



HAL
open science

Impact des conditions de cristallisation sur les défauts et les contraintes résiduelles dans le saphir et cristallisation par μ -PD de fibres de grenats YAG-dopées Ce pour la physique des hautes énergies

Rekia Bouaita

► To cite this version:

Rekia Bouaita. Impact des conditions de cristallisation sur les défauts et les contraintes résiduelles dans le saphir et cristallisation par μ -PD de fibres de grenats YAG-dopées Ce pour la physique des hautes énergies. Cristallographie. Université de Lyon; Université Badji Mokhtar-Annaba, 2019. Français. NNT : 2019LYSE1212 . tel-02440657

HAL Id: tel-02440657

<https://theses.hal.science/tel-02440657v1>

Submitted on 15 Jan 2020

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



Université Badji Mokhtar
Annaba



N°d'ordre NNT : 2019LYSE1212

THESE DE DOCTORAT EN COTUTELLE

Présentée pour l'obtention du grade de

Docteur de l'Université Claude Bernard Lyon 1

Et de

l'Université Badji Mokhtar Annaba

Spécialité Chimie, N° ED 206

Soutenue publiquement le 20 octobre 2019 par

Rekia BOUAITA

**Impact des conditions de cristallisation sur les défauts
et les contraintes résiduelles dans le saphir et cristallisation
par μ -PD de fibres de grenats YAG-dopées Ce pour la physique
des hautes énergies**

Directeurs de thèse :

Kheirreddine LEBBOU
Mostepha BENCHIHEUB

Devant le jury composé de :

Dominique Luneau	Professeur	Université Lyon 1	Président
Abdou Djouadi	Professeur	Université de Nantes	Rapporteur
Faiza Mokhtari	M.C.A	U.S.T.H.B Bab Ezzouar	Rapporteure
Elhadj Ahmed Ghezal	M.C.A	U.Z.A Djelfa	Examineur
Lebbou Kheirreddine	DR CNRS	Université Lyon 1	Directeur de thèse
Mostepha Benchiheub	Professeur	U.B.M Annaba	Directeur de thèse

A mes parents

Remerciement

Dans le cadre d'une thèse **Cotutelle** avec l'université Badji Mokhtar à Annaba, Algérie, mes travaux de recherche présentés dans ce mémoire ont été menés à l'Institut Lumière Matière (iLM) UMR 5306 CNRS, dans l'équipe Luminescence, à l'université Claude Bernard Lyon1.

Je tiens à remercier le directeur du laboratoire, Monsieur **Philippe Dugourd** de m'avoir accueilli à l'iLM.

Je tiens particulièrement à adresser mes remerciements aux membres de jury. Je remercie Monsieur **Dominique Lunneau** qui a accepté de présider ce jury. Je tiens à remercier également Messieurs **Abdou Djouadi** et Madame **Faiza Mokhtari** qui ont rapporté le travail de cette thèse avec beaucoup de minutie, ce qui m'a permis d'approfondir mes travaux et d'avoir plus de perspectives. Mes remerciements vont également à Monsieur **Elhadj Ahmed Ghezal** qui a examiné ces travaux avec rigueur.

Ces travaux de thèse n'auraient pas été possibles sans la direction et le soutien de Monsieur **Kheirreddine Lebbou**. Il a été très impliqué dans ce projet de thèse. Je tiens à le remercier pour toutes ces années de collaboration constructives et du soutien humain ainsi que sa disponibilité.

Je remercie Monsieur **Christophe Dujardin** responsable de l'équipe luminescence de son accueil très chaleureux.

Je tiens aussi à remercier le professeur **CAGNOLI Gianpietro** de l'ILM pour les discussions très précieuses dans le domaine des ondes gravitationnelles.

Je tiens aussi à remercier mes collègues de la république Tchèque (**Martin Nikl** et **Jan Pechal**) pour l'accueil très chaleureux lors de mon séjour à l'Institute of Physics à Prague.

Je remercie aussi nos collègues Ukrainiens (**Oleg Sidletskiy**, et **Denys Kofanov**) du Department of Crystal Growth Technology, Institute for Scintillation Materials, NAS of Ukraine pour leurs collaborations dans le domaine des fibres scintillatrices et j'espère pouvoir collaborer avec eux pour de futurs travaux.

Mes remerciements vont aussi à madame **Patricia Jeandel**, **Hugues Cabane** et **Marc Dumortier** de la plateforme Cristalinnov pour leurs collaborations dans la découpe et le polissage du saphir.

Je remercie **la société RSA** Le Rubis pour la fourniture des germes de saphir et de la matière première d'alumine.

J'exprime toute ma reconnaissance envers Monsieur **Guillaume Alombert-Goget** pour sa grande disponibilité et sa forte implication aussi bien sur les aspects scientifiques et techniques que sur l'aspect humain. Un grand remerciement à tous les membres du laboratoire ILM, en particuliers les membres de mon équipe Monsieur **Abdeldjelil Nehari** et **Omar Benamara** pour leurs conseils, leurs soutiens et leurs encouragements ainsi que le temps passé ensemble durant ces années. Je remercie Monsieur **George Boulon**, Professeur émérite à UCBL, pour le temps qu'il m'a consacré dans la correction de ce manuscrit de thèse.

Je remercie mon directeur de thèse côté Algérien Monsieur **Mostepha Benchiheb** et mon ancien directeur de thèse Monsieur **Soliman Belkahla** pour leurs soutiens et leurs encouragements.

Merci aux autres personnes que j'ai pu côtoyer à l'ILM, professeurs, maître de conférences, chercheurs, ingénieurs, techniciens, postdoc, doctorants, visiteurs, stagiaires.

Je tiens à remercier **ma famille** et **ma belle-famille** et en particulier **mes parents** qui m'ont épaulé durant toutes ces années.

Enfin, je tiens à exprimer un grand merci à mon mari **Adel**, qui a su m'épauler, m'encourager, me soutenir et tant de choses. Merci pour tout ce que tu as pu faire pour moi.

Résumé

Dans le domaine de la cristallisation des fibres monocristallines par la technique de la micro-pulling down (μ -PD), les résultats récents sur les performances des fibres monocristallines (optique, laser, scintillateur) ont montré l'étendue des champs d'applications ouverts aux fibres cristallines. La course à la croissance cristalline, la fabrication de fibres cristallines performantes et la maîtrise des procédés sont des enjeux de recherche dans un nombre important de laboratoires à travers le monde. Les fibres monocristallines de saphir et du YAG dopées Cérium (Ce^{3+}) sont des formats à forte valeur ajoutée. Elles sont susceptibles d'être utilisées dans un large domaine d'applications, d'où la nécessité de contrôler et de maîtriser la technologie de fabrication. En fonction des conditions de tirage (gradient de température, orientations cristallographiques des germes, vitesses de tirage), nous nous sommes intéressés à l'étude des bulles et des contraintes résiduelles dans le saphir tiré par μ -PD. La ségrégation du Cérium et la propagation de la lumière ainsi que l'atténuation dans les fibres YAG-dopées Cérium (Ce^{3+}) ont été étudiées en fonction des vitesses de tirage. Nous avons étudié tous ces phénomènes ainsi que les mécanismes mis en jeu. La variation de la vitesse de tirage est en corrélation avec la distribution des bulles, la ségrégation du Ce et l'atténuation. A travers ce travail, on est en mesure de dire que les phénomènes à l'origine de la présence, de la répartition des bulles dans les fibres saphir et la ségrégation du Cérium dans le YAG ont été significativement éclaircis et que, à partir de ces résultats, des améliorations peuvent être apportées aux procédés technologiques de tirage par μ -PD.

Mots clefs : Saphir, YAG, Cérium, Fibre, μ -PD, Tirage, Ségrégation, Défauts, Bulles, Contraintes, Atténuation, Optique, Scintillateur

Abstract

In the field of crystallization of single crystal fibers by micro-pulling down (μ -PD) technique, the recent results on the performance of single crystal fibers (optical, laser, scintillator) have shown the wide range of applications open to crystalline fibers. The race for crystal growth, the manufacture of high-performance crystal fibres and process control are research challenges in a large number of laboratories around the world. Cerium-doped monocrystalline sapphire and YAG fibres (Ce^{3+}) are high value-added formats. They are likely to be used in a wide range of applications, hence the need to control and master manufacturing technology. Depending on the growth conditions (temperature gradient, crystallographic orientations of the germs, growth speeds), we were interested in studying the bubbles and residual stresses in the sapphire pulled by μ -PD. The segregation of Cerium and the propagation of light as well as the attenuation in YAG-doped Cerium fibres (Ce^{3+}) were studied as a function of growth speeds. We have studied all these phenomena and the mechanisms involved. The variation in the growth rate is correlated with the distribution of bubbles, the segregation of Ce and the attenuation. Through this work, it can be said that the phenomena at the origin of the presence, distribution of bubbles in sapphire fibres and the segregation of Cerium in the YAG have been significantly clarified and that, from these results, improvements can be made to the technological processes of pulling by μ -PD.

Keywords: Sapphire, YAG, Cerium, Fiber, μ -PD, Pulling, Segregation, Defects, Bubbles, strain, Attenuation, Optics, Scintillator.

Table de matière

Résumé

Abstract

ملخص

Table de matière

Listes des illustrations, graphiques, et tableaux

Abréviations utilisées & Nomenclature

Introduction Générale _____ **1**

Chapitre I: Etude bibliographie

I- Performance du saphir _____ **8**

I-1 Les poudres d'alumine : _____ **8**

I-1.1 $Al_2O_3 - \alpha$ _____ 9

I-1.2 $Al_2O_3 - \gamma$ et $Al_2O_3 - \eta$ _____ 9

I-1.3 $Al_2O_3 - \delta$ _____ 10

I-1.4 $\theta-Al_2O_3$ _____ 10

I-2 Présentation du saphir _____ **11**

I-3 Propriétés du saphir _____ **12**

I-3.1 Les couleurs du saphir _____ 12

I-3.2 Propriétés structurales _____ 13

I-3 Domaines d'application du saphir _____ **16**

I-2.1 Domaine électronique et esthétique _____ 16

I-2.2 Domaine militaire _____ 16

I-2.3 Le guidage du rayonnement électromagnétique à grande longueur d'onde _____ 17

I-2.4 Le guidage des ondes électromagnétiques UV, VIS et IR _____ 17

I-2.5 Domaine de la science neutronique (neutron optique) _____ 18

I-2.6 Domaine médical _____ 19

I-4 Détection des ondes gravitationnelles (OG) _____ **24**

I-5 Principaux défauts dans le saphir _____ **26**

I-5.1 Centres colorés (centres de luminescence) _____ 28

I-5.2 Les vides _____ 28

I-5.3 Les lacunes _____ 29

I-5.4 Les dislocations _____ 29

I-5.5 Les contraintes thermiques _____ 29

I-5.6 Les inclusions solides _____ 30

I-5.7 Les Bulles _____ 30

II- Différentes techniques de cristallogenèse	31
II-1 Préambule	31
II-2 Classification des méthodes de croissances	32
II-2.1 Protocole d'obtention d'un matériau monocristallin	32
II-2.2 Les méthodes principales de croissance cristalline à partir de l'état liquide	32
II-2.3 La technique de Verneuil	33
II-2.4 La technique de croissance par la méthode des flux	34
II-2.5 La technique de Bridgman-Stockbarger	35
II-2.6 La technique de Czochralski	36
II-2.7 La technique HEM (Heat Exchange Method)	37
II-2.8 La technique GSM (Gradient Solidification Method)	38
II-2.9 La technique NCS (Non Capillary Shaping)	39
II-2.10 La technique de la zone flottante (zone fondue)	40
II-2.11 La technique de Kyropoulos	41
II-2.12 La technique EFG (Edge defined Film Fed Growth) ou croissance de cristaux préformés (Stepanov)	42
II-2.13 La technique LHPG (Laser Heated Pedestal Growth)	43
II-2.14 La technique de micro pulling-down (μ PD)	44
III- Conclusion	45
Références	47

Chapitre II: Techniques expérimentales

I- Dispositif expérimental de la micro-Pulling Down (μ-PD) pour le tirage de fibres monocristallines	56
I-1 Introduction & généralités	56
I-2 Principe fondamental de la croissance cristalline par la technique μ -PD	57
I-2.1 Stabilité de la zone fondue	58
I-2.1.1 Conservation de la masse	58
I-2.1.2 Conservation de l'énergie	59
I-2.1.3 Stabilité du ménisque	59
I-2.2 Phénomènes capillaires	61
I-2.2.1 Avant la connexion	61
I-2.2.2 Après la phase de connexion	63
I-2.3 Chauffage inductif	64
I-2.4 Echanges thermiques	66
I-2.5 Contrôle de la masse: connexion et croissance	67
I-2.6 Transfert de chaleur	67
I-2.6.1 Généralités	67
I-2.6.2 La conduction	68
I-2.6.3 Le rayonnement (la radiation)	68
I-2.6.4 La convection	69
a) La convection "naturelle ou libre"	70
b) La convection "forcée"	70

c) La convection "mixte" _____	71
I-2.6.5 La convection de Marangoni ou "Effet thermo-capillaire" _____	71
I-2.7 Mécanismes de la ségrégation chimique _____	73
I-2.7.2 Phénomène de la ségrégation des dopants dans les cristaux _____	74
I-2.8 Les principaux éléments de tirage par le procédé μ -PD _____	79
I-2.8.1 La matière première _____	79
I-2.8.2 Creusets _____	79
I-2.8.3 After-heater (Gradient de température) _____	81
I-2.8.4 Isolation thermique _____	83
I-2.8.5 Germe (orientation cristallographique) _____	84
I-2.8.6 Vitesses de tirage _____	85
I-2.8.7 Les barreaux de saphir cristallisés _____	86
I-2.8.8 Préparation des échantillons (découpe et polissage) _____	87
II- Les différentes techniques de caractérisation des cristaux de saphir utilisées dans le cadre de cette thèse _____	89
II-1 La microscopie optique _____	89
II-1.1 La microscopie optique polarisante _____	90
II-2 La microscopie électronique à balayage (MEB) _____	91
II-3 La spectrométrie d'émission optique de plasma induit par laser (LIBS) _____	92
II-4 La spectroscopie Raman _____	94
II-5 La spectroscopie d'absorption _____	95
II-6 La diffraction des rayons X _____	96
IV- Conclusion _____	98
Références _____	99

Chapitre III: croissance cristalline de barreaux de saphir par la technique μ -PD

I- Introduction _____	102
II- Machine μ-Pulling Down utilisée. _____	102
II-1 Choix du creuset _____	103
II-1.1 Réactions susceptibles d'être observés durant le chauffage et la fusion de l'alumine _____	105
II-2 Fusion de la charge dans un creuset en iridium _____	105
II-2.1 Etape de reprise sur germe et amorçage du tirage _____	106
II-2.2 Gradients de température _____	108
II-2.3 Les paramètres de contrôle du tirage _____	109
II-2.4 Cristallisation en régime stationnaire par la technique μ -PD _____	110
II-3 Barreaux et fibres de saphir cristallisés par la technique μ -PD _____	113
III- Conclusion _____	119
Références _____	120

Chapitre IV: Résultats d'analyse qualitative & quantitative des barreaux de saphir cristallisés par μ -PD

<i>I- Introduction</i>	122
<i>II- Concept de visualisation des bulles au cours de la croissance cristalline par μ-PD</i>	123
II-1 Effet de l'interface de cristallisation sur l'instabilité du tirage et sur la propagation des bulles	124
II-2 Effet de la vitesse de tirage sur la distribution des bulles	127
II-3 Effet de l'orientation du germe	133
II-4 Effet des gradients de température	136
II-5 Effet de l'atmosphère de croissance	140
II-6 Effet de la matière première	140
II-7 Conclusion	143
<i>III- Evaluation des contraintes dans les barreaux de saphir par spectroscopie Raman</i>	146
III-1 Introduction	146
III-2 Mesures Raman	148
III-2.1 Etude préliminaire de la distribution des contraintes dans les barreaux de saphir	151
a) Effet du procédé de tirage sur la distribution des contraintes dans les barreaux de saphir	153
III-2.2 Quantification des contraintes internes dans les barreaux de saphir	155
a) Dynamique vibrationnelle et diffusion Raman du saphir	156
b) Calcul des contraintes dans les barreaux de saphir	160
c) Détermination d'une référence pour le calcul des contraintes dans le saphir	162
<i>IV- Caractérisation optique du saphir par les mesures d'absorption</i>	168
<i>V- Conclusion</i>	170
<i>Références</i>	171

Chapitre V: Croissance cristalline de fibres grenat de composition $Y_3Al_5O_{12}$ dopées Ce (YAG:Ce) pour la physique des hautes énergies

<i>I- Matériaux scintillateurs</i>	177
I-1 Définition & généralités	177
<i>II- Propriétés des matériaux scintillateurs</i>	178
II-1 Motivation du choix de la micro-pulling down pour le tirage des fibres cristallines	179
II-2 Choix de la matrice	179
II-3 Choix du dopant	182

II-4 Temps de vie de scintillation _____	183
II-5 Longueurs d'ondes d'émission _____	184
II-6 Croissance de fibres monocristallines de composition YAG:Ce par μ -PD _____	184
II-7 Creuset _____	184
II-8 Gradient de température _____	185
II-9 Matière première utilisée pour la phase de cristallisation du YAG:Ce _____	186
II-10 Germes _____	187
II-11 Cristallisation du YAG par micro-pulling down _____	187
II-12 Cristaux obtenus _____	188
II-13 Distribution de l'ion Ce^{3+} dans les fibres YAG _____	190
II-14 Analyse longitudinale du cérium dans les fibres YAG tirées par la technique μ -PD _____	191
II-15 Analyse transversale (radiale) du cérium dans la fibre YAG _____	192
II-16 Propagation de la lumière dans les fibres _____	194
II-17 Discussion _____	196
<i>III-Conclusion</i> _____	199
<i>Références</i> _____	200
<i>Conclusion et perspectives</i> _____	203

Listes des illustrations, graphiques, et tableaux

Chapitre I

Figure 1: Séquences des transformations des hydroxydes d'aluminium vers la phase d'alumine α	9
Figure 2: Diagramme du transfert d'énergie des ions Fe^{2+} et Ti^{3+} dans le réseau du saphir	12
Figure 3: a) Structure cristalline du saphir $\alpha-Al_2O_3$, b) La surface [0001]	14
Figure 4: Structure du saphir avec les plans cristallographiques les plus fréquents	14
Figure 5: Exemples sur les applications du saphir	16
Figure 6: Un schéma de la section transversale du guide d'ondes THz microstructuré à la base des multicanaux en saphir	17
Figure 7: Exemples de neutron-guides à base de cristaux en forme de saphir	19
Figure 8: Scalpel utilisé pour le diagnostic et la résection des tissus combinés	20
Figure 9: un schéma d'exposition d'un tissu à un rayonnement laser délivré par l'aiguille capillaire saphir	21
Figure 10: Un cryoapplicateur en saphir pour la destruction des tissus assisté par un contrôle laser et un diagnostic optique	22
Figure 11: Une neuroprobe en saphir portable pour le diagnostic et l'aspiration des tissus malins du cerveau associé à la coagulation des vaisseaux sanguins proches du couché	23
Figure 12: Schémas de l'interféromètre KAGRA	25
Figure 13: Schéma d'une suspension de miroir typique similaire à celle de KAGRA	26
Figure 14: Schéma de la méthode Verneuil	33

Figure 15: Principe de la technique de croissance par flux	35
Figure 16: Principe de la méthode Bridgman	36
Figure 17: Principe de la méthode Czochralski	37
Figure 18: Principe de la Méthode HEM	38
Figure 19: Principe de la méthode GSM (Gradient Solidification Method)	38
Figure 20: Principe de la méthode NCS (Non Capillary Shaping)	39
Figure 21: Les étapes de croissance des cristaux par la méthode NCS avec différentes formes de germes	40
Figure 22: Principe de la méthode de la zone flottante	41
Figure 23: Dispositif de cristallisation par la méthode de Kyropoulos	42
Figure 24: Principe de la méthode de croissance de cristaux préformés	43
Figure 25: Principe de la technique LHPG	44
Figure 26: Principe de la méthode micro-pulling down	45

Tableau 1: Récapitulatif des structures des polymorphes de l'alumine	10
Tableau 2: Production mondiale annuelle en milliers de (t) de quelques pays (source USGS)	11
Tableau 3: Couleur du corindon en fonction des différents dopants	13
Tableau 4: Quelques caractéristiques du saphir	15

Chapitre II

Figure 1: Illustration schématique du principe de la μ -PD	56
Figure 2: Principe de la méthode micro-pulling down (μ -PD)	57

Figure 3: Exemples de quelques méthodes de croissance cristalline	60
Figure 4: Forces de liaison et tension superficielle dans un liquide	62
Figure 5: Représentation schématique des différents cas d'une chute d'une goutte d'un liquide sur un matériau	63
Figure 6: Description de la zone chaude	64
Figure 7: Inducteur (spire) pour chauffage radiofréquence (μ -PD)	66
Figure 8: Principe physique de la convection naturelle entre deux plaques planes horizontales	70
Figure 9: Schéma du principe de la convection Marangoni thermique	72
Figure 10: Représentation schématique des zones I et II ainsi que des coordonnées pour l'analyse de la distribution du soluté	74
Figure 11: Evolution de la distribution axiale calculée du Ge dans le cas d'un régime permanent pour une fibre de $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ tirée par la technique μ -PD	78
Figure 12: La poudre d'Alumine (Al_2O_3) utilisée pour le tirage les barreaux de saphir	79
Figure 13: Creuset en (Ir) utilisé pour le tirage des barreaux de saphir avec le capillaire	80
Figure 14: Saphirs tirés avec différentes géométries définies par la géométrie du capillaire (μ PD)	81
Figure 15 : Creusets et after-heater avec différentes géométries	82
Figure 16: Distribution de la température à l'échelle tridimensionnelle dans trois types d'after-heater	83
Figure 17: Isolation thermique (tube en céramique) utilisé dans ce projet	84
Figure 18: Orientations cristallographique du Saphir et particularités des germes utilisés	85
Figure 19: Barreaux de saphir non dopé tirés avec une vitesse constante de $500\mu\text{m}/\text{min}$	87
Figure 20: Barreaux de saphir non dopé tirés avec différentes vitesses de tirage	87
Figure 21: Schéma des zones découpées pour le polissage des cristaux et l'analyse des défauts	88

Figure 22: Polissage optique des échantillons de saphir	88
Figure 23: Le microscope Optique LEICA utilisé dans cette thèse	89
Figure 24: Le MEB (Phenom ProX) utilisé dans le cadre de cette thèse	92
Figure 25: LIBS utilisé dans cette thèse	93
Figure 26: Spectroscopie Raman ARAMIS utilisé dans cette thèse	95
Figure 27: Spectromètre d'absorption UV-vis-NIR Perkin-Elmer utilisé dans cette thèse	96
Figure 28: Diffractomètre RX utilisé dans le cadre de cette thèse	98

Tableau 1: Valeurs de l'angle Φ_0 pour quelques matériaux en fonction de leur orientation	61
Tableau 2: Paramètres caractéristiques des tirages effectués (orientations et vitesses)	86

Chapitre III

Figure 1: Les deux machines de tirage micro-pulling down implantées à l'ILM	103
Figure 2: Pertes d'iridium, du tungstène et du molybdène	104
Figure 3: Formation d'une goutte pendante à l'extrémité du capillaire indiquant la fusion de la charge	106
Figure 4: Phase d'élargissement d'un barreau de saphir lors du tirage μ -PD	107
Figure 5: Les différentes étapes de tirage d'un barreau de saphir de diamètre 3mm par la technique μ -PD	108
Figure 6: les deux configurations de « after-heater » utilisés	109
Figure 7: Illustration schématique de l'impact de l'effet de la vitesse de tirage et de la puissance sur la hauteur du ménisque	110
Figure 8: Schéma illustre le principe μ -PD	111

Figure 9: barreaux de saphir non dopé tirés par ta technique μ PD suivant différentes orientations _____	113
Figure 10: Fibres de saphir de diamètre $\leq 300\mu\text{m}$ suivant l'axe-c _____	114
Figure 11: Variation du diamètre du barreau de saphir _____	115
Figure 12: barreaux du saphir tirés par μ PD _____	115
Figure 13: Monocristal de saphir, (germe axe c+30°, $\phi=3\text{mm}$), tiré avec une vitesse de 500 $\mu\text{m}/\text{min}$ sous polariseur croisé (absence de grains et de joint de grains) _____	116
Figure 14: Cliché de Laue montrant la bonne cristallinité d'un monocristal de saphir tiré par la μ -PD _____	116
Figure 15: Perte de cristallinité sur quelques barreaux de saphir ($\phi=3\text{mm}$) et la formation de grains et de joints de grains _____	117
Figure 16: Sous-joints de grain d'un échantillon de saphir découpé d'un lingot cristallisé par la méthode de Verneuil _____	117
Figure 17: Quelques directions cristallographiques en fonction de la rotation de l'axe c qui sont susceptibles d'être observées lors de la perte de l'orientation du germe _____	118

Tableau 1: Produits de décomposition du molybdène (Mo) et du tungstène (W) avec l'enthalpie et l'entropie de formation _____	105
---	-----

Chapitre IV

Figure 1: Bulle dans un lingot saphir qui ne permet pas d'exploiter une grande partie du cristal _____	122
Figure 2: Incorporation d'une bulle dans un barreau saphir au cours du tirage par micro-pulling down ($v=1000\mu\text{m}/\text{min}$) _____	124
Figure 3: Visualisation du tirage d'un barreau de saphir avec une vitesse de tirage de 500 $\mu\text{m}/\text{min}$ (Interface de cristallisation plane) _____	127

Figure 4: Visualisation des bulles par microscopie optique en fonction de la vitesse de tirage Observations effectuées sur la périphérie transversale du barreau tiré selon l'axe-m	128
Figure 5: Visualisation des bulles par microscopie optique en fonction de la vitesse de tirage. Position latérale du barreau tiré suivant l'axe-a	130
Figure 6: Amas de microbulles dans la direction longitudinale du barreau	131
Figure 7: Alignement périodique des bulles le long de l'axe de croissance et perpendiculairement à l'interface de cristallisation	131
Figure 8: Section transversale d'un barreau saphir tiré par μ -PD avec une vitesse de tirage de 30000 $\mu\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$. Présence des bulles dans la partie centrale du barreau	132
Figure 9: Image obtenue par microscopie électronique à balayage (MEB) d'une bulle isolée de diamètre d'environ 8 μm sur la surface transversale d'un barreau saphir	132
Figure 10: Variation des densités de bulles dans la direction longitudinale des barreaux	134
Figure 11: Variation de la densité des bulles en fonction de la zone analysée	134
Figure 12: Evolution des bulles par microscopie optique en fonction de la zone analysée	135
Figure 13: Densités de bulles sur les sections transversales des barreaux mesurées dans différentes régions des cristaux en fonction des orientations cristallographiques des germes	136
Figure 14: Gradient de température à l'interface des différents procédés utilisés pour cristalliser à partir de l'état liquide des céramiques eutectiques	137
Figure 15: Evolution longitudinale de la densité des bulles	138
Figure 16: Evolution transversale des densités des bulles	138
Figure 17: Effet stabilisant du gradient de température lors de la croissance cristalline directionnelle	139
Figure 18: Schéma illustrant la méthode d'analyse d'une bulle par LIBS	142
Figure 19: Analyse chimique d'une bulle par LIBS	143
Figure 20: Distribution des bulles en fonction des vitesses de tirage, des orientations cristallographiques du germe et des gradients thermiques (1GT et 3GT)	145

Figure 21: Spectre Raman mesuré sur un barreau de saphir tiré avec une vitesse de tirage constante ($V=500\mu\text{m}/\text{min}$) en utilisant la configuration qui induit un fort gradient thermique (after-heater à trois fenêtres) et l'orientation du germe l'axe "m" _____	147
Figure 22: Spectre Raman mesuré sur des barreaux de saphir tirés avec différentes vitesses de tirage en utilisant la configuration standard du gradient thermique (1GT) et l'orientation du germe l'axe "a" _____	149
Figure 23: Spectres Raman mesurés sur différentes régions du barreau saphir (début, milieu et fin) le long de l'axe c, avec une vitesse de tirage constante ($V=500\mu\text{m}/\text{min}$), et la configuration d'un fort gradient thermique (1GT) _____	150
Figure 24: Positions du mode A_{1g} autour de 417 cm^{-1} en fonction de la position du barreau (début, milieu et fin) _____	151
Figure 25: Positions du mode A_{1g} autour de 417 cm^{-1} en fonction de l'orientation du germe _____	152
Figure 26: Schéma des systèmes de glissement prismatique et basal dans le saphir _____	153
Figure 27: Wafers de saphir préparés à partir de lingots tirés par les méthodes Czochralski et Verneuil _____	154
Figure 28: Lingots de saphir utilisés dans la présente étude _____	154
Figure 29: Comparaison des positions des modes A_{1g} autour de 417 cm^{-1} en fonction de la technique de croissance cristalline et l'orientation du germe _____	155
Figure 30: Contraintes hydrostatiques calculées à partir du mode A_{1g} dans les barreaux de saphir en fonction de l'orientations du germe _____	162
Figure 31: Poudre d'alumine α de morphologie microbilles utilisée pour le tirage du saphir _____	163
Figure 32: Spectre Raman de la poudre d'alumine α prise comme référence _____	164
Figure 33: Spectres Raman de la poudre d'alumine α et du saphir tiré suivant l'axe-a (3GT) _____	164
Figure 34: Spectre de diffraction des Rayons X de la poudre d'alumine α (RSA) enregistré à la température ambiante _____	165

Figure 35: Contraintes hydrostatiques calculées pour le mode A_{1g} dans les barreaux de saphir en fonction des orientations cristallographiques _____ 167

Figure 36: Spectre d'absorption du saphir non dopé _____ 169

Tableaux 1: Les constantes de potentiels de déformation pour les modes A_{1g} et E_g _____ 159

Tableau 2: Les modes Raman mesurés pour différents cristaux de saphirs relaxés _____ 161

Tableau 3: Paramètres de mailles de la poudre d'Alumine α _____ 166

Chapitre V

Figure 1: Illustration schématique d'un calorimètre dual-readout basé sur le concept de fibres _____ 178

Figure 2: Diagramme de phases $Y_2O_3-Al_2O_3$ _____ 180

Figure 3: Structure Cristallographique du YAG _____ 181

Figure 4: Schéma des niveaux d'énergie de l'ion Ce^{3+} _____ 183

Figure 5: Creuset de forme conique utilisé pour le tirage des fibres YAG - Ce^{3+} par μ -PD__ 185

Figure 6: Configuration thermique utilisée pour le tirage des fibres YAG: Ce^{3+} _____ 186

Figure 7: Principe de la connexion et du tirage par μ -PD d'une fibre monocristalline grenat de diamètre 1mm _____ 188

Figure 8: Fibres YAG-Ce cristallisées par μ -PD à l'ILM _____ 188

Figure 9: Fibres YAG-Ce sous excitation par la radiation UV ($\lambda = 254$ nm) _____ 189

Figure 10: Spectre de diffraction RX à la température ambiante d'une fibre YAG: Ce^{3+} broyée _____ 189

Figure 11: Concentration du Ce mesurée par ICP en fonction de la position de la fibre et des vitesses de tirage _____ 192

Figure 12: Excitation par rayon X de différentes fibres cristallisées par μ -PD en fonction de la vitesse de tirage _____ 194

Figure 13: Distribution radiale du Cérium en fonction de la vitesse de tirage pour deux fibres (composition de départ dans le bain 0,1at%) _____ 194

Figure 14: Banc expérimental pour mesurer la propagation de la lumière dans la fibre grenat YAG :Ce³⁺ _____ 195

Figure 15: Distribution radiale du dopant cérium dans une fibre YAG tirée par μ -PD _____ 197

Figure 16: Analyse qualitative de la distribution radiale du cérium dans une fibre YAG tirée par μ -PD _____ 197

Figure 17: Schéma de l'effet des convections sur le déséquilibre de la distribution du Ce au cours de la croissance cristalline d'une fibre YAG-Ce³⁺ par μ -PD _____ 198

Figure 18: Microscopie optique (coupe longitudinale) d'une fibre LuAG-Ce tirée par μ -PD montrant la présence de bulles _____ 199

Tableau 1: Quelques caractéristiques du YAG _____ 181

Tableau 2. Paramètres de maille d'une fibre YAG dopée 0,1% at. Ce _____ 190

Tableau 3: Longueurs d'atténuation de fibres YAG-Ce (Excitation sous RX) _____ 19

Abréviations utilisées & Nomenclature

μ -PD	micro-pulling down
CZ	Czochralski
HEM	Heat Exchange Method
GSM	Gradient Solidification Method
NCS	Non Capillary Shaping
EFG	Edge-defined Film Fed Growth
LHPG	Laser Heated Pedestal Growth
RF	chauffage inductif par radiofréquence
YAG	$Y_3Al_5O_{12}$ Yttrium Aluminum Garnet
LuAG	$Lu_3Al_5O_{12}$ Lutetium Aluminium Garnet
AC	courant alternatif
RE^{3+}	terres-rares
OG	Onde Gravitationnelles
KAGRA	Kamioka Gravitational Wave Detector
VIRGO	nom latin c.a.d Vierge
LIGO	Laser Interferometer Gravitational-wave Observatory
IR	Infra rouge
UV	Ultraviolet
IRM	imagerie par résonance magnétique
LITT	interstitielle au laser thérapie thermique
TPD	thérapie photodynamique
GT	gradient thermiques
1GT	Configuration d'un After heater avec une seule fenêtre
3GT	Configuration d'un After heater avec trois fenêtre
CCD	Charged Coupled Device
ICCD	Intensified Charge-Coupled Device
LP	lumière polarisée
EDS	Energy Dispersive X-ray Spectroscopy
MEB	microscope électronique à balayage

LIBS	Laser-Induced Breakdown Spectroscopy
SAA	spectroscopie d'absorption atomique
GDMS	Glow Discharge Mass Spectrometry
ICP	Inductively Coupled Plasma
PET	Positron Emission Tomography
IMC	Internal Crystallization Method
DRX	Diffraction des rayons X
ICDD	International Center for Diffraction Data
EDX	Energy Dispersive X-ray Spectroscopy
CERN	Conseil européen pour la recherche nucléaire
iLM	Institut lumière Matière
LPCML	Laboratoire de Physico-Chimie des Matériaux Luminescents

Introduction Générale

Les matériaux cristallins ont toujours été à la base de grands bouleversements technologiques. Ils jouent en effet un rôle clé dans la conception, la réalisation et l'utilisation des produits manufacturés dans le domaine de l'optique comme les lasers, les scintillateurs et les luminophores ainsi que dans le domaine électronique des semi-conducteurs et des supraconducteurs. Les avancées technologiques n'ont souvent été possibles que par les progrès des méthodes de synthèse, des procédés de cristallogenèse et de la qualité des cristaux obtenus. En fonction de l'application visée, il est très important de faire le bon choix du matériau cherché avec les meilleures performances.

Les propriétés exceptionnelles du saphir (Al_2O_3), dureté, transmission optique, inertie thermique et chimique, paramètre de maille, biocompatibilité, en font un matériau très recherché pour de nombreuses applications : téléphones cellulaires, substrat pour la microélectronique et les diodes luminescentes, hublots, verres de montres, fibres optiques et guide d'onde pour des applications médicales. Dans la défense, le saphir est utilisé dans les dômes qui protègent les systèmes militaires pour la détection et le guidage. Quand il est dopé avec du titane (Ti^{3+}), c'est un matériau laser. Son spectre d'émission, d'une étendue très largement supérieure à celle du verre dopé néodyme, ainsi que la très haute valeur de sa conductivité thermique, ont permis de générer des impulsions ultracourtes (de durée inférieure à 100 fs) à haute cadence (supérieure à 1 Hz). C'est avec les progrès réalisés dans le domaine de la croissance cristalline de cristaux de saphir dopé titane de grandes dimensions ($\phi \approx 100\text{mm}$) qu'a été envisagé, à la fin des années 1990, la réalisation des premiers prototypes de chaîne laser Ti:Sa produisant des impulsions d'une puissance crête de l'ordre du petawatt. Le 14 Septembre 2016, la collaboration LIGO-VIRGO a détecté une Onde Gravitationnelles (OG) pour la première fois. L'évènement représente l'aboutissement de la recherche des signaux d'ondes gravitationnelles qui a duré plus de 50 ans et le commencement d'une nouvelle science: l'Astronomie Gravitationnelle. Alors que la génération des détecteurs avancés VIRGO et LIGO termine la prise des données, dont la fin est prévue pour 2020, un précurseur de la génération future est mis en œuvre: le détecteur cryogénique KAGRA. Ce détecteur effectuera les tests de preuves de conception pour toute une série de technologies qui seront utilisées dans les projets Européen Einstein Telescope, et américains Voyager et Cosmic Explorer, projets qui seront

développés ensuite durant 30 ans à travers plusieurs étapes. KAGRA sera un interféromètre de 3 km installé dans la montagne de Kamioka au Japon afin de réduire le bruit newtonien produit par les variations de densité locale liées aux perturbations sismiques et atmosphériques dans la bande acoustique. KAGRA sera aussi le précurseur de la technique cryogénique qui pour la première fois sera appliquée aux interféromètres pour réduire le bruit thermique des miroirs et des suspensions. Le matériau choisi pour les substrats des miroirs et pour les suspensions a été le saphir pour sa transparence à 1064 nm, sa haute conduction thermique et son bruit thermique extrêmement faible aux températures cryogéniques. Le saphir s'avère donc être un matériau de choix pour plusieurs composants de l'expérience, et notamment pour les substrats et les suspensions des miroirs dans le domaine de la détection des ondes gravitationnelles.

Dans le domaine des scintillateurs, la plupart de l'activité internationale traite des matériaux massifs. Les formats atypiques de scintillateurs, (couches minces, fibres monocristallines), sont moins traités mais suscitent un intérêt grandissant comme les fibres monocristallines à base de YAG dopées Ce de par leurs potentialités innovantes dans le domaine de la physique des hautes énergies. La rapidité de la détection dépend énormément des propriétés physico-chimiques du matériau choisi.

Les fibres monocristallines de saphir de diamètre (1 à 2mm) ont été choisies comme suspension des miroirs de saphir pour l'interféromètre [1]. Elles doivent être parfaites et exemptes de tout défaut macroscopique et microscopique. D'une manière générale, on appelle fibre tout matériau allongé dans une direction avec un diamètre variant de quelques μm au mm. Cette géométrie peut être obtenue par un tirage à partir de la phase liquide. Aujourd'hui, la littérature concernant la croissance cristalline des fibres et des cristaux à formats contrôlés est relativement faible par rapport au tirage de cristaux massifs et au fibrage de verres principalement de silice pour les télécommunications. La figure 1 montre l'évolution dynamique des publications et brevets sur les fibres monocristallines à partir du liquide durant les 50 dernières années. Il est clair que dans le monde de la recherche, les laboratoires de croissance cristalline n'ont pas pris en compte dans leurs thèmes prioritaires l'étude et la fabrication des fibres et des cristaux à formats contrôlés appliqués dans les technologies modernes notamment en optique, sources laser et en photonique. La figure 2 montre le pourcentage de recherche de la croissance cristalline en fonction du procédé de synthèse.

L'implication du monde de la recherche dans le développement des fibres cristallines et des géométries contrôlées est très faible par rapport à l'élaboration des cristaux massifs.

Figure 1. Evolution des rapports et des publications associés aux fibres et formats contrôlés. Les données sont récoltées à partir de brevets (USA, Japonais et européen) et publications dans : Journal of Crystal Growth, Crystal Research Technology, Material Research Bulletin, Journal of Alloys and Compound, Crystal growth & Design, Journal of American Ceramic Society, Solid State Chemistry

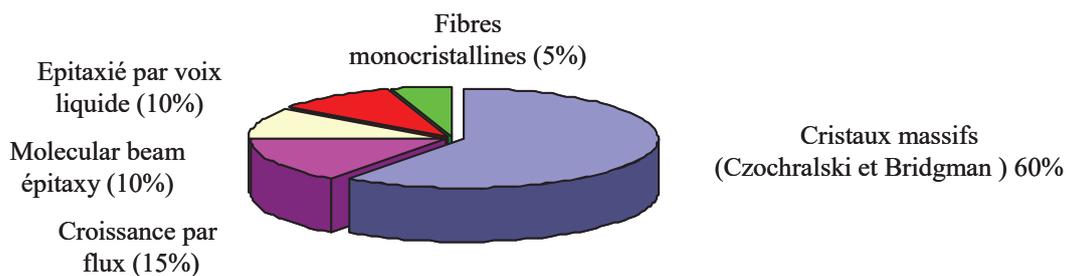
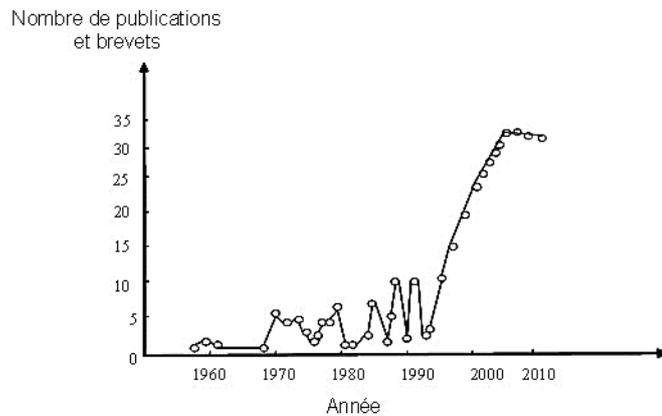


Figure 2: Pourcentage de la recherche dans le domaine de la croissance cristalline à travers les publications et les brevets utilisant les principaux procédés de croissance cristalline [2]

La croissance de fibres monocristallines performantes est donc un challenge. Elle est limitée pour les raisons suivantes :

1- Généralement, les matériaux de base (oxydes) possèdent des températures de fusion élevées et des viscosités très faibles par rapport au verre, ce qui complique la continuité, la morphologie et le contrôle du diamètre de la fibre au cours du tirage.

2- Les liquides mouillent les creusets, ce qui rend délicat le contrôle de la zone fondue et la géométrie du matériau, en particulier pour générer des formats prêts à être intégrés directement dans les accessoires optiques ou d'autres appareillages.

3- En raison de la complexité technologique, il n'existe pas de creuset avec des trous de diamètres inférieurs à 100µm. En effet, il est très difficile d'usiner le

platine ou l'iridium qui sont les métaux inertes largement utilisés comme creusets pour la croissance cristalline d'où la difficulté de tirer des fibres cristallines de faible diamètre (< 100µm).

4- Il est difficile de contrôler la continuité des axes cristallographique à longue distance (50cm).

5- Certains matériaux qui apparaissent prometteurs sont des composés non congruents, ce qui complique le procédé de cristallisation.

6- Pour des applications en optique, les cristaux sont généralement dopés avec des ions de terres-rares (RE^{3+}). Il est difficile d'avoir une bonne homogénéité du liquide et une parfaite distribution des dopants dans le cristal en raison des problèmes de ségrégation.

7- Les échanges thermiques dans le creuset, la zone fondue et à l'interface de cristallisation sont difficiles à quantifier.

8- Dans la majorité des cas, le pourcentage de cristallisation est inférieur à 60%, ce qui constitue une importante perte de matière première.

9- Au cours du tirage des fibres cristallines, des défauts (inclusions et bulles) causent la dispersion et l'absorption de la lumière et réduisent la qualité des cristaux. L'absorption de la lumière par les inclusions génère des échauffements qui vont causer des tensions mécaniques et des ruptures dans les fibres.

A travers l'analyse de ces différentes difficultés que l'on rencontre au cours de la croissance cristalline des fibres et avant leur intégration dans les composants, il est indispensable de maîtriser à la fois plusieurs facteurs, en particulier :

- L'ingénierie des procédés (machines de tirage, creusets)
- Matériaux de départ (diagramme de phase, concentration du dopant)
- Croissance cristalline (état stationnaire de croissance).

Motivé par les perspectives d'applications des fibres monocristallines, une véritable dynamique sur la croissance cristalline des fibres cristallines et des substrats s'est mise en place dans l'équipe Luminescence de l'ILM:

(http://ilm.univ-lyon1.fr/index.php?option=com_content&view=article&id=973&act=7)

et de nombreux projets plus ambitieux sont aujourd'hui en cours pour maîtriser la croissance cristalline, à la fois des fibres et des cristaux massifs, et développer des systèmes performants. Le développement technologique de tels systèmes obéit à différents types d'améliorations et doit passer par la compréhension des phénomènes observés au cours de la cristallisation.

Dans le cadre de cette thèse, une progression notable de la croissance cristalline des fibres de saphir et de YAG dopées Ce par la méthode « micro-pulling down » (μ -PD) a été réalisée. En fonction des paramètres de tirage, nous avons mené des études qualitatives et quantitatives sur les défauts de bulles et les contraintes résiduelles dans le saphir et la ségrégation du dopant Ce dans la matrice YAG. Les améliorations du procédé de tirage et la qualité des fibres obtenues sont susceptibles de contribuer à leur utilisation dans le domaine de la détection des ondes gravitationnelles (Saphir) [1] et la physique des hautes énergies (YAG-Ce) [3].

Ce mémoire est divisé en cinq parties. L'étude bibliographique présentée dans le premier chapitre est axée sur les différentes propriétés du saphir, les applications et les procédés de croissance cristallines déjà identifiées.

Le deuxième chapitre est consacré à la description du dispositif expérimental de la micro-pulling down pour le tirage des fibres et des barreaux monocristallins. Les différentes techniques de caractérisation des cristaux de formats contrôlés sont ensuite décrites.

Les résultats de la croissance cristalline de barreaux de saphir dans un régime stationnaire seront exposés dans le troisième chapitre.

Le quatrième chapitre présente l'analyse qualitative et quantitative des barreaux de saphir cristallisés par μ -PD. Cette étude a été réalisée dans le but de surmonter le problème de la propagation des bulles dans le saphir de géométrie contrôlée. L'analyse des résultats obtenus a permis de proposer une hypothèse crédible sur l'origine et la cinétique de propagation des bulles.

Enfin, le cinquième et dernier chapitre est focalisé sur la croissance cristalline et la caractérisation de fibres monocristallines scintillatrices $Y_3Al_5O_{12}$ (YAG) dopées Ce^{3+} appartenant à la famille des grenats.

Références

- [1] **R. Bouaita**, G. Alombert-Goget, E.A. Ghezal, A. Nehari, O. Benamara, M. Benchiheub, G. Cagnoli, Y. Kazuhiro, X. Xu, V. Motto-Ros, H. Li, C. Dujardin, K. Lebbou, Seed orientation and pulling rate effects on bubbles and strains distribution on sapphire crystal grown by micro-pulling down method, *CrystEngComm*. 21 (2019) 4200-4211. doi:10.1039/C9CE00510B.
- [2] D. Sangla, N. Aubry, A. Nehari, A. Brenier, O. Tillement, K. Lebbou, F. Balembois, P. Georges, D. Perrodin, J. Didierjean, J.M. Fourmigue, Yb-doped $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ fibers single crystals grown under stationary stable state for laser application, *J. Cryst. Growth*. 312 (2009) 125-130. doi:10.1016/j.jcrysgro.2009.09.030.
- [3] O. Sidletskiy, K. Lebbou, D. Kofanov, V. Kononets, I. Gerasymov, **R. Bouaita**, V. Jary, R. Kucerkova, M. Nikl, A. Polesel, K. Pauwelsd, E. Auffray, Progress in fabrication of long transparent YAG:Ce and YAG:Ce,Mg single crystalline fibers for HEP applications, *CrystEngComm*. 21 (2019) 1728-1733. doi:10.1039/c8ce01781f.

Chapitre I

Etude bibliographique

I- Performance du saphir

I-1 Les poudres d'alumine

I-2 Présentation du saphir

I-3 Propriétés du saphir

I-3 Domaines d'application du saphir

I-4 Détection des ondes gravitationnelles (OG)

I-5 Principaux défauts dans le saphir

II- Différentes techniques de cristallogénèse

II-1 Préambule

II-2 Classification des méthodes de croissances

III- Conclusion

Références

I- Performance du saphir

I-1 Les poudres d'alumine

L'oxyde d'aluminium (Al_2O_3) présente différentes variétés allotropiques métastables dans les conditions normales de température et de pression, les hydrates d'alumine, les alumines de transition et l'alumine α .

L'alumine alpha ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) est la phase la plus stable, de la structure corindon, compte de nombreux polymorphes ($\alpha, \gamma, \kappa, \delta, \eta, \theta, \chi, \dots$) que l'on nomme aussi alumines de transition en raison de leur apparition successive lors de la déshydratation des hydroxydes d'aluminium. Généralement, les alumines de transition apparaissent comme des phases intermédiaires lors d'une transformation de l'alumine en phase α . Chacun des polymorphes est observé dans une certaine plage de température. Ainsi, durant la déshydratation des hydroxydes d'aluminium, hormis dans le cas de la diaspore $\alpha\text{-AlOOH}$, nous pouvons voir une succession de polymorphes. La formule générale des hydrates d'alumine est la suivante : $\text{Al}_2\text{O}_3, x \text{H}_2\text{O}$, avec x le degré d'hydratation. On distingue différent type d'hydrates, qui sont bien définis :

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

Du point de vue structural, les alumines de transition peuvent être rangées en deux familles, (i) celles possédant un empilement d'oxygènes cubiques à faces centrées (cfc) et (ii) celles possédant un empilement d'oxygènes hexagonal compact (hcp).

Les domaines de stabilité des alumines et leurs séquences de transformation de phase sont présentés dans **la figure 1** [1]. Chaque transformation de phases est irréversible. Les séquences de transformations de phases dépendent des précurseurs utilisés, de leurs cristallinités initiales, des impuretés présentes et du traitement thermique. Il arrive que les températures de transformation ou les phases intermédiaires soient différentes de celles présentées dans **la figure 1**. Par exemple, il est fréquent que la forme d'alumine θ ne soit pas observée lors de la transformation $\gamma \rightarrow \theta$.

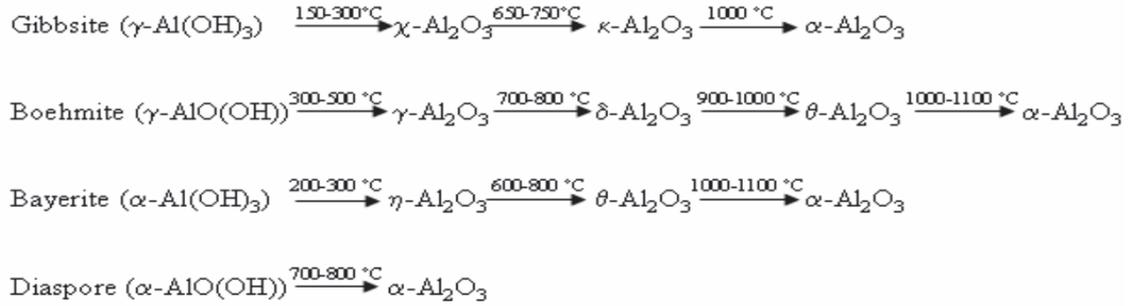


Figure 1: Séquences des transformations des hydroxydes d'aluminium vers la phase d'alumine α [1].

Toutes les structures stables ou métastables d'alumine peuvent être identifiées comme un sous réseau d'ions d'oxygène approximativement cubique compact ou hexagonal compact à l'intérieur duquel les cations se répartissent entre les sites octaédriques et tétraédriques. Dans notre étude, nous nous intéresserons à celles dérivant d'un empilement cubique compact d'oxygène et à la forme stable $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Les phases métastables résultant d'un empilement cubique compact d'oxygène sont les formes d'alumine η , γ , θ et δ . Les différences entre ces variétés allotropiques proviennent de la distribution des ions Al^{3+} dans le sous réseau d'oxygène, le désordre des cations provenant du précurseur et dans quelque cas du procédé d'élaboration.

I-1.1 Al_2O_3 - α

L'alumine stable α cristallise selon une structure rhomboédrique. Son groupe d'espace est R-3c avec comme paramètres de mailles $a = 4,75 \text{ \AA}$ et $c = 12,97 \text{ \AA}$. Le sous réseau d'oxygène est décrit par une structure hexagonale compacte d'ions oxygène occupant les positions 18c. Les cations Al^{3+} occupent 2/3 des sites octaédriques 12c. Nous allons détailler ce type d'alumine dans les prochains paragraphes.

I-1.2 Al_2O_3 - γ et Al_2O_3 - η

L'alumine $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ est couramment décrite comme un spinelle lacunaire. Les 32 ions d'oxygène occupent tous les sites dédiés aux ions oxygène de la structure spinelle (32e) qui est approximativement cubique compact. Les $21 \frac{1}{3}$ ions aluminium ($21 \frac{1}{3}$ afin de respecter la stœchiométrie des alumines) sont répartis sur les sites 16d octaédriques et 8a tétraédriques, les $2 \frac{2}{3}$ lacunes sont distribuées aléatoirement dans les sites tétraédriques. Il a été remarqué que la structure de l'alumine γ peut être considérée comme une structure cubique ou tétragonale

déformée [1][2][3]. Le sous réseau d'oxygène n'est pas toujours parfaitement cubique mais légèrement distordu ($a/c = 0,983 - 0,987$). Pourtant cette structure tétragonale reste encore décrite comme une symétrie Fd-3m.

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 ordonnés que l'alumine γ [3].

I-1.3 Al_2O_3 - δ

La phase δ est considérée comme une phase intermédiaire lors de la transformation $\gamma \rightarrow \theta$. Cependant cette phase n'est pas toujours observée lors de cette transition. Il n'existe pas pour cette phase de modèle structural bien défini [1]. Elle peut cependant être considérée comme une surstructure de la phase γ . Sa maille élémentaire est composée de trois mailles spinelle avec 160 ions. La répartition des lacunes est plus ordonnée que la phase γ .

Deux descriptions ont été proposées :

- une maille tétragonale avec comme paramètres de maille : $a = b = a_\gamma$ et $c = 3a_\gamma$. Le groupe d'espace est de type P41. Elle est notée δ' .

- une maille orthorhombique de paramètres de maille : $a = a_\gamma$, $b = 2 a_\gamma$ et $c = 1.5 a_\gamma$. Le groupe d'espace correspondant est $P2_1 2_1 2_1$. Elle est notée δ . Il n'est pas explicite qu'elles existent toutes les deux ou que l'une ne soit pas une déformation de l'autre. En effet leurs existences semblent très liées à la méthode de synthèse.

I-1.4 θ - Al_2O_3

C'est la dernière forme d'alumine métastable avant la stabilisation en phase α . L'alumine θ cristallise dans le système monoclinique avec un groupe d'espace $C2/m$. Ses paramètres de maille sont $a = 11,85 \text{ \AA}$ ($1,5 a_\gamma$), $b = 2,90 \text{ \AA}$ ($a_\gamma \sqrt{2}/4$), $c = 5,62 \text{ \AA}$ ($a_\gamma \sqrt{2}/2$). Les cations Al^{3+} sont répartis également sur les sites octaédriques et tétraédriques [3].

Le **Tableaux 1** résume les différentes structures d'Alumine.

	Maille	Symétrie	Atome/ maille	Structure oxygène	Coordinance oxygène	Site cristallo.	Octa : Tétra
α - Al_2O_3	Hexagonal	$R\bar{3}c$	30	hcp	4	O : 1 ; Al : 1	1 : 0
θ - Al_2O_3	Monoclinique	$C2/m$	20	cfc	3 et 4	O : 3 ; Al : 2	1 : 1
γ - Al_2O_3	Monoclinique	$P21/m$	40	cfc	3 et 4	O : 8 ; Al : 6	2 : 1
κ - Al_2O_3	Orthorhombique	$Pna2_1$	40	hcp	3, 4 et 5	O : 6 ; Al : 4	3 : 1

Tableau 1: Récapitulatif des structures des polymorphes de l'alumine.

I-2 Présentation du saphir

Le terme saphir est largement utilisé dans la littérature pour désigner une variété de corindon. La phase stable des monocristaux d'oxyde d'aluminium alpha ($Al_2O_3-\alpha$) constitue ce que l'on appelle le saphir sous sa forme "pure". Le saphir non dopé est normalement incolore (transparent). Il est également la deuxième matière la plus dure derrière le diamant d'une valeur de 9Mohr [4].

Les capacités mondiales de production du saphir à partir de l'alumine fondue étaient, pour l'année 2015, de 1,29 million de t/an. La production de la Chine était de 695.000 t en 2011 et celle des USA et du Canada réunis était de 10.000 t en 2015 et ils ont importé 157.000 t (dont 83% de la Chine). Dans le **tableau 2**, (ci-dessous), nous présenterons la production annuelle des principaux pays producteurs pour l'année 2016 [5,6].

Pays	Production en milliers de tonnes
Chine	800
Allemagne	80
États-Unis et Canada	60,4
Autriche	60
Australie	50
Brésil	50
France	40
Inde	40
Japon	25

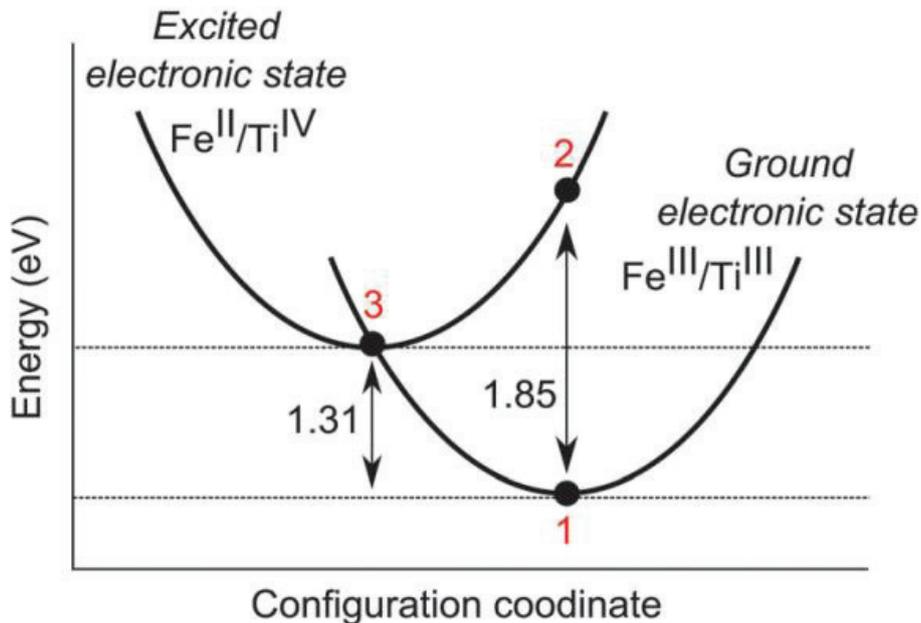
Tableau 2: Production mondiale annuelle en milliers de (tonnes) de quelques pays
(source USGS) [5].

En ce qui concerne la France, à Annecy, la société Baïkowski produit quant à elle de l'alumine frittée transparente ultra pure pour être utilisée dans les tubes des lampes à décharge à vapeur de sodium, ainsi que pour la production et le polissage de monocristaux. [5]. La société RSA Le Rubis implantée à Jarrie (Auvergne Rhone Alpe) est un fabricant de poudre d'alumine et aussi un leader européen incontournable dans la production de saphir monocristallin pour la joaillerie et les produits hautes technologie.

I-3 Propriétés du saphir

I-3.1 Les couleurs du saphir

Le rubis, (rouge), est du corindon dans lequel les ions Al^{3+} ont été partiellement substitués par des ions Cr^{3+} (0,1 à 2%). La taille de l'ion Cr^{3+} (61.5 pm) [7] étant plus importante que celle de l'ion Al^{3+} (53 pm) [7], celui-ci déforme le site octaédrique, et l'effet du champ cristallin ainsi créé sur l'ion change ses niveaux d'énergies internes qui provoque l'absorption et donc l'émission de la couleur rouge [8] [9]. Le saphir (bleu) est du corindon dans lequel les ions Al^{3+} sont partiellement substitués par des ions Fe^{2+} et Ti^{3+} [10]. Un rapport d'énergie interne faible, (d'environ 2 eV), suffit pour provoquer un transfert de charge avec formation de Fe^{3+} et Ti^{3+} (**Figure 2**) [11]. Le spectre d'absorption s'élargit alors (du jaune à l'infrarouge) [6] [8] [9] [10]. Ainsi, la présence dans le saphir de différentes impuretés, peut lui donner une variété de couleurs (voir **tableau 3**).



Figures 2: Diagramme du transfert d'énergie des ions Fe^{2+} et Ti^{3+} dans le réseau du saphir. La transition verticale Franck-Condon (1 à 2) correspond à 1,85 eV, tandis que la transition thermique (phonon zéro) (1 à 3) correspond à 1,31 eV [11].

Couleur du saphir	Dopants
Rouge, rose	Cr ₂ O ₃
Bleu	TiO ₂ + Fe ₂ O ₃
Orange	NiO + Fe ₂ O ₃
Orange (type padparadja)	NiO + Cr ₂ O ₃
Jaune	NiO
Vert (type tourmaline)	Co ₂ O ₃ + V ₂ O ₃
Rouge foncé (type grenat)	Cr ₂ O ₃ + TiO ₂ + Fe ₂ O ₃

Tableau 3 : Couleur du corindon en fonction des différents dopants [6] [8] [9] [10].

I-3.2 Propriétés structurales

Le corindon se cristallise dans le système trigonal avec le groupe $\bar{3}2/m$ et le groupe spatial $R\bar{3}c$. D'après le volume A des tables internationales de la cristallographie [15], les groupes d'espace rhomboédriques peuvent être décrits selon deux systèmes de coordonnées : soit une maille simple rhomboédrique ou bien une maille triple hexagonale [16].

À la température ambiante, le Handbook de Pearson [15][17] précise les données cristallographiques suivantes :

$$a_o = b_o = 4.758 \text{ \AA}, \quad c_o = 12.99 \text{ \AA},$$

$$\text{Volume de la maille } V_{\text{unit cell}} = 253,54 \text{ \AA}^3,$$

$$Z = 6 \quad \text{avec le rapport} \quad a/c = 1/2,73,$$

$$\text{Les valeurs des angles sont } \alpha = \beta = 90^\circ \quad \text{et} \quad \gamma = 120^\circ$$

Le nombre de formule par unité de maille, $Z = 6$ signifie qu'il y a 12 atomes d'aluminium et 18 atomes d'oxygène par cellule unitaire.

La **figure 3** montre un schéma de la structure du saphir. Les billes jaunes qui représentent l'ion (O^{2-}) et les billes bleues l'ion (Al^{3+}) dans une maille unitaire. Cette description de la structure est observée dans la projection du plan (xy) et dans la direction (z). Chaque ion Al^{3+} est lié à 6 ions oxygène dans un octaèdre $[AlO_6]^{-9}$, et seulement 2/3 des octaèdres sont remplis par des cations d'aluminium.

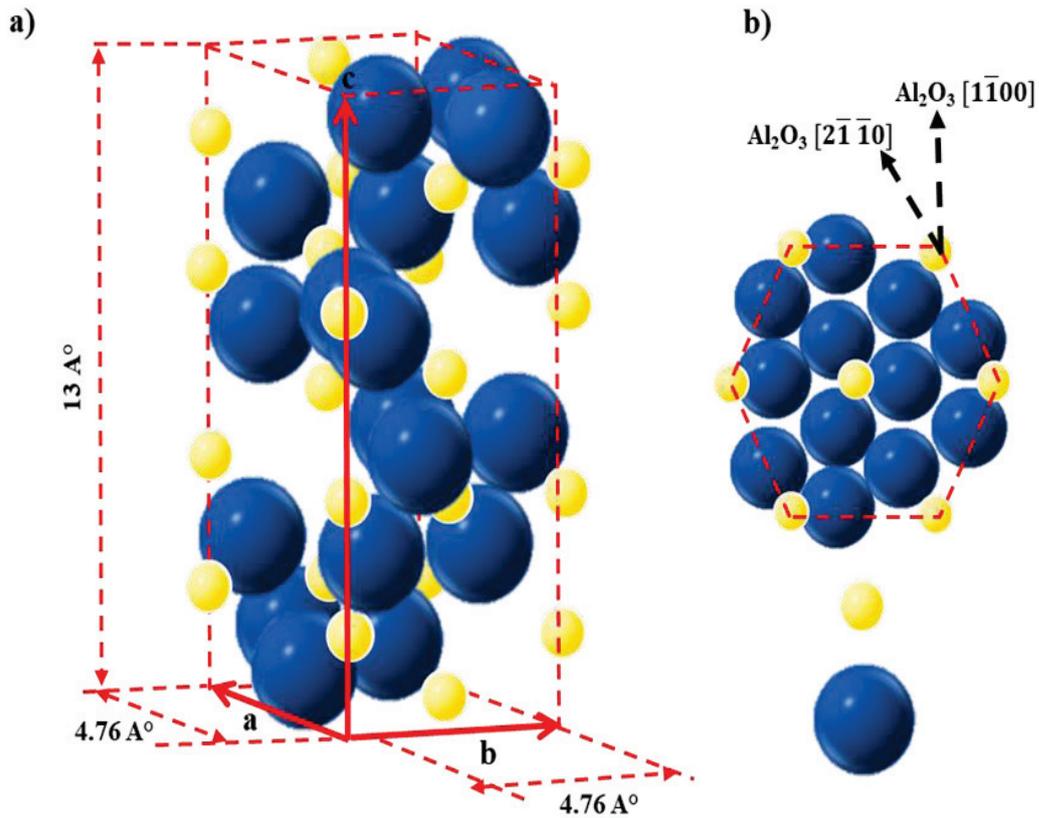


Figure 3: (a) Structure cristalline du saphir $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, (b) La surface $[0001]$.

Les directions et les plans cristallographiques du saphir peuvent être indexés, soit dans une maille hexagonale, soit dans une maille rhomboédrique. La **figure 4** montre un modèle de la structure du saphir qui illustre l'arrangement des plans cristallographiques les plus fréquemment rencontrés : c $\{0001\}$, a $\{1120\}$, r $\{1011\}$, n $\{2243\}$, m $\{1010\}$, s $\{0221\}$, s $\{2243\}$, R $\{0112\}$, p $\{1123\}$.

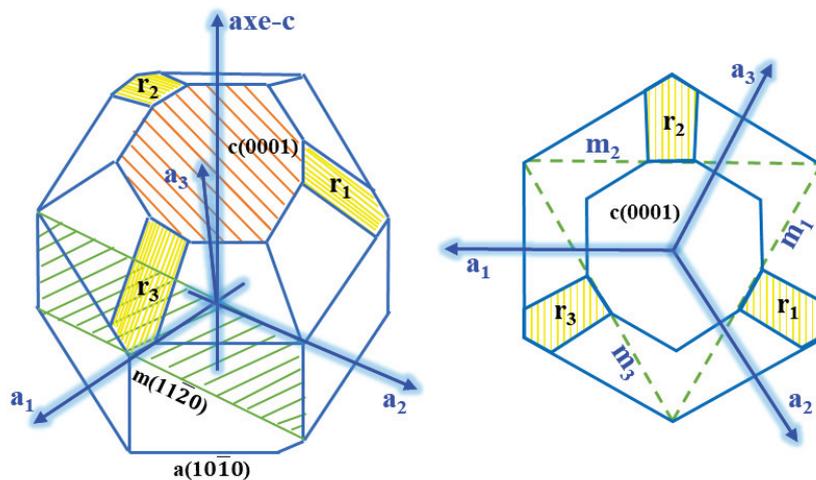


Figure 4: Structure du saphir avec les plans cristallographiques les plus fréquents.

Le saphir est actuellement le matériau de choix en haute technologie, en particulier dans les systèmes optiques et électro-optiques destinés à des applications scientifiques, industrielles et militaires qui exigent un matériau stable, robuste avec une grande fiabilité, une résistance élevée et une large gamme de transmission de la lumière englobant les régions spectrales ultraviolette, visible et infrarouge [18]. Le saphir est stable, c'est un oxyde simple ayant un point de fusion élevé à 2050°C. Il est capable de résister à des conditions oxydantes, neutres et réductrices. Sa haute résistance, sa ténacité, sa dureté et ces propriétés mécaniques (**Tableau 4** [19]), ainsi que sa capacité à résister à des environnements agressifs, le rendent préférable et indispensable comparé à d'autres matériaux cristallins [20].

Propriétés	Valeur
Fenêtre de transmission (μm)	0,19-5,2
Bande interdite GAP (eV)	9,9
Indice de réfraction à 632,8 nm, extraordinaire (n_e)	1,7579
Indice de réfraction à 632,8 nm, ordinaire (n_o)	1,77
Point de fusion (K)	2319
Capacité calorifique à 300 K ($\text{J g}^{-1} \text{K}^{-1}$)	0,777
Coefficient de dilatation thermique α_a à 300 K (10^{-6}K^{-1})	6,65
Coefficient de dilatation thermique α_c à 300 K (10^{-6}K^{-1})	7,15
Coefficient de dilatation thermique à 1000 K (10^{-6}K^{-1})	8,1
Conductivité thermique à 250, 300 et 500 K ($\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$)	58, 46, 24,2
Capacité calorifique molaire C_p ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$) à: 200, 250, 300, 400, 500 et 600 K	51.12, 67.05, 79.45, 88.91, 106.17, 112.55
Masse Volumique (g cm^{-3})	3,98
Dureté Vickers (kg mm^{-2})	1370VH1000
Dureté de Mohs	9
Plan de clivage	Aucun
Solubilité ($\text{g}/100 \text{g H}_2\text{O}$)	$9,8\text{E}^{-5}$
Module de Poisson μ	0,23
Module d'Young, E (GPa)	400
Module de rigidité, G (GPa)	162
Module d'élasticité en vrac B (GPa)	250

Tableau 4: *Quelques caractéristiques du saphir [15].*

I-3 Domaines d'application du saphir

La seconde moitié du XXe siècle a été marquée par le développement rapide des technologies de croissance cristalline du saphir, par les exigences de la rapidité et du faible coût, et des méthodes technologiquement fiables pour produire des cristaux de saphir de forme complexe [21] pour fabriquer divers instruments pour la haute technologie qui sont basés sur des cristaux de saphir et sont vigoureusement employés dans les sciences biomédicales et les sciences des matériaux, l'optique et la photonique, la physique nucléaire et les sciences des plasmas [22].

I-2.1 Domaine électronique et esthétique

La résistance extrême du saphir à la corrosion le rend idéal pour une utilisation dans les environnements corrosifs pour la fabrication des puces informatiques. Le saphir est utilisé pour les fenêtres, les supports de plaquettes et autres accessoires ainsi que les écrans des smart phone. **(Figure 5)**. C'est un matériau de choix pour l'industrie horlogère de luxe où il est utilisé pour produire des fenêtres de montres à haute résistance et dureté[23][24].



Figure 5: Exemples sur les applications du saphir.

I-2.2 Domaine militaire

Le saphir est un matériau idéal pour les environnements militaires difficiles. Les fenêtres saphir sont utilisées pour protéger les télémètres laser, les caméras infrarouges, et autres systèmes optiques, ainsi que le personnel par l'utilisation des fenêtres pare-balles. Il est le matériau de choix pour les vitres infrarouges des systèmes de ciblage des armes aéroportées et les blindages transparents en verre saphir pour les véhicules au sol. Ces blindages transparents sont constitués de grandes plaques de saphir feuilletées avec de multiples couches de verre et

de polycarbonate. D'autres applications militaires, les communications laser, l'exploration marine, la surveillance de l'environnement, le micro-usinage, les armes aveuglantes, la chirurgie laser et autres domaines utilisent largement le saphir [23] [25][26].

I-2.3 Le guidage du rayonnement électromagnétique à grande longueur d'onde

Les cristaux de saphir microstructurés à cœur creux sont utilisés pour la fabrication de guides d'ondes électromagnétiques en THz (**Figure 6**). Ces guides d'ondes sont caractérisés par de faibles pertes, mais avec une dispersion modale et intermodale élevée, qui ne permet pas de les utiliser pour le guidage de la bande large en THz inférieure à la picoseconde[27]. Les fibres de saphir de haute qualité, entièrement ou partiellement dopées avec des ions actifs ont servi pour les lasers. Elles se sont avérées être des instruments efficaces pour l'émission de rayonnements électromagnétiques des lasers Er:YAG et Er:YSGG aux lasers Er:YAG l'objet d'une exposition dans une grande variété d'applications médicales [28]. Le saphir est utilisé dans les produits à base de fibres. Des mesures spectrométriques, interférométriques et pyrométriques dans un large éventail de domaines : gamme de fréquences électromagnétiques, y compris les mesures dans des conditions difficiles tels que les réacteurs chimiques, les fours, les moteurs à combustion, etc.

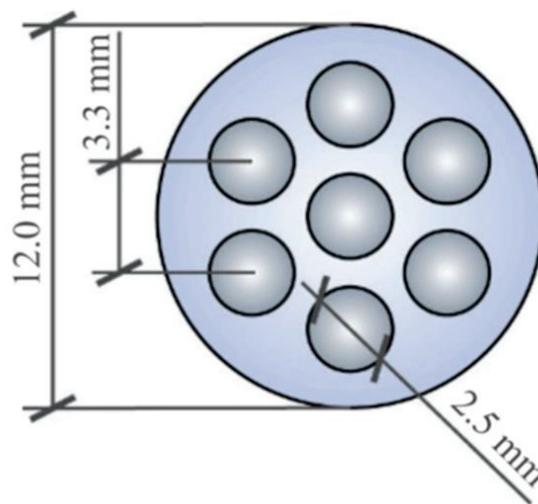


Figure 6: *Un schéma de la section transversale d'un guide d'ondes THz microstructuré à base de multicanaux en saphir.*

I-2.4 Le guidage des ondes électromagnétiques UV, VIS et IR

La haute transparence du saphir dans la gamme IR (vers le haut) à 5 μm , associée à son seuil d'endommagement laser élevé, permet de développer des sources IR à large bande de

grande puissance basées sur le super continuum génération. Une telle source IR peut avoir un impact significatif dans de nombreuses applications, y compris la spectroscopie IR, le diagnostic médical à la thérapie, et des communications multi spectrales à large bande. Grâce aux propriétés physiques impressionnantes de la fibre de saphir (voir Tableau 2), c'est un excellent candidat pour la détection optique en milieu agressif, en particulier lorsque les fibres optiques standard en silice et en polymère perdent leurs performances [29]. Les fibres de saphir incrustées peuvent aider à résoudre simultanément les problèmes de renforcement des matériaux composites, matériaux à base de matrices métalliques et céramiques, et de contrôle optique opérationnel distribué de leurs performances. Ces matériaux peuvent servir d'éléments structuraux à des températures élevées dans des conditions oxydantes [30].

I-2.5 Domaine de la science neutronique (neutron optique)

Le saphir devient de plus en plus intéressant pour la conception et la construction de dispositifs neutron-optiques efficaces. Une tendance mondiale dans le domaine de la science neutronique augmente la gamme des énergies neutroniques utiles vers de plus petites valeurs, en particulier grâce aux diffractomètres à grande échelle, aux réflectomètres, aux techniques du temps de vol et de l'écho de spin, ainsi qu'à la physique des particules. Les dispositifs neutron-optiques à base de saphir sont utiles pour l'ensemble de l'appareil, de l'énergies neutroniques, et pour les différentes étapes de la production et des manipulations avec les neutrons, comme leur transport, leur mise au point, leur polarisation et leur stockage [31] (**Figure 7**). Le saphir est le substrat le plus prometteur qui peut permettre la mise en œuvre d'un nouveau concept de polariseurs à semi-conducteurs à large bande à l'état solide. Une caractéristique particulièrement intéressante de ces dispositifs est une polarisation extraordinairement élevée des neutrons de grande longueur d'onde [32].



Figure 7: Exemples de guides neutron à base de de saphir (à la fois des tubes en saphir monobloc de section variable et des tubes composés de plusieurs cristaux en forme de saphir à section fixe [33]).

I-2.6 Domaine médical

Des fibres flexibles sont utilisées pour la transmission d'ondes électromagnétiques sur une distance considérable, ces cristaux contribuent au développement de nouveaux instruments médicaux, combinant diagnostic, thérapie et chirurgie de tissus dans un outil unitaire. Dans de telles applications, les cristaux de saphir semblent être les seuls à pouvoir être utilisés. Une plateforme matérielle possible qui répond aux exigences de l'ingénierie et de la conception des instruments médicaux. Parmi tous les avantages, les cristaux du saphir sont non magnétiques, biocompatibles et assurent :

- fonctionnement dans un environnement rude, en particulier au contact de tissus et liquides biologiques ou médicaments dans une large gamme de températures et en cas d'exposition des tissus aux rayonnements électromagnétiques.
- onde électromagnétique délivrant à l'objet du diagnostic et/ou de l'exposition, soit en s'appuyant sur les propriétés de guidage d'onde robustes d'un cristal façonné lui-même, soit en utilisant du quartz et des fibres optiques polymères imbriquées dans les canaux creux d'un cristal façonné (ici, le cristal façonné joue un rôle de squelette, empêchant ainsi les interactions fibre optique - tissu / liquide et, de la sorte, protégeant une fibre optique de sa dégradation) ;
- l'ablation chirurgicale de tissus (résection ou aspiration), la destruction thermique des tissus assistée par laser et la cryochirurgie des tissus utilisant les propriétés avancées du saphir : résistance mécanique impressionnante, résistance chimique, conductivité thermique, etc...

- application des instruments en saphir pour le diagnostic peropératoire et l'exposition accompagnée d'une imagerie par résonance magnétique (IRM) de tissus.

Afin de justifier le caractère bénéfique des instruments médicaux à base de saphir par rapport aux instruments médicaux standard, dans cette section, nous avons tenu compte de nos récents développements dans ce domaine, en mettant l'accent sur les caractéristiques de la croissance cristalline des cristaux façonnés.

a) Le scalpel en saphir pour le diagnostic, la résection et la coagulation des tissus :

Le scalpel en saphir (**Figure 8**), est un premier exemple représentatif des instruments médicaux. Il répond aux exigences de la chirurgie moderne et permet la résection multiplexage des tissus, le diagnostic optique peropératoire et la coagulation laser des vaisseaux sanguins [34]. Grâce à la combinaison unique de son optique et de ses propriétés mécaniques, le saphir est l'un des matériaux les plus prometteurs pour les applications chirurgicales (Bistouris). De plus, les lames en saphir ont un faible coefficient de frottement, une plus grande stabilité de l'arête de coupe et, par conséquent, une durée de vie plus longue. Ils sont capables de résister à la stérilisation répétée de n'importe quel type sans risque de changer la géométrie d'un scalpel et la netteté de son tranchant [35]. L'utilisation d'un scalpel en saphir exclut une possibilité de toute contamination des tissus par des traces de métaux à la suite d'une intervention chirurgicale. Ainsi, il réduit l'inflammation des tissus et accélère la cicatrisation des plaies avec moins de cicatrices. De plus, ils sont beaucoup moins chers que ceux en diamant et ne sont pas limités en taille [36]. Le scalpel en saphir décrit possède des avancées significatives par rapport aux instruments médicaux standard et semble être technologiquement fiable. Néanmoins, jusqu'à présent, il n'était appliqué que pour les travaux avec des fantômes tissulaires, des tissus ex vivo et des modèles murins in vivo dans des conditions de laboratoire. Il faudrait donc du temps pour transférer cet instrument médical de haute technologie dans une pratique clinique.

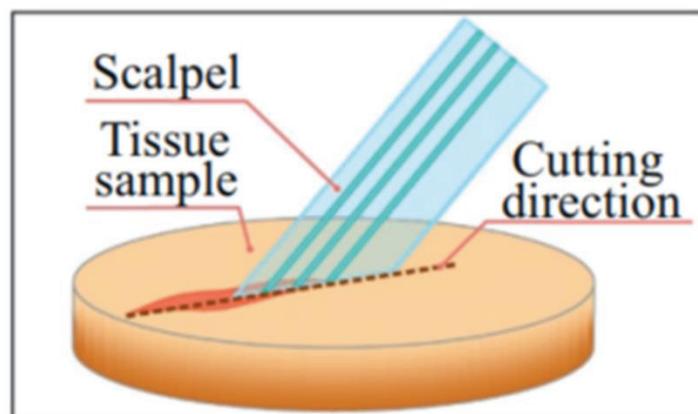


Figure 8: Scalpel utilisé pour le diagnostic et la résection des tissus combinés [37].

b) Canaux aiguilles en saphir pour thérapie laser interstitielle :

Une autre application médicale des cristaux saphir en forme des canaux aiguilles est la thérapie laser interstitielle (**Figure 9**). La capacité du rayonnement laser à exciter efficacement les réactions photochimiques et pour réchauffer les tissus est utilisé en médecine moderne pour le traitement des tumeurs malignes. De nos jours, les plus prometteurs sont la thérapie photodynamique (TPD) [38] et la thérapie interstitielle au laser thérapie thermique (LITT) [39]. L'irradiation des tumeurs sous-cutanées et profondes nécessite l'utilisation de fibres optiques, qui supportent la chaleur et résistent à un échauffement prolongé. Les capillaires en saphir permettent à la fois en protégeant les fibres contre les interactions avec le sang et les tissus, et la génération des distributions requises de la lumière et des champs thermiques dans le volume des tissus entourant la pointe de l'aiguille. Les aiguilles de saphir restent stables pendant toute la durée du processus d'irradiation. Ils sont utilisés pour PDT, hyperthermie laser, LITT, et ablation de tumeurs de divers organes. Les irradiateurs à base de saphir permettent d'améliorer la thérapie optique et la chirurgie des tumeurs hypodermiques des organes internes, ainsi qu'en combinant différents régimes d'action laser à l'aide d'un seul irradiateur [40].

Les aiguilles saphir ont déjà trouvé leurs applications en thérapie laser de tumeurs malignes, qui sont largement utilisées dans un certain nombre de cliniques médicales.

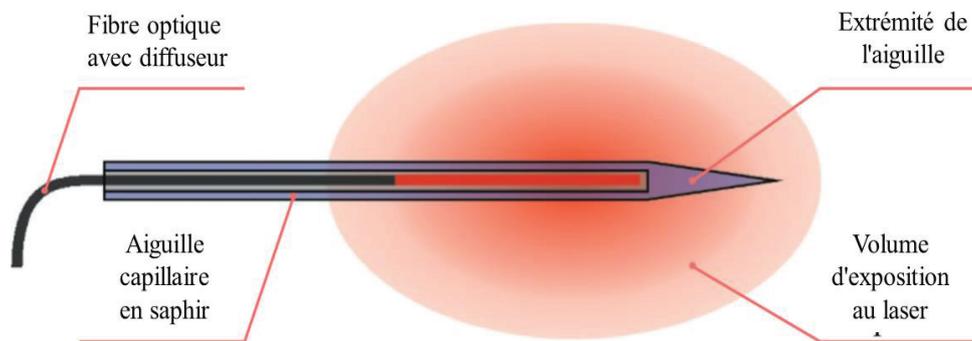


Figure 9: Schéma d'exposition d'un tissu à un rayonnement laser délivré par l'aiguille capillaire saphir.

c) Applicateurs en saphir pour la commande optique assistée par laser cryochirurgie

Les instruments médicaux cryoapplicateurs (**Figure 10**) sont basés sur des cristaux saphir et représentent un progrès significatif de la cryochirurgie moderne. La cryochirurgie est une méthode de traitement chirurgical qui permet de détruire les tissus indésirables par leur congélation. Les développements futurs dans le domaine des cryoapplicateurs en saphir permettraient d'envisager et de combiner la cryochirurgie avec diverses techniques optiques de diagnostic tissulaire en temps réel, comme la détection basée sur la diffusion élastique de la

lumière, spectroscopie de fluorescence, tomographie optique cohérente, et spectroscopie pulsée THz. [41]. Jusqu'à présent, les gobelets en saphir décrits ont été utilisés uniquement pour le travail avec des tissus fantômes et des tissus ex vivo ; ainsi, leurs tests impliquant l'utilisation de modèles de souris (ou de rats) in vivo et même de patients nécessiterait beaucoup de temps, de même que des efforts de recherche et d'ingénierie. Néanmoins, les avantages des cryoapplicateurs en saphir par rapport aux instruments standard de la cryochirurgie ne vous font pas perdre de vue les avantages qu'ils trouveraient leurs applications dans les différentes branches des médicaments.

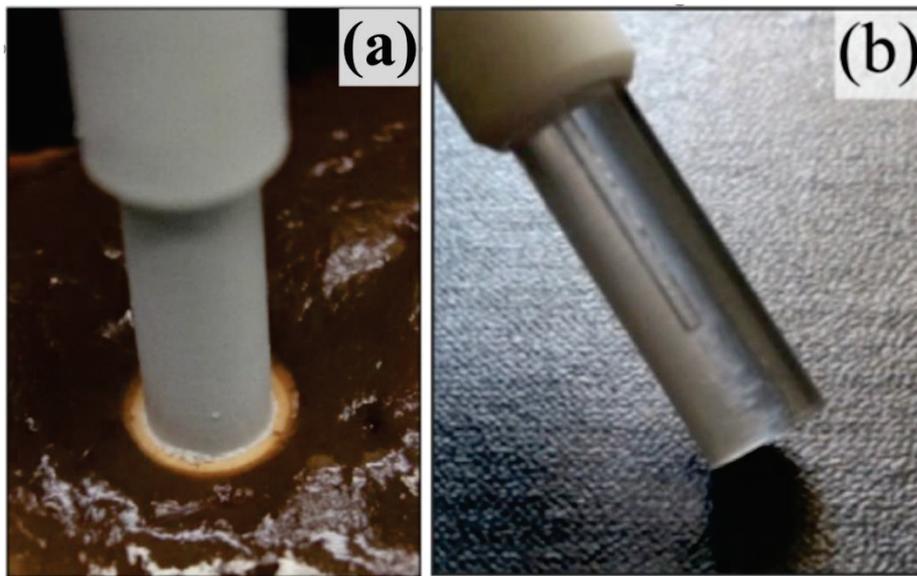


Figure 10: *Un cryoapplicateur en saphir pour la destruction des tissus assisté par un contrôle laser et un diagnostic optique.* [42].

- a) une photo de l'applicateur à glace saphir utilisé pour détruire le tissu hépatique.
- b) une photo de l'applicateur en saphir du type à immersion.

d) Neuroprobe saphir pour le diagnostic optique, l'aspiration et la coagulation des tissus

Les neuroprobes de contact à base de cristaux du saphir (**Figure 11**), sont conçus pour :

- diagnostic optique peropératoire des tumeurs cérébrales.
- aspiration de tumeurs cérébrales.
- coagulation des vaisseaux sanguins voisins.

Une différenciation peropératoire précise et rapide entre tissus cérébraux malins et intacts, la détection des marges tumorales et la résection totale brute de la tumeur sont en corrélation directe avec l'amélioration de survie des patients et de leur qualité de vie. L'absence d'instruments efficaces de neurodiagnostic peropératoire réduit l'efficacité de l'ablation des

tumeurs cérébrales, un tissu malin invasif et même des cellules malignes séparées restent souvent non excisées, ce qui entraîne une récurrence de la maladie. Afin d'atténuer les inconvénients énumérés et de mettre au point de nouveaux instruments de neurochirurgie de haute technologie qui combinent le diagnostic, la thérapie, la destruction et l'ablation des tissus dans un seul outil, caractérisé par une sensibilité, une spécificité et une performance améliorées, une sonde de contact portable à base de saphir a été proposée.

Cette neuroprobe a été appliquée avec succès dans une clinique pour l'ablation d'un gliome malin du cerveau avec l'aide d'un diagnostic peropératoire par fluorescence exogène. Il aide le chirurgien à déterminer les marges de malignité et enlever les parties infectées du cerveau.

Les tumeurs sont sûres et efficaces, tandis que l'ablation des tissus intacts et des structures critiques du cerveau est évitée. De plus, le saphir neuroprobe est appliqué à la fin de l'intervention chirurgicale afin de suivre l'évolution de l'infection et retirer les tissus et cellules malignes résiduels. La neuroprobe en saphir permet de fonctionner avec presque tous les types de systèmes à base de fibres optiques pour le diagnostic et l'exposition optiques, puisqu'elle est transparente aux ondes électromagnétiques dans une large gamme spectrale.

Le saphir sert simultanément de support à la neuroprobe portable construction. Il permet de protéger les fibres optiques internes en quartz, éliminant ainsi la nécessité de leur stérilisation. L'extrémité de la neuroprobe en saphir peut avoir une forme spécifique en fonction du diagnostic particulier, l'exposition, et l'enlèvement de tissus [43].

L'utilisation d'outils de neurochirurgie saphir optiquement transparents ouvre la voie à la neurochirurgie de multiples possibilités de les intégrer dans un dispositif neurochirurgical pour IRM peropératoire [44].

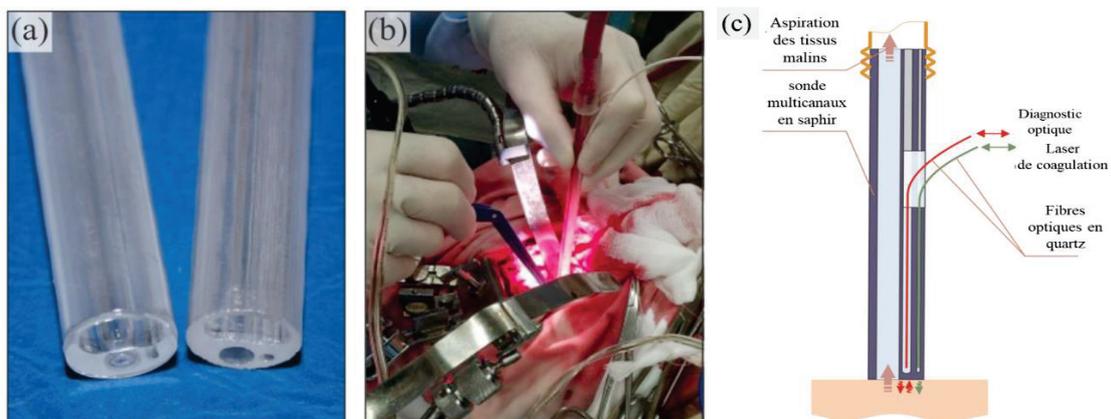


Figure 11: Une neuroprobe en saphir portable pour le diagnostic et l'aspiration des tissus malins du cerveau associé à la coagulation des vaisseaux sanguins proches du couché :

a) une photo de la sonde neurologique.

b) une photo de l'application clinique de la sonde neurologique pour l'ablation du gliome cérébral humain assistée par un diagnostic par fluorescence exogène.

c) Schéma de la neuroprobe portative en saphir pour le diagnostic et l'aspiration de tumeurs cérébrales malignes combiné à la coagulation des vaisseaux sanguins avoisinants.

I-4 Détection des ondes gravitationnelles (OG)

Le 14 Septembre 2015, une onde gravitationnelle a été détectée pour la première fois par les deux interféromètres du « Laser Interferometer Gravitational-wave Observatory » (LIGO) situés respectivement à Hanford dans l'état de Washington et à Livingston en Louisiane. Cette mesure ouvre la voie à une nouvelle science : l'Astronomie Gravitationnelle. Cette avancée majeure a fait l'objet en 2017 du prix Nobel de Physique attribué aux américains Rainer Weiss, Barry C. Barish et Kip Thorne ainsi que de la Médaille d'or du CNRS attribué à Alain Brillet et Thibault Damour. Les détecteurs d'ondes gravitationnelles sont constitués d'un interféromètre de Michelson dont les bras de 4 km (LIGO) sont des cavités Fabry Péroth pour en augmenter le chemin optique. Ainsi grâce aux cavités Fabry Péroth, les interféromètres LIGO ont des bras de longueur effective de 1120 km. Les performances de ce dispositif optique reposent sur la qualité du laser et des miroirs utilisés. Pendant que la génération des détecteurs Virgo à Cascina en Italie et LIGO terminera ses prises de données en 2020, un précurseur de la génération future sera mis en oeuvre au Japon en 2020: le détecteur cryogénique KAGRA (Kamioka Gravitational Wave Detector) comme décrit en **figure 12**.

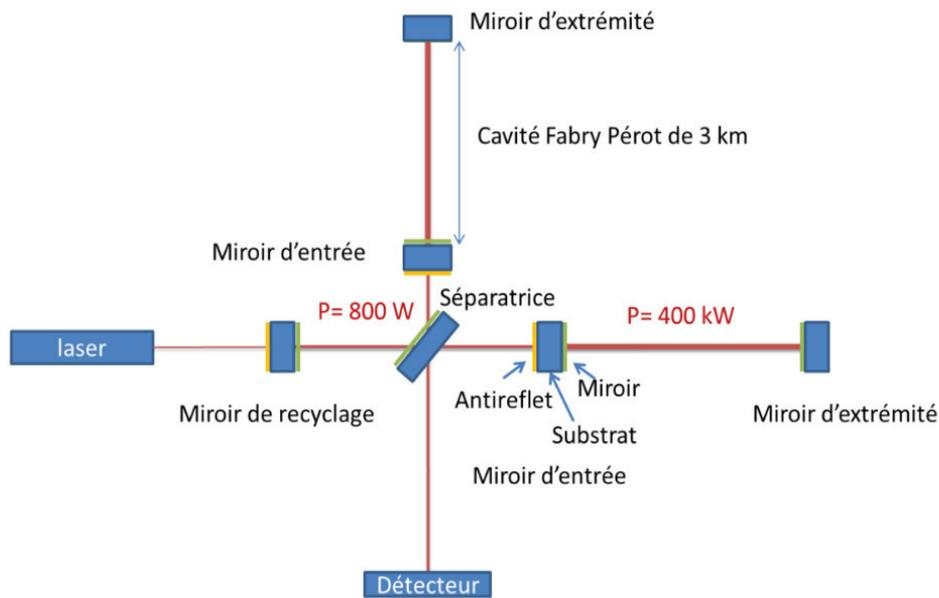


Figure 12: Schéma de l'interféromètre KAGRA. Sont indiquées les puissances optiques à 1064 nm au niveau de la lame séparatrice et dans les cavités Fabry-Pérot des deux bras de l'interféromètre de Michelson [45].

Ce détecteur sera le banc test de 'preuves de concept' pour toute une série de technologies utilisées dans les projets européen « Einstein Telescope » et américains « Voyager » et « Cosmic Explorer », projets qui seront développés pendant près de 30 ans. Cette nouvelle génération de détecteurs fonctionnera à température cryogénique. Cependant, la silice pure (SiO_2) utilisée actuellement à la température ambiante sur Virgo et LIGO comme substrats et suspensions des miroirs, présente des niveaux de frottements interne aux températures cryogéniques (20 K) qui augmentent de 5 ordres de grandeur (passant de $5 \cdot 10^{-9}$ à $1 \cdot 10^{-3}$) ce qui est rédhibitoire quant à son utilisation dans ces nouveaux détecteurs. Le saphir (Al_2O_3) de par sa transparence à la longueur d'onde du laser YAG : Nd (1064 nm) utilisé dans l'interféromètre, de par sa haute conduction thermique, et par son niveau de frottement interne extrêmement faible ($3,7 \cdot 10^{-9}$) diminuant même aux températures cryogéniques, a été choisi en substitution de la silice dans le cadre du projet KAGRA pour les substrats des miroirs et pour leurs suspensions. Bien que les propriétés du saphir fassent de lui le meilleur candidat à la substitution de la silice, il présente encore une absorption optique résiduelle de $50 \text{ ppm} \cdot \text{cm}^{-1}$ à 1064 nm largement supérieure à celle de la silice pure ($1 \text{ ppm} \cdot \text{cm}^{-1}$). L'amélioration des performances attendue grâce au passage à un détecteur cryogénique nécessite l'obtention de cristaux saphir de grandes dimensions avec des qualités mécaniques et optiques supérieures à celles qui sont obtenues aujourd'hui. Il est

ainsi absolument nécessaire de développer la croissance cristalline de saphirs purs, dans des géométries contrôlées, à la fois pour les substrats des miroirs et leurs suspensions (**Figure 13**)

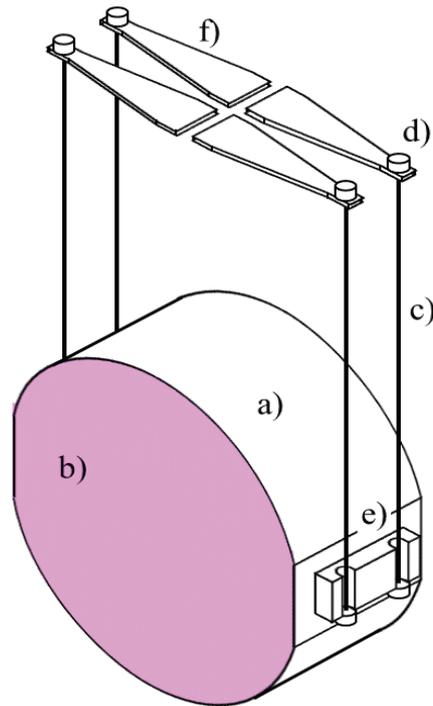


Figure 13: Schéma d'une suspension de miroir typique similaire à celle de KAGRA [46].

- a) substrat ; b) les revêtements ; c) les fibres ;
- d) têtes de clous soudées sur des fibres ;
- e) les oreilles sont collées sur le substrat ;
- f) ressorts en porte-à-faux.

I-5 Principaux défauts dans le saphir

Un cristal parfait est un modèle idéal où les atomes sont empilés de manière régulière. Dans la nature, le cristal parfait n'existe pas ; il présente généralement un ou plusieurs types de défauts. L'état complètement ordonné n'est susceptible d'exister qu'à température nulle. Avec l'augmentation de la température, la minimisation de l'énergie libre du cristal conduit à un accroissement de son entropie. Ainsi un certain degré de désordre est attendu pour tout solide cristallin, à une température différente de 0°K. Les deux causes majeures de désordre cristallin (en dehors de la présence d'impuretés) sont les imperfections atomiques et les imperfections électroniques. On peut classer les types de défauts dans le saphir selon:

- Défauts macroscopiques : « peuvent être contrôlés à travers les paramètres de croissance cristalline ». Les fissures, les inclusions, sous joint-de grain.

- Défauts microscopiques: « difficile à surmonter ». Centres colorées et dislocations.

a) les défauts étendus

** bidimensionnels (planaire 2D) : la surface et les joints de grains par exemple qui rompent l'empilement, les limites des petits et grands angles, les limites des grains, les limites des antiphases et des domaines, etc.

** linéaires (1D) : les dislocations qui concernent une rangée de sites cristallographiques, qui viennent de la déformation plastique causée par une contrainte dépassant la limite élastique.

b) les défauts ponctuels

Ils portent sur un seul site cristallographique. Les vides, les atomes interstitiels et les impuretés font partie des défauts ponctuels ; ce type de défauts est généralement dû à des fluctuations thermiques également appelées défauts thermiques, y compris les défauts de Schottky et de Frankel. Le centre coloré est un défaut d'inoccupation commun causé par un rapport non stœchiométrique.

c) les défauts en volume

Les défauts apparaissant lors de la croissance cristalline, comme les dislocations, lacunes, inclusions ou écarts à la stœchiométrie. Ils sont responsables de la dégradation des propriétés du matériau, de la qualité cristalline, en provoquant une forte augmentation de son absorption.

d) Les défauts natifs

** les défauts électroniques : électrons ou trous d'électron libres dans la bande de conduction

** les défauts atomiques neutres ou ionisés :

- les lacunes : sites vacants normalement occupés par un atome
- les atomes en position interstitielle

Ces deux types de défauts peuvent piéger un ou plusieurs électrons ou trous d'électron. Ils sont alors ionisés.

e) Les défauts extrinsèques

Présence d'atomes étrangers (impuretés ou dopants)

- soit en substitution d'un atome du réseau
- soit en insertion

De même ceux-ci peuvent s'ioniser.

f) Défaut de la surface : (Facettage)

Une surface créée par la découpe d'un monocristal selon un plan légèrement désorienté par rapport à un plan cristallographique dense [47]. La désorientation par rapport à ce plan cristallographique est typiquement située entre 0 et 15°. Théoriquement, la stabilité de la surface

peut être assurée par la modification des positions relatives des atomes de la surface par rapport à celles qu'ils occuperaient si la surface était idéale : les atomes vont donc se déplacer pour atteindre une nouvelle position d'équilibre. Dans le cas de surfaces d'oxyde et plus particulièrement de l'alumine α , il y a une évolution de la structure cristalline de la surface à travers les phénomènes suivants : la relaxation, qui traduit une variation des distances entre les plans, l'ondulation, et la reconstruction de surface qui induit un changement de la structure atomique de surface [48].

I-5.1 Centre colorées (centres de luminescence)

Dans le saphir, il se trouve de nombreux centres de luminescence, ou centres de couleur. Ces centres sont liés à la présence de défauts de structure, ou à la présence d'impuretés. Ces défauts créent des niveaux d'énergie qui peuvent engendrer des transitions radiatives. La nature des défauts et leur proportion dépendent du mode de croissance et de l'histoire thermique du matériau. Quand des métaux de transition sont substitués à l'aluminium, des transitions radiatives sont engendrées dans le visible. Par exemple, l'alumine α dopée au chrome (le rubis) possède un doublet rouge localisé en 694,51 nm (1,785 eV) et 692,96 nm (1,789 eV) [49][50]. Lorsque l'alumine est dopée au titane une bande d'émission rouge est créée, centrée à 750 nm (1,65 eV).

Les défauts dans la structure des alumines créent aussi des centres de luminescence. Ce sont principalement des lacunes en oxygène qui peuvent former différents centres de couleur appelés « centres F ». Les centres F^+ et F correspondent à des monolacunes en oxygène dans lesquelles sont piégés un ou deux électrons. Ils émettent respectivement vers 326 nm (3,80 eV) et 413 nm (3 eV). Les centres F_2 et F_2^{2+} sont reliés à des lacunes en oxygène avec respectivement quatre et deux électrons piégés. Leur domaine d'émission se situe aux alentours de 380 nm (3,26 eV) pour les centres F_2 et 551 nm (2,25 eV) pour les centres F_2^{2+} .

I-5.2 Les vides

« Les vides » sont l'un des principaux défauts des cristaux de saphir, qui affectent surtout la qualité optique des cristaux. Parmi les causes produisant des vides dans le saphir tiré à partir d'une matière fondue, on peut noter la dissociation thermique de la masse fondue, la libération de gaz dilués, et le rétrécissement de masse fondue lors de la cristallisation. La décomposition de la masse fondue en contact avec le creuset semble être la cause la plus probable de ces vides [3]. La distribution de ce type de défaut dans le cristal n'est pas uniforme. La vitesse de tirage peut causer ces micro-vides, il a été noté que le cas d'un saphir tiré avec de faibles vitesses de

tirage (<1 mm/min), n'a pas enregistré l'apparition des vides [51]. La répartition des vides se présente parfois sous la forme d'un empilement avec un diamètre allant jusqu'à 1 mm.

I-5.3 Les lacunes

Correspondent à un vide dans la structure sur un site normalement occupé par un atome, les lacunes observées sur le saphir, viennent suite aux traitements de découpes et de polissage sur les cristaux de saphir cristallisés. Une découpe au niveau d'une bulle de gaz laisse une lacune sur la surface du cristal.

I-5.4 Les dislocations

La dislocation est l'un des défauts microscopiques courants des cristaux de saphir. Plusieurs recherches ont été publiées sur le comportement des dislocations dans divers cristaux plastiquement déformés, en se concentrant principalement sur les principes de déformation dans le saphir et les relations avec d'autres types de défauts.

Contrairement aux dislocations trouvées couramment dans les métaux et les solides ioniques, les densités de dislocations dans les bandes de glissement dans le saphir sont faibles [52]. Les dislocations développées participent apparemment au processus de glissement, par conséquent, elles ne sont pas fortement coincées par les impuretés à des températures permettant une déformation plastique. Les dislocations dans le saphir ont été observées dans les deux plans de glissement basales et prismatiques. La présence de dipôles de dislocation est prise comme preuve de l'existence d'un glissement croisé des dislocations basales (0001) à des températures inférieures à celles requises pour le glissement sur les plans prismatiques $\{1120\}$ [52].

Certaines relations géométriques dans les cristaux disloqués sont rapportées par J. F Nye [53], dont il explique l'observation des axes c dans les cristaux courbés de corindon sont des lignes droites. M. L Kronberg [54] a étudié les monocristaux de saphir à déformation plastique. Le glissement basal et le jumelage basal dans le saphir ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) avaient été un domaine de grand intérêt et ont été étudiés par de nombreux chercheurs [55][56][57].

I-5.5 Les contraintes thermiques

La présence des contraintes d'origine thermique liées à la présence d'un gradient de température au cours de la croissance du saphir est un problème majeur. Les gradients thermiques provoquent une dilatation différentielle selon la profondeur dans le matériau et modifient l'équilibre mécanique local. La contrainte thermique se développe généralement au cours de germination, le contact de la matière fondue avec l'atmosphère de la chambre de croissance, ce

dernier a une température inférieure à celle du cristal, et donc au cours de refroidissement. Le différentiel de dilatation thermique entre le cristal et l'atmosphère, provoqué par la différence de leurs coefficients de dilatation thermique, est à l'origine de l'apparition de ces contraintes résiduelles inhérentes à la température de croissance. Ce type de contrainte siège dans des pièces. Généralement, ces contraintes résultent d'une déformation purement élastique qui s'exprime en fonction du gradient de température et du coefficient de dilatation thermique du matériau provoquent des fissurations au niveau du cristal ainsi que la dégradation des propriétés mécanique du cristal. Des contraintes naturelles se trouvent dans le saphir, on dit contraintes internes, sont des contraintes à petite échelle, elles ne sont pas permanentes, facile à éliminer par les traitements thermiques (recuit). Il est nécessaire de mentionner que la croissance dans le régime stable ne donne pas toujours la possibilité d'obtenir les cristaux avec un faible niveau de contraintes internes. Parfois, une croissance stable ne peut être réalisée que dans des conditions de gradient de température élevé [58]. Plusieurs recherches ont été réalisées pour étudier la répartition des contraintes dans l'alumine mono/poly-cristallin [59][60][61]. Dans ce travail nous avons basé particulièrement sur les contraintes thermiques internes dans des barreaux de saphir cristallisés en fonction des différents paramètres de tirage [62].

I-5.6 Les inclusions solides

Les inclusions solides dans le saphir sont des impuretés (Ca, Fe, Mg, Cu, ..) qui se trouvent dans la poudre d'alumine (matière première) ou des particules métalliques dont les creusets (Ir, Mo, W) sont à l'origine. Dans la plupart des cas, ces inclusions se forment à l'issue de la fusion en raison de décompositions chimiques de l'alumine en contaminations avec la matière du creuset, formation d'oxyde volatil, transport de gaz dans la masse fondue et décomposition des oxydes avec formation d'inclusion métallique. Les inclusions solides se présentent sous forme de triangle, rectangle, ou sous forme d'une farineuse avec des diamètres d'environ 10 à 1000 μm [63].

I-5.7 Les Bulles

Quel que soit la technique de croissance cristalline, les bulles de gaz présentent un défaut majeur dans le saphir. Ces défauts affectent la qualité du saphir, dégradent les propriétés optiques et diminuent le rendement laser. Les bulles provoquent également des défauts de surface pendant le polissage des wafers en lissant des lacunes (cuve) ouvertes à la surface après les découpes. Le diamètre des bulles est de l'ordre de quelque μm . Dans certains cas la présence des grosses bulles (mm), ou des accumulations des bulles dans le même endroit permet de

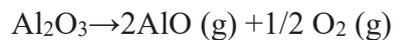
l'observer par l'œil nu. Plusieurs recherches ont été développées concernant l'origine leurs compositions, et la méthode possible pour les éliminer. Notre équipe est un leader dans l'étude et la compréhension de la propagation des bulles dans le saphir [64][65][66][62].

D'après les études précédentes il y a principalement quatre hypothèses sur l'origine des bulles :

1-Atmosphère de croissance : la croissance cristalline de saphir se déroule généralement dans des chambres sous vide alimentées par une atmosphère inerte de haute pureté telle que Ar, He, H₂ et N₂, elle contient inévitablement de l'oxygène et de l'eau. Dans le cas d'une chambre imparfaitement scellée, ou un vide de gaz incomplet avant que la charge ne soit fondue peut augmenter la quantité de gaz. On a observé que, si le processus de croissance se déroule sous vide, la densité des microbulles est 2 à 3 fois inférieure à la densité des microbulles dans les cristaux d'argon et même 10 fois inférieure lorsque l'atmosphère de croissance est l'hélium [66].

2-Gaz dissous comme composant initial dans la matière première : Quel que soit le type de la matière première (poudre, craquelé, et les microbilles), la pureté est importante, car elle peut contenir des gaz prisonniers, et qui se dissous dans la masse fondue au cours du tirage.

3-La décomposition de l'alumine : d'après le diagramme de phase d'Al-Al₂O₃, les réactions de décomposition suivantes se produisent au-dessus du point de fusion [63].



Les gaz composés tels que AlO, O₂ et Al₂O se dissolvent dans la masse fondue, et ensuite le sursaturé sont piégés dans le cristal sous forme de bulles [67].

4-L'interaction chimique entre l'alumine fondue et le matériau du creuset : elle est considérée comme une autre hypothèse importante de l'apparition des bulles contenant les gaz (MoO, MoO₂ et MoO₃) qui se forment à la réaction avec l'alumine fondue [68]. La composition des inclusions de gaz dans la masse fondue et dans les cristaux de saphir a été étudiée par spectrométrie de masse par Borodin et al [69] qui a montré la présence de carbone et de ses composés. L'azote et l'argon dissous ont été aussi trouvés dans la masse cristallisée.

II- Différentes techniques de cristallogénèse

II-1 Préambule

Les dispositifs de mesures et de détections demandent l'obtention de monocristaux quasiment parfaits. Différentes techniques ont été développées afin d'obtenir des monocristaux de saphir de haute qualité. Nous allons décrire succinctement dans les paragraphes suivants

quelques techniques de croissance cristalline. Sachant que le but de notre travail est de développer des suspensions en saphir exemptes de défauts macroscopiques et microscopiques performantes susceptibles d'être utilisées pour la détection des ondes gravitationnelles

II-2 Classification des méthodes de croissances

R. A. Laudise a proposé une classification des méthodes de croissance cristalline qui résume la plupart des procédés actuels [70]. Dans ce qui suit, nous allons décrire plus particulièrement les méthodes de croissance cristalline faisant appel à une transformation de phase liquide-solide. Parmi les différentes techniques de croissance, on peut distinguer les méthodes de croissance rapide et les méthodes de croissance lente [71].

II-2.1 Protocole d'obtention d'un matériau monocristallin

La nature du cristal à élaborer conditionne pour une grande part la technique de croissance cristalline à utiliser. Toutefois, quelle que soit la technique retenue pour faire croître des cristaux, la fabrication se déroulera selon 3 étapes [72]:

- ***La première étape***: consiste à fondre la matière première dans un four type par chauffage résistif ou inductif en fonction de la température de fusion du matériau.
- ***La deuxième étape***: est le tirage d'un lingot à partir d'un germe orienté suivant une direction donnée afin d'obtenir le monocristal cherché.
- ***La troisième étape*** : Le cristal fabriqué doit subir différentes opérations intermédiaires avant son intégration dans un composant (laser, scintillateur, résonateur...) final. Selon l'application voulue, par des découpes suivant des angles et des directions définies, puis par des opérations de polissage de haute précision afin d'éviter les pertes du signal lumineux par diffusion aux entrées/sorties du cristal. En moyenne, 70% seulement d'une boule sont exploités.

II-2.2 Les méthodes principales de croissance cristalline à partir de l'état liquide

La croissance en phase liquide (ou bain fondu) permet d'obtenir les meilleurs cristaux synthétiques, mais n'est pas applicable à certains matériaux, notamment les matériaux à fusion non congruente.

II-2.3 La technique de Verneuil

C'est une technique de cristallogénèse sans creuset mise au point par Auguste Victor Louis Verneuil [73]. L'équipement se compose essentiellement d'un distributeur de poudre, d'une source de chaleur et d'un calorifugeage au niveau du germe (**Figure 14**). Le principe de cette méthode repose sur le dépôt d'une poudre fondue par le passage dans une flamme sur le sommet d'un cristal.

Avec l'apparition du laser qui exige de gros cristaux performants et exempts de défauts, cette technique a reçu d'importants perfectionnements, consistant en particulier à réduire ses deux principaux inconvénients :

- Gradients thermiques sur le cristal
- Contrôle de l'atmosphère
- Propagation des bulles et des contraintes thermiques

Les diverses variantes de la méthode Verneuil proposées se différencient principalement par la nature de la source de chaleur et le mode de distribution de la poudre. Les premiers cristaux préparés utilisaient des flammes de combustion : la flamme oxygène-hydrogène a été la plus utilisée et divers brûleurs ont été proposés. Il existe à présent des installations entièrement automatiques. En raison de l'atmosphère non contrôlable des flammes à gaz, d'autres sources de chaleur ont été expérimentées avec succès : chauffage par rayonnement, four et torche à plasma, chauffage par haute fréquence, four à image et four solaire. La poudre doit être de haute pureté, à granulométrie bien définie et à basse densité.

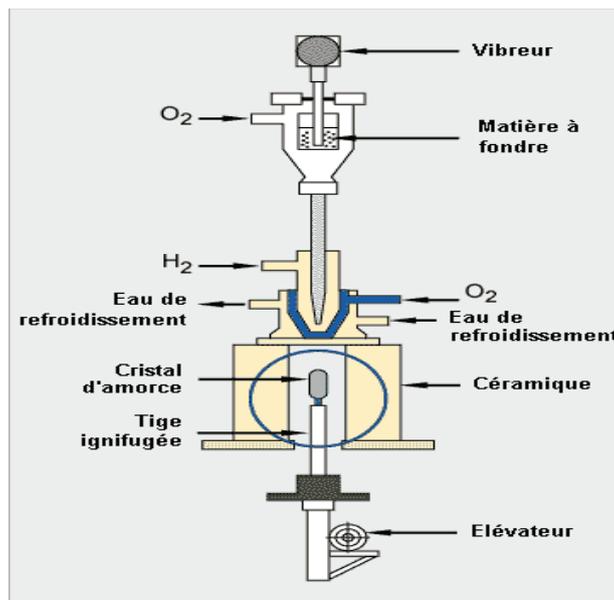


Figure 14: Schéma de la méthode Verneuil.

II-2.4 La technique de croissance par la méthode des flux

Les premières expériences de croissance cristalline par la méthode des flux sont dues à Ebelmen qui, en 1847, obtînt du corindon en fondant de l'alumine amorphe avec du borax $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ [74]. Ce n'est que depuis quelques décennies que la technique de croissance par méthode des flux connaît un net regain d'intérêt et un essor important liés à la nécessité d'obtenir des cristaux minéraux tant pour les besoins de la recherche fondamentale ou appliquée que pour les besoins industriels (exemple : mémoires magnétiques).

La méthode des flux consiste à dissoudre le composé à cristalliser (soluté) dans un solvant minéral fondu nommé flux. La cristallisation est obtenue en diminuant la solubilité du soluté par: refroidissement lent, évaporation isotherme du solvant, croissance isotherme dans un gradient thermique ou par combinaison de ces différents procédés (**Figure 15**).

La méthode de croissance en flux est utilisée pour l'élaboration des monocristaux présentant au moins une des caractéristiques suivantes :

- fusion non congruente,
- température de fusion élevée,
- tension de vapeur importante à la fusion,
- transformation allotropique.

Les flux les plus couramment utilisés sont : l'oxyde de plomb, de baryum, de bore, de bismuth ou le fluorure de plomb, de calcium ou de sodium [75]. L'utilisation d'un flux comme solvant permet d'obtenir des cristaux d'un composé en dessous de son point de fusion. Le rôle principal du flux est d'abaisser la température de cristallisation du composé à élaborer et de former un diagramme de phase de type eutectique avec le cristal désiré.

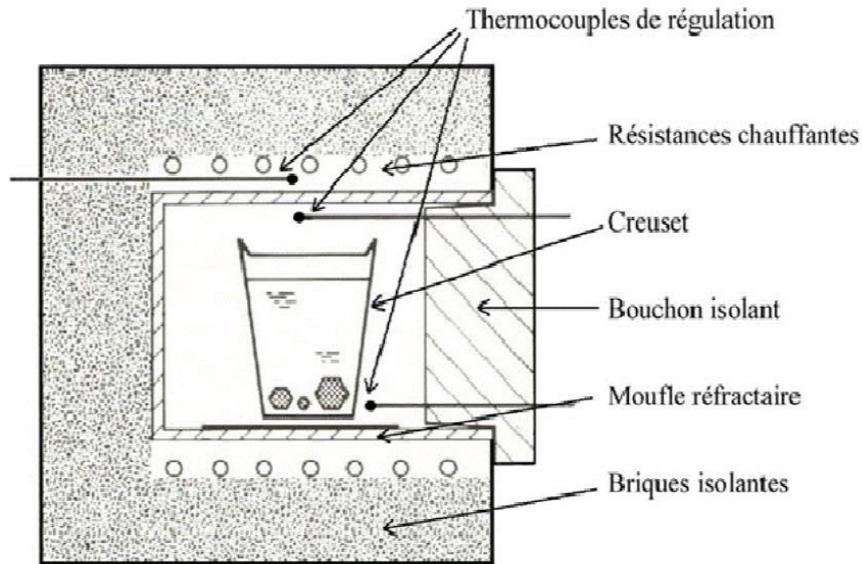


Figure 15: Principe de la technique de croissance par flux.

II-2.5 La technique de Bridgman-Stockbarger

La méthode verticale de Bridgman (VBM) a été développée initialement en 1923 par Percy Williams Bridgman [76] puis améliorée en 1936 par Donald Charles Stockbarger [77]. Actuellement, elle est l'une des techniques la plus utilisée pour la croissance cristalline des cristaux semi-conducteurs. Elle permet d'obtenir des cristaux de très bonne qualité [78]. Cette méthode d'élaboration de monocristaux est basée sur le principe de la solidification progressive à partir d'un germe et consiste à placer un creuset dans un four et à solidifier le matériau du bas jusqu'en haut, cela dans le cas d'un procédé vertical (**Figure 16**).

On peut distinguer trois variantes de cette technique :

- Dans le premier cas, le four est fixe : c'est-à-dire on effectue un déplacement de l'échantillon (liquide) du haut vers le bas tout en maintenant le four immobile.
- Dans la deuxième variante, c'est l'échantillon que l'on maintient fixe. Dans ce cas, c'est le four qui est translaté du bas vers le haut.
- Dans le troisième cas, le four et l'échantillon sont tous les deux maintenus fixes et la croissance des cristaux est obtenue par une modification de la température (gradient thermique) du four.

Mais pour minimiser les vibrations au niveau de l'interface liquide-solide il est préférable de déplacer le four et de maintenir l'échantillon fixe. Les vitesses de déplacement se situent entre 1 et 30 mm/h [79].

La méthode Bridgman-Stockbarger est particulièrement adaptée à une cristallisation industrielle : tirages de gros cristaux, de formes particulières, tirages de plusieurs cristaux simultanément. Parmi les cristaux pour l'optique tirés par cette méthode, on peut citer les fluorures (LiYF_4 , MgF_2 , CaF_2 , BaF_2 , ...), quelques monocristaux d'oxydes peuvent également être obtenus par la méthode Bridgman (YAlO_3 , $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$, Y_2O_3 , ...). Néanmoins, la croissance de monocristaux d'oxydes se heurte à la problématique du creuset et en particulier au démoulage difficile des cristaux.

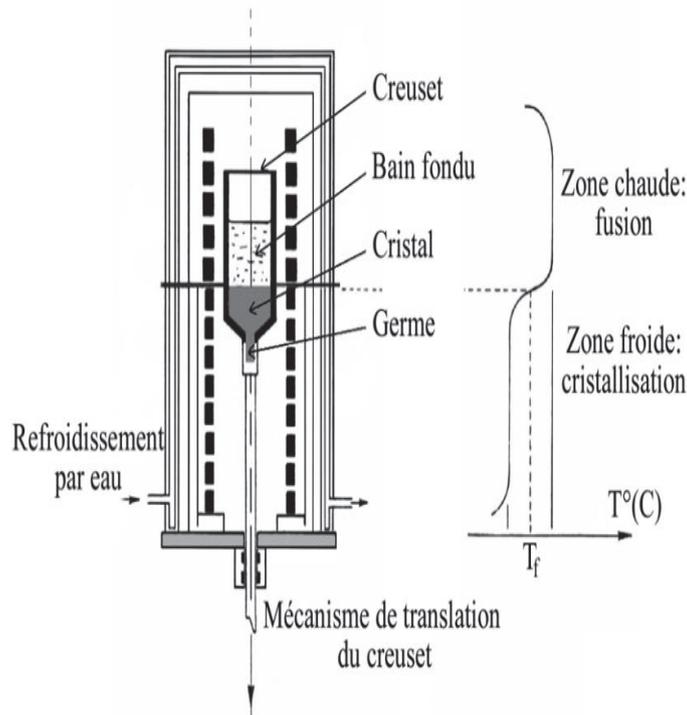


Figure 16: Principe de la méthode Bridgman.

II-2.6 La technique de Czochralski

La cristallogénèse par tirage Czochralski (CZ) est une des méthodes industrielles la plus employée. Elle a été inventée par Jan Czochralski en 1916 [70][80]. Cette méthode permet d'obtenir des cristaux de grandes dimensions et de bonne qualité optique. Plusieurs matériaux à base de borate ont été élaborés par cette méthode tels que : $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$ [81], $\text{YCa}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$ [82], $\text{La}_2\text{CaB}_{10}\text{O}_{19}$ [83].

Cette technique est adaptée pour les matériaux à fusion congruente. Dans cette méthode, la poudre source des cristaux est placée dans un creuset en platine (pour les matériaux ayant un point de fusion inférieur à 1500°C) ou en iridium ($T_{\text{fusion}}=2446^\circ\text{C}$) et chauffée par induction jusqu'à fusion. Le creuset choisi doit être chimiquement inerte vis-à-vis du matériau fondu. Un germe monocristallin (ou à défaut une tige d'iridium), fixé sur une tige en alumine

animée d'un mouvement de rotation et de translation, est amené au-dessus de la surface du bain fondu, avec lequel il est mis en contact. Le liquide remonte par capillarité le long du germe et reste accroché, créant ainsi une interface triple liquide/solide/gaz. Ensuite, le germe est tiré lentement, (vitesse de rotation de l'ordre de 1mm/h), vers le haut pour obtenir un monocristal. Afin de limiter les pertes de chaleur et contrôler les gradients thermiques, des réfractaires enveloppent le creuset et le cristal au cours de la croissance (**Figure 17**). La technique Czochralski est adaptée à une grande diversité de matériaux. De plus, la croissance cristalline se passe en surface libre ce qui permet d'obtenir des cristaux de grande taille.

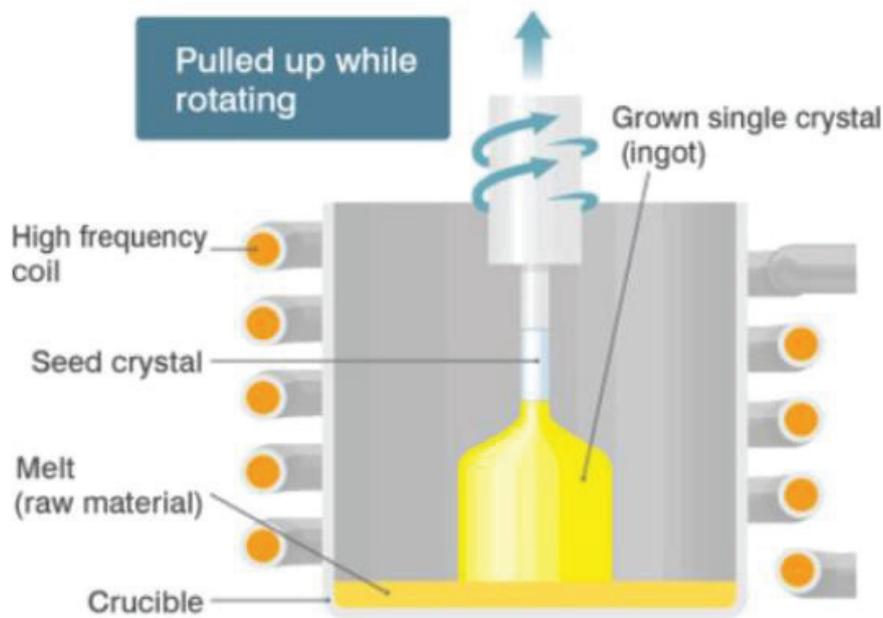


Figure 17: Principe de la méthode Czochralski.

II-2.7 La technique HEM (Heat Exchange Method)

De nombreuses modifications ont été apportées à la technique Bridgman en cherchant notamment à conserver le creuset fixe. C'est ainsi que s'est développée la méthode de l'échangeur thermique (HEM) [84].

La technique HEM est un processus de solidification directionnelle assez simple permettant de produire des lingots monocristallins de grande dimension jusqu'à 30 cm de diamètre pour des cristaux de saphir et de haute qualité. Sur la **figure 18** est représenté le schéma descriptif de cette méthode.

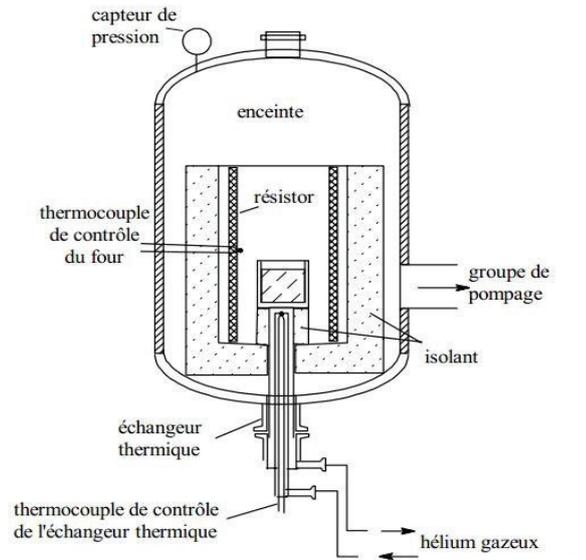


Figure 18: *Principe de la Méthode HEM.*

II-2.8 La technique GSM (Gradient Solidification Method)

Cette méthode a été développée pour la croissance des dômes de saphir avec des orientations et des géométries compliqués [85]. Les dômes sont tirés à l'aide d'un creuset molybdène à double paroi. L'emplacement de ce creuset est soigneusement choisi dans un gradient thermique spécifique (**Figure 19**). La croissance s'effectue par l'abaissement de la température. Cette technique permet de produire des dômes, ainsi que des boules avec des diamètres allant jusqu'à 150mm sans joints de grains ni centres de dispersion.

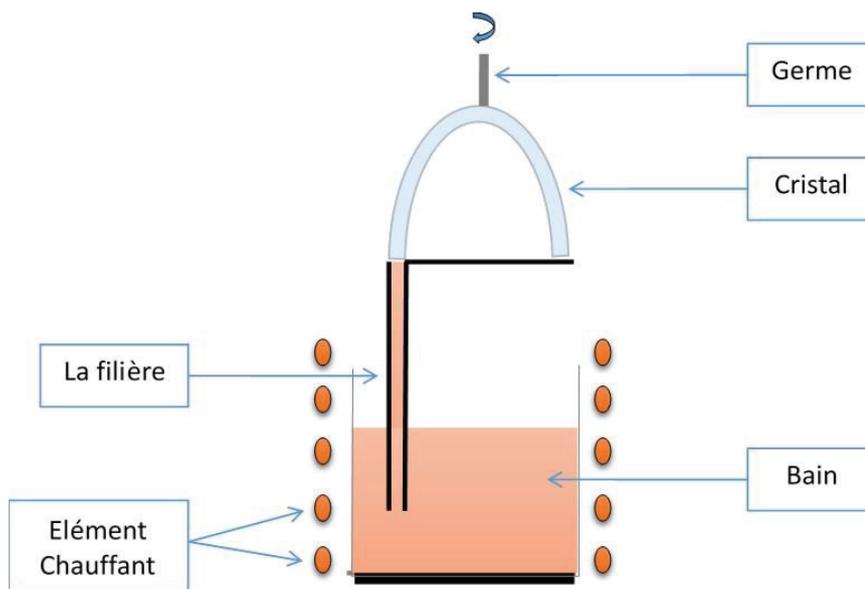


Figure 19: *Principe de la méthode GSM (Gradient Solidification Method).*

II-2.9 La technique NCS (Non Capillary Shaping)

La méthode NCS a été développée par Kurlov pour la croissance de cristaux de saphir de format contrôlé [86]. 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 (**Figure 20**). La **figure 21** 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 21a**), ou un gros germe (**Figure 21b**), 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. Pompé par le cristal, le bain fondu monte alors vers le front de cristallisation à travers le canal central non capillaire [87].

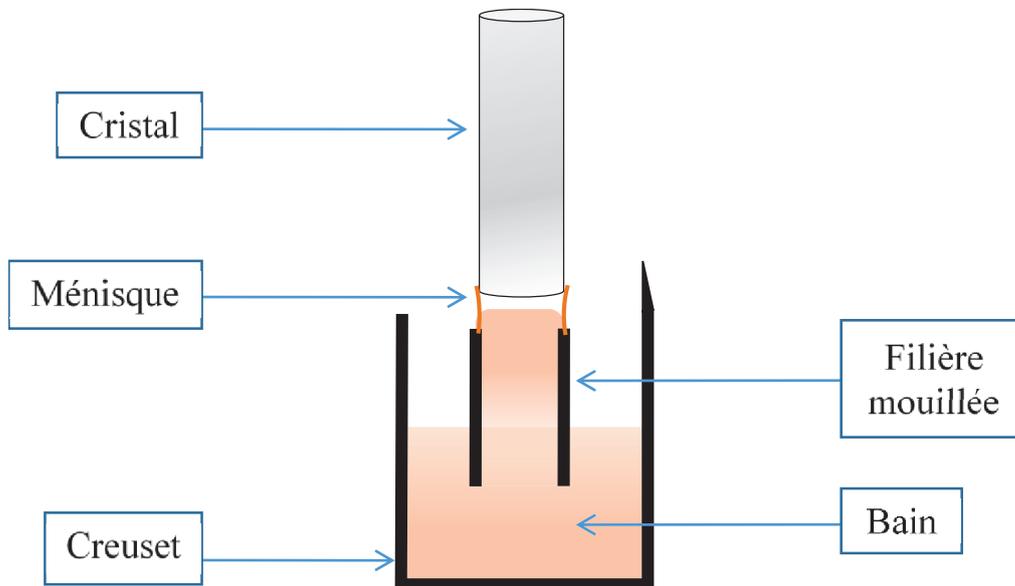


Figure 20: *Principe de la méthode NCS (Non Capillary Shaping).*

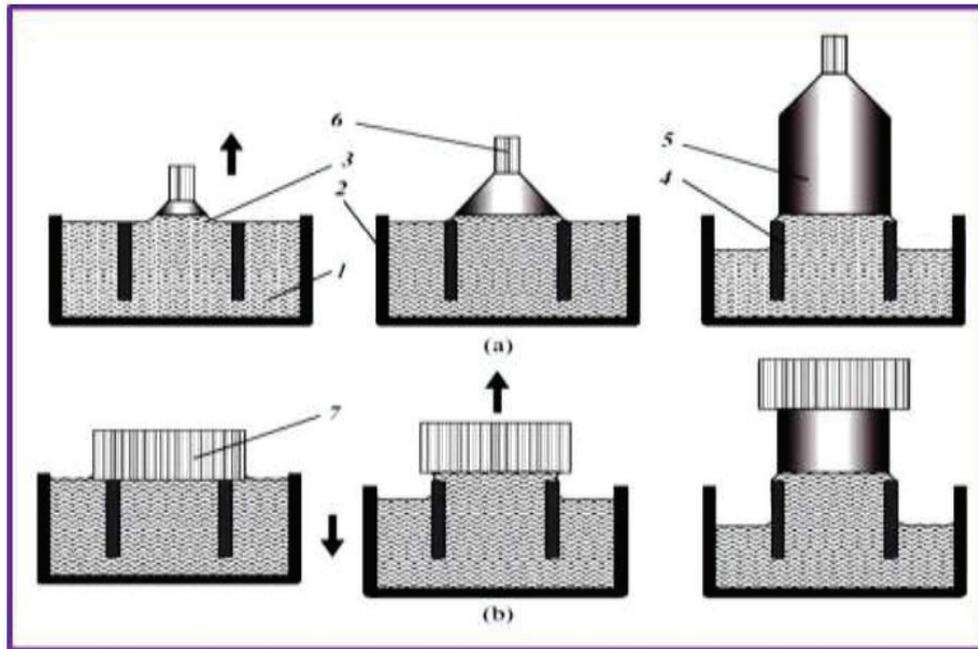


Figure 21: Les étapes de tirage des cristaux par la méthode NCS avec différentes formes de germes:

a) Petit germe

b) Large germe

1: bain fondu; 2: creuset; 3: ménisque, 4: filière,

5: cristal, 6: petit germe; 7: large germe

II-2.10 La technique de la zone flottante (zone fondue)

Initialement, cette technique a été utilisée dans le but de purifier la matière située dans la zone fondue. Elle fut ensuite exploitée pour la production à part entière de monocristaux [88][89][90]. Le principe de cette méthode consiste à chauffer un solide polycristallin jusqu'à son point de fusion puis le solidifier lentement pour former un monocristal. L'élément chauffant, le plus souvent est un laser ou lampe halogène. Il est fixe alors que le polycristal et le germe sont déplacés vers le bas ou le haut tout en assurant la fusion locale du matériau (**Figure 22**). Le diamètre du cristal en phase de cristallisation peut être modifié en diminuant ou en augmentant la vitesse et les dimensions de la zone fondue. La croissance sous atmosphère contrôlée est également possible.

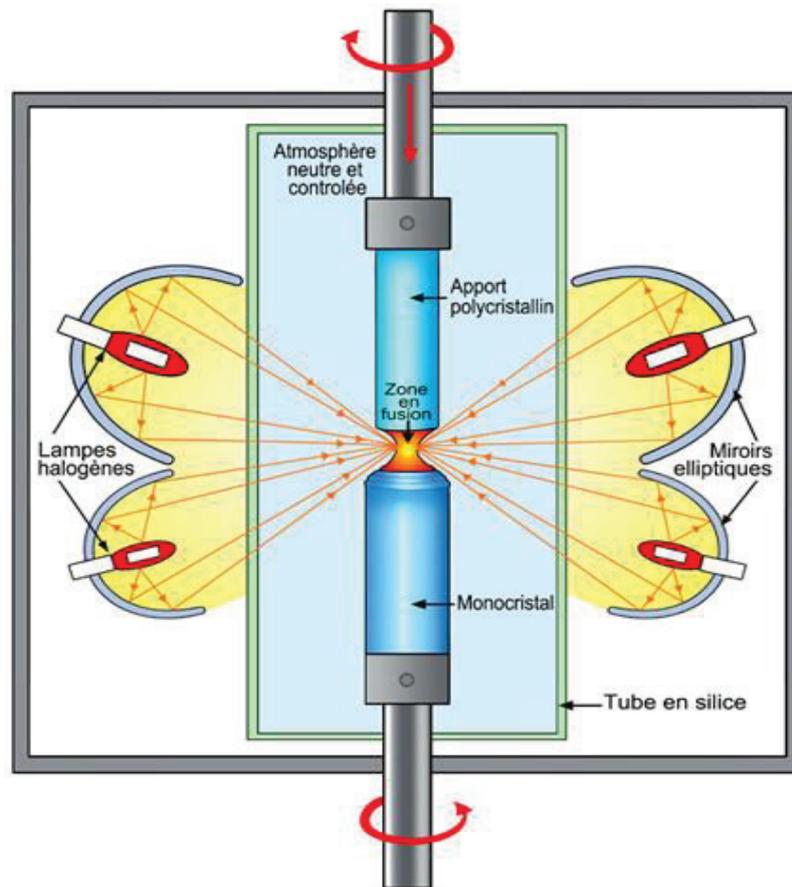


Illustration Evelyn Kockler-Thomas

Figure 22: Principe de la méthode de la zone flottante.

II-2.11 La technique de Kyropoulos

Le procédé Kyropoulos est une variante du procédé Czochralski. La différence entre ces deux techniques réside essentiellement dans le fait qu'après le démarrage de la croissance, le mouvement vertical du germe est stoppé et la croissance est ensuite réalisée par une diminution lente et progressive de la température du bain en jouant sur la production de chaleur par le générateur à haute fréquence. Dans cette technique, les gradients thermiques sont plus faibles que dans la méthode de Czochralski, ce qui est intéressant pour les matériaux sensibles aux variations de température et sujets aux fractures. Cette technique, développée en 1926 par Kyropoulos [86], est utilisée pour la production des cristaux de grand diamètre (lentilles, prismes). On relève dans la bibliographie plusieurs publications sur la croissance de cristaux à base de borate par cette méthode comme : $\text{CsLiB}_6\text{O}_{10}$ [91], BiB_3O_6 [92], $\text{Bi}_2\text{ZnB}_2\text{O}_7$ (BZBO) [93]. La **figure 23** montre un schéma simplifié de cette technique.

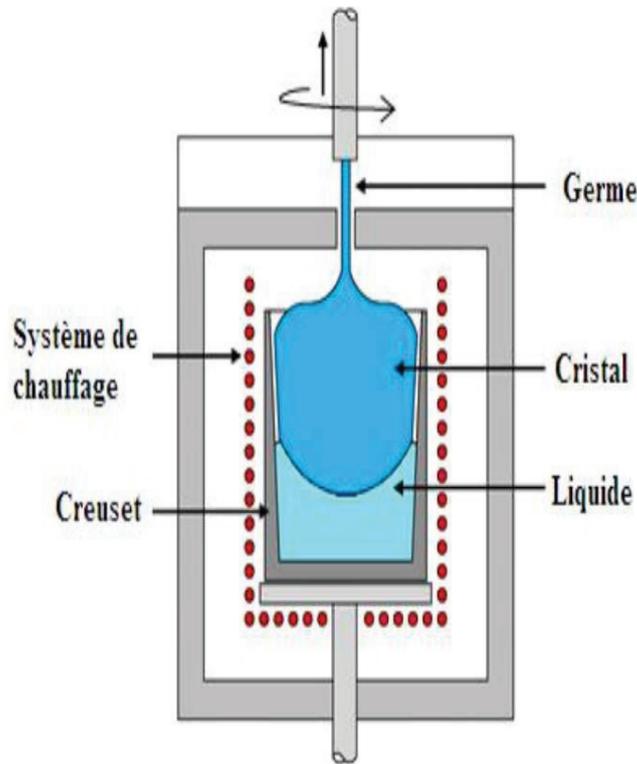


Figure 23: Dispositif de cristallisation par la méthode de Kyropoulos.

II-2.12 La technique EFG (Edge defined Film Fed Growth) ou croissance de cristaux préformés (Stepanov)

Pour obtenir des cristaux préformés par tirage, il faut mettre en jeu une technique de filière. Le préformage dérive directement de la méthode de croissance Czochralski. Stepanov est le premier qui pallie l'instabilité de la méthode Czochralski en utilisant une filière flottant sur le bain, (wetting die), qui fixe les dimensions du cristal et rend évanescentes les perturbations au cours du tirage [94]. Connue également sous l'appellation Edge-defined Film Fed Growth (EFG) et les développements ultérieurs conduiront à l'alimentation capillaire pour l'élaboration de sections plus fines [95][96][97].

La technique de Stepanov [94] diffère des autres méthodes de croissance par 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 24**).

Le préformage permet l'élaboration de formes creuses, minces et très allongées dans des matériaux durs et fragiles ainsi que l'élaboration de formes simples (tubes, plaques, barreaux).

Le principe de la technique de Stepanov (EFG) consiste essentiellement à mettre le liquide à cristalliser dans un conduit capillaire de section rectangulaire, carré, tube, et cylindre, de telle façon que le liquide affleure au sommet du capillaire. Le matériau est choisi de telle façon 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.

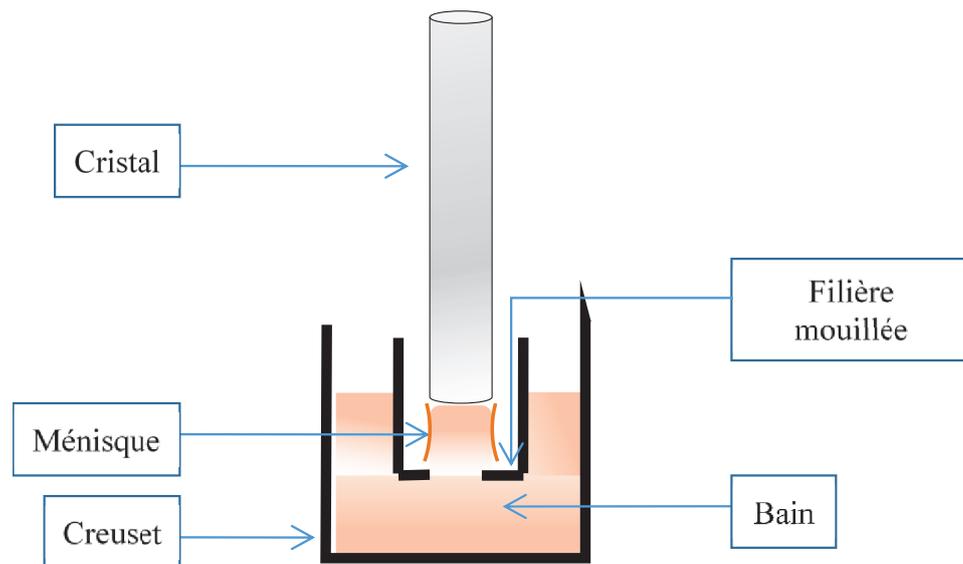


Figure 24: Principe de la méthode de croissance de cristaux préformés.

II-2.13 La technique LHPG (Laser Heated Pedestal Growth)

La technique LHPG dérive de la méthode de fusion de zone et a été mise au point par Feigelson au début des années 80 [98][99]. Le principe de cette méthode, simple de premier abord, consiste à focaliser un faisceau laser infrarouge (CO_2) sur l'extrémité d'un barreau céramique source de composition égale à celle du cristal à élaborer. Lorsque l'extrémité du barreau est fondue, un germe cristallin est plongé dans la zone fondue, il est ensuite retiré avec une vitesse constante pour obtenir une fibre cristalline. Simultanément, la zone fondue est alimentée par le déplacement du barreau source (**Figure 25**). Le diamètre de la fibre est fixé par le rapport des vitesses de déplacement du germe et du barreau source. Cette méthode, (LHPG: technique de la zone flottante par un chauffage laser), est adaptée pour la croissance de fibres de diamètre inférieur à 1mm. En général, elle permet d'élaborer des matériaux fibrés,

cristallins ou céramiques sur lesquels il est possible de contrôler les compositions, les propriétés physico-chimique et mécanique [100][101][102].

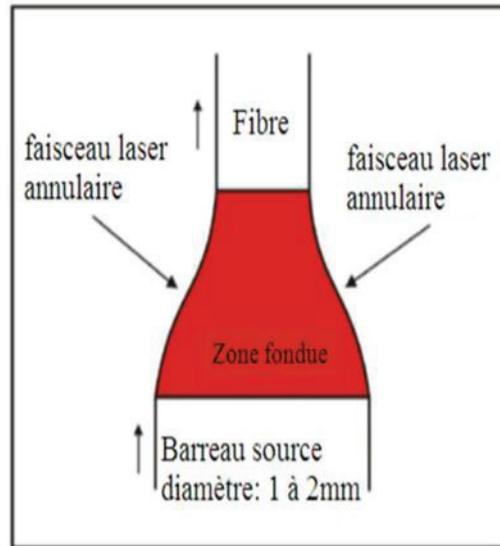


Figure 25: Principe de la méthode LHPG.

II-2.14 La technique de micro pulling-down (μ PD)

La technique micro Pulling Down (μ -PD) est un procédé de croissance cristalline basé sur le tirage vers le bas. Le format du cristal est imposé par la géométrie du capillaire situé au fond du creuset.

Cette méthode permet de faire croître directement des matériaux cristallins sous la forme de fibre, plaque, tube... La technique μ PD est une méthode dérivée de la technique de goutte pendante imaginée et développée dans les années 70 [103]. Cette méthode a ensuite évolué grâce au travail de recherche des équipes du Professeur T. Fukuda à l'université de Sendai au Japon [104] et Dr K. Lebbou au LPCML et à l'ILM en France. Elle est basée sur un système de chauffage résistif (ou inductif) d'un creuset qui contient la matière première. Sous forme liquide, le matériau va couler à travers un capillaire (ou un trou) situé au-dessous du creuset. La fibre pourra alors être tirée vers le bas par un germe connecté à ce liquide. La matière du creuset dépend de la température de fusion du matériau. Le platine est utilisé pour les matériaux ayant une température de fusion inférieure à 1500°C, pour les températures de fusion situées entre 1500°C et 1700°C, des creusets en Pt/Rh (5%) sont utilisés. Pour le tirage des composés de plus haute température de fusion, le creuset employé est en Iridium, protégé par des tubes de céramique et de quartz afin d'éviter les problèmes de surchauffe. Le tirage s'effectuant sous une atmosphère inerte [104]. La **figure 26** représente la partie chauffante du

dispositif de la méthode μ PD [72]. Il est aussi possible d'utiliser des creusets (Mo), (W) et (Re), mais il faut avoir un vide secondaire et chasser l'oxygène de la chambre de tirage.

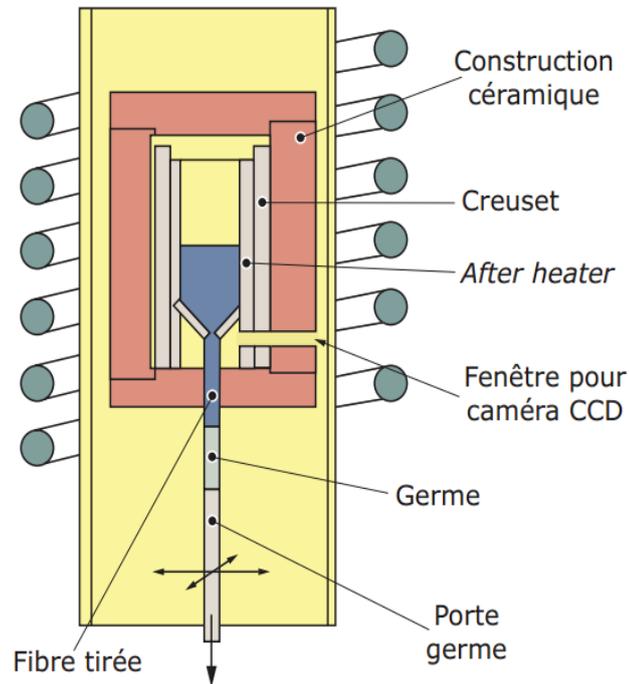


Figure 26: Principe de la méthode *micro-pulling down*.

Le processus de croissance se passe ainsi :

La matière première est placée dans un creuset qui est porté à haute température grâce à un système de chauffage (**Figure 26**). Lorsque la température de fusion du cristal est atteinte, une goutte pendante commence à se former à l'extrémité du capillaire qui est muni d'une buse afin de permettre l'extraction de la matière. Un germe orienté est alors connecté par le bas à cette zone liquide. Lorsque la connexion est bien réalisée et qu'on a trouvé les bons paramètres de tirage (puissance du générateur (T°), vitesse de tirage (V), hauteur critique (h_c) du ménisque pour un régime stationnaire) le tirage vers le bas commence ainsi que la cristallisation

III- Conclusion

Les excellentes propriétés physiques du saphir, avec les avantages des différentes techniques de croissance cristalline (principalement, la capacité de produire des cristaux de saphir avec une géométrie complexe de section transversale, ainsi qu'une haute qualité volumétrique et de surface) permettent de produire des cristaux de saphir performants, pour répondre aux besoins du marché. Ces dernières années les divers cristaux de saphir sont vigoureusement employés

dans les domaines high-tech (médicales, optique, laser, ondes gravitationnelles civile et militaires).

La présence des défauts dans le saphir, en particulier les bulles dégrade la qualité et le rendement du saphir. Il est nécessaire d'étudier les concepts de l'apparitions de ces défauts communs, afin de réaliser des cristaux de saphir de meilleur qualité.

Dans ce chapitre, nous avons présenté les performances du saphir, ses propriétés et ses domaines d'application. Nous avons détaillé les différents défauts qui se trouvent dans le saphir, principalement les bulles, et nous avons présenté également les différentes techniques de croissance cristalline du saphir.

Références

- [1] Levin, D. Brandon, Metastable Alumina Polymorphs: Crystal Structures and Transition Sequences, *J. Am. Ceram. Soc.* 81 (1998) 1995-2012.
- [2] G. Paglia, C.E. Buckley, A.L. Rohl, B.A. Hunter, R.D. Hart, J. V. Hanna, L. T. Byrne, Tetragonal Structure Model for Boehmite-Derived γ -Alumina, *Phys. Rev. B.* 68 (2003) 1–11.
- [3] R.S. Zhou, R.L. Snyder, Structures and transformation mechanisms of the η , γ and θ transition aluminas, *Acta Crys.* B47 (1991) 617-630.
- [4] E.R. Dobrovinskaya, L.A. Lytvynov, V. Pishchik, *Sapphire (Material, Manufacturing, Applications)*, Springer U, Boston, MA, 2009. doi:10.1007/978-0-387-85695-7.
- [5] USGS, Institut d'études géologiques des États-Unis, (s. d.). <https://minerals.usgs.gov>.
- [6] World-aluminium.org, World Aluminium, (s. d.). <http://www.world-aluminium.org/statistics/alumina-production/#data>.
- [7] T.A. Francke L, Durand E, Demourgues A, Vimont A, Daturi M, Synthesis and characterization of Al^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} and Ga^{3+} hydroxyfluorides: Correlations between structural features, thermal stability and acidic properties, *J. Mater. Chem.* 13 (2003) 2330-2340.
- [8] K. Nassau, *The Physics and Chemistry of Color: The Fifteen Causes of Color*, 2nd Editio, New York, 1983.
- [9] G.R.R. E. Fritsch, An update on color in gems. Part I. Introduction and colors caused by dispersed metal ions, *Gems Gemol.* 23 (1987) 126-139.
- [10] Anthony R. Moon Matthew R. Phillips, Defect clustering and color in Fe,Ti: a- Al_2O_3 , *Journal, Am. Ceram. Soc.* 77 (1994) 356, 367.
- [11] J.K. Bristow, S.C. Parker, C.R. A. Catlow, S.M. Woodley, A. Walsh, Microscopic origin of the optical processes in blue sapphire, *Chem. Commun.* 49 (2013) 5259-5261. doi:10.1039/c3cc41506f.
- [12] G.R.R. E. Fritsch, An update on color in gems. Part III. Colors caused by physical optics, *Gems Gemol.* 24 (1988) 81-103.
- [13] P.E.F. J. Ferguson, The origin of the colours of yellow, green and blue sapphires, *J. Chem. Phys. Lett.* 10 (1971) 262-265.
- [14] P.E.F. J. Ferguson, The origins of the colours of natural yellow, blue, and green sapphires, *Aust. J. Chem.* 25 (1992) 1371-1385.
- [15] T. Hahn, *International Tables for Cristallographie : Space-group symmetry Vol A*, Internatio, Chester, England, 2006.
- [16] H. Tang, H. Li, J. Xu, Growth and Development of Sapphire Crystal for LED

Applications, (2014).

- [17] P. Villars, Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases 2nd Edition, ASM Intern, 1991.
- [18] M.B.S. Chandra P. Khattak, Frederick Schmid, Correlation of sapphire quality with uniformity and optical properties, R.W. Tustison (Ed.), Wind. Dome Technol. Mater. 5, Proc. SPIE. 3060 (1997) 250.
- [19] T.F.M. Alexis Mendez, Specialty Optical Fibers Handbook, 2007.
- [20] T. Fukuda, V.I. Chani, Shaped crystal growth by micro-pulling-down technique, Springer B, NewYork, 2008.
- [21] D.C. Harris, A peek into the history of sapphire crystal growth, in: Proc. SPIE 5078, Wind. Dome Technol. VIII, 2003. <https://doi.org/10.1117/12.501428>.
- [22] V.N. Kurlov, Sapphire: properties, growth, and applications, in: Mater. Sci. Mater. Eng., Elsevier, Elsevier, Oxford, 2016: p. 1-11.
- [23] F.J.B. Mark S.Akselrod, Modern trends in crystal growth and new applications of sapphire, J. Cryst. Growth. 360 (2012) 134-145.
- [24] C.P. Khattak, R. Shetty, C.R. Schwerdtfeger, S. Ullal, World's largest sapphire for many applications, J. Cryst. Growth. 452 (2016) 44-48. doi:10.1016/j.jcrysgro.2015.11.026.
- [25] P.S. XIE Qi-ming, LI Yi-wei, The Development and Application of the Materials for Infrared Windows and Domes, Infrared Technol. 10 (2012).
- [26] N.H.L. Bingzhe, Sapphire Window and It's Application in Military Electro-optical Equipment, Sh. Electron. Eng. 2 (2005).
- [27] J. Knight, J. Broeng, T. Birks, P. Russel, Photonic band gap guidance in optical fibers, Science (80-.). 282 (1998) 1476-1478.
- [28] L.P. M. A. Duguay, Y. Kokubun, Thomas L Koch, Antiresonant reflecting optical waveguides in SiO₂-Si multilayer structures, Appl. Phys. Lett. 49 (1986) 13-15. doi:10.1063/1.97085.
- [29] S.C. Wang, C.Y. Hsu, T.T. Yang, D.Y. Jheng, T.I. Yang, T.S. Ho, S.L. Huang, Laser-diode pumped glass-clad Ti:sapphire crystal fiber laser, Opt. Lett. 41 (2016) 3217–3220. <https://www-osapublishing-org.docelec.univ-lyon1.fr/ol/viewmedia.cfm?uri=ol-41-14-3217&seq=0>.
- [30] S.S. Yin, J.H. Kim, C. Zhan, J.W. An, J. Lee, P. Ruffin, E. Edwards, C. Brantley, C. Luo, Supercontinuum generation in single crystal sapphire fibers, Opt. Comm. 281 (s. d.) 1113–1117.
- [31] A.K. Petukhov, V.V. Nesvizhevsky, T. Bigault, P. Courtois, S.T. D. Jullien, Accelerators Spectrometers Detectors and Associated Equipment, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect A. 838 (2016) 33-38.

- [32] V.P. Alfimenkov, A.V. Strelkov, V. Shvetsov, V.V. Nesvizhevsky, A.P. Serebrov, R.R. Tal'daev, A.G. Kharitonov, Anomalous Interaction of Ultracold Neutrons with the Surface of a Beryllium Trap, *JETP Lett.* 55 (1992) 84-87.
- [33] H. Abele, M.A. Hoffmann, S. Baessler, D. Dubbers, F. Gluck, U. Muller, V. Nesvizhevsky, J. Reich, O. Zimmer, Is the Unitarity of the Quark-Mixing CKM Matrix Violated in Neutron β -Decay?, *Phys. Rev. Lett.* 88 (2002) 211801. doi:<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.88.211801>.
- [34] N. Korpan, Atlas of cryosurgery, 2011. <https://www.springer.com/la/%0Abook/9783709162071>.
- [35] D. Zhang, Y. Gan, Recent Patents on Chemical Engineering (Discontinued) 6, 2013.
- [36] D.M. Keel, M.P. Goldman, R.E. Fitzpatrick, K.J. Butterwick, Diamond laser scalpel vs. steel scalpel: a side by side comparison of cutaneous wound healing, *Lasers Surg. Med.* 31 (2002) 41–44.
- [37] V. Tuchin, Tissue Optics and Photonics: Light-Tissue Interaction II, *J. Biomed. Photonics Eng.* 2 (2016) 030201.
- [38] D.E. Dolmans, D. Fukumura, R.K. Jain, Photodynamic therapy for cancer., *Nat. Rev. Cancer* 3. 3 (2003) 380–387.
- [39] A.L. McKenzie, Physics of thermal processes in laser-tissue interaction., *Phys. Med. Biol.* 35 (1990) 1175–1178.
- [40] I.A. Shikunova, V.V. Volkov, V.N. Kurlov, V.B. Loschenov, Sapphire needle capillaries for laser medicine, *Bull. Russ. Acad. Sci. Phys.* 73 (2009) 1345–1348.
- [41] I.A. Shikunova, E.N. Dubyanskaya, A.A. Kuznetsov, G.M. Katyba, I.N. Dolganova, E.E. Mukhina, N. V. Chernomyrdin, K.I. Zaytsev, V. V. Tuchin, V.N. Kurlov, Sapphire shaped crystals for laser-assisted cryodestruction of biological tissues, in: *Proc. SPIE 10716, Saratov Fall Meet. 2017 Opt. Technol. Biophys. Med. XIX, 2018*: p. 1071615. doi:10.1117/12.2306134.
- [42] I.A. Shikunova, V.N. Kurlov, K.I. Zaytsev, I.V. Reshetov, Sapphire shaped crystals for medicine, in: *Laser Opt. Int. Conf., 2016*: p. S2–7.
- [43] I. Shikunova, I. Dolganova, E. Dubyanskaya, E. Mukhina, K. Zaytsev, V. Kurlov, Sapphire capillary interstitial irradiators for laser medicine, in: *Proc. SPIE 10716, Saratov Fall Meet. 2017, Opt. Technol. Biophys. Med. XIX, 2018*: p. 1071605.
- [44] P. Saccomandi, E. Schena, S. Silvestri, Techniques for temperature monitoring during laser-induced thermotherapy: an overview, *Int. J. Hyperth.* 29 (2013) 609–619.
- [45] Y. Sakakibara, T. Akutsu, D. Chen, A. Khalaidovski, N. Kimura, S. Koike, T. Kume, K. Kuroda, T. Suzuki, C. Tokoku, K. Yamamoto, Progress on the cryogenic system for the KAGRA cryogenic interferometric gravitational wave telescope, *Class. Quantum Gravity.* 31 (2014).
- [46] K. Haughian, R. Douglas, A.A. Van Veggel, J. Hough, A. Khalaidovski, S. Rowan, T.

- Suzuki, K. Yamamoto, The effect of crystal orientation on the cryogenic strength of hydroxide catalysis bonded sapphire, *Class. Quantum Grav.* 32 (2015) 075013.
- [47] F. Raouafi, C. Barreateau, D. Spanjaard, M.C. Desjonquères, Stability of vicinal metal surfaces: From semi-empirical potentials to electronic structure calculations, *Phys. Rev. B.* 66 (2002) 045410.
- [48] A. Fakih, Étude de l'évolution thermique de surfaces vicinales de monocristaux d'alumine α . Réalisation de substrats gabarits pour l'élaboration de nanostructures auto-organisées, Université De Limoges, 2012.
- [49] J.C. McCallum, L.D. Morpeth, Synthesis of Ti:sapphire by ion implantation, *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms.* 148 (1999).
- [50] J. Garcia-Guinea, J. Rubio, V. Correcher, F.J. Valle-Fuente, Luminescence of α -Al₂O₃ and α -AlOOH natural mixtures, *Radiat. Meas.* 33 (2001) 653-658.
- [51] V.A. Tatarchenko, T.N. Yalovets, G.A. Satunkin, Defects in Shaped Sapphire Crystals, *J. Cryst. Growth.* 50 (1980) 335—340.
- [52] D.J. Barber, N.J. Tighe, Electron microscopy and diffraction of synthetic corundum crystals I. Pure aluminium oxide grown by the verneuil process, *A J. Theor. Exp. Appl. Phys.* 11 (2006) 495-512.
- [53] J. Nye, Some geometrical relations in dislocated crystals, *Acta Met.* 1 (1953) 153–162.
- [54] M. Kronberg, Plastic deformation of single crystals of sapphire: Basal slip and twinning, *Acta Met.* 5 (1957) 507–524.
- [55] J.B. Bilde-Sørensen, B.F. Lawlor, T. Geipel, P. Pirouz, A.H. Heuer, K. P. D. Lagerlöf, On basal slip and basal twinning in sapphire (α -Al₂O₃)—I. Basal slip revisited, *Acta Met.* 44 (1996) 2145–2152.
- [56] J. Castaing, A. Muñoz, D.G. Garcia, A.D. Rodriguez, Basal slip in sapphire (α -Al₂O₃), *Mater. Sci. Eng. A.* 233 (1997) 121–125.
- [57] A.H. Heuer, K.P.D. Lagerlöf, J. Castaing, Slip and twinning dislocations in sapphire (α -Al₂O₃), *Philos. Mag. A.* 78 (1998) 747–763.
- [58] P. Capper, S. Kasap, A. Willoughby, *Bulk Crystal Growth of Electronic, Optical & Optoelectronic Materials*, John Wiley & Sons, Ltd, Southampton, UK, 2005.
- [59] H. Kimachi, S. Yamamoto, W. Ota, K. Shirakihara, Y. Fujita, Measurement of Local Stress Components in Single Crystal Alumina by Using Raman Microspectroscopy with Sub-Micro Spatial Resolution, *J. Soc. Matériaux Sci. Japan.* 58 (2009) 603-609.
- [60] G. Pezzotti, M.C. Munisso, K. Lessnau, W. Zhu, Quantitative assessments of residual stress fields at the surface of alumina hip joints, (2010) 250-262. doi:10.1002/jbm.b.31706.
- [61] T. Wermelinger, C. Borgia, C. Solenthaler, R. Spolenak, 3-D Raman spectroscopy measurements of the symmetry of residual stress fields in plastically deformed sapphire

- crystals, *Acta Mater.* 55 (2007) 4657-4665. doi:10.1016/j.actamat.2007.04.036.
- [62] R. Bouaita, G. Alombert-Goget, E.A. Ghezal, A. Nehari, O. Benamara, M. Benchiheub, G. Cagnoli, Y. Kazuhiro, X. Xu, V. Motto-Ros, H. Li, C. Dujardin, K. Lebbou, Seed orientation and pulling rate effects on bubbles and strains distribution on sapphire crystal grown by micro-pulling down method, *CrystEngComm.* 21 (2019) 4200-4211. doi:10.1039/C9CE00510B.
- [63] W. Gui-gen, Z. Ming-fu, Z.U.O. Hong-bo, H.E. Xiao-dong, H.A.N. Jie-cai, Study on Inclusions in Large Sapphire Optical Crystal Grown by SAPMAC Method, *Chinese J. Aeronaut.* 19 (2006) 31-35.
- [64] E.A. Ghezal, A. Nehari, K. Lebbou, T. Duffar, Observation of gas bubble incorporation during micropulling-down growth of sapphire, *Cryst. Growth Des.* 12 (2012) 5715-5719. doi:10.1021/cg301232r.
- [65] E.A. Ghezal, H. Li, A. Nehari, A. Brenier, K. Lebbou, M.F. Joubert, M.T. Soltani, Effect of Pulling Rate on Bubbles Distribution in Sapphire Crystals Grown by the Micropulling Down (μ -PD) Technique, *Cryst. Growth Des.* 12 (2012) 4098-4103.
- [66] H. Li, E.A. Ghezal, G. Breton, J.M. Ingargiola, A. Brenier, K. Lebbou, Qualitative and quantitative bubbles defects analysis in undoped and Ti-doped sapphire crystals grown by Czochralski technique, *Opt. Mater.* 2 (2014) 1-7. doi:10.1016/j.optmat.2014.05.012.
- [67] T. Fukuda, Y. Okano, N. Kodama, F. Yamada, S. Hara, D.H. Yoon, Growth of bubble-free Ti-doped Al_2O_3 single crystal by the czochralski method, *Cryst. Res. Technol.* 30 (1995) 185-188. doi:10.1002/crat.2170300208.
- [68] Musatov M., Causes of the formation of bubbles in corundum crystals, *Izv Akad Nauk SSSR.* 15 (1977) 1806-1810.
- [69] V.A. Borodin, T.A. Steriopolo, V.A. Tatarchenko, L.I. Chernyshova, T.N. Yalovets, Production of sapphire tubes for high-pressure sodium lamps using the stepanov method at high rates of growth, *Cryst. Res. Technol.* 20 (1985) 159-166.
- [70] J. Czochralski, Ein neues Verfahren zur Messung des Kristallisationsgeschwindigkeit der Metalle, *Z. Phys. Chem.* 92 (1918) 219-221.
- [71] B. Ferrand, La méthode de tirage Czochralski, 2003.
- [72] K. Lebbou, F. Balembois, J. Fourmigue, Procédé de fabrication de fibres monocristallines, *Tech. l'Ingénieur.* 1 (2008) 16.
- [73] A. V. L. Verneuil, US Patent office, 988230, 1911.
- [74] M. Ebelmen, *Annales de Chimie et de Physique*, 1848.
- [75] D. Elwell, H.J. Scheel, *Crystal growth from high-temperature solutions*, Ed. Academ, New York, 1975.
- [76] P.W. Bridgman, *Certain Physical Properties of Single Crystals of Tungsten, Antimony, Bismuth, Tellurium, Cadmium, Zinc, and Tin*, *Proc. Am. Acad. Arts Sci.* 60 (s. d.)

305-383.

- [77] D.C. Stockbarger, The production of large single crystals of lithium fluoride, *Rev. Sci. Instrum.* 154 (1936) 308-313.
- [78] J. Liu, W.-Q. Lu, Numerical investigation of non-isothermal phase change phenomena in vertical Bridgman crystal growth, *Int. J. Heat Mass Transf.* 52 (2009) 124–132.
- [79] J.C. Brice, *Crystal Growth processes*, Glasgow and London, 1986.
- [80] M. Spiesser, J. Czochralski, *La méthode du tirage des cristaux*, Bulletin GFCC, 1999.
- [81] S. Wu, G. Wang, J. Xie, X. Wu, Y. Zhang, X. Lin, Growth of large birefringent α -BBO crystal, *J. Cryst. Growth.* 245 (2002) 84-86.
- [82] T. Sasaki, Y. Mori, I. Kuroda, S. Nakajima, K. Yamaguchi, S. Watanabe, S. Nakai, Caesium Lithium Borate: a New Nonlinear Optical Crystal, *Acta. Crystallogr. Sect.* 51 (1995) 2222-2224.
- [83] M. Senthilkumar, M. Kalidasan, Sugan, R. Dhanasekaran, Crystal growth of lanthanum calcium borate (LCB) single crystals from melt and its characterization, *J. Cryst. Growth.* 362 (2013) 202-206.
- [84] A. Ocafrain, *Mise en oeuvre et utilisation de la méthode de l'échangeur thermique (HEM) pour l'obtention de monocristaux à applications spécifiques et de céramiques supraconductrices orientées*, Bordeaux, 1995.
- [85] M.M. Fejer, J.L. Nightingale, G.A. Magel, R.L. Byer, Laser-heated miniature pedestal growth apparatus for single-crystal optical fibers, *Rev. Sci. Instrum.* 55 (1984) 1791-1796.
- [86] V.N. Kurlov, The noncapillary shaping (NCS) method: a new method of crystal growth, *J. Cryst. Growth.* 179 (1997) 168-174.
- [87] T. Duffar, *Crystal Growth Processes Based on Capillarity*, John Wiley & Sons, New York, 2010.
- [88] P. Kapitza, The study of the specific resistance of bismuth crystals and its change in strong magnetic fields and some allied problems, *Proc. Roy. Soc., London.* 119 (1928) 358-443.
- [89] W.G. Pfann, Principles of zone melting, *Trans. Am. Inst. Min. Met. Eng.* 194 (1952) 747-753.
- [90] W.G. Pfann, *Zone Melting*, J. Wiley Inc, New. York, 1958.
- [91] T. Sasaki, I. Kuroda, S. Nakajima, K. Yamaguchi, S. Watanabe, Y. Mori, S. Nakai, Growth and Development of Nonlinear Optical Borate Crystals for Generation of Visible and UV Light, *Proc. Adv. Solid-State Lasers.* 24 (1995) 91-95.
- [92] P. Gavryushkin, L. Isaenko, A. Yelisseyev, V. Gets, O. Il'ina, Growth, Morphology and Optical Properties of γ -BiB₃O₆ Single Crystals, *Cryst. Growth Des.* 12 (2012) 75-78.

- [93] F. Li, S. Pan, X. Hou, J. Yao, A Novel Nonlinear Optical Crystal $\text{Bi}_2\text{ZnOB}_2\text{O}_6$, *Cryst. Growth Des.* 9 (2009) 4091-4095.
- [94] A.V. Stepanov, *Bulletin of Russian Academy*, 1957.
- [95] V.A. Tartachenko, Capillary shaping in crystal growth from melts: I. Theory, *J. Cryst. Growth.* 37 (1977) 272-284.
- [96] H.E. LaBelle, EFG, the invention and application to sapphire growth, *J. Cryst. Growth.*, 50 (1980) 8-17.
- [97] F. Théodore, *Préformage de cristaux de saphir optique*, INP Grenoble, France, 2008.
- [98] R.S. Feigelson, W.L. Kway, R.K. Route, Single-crystal fibers by the laser-heated pedestal growth method, *Proc. Soc. Photo-optical Instrum. Eng.* 484 (1984) 133-141.
- [99] R.S. Feigelson, W.L. Kway, R.K. Route, Single-crystal fibers by the laser-heated pedestal growth method, *Opt. Eng.* 24 (1985) 1102-1107.
- [100] R.S. Feigelson, Pulling optical fibers, *J. Cryst. Growth.* 79 (1986) 669-680.
- [101] H. Farhi, K. Lebbou, S. Belkahla, L. Grosvalet, B. Hautefeuille, A. Caramanian, C. Dujardin, O. Tillement, C. Pedrini, Fiber single crystal growth by LHPG technique and optical characterization of Ce^{3+} -doped Lu_2SiO_5 , *Opt. Mater. (Amst).* 30 (2008) 1461-1467.
- [102] A. Laidoune, K. Lebbou, D. Bahloul, M. Smadi, M. Zereg, Yttria stabilized Al_2O_3 - ZrO_2 eutectic crystal fibers grown by the laser heated pedestal growth (LHPG) method, *Opt. Mater. (Amst).* 32 (2010) 731-734.
- [103] D.H. Yoon, T. Fukuda, Characterization of LiNbO_3 micro single crystals grown by the micro-pulling-down method, *J. Cryst. Growth.* 144 (1994) 201-206. doi:10.1016/0022-0248(94)90456-1.
- [104] H. Farhi, S. Belkahla, K. Lebbou, C. Dujardin, BGO fibers growth by μ -pulling down technique and study of light propagation, *Procedia Physics.*, 2 (2009) 819-825.

Chapitre II

Techniques expérimentales

I- Dispositif expérimental de la μ -PD pour le tirage de fibres monocristallines

I-1 Introduction & généralités

I-2 Principe fondamental de la croissance cristalline par la technique μ -PD

II- Les différentes techniques de caractérisation des cristaux de saphir utilisées dans le cadre de cette thèse

II-1 La microscopie optique

II-2 La microscopie électronique à balayage (MEB)

II-3 La spectrométrie d'émission optique de plasma induit par laser (LIBS)

II-4 La spectroscopie Raman

II-5 La spectroscopie d'absorption

II-6 La diffraction des rayons X

III- Conclusion

Références

I- Dispositif expérimental de la micro-Pulling Down (μ -PD) pour le tirage de fibres monocristallines

I-1 Introduction & généralités

Il existe un certain nombre de techniques de croissance cristalline à partir d'un bain fondu qui permettent la fabrication de matériaux monocristallins quasi-unidimensionnels relativement uniformes (fibres, barreaux). Dans ce qui suit, nous allons décrire une des méthodes de cristallogenèse où la croissance cristalline, à partir d'un liquide, est obtenue grâce au déplacement du matériau solidifié vers le bas. Cette technique est appelée: Micro-Pulling Down (μ -PD). L'abréviation μ -PD a été largement utilisée à partir de 1992-1993, lorsque la première conception moderne d'un appareil μ -PD, chauffé de manière résistive, a été développée à l'Université de Tohoku, au Japon [1]. Depuis, des dizaines d'autres machines μ -PD ont été développées et construites avec des diverses modifications, (chauffage interne ou externe, résistif ou inductif, etc. ...) [2]. Cependant, la disposition générale et les principes du processus n'ont pas beaucoup évolué. La plupart des équipements μ -PD reproduisent la structure générale du système représentée dans la **figure 1** ci-dessous.

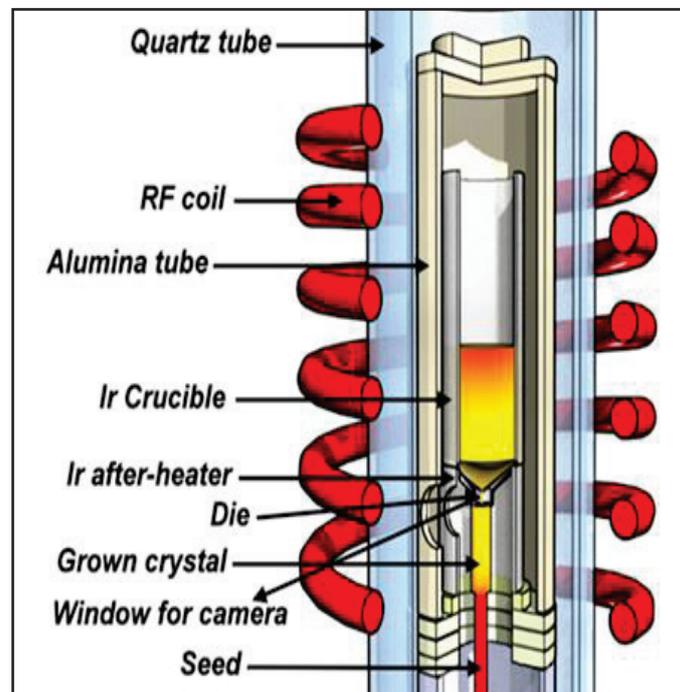


Figure 1: Illustration schématique du principe de la μ -PD [3].

Le terme "micro-pulling-down" décrit bien l'organisation et le comportement général de l'unité de croissance : "Tirer vers le bas" représente la direction de la solidification. D'autre part, le terme "micro" indique la présence de micro-canal ou micro-sortie, (parfois appelé buse), d'environ 1 mm de diamètre au fond du creuset. Ce canal, (filière), permet le passage de la matière en fusion dans le creuset vers la zone du ménisque, (sous le fond du creuset), et l'interface de cristallisation.

I-2 Principe fondamental de la croissance cristalline par la technique μ -PD

Le principe de la technique Micro-Pulling Down (μ -PD) repose sur le maintien d'un équilibre entre le liquide, (masse fondue), dans un creuset et une goutte pendante suspendue à l'extrémité inférieure du capillaire. En effet, le creuset, porté à une température adéquate, va contenir la matière première à l'état liquide, qui remplit l'intérieur d'un tube capillaire au bout duquel pend une goutte de matière fondue. La **figure 2** illustre schématiquement ce phénomène où l'on peut observer, à l'équilibre, que la colonne de liquide dans le capillaire et la goutte suspendue à son extrémité forment un système stable.

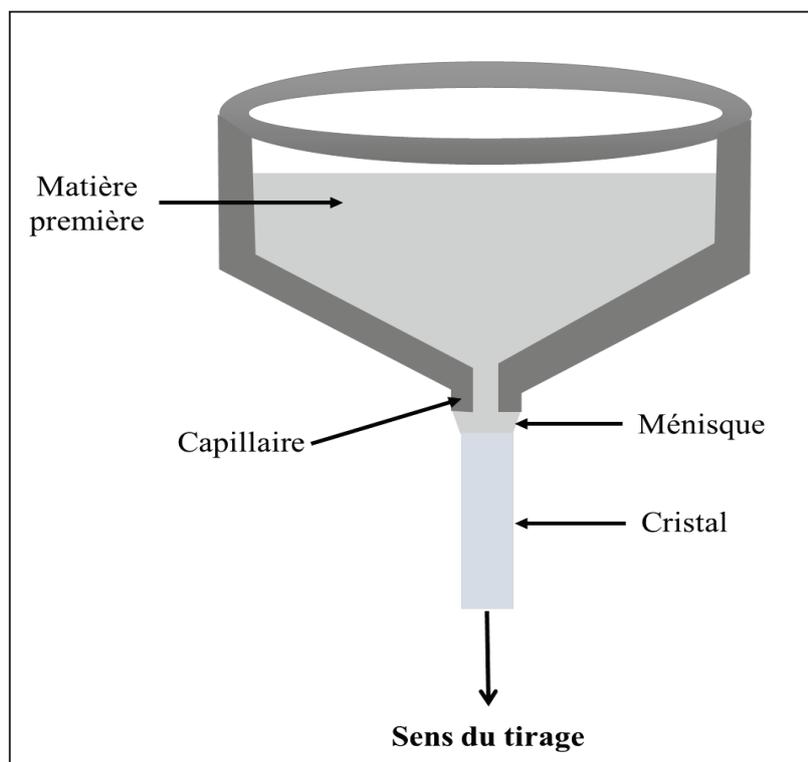


Figure 2: Principe de la méthode micro-pulling down (μ -PD).

En connectant un germe à la goutte et en tirant le solide connecté vers le bas, cet équilibre va alors évoluer. La maîtrise de ces changements et des décalages d'équilibre qui en résultent est très délicate et fait l'objet de nombreuses études.

Pour une meilleure compréhension du dispositif de tirage et des difficultés s'y afférentes, certains aspects fondamentaux du tirage par μ -PD vont être décrits succinctement ci-dessous.

I-2.1 Stabilité de la zone fondue

La zone fondue joue un rôle primordial dans la géométrie et la qualité cristalline des fibres tirées. La hauteur, le volume et la forme du ménisque sont les trois principaux paramètres qui doivent être nécessairement contrôlés et maîtrisés. La stabilité dimensionnelle d'une fibre tirée à partir d'un ménisque exige que la longueur et le volume de la zone fondue soient maintenus constants. À partir d'un état d'équilibre, la croissance cristalline d'une fibre monocristalline avec une section transversale constante, nécessite trois conditions importantes:

- ** la conservation de la masse,
- ** la conservation de l'énergie,
- ** la stabilité du ménisque.

I-2.1.1 Conservation de la masse

La conservation de la masse dépend de deux paramètres: la vitesse de l'alimentation en liquide par le capillaire et la vitesse de cristallisation. Dans le cas de la technique μ -PD, le débit de l'alimentation en liquide de l'interface dépend de la vitesse de tirage du cristal. La seule exigence, dans ce contexte, est l'écoulement de la masse fondue qui va dépendre de la géométrie du capillaire et de la viscosité du matériau fondu. Par exemple, si le capillaire est trop fin, il est possible que l'alimentation en matériau fondu soit trop faible pour une certaine vitesse de traction.

En négligeant la différence de densité entre celle de la masse fondue et celle du cristal tiré, la condition pour une croissance équilibrée d'une fibre avec un diamètre constant peut s'écrire alors (relation 1):

$$R^2V=R_{\text{cap}}^2V_{\text{cap}} \quad (1)$$

Où : R= Rayon de la fibre tirée

R_{cap} = Rayon du capillaire

V= vitesse du tirage

V_{cap} = vitesse d'écoulement moyenne dans le capillaire

La conservation de la masse peut être obtenue aisément une fois que le capillaire fournit la bonne quantité de la matière fondue et que la vitesse n'est pas extrême (ni trop faible, ni trop rapide).

I-2.1.2 Conservation de l'énergie

Comme dans n'importe quel état d'équilibre, la conservation de l'énergie est un facteur critique. La cristallisation est un phénomène exothermique et, par conséquent, libère de l'énergie à l'interface. En outre, le cristal conduit la chaleur transmise du matériau fondu à l'interface en fonction de ses propres propriétés thermiques. En définitive, la conservation d'énergie [4] peut être résumée par l'équation suivante:

$$\begin{cases} Q_s = Q_f + Q_m = A\rho_s\Delta H_f\left(\frac{dx}{dt}\right) + AK_l\left(\frac{dT}{dx}\right)_l \\ Q_s = AK_s\left(\frac{\delta T}{\delta x}\right)_s = \text{const} \end{cases} \quad (2)$$

- Où:
- Q_s : le flux de chaleur de l'interface cristalline
 - Q_f : la chaleur latente de cristallisation
 - Q_m : le flux de chaleur de la masse fondue vers l'interface
 - A : la surface interfaciale
 - ρ_s : la densité du solide
 - ΔH_f : la chaleur latente de fusion
 - K_l : la conductivité thermique du liquide
 - K_s : la conductivité thermique d cristal
 - $\left(\frac{dT}{dx}\right)_l$: le gradient de température dans le liquide
 - $\left(\frac{\delta T}{\delta x}\right)_s$: le gradient de température dans le cristal

La conservation de l'énergie dépend non seulement de la température de travail, de la vitesse de tirage de la fibre, des gradients thermiques internes, mais également des conditions environnementales externes à l'interface qui ne doivent pas être négligées, même si l'impact des gradients thermiques dans le creuset est minoré.

I-2.1.3 Stabilité du ménisque

La croissance de monocristaux avec une géométrie constante est essentielle pour une bonne qualité cristalline. Dans les méthodes de croissance cristalline à partir d'un bain liquide, (Czochralski, EFG, μ -PD, etc. ...), la stabilité de la géométrie du cristal

et l'uniformité de la section transversale sont liées à la forme du ménisque à la jonction cristal-liquide-gaz [5]. La **figure 3** illustre les effets de l'action de la présence ou non du capillaire pour différents procédés de tirage [6]. La forme du ménisque se caractérise par un angle de contact, noté Φ , entre la tangente du ménisque et l'axe de croissance des cristaux. Lorsque le cristal se développe avec une section transversale constante et un diamètre régulier, cet angle est défini comme étant égal à Φ_0 . Les grandeurs R , R_0 et R_{cap} représentent respectivement les rayons du cristal tiré, du germe et du capillaire.

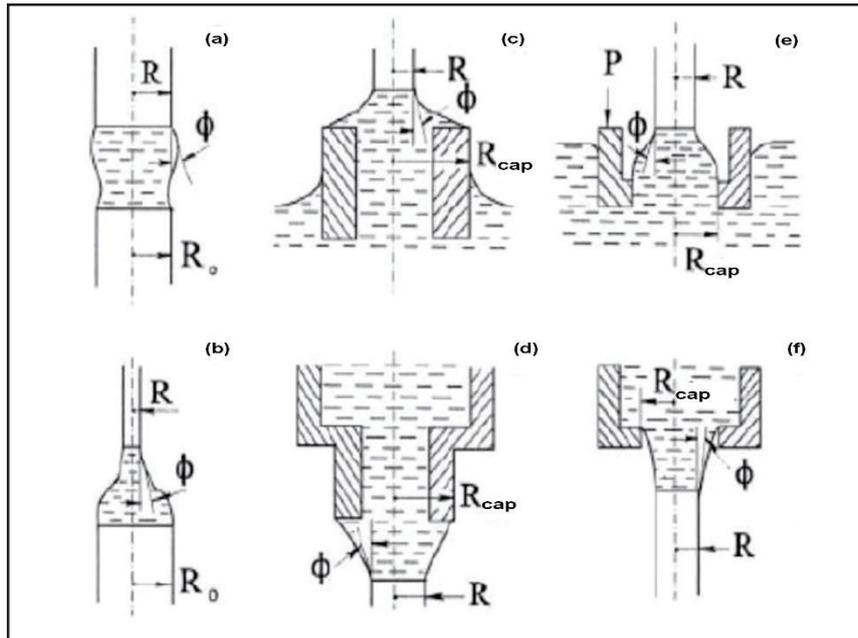


Figure 3: Exemples de quelques méthodes de croissance cristalline.

- a) Technique de la zone fondue ($R=R_0$) ;
- b) Technique LHPG ($R<R_0$) ;
- c) Technique μ -pulling Up dans le cas d'un liquide mouillant ;
- d) Technique μ -pulling down dans le cas d'un liquide mouillant ;
- e) Technique μ -pulling Up dans le cas d'un liquide non mouillant ;
- f) Technique μ -pulling down dans le cas d'un liquide non mouillant ;

Où : R : Rayon du cristal tiré R_0 : Rayon du germe P : Pression
 R_{cap} : Rayon du germe Φ : Angle de croissance

Pour obtenir une croissance cristalline stable, Il faut que la condition Φ égal à Φ_0 soit vérifiée. Des modifications de la hauteur ou du rayon du ménisque conduisent à des écarts entre l'angle de croissance réel Φ et Φ_0 , ce qui entraîne des variations du diamètre

de la fibre tirée suivie de la connection. Le **tableau 1** montre les valeurs de l'angle Φ_0 pour quelques matériaux en fonction de leur orientation [7].

Matériaux	Orientation	Φ_0 (degré)
Si	<111>	11
Ge	<111>	13
Al ₂ O ₃	[0001]	12
YAG	<111>	8
LiNbO ₃	[0001]	4

Tableau 1: Angle Φ_0 pour quelques matériaux en fonction des orientations.

En tenant compte des variations induites dans les différents procédés de tirage, on peut exprimer la hauteur maximale de stabilisation du ménisque en fonction de l'angle Φ_0 et des rayons du cristal tiré (R) et du capillaire (R_{cap}), (relation 3):

$$h_{max} = R \cos \varphi_0 \left[\cos h^{-1} \frac{R_{cap}}{R \cos \varphi_0} - \cos h^{-1} \left(\frac{1}{\cos \varphi_0} \right) \right] \quad (3)$$

Cependant, lors du tirage ces conditions sont plus ou moins difficiles à contrôler et à maîtriser. L'angle Φ dépend notamment du diamètre du capillaire et du germe. Le choix de leurs dimensions avant la croissance cristalline est très important pour la qualité finale du cristal cristallisé.

I-2.2 Phénomènes capillaires

I-2.2.1 Avant la connexion

L'apparition d'une goutte pendante, en équilibre, à l'extrémité inférieure du capillaire est un exemple parfait du phénomène de la tension superficielle. En effet, à l'équilibre, toutes les forces de liaison sont annulées que ce soit dans le liquide ou dans le solide. Cependant, sur la surface, ces forces de liaison présentent une résultante non nulle dirigée vers l'intérieur du liquide. La surface se comporte comme si elle était soumise à une pression externe (**Figure 4**). Ce phénomène peut être expliqué aisément par la loi de Laplace. La tension superficielle est, par définition, une force par unité de longueur, et elle est souvent exprimée en mN/m.

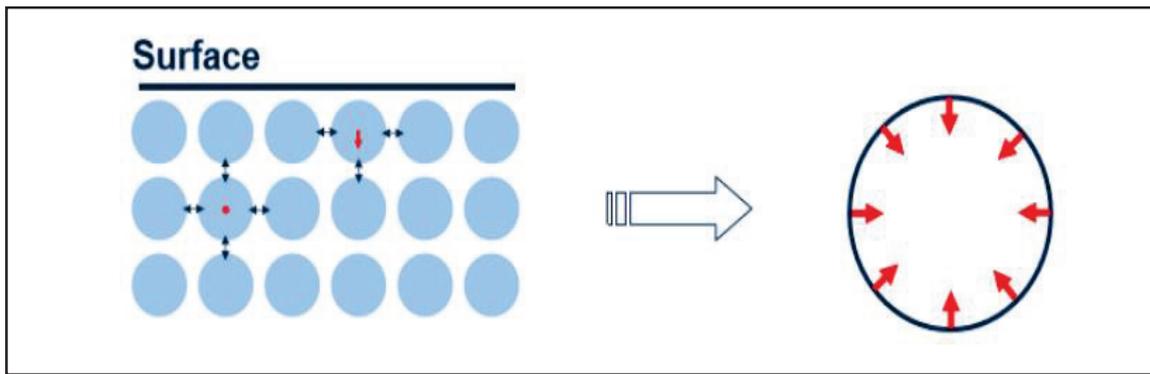


Figure 4: *Forces de liaison et tension superficielle dans un liquide.*

Le système prend spontanément la configuration d'énergie minimale, c'est-à-dire que la goutte dans le capillaire prendra la forme ayant la plus petite interface possible. Cette forme est essentiellement de forme sphérique. Mais nous devons également prendre en considération le poids de la goutte en raison de l'effet gravitationnel, qui dépend à son tour du volume de la goutte. Dans le cas d'une chute d'une goutte sur une plaque horizontale, et compte tenu du fait que le poids de la goutte joue un rôle non négligeable, deux configurations peuvent être observées:

- ** 1^{er} cas: la goutte garde sa forme sphérique
- ** 2^{ème} cas: la goutte s'étale sur la surface horizontale

Dans le second cas, la surface couverte par le liquide est intrinsèquement plus importante que dans le premier cas. Cet état d'énergie plus élevé est encore accru par l'énergie inter-faciale entre le liquide et le solide. Cependant, cette énergie cumulée est en partie contrebalancée par le fait que la hauteur du liquide est inférieure dans le cas 2 que dans le cas 1, de sorte que l'énergie potentielle de gravitation soit plus faible dans le 2^{ème} cas. Sur la **figure 5**, nous représentons schématiquement les différents cas que l'on peut observer en fonction de la mouillabilité du liquide.

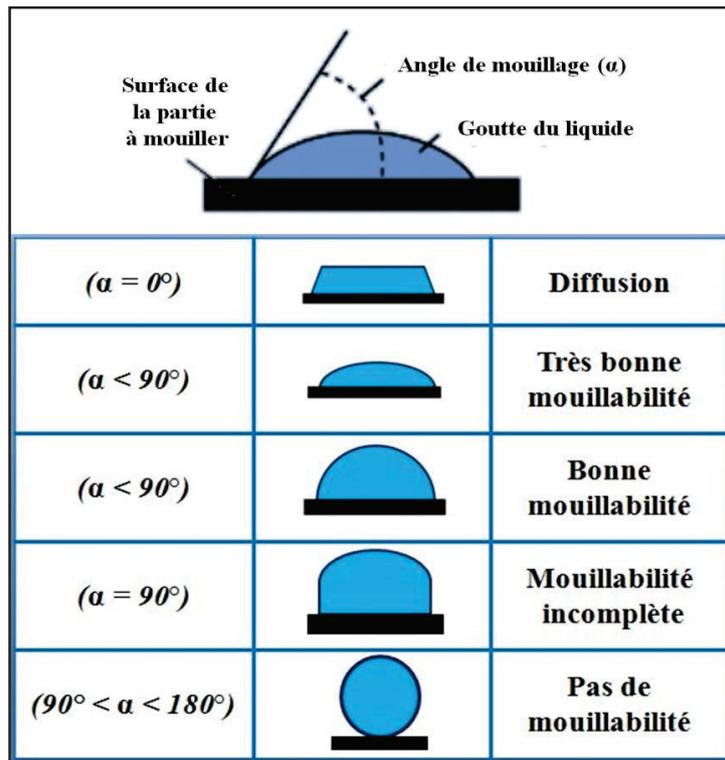


Figure 5: Représentation schématique des différents cas d'une chute d'une goutte d'un liquide sur un matériau (substrat) [8].

L'énergie totale étant la somme de l'énergie potentielle gravitationnelle et de l'énergie d'interface, par conséquent, la goutte prendra une forme qui va minimiser son énergie totale. Si la diminution de l'énergie potentielle gravitationnelle est plus importante que l'augmentation de la tension superficielle, alors la gouttelette va tendre à se répandre sur la surface de contact [9].

1-2.2.2 Après la phase de connexion

Dans la technique μ -PD, après avoir atteint la puissance nécessaire du générateur qui permet de fondre la matière première de manière homogène dans le creuset et après plusieurs minutes de stabilisation, le germe peut être alors approché et connecté à la goutte pendante.

Après la connexion du germe à l'extrémité inférieure de la goutte et l'établissement d'un gradient de température approprié au niveau de l'interface, on peut alors entamer le tirage du cristal vers le bas, en sachant que l'on a une alimentation continue de la masse fondue. Ces approches s'appliquent aussi bien aux capillaires de forme cylindrique,

(tiges, fils, barres cylindriques) qu'à ceux de section transversale rectangulaire (plaques). Compte tenu que le gradient de température au niveau de l'interface solide-liquide est très important, il est impératif que la translation du germe vers la goutte en fusion s'effectue de manière très lente. En effet, une approche trop rapide peut entraîner un violent choc thermique pouvant provoquer des fractures ou une fusion complète du germe. La jonction, entre le germe et la goutte, crée une interface de cristallisation solide-liquide caractérisée par une forme spécifique du ménisque. Le contrôle de cette interface ainsi que celui de la hauteur du ménisque, est l'un des conditions essentielles pour obtenir un cristal unique de bonne qualité avec une surface parfaite. Une bonne connexion est généralement assurée par une légère fusion du germe au contact de la goutte. La hauteur du ménisque "H" dépend de la hauteur du liquide dans le capillaire "h" qui, à son tour, dépend principalement de la position verticale donnée à l'interface solide-liquide lors de la mise en place du germe cristallin (**Figure 6**). La hauteur du ménisque "H" conditionne l'état de la croissance cristalline et les conditions d'équilibre. Elle est liée à l'angle de contact "alpha" et aux tensions superficielles et à la vitesse de tirage.

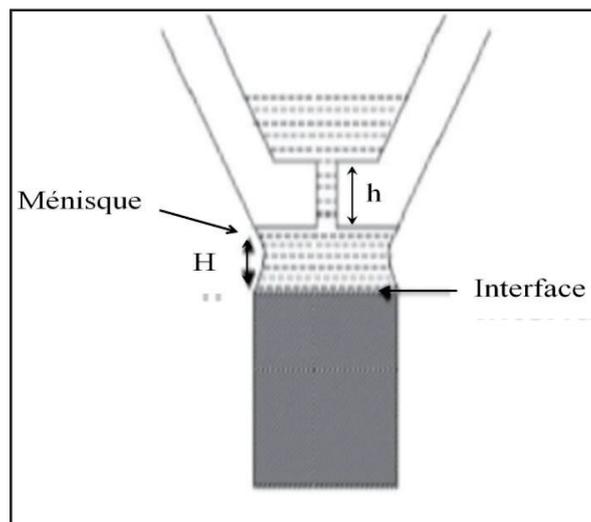


Figure 6: Description de la zone fondue.

I-2.3 Chauffage inductif

Le chauffage du creuset est primordial dans tout processus de croissance cristalline basé sur une transformation de phase liquide-solide. Dans le procédé μ -PD, un élément chauffant supplémentaire est introduit dans le dispositif qui est "l'after-heater" (four de recuit) (voir **Figures 1**). La chaleur est alors fournie aux deux éléments de base du système: le creuset lui-même et l'after-heater, par un dispositif de chauffage interne ou externe, résistif

ou inductif [10]. En général, l'élément after-heater n'est pas nécessaire si un gradient de température approprié peut être établi par d'autres moyens; par exemple en utilisant une isolation thermique configurée de manière adéquate. Cependant, dans ce dernier cas, il est impossible de gérer l'environnement thermique proche de l'interface de croissance, car la chaleur est fixée dès le début de la croissance cristalline.

D'autre part, durant la croissance cristalline, le transfert de chaleur dans le système n'est pas constant, car la forme du cristal et la quantité de la masse fondue dans le creuset évoluent continuellement. Aussi, l'ajustement de ces paramètres reste une tâche délicate et complexe. Il est donc évident que le contrôle de la température des deux éléments de base, (le creuset et l'after-heater), est essentiel car il permet une modification relativement simple des conditions de tirage sur la base des observations du cristal déjà produit.

Le chauffage inductif par radiofréquence (RF) est également largement utilisé dans un certain nombre de technologies de cristallisation des cristaux. Les méthodes Cz et EFG sont deux exemples de techniques de tirage souvent réalisées avec des systèmes de chauffage similaires à μ -PD. La **figure 7**, (ci-dessous), représente le schéma de principe de la méthode μ -PD avec un chauffage inductif interne RF. Un creuset cylindrique avec, (en général), un fond conique est situé à l'intérieur d'un after-heater tubulaire qui est généralement, (mais pas nécessairement), fabriqué à partir du même matériau que le creuset. Les deux éléments sont chauffés par induction en fournissant du courant alternatif (AC) à la bobine d'induction environnante. Le générateur d'alimentation génère un courant alternatif à travers la bobine, générant ainsi un champ magnétique qui induit des courants de Foucault dans le creuset et l'after-heater [11]. Ces courants produisent de la chaleur localisée sur les deux éléments conducteurs (le creuset et l'after-heater). Cette chaleur est ensuite transférée au matériau à synthétiser et modifie alors les conditions thermiques au voisinage de l'interface de croissance (c'est le rôle de l'after-heater).



Figure 7: Inducteur (spire) pour chauffage radiofréquence (μ -PD).

I-2.4 Echanges thermiques

Avant la connexion, la goutte s'étale à la base du capillaire et l'assemblage germe-goutte devrait être en équilibre thermique. Cependant, de nombreux échanges thermiques se produisent depuis la connexion germe-goutte jusqu'à la fin du tirage. Ces échanges sont fonctions de la vitesse du tirage, de la température du creuset, de la taille du germe, de la configuration du dispositif, etc. ... De plus, ces échanges provoquent des pertes, (ou des gains), d'énergie qui malheureusement ne vont pas s'équilibrer. Il faut donc les étudier et les comprendre afin de compenser leurs effets indésirables et limiter les effets sur la qualité du cristal.

Généralement, le germe se trouve à une température beaucoup plus basse que celle du matériau fondu lorsqu'il s'approche de la goutte pendante à l'extrémité du capillaire. Dans la méthode μ -PD, la connexion germe-goutte doit s'effectuer à une température légèrement supérieure à la température de fusion T_f du matériau, (jusqu'à quelques dizaines de degrés). Cette température est déterminée par la nature du matériau à synthétiser et du creuset. Lors de la connexion, la puissance calorifique nécessaire pour la création de la goutte pendante évolue et c'est pour cette raison qu'il est très important de travailler, au cours de cette étape, à une température supérieure à la température de fusion. Cette dernière température de travail est généralement déterminée de manière empirique après plusieurs tests de tirage.

Le contact entre le germe et la goutte pendante permet de créer l'interface solide-liquide. A ce niveau, nous observons une légère diminution de la température de la masse fondue, car le germe se trouve à une température beaucoup plus basse que celle du liquide. D'un autre côté, le germe au contact de la masse liquide, se réchauffe et peut fondre si la température de connexion est largement supérieure à sa température de fusion. Dans un deuxième temps, l'extrémité du germe fondue et une partie de l'interface ainsi créée se cristallisent relativement vite en raison des pertes de température. En effet, des pertes par conduction de chaleur sont générées tout au long du germe. Les matériaux synthétisés, ayant une conductivité thermique relativement élevée, évacuent plus facilement la chaleur à la connexion du germe-goutte.

I-2.5 Contrôle de la masse: connexion et croissance

Dans certains dispositifs de tirage μ -PD, une balance est disposée à la base de la tige du tirage pour permettre de déterminer, lors de la connexion, les variations de la masse (de l'ordre de quelques centaines de milligrammes). Les expériences montrent que cette différence de masse est reproductible entre chaque tirage pour un même matériau et le même capillaire (taille et forme). Le contrôle de la masse est donc une méthode efficace et fiable pour vérifier que la connexion germe-liquide est correcte. Dans le cas contraire, un ajustement par des translations x et y de la barre de traction est nécessaire pour établir un bon contact avec la goutte. La variation de la masse, pendant la croissance, est suivie et enregistrée à l'aide d'un logiciel qui fournit toutes les données nécessaires à l'opérateur pour dessiner la courbe de croissance qui permet de déterminer la qualité préliminaire de la fibre tirée.

I-2.6 Transfert de chaleur

I-2.6.1 Généralités

Un transfert de chaleur, (ou transfert thermique), entre deux corps est une interaction énergétique qui résulte d'une différence de température entre deux corps. On distingue habituellement 3 modes de transfert de chaleur:

- ** La conduction
- ** Le rayonnement
- ** La convection

Ces trois modes sont régis par des lois spécifiques. Cependant strictement parlant, seuls la conduction et le rayonnement sont des modes fondamentaux de transmission de la chaleur. En effet, la convection, tout en étant très importante, ne fait que combiner la conduction avec un déplacement de fluide. En outre, il est rare qu'une situation particulière ne

concerne qu'un seul mode, le plus souvent 2 sinon 3 modes entrent en jeu simultanément. Il est donc nécessaire de poser correctement le problème pour prendre en compte ces différents mécanismes.

I-2.6.2 La conduction

La conduction thermique est la propagation de la chaleur de molécule à molécule, dans un corps solide, sans intervention d'un mouvement. La conductivité thermique, définie par la loi de Fourier, caractérise l'aptitude d'un matériau à conduire la chaleur. Elle dépend non seulement du matériau, mais également de la température. Sa valeur est déterminée souvent par des mesures empiriques. La direction de l'écoulement de la chaleur coïncide avec celle du gradient de température. Le flux de chaleur par unité de surface est proportionnel à ce gradient de température. L'écoulement de chaleur s'effectue dans le sens des températures décroissantes, donc dans le sens opposé au gradient thermique, c'est-à-dire du plus chaud vers le plus froid.

La conduction correspond donc au transfert de chaleur direct entre des matières en contact. Toute matière est composée d'atomes qui ne sont jamais fixes: ils vibrent et ces vibrations peuvent se transmettre de proche en proche et c'est ce phénomène qui correspond à un transfert de chaleur par conduction. La chaleur est ainsi transmise des particules les plus agitées (celles qui ont donc la température la plus élevée) vers les particules les moins agitées (celles qui ont la température la plus faible).

La conduction est le seul mécanisme intervenant dans le transfert de chaleur dans un solide homogène, opaque et compact. La conduction s'effectuant de proche en proche:

** Si on chauffe l'extrémité d'un solide il y a transfert progressif.

** Si on coupe le solide, on stoppe le transfert.

Exemple: Barre de métal chauffée à l'une de ses extrémités.

On comprend donc intuitivement que la conduction a une origine microscopique. Il s'agit d'un mécanisme de diffusion de la chaleur.

I.2.6.3 Le rayonnement (la radiation)

Tous les corps, quelque soit leur état, (solide, liquide ou gazeux), émettent un rayonnement de nature électromagnétique. Cette émission d'énergie représente un flux de chaleur émis par le corps considéré et elle s'effectue au détriment de l'énergie interne du corps émetteur. Tout corps émet donc des rayonnements dont la fréquence, (et donc

l'énergie), dépend de la température de ce corps et ce phénomène est décrit par la loi de Wien. A la température ambiante, la majorité de ces rayonnements sont des infrarouges qui sont absorbés par la matière environnante et dont une partie est convertie en chaleur.

Le rayonnement thermique peut être considéré comme un cas particulier du rayonnement électromagnétique. Le rayonnement thermique est le mode de transmission par lequel la chaleur passe d'un corps à haute température à un autre plus froid sans nécessité de support matériel. C'est donc le seul mode de transfert de chaleur qui peut se propager dans le vide. L'exemple le plus simple est celui du rayonnement solaire qui est capable de chauffer la terre bien que le milieu traversé soit à une température beaucoup plus basse que celle de la terre

I-2.6.4 La convection

Le terme convection vient du latin "convectio", tiré du verbe "conveho", qui signifie action de transporter [12]. Il désigne aujourd'hui un mode de transfert thermique correspondant à un transfert de chaleur dû au mouvement d'un fluide. La convection thermique caractérise la propagation de la chaleur dans un fluide, (gaz ou liquide), dont les molécules sont en mouvement macroscopique.

Le transfert de chaleur par convection thermique occupe une place importante dans les activités de recherche de ces dernières années. En effet, de nombreux procédés industriels mettent en jeu des fluides qui peuvent être le siège de gradients thermiques. Dans certaines conditions particulières, les forces de flottabilité provoquent le développement d'instabilités thermo convectives. On distingue trois types d'écoulements convectifs que l'on va expliciter plus loin:

**** la convection naturelle ou libre** qui est occasionnée par une variation de densité du fluide, autrement dit, elle est due à la poussée d'Archimède.

**** la convection forcée** qui est due à une force extérieure.

**** la convection mixte** qui est due aux effets couplés de la poussée d'Archimède et de la force extérieure.

La convection naturelle apparaît spontanément dans un fluide. Les particules du fluide en contact avec un corps chaud deviennent plus légères et montent en cédant leur place à d'autres particules qui ne sont pas encore chaudes ou qui se sont refroidies.

La convection forcée est créée par une circulation forcée du milieu réfrigérant, par exemple par le soufflage d'air d'un ventilateur sur la surface à refroidir. Ainsi, une pièce qui se déplace fait face à une résistance de l'air à cause de sa vitesse de déplacement.

a) La convection "naturelle ou libre"

La convection naturelle ou libre est le régime d'écoulement obtenu lorsque l'on chauffe un fluide sans qu'il n'y ait d'écoulement extérieur imposé. C'est donc la force d'Archimède, provoquée par les variations de densité induites par le chauffage, qui fait déplacer le fluide. En effet, la densité d'une substance dépend de sa température: un gaz ou un solide possède une densité d'autant plus faible que sa température est élevée. Par conséquent, un fluide chaud a donc tendance à s'élever et un fluide froid à descendre ce qui provoque des courants ascendants ou descendants que l'on retrouve par exemple dans l'air ou dans l'eau. Au cours de ces mouvements, les fluides chauds transmettent de la chaleur aux fluides froids. La thermique et la dynamique sont alors très fortement couplées. Les écoulements de convection naturelle se répartissent en quatre grandes catégories:

- ** *panaches*, lorsqu'il n'y a pas de parois à proximité,
- ** *convection naturelle externe*, en présence d'une paroi,
- ** *convection naturelle interne*, dans des espaces confinés comportant une entrée et une sortie distincte,
- ** *convection naturelle dans des enceintes fermées ou partiellement ouvertes*.

La **figure 8** illustre schématiquement le principe de la convection naturelle entre deux plaques portées à deux températures différentes telles que T_1 soit inférieure à T_2 .

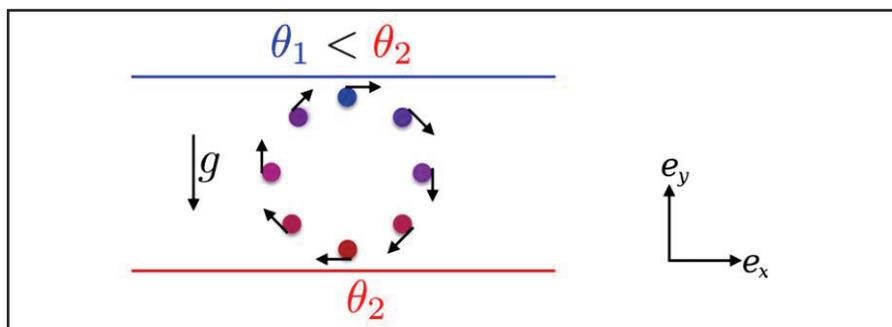


Figure 8: Principe physique de la convection naturelle entre deux plaques planes horizontales.

b) La convection "forcée"

La convection forcée est la convection pour laquelle le mouvement est provoqué par un procédé mécanique indépendant des phénomènes thermiques tels que: pompes, ventilateurs, etc. ... C'est donc un gradient de pression extérieur qui provoque les déplacements des particules du fluide et par suite le transport de la chaleur. L'écoulement

de la convection forcée d'un fluide incompressible peut être résolu sans faire référence à la distribution de la température dans le fluide. Selon la géométrie de l'écoulement, on distingue deux types de configurations:

** *la convection forcée externe* (écoulement le long d'une plaque plane par exemple),

** *la convection forcée interne* (écoulement dans des conduites).

c) La convection "mixte"

La convection mixte est la convection pour laquelle les mécanismes de la convection forcée et de la convection libre coexistent avec des ordres de grandeur comparables. Le transfert de chaleur par convection mixte a des caractéristiques et des propriétés qui sont complètement différentes de celles de la convection forcée pure ou de la convection libre. Les deux mécanismes de la convection forcée et naturelle vont s'aider ou se contrarier selon le sens relatif du mouvement forcé par rapport au mouvement gravitaire, qui jouera donc un rôle essentiel. Si les effets de la pesanteur s'opposent au mouvement forcé, l'écoulement est freiné, le transfert thermique a tendance à diminuer et on parle alors de convection mixte contrariée. Dans le cas contraire, si l'écoulement forcé est de même sens que celui de l'écoulement libre, (cas de la plaque verticale chauffée dans un fluide lui même en mouvement ascendant), il se produit une amplification des transferts par rapport à la convection forcée seule et on parle alors de convection mixte aidée.

I-2.6.5 La convection de Marangoni ou "Effet thermo-capillaire"

La convection de Marangoni ou thermo-capillaire suscite un grand intérêt dans les activités de recherche en raison de son importance dans les phénomènes naturels mais également dans de nombreuses applications industrielles telles que: l'évaporation, le séchage des solutions polymère-solvant, la croissance cristalline, etc. ...

Les molécules d'une phase liquide au repos, (phase condensée), sont soumises à des forces cohésives avec leurs voisines. Dans le cas où le liquide possède une surface libre, les molécules loin de la surface possèdent de nombreuses voisines et donc une énergie d'interaction importante. Par contre, les molécules à la surface ont beaucoup moins d'énergie d'interaction. Créer une interface revient donc à perdre une partie de cette énergie de cohésion. Pour pallier ce déficit d'énergie, une énergie de surface entre en jeu. Cette énergie est appelée énergie de surface ou tension superficielle. Elle est proportionnelle à l'aire de l'interface S et à un coefficient σ dénommé tension de surface (équation 4):

$$E = \sigma S \quad (4)$$

La tension superficielle est une propriété intensive. Elle représente une valeur caractéristique pour chaque liquide. Lorsque l'interface est isotherme, elle a la même valeur en tout point de l'interface et elle s'exprime, dans le système SI, en Nm^{-1} . En plus d'être propre à chaque liquide, la tension superficielle dépend de la température et, dans le cas de mélanges, de la composition. Ces variations peuvent être à la base de mouvements de convection qui sont également susceptibles d'entraîner des instabilités.

On parle d'effet Marangoni thermique, (ou de thermo-capillarité), lorsqu'elles sont provoquées par un gradient de température, et d'effet Marangoni solutal si elles sont dues à la formation d'un gradient de concentration. Le principe de l'effet Marangoni thermo-capillaire peut être expliqué à l'aide de la **figure 9**.

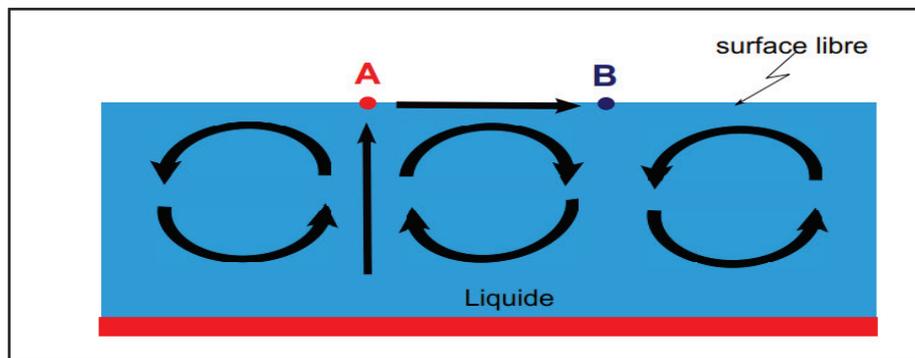


Figure 9: Schéma du principe de la convection Marangoni thermique.

Celle-ci représente une couche d'un liquide chauffé par le bas et qui est en contact avec de l'air libre. Lorsqu'une petite perturbation provoque l'augmentation localisée de la température au point "A" par rapport à celle du point "B", la tension de surface, (dépendant de la température), au point A diminue, induisant un écart de tension de surface $\Delta\sigma$ entre les points A et B à l'origine d'une variation de pression $P_A > P_B$, qui se traduit par un mouvement du fluide de A vers B. A cause du principe de la conservation de la masse, c'est le liquide se situant au niveau de la paroi chauffée qui va se diriger verticalement vers le point A de l'interface. L'arrivée de ce liquide encore plus chaud, va accentuer davantage la différence de température entre A et B et le gradient de tension de surface va augmenter encore, perpétuant ainsi la circulation du fluide, et créant un mouvement convectif du fluide qui va engendrer des tourbillons.

I-2.7 Mécanismes de la ségrégation chimique

I-2.7.1 Coefficients de ségrégation

En général, le dopant introduit dans la matrice, présente une affinité plus ou moins marquée soit pour le cristal, soit pour la zone fondue. Ce phénomène est caractérisé par un coefficient dit de partage, ou de ségrégation, ou de distribution, défini par:

$$k = \frac{C_s}{C_l} \quad (5)$$

Où : C_s : la concentration en dopant dans le solide

C_l : la concentration en dopant dans le liquide

C'est une grandeur d'équilibre que l'on peut estimer à partir des diagrammes de phases. De manière générale, le coefficient de ségrégation est différent de l'unité. Lorsque le dopant est plus soluble dans la phase liquide que dans la phase solide, alors on a $k_0 < 1$. Dans le cas contraire, on a $k_0 > 1$. Dans le cas où k_0 est proche de l'unité, alors le phénomène de ségrégation peut être négligé. Le cas $k_0 = 1$ est difficile à atteindre lorsqu'on fait croître des cristaux de grande dimension, mais peut être approché dans un certains cas de croissance de fibres de faibles dimensions.

Lors de la solidification d'un alliage, l'équilibre thermodynamique entre le liquide et le solide à l'interface est décrit par le diagramme de phases de l'alliage. La technique μ -PD nous permet d'avoir une idée assez précise sur le processus de la diffusion des dopants dans la masse fondue et dans le solide tiré en étudiant la distribution des impuretés dans le cristal au cours de la croissance cristalline. Elle présente également l'avantage de pouvoir faire croître des fibres monocristallines avec une bonne homogénéité de la composition [1], [13]. Une première analyse théorique du processus de cristallisation par la méthode μ -PD a été effectuée par N. Schäfer et al.[13] et H. J. Koh et al. [14]. Une autre approche de l'analyse du processus micro pulling-down (μ -PD) a été également effectuée dans le cas particulier de la croissance de fibres de $Si_{1-x}Ge_x$ [15]. Cette dernière étude a permis de montrer que le volume limite de diffusion du soluté se subdivise en deux zones distinctes (**Figure 10**): la zone I (au niveau de l'interface solide-liquide) et la zone II (au niveau du capillaire) et que l'équilibre de la solution est atteint dans chacune des deux zones.

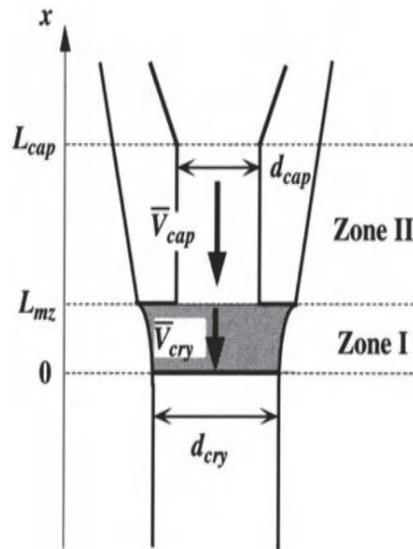


Figure 10: Représentation schématique des zones I et II ainsi que des coordonnées pour l'analyse de la distribution du soluté.

I-2.7.2 Phénomène de la ségrégation des dopants dans les cristaux

La ségrégation d'un ion dopant est un phénomène bien connu dans le processus de croissance cristalline. En général, il est caractéristique des cristaux tirés à partir d'un liquide, et ceci se traduit par une variation de la distribution du dopant et donc une non uniformité de sa concentration à l'intérieur des cristaux. Cependant, la technique μ -PD présente l'avantage de pouvoir tirer des fibres avec une concentration axiale du dopant homogène et permet également des tirages de fibres monocristallines de bonne qualité optique avec des vitesses de tirage élevées [16][17]. En outre, un gradient de température approprié et un flux de chaleur indirect assurent la stabilité morphologique de l'interface de croissance. Dans le cas d'une croissance à partir d'un bain fondu, la distribution du dopant et des différents composants dans le cristal est un paramètre important quant à sa qualité finale.

a) Ségrégation axiale

Si le coefficient de ségrégation est inférieur à 1, seule une partie du soluté contenu dans le liquide est incorporée dans le solide. L'excès est rejeté à l'interface, enrichissant ainsi le liquide. La concentration en soluté dans le liquide augmente donc continuellement pendant la cristallisation ce qui se traduit par une ségrégation axiale le long de cristal. En général, la concentration chimique longitudinale dans le solide suit alors la loi de Tiller et al. [18]:

$$C_s = C_0 \left(1 - (1-k)e^{k\frac{v_i}{D}z} \right) \quad (6)$$

C_s : la concentration du dopant dans le solide

C_0 : la concentration initiale du dopant dans le liquide

D : la constante de diffusion

Z : la longueur solidifiée

b) Ségrégation radiale

L'existence d'un front de solidification courbé et le rejet du soluté normalement à ce front conduisent à une accumulation du soluté au centre de l'échantillon et l'apparition d'une variation radiale de concentration. De plus, la présence d'un mouvement convectif engendre un transport du soluté de la paroi vers le centre de l'échantillon ce qui va accentuer la concentration au centre [19]. Mais on peut obtenir également une ségrégation de dopants vers la périphérie de la fibre [20][21]. La ségrégation vers la périphérie ou vers le centre de la fibre tirée va dépendre de la valeur du coefficient k , ($k < 1$ ou $k > 1$). La ségrégation radiale dépend de la courbure de l'interface, mais également de la vitesse de tirage. La concentration atteint une valeur d'équilibre, C_{eq} , après une période transitoire dont la longueur est D/kV .

c) Régime convectif

Dans un régime convectif, le liquide est considéré comme homogène à chaque instant. On peut obtenir ce type de régime dans le cas d'un brassage parfait par convection, d'une diffusion rapide ou bien dans le cas d'une vitesse de solidification faible. Dans le cas du régime convectif, la distribution du soluté dans le solide peut être décrite par la relation établie par Scheil [22]:

$$C_s = k_{eff}C_0(1 - F_c)^{k_{eff}-1} \quad (7)$$

C_0 : la concentration initiale du bain

F_c : la fraction de liquide cristallisée

Quand la fraction solidifiée tend vers 1, la concentration en soluté dans le solide tend vers l'infini. En pratique, pour des concentrations élevées, soit le coefficient de partage varie, soit l'interface est déstabilisée et cette loi ne peut plus être appliquée.

d) Régime diffusif

Dans le cas où il n'y a pas de mouvement convectif dans le bain liquide ou bien s'il est faible et peut-être négligé, (c'est-à-dire $V_i \gg U$), alors l'excès du soluté rejeté à l'interface est transporté dans le liquide uniquement par diffusion. (Le terme V_i représente la vitesse de déplacement de l'interface liquide-solide et U la vitesse du liquide).

e) Régime "convecto-diffusif"

Les deux régimes présentés ci-dessus sont des cas idéalisés qui ne correspondent pas à la réalité expérimentale. Généralement, le transport de soluté est effectué concomitamment par diffusion et par convection. Cela implique l'apparition d'une couche diffusive qui sera perturbée par le mouvement convectif.

L'incorporation de dopants dans un composé nécessite d'être contrôlée, car les apports recherchés par le dopage nécessitent une concentration bien précise. Les impuretés sont soit incorporées dans le cristal soit rejetées vers le milieu liquide en fonction d'un paramètre appelé coefficient de partage effectif dont la loi a été formulée, (relation 8), par Burton, Prim et Slichter (BPS) [23]:

$$k_{\text{eff}} = \frac{k_0}{k_0 + (1-k_0)\exp\left(-\frac{V}{D}\delta_c\right)} \quad (8)$$

C_s : concentration de soluté dans le solide

C_0 : concentration initiale de soluté dans le liquide

V : vitesse de tirage

δ_c : épaisseur de la couche limite de diffusion de soluté

Dans cette expression, on retrouve l'importance des conditions hydrodynamiques de croissance car, outre k_0 qui est le coefficient thermodynamique obtenu par l'écart des courbes du solidus et du liquidus, on y trouve également le terme $\exp(-V\delta/D)$ qui traduit la dimension dynamique de la croissance. Le coefficient de diffusion étant généralement constant pour une impureté donnée, les paramètres V et δ_c sont, eux, source d'instabilités et peuvent être contrôlés à travers les paramètres de tirage. D'autre part, ce coefficient de partage effectif dépend de l'état convectif du liquide par l'intermédiaire de l'épaisseur de la couche limite δ_c . Pour $\delta_c = 0$, (cas d'un mélange parfait), $k_{\text{eff}} = k$ et on retrouve alors la loi de Scheil. Si δ_c est grand, (cas d'une convection négligeable), $k_{\text{eff}} = 1$ ce qui correspond au solide homogène à la composition nominale, c'est-à-dire au cas diffusif.

De plus, l'un des résultats du travail de Burton et al. a été de montrer que k pouvait être remplacé par k_{eff} dans l'équation de Scheil-Gulliver, (citée ci-dessus), pour prédire le profil de la ségrégation axiale dans un cristal:

$$C_s = k_{\text{eff}} C_0 (1 - F_c)^{k_{\text{eff}} - 1} \quad (9)$$

avec: C_0 : concentration initiale du bain

F_c : la fraction de liquide cristallisée

Dans une configuration de croissance réelle de cristaux, la valeur du coefficient de distribution efficace k_{eff} se situe entre le coefficient d'équilibre k_0 et l'unité, (sachant que ce coefficient dépend de la couche limite de diffusion δ et de la vitesse de tirage V). Contrairement aux autres techniques de croissance cristalline à partir de l'état liquide, la méthode micro pulling-down (μ -PD) permet d'obtenir un ratio en volume très important entre la masse fondue et celui des fibres tirées, de sorte que le changement de concentration du dopant est très faible pour une longueur considérable du cristal [24]. Ainsi, un régime contrôlé de quasi-diffusion, pourrait être obtenu si le capillaire de la buse d'alimentation est assez fin et assez long pour satisfaire la condition: $V_{\text{cap}} \gg D/L_{\text{cap}}$. Le terme V_{cap} désigne la vitesse de la matière fondue dans le capillaire, (de telle façon que la vitesse dans le capillaire est égale à celle du tirage, ($V_{\text{cri}} = V_{\text{cap}}$)). Le terme D désigne le coefficient de diffusion d'un solvant donné dans la masse fondue, et L_{cap} représente la longueur du capillaire.

Uda et al. ont analysé les caractéristiques de la répartition axiale du soluté dans le cas d'une fibre de $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ tirée par la technique μ -PD [15]. Ils ont montré que le volume limite de soluté se différencie entre la zone de fusion I, (au niveau de l'interface de croissance), et la zone II, (au niveau du capillaire conduisant à la masse fondue), (voir **figures 10 et 11a**). Dans le modèle développé, Uda et al. ont montré, dans le cas d'une situation d'équilibre pour les deux zones, les courbes de distribution de Ge, (pour ces deux zones), dépendaient de la vitesse de tirage (**Figure 11b**) ainsi que du rapport entre le diamètre du cristal tiré et celui du capillaire (**Figure 11c**). On peut noter sur ces figures, des déviations à l'interface entre les zones I et II. Ces variations de la distribution du dopant dépendent de la vitesse de tirage et des rapports des diamètres. Ainsi, pour une vitesse de tirage élevée, ou pour un orifice du capillaire assez fin, le coefficient de ségrégation efficace tend vers l'unité dans la situation d'une croissance à l'état d'équilibre.

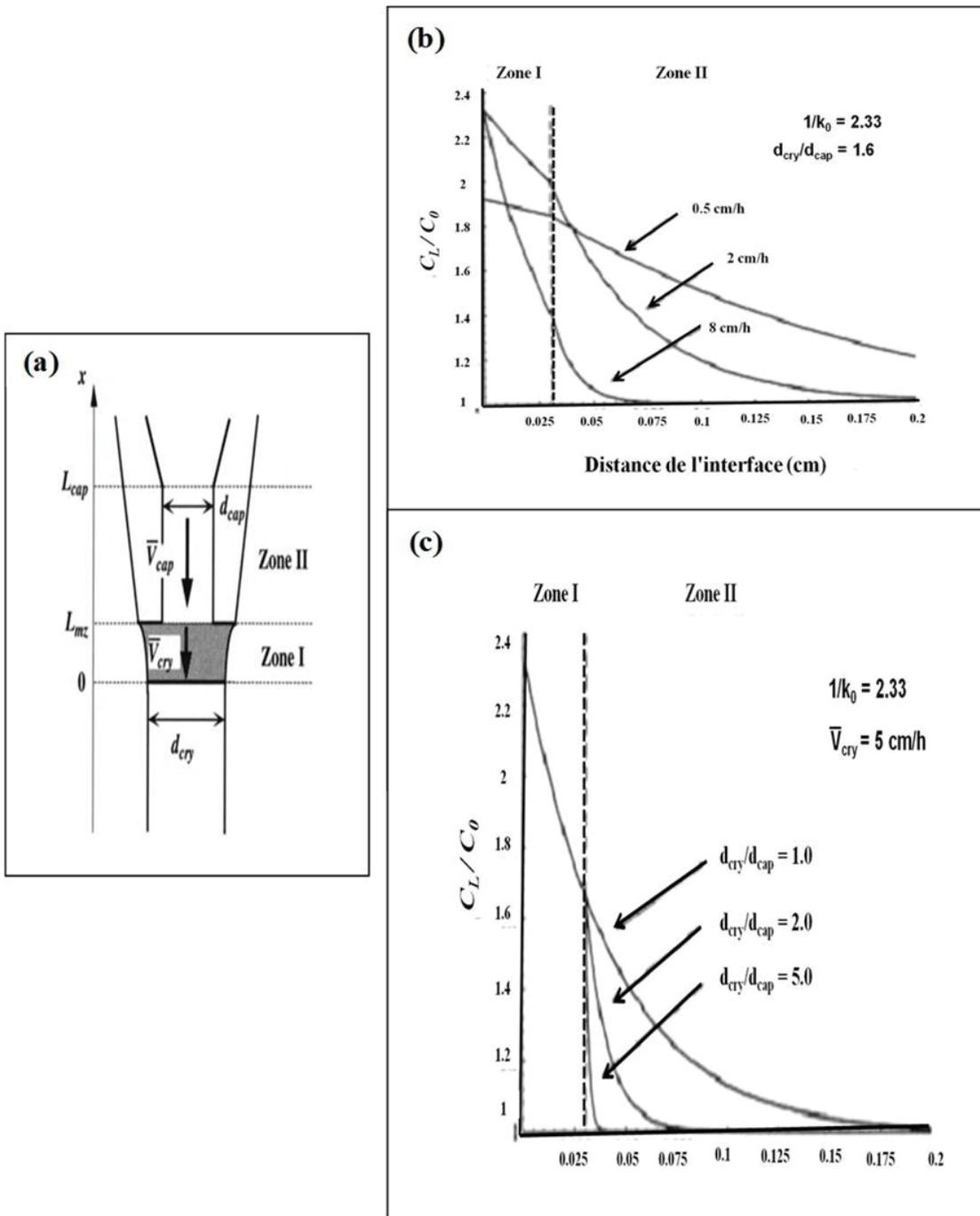


Figure 11: Evolution de la distribution axiale calculée du Ge dans le cas d'un régime permanent pour une fibre de $Si_{1-x}Ge_x$ tirée par la technique μ -PD [15]:

- (a) Schéma discriminant les zones I et II.
- (b) Pour différentes vitesses de tirage et pour un rapport des diamètres constant.
- (c) Pour différents rapports de diamètres et pour une vitesse de tirage constante.

I-2.8 Les principaux éléments de tirage par le procédé μ -PD

I-2.8.1 La matière première

Pour faire croître du saphir, deux types de matière première sont utilisées: soit du cracklé du saphir déjà cristallisé par d'autres techniques, soit de la poudre d'alumine (Al_2O_3) (poudre fine). Généralement, les cracklés contiennent moins d'impuretés, car ils étaient déjà passés par une fusion de la matière première, ce qui permet d'éliminer une grande partie des impuretés et des gaz prisonniers dans la poudre, susceptibles de se retrouver dans le cristal tiré. Parmi ces impuretés, on peut citer: Si, Ca, Mg, Cu, Na, Ti, Cr, Zr, Sr et Y,.....[25]

Au cours de cette thèse, nous avons utilisé de la poudre d'alumine comme charge première pour l'ensemble des tirages de barreaux de saphir monocristallin (**Figure 12**).



Figure 12: Poudre d'Alumine (Al_2O_3) utilisée pour le tirage des barreaux de saphir [26].

I-2.8.2 Creusets

Dans tout système de croissance cristalline, et plus particulièrement dans le dispositif μ -PD, le creuset est l'élément crucial dans le procédé de tirage. Le type de creuset à utiliser dépend intimement de la qualité de la charge à partir de laquelle va être tiré le cristal et de sa température de fusion. Pour des composés qui ont des températures de fusion voisines de 1450°C et inférieures à 1770°C , (température de fusion du platine), le tirage peut s'effectuer dans un creuset en Pt-Rh(5%). Quant à la conception d'un creuset, elle va dépendre de plusieurs paramètres qui sont déterminants pour la croissance cristalline, on peut citer: le matériau dont il est fabriqué, sa forme, sa bague inférieure, ses propriétés mouillantes, ses propriétés mécaniques, (par exemple, de part ses propriétés intrinsèques, l'utilisation du molybdène comme matériau de base pour la fabrication de creusets est assez limitée). Du point de vue fabrication, le creuset doit assurer la fusion de la charge, (matière première), et amener le liquide obtenu dans un conduit capillaire qui le met dans la forme désirée. Le rayon du capillaire (R_{cap})

et la hauteur (h) du liquide dans le capillaire sont fortement dépendants des propriétés du liquide (loi de Jurin) (équation 9).

$$h = \frac{2\gamma(1+\beta)}{R_{cap}\rho_l g} \quad (9)$$

avec: γ : Tension superficielle
 ρ_l : Densité du liquide
 R_{cap} : Rayon du capillaire
 g : Accélération
 β : Facteur de proportionnalité propre au capillaire

En définitif, le platine, le rhodium-platine, l'iridium et le rhénium sont les matériaux les plus couramment utilisés dans la fabrication de creusets pour les systèmes μ -PD.

En résumé, le choix du creuset va dépendre :

- * de sa compatibilité avec le liquide à contenir
- * de sa température de fusion
- * de ses propriétés mécaniques
- * de sa facilité de mise en forme

Dans le présent travail, nous avons utilisé un creuset en Ir pur, pour sa compatibilité avec les différents matériaux oxydes utilisés, muni d'un capillaire de 3 mm de diamètre (voir **figure 13**).

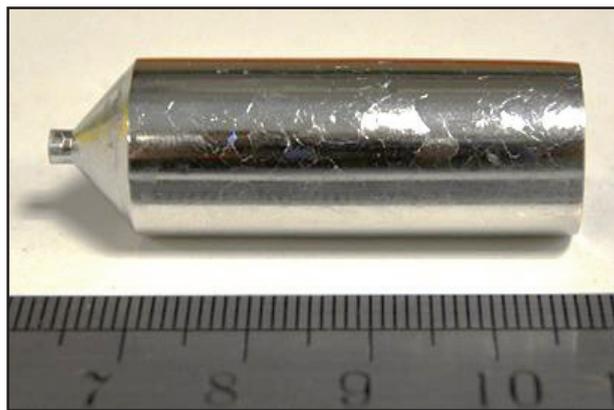


Figure 13: Creuset Iridium (Ir) muni d'un capillaire utilisé pour le tirage des barreaux de saphir muni du capillaire.

Idéalement, dans la croissance des cristaux, la coupe transversale des cristaux façonnés est déterminée par le périmètre extérieur de la matrice, de telle sorte que les périmètres du creuset et du cristal soient identiques. Cependant, dans les processus réels de μ -PD, les périmètres sont généralement différents car la tension superficielle de la charge fondue minimise la surface du ménisque dans la colonne de fusion. Ainsi, la plupart des cristaux tirés ont une forme "plus cylindrique" que celle de la matrice d'origine. Ce phénomène devient encore plus évident lorsque la hauteur de la masse fondue à l'intérieur du creuset est importante.

D'autre part, la diminution de la hauteur du ménisque améliore la corrélation entre la forme de la matrice et celle du cristal en raison de considérations géométriques simples. Cependant, l'utilisation d'un ménisque exceptionnellement fin est parfois accompagnée d'une adhérence du cristal à la matrice lorsque le fond de la matrice est plat [27]. Ceci résulte souvent de la courbure de l'interface de croissance. Par conséquent, une modification appropriée est souvent apportée à la forme du fond de la matrice de creuset μ -PD pour contrecarrer l'effet de la courbure de l'interface. (**Figure 14**).

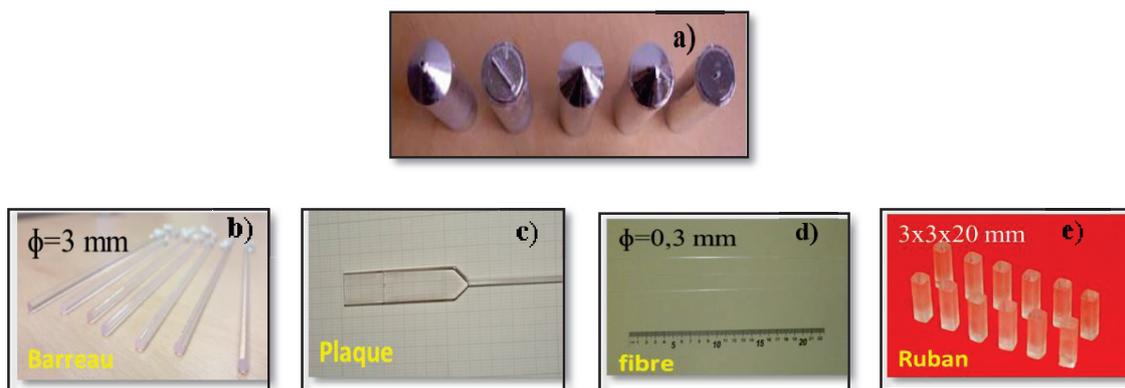


Figure 14: Saphir tirés avec différents formats définis par la géométrie du capillaire (μ -PD).

- a) creusets avec différentes géométries de capillaires
- b) fibres de saphir de $\phi=3$ mm
- c) plaque de saphir de dimensions (10x30x1) mm
- d) fibre de saphir de $\phi=0,3$ mm
- e) rubans de saphir de dimensions (3x3x20) mm

I-2.8.3 After-heater (Gradient de température)

Dans la technique μ -PD, le creuset et l'after-heater sont les deux éléments essentiels pour faire fondre les matériaux, réguler l'interface liquide-solide et maîtriser le gradient de température pour la croissance des cristaux (**Figure15**). Sachant que, sous le

creuset, le gradient de température est régulé par l'élément chauffant "after-heater". L'after-heater peut être éventuellement fabriqué de la même matière que celle du creuset.



Figure 15: *Creusets et after-heater avec différentes géométries.*

En raison des ouvertures effectuées dans l'after-heater pour permettre le contrôle visuel du processus et de l'isolation thermique, la zone du ménisque au niveau des fenêtres est plus froide. Ceci va avoir alors des répercussions sur l'interface de cristallisation [28].

En augmentant le nombre de fenêtres dans la configuration de l'after heater, le gradient thermique autour du capillaire devient plus important, mais plus ou moins homogène. La simulation de profil thermique au niveau de l'after-heater effectué par Frang et al. [29] montre qu'avec trois ouvertures dans l'after heater, on obtient une distribution de température quasiment homogène par rapport à la configuration avec une seule fenêtre (**Figure 16**).

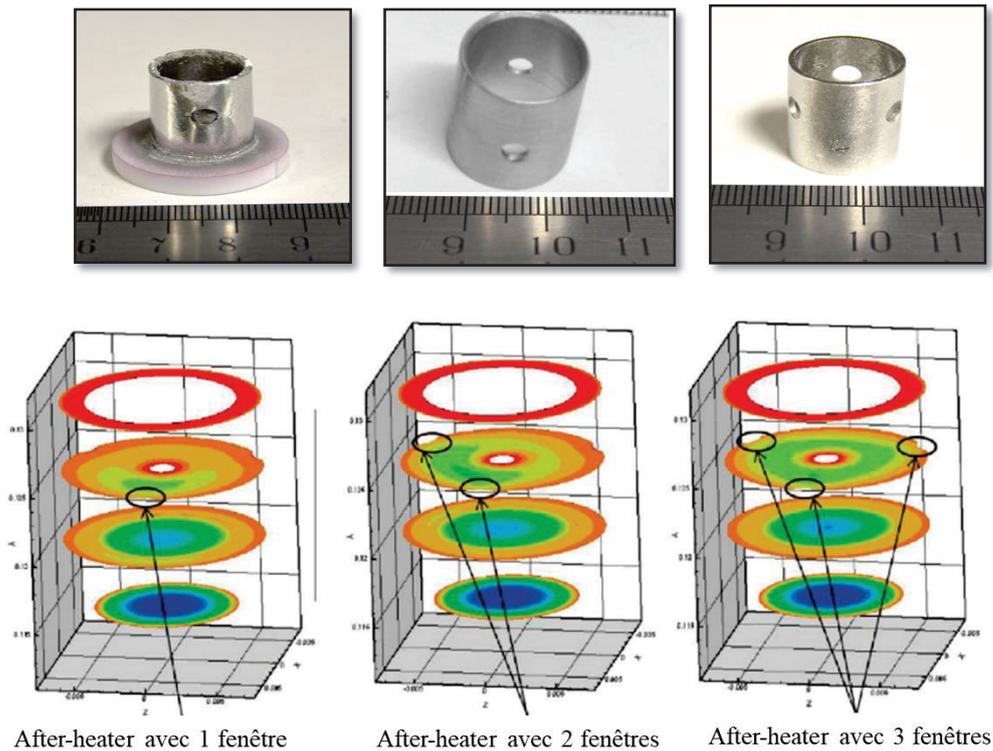


Figure 16: *Distribution de la température à l'échelle tridimensionnelle dans trois types d'after-heater [29].*

Le but principal de ce présent travail est d'étudier particulièrement l'effet du gradient thermique sur la qualité du cristal. A cet effet, nous avons utilisé deux types d'after heater: le premier avec un faible gradient thermique donc avec une seule fenêtre (1GT), et le second avec un fort gradient thermique en utilisant cette fois-ci la configuration à trois fenêtres (3GT).

I-2.8.4 Isolation thermique

L'isolation thermique en céramique est incorporée entre la bobine et les éléments actifs chauffés par induction pour éviter la déperdition de la chaleur et établir une répartition appropriée de la température dans le creuset et la zone fondue. Le gradient de température juste en dessous du fond du creuset est un facteur particulièrement important à maîtriser car il influence un certain nombre de paramètres qui peuvent affecter le processus de croissance et la qualité finale du cristal. On peut citer: la forme et la hauteur du ménisque, l'échange de masse à l'intérieur du ménisque, le phénomène de la ségrégation, la forme du cristal, la distribution spatiale de ses constituants, sa qualité structurale, etc. ...

L'observation in situ du ménisque, du cristal et de l'ensemble des événements qui se produisent pendant la croissance est extrêmement souhaitable. A cet effet, des ouvertures, (fenêtres), sont généralement prévues dans l'after-heater et les zones d'isolation en céramique entourant ce dernier (**Figure 17**) ce qui permet de suivre en temps réel l'interface de croissance. Dans certain cas, (comme celui du saphir), il est nécessaire d'utiliser deux tubes de céramiques, pour diminuer les pertes de chaleur autour du creuset, afin de ne pas être amené à augmenter la puissance du chauffage qui risque d'endommager le creuset. En général, les observations sont réalisées à l'aide d'une caméra CCD couplée à un moniteur et/ou un microordinateur. Très souvent, le processus est continuellement enregistré afin de relier les fluctuations des propriétés cristallines aux événements qui se produisent à chaque étape de la croissance. En général, il est possible d'obtenir un contrôle du processus de croissance par un suivi continu du poids du cristal avec la cellule de chargement (balance). Un dispositif complètement symétrique de la zone chaude peut être appliqué dans de tels cas.



Figure 17: *Isolation thermique (tube en céramique) utilisée dans ce projet.*

I-2.8.5 Germe (orientation cristallographique)

Le saphir monocristallin est un matériau dur et cassant. En raison de la nature de sa cristallinité, le comportement des fractures, (glissement), dans le saphir est fortement lié à sa structure cristalline (**Figure 18a**). La compréhension du comportement anisotrope et l'impact de la structure cristalline et de l'orientation cristallographique sur la propagation des défauts dans le saphir sont essentielles pour la réussite de l'application de ce matériau [30]. Le choix de l'orientation est dicté par le type d'application va affecter le coût final du produit. Dans le présent travail, les barreaux de saphir ont été tirés suivant quatre orientations cristallographiques (**Figure 18b**).

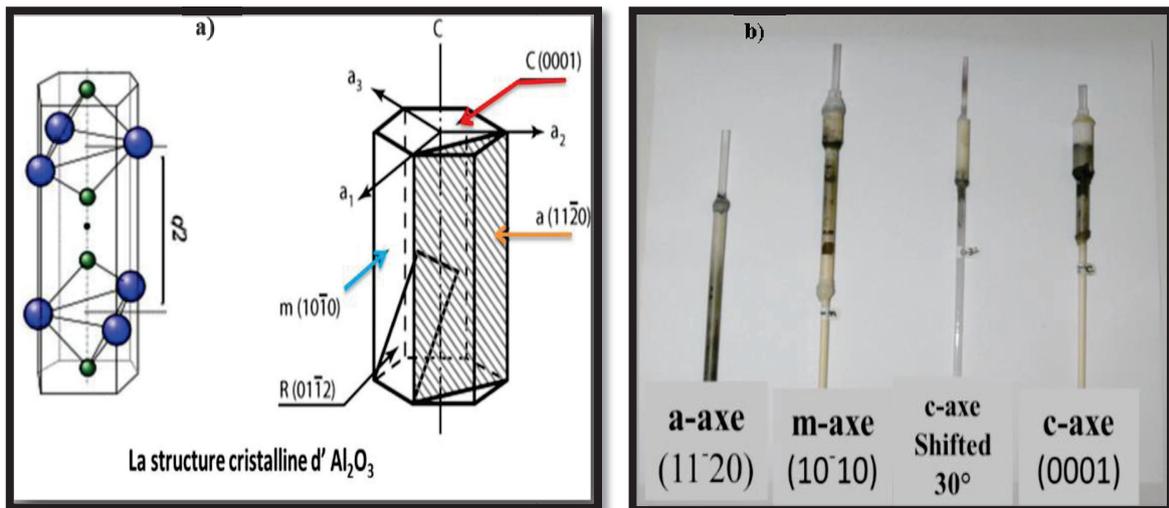


Figure 18: Orientations cristallographique du Saphir comme germes utilisés.

a) structure cristalline du saphir , b) germes utilisés pour le tirage.

a- $[11\bar{2}0]$ m- $[10\bar{1}0]$ c- $[0001]$ c décalé de 30°

I-2.8.6 Vitesses de tirage

La vitesse de tirage est un paramètre nécessaire à contrôler. Le ralentissement et/ou l'accélération du tirage d'un cristal joue un rôle non négligeable sur la forme et la stabilité du ménisque. L'augmentation de la vitesse de tirage, 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.

Dans ce projet, nous avons étudié l'impact de la vitesse de tirage en la combinant avec le gradient thermique et les plans cristallographiques, sur la qualité du saphir et la propagation des défauts. A cet effet, nous avons utilisé une gamme de vitesses variant entre $50 \mu\text{m}/\text{min}$ à $1200 \mu\text{m}/\text{min}$. Les paramètres caractéristiques des différents tirages sont reportés dans le **tableau 2**.

Orientation du germe	Nombre de fenêtres dans l'after-heater	Vitesse de tirage [$\mu\text{m}/\text{min}$]
a	1	500
a	3	500
m	1	500
m	3	500
c+30°	1	500
c+30°	3	500
c	1	500
c	3	500
a	1	50, 100, 200, 400, 600, 1200
a	3	50, 100, 200, 400, 600, 1200
m	1	50, 100, 200, 400, 600, 1200
m	3	50, 100, 200, 400, 600, 1200

Tableau 2: Paramètres caractéristiques des tirages effectués (orientations et vitesses).

a-[11 $\bar{2}$ 0] m-[10 $\bar{1}$ 0] c-[0001] c décalé de 30°

I-2.8.7 Les barreaux de saphir cristallisés

Le tirage des barreaux, selon les directions cristallographiques retenues, (a-[11 $\bar{2}$ 0], m-[10 $\bar{1}$ 0], c-[0001], et c décalé de 30°), et avec des vitesses de tirage variant de 50 à 1200 $\mu\text{m}/\text{min}$ a été effectué en deux phases distinctes:

** **Phase 1:** tirage avec une vitesse constante ($V = 500\mu\text{m}/\text{min}$), selon les quatre directions cristallographiques et avec une variation du gradient de température pour chaque tirage, en utilisant les deux configurations de l'after-heater (avec 1 ou 3 trous). Les barreaux tirés sont montrés dans la **figure 19**.

** **Phase 2:** tirage avec différentes vitesses de tirage de $V = 50$ à $1200\mu\text{m}/\text{min}$ sur les mêmes barreaux suivant deux directions cristallographiques (a-[11 $\bar{2}$ 0] et m-[10 $\bar{1}$ 0]) et avec une variation de gradient de température (**Figure 20**).

Remarque: Le mécanisme de la croissance cristalline de ces barreaux ainsi que les phénomènes qui se déroulent au cours du tirage seront discutés dans le prochain chapitre.

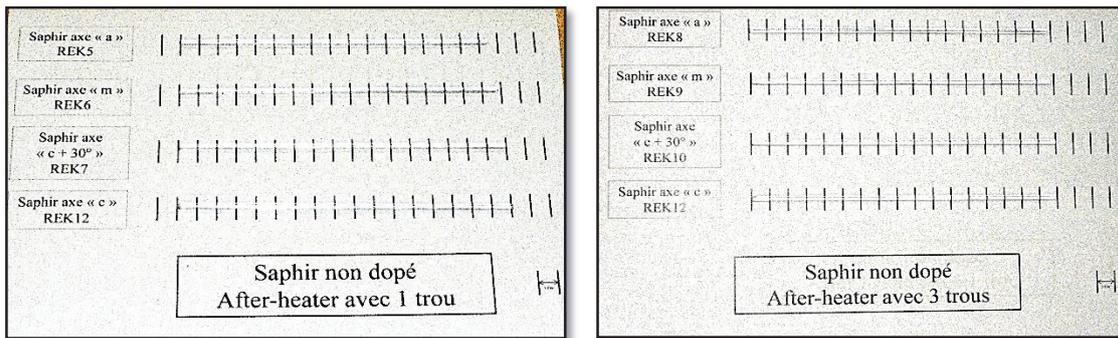


Figure 19: Barreaux de saphir tirés avec une vitesse constante de $500\mu\text{m}/\text{min}$.



Figure 20: Barreaux de saphir tirés avec différentes vitesses de tirage.

I-2.8.8 Préparation des échantillons (découpe et polissage)

Il est à noter que les barreaux de saphir sont des cristaux transparents. Pour certains types de caractérisations, si l'épaisseur de l'échantillon est trop importante, il est difficile d'analyser complètement l'échantillon et de pouvoir par exemple focaliser avec précision la lentille ou le laser. Dans notre travail, nous avons convenu de travailler avec une épaisseur de 4 mm qui nous a permis d'effectuer une exploitation fiable (Figure 21). En résumé,

une épaisseur appropriée, une surface plane et un polissage optique sont les conditions nécessaires pour étudier la structure exacte des défauts (**Figure 22**).

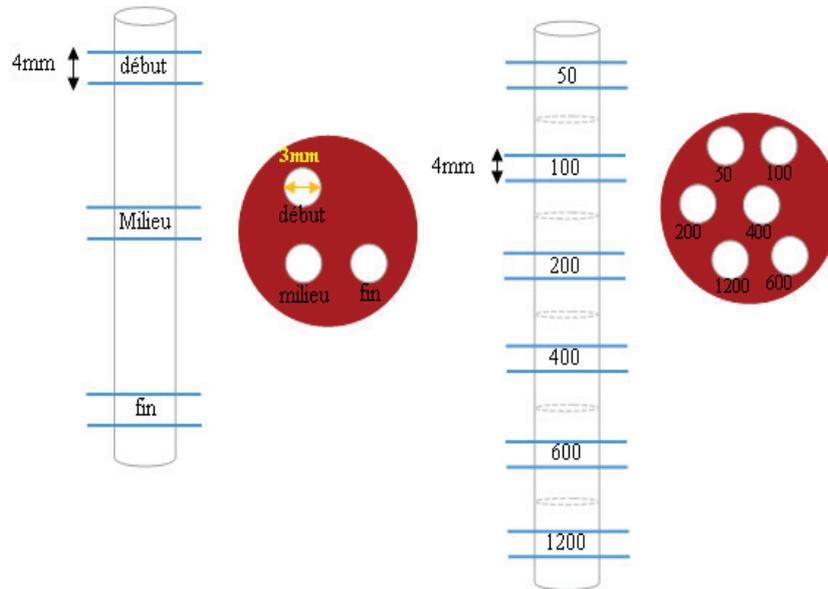


Figure 21: Schéma des zones découpées pour le polissage des cristaux et l'analyse des défauts.

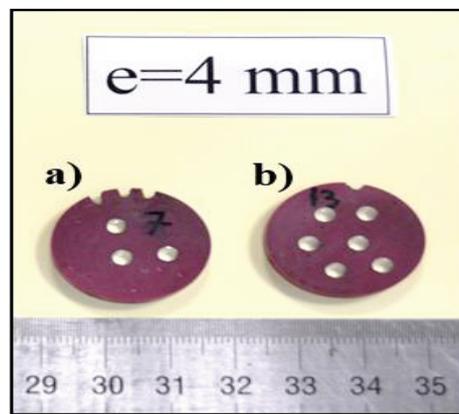


Figure 22: Polissage optique des échantillons de saphir. Les barreaux sont tirés successivement selon:

- (a) axe-c+30° (IGT) $V = 500\mu/min$,
- (b) axe-a (IGT) $V = 50 \text{ à } 1200 \mu/min$.

II- Les différentes techniques de caractérisation des cristaux de saphir utilisées dans le cadre de cette thèse

II-1 La microscopie optique

Le microscope optique est l'un des dispositifs les plus largement utilisés et disponibles pour la recherche et l'observation des matériaux organiques, inorganiques et biologiques. Un microscope optique contient une ou plusieurs séries de lentilles pour produire une image agrandie d'un échantillon qui est mis dans le plan focal de la lentille. Les composants d'un microscope optique peuvent souvent être très complexes et il est essentiel que le microscope soit installé correctement pour qu'une image précise soit réalisée. Le circuit optique entier devrait être installé et réglé pour s'assurer que le microscope fournira les meilleurs résultats.

La lentille objective d'un microscope optique est assimilée à une loupe très intense. C'est une lentille avec une longueur focale courte et devrait, pour cette raison, être retenue près de l'échantillon qui est examiné. Ceci permet à la lumière de l'échantillon de venir à une orientation approximativement dans le tube du microscope, produisant une image agrandie et inversée du sujet. L'image réelle produite par la lentille objective est encore agrandie par la lentille oculaire de sorte que l'opérateur puisse la voir. La plupart des microscopes optiques ont un oculaire de lentilles composé: d'une lentille au front et une autre au fond du tube oculaire. Ceci produit un couplet, qui permet à l'image virtuelle de s'orienter entre les lentilles de sorte que l'œil puisse se concentrer sur l'image virtuelle.

Afin d'étudier la présence, la taille et la distribution des bulles, on a utilisé la microscopie optique avec deux sources lumineuses de transmission et de réflexion. Le microscope utilisé dans le présent travail (LEICA DMR-XRE) est binoculaire et possède cinq grossissements (50x, 100x, 200x, 500x, 1000x) (**Figure 23**).



Figure 23: *Le microscope Optique LEICA utilisé dans cette thèse.*

Il n'est pas nécessaire que l'objet soit translucide, car il est possible d'avoir deux sources de lumière: transmission et réflexion. Pour les matériaux opaques, il faut choisir une source de lumière réfléchissante et obtenir une vision de la surface. Le système utilisé se compose d'une caméra vidéo et d'un logiciel d'acquisition Leica pour le traitement affiner, acquérir et présenter des images prises au microscope qui peut être actionné comme suit:

** Préparation du microscope avec l'échantillon à examiner, y compris une lamelle au-dessus de l'échantillon.

** Réglage de la lentille objective sur un faible grossissement. En mettant l'échantillon à examiner sur la tourelle.

** Réglage de la hauteur de la platine de sorte qu'elle soit aussi proche à l'objectif sans contact entre la lentille et l'échantillon.

** Observation de l'échantillon en réglant la poignée d'orientation afin d'introduire l'image dans le champ de vision.

** Changement du condensateur et de l'intensité de la lumière pour augmenter le contraste de l'image.

** En Changeant les lentilles objectives, on rajuste l'orientation, le condensateur et la lumière nécessaire pour observer l'image clairement.

** Prise des images avec un ajustement de l'échelle et enregistrement des images dans la galerie de l'ordinateur pour être accessible aux données rapidement.

II-1.1 La microscopie optique polarisante

Le microscope en lumière polarisée est un microscope optique dont la technologie repose sur l'utilisation d'un faisceau de lumière polarisée (des ondes vibrant dans un seul plan). Le microscope polarisant permet de visualiser et caractériser les échantillons biréfringents, car ces derniers vont modifier le trajet de la lumière polarisée, ce qui le rend visible même s'il est transparent. La lumière ordinaire, (naturelle ou artificielle), est une onde électromagnétique qui vibre dans toutes les directions dans un plan perpendiculaire au trajet de propagation. Lorsque cette lumière traverse un filtre particulier, (filtre polarisant), elle ne vibre que dans une seule direction, cette lumière est dite "lumière polarisée" (LP). Pour assurer la polarisation de la lumière, un polarisateur est placé après la source de lumière, avant l'échantillon. Le deuxième polarisateur, appelé l'analyseur, est placé perpendiculairement au premier et ne peut donc pas laisser passer la lumière initialement polarisée. Par contre, un échantillon placé entre les deux polarisateurs perturbe le faisceau lumineux qui va adopter de

nouvelles vibrations dont certaines vont pouvoir traverser l'analyseur. Les deux filtres, (le polariseur et l'analyseur), doivent être placés en position croisée, c'est à dire que la direction de vibration imposée par le polariseur est perpendiculaire à la direction de vibration imposée par l'analyseur. Dans ce cas, il n'y a (en théorie) aucune lumière qui sort de l'analyseur (extinction). Le cristal, reçoit une lumière polarisée, en sortant du cristal elle a une autre direction de vibration, le deuxième filtre (analyseur) laissera donc passer une partie de la lumière, c'est ce que nous observons. Pour examiner des structures cristallines, la microscopie en lumière polarisée est la technique la plus appropriée. Dans notre travail de recherche, l'utilisation du microscope Leica avec un système polarisant nous a permis d'analyser la structure cristalline de nos barreaux à travers une dégradation de couleurs.

II-2 La microscopie électronique à balayage (MEB)

Le microscope électronique à balayage permet d'obtenir des images de surfaces de pratiquement tous les matériaux solides, à des échelles allant de celle de la loupe (x10) à celle du microscope électronique en transmission (x500.000 ou plus). Ces images se caractérisent particulièrement par le rendu très parlant du relief et la grande profondeur de champ. Le MEB conventionnel fonctionne dans un vide ordinaire (10^{-5} à 10^{-6} mbar) et les échantillons sont massifs, de dimensions allant de quelques μm (particules) à une dizaine de cm de diamètre, voire plus (prélèvements industriels). Ils doivent supporter le vide et être conducteurs. La préparation est en général simple. Equipé de détecteurs appropriés, le MEB permet de faire entre autres de la microanalyse X, analyse élémentaire locale.

Le principe du MEB est basé sur l'étude de l'interaction entre un faisceau d'électrons et la surface à étudier. Une des interactions électrons-matière provoque l'émission d'un rayonnement électromagnétique dans le domaine des rayons X sous forme de photon X. La mesure de l'énergie des photons X émis permet de remonter aux éléments chimiques présents à la surface de l'échantillon observé.

Le MEB de table Phenom ProX disponible au laboratoire ILM (**Figure 24**) permet d'analyser la surface des échantillons de saphir grâce à son détecteur EDS spécifique. L'analyse d'éléments EDS est entièrement intégrée au MEB de table Phenom ProX et combinée en un seul module avec le détecteur de rayonnements X et le logiciel de commande. Le logiciel d'identification des éléments peut être utilisé pour l'analyse d'une ou plusieurs zones afin d'identifier les éventuelles contaminations sur un échantillon. En outre, les performances de ce logiciel peuvent être étendues au moyen d'un logiciel de cartographie d'éléments ou de balayage

pour l'identification des éléments. Le Phenom ProX est le MEB de table le plus polyvalent avec un analyseur EDS intégré. Sa plage de grossissement est comprise entre 20 x et 150 000 x. Sa résolution est inférieure à 10 nm.



Figure 24: *Le MEB (Phenom ProX) utilisé dans le cadre de cette thèse.*

II-3 La spectrométrie d'émission optique de plasma induit par laser (LIBS)

La spectrométrie d'émission optique de plasma induit par laser, (Laser-Induced Breakdown Spectroscopy ou LIBS), est une technique d'analyse élémentaire par spectrométrie d'émission optique. Cette technique est entièrement basée sur l'optique qui permet de réaliser rapidement des analyses chimiques élémentaires sans contact avec l'échantillon ce qui lui confèrent des possibilités d'applications uniques dans de nombreux domaines. Elle est donc particulièrement destinée à l'analyse hors du laboratoire : analyse en ligne ou in situ sur des procédés industriels, analyse à distance dans l'environnement sans prélèvement ni préparation d'échantillon. C'est une technique rapide, la durée d'une mesure étant généralement de quelques secondes à quelques minutes selon les conditions expérimentales. Comme toutes les méthodes basées sur la spectroscopie d'émission, la LIBS permet de réaliser des analyses multi-élémentaires simultanées. Enfin, c'est une technique dont le principe s'applique aussi bien à l'analyse des solides, des liquides, des gaz et des aérosols. L'instrumentation va du système entièrement portable jusqu'au dispositif transportable dans un véhicule, voire entièrement robotisé selon l'application et les besoins. Ses domaines de préférence couvrent l'analyse en milieu industriel, la microanalyse des matériaux, les applications liées à l'environnement, la biologie, le patrimoine culturel et la sécurité.

Le principe de LIBS est de focaliser un laser à la surface d'un échantillon. La matière est alors vaporisée, les éléments chimiques constituant la matière sont "excités" et lors de leur

retour à l'état d'équilibre, ces derniers émettent des photons de longueur d'onde spécifique. La lumière émise est ensuite observée à l'aide d'un spectromètre permettant d'obtenir un spectre d'intensité en fonction des longueurs d'onde. L'impact sur le matériau est quasi invisible à l'œil nu (200 μ m) et permet de vérifier la présence de l'ensemble des éléments chimiques du tableau périodique de Mendeleïev, y compris les éléments les plus légers comme l'hydrogène, le bore ou le lithium.

Le dispositif expérimental LIBS utilisé dans le cadre de cette thèse pour l'analyse élémentaire du saphir contenant des défauts, (bulles), est représenté sur la **figure 25**. Ce dispositif fonctionnait à 20 Hz à la longueur d'onde fondamentale avec une durée d'impulsion de 8 ns. Une énergie typique de 1mJ par impulsion a été utilisée. Le faisceau laser a été focalisé sur l'échantillon par un objectif de grossissement 15x. Dans cette configuration, la taille du cratère sur le cristal était typiquement de 5 μ m de diamètre pour un tir. Les mesures ont été effectuées à la température ambiante, sous la pression ambiante et avec un gaz argon circulant dans la région du plasma. Une caméra de surveillance a été utilisée pour localiser avec précision les positions x, y, z des bulles. Deux spectromètres équipés de caméras ICCD (Intensified Charge-Coupled Device) ont été utilisés, permettant de détecter simultanément deux gammes spectrales. Le premier spectromètre a été réglé dans la gamme spectrale de 250 à 334 nm couvrant les principales raies d'émission du cuivre (Cu), du fer (Fe), du silicium (Si), du magnésium (Mg), du sodium (Na), du zirconium (Zr), et de bien d'autres éléments. Le second a été configuré de 400 à 430 nm pour détecter des raies intenses de calcium (Ca), de manganèse (Mn) et d'yttrium (Y) entre autres.

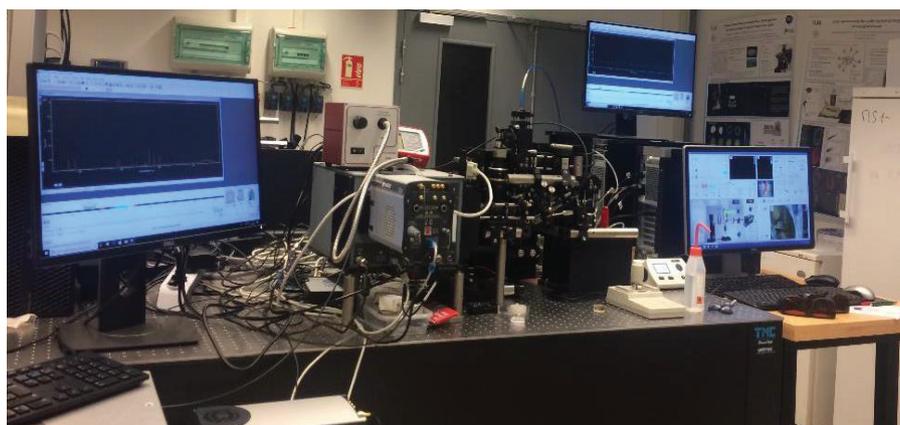


Figure 25: LIBS utilisé dans cette thèse.

II-4 La spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman est basée sur l'effet Raman. Il s'agit d'un phénomène de diffusion inélastique de la lumière. Lorsqu'une molécule est irradiée par une onde électromagnétique de fréquence ν_0 , une partie de la lumière est absorbée et une autre est diffusée soit avec la même fréquence, (c'est la diffusion élastique ou Rayleigh), soit avec une fréquence différente, (c'est la diffusion Raman). Si $\nu_{\text{diff}} < \nu_0$ on a la diffusion Raman Stokes, si $\nu_{\text{diff}} > \nu_0$ on a la diffusion Raman anti-Stokes d'intensité beaucoup plus faible. Le signal diffusé est récupéré à 90° . Cette technique en configuration guidée nous permet de n'obtenir que le signal du film et non celui du substrat. Comme la spectroscopie infrarouge, la spectroscopie Raman met en jeu les états d'énergies vibrationnels et rotationnels d'une molécule et donne des renseignements sur la structure des composés: nature et environnement des atomes, distances interatomiques, symétrie, constantes de force et structures cristallines. Un spectre Raman est donc l'empreinte vibrationnelle et rotationnelle du composé analysé au niveau moléculaire et/ou cristallin. Il se présente comme un ensemble de raies d'intensité variable dont les positions correspondent aux fréquences de vibrations des molécules et dont l'observation est permise par les règles de sélection déterminées par la symétrie moléculaire, (règles qui sont différentes de celles de la spectroscopie IR).

Dans le domaine des matériaux, la spectroscopie Raman est utilisée pour la caractérisation des phases cristallisées ou amorphes, (verres, catalyseurs, semi-conducteurs, matériaux carbonés, composés inorganiques et organiques, minéraux, polymères,...), et l'étude des transitions de phases sous contraintes (hautes pression, hautes températures). L'eau étant un faible diffuseur Raman, cette spectroscopie est particulièrement bien adaptée pour des études en milieu aqueux et elle est donc très souvent utilisée en bio-inorganique, en paromologie, en électrochimie ainsi que pour l'étude des milieux sol-gel.

Les spectres Raman réalisés dans le cadre de cette thèse ont été enregistrés par un spectromètre ARAMIS (Horiba Jobin Yvon) (**Figure 26**) avec un réseau de 1800 lignes/mm. La ligne d'excitation de 473 nm a été utilisée et le signal a été collecté avec un CCD Andor refroidi. Une longueur d'onde laser de 473 nm a été utilisée comme source d'excitation et focalisée sur la surface de l'échantillon à travers un objectif de plan MIR Olympus 10x avec 0,25 NA afin de couvrir une grande surface de l'échantillon. Les positions des modes Raman ont été évaluées en ajustant les courbes de Lorenz sur les spectres Raman, après une calibration avec le pic du silicium.



Figure 26: *Spectromètre Raman ARAMIS utilisé dans cette thèse.*

II-5 La spectroscopie d'absorption

L'absorption de la lumière par les atomes fournit un puissant procédé analytique à la fois pour l'analyse tant quantitative que qualitative. La spectroscopie d'absorption atomique (SAA) est basée sur le principe que les atomes libres peuvent absorber la lumière d'une certaine longueur d'onde. L'absorption de chaque élément est spécifique, aucun autre élément n'absorbe sa longueur d'onde. La SAA est une méthode basée sur un élément unique, utilisée pour reconstituer l'analyse des d'échantillons biologiques, métallurgiques, pharmaceutiques et atmosphériques par exemple. L'action d'un rayonnement sur une molécule se traduit par une diffusion spatialement hétérogène, appelée diffusion Rayleigh, ainsi que par une absorption plus ou moins forte. L'absorbance mesure la capacité d'un milieu à absorber la lumière qui le traverse. Elle est également appelée densité optique ou extinction. La transmittance T et l'absorbance A du milieu sont définies par:

$$A(\lambda) = \ln\left(\frac{I_0(\lambda)}{I(\lambda)}\right) = -\ln(T) \quad (9)$$

La transmittance est le rapport entre l'intensité du rayonnement avant et après le passage dans le milieu. L'absorbance est définie par le rapport entre la lumière incidente I_0 qui traverse le milieu à une longueur d'onde λ , et la lumière transmise I exprimée en logarithme de base "e". L'absorbance et la transmittance sont des grandeurs sans unité. Elles diffèrent selon la nature du milieu et selon la longueur d'onde incidente et sont fonctions de la concentration " C " (en molécule.cm⁻³), de la longueur " l " du milieu (en cm) et de la faculté des molécules présentes à absorber le rayonnement à la longueur d'onde $\lambda(\sigma)$. D'après la loi Beer-Lambert nous avons:

$$A(\lambda) = \sigma(\lambda).I.C \quad (10)$$

Les constantes d'absorption σ , (à la longueur d'onde λ considérée), sont propres à chaque molécule et sont appelées sections efficaces d'absorption. Le terme "A" étant sans dimension et σ s'exprime en $\text{cm}^2.\text{molécule}^{-1}$. Cette loi permet de déterminer la concentration inconnue d'un ou plusieurs éléments dans un milieu donné. Cependant, cette théorie possède de nombreuses limitations dans ses applications. En particulier, la proportionnalité entre la concentration et l'absorbance n'est pas toujours vraie pour $A > 1$, car un phénomène de saturation peut être observé au-delà de cette valeur. Ce phénomène de saturation a une grande influence sur les mesures atmosphériques. Suite à ce phénomène, les mesures dans l'atmosphère ne peuvent s'effectuer que dans des régions bien spécifiques.

Dans le présent travail, le spectre d'absorption des échantillons a été déterminé à l'aide d'un Spectromètre UV-vis-NIR Perkin-Elmer (**Figure 27**) fonctionnant entre 200 et 3200 nm avec une résolution de 2 nm. Les mesures ont été effectuées à l'aide d'un EQ-99 à large bande Source de lumière pilotée par laser (LDLS) d'Energetic couplée à un monochromateur Jobin Yvon Gemini 180 comme source d'excitation. La luminescence est captée par une fibre UV vers un monochromateur Jobin Yvon Triax 320 et détectée par une caméra CCD Jobin Yvon 3000 V. Cette configuration permet d'obtenir une carte d'amplitude d'émission d'excitation de la luminescence de l'échantillon.

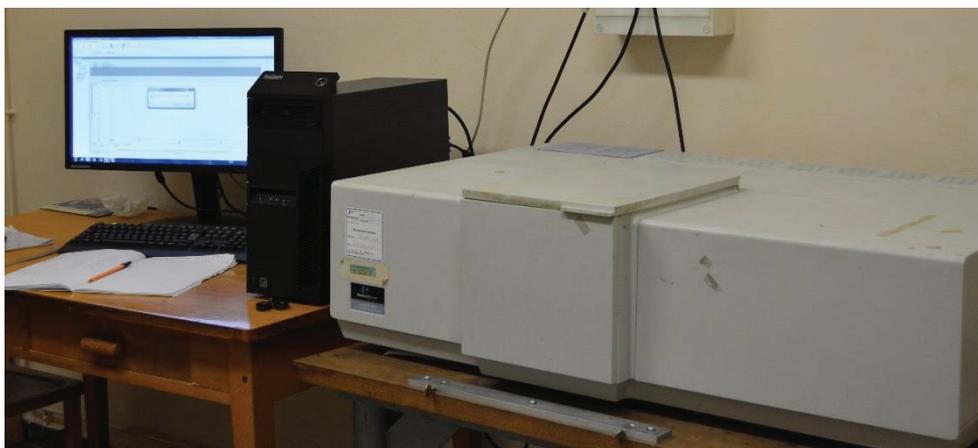


Figure 27: *Spectromètre d'absorption UV-vis-NIR Perkin-Elmer utilisé dans cette thèse.*

II-6 La diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X est basée sur l'interaction d'un faisceau monochromatique de rayons X avec les atomes d'un matériau solide cristallisé (dont l'organisation atomique

présente un ordre à longue distance). Les plans cristallographiques dans lesquels sont répartis les atomes ont la capacité, dans des conditions particulières, de réfléchir le rayonnement X. C'est le phénomène de diffraction. Ainsi, en orientant judicieusement un faisceau de rayons X par rapport à l'échantillon étudié et en positionnant judicieusement le détecteur, on peut capter le signal diffracté par une famille de plans cristallins de l'échantillon. Les conditions de diffraction sont données par la loi de Bragg:

$$n.\lambda = 2.d.\sin(\theta). \quad (11)$$

n : ordre de diffraction

λ : longueur d'onde des rayons X

d : distance inter-réticulaire

θ : angle de diffraction

La diffraction des rayons X permet de mettre différentes applications en œuvre:

- ** Identification des phases, (quantification)
- ** Affinement de la structure cristallographique
- ** Mesure de la texture cristallographique
- ** Détermination des contraintes résiduelles
- ** Cartographie de l'espace réciproque

Dans le présent travail de thèse, les diagrammes de diffraction sur poudre ont été effectués à l'aide d'un diffractomètre Bruker D8 advance (**Figure 28**) 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 (relation 11).



Figure 28: *Diffractomètre RX utilisé dans le cadre de cette thèse.*

III- Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté en détail la technique de croissance cristalline micro-pulling down, (μ -PD), utilisée dans le cadre de cette thèse de doctorat pour faire croître des monocristaux de formats contrôlés par μ -PD. Nous avons discuté des principaux phénomènes de la croissance cristalline à partir du liquide, et nous avons présenté également les paramètres pour contrôler le processus de tirage afin d'obtenir un régime stable et stationnaire. Les barreaux de saphir non dopé et YAG :Ce ont été cristallisés dans le laboratoire ILM. Le découpage, l'usinage des cristaux et le polissage ont été effectués sur la plate-forme Cristalinnov à Montmélián.

Nous avons présenté les différents outils de caractérisation que nous avons utilisé pour classifier les cristaux élaborés dans le cadre de cette thèse.

Références

- [1] D.H. Yoon, I. Yonenaga, T. Fukuda, N. Ohnishi, Crystal growth of dislocation-free LiNbO₃ single crystals by micro pulling down method, *J. Cryst. Growth.* 142 (1994) 339-343. doi:10.1016/0022-0248(94)90342-5.
- [2] K. Lebbou, Single crystals fiber technology design. Where we are today?, *Opt. Mater. (Amst).* 63 (2017) 13-18. doi:10.1016/j.optmat.2016.08.043.
- [3] O. Benamara, M. Cherif, T. Duffar, K. Lebbou, Microstructure and crystallography of Al₂O₃-Y₃Al₅O₁₂-ZrO₂ ternary eutectic oxide grown by the micropulling down technique, *J. Cryst. Growth.* 429 (2015) 27-34. doi:10.1016/j.jcrysgro.2015.07.020.
- [4] R.S. Feigelson, Pulling optical fibers, *J. Cryst. Growth.* 79 (1986) 669-680.
- [5] R. Ghez, H.G. Cohen, J.B. Keller, The stability of growing or evaporating crystals, *J. Appl. Phys.* 73 (1993) 3685-3693. doi:10.1063/1.352928.
- [6] T. Fukuda, V.I. Chani, Shaped crystal growth by micro-pulling-down technique, Springer B, NewYork, 2008.
- [7] Y. Kawazoe, W. Yoshio, Structure and Properties of Aperiodic Materials, Tohoku , Sendai, Japan, 2003.
- [8] G. Giridhar, R.K.N.R. Manepalli, A. Gudimamilla, Chapter 8 - Contact Angle Measurement Techniques for Nanomaterials Volume 3, in: S. Thomas, R. Thomas, A.K. Zachariah, K.M. Raghvendra (Éd.), *Therm. Rheol. Meas. Tech. Nanomater. Charact.*, Elsevier, Amsterdam, Netherlands, 2017: p. 173-195.
- [9] Robert J. Good., Contact angle, wetting, and adhesion: a critical review, *J. Adhes. Sci. Technol.* 6 (1999) 1269-1302.
- [10] J. Zhou, F. Pan, J. Zhong, H. Liang, Q. Su, F. Moretti, K. Lebbou, C. Dujardin, Luminescence properties of Na₃LuSi₃O₉:Ce³⁺ as a potential scintillator material, *RSC Adv.* 5 (2015) 102477-102480. doi:10.1039/c5ra21880b.
- [11] L. Liu, Y. Kagamitani, D. Ehrentraut, C. Yokoyama, T. Fukuda, Growth of shaped 12CaO_x7Al₂O₃ crystals by the micro-pulling down method, *J. Cryst. Growth.* 311 (2009) 518-521. doi:10.1016/j.jcrysgro.2008.09.032.
- [12] Félix Gaffiot - Dictionnaire Illustré Latin-Français-Hachette (1934), (s. d.).
- [13] N. Schäfer, T. Yamada, K. Shimamura, H.J. Koh, T. Fukuda, Growth of Si_xGe_{1-x} crystals by the micro-pulling-down method, *J. Cryst. Growth.* 166 (1996) 675-679. doi:10.1016/0022-0248(95)00988-4.
- [14] H.J. Koh, N. Schäfer, K. Shimamura, T. Fukuda, Si_{1-x}Ge_x fiber crystals with functionally variant composition grown by micro-pulling-down technique, *J. Cryst. Growth.* 167 (1996) 38-44. doi:10.1016/0022-0248(95)00997-3.
- [15] S. Uda, J. Kon, K. Shimamura, T. Fukuda, Analysis of Ge distribution in Si_{1-x} Ge_x single crystal fibers by the micro-pulling down method, *J. Cryst. Growth.* 167 (1996) 64-73.
- [16] D. Maier, D. Rhede, R. Bertram, D. Klimm, R. Fornari, Dopant segregations in oxide

- single-crystal fibers grown by the micro-pulling-down method, *Opt. Mater. (Amst)*. 30 (2007) 11-14. doi:10.1016/j.optmat.2006.10.023.
- [17] A. Nehari, T. Du, E.A. Ghezal, K. Lebbou, Chemical Segregation of Titanium in Sapphire Single Crystals Grown by Micro-Pulling-Down Technique : Analytical Model and Experiments, *Cryst. Growth Des.* 14 (2014) 6492-6496.
- [18] W.A. Tiller, K.A. Jackson, J.W. Rutter, B. Chalmers, The redistribution of solute atoms during the solidification of metals, *Acta Metall.* 1 (1953) 428-437. doi:10.1016/0001-6160(53)90126-6.
- [19] S. Uda, J. Kon, K. Shimamura, J. Ichikawa, K. Inaba, T. Fukuda, Interface field-modified solute partitioning during Mn:LiNbO₃ crystal fiber growth by micro-pulling down method II Radial distribution analysis, *J. Cryst. Growth.* 182 (1997) 403-415. doi:https://doi.org/10.1016/S0022-0248(97)00351-5.
- [20] R. Simura, A. Yoshikawa, S. Uda, The radial distribution of dopant (Cr, Nd, Yb, or Ce) in yttrium aluminum garnet (Y₃Al₅O₁₂) single crystals grown by the micro-pulling-down method, *J. Cryst. Growth.* 311 (2009) 4763-4769. doi:10.1016/j.jcrysgro.2009.07.012.
- [21] A. Djebli, F. Boudjada, K. Pauwels, V. Kononets, G. Patton, A. Benaglia, Growth and characterization of Ce-doped YAG and LuAG fibers, *Opt. Mater. (Amst)*. 65 (2016) 66-68. doi:10.1016/j.optmat.2016.09.028.
- [22] E. Scheil, Observations on the crystals film formation, *Z. Met.* 72 (1942) 70-72.
- [23] J.A. Burton, R.C. Prim, W.P. Slichter, The distribution of solute in crystals grown from the melt. Part I. Theoretical, *J. Chem. Phys.* 21 (1953) 1987-1991. doi:10.1063/1.1698728.
- [24] Z. Zeng, L. Qiao, Y. Liu, Y. Yokota, Y. Kawazoe, A. Yoshikawa, Numerical study on the radial dopant distribution in micro-pulling-down crystal growth, *J. Cryst. Growth.* 434 (2016) 110-115. doi:10.1016/j.jcrysgro.2015.10.029.
- [25] D. Kulig, W. Gieszczyk, I. Stefaniuk, I. Rogalska, B. Marczewska, P. Bilski, Study of impurities in alpha-Al₂O₃ powders and crystals using EPR spectroscopy, *Chinese J. Phys.* 55 (2017) 2100-2105. doi:10.1016/j.cjph.2017.08.024.
- [26] Societ  RSA le Rubis,   JARRIE (38560). www.rubisrsa.com.
- [27] V.N. Kurlov, B.M. Epelbaum, EFG growth of sapphire tubes up to 85 mm in diameter, *J. Cryst. Growth.* 187 (1998) 107-110. doi:10.1016/S0022-0248(97)00846-4.
- [28] Y.G. Son, J.H. Ryu, W.J. Lee, Y.C. Lee, H.H. Jo, Y.H. Parka, Numerical study of three-dimensional convection due to buoyancy force in an aluminum oxide melt for Kyropoulos growth, *J. Ceram. Process. Res.* 16 (2015) 68-73.
- [29] H.S. Fang, Z.W. Yan, E.D. Bourret-Courchesne, Numerical study of the micro-pulling-down process for sapphire fiber crystal growth, *Cryst. Growth Des.* 11 (2011) 121-129. doi:10.1021/cg101021t.
- [30] N. Wang, F. Jiang, X. Xu, X. Lu, Effects of Crystal Orientation on the Crack Propagation of Sapphire by Sequential Indentation Testing, *Crystals.* 8 (2017) 3-16. doi:10.3390/cryst8010003.

Chapitre III

Croissance cristalline de barreaux de saphir par la technique μ -PD

I- Introduction

II- Machine μ -Pulling Down utilisée.

II-1 Choix du creuset

II-2 Fusion de la charge dans un creuset en iridium

II-3 Barreaux et fibres de saphir cristallisés par la technique μ -PD

III- Conclusion

Références

I- Introduction

Dans ce chapitre, nous présenterons les résultats de la croissance cristalline du saphir selon quatre directions cristallographiques : axe a (1 -1 2 0), axe m (1 0 -1 0), axe c (0 0 0 1), axe c inclinés de 30°C et deux gradients de températures différents : 40°C/mm noté (1GT) et 55°C/mm noté (3GT). La croissance cristalline par μ -PD sera décrite et nous évaluerons la qualité cristalline en fonction des paramètres de cristallisation. Une attention particulière sera portée à la cinétique de cristallisation en régime stationnaire. Une étude de la sensibilité des différents paramètres de tirage sera réalisée afin d'obtenir les paramètres optimaux pour la réalisation d'une cristallisation stable en régime continu.

II- Machine μ -Pulling Down utilisée.

A l'ILM, deux machines de tirage de type μ -Pulling Down (μ -PD) sont utilisées pour la croissance cristalline des cristaux de formats contrôlés (fibres, barreaux, tubes, plaques). La machine que nous avons utilisée permet de fondre l'alumine (2050°C) et est équipée d'un générateur de puissance de sortie de 25KW. La spire en cuivre de géométrie rectangulaire, refroidie par une circulation d'eau, génère le champ électromagnétique pour un chauffage de type induction, c'est l'inducteur. L'alumine fondue est contenue dans un creuset réfractaire en iridium. Pour contrôler la croissance cristalline du saphir, il est très important de maîtriser le gradient de température vertical au voisinage de la zone fondue. Ce sont des isolants en alumine ou en zircon qui assurent cette fonction. Les cristaux de saphir sont tirés verticalement vers le bas à travers une canne de tirage en alumine qui assure alors la translation verticale vers le bas pendant la phase de cristallisation. Pour minimiser les contraintes résiduelles liées à la thermique, nous avons utilisé des écrans thermiques supérieurs en alumine. La machine est équipée d'une baie de contrôle pour centraliser les éléments électroniques et informatiques nécessaires à la gestion des déplacements et de la puissance.

La deuxième machine, (non utilisée dans le présent travail), a été conçue par la société Cyberstar [1]. Elle est adaptée à la cristallisation à travers la régulation du poids du cristal et est équipée d'un groupe de pompage qui assure la descente en vide et le dégazage en phase initiale du procédé. Le système est composé d'une pompe à palettes pour obtenir le vide primaire et d'une pompe turbo moléculaire pour atteindre le vide secondaire et purifier l'enceinte. La **figure 1** montre les deux machines de tirage micro-pulling down implantées à l'ILM.

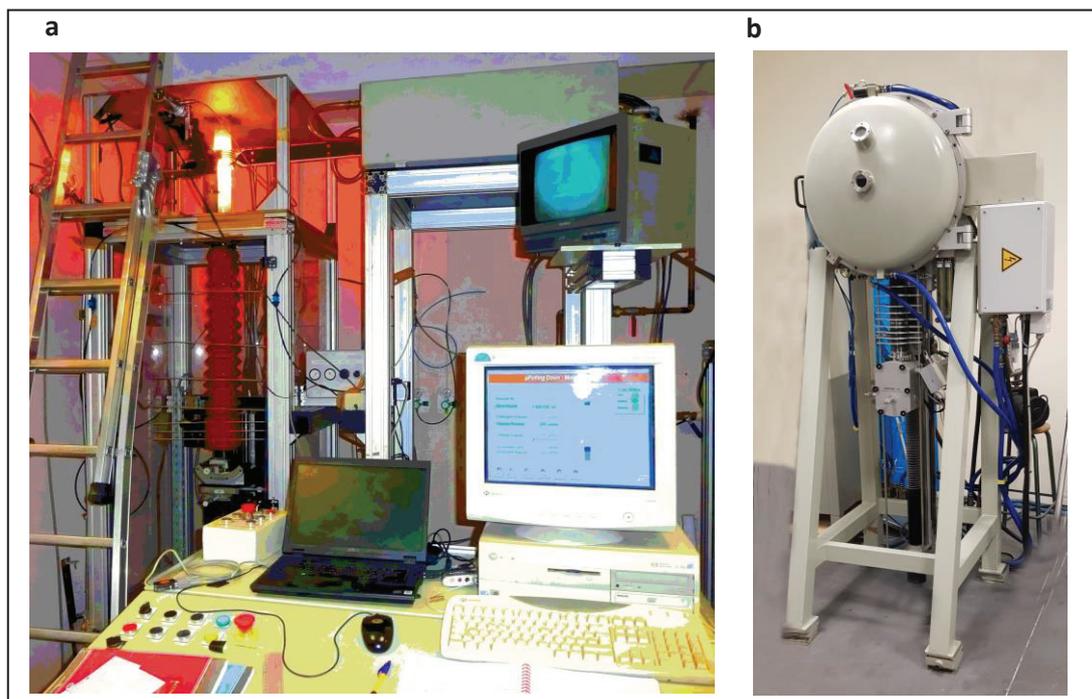


Figure 1: Les deux machines de tirage micro-pulling down implantées à l'ILM.

(a) Machine μ -PD utilisée dans le cadre du présent travail de thèse (chauffage inductive).

(b) Machine μ -PD conçue par Cyberstar (chauffage inductive et régulation du tirage par le contrôle de la pesée).

II-1 Choix du creuset

La haute température de fusion congruente (2050°C) de l'alumine nécessite le choix d'un creuset adapté à la croissance cristalline du saphir. En plus de la non réactivité avec le saphir, le creuset doit être inerte chimiquement et stable à la température de cristallisation. Par rapport au molybdène (Mo) et le tungstène (W), nous avons préféré travailler avec l'iridium (Ir). Certes, à haute température et en présence de l'oxygène, l'iridium est susceptible de s'oxyder et former des composés volatiles (IrO_2 , IrO_3) [2], mais l'iridium est beaucoup plus stable que le molybdène ou le tungstène. Dans notre cas, le pourcentage de perte massique d'iridium, après un tirage de saphir pour une durée de trois jours en continu sous un flux d'argon industriel (Arcal 1) avec un vide primaire, est inférieur à 0,05%, ce qui constitue un avantage considérable. L'utilisation d'un creuset en Mo, dans une atmosphère d'argon pur (Alphagaz 1), n'a pas permis de limiter l'oxydation du creuset et a formé un oxyde (MoO_3) qui a par la suite affecté sensiblement le couplage et provoqué la disjonction du générateur. **La figure 2** montre les pertes d'iridium, du molybdène et du tungstène en fonction de la température et aussi de la pression partielle d'oxygène dans le cas de l'iridium.

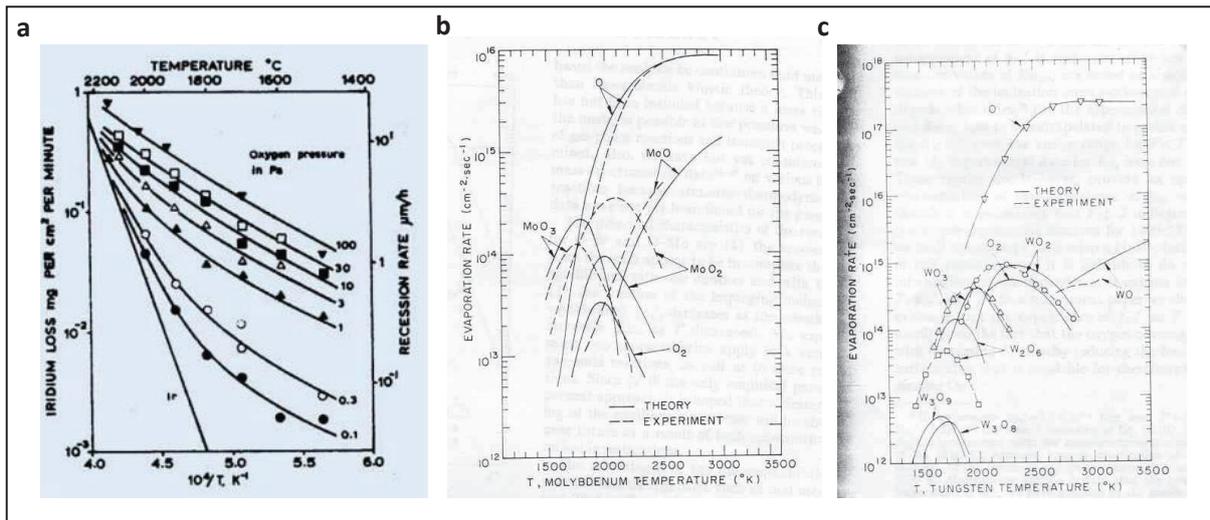


Figure 2 : Pertes d'iridium, du tungstène et du molybdène.

- (a) Evolution des pertes dans le cas de l'iridium en fonction de la température et de la pression d'O₂.
- (b) Pertes et produits de décomposition en fonction de la température dans le cas du molybdène.
- (c) Pertes et produits de décomposition en fonction de la température dans le cas du tungstène.

Dans le cas de la cristallisation dans des creusets en Mo ou en W, la présence d'oxygène dans la chambre de tirage favorise l'oxydation et la formation de variétés d'oxydes. Le **tableau 1** donne les oxydes observés dans le cas du Mo et du W ainsi que les enthalpies et les entropies de formation des différents oxydes. Faire croître des cristaux dans des creusets en Mo ou en W nécessitera donc un vide secondaire (au moins 10⁻⁴ bar) avec l'absence totale d'oxygène.

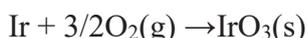
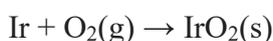
Dans la bibliographie, à part les oxydes IrO₂ et IrO₃, il n'est pas fait mention d'autres oxydes susceptibles de se former ce qui constitue un avantage considérable dans le cas de l'utilisation de l'iridium. Il est important de mentionner que dans les tirages que nous avons réalisés, nous n'avons jamais observé des produits de décomposition de l'iridium. La décomposition de l'iridium est observée dans une atmosphère d'argon contenant une concentration d'oxygène supérieure à 0,5% [3]. A partir d'une concentration supérieure à 1%, le problème d'oxydation devient sérieux et peut provoquer l'endommagement du creuset. Ce phénomène est largement observé surtout dans le cas de la croissance cristalline de cristaux massifs (lingot de saphir) par la méthode Czochralski (Cz).

Tungstène		Molybdène		
Type	$\Delta H_{f298.15}$ (Kcal/g.mole)	Type	$\Delta H_{f298.15}$ (Kcal/g.mole)	$\Delta S_{f298.15}$ (cal/g.mole.K)
O (g)	59.559	O (g)	61.3	16
W O (g)	101.6	W O (g)	95	25.5
W O ₂ (g)	18.3	W O ₂ (g)	11.0	9.0
W O ₃ (g)	-70.0	W O ₃ (g)	-80	-15.5
W ₂ O ₆ (g)	-278.2	W ₂ O ₆ (g)	-270	-72
W ₃ O ₈ (g)	-408.7	W ₃ O ₈ (g)	-400	-118
W ₃ O ₉ (g)	-483.6	W ₃ O ₉ (g)	-463	-132
W ₄ O ₁₂ (g)	-670.2	W ₄ O ₁₂ (g)	-640	-190

Tableau 1: Produits de décomposition du molybdène (Mo) et du tungstène (W) avec l'enthalpie et l'entropie de formation.

II-1.1 Réactions susceptibles d'être observées durant le chauffage et la fusion de l'alumine

Dans le cas de la fusion et de la cristallisation de l'alumine sous argon dans un creuset iridium ($T_{\text{fusion (Ir)}} \approx 2450^{\circ}\text{C}$), ces deux composés ne réagissent pas. En revanche, au cours de la montée en température au-dessus de 1950°C , il est possible que l'alumine s'évapore et les réactions suivantes peuvent être observées :



Malheureusement, dans une atmosphère très oxydante, les deux dernières réactions sont inévitables et peuvent générer surtout la formation d'IrO₂ qui peut accélérer le vieillissement du creuset, (la formation d'IrO₂ est thermodynamiquement privilégiée par rapport à celle d'IrO₃). Aussi, faire croître le cristal sous une atmosphère d'argon limite la décomposition d'alumine, mais peut également augmenter la durée de vie du creuset en évitant l'oxydation. La décomposition de l'alumine au cours de la cristallisation peut sensiblement affecter la croissance cristalline du saphir et générer des défauts irréversibles et irrémédiables que nous discuterons dans le prochain chapitre.

II-2 Fusion de la charge dans un creuset en iridium

La phase initiale de fusion de la charge et du tirage consiste à préparer le four de tirage. Il est indispensable d'éviter la présence d'impuretés dans le creuset et dans la chambre de tirage car elles peuvent influencer fortement la qualité du cristal. La présence d'impuretés dans le

liquide et plus particulièrement dans la zone fondue, au cours de la cristallisation, peut entraîner des gelures du cristal et la rupture du ménisque. Le contrôle de la puissance de chauffage est déterminant pour la stabilité du tirage et la qualité du cristal. Le positionnement et l'orientation du germe sont également des paramètres déterminants. Une erreur d'orientation du germe peut provoquer l'apparition de sous joints de grains et une erreur de positionnement donnera un cristal désorienté par rapport à la direction cherchée. Le creuset d'iridium contenant la matière première d'alumine est ensuite porté à la température de fusion du matériau (2050°C). L'apparition d'une goutte pendante à l'extrémité du capillaire constitue le témoin de la fusion de la charge (**Figure 3**). La température est encore augmentée dans le but d'obtenir la surchauffe nécessaire pour équilibrer le ménisque une fois formé et assurer un bon déroulement de l'étape de reprise sur germe, ce qui est très important pour l'équilibrage, l'amorçage de la cristallisation et la suite du tirage.

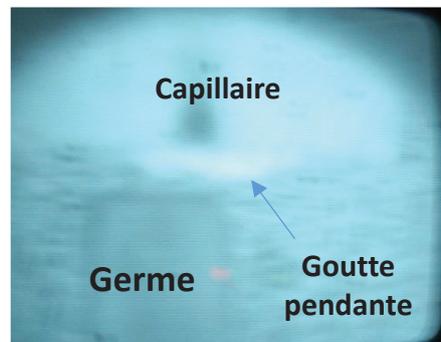


Figure 3: Formation d'une goutte pendante à l'extrémité du capillaire indiquant la fusion de la charge.

II-2.1 Etape de reprise sur germe et amorçage du tirage

La phase de connexion du germe au liquide, (goutte pendante), est une étape cruciale pour la réussite du tirage. Dans le but d'assurer une bonne connexion, nous avons utilisé la vidéo en temps réel pour contrôler toutes les étapes du tirage (connexion, amorçage et stabilité). Différents cas sont susceptibles d'être observés au cours de la connexion. Dans le cas de la formation d'une goutte pendante, les opérations de connexion et d'amorçage sont assez simples. Dès le contact du germe avec la goutte pendante et le capillaire, le ménisque se forme. Une fois que le ménisque mouille toute la surface du capillaire, on lance la translation du germe avec des vitesses lentes (0,05mm/min). Le diamètre du barreau augmente progressivement pour atteindre le diamètre du capillaire en augmentant progressivement la vitesse de tirage pour atteindre la valeur souhaitée. Cette phase constitue l'étape d'élargissement du cristal (**Figure 4**). L'élargissement est forcé en imposant un taux linéaire de cristallisation initial Δm supérieur

à une valeur théorique. La longueur d'élargissement "Le" calculée en fonction du diamètre du capillaire Dc et de l'angle d'élargissement θ_e est donnée par la relation 1:

$$Le = \frac{Dc}{2\tan(\theta_e)} \quad (1)$$

Cette étape est nécessaire dans le cas où le germe présente une section plus petite que celle du capillaire. Si ce n'est pas le cas, c'est que le ménisque est assez large et devient instable. Dans ce cas, l'opérateur doit alors diminuer progressivement la puissance (température) afin d'atteindre l'équilibre et stabiliser le tirage.

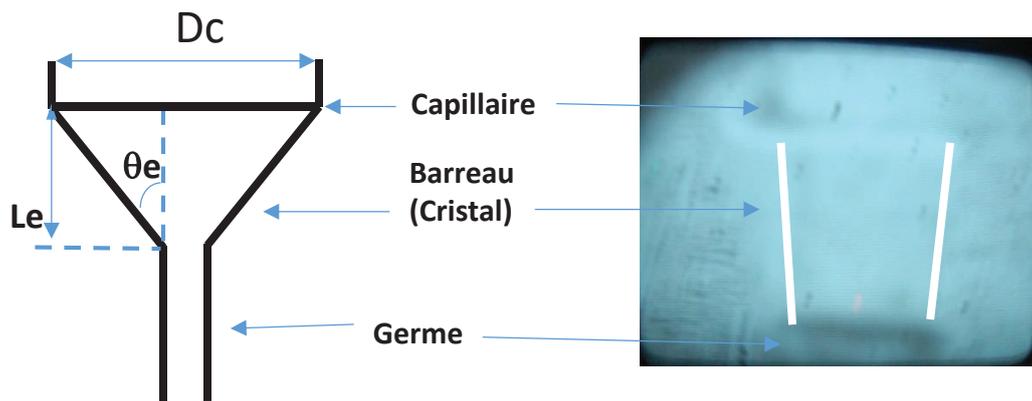


Figure 4: Phase d'élargissement d'un barreau de saphir lors du tirage μ -PD.

θ_e : angle d'élargissement pour la croissance cristalline
 Le: longueur d'élargissement

Dans quelques cas, la goutte pendante n'est pas visible et une connexion à froid est possible. Dans cette situation, le germe non fondu est soudé à l'extrémité du capillaire. L'opérateur doit alors augmenter progressivement la puissance jusqu'à ce que le germe fonde et que le ménisque s'établisse à travers le mouillage du liquide de la lèvre du capillaire. **La figure 5** montre les différentes étapes intermédiaires de croissance cristalline d'un barreau de saphir ($\phi=3\text{mm}$) par la technique micro-pulling down à partir de la connexion du germe à la goutte pendante jusqu'à la fin du tirage et la déconnexion. Quelle que soit l'orientation du germe, un régime stationnaire pour des vitesses de tirage $< 1\text{mm/min}$ correspond à un ménisque de hauteur d'environ $100\text{-}250\ \mu\text{m}$ et un barreau de diamètre de $3\text{mm} \pm 0,2$. L'augmentation de la vitesse de tirage ($V > 1,5\ \text{mm/min}$) provoque une augmentation de la hauteur du ménisque jusqu'à $500\ \mu\text{m}$ et une importante variation du diamètre du barreau pouvant atteindre 10%. Une augmentation continue de la vitesse de tirage ($V > 3\text{mm/min}$) provoque une rupture du ménisque et une déconnexion du solide de la zone fondue. Nous avons remarqué qu'au cours de la phase de tirage en régime stationnaire, il est préférable de ne pas perturber la phase de cristallisation (forte variation de vitesse ou de la puissance (température)). Cette opération peut affecter le

régime de tirage conduisant à la modification de l'interface de cristallisation, elle devient concave et induit des erreurs d'orientations par rapport à la direction cristallographique initiale du germe et l'apparition de joints de grains avec la perte de la cristallinité dans des régions localisées du barreau. Mais elle ne provoque pas la fissuration du barreau même dans le cas de refroidissements rapide (30°C/min).

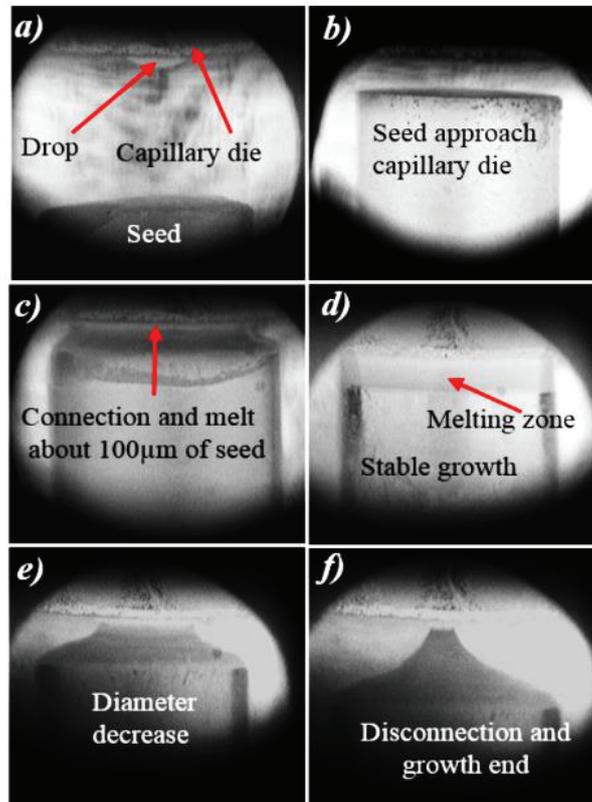


Figure 5: Les différentes étapes de tirage d'un barreau de saphir de diamètre 3mm par la technique μ -PD [4].

II-2.2 Gradients de température

Dans le procédé micro-pulling down, un barreau de saphir de longueur croissante chauffé par induction provoque l'apparition de gradients thermiques qui varient pendant la cristallisation. Les échanges thermiques se font principalement par rayonnement. Mais après la phase de connexion et amorçage du tirage, la période de croissance cristalline stable qui s'établit après la formation du ménisque dépend du gradient thermique vertical. La qualité des parois du cristal affectées ou non par des courbures, des stries et des malformations dépend également de ce gradient thermique. Afin d'étudier l'impact du gradient thermique vertical, nous avons utilisé deux types d' « after-heater » en iridium comme support du creuset. Le premier (noté 1GT) est un after-heater de configuration standard avec une seule fenêtre de 3 mm de diamètre et le second (noté 3GT) contient trois fenêtres à 60° (**Figure 6**). L'utilisation de l' « after-heater »

est indispensable pour éviter le refroidissement du capillaire dont la température est d'environ 100°C plus faible que le haut du creuset.

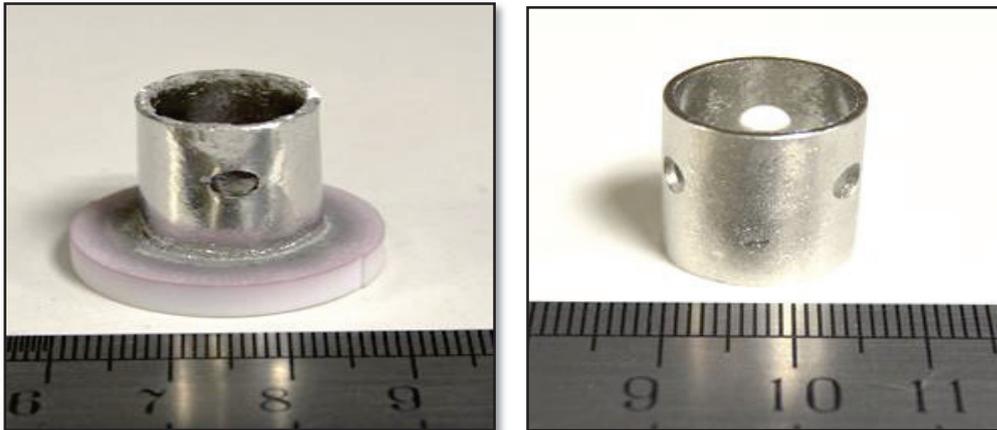


Figure 6 : Les deux configurations d'after-heater utilisées.

Nous entourons le capillaire et la partie conique d'un écran thermique pris dans la masse du creuset. L'écart tombe alors à 50°C environ. De cette façon, nous évitons de surchauffer l'intérieur du creuset. Au cours de la phase de cristallisation, nous avons mesuré à l'aide d'un pyromètre optique la température de fonctionnement des deux « after-heater » ainsi que les gradients de température. Nous avons observé des gradients de l'ordre de 40°C/mm dans le cas de l'after-heater avec un seul trou (1GT) et 55°C/mm pour l'after-heater à trois trous (3GT). La prédominance à haute température des échanges par rayonnement permet de négliger les flux convectifs à la fois dans le ménisque et dans l'atmosphère environnant le barreau de saphir. La température de travail correspondante à une cristallisation en régime stationnaire dépend de la vitesse de tirage (V), du gradient de température (G) dans le solide et de la hauteur de ménisque (h). Le gradient de température calculé à l'interface de solidification est de $1,7 \times 10^4 \text{K.m}^{-1}$ [5]. La vitesse de croissance est fixe durant le tirage et le gradient de température dans le cristal est imposé par la géométrie de la zone chaude, (construction céramique et l'after-heater), une fois que nous avons fixé la puissance, c'est à dire la température, dans la zone fondue, alors nous pouvons également fixer la hauteur du ménisque (h). Ainsi, nous avons pu déterminer dans quelle mesure on peut faire varier h et quelles sont les limites et l'impact sur le tirage.

II-2.3 Les paramètres de contrôle du tirage

La machine que nous avons utilisée n'avait que deux paramètres de contrôle sur la croissance cristalline du barreau :

**** La vitesse de tirage (V).** Elle est imposée par le moteur de translation de la canne de tirage. Cette vitesse est maintenue constante durant toute la phase de cristallisation. En effet, travailler avec une vitesse de tirage constante limite la perturbation de la croissance cristalline et minimise la propagation de défauts susceptible de dégrader les performances optiques des cristaux élaborés.

**** La température (puissance) dans le capillaire.** Celle-ci est mesurée par un pyromètre et elle est contrôlée en ajustant la puissance injectée par le générateur dans l'inducteur. Généralement, dans le cas de la technique micro-pulling down, cette température permet de contrôler la hauteur du ménisque ainsi que la géométrie de l'interface de cristallisation dans la zone fondue.

Une fois le tirage stabilisé, ces deux paramètres ne sont plus modifiables. Il est indispensable pour l'opérateur de bien connaître précisément l'intervalle de fonctionnement du procédé, les relations entre les deux variables et en optimiser les valeurs. **La figure 7** montre une illustration schématique de l'impact de l'effet de la vitesse de tirage et de la puissance sur la hauteur du ménisque.

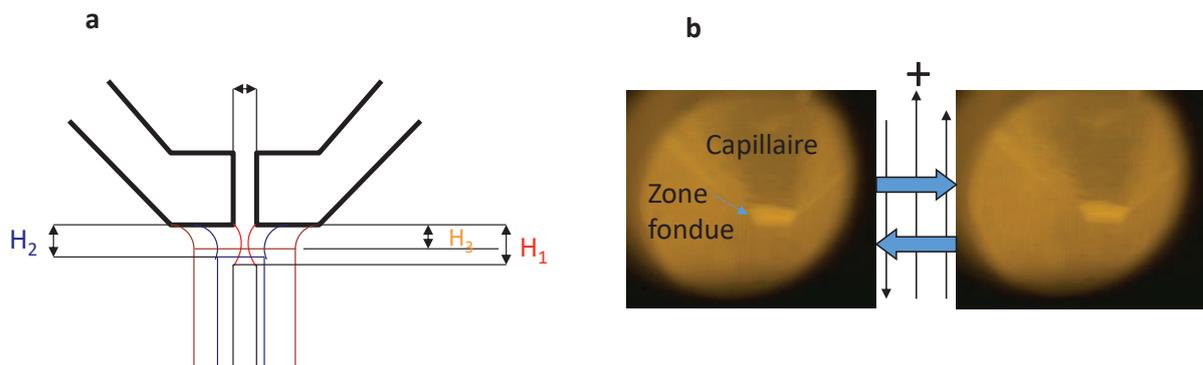


Figure 7: Illustration schématique de l'impact de l'effet de la vitesse de tirage et de la puissance sur la hauteur du ménisque.

(a) Les hauteurs H_1 , H_2 , et H_3 peuvent être contrôlées par la vitesse de tirage et la puissance température.

(b) L'augmentation de la puissance provoque une réduction du diamètre et une augmentation de la longueur du ménisque suivie par une déconnexion.

II-2.4 Cristallisation en régime stationnaire par la technique μ -PD

La technique micro-pulling down utilise un tirage vers le bas. L'écoulement du liquide dans le canal capillaire s'apparente à un écoulement de Poiseuille entre deux plans parallèles. Dans ce cas, du point de vue expérimental, elle n'est pas soumise à une dépression [6], mais à une surpression (**Figure 8**).

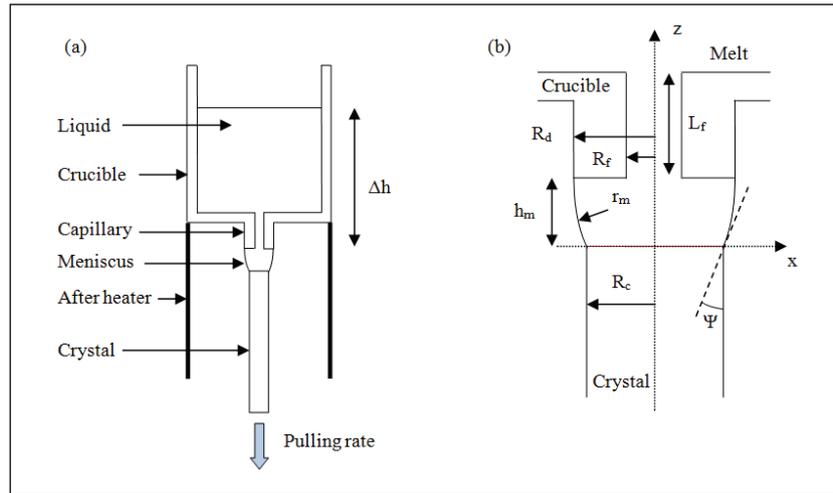


Figure 8: Schéma qui illustre le principe de la μ -PD.

- a) Schéma de fonctionnement du procédé micro-pulling-down
 b) Schéma de l'équilibre des pressions dans le ménisque pour la cristallisation d'un barreau.

Traduction des termes anglais: Liquid: liquide, Crucible: creuset, Capillary: canal capillaire, Meniscus: ménisque, After-heater: pièce en iridium servant à contrôler le gradient de température, Crystal: cristal, Melt: bain fondu.

La surpression qui aspire le liquide dans les lèvres du capillaire est due aux forces de tension superficielles. La loi de Laplace décrivant la surpression dans le liquide est donnée par la relation 2:

$$\Delta P = \gamma \left(\frac{1}{r_m} + \frac{1}{r_c} \right) \quad (2)$$

Dans cette équation r_m et r_c sont les rayons de courbures respectivement verticaux et horizontaux de l'interface et γ la tension de surface. L'expression du rayon de courbure vertical du ménisque est donnée par la relation (3):

$$r_m = \frac{(R_d - R_c)^2 + h_m^2}{2h_m \sin \Psi - 2(R_d - R_c) \cos \Psi} \quad (3)$$

avec: R_c : rayon du capillaire
 R_d : rayon du barreau
 ψ : angle de croissance
 h_m : hauteur du ménisque

Dans la technique μ -PD, les pertes de charges limitent la surpression et s'opposent à la pression hydrostatique. La relation 4 donne la hauteur du ménisque imposée par l'équilibre des pressions :

$$\gamma \left(2h_m \sin \Psi - \frac{2(R_d - R_c) \cos \Psi}{h_m^2 + \frac{1}{R_c}} \right) = \rho_l \cdot g \cdot \Delta h - 8\mu \frac{\rho_s}{\rho_l} \cdot \left(\frac{R_c}{R_f} \right)^2 \cdot I_f - 12 \quad (4)$$

avec: γ : tension superficielle
 μ : viscosité
 ρ_s, ρ_l : densité du solide et du liquide

Cette équation traduit l'équilibre capillaire et les effets des tensions de surface du ménisque et représente ainsi "la force motrice" de l'écoulement dans le canal capillaire mais également dans le ménisque. Lorsque cet équilibre capillaire, couplé à l'équation de la chaleur, n'est pas respecté, deux cas limites se présentent :

- ** le gel du matériau sur les lèvres du capillaire (hauteur de ménisque nulle)
- ** la perte de géométrie du fait d'une hauteur de ménisque trop importante

La variation de température correspondante à l'équilibre thermique à l'interface de cristallisation est obtenue en fonction de la vitesse de tirage, du gradient de température dans le solide et de la hauteur du ménisque (relation 5):

$$\Delta T = \frac{K_s \text{grad}_s T - \rho_s v L_s}{4\varepsilon \sigma T_m^3 - \frac{K_l}{h_m}} \quad (5)$$

avec: K_s, K_l : conductivité thermique respectivement du solide et du liquide
 $\text{grad}_s T$: gradient de température
 V : vitesse de tirage
 L_s : chaleur latente de solidification du matériau
 ε : émissivité du capillaire
 σ : constante de Stefan Boltzmann
 h_m : hauteur du ménisque

Ainsi le contrôle de la stabilité de l'interface est nécessaire à l'obtention de cristaux de bonne qualité et au respect des dimensions désirées. Dans le procédé μ -PD, la maîtrise de la hauteur du ménisque est étroitement liée à la maîtrise de la température dans le capillaire ($T_{\text{capillaire}}$). En effet, l'approximation linéaire du gradient de température dans le ménisque $\text{grad}T$ détermine complètement la surchauffe ΔT par rapport à la température de fusion T_m nécessaire pour une hauteur de ménisque h_m donnée.

La vitesse de croissance cristalline étant fixe durant le tirage et le gradient de température dans le cristal étant imposé par la géométrie de la zone fondue, une fois que l'opérateur fixe la température au niveau du creuset et plus particulièrement dans le capillaire, il fixe également le ménisque (h).

Ici, dans le cas de la cristallisation du saphir, le domaine de stabilité du ménisque décrit le domaine acceptable en fonction de la dimension capillaire, de la hauteur du ménisque et de la vitesse de tirage. Ainsi, pour un diamètre de barreau par exemple de 1mm et une vitesse de tirage de 1mm/min, la hauteur de ménisque sera de 150 μm environ. Elle passera jusqu'à 900 μm pour des vitesses supérieures à 2,5mm/min ce qui est susceptible de provoquer la rupture du ménisque et la perte du tirage.

II-3 Barreaux et fibres de saphir cristallisés par la technique $\mu\text{-PD}$

Quelle que soit l'orientation des germes, les gradients de températures (1GT, 3GT) et les vitesses de tirage utilisés, nous avons obtenu des barreaux et des fibres de saphir de longueur ≥ 170 mm. Ils sont transparents et ne présentent pas de défauts macroscopiques visibles. En fonction de la longueur et de la vitesse de tirage, la durée d'un cycle complet varie de un à trois jours. Les cycles longs correspondent à des vitesses de tirage faibles (0,05 et 0,1mm/min). Nous avons tiré une cinquantaine de barreaux avec une forme cylindrique reproductible et régulière. Nous n'avons pas enregistré de perte de géométrie des barreaux due à une variation de la vitesse de tirage (V) et la hauteur du ménisque (h). L'ensemble des barreaux cristallisés ne se sont pas fracturés. **La figure 9** montre quelques barreaux cristallisés à l'ILM, dans le cadre des travaux de cette thèse, en fonction des vitesses de tirage et les gradients de température (after-heater (1GT, 3GT)). Nous avons également cristallisé des fibres de saphir de diamètre $\leq 300\mu\text{m}$ (**Figure 10**). Elles sont flexibles et orientées suivant l'axe c .

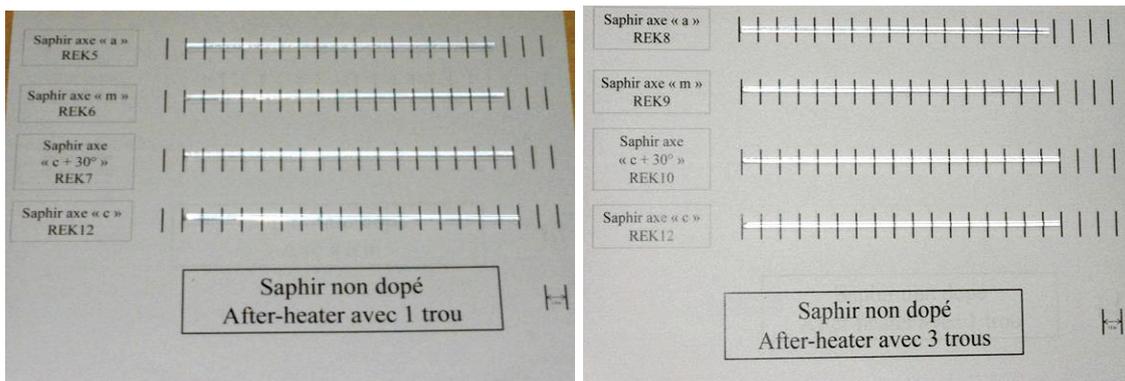


Figure 9: Barreaux de saphir non dopé tirés par ta technique μPD suivant différentes orientations.

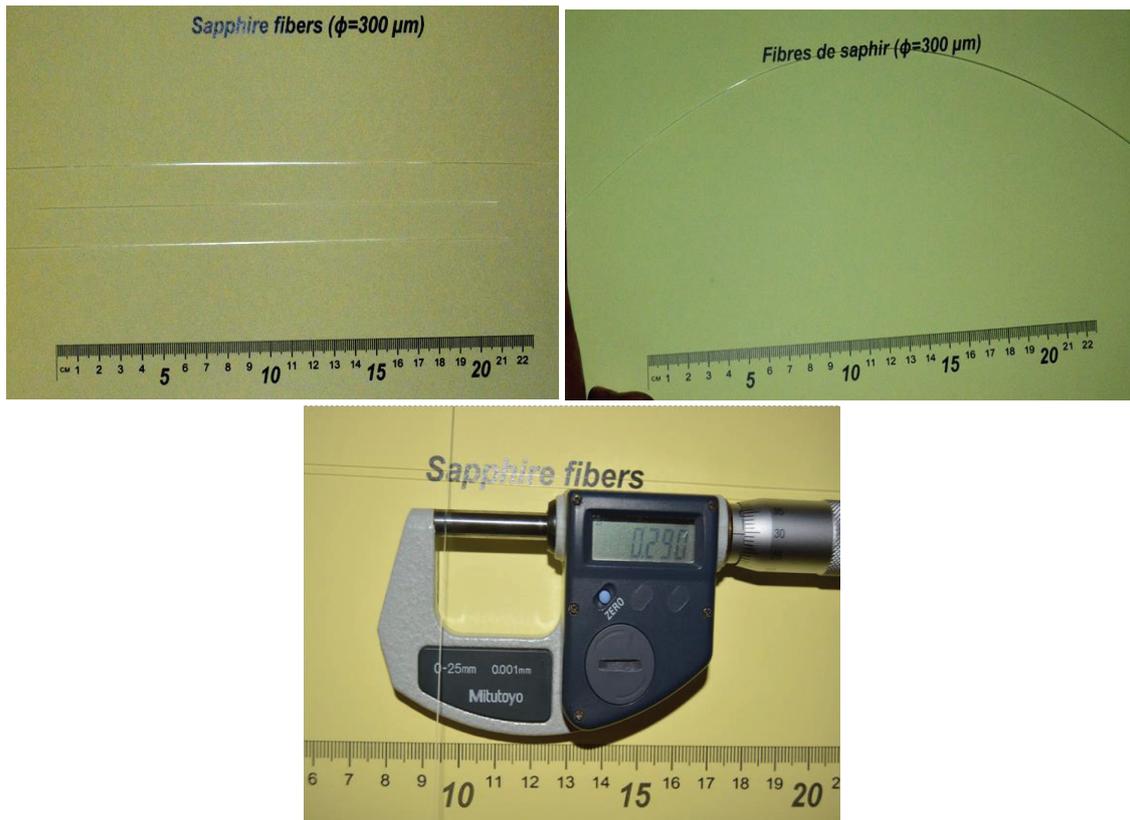


Figure 10: *Fibres de saphir de diamètre $\leq 300\mu\text{m}$ orienté suivant l'axe-c.*

L'ensemble des barreaux et des fibres élaborés dans le cadre de cette thèse sont homogènes, d'un diamètre stable et exempt de fissures et d'inclusions macroscopiques. Les fractures sont provoquées par les tensions internes et peuvent être aggravées dans le cas de l'axe c en raison de sa dissymétrie. En effet, les coefficients de dilatation du saphir ont une configuration elliptique autour de l'axe c.

En résumé, Nous sommes parvenus aux résultats suivants :

1- En fin de tirage, nous remarquons que le creuset est vide, (toute la matière première a été utilisée).

2- Quels que soit l'orientation du germe, la vitesse de tirage et les gradients de température, le taux de fracture est égal à zéro.

3- Quels que soient les gradients de température (1GT ou 3GT) utilisés, la variation du diamètre du barreau par rapport à celui du capillaire (3mm) n'excède pas 0,5%, (pour les vitesses de tirage $< 0.5\text{mm}/\text{min}$), (**Figure 11-a**). Nous n'avons pas noté de forte fluctuation du diamètre en fonction de la position du barreau (début, milieu, fin) (**Figure 11-b**).

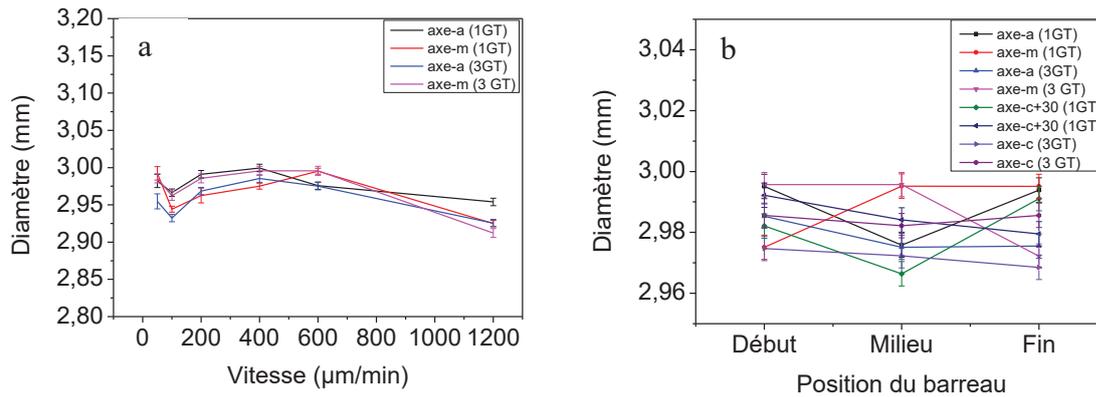


Figure 11: Variation du diamètre des barreaux de saphir.

(a) diamètre en fonction de la vitesse de tirage et les gradients de température pour deux directions cristallographiques (a, m)

(b) diamètre en fonction du positionnement dans le barreau saphir pour les quatre directions cristallographiques (a, m, c et c+30°)

Ce résultat confirme la stabilité du tirage durant toute la phase de cristallisation. En revanche, pour des vitesses supérieures à 0,6mm/min, nous avons enregistré une réduction du diamètre du barreau liée principalement à l'augmentation de la hauteur du ménisque (h). Cette diminution devient conséquente pour les vitesses élevées ($\geq 1,2$ mm/min) Le pourcentage de variation du diamètre est de l'ordre de 3% pour la vitesse de 1.2mm/min (**Figure 11**).

4- Nous obtenons une bonne cylindricité tout le long du barreau tiré, (diamètre constant), avec très une bonne reproductibilité (**Figure 12**).

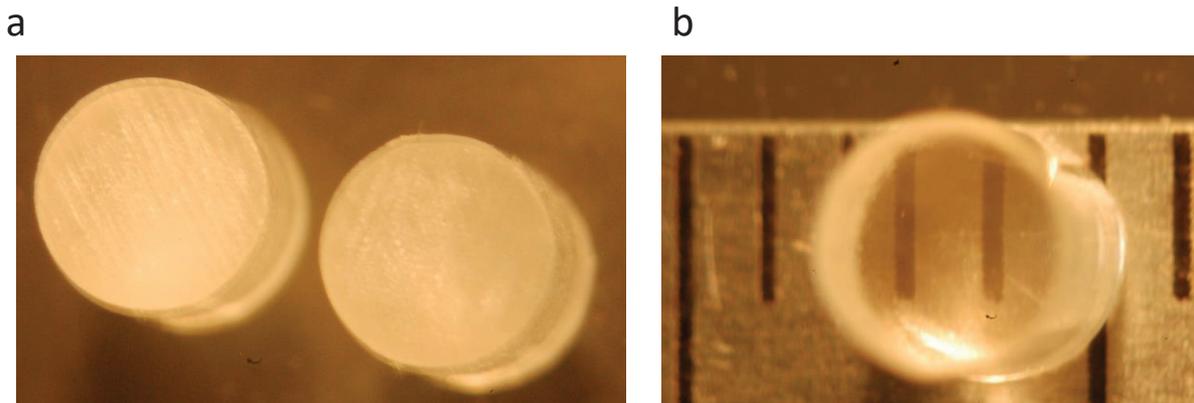


Figure 12 : Barreaux de saphir tirés par μ PD.

(a) deux barreaux (a, m) de diamètre 3 mm tirés avec une vitesse de 0,5mm/min

(b) barreau poli optique dans la plateforme Cristalinnov à Montmélian

5- Sous polariseur croisé, 99% les barreaux cristallisés sont monocristallins et ne présentent pas de textures polycristallines (**Figure 13**).

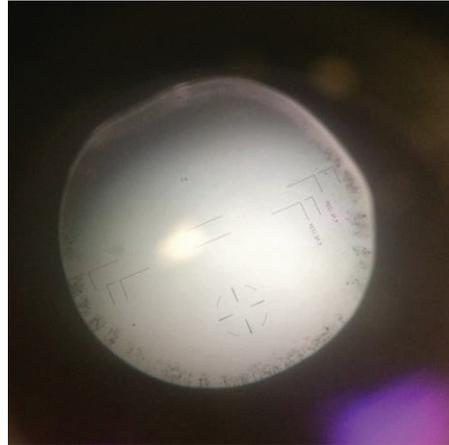


Figure 13: *Monocristal de saphir, (germe axe $c+30^\circ$, $\phi=3\text{mm}$), tiré avec une vitesse de $500\mu\text{m}/\text{min}$ sous polariseur croisé (absence de grains et de joint de grains).*

6- Les orientations des barreaux ont été déterminées par la méthode Laue (**Figure 14**). Dans le cas de barreaux monocristallins, les orientations sont continuées dans les barreaux avec une bonne précision. Néanmoins, nous avons remarqué qu'un arrêt de la cristallisation avec solidification du ménisque liquide, suivi d'un redémarrage avec réchauffage du ménisque solidifié peut entraîner un changement de l'orientation.

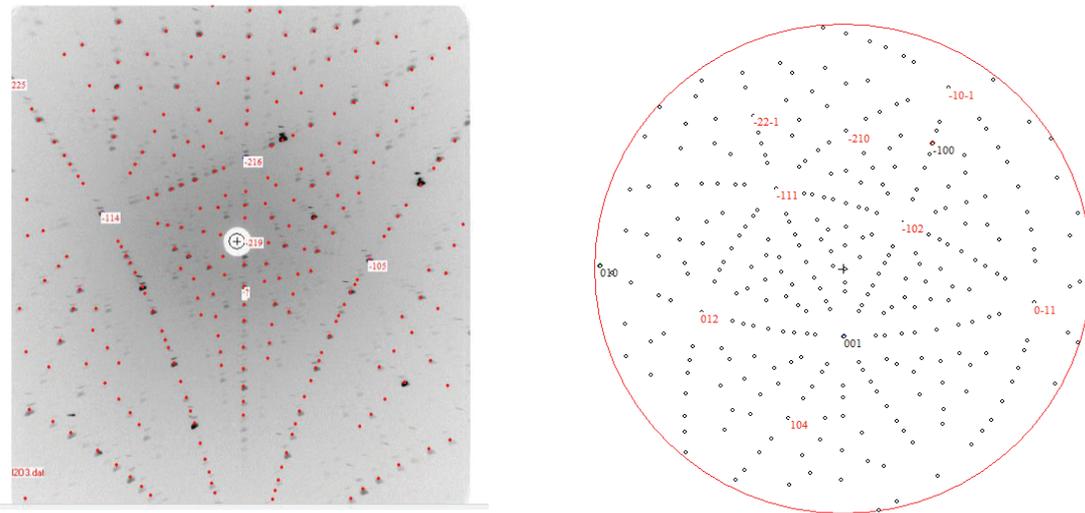


Figure 14: *Cliché de Laue montrant la bonne cristallinité d'un monocristal de saphir tiré par la μ -PD. $[001]$ est presque parfaitement incliné dans le plan vertical, à $30,2^\circ$. La direction A la plus proche est $[-210]$ à la complémentaire à 90° de $[001]$, soit $59,8^\circ$.*

En lumière polarisée, sur quelques barreaux, nous avons observé la présence de grains et des joints de grains, ce qui indique la présence d'autres plans que ceux des germes utilisés au démarrage de la cristallisation. On observe, sur les barreaux après quelques centimètres de

tirage, des sous-joints qui apparaissent avec des frontières orientées autour du sens du tirage (Figure 15).

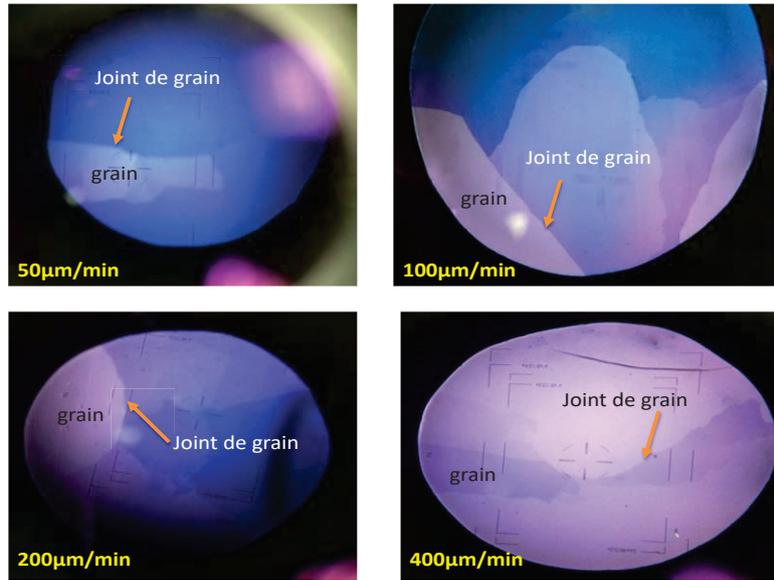


Figure 15: Perte de cristallinité sur quelques barreaux de saphir ($\phi=3\text{mm}$) et la formation de grains et de joints de grains.

A la différence des cristaux tirés par la méthode Verneuil, ces sous joints n'ont pas de frontières linéaires nettes (Figure 16). Ils peuvent être liés aux gradients thermiques qui se modifieraient après quelques centimètres de tirage, le barreau servant alors de pompe à chaleur.



Figure 16: Sous-joints de grain d'un échantillon de saphir découpé d'un lingot cristallisé par la méthode de Verneuil.

Ces sous-joints ont été signalés par K.S.Bagdasarov comme ayant également une influence sur les dislocations [7]. Sur quelques barreaux, nous avons identifié les plans (1213) (1 2 1 24) et (0001) faiblement inclinés d'une dizaine de degrés. Ce sont des plans qui font

partie de ceux que l'on peut obtenir si le germe pivote autour de sa direction de croissance (par exemple germe $\langle 1\ 0\ -1\ 0 \rangle$), (**Figure 17**). Cette rotation peut apparaître dans le cas :

** d'un pivotement accidentel du germe à sa mise en place

** d'une désorientation accidentelle du germe pendant la phase de préparation (usinage).

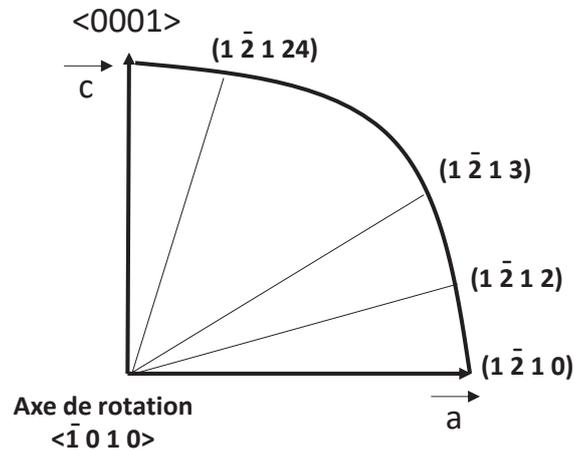


Figure 17: *Quelques directions cristallographiques en fonction de la rotation de l'axe c qui sont susceptibles d'être observées lors de la perte de l'orientation du germe.*

Lors de la croissance cristalline du saphir, la dégradation de la cristallinité et la formation de joints de grains sont des défauts qui entraînent des faiblesses structurelles et altèrent les performances optiques du cristal. Elles peuvent apparaître pour différentes raisons. La stabilité du ménisque et la géométrie de l'interface de cristallisations sont des facteurs primordiaux lors de la croissance cristalline par la technique μ -PD. Un tirage stationnaire correspond à une hauteur du ménisque constante durant toute la phase de cristallisation. Le rayon r_m au niveau du ménisque est intimement lié au matériau cristallisé au travers de sa tension superficielle et de son angle de croissance ψ . Dans le cas de la μ -PD, la cristallisation en régime stationnaire consiste à adapter la thermique, la vitesse de tirage pour maintenir la hauteur du ménisque constante aux fluctuations Δh près et ne pas varier la géométrie de l'interface de cristallisation. On garantit ainsi des tolérances dimensionnelles de l'ordre du double des variations de la hauteur du ménisque. Plus le capillaire est surchauffé par rapport à la température de fusion du saphir, plus la hauteur du ménisque est importante. Tout l'art est donc de réguler la puissance (température) de sorte que la hauteur du ménisque imposée par la thermique soit stable. La température est mesurée par un pyromètre optique. L'interface étant l'isotherme de fusion, l'approximation linéaire du gradient thermique dans le ménisque

détermine complètement la surchauffe ($T_{\text{Capillaire}} - T_{\text{Fusion}}$) nécessaire pour une hauteur du ménisque donnée. Avec un grossissement approprié, le contrôle vidéo permet d'observer la variation Δh aussi fine que l'on veut. Malheureusement, les corrections manuelles sur la puissance n'ont jamais la réactivité nécessaire pour pallier l'inertie thermique dans la chambre de tirage. Il faut donc un dispositif de contrôle et de régulation automatique. La deuxième machine μ -PD conçue par Cyberstar permet le contrôle par pesée où des variations de puissance corrigent celles du taux de solidification avec succès. La sensibilité de la balance nécessite cependant des variations de section minimales pour que la régulation soit efficace. A travers nos résultats, nous observons que l'équilibre dans le capillaire devient instable aux grandes vitesses de tirage et se manifeste par des variations de diamètre et la propagation de défauts (bulles, contraintes) que nous discuterons dans le prochain chapitre.

III- Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté les résultats de la croissance cristalline de barreaux de saphir et l'impact des paramètres de tirage sur la qualité cristalline. Un ensemble de quelques barreaux cristallisés en régime stationnaire prouve la faisabilité et la reproductibilité technique de cette méthode. Nous nous sommes intéressés à l'influence des conditions de croissance cristalline sur la qualité cristalline des cristaux de saphir encore mal connue, surtout dans le cas de la technique μ -PD. Après la validation des conditions expérimentales et la compréhension des différents phénomènes qui interviennent au cours de la cristallisation, les résultats que nous avons obtenus permettent de définir des régimes de croissance compatibles à la cristallisation de saphir sans défauts macroscopiques. Des expériences de caractérisation microscopiques viendront compléter la connaissance du saphir, en particulier les bulles et les contraintes thermiques qui seront présentés dans le chapitre suivant.

Références

- [1] Societé Cyberstar, <http://www.cyberstar.fr/>.
- [2] H. Jehn, R. Voelker, M.I. Ismail, Iridium Losses During Oxidation., *Platin. Met. Rev.* 22 (1978) 92-97.
- [3] B. Boutahraoui, A. Nehari, J. Boy, X. Vacheret, M. Allani, H. Cabane, M. Dumortier, M. Derbal, K. Lebbou, LGT ($\text{La}_3 \text{Ga}_{5.5} \text{Ta}_{0.5} \text{O}_{14}$) langatate bulk crystal grown from the melt by Czochralski technique and characterization, *Opt. Mater. (Amst)*. 65 (2017) 103-105. doi:10.1016/j.optmat.2016.09.018.
- [4] R. Bouaita, G. Alombert-Goget, E.A. Ghezal, A. Nehari, O. Benamara, M. Benchiheub, G. Cagnoli, Y. Kazuhiro, X. Xu, V. Motto-Ros, H. Li, C. Dujardin, K. Lebbou, Seed orientation and pulling rate effects on bubbles and strains distribution on sapphire crystal grown by micro-pulling down method, *CrystEngComm*. 21 (2019) 4200-4211. doi:10.1039/C9CE00510B.
- [5] M. Cherif, Croissance de la céramique eutectique $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-YAG-ZrO}_3\text{:Y}$ et étude de la microstructure Chinese Script, Université Grenoble Alpes, 2016.
- [6] L. Carroz, Etude et mise en oeuvre d'un procédé de préformage d'un alliage eutectique d'oxydes, Université de Grenoble, 2016. <https://www.theses.fr/2016GREAI070>.
- [7] K.S. Bagdasarov, E.R. Dobrovinskaya, V.V. Pishchik, M.M. Chernick, Y.Y. Kovalev, A.S. Gershun, I.F. Zvyagintseva, Low Dislocation Density Single Crystals of Corundum, *Sov. Phys. Crystallog.* 18 (1973) 242-245.

CHAPITRE -IV-

Résultats d'analyse qualitative & quantitative des barreaux de saphir cristallisés par μ -PD

I- Introduction

II- Concept de visualisation des bulles au cours de la croissance cristalline par μ -PD

II-1 Effet de l'interface de cristallisation sur l'instabilité du tirage et sur la propagation des bulles

II-2 Effet de la vitesse de tirage sur la distribution des bulles

II-3 Effet de l'orientation du germe

II-4 Effet des gradients de température

II-5 Effet de l'atmosphère de croissance

II-6 Effet de la matière première

II-7 Conclusion

III- Evaluation des contraintes dans les barreaux de saphir par spectroscopie Raman __

III-1 Introduction

III-2 Mesures Raman

IV- Caractérisation optique du saphir par les mesures d'absorption

V- Conclusion

Références

I- Introduction

Quel que soit le procédé de cristallisation utilisé, des défauts, sous forme de bulles macroscopiques ou microscopiques (microbulles), sont souvent observées dans les cristaux bruts de tirage. Ces bulles provoquent l'absorption de la lumière ainsi que sa diffusion (scattering). L'absorption de la lumière par les bulles ou les inclusions est susceptible de générer un chauffage induisant la propagation des contraintes et la fissuration du cristal. Dans la majorité des cas, il est pratiquement impossible de débarrasser les cristaux des défauts de bulles et d'inclusions. Les moyens qui peuvent permettre de surmonter leurs présences sont:

1- Découper la partie saine du cristal exempte de bulles et l'utiliser pour la fabrication du composant (**Figure 1**). Généralement, c'est la solution qui est préconisée dans le cas des cristaux massifs. Mais économiquement, cette opération est onéreuse et ne fait pas l'unanimité des industriels et des chercheurs impliqués dans la recherche et le développement des monocristaux et des procédés. En effet, il est impératif de procéder à des découpes pour obtenir des régions exemptes de bulles.

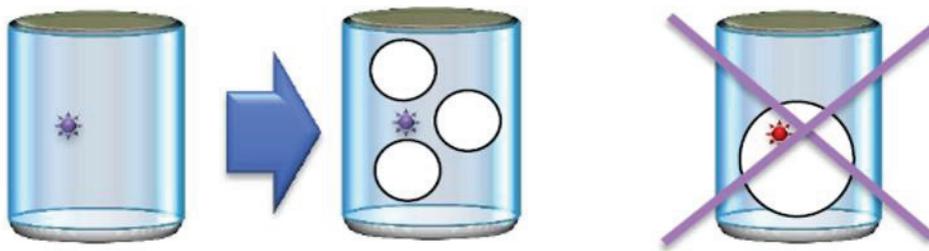


Figure 1: Bulle dans un lingot de saphir qui ne permet pas d'exploiter une grande partie du cristal.

2- Eviter la formation des bulles ou des inclusions durant la phase de cristallisation. Cette voie est la plus explorée et la plus prometteuse, car du point de vue économique elle est très rentable. Elle permet également la maîtrise du procédé de cristallisation en limitant la diminution du rendement de tirage qui constitue le point nodale pour une croissance cristalline réussie. On définit le rendement géométrique par le rapport de la masse théorique de la partie extraite du lingot cristallisé sur la masse totale du lingot.

$$\text{Rendement géométrique} = \frac{\text{Masse de la partie extraite du lingot}}{\text{la masse totale du lingot}}$$

Ce rendement décrit la masse maximum susceptible d'être extraite du cristal et dépend de:

- ** La géométrie du lingot
- ** La direction de croissance (ou incliné)
- ** Le diamètre du lingot

En fonction du procédé de cristallisation utilisé, le rendement géométrique peut varier de 20 à 80%. Dans le chapitre précédent, nous avons présenté les résultats macroscopiques de la croissance cristalline et dans ce chapitre nous allons présenter les défauts observés et leurs caractérisations. Nous proposerons quelques solutions pour surmonter ces défauts (bulles), dans le but d'augmenter le rendement de cristallisation et exploiter le corps complet du cristal ou de la fibre.

II- Concept de visualisation des bulles au cours de la croissance cristalline par μ -PD

D'une manière générale, l'étude de la formation des bulles et la cinétique d'incorporation dans les cristaux de saphir est d'un intérêt majeur dans la cristallogénèse du saphir et dans l'industrie. Bien qu'un très grand nombre de travaux aient été consacrés à la propagation des bulles dans les cristaux, la compréhension du phénomène reste encore très limitée. Parmi les difficultés qui compliquent l'étude de ces bulles, nous pouvons noter:

- ** Les conditions expérimentales de visualisation des bulles.

- ** L'origine de la formation de ces bulles.

- ** Le comportement de la bulle dans le bain liquide et dans l'environnement qui l'entoure.

- ** L'origine de la germination et de la coalescence des bulles.

- ** La cinétique d'incorporation dans le cristal.

Le phénomène de la création des bulles nécessite une étude globale basée essentiellement sur l'observation expérimentale du comportement des bulles dans le liquide qui se révèle indispensable afin de mettre en évidence les mécanismes à l'origine de leur formation. Les rôles des paramètres de croissance cristalline, (vitesse de tirage, gradient de température, composition, orientation du germe ...), sont à identifier et à maîtriser. Ainsi, nous avons pu réaliser une expérience de visualisation des bulles in-situ quand elles se sont formées. Cependant, nous n'avons jamais pu mettre en œuvre les conditions expérimentales nécessaires pour les créer dans la zone fondue. Dans certaines conditions, qu'à ce jour on ne maîtrise pas encore, on a constaté que les bulles formées, qui atteignent une certaine taille critique ($d \geq 5\mu\text{m}$) sont susceptibles d'être observées dans le liquide. La **figure 2** montre une illustration schématique de la formation d'une bulle d'un diamètre d'environ $15\mu\text{m}$ au cours de la cristallisation d'un barreau de saphir par μ -PD tiré avec une vitesse de $1000\mu\text{m}/\text{min}$. La formation de la bulle se manifeste par une variation du contraste de couleur, (flash), dans une

région très localisée de la zone fondue qui correspond à la présence de ce défaut. Une fois formée, la durée de vie de la bulle dans la zone fondue est de quelque secondes (cinq secondes pour le cas donné en exemple). Mais on a remarqué que dans d'autres cas, si la taille de la bulle est de l'ordre de $100\mu\text{m}$, cette durée peut être supérieure à 50 secondes et dans d'autres cas elle est de l'ordre de quelques minutes [1]. Avant la pénétration dans le cristal, la bulle passe par une phase de vibration qui s'amplifie en s'approchant de l'interface de cristallisation avant son incorporation dans le cristal [2]. Cette description purement qualitative est suivie et enregistrée in situ par la vidéo au cours de la phase de tirage.

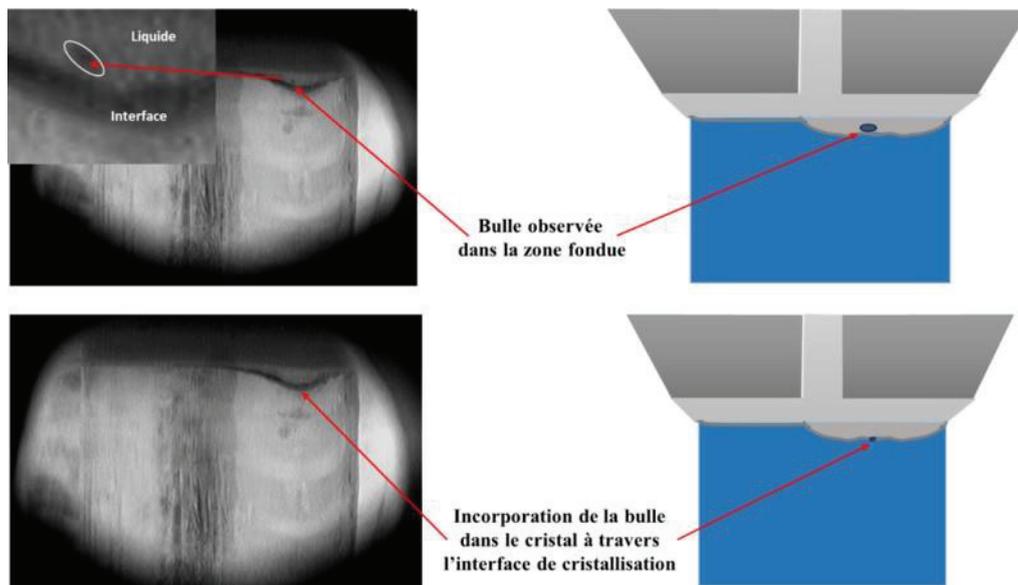


Figure 2: Incorporation d'une bulle dans un barreau de saphir au cours du tirage par la technique micro-pulling down ($V = 1000\mu\text{m}/\text{min}$).

II-1 Effet de l'interface de cristallisation sur l'instabilité du tirage et sur la propagation des bulles

La stabilité morphologique de la bulle a été suivie in-situ par vidéo (**Figure 2**). On a remarqué qu'une perturbation infinitésimale de l'interface de cristallisation était une source pour l'incorporation de la bulle dans le cristal. Le critère de stabilité de l'interface de cristallisation correspond à la géométrie plane (**Figure 3**), il dépend des conditions de cristallisation et plus particulièrement de la vitesse de tirage. Dans ce travail, nous avons remarqué l'existence d'une fréquence critique (ω_c) pour laquelle le système présente une résistance minimale à l'instabilité de la zone fondue. Nous avons défini l'instabilité du front de solidification par la relation 1 suivante:

$$\lambda = \frac{2\pi}{\omega_c} = 2\pi \left(\frac{T_m \gamma}{LG} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (1)$$

avec:

T_m : Température de fusion

γ : Energie d'interface

L: Chaleur latente de fusion

G: Gradient de température

Dans le cas de la cristallisation du saphir par la technique μ -PD, on a les valeurs suivantes: $T_m = 2320$ K, $\gamma \approx 3,4$ erg/cm³, $G = 5-50$ K/cm, et les dimensions des cellules correspondantes à l'instabilité du front de solidification sont de l'ordre de 40-150 μ m.

Des études de simulation et de modélisation sur le front de cristallisation et sur la stabilité morphologique d'une interface plane de cristallisation montrent que dans une première phase, la perturbation de l'interface de cristallisation peut se manifester dans un premier temps par une déformation localisée de l'interface de cristallisation et par l'apparition d'une courbure, (poche ou micro-concavité), très localisée qui constitue un site privilégié pour l'accumulation des bulles dans cette région ainsi que la pénétration dans le cristal [3]. Nos résultats confirment cette hypothèse que nous avons expérimentalement mise en évidence. Pour les faibles vitesses de tirage, ($V < 200$ μ m/min), l'interface de cristallisation est plane (**Figure 3**) et les bulles, si elles existent, restent dans la zone fondue et elles ne seront pas incorporées dans le cristal (**Figure 2**). Pour les vitesses de cristallisation supérieures à 200 μ m/min, l'interface de cristallisation plane peut devenir instable et se courbe localement (formation de micro concavité) (**Figure 2**). Les courants de convection dans le bain liquide peuvent stimuler le phénomène. A la sortie du canal capillaire, le liquide mouille le capillaire et se déplace vers la surface libre pour former le ménisque. Près de l'interface de cristallisation, se forme une région où la vitesse du liquide diminue. Quand le nombre de Marangoni est nul, ($M = 0$), dans la région proche de la surface libre du ménisque, l'écoulement du fluide est faible. Dans cette région, les bulles amenées par le flux du liquide peuvent s'accumuler, coaliser et finir par être incorporées dans le cristal, sur la périphérie de celui-ci ou même disparaître dans l'atmosphère externe. Des concavités macroscopiques avec un diamètre de l'ordre de 0,5 mm peuvent atteindre 1 mm et se former à l'interface de cristallisation. Ces concavités sont des pièges pour capturer les bulles. Le changement de positions de ces concavités sur le front de cristallisation dépend du flux convectif dans le bain liquide. Le tirage de barreaux de saphir avec des vitesses de tirage rapide ($V > 1000$ μ m/min), modifie la géométrie de l'interface de cristallisation qui devient convexe

et affecte sensiblement le régime de cristallisation. Dans ce cas, la courbure localisée de l'interface de cristallisation joue un rôle important dans la perturbation du front de solidification. Les conditions d'instabilité sont observées dans les régions correspondant au maximum de courbure à la distance $\lambda = \frac{2\pi}{\omega_c}$ de l'interface, (ω_c est la fréquence critique). Nous avons remarqué que les régions instables de l'interface de cristallisation sont facettées. Dans quelque cas, des cellules de faibles dimensions formées à l'interface de cristallisation correspondent à des perturbations avec des harmoniques élevées. La hauteur du ménisque joue un rôle très important dans le cas du tirage par μ -PD. Généralement, dans le cas du tirage de barreaux ou de fibres de saphir par la technique μ -PD, cette hauteur se situe entre 20 et 1000 μm . La cristallisation avec un ménisque de hauteur assez élevée, ($h > 500\mu\text{m}$), peut conduire à une distribution assez homogène dans le cas de bulles de gaz. La rupture du ménisque peut apparaître à partir des vitesses de tirage de l'ordre de 30000 $\mu\text{m}/\text{min}$. La variable qui donne l'influence de la hauteur du ménisque est le nombre de Reynolds (Re) qui affecte le champ d'écoulement dans le liquide. Comme le montre la **figure 2**, la forme de l'interface de cristallisation est influencée par la présence de bulles près de l'interface. Les régions caractérisées par de fortes concentrations de bulles peuvent être le lieu de la déstabilisation du front de cristallisation. La stabilité de l'interface de cristallisation est observée si:

$$\frac{G}{V} > \frac{m_1 C(1-k)}{DK} \quad (2)$$

avec:	G: Gradient thermique	m_1 : Pente du liquidus
	V: Vitesse de tirage	C: Concentration des bulles (gaz)
	k: Coefficient de ségrégation	D: Coefficient de diffusion.

Dans la bibliographie, il y a des travaux qui évoquent que l'interface de cristallisation est susceptible d'être perturbée au cours de la croissance cristalline du saphir non dopé ou dopé (Ti) et (Cr) pour des vitesses de tirage élevées. Cependant, ils n'ont jamais mentionné à quelle vitesse la déstabilisation de l'interface intervient. Les travaux sur la simulation et la modélisation donnent des vitesses de perturbation de l'ordre de 80000 $\mu\text{m}/\text{min}$. Vue les valeurs indiquées, il n'est pas impossible qu'il y ait déstabilisation aux très grandes vitesses expérimentales de cristallisation. Dans notre cas, on a enregistré et observé visuellement des perturbations de l'interface à la vitesse de tirage de 1000 $\mu\text{m}/\text{min}$ qui vraisemblablement peut perturber l'interface de cristallisation. Nos observations expérimentales de la formation des bulles ont apporté beaucoup d'informations concernant les mécanismes d'incorporation.

L'incorporation des bulles dans le cristal a lieu majoritairement au voisinage de la zone perturbée de l'interface de cristallisation.

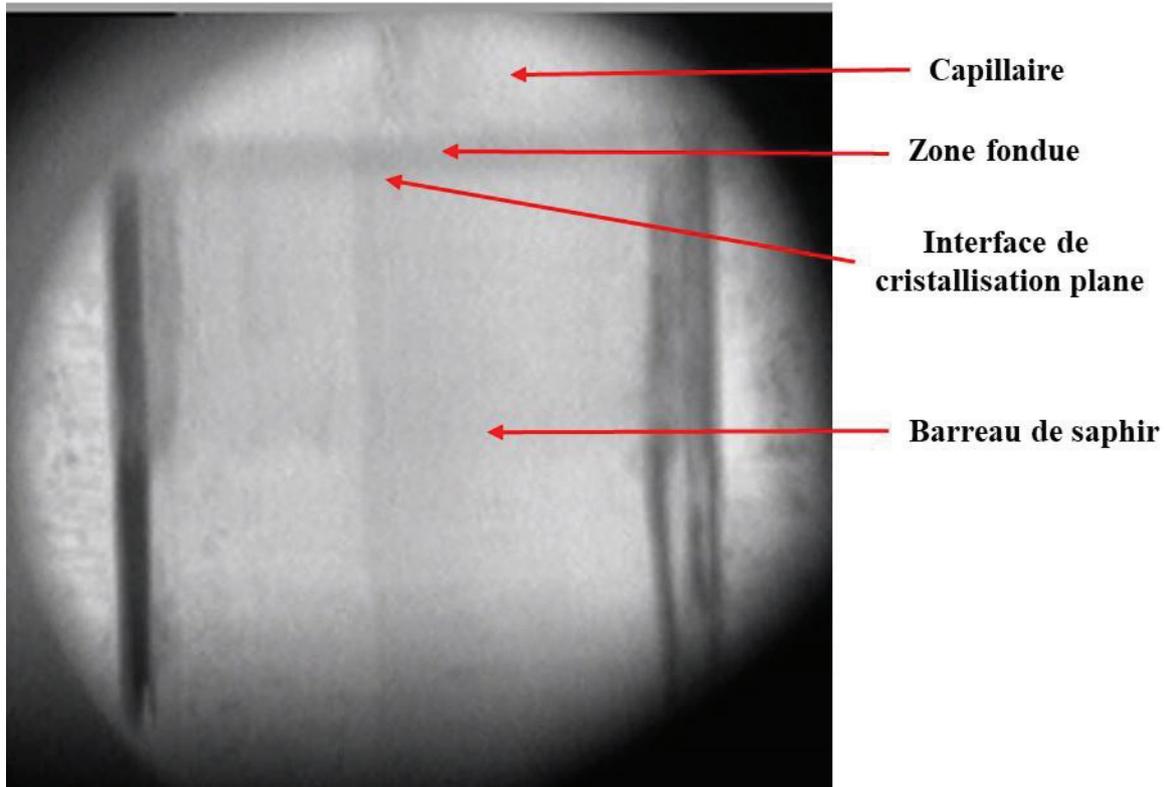


Figure 3: Visualisation du tirage d'un barreau de saphir avec une vitesse de tirage de 500 $\mu\text{m}/\text{min}$ (Interface de cristallisation plane).

II-2 Effet de la vitesse de tirage sur la distribution des bulles

Assez souvent, la distribution des bulles n'est pas uniforme. Dans certaines conditions de nos tirages, c'est-à-dire pour les faibles vitesses de tirage ($V < 200 \mu\text{m}/\text{min}$), les bulles sont absentes et ceci quels que soient les gradients de température et les orientations du germe. Les **figures 4 et 5** montrent les distributions transversales et longitudinales des bulles en fonction des vitesses de tirages comprises entre 50 et 1200 $\mu\text{m}/\text{min}$. Pour les vitesses supérieures à 200 $\mu\text{m}/\text{min}$, les bulles sont situées dans un seul rideau à une distance de 30 à 100 μm de la périphérie du barreau. Nous n'avons pas observé la présence de bulles dans la région centrale du barreau. L'augmentation de la vitesse de tirage dans l'intervalle 400-1200 $\mu\text{m}/\text{min}$ ne provoque pas une modification significative de la distribution des bulles.

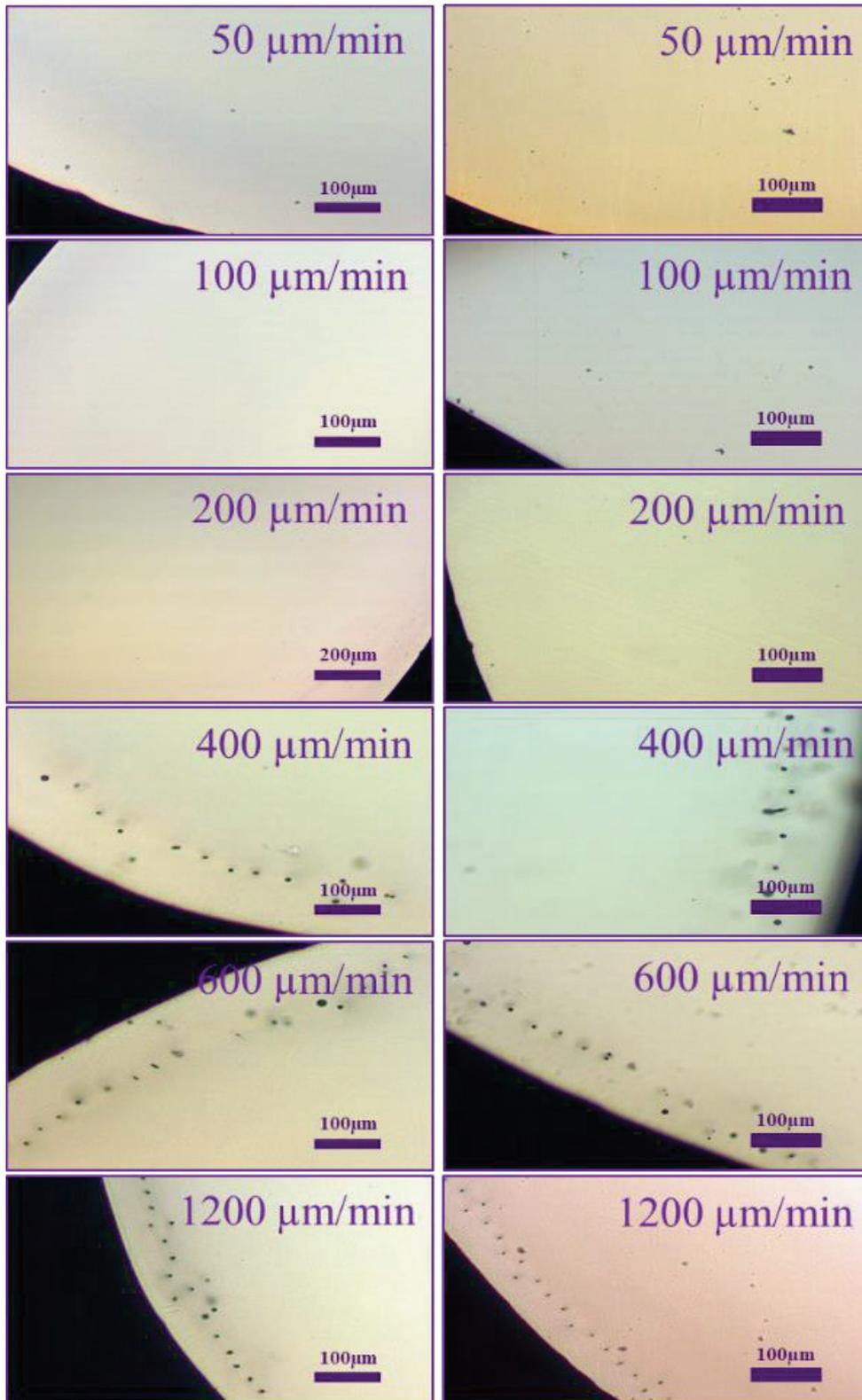


Figure 4: Visualisation des bulles par microscopie optique en fonction de la vitesse de tirage.

Observations effectuées sur la périphérie transversale du barreau tiré selon l'axe-m.

Photos de gauche: tirage effectué avec un faible gradient thermique (1GT).

Photos de droite: tirage effectué avec un fort gradient thermique (3GT).

Dans la direction longitudinale du barreau, les bulles sont alignées périodiquement d'une façon très régulière dans le sens de l'axe de tirage et sont localisées dans des plans faisant avec l'interface de cristallisation un angle $\leq 90^\circ$ (**Figure 5**). Cependant, il existe des régions où les bulles ne sont pas complètement alignées. Le positionnement des bulles au voisinage de la périphérie du barreau constitue un avantage car elles peuvent être éliminées aisément par micro-usinage ou par polissage. Mais dans ce cas, il est important de connaître l'épaisseur utile qui sépare le rideau de bulles du bord du barreau. Une couche de bulles dont le diamètre est compris entre 5 et 10 μm située à la distance de 50 à 100 μm de la périphérie du barreau peut être éliminée aisément par le rodage.

Une population de bulles dont le diamètre est $\leq 5\mu\text{m}$ peut parfois se rassembler en des amas de plusieurs microbulles (**Figure 6**), la concentration moyenne peut être estimée à 2000 par mm^3 . La vitesse de tirage n'affecte pas sensiblement la distance entre le rideau de bulles et le bord du barreau. Nous n'avons pas enregistré une modification de la distance entre bulles en fonction de la vitesse de tirage, des gradients de température et des orientations des germes. La distance moyenne entre deux bulles est de l'ordre de $20\ \mu\text{m} \pm 5$. Dans la direction de tirage, (direction longitudinale), les rideaux de bulles sont organisés dans un réseau bien régulier (**Figure 7**). Ils forment une couronne qui est en bon accord avec la section transversale du barreau. Ce phénomène a été déjà observé dans le cas de la cristallisation de plaque de saphir par la méthode EFG [4]. Comparés aux plaques tirées par EFG, dans les mêmes conditions de tirage ($V = 1000\ \mu\text{m}/\text{min}$), nos barreaux contiennent moins de bulles.

Pour des vitesses de tirage supérieures à $200\ \mu\text{m}/\text{min}$, il peut exister des régions de plusieurs mm^3 exemptes de bulles. Dans le cas de tirage avec des vitesses élevées, ($V > 3000\ \mu\text{m}/\text{min}$), il a été observé une condensation des bulles dans la partie centrale du barreau et un appauvrissement vers les périphéries (**Figure 8**) [1][5]. Les bulles sont de formes sphériques (**Figure 9**), mais on n'a pas observé la présence de bulles étirées en tuyaux comme dans le cas de saphir tiré par la méthode Czochralski [6].

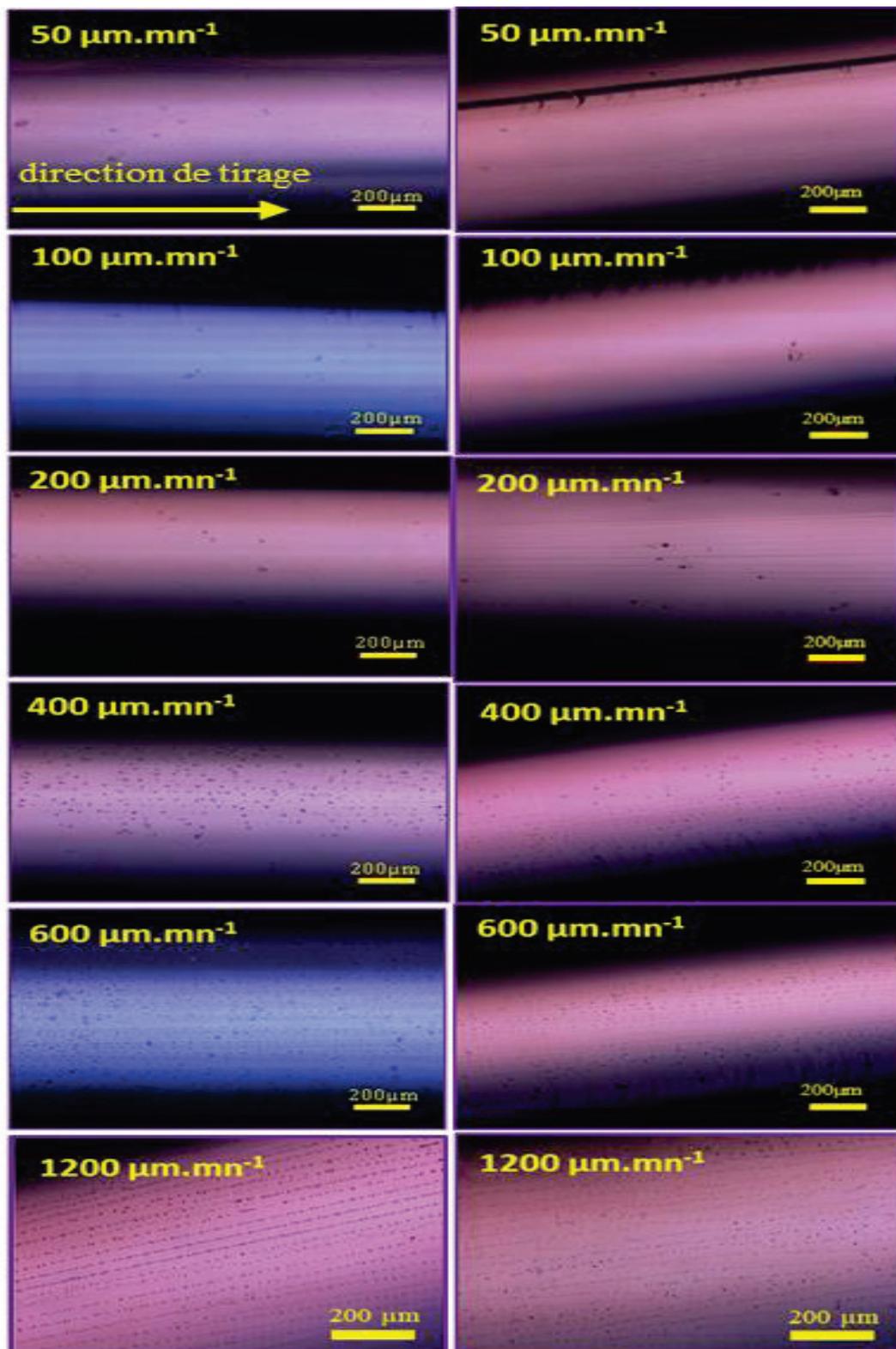


Figure 5: Visualisation des bulles par microscopie optique en fonction de la vitesse de tirage.
Position latérale du barreau tiré suivant l'axe-a. ($V = 0,005$ à $1,2$ mm/min).

Photos de gauche: tirage avec un fort gradient thermique (3GT).

Photos de droite: tirage avec un faible gradient thermique (1GT).

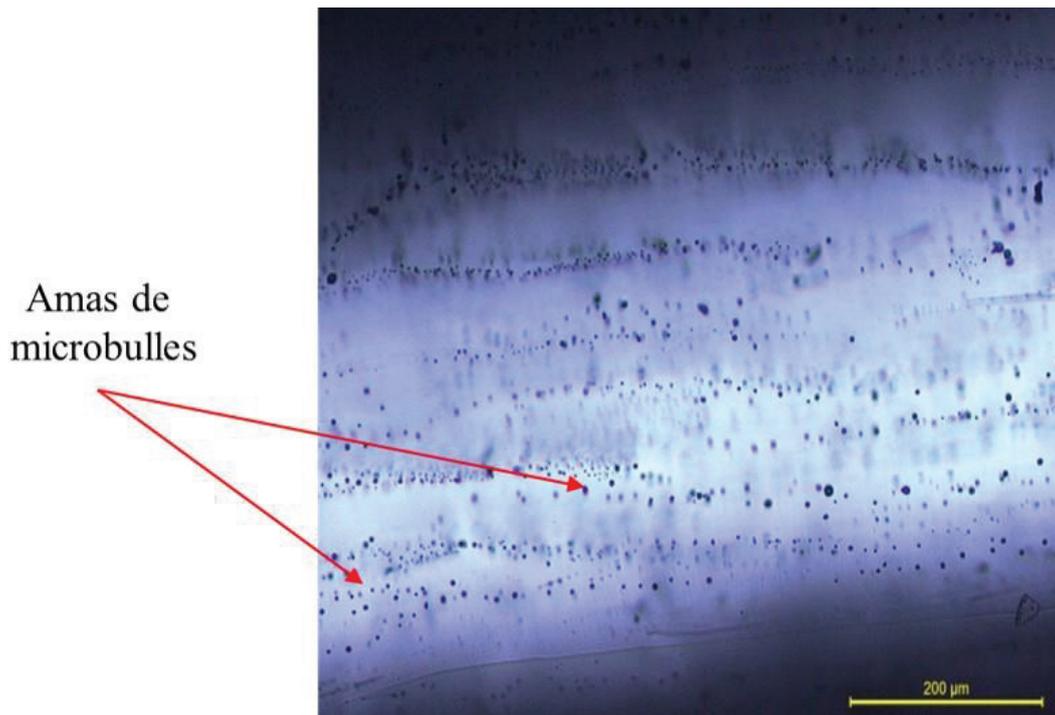


Figure 6: *Amas de microbulles dans la direction longitudinale du barreau*
 (Vitesse de tirage 1000 $\mu\text{m}/\text{min}$ et faible gradient de température 1GT).

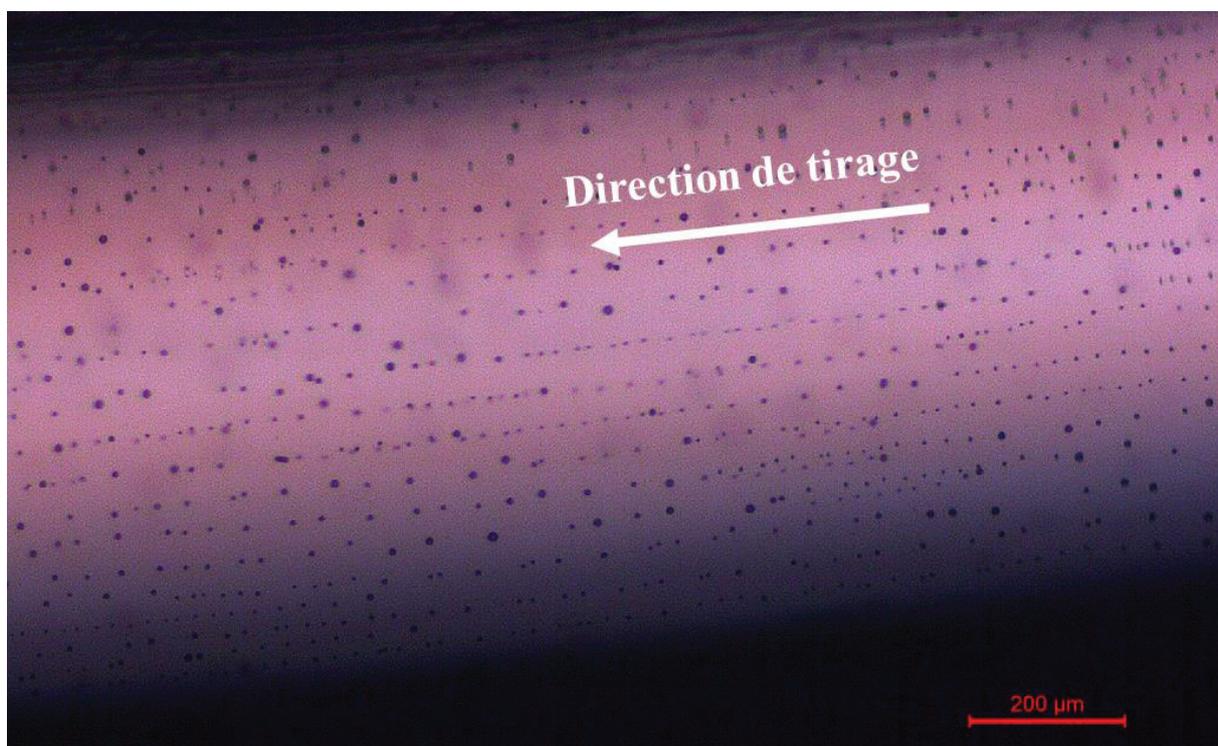


Figure 7: *Alignement périodique des bulles le long de l'axe de croissance et
 perpendiculairement à l'interface de cristallisation.*
 (Cas du barreau tiré suivant la direction $c+30^\circ$).



Figure 8: Section transversale d'un barreau de saphir tiré par μ -PD avec une vitesse de tirage de 3000 $\mu\text{m}/\text{min}$. Présence des bulles dans la partie centrale du barreau [6].

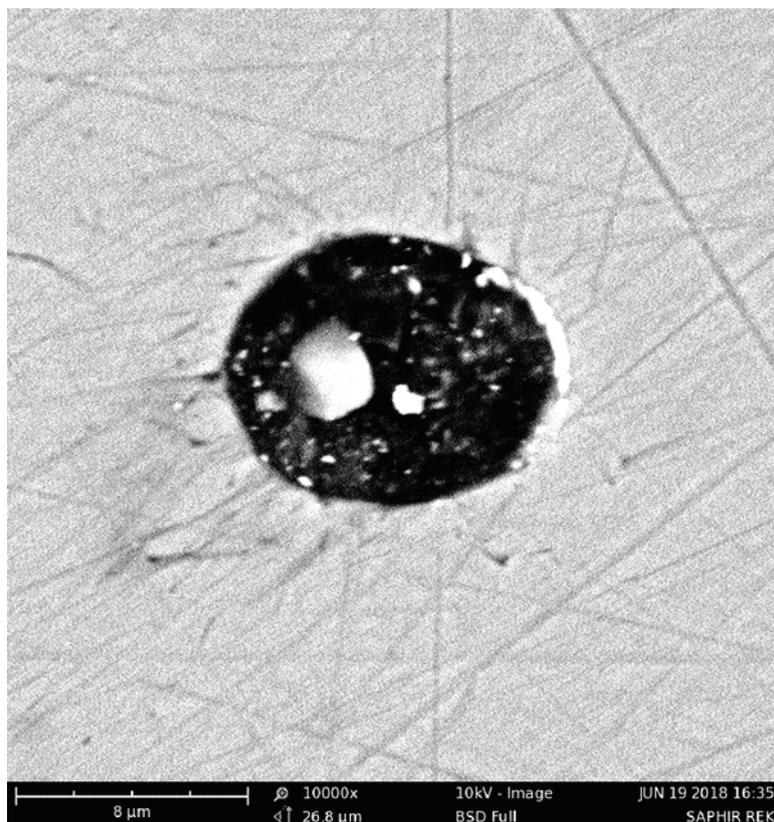


Figure 9: Image obtenue par microscopie électronique à balayage (MEB) d'une bulle isolée de diamètre d'environ $8\mu\text{m}$ sur la surface transversale d'un barreau de saphir.

II-3 Effet de l'orientation du germe

La **figure 10** présente l'évolution de la densité des bulles en fonction des zones du barreau, (début, milieu, fin), analysées longitudinalement pour quatre orientations cristallographiques différentes: axe a, axe m, axe c et axe c incliné de 30°. L'ensemble des barreaux ont été tirés avec la même vitesse de tirage (500 $\mu\text{m}/\text{min}$). Quelle que soit l'orientation du germe, nous avons observé une forte densité de bulles au début du barreau dans la partie proche de la connexion du germe au liquide. Elle diminue graduellement en se déplaçant vers la fin du barreau.

Pour les barreaux tirés suivant les axes "a", "m" et c inclinés de 30°, (**Figure 10a, 10b et 10d**), la densité des bulles correspondante au gradient thermique 40°C/mm, (after-heater à une fenêtre (1GT)), est plus importante au début du barreau et diminue vers la fin. Dans le cas d'un gradient thermique plus élevé, (55°C/mm, after-heater à trois fenêtres (3GT)), avec une distribution de température plus homogène, la quantité de bulles est relativement faible au début et augmente jusqu'à la fin. Pour ces trois directions de tirage, la deuxième configuration du gradient thermique autour du capillaire (55°C/mm), réduit considérablement le nombre de bulles. Quant au barreau tiré selon l'axe c, (**Figure 10c**), la configuration à gradient thermique élevé (3GT) autour du capillaire induit une augmentation de la quantité de bulles dans le barreau par rapport à la configuration (1GT). Pour l'ensemble des échantillons analysés, nous avons utilisé la même vitesse de tirage (500 $\mu\text{m}/\text{min}$). Pour des vitesses de tirages inférieures à 200 $\mu\text{m}/\text{min}$, quels que soient l'orientation du germe et le gradient de température, les barreaux sont exempts de bulles.

En revanche, quelle que soit la zone explorée des barreaux, (début, milieu, fin), la distribution des bulles et l'organisation des rideaux sont similaires. La **figure 11** présente des images prises au microscope optique sur les barreaux tirés suivant l'orientation de l'axe-c, avec une vitesse de tirage constante de 500 $\mu\text{m}/\text{min}$ pour les deux configurations thermiques: (1GT) et (3GT). Nous avons remarqué sur ces photos une variation de la densité des bulles sur la périphérie latérale du barreau. Les photos du haut correspondent aux tirages effectués avec un faible gradient thermique (1GT), et ceux du bas effectués avec un fort gradient thermique (3GT). Quels que soient les paramètres de croissance utilisés, 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.

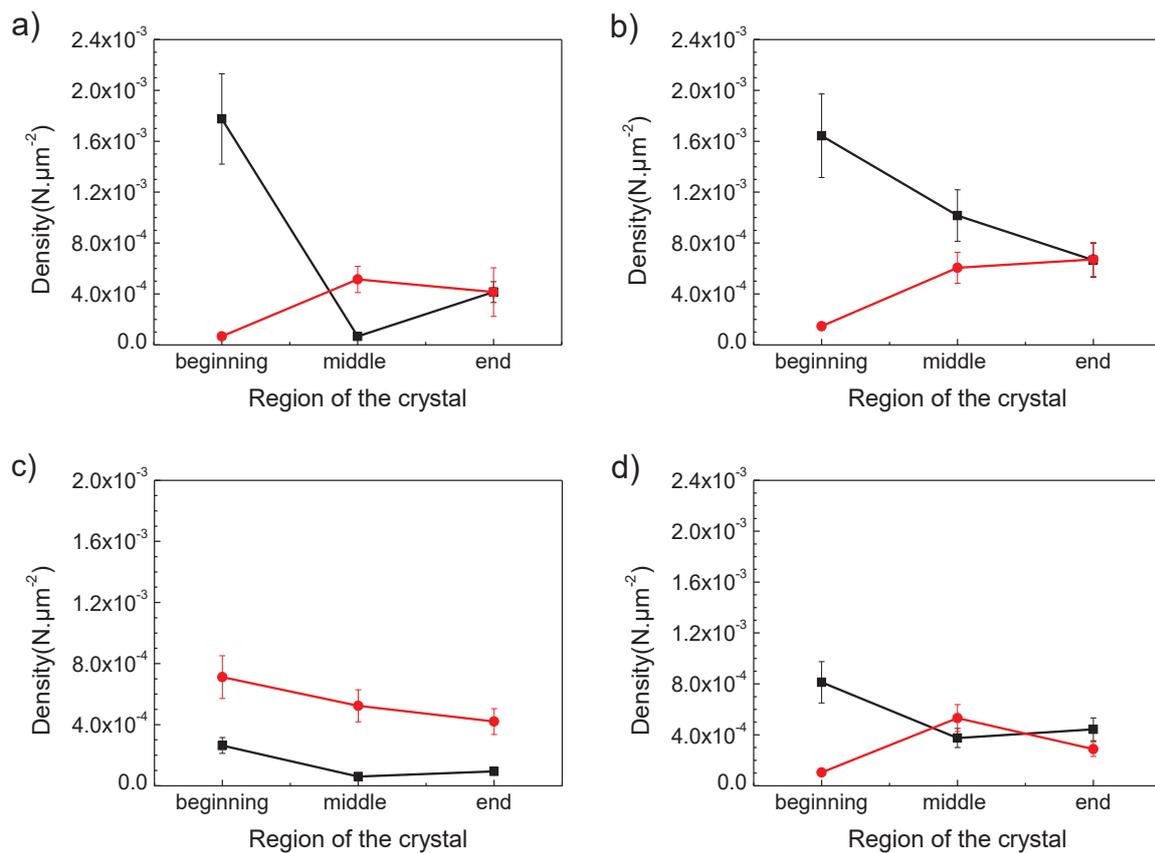


Figure 10: *Variation des densités des bulles dans la direction longitudinale des barreaux:*

(a): axe-a (b): axe-m (c): axe-c (d): axe-c incliné de 30°.

Carrés noirs: barreaux tirés avec un faible gradient thermique (1GT).

Points rouges: barreaux tirés avec un fort gradient thermique (3GT).

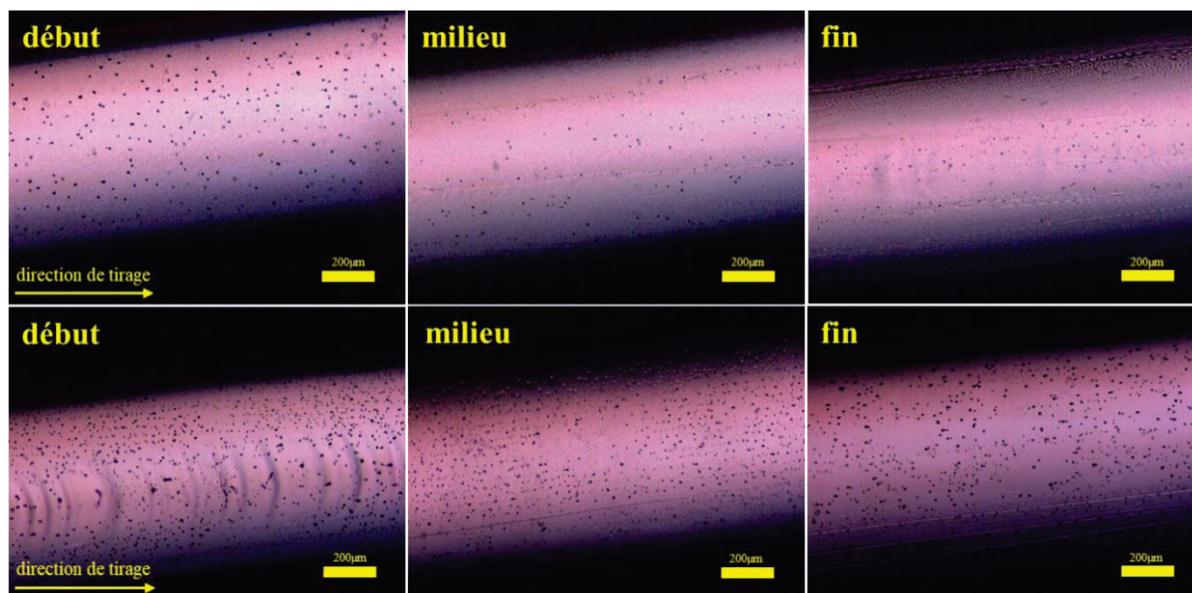


Figure 11: *Variation de la densité des bulles en fonction de la zone analysée.*

Photos du haut: configuration gradient thermiques standard (1GT).

Photos du bas: configuration gradient thermiques élevé (3GT).

Les variations des densités de bulles mesurées sur la section transversale du barreau de saphir sont moins importantes par rapport à celles mesurées sur la périphérie. La **figure 12** présente l'évolution de la densité des bulles d'un barreau tiré avec une vitesse de $500\mu\text{m}/\text{min}$, suivant l'orientation de l'axe-c décalé de 30° avec les deux configurations thermiques, (1 et 3 fenêtres au niveau de l'after-heater) et pour les trois zones du barreau explorées (début, milieu et fin). Bien que la densité de bulles reste stable, il semble néanmoins que l'utilisation d'une configuration à gradient thermique élevé autour du capillaire induit une diminution de la quantité de bulles du milieu du barreau vers ses extrémités. En moyenne, une configuration à gradient thermique élevé diminue le nombre de bulles dans le barreau. Il n'y a qu'une seule exception: pour le barreau tiré suivant l'orientation $c+30^\circ$ (**Figure 13**), la configuration d'un gradient standard (1GT) présente en moyenne une densité de bulles inférieure à celle de la configuration à gradient thermique élevé (3GT).

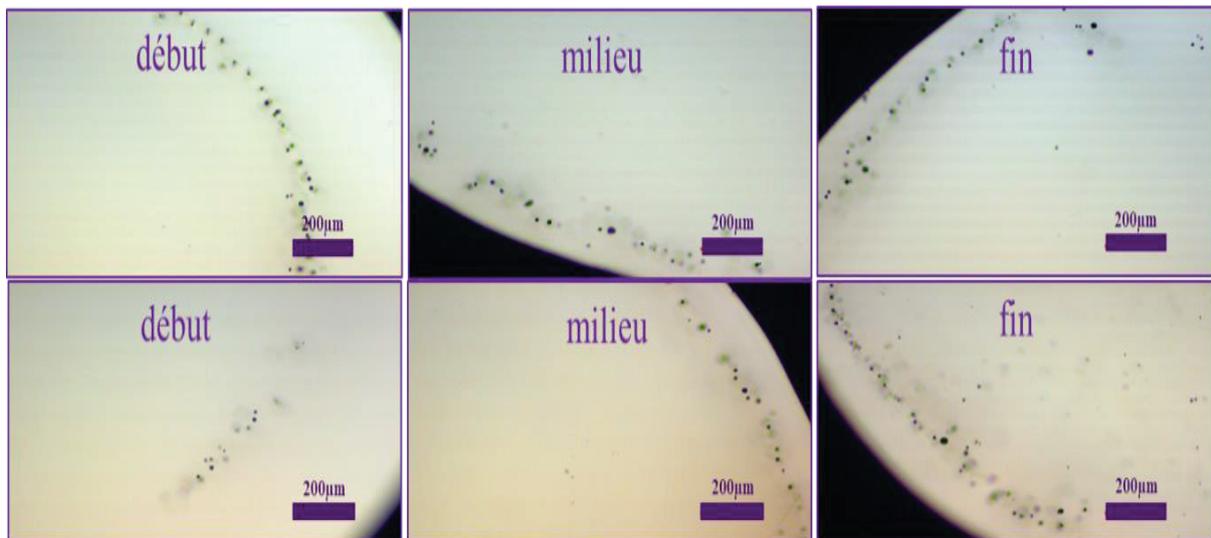


Figure 12: Evolution des bulles par microscopie optique en fonction de la zone analysée (début, milieu, fin).

Photos du haut: tirage effectué avec un faible gradient thermique (1GT).

Photos du bas: tirage effectué avec un fort gradient thermique (3GT).

($V = 500\mu\text{m}/\text{min}$).

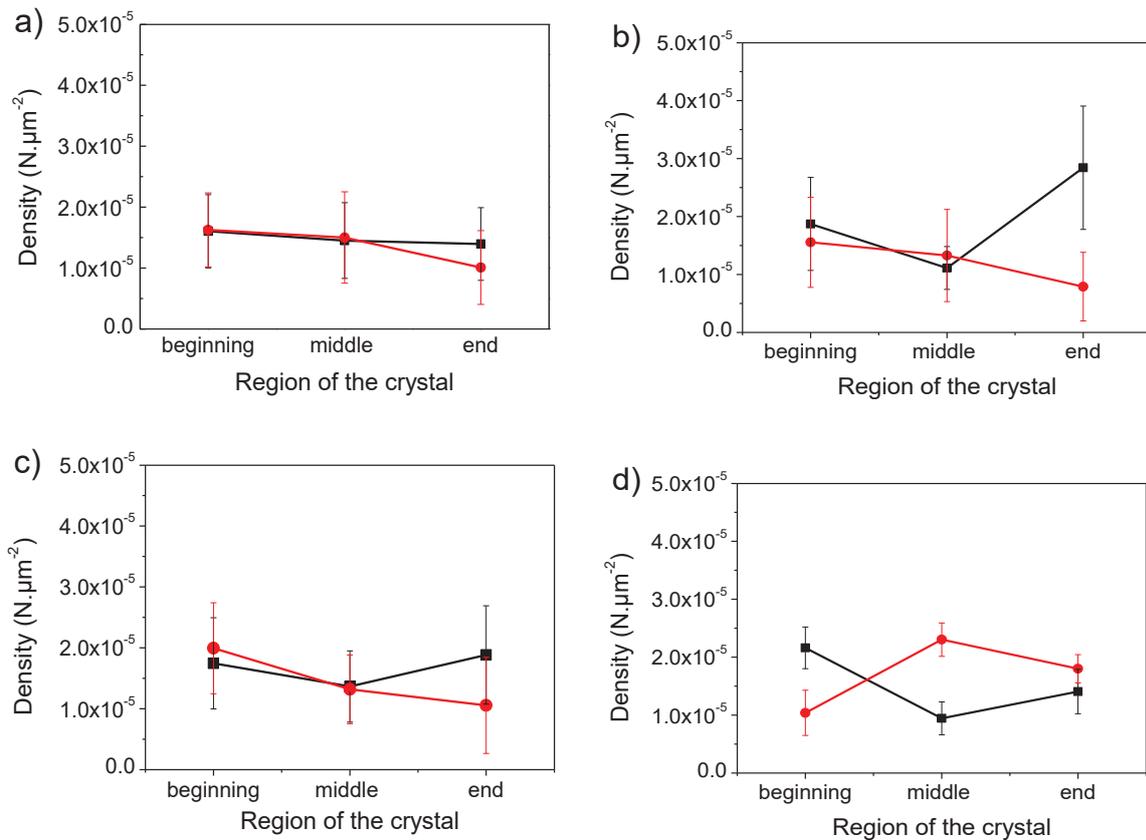


Figure 13: Densités de bulles sur les sections transversales des barreaux mesurées dans différentes régions des cristaux en fonction des orientations cristallographiques des germes:

a) axe a b) axe m c) axe c d) axe c incliné de 30°.

Carrés noirs: tirage effectué avec un faible gradient thermique (1GT).

Points rouges: tirage effectué avec un fort gradient thermique (3GT).

II-4 Effet des gradients de température

Dans le cas de la croissance cristalline à partir de l'état liquide, les gradients de température ont un effet considérable sur le régime de cristallisation et la qualité du cristal [7]. Quand il n'est pas maîtrisé, ce paramètre peut être la source de craquelure des cristaux [8] et dans quelques cas de l'endommagement des creusets. Les gradients de température présents dans les techniques μ -PD et EFG sont relativement plus élevés que ceux observés dans les méthodes Czochralski, Bridgman et Kyropoulos. La **figure 14** montre la classification des gradients de température en fonction des procédés de tirage. Plus le procédé permet d'atteindre un gradient de température à l'interface élevé, plus les vitesses de solidification admissibles sont grandes [9].

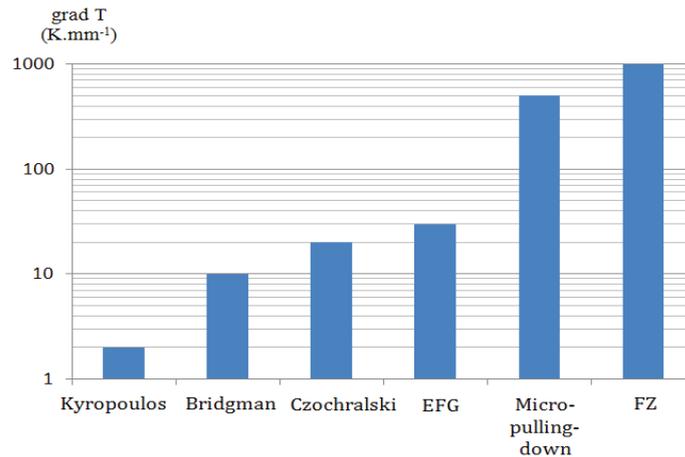


Figure 14: Gradient de température à l'interface des différents procédés utilisés pour cristalliser à partir de l'état liquide des céramiques eutectiques [9].

Dans le cas des fibres monocristallines et des barreaux tirés par μ -PD, l'impact des gradients de température est relativement faible. Les petites dimensions de la zone fondue, (de quelques microns à quelques mm), et l'utilisation d'un after-heater autour du capillaire permettent d'avoir une flexibilité dans la maîtrise et le contrôle des gradients thermiques. A notre connaissance, jusqu'à présent, il n'y a pas eu de travaux qui corroborent le lien entre la propagation des bulles dans le saphir ou d'autres cristaux aux gradients de température. Cependant, il existe quelques travaux de simulation et de modélisation qui permettent d'évaluer les gradients de température, mais ces travaux ne permettent pas de quantifier leurs impact sur la propagation des bulles [10]. Dans les **figures 15 et 16** nous représentons nos résultats expérimentaux concernant l'évolution de la densité des bulles dans les directions longitudinale et transversale pour les axes a et m en fonction des gradients de température. Ils montrent que la densité des bulles est plus faible avec une configuration à gradient thermique élevé (55 mm/min). Dans le cas du tirage avec un gradient de température de l'ordre de 40 mm/min, la cristallisation avec des vitesses de tirage élevées ($V > 600 \mu\text{m}/\text{min}$) montre une augmentation sensible de la densité des bulles [11]. Pour les faibles vitesses de tirages, ($V < 200 \mu\text{m}/\text{min}$), on n'a pas enregistré un effet prépondérant des gradients de température sur la création et la propagation des bulles. On sait que l'interface ne peut rester plane que si la vitesse de croissance est inférieure à un seuil (V_s) qui dépend du gradient de température et qui s'annule quand le gradient est nul. Pour $V > V_s$, la forme plane de l'interface est instable et il peut y avoir la formation d'une courbure ou des ondulations au niveau de l'interface de cristallisation susceptibles de piéger les bulles dans la partie perturbée du front de solidification.

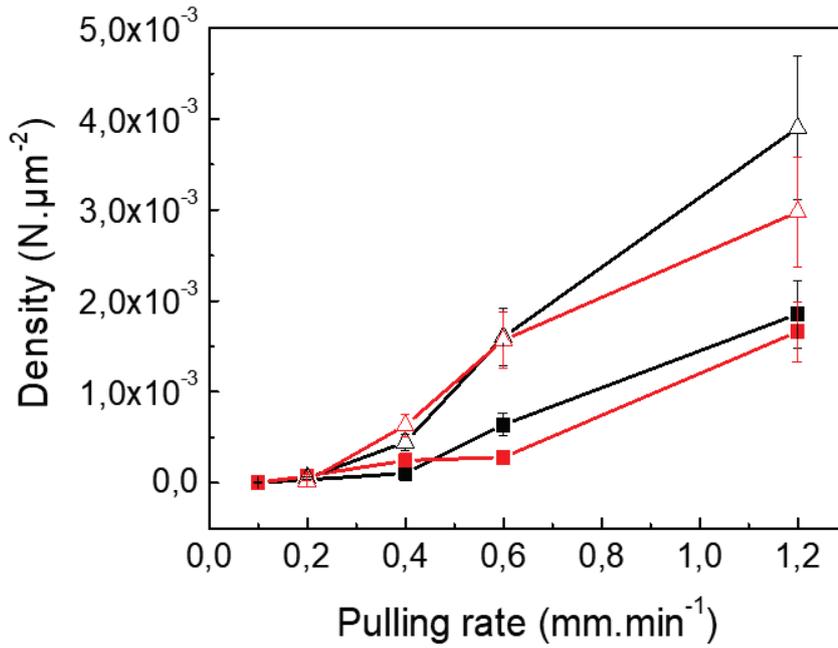


Figure15: Evolution longitudinale de la densité des bulles.

Point carré = axe a.

Point triangle = axe m.

Couleur noir = gradient thermique standard (1GT).

Couleur rouge = gradient thermique élevé (3GT).

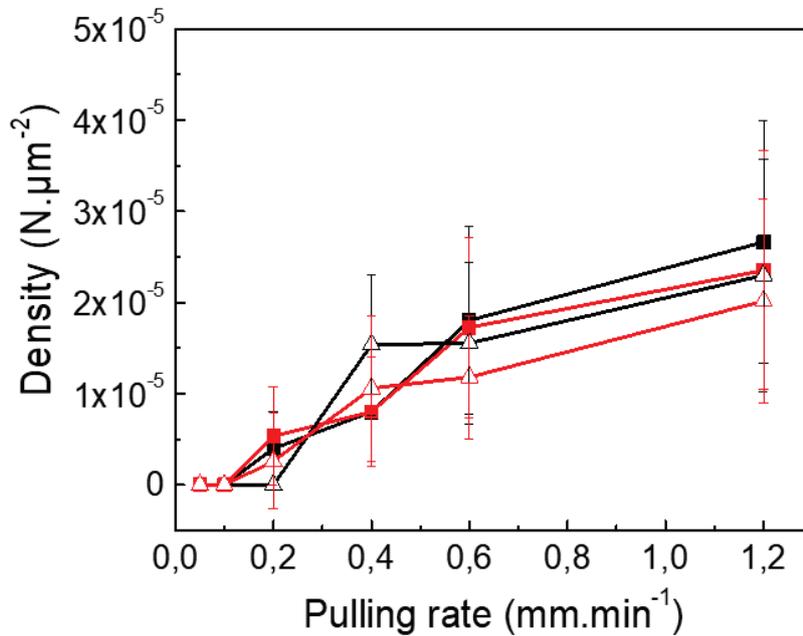


Figure 16: Evolution transversale de la densité des bulles.

Point carré = axe a.

Point triangle = axe m.

Couleur rouge = gradient thermique standard (1GT).

Couleur noir = gradient thermique élevé (3GT).

Comme le montre la **figure 17**, si l'interface solide-liquide a une forme ondulée, le gradient de température est plus fort sur les crêtes "A" qui, par conséquent, fondent et l'interface redevient plane. On peut noter sur la **figure 17** que l'interface est ondulée, et il est important de savoir si la distorsion va régresser ou être amplifiée. Nous supposons que les surfaces isothermes $T=T_1$ et $T=T_2$ sont planes. Sur l'interface, nous supposons que la température y est constante est égale à la température de fusion T_M , le gradient de température (∇T) est du côté liquide plus élevé sur les crêtes "A" que dans les vallées "B". La chaleur afflue donc sur les pointes solides et les fait fondre: le gradient de température est donc stabilisant. Dans le cas de vitesse de tirage rapide, on peut assister au phénomène de surfusion du liquide, c'est-à-dire au retard à la solidification, mais la température de la phase liquide près de l'interface reste inférieure à T_M . Le signe du gradient de température près de l'interface dans la phase liquide est donc inversé et dans ce cas l'instabilité est due à la surfusion. La maîtrise du gradient de température peut limiter la surfusion et dans ce cas elle permet de contrôler la géométrie de l'interface de cristallisation à travers le contrôle des gradients de température.

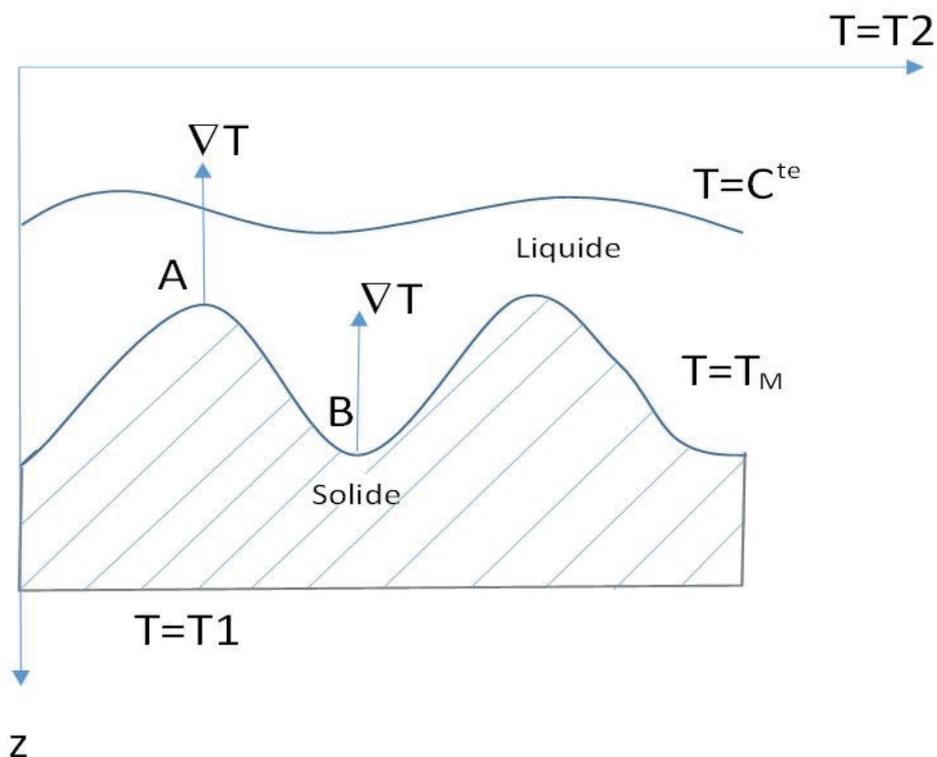
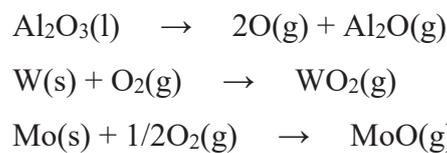


Figure 17: Effet stabilisant du gradient de température lors de la croissance cristalline directionnelle.

II-5 Effet de l'atmosphère de croissance

La composition des bulles peut dépendre de l'atmosphère de croissance dans la chambre de tirage, de la décomposition gazeuse d'une impureté ou de la matière première d'alumine. Les gaz sont généralement plus solubles dans la phase liquide que dans le solide. Assez souvent, la concentration d'un gaz dissous augmente dans le liquide pendant la cristallisation, comme n'importe quel soluté dissous avec un coefficient de ségrégation inférieur à l'unité. Quand la concentration de gaz devient suffisamment élevée, une bulle de gaz peut nucléer. Après cette phase, les bulles coalescent et se déplacent, et elles peuvent être attirées et incorporées dans le cristal, ou bien elles resteront dans le liquide, étant rejetées par l'interface de cristallisation. Le dosage chimique de la bulle et les analyses par spectroscopie de masse n'ont pas mis en évidence la présence de gaz d'argon dans le cristal et au voisinage de la bulle. Dans notre cas, on utilise un débit de gaz d'argon relativement faible pour assurer la protection du creuset d'iridium de l'oxydation. En revanche, dans le cas de l'utilisation de creuset en Mo et W, les réactions chimiques avec les produits de décomposition de l'alumine (Al_2O_3) sont susceptibles de donner des espèces gazeuses de composition WO_2 , MoO [12] qui seront piégées dans le saphir sous forme de bulles gazeuses. Les principales réactions de vaporisation sont:

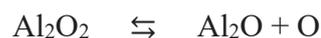
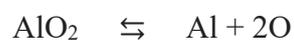
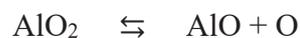
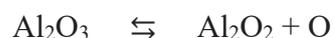


Ce phénomène ne correspond pas à nos conditions expérimentales et dans nos conditions de tirage, l'impact du gaz d'argon sur les bulles observées est négligeable.

II-6 Effet de la matière première

La formation d'une bulle, d'un pore ou d'une inclusion est liée à la déviation de la composition stœchiométrique de l'alumine (Al_2O_3). Quand la composition varie par rapport à la stœchiométrie Al_2O_3 , des phases secondaires sous formes de microparticules ou des précipités apparaissent dans le cristal. Un appauvrissement en oxygène provoque l'apparition de lacunes d' O_2 et un enrichissement en aluminium (Al). Les bulles peuvent surgir dans le cas de saphir avec des densités de lacunes d' O_2 élevées.

Quelles que soit l'orientation du cristal et la vitesse de tirage, nous avons toujours utilisé le même type de creuset (Ir), les mêmes matières premières (Al_2O_3) et la même atmosphère de croissance (Ar). Dans le cas de l'utilisation de creusets en molybdène (Mo) ou en tungstène (W), il est possible que des bulles et des inclusions se forment. Contrairement à notre cas, bien souvent ces dernières sont disposées de manière aléatoire et mal ordonnée. De plus, sous une atmosphère interne d'argon gazeux, le creuset d'iridium est stable et nous n'avons pas enregistré de variation de masse du creuset après chaque opération de tirage. Il est possible que la formation et la répartition des bulles soient fortement influencées par la forme du capillaire et l'écoulement hydrodynamique de la masse fondue sur les lèvres de la surface du capillaire. Le flux de fusion saturé en gaz entre en collision les uns avec les autres au niveau du capillaire. Dans une telle configuration, la micro-turbulence peut être observée dans la zone de collision et les bulles peuvent atteindre rapidement la taille critique, puis capturées par l'interface de cristallisation suivie par l'incorporation dans le cristal. Si au cours du processus de cristallisation, une évaporation se produit, le rôle de l'atmosphère de cristallisation est de limiter le taux d'évaporation dans les mêmes conditions, (dans le cas de l'argon, il limite l'évaporation intensive de la matière première d'alumine). Cependant, l'évaporation de la masse fondue, si elle existe, est liée aux diverses interactions chimiques dans le liquide. Le mécanisme de ce phénomène peut être associé à l'adsorption de l'argon par la surface de la masse fondue (liquide). Malgré la simplicité chimique de l'oxyde d'aluminium, la masse fondue d' Al_2O_3 contient des ions complexes de: (AlO^+), (AlO_2^-), (Al_2O^+), (Al_2O_2^+), (Al^+) et (O^-) [5]. La dissociation de la masse fondue peut impliquer différentes réactions chimiques:



Pendant la croissance cristalline du saphir, à haute température de fusion (2050°C), l'évaporation primaire d' Al^+ peut entraîner une perturbation de la stœchiométrie de l'alumine fondue et, par conséquent provoquer la création d'une bulle et son incorporation à travers l'interface de cristallisation [2]. Assez souvent, la matière première d'alumine en fonction du fournisseur est susceptible de contenir des impuretés de quelques ppm difficiles à doser chimiquement. Nous avons déjà montré que la présence de phases secondaires et des impuretés

peuvent être captées par l'interface de cristallisation et se trouver par la suite dans le cristal [11]. Dans le but d'analyser la composition de la bulle, nous avons réalisé un dosage chimique par la technique LIBS. Pour effectuer le dosage chimique d'une bulle par LIBS, le laser est focalisé sur la surface juste au-dessus de la bulle. Pour chaque mesure, une séquence de 100 coups de laser a été tirée au même endroit. Ce nombre de tirs permet d'ablater et de caractériser la zone du matériau jusqu'à la bulle, de la percer et de caractériser la bulle, puis de continuer à ablater et caractériser la région au voisinage de la bulle comme mentionné ci-dessous (**Figure 18**). Ainsi, l'analyse de ces bulles à l'aide du LIBS a montré la présence de certaines impuretés chimiques.

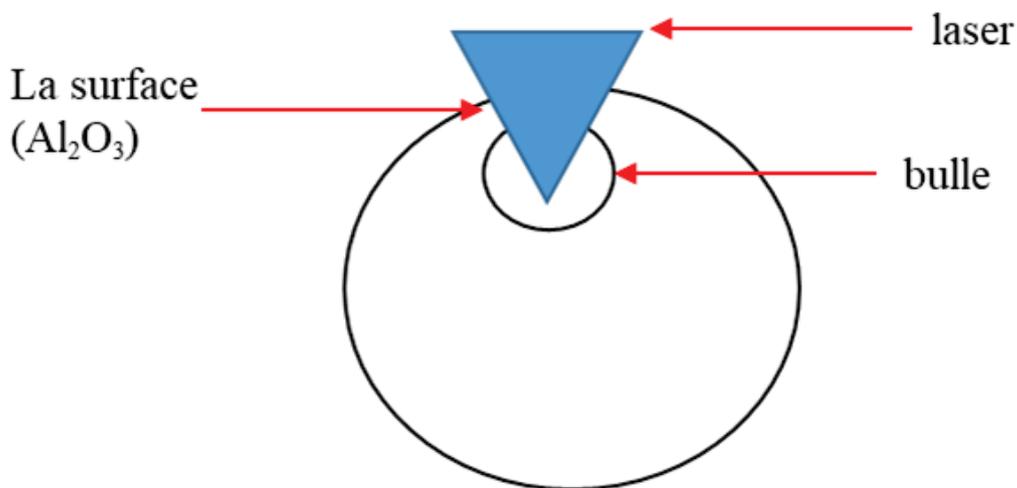


Figure 18: Schéma illustrant la méthode d'analyse d'une bulle par LIBS.

La **figure 19** montre que la quantité d'impuretés est plus importante dans la bulle que dans le reste du matériau, (au dessus et en dessous de la bulle). La matière première d'alumine (Al_2O_3) est connue pour contenir des impuretés de type: Ca, Mg, Si, de concentration de quelque ppm [2]. En raison de leur faible concentration dans le cristal, il est très difficile de les quantifier par une analyse chimique (GDMS, ICP). Par conséquent, ces impuretés étrangères comme Ca, Mg, Si, Cu peuvent participer à la formation de la bulle. Par contre, dans le cas d'un barreau exempt de bulles, (**Figure 19c**), nous n'avons pas enregistré un signal significatif qui correspondrait à la présence d'impuretés. Nous pensons que la raison principale de la présence de ces bulles est très probablement liée à la décomposition chimique de l'alumine fondue et à la présence d'espèces chimiques étrangères. Ces impuretés pénètrent dans le cristal à partir de la matière première d'alumine de départ.

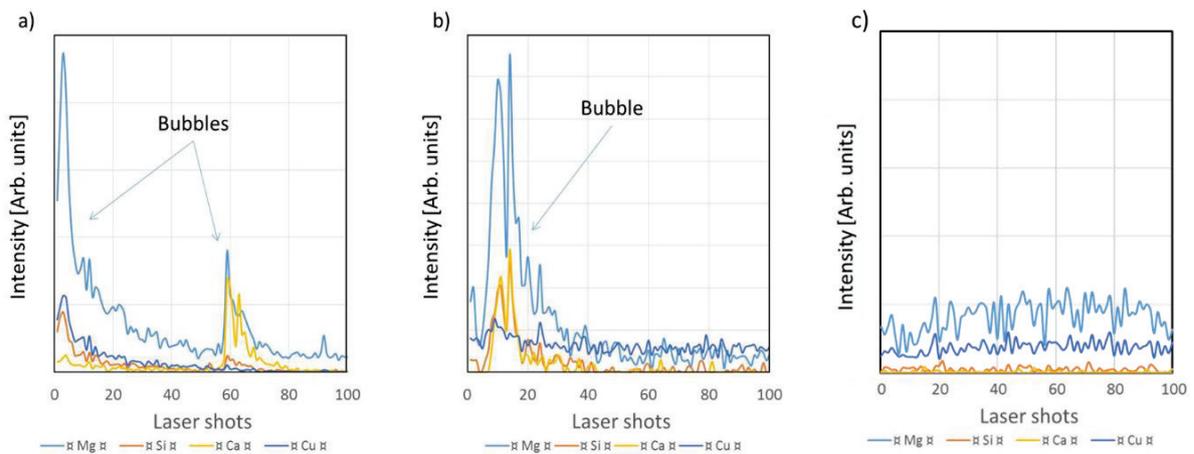


Figure 19: Analyse chimique d'une bulle par LIBS.

- a) *une bulle juste sous la surface et une deuxième plus profonde.*
- b) *une seule bulle sous la surface.*
- c) *une région sans bulle.*

II-7 Conclusion

Ces résultats ont montré l'impact de la vitesse de tirage, l'orientation cristallographique du germe et les gradients de température sur la propagation des bulles dans le cristal. A notre connaissance, dans le cas de la cristallisation du saphir, la prise en compte de ces paramètres n'a jamais été abordée du point de vue quantitatif par d'autres auteurs. Nous avons montré qu'une cristallisation en régime stationnaire, correspondante à une interface plane, est indispensable pour limiter la propagation des bulles. En revanche, la perturbation du front de cristallisation génère et facilite la propagation des bulles dans le cristal. Il est très important de maîtriser la température au niveau de l'interface de cristallisation pour avoir dans la zone fondue des températures qui ne sont pas très élevées par rapport à la température de fusion du saphir. Certes, dans le cas de la micro-pulling down on a une zone fondue de petite dimension, mais la complexité des phénomènes d'ordre thermique ou de transport de matière pouvant se produire dans le liquide, lors du tirage tient pour l'essentiel au mode de chauffage particulier mis en œuvre. Le creuset joue en effet le rôle d'élément chauffant du dispositif. Le liquide est nécessairement plus chaud au contact des parois des creusets que dans la partie du capillaire. Ce dernier est donc le siège d'importants gradients thermiques qui engendrent des courants de convection dans le liquide qu'il est important de maîtriser à travers le contrôle de la thermique autour du creuset et dans la zone fondue au niveau du capillaire. L'obtention d'une interface

plane permet de minimiser la formation de bulles. Cela suppose la maîtrise des mouvements de convection naturels et forcés dans la zone fondue. Les bulles quand elles sont formées, elles peuvent être des catalyseurs d'impuretés. Les espèces chimiques étrangères se condensent (s'agrègent) autour de la bulle d'où l'intérêt de faire croître du saphir à partir d'une matière première de haute pureté (> 99,9999%). Le paramètre le plus important qui influence la densité et la distribution des bulles est la vitesse de tirage. Elle est très importante pour la maîtrise du procédé et surtout du point de vue économique. Une vitesse de tirage élevée est préférable, mais l'accélération est susceptible d'augmenter la densité des bulles et de dégrader par la suite les propriétés mécaniques et optiques du cristal. Pour des vitesses de tirage faibles, (V inférieure à $200 \mu\text{m}/\text{min}$), il n'y a pas de bulles. Pour des vitesses de tirage ($200 < V < 1200 \mu\text{m}/\text{min}$) on enregistre un seul rideau de bulles à la périphérie du cristal. Dans cet intervalle de vitesse de tirage, quels que soient les gradients de températures et les directions de tirage, (orientation du germe), la distribution des bulles est ordonnée dans un hexagone dont les intersections des arrêtes sont perpendiculaires aux axes cristallographiques (**Figure 20**).

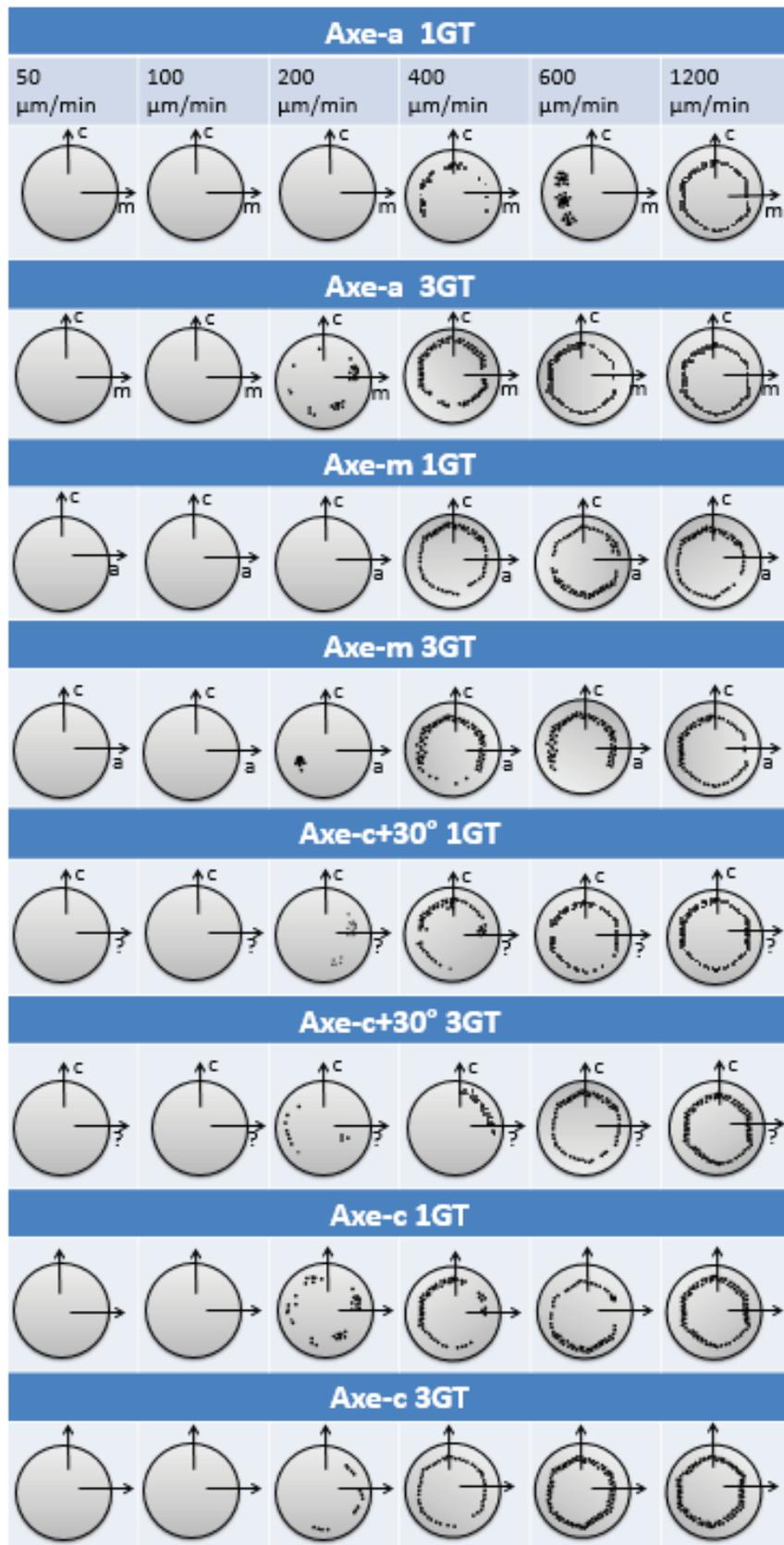


Figure 20: *Distribution des bulles en fonction des vitesses de tirage, des orientations cristallographiques des germes et des gradients thermiques (1GT et 3GT).*

III- Evaluation des contraintes dans les barreaux de saphir par spectroscopie Raman

III-1 Introduction

L'objectif de ce travail est de déterminer les contraintes dans les barreaux de saphir tirés par la technique micro-pulling-down en fonction des différents paramètres de tirage. L'évaluation précise des très faibles contraintes résiduelles et leur répartition dans un saphir de grande dimension n'est pas actuellement possible. Deux méthodes ont été testées afin de les déterminer dans le saphir massif:

** la position des raies d'émission de luminescence R_1 et R_2 des ions Cr^{3+} , toujours présents en très faible concentration dans le saphir

** la position des raies de diffusion Raman

Que ce soit sur la position des raies d'émission du Cr^{3+} ou le décalage des raies de diffusion Raman, ces techniques ont surtout été utilisées pour évaluer les contraintes exercées sur les saphirs et non pas pour évaluer leurs contraintes internes [3, 4]. L'observation des contraintes internes dans un saphir massif est difficile en raison des très faibles décalages de la position des raies en présence d'un champ de contrainte mis en jeu par ces phénomènes de luminescence ou de diffusion Raman.

Dans la bibliographie, la dépendance du spectre Raman du saphir $\alpha-Al_2O_3$ au stress a été rapportée. En effet, dans la littérature une évaluation quantitative des éléments du tenseur Raman du saphir n'a été publiée que récemment [15]. En l'absence de telles informations quantitatives, la dépendance de la position d'une bande Raman à l'orientation cristallographique ne peut être séparée de l'effet des contraintes.

Le but de cette étude est de calculer les contraintes thermiques résiduelles résultant des effets de la dilatation thermique anisotrope dans le saphir non dopé en utilisant la spectroscopie Raman. Cette technique est connue pour sa sensibilité aux déformations du matériau liées à la présence des contraintes qui induisent un décalage des pics Raman permettant ainsi de définir le tenseur de déformation du matériau. Le saphir présente deux modes de vibration des phonons qui dépendent de l'orientation cristallographique (**Figure 21**) et des positions des différents pics Raman qui dépendent eux-mêmes des déformations de la maille et de la nature du matériau [16]:

** Le mode A_{1g} (417 et 645 cm^{-1}). Ces deux bandes donnent les éléments diagonaux de la matrice de déformation.

** Le mode E_g (380, 430, 450, 580, et 751 cm^{-1}). Il donne tous les autres éléments de la matrice de déformation de l'alumine [17] [18].

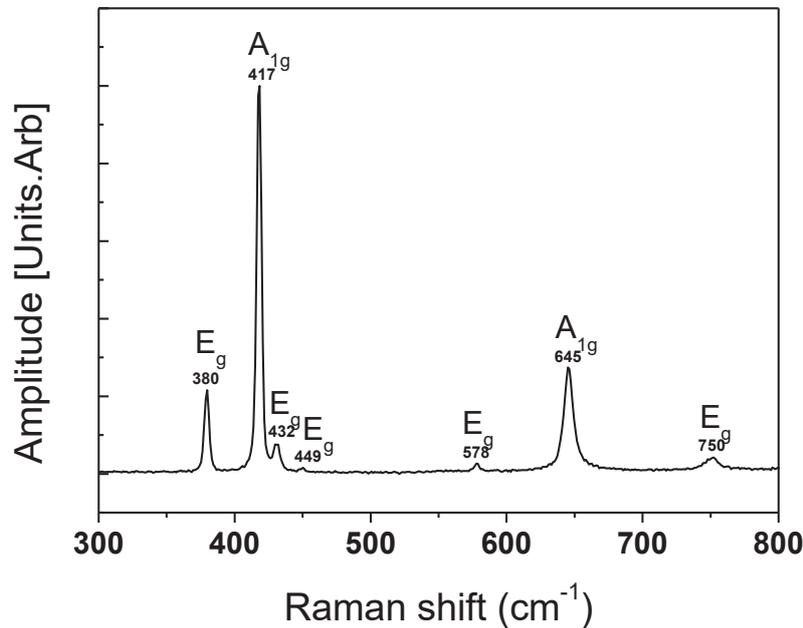


Figure 21: *Spectre Raman mesuré sur un barreau de saphir tiré avec une vitesse de tirage constante ($V=500\mu\text{m}/\text{min}$) en utilisant la configuration qui induit un fort gradient thermique (after-heater à trois fenêtres) et l'orientation du germe l'axe "m". (Mesures parallèles à l'axe de croissance).*

Afin d'évaluer l'effet des paramètres de croissance cristalline du saphir, (vitesse de tirage et gradient thermique), sur la déformation résiduelle des barreaux de saphir tirés par la technique μ -PD selon les quatre orientations cristallographiques, (axe-a, axe-m, axe-c et axe-c+30°), nous avons commencé par une étude préliminaire qui a consisté à suivre le décalage de la bande à 417 cm^{-1} (mode A_{1g}) qui présente un bon indicateur. Sachant que le mode A_{1g} est le principal pic du spectre Raman du saphir que l'on peut observer pour toutes les directions. De plus, sa position est facile à déterminer par un simple fit Lorentzien [19]. Des études précédentes ont utilisé ce phénomène dans le but d'étudier la déformation résiduelle dans le saphir induite par une déformation [20], une pression externe [18] ou une inclusion [14]. Dans le cadre de ce travail de thèse, nous présentons les premiers résultats dans le calcul des contraintes à partir de la détermination des éléments de déformation parallèle et perpendiculaire (ϵ_{xx} , ϵ_{yy} et ϵ_{zz}) du tenseur de déformation.

III-2 Mesures Raman

Afin d'obtenir l'ensemble des modes de vibration Raman du saphir, nous avons réalisé les mesures pour les directions cristallographiques retenues: axe-a, axe-m, axe-c et axe-c tilté de 30°), dans les directions perpendiculaire et parallèle à l'axe de croissance des barreaux de saphir. Les spectres Raman ont été également déterminés pour différentes positions dans les barreaux et pour différentes vitesses de tirage.

La **figure 22** donne les spectres obtenus suivant l'axe-a [$11\bar{2}0$], déterminés perpendiculairement et parallèlement à la direction de croissance et correspondent donc aux spectres Raman du saphir selon l'axe-c [0001]. L'intensité des modes Raman dépend fortement de l'orientation cristallographique, ceci expliquant l'apparition et la disparition de certains modes. C'est le cas par exemple du mode A_{1g} 645 cm^{-1} qui disparaît dans le spectre pris perpendiculairement à l'axe-a (**Figure 22a**), qui par la suite apparaît sur le spectre pris le long de l'axe de tirage (**Figure 22b**). Nous avons également enregistré une bande à 480 cm^{-1} (**Figure 22a**) prise sur la section transversale du cylindre du saphir. Ce mode inhabituel du spectre du corindon, correspond aux résidus de la silice colloïdale utilisée pour le polissage des échantillons [20] que l'on a pu retirer par un simple nettoyage au laboratoire en utilisant de l'éthanol. Dans quelque cas, ce mode constitue une ambiguïté dans les interprétations du spectre Raman et certains auteurs l'ont même interprété comme une raie inconnue liée à des perturbations cristallographiques dans le saphir.

On a constaté qu'en fonction des orientations cristallographiques, les rapports de l'intensité des différents pics de diffusion des modes Raman variaient. On a constaté également qu'il n'y avait pas de variation de la position des pics en fonction des vitesses de tirage, par contre la position des pics de diffusion Raman était légèrement décalée.

La **figure 23** représente les spectres obtenus pour un barreau de saphir tiré selon l'axe-c-[0001]. Ces spectres ont été mesurés perpendiculairement et parallèlement à l'axe de croissance et ils correspondent aux spectres Raman du saphir suivant l'axe a-[$11\bar{2}0$] ou m-[$10\bar{1}0$]. La légère déviation de la ligne de base est probablement due à la diffusion dans le cristal.

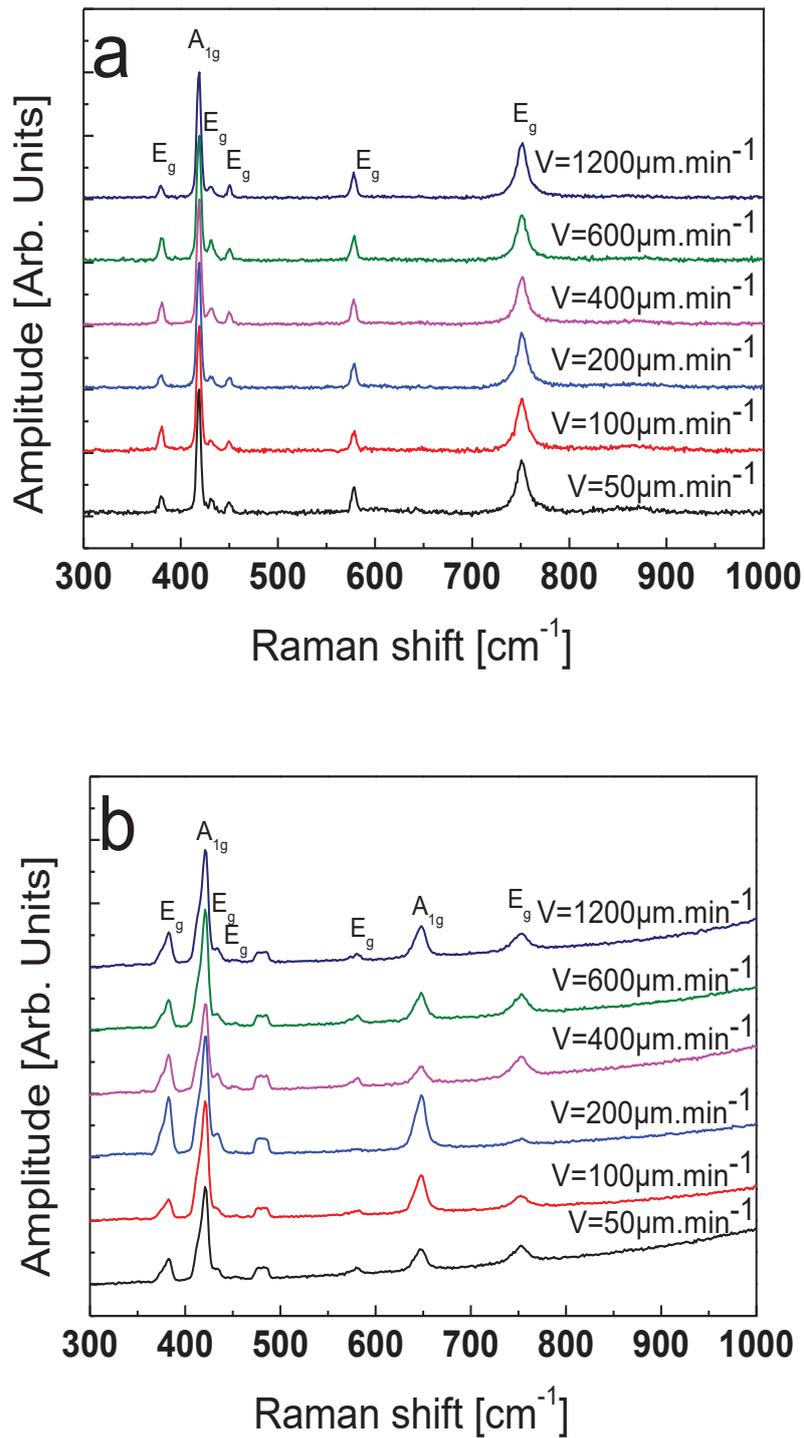


Figure 22: Spectre Raman mesuré sur des barreaux de saphir tirés avec différentes vitesses de tirage en utilisant la configuration standard du gradient thermique (IGT) et l'orientation du germe l'axe "a".

- a) Perpendiculairement à l'axe de croissance.
- b) Parallèlement à l'axe de croissance.

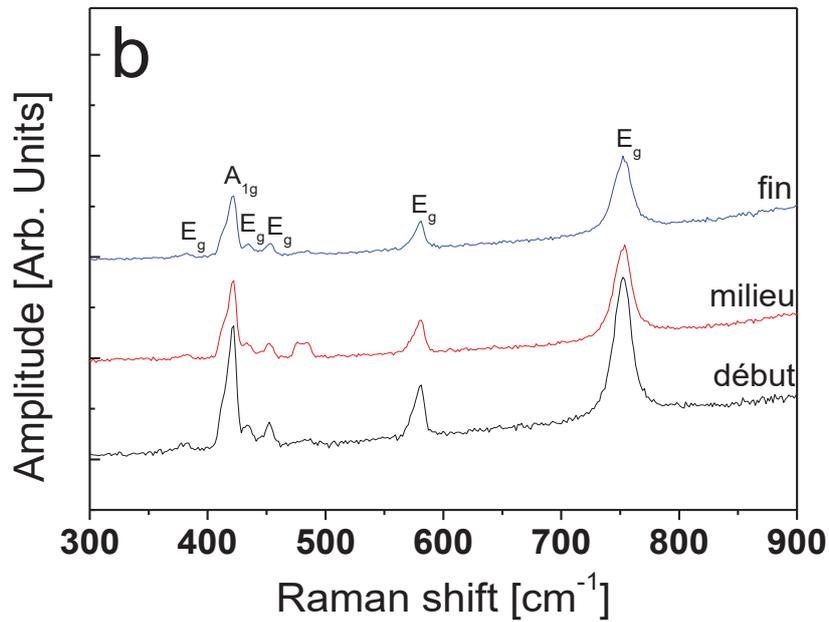
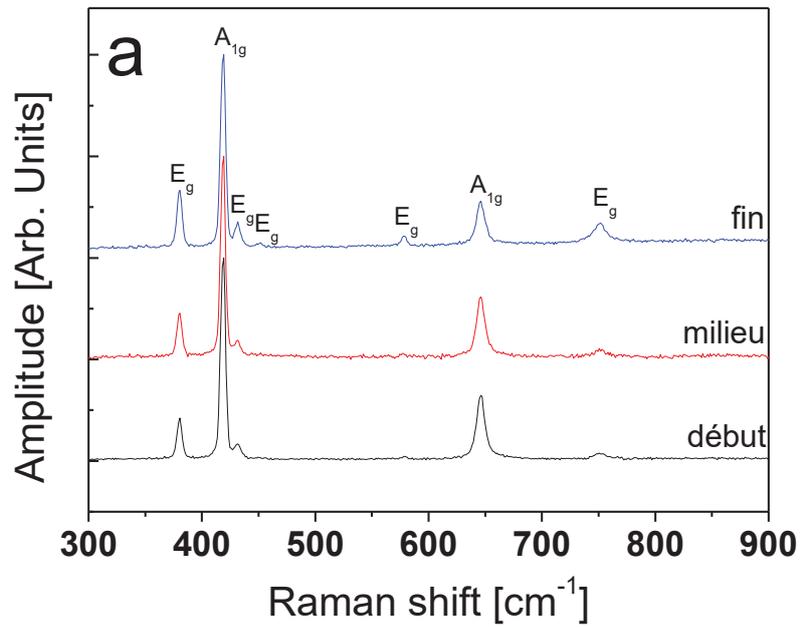


Figure 23: Spectres Raman mesurés sur différentes régions du barreau de saphir (début, milieu et fin) le long de l'axe c , tiré avec une vitesse de tirage constante ($V=500\mu\text{m}/\text{min}$), et avec la configuration d'un fort gradient thermique (3GT).

- a) Perpendiculairement à l'axe de croissance.
- b) Parallèlement à l'axe de croissance.

III-2.1 Etude préliminaire de la distribution des contraintes dans les barreaux de saphir

Dans une première approximation, nous avons étudié la variation des positions des pics à 417cm^{-1} en fonction des paramètres de tirage. Les positions des pics du mode A_{1g} ont été déterminées au début, au milieu et à la fin du barreau (**Figure 24**). Aucune variation significative de la position du pic en fonction de la région sur les barreaux n'a été observée. Cela signifie que les déformations dans les barreaux sont constantes du début à la fin.

De même, les mesures en fonction de la configuration du gradient thermique autour du capillaire n'ont pas présenté de variations significatives. L'augmentation du gradient thermique correspondant à une distribution homogène de la température autour du capillaire n'a pas induit une modification de la déformation dans les barreaux.

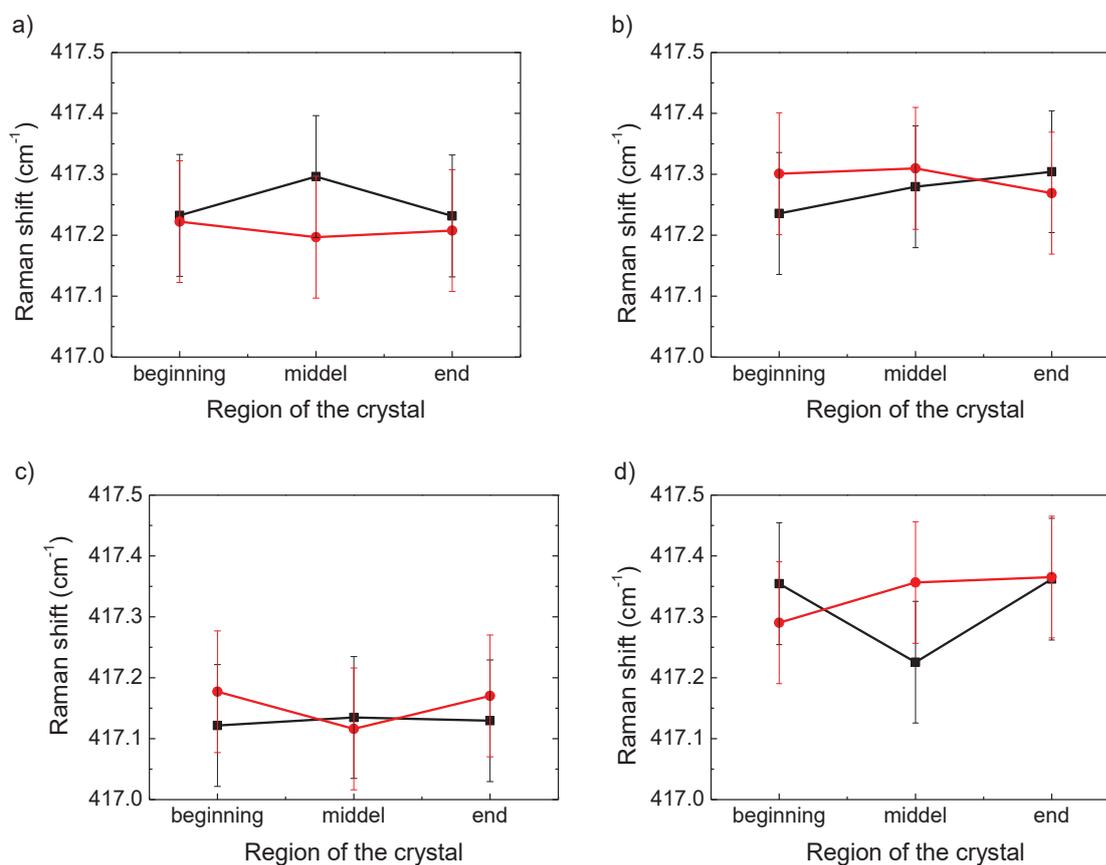


Figure 24: Positions du mode A_{1g} autour de 417 cm^{-1} en fonction de la zone explorée du barreau (début, milieu et fin).

a) axe-a b) axe-m c) axe-c d) axe-c incliné de 30° .

En noir: mesures réalisées sur un barreau tiré avec la configuration (1GT).

En rouge: mesures réalisées sur un barreau tiré avec la configuration (3GT).

En revanche, en fonction de l'orientation du germe, on observe une importante variation des positions des pics du mode A_{1g} (**Figure 25**). Le barreau tiré suivant l'axe "c" induit le moins de déformation, alors que le tirage d'un barreau cristallisé selon l'axe "c" décalé de 30° induit plus de déformations que les autres orientations cristallographiques.

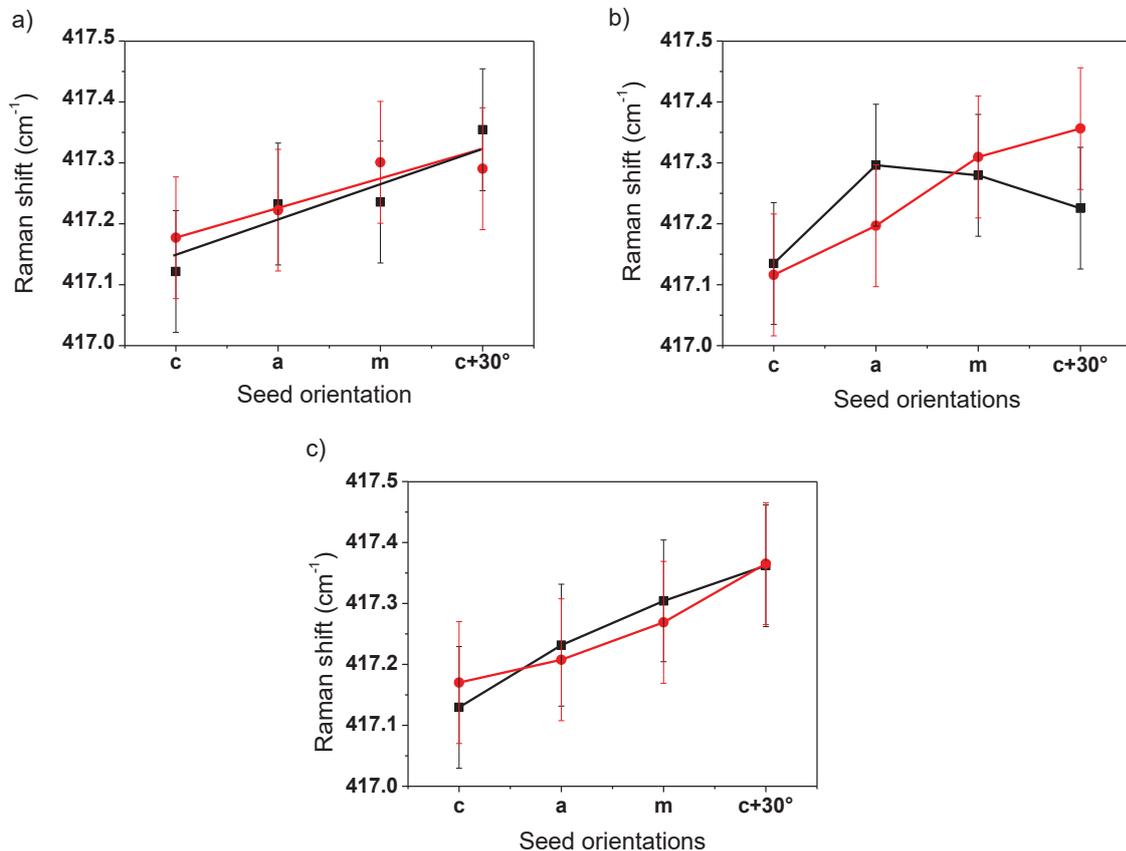


Figure 25: Positions du mode A_{1g} autour de 417 cm^{-1} en fonction de l'orientation du germe.

(a) au début (b) au milieu (c) à l'extrémité du barreau.

En noir: mesures réalisées sur les barreaux tirés avec la configuration (1GT).

En rouge: mesures réalisées sur les barreaux tirés avec la configuration (3GT).

Les contraintes résiduelles dans les barreaux de saphir semblent être liées aux plans de glissement au niveau de la structure cristalline (**Figure 26**). Dans le plan "c", le saphir présente des systèmes de glissement basal prépondérant: trois systèmes équivalents de la direction de glissement $[1\bar{2}10]$ et trois systèmes équivalents de la direction de glissements $[10\bar{1}0]$. Dans le plan "a", le saphir présente trois systèmes de glissements prismatiques équivalents de la direction de glissement $[10\bar{1}0]$ et trois systèmes de glissement prismatiques avec des plans équivalents inclinés de la direction de glissement $[10\bar{1}2]$. Dans le plan "m", le saphir présente trois systèmes de glissement prismatiques équivalents de la direction de

glissement $[1\bar{2}10]$. Ainsi, en fonction de l'orientation, il y a six systèmes de glissement sur le plan "c", trois plus trois inclinés sur un plan et trois sur le plan "m"[21]. Ces systèmes de glissement ont une influence sur la déformation résiduelle du saphir [22]. Ils peuvent induire une réduction de la déformation résiduelle dans le saphir qui permet facilement de relaxer les contraintes au détriment de la qualité cristalline.

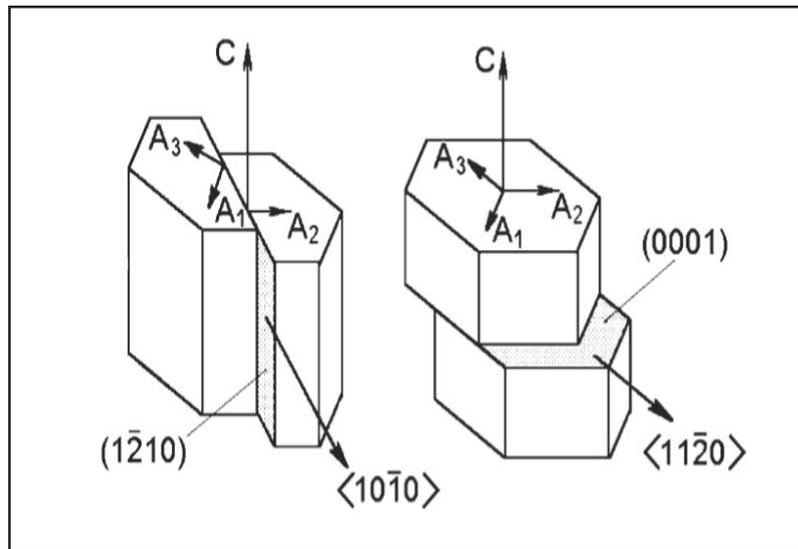


Figure 26: Schéma des systèmes de glissement prismatique et basal dans le saphir [21].

a) Effet du procédé de tirage sur la distribution des contraintes dans les barreaux de saphir

Dans cette étude, nous avons comparé les positions du mode A_{1g} 417cm^{-1} de nos barreaux de saphir cristallisés par μ -PD avec d'autres saphir massifs cristallisés par les techniques de Czochralski (Cz) et de Verneuil, (**Figure 27**), fabriqués à partir de la même matière première que nous avons utilisée. Les cristaux de saphir cristallisés par la technique de Czochralski ont été réalisés par l'équipe de luminescence à l'ILM (**Figure 28**) et les paramètres de croissance ont été précédemment détaillés par Li et al [1] [23]. Les cristaux de saphir issus de la technique de fusion à flamme de Verneuil (**Figure 29**) nous ont été fournis par la société RSA le Rubis [24].

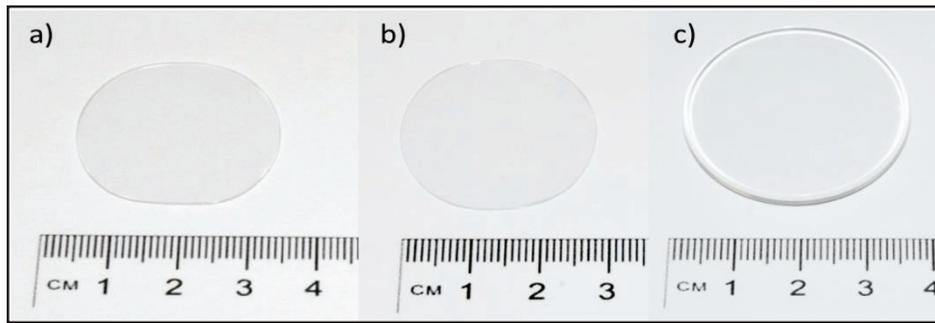


Figure 27: *Wafers de saphir préparés à partir de lingots tirés par les méthodes Czochralski (a,b) et Verneuil (c).*

(a) Saphir tiré par la technique de Czochralski en utilisant un germe orienté le long de l'axe-a [$11\bar{2}0$].

(b) Saphir tiré par la technique de Czochralski en utilisant un germe orienté le long de l'axe-r [$10\bar{1}2$].

(c) Saphir tiré par la technique de Verneuil.

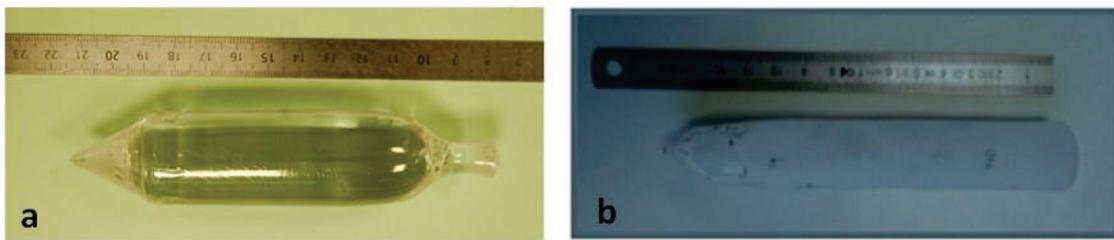


Figure 28: *Lingots de saphir utilisés dans la présente étude.*

(a) lingot de saphir cristallisé à l'ILM par la méthode Czochralski.

(b) lingot cristallisé chez RSA par la méthode Verneuil.

Il est bien connu que le saphir cristallisé par la technique de Verneuil présente une importante déformation interne. Ce saphir est généralement recuit avant d'être coupé et poli pour son utilisation finale qui est généralement la fabrication de verres de montre pour l'industrie de la joaillerie. Bien que recuit, ce saphir présente cependant le plus important décalage du mode A_{1g} . On constate que les barreaux obtenus par la technique μ -PD présentaient moins de déformation que le saphir cristallisé par les techniques de Verneuil ou de Czochralski. La technique de Czochralski est utilisée pour obtenir un saphir de haute qualité, en particulier pour des applications laser [13, 15]. Ce résultat confirme la haute qualité du saphir obtenu par la technique μ -PD, en particulier le faible niveau de contraintes internes (**Figure 29**).

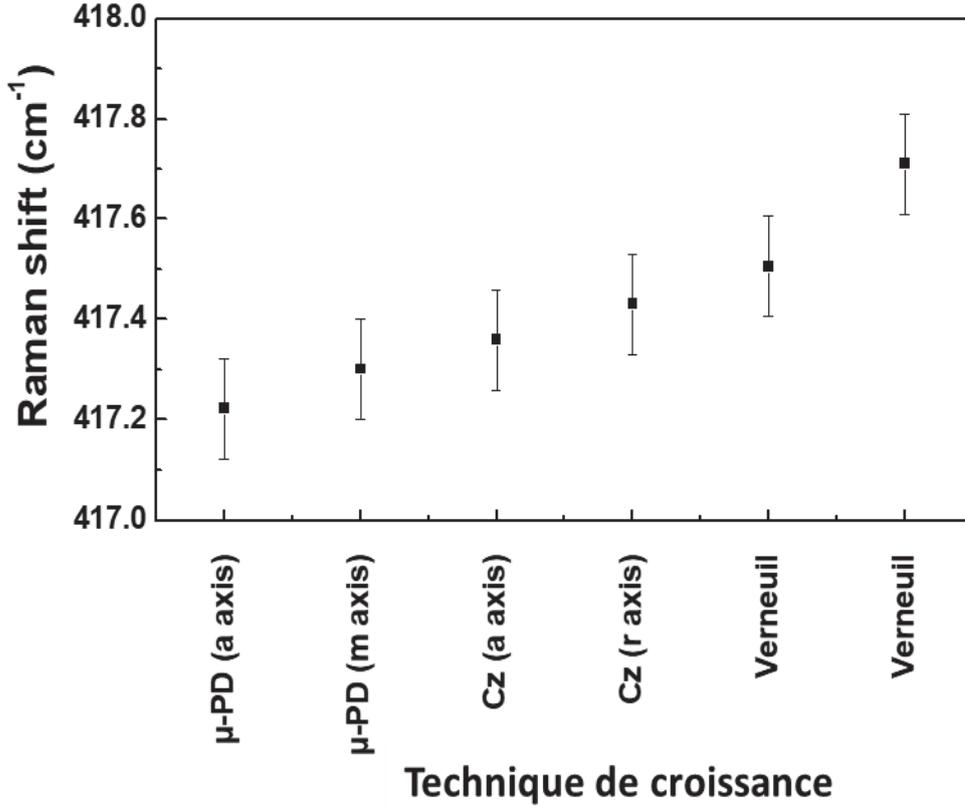


Figure 29: Comparaison des positions des modes A_{1g} autour de 417 cm^{-1} en fonction de la technique de croissance cristalline et de l'orientation du germe.

III-2-2 Quantification des contraintes internes dans les barreaux de saphir

Lorsqu'on applique une contrainte, le champ cristallin auquel est soumis le saphir est modifié du fait du déplacement des ions d'oxygène. On peut décrire le déplacement U_x^α de l'ion d'oxygène α en fonction des coordonnées $X^\alpha, Y^\alpha, Z^\alpha$ et du tenseur local ε_{ij} :

$$\begin{cases} U_x^\alpha = \varepsilon_{xx}X^\alpha + \varepsilon_{xy}Y^\alpha + \varepsilon_{xz}Z^\alpha \\ U_y^\alpha = \varepsilon_{yx}X^\alpha + \varepsilon_{yy}Y^\alpha + \varepsilon_{yz}Z^\alpha \\ U_z^\alpha = \varepsilon_{zx}X^\alpha + \varepsilon_{zy}Y^\alpha + \varepsilon_{zz}Z^\alpha \end{cases} \quad (3)$$

Il est important de mentionner qu'il s'agit de propriétés locales du cristal, c'est-à-dire correspondant au site de symétrie C_3 du cristal. A partir de cette expression, il est possible de définir les tenseurs ε_{ij} . Ce tenseur n'est pas symétrique, mais il est possible de le décomposer en deux parties: L'une symétrique correspond à la déformation ε_{ij} [25]:

$$\varepsilon_{ij} = \frac{1}{2}(\varepsilon_{ij} + \varepsilon_{ji}) \quad (4)$$

Et l'autre antisymétrique correspond à une rotation

$$\varpi_{ij} = \frac{1}{2}(\varepsilon_{ij} - \varepsilon_{ji}) \quad (5)$$

ε_{ij} et ϖ_{ij} sont des tenseurs de rang deux.

Lorsqu'une contrainte élastique est appliquée sur un matériau, la loi de Hooke établit qu'il y a une proportionnalité entre la contrainte appliquée σ et la déformation ε :

$$\varepsilon = S\sigma \quad (6)$$

Si la contrainte est représentée par un tenseur de rang 2, les coefficients d'élasticité S_{ijkl} forment un tenseur de rang 4 et la loi de Hooke s'écrit alors:

$$\varepsilon_{ij} = C_{ijkl}\sigma_{kl} \quad (7)$$

En notation matricielle, cette équation devient:

$$\varepsilon_i = \sum_j C_{ij}\sigma_j \quad (8)$$

avec:

$$\begin{aligned} \varepsilon_1 &= \varepsilon_{xx}, \varepsilon_2 = \varepsilon_{yy}, \varepsilon_3 = \varepsilon_{zz}, \varepsilon_4 = 2\varepsilon_{yz}, \varepsilon_5 = 2\varepsilon_{xz}, \varepsilon_6 = 2\varepsilon_{xy} \\ \sigma_1 &= \sigma_{xx}, \sigma_2 = \sigma_{yy}, \sigma_3 = \sigma_{zz}, \sigma_4 = \sigma_{yz}, \sigma_5 = \sigma_{xz}, \sigma_6 = \sigma_{xy} \end{aligned}$$

C_{ij} est une matrice carrée dont la forme dépend de la symétrie envisagée [25]. La symétrie des ions d'oxygène autour de l'ion Al^{3+} ou même d'un dopant, (cas du Cr^{3+} ou du Ti^{3+}), est une symétrie trigonale C_3 proche de C_{3V} . La matrice des coefficients d'élasticité locaux S_{ij} doit donc avoir la forme ci-dessous compatible avec la symétrie du site:

$$\begin{bmatrix} c_{11} & c_{12} & c_{13} & c_{14} & c_{15} & 0 \\ c_{12} & c_{11} & c_{13} & -c_{14} & c_{15} & 0 \\ c_{13} & c_{13} & c_{33} & 0 & 0 & 0 \\ c_{14} & -c_{14} & 0 & c_{44} & 0 & -2c_{15} \\ c_{15} & -c_{15} & 0 & 0 & c_{44} & 2c_{14} \\ 0 & 0 & 0 & -2c_{15} & 2c_{14} & 2(c_{11} - c_{12}) \end{bmatrix}$$

La matrice correspondant à la symétrie D_{3d} du cristal diffère de la matrice précédente par l'absence du terme C_{15} . Cela signifie qu'il existe dans le saphir au niveau local du site de l'ion des déformations qui n'existent pas au niveau global du cristal. Nous allons examiner ces cas dans nos cristaux en fonction des vitesses de tirage et des orientations des germes.

a) Dynamique vibrationnelle et diffusion Raman du saphir

Il existe plusieurs techniques susceptibles de mesurer localement les contraintes internes [26]:

** La diffraction des rayons X [27, 28] est une technique extenso-métrique très sensible ($\epsilon \sim 10^{-5}$). Les déformations sont déduites de la mesure des paramètres de maille du cristal

[29][30]. La résolution spatiale généralement de l'ordre de quelques microns n'est cependant pas adaptée aux dimensions des dispositifs microélectroniques actuels. Le couplage de cette technique avec des simulations par la méthode des éléments finis [31] [32] ou avec des mesures de courbure [33] permet d'étudier très précisément le comportement mécanique des matériaux structurés. La diffraction X à haute résolution et la diffraction X cohérente [34], s'appuyant sur les derniers développements des sources synchrotron de troisième génération, permettent d'effectuer des mesures sur des cristaux de quelques centaines de nanomètres. Mais malheureusement, ces méthodes sont encore en cours de développement.

** La spectroscopie Raman est une technique non destructive, très sensible aux déformations, ($\epsilon \sim 10^{-5}$), et possède une résolution spatiale submicronique ($\sim 0,5 \mu\text{m}$). Les mesures de contraintes par spectroscopie Raman sont basées sur les variations des fréquences Raman des phonons optiques du matériau [15]. L'utilisation de cette technique dans le cadre des mesures de contraintes a été présentée dans divers travaux [35,36]. Les mesures quantitatives des contraintes dans le saphir, basées sur les variations de fréquence des raies de diffusion Raman, nécessitent également la haute résolution spectrale. Lorsqu'on éclaire un cristal par un faisceau de lumière monochromatique, la lumière peut être transmise, réfléchie, absorbée ou diffusée par le milieu. Dans le dernier cas, la diffusion est majoritairement élastique (diffusion de Rayleigh) et la lumière diffusée conserve la fréquence de la lumière incidente. Pour une infime partie du faisceau incident, la diffusion est inélastique et correspond à un échange d'énergie entre le rayonnement et la matière: c'est *la diffusion Raman*. Le phénomène de la diffusion est lié à la polarisabilité $\bar{\alpha}$ du cristal. Cette polarisabilité exprime la faculté du nuage électronique à se déformer. Le moment dipolaire électrique (P), induit sous l'effet d'un champ électrique incident E, s'écrit alors (relation 9):

$$P = \bar{\alpha} \cdot E. \quad (9)$$

Où: $E = E_0 \cos(k_i r - 2\pi\nu t)$

avec: E: le champ électrique incident k_i : le vecteur d'onde incidente
 E_0 : l'amplitude du champ électrique r : la distance au dipôle
 ν : la fréquence t : le temps
 $\bar{\alpha}$ est un tenseur de rang 2 représenté par une matrice symétrique 3×3

L'équation 10 suivante présente les modes de vibration respectifs de l'alumine dans le tenseur Raman:

$$R(A_{1g}) = \begin{bmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & a & 0 \\ 0 & 0 & b \end{bmatrix}, R_y(E_g) = \begin{bmatrix} c & 0 & 0 \\ 0 & -c & d \\ 0 & d & 0 \end{bmatrix}, R_x(E_g) = \begin{bmatrix} 0 & -c & -d \\ -c & 0 & 0 \\ -d & 0 & b \end{bmatrix} \quad (10)$$

Les décalages Raman du saphir sont donnés par les équations 11 et 12, reliant les valeurs de Raman qui tendent vers les composantes de déformation.

$$\Delta\omega_{A_{1g}} = c_0(\varepsilon_{xx} + \varepsilon_{yy}) + c_1\varepsilon_{zz} \quad (11)$$

$$\Delta\omega_{E_g} = d_0(\varepsilon_{xx} + \varepsilon_{yy}) + d_1\varepsilon_{zz} \pm \Delta \quad (12)$$

Avec:
$$\Delta = \sqrt{[d_2(\varepsilon_{xx} - \varepsilon_{yy}) + d_3\varepsilon_{yz}]^2 + (2d_2\varepsilon_{xy} + d_3\varepsilon_{zz})^2}$$

Le décalage des pics A_{1g} (418 et 645 cm^{-1}), sera calculé selon l'équation 11 et celui du mode E_g sera calculé par l'équation 12. Le résultat final peut s'écrire alors sous la forme des équations 13 et 14:

$$\Delta\omega_{A_{1g}(417\text{cm}^{-1})} = c_{0,(418)}(\varepsilon_{xx} + \varepsilon_{yy}) + c_{1,(418)}\varepsilon_{zz} \quad (13)$$

$$\Delta\omega_{A_{1g}(645\text{cm}^{-1})} = c_{0,(645)}(\varepsilon_{xx} + \varepsilon_{yy}) + c_{1,(645)}\varepsilon_{zz} \quad (14)$$

De ces deux équations du décalage Raman, on peut déduire les éléments du tenseur de déformation parallèle ($\varepsilon_{xx} + \varepsilon_{yy}$) et perpendiculaire ε_{zz} qui sont liés aux contraintes par les constantes élastiques (relations 15 et 16). Ces équations permettent alors l'identification des autres composantes de la matrice de déformation:

$$\varepsilon_{xx} + \varepsilon_{yy} = \frac{c_{1(645)}\Delta\omega_{(418)} - c_{1(418)}\Delta\omega_{(645)}}{c_{0(418)}c_{1(645)} - c_{1(418)}c_{0(645)}} \quad (15)$$

$$\varepsilon_{zz} = \frac{c_{0(645)}\Delta\omega_{(418)} - c_{0(418)}\Delta\omega_{(645)}}{c_{1(418)}c_{0(645)} - c_{0(418)}c_{1(645)}} \quad (16)$$

Les constantes du potentiel de déformation c_0 , c_1 , d_0 , d_1 , d_2 , et d_3 ont été calculées par Kematchi [18] et sont présentées dans le **tableau 1**:

Mode	ω_0/cm^{-1}	constantes de potentiels de déformation	
A_{1g}	418.5	c_0	-415.84
		c_1	-927.42
	645.2	c_0	-1311.22
		c_1	-736.46
E_g	378.4	d_0	-2512.97
		d_1	-1088.06
		d_2	884.41
		d_3	-48.16
	430.6	d_0	-3506.21
		d_1	-1409.31
		d_2	1429.27
		d_3	653.28
	576.4	d_0	641.56
		d_1	-80.76
		d_2	-545.60
		d_3	141.57
	450.6	d_0	-3210.01
		d_1	-2020.55
		d_2	979.30
		d_3	-583.04

Tableau 1: Les constantes du potentiel de déformation pour les modes A_{1g} et E_g [18].

La réponse à une déformation élastique est régie par la loi de Hooke (relation 17):

$$\sigma_{ij} = c_{ijkl} \varepsilon_{kl}^{el} \quad (17)$$

Celle-ci relie les contraintes, qui vont s'exercer sur le matériau, à la déformation qui lui sera appliquée par l'intermédiaire des constantes élastiques propres au matériau.

En développant la relation 17, on obtient la matrice suivante:

$$\begin{pmatrix} \sigma_{xx} \\ \sigma_{yy} \\ \sigma_{zz} \\ \sigma_{yz} \\ \sigma_{xz} \\ \sigma_{xy} \end{pmatrix} = \begin{bmatrix} c_{11} & c_{12} & c_{13} & c_{14} & 0 & 0 \\ c_{12} & c_{11} & c_{13} & -c_{14} & 0 & 0 \\ c_{13} & c_{13} & c_{33} & 0 & 0 & 0 \\ c_{14} & -c_{14} & 0 & c_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & c_{44} & 2c_{14} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 2c_{14} & c_{66} \end{bmatrix} \begin{pmatrix} \epsilon_{xx} \\ \epsilon_{yy} \\ \epsilon_{zz} \\ 2\epsilon_{yz} \\ 2\epsilon_{xz} \\ 2\epsilon_{xy} \end{pmatrix}$$

Nous avons travaillé avec les constantes élastiques du saphir de la référence [37]:

$$\begin{aligned} c_{11} &= 496.8 \text{ GPa}^{-1} & c_{12} &= 163.6 \text{ GPa}^{-1} & c_{13} &= 110.9 \text{ Pa}^{-1} \\ c_{33} &= 498.1 \text{ GPa}^{-1} & c_{44} &= 147.4 \text{ GPa}^{-1} & c_{14} &= -23.5 \text{ Pa}^{-1} \end{aligned}$$

A partir du décalage des pics Raman des barreaux de saphir, nous pouvons déterminer les éléments de la matrice de déformation, et par la suite la matrice des contraintes. Afin de simplifier le calcul nous ne présenterons que les calculs au niveau du plan basal (relation 18):

$$\epsilon_{//} = \frac{(\epsilon_{xx} + \epsilon_{yy})}{2}, \epsilon_{\perp} = \epsilon_{zz}. \quad (18)$$

b) Calcul des contraintes dans les barreaux de saphir

Précédemment, on a mentionné que les positions des pics Raman ont été déterminées par un fit lorentzien. Pour remonter à la matrice de déformation, il faut calculer le décalage Raman de l'ensemble des barreaux de saphir cristallisés. Pour corriger le décalage des modes Raman enregistrés au cours des mesures, nous avons utilisé une référence d'un monocristal de saphir considéré comme "relaxé".

Dans la littérature, Kieffer et al [38], Watson et al [16], Xu et al [39], P.G. Li et al [40], Graça et al [41], ont indexé les positions des pics Raman pour du saphir relaxé. Les positions des pics sont présentées dans le **tableau 2**. Ces références ont été utilisées pour calculer le décalage Raman du mode A_{1g} en utilisant la relation (19):

$$\omega_{A_{1g}} = \omega_{A_{1g}(\text{Saphir référence})} - \omega_{A_{1g}(\text{Saphir } \mu PD)} \quad (19)$$

Positionnement des pics Raman					
Kieffer et al. (1979)	Watson et al. (1981)	Xu et al. (1995)	P.G. Li et al. (2010)	Graça et al. (2014) Verneuil	Graça et al. (2014) Kyropolous
378,4	378,7	377,9	380,1	379,26	379,12
418,5	417,4	416,6	418,3	417,72	417,73
430,6	430,2	429,5	431,3	430,61	430,61
451,2	448,7	451,2	442,2	449,12	449,2
576,4	576,7	575,9	577,3	577,16	577,15
645,2	644,6	644,4	645,2	645,07	645,13
750,6	750	749,9	751,2	750,47	750,45

Tableau 2: Les modes Raman mesurés pour différents cristaux de saphirs relaxés.

En remplaçant les résultats obtenus par la relation (19) dans les relations (15) et (16), on peut calculer les éléments de la matrice de déformation, et par la suite en déduire les contraintes. Dans ce travail, nous nous sommes basés sur le calcul des contraintes dans le mode A_{1g} , puis nous avons comparé les résultats en fonction de l'orientation des germes et les gradients thermiques, pour chacune des références (**Figure 30**).

La **figure 30** montre que les résultats de calcul obtenus sont différents de ceux présentés dans la littérature. En effet, pour certaines références on peut noter que les barres d'incertitudes sont sous compression, et pour certaines d'autres elles sont sous traction, ou bien relaxés. Ces observations enseignent que le calcul des contraintes à travers le décalage des pics Raman est fortement lié à la référence. Ce qui nous a amené à déterminer une référence d'un saphir considéré relaxé pour le calcul des contraintes dans les barreaux.

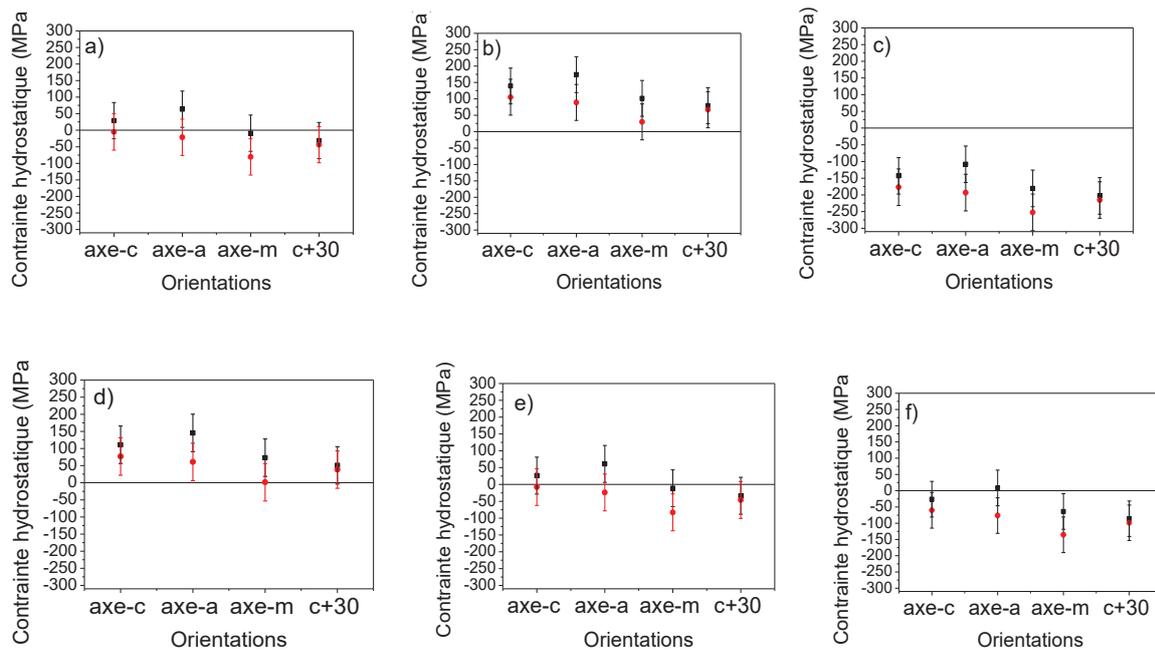


Figure 30: Contraintes hydrostatiques calculées à partir du mode A_{1g} (417 et 645 cm^{-1}) en fonction de l'orientation du germe.

- a) Kieffer b) Watson c) Xu d) P.G. Li
 e) Graça (Verneuil) f) Graça (Kyropolous).

En noir: mesures réalisées sur les barreaux tirés avec la configuration (1GT).

En rouge: mesures réalisées sur les barreaux tirés avec la configuration (3GT).

c) Détermination d'une référence pour le calcul des contraintes dans le saphir

Dans le cadre de ce travail de thèse, afin de calculer les contraintes dans les barreaux de saphir cristallisés par μ -PD, il fallait trouver une bonne référence d'un saphir relaxé (renfermant le moins de contraintes internes possible). En général, les poudres d'alumine sous forme de nanoparticules sont considérées relaxées par rapport à un cristal massif. A cet effet, nous avons pris en considération une poudre d'alumine α pure, fournie par RSA le Rubis, (France) [24]. Cette poudre correspond à la matière première que nous avons utilisée pour le tirage des barreaux de saphir (**Figure 31**). C'est une poudre composée de microbilles d'alumine alpha de diamètre moyen d'environ 30 μ m.

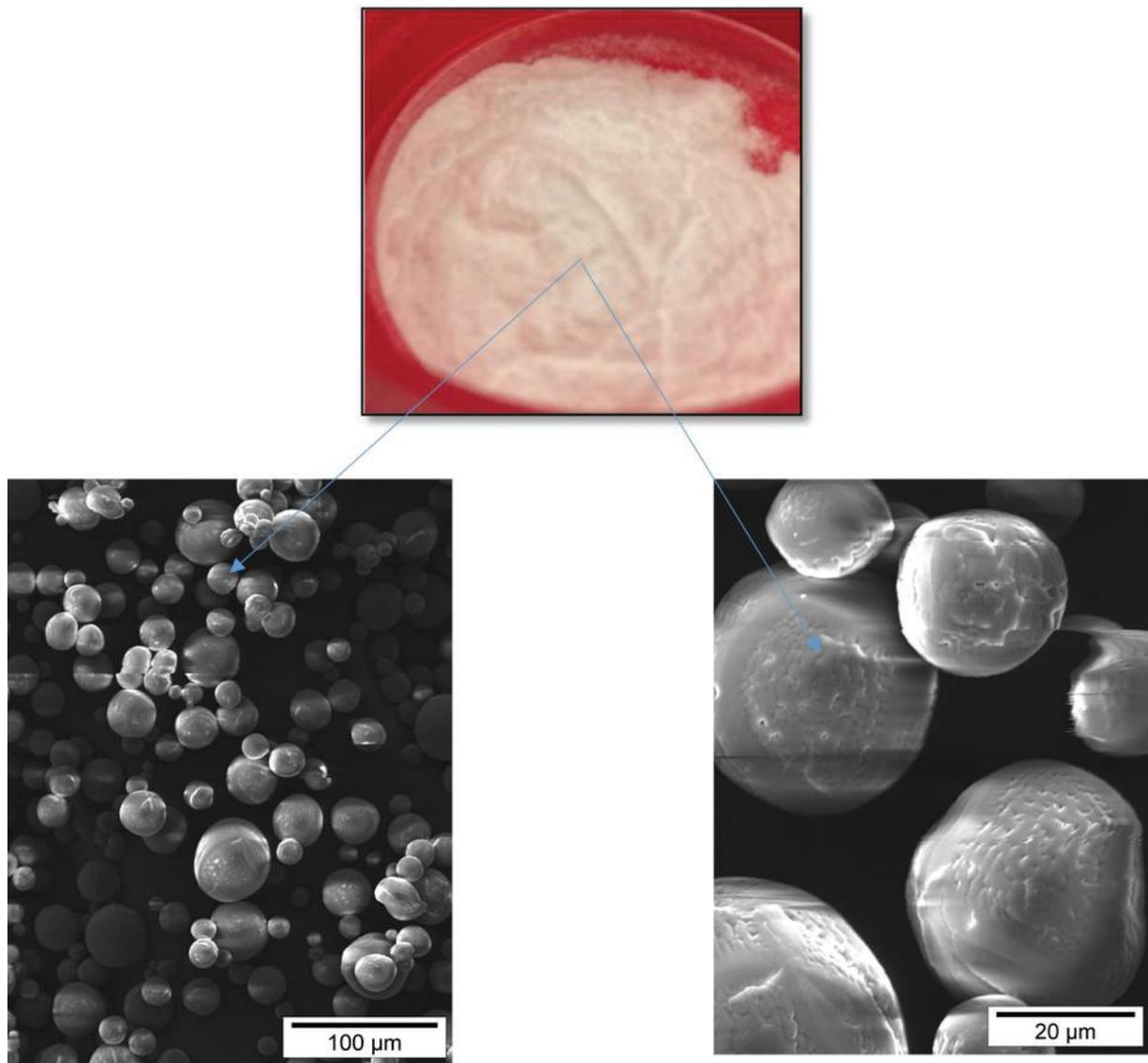


Figure 31: Poudre d'alumine α de morphologie microbilles utilisée pour le tirage du saphir.

Les positions des modes Raman $\omega_{A_{1g}(poudre)}$ de la poudre pure sont présentées sur la **figure 32**.

** Positions du mode de vibration A_{1g} : (417,85 645,60 cm^{-1})

** Positions du mode E_g : (379,38 430,44 449,46 577,55 et 751,09 cm^{-1})

La superposition du spectre Raman de la poudre d'alumine pure avec celui d'un saphir tiré suivant l'axe-a, montre un léger décalage entre les deux spectres ($<1,5\text{cm}^{-1}$) (**Figure 33**). Ce décalage est probablement lié aux contraintes résiduelles créées par les déformations locales dans le cristal.

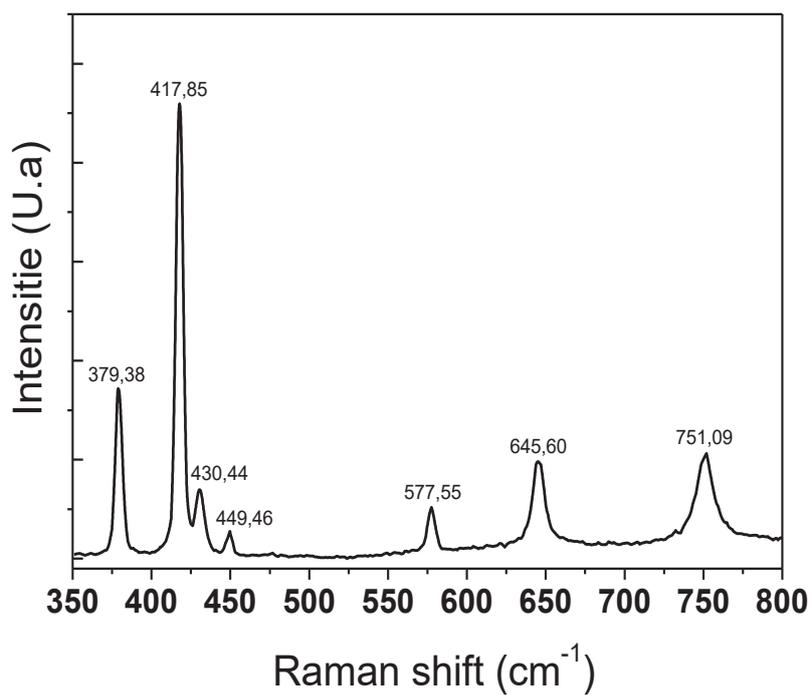


Figure 32: Spectre Raman de la poudre d'alumine α prise comme référence.

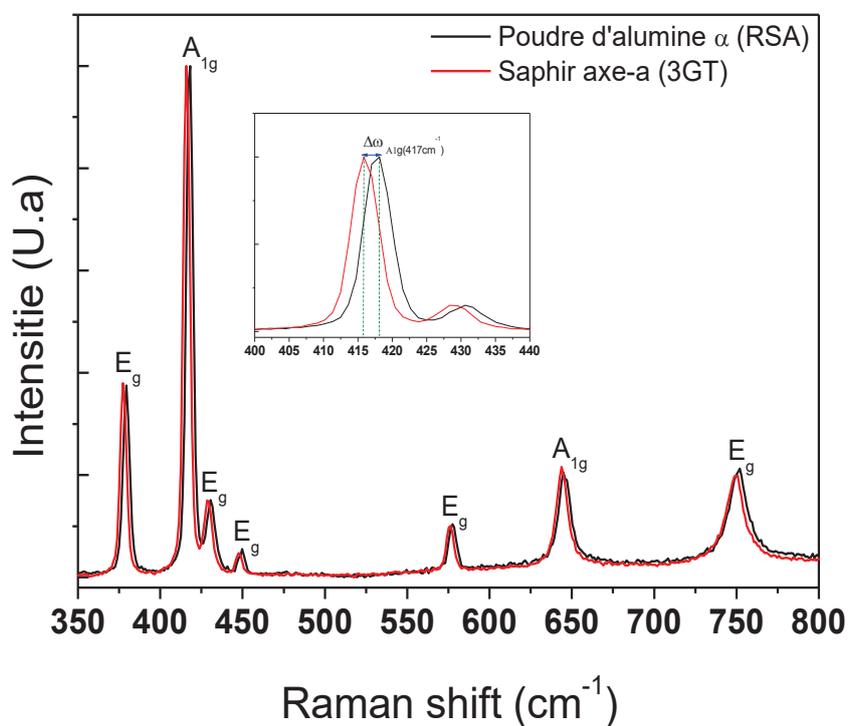


Figure 33: Spectres Raman de la poudre d'alumine α et du saphir tiré suivant l'axe-a (3GT).

Quelle que soit la nature du matériau, des contraintes résiduelles sont toujours présentes dans la structure et induisent des microdéformations locales dans la maille. Rappelons que les microdéformations sont liées à des variations à petite échelle autour de la valeur moyenne de la distance intermoléculaire. La détermination de ces dernières nous permet d'avoir une estimation théorique de l'état de relaxation de ce matériau. Dans le cas de la poudre d'alumine (α) que nous avons utilisé comme référence, elle contient des microdéformations internes dans la maille, entraînant des décalages des positions des modes Raman. Nous nous intéressons dans cette partie à déterminer une position théorique des modes Raman correspondant à l'état relaxé ($\sigma = 0$). La diffraction des rayons X permet de déterminer les tenseurs des microdéformations et des micro-contraintes dans la maille de la poudre d'alumine. Les déformations (ε_{xx} , ε_{yy} , et ε_{zz}) peuvent être calculées à partir des paramètres de maille déterminés par diffraction des rayons X (**Figure 34**). Par rapport à la méthode précédente, cette fois si on connaît le tenseur de déformation calculé à partir des paramètres de maille. Les valeurs de décalage théorique des modes Raman de la poudre d'alumine $\Delta\omega$ se calculent alors à l'aide des relations (20) et (21) (voir **tableau 3**).

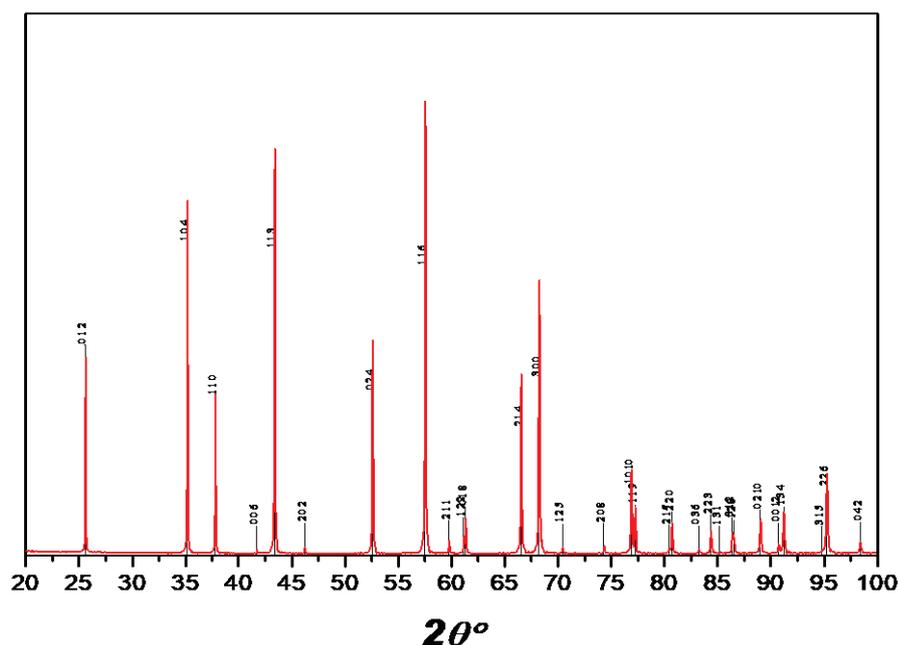


Figure 34: Spectre de diffraction des rayons X de la poudre d'alumine α (RSA) enregistré à la température ambiante.

Paramètres mesurés de maille de la poudre d'alumine α	Paramètres de maille d'alumine α dans la fiche ICDD (*)
$a = 4,7595 \pm 0,0004 \text{ \AA}$	$a_0 = 4,7602 \text{ \AA}$
$c = 12,9912 \pm 0,0004 \text{ \AA}$	$c_0 = 12,9933 \text{ \AA}$

Tableau 3: Paramètres de mailles de la poudre d'alumine α .

Le principe de la méthode de mesure est de prendre comme jauge de déformation considérée uniforme d'un ensemble de grains entraînant une déformation ($\varepsilon = \Delta d/d_0$) globale des distances inter-réticulaires d_{hkl} d'une famille de plans cristallins (hkl). Une raie de diffraction correspondante à une famille de plans cristallins subira un déplacement. La mesure de la déformation $\varepsilon = \Delta d/d_0$ est liée au déplacement $\Delta 2\theta$ d'une raie de diffraction correspondante à la famille des plans (hkl). Le terme d_0 représente la distance inter-réticulaire du matériau non contraint (dit totalement relaxé) [42]. Le volume de la maille étant conservé, le paramètre "c" va varier proportionnellement avec la variation du paramètre "a". La déformation relative dans la poudre d'alumine (ε) peut ainsi se définir comme la variation de ses paramètres de maille (a et c) par rapport à leur valeur totalement relaxée qui se trouve dans la fiche ICDD (a_0, c_0), (équations 20 et 21).

$$\varepsilon_{xx} = \varepsilon_{yy} = \frac{a-a_0}{a_0} \quad \text{La déformation suivant "a"} \quad (20)$$

$$\varepsilon_{zz} = \frac{c-c_0}{c_0} \quad \text{La déformation suivant "c"} \quad (21)$$

avec: a et c: paramètres de maille mesurés de la poudre d'alumine
 a_0 et c_0 : paramètres de maille de la fiche* ICDD

En remplaçant ε_{xx} , ε_{yy} , et ε_{zz} dans les relations (13) et (14), on peut obtenir le décalage théorique des modes Raman A_{1g} de la poudre d'alumine ($\Delta\omega_{0A_{1g}(417cm^{-1})}$, $\Delta\omega_{0A_{1g}(645cm^{-1})}$) et donc on peut déduire la position théorique de chacun des modes correspondant à la poudre totalement relaxée ($\omega_{0(417cm^{-1})}$, $\omega_{0(645cm^{-1})}$) par la relation 22:

$$\omega_{0A_{1g}(\text{référence})} = \Delta\omega_{0A_{1g}} +/\omega_{A_{1g}(\text{poudre})} \quad (22)$$

Après avoir déterminé les positions théoriques des modes Raman A_{1g} de la poudre alpha totalement relaxée, ces dernières seront utilisées comme référence théorique

pour le calcul du décalage des pics Raman des barreaux de saphir cristallisés dans le présent travail, (relations 23 et 24).

$$\omega_{0(417\text{cm}^{-1})} = 416,78285 \pm 0,42134 \text{ cm}^{-1} \quad (23)$$

$$\omega_{0(645\text{cm}^{-1})} = 643,74512 \pm 0,27302 \text{ cm}^{-1} \quad (24)$$

Les contraintes hydrostatiques dans les barreaux de saphir ont été calculées pour le mode A_{1g} , (sachant qu'un décalage de $0,1 \text{ cm}^{-1}$ correspondant à $\sigma = 30 \text{ MP}$), à partir d'une référence de poudre totalement relaxée ($\sigma \approx 0$) déterminée théoriquement. Les résultats des calculs sont présentés en fonction de l'orientation cristallographique et le gradient thermique (**Figure 35**). D'après ces résultats, on peut remarquer que les barreaux de saphir sont sous compression. Par exemple, l'axe-c est moins contraint en regardant la moyenne entre les deux gradients thermiques. Comme on l'a expliqué précédemment, l'axe c contient six systèmes de glissements. Ces systèmes de glissement ont une influence sur la déformation résiduelle dans le saphir [22]. Ils peuvent induire une réduction de la déformation résiduelle dans le saphir permettant aisément la relaxation des contraintes dans le cristal.

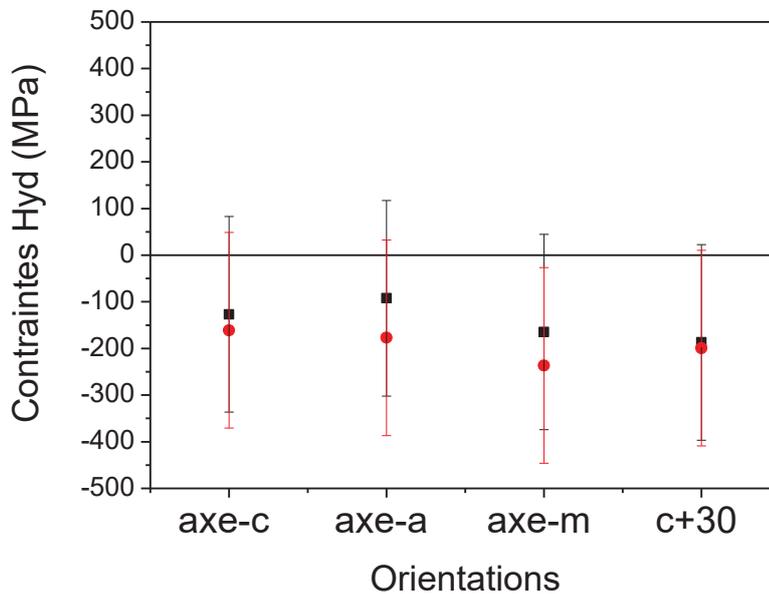


Figure 35: Contraintes hydrostatiques calculées pour le mode A_{1g} dans les barreaux de saphir en fonction des orientations cristallographiques ($V_{\text{tirage}} = 500 \mu\text{m}/\text{min}$).

En noir: un gradient thermique standard (1GT).

En rouge: un fort gradient thermique (3GT).

IV- Caractérisation optique du saphir par les mesures d'absorption

Les mesures d'absorption ont été effectuées perpendiculairement à la surface des échantillons du saphir monocristalin coupés et polis ($e = 4 \text{ mm}$), autrement dit parallèlement à l'axe de croissance. Pour les barreaux tirés avec une vitesse de tirage constante ($V = 500 \mu\text{m}/\text{min}$), les mesures ont été effectuées dans trois zones différentes du barreau (début, milieu et fin). La **figure 36** montre les résultats obtenus de ces mesures dans le cas du saphir non dopé.

La **figure 36a** présente le spectre obtenu dans les trois régions considérées (début, milieu et fin) pour les barreaux de saphir non dopé tirés avec une vitesse constante et pour une configuration de l'after-heater (3GT). On peut remarquer que les spectres d'absorption sont identiques pour les trois zones concernées. On notera deux larges bandes d'absorption qui correspondent aux impuretés du Cr^{3+} , (longueurs d'ondes de 400 et 550 nm). On a enregistré également deux faibles bandes d'absorption aux environs de 230 et 300 nm qui correspondent à la transition $1A \rightarrow 1B$ des centres colorés F^+ , (lacune d'un ion d'oxygène occupé par un électron [43] [44]).

La **figure 36b** représente le spectre obtenu pour les barreaux de saphir non dopé tirés avec différentes vitesses de croissance et pour une configuration de l'after-heater (1GT). On observe également des bandes d'absorption de l'ion Cr^{3+} aux environs de 400 nm (${}^4A_1 \rightarrow {}^4T_1$) et 550 nm (${}^4A_1 \rightarrow {}^4T_2$), ainsi que deux bandes d'absorption qui correspondent aux centres colorés F^+ à 230 et 300 nm. Ces bandes sont un peu plus intenses par rapport à celles observées dans la **figure 36a**. Cependant, la variation observée entre les vitesses de tirage est mineure. En se focalisant sur l'absorption moyenne et l'écart type, ces derniers montrent que les intensités d'absorption dans les deux bandes de 230 et 300 nm ne présentent pas des variations significatives jusqu'à preuve du contraire. Dans ce cas, l'orientation cristallographique, la vitesse de tirage et le gradient thermique n'ont pas un effet sur l'apparition des centres colorés et les bandes d'absorption du Cr^{3+} dans les barreaux du saphir non dopés.

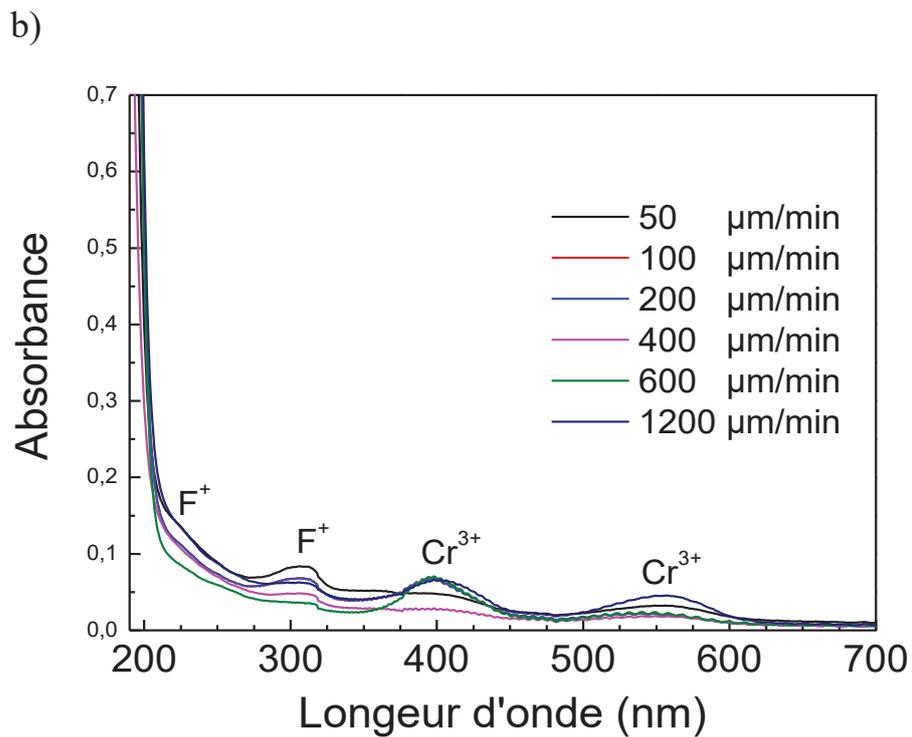
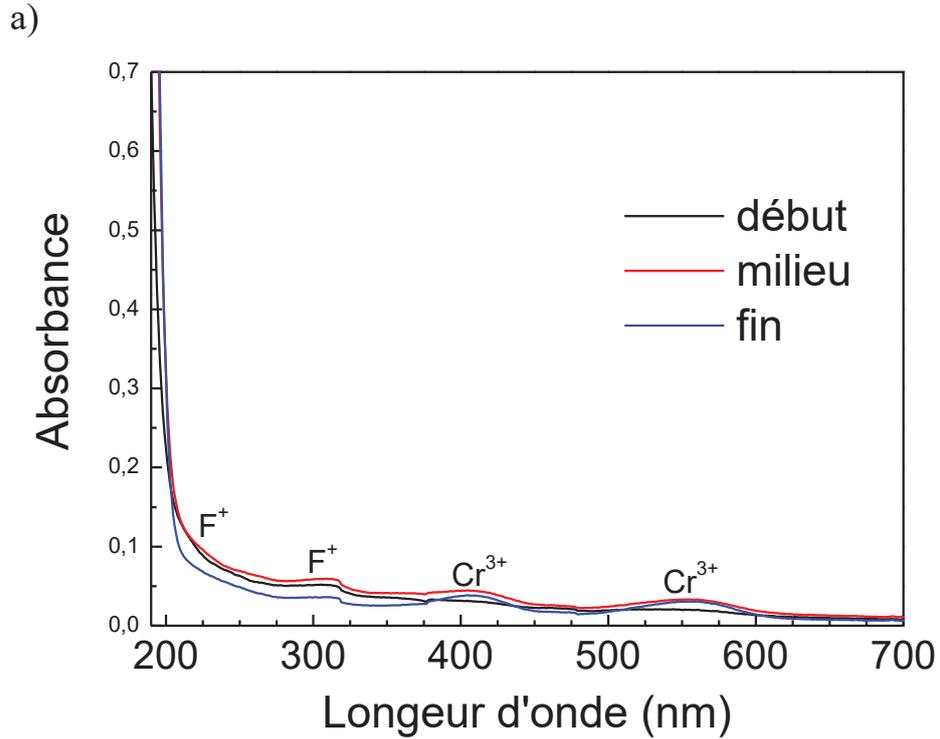


Figure 36: Spectres d'absorption du saphir non dopé.

a) En fonction de la région (début, milieu et fin).

Barreau tiré suivant l'axe-c avec un fort gradient thermique (3GT), ($V = 500 \mu\text{m}/\text{min}$)

b) En fonction de la vitesse de tirage.

Barreau tiré suivant l'axe-m avec un gradient thermique standard (1GT), ($V = 50$ à $1200 \mu\text{m}/\text{min}$).

V- Conclusion

Cette partie du présent travail a été principalement orientée vers les études des contraintes résiduelles par spectroscopie Raman, méthode qui permet d'accéder de manière directe à des informations microscopiques concernant l'état des contraintes internes dans le matériau. Dans un premier temps, nous avons étudié la distribution des contraintes le long des axes de tirage sur différentes positions des barreaux (début, milieu et fin du barreau). Les résultats obtenus montrent que l'orientation du germe affecte sensiblement les contraintes résiduelles dans le saphir tiré par la méthode μ -PD. L'axe c incliné de 30° correspond au cristal avec un taux de contraintes résiduelles assez élevé par rapport aux autres directions cristallographiques (a, m et c). Nous avons aussi montré que la technique de la micro-pulling down permet de tirer des cristaux plus performants par rapport aux autres méthodes conventionnelles de tirage (Czochralski, Bridgman, EFG). Par la suite, nous avons remarqué que les cristaux que nous avons fabriqués sont bien relaxés et le taux de leurs contraintes internes est relativement faible, n'excédant pas 200 MPa. En fonction des vitesses de tirage et des gradients thermiques (1GT, 3GT), les caractérisations optiques à travers les mesures d'absorption à la température ambiante n'ont pas révélé de différences entre les barreaux cristallisés. A part la présence habituelle de bandes d'absorption de centres colorés dans l'UV et des bandes d'absorption de l'ion Cr^{3+} dans le visible, nous n'avons pas enregistré de bandes supplémentaires susceptibles d'appartenir à d'autres impuretés ou liées à des effets des conditions de tirage.

Références

- [1] E.A. Ghezal, 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, Université Claude Bernard Lyon1, 2013. doi:66-2013.
- [2] E.A. Ghezal, A. Nehari, K. Lebbou, T. Duffar, Observation of gas bubble incorporation during micropulling-down growth of sapphire, *Cryst. Growth Des.* 12 (2012) 5715-5719. doi:10.1021/cg301232r.
- [3] G.A.Korn, T.M.Korn, *Mathematical Handbook for scientists and Engineers*, McGrawHill, New York , San Francisco, Toronto, London, Sydney, 1961.
- [4] O.M. Bunoiu, T. Duffar, I. Nicoara, Gas bubbles in shaped sapphire, *Prog. Cryst. Growth Charact. Mater.* 56 (2010) 123-145. doi:10.1016/j.pcrysgrow.2010.09.001.
- [5] E.A. Ghezal, H. Li, A. Nehari, A. Brenier, K. Lebbou, M.F. Joubert, M.T. Soltani, Effect of Pulling Rate on Bubbles Distribution in Sapphire Crystals Grown by the Micropulling Down (μ -PD) Technique, *Cryst. Growth Des.* 12 (2012) 4098–4103.
- [6] H. Li, E.A. Ghezal, G. Breton, J.M. Ingargiola, A. Brenier, K. Lebbou, Qualitative and quantitative bubbles defects analysis in undoped and Ti-doped sapphire crystals grown by Czochralski technique, *Opt. Mater.* 2 (2014) 1-7. doi:10.1016/j.optmat.2014.05.012.
- [7] I. Lasloudji, F. Mokhtari, A. Nehari, G. Alombert-Goget, K. Lebbou, Experimental and numerical effects of active afterheater addition on the growth of langatate $[\text{La}_3\text{Ga}_{5.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_{14}]$ crystals by the Czochralski method, *CrystEngComm.* 20 (2018) 1110-1115. doi:10.1039/C7CE02032E.
- [8] A. Nehari, G. Alombert-Goget, O. Benamara, H. Cabane, M. Dumortier, P. Jeandel, I. Lasloudji, F. Mokhtari, T. Baron, G. Wong, M. Allani, J. Boy, S. Alzuaga, L. Arapan, F. Gegot, T. Dufar, K. Lebbou, Czochralski crystal growth and characterization of large langatate ($\text{La}_3\text{Ga}_{5.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_{14}$, LGT) crystals for SAW applications, *CrystEngComm.* 21 (2019) 1764-1771. doi:10.1039/c8ce02157k.
- [9] L. Carroz, Etude et mise en oeuvre d'un procédé de préformage d'un alliage eutectique d'oxydes, Université de Grenoble, 2016. <https://www.theses.fr/2016GREAI070>.
- [10] G. Samanta, A. Yeckel, E.D. Bourret-Courchesne, J.J. Derby, Parametric sensitivity and temporal dynamics of sapphire crystal growth via the micro-pulling-down method, *J. Cryst. Growth.* 359 (2012) 99-106. doi:10.1016/j.jcrysgro.2012.08.037.
- [11] R. Bouaita, G. Alombert-Goget, E.A. Ghezal, A. Nehari, O. Benamara, M. Benchiheub, G. Cagnoli, Y. Kazuhiro, X. Xu, V. Motto-Ros, H. Li, C. Dujardin, K. Lebbou, Seed orientation and pulling rate effects on bubbles and strains distribution on sapphire crystal grown by micro-pulling down method, *CrystEngComm.* 21 (2019) 4200-4211. doi:10.1039/C9CE00510B.
- [12] O.M. Bunoiu, Influence des conditions hydrodynamiques et thermodynamiques sur la répartition des microbulles dans le saphir préformé, Université de Grenoble, 2003.
- [13] G.J. Piermarini, S. Block, J.D. Barnett, R.A. Forman, Calibration of the pressure dependence of the R1ruby fluorescence line to 195 kbar, *J. Appl. Phys.* 46 (1975)

2774-2780. doi:10.1063/1.321957.

- [14] N. Noguchi, A. Abduriyim, I. Shimizu, Imaging of internal stress around a mineral inclusion in a sapphire crystal: application of micro-Raman and photoluminescence spectroscopy, *J. Raman Spectrosc.* (2012). doi:10.1002/jrs.4161.
- [15] M.C. Munisso, W. Zhu, G. Pezzotti, Raman tensor analysis of sapphire single crystal and its application to define crystallographic orientation in polycrystalline alumina, *Phys. Status Solidi Basic Res.* 246 (2009) 1893-1900. doi:10.1002/pssb.200945137.
- [16] G.H. Watson, W.B. Daniels, C.S. Wang, Measurements of Raman intensities and pressure dependence of phonon frequencies in sapphire, *J. Appl. Phys.* 52 (1981) 956-958. doi:10.1063/1.328785.
- [17] T. Wermelinger, C. Borgia, C. Solenthaler, R. Spolenak, 3-D Raman spectroscopy measurements of the symmetry of residual stress fields in plastically deformed sapphire crystals, *Acta Mater.* 55 (2007) 4657-4665. doi:10.1016/j.actamat.2007.04.036.
- [18] H. Kimachi, S. Yamamoto, W. Ota, K. Shirakihara, Y. Fujita, Measurement of Local Stress Components in Single Crystal Alumina by Using Raman Microspectroscopy with Sub-Micro Spatial Resolution, *J. Soc. Materials Sci. Japan.* 58 (2009) 603-609.
- [19] M.R. Gallas, Y.C. Chu, G.J. Piermarini, Calibration of the Raman effect in α -Al₂O₃ ceramic for residual stress measurements, *J. Mater. Res.* 10 (1995) 2817-2822. doi:10.1557/JMR.1995.2817.
- [20] Z.P. Ling, J. Ge, R. Stangl, A.G. Aberle, T. Mueller, Detailed Micro Raman Spectroscopy Analysis of Doped Silicon Thin Film Layers and Its Feasibility for Heterojunction Silicon Wafer Solar Cells, *J. Mater. Sci. Chem. Eng.* 01 (2013) 1-14. doi:10.4236/msce.2013.15A001.
- [21] E.R. Dobrovinskaya, L.A. Lytvynov, V. Pishchik, Properties of Sapphire, in: *Sapphire (Material, Manuf. Appl., Springer US, Boston, MA, 2009: p. 55-176.* doi:10.1007/978-0-387-85695-7_2.
- [22] S. Bakholdin, E. Galaktionov, V. Krymov, V. Slobodinskiy, I. Akad., Thermoelastic stresses in base and prismatic slip systems. during the growth of sapphire ribbons of 0 degrees and 90 degrees orientations, *Nauk Seriya Fiz.* 58, (1999) 32.
- [23] H. Li, Bubbles propagation in undoped and Titanium (Ti³⁺) -doped sapphire crystals grown by Czochralski (Cz) technique, *Université Claude Bernard Lyon1*, 2015.
- [24] Société RSA le Rubis, JARRIE (38560), www.rubisrsa.com.
- [25] J. f. Nye, *Physical properties of crystals*, Oxford Uni, Oxford, UK, 1957.
- [26] O. Thomas, C. Roucau, P.O. Renault, Contraintes mécaniques locales, in: *10e Journées la Matière Condens.*, 2006: p. 90-114.
- [27] N. Tamura, High spatial resolution grain orientation and strain mapping in thin films using polychromatic submicron x-ray diffraction, *Appl. Phys. Lett.* 80 (2002) 3724-3726.
- [28] P. Gergaud, P. Goudeau, O. Sicardy, N. Tamura, O. Thomas, Residual stress analysis in micro- and nano-structured materials by X-ray diffraction, *Int. J. Mat. Prod. Tech.* 26 (2006) 354-371.

- [29] T. Baumbach, D. Lübbert, M. Gailhanou, Strain and shape analysis of multilayer surface gratings by coplanar and by grazing-incidence x-ray diffraction, *J. Appl. Phys.* 87 (2000) 3744 – 3758.
- [30] A. Loubens, C. Rivero, P. Boivin, B. Charlet, R. Fortunier, O. Thomas, Investigation of local stress fields: Finite element modelling and High Resolution X-Ray Diffraction, in: *In. Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, 2003.
- [31] A. Loubens, Champ de contrainte local dans un réseau périodique : diffraction de rayons X à haute résolution et simulations par éléments finis, Université de Saint Étienne, 2006.
- [32] A. Loubens, R.Y. Fillit, R. Fortunier, O. Thomas., Simulation et détermination par rayons X des contraintes mécaniques dans des micro-composants modèles, *J. Phys. IV.* 118 (2004) 109–115.
- [33] P. Gergaud, O. Thomas, B. Chenevier, Stresses arising from a solid state reaction between palladium films and Si (001) investigated by in situ combined x-ray diffraction and curvature measurements, *J. Appl. Phys.* 94 (2003) 1584– 1591.
- [34] V. Chamard, S. Labat, O. Thomas, M. Dollé, G. Baldinozzi, F. Livet, T.H. Metzger., Déformations et densité locales dans un nanocristal unique révélées par la diffraction X cohérente, in: *In.10e Journées la Matière Condens.*, 2006: p. 94.
- [35] I. De Wolf, Stress Measurements in Si Microelectronics Devices using Raman Spectroscopy., *J. Raman Spectrosc.* 30 (1999) 877–883.
- [36] I. De Wolf, Micro-Raman spectroscopy to study local mechanical stress in silicon integrated circuits, *Semicond. Sci. Technol.* 11 (1996) 139–154.
- [37] S. Ben Amara, Écoulements et transferts thermiques en convection naturelle dans les milieux macro-poreux alimentaires, Institut National Agronomique Paris-Grignon, 2005.
- [38] S.W. Kieffer, Thermodynamics and lattice vibrations of minerals: 1. Mineral heat capacities and their relationships to simple lattice vibrational modes, *Rev. Geophys. Sp. Physics.*, 17 (1979) 35-59.
- [39] J.-A. Xu, E. Huang, J.-F. LiN, L.Y. Xu, Raman study at high pressure and the thermodynamic properties of corundum: Application of Kieffer's model, *American Mineral.* 80 (1995) 1157-1165.
- [40] P.G. Li, M. Lei, W.H. Tang, Raman and photoluminescence properties of α -Al₂O₃ microcones with hierarchical and repetitive superstructure, *Mater. Lett.* 64 (2010) 161-163. doi:10.1016/j.matlet.2009.10.032.
- [41] S. Graça, V. Trabadelo, A. Neels, J. Kuebler, V. Le Nader, G. Gamez, M. Döbeli, K. Wasmer, Influence of mosaicity on the fracture behavior of sapphire, *Acta Mater.* 67 (2014) 67-80. doi:10.1016/j.actamat.2013.12.004.
- [42] M.F. De Campos, J.C. Damasceno, R. Machado, C.A. Achete, uncertainty estimation of lattice parameters measured by X-ray diffraction, in: *XVIII imeko world Congr. Metrol. a Sustain. Dev. Uncertain.*, Rio de Janeiro, Brazil, 2006.
- [43] K.H. Lee, J.H.J. Crawford, Luminescence of the ^{F+} center in sapphire, *Phys. Rev. B.* 19 (1979) 3217-3221.
- [44] G. Zhou, Y. Dong, J. Xu, H. Li, J. Si, X. Qian, X. Li, Φ 140 Mm Sapphire Crystal Growth By Temperature Gradient Techniques and Its Color Centers, *Mater. Lett.* 60 (2006) 901-904. doi:10.1016/j.matlet.2005.10.092.

Chapitre V

Croissance cristalline de fibres de grenats de composition $Y_3Al_5O_{12}$ dopées Ce (YAG-Ce) pour la physique des hautes énergies

I- Matériaux scintillateurs

I-1 Définition & généralités

II- Propriétés des matériaux scintillateurs

II-1 Motivation du choix de la micro-pulling down pour le tirage des fibres cristallines

II-2 Choix de la matrice

II-3 Choix du dopant

II-4 Temps de vie de scintillation

II-5 Longueurs d'ondes d'émission

II-6 Croissance de fibres monocristallines de composition YAG:Ce par micro-pulling down.

II-7 Creuset

II-8 Gradient de température

II-9 Matière première utilisée pour la phase de cristallisation du YAG:Ce

II-10 Germes

II-11 Cristallisation du YAG par micro-pulling down

II-12 Cristaux obtenus

II-13 Distribution de l'ion Ce^{3+} dans les fibres YAG

II-14 Analyse longitudinale du cérium dans les fibres YAG tirées par la technique μ -PD

II-15 Analyse transversale (radiale) du cérium dans la fibre YAG

II-16 Propagation de la lumière dans les fibres

II-17 Discussion

III-Conclusion

Références

I- Matériaux scintillateurs

I-1 Définition & généralités

Les matériaux scintillateurs convertissent un rayonnement ionisant non visible en un rayonnement infrarouge visible ou ultraviolets, (facilement détectables à l'aide de photo détecteurs modernes tels que: les photomultiplicateurs, les photodiodes, ...), puis transformés en un signal électrique. L'intensité de ce signal permet de quantifier l'énergie incidente absorbée par le scintillateur. Actuellement, les matériaux scintillateurs sont utilisés dans un large domaine d'applications telles que: l'imagerie médicale (Positron Emission Tomography (PET), la tomographie rayon X), la sécurité (aéroport et contrôle des conteneurs), la géophysique, l'exploration spatiale, le contrôle de qualité dans l'industrie et bien entendu le domaine de la physique des hautes énergies.

La demande en termes de performance de ces matériaux dépend de la manière dont ils sont réalisés et des applications visées. Dans la majorité des applications des hautes technologies, les matériaux scintillateurs sont utilisés sous forme de monocristaux [1, 2] mais ils peuvent également être utilisés sous forme: de poudre (phosphorescence) [3], d'aiguilles [4], de matériaux organiques [5], de couches minces [6] et même dans quelques cas sous forme de liquide [7].

La future génération des détecteurs pour la physique des hautes énergies nécessitera des détecteurs à haute granularité. Le mot granularité signifie que le détecteur est multifonctionnel (particules électromagnétique, énergie totale détectée...). Ce contexte permet d'améliorer la résolution en énergie des calorimètres hadroniques. Le phénomène physique est basé sur la technique du dual-readout qui consiste à détecter simultanément les radiations Cherenkov et la scintillation. La comparaison de ces deux signaux permet en effet de compenser les fluctuations observées dans la détection des gerbes hadroniques. Les cristaux de grenat d'aluminium et d'yttrium (YAG), qui sont d'efficaces scintillateurs une fois activés avec des sondes luminescentes (Terres rares (RE^{3+}) comme Ce^{3+}), peuvent également jouer le rôle de radiateur Cherenkov quand ils ne sont pas dopés. Les cristaux dopés et non dopés peuvent alors être assemblés pour former un calorimètre dual-readout performant (**Figure 1**). Il est clair que les performances du calorimètre dépendent de la qualité des cristaux cristallisés à travers le contrôle et la maîtrise de la technologie de croissance cristalline. Par rapport aux pixels découpés des lingots massifs cristallisés par Czochralski ou Bridgman, le choix du format de la fibre est motivé par la flexibilité d'intégration de cette géométrie dans le calorimètre, des coûts de fabrication et de l'adaptabilité pour une production à grande échelle.

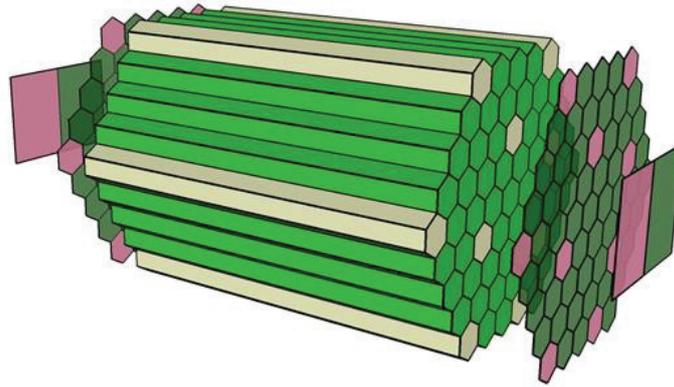


Figure 1: *Illustration schématique d'un calorimètre dual-readout basé sur le concept de fibres [8].*

Ces futures générations de calorimètres vont requérir une haute granularité, i.e. segmenter en plusieurs fonctionnalités tout en combinant un haut pouvoir d'arrêt et une émission de lumière rapide. Mettre les matériaux scintillateurs inorganiques sous la forme fibrée tout en conservant de bonnes performances de scintillation et une bonne atténuation optique est donc l'enjeu principal pour les années à venir. Il est important de choisir le meilleur procédé pour faire croître des cristaux performants, exempts de défauts macroscopiques et microscopiques et surtout aptes pour une production de masse.

Différentes techniques sont susceptibles d'être utilisées pour la fabrication des fibres cristallines. Nous pouvons citer les méthodes: LHPG (Laser Heated Pedestal Growth) [9,10], EFG (Edge defined Film-fed Growth) [11], IMC (Internal Crystallization Method) [12] et la μ -PD (micro-Pulling Down) [13][14].

En raison de l'absence de creuset, la technique LHPG est efficace pour surmonter la contamination de la fibre, mais malheureusement, la densité du barreau de départ ne permet pas d'avoir des cristallisations avec des diamètres stables. Elle ne permet pas également d'assurer une production de masse. Les autres techniques ont montré leurs limites dans le cas de la croissance cristalline de cristaux dopés. C'est très difficile de surmonter les problèmes de ségrégation des ions dopants lors de la cristallisation par exemple de YAG dopé Ce^{3+} [15].

II- Propriétés des matériaux scintillateurs

Avant l'intégration d'un matériau scintillateur dans un composant, une série de paramètres est généralement contrôlée:

** le rendement de scintillation (nombre de photons émis par MeV),

- ** la durée de vie de scintillation (durée de photons émis après la première interaction),
- ** la densité et le nombre atomique effectif,
- ** la stabilité mécanique et chimique,
- ** la résistance aux radiations [16],
- ** l'indice de réfraction proche de celui du verre ($n=1,5$) pour permettre un bon couplage du scintillateur avec le détecteur [17],
- ** la capacité industrielle à les produire en masse avec une bonne reproductibilité.
- ** la géométrie.

II-1 Motivation du choix de la micro-pulling down pour le tirage des fibres cristallines

La technique de la micro-pulling down, (μ -PD), est prometteuse pour le développement de fibres monocristallines longues de différentes compositions [18][19], avec de bonnes propriétés optiques (cas des lasers [20] et des scintillateurs [21]). De plus, cette technique est bien adaptée pour la production de masse en utilisant le multi-tirage (creuset multi-capillaires). La méthode micro-pulling down, présente au laboratoire ILM, s'est donc imposée naturellement pour sa facilité d'utilisation mais également pour l'enjeu qu'elle présentait: démontrer sa capacité à élaborer des fibres cristallines scintillatrices pour la physique des hautes énergies. Cette méthode est bien développée à l'ILM (K. Lebbou, équipe Luminescence) qui est à l'origine de la création de la société Fibercryst (<http://www.fibercryst.com/>) qui commercialise aujourd'hui des composants à base de fibres monocristallines.

II-2 Choix de la matrice

L'application visée nécessite un matériau performant avec un bon rendement lumineux et un bon comportement en tant que guide de la lumière grâce à une qualité optique bien maîtrisée. Il doit avoir de bonnes propriétés chimiques et mécaniques et une fenêtre de transparence assez large. En plus de ces performances, le matériau sélectionné doit être à fusion congruente, (quelle que soit la température considérée le liquide et le solide présentent la même composition), pour assurer une cristallisation à partir du liquide en régime stationnaire et le produire en masse dans le cas où il y aura une valorisation pour l'application visée. Par rapport à une large famille de grenats, nous avons choisi comme matrice le YAG ($Y_3Al_5O_{12}$), qui est

de loin le plus développé. Les cristaux de YAG ont une structure cubique et font partie des grenats $\{A^{III}_3\}[B^{III}_2](C^{III}_3)O_{12}$ avec un groupe d'espace Ia3d. Ils appartiennent au système binaire $Y_2O_3-Al_2O_3$ (**Figure 2**) [22]. Les sites cationiques (**Figure 3**) proposent un large degré de substitutions [23]: dodécaédrique {A}, octaédrique, [B] et tétraédrique (C). Dans le cas d' $Y_3Al_5O_{12}$, l'yttrium est localisé dans les sites dodécaédriques, (les plus larges), et l'aluminium occupe les sites octaédriques et tétraédriques. A cause de leurs tailles, les dopants terre rares (RE^{3+}) se substituent partiellement à Y^{3+} dans les sites dodécaédriques. La structure cubique du YAG ($a = 12,01\text{\AA}$) est stable de la température ambiante jusqu'à la fusion où le matériau fond de manière congruente à 1980°C (**Figure 2**). Le **tableau 1** donne quelques caractéristiques du YAG.

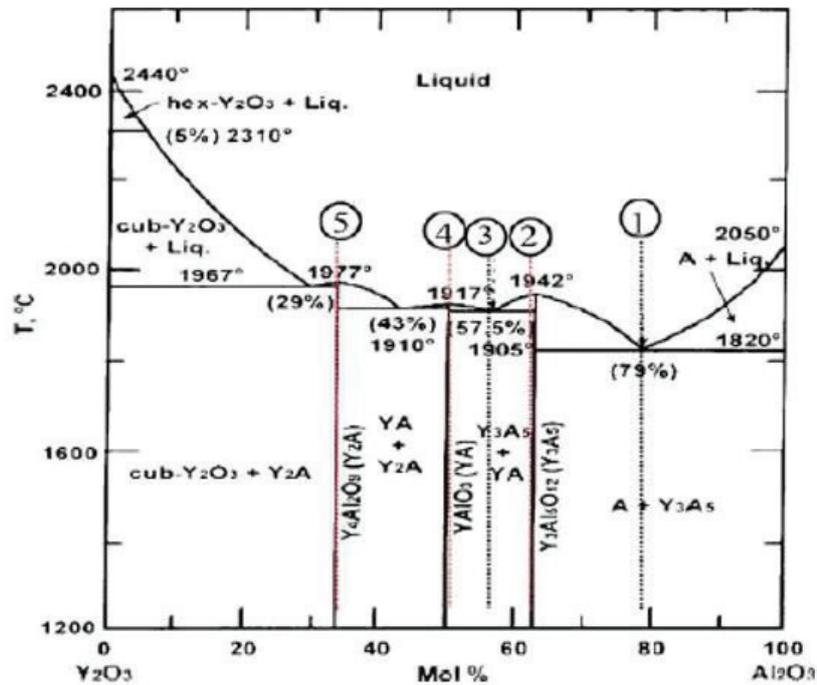


Figure 2: Diagramme de phases $Y_2O_3-Al_2O_3$ [22].

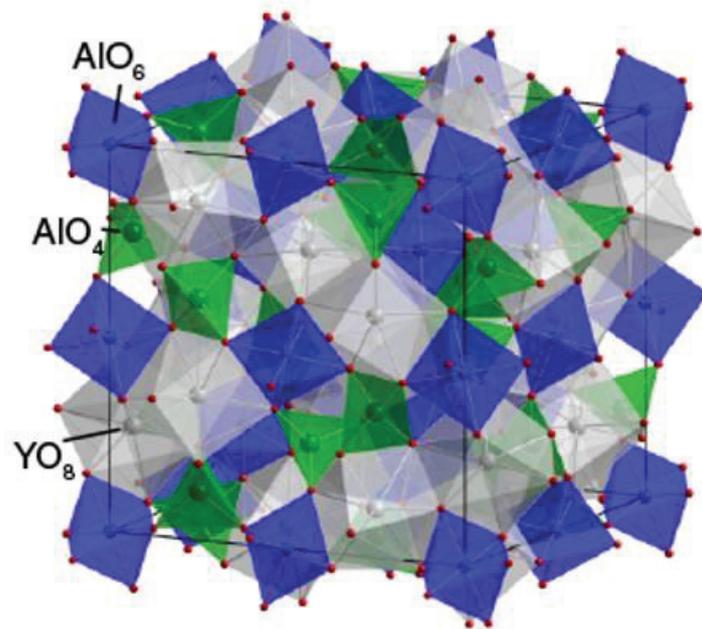


Figure 3: *Structure Cristallographique du YAG [23].*

Structure (groupe d'espace)	Cubique (Ia3)
Densité (g.cm-3)	4,5553
Energie de phonon (cm-1)	700
Dureté (Mohs)	8,5
Conductivité thermique à 300K (W/mK)	13
Coefficient de dilatation thermique (10-6mk)	7,5
Fenêtre de transmission optique (µm)	0,24 - 6
Point de fusion	1980°C
Comportement à la cristallisation	Congruent
Indice de réfraction	1,823
Orientation cristalline	<111>, <100>, <110>
Dopants	Terre rare (RE3+)

Tableau 1: *Quelques caractéristiques du YAG.*

II-3 Choix du dopant

L'une des principales caractéristiques que doit présenter un dopant est sa facilité d'incorporation (substitution) sur l'un des sites cationiques du réseau YAG. Le dopant doit être accepté par la matrice et, pour la concentration choisie, il ne doit pas créer des phases secondaires. Les caractéristiques intrinsèques de l'ion Ce^{3+} (Cérium) en substitution du cation Y^{3+} et sa simplicité électronique (configuration $4f^1$) et surtout ses transitions permises dipolaires électriques interconfigurationnelles entre 5d et 4f donnant lieu à des absorptions et émissions intenses, nous ont conduites à privilégier ce dopant dans la présente étude. L'état fondamental de la configuration $4f^1$ est formé de deux niveaux $^2F_{5/2}$ et $^2F_{7/2}$ séparés d'environ 2000 cm^{-1} en raison du couplage spin-orbite. Selon la symétrie du champ cristallin, la configuration de l'état excité $5d^1$ peut donner de deux à cinq niveaux dont le plus bas en énergie sera le point de la transition 5d-4f. Tout cela donne à l'émission de l'ion Ce^{3+} une structure en deux bandes larges $5d \rightarrow ^2F_{5/2}$ et $^2F_{7/2}$ dans la partie ultraviolette ou visible du spectre de la lumière. La **figure 4** représente ces transitions internes aux niveaux 5d et 4f de l'ion Ce^{3+} par rapport aux bandes de valence et de conduction du grenat YAG. La durée de vie moyenne, caractéristique de cette transition dipolaire électrique permise, est comprise entre 15 et 60 ns. La différence d'énergie entre les états 5d et 4f est supérieure à 2,5 eV [24]. Le mécanisme de scintillation des composés dopés cérium repose sur la possibilité d'incorporer l'ion Ce^{3+} au sein d'une matrice optiquement neutre, c'est-à-dire non luminescente, en substitution du cation Y^{3+} . Afin de pouvoir obtenir un pouvoir d'absorption élevé de la radiation ionisante ainsi qu'un transfert efficace sur le dopant Ce^{3+} donnant lieu à une émission de fluorescence intense de l'ion Ce^{3+} , nous nous sommes concentrés sur le matériau de YAG dopé Ce^{3+} .

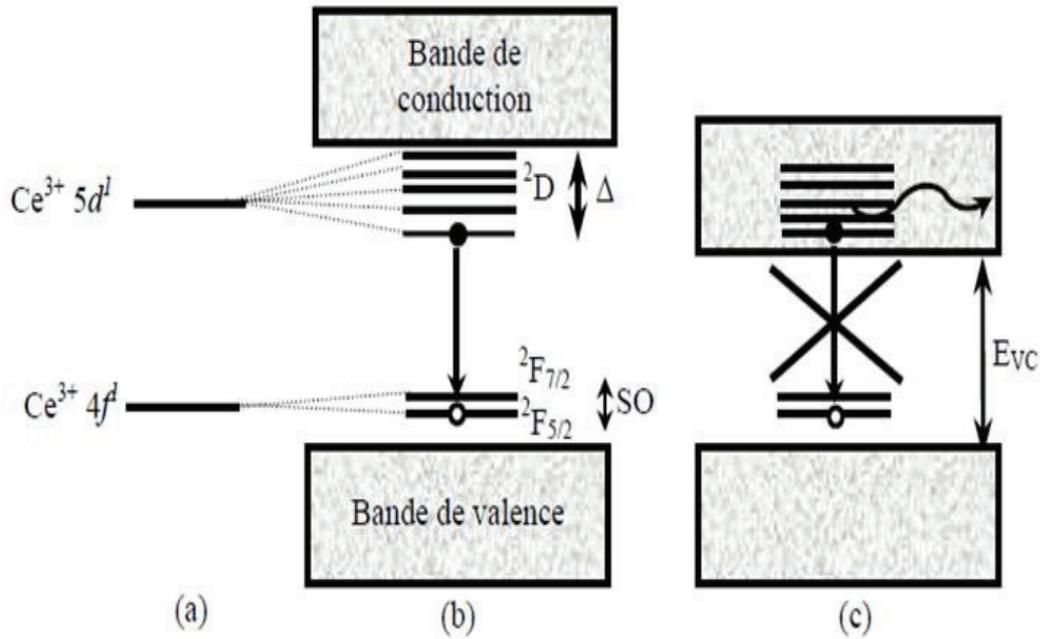


Figure 4: Schéma des niveaux d'énergie de l'ion Ce^{3+} [25].

- a) libre.
- b) au sein d'une matrice à large bande interdite.
- c) au sein d'une matrice à faible bande interdite.

II-4 Temps de vie de scintillation

Le temps de vie de scintillation est contrôlé par la rapidité de transfert d'énergie entre les niveaux d'énergie excités par la radiation ionisante vers les centres luminescents et par le temps de vie propre des niveaux d'énergie des centres luminescents. Lorsqu'un des processus est relativement rapide, le temps de vie global est donné par l'étape la plus lente. Il est difficile de prévoir la rapidité du transfert d'énergie, en revanche les conditions concernant les centres luminescents sont mieux connues. Pour obtenir un temps de vie court, la transition optique doit être permise par les règles de sélection liées à la symétrie et au spin [25]. Trois types de transitions optiques répondent à ce critère :

- ** la luminescence du cœur,
- ** la recombinaison directe électron-trou dans le matériau
- ** les transitions permises électriques dipolaires 5d-4f des terres rares

Pour les raisons précisées précédemment l'ion Ce^{3+} apparaît très performant en termes de rendement lumineux et, de plus, sa longueur d'onde d'émission dans le vert et le jaune, convient mieux à la sensibilité des détecteurs.

II-5 Longueurs d'ondes d'émission

Afin de collecter le maximum de lumière, le matériau scintillateur doit être transparent à sa propre longueur d'onde d'émission [26]. Dans le cas contraire, les spectres d'émission et d'absorption se chevauchent, ce qui entraîne un phénomène de réabsorption. Dans le cas de YAG:Ce³⁺, il y a un faible recouvrement vers 490 nm, entre la première composante d'absorption 4f→5d maximale à 458 nm et de l'émission composée des deux bandes larges 5d→4f dont le recouvrement donne un maximum vers 529 nm, sans que cela affecte de manière significative l'intensité totale de la luminescence. La longueur d'onde d'émission doit être également adaptée aux détecteurs employés. Ici avec YAG:Ce³⁺, les photomultiplicateurs permettent une excellente détection des deux bandes d'émission de Ce³⁺ dans le visible.

II-6 Croissance de fibres monocristallines de composition YAG:Ce par micro-pulling down.

Dans le cadre de l'application visée, (calorimètre fibré), les fibres monocristallines recherchées dépendent de la qualité du système de tirage et de sa stabilité. La conception d'un équipement performant nécessite la prise en compte d'un environnement qui permet de faire croître le cristal correspondant aux propriétés désirées. La spécification de l'environnement de la croissance cristalline nécessite un bon contrôle de plusieurs paramètres, (la température, l'atmosphère, les creusets, la matière première, les puissances de chauffage, le couplage creuset-inducteurs, les vitesses de croissance), et l'obtention d'un état stationnaire de tirage. La plupart de ces paramètres sont déjà bien maîtrisés à l'ILM et l'optimisation des conditions de tirage du saphir par la technique de la micro-pulling down ainsi que les caractérisations des défauts ont été d'un apport très précieux pour le contrôle de la cristallisation des fibres monocristallines YAG dopées Ce³⁺ par μ -PD.

II-7 Creuset

La difficulté dans la croissance cristalline des fibres par μ -PD réside dans le design du creuset qui doit assurer deux fonctions simultanées et continues. Il s'agit de:

** La fusion de la matière première par induction (système de chauffage inductive).

** L'apport du liquide obtenu par le conduit capillaire dans la forme désirée (circulaire cas des fibres).

Comme dans le cas de la croissance du saphir, le creuset doit être compatible avec le liquide et doit présenter de bonnes propriétés mécanique et thermique. En raison de la température de fusion du YAG assez élevée (1980°C), nous avons préféré travailler avec des creusets en iridium [27]. La **figure 5** représente le creuset conique que nous avons utilisé pour faire croître des fibres cristallines YAG:Ce³⁺. Le diamètre du capillaire est d'environ de 1 mm en accord avec les diamètres des fibres requises. Le YAG est connu comme étant un système non mouillant [28]. Au cours du tirage du YAG, on n'observe pas d'augmentation du diamètre de la fibre par rapport au diamètre du capillaire, contrairement au cas de la cristallisation du LuAG qui lui est un système mouillant. Avec le même creuset, nous avons obtenu une augmentation du diamètre de la fibre de l'ordre de 5 à 10% par rapport au diamètre du capillaire. Afin d'éviter l'oxydation de l'iridium, nous avons travaillé sous une atmosphère neutre (argon) comme dans le cas du saphir.

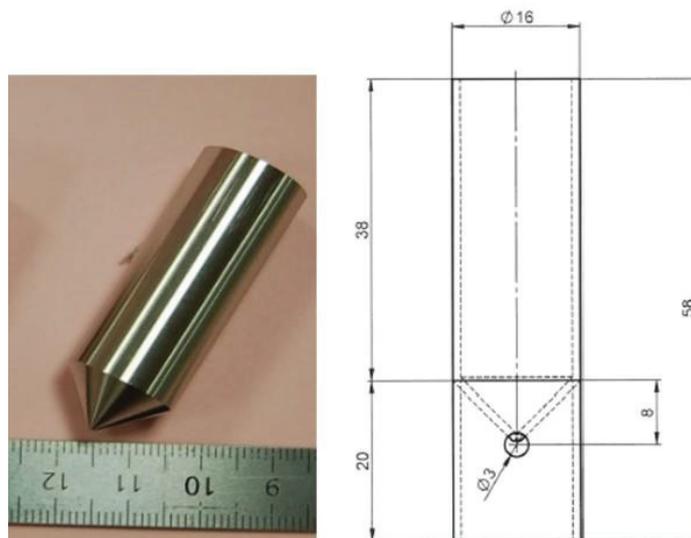


Figure 5: Creuset de forme conique utilisé pour le tirage des fibres YAG -Ce³⁺ par μ -PD.

II-8 Gradient de température

La **figure 6** représente la configuration thermique utilisée pour le tirage des fibres YAG:Ce³⁺. Dans le but de minimiser les pertes de chaleur autour de la zone fondue et de confiner la chaleur longitudinalement et transversalement dans la fibre cristalline, nous avons utilisé une isolation thermique composée d'alumine (**Figure 6a**). Cette conception céramique nous a permis d'avoir des gradients de température verticaux et horizontaux acceptables pour obtenir des états stables de tirage et surtout pour conserver la qualité cristalline sur de grandes longueurs. Pour réduire les gradients thermiques au cours du procédé de cristallisation et

minimiser les contraintes thermiques, nous avons utilisé également un «after-heater» en iridium (**Figure 6b**).

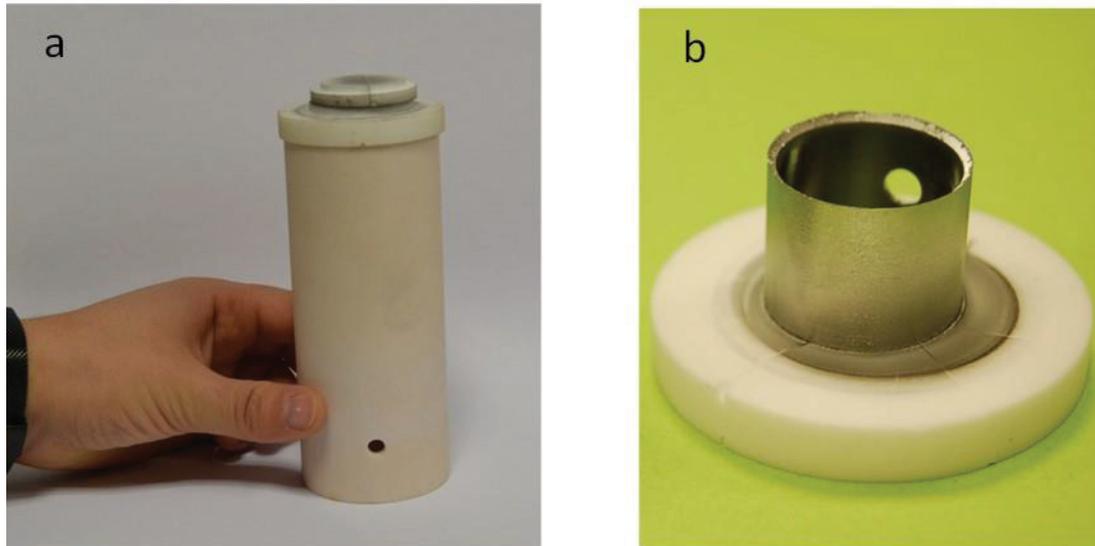


Figure 6: Configuration thermique utilisée pour le tirage des fibres $YAG:Ce^{+3}$.

Le trou est utilisé comme fenêtre pour la visualisation et le suivi du tirage par caméra CCD.

- a) Conception céramique autour du creuset d'iridium.
- b) After-heater en iridium.

II-9 Matière première utilisée pour la phase de cristallisation du **YAG:Ce**

La qualité de la matière première de départ est un facteur primordial dans la croissance cristalline est plus particulièrement dans le cas des matériaux à fusion congruente. Le YAG ($Y_3Al_5O_{12}$) est un matériau à fusion congruente ($1980^{\circ}C$), toute déviation de la stœchiométrie est une source d'apparition de phases secondaires appartenant au système $Y_2O_3-Al_2O_3$ (**Figure 2**). En fonction de la composition d' Y_2O_3 et Al_2O_3 , le diagramme de phase de ce système contient six zones:

- ** Zone 1: $Y_2O_3 + 2Y_2O_3.Al_2O_3$
- ** Zone 2: $2Y_2O_3.Al_2O_3 + Y_3Al_5O_{12}$ (YAG)
- ** Zone 3: $Y_3Al_5O_{12} + \alpha Al_2O_3$
- ** Zone 4: $2Y_2O_3.Al_2O_3 + Y_3Al_5O_{12}$ (YAG)
- ** Zone 5: Liquide + $2Y_2O_3.Al_2O_3$
- ** Zone 6: Liquide + $Y_3Al_5O_{12}$ (YAG)

D'après le diagramme de phases, il n'y a pas de composé volatil à la température de fusion ou ni des transitions de phases solide-solide au cours de la cristallisation (**Figure 2**). Si la composition est stœchiométrique, aucun facteur ne permet de faire évoluer la composition pour déplacer le tirage dans le diagramme de phases. Quelques résultats de tirages obtenus à partir de compositions non stœchiométriques ont donné des phases mal cristallisées, céramisées et souvent opaques [29]. Nous avons utilisé des poudres d'oxydes pour préparer les phases YAG:Ce³⁺: alumine (α), oxyde d'yttrium et oxyde de cérium ayant les puretés respectives suivantes: Al₂O₃ (4N), Y₂O₃ (5N), CeO₂ (4N). Il est difficile de déterminer la concentration optimale du dopant afin d'obtenir les meilleurs résultats de scintillation. Cela est d'autant plus vrai pour tous les grenats dopés Ce³⁺. Les rendements de scintillation et le déclin dépendent de la concentration du cérium.

II-10 Germes

Nous avons utilisé des germes de sections circulaires orientés suivant la direction $\langle 111 \rangle$. Cette orientation correspond à l'axe naturel des grenats.

II-11 Cristallisation du YAG par micro-pulling down

Le tirage du YAG:Ce³⁺ a été bien contrôlé et complètement maîtrisé. Nous n'avons pas rencontré de problèmes de fusion de la charge ou la sortie du liquide à travers le canal du capillaire. Le liquide YAG mouille bien sans débordement sur les lèvres du capillaire et se présente comme un liquide assez visqueux pour atteindre l'équilibre stationnaire de tirage [29]. La **figure 7** montre une illustration schématique d'un tirage d'une fibre grenat de diamètre 1mm à partir du creuset conique utilisé. La vidéo a été d'une aide très pratique pour le lancement des tirages. Elle nous a permis de contrôler en direct l'aspect de la surface de la fibre monocristalline. L'utilisation d'un pyromètre bi-chromatique a permis d'établir une correspondance puissance/température et a permis également d'étalonner la pente d'émissivité efficace. La connexion du germe au capillaire est simple, la phase d'amorçage et le lancement du tirage dépendent de la puissance du générateur (6KW) correspondant à la température de fusion du YAG (1980°C). Plusieurs paramètres ont été pris en considération pour établir les conditions de tirage aboutissant à la meilleure fibre: transparence, état de surface, stabilité du diamètre et émission du Ce (couleur jaune) dans la fibre. Nous avons réalisé la croissance cristalline dans l'intervalle de vitesses de tirage 250–750 $\mu\text{m}/\text{min}$. Dans le cadre de cette thèse,

nous avons également optimisé la vitesse de tirage susceptible de donner les meilleures performances quant à l'homogénéité du cérium et les meilleures longueurs d'atténuations.

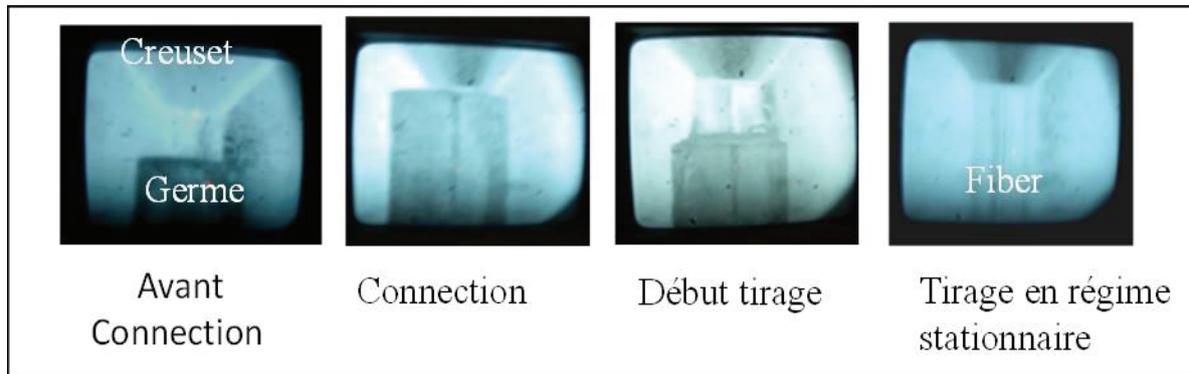


Figure 7: Principe de la connexion et du tirage par μ -PD d'une fibre monocristalline grenat de diamètre 1mm.

II-12 Cristaux obtenus

La **figure 8** montre une série de fibres YAG:Ce tirées par μ -PD. Elles sont transparentes et exemptes de défauts ou de fissures visibles à l'œil. Les diamètres sont stables et les longueurs varient de quelques centimètres à un mètre en fonction de la quantité initiale de la charge. A la fin de la phase de croissance cristalline et du refroidissement de la machine, les fibres sont facilement récupérables et ne se cassent pas. Elles ne nécessitent aucun traitement thermique ultérieur spécifique et ne se clivent pas. En travaillant avec les mêmes conditions de tirage, on est arrivé à une parfaite régularité dimensionnelle reproductible en diamètre et en longueur, ce qui constitue un avantage considérable pour la production en masse des fibres YAG développées dans le cadre de ce programme de recherche.

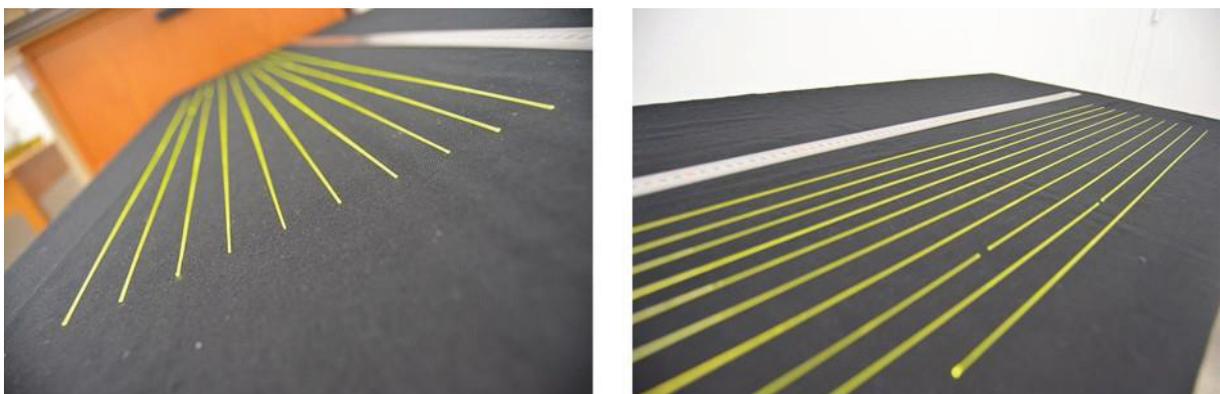


Figure 8: Fibres YAG-Ce cristallisées par μ -PD à l'ILM.

La **figure 9** montre la luminescence jaune intense de l'ion Ce^{3+} dans quelques fibres YAG : Ce^{3+} sous excitation par la radiation UV (254 nm) d'une lampe à vapeur de mercure basse pression. Les fibres ont été dopées avec une concentration en Ce $\leq 0,1at\%$. Le choix de cette concentration s'est révélé positif en raison de la distribution homogène de l'ion Ce^{3+} observé le long des fibres cristallisées. La **figure 10** représente le spectre de diffraction des rayons X enregistré sur une partie broyée de la fibre. On n'a pas enregistré la présence de pics supplémentaires appartenant à des phases d'impuretés. L'indexation du diagramme RX est en bon accord avec la fiche ICDD (n°33-0040) du YAG et confirme également l'obtention de la phase $Y_3Al_5O_{12}$ (YAG).

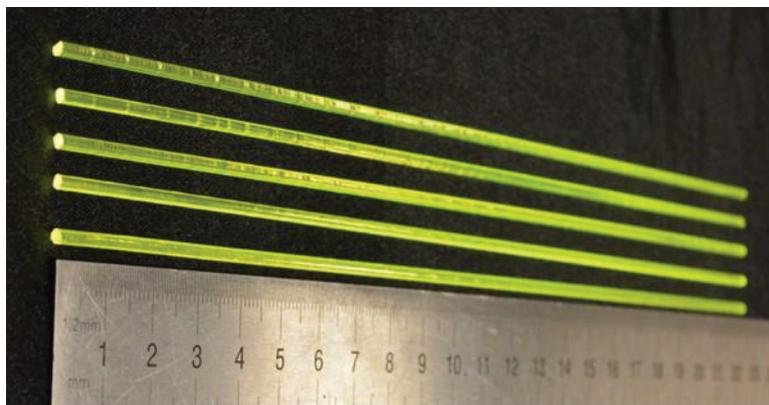


Figure 9: *Fibres YAG-Ce sous excitation par la radiation UV ($\lambda = 254 \text{ nm}$).*

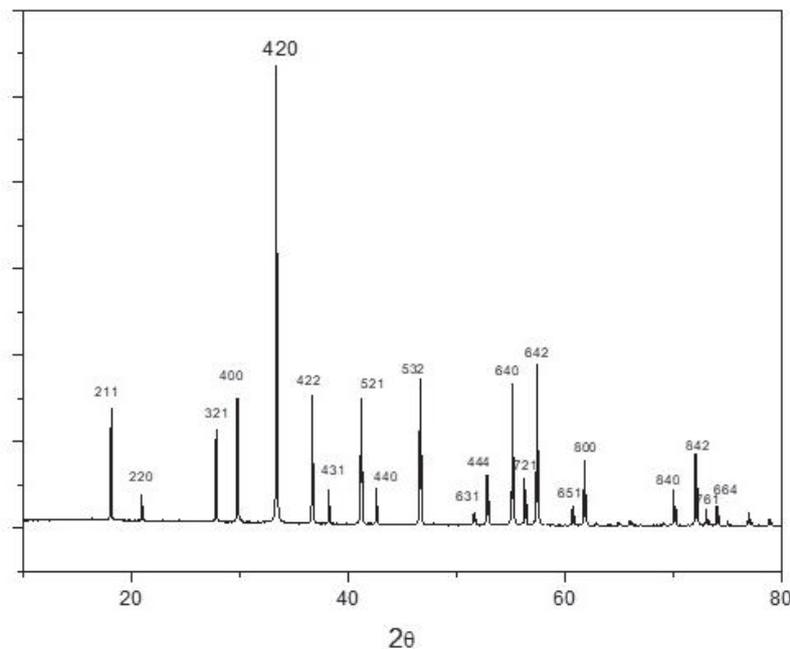


Figure 10: *Spectre de diffraction RX à la température ambiante d'une fibre YAG: Ce^{3+} broyée.*

Le **tableau 2** ci-dessous donne les paramètres de maille et le volume au début et à la fin de la fibre.

	YAG théorique ICDD (n°33-0040)	YAG (début de la fibre)	YAG (fin de la fibre)
a (Å)	12,0099	11,9992	11,9989
Volume de la maille (Å ³)	1732,2803	1727,6544	1727,5248

Tableau2: Paramètres de maille d'une fibre YAG dopée 0,1%at. Ce.

II-13 Distribution de l'ion Ce³⁺ dans les fibres YAG

Deux éléments A et B, miscibles en toute proportion, doivent respecter certaines conditions et règles. L'effet de taille ou la loi de Vegard qui stipule que la différence de taille entre les deux éléments A et B ne doit pas dépasser 15% est une condition nécessaire, (mais non suffisante), pour réaliser un échange (substitution) dans n'importe quel composé cristallin (cette loi est appelée également règle des 15%). Bien que le rayon ionique du Ce³⁺ (114,3Å) soit supérieur à celui de Y³⁺ (101,9Å) [30], et que cette différence de taille ($r_{\text{Ce}^{3+}} - r_{\text{Y}^{3+}} / r_{\text{Ce}^{3+}}$) ne soit que de l'ordre de 11%, cependant dans les cristaux YAG, il est difficile d'insérer Ce³⁺ sur les sites de Y³⁺. Du point de vue de la stabilité chimique, la phase grenat Ce₃Al₅O₁₂ n'existe pas, d'où la difficulté de mettre du Ce sur les sites d'Y. C'est la phase pérovskite CeAlO₃ qui est stable et qui est susceptible de se former dans le cas d'utilisation d'un excès de cérium. Dans le cas de la croissance cristalline de cristaux massifs de YAG :Ce³⁺ par le procédé Czochralski, le coefficient de ségrégation du Ce est relativement faible et il est de l'ordre de 0,2 [31]. Malheureusement, le tirage des fibres cristallines de composition YAG :Ce³⁺ par la technique micro-pulling down peut provoquer des effets de ségrégation du cérium conduisant à de fortes variations de la concentration du dopant et donc à la dégradation de la qualité optique et des performances de scintillation dans le cas des cristaux scintillateurs. En outre, le contrôle de la concentration et de la distribution du Ce³⁺ perpendiculairement et parallèlement à l'axe de tirage est extrêmement délicat. Puisque le procédé de tirage des fibres cristallines est continu, la ségrégation de l'ion Ce³⁺ à l'interface de cristallisation résulte d'une augmentation progressive de la concentration dans le soluté. Quand le soluté est consommé avec un coefficient de ségrégation (k) inférieur à l'unité, c'est la concentration dans le cristal qui augmente. Dans le cas de la micro-pulling down, en plus de l'effet de taille, la ségrégation du dopant peut être liée

à des fluctuations de la température dans la zone fondue dues à des phénomènes de convections [32]. A l'équilibre, la concentration du solide est donnée par la relation 1 suivante:

$$\frac{C_s}{C_0} = k_{\text{eff}}(1 - g)^{k_{\text{eff}}-1} \quad (1)$$

avec:

C_s : concentration dans le soluté

C_0 : concentration initiale

k_{eff} : coefficient de ségrégation

g : fraction cristallisée

II-14 Analyse longitudinale du cérium dans les fibres YAG tirées par la technique μ -PD

Nous avons analysé chimiquement la concentration du cérium par ICP. C'est une méthode destructive avec des erreurs de mesures de l'ordre de 10%. Deux fibres tirées avec deux vitesses de tirage différentes ont été analysées. La première est une fibre cristallisée avec une vitesse de tirage faible de 250 μ m/min et la seconde tirée avec une vitesse de 500 μ m/min. Nous avons analysé différentes régions de la fibre. Le début de la fibre correspond à la première partie cristallisée au voisinage du germe, la deuxième partie correspond à 50% de cristallisation (milieu de la fibre) et la dernière partie correspond à 100% de solidification (fin de la fibre). A la fin du tirage, on constate que le creuset est vide et toute la matière première a été consommée. Des travaux précédents, ont montré que le coefficient de ségrégation est largement dépendant du procédé de tirage ainsi que de la vitesse du tirage. V. Kononets a obtenu un coefficient de ségrégation de l'ordre de 0,8 avec des vitesses de tirage rapides [28]. En fonction des vitesses du tirage, nous avons analysé des fibres de longueur de l'ordre de 1mètre. Pour les faibles vitesses de tirage, (< 300 μ m/min), nous avons remarqué que le début et le milieu de la fibre correspondent à la même composition, en revanche un léger excès du cérium est observé à partir de 80% de cristallisation (vers la fin de la fibre à la longueur de 80 cm pour une fibre de longueur totale de 1 mètre). Pour les vitesses de tirage supérieures à 300 μ m/min, la variation de la composition du cérium est relativement faible par rapport aux vitesses lentes (cas de la fibre tirée avec une vitesse de 500 μ m/min). La **figure 11** montre les résultats d'analyse ICP d'une fibre YAG dopée 0,1at% Ce obtenus en fonction de la position dans la fibre et de la vitesse de tirage. A travers ces résultats, nous constatons que 50% de la fibre présente quasiment une concentration homogène du cérium, mais qui relativement faible par rapport à la composition de départ (0,1at%). Ce résultat est positif car il permet d'exploiter une grande partie (50%) de

la fibre. En outre, nous mettons ainsi en évidence la ségrégation longitudinale du cérium. Baisser la concentration du Ce dans la charge de départ peut limiter sensiblement la ségrégation longitudinale et même la faire disparaître. L'utilisation d'un bain avec 0,05at% en Ce peut permettre de surmonter la ségrégation sans dégrader les propriétés de scintillation [33]. Pour les vitesses de tirage supérieures à 300 $\mu\text{m}/\text{min}$, nous avons obtenu un coefficient de ségrégation de l'ordre de 0,5 qui est largement supérieur aux cristaux tirés par le procédé Czochralski. Quelle que soit la vitesse de tirage et la composition de départ du cérium, l'aspect macroscopique, (couleur jaune), des fibres brutes de tirage est pareil et on n'est pas en mesure de visualiser à l'œil nu la variation de la composition. En revanche, vu l'erreur de la mesure qui est de l'ordre de 10%, il faut prendre ce résultat avec réserve et surtout analyser la concentration radiale du cérium.

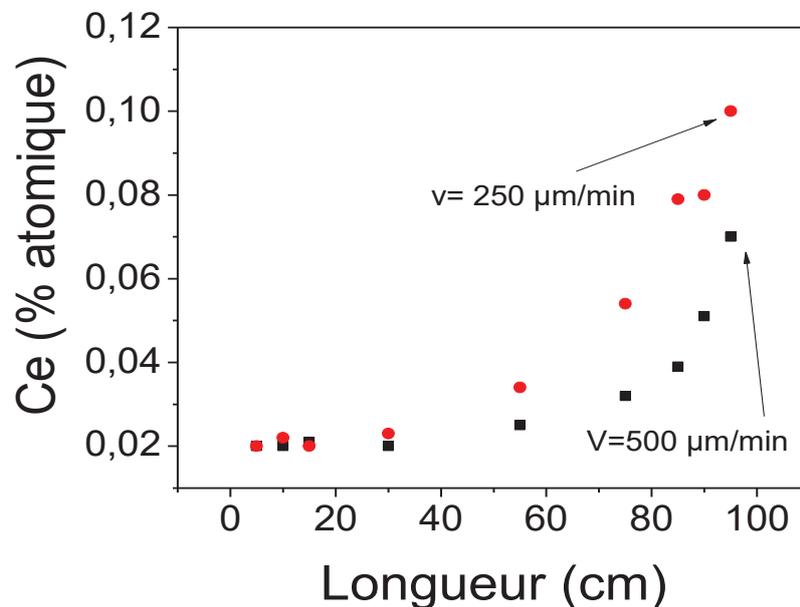


Figure 11: Concentration du cérium mesurée par ICP en fonction de la position de la fibre et des vitesses de tirage.

II-15 Analyse transversale (radiale) du cérium dans la fibre YAG

Il n'est pas possible de doser la section transversale de la fibre par ICP. Pour cela, il aurait fallu découper des portions de tranches dans la section transversale de la fibre. Nous avons préféré utiliser une autre méthode qualitative basée sur la radio luminescence. Avec nos partenaires au CERN, nous avons irradié les sections transversales des fibres avec des rayons X comme source d'excitation. Le tube de rayon X (40KV, 100 μA) génère un faisceau de rayon X qui pénètre à une distance de 130-160 μm dans la tranche transversale de la fibre ce qui assure

une excitation homogène de la fibre (section transversale sur le rayon). Cela permet donc de réaliser une imagerie bidimensionnelle de haute précision de la répartition du dopant Ce^{3+} . La **figure 12** montre les sections transversales au début et à la fin des fibres en fonction des vitesses de tirage. Le contraste de couleur est sensible à la composition chimique du cérium. Les fibres tirées avec des vitesses de tirage inférieures à $300\mu\text{m}/\text{min}$ présentent un gradient de concentration du cérium sous forme d'un cœur-gaine comme dans le cas des fibres optiques. La gaine de couleur rouge présente le Ce^{3+} qui s'est ségrégué vers les périphéries de la fibre. En revanche, l'augmentation de la vitesse de tirage ($> 300\mu\text{m}/\text{min}$) réduit sensiblement l'épaisseur de la gaine et minimise la ségrégation radiale du cérium.

Ces résultats ont été confirmés par l'analyse microsonde EDX de la partie transversale de la fibre pour un diamètre de 1mm (**Figure 13**). Nous avons également analysé une partie du milieu de la fibre tirée avec une vitesse lente ($250\mu\text{m}/\text{min}$) et une vitesse rapide ($750\mu\text{m}/\text{min}$). La fibre tirée avec la vitesse rapide présente pratiquement un palier d'une concentration de cérium ($0,05\text{at}\%$) différente de la composition de départ ($0,1\text{at}\%$). Ce résultat confirme le profil du cérium obtenu par excitation des rayons X et met en évidence l'impact de la vitesse de tirage sur la distribution radiale de Ce^{3+} dans le YAG. En revanche, le tirage avec une vitesse lente montre une forte ségrégation du Ce sur la périphérie de la fibre. Néanmoins, 50% de la fibre (partie cœur) présente une bonne homogénéité du cérium. Il est important de trouver le bon compromis entre la vitesse de tirage et la concentration de départ du cérium dans le bain liquide pour surmonter les problèmes de ségrégation de ce dopant. A travers l'analyse de ces résultats, il apparaît que la croissance cristalline du YAG : Ce^{3+} par μ -PD avec des vitesses de tirage supérieures ou égales à $500\mu\text{m}/\text{min}$ minimise la ségrégation du Cérium.

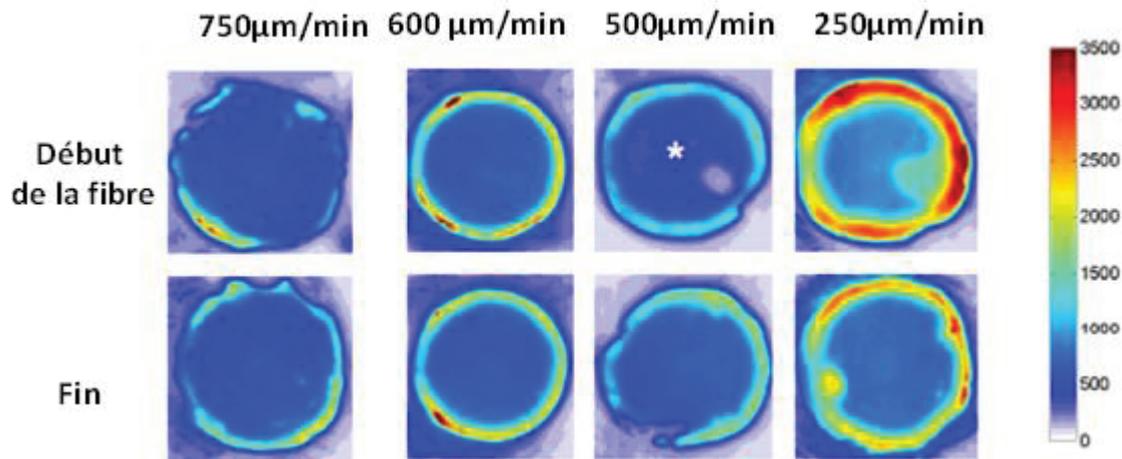


Figure 12: Excitation par les rayons X de différentes fibres cristallisées par μ -PD en fonction de la vitesse de tirage.

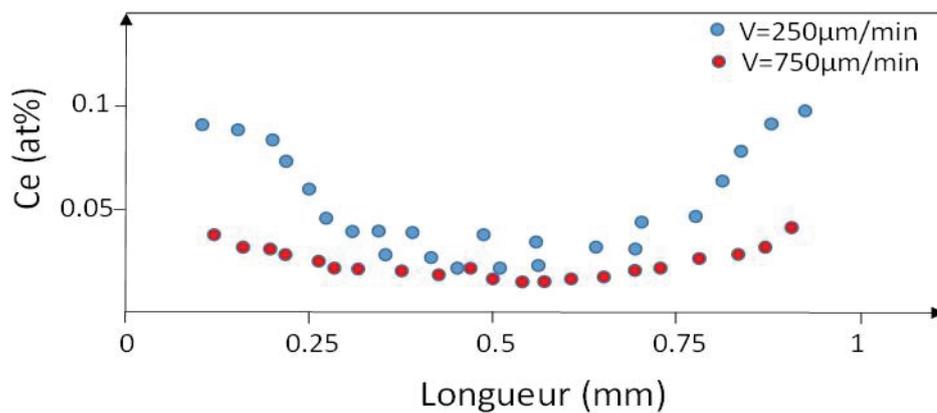


Figure 13: Distribution radiale du Cérium en fonction de la vitesse de tirage pour deux fibres (composition de départ dans le bain 0,1at%).

II-16 Propagation de la lumière dans les fibres

Dans le cas de l'utilisation des fibres monocristallines pour la physique des hautes énergies, le verrou principal est la longueur d'atténuation optique des fibres. Dans le but d'estimer la longueur d'atténuation des fibres, elles ont été excitées par des rayons X au CERN. La **figure 14** montre le principe expérimental de la mesure. De façon plus imagée, lorsque l'on diffuse de la lumière, plus on est loin, plus la lumière s'atténue progressivement. C'est exactement le même principe pour la fibre monocristalline. La portée est donc limitée par l'atténuation que subit la lumière durant sa propagation dans la fibre. Nous avons irradié l'une des extrémités de la fibre avec des rayons X calibrés, puis nous avons observé depuis l'autre extrémité de la fibre cristalline couplée à un faisceau de fibres optiques l'intensité des photons

émis qui parcourent la fibre et qui sont récupérés à la sortie grâce à une caméra CCD. L'analyse de ces résultats permet d'obtenir les longueurs d'atténuation. Le **tableau 3** montre les résultats d'atténuation sur quelques fibres en fonction de zones explorées des fibres et des vitesses de tirage dans l'intervalle 250-750 $\mu\text{m}/\text{min}$. Il est clair que la vitesse de tirage joue un rôle important et a un effet remarquable sur l'atténuation. Quelle que soit la zone de la fibre, (début, milieu, fin), nous avons noté que les faibles vitesses de tirage permettaient d'obtenir les meilleures longueurs d'atténuation. En revanche, l'augmentation de la vitesse de tirage ($V > 250 \mu\text{m}/\text{min}$) abaisse les longueurs d'atténuation (36 cm). L'augmentation de la vitesse de tirage provoque une nette diminution de la longueur d'atténuation. Cependant, vu le faible diamètre des fibres (1mm), ce résultat est acceptable. Pour des vitesses de tirage élevées, ($V > 250 \mu\text{m}/\text{min}$), nous avons enregistré des variations des longueurs d'atténuation en fonction de la zone de la fibre. Nous avons de plus observé une bonne reproductibilité des résultats obtenus sur les différentes fibres.

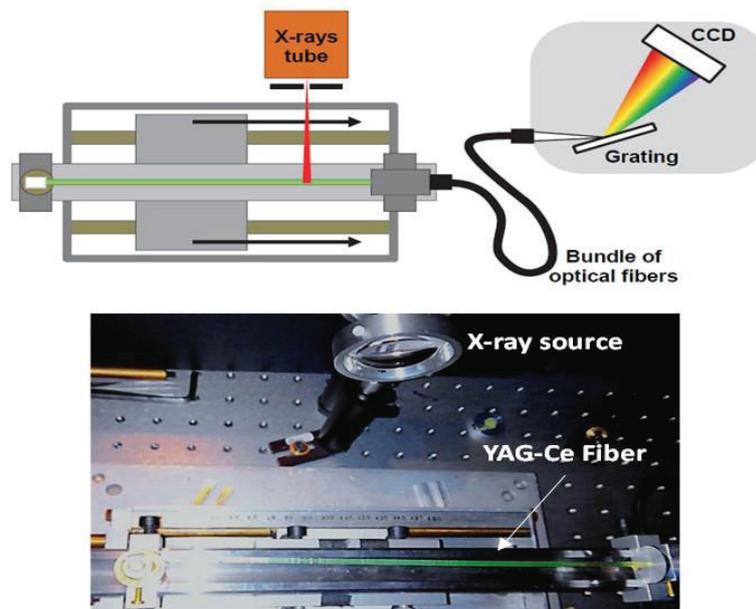


Figure 14: Banc expérimental pour mesurer la propagation de la lumière dans la fibre de grenat YAG : Ce^{3+} .

Nombre de fibres analysées	Position de la fibre (longueur totale des fibres ≈ 94cm)	Longueur de la fibre (cm)	Longueur d'atténuation (cm)	Vitesses de tirage (µm/min)
3	Début	22	36	250
3	Milieu	22	35,5	250
4	Fin	22	34	250
2	Début	22	25	500
2	Milieu	22	23	500
1	Fin	22	19	500
2	Début	22	14,5	600
2	Milieu	20	11	600
1	Fin	20	10,5	600
2	Début	20	15	750
2	Milieu	20	8	750
1	Fin	20	7,5	750

Tableau 3: Longueurs d'atténuation de fibres YAG-Ce (excitation sous RX).

II-17 Discussion

Nous avons étudié l'impact des vitesses de tirage sur la ségrégation longitudinale et transversale de l'ion Ce^{3+} dans la matrice YAG cristallisée par la technique μ -PD. Les résultats obtenus montrent que la concentration du dopant cérium et les vitesses de tirage ont un effet considérable sur les performances d'atténuations des fibres cristallines. Le dosage de l'ion Ce^{3+} a montré que la ségrégation radiale est plus importante que la ségrégation longitudinale. Nos résultats confirment les résultats déjà obtenus par Simura et al [34] (**Figure 15**) et par P. Anfré [33] (**Figure 16**) concernant la distribution radiale du cérium dans la matrice YAG.

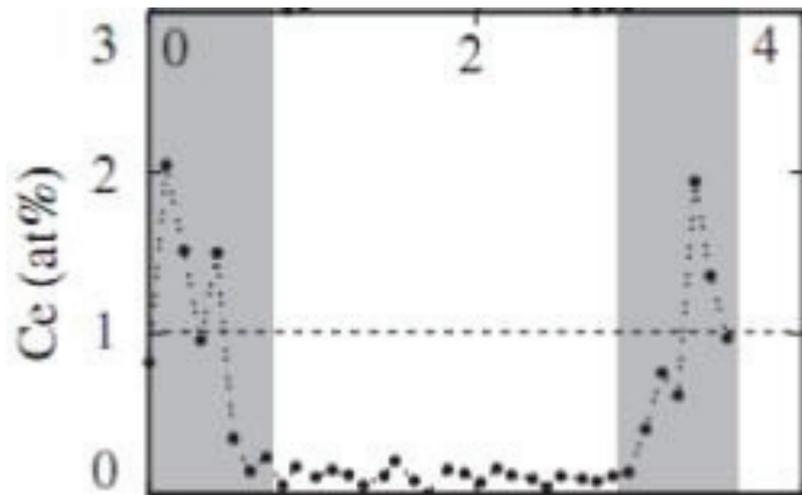


Figure 15: *Distribution radiale du dopant cérium dans une fibre YAG tirée par μ -PD [34].*

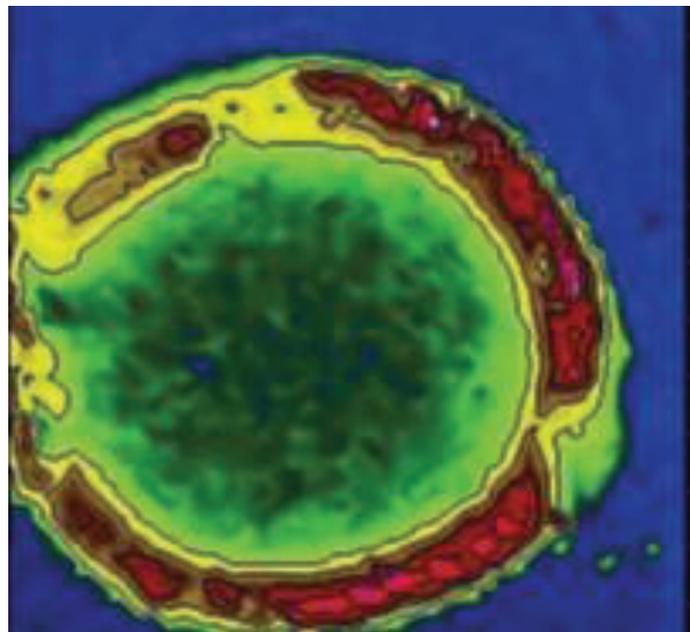


Figure 16: *Analyse qualitative de la distribution radiale du cérium dans une fibre YAG tirée par μ -PD [33].*

Au cours du tirage des fibres monocristallines par μ -PD, les phénomènes de convection dans le bain liquide peuvent être une source de perturbation radiale de la concentration du cérium dans la zone fondue et par la suite dans la partie transversale de la fibre. En effet, les convections dans le bain liquide peuvent contribuer à l'accélération de la mobilité des ions de cérium dans la zone fondue au voisinage du canal capillaire (**Figure 17**), ce qui entraîne un va et vient du dopant (Ce^{3+}) entre l'interface de cristallisation, la zone fondue et l'intérieur du capillaire qui est une zone diffusive sans convection [35].

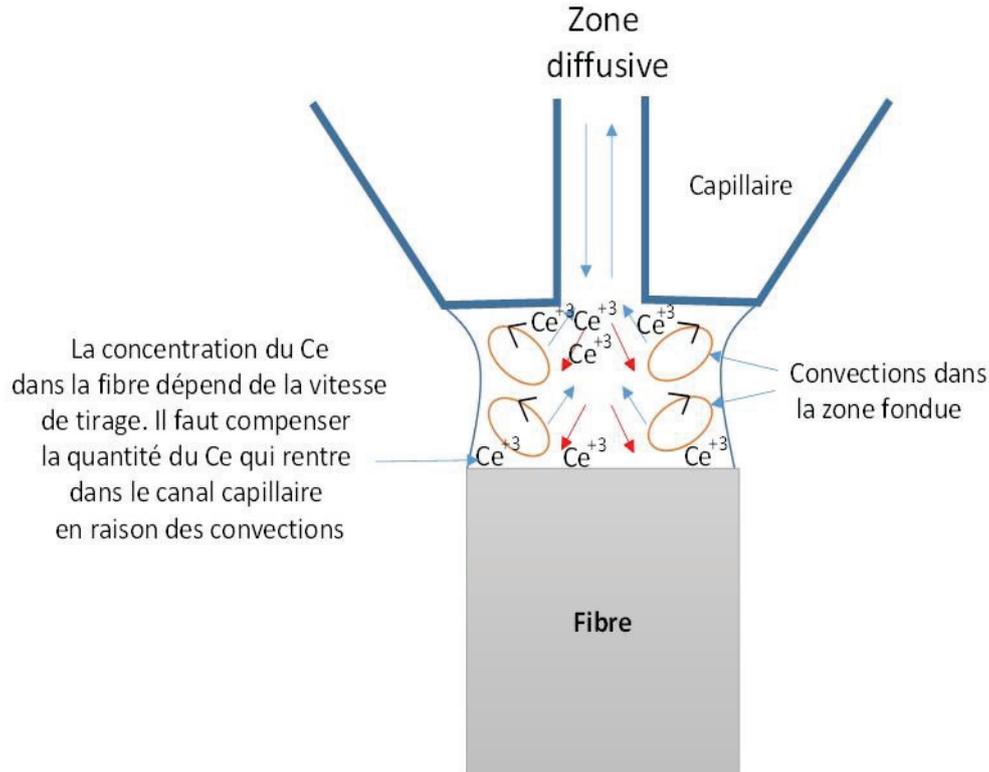


Figure 17: Schéma de l'effet des convections sur le déséquilibre de la distribution de Ce^{3+} au cours de la croissance cristalline d'une fibre YAG : Ce^{3+} par μ -PD.

La croissance cristalline, avec des vitesses de tirage lentes, ne permet pas d'équilibrer la quantité du cérium qui passe dans le cristal à travers l'interface de solidification et celle rejetée dans le bain liquide vers le canal capillaire en raison des phénomènes de convections [35]. Ce phénomène provoque une ségrégation du Ce sur la périphérie de la fibre. En revanche, l'augmentation de la vitesse de tirage permet de rattraper le retard et récupérer une quantité de cérium dans la fibre dont la concentration augmente avec la vitesse de tirage. Il existe une vitesse critique qui permet d'avoir un équilibre continu entre la quantité du cérium qui passe dans la fibre et celle rejetée dans la zone fondue qu'il faut déterminer. Nos résultats montrent que des vitesses de tirage supérieures à $500\mu\text{m}/\text{min}$ permettent d'avoir une distribution radiale du cérium homogène dans la fibre. En revanche, l'augmentation de la vitesse de tirage abaisse sensiblement la longueur d'atténuation qui peut être liée à la dégradation de l'état de la surface de la fibre due à des problèmes de rugosité. Aussi, l'augmentation de la vitesse de tirage peut augmenter l'amplitude des contraintes internes provoquant des absorptions parasites qui affectent la propagation de la lumière. La dégradation de la propagation de la lumière dans les fibres YAG : Ce^{3+} peut être liée à la formation d'inclusions, de bulles et de précipités de l'oxyde de cérium qui seront piégés (trempés) dans l'interface de cristallisation suivi par l'incorporation

dans la fibre provoquant la dégradation de la longueur de l'atténuation. Ce phénomène a été déjà observé dans le cas du tirage de fibres LuAG dopées Ce^{3+} [36] avec des vitesses rapides provoquant la formation de bulles, (**Figure 18**), comme dans le cas du saphir (cf. chapitre précédent). Dans notre cas, les fibres tirées avec une vitesse de tirage de $250\mu\text{m}/\text{min}$ présentaient un bon état de surface et une bonne longueur d'atténuation [37].

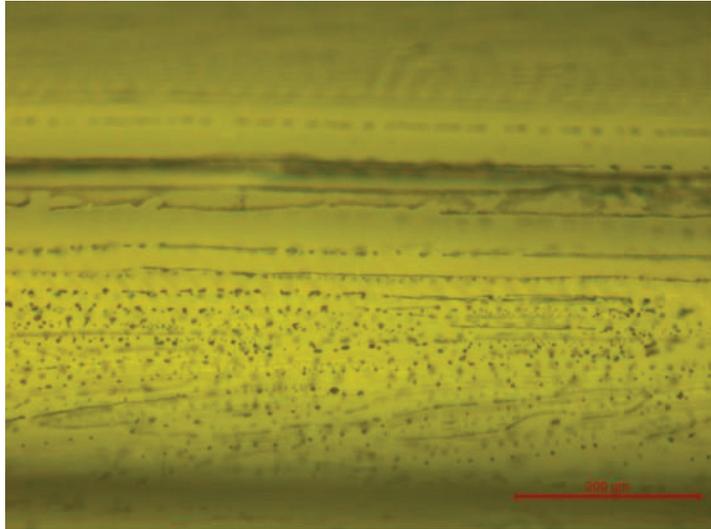


Figure 18: *Microscopie optique (coupe longitudinale) d'une fibre LuAG-Ce tirée par μ -PD montrant la présence de bulles [36].*

III-Conclusion

La croissance cristalline de fibres YAG dopées Ce^{3+} par la méthode de la micro-pulling down (μ -PD) est relativement complexe et nécessite le contrôle de différents paramètres, en particulier de la vitesse de tirage. Cette dernière, affecte sensiblement la qualité cristalline et la longueur d'atténuation. Nous avons cristallisé des fibres de bonne qualité macroscopique d'une longueur d'un mètre. Toutes les fibres cristallisées sont de couleur jaune, transparentes, avec un diamètre constant sur toute la longueur de la fibre. Elles étaient exemptes de défauts macroscopiques visibles à l'œil nu, ne se cassaient pas et présentaient un bon état de surface. Nous avons pu déterminer une vitesse critique qui permet de surmonter les problèmes de ségrégation ($750\ \mu\text{m}/\text{min}$), en revanche elle a provoqué une dégradation de la longueur d'atténuation. Cette dernière a été sensiblement améliorée dans le cas de la cristallisation avec des vitesses lentes ($250\ \mu\text{m}/\text{min}$). Nous avons obtenu des longueurs d'atténuation de 36 cm reproductibles.

Références

- [1] G. Blasse, Scintillator materials, *Chem. Mat.* 6 (1994) 1465-1475.
- [2] W. Moses, Current trends in scintillator detectors and materials, *Nucl. Inst. Meth in Phys. Res. A* 487 (2002) 123-128.
- [3] G. Ludwig, X-ray efficiency of powder phosphors, *J. Electrochem. soc.* 118 (1971) 1152-1971.
- [4] D.M. W.Knupfer, E.Hell, Novel X-ray detectors for medical imaging, in: *Nucl. Phys.B –Proc. Sup*, 1999: p. 610-615.
- [5] H.Leutz, Scintillating fibers, *Nucl. Inst. Meth Phys. Res. A* 364 (1995) 422-448.
- [6] A. Koch, C. Raven, P. Spanne, A. Snigerev, X-ray imaging with submicrometer resolution employing transparent luminescent screens, *J. Opt. Soc. Am.* 15 (1998) 1940-1951. <https://doi.org/10.1364/JOSAA.15.001940>.
- [7] G. Bray, A simple efficient liquid scintillator for counting aqueous solutions in a liquid scintillation counter, *Anal. Biochem.* 1 (1960) 279-285.
- [8] K. Pauwels, Inorganic single crystalline fibers for dual-readout calorimetry, Université Claude Bernard Lyon1, 2003.
- [9] R.P. Popawsky, Ferrite Crystals Using an Arc Image Furnace, *J. Appl. Phys.* 33 (1962) 1616.
- [10] R.S. Feigelson, Pulling optical fibers, *J. Cryst. Growth.* 79 (1986) 669-680.
- [11] V.A. Borodin, V. V. Sidirov, S.N. Rossolenko, S.T. Steriopolo, T.N. Yalovets, Development of the Stepanov (edge-defined film-fed growth) method: variable shaping technique and local dynamic shaping technique, *J. Cryst. Growth.* 198/199 (1999) 201-209.
- [12] V.N. Kurlov, V.M. Kiiko, A.A. Kolchin, S.T. Mileiko, Sapphire fibres grown by a modified internal crystallisation method, *J. Cryst. Growth.* 204 (1999) 499-504.
- [13] J. Ricard, USA Patent, 4 565 600, 1986.
- [14] K. Lebbou, F. Balembois, J.-M. Fourmigue, Procédé de fabrication de fibres monocristallines Procédé de fabrication de fibres monocristallines, *Tech. l'Ingénieur, Électronique - Photonique | Opt. Photonique par.* 33 (2017).
- [15] Y. Yokotaa, T. Kudo, V. Chani, Y. Ohashi, S. Kurosawa, K.K. Kei Kamadaa, Z. Zeng, Y. Kawazoe, A. Yoshikawa, Improvement of dopant distribution in radial direction of single crystals grown by micro-pulling-down method, *J. Cryst. Growth.* 474 (2017) 178–182.
- [16] R.Y. Zhu, Radiation damage in scintillating crystals, *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. A Accel. Spectrometers, Detect. Assoc. Equip.* 413 (1998) 297-311. doi:10.1016/S0168-9002(98)00498-7.
- [17] G.F. Knoll, *Radiation Detection and Measurement*, 3rd ed, J. Wiley &, New York, 2000.

- [18] P. Rudolph, T. Fukuda, Fiber Crystal Growth From The Melt, *Cryst. Res. Technol.* 34 (1999) 3-40.
- [19] K. Lebbou, G. Boulon, fiber grown from the melt, book advanced Matériau, 2003.
- [20] D. Martial, I. Sangla, N. Aubry, J. Didierjean, D. Perrodin, F. Balembois, L. K. A. Brenier, P. Georges, O. Tillement, F. J. M., High power laser operation with crystal fibers, *Appl. Phys. B.* 97 (2009) 263-273. doi:10.1007/s00340-009-3666-x.
- [21] B. Hautefeuille, K. Lebbou, C. Dujardin, J.M. Fourmigue, L. Grosvalet, Shaped crystal growth of Ce³⁺-doped Lu_{2(1-x)}Y_{2x}SiO₅ oxyorthosilicate for scintillator applications by pulling-down technique, *J. Cryst. Growth.* 289 (2006) 172-177. doi:10.1016/j.jcrysgro.2005.10.147.
- [22] T.N. R.S. Roth, L.P. Cook, J. G.W. Cleek, and J.B. Wachtman, Phase Equilibria Diagrams: Phase Diagrams for Ceramics, Am. Ceram. Soc. Westville, OH. 11 (1995) 107.
- [23] U. of Liverpool, University of Liverpool, (s. d.).
<http://www.chemtube3d.com/solidstate/SS-YGarnet.htm>.
- [24] P. Dorenbos, The 5d level positions of the trivalent lanthanides in inorganic compounds, *J. Lumin.* 91 (2000) 155.
- [25] L. Pidol, Scintillateurs denses et rapides pour la détection de rayonnement gamma. Monocristaux à base de silicates de lutécium dopés Ce³⁺, Université Pierre et Marie Curie-Paris VI, 2004.
- [26] P. Dorenbos, Light output and energy resolution of Ce³⁺-doped scintillators, *Nucl. Inst. Meth. A.* 486 (2002) 208.
- [27] D. Perrodin, K. Lebbou, YAG:Nd³⁺: μ -PD and Czochralski Growth and Properties, in: V.Chani, T.Fukuda (Éd.), Shaped Cryst. Growth by Micro-Pulling-Down Tech., *Advances in*, Springer-Verlag, 2007: p. 173-186.
- [28] V. Kononets, Growth from melt by micro-pulling down (μ -PD) and Czochralski (Cz) techniques and characterization of LGSO and garnet scintillator crystals, Université Lyon 1, 2015.
- [29] D. Perrodin, Elaboration et caractérisation de fibres monocristallines YAG :Nd pour les applications lasers, Université Claude Bernard Lyon1, 2007.
- [30] R.D. Shannon, C.T. Prewitt, Effective ionic radii in oxides and fluorides, *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* 25 (1969) 925-946. doi:10.1107/S0567740869003220.
- [31] A. Yoshikawa, V. Chani, M. Nikl, Czochralski Growth and Properties of Scintillating Crystals, *Acta Phys. Pol. A.* 124 (2013) 250-264.
- [32] V. Kononets, E. Auffray, C. Dujardin, S. Gridin, F. Moretti, G. Patton, K. Pauwels, O. Sidletskiy, X. Xu, K. Lebbou, Growth of long undoped and Ce-doped LuAG single crystal fibers for dual readout calorimetry, *J. Cryst. Growth.* 435 (2016) 31-36. doi:10.1016/j.jcrysgro.2015.11.024.
- [33] P. Anfré, Localisation des interactions de rayonnements ionisants sur des fibres monocristallines scintillatrices, University de Lyon, France, 2007.

- [34] R. Simura, A. Yoshikawa, S. Uda, The radial distribution of dopant (Cr, Nd, Yb, or Ce) in yttrium aluminum garnet ($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$) single crystals grown by the micro-pulling-down method, *J. Cryst. Growth.* 311 (2009) 4763-4769.
- [35] T. Fukuda, P. Rudolph, S. Uda, Fiber crystal growth from the melt, Book advances in materials Research, Springer V, 2004.
- [36] X. Xu, K. Lebbou, F. Moretti, K. Pauwels, P. Lecoq, E. Auffray, C. Dujardin, Ce-doped LuAG single-crystal fibers grown from the melt for high-energy physics, *Acta Mater.* 67 (2014) 232–238.
- [37] O. Sidletskiy, K. Lebbou, D. Kofanov, V. Kononets, I. Gerasymov, R. Bouaita, V. Jary, R. Kucerkova, M. Nikl, A. Polesel, K. Pauwels, E. Auffray, Progress in fabrication of long transparent YAG:Ce and YAG:Ce,Mg single crystalline fibers for HEP applications, *CrystEngComm.* 21 (2019) 1728-1733. doi:10.1039/c8ce01781f.

Conclusion et perspectives

Cette recherche s'articule autour de deux thématiques de grande envergure que sont, d'une part, l'utilisation des fibres monocristallines en saphir comme suspension des substrats (miroirs) du nouvel interféromètre KAGRA au Japon, précurseur de la technique cryogénique qui sera appliquée pour la première fois aux interféromètres de détection des ondes gravitationnelles pour réduire le bruit thermique des miroirs et des suspensions et, d'autre part, de l'utilisation des fibres monocristallines scintillatrices YAG :Ce pour la conception des futurs calorimètres pour la physique des hautes énergies au CERN de Genève.

Après avoir développé et maîtrisé la croissance cristalline par le procédé μ -PD des deux familles de matériaux, le saphir (Al_2O_3) et le YAG dopé Ce, nous avons étudié les conditions de cristallisation en régime stationnaire dans un liquide laminaire. Un grand nombre de tirages ont été réalisés pour définir les gradients de température, les vitesses de tirage et les orientations cristallographiques des germes permettant d'évoluer vers un tirage stable et reproductible. A travers un plan expérimental bien déterminé, nous sommes parvenus à trouver les meilleurs paramètres de tirage pour faire croître du saphir et du YAG :Ce transparents et exempts de défauts macroscopiques et microscopiques.

En ce qui concerne le saphir, sur le plan expérimental, nous avons adapté notre dispositif pour obtenir les conditions nécessaires à une observation précise par vidéo rapides des bulles dans la zone fondue au passage dans le cristal à travers l'interface de cristallisation. Nous avons accédé aux dimensions locales de la zone fondue et la taille des bulles. L'interaction de la bulle avec une zone locale du front de solidification la déforme localement résultant un forçage suivi par une rupture de l'interface et la pénétration dans le cristal. Sur la base de ce résultat, avant de pénétrer dans le cristal, la bulle a une durée de séjour dans le bain liquide qui dépend de sa taille et des conditions expérimentales de tirage, en particulier la température du bain liquide, l'amplitude des convections, le gradient de température et les vitesses de tirage. Cette étude, constitue une contribution originale à la description locale de l'incorporation des défauts de bulles dans le saphir monocristallin de format fibré tiré par μ -PD. La variation de la vitesse de tirage est en corrélation avec la densité et la distribution des bulles: si la vitesse de tirage est élevée ($V > V_c$), la densité de bulles augmente. Si la vitesse de tirage est inférieure à un seuil ($< 200\mu\text{m}/\text{min}$), nous n'avons pas enregistré la présence des bulles. La distribution des bulles dans la fibre de saphir tirée par μ -PD est donc gouvernée par la vitesse de tirage, au travers de

l'écoulement du liquide et du rejet de la matière à l'interface de cristallisation. Les directions cristallographiques et les gradients de température sont des paramètres qui peuvent également affecter la distribution des bulles mais à des degrés moindres par rapport au facteur "vitesse de tirage". La pureté de la matière première est un autre facteur important qui peut minimiser la propagation des bulles. Les analyses LIBS ont montré que les impuretés se ségrégent vers les régions contenant les bulles. En revanche, les zones exemptes de bulles sont insensibles aux impuretés, mais des études complémentaires devraient être menées pour mieux comprendre ce phénomène ainsi que la sensibilité des bulles aux impuretés. En fonction des paramètres de tirage, nous avons analysé par Raman les contraintes résiduelles dans le saphir. Elles dépendent fortement de la direction cristallographique des germes. L'axe $c+30$ est beaucoup plus stressé que les autres directions cristallographiques. Mais les cristaux que nous avons fabriqués présentaient des contraintes résiduelles relativement faibles bien qu'ils n'aient pas subi un recuit de relaxation. Le procédé μ -PD nous a permis donc d'obtenir des cristaux de saphir avec des taux de contraintes résiduelles relativement faibles et même meilleurs que les cristaux élaborés par les méthodes conventionnelles Czochralski et Bridgman. Toutes les caractérisations réalisées dans le cadre de ce travail de thèse nous autorisent à qualifier les barreaux de saphir comme ayant une structure cristallographique, des propriétés optiques et spectroscopiques équivalentes et même meilleures que celles des saphirs massifs monocristallins.

A partir de l'état liquide, nous avons aussi cristallisé par μ -PD des fibres scintillatrices de très bonne qualité de $Y_3Al_5O_{12} : Ce^{3+}$ (YAG). L'identification du matériau sélectionné, s'est effectuée parmi une famille de candidats sur la base du meilleur compromis entre performances de scintillation (densité, rendement lumineux et déclin de l'ion dopant Ce^{3+}) et conditions de croissance cristalline (température de fusion, volatilité de composant, vitesse de croissance, gradient de température, atmosphère, concentration du dopant). Le principal verrou concernant l'atténuation optique a été levé en optimisant d'une part la vitesse de tirage et le dopant. Nous avons eu, en particulier, la volonté de comprendre et de contrôler la propagation des défauts de bulles et la ségrégation de l'ion dopant Ce^{3+} . Les outils d'analyses optiques à travers les longueurs d'atténuation ont été mis en place et ont permis, grâce à une interaction forte avec le procédé de croissance μ -PD, d'atteindre des coefficients d'atténuations remarquables et bien acceptables pour l'application visée en physique des hautes énergies. Nous avons pu tirer avec une très bonne reproductibilité de leurs performances, ces fibres inorganiques de YAG et avons atteint une atténuation optique comparable à celles des fibres organiques. En collaboration avec

le CERN et après la phase d'optimisation que nous avons finalisée, un prototype de calorimètre utilisant des fibres cristallines de YAG :Ce³⁺ est en phase de préparation et sera testé en 2020.

Grâce aux études de croissance cristalline et de leurs caractérisations structurales et spectroscopiques, nous avons acquis une meilleure compréhension du tirage des fibres cristallines et du comportement de ces systèmes, lié notamment aux conditions de cristallisation. Sans aucun doute, l'étude de ces fibres ouvre des perspectives technologiques importantes en ce qui concerne leurs applications.

De nombreuses questions restent néanmoins posées. Elles concernent encore, malgré notre avancée, la compréhension de certains phénomènes liés à la croissance cristalline et à l'effet de certains paramètres de tirage précisés dans le manuscrit sur la qualité finale des fibres. Elles concernent également les domaines d'application des monocristaux inorganiques pour l'optique qui peuvent être envisagés sous forme de fibres cristallines et non plus seulement de cristaux massifs comme ce fut essentiellement le cas ces dernières décennies.

Cette recherche représente en définitif un travail exploratoire dont les résultats obtenus constituent à nos yeux une avancée originale dans le tirage et le contrôle de la cristallisation de fibres monocristallines par la technique μ -PD. C'est une étape importante pour laquelle nous nous sommes profondément investis pour tenter de relever le défi majeur lancé par l'élaboration de fibres performantes et stables de futures applications High-Tech.