction des vitesses de tirage. Nos valeurs expérimentales sont comparables aux valeurs trouvées dans la littérature [WADA-80], [TAGAKI-77], [SATUNKIN-76]. La variation de la vitesse en fonction de la taille de la bulle suit une loi définie par l'équation :

$$V = Ar^{-2.4} \quad \text{IV.3}$$

A : est une constante [BUNOUI-10]

On constate que nos valeurs expérimentales suivent une loi de décroissance ($Vr^k = \text{constant}$).

L'augmentation de la vitesse de tirage ($V \geq 2.5 \text{ mm/min}$) provoque l'apparition d'imperfections cristallographiques en particulier les facettes de type $\{11-20\}$ et $\{10-10\}$ que nous avons indexés sur les barreaux tirés à une vitesse de 2.5 mm/min . Ces facettes génèrent des interfaces de cristallisation facettées. Elles sont des pièges (Figure IV.21) pour capturer les bulles qui vont s'accumuler sur les intersections, provoquer une déformation de l'interface de cristallisation et par la suite s'incorporer dans le cristal. Hou et al [Hou-91] ont montré que les bulles de gaz provenant de la matière première ou de la dissociation de l'alumine fondue peuvent se piéger à l'intersection des facettes qui seront par la suite des germes pour la génération de macrobulles. L'augmentation de la courbure de l'interface de cristallisation et de la hauteur du ménisque peuvent les rendre plus actives, elles vont pouvoir pénétrer dans le cristal quand la pression de vapeur est suffisante pour surmonter les forces

extérieures. Mais, comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent, pour pénétrer dans le cristal, il est indispensable que ces bulles doivent avoir l'énergie nécessaire pour vaincre la barrière énergétique de l'interface de cristallisation.

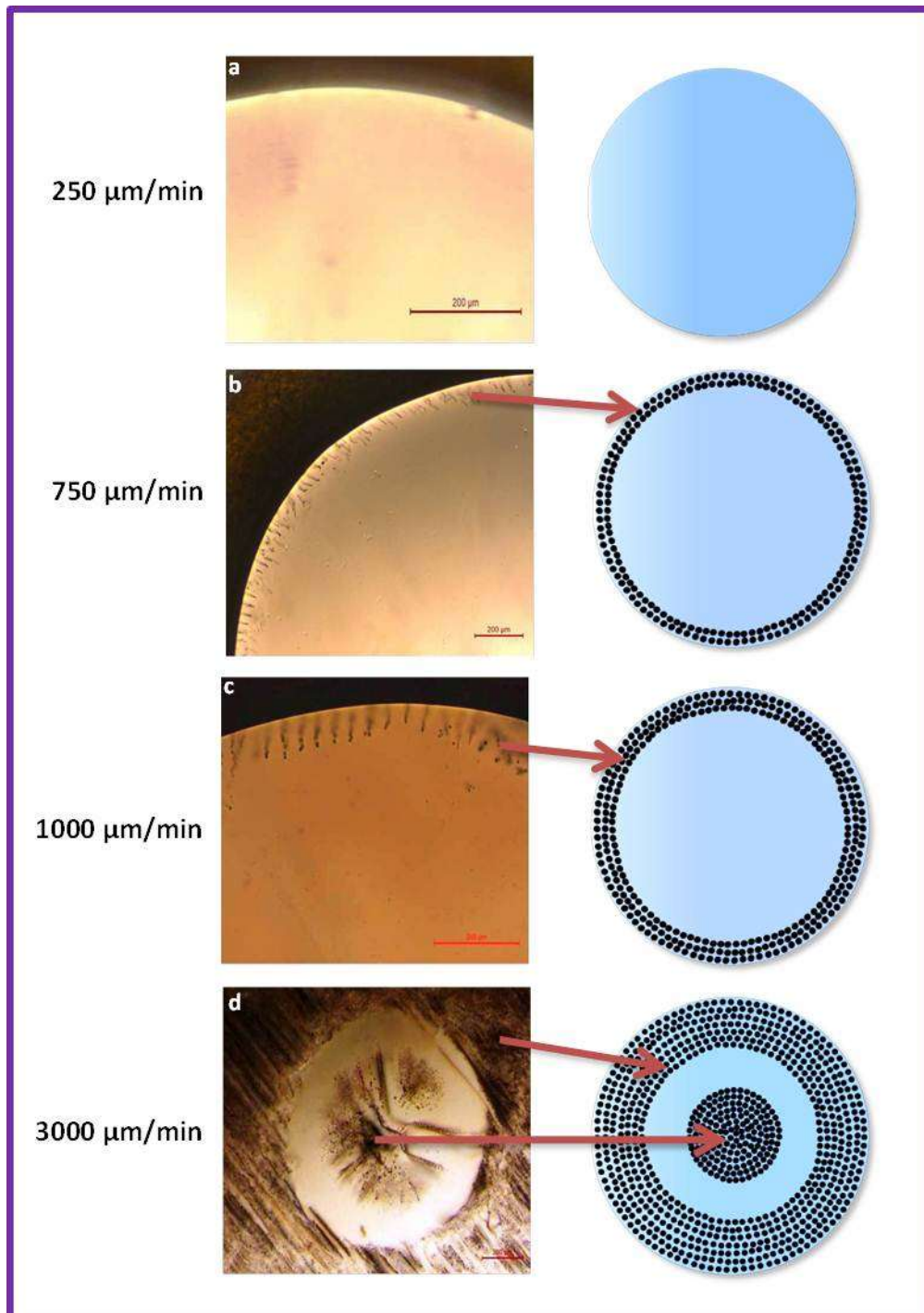


Figure IV.18. Effet de la vitesse de tirage sur la distribution des bulles dans les barreaux de saphirs

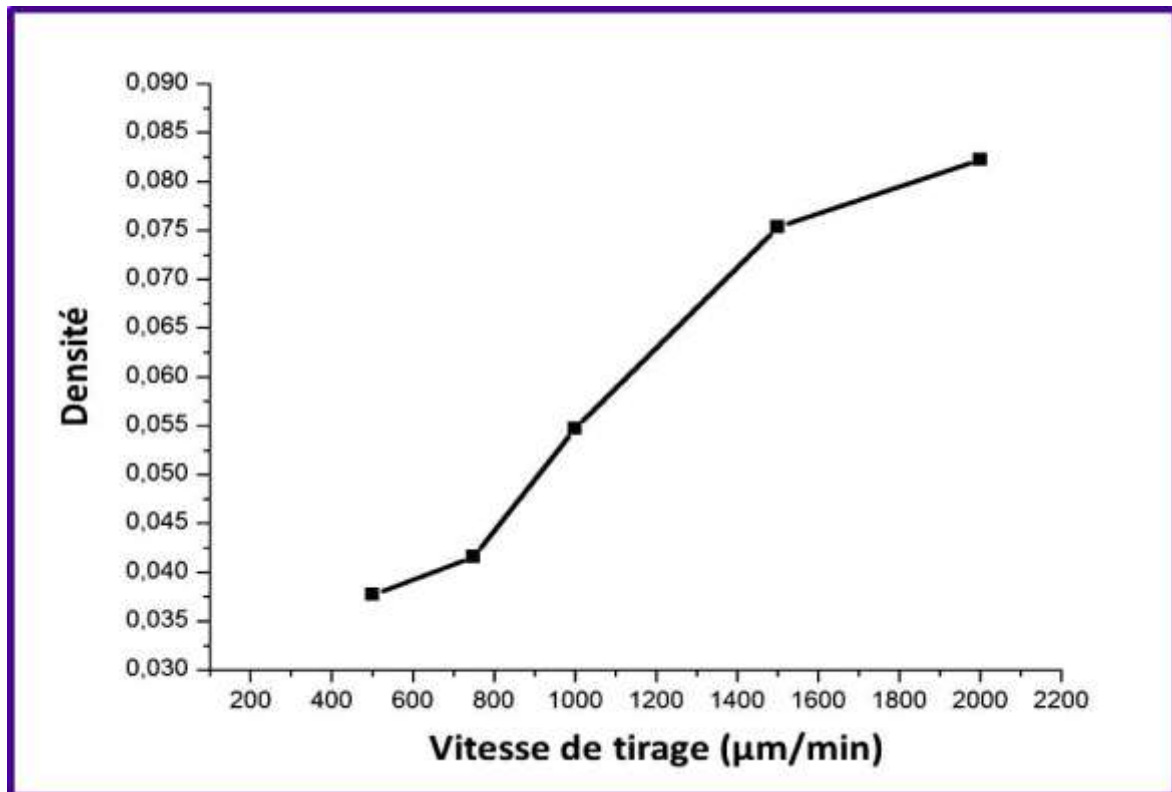


Figure IV.19. Evolution de la densité des bulles en fonction des vitesses de tirage

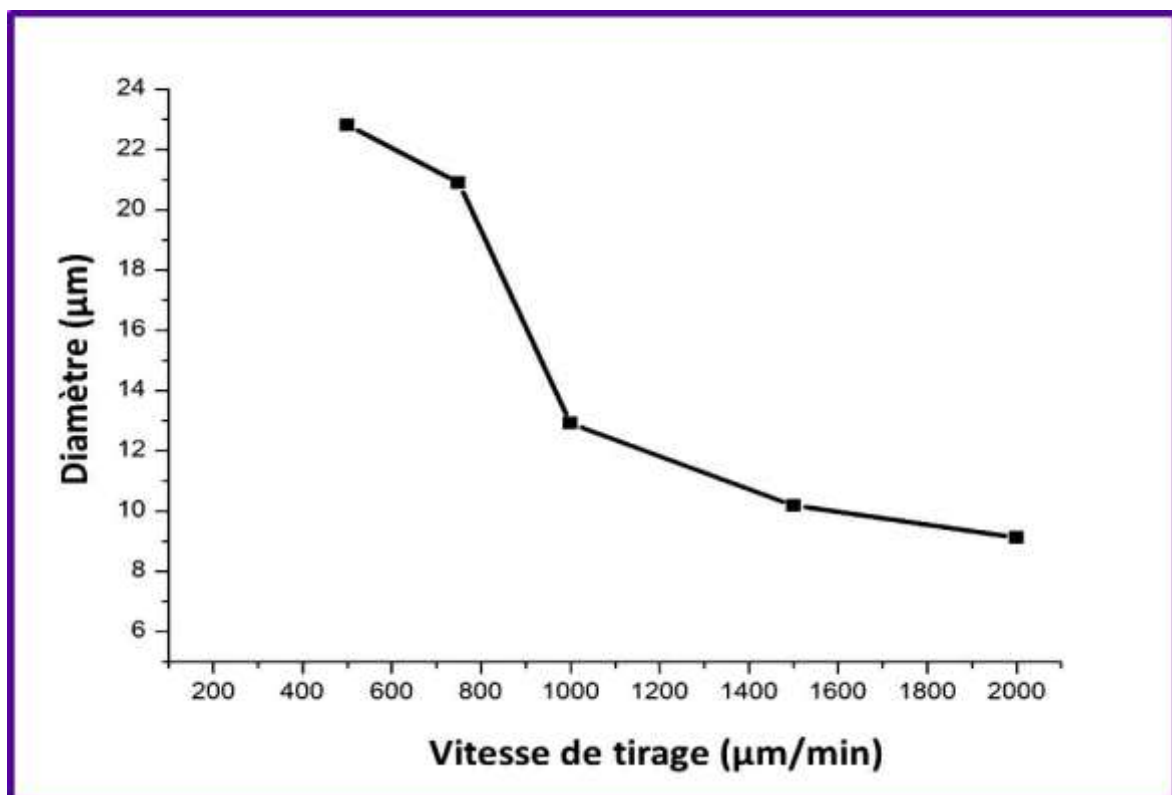


Figure IV.20 Variation de la taille des bulles (diamètre) en fonction des vitesses de tirage

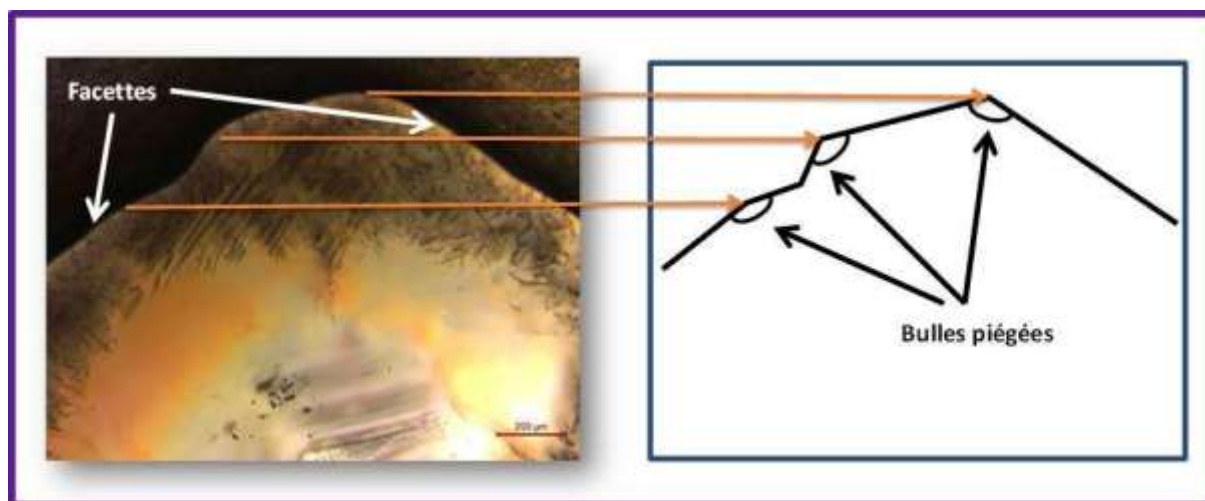


Figure IV.21. Bulles piégées sur les facettes. Les intersections sont des sites de propagation des bulles dans le cristal

IV-1-6 Effet des bulles sur les propriétés optiques

IV-1-6-1 Analyses des absorptions et des transmissions

La présence des bulles et des micro-bulles dans le saphir est pénalisante. Elles constituent un obstacle pour la transmission optique. Elles absorbent la lumière et par la suite dégradent énormément la transmission. Quand elles sont sur la périphérie, il est possible de les éliminer en réduisant le diamètre du barreau, mais quand elles sont dans le volume, elles deviennent un facteur dégradant de la qualité optique. La figure IV.22 montre l'évolution de la transmission ($\lambda=633$ nm) en fonction de la vitesse de tirage. Elle confirme que l'on garde une transparence acceptable pour des vitesses de tirage ≤ 1 mm/min. En revanche pour des vitesses de tirage >1 mm/min, les barreaux tirés sont peu propices pour les applications optiques et on enregistre une chute importante de la transmission (75% dans le cas des cristaux tirés à des vitesses de 1.5mm/min). Mais la chute de la transmission peut être liée à l'effet de la cristallisation due à la vitesse de tirage rapide susceptible de générer des contraintes thermiques et des dislocations dans les barreaux cristallisés. Les vitesses de tirage rapides peuvent aussi causer des désorientations en raison des phénomènes instationnaires propres à la solidification notamment les variations de la hauteur de ménisque causant la déstabilisation de l'interface de cristallisation. Nous avons aussi enregistré les spectres d'absorption (Figure IV.23) en fonction des vitesses de tirage. Nous n'avons pas observé la présence de bandes intenses dans

l'intervalle de mesure. En revanche une bande d'absorption à 232 nm a été observé dans l'échantillon tiré avec une vitesse de 2mm/min. Cette bande peut être attribuée au centre F^+ (lacune d'un ion d'oxygène occupé par un électron). Mais nous avons enregistré une augmentation de l'absorption avec la vitesse de tirage lié à l'augmentation de la densité des bulles.

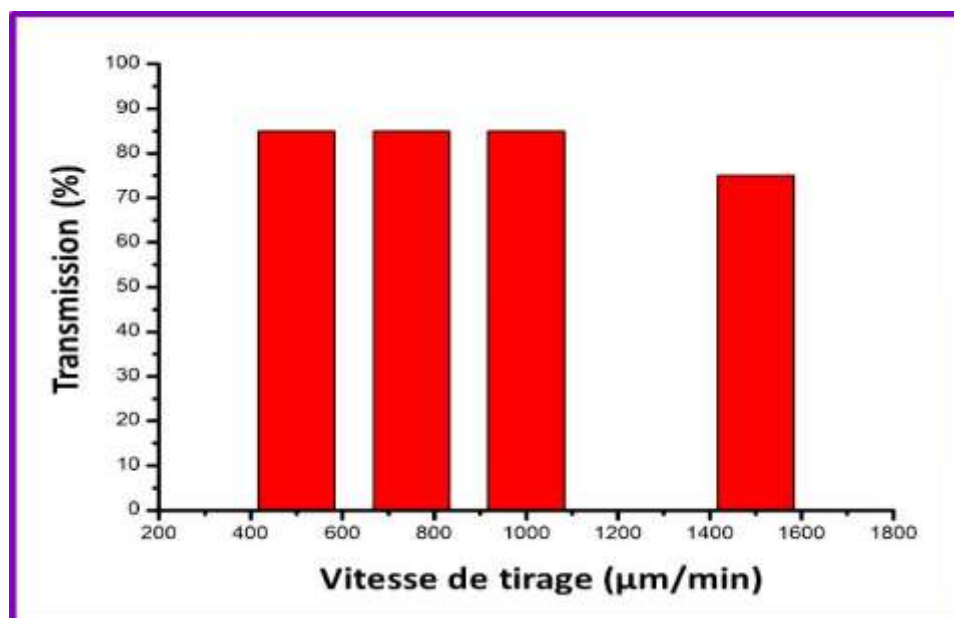


Figure IV.22. Mesure de la transmission en fonction de la vitesse de tirage.

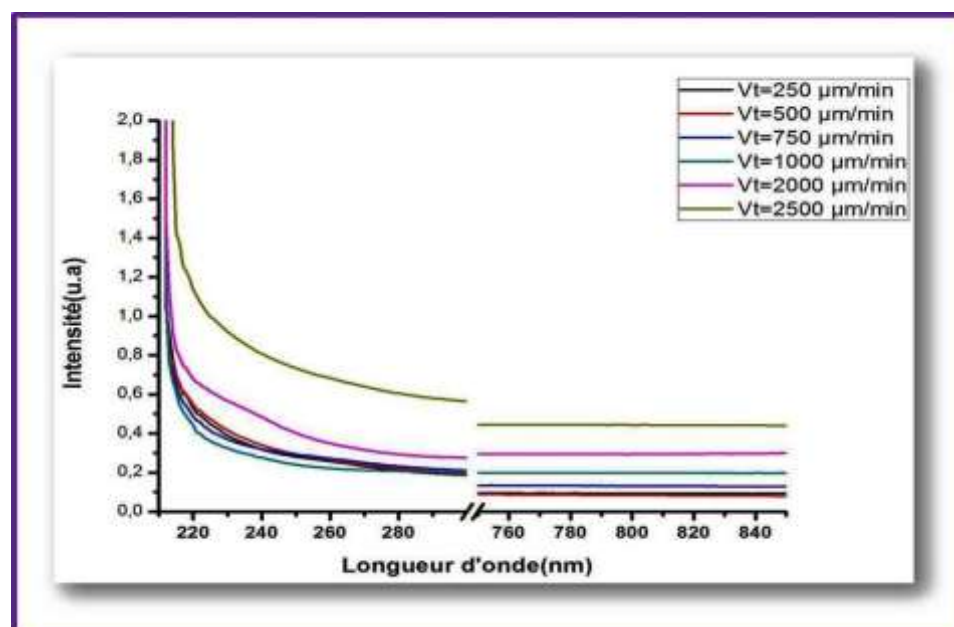


Figure IV.23. Spectre d'absorption des barreaux de saphir tirés avec différentes vitesses de tirage

IV-1-6-2 Analyse de la qualité cristalline des cristaux

Afin de caractériser qualitativement les cristaux de saphirs que nous avons tirés par μ -PD, nous avons utilisé un faisceau laser He/Ne émettant à 633 nm transmis sans guidage dans des barreaux de 60 mm de longueur et de 3 mm de diamètre. Dans tous les cas, les deux extrémités des barreaux ont été polies optiquement. L'acquisition de l'image de sortie a été obtenue par une caméra CCD. La géométrie du faisceau He/Ne donne une indication qualitative par rapport à la qualité intrinsèque des cristaux. Tous les cristaux bruts de tirage ont été analysés. La figure IV.24 a, montre la géométrie du faisceau laser He/Ne se propageant dans l'air. La figure IV.24 b, montre la géométrie du faisceau traversant un barreau tiré avec une vitesse 1mm/min et la figure IV.24 c la géométrie d'un faisceau d'un cristal tiré à une de vitesse de 2 mm/min. Le cristal tiré à une vitesse de 1mm/min présente une géométrie du faisceau gaussienne et aucune déformation du faisceau n'a été décelée. En revanche nous avons enregistré un faisceau déformé avec une forte dissymétrie de sa géométrie pour le cristal tiré à une vitesse de tirage de 2 mm/min. Sans aucun doute, par rapport aux résultats précédents, la déformation du faisceau est liée à la présence des bulles en bon accord avec les analyses métallographiques.

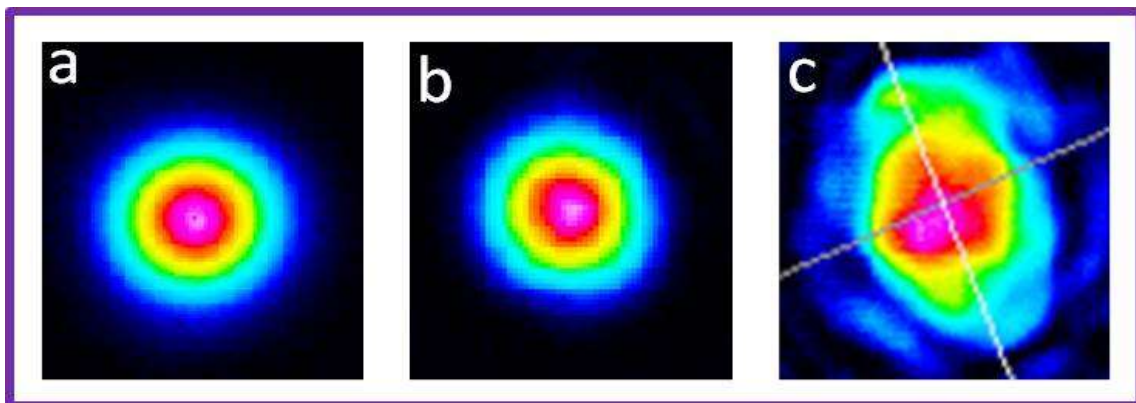


Figure IV.24. Faisceau laser (He/Ne, $P=0.95\text{mw}$) prise par caméra CCD.

(a) air, (b) $v_{\text{tirage}}=1\text{mm/min}$, (c) $v_{\text{tirage}}=2\text{mm/min}$

IV-1-6-3 Analyses du front d'onde

Quand un faisceau laser émettant dans le rouge à 633 nm (dans notre cas) traverse un barreau de saphir contenant des bulles, elles provoquent des pertes dans le profil d'intensité, ainsi que des déformations de phase. Nous avons réalisé des mesures de fronts d'onde sur des barreaux saphir de longueur 60 mm et de

diamètre 3 mm tiré avec une vitesse de tirage 1 mm/min. Un faisceau laser He-Ne a été envoyé à travers le barreau. Le diamètre du faisceau laser dans l'air est 140 μm . Un système d'imagerie focale a été utilisé pour focaliser la face extrême de l'échantillon dans l'analyseur de faisceau Beamwave 500 de PhaseView. L'analyseur a enregistré les profils des fronts d'onde et du faisceau. Le logiciel Getlase a été utilisé pour analyser le profil du faisceau et pour calculer les coefficients de la décomposition des fronts d'onde à l'aide du polynôme de Zernike. Le profil de front d'onde mesuré sans échantillon était parfaitement plan (rms = 16 nm). La figure IV.25 a illustre le profil du front d'onde dans le cas de la propagation du faisceau laser au centre du barreau. Une phase de déformation rms de 174 nm a été mesurée dans le profil de front d'onde après propagation à travers le barreau. La figure IV.25 c montre les histogrammes comportant des termes pertinents dans la décomposition de Zernike.

Le barreau comporte principalement de l'astigmatisme et des aberrations de défocalisation. Dans la La figure IV.25 b, le profil du front d'onde obtenu à travers l'envoi du faisceau He/Ne sur la périphérie du barreau. Une déformation de phase de 292 nm rms a été obtenue. Le profil du front d'onde mesuré dans la zone de périphérie a provoqué une déformation du front d'onde plus conséquente dans la zone contenant des bulles. La figure IV.25 d montre une augmentation des différentes aberrations chaque fois qu'on décale le faisceau laser à l'extrémité du barreau. La présence des bulles induit un astigmatisme plus conséquent ainsi qu'une défocalisation de faisceau et elles ont un effet de lentille d'où la nécessité de faire croître des cristaux exempts de bulles dans le volume.

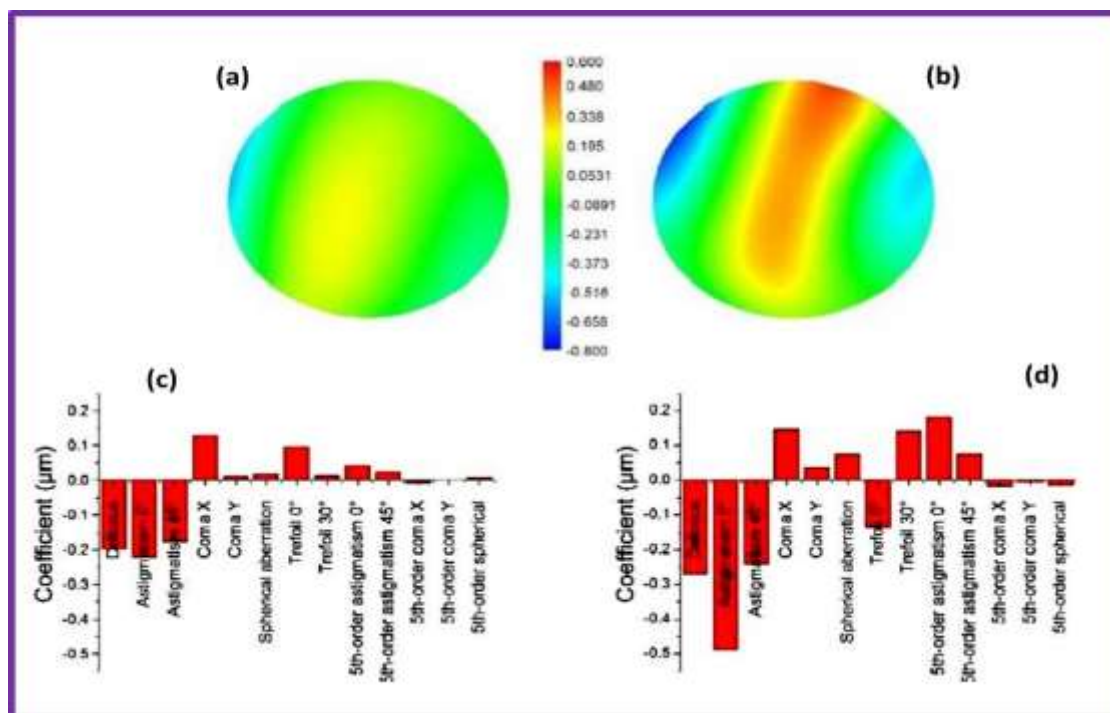


Figure IV.25. Front d'onde mesuré sur un barreau de saphir de longueur 60 mm et de diamètre 3 mm tiré en régime stationnaire avec une interface plane ($V = 1000 \mu\text{m}/\text{min}$) (a) Mesure du profil du front d'onde lors de la propagation du laser dans le centre du barreau (b) Mesure du profil du front d'onde lors de la propagation du laser dans une zone contenant des bulles (près de la périphérie) (c) Histogramme des coefficients de Zernike obtenue à partir du profil de front d'onde a. (d) Histogramme des coefficients de Zernike obtenue à partir du profil de front d'onde b.

Conclusion

Nous avons mené une campagne de tirage de barreaux de saphir par la technique de la μ -PD. L'influence de la vitesse de tirage sur la cristallisation du saphir, la propagation, la taille et la densité des bulles ont été exposés dans ce chapitre. Il apparaît bien que dans le cas des barreaux de saphir que nous avons tirés, la cristallisation, la taille et la densité des bulles ne sont pas affectées par la matière première de départ.

La qualité cristalline dépend de la vitesse de tirage. Des vitesses de croissance rapide provoquent une perturbation suivie d'une dégradation de la géométrie de l'interface de cristallisation conduisant à l'apparition de facettes et à la dégradation de la transparence.

Au cours du procédé de tirage le mécanisme d'incorporation des bulles est continu. Les bulles sont ordonnées périodiquement dans les barreaux cristallisés et elles sont liées à la vitesse de croissance. L'augmentation de la vitesse de tirage provoque une diminution de la taille des bulles et une augmentation de leur densité.

IV-2 Effet du procédé sur la propagation du bulles dans le saphir

IV-2-1 Comparaison du principe de base des techniques μ -PD et EFG

Les techniques de la micro-pulling down (μ -PD) et l'EFG permettent d'obtenir des cristaux mis en forme au plus près de leur dimension fonctionnelle. Mais le principe de fonctionnement des deux techniques est différent. Dans le cas de la technique de la μ -PD (Figure IV.26 a), l'extrémité du capillaire joue un rôle direct sur la mise en forme du liquide. C'est la géométrie qui fixe les zones mouillables ou non mouillables, donc qui profile le liquide en dessous de l'interface liquide. Nous avons présenté le principe de la technique en détail dans le chapitre 2. En revanche dans le cas, de l'EFG (Figure IV.26 b) on utilise un conduit capillaire mouillable par le liquide à cristalliser. Le liquide vient donc recouvrir la surface supérieure du capillaire et l'interface solide liquide se trouve donc au sommet d'un ménisque concave. Cette méthode implique généralement une seule forme du ménisque mais elle exige un creuset spécial de forme complexe puisqu'il maintient la filière capillaire au centre du creuset. Le liquide remonte par les canneaux de la filière sous la forme d'un ménisque fluide. Un germe est partielement fondu avec le ménisque. La cristallisation s'opère par l'entraînement du fluide vers le haut sous l'action des forces de tension superficielle.

Notre travail porte sur l'effet des deux procédés de tirage sur la propagation et la distribution des bulles dans les formats saphir cristallisés par les deux techniques. Nous ne rentrerons pas dans les détails des phénomènes observés au cours du tirage EFG. Cette méthode est bien maîtrisée en production industrielle par la société RSA Le Rubis (site web RSA). C'est une technique utilisée pour le préformages des dômes. Beaucoup de travaux ont été publiés par T.Duffar et al. sur le procédé et l'hydrodynamique des différents phénomènes qui interviennent dans la zone fondue et dans les cristaux [\[BUNOIU-05\]](#) [\[BUNOIU-10\]](#) [\[DUFFAR-10\]](#).

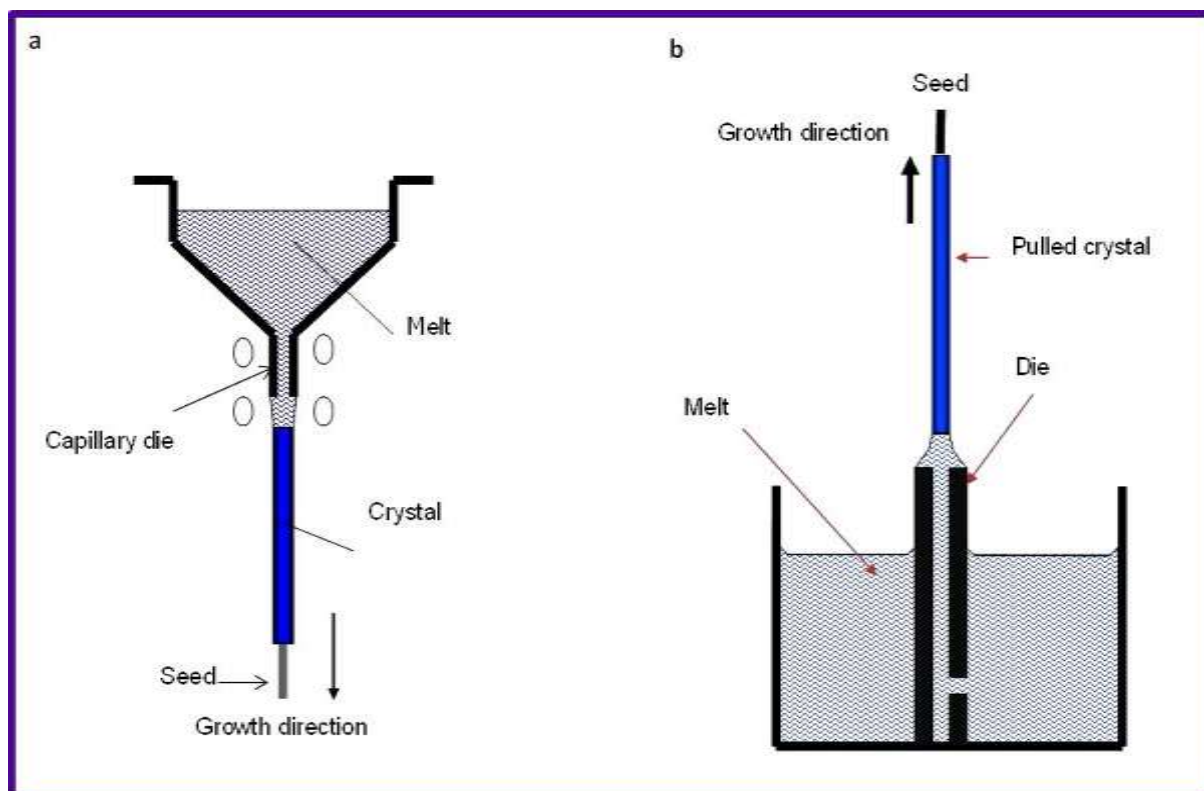


Figure IV.26. Comparaison des deux procédés de tirage de préformage (a)- μ -PD, (b) EFG

IV-2-2 Bilan des analyses des bulles dans les cristaux tirés par μ -PD et l'EFG

Une plaque de saphir a été tirée par la technique EFG chez notre partenaire industrielle RSA Le Rubis. Le chauffage est inductif, du craquelé de saphir a été utilisé comme matière première de départ. En revanche le creuset et la filière sont à base de Molybdène (Mo). Dans l'enceinte de tirage, du graphite a été utilisé pour l'isolation thermique. La plaque a été tirée avec une vitesse de tirage de 1mm/min. La figure IV.27 montre un barreau de saphir tiré par μ -PD avec une vitesse de 1mm/min et la figure IV.27 b montre une plaque tirée par la méthode EFG avec la même vitesse de tirage du barreau (1mm/min). Le barreau tiré a une longueur de 400mm et un diamètre 3mm, la plaque a une longueur de 340 mm, largeur 60 mm et une épaisseur de 3,15 mm. Dans les deux cas, les cristaux sont transparents et ne présentent pas de défauts macroscopiques visibles. La cristallisation par EFG ne fait l'objet de cette thèse, nous ne rentrerons pas dans les détails des étapes de cristallisation.

Comme le montre la figure IV.27 les deux cristaux sont transparents. La géométrie de la plaque EFG est régulière, ce qui met en évidence l'état stationnaire de cristallisation. La figure IV.28 montre l'analyse des bulles par microscopie optique des deux cristaux le long de l'axe de tirage. Quelle que soit la position du cristal, la plaque et le barreau contiennent des bulles distribuées périodiquement selon des lignes parallèles le long de la direction de cristallisation. En revanche la distribution des bulles dans la plaque est plus uniforme que le barreau. Dans le cas de la plaque, nous avons observé des bulles de diamètre moyen $20\mu\text{m}\pm 5$ supérieur à ceux observés dans les barreaux ($\phi_{\text{moyen}}=13\mu\text{m}\pm 5$). La figure IV.29 montre l'évolution de la densité des bulles en fonction du procédé de tirage. La densité des bulles dans le cristal tiré par EFG est supérieure à celui tiré par la micro-pulling down. En revanche nous avons observé une décroissance de la densité des bulles dans la plaque de la tête vers le bas différente que celle observée dans le cas des cristaux tirés par μ -PD (augmentation de la densité du haut vers le bas).

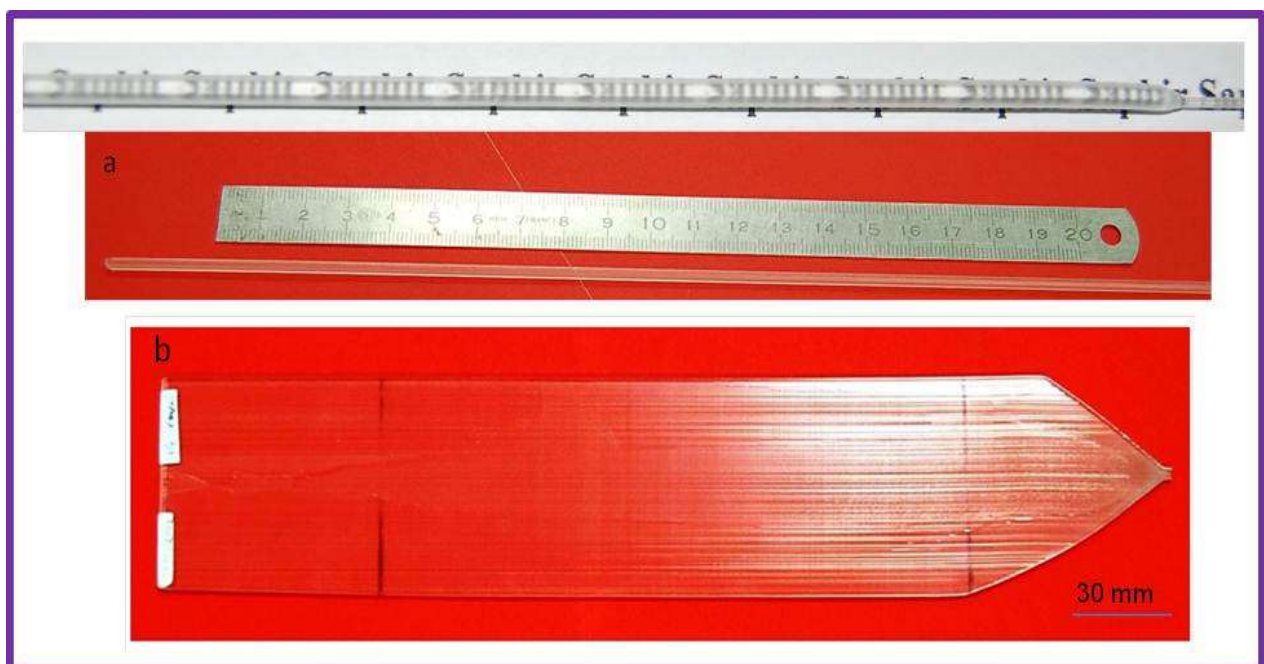


Figure IV.27. Saphir cristallisé par μ -PD (a) et l'EFG (b). Vitesse de tirage 1mm/min

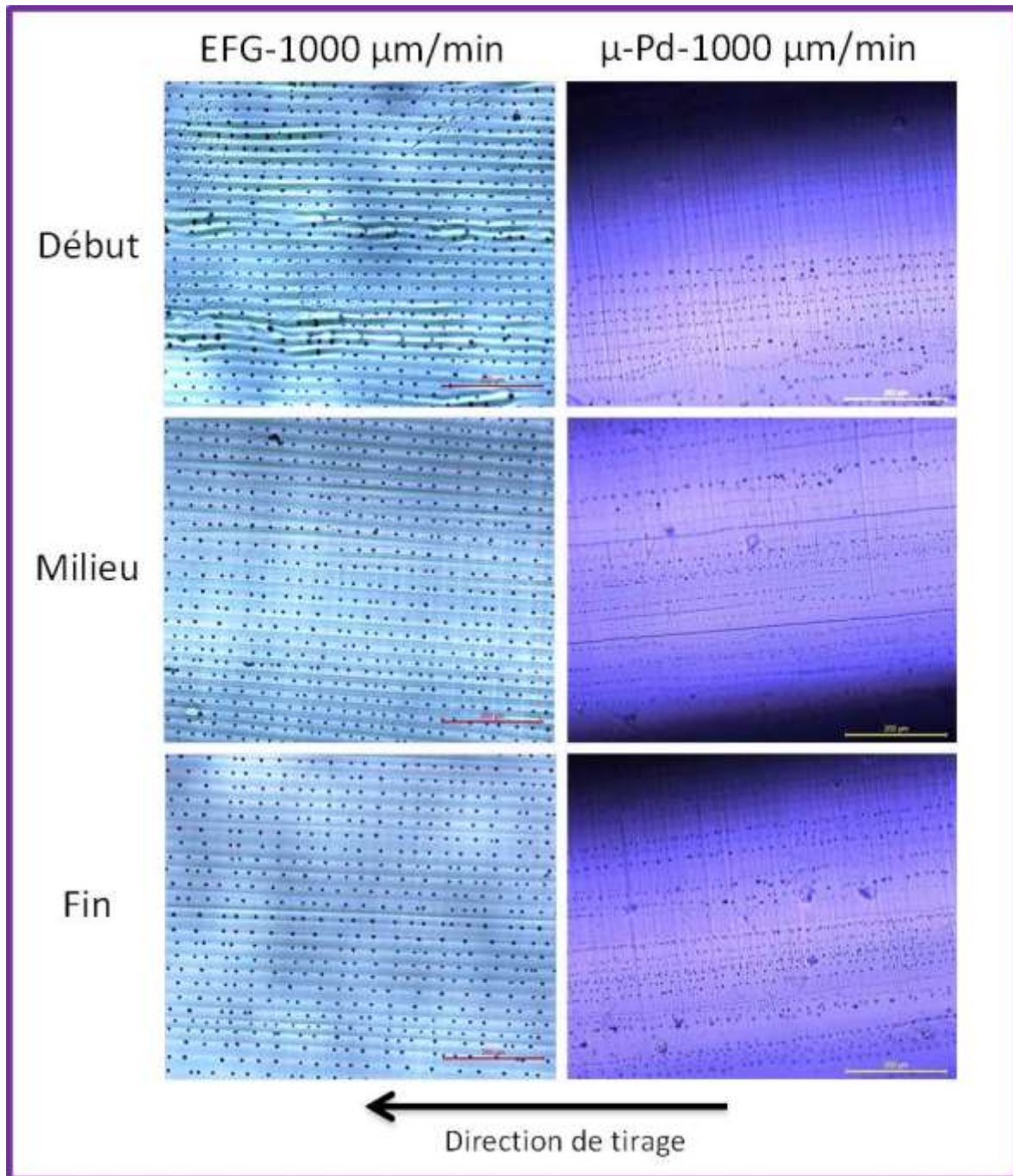


Figure IV.28. Bulles dans les cristaux de saphirs tirés par μ -PD et EFG

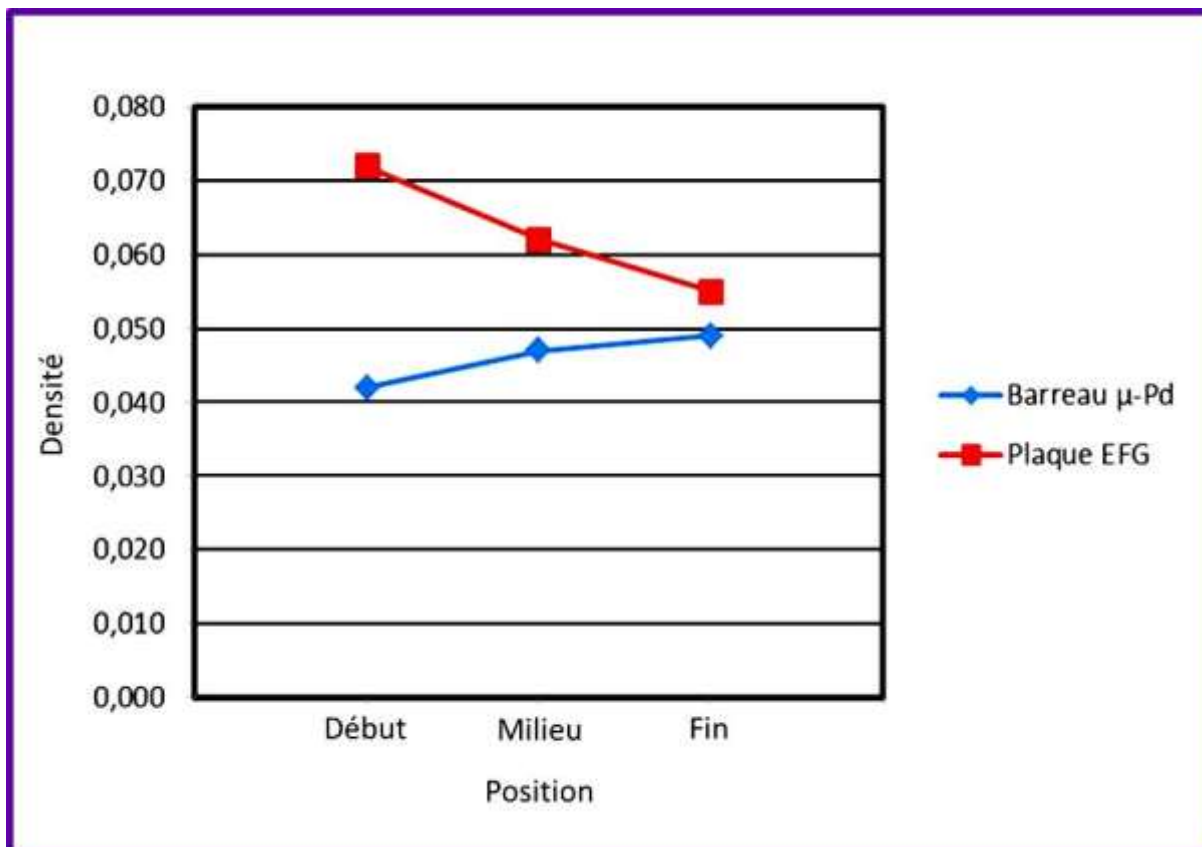
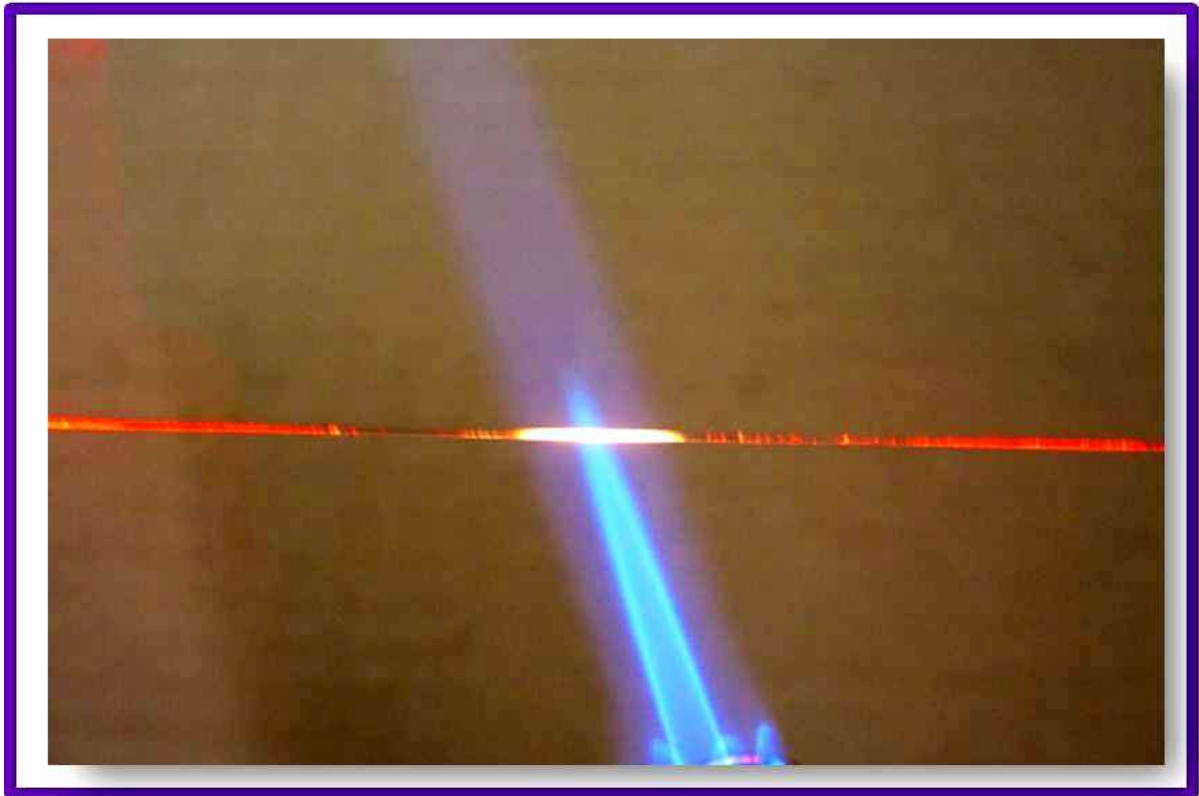


Figure IV.29. Variation de la densité des bulles en fonction du procédé de tirage.

Conclusion

A partir de cette étude, en fonction du procédé de tirage, nous avons obtenu une différence entre les bulles observées dans les cristaux tirés par μ -PD et l'EFG. Mais à ce stade, il est difficile de tirer des conclusions concernant l'effet du procédé et les conditions expérimentales sur la distribution des bulles dans le saphir préformé. Certes, nous avons utilisé la même vitesse de tirage, mais le mode de cristallisation et le mode de fonctionnement des deux procédés sont différents d'où la difficulté de comparer les résultats. Pour cela des tests de cristallisation sont encore nécessaires en utilisant les mêmes paramètres de tirage (atmosphère, creuset, isolation, régulation). Mais, à travers ces résultats, nous pouvons mentionner que le mécanisme de création des bulles et leurs propagations diffèrent d'un procédé à l'autre.

Chapitre V



Dans le secteur industriel la mesure de la température est un paramètre important et plus particulièrement dans les procédés de cristallisation. La connaissance de la température avec précision permet par exemple de protéger les creusets et évite la volatilité de certain composé (ne pas dépasser la température de décomposition). Ce chapitre concerne une solution que nous avons proposée dans la thermométrie (lecture de température). Le phénomène de variation rapide de la température lors des expériences ou dans l'industrie est considéré comme un très grand obstacle. La pyrométrie optique semble être la technique la plus appropriée. Cette technique optique consiste à mesurer le flux thermique rayonné par la surface d'un matériau à une certaine température. Un détecteur collecte le flux émis sur une bande spectrale et le convertit en signal électrique. On relie le flux émis à la température par la loi de Planck. Un étalonnage est nécessaire pour relier les valeurs de la température à celles des signaux électriques. Actuellement, les pyromètres optiques utilisés peuvent mesurer une très large gamme de températures. Les inconvénients majeurs de cette technique sont les conditions d'utilisation ou l'environnement d'utilisation et la nécessité de connaître l'émissivité de la surface du matériau sous sollicitation pour relier le flux thermique mesuré à la température du matériau. Ce procédé permet d'effectuer des mesures:

- sans contact
- de températures de surface.
- à de très hautes températures.
- sur des corps de faible capacité thermique.

Ce chapitre présente quelques rappels de définitions sur le rayonnement thermique et sur les propriétés optiques des surfaces et la notion d'émissivité. Sachant que le flux mesuré est étroitement lié à l'émissivité de la surface et que la méconnaissance de l'émissivité reste une des imprécisions majeures de la mesure de température par pyrométrie optique.

La deuxième partie présente le dispositif conçu dans le cadre de cette thèse.

V-1 Le rayonnement thermique et sa relation avec la température

La pyrométrie optique repose sur le principe de la détection d'un rayonnement thermique issu de la surface d'un matériau [MODEST-93]. Les principales grandeurs optiques et les lois qui gouvernent les échanges de flux radiatifs ont été décrites. Le rôle et l'influence de l'émissivité des matériaux dans l'évaluation de la température à partir de la mesure du flux thermique sont soulignés.

V-1-1 Définition du rayonnement thermique

Les trois modes de transfert thermique sont la conduction, la convection et le rayonnement. Ce dernier est différent des autres. En effet, ce transfert d'énergie peut s'effectuer sans support matériel. Le rayonnement thermique constitue donc l'ensemble des échanges d'énergie à distance entre les corps par ondes électromagnétiques. Le rayonnement, étant considéré comme un phénomène ondulatoire, est défini par sa fréquence ou par sa longueur d'onde dans le vide. Sa vitesse de propagation est celle de la vitesse de la lumière dans le vide et permet des transferts quasi-instantanés.

Chaque domaine de longueur d'onde correspond à un domaine d'énergie (Figure V.1). Le domaine dans lequel le rayonnement thermique s'applique s'étend de l'ultraviolet à l'infrarouge : les basses températures sont associées au domaine de l'infrarouge.

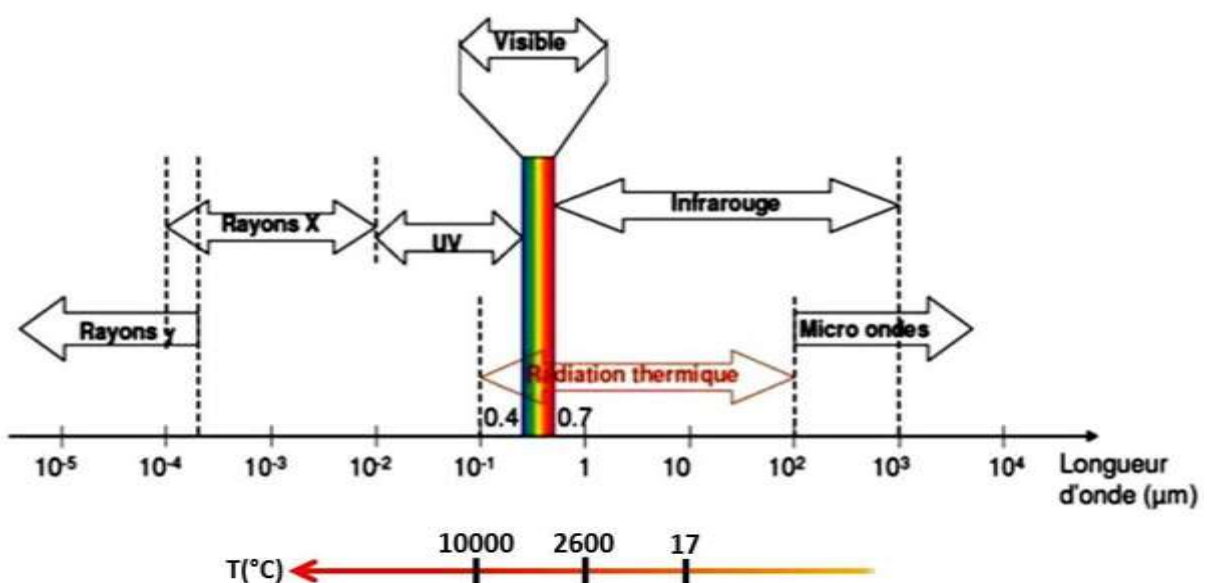


Figure V.1. Le rayonnement thermique dans le spectre électromagnétique.

V-1-2 Principales lois appliquées au rayonnement thermique

Le rayonnement thermique des solides s'exprime en fonction d'une référence : le corps noir.

V-1-2-1 Le corps noir

Le corps noir est une source lambertienne, ce qui signifie que son émission est isotrope. Il est un émetteur parfait caractérisé par une émissivité de 1 qui sert de référence aux autres sources de rayonnement puisque la luminance qu'il émet dépend uniquement de la température et de la longueur d'onde.

On peut réaliser des corps noirs de deux manières différentes :

- avec une cavité presque totalement fermée : par exemple, il peut s'agir d'une cavité creusée à l'intérieur d'un solide équipé d'un orifice (dont la dimension est très petite devant celle de la cavité). Il s'agit en fait d'un piège à rayonnement
- avec un revêtement absorbant parfait : en utilisant certains traitements de surface ou certaines peintures, un objet quelconque peut devenir un radiateur parfait, tout rayonnement thermique est réémis.

V-1-2-2 La loi de Planck

Cette loi exprime la luminance monochromatique d'un corps noir en fonction de la température et de la longueur d'onde : elle est en unité de surface apparente, unité d'angle solide et unité de longueur d'onde. Elle est donnée par l'équation V.1.

$$L^0(\lambda, T) = \frac{C_1 \lambda^{-5}}{\exp\left(\frac{C_2}{\lambda T}\right) - 1} \quad \text{V.1}$$

Avec $L^0(\lambda, T)$ en $\text{W.m}^{-2}.\text{sr}^{-1}.\text{m}^{-1}$

Et ou :

$$C_1 = 2 h c_0^2 = 1.19108 \times 10^{-16} \text{ W.m}^{-2}.\text{sr}^{-1}$$

$$C_2 = h c_0 / k_b = 1.4389362 \times 10^{-2} \text{ m.K}$$

$c_0 = 299\,792\,458 \text{ m/s}$ (vitesse de la lumière dans le vide)

$h = 6,626\,17 \times 10^{-34} \text{ J.s}$ (constante de Planck)

$k_b = 1,380\,66 \times 10^{-23} \text{ J/K}$ (constante de Boltzmann)

Ainsi, la loi de Planck présente une courbe caractéristique évoluant en fonction de la température et de la longueur d'onde (Figure V.2).

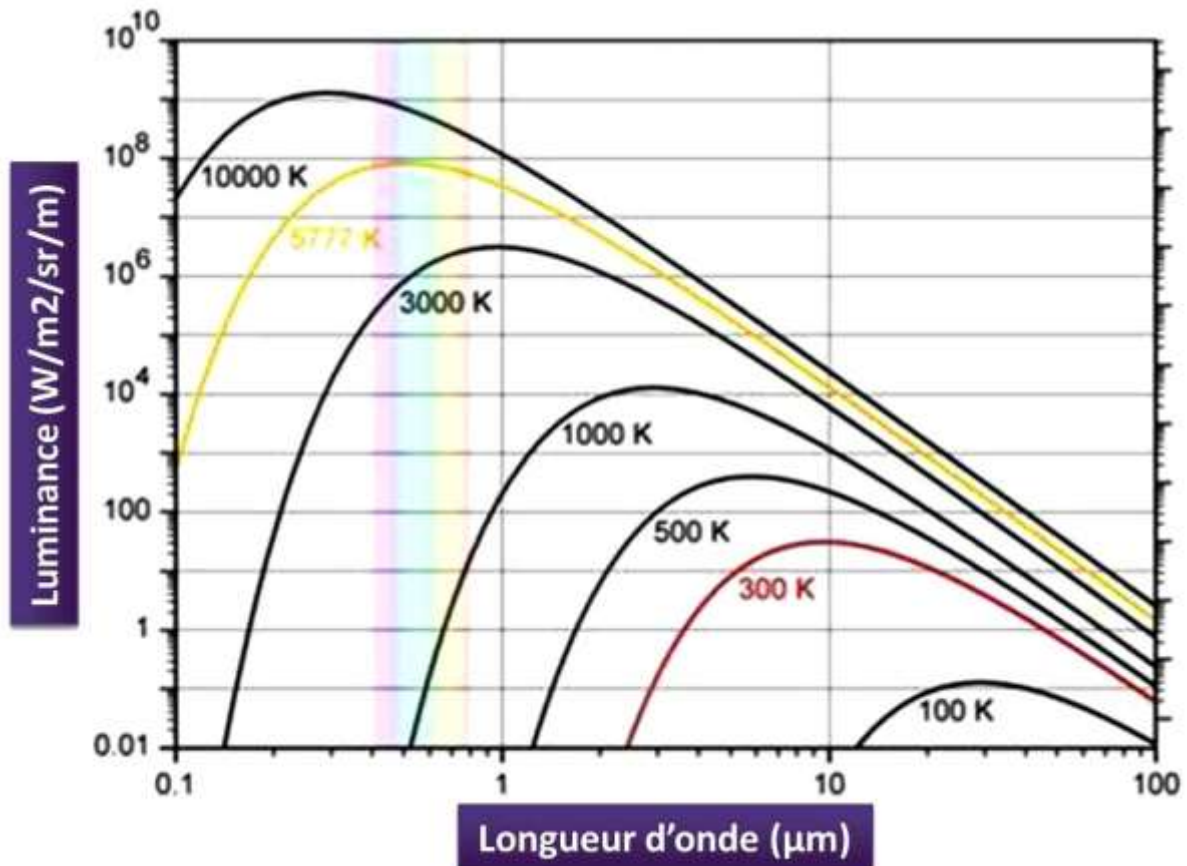


Figure V.2. Luminance d'un corps noir en fonction de la température et de la longueur d'onde

IV-1-2-3 Loi de Stefan-Boltzmann

L'intégration de l'équation de $L^0(\lambda, T)$ sur toutes les longueurs d'onde et dans le demi espace donne l'équation V.2 :

$$M^0(T) = \int_0^\pi \int_0^\infty \pi \cdot L^0(\lambda, T) d\lambda d\theta = \int_0^\infty \pi \cdot L^0(\lambda, T) d\lambda = \sigma_b T^4 \quad \text{V.2}$$

Avec $\sigma_b = \frac{2\pi^5}{15} \frac{k_b^4}{c_0^2 h^3} = 5.67 \times 10^{-8} \text{ en } W \cdot m^{-2} \cdot K^{-4}$

Cette émission dépend uniquement de la température. Cette loi permis de connaître le flux radiatif émis par une surface sur l'ensemble du spectre électromagnétique dans le demi-espace.

V-1-3 Propriétés des corps réels

Les objets communs ne sont généralement pas des corps noirs, les précédentes définitions et lois d'émission ne peuvent pas être directement appliquées. La notion d'émissivité permet de relier l'émission des corps réels à celle du corps noir et peut s'exprimer en fonction des propriétés optiques des corps par les lois de Kirchhoff.

V-1-3-1 Propriétés optiques des corps réels

Un corps réel est caractérisé par ses propriétés optiques d'absorption (a), de réflexion (r), et de transmission (t). L'ensemble de ces grandeurs représente le rapport entre la puissance respectivement absorbée, réfléchié et transmise et la puissance incidente sur le matériau. Ces propriétés sont représentées dans la figure V.3.

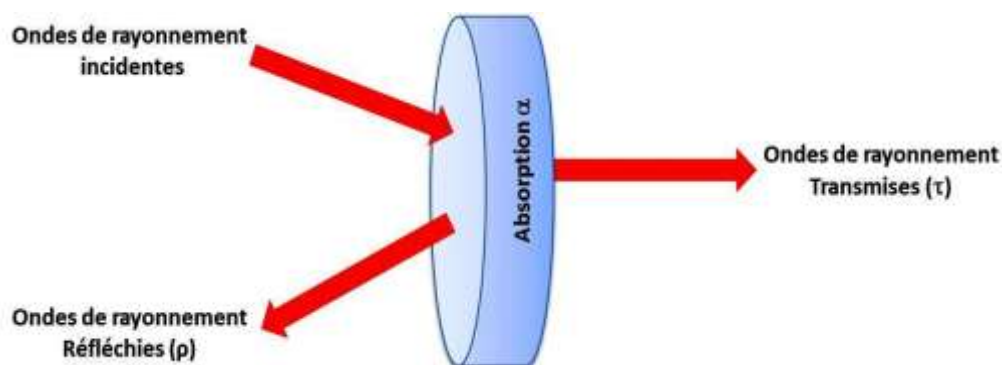


Figure V.3. Propriétés optiques d'un matériau.

V-1-3-2 L'émissivité

L'émissivité est le rapport de la luminance monochromatique de la surface réelle et celle du corps noir dans les mêmes conditions, c'est-à-dire à la même température, et est définie par l'équation V.3:

$$\varepsilon_{\lambda}(\theta, T) = \frac{L(\lambda, \theta, T)}{L^0(\lambda, T)} \quad \text{V.3}$$

Le corps noir est par définition le corps qui rayonne le maximum de flux. L'émissivité d'un corps quelconque est donc comprise entre 0 et 1 et dépend par définition de la température T , de la direction d'observation ou d'émission θ et de la longueur d'onde λ .

V-1-3-3 Les lois de Kirchhoff

Elles permettent de relier les propriétés optiques et l'émissivité d'un corps quelconque. A l'équilibre thermodynamique local, l'absorption est égale à l'émissivité à chaque longueur d'onde et dans chaque direction de propagation. Cette loi est appelée 1^{ère} loi de Kirchhoff. On a donc l'équation V.4 :

$$\alpha_{\lambda}(\theta, T) = \varepsilon_{\lambda}(\theta, T) \quad \text{V.4}$$

La 2^{ème} loi de Kirchhoff reflète la conservation d'énergie et permis de relier les différentes propriétés optiques entre elles. A l'équilibre thermique, si ce corps est soumis à un flux incident, la loi de conservation de l'énergie donne l'équation V.5 :

$$\alpha_{\lambda}(\theta, T) + \rho_{\lambda}(\theta, T) + \tau_{\lambda}(\theta, T) = 1 \quad \text{V.5}$$

L'émissivité peut donc être reliée à des grandeurs de rayonnement en appliquant la 1^{ère} loi de Kirchhoff.

Les matériaux métalliques suffisamment épais étudiés dans le domaine infrarouge (adaptés aux basses températures) sont des corps opaques avec $\tau_{\lambda}=0$.

On obtient l'équation V.6 à partir de la 2^{ème} loi de Kirchhoff :

$$\alpha_{\lambda}(\theta, T) = 1 - \rho_{\lambda}(\theta, T) \quad \text{V.6}$$

On en déduit donc l'équation V.7 qui relie l'émissivité et la réflectivité d'une surface. C'est une propriété des matériaux opaques souvent utilisée dans le cadre de la mesure de l'émissivité d'une surface.

$$\varepsilon_{\lambda}(\theta, T) = 1 - \rho_{\lambda}(\theta, T) \quad \text{V.7}$$

V-1-4 Mesure de l'émissivité

Le flux thermique mesuré dépend à la fois de la température (loi de Planck équation V.1) et de l'émissivité de l'objet à étudier. La détermination de la température réelle d'un matériau nécessite donc la connaissance précise de l'émissivité de ce matériau. Or, c'est une grandeur difficile à évaluer et à mesurer, car elle dépend par définition de plusieurs paramètres liés au rayonnement lui-même et aux autres propriétés liées à la surface du matériau. Il existe deux façons de mesurer l'émissivité d'un objet :

- de manière directe : en mesurant le rayonnement de l'objet à une certaine température et en le comparant au rayonnement d'un corps noir (ou d'une peinture dont l'émissivité est connue) à cette même température.
- de manière indirecte en mesurant le coefficient de réflectivité de l'objet par application de la loi de Kirchhoff.

V-1-5 Relation entre la température de luminance et la température vraie du matériau

Pour les mesures de température par pyrométrie optique, le challenge est donc de transformer les luminances mesurées en température réelle. Par exemple, pour un corps noir, la conversion est exacte. Mais pour des métaux, la méconnaissance de l'émissivité ne permet pas d'obtenir une température exacte. Un pyromètre optique délivre un signal électrique proportionnel au flux thermique qu'il reçoit. Pour que la conversion entre la tension mesurée, nommée V , et la température soit exacte, on utilise une source corps noir lors d'un étalonnage (l'équation V.8) :

$$V(T_{CN}, \lambda, \varepsilon_{CN}) = V(T_{CN}, \lambda, 1) = \alpha \cdot L^0(\lambda, T_{CN}) \quad \text{V.8}$$

α est le coefficient d'étalonnage prenant en compte les transmissions et absorptions des différentes parties du pyromètre optique : il permet de déduire la luminance de la tension mesurée.

Ainsi, si on vise un corps réel d'émissivité ε à la température vraie T_v , le pyromètre délivre une tension $V(T_v, \varepsilon)$ équivalente au signal que délivrerait le pyromètre à une température de luminance T_{CN} avec une émissivité de 1.

L'équation V.9 montre que la température vraie T_V du matériau est déterminée si le facteur d'émission est connu.

$$V(T_V, \lambda, \varepsilon) = V(T_{CN}, \lambda, 1) \Rightarrow \varepsilon \cdot L^0(\lambda, T_V) = L^0(\lambda, T_{CN}) \quad \text{V.9}$$

V-1-6 Le pyromètre à radiation totale

Le dispositif conçu est basé sur ce type de pyromètre. Ce dispositif reçoit toute la puissance émise par un corps sur la totalité du spectre électromagnétique. Il délivre un signal électrique proportionnel à cette puissance. Ce pyromètre donne la température vraie T_V équivalente à la température T d'un corps noir qui émet la même luminance totale que la surface étudiée au coefficient d'émissivité près.

D'après la loi de Stefan Boltzmann appliquée à un corps quelconque de température T_V et d'émissivité ε , on obtient le flux équivalent corps noir donné dans l'équation V.10 :

$$L^0(T) = \varepsilon \cdot L^0(T_V) \Rightarrow \sigma_b T^4 = \varepsilon \sigma_b T_V^4 \quad \text{V.10}$$

Finalement, on obtient T_V défini dans l'équation V.11 :

$$T = T_V(\varepsilon)^{0.25} \quad \text{V.11}$$

L'avantage de ce type de pyromètre est la mesure du flux thermique sur l'ensemble du spectre

V-1-7 Etalonnage

On a vu que l'émission thermique d'un objet quelconque était référencée par rapport à celle du corps noir. L'étalonnage du pyromètre consiste à viser une source de rayonnement connue, un corps noir en l'occurrence. Cela permet de faire correspondre à une température de luminance du corps noir, une valeur de signal de tension sur les différentes voies du pyromètre à étalonner.

L'étalonnage permis de connaître le niveau de tension délivrée en fonction de la luminance monochromatique théorique produite par une source dont l'émissivité est connue à une température vraie. La première étape, lors de l'étalonnage,

détermine les relations de proportionnalité tension-luminance de chaque voie du pyromètre.

Une deuxième étape, après l'essai, permet de déduire des signaux de tension obtenus lors de l'essai des luminances correspondantes, et par l'inversion de la loi de Planck obtenir les températures de luminance.

La troisième étape consiste à choisir la méthode de dépouillement pour obtenir la température vraie de l'échantillon ainsi que l'incertitude associée.

Pour déterminer les coefficients de proportionnalité lors de la première étape, deux calculs peuvent être réalisés : soit par approximation monochromatique à des longueurs d'onde effectives, soit par calcul avec les réponses spectrales exactes des différentes visées du pyromètre.

En traçant les droites des différentes visées du pyromètre lors de l'étalonnage en température on vérifie la linéarité des détecteurs, et on détermine la longueur d'onde effective et le coefficient de proportionnalité de chaque voie du pyromètre. Cette méthode de longueur d'onde effective consiste à approcher l'ensemble de la bande spectrale sur laquelle on travaille par une seule longueur d'onde. Cela équivaut à assimiler notre détecteur travaillant dans une bande spectrale à un détecteur monochromatique.

Sur l'ensemble de la bande spectrale :

Une autre façon de calculer le coefficient de proportionnalité tension-luminance de chaque voie consiste à prendre la totalité de la bande spectrale de chaque voie en tenant compte des réponses spectrales exactes des différentes visées du pyromètre. Les détecteurs de chaque voie intègrent le flux émis par la surface en fonction de l'ensemble de la transmission des différents éléments de la chaîne de mesure. L'intégration du flux reçu par le détecteur est comparée à la tension qu'il délivre. L'étalonnage des voies du pyromètre conduit à une relation linéaire entre la tension mesurée et la luminance de la source sur l'ensemble de la bande spectrale (Équation V.12)

$$V_i(T) = \alpha_i \cdot \int_{\lambda_{ini}}^{\lambda_{fin}} L(\lambda, T) d\lambda = \alpha_i \cdot \int_{\lambda_{ini}}^{\lambda_{fin}} \frac{C_1 \lambda^{-5}}{\exp\left(\frac{C_2}{\lambda T}\right) - 1} d\lambda \quad \text{V.12}$$

Les deux techniques d'étalonnage par approximation de la longueur d'onde effective et par prise en compte de la réponse exacte sur l'ensemble de la bande spectrale des différentes voies de mesure donnent des résultats comparables en luminance. Ceci justifie l'utilisation de l'approximation monochromatique pour simplifier les calculs.

Les luminances et température obtenues lors des tirs peuvent néanmoins être calculées avec ces deux méthodes afin de vérifier la cohérence des résultats si besoin est.

V-2 Développement d'une source thermique utilisant un barreau de saphir comme élément actif

La thermométrie a beaucoup évolué au cours des dernières années, ceci est essentiellement dû à l'évolution des capteurs. Cette partie a pour objet d'utiliser des fibres et des barreaux de saphir (élément actif) développés au LPCML connu pour leurs hautes qualités comme capteurs et comme canal de transmission de rayonnement (large fenêtre de transmission), ce qui va permettre de développer un système pour une mesure de température élevée, capable de supporter des conditions d'utilisation extrêmes à haute température dans des milieux agressifs et relativement corrosifs, voire explosifs, à très fortes pressions et dans des environnements électromagnétiques perturbés ainsi qu'en présence de rayonnements nucléaires. Le développement d'un capteur de température saphir pouvant mesurer avec précision la température dans ce type de conditions va augmenter la fiabilité et l'efficacité des mesures.

Cette application va utiliser la technique de la pyrométrie optique qu'on a développée dans la partie précédente basé essentiellement sur la mesure du flux thermique qui est rayonné par la surface d'un matériau à partir d'une certaine température. L'ossature de ce travail est le barreau de saphir qui va collecter le flux émis sur une bande spectrale et l'acheminer vers le détecteur qui le convertit en signal électrique. A la fin de la phase de mesure, un étalonnage est nécessaire pour relier les valeurs de température à celles de signaux électriques.

V-2-1 Le capteur: barreau de saphir

La base de ce dispositif ou l'élément essentiel est le barreau cristallin de saphir (Figure V.4) qui joue le rôle d'élément actif. Il doit être de bonne qualité optique. Le cristal utilisé dans cette application est le barreau saphir de diamètre 3mm tiré avec une vitesse de tirage de 1 mm/min.

Le barreau de saphir joue le rôle de capteur et en même temps celui de canal servant à transporter le rayonnement. Pour faire converger ou focaliser les rayons on peut ajouter une lentille convergente à base de saphir. Mais pour ce dispositif et d'après les essais on a constaté que dans des conditions normale ou même difficile on n'avait pas vraiment besoin de lentille de focalisation de saphir puisque la quantité du rayonnement collecté est très importante.

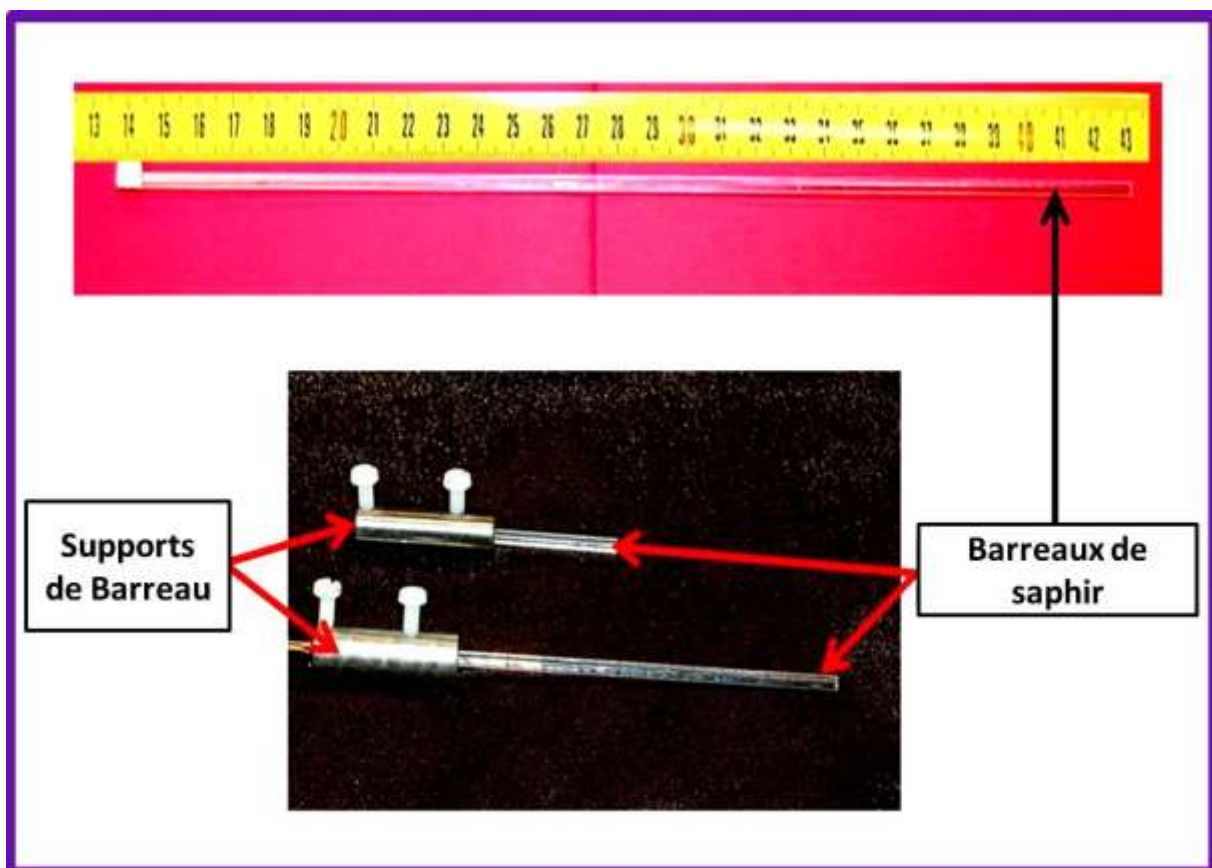


Figure V.4. Barreaux de saphirs et les supports utilisés dans le système de mesure

V-2-2 Détection et conditionnement

Pour les mesures thermiques dans le domaine de l'IR seules les longueurs d'onde allant de 0.7 à 1.4 μm s'avèrent intéressantes, au-delà de cet intervalle l'énergie est trop faible. Pour notre cas qui consiste à mesurer des températures élevées, la longueur d'onde optimale sera entre 0.7 et 1.3 μm . Le dispositif général de mesure de température développé dans le cadre de ce travail est schématisé dans la figure V.5.

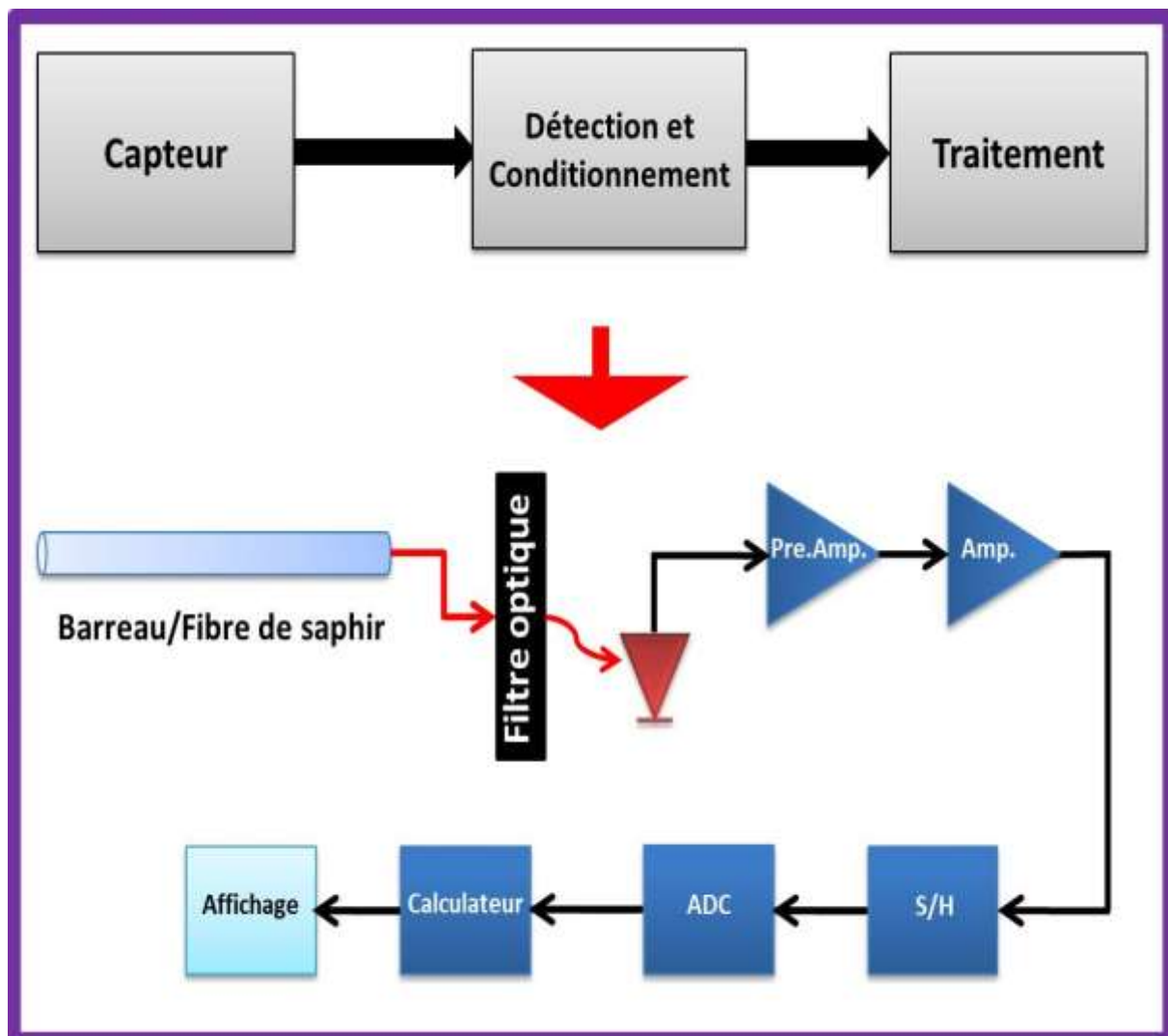


Figure V.5. Schéma du dispositif général de mesure de température développé dans le cadre de ce travail

Durant les premiers essais (Figure V.6) le premier élément qu'on a remarqué c'est le rayonnement important du capteur : le barreau de saphir collecte et transmet

énormément de rayonnement au photo-détecteur, ce qui provoque à chaque fois sa saturation. Ce qui nous a amené à utiliser un filtre optique pour atténuer ce flux.



Figure V.6. Les essais de mesure de température à travers l'utilisation de barreaux de saphirs de diamètre 3 mm en tant que détecteur de rayonnement

Toute la partie qui vient après le photo-détecteur jusqu'à l'échantillonnage représente ce qu'on appelle **conditionnement**. Son but est de présenter une tension stable représentative du signal à l'instant de l'échantillonnage, généralement on l'utilise dans le cas où la variation des signaux risque d'être importante pendant la durée de la conversion. Pour ce qui est de la partie amplification appelé aussi mise à l'échelle (scaling), elle est nécessaire surtout dans le cas où la plage du signal issue du capteur n'est pas convenable. Elle est indispensable afin de nous permettre d'utiliser toute la plage d'entrée du CAN (Convertisseur Analogique-Numérique).

Afin de pouvoir utiliser un ordinateur pour le traitement des données, ces dernières doivent être numérisées. Pour cela elles passent par deux étapes. La première c'est l'échantillonneur bloqueur, qui réalise l'échantillonnage du signal et qui doit satisfaire la condition de Nyquist $F_e \geq 2F_h$ (F_h fréquence haute de notre spectre). On pouvait aussi utiliser un filtre passe bas limitant la bande passante à la moitié de la fréquence d'échantillonnage. La deuxième étape c'est la conversion elle-même, cela a été réalisé grâce au convertisseur analogue-digitale (CAD).

Le dernier bloc de ce système c'est la partie traitement et visualisation. Deux choix ont été possibles, soit on utilise un microprocesseur, dans ce cas le système sera totalement indépendant soit un micro-ordinateur. Pour les deux choix le logiciel

était le même. La première partie du logiciel concerne l'étalonnage par rapport au corps noir, il fallait établir la constante de proportionnalité entre la luminance et le voltage délivré à la sortie de notre dispositif. Grâce à cette formule (linéaire) on pourra avoir la luminance pour chaque voltage obtenu et puis programmer la formule de Stefan-Boltzmann (Equation V.2) pour calculer la température du corps noir équivalent à cette luminance.

Pour que le système puisse calculer la température de n'importe quel corps et sachant que ce type de pyromètre donne la température vraie T_V équivalente à la température T d'un corps noir qui émet la même luminance totale que la surface étudiée au **coefficient d'émissivité** près, on va utiliser l'équation V.11 pour calculer la température vraie. Ces données ont été incorporées dans la carte d'acquisition et le logiciel réalisé pour cet effet afin de fournir directement la température sur PC.

V-2-3 Teste

Tout au long des phases de ces tests, les températures affichées par le système ont été comparées à un autre système industriel (pyromètre à radiation total) en variant la température. Pour générer et varier la température, un four résistif qui possède un équipement de contrôle thermique et régulation de température a été utilisé (Figure V.7). Le test a été effectué dans la plage de température 1000-1400°C sur un creuset de platine d'émissivité 0.25 (la valeur qu'il faut saisir pour chaque utilisation). Les résultats obtenus étaient exceptionnels (Tableau V.1) simplement avec un barreau non polis, ce qui ajoute à cette application une autre dimension (économique). La variation s'est faite en utilisant des pas de puissance variant de 1 à 4 (u.a), **la sensibilité du détecteur à chaque variation a été instantanée**. Les températures affichées par notre détecteur et celles affichées par le pyromètre industriel sont très proches. Des conditions particulières d'emploi peuvent nécessiter l'ajout de fonction supplémentaires comme par exemple la transmission à longue distance dans ce cas on va utiliser des fibres optiques qu'on va coupler avec notre fibre de saphir.

Conclusion

Nous avons montré que les barreaux qui ont été élaborés par la micro-pulling down peuvent être utilisés comme détecteur pour mesurer la température. Ils ont été utilisés sans aucun traitement thermique préalable, ce qui confirme les propriétés des cristaux bruts de tirage que nous avons présenté dans le chapitre précédent. L'originalité de cette méthode de mesure est l'utilisation de barreau de saphir brut de tirage comme élément actif pour le transfert du rayonnement dans le monocristal pour la mesure de la température. Une autre originalité de cette méthode est l'absence de fibre optique. Le barreau saphir n'a pas été couplé à une fibre optique pour le transfert du rayonnement et la mesure de la température. Ce qui constitue une flexibilité et un avantage considérable pour la conception du composant de mesure. La prochaine phase sera orientée vers le packaging et l'ingénierie du système pour concevoir le prototype commercial.

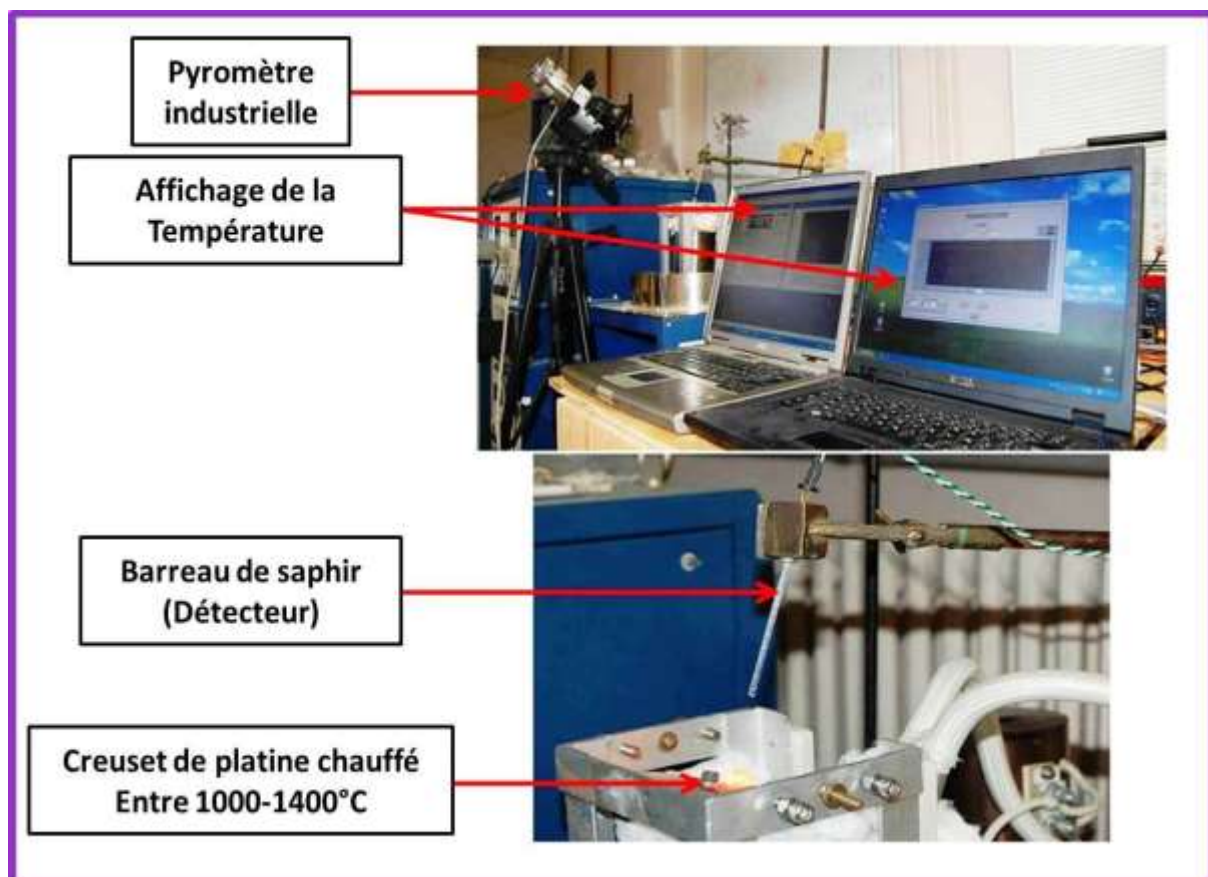


Figure V.7. Tests du dispositif de mesure de température

Tableau V.1. Comparaison entre les valeurs affichées par le pyromètre industriel et le dispositif utilisant le barreau de saphir comme élément actif.

| Puissance Générateur (u.a) | Température (°C) affichage Pyromètre Industrielle | Température (°C) Dispositif à barreau de saphir |
|---------------------------------------|--|--|
| 350 | 1011 | 1028 |
| 352 | 1022 | 1038 |
| 354 | 1040 | 1061 |
| 355 | 1045 | 1068 |
| 356 | 1047 | 1075 |
| 357 | 1058 | 1084 |
| 358 | 1064 | 1093 |
| 359 | 1076 | 1104 |
| 360 | 1081 | 1109 |
| 362 | 1100 | 1115 |
| 364 | 1118 | 1130 |
| 366 | 1128 | 1138 |
| 368 | 1143 | 1155 |
| 370 | 1155 | 1171 |
| 372 | 1167 | 1181 |
| 374 | 1183 | 1194 |
| 376 | 1200 | 1208 |
| 378 | 1210 | 1219 |
| 382 | 1235 | 1244 |
| 386 | 1262 | 1270 |
| 390 | 1300 | 1306 |
| 394 | 1315 | 1327 |
| 398 | 1346 | 1357 |

Conclusion générale

Ce travail de thèse a été consacré à l'étude des bulles dans des fibres et des barreaux de saphirs tirés par la méthode de la micro-pulling down (μ -PD) implantée au laboratoire LPCML UMR 5620 CNRS. Issue d'une problématique industrielle complexe en relation avec la formation des bulles, une étude expérimentale de création de bulle a été réalisée dans la zone fondue. Un dispositif expérimental spécifique adapté à la visualisation des bulles a ainsi été développé afin d'offrir les conditions nécessaires à une visualisation précise par vidéo rapide des bulles dispersées au passage dans la zone fondue. Cette étude à l'échelle de la taille d'une bulle et du temps de son oscillation a permis d'évaluer les conditions de son mouvement dans la zone fondue et de la pression exercée sur l'interface de cristallisation pour des conditions opératoires fixées.

Les analyses de la pénétration des bulles dans les barreaux de saphir ont permis de déterminer pour une plage étendue de conditions opératoires le temps nécessaire à l'incorporation d'une bulle dans le cristal et son interaction avec l'interface de cristallisation. En dépit de la complexité de la pénétration des bulles dans le cristal de saphir, l'analyse analytique de la vidéo montre que les hypothèses qui ont été proposées dans la bibliographie ne correspondent pas aux résultats que nous avons obtenus et surtout à la réalité des phénomènes observés. Nos résultats ont montré pour la première fois que l'incorporation de la bulle dans le cristal saphir passe par une phase primaire de vibration dans la zone fondue, l'amplitude de vibration augmente avec le temps suivie d'une deuxième phase qui correspond à la connexion de la bulle à l'interface de cristallisation, en provoquant sa déformation jusqu'à l'étranglement totale suivie de la pénétration dans le cristal. Ce constat nous a amené à considérer les mécanismes de pénétration des bulles à l'échelle de l'interface de cristallisation et la hauteur du ménisque de la zone fondue. Le phénomène d'incorporation des bulles est un phénomène qui se déroule pendant tout le processus de croissance de manière pratiquement stationnaire. L'analyse locale de la zone fondue a permis de montrer que l'incorporation des bulles dans le cristal se fait dans un milieu laminaire. La déformation de l'interface de cristallisation résultant de la pression par la bulle a été décrite par un modèle simple dans lequel les temps caractéristiques de la goutte ont été mesurés directement sur la caméra

vidéo. Ce résultat constitue une contribution originale à la description locale de la pénétration d'une bulle dans un cristal de saphir. A notre connaissance, c'est la première fois qu'on arrive à suivre directement le mouvement d'une bulle dans un liquide à des températures supérieures à 2000°C.

Une grande partie de cette thèse aussi a été dédiée à l'étude de la taille, de la densité, des distributions des bulles dans le saphir en fonction de la matière première de départ (poudre d'alumine ou craquelé) et des vitesses de tirage. Quelle que soit la nature de la charge primaire fondue dans le creuset, nous n'avons pas observé un effet sur la création et la distribution des bulles dans les cristaux tirés. La variation de la vitesse de tirage est en corrélation avec la dimension des bulles. Une augmentation de la vitesse de tirage provoquerait une diminution du diamètre des bulles et une augmentation correspondante de la densité. En revanche, nous avons enregistré des difficultés de tirage et de conservation d'un régime stationnaire de croissance pour des vitesses supérieures à 3 mm/min. Cette vitesse constitue une limite de l'équilibre d'échange de matière à l'interface de cristallisation. En plus de ces difficultés, la qualité des cristaux a été largement dégradé (perte de transparence, variation de diamètre et déconnection de la zone fondue). Un point reste obscur, il s'agit principalement de connaître la composition de gaz incorporé dans le cristal que nous envisagerons de mettre en œuvre dans la prochaine phase.

A la fin de cette étude, nous avons valorisé nos résultats par le développement d'un système de mesure de température à partir de barreau de saphir. Nous avons obtenu de très bons résultats. Le système développé dans le cadre de cette étude a permis d'avoir des mesures très précises, ce qui constitue un bon système de lecture que nous souhaiterions valoriser rapidement.

A la fin de cette étude, nous sommes en mesure de décrire les différents phénomènes qui interviennent au cours de l'incorporation des bulles dans le saphir cristallisé par la micro-pulling down. Nous avons enrichi la bibliographie par des données utiles qui peuvent être exploitées par la communauté scientifique et les industriels impliqués dans le saphir. La Figure A2 montre notre contribution au niveau des études des bulles, ce qui constitue un résultat encourageant pour cette thématique.

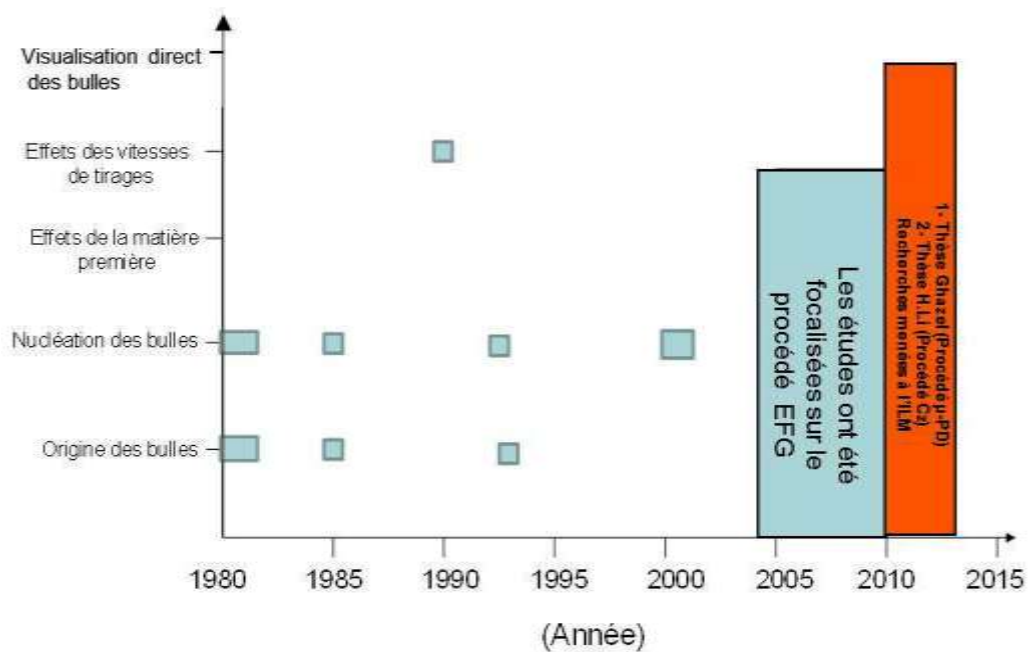


Figure A2. Principaux résultats bibliographiques concernant les bulles (Aucune étude n'avait été menée sur les bulles dans le saphir tiré par la technique micro-pulling down)

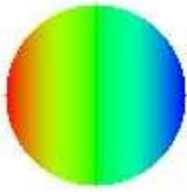
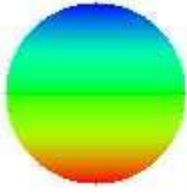
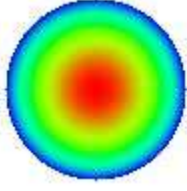
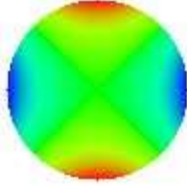
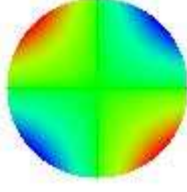
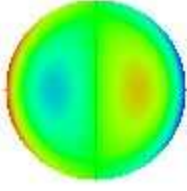
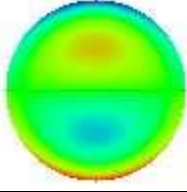
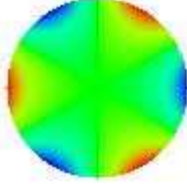

Annexe

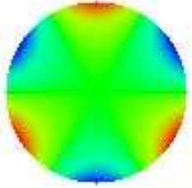
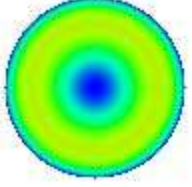
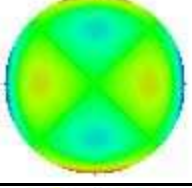
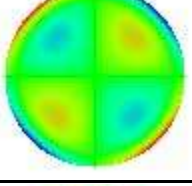
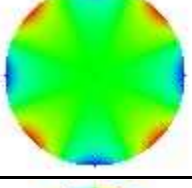
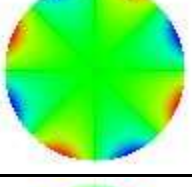
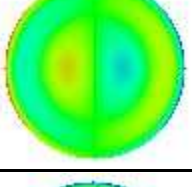
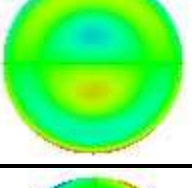

Annexe A : Front d'onde et polynômes de Zernike

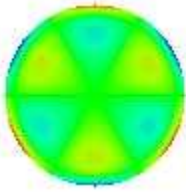
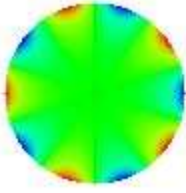
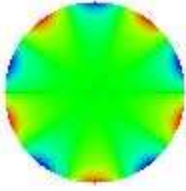
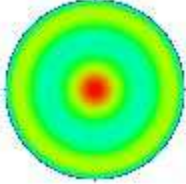
Le front d'onde est une construction théorique qui représente l'enveloppe des points en phase pour la valeur du champ électrique, qui est modifié par la propagation de la lumière. Ces points en phase sont situés à une même distance appelée chemin optique, parcourue par l'onde lumineuse depuis la source. Dans un cristal normal et dépourvu d'aberrations optiques, le front d'onde émergent est plat (les rayons émis depuis sont parallèles à la sortie du cristal car le chemin optique est identique). Dans un cristal qui présente des aberrations importantes les rayons émergents ne sont plus tout à fait parallèles, car le chemin optique est modifié. La différence générée est explicitée sous forme de cartes colorées, qui traduisent en image l'importance de ces aberrations optiques. Ces aberrations peuvent être décrites par des fonctions mathématiques appelées polynômes de Zernike. Ces fonctions correspondent globalement aux aberrations optiques qui déforment le front d'onde.

Le tableau A1 représente les polynômes de zernike et les principales aberrations. On remarque les propriétés de symétrie. Les polynômes W_1 , W_4 , W_{11} et W_{22} sont invariants par rotation (symétrie de révolution : leurs expressions ne dépendent que de r). Les autres polynômes présentent au moins un axe de symétrie et sont présents en deux "exemplaires" tournés l'un par rapport à l'autre d'un angle de 90° divisé par le nombre d'axes de symétries. Par exemple, W_5 et W_6 (astigmatisme) présentent deux axes de symétrie et sont tournés l'un par rapport à l'autre de 45° . Cette propriété de symétrie permet de reproduire, par combinaison linéaire des deux polynômes W_5 et W_6 , un astigmatisme orienté selon n'importe quel axe

Tableau A1. Polynômes de Zernike et principales aberrations. [\[SITE ASTROSURF\]](#)

| <i>n</i> du mode et aberration correspondante | Expression de $W_n(x,y)$ | Représentation |
|---|--------------------------|---|
| 1. Piston | 1 |  |
| 2. Inclinaison du front d'onde selon x (x tilt) | x |  |
| 3. Inclinaison selon y (y tilt) | y |  |
| 4. Défocalisation (defocus) | $2r^2-1$ |  |
| 5. Astigmatisme à 0° | x^2-y^2 |  |
| 6. Astigmatisme à 45° | $2xy$ |  |
| 7. Coma selon x | $(3r^2-2)x$ |  |
| 8. Coma selon y | $(3r^2-2)y$ |  |
| 9. Trefoil | $(x^2-3y^2)x$ |  |

| | | |
|-----------------------------|-------------------------------------|---|
| 10. Trefoil | $(3x^2-y^2)y$ |  |
| 11. Sphéricité | $6r^4-6r^2+1$ |  |
| 12. Astigmatisme secondaire | $4(x^4-y^4)-3(x^2-y^2)$ |  |
| 13. Astigmatisme secondaire | $(8r^2-6)xy$ |  |
| 14. Tetrafoil | $x^4+y^4-6x^2y^2$ |  |
| 15. Tetrafoil | $4(x^2-y^2)xy$ |  |
| 16 Coma secondaire | $(10r^4-12r^2+3)x$ |  |
| 17 Coma secondaire | $(10r^4-12r^2+3)y$ |  |
| 18 Trefoil secondaire | $(5x^4-10x^2y^2-15y^4-4x^2+12y^2)x$ |  |

| | | |
|--------------------------------------|-------------------------------------|--|
| 19 Trefoil secondaire | $(15x^4+10x^2y^2-5y^4-12x^2+4y^2)y$ |  |
| 20 Hexafoil | $(x^4-10x^2y^2+5y^4)x$ |  |
| 21 Hexafoil | $(5x^4-10x^2y^2+y^4)y$ |  |
| 22. Sphéricité secondaire (6° ordre) | $20r^6-30r^4+12r^2-1$ |  |

Annexe B : Listes des Figures

Introduction générale

Figure A1 Principaux résultats bibliographiques concernant les bulles (aucune étude n'a été menée sur les bulles dans le saphir tiré par la technique micro-pulling down)

Chapitre I

Figure I.1 Production mondiale d'alumine

Figure I.2 Séquences de transformations des hydroxydes d'aluminium vers la phase α (Al_2O_3 - α)

Figure I.3 Transformation topotactique de la boehmite en alumine γ

Figure I.4 Représentation du plan basal de l'alumine- α (réseau d'ions oxygène avec les ions aluminium en petits cercles pleins et les sites vides en petits carrés vides) et de ses directions cristallographiques principales

Figure I.5 Représentation de la maille primitive rhomboédrique de l'alumine- α (vecteurs de base a_i) et de la maille hexagonale (vecteurs de base A_i)

Figure I.6 Structure et la maille élémentaire d' Al_2O_3

Figure I.7 Saphir naturel a et b, Ruby naturel c, saphir synthétique d, et e

Figure I.8 Maille du corindon avec incorporation de cations chromogènes

Figure I.9 Transfert de charge et bande d'absorption responsable de la couleur bleu dans le saphir

Figure I.10 Principe de la méthode de Verneuil.

Figure I.11 Cristaux développés par la méthode de Verneuil.

Figure I.12 Principe de la méthode Czochralski.

Figure I.13 Principe de la méthode Kyropoulos (Boule de saphir non dopé et dopé Titane)

Figure I.14 Principe de la méthode Bridgman verticale.

- Figure I.15** (a) Méthode HEM ;(b) Boule de saphir (34 cm, 65 kg) après croissance et toujours dans le creuset ; (c) Boule de saphir (34 cm, 65 kg) après l'avoir extrait du creuset.
- Figure I.16** Principe de la méthode Stepanov.
- Figure I.17** Différents cristaux tirés par la méthode Stépanov.
- Figure I.18** Principe de la méthode de la zone flottante.
- Figure I.19** Principe de la méthode LHPG (Laser Heated Pedestal Growth).
- Figure I.20** Principe de la méthode EFG (Edge Defined Film Fed Growth).
- Figure I.21** Principe de la méthode GSM (Gradient Solidification Method).
- Figure I.22** Principe de la méthode NCS (Non Capillary Shaping).
- Figure I.23** Les étapes de croissance des cristaux par la méthode NCS en utilisant différentes formes de germes : (a) à l'aide d'un petit germe (b) à l'aide d'un gros germe. 1:bain fondu; 2:creuset; 3:ménisque, 4:filière; 5:cristal, 6:petit germe; 7:gros germe.
- Figure I.24** Principe de la méthode micro-pulling down.
- Figure I.25** Spectre de transmission du saphir (épaisseur 0.8 mm)
- Figure I.26** Application du saphir dans le domaine médical (a) Implantation dans le corps humain, (b) Vertèbre saphir (c) Les implants et les vis chirurgicales en saphir.
- Figure I.27** Saphir comme dôme de missile (Défense).
- Figure I.28** Chaîne de production et d'usinage du saphir.
- Figure I.29** Prix de l'iridium de 1992 à 2012.
- Figure I.30** Double utilisation des cristaux produits par Verneuil
- Figure I.31** Différence entre l'utilisation du craquelé et/ou poudre d'alumine
- Figure I.32** Prix actuelle des matières premières disponibles sur le marché
- Figure I.33** La répartition géographique mondiale de la production de saphir en octobre 2011 sur un total de 5,5 millions mm TIE
- Figure I.34** Prévision du marché des LED jusqu'à 2016

Figure I.35 Différents plans et axes du saphir

Chapitre II

Figure II.1 Principe de la goutte pendante (a) goutte pendante (b) connexion et visualisation du ménisque

Figure II.2 Machine de tirage μ -PD implantée au LPCML

Figure II.3 La machine de tirage μ -PD avec le système de control et de visualisation

Figure II.4 Diffractomètre RX utilisé dans le cadre de cette thèse

Figure II.5 Principe de l'analyse par spectrométrie de masse à décharge lumineuse

Figure II.6 Schéma de principe de la spectrométrie de Raman

Figure II.7 Spectrophotomètre de Raman LabRam Aramis HR

Figure II.8 Le microscope optique et le logiciel d'acquisition et de traitement utilisé dans l'étude des bulles

Figure II.9 L'environnement du logiciel utilisé avec le microscope

Figure II.10 Principe théorique de l'absorption

Figure II.11 Dispositif expérimental du spectromètre d'absorption

Figure II.12 Spectrophotomètre à double faisceaux Perkin Elmer Lambda 900

Figure II.13 Banc optique pour l'analyse de la qualité intrinsèque du saphir

Figure II.14 Schéma expérimentale de la mesure front d'onde

Figure II.15 Conventions utilisées ici pour la représentation des polynômes de Zernike : (a) Cercle de rayon unité. (b) Systèmes de coordonnées cartésiennes et polaires (c) Palette de couleurs utilisée pour la représentation du front d'onde

Figure II.16 Matière première (charge) utilisées pour le tirage du saphir par μ -PD (a) Alumine alpha ($Al_2O_3-\alpha$), (b) craquelé saphir

Figure II.17 Spectre RX sur poudre d'alumine alpha et sur du craquelé saphir. (a) Craquelé Verneuil, (b) craquelé Czochralski, (c) poudre alumine alpha ($Al_2O_3-\alpha$)

Chapitre III

- Figure III.1** Illustration schématique de la croissance cristalline par micro-pulling down (a) Phase initiale, rapprochement du germe du capillaire, (b) Connection du germe à la lèvre du capillaire et (c) Amorçage du tirage et obtention d'un ménisque et une interface de cristallisation plane
- Figure III.2** Endommagement d'un creuset d'iridium en raison de la surfusion du bain liquide.
- Figure III.3** Zone fondue, angle de contact et ménisque (h) lors du tirage par la méthode de la micropulling down (μ -PD).
- Figure III.4** Profile thermique dans le creuset d'iridium placé à l'intérieur de l'isolation thermique en alumine. $P=12Kw$ et $T_{max} = 2350^{\circ}C$.
- Figure III.5** Profil de l'écoulement du fluide dans le cas de la convection naturelle (a) et les convections Marangoni (b).
- Figure III.6** Comparaison des résultats expérimentaux et de la simulation numérique des températures dans la partie conique du creuset d'iridium (a) profil de température, (b) région de mesure
- Figure III.7** Distribution de la température à l'échelle tridimensionnel dans deux types d'after heater . (a) cas d'un after heater avec une seule fenêtre et (b) trois fenêtres.
- Figure III.8** Positionnement du creuset dans l'inducteur. La position idéale correspond à un creuset au même niveau que la première spire (vers la partie haut)
- Figure III.9** Gradient de température dans la construction céramique (isolation thermique autour du creuset)
- Figure III.10** Enregistrement de deux bulles statiques dans la zone fondue
- Figure III.11** Suivi des trajectoires de deux bulles par caméra CCD dans la zone fondue et lors de la phase d'incorporation dans le cristal
- Figure III.12** Schéma de la déformation de l'interface de cristallisation à partir de l'impact avec la bulle jusqu'à la limite de pénétration de la bulle dans le cristal (l'épaisseur de la couche du liquide est exagéré.(a) régime proche de l'équilibre, (b) Mouvement d'une bulle lors de l'oscillation, (c) Déformation maximum de l'interface de cristallisation.
- Figure III.13** Les différentes forces agissant sur une bulle de gaz dans un liquide

- Figure III.14** Effet d'une bulle de gaz sur le front de solidification (Déformation locale de l'interface)
- Figure III.15** Bulles qui ségrègent périodiquement sur la périphérie du barreau de saphir (La distribution des bulles est régulière)
- Figure III.16** Mouvement de rotation de la bulle autour de son axe

Chapitre IV

- Figure IV.1** Creuset d'iridium utilisé dans le cadre du programme de la thèse
- Figure IV.2** Isolation thermique autour du creuset d'iridium
- Figure IV.3** Variation de la hauteur du ménisque en fonction de la vitesse de tirage (v) $v=0.75\text{mm/min}$, (b) $v= 1.5 \text{ mm/min}$ and (c) $v= 2\text{mm/min}$
- Figure IV.4** Présentation de l'angle de croissance correspondant à un état stationnaire
- Figure IV.5** Description schématique de la hauteur du ménisque et du diamètre du cristal en fonction des vitesses de tirage. (a) $v=1.5\text{mm/min}$ (b) $v=2\text{mm/min}$ (c)vitesse rapide à la déconnection
- Figure IV.6** Diamètre du cristal en fonction de la vitesse de tirage (diamètre capillaire=3 mm)
- Figure IV.7** Cristaux saphir bruts de tirage en fonction de la vitesse de croissance
- Figure IV.8** Spectres Raman de barreaux de saphir en fonction des différentes vitesses de tirage
- Figure IV.9** Format du barreau de saphir circulaire en bon accord avec le format du capillaire ($v_{\text{tirage}}=1\text{mm/min}$)
- Figure IV.10** Facettes dans le saphir tiré avec une vitesse rapide ($v=2.5\text{mm/min}$)
- Figure IV.11** Barreaux saphir tiré avec une vitesse de tirage rapide ($v_{\text{tirage}}=3\text{mm/min}$)
- Figure IV.12** Spectres de diffraction RX à la température ambiante de cristaux saphir tirés avec différentes vitesses de croissance. (a) $v=0.25\text{mm/min}$, (b) $v=0.5\text{mm/min}$, (c)= 1mm/min , (d)= 2mm/min

- Figure IV.13** Wafers de saphir de diamètre 3 mm collés sur des verres pour polissage optique. Les wafers ont été référencés en fonction de la vitesse de tirage et le positionnement dans le barreau de saphir (Début, Milieu, Fin)
- Figure IV.14** Observation des bulles sur la surface latérale d'un barreau saphir de diamètre 3 mm. Différentes régions le long de l'axe de tirage ont été analysées
- Figure IV.15** Image 3D montrant l'alignement périodique des bulles le long de la direction de tirage ($v_{\text{tirage}} = 1 \text{ mm/min}$).
- Figure IV.16** Distribution des bulles sur la surface latérale du saphir en fonction de la vitesse de tirage (v). (a) $v=0.5 \text{ mm/min}$, (b) $v=0.75 \text{ mm/min}$, (c) $v=1 \text{ mm/min}$, (d) $v=1.5 \text{ mm/min}$, (e) $v=2 \text{ mm/min}$, (f) $v=2.5 \text{ mm/min}$
- Figure IV.17** Bulles allongée le long de l'axe de croissance ($v=1.5 \text{ mm/min}$)
- Figure IV.18** Effet de la vitesse de tirage sur la distribution des bulles dans les barreaux saphir
- Figure IV.19** Evolution de la densité des bulles en fonction des vitesses de tirage
- Figure IV.20** Variation de la taille des bulles (diamètre) en fonction des vitesses de tirage
- Figure IV.21** Bulles piégées sur les facettes. Les intersections sont des sites de propagation des bulles dans le cristal
- Figure IV.22** Mesure de la transmission dans le domaine de l'infrarouge en fonction de la vitesse de tirage.
- Figure IV.23** Spectre d'absorption des barreaux de saphir tirés avec différentes vitesses de tirage
- Figure IV.24** Faisceau laser (He/Ne, $P=0.95 \text{ mW}$) prise par caméra CCD. (a) air, (b) $v_{\text{tirage}} = 1 \text{ mm/min}$, (c) $v_{\text{tirage}} = 2 \text{ mm/min}$
- Figure IV.25** Front d'onde mesuré sur un barreau de saphir de longueur 60 mm et de diamètre 3 mm tiré en régime stationnaire avec une interface plane ($V = 1000 \text{ } \mu\text{m/min}$) (a) Mesure du profil du front d'onde lors de la propagation du laser dans le centre du barreau (b) Mesure du profil du front d'onde lors de la propagation du laser dans une zone contenant des bulles (près de la périphérie) (c) Histogramme des coefficients de Zernike obtenue à partir du profil de front d'onde a. (d) Histogramme des coefficients de Zernike obtenue à partir du profil de front d'onde b.

- Figure IV.26** Comparaison des deux procédés de tirage de préformage (a)- μ -PD, (b) EFG
- Figure IV.27** Saphir cristallisé par μ -PD (a) et l'EFG (b). Vitesse de tirage 1mm/min
- Figure IV.28** Bulles dans les cristaux saphir tirés par μ -PD et l'EFG
- Figure IV.29** Variation de la densité des bulles en fonction du procédé de tirage

Chapitre V

- Figure V.1** Le rayonnement thermique dans le spectre électromagnétique
- Figure V.2** Luminance d'un corps noir en fonction de la température et de la longueur d'onde
- Figure V.3** Propriétés optiques d'un matériau
- Figure V.4** Barreaux de saphir et les supports utilisés dans cette application
- Figure V.5** Schéma du dispositif général du pyromètre développé dans le cadre de ce travail
- Figure V.6** Les essais de mesure de température à travers l'utilisation de barreaux de saphir de diamètre 3 mm en tant que détecteur de rayonnement
- Figure V.7** Testes du dispositif de mesure de température

Conclusion générale

- Figure A2** Principaux résultats bibliographiques concernant les bulles (Aucune étude n'a été menée sur les bulles dans le saphir tiré par la technique micro-pulling down)

Bibliographie

B

[Bagdasarov-80] Bagdasarov, S. K.; Okinshevich, V. V.; Kholov, A. *Phys. Status Solidi* 1980, 58, 317.

[Bagdasarov-98] Bagdasarov, Kh. S. ISCGT-1, Beatenberg, Switzerland, September 5–16, 1998; p 608.

[Bariand-85] Bariand P, Poirot J.P. *Larousse des pierres précieuses*, Larousse, 1985, p.284.

[Borodin83]^A Borodin V., Steriopolo T., Tatarchenko V., Yalovets T. Improving the process of Shaped_ Saphir Growth *Izvestiya Akademii Nauk SSSR, Seriya Fizicheskaya*, 1983, Vol. 47, No.2, P.368_374.

[Borodin-83]^B Borodin V., Steriopolo T., Tatarchenko V., Yalovets T. Effects of Growth Conditions on the Actual Structures of Profiled Sapphire Crystals *Izvestiya Akademii Nauk SSSR, seriya Fizicheskaya*, 1983, Vol. 4,9 No. 12, P. 2380_2385.

[Borodin-83]^C Borodin V., Steriopolo T., Tatarchenko V., Chernyshova, Yalovets T. Production of Sapphire Tubes for High_pressure Sodium L amps Using the Stepanov Method at High Rates of Growth *Crystal Research and Technology*, 1983, Vol, 20, P.159_166

[Bridgman-41] Bridgman P, *Proc.Amer.Acd.Scie*, 1941, vol.60, p.305.

[Bunoiu-03] Bunoiu.O, *Influence des conditions hydrodynamiques et thermodynamiques sur la répartition des microbulles dans le saphir préformé*, p.21-26. Thèse de doctorat Institut Polytechnique de Grenoble, 2003.

[Bunoiu-05] Bunoiu, O. M.; Nicoara, I.; Santaller, J. L.; Theodore, F.; Duffar, T. *Cryst. Res. Technol.* 2005, 40, 852.

[Bunoiu-10] Bunoiu, O. M.; Duffar, T.; Nicoara, I. *Prog. Cryst. Growth Charact. Mater.* 2010, 56, 123.

C

[Chalmers-72] Chalmers Labelle MLavsky *Journal of crystal growth* (13/14) (1971) 84-87

[Chandra-01] Khattak C, Schmid F, Growth of the world's largest sapphire crystals *Journal of Crystal Growth*, 2001, vol.225, p.572–579.

[Chernov-76] Chernov, A. A.; Temkin, D. T.; Melinkova, A. M. *Kristallografia* 1976, 21, 652.

[Cockayne-67] Cockayne B, Chesswas M, Gasson D, Single Crystal Growth of sapphire, *Journal of Material Science*, 1967, vol.2, p.7-11.

D

[Duffar-01] Duffar T., P. Dusserre, N. Giacometti, K.W. Benz, M. Fiederle, J.C. Launay, E. Dieguez, G. Roosen, *Acta Astronautica* 48 (2–3) (2001) 157.

[Duffar-10] Duffar T. *Crystal Growth Processes Based on Capillarity*, John Wiley & Sons, New York, 2010, p.299.

E

[E.A.Ghezal-12]^A Ghezal E.A., Li, H. ; Nehari, A. ; Alombert-Goget, G.; Brenier, A.; Lebbou, K.; Joubert, M.F. ; Soltani, M.T *Crystal Growth & Design*. 2012; pp 4098–4103

[E.A.Ghezal-12]^B Ghezal, E.A.; Nehari, A; Lebbou, K.; Duffar, T. *Crystal Growth & Design*. 2012; pp 5715–5719

F

[Fang-10] Fang H.S., Yan Z.W., Bourret-Courchesne E.D., *Crystal Growth & Design*. 2010; pp 121-129

[Feigelson-84] Feigelson R.S., Kway W.L. and Route R.K. *Proc. SPIE*, 1984, vol.484, p.133.

[Fejer-84] Fejer M., Nightingale J.L., Magel G.A., Byer R.L., *Rev. Sci. Instrum*, 1984, vol.618, p.55.

[Foulon-95] Foulon G. Brenier A. Ferriol M. Cohen-Adad M.T. Boulon G. *Chem. Physics Letters*, 1995, vol.245, p.555.

[Fritsch-87] Fritsch E., Rossmann G.R, An update on colors in gems. Part 1: Introduction and colors caused by dispersed metal ions, *Gems and Gemmology*, 1987, vol.23, n°3, p.126-139.

[Fritsch-88] Fritsch E., Rossmann G.R, An update on colors in gems.

[Fukuda-07] Fukuda T., *Shaped Crystals, Growth by Micro-Pulling- Down Technique Advances IN materials Research* 8, 2007, p.27-33.

H

[Handbook-68]. *Handbook of Chemistry and Physics*, 49TH Edition (1968-1969), p.B-173.

[Harris-92] Harris, *Infrared Window and Dome Materials*, SPIE Optical Engineering Press, 1992, vol.10, p.29.

[Horowitz-93] Horowitz A, Biderman S, Gazit D, Einav Y, Ben-Amar G, Weiss M 1993 The growth of dome-shaped sapphire crystals by the gradient solidification method (GSM). *J. Cryst. Growth* **128**, 824-8

[Hou-91] Hou, Yin Chun *Recent trends in crystal growth* , book Edited by P.Ramasamy – Ana University , Madras, 2 (1991) 329

I

[Ivantsov-94] Ivantsov V., Antonov P. Gaseous Inclusions in shaped Al_2O_3 , Their Features and Elimination *Izvestiya Akademii Nauk SSSR, Seriya Fizicheskaya*, 1994, Vol. 58, No. 9, P.1482_1486.

J

[Jegorov-47] Jegorov et al *Izvestiya Akademii Nauk SSSR , Seriya Fizicheskaya*, 1974, Vol. 43, P. 1947.

[Jindra-87] Jindra J., Manek B. Multiple Growth of Profiled Sapphire Crystals *Journal of Crystal Growth* , 1987, Vol, 82, P. 100_105.

K

[Kapitza-28] P. Kapitza, Proc. Roy. Soc.(London)A119 (1928) 358.

[Kasper-72] Kasper J.S., Lonsdale K., International Tables for X-ray crystallography, 1972, vol.II.

[Khattak-01]^A Khattak C, Schmid F, Growth of World's largest Sapphire Crystals, Journal of Crystal Growth, 2001, vol.225, p.572-579.

[Khattak-01]^B Khattak, C. P.; Schmid, F. J. Cryst. Growth 2001, 225, 572

[Kurlov-97] Kurlov, The Noncapillary shapping (NCS) Method : a new method of crystal growth. Journal of crystal growth, 1997, vol.179, p.168-174.

L

[Lebou-00] Lebbou K, Mater Research Bull, 2000, vol.35, p.1277.

[Lebbou-10] Kurlov V.N., Abrosimov N.V., Rossolenko S.N., LEBBOU K., Shaped crystal growth Book, Wiley publisher, Editor Thierry Dufar, publié en 2010

[Lee-85] Lee C.H., Kröger F.A. Electrical conductivity of polycrystalline Al₂O₃ doped with silicon. Journal of the American Ceramic Society, 1985, vol.68, n°.2, p.92–99.

[Lejus-64] Lejus A.M., Sur la formation à haute température de spinelles non stoechiométriques et de phases dérivées dans plusieurs systèmes d'oxydes à base d'alumine et dans le système alumine-nitruure d'aluminium', Thèse de Doctorat, Paris (1964), Rev. Hautes Températures et Refractaires, 1964, vol.1, p.53.

[Lippens-61] B.C. Lippens, Structure and Texture of Aluminas. Thèse, Delft, Pays-bas, (1961).

M

[Marcilly-03] Marcilly C., Catalyse acido-basique, Application au raffinage et à la pétrochimie Ed Technip, 2003, p.844.

[Modest-93] Modest M.F, 'Radiative heat transfer', McGraw-Hill International Editions, 1993

[Müller-04] Müller G, Métois J, Rudolph P, Crystal Growth - From Fundamentals to Technology, Elsevier, 2004, p.259

[Musatov-76] Musatov M., Belevtseva I. Large Corundum Crystals of high Optical Quality Izvestiya Akademii Nauk SSSR, Neorganicheskie Materialy, 1976 , Vol. 12, No. 2,P. 358_359.

[Musatov-77] Musatov M. Causes of Bubble Formation in Corundum Crystals Izvestiya Akademii Nauk SSSR, Neorganicheskie Materialt, 1977, Vol . 15, No. 10, P. 1806_1810.

N

[Nicoara-76] Nicoara I., O.M.Bunoiu, D.Vizman, J. Cryst. Growth 287 (2006) 291.

[Nicoara-90] Nicoara I., Nicoara D., Sofonea V. Viod formation and distrubitionin shaped sapphire crystals Journal of Crystal Growth, 1990, Vol. 104, P. 169_174.

[Notari-96] Notari, : Le saphir Padparadscha, Diplôme Universitaire de Gemmologie, Nantes, 1996.

[Nubling-97] Nubling R., Harrington J, Optical properties of single crystal sapphire fibers

O

[O'Hara-68] O'Hara S., Some Interface Growth, features of Czochralski Sapphire Crystals Journal of CRYSTAL growth, 1968, Vol.2 ,P. 145_148.

P

[Paskova-99] Paskova T, Svedberg E.B, Henry A, et al, Physica Scr, 1999, vol.T79, p.67-71.

[Pfann-58] Pfann W.G., "Zone melting", J.Wiley Inc, (New. York) (1958)

[Pishchik-72] Pishchik V Monokritally i Tekhnika,1972, No .5 , p .26 .

[Popov-59] Popov S. K, Growing Synthetic Corundum as Rods and Boules in Growth of Crystals, English translation by Consultants Bureau, New York, 1959, vol.2, p.103-135.

R

[Rempel-99] Rempel, A. W.; Worster, M. G. The interaction between a particle and an advancing solidification front. J. Cryst. Growth 1999, 205, 427.

[Rempel-01] Rempel, A. W.; Worster, M. G. Particle trapping at an advancing solidification front with interface curvature effects. J. Cryst. Growth 2001, 223, 420.

Crystal Growth & Design 5719

[Repellin-90] Repellin Y, Husson E. Mat. Res. Bull. Etudes structurales d'alumines de transition I, 1990, vol 25, p.611.

[Repko-77] Repko A, Izvestiya Akademii Nauk SSSR, Neorganicheskie Materialy, 1977, Vol.13, p, 149.

[Ricard-75] Ricard J. Brevet 2321326 « procédé de fabrication en continu de monocristaux préformés », Aout (1975)

[Ricard-83] Ricard J Brevet 4565600, Processes for the continuous preparation of single crystals», Mai 1983.

S

[Samanta-11] Samanta, G.; Yeckel, A.; Daggolu, P.; Fang, H.; Bourret- Courchesne, E. D.; Derby, J. J. Analysis of the limits for sapphire growth in a micro-pulling down-system. J. Cryst. Growth 2011, 335, 148.

[Satunkin-76] Satunkin G., Tatarchenko V., Tseitlin E. Imperfection in Shaped Sapphire Single Crystals Izvestiya Akademii Nauk SSSR, seriya Fizicheskaya, 1976, Vol . 40, No. 7, P. 1492_1498.

[Sen-97] Sen, S.; Dhindaw, B. K.; Stefanescu, D. M.; Catalina, A.; Curreri, P. A. Melt convection effects on the critical velocity of particle engulfment. J. Cryst. Growth 1997, 173, 574.

[Stepanov-65] Stepanov A.V, Tsivinskii S.V, Sov.PHysics Solid State, 1965, vol.8, p.148.

[Stokes-1880] Stokes, G. G. Mathematical and Physical Papers, I; Cambridge University Press: London, 1880.

T

[Tagaki-77] Tagaki K., M.Ishii Journal of Material Science 12 (1977) 517

[Tatarchenko-80] Tatarchenko V ., Yalovets T., Satunkin G. Defects in Shaped Sapphire Crystals Journal of Crystal Growth, 1980, Vol .50. 335_340.

[Tatarchenko-05] Tatarchenko V.A., Sapphire crystal growth Bulk crystal growth of electronic, Optical and optoelectronics Materials, Book edited by P.Copper , John Wiley & sons, Ltd (2005).

[Theodore-98] Theodore F., Préformage de cristaux de saphir optique. Optimisation de la croissance hors fissuration par simulation numérique du problème thermomécanique, p.53. Thèse : Génie des Matériaux : Grenoble : 1998.

W

[Wada-80] Wada K., K.Hoshikawa Journal of crystal growth 50 (1980) 151

[Wefers-02] Wefers K. and Misra C., Alcoa Laboratories, M. Digne, P. Sautet, P. Raybaud, H. Toulhoat and E. Artacho, J. Phys. Chem. 2002, vol.B106, p.5155.

Y

[Yole-11] Sapphire Market 2011 Yole developpement

[Yolovets-99] Yolovets T., Gurjiyants P., Kurlov V, Theodore F. One of the possibilities to improve optical Quality of As Grown Shaped Sapphire Crystals. Crystal Research and Technology, 1999, Vol. 34, No. 7, p. 821-824.

Z

[Zatulovskii-85] Zatulovskii L., Pel'ts B., Berezina I., Kravetskii D., Aver'yanov V ., Alishoev A. Quality Characteristics and Extended Applications for Profiled Sapphire Crystals made from various Initial Materials Izvestiya Akademii Nauk SSSR, seriya Fizicheskaya, 1985, Vol 49 ,No. 12, P. 2393_2397.

[Zhou-91] Zhou R.S, Snyder R.L. Acta Cryst, Structures and transformation mechanisms of the transition alumina, 1991, vol.B47, p.617.

Site Web

[Site Aluminium Institute]. International Aluminium Institute

<http://world-aluminium.org/Downloads/Publications/Most+recent>.

[Site Astrosurf] Site internet de Astrosurf

<http://www.astrosurf.com/tests/roddier/zernike.html>

[Site cradley-crystals] Site internet de cradley, " Methods of Growth "

<http://www.cradley-crystals.com>

[Site ebullion] Site internet ebullion

<http://www.ebullionguide.com>

[Site Insaco] Site internet de Insaco, "Sapphire",

http://www.insaco.com/MatPages/mat_display.asp?M=Sapphire

[Site MT Berlin- Sapphire] Site internet de MT Berlin, "Sapphire",

http://www.mt-berlin.com/frames_cryst/crystals_frameset1.htm.

[Site opt.indiana] [Site of School of optometry Indiana university](#)

<http://www.opt.indiana.edu/>

[Site Red Optronics- Sapphire] Site internet de Red Optronics, "Sapphire crystals",

<http://www.redoptronics.com/Sapphire-crystal.html>.

[Site Roditi-Sapphire] Site internet de Roditi, "Sapphire properties",

<http://www.roditi.com/SingleCrystal/Sapphire/Properties.html> .

[Site RSA] Site internet RSA le Rubis

<http://www.rubisrsa.com>

ملخص

تعد تقنية السحب البلوري الى الأسفل من أهم التقنيات حيث تسمح بنمو بلورات ذات أشكال خاصة قريبة الأبعاد من وجهة نظر مهنيتها واستعمالاتها. في الواقع، تأثير القوى السطحية لمخرج البوتقة يضع واجهة التبلور الفاصلة بين السائل والصلب في وضعية مرنة تسمح بتعيين ثوابت النمو البلوري، وبالتحديد سرعة السحب ودرجة حرارته. تتميز هذه التقنية بميزات ايجابية معتبرة بالنسبة للحاجيات الصناعية لمادة السفير (ثالث أكسيد الألمنيوم) و التي لا يمكن تليبيتها باستعمال بقية تقنيات النمو البلوري المعروفة. لكن بلورات السفير تحتوي أحيانا على عيوب خاصة، تأخذ شكل فقاعات، ذات أقطار تتراوح بين الميكروميتر وبعض عشرات من الميكرو متر، تؤثر على الخصائص الفيزيائية والكيميائية، وتحط من جودتها الضوئية. من أجل هذا قدمت فرضيات لدراسة الفقاعات، لكنها اظهرت على الأرجح بعض التناقضات مع تجارب اعتمدها، جعلت من الصعوبة بمكان السيطرة على كل العوامل والثوابت. تجارب نوعية عديدة في البلورة بطريقة السحب الى الأسفل، كيفت باستعمال طرق التصوير، و طورت بعرض الشروط اللازمة من أجل تحسين دقة ملاحظة الفقاعات في المنطقة المنصهرة ودخول ظاهرة تحريك الموائع المحلي داخل السائل على مستوى مخرج البوتقة، وذلك من خلال شريط الفيديو السريع. التحليل المحلي للفقاعات في المنطقة المنصهرة على سلم جبهة التجمد، سمحت لنا بتحديد آلية دخول الفقاعات داخل البلور. أعطت هذه الدراسة مساهمة أصلية لوصف اختراق الفقاعات للتدفق أو السيلان المنتظم. السحب المنفذ بتقنية السحب البلوري الى الأسفل تسمح لنا بدراسة تأثير المادة الأولية وسرع النمو على توزيع وكثافة حجم الفقاعات. وبينت أن المادة الأولية المبتدأ بها ليس لها تأثير على الفقاعات. من ناحية أخرى، سرعة السحب تؤثر بحساسية على الفقاعات، بحيث أن الزيادة في هذه السرعة تسبب النقص في حجم الفقاعات و الزيادة في كثافتها. تحت ضوء هذه الدراسة، قمنا بتطوير نموذج لقياس درجات الحرارة العالية لقاعدة السفير والتي أكدت اتقان العملية و أيضا مكنت من الحصول على جودة في النوعية الضوئية للبلورات المنتجة.

كلمات المفتاح: السفير، السحب، تقنية السحب البلوري الى الأسفل، التصوير، البلورات، الفقاعات، السيلان الناظمي، الاختراقات، قياس، درجة الحرارة.

Résumé

La technique de la micro-pulling down (μ -PD) permet de faire croître des cristaux de géométrie particulière proche des dimensions fonctionnelles. En effet, l'effet capillaire impose une interface de cristallisation liquide-solide avec une flexibilité de modification des paramètres de croissance cristalline, en particulier la vitesse et la puissance de tirage. Cette technique constitue un avantage considérable pour les besoins industriels en saphir qui sont difficile à satisfaire par les méthodes de croissance déjà en service. Toutefois, les cristaux saphir présentent des défauts particuliers, sous la forme de bulles, de diamètre variant du micromètre à quelques dizaines de micromètres, qui influencent les propriétés physico-chimiques et dégradent les performances optiques. Des hypothèses ont été avancées sur l'étude des bulles, mais des contradictions apparaissent vraisemblablement basées sur des expériences pour lesquelles tous les paramètres sont difficiles à contrôler.

Des expériences spécifiques de cristallisation par la technique micro-pulling down ont été adaptées à l'utilisation de l'imagerie ont été ainsi développées pour offrir les conditions nécessaires à une observation précise par vidéo rapide des bulles dans la zone fondue et l'accès à l'hydrodynamique locale dans le liquide à la sortie du capillaire. L'analyse locale des bulles dans la zone liquide à l'échelle du front de solidification a permis d'identifier le mécanisme d'incorporation des bulles dans le cristal. Cette étude constitue une contribution originale à la description de la pénétration des bulles dans un écoulement laminaire.

Les tirages effectués par μ -PD ont permis d'étudier l'influence de la matière première et des vitesses de croissance sur la distribution, la densité et la taille des bulles. La matière première de départ n'a pas d'effet sur les bulles. En revanche, la vitesse de tirage affecte sensiblement les bulles. L'augmentation de la vitesse provoque une diminution de la taille des bulles et une augmentation de la densité.

Dans le cadre de cette étude, un prototype de mesure de haute température à base de saphir a été développé. Il confirme la maîtrise du procédé et la bonne qualité optique des cristaux élaborés.

Mots clés : Saphir, μ -PD, Tirage, Cristaux, Imagerie, Bulles, Laminaire, Incorporation, Mesure, Température