République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université Hadj Lakhdar de Batna

Faculté des Sciences

Département de physique

Thèse

Présenter par

LAIDOUNE ABDALLAH

En vue de l'obtention du Titre de Doctorat en Sciences en Physique

Titre :

Croissance des fibres cristallines pour usage dans l'optoélectronique

Soutenue le 29 Novembre 2010 devant le jury :

Président :	Dr. D. BAHLOUL	MCFA Université Hadj Lakhdar de Batna.
Rapporteur :	Pr. M. ZEREG	Université Hadj Lakhdar de Batna.
Rapporteur:	Dr. K. LEBBOU	Chargé de Recherche CNRS, LPCML UMR 5620, France
Examinateurs:	Pr. G. BOULON	Université de Claude Bernard Lyon1, France.
Examinateurs:	Pr. A. YOSHIKAWA	Université de Tohoku, Sendai, Japon.
Examinateurs:	Pr. H. AOURAG	Université Boubakr Belkaid de Tlemcen.
Invité:	Dr. L. GUERBOUS	Maître de Recherche au CRNA – Alger

Remerciement

Si ce que vous avez entre les mains est le résultat de mes efforts, je n'en suis pas le seul responsable. De nombreuses personnes y ont contribuée, que ce soit d'un point de vue professionnel en m'apportant connaissances et savoir faire, ou personnel en faisant de moi ce que je suis aujourd'hui. Ces quelques lignes ont pour but de leur exprimer ici toute ma reconnaissance, sans eux je n'en serais pas là.

Je tiens à remercier chaleureusement monsieur ZEREG Moussa Professeur à l'université de Batna et monsieur LEBBOU Kheirreddine chargé de recherche CNRS au Laboratoire de Physico-chimie des Matériaux Luminescents LPCML UMR CNRS 5620 de l'Université Claude Bernard Lyon 1, mes deux directeurs de thèse, pour m'avoir proposé ce sujet novateur et passionnant et pour m'avoir fait confiance pendant ses années.

Merci pour vos conseils précieux, et surtout Dr Lebbou pour votre disponibilité et votre gentillesse. J'ai particulièrement apprécié les discussions scientifiques que nous avons eues ensemble et qui m'ont permis d'avancer sur le sujet.

Le travail expérimental s'est déroulé au Laboratoire de Physico-chimie des Matériaux Luminescents LPCML UMR CNRS 5620 de l'Université Claude Bernard Lyon 1 au sein du groupe "croissance cristalline". Donc je tiens remercie les responsables du laboratoire pour m'avoir accueilli dans leur laboratoire et donné toute la liberté d'utiliser les moyens de leur laboratoire, en particulier monsieur LEBBOU Kheirreddine le responsable de l'équipe « croissance cristalline ».

Je suis très reconnaissante à Monsieur BAHLOUL Derradji, Maître de conférences à l'université de Batna, a accepté d'examiner ce travail en qualité de président du jury lors de ma soutenance. Je l'en remercie vivement et leur suis très reconnaissant de l'intérêt qu'il a ainsi manifesté pour cette étude.

J'adressé également mes remerciements aux membres du jury, BOULON Georges Professeur à l'université de Claude Bernard Lyon1, (France), YOSHIKAWA Akira Professeur à l'université de Tohoku, Sendai, (Japon), AOURAG Hafid Professeur de l'université Boubakr Belkaid de Tlemcen et GUERBOUS Lakhdar Maître de Recherche au CRNA – Alger, qui m'a fait le plaisir de participer à ce jury de thèse, pour l'honneur qu'ils me font en acceptant de juger ce travail et pour l'intérêt qu'il a porté à mes travaux.

J'ai un très grand plaisir à remercier on deuxième fois Monsieur BAHLOUL Derradji, qui a été à mes côtés et m'a offert ses conseils, son soutien et sa gentillesse, m'a beaucoup aidé.

J'adresse également mes remerciements à mon frère NEHARI Abdeldjallile du LPCML qui m'a beaucoup aidé surtout dans l'utilisation des appareils de caractérisation, merci beaucoup Abdeldjallile.

J'adresse également mes remerciements à toute personne a y ont donnée son l'aide pour finir ce travail.

Je remercie du fond du cœur mes parents et ma femme pour leur soutien, leurs encouragements et pour m'avoir permis de réaliser ces études dans de bonnes conditions.

Enfin je dois beaucoup à ma famille (mes enfants et mes frères) pour leur soutien et pour la patience dont ils ont fait preuve. Qu'il soit ici remercié tous mes amis qui m'ont si souvent encouragé et aidé par leur affection.

Merci à tous, si je suis ce que je suis c'est aussi grâce à aux.

Sommaire

Introduction générale	11
Chapitre I : Rappels et généralités	16
I-1.Introduction sur les fibres:	17
I-1-1. Fibre optique:	17
I-1-2. Fibre eutectique: (composition eutectique) :	17
I-2. L'eutectique	18
I-2.1 la composition eutectique	18
I-2.2 Les différentes microstructures des fibres eutectiques:	22
I-3 Matériaux pour laser :	25
I-3.1 L'effet laser:	25
I-3.1-1 Les différents processus du laser :	25
I-3.1-2 Lasers trios et quatre niveaux :	27
I-3.2 Matrice hôte :	28
I-3-3 Le saphir	30
I-3-3-1 Propriété cristallographique de saphir :	30
I-3-3-2 Le saphir comme matrice hôte :	32
I-4 Les ions luminescents :	33
I-4-1 Les ions aux terre rares :	33
I-4-2 Les ions métalliques de transite:	33
I-4-3 Le Titan :	34
I-4-4 L'oxyde de titane :	34
I-5 Le laser saphir : Ti	35
I-6 Problématique de la croissance cristalline de saphir :	37
I-7 Méthode de la croissance	38
I-7.1 Les méthodes à croissance rapide	40
a/ La méthode Verneuil	40
b/ La méthode Czochralski	41
c/ La méthode Bridgman-Stockbarger	44
d/ La méthode de fusion de zone	46
e/ La croissance de cristaux préformés	47
I-7.2 Les méthodes à croissance lente	48

a/ La croissance en solution aqueuse	48
b/ La croissance en solvant (flux)	50
c/ La croissance hydrothermale	51
Chapitre II : Technique expérimentale	54
II-1. Elaboration des matériaux	55
II-1.1 Préparation des matériaux sources	55
II-1.2 Préparation des barreaux pour le tirage par LHPG	57
II-2 Élaboration des fibres cristallines	59
II-2.1. Elaboration des fibres par une technique dérivée de la fusion de zone :	
la zone flottante par chauffage laser (LHPG) :	59
II-2.1.1. Principe de la fusion de zone	59
II-2.1.2 Distribution des espèces lors du passage de la zone fondue. Relation	
de Pfann	59
II-2.1.3. Croissance de fibre par la technique LHPG :	64
II-2.1.3.a Principe et appareillage	64
II-2.1.3.b. Les principaux avantages de la méthode LHPG	67
II-2.1.3.c. Les principaux inconvénients de la méthode LHPG	67
II-2.1.3.d. Effet thermique et convection dans la zone fondue	67
1/ Gradients thermiques	67
2/ Forme de l'interface de croissance	68
3/ Convection	68
II-2.1.3.e. Apparition de fissures (Processus d'apparition des dislocations et	
des fissures)	69
II-2.1.3.f. Evolution de la concentration en dopant	70
II-2.2 Croissance cristalline par la technique micro-pulling down μ -PD :	72
II-2.2.1 principe de la technique	72
II-2.2.2 Dispositif expérimentale de la technique μ-PD	74
II-2.2.3 Les principaux avantages de la technique µ-PD	78
II-2.3 Comparaison entre les deux techniques, LHPG et µ-PD	79
II-3 Les techniques d'analyse	80
II-3.1 Découpe et polissage	80
II-3.2. Microscopie optique	80
II-3.3. Diffraction de rayons X	80

II-3.4 Microscopie électronique a balayage	81
II-3.5 Spectromètre d'absorption	82
II-3.6 La photoluminescence résolue en temps résolue	83
Chapitre III : Croissance et caractérisation de fibres de composition	
<u>eutectique <i>Al</i>₂<i>O</i>₃/<i>ZrO</i>₂/<i>Y</i>₂<i>O</i>₃ par la technique LHPG</u>	87
III-1. Tirage de fibres eutectiques par la technique LHPG	89
III-1-1 La matière première	89
III-1-2 les étapes de préparation des barreaux sources	91
III-1-3 Conduite du procédé de tirage par la méthode LHPG	93
III-2 Etude des morphologies et des microstructures des fibres tirées par	
LHPG	98
III-2-1 Influence de la vitesse de tirage	102
III-2-2 Influence de l'effet de recuit	103
III-2-3 Analyse des propriétés mécaniques	106
Conclusion	107
Chapitre VI : Croissance de fibres monocristallines de Saphir non dopé et	
<u>dopée au titane (Ti³⁺) par la technique micro pulling down (μ-PD</u>	108
IV-1.Introduction	109
IV-2 Les fibres de saphir	111
IV-2-1 Problématiques de la croissance des fibres monocristallines de saphir.	112
IV-2-2 Croissance cristalline du saphir non dopé par la technique de la micro-	
pulling down	113
IV-2-2-1 Conteneur pour la fusion de la charge (creuset)	113
IV-2-2-2 Opération de tirage du saphir par la technique de la micro-pulling	-
down	113
IV-2-2-3 Contrôle de la température autour du creuset	113
IV-2-3 Croissance cristalline de saphir dopé titane $(Al_2O_3:Ti^{3+})$	118
IV-2-3-1 Problématique de la croissance cristalline des cristaux de saphir	110
dopé titane	119
IV-2-3-2 Protocole de la croissance cristalline du saphir dopé <i>Ti</i> que nous	
avons suivis	110
IV-3 Caractérisation :	122
	144

IV-3.1 Caractérisation structurale du saphir : Ti par diffraction des RX sur

poudre broyée	122
IV-3.2 Étude de la qualité cristalline des cristaux saphir à l'aide d'une camera	
CCD	123
IV-3.3 Caractérisations optiques :	124
IV-3.3.1 Mesure d'absorptions	124
IV-3.3.2 Spectres d'émission	125
IV-3.3.3 Étude de la ségrégation de Ti^{3+} en fonction de la vitesse tirage	126
IV-3.3.4 Etude de la ségrégation du titane (Ti^{3+}) par la micro-luminescence	127
IV-3.3.5 Durées de vie	129
Conclusion	130
Conclusion générale et perspectives	131
<u>Référence</u>	133

Introduction générale :

La recherche de nouvelles techniques d'élaboration dans le domaine des matériaux, en particulier cristaux est un domaine en pleine effervescence et reste une des bases d'innovation dans le développement des systèmes optiques et électroniques. La réalisation du premier laser solide a été possible grâce à la qualité cristalline des cristaux rubis. La miniaturisation dans l'électronique a été très importante en raison du grand succès observé dans la croissance cristalline de cristaux exempts de défauts tels que dislocations et les micro-fissures.

L'ingénierie moderne nécessite des cristaux avec des formats bien déterminés et le développement de cristaux avec des géométries et compositions bien contrôlées semble à la base d'une nouvelle génération de composés. Les fibres présentent ainsi des systèmes très intéressants dont les caractéristiques thermo-mécaniques et propriétés optiques deviennent remarquables. Le terme fibre inclut tout matériau tel que les filaments, fils ou whiskers dont le diamètre varie du µm au 1mm. Si les fibres de verres appartiennent aujourd'hui au domaine des matériaux courants, les fibres cristallines et particulièrement monocristallines restent des matériaux spécifiques de hautes technicités. Historiquement étudiées pour le renforcement des matériaux composites (utilisation dans le domaine du transfert de l'énergie à haute température), les fibres présentent aujourd'hui de nombreuses perspectives d'application dans le domaine de l'optoélectronique, la micro optique et le renforcement de composite. Les fibres apparaissent ainsi comme éléments laser ou amplificateurs de haute puissance prometteurs pour des applications en transmission, stockage et traitement des données dans le domaine des télécommunications tout optique, également en chirurgie ou pour des capteurs....

Dans le cas des fibres cristallines, les effets thermiques y sont réduits (dilution des ions absorbants sur une grande distance, importante surface de refroidissement, très bonne conductivité de la matrice...). Enfin, des propriétés non linéaires peuvent être développées pour la réalisation de nouveaux convertisseurs de fréquence (doublage de fréquence par exemple). Le développement de fibres monocristallines est motivé par des applications en optique qui ne sont accessibles ni aux fibres de verres, ni aux formes monocristallines massives.

Aujourd'hui, d'importants efforts sont déployés afin de donner plus d'originalité à ces produits pour une variété d'applications, en particulier l'optique guidée, les lasers, les scintillateurs et la photonique. Le nombre de publications et de brevets récemment publiés témoigne du grand dynamisme de cette activité.

11

Les matériaux à usage optique, nécessitent une bonne transparence dans le domaine de la longueur d'onde utilisée, une orientation cristallographique, un format bien défini, une bonne homogénéité chimique, physique et optique. Malheureusement, quelques difficultés majeures existent dans le contrôle de la composition, de la structure et de la morphologie de ces systèmes en raison des difficultés de fabrications liées aux limites des technologies de cristallogenèses actuelles. Or pour obtenir un matériau avec des propriétés performantes, il est indispensable de maîtriser le protocole de synthèse.

La recherche de nouvelles techniques d'élaboration des matériaux, en particulier les cristaux reste une des sources d'innovation pour le développement de systèmes optiques et électroniques. Depuis les premiers travaux de Verneuil, puis Czochralski, sur la croissance cristalline, les recherches scientifiques ont été principalement concentrées sur l'amélioration des techniques de croissance en vue d'obtenir des cristaux à haute performance pour des applications diverses, que l'on rencontre d'ailleurs dans la plupart des domaines de technologie de pointe. Le succès des lasers solides n'a été rendu possible que grâce à la qualité cristalline des cristaux rubis (saphir) ou YAG (Y₃Al₅O₁₂). La miniaturisation dans l'électronique a été très importante en raison des succès observés dans le tirage des cristaux semi-conducteurs exempts de défauts tels que les dislocations et les fissures.

Les techniques de croissance de fibres monocristallines sont limitées à quelques méthodes. Il existe des techniques qui font appel à la mise en forme du liquide à cristalliser grâce à des conduits capillaire de forme variées, comme les méthodes TYCO [1] et STEPANOV [2]. Malheureusement ces méthodes utilisent des contenaire de grande capacité alimentés par des systèmes mécaniques complexes et n'ont pas permet d'obtenir des cristaux de format maîtrisés en particulier des fibres cristallines avec dès propriétés optiques performantes. D'autres parts, les conduits capillaires dont elles usent imposent un seul type d'interface solide-liquide, ce qui limite les possibilités de la variation des paramètres de tirage. A partir des années 1985 et surtout depuis l'amélioration des procédés de tirage des fibres cristallines par les techniques LHPG (Laser Heated Pedesatal Growth) [3] et la μ -PD (micro-pulling down) [4], divers matériaux monocristallins transparents dopés par des ions lanthanides (RE³⁺) ont été tirés par ces deux techniques et ont susciter un intérêt important dans les communautés scientifique internationale et chez les industriels

Dans le cadre de cette thèse, à travers l'utilisation de deux techniques de tirage des fibres (μ -PD et LHPG), Nous avons choisi de développer et d'étudier des fibres appartenant à deux familles de matériaux :

1- La première famille est les matériaux composites inorganiques appartenant au système Al₂O₃-Y₂O₃-ZrO₂ qui présentent un intérêt très remarquable. Ces matériaux ont des propriétés d'anisotropie, des contraintes de rupture élevées maintenues constantes jusqu'à à des températures supérieures à 1400°C, et une bonne tenue au fluage. Elles ont des microstructures stables jusqu'à des températures proches de leur température de fusion (souvent supérieur à 1500°C). Malheureusement, peu de travaux liés à des études systématiques de ces matériaux eutectiques dans le but de déterminer les paramètres microstructuraux performants responsables des propriétés physico-chimiques et mécaniques. Dans cette série de matériaux, la solidification orientée a été extrêmement étudiée dans des applications à haute température [5].En raison de leurs propriétés chimiques, physiques et mécaniques, ces matériaux possèdent un large champ d'application dans le domaine aérospatial et nucléaire. Quelle que soit le type d'utilisation, le contrôle de la microstructure est indispensable pour l'utilisation visée. Les céramiques eutectiques sont des réfractaires possédant une température de fusion et une résistance de rupture élevées, une bonne résistance à l'oxydation et surtout une bonne stabilité chimique [6, 7, 8]. Les oxydes composites ont été élaborés par solidification orientée du liquide eutectique [9], cette même technique est utilisée pour les systèmes métalliques.

2- Le deuxième matériau étudié est le saphir (Al₂O₃), C'est un matériau dont les propriétés exceptionnelles (résistance à l'attaque chimique, à l'usure, dureté, comportement hautes températures...) permettent d'envisager son utilisation dans des applications ou les conditions sont trop sévères pour des matériaux traditionnels (métaux, superalliages). Les cristaux de saphir sont largement utilisés dans le milieu industriel pour un large domaine d'application. Actuellement, les laboratoires de recherche européens (France), asiatiques (Chine, Japon) et aux USA déploient des moyens de recherche considérables pour l'amélioration des performances du saphir. Ils travaillent sur la maîtrise de la matière première utilisée dans la fabrication du saphir, l'optimisation des procédés de croissance cristalline et sur le découpage et le polissage.

Nous avons choisi de développer et d'étudier les fibres monocristallines de saphir en tant que matrice hôte car du fait de leur température de fusion élevée ($2053^{\circ}C$) et un large domaine de transparence ($0.24 - 4 \mu m$), les fibres de saphir sont bien adaptées pour les sondes de mesure dans les capteurs (thermomètre) à des températures élevées et des environnements chimiquement hostiles mais également en imagerie médicale. Le saphir est intéressent pour ces propriétés thermiques (laser de puissance), nous avons sélectionné l'ion Ti^{3+} comme dopant de la matrice Al_2O_3 afin da valider son incorporation dans la matrice et son homogénéité physico-chimiques.

Cette thèse s'insère pour l'essentiel dans la croissance de fibres par les techniques de la zone fondue LHPG (Laser Heated Pedestal Growth) pour les eutectiques, et de la micropulling down (µ-PD) pour le tirage du saphir. Les cristaux développés dans le cadre de ce travail ont été caractérisés macroscopiquement et microscopiquement.

Ce manuscrit s'articule autour de quatre parties :

1- Le chapitre I de ce manuscrit est consacré aux éléments bibliographiques nécessaires à la compréhension et à l'analyse des résultats expérimentaux.

2- Le chapitre II décrit les différentes techniques expérimentales utilisées.

3- Le chapitre III est consacré à la croissance et la caractérisation des fibres eutectiques appartenant au système ternaire Al_2O_3 - Y_2O_3 - ZrO_2

4- Dans le chapitre VI seront décrits les résultats concernant la croissance et la caractérisation des fibres de saphir non dopé et dopé titane (Ti^{3+})

Enfin, La dernière partie se concentre sur la conclusion générale en tentons autant que possible de valider la qualité de nos fibres et les perspectives de poursuite de ces travaux.

Chapitre I

Rappels et généralités

I-1.Introduction sur les fibres:

Une fibre est en général sous forme cylindrique de diamètre inférieur ou égale à 1mm. La fibre peut être amorphe comme les fibres de silice ou cristalline (monocristalline) comme les fibres grenat (par exemple le YAG) et fibre de saphir.

I-1-1. Fibre optique:

Une fibre optique est un guide d'onde diélectrique de géométrie cylindrique. La lumière est confinée à l'intérieur du guide et se propage le long de l'axe de la fibre optique. La propagation se fait sous forme des modes, seulement un nombre fini de modes se propagent le long de la fibre.

Les principales qualités des fibres optiques sont : une faible absorption, une faible dispersion, l'insensibilité aux parasites électromagnétiques, pas de rayonnement propre vers l'extérieur, une taille réduite, un poids faible, l'isolation électrique totale et pas de déflagration en cas de rupture.

I-1-2. Fibre eutectique: (composition eutectique) :

Les fibres eutectiques sont des fibres qui possèdent des compositions eutectiques ou proches d'eutectiques dans le diagramme de phase, donc il existe deux phases ou plus. Une phase présente la matrice et l'autre distribuée dans la matrice d'une façon ou d'autre.

Cette distribution de la deuxième phase donne la structure de fibre (*rod-like*, chines script, granulaire...). A partir de diagramme de phase, la croissance cristalline des fibres de composition eutectique est très difficile, en raison de l'évolution de la composition au cours de la solidification et de l'instabilité de l'interface de cristallisation liquide-solide due au comportement incongruent du matériau.

I-2. L'eutectique:

L'idée d'associer des matériaux aux caractéristiques complémentaires au sien d'un même solide, appelé composite.

En vue de lui conférer un ensemble de propriétés originales n'est pas nouvelle. Ce n'est tout fois que depuis une vingtaine d'années que des composites synthétiques sont utilisé de manière systématique là où les matériaux conventionnels ne répondent plus aux exigences de la technologie moderne.

Les composites sont des matériaux jeunes et complexes de la définition, l'élaboration, les propriétés et l'utilisation soulèvent de nombreux problèmes tant fondamentaux que technologiques. Divers types des matériaux composites ont été utilisés suivent le domine d'application. Par exemple, les composites à matrice céramique ont été développés pour faire face aux sollicitations toujours plus sévères, rencontrées dans les secteurs de l'aéronautique et l'aérospatiale tant sur le plan mécanique que sur le plan chimique et thermique.

Dans cet esprit, l'utilisation d'un verre comme matrice a été suggérée. Ces matériaux présentent une excellente inertie chimique et conservent l'intégralité de leur résistance mécanique jusqu'à une température assez élevée.

I-2.1 La composition eutectique :

Un eutectique est un mélange de deux corps purs qui fond et se solidifie à température constante, contrairement aux mélanges habituels. Il se comporte en fait comme un corps pur du point de vue de la fusion.

C'est aussi le point du diagramme (mélange avec une proportion donnée) pour le quel le mélange est à sa température minimale en phase liquide. Cette température est propre à chaque mélange Figure I-1.



Figure I-1: présentation le point eutectique

Sur la Figure 1 on constate les points suivant :

- *LA* : liquidus par rapport à *A* pur solide.
- *LB* : liquidus par rapport à *B* pur solide.

Ces deux branches constituent le liquidus qui est la courbe au-dessus de laquelle n'existe que du liquide.

- Le solidus est la courbe au-dessous de laquelle n'existe que du solide.
- Le point E qui est l'intersection des deux branches du liquidus avec le solidus est appelé point eutectique. il est caractérisé par ses coordonnées eutectiques (T^E et X^E). Au point eutectique, on a trois phases : liquide + solide A pur + solide B pur. C'est trois phase forment les domaines suivant :
 - o Domaine 1 : Monophasé (liquide).
 - Domaine 2 : Biphasé (liquide + *A* pur solide).
 - Domaine 3 : Biphasé (liquide + *B* pur solide).
 - Domaine 4 : Biphasé (A pur solide + B pur solide).

Sur le diagramme de phase de la Figure I-2-a le liquidus présente un point de rebroussement qui touche le solidus. Le diagramme de phase binaire standard consiste deux phases solides et un point eutectique qui représenter par la relation suivant :

Solidification
Liquide
$$\xrightarrow{}$$
 Solide(α) + Solide(β)
Fusion

La figure I-2-b présente des exemples des diagrammes binaires sur des compostions eutectique.



Figure I-2-a: diagramme de phase standard de composition eutectique.



Figure I-2-b: diagramme de phase de composition eutectique.

I-2.2 Les différentes microstructures des fibres eutectiques:

Au cours de la solidification orientée une grande variété de microstructure peut être formée. Une méthode très utile pour la classification des eutectiques est de les diviser en deux catégories. Il y une catégorie des eutectiques qui peuvent former des structures régulières, et une autre comprenant ceux qui ne le peuvent pas. La structure eutectique régulière peut être soit lamellaire soit *rod-like*. La structure lamellaire se présent sous la forme de deux phases en forme de lames intercalées et avec une direction de croissance qui est contenue dans la limite interfaciale (Figure I-3-a et b). Dans le cat de la structure *rod-like* qui peut être qualifié de structure fibreuse, la première phase se présente sous forme de micro-tiges noyées dans une matrice continue de la deuxième phase. L'axe de la fibre étant parallèle à la direction de croissance (Figure I-3-c). Une propriété importante de la catégorie des structures eutectiques régulières est le faite que leur organisation structural définie une relation cristallographiques entre les phases ce qui confère à la structure globale une bonne régularité.



Structure lamellaire deStructure lamellaireStructure Rod-like deLiF-CaF2 [10]ZrO2(CaO)-NiO [10]Al2O3/GdAlO3 [11]

Figure I-3 : Microstructure régulière dans différent composition eutectique.

Par opposition aux eutectiques réguliers, la catégorie des eutectiques irrégulières possède une structure qui se présente sous forme de domaines d'une phase qui sont noyées dans une matrice d'une autre phase sans aucune relation apparente entre les deux phases, bien que les domaines poussent généralement parallèles à la direction de croissance.

Les structures appelés en anglais « *colony structures* » sont aussi considérées comme des structures irrégulières. La caractéristique la plus importante qui distingue les deux groupes est la formation de facette à l'interface pendant la croissance. La présence de facette lors de la croissance est un très bon indicateur que la structure est irrégulière.

La morphologie *Chinese-script* est également reconnue comme un autre type de microstructure à part entière (Figure I-4). Une des explications les plus probables pour ce type

de morphologie est donnée par R. W. KRAFT et *al.* en 1963 [12-14]. Il à expliqué la microstructure *Chinese-script* qu'il a obtenue pour l'eutectique $Mg - Mg_2Sn$ de la façon suivante : la structure *Chinese-script* est le résultat d'une compétition de différentes orientation lamellaires qui sont cristallographiquement équivalents. L'interface entre les phases définie par les relations cristallographiques pourrait donc être vérifiée sur plusieurs plans cristallographiques à la fois. Ainsi il y'aura deux systèmes lamellaire équivalents qui sont en concurrence lors de la croissance donnant lieu à une multiplicité des orientations lamellaires ce qui résulte en une structure désordonné appelés *Chinese-script*.



Figure I-4 : Microstructure irrégulière (Chinese-script) de composition Al_2O_3/YAG [7]

Plusieurs études expérimentales ont été menées sur la microstructure des compositions eutectiques [5, 15, 16]. D. VIECHNICKI et F.SCHMID en 1969 [17] utilise la technique Bridgman pour élaborer l'eutectiques Al_2O_3/YAG et Al_2O_3/ZrO_2 avec un creuset de molybdène et avec un gradient de température de $200^{\circ}C/cm$. Lors de toutes leurs expériences ils n'ont obtenu que des microstructures de type *Chinese-script*. V. A. BORODIN *et al.* en 1987 [18] ont tiré des eutectiques de saphir zirconium Al_2O_3/ZrO_2 en utilisant la technique EFG « *Edeg-defined Film-fed Growth* » avec des vitesses de tirage comprise entre 20 et 100 mm/ min. Ils ont aussi utilisé la technique de *Verneuil* en 1990 [19] et ont obtenus des résultats similaires. Ils ont été intéressés principalement par les propriétés mécaniques des eutectiques. Les fibres eutectiques qu'ils ont obtenues possèdent des propriétés mécaniques remarquables. En effet, les mesures des contraintes sur des échantillons de fibres eutectique de Al_2O_3/YAG donne des contraintes à la rupture de l'ordre de 320 MPa à 425MPa à la température ambiante et de entre 130 MPa et 281 MPa à une température relativement élevée 1300°*C*. Plus récemment A.YOSHIKAWA *et al* en 1999 [6, 7] ont réussi à tirer des fibres eutectiques de Al_2O_3/YAG par la technique de μ -PD avec des vitesses de tirage relativement élevées (0.15 - 10 mm/min). Le système ternaire de $Al_2O_3/Y_2O_3/ZrO_2$ a été aussi étudié par J. H. LEE *et al* en 2001 [8, 20, 21] en utilisant la technique de μ -PD. Les fibres eutectique qui sont tirées avec des vitesses jusqu'à 10 *mm/min* possèdent une force de traction plus élevée que celle de l'eutectique Al_2O_3/YAG par contre leurs microstructure est toujours non uniforme (*Chinese-script*).

I-3 Matériaux pour laser :

On connaît actuellement un grand nombre de matériaux laser associant une matrice cristalline – oxyde ou fluorure le plus souvent- et un ou plusieurs ions luminescents de la famille des lanthanides ou des ions de transitions. Le problème à résoudre consiste alors à choisir le meilleur matériau au cahier des charges.

Pour y parvenir, il faut disposer de relations entre certaines caractéristiques connues ou facilement mesurables d'un matériau, telles que la composition chimique de la matrice, sa structure cristalline et électronique et la nature du dopant d'une part, et ses propriétés optiques d'autre part. C'est ce que l'on nomme les « relations structures-propriétés ».

Si l'on excepte des propriétés telles que la qualité de faisceau ou le rendement différentiel de l'émission laser par exemple, qui peuvent néanmoins être importantes dans certaines applications, un laser présente trois caractéristiques principales :

-La longueur d'onde, qui peut être fixe ou accordable,

-Le régime : continu, pulsé, déclenché,

-La puissance émise, des µW aux TW.

Le développement des diodes lasers de puissance élevée dans le proche infrarouge entre 900 et 980nm a conduit au développement naturel du pompage optique des matériaux dopés à l'ytterbium Yb³⁺ comme les cristaux, les verres massifs et plus récemment les fibres vitreuses et même cristallines émettant aux alentours de 1030nm. Ce domaine est donc très voisin de celui des sources laser dopées par l'ion néodyme Nd³⁺ avec toutefois des perspectives de rendements et de puissances encore plus importantes.

I-3.1 L'effet laser :

I-3.1-1 Les différents processus du laser :

L'émission de lumière dans un laser est la conséquence des transitions entre niveaux d'énergie dans le milieu considéré. La transition se fait entre deux niveaux d'énergie E_1 et E_2 avec $E_2 > E_1$, l'énergie du photon crée est alors :

 $hv = E_2 - E_1$.

En général pour connaître si l'émission entre ces deux niveaux est possible il faut connaître les populations respectives du niveau 1 et 2, ceci est déterminé par la statistique régissant les populations. Dans les gaz et les liquides il s'agira la statistique de Boltzmann et dans les semi-conducteurs la statistique de Fermi-Dirac.

Pour la statistique de Boltzmann le rapport des populations est :

 $N_2/N_1 = exp[-(E_2-E_1)/K_BT]$

à l'équilibre thermique on a toujours $N_2 < N_1$ puisque $E_2 > E_1 et T > 0$.

Pour obtenir l'effet d'émission laser il faut créer une inversion de population de façon à obtenir la condition $N_2 > N_1$, on parle aussi dans ce cas de température négative, puisque cette condition d'inversion correspond à un changement de signe dans l'exponentielle donc à une température inversée de signe.

L'effet laser fait intervenir trois processus : l'émission spontanée, l'émission stimulée et l'absorption. Ces processus font appel à la nature quantique des rayonnements et ont été prévus par A. Einstein avant la réalisation du laser. Le rayonnement cohérent dans un laser est attribué à ce phénomène d'émission stimulée.

A la base des phénomènes d'émission et d'absorption de la lumière, le laser est un processus d'interaction d'origine quantique. La condition nécessaire est la possibilité d'effectuer une transition entre deux niveaux atomiques afin de produire une absorption d'un photon pour une transition vers un niveau d'énergie supérieure ou une émission d'un photon pour une transition vers un niveau d'énergie inférieure.

Mais, comme on le verra plus loin, la difficulté consiste à réaliser l'inversion de population, ceci s'obtient par les mécanismes de pompage à travers des états métastables (Figure I-5-a).

On peut situer les conditions que doivent être réunies pour constituer un laser [22]:

- présence d'états métastables
- mécanisme de pompage vers les états métastables
- inversion de population des atomes des états métastables
- émission stimulée
- rétroaction optique pour augmenter l'émission stimulée.



Figure I-5-a : processus d'absorption, d'émission spontanée et d'émission stimulée.

I-3.1-2 Lasers trios et quatre niveaux :

Il existe deux grands types de schémas de fonctionnement des lasers : à trois ou à quatre niveaux (figure I-5-b). Dans tous les cas, les ions luminescents du niveau fondamental (1) sont excités dans le niveau (2) par le pompage optique. Par relaxation non radiative (relaxation multiphonons), ces ions cèdent une partie de leur énergie à la matrice hôte et peuplent rapidement le niveau émetteur (3). C'est ensuite que se situe différence entre les lasers à trois ou quatre niveaux : à partir du niveau (3), les ions se désexcitent radiativement (c'est la transition laser) soit vers le niveau (4) pour les lasers à quatre niveaux, soit vers le niveau (1) pour les lasers à trois niveaux.



Figure I-5-b : schéma de principe des lasers à trois et à quatre niveaux

En général, le niveau (4) se situe à des énergies suffisamment élevées pour ne pas être significativement peuplé à température ambiante (en effet, les populations thermalisées de tous ces niveaux d'énergie obéissent à une statistique de Boltzmann). Il est donc très facile d'obtenir une inversion de population avec des lasers à quatre niveaux. En revanche, dans le cas d'un laser à trois niveaux, le niveau terminal de l'émission laser est le niveau fondamental, il est donc fortement peuplé. Une puissance de pompage optique plus important sera nécessaire pour obtenir une inversion de population, ou moins la moitié de la population initiale du niveau fondamentale (1) devra être portés dans le niveau émetteur (3) par pompage optique.

I-3.2 Matrice hôte :

Un cristal utilisé comme matériau laser ou bien pour une application optique, scintillatrice et photonique doit posséder des propriétés bien spécifiques. Les principales qualités d'une matrice hôte sont les suivantes :

- 1- Présence de site(s) de substitution
- 2- Monocristallinité étendue
- 3- Stabilité mécanique et chimique
- 4- Conductivité thermique
- 5- Bonne dureté
- 6- Faible coefficient de dilatation
- 7- Faible constante photoélastique
- 8- Influence réduite de la température sur l'indice de réfraction
- 9- Large fenêtre de transparence optique.

Le tableau I-1 résume les propriétés de quelques matériaux utilisés, pour la plupart, comme matrice dans les lasers commerciaux (à l'exception de MgF_2 et CaWO₄). Le grenat d'aluminium et d'yttrium (YAG) constitue actuellement une matrice de référence pour les matériaux lasers, il nous est apparu indispensable de présenter également ses donnés.

Matrice	Structure (grouped'espace)	Symétrie du site	Densité (g/c m3)	T °C(fusion)	Dureté	Conductivit é Thermique W/(cm.K)	Expansion Thermique 10 ⁻⁶ /°C	Indice réfractio n
Al ₂ O ₃	Rhomboédrique (R-3c)	$C_{3v}(Al^{3+})$	3.98 7	2040	2100 (Knoop)	0.35// axe c 0.33⊥ axe c	3.35// axe c 4.78⊥ axe c	1.763(n ₀) 1.755(n _e)
CaWO ₄	Tétragonale (I4 ₁ /a)	S ₄ (Ca ²⁺)	3.99	1500	4-5 (Mohs)	0.06	13// axe a 8// axe c	$1.448(n_0)$ $1.470(n_e)$
BeAl ₂ O ₄	Orthorombique (Pnma)	C _s et C _i (Al ³⁺)	3.69	1870	2000 (Knoop)	0.23	4.4// axe a 6.88// axe b 6.9//axe c	1.746(n _a) 1.748(n _b) 1.756(n _c)
LiYF ₄	Tétragonale (I4 ₁ /a)	S ₄ (Y ³⁺)	3.99	Incongruent Péritectique à 819°C	260-325 (Mohs)	0.06	9.5// axe c 8.5⊥ axe c	$1.634(n_0)$ $1.631(n_e)$
YAlO ₃	Orthorombique (Pbn1)	$\begin{array}{c} C_{1h} \text{ et } C_i \\ (Y^{3+}) \end{array}$	5.35	1875	1325 (Knoop)	0.11	0.35// axe a 0.33⊥ axe b 10.8//axe c	1.97 (n _a) 1.96 (n _b) 1.94 (n _c)
MgF ₂	Tétragonale (P4/mnm))	D _{2h} (Mg ²⁺)	3.177	1255	5 (Mohs)	0.2	08.8// axe c 13.1⊥ axe c	1.38
YVO ₄	Tétragonale (I4/2md)	D _{2d} (Y ³⁺)	4.23	1810	5.5 (Mohs)	0.052// axe c 0.051⊥ axe c	7.3⊥ axe c	$1.86(n_0)$ $1.88(n_e)$
Ca ₅ (PO ₄) _{3F}	Héxagonale (P6 ₃ /m)	$C_{1h} \text{ et } C_3$ (Ca^{2+})	3.189	1705	540 (Knoop)	0.021[0001] 0.019[10-10]	10[0001] 9.4 [10-10]	1.63
Y ₂ O ₃	Cubique (Ia3)		5.032	2430	6.8 (Mohs)	27 W/mk à 300K	6.4 (10 ⁻⁶ m/K)	
Y ₃ Al ₅ O ₁₂	Cubique (Ia3)		4.553	1930	6.8 (Mohs)	13 W/mk à 300K	7.5 (10 ⁻⁶ m/K)	1.818(n _p)

Tableau I-1. Caractéristiques de quelques matrices lasers d'après Ballard [23], Weber [24],Chai [25] et Klein [26]

I-3-3 Le saphir:

I-3-3 -1 Propriété cristallographique de saphir :

Le saphir Al_2O_3 cristallise dans une maille élémentaire hexagonale – rhomboédrique dont les paramètres de maille sont: a= 4.76Å et c=13.00Å [27]. Cette maille hexagonale contient 6 unités de formule Al_2O_3 dont 12 atomes d'aluminium et 18 atomes d'oxygène (Figure I-6).

Le saphir a des propriétés physicochimiques intéressantes. Sa résistance mécanique et ses propriétés optiques sont exploitées pour la conception de dispositifs optiques qu'on utilise dans des milieux extrêmes. Grâce à sa température de fusion élevée, sa résistance chimique et son large domaine de transparence ($0.24-4\mu m$), le saphir est employé notamment dans les domaines de thermométrie (procédés à haute température et environnements hostiles).

Il peut être exploité comme substrat pour l'épitaxie. [28]. Ont mentionné son utilisation comme substrat pour les dépositions épitaxiales du silicium.

Les fibres de saphir présentent entre autre des avantages particuliers pour les applications médicales car elles ne sont pas rejetées par l'organisme. Elles ont des diamètres qui peuvent attendre 200 μ m, sont assez flexibles et peuvent avoir un large domaine d'application en chirurgie [29].

A température ambiante, le saphir est utilisé comme matériaux diélectriques isolants, mais à des températures cryogéniques, celui-ci est un bon conducteur thermique [30]. La transparence et le haut point de fusion du saphir (2050°C) font de lui un matériau intéressant pour des fenêtres dans l'infrarouge et l'ultra-violet [31]. Il peut aussi servir pour les IR dômes qui protègent les systèmes militaires de détection et de guidage. C'est un candidat idéal pour la transmission IR pour les longueurs d'onde jusqu'à 3.5µm. Il a une perte intrinsèque (théorique) de 0.13dB/m à la longueur d'onde de 2.94µm.



Figure I-6 : Structure et la maille élémentaire d'Al₂O₃

I-3-3-2 Le saphir comme matrice hôte :

C'est un matériau souvent employé pour des applications laser lorsqu'il est dopé avec le titane ou le chrome. Des barreaux de rubis (Al_2O_3 dopé Cr^{3+}) sont encore utilisés aujourd'hui pour fabriquer des lasers pour l'épilation mais c'est surtout le cristal d' Al_2O_3 dopé titane Ti³⁺ qui connaît actuellement le plus de succès avec des systèmes très compacts pompés optiquement par d'autres sources laser du commerce (YAG: Nd doublé en fréquence par exemple). Ces systèmes laser peuvent fonctionner soit en mode continu, soit en mode pulsionnel avec des impulsions de l'ordre de quelques femtosecondes, ce qui conduit à un grand nombre d'applications tant dans des domaines scientifiques (spectroscopique) que dans la biologie (laser femtoseconde) et l'environnement (laser accordable). Enfin, le saphir est présent en bijouterie car il est possible d'obtenir de nombreuses couleurs pour les pierres synthétiques. Le tableau I-2 résume les principales propriétés du saphir liquide.

Propriétés	Valeur
Température de fusion (°C)	2050
Masse volumique (kg/m ³)	3980
Chaleur latente de fusion (J/kg)	$1.1 \times 10^{+6}$
Chaleur spécifique (J/KgK)	1300
Tension superficielle (N/m)	0.3
Variation avec T (N/mK) -d\sigma/dT	-3.5x10 ⁻⁵
Coefficient d'expansion thermique $(K^{-1})\beta$	1.8x10 ⁻⁵
Viscosité dynamique (pa.s) µ	3x10 ⁻²
Angle de croissance (°) ψ	17

Fableau I-2	: Quelques	propriétés du	saphir
--------------------	------------	---------------	--------

I-4 Les ions luminescents :

On distingue deux types de cristaux laser ceux dopés aux ions métallique de transition et ceux dopés aux terres rares. Ces ions sont généralement introduits dans la matrice hôte sous la forme d'impuretés substitutionnelles avec une concentration de l'ordre du pourcent.

I-4-1 Les ions aux terre rares :

Les ions terres rares les plus utilisé sont l'erbium Er^{3+} , l'ytterbium Yb^{3+} , le néodyme Nd^{3+} , le praséodyme Pr^{3+} , et holmium Ho^{3+} .

La structure électronique simple de l'ion Yb^{3+} implique l'absence d'effet parasites tels que l'absorption entre états excités et permet le dopage en teneurs élevées dans la plupart des matrices cristallines [32]. En outre, le faible défaut quantique entre les énergies des photons de pompage et de fluorescence contribue à diminuer les effets de charge thermique. Les sources lasers dopées Yb^{3+} sont donc en compétition directe avec celles dopées Nd^{3+} . En raison de la grande largeur du spectre d'émission de l'ytterbium (autour de 1030*nm*) ces lasers ont l'avantage de fonctionner en régime pulsé donnant lieu à des impulsions ultracourtes de quelques dizaines de femtosecondes. Naturellement l'escalade vers les puissances de plus en plus fortes reste limitée par les optimisations, à la fois, optiques, thermiques et mécaniques des milieux lasers.

I-4-2 Les ions métalliques de transition:

Les ions métalliques les plus utilisé ont généralement la configuration électronique 3d comme le titane Ti^{3+} , le chrome Cr^{3+} et Cr^{4+} , le vanadium V^{2+} , le cobalt Co^{3+} . Pour ces ions l'interaction statique dans les réseaux cristallins est comparable avec l'interaction des Coulomb. Les orbitales d sont donc influencé par le champ électrostatique entourant les ions avec une symétrie approximativement octaédrale ou tétraédrale. Le comportement spectroscopique des ces ions dans un milieu solide est donc très affecté par la structure et la composition chimique des matériaux hôte.

Le laser à ruby $(Cr^{3+}: Al_2O_3)$ est le premier laser qui à été réalisé par C. TOWENS en 1960. Cependant c'est un laser à trois niveaux et présentes plusieurs inconvénients.

I-4-3 Le Titan

L'ion titane trivalent $(3d^1 Ti^{3+})$ est l'ion actif dans les lasers accordable. Comme la structure électronique de l'ion Ti^{3+} , cette présente comme une couche électronique complète plus un seul électron dans la couche 3d le diagramme d'énergie est les propriétés spectrales de cet ion sont simples Le laser titane dopé au saphir Ti^{3+} : Al_2O_3 est un laser accordable très célèbre.

le nombre atomique Z	Z=22
la structure électronique	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^2$
catégorie	Métal de transition
la structure électronique de l'ion Ti ²⁺	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^2$ avec deux électrons
	célibataires.
masse volumique du titane	$\rho = 4327 \text{ kg m}^{-3}$
le rayon métallique R	R= 144 pm

Tableau I-3 : Quelque propriété de l'atome de titane :

I-4-4 L'oxyde de titane :

Le dioxyde de titane (TiO₂) existe pur dans la nature sous différentes formes minérales comme le rutile, l'anatase et la brookite ou mélangé à de l'oxyde de fer sous forme d'ilménite (FeTiO₃). Cependant ces cristaux présentent de nombreuses couleurs dues aux impuretés ce qui restreint leur usage au domaine des pierres semi-précieuses. L'utilisation du dioxyde de titane pour des applications optiques commence après la mise au point vers 1920 d'un procédé de fabrication du TiO₂ à partir d'ilménite et d'un traitement à l'acide sulfurique. Après calcination à 1000°C on obtient du TiO₂ pur composé essentiellement d'anatase sous forme de grains de 0,2 µm de diamètre.

Dans les années 1960, la mise au point d'un procédé au chlore moins polluant a permis d'utiliser directement le rutile comme minerai et la dernière étape du traitement se déroulant à 1400°C d'obtenir du TiO₂ composé essentiellement de rutile. Les grains ainsi formés sont recouverts d'une couche de silice ou d'alumine pour leur utilisation comme pigments. Le TiO₂ est actuellement le principal pigment blanc des peintures, plastiques et papiers mais il est aussi utilisé dans des domaines industriels aussi divers que les produits pharmaceutiques, les matériaux de construction ou les cosmétiques. La production annuelle de TiO₂ dépasse les 4 millions de tonnes par an. Les propriétés optiques du dioxyde de titane sont dues d'une part à son indice optique extrêmement élevé (n =2,70 à λ =590nm pour le rutile) et d'autre part à la mise en forme sous forme de grains dont la taille (0,2µm) permet de maximiser la diffusion dans le visible et d'obtenir par exemple, pour des peintures blanches contenant 20% en volume de TiO₂, des luminosités atteignant 98 dans l'échelle L.a*.b*. Sa transparence dans le visible, associée à un bord d'absorption vers 0,42µm conduisant à une forte absorption dans l'ultraviolet, lui confère d'excellentes propriétés de protection contre les UV A et UV B ce qui en fait le principal composant actif des crèmes solaires. Les tableaux I-4, résume quelques information sur l'oxyde titane.

Tableau I-4 : Quelque information sur l'oxyde de titan TiO₂ :

L'enthalpie libre de formation de TiO_2	$\Delta G0=-593$ kJ/mole à 1900K
La température de fusion	Tf=1892°C sous O ₂ et 1843°C sous air
Indice de réfraction	n=2,61 à 2,90 pour la variété rutile
$E^{\circ}(Ti^{+4} \longrightarrow Ti^{+3})$	-0,10 V
Bande d'absorption de Ti ⁺³	La transition ($^{2}T_{2g} \longrightarrow {}^{2}E_{g}$)

I-5 Le laser saphir : Ti

Dans la maille α -Al₂O₃, les ions Ti³⁺ substituent Al³⁺ et sont entourés par les atomes d'oxygène en position octaédrique avec une distorsion trigonale. Le diagramme des niveaux d'énergie du Ti :Al₂O₃ est présenté dans la figure I-7. Le tableau I-5 résume quelques caractéristiques du saphir :Ti



Figure I-7 : Diagramme des niveaux d'énergie de l'ion Ti³⁺ dans le Al₂O₃:Ti³⁺

		10					1	
N°	α ₄₉₀ (cm ⁻¹)	N x 10 ¹⁹	N(wt%)	$\sigma_{616.7}$ X	$\Delta \lambda_{ex} E \ C$	I	$\Delta\lambda_{em}$ E\\c	τ (μs)
		(cm ⁻³)		10 ⁻²¹ (cm ²)	(nm)	(u .a)	(nm)	
1	0.49	1.043	0.031	3.86	128	26.5	135	3.1
2	1.34	2.85	0.086	4.40	126	33.1	135	3
3	3.40	7.24	0.218	3.99	148	56.4	135	3
4	3.60	7.67	0.230	3.98	152	58.4	135	3
5	4.60	9.80	0.294	5.22	156	65.6	137	3
6	6	12.78	0.384	4.56	162	74.4	135	2.7

Tableau I-5 : Caractéristiques spectral en fonction de la concentration du Ti^{3+} : Al_2O_3 [33]

 α_{490} : coefficient d'absorption à 490 nm

 $\sigma_{616.7}$: section d'efficace d'absorption à 616.7 nm

 $\Delta \lambda_{ex}$ et $\Delta \lambda_{em}$: largeur des bandes d'excitation et d'émission.

Le saphir dopé au titane $Ti^{3+}: Al_2O_3$ est de loin le plus utilisé en raison des propriétés spécifiques de l'ion titane, caractérisé par un seul niveau excité ²E, donc sans possibilité de perte par absorption entre les états excités. Sa bande d'absorption ${}^{2}T_{2} \rightarrow {}^{2}E$ recouvrant presque tout le visible, peut être pompée par les lasers YAG: Nd³⁺ à 532 nm, et sa bande d'émission très large s'étale du rouge vers le proche IR entre 660 nm et 1180 nm. Cette largeur de bande est suffisamment élevée pour générer des impulsions ultra-courtes (de l'ordre de 6 fs).De plus cette largeur de bande lui confère un large d'domaine d'accordabilité. Toutes ces propriétés très intéressantes font du laser titane saphir l'un des lasers les plus utilisés.
I-6 Problématique de la croissance cristalline de saphir :

Aujourd'hui, le milieu amplificateur le plus utilisé pour générer des impulsions femtosecondes est le saphir dopé titane. Il possède deux bandes d'absorption centrées à 488 et 560 nm. Il possède un large spectre d'émission centré à 800 nm. Au-delà d'une dimension de cristal de qualité optique acceptable, ces lasers permettent d'obtenir des puissances de l'ordre du kW en continu et du GW en pulsé. Ils sont utilisés pour des applications tant scientifiques qu'industrielles, en particulier pour le soudage, le marquage et la découpe de matériaux. Cependant le saphir pose encore certaine problématiques lors de la croissance.

En effet et au cours du temps, le saphir a été obtenu en utilisant une grande variété de procédés de cristallogenèse. Le choix de la méthode dépend de la géométrie du cristal qui doit être obtenu (dimensions, format), de la qualité et de l'application envisagée. Les monocristaux obtenus par différentes méthodes de croissance (soit à partir de l'état liquide soit en solution) présentent toujours des bulles et des défauts microscopiques (dislocations, mosaïque, centres colorés...). Ils sont variés et dépendent en général des conditions de croissance. Le traitement thermique après le processus de croissance joue également un rôle important en ce qui concerne la réduction de ces défauts. Les inclusions macroscopiques avec des dimensions supérieures à 10⁻⁸m sont des défauts typiques des cristaux. Ils causent la dispersion ainsi que l'absorption de la lumière et réduisent la qualité des cristaux. L'absorption de la lumière par les inclusions conduit à un échauffement qui va causer des tensions mécaniques et des ruptures dans le cristal. Le saphir présente des défauts tout à fait particulier, il s'agit de microbulles de gaz, de diamètre variant du micromètre à quelques dizaines de micron. Ces défauts, ont une mauvaise influence sur les propriétés et l'utilisation du matériau. Les microbulles dégradent les propriétés optiques en diminuant la transparence, ainsi que le rendement des lasers. Pour les applications en microélectronique, elles induisent des défauts lors du polissage des substrats.

I-7 Méthode de la croissance :

Depuis le début des années 80, on assiste à un développement considérable des recherches sur les cristaux pour l'optique. L'avènement des diodes laser de puissance d'une part et l'exploitation des effets optiques non-linéaires dans les dispositifs optiques d'autre part ont contribué au développement de nouvelles sources lasers solides compactes et performantes donnant des émissions dans toute une gamme de longueurs d'onde ouvrant ainsi le champ à de nouvelles applications. Ces recherches ont nécessité l'élaboration de nouveaux cristaux laser et non-linéaires mais également relancé les études autour de cristaux connus en s'appuyant sur de nouveaux dopages par des terres rares (RE³⁺) ou des ions de transition. Toutes les techniques de croissance classiques ont été mises à contribution pour élaborer ces cristaux. Dans cette partie nous présenterons les principales techniques de croissance cristalline.

Nous décrirons plus particulièrement les méthodes de croissance faisant appel à une transformation liquide-solide. Parmi les techniques de croissance, on peut distinguer les méthodes à croissance rapide et les méthodes à croissance lente. Les méthodes à croissance rapide (quelques mm/h) opèrent à des températures élevées permettant d'obtenir de gros monocristaux et sont généralement caractérisées par une croissance dirigée à partir d'un bain fondu. Les méthodes à croissance lente (quelques mm/jour) procèdent généralement à des températures plus basses et s'imposent quand la fusion du cristal n'est pas congruente. Ce sont généralement les méthodes de croissance en solution faisant appel à un solvant et la synthèse hydrothermale. En fin de chapitre nous mentionnerons rapidement les techniques de transformation vapeur-solide permettant la croissance de monocristaux massifs.

Le fondateur de la cristallogenèse scientifique est le professeur A. Verneuil. Dans un compte-rendu à l'Académie des Sciences en 1904, il décrit une technique de croissance par fusion à la flamme qui lui permet d'obtenir les premiers monocristaux de saphir et rubis [34]. En 1916 Jan Czochralski réalise la première expérience de tirage d'un fil d'étain monocristallin à partir d'un bain fondu [35,36]. Puis de nouvelles techniques de croissance apparaissent : Bridgman (1923), Kyropoulos (1926), Stockbarger (1936)... En réalité, dès la fin du XIXe siècle, de nombreux cristaux avaient été synthétisés par des techniques à base de réactions chimiques et de solvants [37]. Plus que la pierre naturelle, le cristal synthétique va entrer dans la physique moderne comme la forme parfaite de la matière solide [38].

Toutes ces techniques de cristallisation, pour se développer, vont devoir attendre soit des débouchés industriels, soit une meilleure compréhension de la physique du cristal, et surtout à partir des années 30, une meilleure compréhension des conceptions atomistiques de la cristallogenèse.

L'intérêt croissant des cristaux pour la recherche depuis les années 50 va faire apparaître de nouveaux procédés d'élaboration et la cristallogenèse va permettre d'obtenir des cristaux que la nature ellemême n'a pas su créer. Les nombreux travaux qui lui sont alors consacrés vont déboucher sur d'extraordinaires applications techniques, notamment dans le domaine de l'électronique et de l'optique. L'importance des monocristaux demeure aujourd'hui essentielle pour les technologies présentes et futures [39].

Les cristaux naturels se sont formés lentement par cristallisation de laves en refroidissement ou par évaporation lente. En laboratoire, quelques heures, voire quelques jours, suffisent pour faire croître un cristal. Pour obtenir un cristal il faut donner aux atomes la possibilité de se déplacer et de se réarranger correctement. R.A. Laudise a proposé une classification des méthodes de croissance qui résume la plupart des procédés actuels [40].

Si dès 1910, l'industrialisation de cristaux de rubis pour la joaillerie démarrait dans le laboratoire d'A. Verneuil à Paris (30 fours), puis dans l'usine Djevahidjian à Monthey en Suisse, c'est le développement de l'électronique et des dispositifs à semi-conducteurs qui va faire évoluer les techniques de cristallogenèse. La découverte du transistor dans les laboratoires Bell aux USA en 1950 va permettre de lancer le tirage d'un premier cristal industriel de grandes dimensions : le germanium

[41]. Puis ce sera le silicium, ainsi que les semi-conducteurs III-V (AsGa, InP) et II-VI (CdTe).

La découverte en 1960 du premier cristal laser, le rubis ou alumine dopée chrome : Al₂O₃:Cr³⁺, obtenu par croissance Verneuil, lance le développement de la cristallogenèse des cristaux pour l'optique [42]. C'est d'ailleurs grâce au rubis que fut mis en évidence expérimentalement pour la première fois l'effet LASER. L'année suivante, l'effet laser est obtenu à 1,064 µm dans un monocristal de CaWO₄ dopé Nd, obtenu par tirage Czochralski [43]. Puis ce fut la découverte du monocristal de grenat d'yttrium et aluminium : Y₃Al₅O₁₂. Outre les cristaux lasers (à matrices ioniques ou à semi-conducteurs) [44], les applications faisant appel à des effets optiques non-linéaires ont permis le développement de nombreux nouveaux monocristaux [45].

Dans ce chapitre, nous décrirons les principales techniques de croissance cristalline en s'attachant à développer des exemples concernant des cristaux ioniques ayant des applications en optique. Comme évoqué précédemment, nous présenterons d'abord les techniques à croissance rapide utilisées pour les cristaux à fusion congruente, puis les techniques à

croissance lente adaptées aux cristaux à fusion non congruente. Nous décrirons plus particulièrement les méthodes de croissance faisant appel à une transformation liquide-solide.

I-7-1 Les méthodes à croissance rapide :

a/ La méthode Verneuil :

Le procédé de fusion à la flamme est resté pratiquement inchangé jusqu'à ce jour, comme l'avait décrit

A. Verneuil au début du 20e siècle. Ses avantages sont liés à l'absence de creuset, à la possibilité d'obtenir de très hautes températures (> 2000° C) et à sa simplicité qui lui a conféré un exceptionnel développement industriel. La poudre du matériau à cristalliser est fondue dans la flamme d'un chalumeau oxhydrique. Son entraînement est réglé par le choc périodique d'un petit marteau et après passage dans le chalumeau, la poudre fondue vient cristalliser sur un germe. Celui-ci est placé sur un support mobile inférieur et protégé par un moufle réfractaire qui entoure le cristal naissant (Figure I-8).

La vitesse de croissance d'une boule de quelques dizaines de millimètres de diamètre est de l'ordre du cm/h, ce qui entraîne des contraintes importantes dans le cristal et une qualité cristalline pas toujours excellente. Ce sont surtout les forts gradients thermiques qui génèrent des contraintes et les inclusions de gaz qui expliquent la mauvaise qualité cristalline. Néanmoins c'est les cristaux pour la joaillerie qui sont largement fabriqués par la méthode de Verneuil.



Figure I-8 : Principe de la méthode Verneuil

b/ La méthode Czochralski :

La technique la plus couramment utilisée aujourd'hui pour la production de nombreux monocristaux est le tirage Czochralski (Cz). Elle consiste à cristalliser le matériau à partir de sa phase liquide en trempant à la surface du bain fondu un germe monocristallin orienté du cristal à obtenir. Le bain se solidifie sur le germe légèrement plus froid. Le cristal formé est extrait en tirant lentement ce germe vers le haut. Il est indispensable de Faire une rotation du germe pour équilibrer la température et avoir un format circulaire. On peut contrôler le diamètre de croissance du cristal en faisant varier la température du bain ou la vitesse de tirage. Aujourd'hui on utilise une pesée du cristal (ou du creuset) pour contrôler le diamètre du cristal. La température du bain, du moins à l'interface, est fixée par l'équilibre solide-liquide. En réalité, on fait varier l'apport de puissance au bain, le cristal compensant la différence en générant plus ou moins de chaleur latente de solidification, donc en modifiant son diamètre. La pesée du cristal n'est pas utilisée pour le silicium car le solide est plus léger que le liquide.



Figure I-9 : Principe de la méthode de tirage Czochralski.

Un appareillage Czochralski est généralement composé de 2 parties : une partie supérieure supportant la tête de tirage et une partie inférieure où se trouve le creuset calorifugé, chauffé par induction haute fréquence (Figure I-9). Pour certains cristaux (silicium, LiNbO3, par exemple) un chauffage résistif peut être utilisé. L'ensemble doit pouvoir travailler aussi bien à l'air ambiant que sous gaz inerte ou sous vide. La perfection du cristal est souvent liée à la précision mécanique du dispositif de tirage, à la sensibilité de la pesée et au dispositif thermique entourant le creuset.

L'interface de croissance que l'on peut ajusté en jouant sur la vitesse de rotation du germe doit être plane afin d'éviter les tensions qui ont pour effet d'augmenter fortement la densité de dislocations. Du fait des hautes températures de fusion, les creusets doivent être constitués d'un matériau neutre chimiquement vis-à-vis du matériau à élaborer et de l'atmosphère, ce qui impose des métaux nobles : platine ou iridium pour les oxydes. En particulier l'utilisation de l'iridium interdit de travailler en atmosphère riche en oxygène. Dans

le cas de semi-conducteurs ou de matériaux non-oxydes l'utilisation de creusets en quartz ou carbone peut être envisagée. La croissance est généralement décomposée en 3 phases :

1- l'affinage au diamètre du germe (quelques millimètres) qui permet d'éliminer les défauts en provenance de celui-ci ;

2- la réalisation de la tête du cristal qui consiste à atteindre plus ou moins rapidement le diamètre nominal du cristal (25, 50, 75,100... millimètres), ce qui permet de diminuer certains défauts du type dislocations par exemple ;

3- le tirage au diamètre qui doit être le plus stable possible, sans fluctuations de diamètre, sans à-coups de puissance et de translation et qui peut durer plusieurs dizaines d'heures.

En fin de tirage le cristal est soulevé lentement du bain, puis une rampe de refroidissement est appliquée.

Les vitesses de tirage utilisées en technique Czochralski sont de l'ordre de quelques mm/heure pour les matériaux non dopés. En cas de dopage, notamment en vue d'un effet lase (néodyme dans YAG par exemple), il est nécessaire de diminuer fortement cette vitesse jusqu'à quelques dixièmes de mm par heure [46]. Cette réduction a pour effet d'éviter les défauts liés à des phénomènes locaux de surfusion (appelés striations) et d'obtenir une concentration en dopant la plus homogène possible dans le cristal. Ce problème est particulièrement critique dans le cas de substitutions de cations ayant des rayons ioniques très différents.

Pour certains cristaux particulièrement sensibles aux chocs thermiques (LiNbO₃ ou LaTiO₃ par exemple), un four auxiliaire de recuit peut être ajouté [47]. Les conditions de croissance dépendent fortement des cristaux étudiés. Outre les grenats (aluminates, gallates...), niobates et tantalates de lithium, la méthode Czochralski permet d'obtenir de nombreux monocristaux : aluminates (YAlO₃, LaMgAl₁₁O₁₉), silicates (Y₂SiO₅, Gd₂SiO₅, Lu₂SiO₅), germanates (Bi₄Ge₃O₁₂, Bi₁₂GeO₂₀), vanadates (YVO₄), borates (YCa₄B₃O₁₀, GdCa₄B₃O₁₀), tungstates (CaWO₄), mais également fluorures (LiYF₄ notamment [48]).

Pour la croissance de certains matériaux qui doivent être obtenus en grand diamètre, une méthode Czochralski modifiée a été mise au point, c'est la méthode Kyropoulos. Le concept de base est le même que pour le Czochralski mais après démarrage de la croissance, la translation est stoppée et le contrôle de la croissance est réalisé par une diminution de la puissance du générateur à haute fréquence. Cette méthode est essentiellement utilisée pour la croissance de gros cristaux d'halogénures alcalins (NaI, CsI...).

Certains monocristaux semi-conducteurs et composés optoélectroniques (GaAs, InP...) sont difficiles à obtenir en raison de la dissociation du bain en cours de croissance. Une des solutions retenues pour éviter cet inconvénient consiste à emprisonner le bain [49]. Ceci a permis de mettre au point des techniques de tirage, soit à travers un encapsulant, soit dans une ampoule scellée, soit sous pression contrôlée (quelques atmosphères pour GaAs).

c/ La méthode Bridgman-Stockbarger :

La méthode Bridgman-Stockbarger consiste à abaisser lentement un bain fondu dans un gradient de température faisant passer le bain de l'état liquide à l'état solide. À l'origine la méthode Bridgman consistait à réaliser une croissance sous tubes horizontaux.

L'appellation Bridgman-Stockbarger a été donnée à la croissance en creusets verticaux qui peut être réalisée sous différentes configurations thermiques (Figure I-10). Cette méthode a été développée essentiellement pour la croissance des semi-conducteurs, mais a également trouvé de nombreuses applications pour les cristaux d'halogénures alcalins et de fluorures.



Figure I-10 : Principe de la méthode de tirage Bridgman.

Le matériau à cristalliser est placé dans un creuset que l'on place dans la zone chaude du four à une température supérieure à la température de fusion (Tf). Le creuset est alors translaté lentement au moyen d'une tige support dans une zone froide où le cristal se solidifie. Afin d'assurer un bon gradient de température et assurer une interface solide-liquide la plus homogène possible, un écran thermique peut être utilisé pour bien délimiter les deux zones.

Pour ces matériaux l'utilisation d'un creuset en graphite est particulièrement adaptée et d'une réalisation aisée. Le creuset à base conique en pointe permet un bon contrôle du début de

croissance en favorisant le démarrage d'un cristal unique. Un germe peut également être placé dans un appendice situé à la pointe du creuset. La croissance de matériaux du type oxyde se heurte à la problématique du creuset et en particulier au démoulage souvent difficile des cristaux. Le choix du mode de chauffage dépend des matériaux et des conditions de croissance nécessaires. Il existe aussi bien des fours résistifs (résistance en graphite par exemple) que des fours à chauffage inductif. Les vitesses de translation sont de l'ordre de quelques millimètres par heure. Cette méthode est particulièrement adaptée à une cristallisation industrielle : gros cristaux, cristaux en forme ou plusieurs cristaux simultanément (Figure I-11).

Parmi les cristaux pour l'optique, outre les fluorures (LiYF₄, MgF₂, CaF₂, BaF₂...), quelques monocristaux d'oxydes peuvent également être obtenus par méthode Bridgman (YAlO₃, Bi₄Ge₃O₁₂, Y₂O₃...). Suivant la nature du matériau et du creuset, il est possible d'obtenir par méthode Bridgman, des monocristaux préformés de forme simple - cylindres, parallélépipèdes... - donnés par la forme du creuset.



Figure I-11 : Monocristaux obtenus par la méthode de Bridgman

De nombreuses modifications ont été apportées à cette technique en cherchant notamment à conserver le creuset fixe. Ainsi s'est développée la méthode de l'échangeur thermique (HEM) qui associe la présence d'un germe, placé au fond du creuset, avec un échangeur de chaleur qui permet d'extraire à la partie inférieure du lingot, la chaleur latente de solidification (Figure I-12). Les premiers travaux ont porté sur le saphir pur et dopé et ont abouti à la production de monocristaux de 70 mm de diamètre et de 10 mm d'épaisseur, en vue d'applications telles que les lasers ou l'électro-optique [50].

D'autres matrices monocristallines ont alors été envisagées à des fins commerciales, telles que $Y_3Al_5O_{12}$ dopé au néodyme (YAG:Nd) et MgF₂ dopé au cobalt pour les matériaux lasers. Certains matériaux se sont développés industriellement et présentent une meilleure qualité

cristalline lorsqu'ils sont produits par HEM (Al_2O_3 , $Bi_4Ge_3O_{12}$...), la raison se trouvant, avant tout, dans la forme (convexe) et dans la position (par rapport au liquide) particulières de l'interface durant la croissance, l'absence de mouvement évitant de la perturber [51].



Figure I-12 : Principe de la méthode HEM [51].

d/ La méthode de fusion de zone

Dérivée de la méthode Bridgman, la fusion de zone (verticale ou horizontale) est surtout considérée comme une méthode de purification des matériaux. Elle peut cependant être utilisée pour la croissance de monocristaux. Dans ce cas le matériau est préparé sous forme d'un barreau polycristallin, monté généralement verticalement sur un support, dont une partie va être fondue localement. La préparation du barreau polycristallin est un point commun crucial entre toutes ces techniques. Le bain fondu est suspendu comme une goutte entre les 2 parties du barreau. Cette zone fondue est ensuite déplacée lentement, traverse le barreau et par refroidissement un monocristal peut être généré à partir de la zone non-fondue du barreau ou sur un germe amené au contact du barreau si une de ses extrémités a été fondue. On parle alors

de méthode de la zone flottante puisque la zone fondue créée dans le barreau est supportée par les forces de tension superficielle du liquide. Il n'y a donc pas de creuset comme source de contamination et cette méthode, délicate à mettre en œuvre, fournit des cristaux de haute pureté. La fusion du matériau peut être obtenue par différentes techniques : induction haute fréquence, concentration d'un rayonnement lumineux ou effet Joule à l'aide d'une résistance extérieure ou partiellement immergée dans la zone liquide. L'utilisation d'une résistance (lame de platine percée de trous par exemple), amenée au contact du barreau permet une fusion de celui-ci. Si un germe est amené au contact de l'autre face de la lame puis déplacé vers le bas, la croissance peut démarrer et cette méthode (appelée résistor plan) peut permettre la croissance de cristaux de grandes dimensions. La croissance sous atmosphère contrôlée est également possible.

Ce sont les modes de chauffage par concentration d'un rayonnement lumineux qui se sont le plus développés ces dernières années : lampes (méthode du four à image) ou laser CO₂. Cette dernière méthode appelée LHPG, « *Laser Heated Pedestal Growth* » consiste à provoquer la fusion par utilisation du rayonnement d'un laser CO₂ continu focalisé sur le barreau fritté [52]. Une possibilité intéressante de ces méthodes est le tirage de fibres monocristallines de petits diamètres (200 μ m à 1 mm) qui peuvent avoir un certain intérêt en recherche et dans certaines applications [53]. LiNbO₃ est un des matériaux optiques les plus étudiés par ces différentes méthodes de fusion de zone. La description de la méthode de LHPG est en détail dans le chapitre II

e/ La croissance par méthode de préformage :

Pour obtenir des cristaux préformés par le 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 [54]. Le préformage est né, connu 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 [55]. Le préformage permet l'élaboration de formes creuses, minces et très allongées dans des matériaux durs et fragiles, comme cela a été étudié dans le saphir. De telles propriétés mécaniques interdisent tout autre procédé tel que l'extrusion ou l'usinage. Enfin, pour certaines pièces la croissance capillaire vient directement concurrencer les techniques de moulage sans l'inconvénient du contact avec le creuset, ni problème de dilatation différentielle. L'intérêt est augmente la préformage avec une précision de 0,1 mm.

En préformage classique, le ménisque régit localement la dimension du solide préformé, tandis que sa géométrie globale dépend des compositions de mouvement de l'axe de tirage [56]. Cette technique de croissance permet l'élaboration de formes simples (tubes, plaques, barreaux). Des adaptations de la technique ont permis l'élaboration de formes plus complexes, tubes et dômes notamment.

I-7-2 Les méthodes à croissance lente :

Lorsqu'un matériau ne présente pas une fusion congruente ou bien possède une transition de phase à haute température, il faut utiliser une méthode de croissance en solution qui nécessite l'emploi d'un solvant. Dans ce cas la croissance a lieu à partir d'une solution sursaturée, à plus basse température avec des vitesses très faibles pouvant descendre à quelques millimètres par jour. Les cristaux obtenus sont généralement plus petits mais souvent de bonne qualité, exempts de tensions, mais pouvant être contaminés par le solvant. Les méthodes sont les méthodes de croissance en solution, en solvant aqueux, organique ou inorganique, sels fondus et la croissance hydrothermale.

a/ La croissance en solution aqueuse :

La cristallisation en solution aqueuse est utilisée pour tous les cristaux solubles dans l'eau. La sursaturation de la solution peut être obtenue, soit par abaissement graduel de la température, soit par évaporation progressive et contrôlée de l'eau (Figure I-13). Dans le premier cas il s'agit d'assurer très précisément la décroissance en température (0,01 à 0,1 °C/jour) pendant plusieurs mois. Les cristaux formés peuvent présenter des tensions dues aux variations de température. Dans le second cas, la croissance se fait à température constante, mais il est difficile de contrôler l'évaporation constante pour maintenir avec une précision suffisante la vitesse de cristallisation.



Figure I-13 : Principe de la méthode de croissance en solution aqueuse.

La croissance en solution aqueuse est utilisée pour la production d'halogénures alcalins, HIO₃, et des cristaux de la famille du KDP (KH₂PO₄ ou dihydrogénophosphate de potassium). Ce cristal utilisé dans le projet Mégajoule a fait l'objet de nombreuses études afin d'augmenter la vitesse de croissance. En effet l'utilisation nécessite de gros cristaux et un nouveau procédé de croissance a été mis au point au Laboratoire Lawrence Livermore de Californie. Des pyramides de KDP de plus de 300 kilogrammes ont été obtenues en 52 jours (Figure I-14). Pour créer de telles pièces (66x53x58 cm), les chercheurs américains ont utilisé une technique dite de croissance rapide mise au point pour la première fois en Russie et actuellement développée en France par Saint-Gobain Cristaux et Détecteurs en collaboration avec le CEA [57].



Figure I-14 : Monocristaux de KDP obtenus par croissance en solution au Lawrence Livermore National Laboratory (USA). Informations disponibles sur le site : <u>http://www.llnl.gov/nif/nif.html</u>.

b/ La croissance en solvant (flux) :

Les méthodes de croissance en flux sont voisines des méthodes de croissance en solution aqueuse. Le matériau à cristalliser (soluté) est mélangé à un sel (solvant) et le mélange est porté à haute température jusqu'à le rendre liquide. Le solvant est choisi de telle sorte que la température de fusion du mélange soit inférieure à celle du soluté. C'est un des avantages de la méthode, surtout pour les matériaux fondant à très haute température. La difficulté principale de cette méthode est le choix du solvant. Celui-ci doit dissoudre une quantité importante de soluté sans réagir avec lui et de plus il ne doit pas réagir avec le creuset dans lequel a lieu la cristallisation. 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 [37].

Plusieurs cristaux utilisés en optique non-linéaire – KTiOPO₄ (KTP), BaB₂O₄ (BBO), LiB₃O₅ (LBO)...– sont obtenus par la méthode de flux. En France la société Cristal Laser commercialise les cristaux de la famille du KTP ainsi que le LBO. La technique de base, consistant à enfermer l'ensemble soluté-solvant dans un creuset fermé puis à programmer un refroidissement lent, ne permet pas un contrôle continu de la croissance (Figure I-15). La création d'un point froid pour provoquer le démarrage de la croissance et diminuer le nombre de cristaux, tout en augmentant leur taille, n'a pas conduit à un procédé industriel (travaux de W. Tolskdorf sur Y₃Fe₅O₁₂ [58]).

Afin de pouvoir disposer d'un suivi constant et visuel de la croissance, s'est développée une technique dérivée de la méthode Czochralski, le tirage à partir du flux ou Top-Seeded-Solution-Growth (TSSG). Le bain fondu est constitué d'un mélange soluté-solvant et la croissance est

provoquée par la trempe d'un germe à la surface du bain dont la température doit être ajustée très précisément [59]. En effet il s'agit de se trouver à la température de sursaturation du bain afin d'éviter, soit une dissolution du germe, soit une nucléation spontanée importante. La croissance démarre ensuite par une translation très lente du germe (de l'ordre du millimètre par jour) et un contrôle très précis du refroidissement (0,1°C par jour). Comme dans la méthode Czochralski, un contrôle de lacroissance peut être réalisé par la pesée en continu du cristal.



Figure I-15 : Principe de la méthode de croissance dans le flux.

c/ La croissance hydrothermale :

Le terme hydrothermal est utilisé pour décrire l'ensemble des méthodes dans lesquelles la cristallisation de matériaux relativement insolubles dans les conditions ordinaires est obtenue à partir d'une solution aqueuse chauffée sous haute pression. Le matériau à recristalliser (ou corps mère) et une quantité mesurée de solution sont placés dans un autoclave cylindrique en acier fermé hermétiquement. L'ensemble est porté à une température telle que la pression soit suffisante. La combinaison des deux paramètres, température et pression, entraîne une dissolution importante du corps mère. Si la solution devient sursaturée au point de l'autoclave où se trouve un germe, le matériau en excès cristallise sur le germe [60].

Un des procédés les plus utilisés pour obtenir cette sursaturation est l'établissement d'un gradient de température entre la zone où se trouve le corps mère (zone basse) et celle où se trouve le germe (zone haute). Généralement le corps mère est placé dans la partie chaude de l'autoclave et le germe dans la partie froide. Un écran convenablement percé (5 à 20 % d'ouverture) sépare les deux zones de dissolution et de cristallisation et les rend isothermes. Dans la zone de dissolution, la solution se sature en corps mère, les courants de convection créent alors un mécanisme de transport, par différence de densité, jusqu'à la zone de croissance plus froide où la solution devient sursaturée. Le matériau corps mère cristallise alors sur le germe. L'amplitude de la sursaturation est déterminée par la différence de température entre le bas et le haut de l'autoclave. Un cycle s'établit : dissolution, transport, croissance... et il y a transport continu du corps mère de la zone de dissolution vers la zone de cristallisation (Figure I-16).

La méthode hydrothermale est donc une technique relativement simple, mais sa mise en œuvre nécessite un appareillage très spécialisé (autoclaves en aciers spéciaux, réseau haute pression pouvant atteindre plusieurs milliers de bars). Les avantages sont liés aux relativement basses températures (500 °C) ce qui permet la croissance de cristaux de bonne qualité avec des vitesses de croissance de l'ordre du mm/jour. Les grenats, TiO2, mais surtout le quartz et aujourd'hui AlPO4, sont les principaux cristaux obtenus par cette méthode. La société SICN à Annecy développe et maîtrise la fabrication de quartz de synthèse par la méthode de recristallisation hydrothermale. KTiOPO4 est également un cristal préparé par voie hydrothermale. Un certain nombre d'avantages apparaissent par rapport aux cristaux obtenus par TSSG, liés aux plus basses températures de croissance, en particulier une meilleure tenue au flux (voir http://www.crystalassociates.com/).



Figure I-16 : Principe de la croissance hydrothermale de monocristaux.

Chapitre II Techniques expérimentales

Ce chapitre présente la préparation sous forme de poudre des différentes matrices, les méthodes de croissance cristalline employées, les techniques de caractérisations structurale (diffraction des rayons X) et microstructural (microscope électronique a balayage) et les méthodes d'analyses spectroscopiques sont présentées (spectroscopie d'absorption et d'émission).

II-1. Elaboration des matériaux:

Nous avons travaillé sur deux matrices différentes, les eutectiques ont été élaborés par la technique LHPG et les fibres cristallines de saphir ont été cristallisés par la technique μ -PD.

II-1.1 Préparation des matériaux sources :

Pour élaborer une fibre eutectique, nous devons tout d'abord préparer sous forme de poudre la phase pure du matériau à tirer. En effet, la croissance cristalline à partir du liquide impose une maitrise totale de la composition et de la phase du matériau de départ. Toute variation de la composition par rapport à la phase ciblée entrainera la précipitation d'une phase secondaire (problème d'évolution de la composition dans le diagramme de phase).

Cependant, de part leur parenté chimique les sesquioxydes de terres rares (RE^{3+}) sont difficilement séparables les uns des autres. Citons par exemple le cas de Y₂O₃ qui, à l'état naturel est toujours associé aux oxydes Dy₂O₃, Ho₂O₃ et Er₂O₃. Les composés 4N d'oxydes contiennent toujours quelques ppm d'impuretés. Le tableau II-1 répertorie les poudres commerciales utilisées ainsi que les impuretés luminescentes identifiées par les fournisseurs.

 Tableau II-1 : Impuretés luminescentes contenues dans les poudres commerciales utilisées (en ppm)

		Ce	Nd	Eu	Tb	Dy	Но	Er	Tm	Yb
ZrO ₂	(4N Alfa)	1	2	<1	1	3	1	4	-	-
Y ₂ O ₃	(4N Alfa)	2	< 1	20	< 1	7	4	11	1	8
Al ₂ O ₃	(4N Alfa)	1	2	<1	1	3	1	4	-	-

Nous devons donc suivre un protocole strict qui permettra de s'assurer de la qualité du matériau source que l'on veut faire croître. Voici les différentes étapes indispensables avant d'envisager l'opération de tirage:

1 - Calcul de masse de chacun des précurseurs du matériau à synthétiser.

2 - Pesée de chacun de ces précurseurs dans les proportions adéquates pour avoir la bonne stœchiométrie des constituants dans le matériau.

3 - L'homogénéisation des réactifs est assurée par broyage, agitation mécanique et mélange avec alcool pour homogénéiser la distribution des poudres. Le mélange est ensuite séché dans une étuve à 100°C.

4 - Compactage à froid de la poudre obtenue sous forme de pastille cylindrique (ϕ =30mm) ou parallélogramme (25x5x5mm³) sous 6000 kg/cm² à l'aide d'une presse hydraulique.

5 - Dans le cas des oxydes utilisés, un recuit sous air à 1400°C pendant 30 heures permet d'obtenir la phase voulue.

Le traitement thermique choisi comporte deux paliers: le premier (autour de 1000°C pendant une dizaine d'heures) permet de décomposer les précurseurs et amorcer les réactions de formation des phases, le second (quelques centaines de degrés au-dessous du point de fusion du matériau (1400°C), pendant une trentaine d'heures) permet de compléter la réaction et de former la phase voulue. La figure II-1 montre le programme de recuit pour la formation d'une phase pure de composition eutectique $Al_2O_3/Y_2O_3/ZrO_2$ (système ternaire) ou YAG/ZrO₂ (système binaire).



Figure II-1 : Traitement thermique pour former les composés eutectiques

La composition des matériaux préparés a ensuite été contrôlée par diffraction des rayons X à la température ambiante.

II-1.2 Préparation des barreaux pour le tirage par LHPG :

L'élaboration des matériaux peut être décrite en deux étapes : tout d'abord la préparation des phases sous forme céramique et leur densification, puis le tirage par LHPG réalisée à partir de barreaux frittés de céramique (Figure II-2).

Après densification des pastilles céramiques, des barreaux fins de dimension typiques : 1x1x30mm³ sont découpés (Figure II-2). Les fibres eutectiques sont élaborées par LHPG à partir de ces «allumettes céramiques ».



Figure II-2 : Les différentes étapes pour obtenir une fibre par LHPG

II-2 Élaboration des fibres cristallines :

II-2.1. Tirage des fibres eutectiques par une technique dérivée de la fusion de zone : la zone flottante par chauffage laser (LHPG) :

II-2.1.1. Principe de la fusion de zone :

La fusion de zone a été inventée par Kapitza [61] pour la croissance de monocristaux de bismuth dans un tube de verre. A partir de 1952 cette technique est devenue une méthode générale de purification des espèces chimiques et plus particulièrement des métaux semiconducteurs [62]. Le germanium, par exemple, a été obtenu en 1953 avec un taux d'impuretés inférieur à 10^{-11} at % [63].

Le principe de base de la technique est simple (Figure II-3): un four annulaire se déplace lentement le long d'un barreau de façon à en balayer toute la longueur. On observe, au niveau du four, une fusion de l'échantillon et, à mesure que le four se déplace, il y a fusion d'un côté et cristallisation de l'autre. Dans la méthode de fusion de zone le barreau est horizontal et est contenu dans un creuset. Plusieurs modes de chauffage ont été utilisés depuis : chauffage résistif, inductif, le chauffage par radiations infrarouges, par bombardement électronique ou par décharge d'un arc électrique.



Figure II-3 : Schéma de principe de la fusion de zone

II-2.1.2 Distribution des espèces lors du passage de la zone fondue. Relation de Pfann :

Lors du passage de la zone fondue, les phénomènes de fusion et de recristallisation dépendent des lois régissant les équilibres entre phases, des phénomènes cinétiques et des vitesses relatives de déplacement du barreau et du moyen de chauffage. Il en résulte une modification de la répartition des espèces le long d'un barreau initialement homogène.

La redistribution des impuretés (ou composés) entre les phases liquide et solide recristallisée au front de cristallisation est contrôlée par le coefficient de distribution k. Ce coefficient est défini par le rapport des concentrations de l'impureté dans la phase cristallisée (C_{sol}) et dans la zone fondue (C_{liq}) :

$$k = C_{sol} / C_{liq} \tag{II-1}$$

Dans le cas idéal d'un mélange binaire très dilué (les courbes de liquidus et solidus peuvent être considérées linéaires), le coefficient de distribution est une constante accessible à partir du diagramme de phases. La figure II-4 représente le cas d'une purification où k est inférieur à l'unité. Si les conditions d'équilibre sont réalisées, pour une concentration de la phase liquide C_0 , la composition du solide qui cristallise est k C_0 .



Figure II-4 : Définition du coefficient de ségrégation k

La distribution des espèces le long d'un barreau élaboré par fusion de zone a été décrite par Pfann [63]. L'évolution de la concentration est obtenue à partir d'un bilan de la matière au niveau de la zone fondue rappelé ci-après. Le calcul repose sur quelques hypothèses simplificatrices :

- La fusion de zone est un processus conservatif. En réalité, une faible quantité de matière peut se volatiliser au niveau de la zone liquide.
- Les capacités calorifiques et les enthalpies de changement de phase sont constantes tout le long d'un barreau, c'est à dire que la longueur de la zone fondue reste constante.

- Le liquide est homogène : on observe une diffusion rapide au sein du liquide et un brassage (dû aux courants de convection) qui empêche l'établissement de gradients de concentration.
- La diffusion dans le solide est négligeable.
- Les interfaces solide-liquide sont planes (il n'y a pas d'effet de bord et la température d'une section transversale du barreau est uniforme).
- Les masses volumiques du solide et du liquide sont égales.



Figure II-5 : Schéma de la zone fondue en cours de tirage

Soit S la section transversale du barreau, l la longueur de la zone fondue et n_i le nombre de mole de l'espèce i dans le liquide lorsque la zone fondue s'étend entre x et x+l. (Figure II-5). La concentration dans le liquide est :

$$C_{liq,i} = \frac{\mathbf{n}_i}{S.\ell} \tag{II-2}$$

Lorsque la zone fondue est déplacée de dx le long du barreau de composition initiale C_0 , le bilan matière pour l'espèce i contenu dans le liquide est :

 dC_{liq} . $S. I = \underbrace{C_0.S.dx}_{Sol,i}.S.dx}_{quantité d'impureté contenue dans le solide cristallisé}$ (II-3)

Avec $C_{sol, i}$ la concentration dans le solide recristallisé. Or d'après la définition du coefficient de distribution k, $C_{liq} = C_{sol,i} / k$

D'où
$$\frac{\ell}{k} dC_{sol,i} = C_0 dx - C_{sol,i} dx$$
 (II-4)

$$\frac{dC_{sol,i}}{dx} + \frac{k}{\ell}C_{sol,i} - \frac{k}{\ell}C_0 = 0$$
(II-5)

L'intégration de l'équation différentielle (II-5) en tenant compte des conditions aux limites, c'est à dire qu'à x = 0, la composition de la zone fondue est C₀ et que la composition du solide cristallisant sera C_{sol, x=0} = k C₀, conduit à la relation de Pfann valable seulement pour le premier passage :

 \Leftrightarrow

$$C_{sol}(x) = C_0 \left(1 - (1 - k) e^{-\frac{kx}{\ell}} \right)$$
 (II-6)

La figure II-6 schématise l'évolution de la concentration des impuretés en fonction de la distance à l'origine du barreau source pour un premier passage de la zone fondue sur un barreau de composition homogène C_0 et k<1. La courbe présente deux régions :

- un domaine pour lequel la composition du solide cristallisé évolue depuis kC_0 jusqu'à une valeur limite $C_{sol, lim}$ maximale si k<1 et minimale si k>1
- un domaine stationnaire pour lequel la composition du solide cristallisé reste constante et égal à la valeur C_{sol, lim}. Cette région est aussi appelée "zone d'orientation" et permet la croissance de monocristaux.

La longueur du barreau cristallisé à partir de laquelle la composition atteint la valeur limite dépend du coefficient de distribution, des vitesses relatives de déplacement du barreau source et du moyen de chauffage. Elle est d'autant plus courte pour un k donné que la vitesse de déplacement de la zone fondue est plus grande.

Pour une vitesse de déplacement de la zone fondue infiniment lente, l'équilibre thermodynamique solide \Rightarrow liquide est obtenu au niveau de l'interface de cristallisation. Le coefficient de distribution k est alors assimilable au coefficient k₀ déduit des courbes de liquidus et de solidus.

Cependant, si le déplacement de la zone fondue n'est pas assez lent, il apparaît une couche de diffusion à proximité de l'interface de cristallisation. La couche de diffusion correspondra :



Figure II-6: Répartition du dopant le long du barreau après fusion de zone (k<1)

- à une mauvaise diffusion des impuretés rejetées par le solide cristallisé si k<1,
- à une région de la zone fondue appauvrie en impuretés par rapport à la concentration moyenne si k>1.

Burton, Prim et Slichter ont défini un coefficient de distribution effectif, k_{eff} , qui fait intervenir la vitesse de refroidissement et les processus de diffusion au niveau de l'interface de cristallisation [64].

$$k_{eff} = k_0 / k_0 + (1 - k_0) \cdot e^{-\frac{V \cdot \delta}{D}}$$
 (II-7)

Dans cette relation,

 δ est l'épaisseur de la couche de diffusion,

V est la vitesse de déplacement de la zone fondue,

D est le coefficient de diffusion de l'impureté dans le liquide.

Pour des vitesses de tirage rapides, le terme exponentiel tend vers 0 et dans ces conditions, le coefficient de ségrégation tend vers 1. Ainsi le solide cristallise à la même composition que la zone fondue.

L'utilisation d'une vitesse rapide de déplacement de la zone fondue permet donc d'élaborer des échantillons de même composition que le barreau source et de limiter au maximum le régime transitoire.

II-2.1.3. Croissance de fibre par la technique LHPG : II-2.1.3.a Principe et appareillage :

L'appareil construit au laboratoire LPCML utilise la méthode LHPG (Laser Heated Pedestal Growth) [52]. Le montage comporte un laser CO₂ de la société Adron Source et un système de croissance en atmosphère contrôlée par fusion laser réalisé par la société Cyberstar de Grenoble. Dans cette technique, une zone fondue est créée entre un barreau source de composition proche de celle du cristal attendu et un germe (orienté ou non) au moyen d'une source laser à CO₂ continue de 200 W. Le faisceau laser est rendu annulaire par un assemblage de miroirs coniques disposés en vis-à vis. Il est ensuite focalisé sur le barreau par réflexion sur un miroir concave. Le dispositif de focalisation mis au point par M.Fejer[65] est schématisé sur la Figure II-7. Ce dispositif présente l'avantage d'assurer un chauffage annulaire homogène qui ne nécessite pas la rotation de l'échantillon pendant la croissance. Une vue générale du dispositif ainsi que l'intérieur de l'enceinte de tirage est présentés en Figure II-8 et II-9.

La zone fondue est maintenue en équilibre par les forces de tensions superficielles et une fibre est obtenue par translation des deux barreaux germe et nourricier dans la même direction (en général vers le haut (Figure II-10)) et à des vitesses pouvant être différentes. Le dispositif est à l'intérieur d'une enceinte en acier refroidie par un courant d'eau. L'enceinte est hermétique, et permet de travailler dans un atmosphère contrôlée (oxygène, argon et azote) jusqu'à une pression de 2 bars. Les barreaux sont montés sur des tiges rigides munies de trois degrés de libertés qui permettent un alignement horizontal des barreaux et une translation verticale très précises. Un microscope binoculaire est une caméra permettent de contrôler l'alignement des barreaux source et germe latéralement et transversalement et de suivre minute après minute la croissance du cristal. La gamme de vitesses de tirage est comprise entre quelques mm/h et quelques mm/min.

Pour un volume fixé de la zone fondue, le diamètre de la fibre monocristalline est déterminé par la conservation de la quantité de matière au moment du tirage :

$$V_{f}r_{f}^{2}\rho_{f}=V_{s}r_{s}^{2}\rho_{s}$$
(II-8)

Où V_f , r_f et ρ_f sont respectivement la vitesse, le rayon et la densité de la fibre tirée, et V_s , r_s et ρ_s la vitesse, le rayon et la densité du barreau source.



Figure II-7 : Dispositif de focalisation du chauffage laser mis au point par M.Fejer [65]



Figure II-8 : Vue générale du montage LHPG



Figure II-9 : Vue de l'intérieur de l'enceinte de tirage



Figure II-10 : Schéma de la technique de la zone flottante

II-2.1.3.b. Les principaux avantages de la méthode LHPG :

La technique LHPG est conçue pour la croissance des fibres de diamètre ≤ 1mm et présente les avantages suivants :

- La possibilité de travailler dans un domaine de température élevée, jusqu'à 4500°C.
- L'absence de contamination du cristal par un creuset éventuel
- La très faible quantité de matière à l'état liquide à un instant donné.
- La possibilité de réaliser la croissance de matériau à fusion non congruente
- La faible taille de ces monocristaux et donc le faible coût en matière première.
- Vitesse de tirage rapide, pas de problème de ségrégation

II-2.1.3.c. Les principaux inconvénients de la méthode LHPG :

- L'impossibilité de réaliser la croissance de cristaux de grande taille
- L'apparition de contraintes importantes liées aux forts gradients thermiques horizontal et vertical dans la zone fondue à proximité de l'interface de cristallisation

II-2.1.3.d. Effet thermique et convection dans la zone fondue :

L'étude détaillée des effets thermiques et des phénomènes de convection dans la zone fondue est un élément essentiel pour la compréhension des phénomènes régissant la synthèse des fibres. Nous ne rappelons ici que les éléments essentiels :

La forme stable d'une zone fondue présentant une interface de cristallisation convexe est montrée dans la Figure II-11. L'angle φ qui détermine la forme stable de la zone fondue ainsi que la tangente de l'interface de cristallisation est propre au matériau et se déduisent directement des tensions superficielles d'équilibre du système.

1/ Gradients thermiques :

Pour les cristaux transparents étudiés, le gradient thermique induisant les contraintes maximales est un gradient thermique radial. Selon Brice [66], la déformation induite par un gradient thermique radial est donnée par la relation :

$$\varepsilon_{\rm max} = \alpha \Delta T_{\rm R} / \sqrt{2} \tag{II-9}$$

Où α est le coefficient d'expansion thermique et ΔT_R le gradient thermique radial.

Lors du tirage, le gradient thermique radial est proportionnel au gradient thermique axial. Ce dernier est le plus important, juste au-dessus de l'interface de cristallisation, à proximité de la surface du cristal. On peut montrer que pour des cristaux de faible diamètre (\leq 1mm), le gradient thermique radial à proximité de l'interface augmente quasi-linéairement avec le diamètre. La qualité des cristaux obtenus sera donc inversement proportionnelle à leur diamètre. De même, la diminution du diamètre va permettre d'éliminer la formation des fissures.

2/ Forme de l'interface de croissance :

La forme de l'interface dépend de nombreux paramètre tels que la taille de la zone fondue, la composition des barreaux, la température de fusion du composé, les tensions superficielles liquide-solide-gaz, le type et le sens des phénomènes de convection, la profondeur de la pénétration du chauffage dans la zone fondue, la conductivité thermique du liquide, l'émissivité du liquide, la transparence du solide. La forme de l'interface habituellement observée pour la croissance LHPG de monocristaux est convexe.

Otani et al [67] ont montré, dans le cas d'une zone fondue chauffé par RF, que le degré de convexité augmente avec la température de fusion, le diamètre et l'émissivité de la fibre, tandis qu'il diminue avec la conductivité thermique et surtout avec la pénétration du chauffage dans la zone fondue (effet de Peau). Dans le cas général, la profondeur de pénétration détermine la forme de l'interface. On s'attend donc à ce qu'un matériau absorbant peu à la longueur d'onde du laser CO_2 (10.6µm) ait une interface quasi plane (et nécessite par la même une plus forte puissance de laser) tandis que les matériaux dont le liquide présente une forte absorption à cette longueur d'onde (cas de la majorité des cristaux) ont une interface très convexe.

3/ Convection :

Plusieurs types de convections sont potentiellement observables dans la zone fondue. Le mécanisme qui domine, appelé convection de Marangoni, est lié à la minimisation de l'énergie

On obtient alors un mouvement du liquide des zones les plus chaudes vers les zones les plus froides et donc généralement deux courants toriques de sens opposé dans les parties supérieure et inférieure de la zone fondue, superficielle du liquide lorsque celui ci présente un fort gradient de température.



Figure II-11 : Croissance de fibre par LHPG, évidence de la zone fondue et du méniscus.

II-2.1.3.e. Apparition de fissures (Processus d'apparition des dislocations et des fissures) :

Le processus d'apparition des dislocations et des fissures dans les monocristaux a été étudié par plusieurs auteurs [68, 69, 66]. En général, on suppose que les gradients thermiques induisent une déformation élastique dans le cristal jusqu'à un certain seuil de déformation ε_d pour lequel on observe des déformations plastiques sous forme de dislocations. On pourra voir apparaître des fissures si les déformations sont supérieures à un second seuil ε_f (Figure II-12). Dans la majorité des cas, ε_f diminue lorsque la température baisse. Ainsi, des déformations plastiques induites directement au-dessus de l'interface pourront engendrer des fissures au refroidissement. Suivant l'importance des gradients thermiques, on aura apparition de fissures soit au moment de la cristallisation soit lors du refroidissement. En général, ε_f diminue plus rapidement que ε_d lorsque la température baisse. Donc, suivant le cristal il pourra y avoir formation de fissures, soit directement si $T_f < T_0$, soit par accumulation de dislocations si $T_f > T_0$.



Figure II-12 : Seuil de déformation et seuil d'apparition des fissures lors de la cristallisation

II-2.1.3.f. Evolution de la concentration en dopant :

Les phénomènes de distribution de dopant ou d'impuretés dans les matériaux tirés par la méthode LHPG sont identiques à ceux rencontrés dans le cas de la zone flottante et ont été analysé par Pfann en 1958 [63]. La répartition du dopant va donc suivre, pour un premier passage, l'équation :

$$C_{c} = C_{b} [1 - (1 - k_{eff}) \cdot exp(-k_{eff} \cdot x/l)]$$
(II-10)

Où C_b et C_c sont respectivement la concentration de dopant dans le barreau nourricier et dans le cristal,

keff est le coefficient de distribution apparent

x la distance dans la fibre.

La Figure II-13 décrit la répartition de dopant dans le cristal lorsque le coefficient de distribution est différent de 1. Le coefficient de distribution apparent dépend de la vitesse de tirage. Pour des faibles vitesses, k_{eff} est proche du coefficient de ségrégation donné par le diagramme d'équilibre solide-liquide ; il tend vers 1 pour des vitesses suffisamment élevées, réduisant ainsi le temps nécessaire pour atteindre l'état stationnaire pour lequel la concentration dans le cristal est égale à C₀ (Figure II-13).

La technique LHPG permet d'atteindre aisément des température très élevées, l'étude de matériaux hautement réfractaire tel que l'oxyde d'yttrium Y_2O_3 , Al_2O_3 ou bien des compositions appartenant aux système binaire ($Y_2O_3x\%$ - $Al_2O_3(1-x)\%$) à pu être entreprise.



Figure II-13 : Evolution de la teneur en dopant en fonction du coefficient de distribution

II-2.2 Croissance cristalline par la technique micro-pulling down µ-PD :

II-2.2.1 principe de la technique

La technique dérive de la goutte pendante développée par Richard et al, à fin des années 60 [70]. Cette méthode, reprise et améliorée par le Professeur Fukuda à l'Université Tohoku de Sendaï (Japon) [71] et implantée récemment par Dr K.Lebbou au LPCML à Lyon (France) [72]. Cette technique consiste à faire croître une fibre monocristalline à travers un capillaire. Le matériau est fondu par chauffage inductif (ou résistif) puis est tiré vers le bas à travers le capillaire à partir d'un germe orienté. La forme de la section de la fibre dépend de la géométrie du capillaire. Cette technique est basée sur le maintien en équilibre d'un liquide à l'intérieur d'un creuset, avec une goutte pendante à son extrémité inferieure (Figure II-14).





Si l'on place un germe a l'extrémité inferieure de la goutte et que l'on établit à ce niveau un gradient de température convenable. On peut ainsi tirer un cristal vers le bas à condition qu'on
trouve l'état d'équilibre. La loi de TATE d'écrit par l'équation (II-11), le poids de la goutte est égale à la force verticale produite par la tension superficielle.

$$P = hK R\gamma$$
(II-11)

P : poids de la goutte

- K : facteur de proportionnalité propre au capillaire
- R : rayon d'étranglement
- h : l'hauteur de ménisque
- γ : tension superficiel

La hauteur du ménisque dépendrait principalement de la position verticale qu'on donne à l'interface solide-liquide en plaçant le germe cristallin. La hauteur du ménisque fixe l'état stationnaire de croissance cristalline et les conditions d'équilibre. Elle est liée à l'angle de mouillage et aux tensions superficielles. La figure II-15 montre une description schématique du ménisque. La hauteur du ménisque est donnée par les équations (II-12) et (II-13), et les équations (II-4) et (II-5) décrivent la relation entre le rayon du capillaire, du cristal et les vitesses de tirage.



Figure II-15 : Description du ménisque

$$h = R\cos \propto \left[\cosh^{-1}\left(\frac{R_{cap}}{R\cos\alpha}\right) - \cosh^{-1}\left(\frac{1}{\cos\alpha}\right)\right]$$
(II-12)

$$h = \frac{2\gamma(1+K)}{R\rho g} \tag{II-13}$$

$$R^2 v = R_{cap}^2 v_{cap} \tag{II-14}$$

$$R = R_{cap} \sqrt{\frac{v_{cap}}{v}}$$
(II-15)

K

 γ = tension superficielle,

R = rayon de la fibre,

 ρ = densité du liquide,

 $g = \operatorname{accélération},$

= coefficient dépendent de forme et de géométrie du capillaire.

II-2.2.2 Dispositif expérimentale de la technique µ-PD :

Au cours de ce travail, j'ai utilisé l'appareil μ -PD installée au laboratoire de physico chimie des matériaux luminescents (LPCML) à l'université de Lyon1. Le descriptif de base du procédé μ -PD utilisée nécessite différents accessoires qui sont représentés dans les figures (II-16) et (II-17).

Les caractéristiques de la machine µ-PD utilisée sont les suivantes :

- Chauffage inductif par un générateur (Celes) radio fréquence d'une puissance de 25 KW opérant entre 20 et 39 KHZ
- Moteur de translation d'une vitesse 1µm/min jusqu'à 750000µm/min
- Possibilité de travail sous atmosphère contrôlé (Ar pur, Ar+He, ...)
- Un système de visualisation par une caméra CCD
- Un creuset et un support (after heater) en iridium
- Une construction céramique autour de creuset et de l'after heater pour minimiser
- les pertes de température et contrôler les gradients de température

La matière première d'alumine non dopé et dopé Titane est fondue dans un creuset en Iridium (Figure II-18). Une goutte pendante de liquide apparaît à la sortie du capillaire. Le contact entre le germe et le liquide qui se trouve dans le creuset peut alors être réalisé. Une fois l'interface solide – liquide établie, la croissance du cristal s'effectue vers le bas avec des vitesses contrôlées. L'alignement du germe avec le capillaire est contrôlé par des microdéplacements X-Y ainsi que des inclinaisons θx - θy . La procédure de tirage est suivie directement par une caméra CCD. Durant le tirage, la géométrie de l'interface de cristallisation et l'épaisseur de la zone fondue peuvent être contrôlées. De plus la forme de la fibre tiré dépond de la géométrie du capillaire (carrée ou circulaire).



Figure II-16: Principe de la technique micro-pulling down avec un exemple de connexion réelle.



Figure II-17: Equipement de tirage par μPD implanté par Dr K.Lebbou au laboratoire LPCML, UMR 5620 CNRS, UCB Lyon1



Figure II-18 : (a) Creusets iridium, (b) after heater en iridium et (c) Assemblage creuset et after heater

II-2.2.3 Les principaux avantages de la technique µ-PD :

La technique µ-PD est présente les avantages suivants :

- Les gradients de température sont contrôlés au niveau de l'interface solide-liquide ce qui minimise la propagation de défauts,

- Contrôle de la forme de l'interface liquide-solide

- Les coefficients de ségrégation (k) sont pratiquement égaux à l'unité si les vitesses de tirage sont suffisamment élevées

- Possibilité d'utiliser des concentrations en dopants très élevées dans le cristal. Les cations peuvent être figés dans le solide en raison des vitesses de tirage élevées, ce qui permet d'élaborer des cristaux non congruents.

- Possibilité de croitre des fibres incongruentes

- Possibilité de faire croître des fibres de grande longueur.

- Rapidité de la croissance, ce qui réduit le coût des cristaux par rapport à d'autres techniques (Czochralski, Bridgman).

- Stabilité du diamètre des fibres.

II-2.3 Comparaison entre les techniques LHPG et µ-PD :

Le tableau II-2 résume les principales caractéristiques des deux techniques LHPG et $\mu\mbox{-}PD.$

Caractéristiques	μ-PD	LHPG	
Matériaux source	Fondue	Barreau céramique	
Creuset	Pt, Ir , Mo,	Non	
Système de chauffage	Induction ou résistif	Faisceau laser CO ₂ , lampe	
		flash	
Température maximale utilisé	Suivant la nature de creuset	Jusqu'à 4000°C	
Atmosphère	contrôlée	contrôlé	
Interface solide-liquide	une interface	deux interfaces	
Ajustement	oui	oui	
Vitesse de tirage	de 0,1mm/min à 2mm/min	0,1mm/min à 30mm/min	
Contamination	peut être par le creuset	Non	
Type de fusion	congruent ou proche de la	Congruent ou non congruent	
	congruence		
Longueur de la fibre	limiter par la taille de la	Limiter par la longueur du	
	machine	barreau source	
Coefficient de ségrégation	dépond de la vitesse de	Dépond de la vitesse de	
	tirage et le dopant	tirage et le dopant	
After heater	le même type de creuset	Possible	
Four de recuit	oui	non	

Tableau II-2. Comparaison entre les techniques μ -PD et LHPG

II-3 Les techniques d'analyse :

II-3.1 Découpe et polissage

En raison de la faible section des fibres (1mm²) et de la dureté du saphir (9 sur l'échelle de Mohs), j'ai utilisé un outillage et un protocole spécifique pour les faire un bon polissage.

II-3.2. Microscopie optique

La morphologie interne et externe des échantillons est examinée par microscopie optique en réflexion et en transmission avec un microscope LEICA DMR-XRE. Les grandissements typiquement employés sont compris entre 250 et 1000 et permettent une exploitation à une échelle de l'ordre du micromètre. Nous pouvons ainsi nous assurer que les fibres formés sont bien transparentes et ne contiennent ni inclusion, ni fissures ni tout autre défaut macroscopique. L'examen en lumière polarisée a permis en outre une première appréciation des extinctions systématiques du cristal donnant un résultat préliminaire de la qualité de l'échantillon.

II-3.3. Diffraction de rayons X

La diffraction des rayons X nous a permis de vérifier les structures et déterminer les paramètres de maille. Les spectres ont été réalisés sur poudre à l'aide d'un diffractomètre Bruker D8 avancé muni d'une anticathode de cuivre fonctionnant a la longueur d'onde K_{a1} du cuivre ($\lambda_{Cu (ka1)} = 1,5406 \text{ Å}$). L'angle 20 variant entre 10 et 70° et un diffractomètre Philips PW 3710, utilisant la radiation K_{a1} = 1.54056 Å et K_{a2} = 1.5439 Å du cuivre. Les profils de diffraction ont été enregistrés dans l'intervalle 10°< 20 < 80°. La surface de l'échantillon dépose sur une lame de verre est éclairée par un faisceau monochromatique (λ) de rayon X. Le faisceau incident est diffracte sur les seuls plans atomiques d'indices (hkl) vérifiant la loi de Bragg suivante:

$$2d_{hkl}$$
sin $heta_{hkl}$ = n λ

Où d_{hkl} est la distance inter-réticulaire des plans (*hkl*) et θ_{hkl} l'angle que fait cette famille de plans avec la direction du faisceau incident.

L'identification des phases à été effectuée par comparaison avec les fiches JCPDS, ou par l'utilisation d'un programme adapté pour micro-ordinateur pour calculer les diffractogrammes de diffraction RX. Ce programme permet de calculer les distances réticulaires connaissant les positions atomiques, les paramètres de maille et le groupe d'espace du composé.

II-3.4 Microscopie électronique a balayage

L'analyse qualitative des échantillons a été réalisée grâce à l'utilisation de la microscopie électronique à balayage (MEB) du centre de recherche nucléaire à Alger (CRNA). La technique de microscopie électronique basée sur le principe des interactions électrons-matière, capable de produire des images en haute résolution de la surface d'un échantillon.

Base sur les travaux de Max Knoll et Manfred Von Ardenne dans les années 1930, le principe du MEB consiste en un faisceau d'électrons balayant la surface de l'échantillon à analyser qui en réponse, réémet certaines particules. Ces particules sont analysées par différents détecteurs qui permettent de reconstruire une image en trois dimensions de la surface (Figure II-19).



Figure II-19: Microscopie électronique à balayage

II-3.5 Spectromètre d'absorption

A/ Principe :

Dans les domaines de longueurs d'onde correspondant aux transitions depuis le niveau fondamental vers les niveaux excite de l'ion dopant Ti^{3+} , la lumière est fortement absorbée par le matériau. Les mesures d'absorption consistent simplement à comparer l'intensité d'un faisceau lumineux de longueur d'onde I avant et après son passage a travers l'échantillon étudie. Le rapport de ces deux intensités (respectivement $I_0(\lambda)$ et I (λ) dépend de l'épaisseur de l'échantillon, de sa concentration en ions dopants et de section efficace d'absorption a cette longueur d'onde suivant la loi de Beer-lambert:

$$I(\lambda) = I_0(\lambda)e^{-LN\sigma_a I(\lambda)} = I_0(\lambda)e^{-L\alpha_a(\lambda)}$$
(II-16)

Ou L est l'épaisseur de l'échantillon (en cm), N est le nombre d'ions par unité de volume dans l'état fondamental (égal a la concentration en ions dopants du matériau (en at.cm⁻³) et σ_a est la section efficace d'absorption. l'expression définit également le coefficient d'absorption $\alpha_a(\lambda)$ (cm⁻¹).

$$\sigma_{a}(\lambda) = \alpha_{a}(\lambda) / N \qquad (II-17)$$

Les spectrophotomètres donnent généralement la valeur de la densité optique (DO (λ)) définit comme suit :

DO
$$(\lambda) = -\log (I (\lambda)/I_0 (\lambda))$$
 (II-18)

A partir de laquelle on obtient facilement la section efficace d'absorption $\sigma a(\lambda)$

$$\sigma_{a}(\lambda) = \ln 10 \times DO(\lambda) / LN \qquad (II-19)$$

B/ Dispositif expérimental

Un spectrophotomètre à double faisceau Perkin Elmer Lambda 900 a été utilisé pour enregistrer les spectres d'absorption des échantillons (Figure II-20). Le faisceau lumineux utilisé est issu d'une lampe halogène. Celui-ci est séparé en deux faisceaux identiques après passage dans un monochromateur. L'intensité du faisceau ayant traversé l'échantillon est comparé à celle du faisceau de référence.



Figure II-20: Dispositif expérimental du spectromètre d'absorption

II-3.6 La photoluminescence résolue en temps résolue

Les ions luminescents présents dans l'échantillon sont portés dans un état excité après absorption de photons d'une longueur d'onde donnée. Ils se désexcitent ensuite de façon radiative et non radiative. Le rayonnement radiatif correspond à la fluorescence.

La spectroscopie d'émission résolue en temps est très utile lorsqu'on veut départager des éléments luminescents d'une même matrice ayant des durées de vie différentes. La PL résolue en temps nécessite un laser pulsé. Les deux paramètres qu'il faut alors ajuster judicieusement sont le délai et la porte. Le délai (D) correspond a l'intervalle de temps qui s'écoule entre le pulse laser et l'enregistrement, tandis que la largeur de porte (P) traduit la durée pendant laquelle l'enregistrement est effectue (Figure II-21).



Figure II-21 : Principe de la détection résolue en temps (Largeur du pulse laser =10 ns) D = délai, P = largeur de porte. (Cas c: D = 0 et faible largeur de porte)

Le dispositif de luminescence résolue en temps utilisé au LPCML (Figure II-22) comprend les éléments suivants:

Un laser pulsé de nature variable suivant l'excitation désirée (lasers : YAG (Nd) 266 nm; 355 nm) à pulsé.

 \cdot Une fibre optique de SiO₂ pure (transparente UV) permettant l'acheminement de la luminescence.

 \cdot Un spectromètre Oriel (f=125 mm) doté de réseaux interchangeables (400 et 1200 traits/mm) associes à des résolutions spatiales de 0.5 et 0.1 nm.

• Un détecteur intensifié CCD (Charge Coupled Device) INSTASPEC V (Oriel Andor) refroidi par effet Peltier.

• Un générateur de délais Stanford DG535 permettant de définir des portes temporelles d'enregistrement P et des délais D compris entre 0 ns et 9 ms.

· Un moniteur pilotant l'ensemble et permettant l'acquisition des spectres.

La flexibilité et la rapidité d'exécution constituent les avantages majeurs de ce dispositif par rapport à des systèmes plus classiques. L'ICCD permet en effet d'acquérir des spectres en quelques secondes et la récupération par fibre épargne les délicates opérations d'alignement optique. Les spectres d'émission enregistrés sous excitation à 240 nm que nous avions utilisés à cote du laser YAG (Nd) est un système optique de cheminement, le faisceau laser est diaphragme, et tombe sur une lentille convergente ($f_1 = 250$ mm), puis il est focalisé sur la poudre à l'aide d'un prisme. Le support de la poudre est incliné de façon à ce que

l'incidence soit rasante pour éviter les réflexions de la fluorescence émise. L'énergie du faisceau excitateur a toujours été réglée à environ 1 mJ par impulsion (Figure II-23).



Figure II-22 : Dispositif expérimental de la méthode de micro- photoluminescence en temps résolue



Figure II-23 : Appareillage de la méthode résolue en temps d'analyse par Photoluminescence

Chapitre III

Croissance et caractérisation de fibres de composition eutectique Al₂O₃/ZrO₂/Y₂O₃ par la technique *LHPG*

L'objectif principal de ce chapitre et le tirage par LHPG de fibres eutectiques appartenant au système ternaire Al_2O_3 - Y_2O_3 - ZrO_2 avec des structures et des morphologies contrôlées. Nous avons cherché une croissance couplée de ces phases eutectiques. Nous avons tenu compte des résultats obtenus antérieurement par d'autres techniques expérimentales en particulier la micro-pulling down (µ-PD) [8, 20, 21]. Lors du tirage par LHPG, malgré le comportement non congruent de ces systèmes, nous avons essayé de travailler dans un état proche de l'équilibre, (état quasi stationnaire) afin de minimiser l'évolution de la composition au cours de la solidification. Quelles que soient les conditions de tirage, nous avons essayé d'obtenir des morphologies interconnectées avec des directions cristallographiques bien orientées sans défauts macroscopiques (fissures, pores, phases parasites). Pour contrôler les structures eutectiques, il est très important de maitriser les vitesses de solidification se produisant en quelques fractions de secondes. En fonction de la vitesse de cristallisation, les eutectiques élaborés sont formés de microstructures polycristallines granulaires, fibreuses ou lamellaires. Chaque grain est un monocristal plus ou moins parfait, accolé à ses voisins par un joint de grains. La structure des joints de grains dans ces matériaux est de toute évidence plus complexe que celles des métaux : Les ions de même signe doivent toujours s'éviter, et les impératifs de valence doivent être respectés autant que possible dans le joint, tout comme ils le sont dans les grains. Nous nous sommes focalisés sur le système Al_2O_3 -Zr O_2 avec ajout d' Y_2O_3 pour mieux contrôler l'arrangement cristallographique de la phase quadratique de la zircone. Dans le système Al_2O_3 -Zr O_2 , en plus de ces propriétés de stabilisateur de la zircone quadratique, l'oxyde d'yttrium peut avoir un effet positif sur l'amélioration de la fluidité (viscosité) du liquide, ce qui constitue un avantage considérable au cours du tirage par la technique LHPG. Ces conditions permettent de mieux contrôler la morphologie des grains ainsi que leur configuration dans la matrice. En revanche, il est indispensable de surmonter les problèmes d'anisotropie et de contraintes résiduelles pour pouvoir utiliser ces matériaux pour le renforcement. Le frittage de la matière première de départ (réaction à l'état solide pour densification) est d'une importance primordiale pour la croissance de fibres de compositions eutectiques. C'est un soudage des particules résultant de la mise en forme lors de la cuisson haute température ($1400^{\circ}C$ dans notre cas). Ce processus va entrainer une densification des échantillons préparés et une diminution de la porosité. Le frittage n'est possible que si les énergies de surface du matériau à l'état cuit sont inférieures à celles du matériau à l'état cru. Les propriétés de ces matériaux eutectiques dépendent de la nature et de l'intensité des liaisons

existant entre les différentes phases qui constituent le système dans le diagramme de phase et de la structure des phases cristallines, celles-ci étant liées aux caractéristiques physicochimiques de la matière de départ (oxydes). Dans le cas du tirage par la technique LHPG, les phénomènes pouvant interférer dans les différents stades du processus de tirage des eutectiques dépendent des caractéristiques et des propriétés des poudres de départ. Pour pouvoir tirer par LHPG un matériau homogène, exempte de pores et une croissance régulière des grains, il est nécessaire de diminuer la taille des grains, de multiplier le nombre de joints de grains et d'obtenir une microporosité uniforme. Cela entrainera des liaisons fortes. La préparation de la matière de départ avant l'opération de tirage par la technique LHPG doit donc bénéficier d'un soin particulier. Nous exposons dans cette première partie des résultats l'intérêt de la synthèse et de la maitrise de la composition de départ. Dans cette étude, nous avons examiné au cours de notre travail le diagramme d'équilibres entre phases du système Al_2O_3 - Y_2O_3 - ZrO_2 [73, 74]. Nous avons focalisé sur deux échantillons (Tableau III-1).

Tableau	III-1 :	les	compositions	des	échantillons	étudié.
---------	---------	-----	--------------	-----	--------------	---------

Echantillon	Al2O3 (mol%)	ZrO2 (mol%)	Y2O3 (mol%)
1	60	31	9
2	60	37	3

III-1 Tirage de fibres eutectiques par la technique LHPG:

III-1-1 La matière première : - -

Les matières premières utilisées sont commercialement disponibles on poudre: Al_2O_3 (de pureté 99,99% du groupe Johnson Matthey Alfa Co). ZrO_2 (pureté : 99% Aldrich), et Y_2O_3 (pureté : 99,99% Rhône-Poulenc Chimie). Le dioxyde de zirconium ZrO_2 , appelé communément zircone, de couleur blanche présente trois variétés allotropiques distinctes :

 $950^{\circ}C \qquad 2370^{\circ}C \qquad 2680^{\circ}C$ Monoclinique \leftrightarrow Quadratique \leftrightarrow Cubique \leftrightarrow Liquide Nous avons étudié la transformation quadratique \rightarrow monoclinique. C'est une transformation de type martensitique avec l'existante d'un plan invariant (plan (100)m et plan (100)q entre la structure de départ et la structure finale, une dilatation se produisant perpendiculairement à celui-ci et un cisaillement parallèlement à ce plan. Les conséquences en sont une modification des longueurs des liaisons et un accroissement des contraintes. Cette transformation s'accompagne d'une hystérésis importante, la température de la transformation $q\rightarrow$ m, au refroidissement, étant voisine de 950°C, et celle de la transformation $m\rightarrow$ q au chauffage aux alentours de 1170°C. Il convient de souligner que la transformation de phase q \rightarrow m se produit dans un domaine de température correspondant à la fois au refroidissement après frittage et au domaine d'utilisation éventuelle des eutectiques ; la forte augmentation de volume de la maille (de 2 à 6%) qui accompagne la transformation peut entrainer la rupture de pièce à base d'eutectique.

Les transformations de phase de la zircone peuvent être exploitées comme mécanismes de renforcements des eutectiques. La transformation $q \rightarrow m$ pouvait être utilisée pour renforcer le matériau grâce à deux types de mécanisme.

Une transformation $q \rightarrow m$ induite sous contrainte : dans ce cas, la transformation s'effectue lors de la propagation d'une fissure due aux contraintes appliquées. L'augmentation de volume accompagnant cette transformation freine la propagation de la fissure par compression.

Une transformation $q \rightarrow m$ intervenant lors du refroidissement après frittage avant la sollicitation mécanique du matériau, dans ce cas la transformation entraine des microfissures de la matrice autour des particules transformées, l'interaction des microfissures avec la fissure se propageant dans le matériau entrainant la déviation et/ou la division de celle-ci.

La zircone partiellement stabilisée possède une structure complexe composée d'une matrice de grains de zircone cubique, et de petites particules de zircone quadratique métastables dispersées entre les grains cubiques. Les céramiques polycristallines de zircone quadratiques sont des poudres fines de zircone quadratique stabilisées par ajout d'un oxydes d'où l'intérêt de travailler avec le système ternaire Al_2O_3 - Y_2O_3 - ZrO_2 .

Afin de surmonter les inconvénients liés à la transformation $q \rightarrow m$, une stabilisation de la zircone par Y_2O_3 est possible, il peut aussi avoir des substitutions par *CaO*, *MgO* et Sc₂O₃. Les cations Y^{3+} (M^{+3}) ou M^{+2} se substituent sur des sites *Zr* et ces sites présentent alors une charge électrique inférieure à celle des sites cationiques normaux. Une compensation de charge s'effectue alors par formation simultanée de lacunes d'oxygènes dans le sous-réseau anioniques, entrainant une modification des distances interatomiques. En conséquence le volume de la maille est modifié lors de la transformation $q \rightarrow m$, et le coefficient de dilatation thermique linéaire abaissé. Suivant le pourcentage d'oxyde ajouté, on peut obtenir une zircone partiellement stabilisée, ou une zircone totalement stabilisé. L'oxyde d'yttrium est l'un des meilleurs stabilisants de la zircone [75]. Les matériaux d'alumines renforcées à l'aide de zircone quadratique sont des matériaux ou la proportion de la zircone présente sont importante. Nous avons confirmé que l'alumine, de structure rhomboédrique est stable à la température ambiante en bonne accord avec la fiche JSPDS N° 00-046-1212 (Figure III-1) RX de l'alumine alpha). Sa densité est plus faible que celle de la zircone (5.9 à 6.1), sa dureté (>20GPa) est plus élevée également (12-17GPa) et son module d'élasticité (390 GPa) environ deux fois plus élevé, en font un matériau céramiques largement utilisé. Contrairement au cas de l'oxyde Y_2O_3 , l'addition d' Al_2O_3 à ZrO_2 ne conduit pas à une solution solide de zircone dopée (lois de végard), mais à un mélange d'alumine et de zircone. L'addition d'alumine est susceptible, du fait des propriétés de ce matériau, d'améliorer les caractéristiques mécaniques de zircone stabilisées [76, 77, 78].



Figure III-1 : Spectre de diffraction RX à la température ambiante d'Al₂O₃

III-1-2 les étapes de préparation des barreaux sources :

Se fait en plusieurs étapes :

1- La première comporte la préparation du mélange par pesée des constituants de base : Al_2O_3 , Y_2O_3 et ZrO_2 dans les compositions adéquates et le pastillage du mélange sous pression de 15 tons pendant cinq minutes sous air

- 2- Dans un second temps, les pastilles subissent un recuit (frittage) à 1400°C sous air. Après l'opération du frittage une forte densification a été observée. La figure III-2 montre le cycle du traitement thermique que nous avons suivis.
- 3- En fonction des traitements thermiques, la vérification des phases présentes par diffraction des rayons X à la température ambiante indique que la réaction est complète avec une bonne cristallinité des grains (Figure III-3). A la fin du frittage, l'équilibre correspond à un mélange bien homogène contenant l'alumine alpha et la zircone de structure cubique
- 4- Des barreaux de $1x1x30 \text{ mm}^3$ sont alors découpés à l'aide d'une scie à lame diamantée



Figure III-2: Diagramme de traitement thermique des compositions eutectiques.



Figure III-3 : Spectres de diffactions RX sur poudres des barreaux sources frittés à $1400^{\circ}C$ (a) 3 mol% de Y_2O_3 et (b) 9 mol% de Y_2O_3 .

III-1-3 Conduite du procédé de tirage par la méthode LHPG

La cristallogenèse des fibres eutectiques appartenant aux systèmes Al_2O_3 - Y_2O_3 - ZrO_2 s'est avérée non complexes.

Une fois l'équilibre est atteint et la préparation des barreaux eutectiques est achevée, le tirage des fibres eutectiques est réalisé. Les extrémités des deux barreaux sont fondues puis rapprochés de façon à constituer une zone liquide unique. La cristallisation s'effectue alors par translation des deux barreaux de bas en haut. Le tirage du barreau eutectique est approvisionné en matière par le barreau inférieur, qui se consomme au fur et à mesure de la translation vers le haut. La puissance de fusion, les vitesses de translation et l'alignement des deux barreaux sont réglables. Pendant le processus de tirage nous avons pu établir la puissance optimale du faisceau laser (température de fusion) nécessaire pour avoir un état stationnaire de tirage stable

en fonction de la vitesse de tirage pour les deux concentrations d'oxyde d'yttrium (9 et 3%). Les résultats obtenus sont rapportés sur la figure III-4. On distingue deux régimes de vitesse : Pour les faibles vitesses du tirage, la puissance du faisceau laser change significativement avec la vitesse du tirage ce qui impose un diamètre bien définie qui correspond à la vitesse de tirage compatible avec la puissance optimale. Ceci impose le fait de changer à chaque fois la puissance de chauffage pour chaque diamètre de fibre choisi. Par contre, le bon résultat pour les vitesses de tirage relativement élevées (v > 10mm/min) et le fait que la puissance optimale de chauffage devient indépendante de la vitesse de tirage. On peut donc faire la croissance dans une gamme de vitesse relativement large (10 à 30 mm/min) et ceci pour la même puissance de chauffage. Cela signifie que si nous fixons la puissance du laser à une valeur donnée, on peut alors choisir le diamètre de fibre établie en changeant la vitesse de tirage sans affecter la stabilité du tirage.



Figure III-4 : Puissance de chauffage du faisceau laser *CO*₂ en fonction de la vitesse de tirage [79]

Aucun phénomène de vaporisation des constituants n'est observable. Le tirage ne nécessite pas de direction de croissance particulière, les barreaux tirés ne présentent pas de variation de diamètre sensibles et la zone fondue reste stable pour une gamme de puissance du laser relativement large. La figure III-5 montre les fibres obtenues. Les fibres sont de couleur blanche, en fonction des vitesses de tirage le diamètre des fibres varie de $600\mu m$ à *1mm*. La variation du diamètre est inférieure à 5%. Il est possible, par recristallisation successives, d'abaisser le diamètre de la fibre obtenue en conservant, voire en améliorant sa qualité à travers la distribution des précipités cristallisés. Nous avons travaillé avec des zones fondues assez stable, dans tous les cas on était dans une configuration d'équilibre. Nous avons remarqué que l'augmentation de la puissance du laser CO₂ provoquera une déformation de l'interface de cristallisation suivie par une déconnection de la fibre de la zone fondue. Cette déconnection est liée principalement aux fortes convections Marangoni. La figure III-6 montre le profil des convections que nous avons rencontré lors de tirage des deux fibres. Nous avons remarqué que l'apparition de fissures et les variations de diamètre sont favorisés lorsque les barreaux sources ne sont pas bien frittés (présence d' Y_2O_3 libre).



Figure III-5 : fibres eutectiques tirées par la technique LHPG (a) $3\% Y_2O_3$, (b) $9\% Y_2O_3$



Figure III-6 : Convection Marangoni lors du tirage des eutectiques par LHPG. Cas de l'échantillon 9% Y_2O_3

La forme de la zone fondue est détaillée dans la figure III-6. Les dimensions sont d'environ 0.8 mm pour une hauteur de ménisque de 0.5mm pour le diamètre au niveau de l'interface de cristallisation et d'environ 1 mm pour le diamètre au niveau du barreau nourricier. La température de la zone fondue a été mesurée en différents endroits lors du tirage d'une fibre d'environ 800µm de diamètre à partir d'un barreau nourricier de dimension $1x1x30 \text{ mm}^3$. Les mesures ont été effectuées à l'aide d'un pyromètre optique. Nous avons enregistré une température maximale de 2100°C tandis que le gradient thermique proche de l'interface de cristallisation est d'environ 600°C/cm. Le gradient thermique radial de la zone fondue est quasiment plan à l'interface de cristallisation tandis qu'il peut atteindre 800°C au milieu de la zone fondue, à proximité de la surface. L'absence de creuset nous a permet de travailler dans des conditions confortables (pas de contraintes d'endommagement du creuset). Dans tous les cas et quelles que soient les conditions de tirage, au cours de la cristallogenèse de ces systèmes eutectiques, les fibres obtenus ne montre pas d'orientation particulière de croissance et aucune facette. Le tirage s'effectue sur des grains avec des plans d'orientation aléatoire qui ne présentent pas de cinétique de cristallisation trop lente. Nous avons remarqué que l'augmentation de la vitesse de tirage de façon très importante provoquerai la formation de

bulles dans la zone fondue qui gênait considérablement le tirage et favoriserai l'apparition de fissures. Le tableau III-2 résume les conditions de tirage que nous avons utilisé.

Atmosphère	Air
Puissance laser CO ₂	[55-70 W]
Vitesse de tirage	Haut [0.1-30 mm/min]
	Bas : [0.1-30mm/min]
Germe	Aléatoire (barreau fritté)

 Tableau III-2: Conditions de tirage

La figure III-7 montre les spectres de diffraction RX à la température ambiante de deux fibres broyées qui ont été tirées à partir de deux compositions (3% Y_2O_3 et 9% Y_2O_3). Dans cette figure nous avons noté la présence de deux phases :

1- $Al_2O_3(\alpha)$

2- ZrO_2 (structure cubique) dopé Y_2O_3

Nous n'avons pas remarqué la présence d' Y_2O_3 libre. Quelques soient les vitesses de tirage, nous n'avons pas décelé la présence de la zircone monoclinique.



Figure III-7 : Spectre de diffraction RX de deux fibres eutectique broyée de composition $3\% Y_2O_3$ et $9\% Y_2O_3$

III-2 Etude des morphologies et des microstructures des fibres tirées par LHPG :

La majeure partie de cette étude porte sur des échantillons sous forme de fibres de petites dimension (section $1mm^2$, longueur 20mm) prélevées dans les sens perpendiculaire et parallèle à l'axe de tirage de la fibre. Pour une même vitesse de tirage, les microstructures peuvent être assez différentes selon la composition des échantillons (concentration de l'oxyde d' Y_2O_3). Nous avons vérifié alors que la différence essentielle de structure entre les différents échantillons est l'augmentation des tailles moyennes des grains, l'homogénéité de leurs distributions et les arrangements géométriques par rapport à la matrice. Quelles que soient les compositions et les vitesses de tirage, nous avons obtenu des structures mixtes comprenant des précipités orientés dans une direction donnée par rapport à la matrice. Les figures III-8 et III-9 montre les morphologies des deux échantillons ($3\% Y_2O_3$ et $9\% Y_2O_3$) brut de tirage (V=30mm/min) sans aucun traitement thermique préliminaire. Nous n'avons pas remarqué la présence de défaut de croissance tel que les macles. La morphologie est affectée par la composition d' Y_2O_3 . Dans le cas de l'échantillon avec une concentration $3\% Y_2O_3$, une structure granulaire avec des grains de taille moyenne $10\mu m$ qui atteint $20\mu m$ dans le cas de l'échantillon de concentration $9\% Y_2O_3$. Les gains de zircone sont allongés suivant la direction de croissance.

Les analyses de composition par microsondes (EDX) révèlent la présence de deux contrastes. Une couleur blanche présentant la phase ZrO_2 cubique dopée Y_2O_3 et un contraste sombre associé à la matrice Al_2O (α). Nous n'avons pas remarqués des interdiffusions entre la matrice (Al_2O_3) et le dopant Y_2O_3 , certainement compte tenu de la température élevée et la vitesse de solidification. L'échantillon de concentration $9\% Y_2O_3$ présente une structure cellulaire régulière et bien homogène. La géométrie des cellules semble bien définie. On note bien que la morphologie dans la direction de tirage est différente de celle perpendiculaire à l'axe de tirage.



Figure III-8 : Morphologies des échantillons par microscopie électronique à balayage Photos enregistrées perpendiculairement à la section de la fibre: (a) $3 \mod Y_2O_3$, (b) $9 \mod Y_2O_3$



Figure III-9 : Morphologies des échantillons par microscopie électronique à balayage Photos enregistrées parallèlement à l'axe de la fibre: (a) $3 \mod Y_2O_3$, (b) $9 \mod Y_2O_3$

III-2-1 Influence de la vitesse de tirage :

Pour étudier l'influence de ce paramètre, nous avons effectué des solidifications à plusieurs vitesses de tirage pour les deux concentrations d' Y_2O_3 (3% et 9%). Les aspects morphologiques sont présentés dans les figures III-10 et III-11. Dans le cas des deux échantillons, nous avons constaté que l'augmentation de la vitesse de tirage a fortement diminuée la taille des cellules. En revanche les morphologies des deux échantillons ne sont pas toutes semblables. Elles sont bien organisées dans le cas de l'échantillon 9%. Pour les vitesses *3mm/min* et *5mm/min* nous avons noté la présence de cellules triangulaire ordonnée. Cette géométrie n'est pas facilement visible dans le cas de l'échantillon dopé 3 mol% Y_2O_3 . Elle n'a jamais été observée dans le cas des systèmes eutectiques binaires Al_2O_3 - ZrO_2 et Al_2O_3 -Y₂O₃.

Par conséquent si l'on augmente la vitesse du tirage l'espace intercellulaires devient de plus en plus faible, ce résultat est conforme avec les résultats de [16].



Figure III-10: Effets des vitesses de tirage sur la microstructure des fibres. Photos prise perpendiculairement à la section de la fibre (position radiale), échantillon 9 mol% d' Y_2O_3 : (a) 1 mm/min, (b) 3 mm/min, (c) 5 mm/min, (d) 10 mm/min.



Figure III-11: Effets des vitesses de tirage sur la microstructure des fibres. Photos prise perpendiculairement à la section de la fibre (position radiale), échantillon 3mol% d' Y_2O_3

III-2-2 Influence de l'effet de recuit :

Afin d'homogénéiser les morphologies microstructurales et éliminer les contraintes internes susceptibles d'apparaitre en raison des vitesses de solidification élevées en particulier pour des vitesses de tirage supérieures à *10mm/min*, nous avons effectué des recuit à *1400°C*. Les figures III-12 et III-13 montrent les morphologies après le traitement thermique. Les résultats obtenus, malgré leur complexité apparente, montrent que la taille des cellules s'uniformise progressivement dans le cas de l'échantillon 9% Y_2O_3 et atteignent des tailles de 25μ m, mais elles ne sont pas bien résolues dans le cas de l'échantillon dopé 3% Y_2O_3 . Cette différence peut être liée à la cinétique de restauration à l'intérieur des cellules qui est dépendante de la concentration d' Y_2O_3 . Nous avons remarqué que la zircone dopée Y_2O_3 qui se trouve à la frontière des cellules coalesce, ce phénomène est bien distingué dans le cas des deux échantillons.

a) Avant recuit



b) Après recuit



Figure III-12 : Effet du recuit sur la morphologie de la fibre de composition 9% Y_2O_3 :

(a) avant le recuit, (b) après le recuit

a) Avant recuit



b) Après recuit



Figure III-13: Effet du recuit sur la morphologie de la fibre de composition $3\% Y_2O_3$. Photos prises sur la position radiale de la fibre: (a) avant le recuit, (b) après le recuit.

III-2-3 Analyse des propriétés mécaniques :

Nous avons réalisé des mesures de dureté Vickers sur les deux échantillons eutectiques. Dans le cas de l'échantillon dopé $9\% Y_2O_3$, nous avons enregistré une dureté de *18 GPa* pour l'échantillon tiré avec une vitesse de *10mm/min* et *16.5GPa* pour l'échantillon dopé $3\% Y_2O_3$. Nous avons remarqué que la dureté Vickers augmente avec la concentration d' Y_2O_3 . La figure III-14 montre l'évolution de la dureté en fonction des vitesses de tirage pour les deux concentrations Y_2O_3 . Nous avons enregistré des contraintes de rupture de *1900 MPa* à la température ambiante pour l'échantillon dopé $3\% Y_2O_3$.



Figure III-14 : Evolution de la dureté Vickers en fonction de la vitesse de tirage

Conclusion :

Dans cette partie de thèse, nous avons développé le tirage de fibres de composition eutectique appartenant au système Al_2O_3 - Y_2O_3 - ZrO_2 . Nous avons travaillé sur deux compositions différentes. La première 60% Al₂O₃, 31% ZrO₂, 9% Y₂O₃ riche en oxyde d'yttrium et la deuxième 60% Al₂O₃, 37% ZrO₂, 3% Y₂O₃ faiblement dopée en oxyde d'yttrium. Nous avons obtenu des fibres de compositions homogènes dépendant de la composition de départ et des vitesses de solidification (vitesses de tirage). Quelles que soient les conditions de tirage et les concentrations de départ de l'oxyde Y_2O_3 , nous n'avons pas obtenu la phase ZrO_2 monoclinique. Dans tous les cas, nous avons obtenu la phase zircone de structure cubique dopée Y_2O_3 . Aucune phase appartenant aux systèmes binaires Al_2O_3 - ZrO_2 et Al_2O_3 - Y_2O_3 n'a été observé. Pour la concentration 9% Y_2O_3 nous avons eu une morphologie cellulaire bien ordonnée dans la matrice. En revanche, elle est moins visible dans le cas de l'échantillon dopé 3%. La morphologie microstructurale est fortement connectée à la concentration d' Y_2O_3 et aux vitesses de solidification. En revanche des difficultés liées à l'étude des morphologies microstructurales dans ces matériaux eutectiques ont été résolues, en particulier les cinétiques de grossissement des cellules à travers le recuit à 1400°C. Nous avons pu aboutir à un certain nombre de résultats originaux :

- 1- Tirage de fibre dans un état quasi-stationnaire
- 2- Des fibres de compositions homogènes
- 3- L'influence de la concentration d' Y_2O_3 sur la microstructure a été étudiée
- 4- Des duretés Vickers élevées
- 5- Une résistance de rupture très remarquable

Chapitre IV

Croissance de fibres monocristallines de Saphir non dopé et dopée au titane (Ti^{3+}) par la technique *micro pulling down (µ-PD)*
IV-1 Introduction :

Les fibres cristallines sont des géométries très intéressantes dont les caractéristiques physico-chimiques et optiques sont à la hauteur des monocristaux massifs, et dont le format original laisse entrevoir de larges domaines d'applications. En effet, par rapport aux cristaux massifs existants, la valeur ajoutée des fibres monocristallines se distinguent par leur forme, jusqu'à 1 mètre de longueur, et plusieurs mètres pour les fibres saphir. Les diamètres vont de 0,1 mm à 1 mm, selon les compositions et les conditions de tirage. Il est possible de donner aux fibres une section sur-mesure : format carré, tubes. Les nouvelles applications des fibres monocristallines valorisent, soit la grande longueur de monocristal, soit la finesse des diamètres et, dans la plupart des applications, leur capacité à guider la lumière. Depuis peu, les fibres monocristallines sont le sujet d'intenses études en raison de leurs performances. Le laboratoire de Physico-Chimie des Matériaux Luminescents (UMR 5620 CNRS) a une expérience reconnue dans le développement des fibres monocristallines pour des applications optiques, lasers et scintillateurs. Aujourd'hui, la littérature concernant la croissance de fibres monocristallines est relativement faible par rapport au tirage de cristaux massifs et fibrage du verre pour les télécommunications. La figure IV-1 montre l'évolution dynamique des publications et brevets sur les fibres monocristallines à partir du liquide durant les 38 dernières années. La première publication date de 1917 lorsque Czochralski a tiré le premier fil métallique de 200µm. En 1970, La Belle et Mlavsky au laboratoire Tyco, ont réussi à faire croître un filament de saphir (Al_2O_3) d'un diamètre de l'ordre de $150\mu m$ avec une résistance mécanique supérieure à 1GPa. Cette valeur élevée est liée à la qualité cristalline du matériau, sa configuration fibrée et sa faible dimension qui minimisent l'existence des défauts responsables de la dégradation des propriétés mécaniques dans les matériaux massifs.



Figure IV-1 : Evolution dynamique des rapports et 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, Journal of American Ceramic Society,

Solid State Chemistry

Depuis le développement des d'onde photonique guides optiques, la (télécommunication), l'optoélectronique et les micro-lasers ont fait se multiplier les potentialités d'applications des fibres monocristallines. Les larges fenêtres de transmission optique des fluorures, les températures de fusion élevée, la résistance aux attaques chimiques de certains oxydes les rendent attractives pour la production d'énergie, en particulier dans les environnements thermochimiques polluants. Les fibres monocristallines sont bien adaptées à l'interaction optique non linéaire par amélioration des rendements de conversion en raison des grandes longueurs d'interaction et du confinement du faisceau lumineux. Pour les applications laser, le rapport surface/volume élevé de la configuration fibrée permet de réduire l'échauffement du milieu émetteur, ce qui conduit à envisager des systèmes de forte puissance et fonctionnant à température ambiante.

IV-2 Les fibres de saphir :

Les applications des fibres de saphir monocristallines sont multiples, en raison de leurs performances mécanique, chimique et optique. Du fait de leur température de fusion élevée $(2053^{\circ}C)$ et un large domaine de transparence $(0.24 - 4 \ \mu m)$ les fibres de saphir sont bien adaptées pour les sondes de mesure dans les capteurs (thermomètre) à des températures élevées et des environnements chimiquement hostiles mais également en imagerie médicale. Elles possèdent des résistances de rupture élevées pour le renforcement des composites et il existe une forte demande pour les systèmes *CaO-Al₂O₃*, *Al₂O₃-ZrO₂*. Les fibres *Al₂O₃* dopé *Cr³⁺* et *Al₂O₃* dopé *Ti* peuvent être utilisées dans des micro-lasers opérant en continu à la température ambiante sans aucun système de refroidissement (Figure IV-2)



Figure IV-2 : Laser flexible pour des applications dans le domaine des communications optique

Des filaments flexibles de saphir, de cristallinité moyenne, ont déjà été tirés avec des vitesses de tirage de l'ordre de 20cm/min, par la technique EFG, les diamètres obtenus varie de $200\mu m$ à $500\mu m$. La première fibre élaborée avec un diamètre de $150 \mu m$, possède une résistance de rupture plus élevée (5-10 fois supérieure) que les fibres monocristallines élaborées par la technique de Verneuil. Pour les fibres de diamètre $250\mu m$, les contraintes de rupture moyenne sont de l'ordre de 2.75GPa le long de l'axe a et 2.4 - 2.9 GPa le long de l'axe c. La contrainte de rupture chute de 30% à $1325^{\circ}C$ pour des fibres orientées suivant l'axe c et de 80 % à $1300^{\circ}C$ pour les fibres orientées suivant l'axe a. Par conséquent, une importante corrélation entre l'axe de tirage et les contraintes de rupture a été observée pour ces matériaux.

Dans le cas d'une faible déviation par rapport à l'axe de croissance où une méso-orientation durant le tirage, la contrainte de rupture sera inférieure à *2GPa* en raison de l'apparition de facette dans les fibres.

IV-2-1 Problématiques de la croissance des fibres monocristallines de saphir :

Le tirage de fibres monocristallines de saphir de bonne qualité optique avec des homogénéité physico-chimique, stabilité du diamètre, absence de défauts macroscopiques et microscopiques telle que les fissures, les dislocations et les bulles à l'échelle industrielle est un challenge, il est limité pour les raisons suivantes :

1- Sa températures de fusion élevée et sa très faible viscosités par rapport au verre complique la continuité et le contrôle du diamètre de la fibre.

2- Le liquide mouille les creusets (*Mo, Ir*), 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 où d'autres appareillages).

3- Pour faire croitre des fibres de saphir fines, il est difficile de fabriquer des creusets d'iridium ou molybdène avec des trous fins (complexité technologique).

4- Il est difficile de contrôler la continuité des axes cristallographique à longue distance (1mètre)

5- Une surfusion du liquide d'alumine provoquerait une forte décomposition :

 $Al_2O_3 \rightarrow AlO_2 - AlO$, $2 Al_2O_3 \rightarrow Al + 3AlO_2$ $Al_2O_3 \rightarrow 2Al + 3/2 O_2$ et $AlO_2 Al + 1/2 O_2$

Cette décomposition déséquilibre la zone fondue et provoque des ondulations de l'interface de cristallisation, ce qui dégrade la qualité cristalline du saphir [80]

6- Pour les applications lasers, les fibres de saphir sont généralement dopées Ti^{3+} . Il est difficile d'avoir une bonne homogénéité du liquide et une parfaite distribution des dopants dans le cristal, en raison de la différence de taille entre le Ti^{3+} et Al^{3+} , les problèmes de ségrégations (évolution de la composition au cours de la cristallisation) sont incontournables. Elle peut être réduite à zéro au détriment de la qualité optique (vitesse de tirage rapide dégrade la qualité cristalline). Nous avons travaillé sur la croissance cristalline du saphir non dopé et dopé titane par la technique de la micro-pulling down développé au laboratoire LPCML par Dr. K. Lebbou.

IV-2-2 Croissance cristalline du saphir non dopé par la technique de la micro-pulling down :

Comme nous l'avons exposé dans le chapitre II, nous avons utilisé la technique de la micro-pulling down pour la croissance de fibres monocristallines de saphir. L'ensemble de la machine a été déjà présenté dans le chapitre II.

IV-2-2-1 Conteneur pour la fusion de la charge (creuset) :

Les problèmes que l'on rencontre dans la croissance cristalline par la technique micropulling down sont principalement liés aux creusets. Ce dernier assure deux fonctions simultanées et continues. Il s'agit de :

1- La fusion de l'alumine à $2050^{\circ}C$.

2- L'écoulement du liquide à travers un conduit capillaire qui lui donne la forme désirée.En plus des ces deux remarques, le creuset doit être compatible avec le liquide (pas de réaction chimique creuset-charge).

IV-2-2-2 Opération de tirage du saphir par la technique de la micro-pulling down :

La première étape consiste à la fusion de l'alumine dans le creuset en iridium. Le protocole de tirage est le suivant :

1-Installation du creuset et des céramiques dans la chambre

1- Opération du vide et remplissage par le gaz d'argon

2- Chauffage du creuset par induction jusqu'à la fusion et la génération d'une goutte dans le capillaire

3- Connexion de germe à la goutte et amorçage du tirage vers le bas

Au cours de l'opération du tirage, il est indispensable de contrôler les paramètres suivants :

- Puissance de chauffage

- Vitesse de translation (tirage)

- Hauteur du ménisque

IV-2-2-3 Contrôle de la température autour du creuset :

Le chauffage du creuset d'iridium et la croissance du saphir ont été réalisés dans des gradients de température bien contrôlés et parfaitement optimisés. Dans le but de minimiser les pertes de chaleur due aux problèmes de convection, nous avons protégé le creuset par une céramique en alumine poreuse (Figure IV-3). La conception céramique nous a permis d'avoir

des gradients de température verticaux et horizontaux acceptables pour avoir des états stationnaires de tirage et surtout conserver la qualité cristalline sur de grandes longueurs. Pour réduire les gradients thermiques, au cours du procédé de cristallisation afin de minimiser les contraintes thermiques, nous avons aussi utilisé un after-heater en iridium. Ce dernier nous a particulièrement aidés à contrôler et à réduire les « défauts thermiques » dans les fibres tirées. La configuration céramique que nous avons utilisé nous a permets d'avoir une parfaite symétrie thermique radiale et longitudinale par rapport à l'axe de tirage.



Figure IV-3 : Construction céramique autour du creuset

La figure IV-4 décrit les différentes phases intermédiaires au cours de la cristallogenèse des fibres cristallines de saphir par la micro-pulling down. Toutes les étapes de centrage du germe, la connexion et l'amorçage du tirage sont suivi par caméra CCD. Le creuset est chauffé lentement jusqu'à la température de fusion du saphir, Une rampe de montée en puissance d'environ 2heures pour minimiser les contraintes thermiques subies par la construction céramique et par le creuset. Nous montons ensuite le germe jusqu'à la partie inférieure de la goutte au fond du creuset avant d'établir la connexion et de créer une interface de cristallisation solide/liquide. Le tirage est lancé par l'amorçage de la translation vers le bas.







La hauteur du ménisque contrôle la cinétique et la dynamique du procédé de tirage. La géométrie de la fibre est donnée par l'angle de contact (α) déterminé par le ménisque (h) de la zone fondue. La hauteur du ménisque (H) permet de déterminer la distribution thermique dans la zone fondue. Nous avons remarqué qu'une augmentation ou une diminution de la puissance de tirage est accompagnée par une diminution ou une augmentation de la hauteur du ménisque, ce qui provoque une augmentation ou une diminution du diamètre de la fibre. Nous avons déterminé l'existence d'une unique hauteur du ménisque ($H=120\mu m$) correspondante à une croissance stationnaire de la fibre (Figure IV-5). L'état d'équilibre correspond à des interfaces de cristallisation planes. Nous avons travaillé avec des vitesses de tirage comprises entre 0.5 mm/min et 10mm/min, mais le tirage devient difficile pour des vitesses rapides (>10 mm/min). Pendant l'opération de tirage, l'alimentation des lèvres du creuset par le liquide est régulière.



Figure IV-5 : Etat stationnaire de tirage à travers une interface de cristallisation plane

La conception céramique que nous avons choisi nous a permets de conserver l'équilibre de la distribution de la chaleur dans la zone fondue. L'équation suivante montre l'équilibre du système au cours de l'opération du tirage.

$$\rho_s \Delta T V_{fibre} + K_l G_l = K_s G_s$$

Avec ρ_s densité du solide,

 ΔT : chaleur latente,

 K_s , K_l : conductivités thermiques du solide et du liquide,

 G_s , G_l : gradients de température dans le liquide et le solide.

Le premier terme $\rho_s \Delta T V_{fibre}$ de l'équation présente la chaleur latente de cristallisation. Le second terme $K_l G_l$ est le flux de chaleur du liquide vers l'interface de cristallisation. Le terme $K_s G_s$ est le flux de chaleur de l'interface de cristallisation vers la fibre cristalline du saphir.

Nous avons remarqué que le liquide d'alumine mouille légèrement les lèvres du creuset mais sans débordement majeur (Figure IV-6). Il est bien fluide et nous n'avons pas eu de problème pour atteindre l'état stationnaire de tirage. Nous avons utilisé un germe orienté suivant la direction [(0001].



Figure IV-6: Illustration schématique du mouillage observé au cours du tirage du saphir non dopé

Nous avons contrôlé la croissance cristalline de fibres de saphir d'une longueur d'environ 1.5 mètre de longueur ce qui constitue un record pour le tirage de fibres monocristalline de saphir par la technique micro-pulling down. Les fibres sont transparentes (Figure IV-7), de diamètre stable (variation < 5%) et exemptes de fissures et de bulles. Des fibres broyées ont été passées en diffraction RX et nous avons validé la phase d'alumine alpha

 $(Al_2O_3-\alpha)$ (Figure IV-8). Elles sont facilement récupérables dans la machine de tirage et ne se cassent pas. Elles ne nécessitent aucun traitement thermique et ne se clivent pas. En utilisant les mêmes conditions de tirage, nous avons pu faire croitre des fibres avec une régularité dimensionnelle reproductible en diamètre et en longueur. Ce qui constitue un avantage considérable pour la production en masse pour un procédé industriel.



Figure IV-7 : Fibres de saphir obtenues par tirage par la méthode de la micro-pulling down.



Figure IV-8 : Spectre de diffraction RX sur poudre d'une fibre de saphir non dopé broyée

IV-2-3 Croissance cristalline de saphir dopé titane $(Al_2O_3:Ti^{3+})$:

Comme nous l'avons déjà mentionné dans le premier chapitre et dans la partie précédente, La croissance cristalline du saphir nécessite le contrôle et la maitrise de différents paramètres. Dans le cas du saphir dopé Ti^{3+} , l'effet de la matière première est important en raison des difficultés liées à la stabilité de la valence (3+) de cette ion. Le titane est un ion de transition de configuration électronique $3d^{l}$. Il émet dans le rouge et le proche infrarouge. Cet élément dispose de valences mixtes (3+,4+,...). Pour réaliser des composants optiquement actifs à base de saphir-titane, ils doivent être dopés à des teneurs dépassant rarement quelques pour cent atomiques. La nature du dopant fixe un bon nombre des paramètres du composant. L'incorporation de l'ion Ti^{3+} au sein de la matrice du saphir doit se faire via la substitution de l'ion Al^{3+} . La comparaison des rayons ioniques du Al^{3+} (0.53Å) et du Ti^{3+} (0.69Å) peut rendre difficile l'incorporation du Ti^{3+} , conduisant à une concentration réelle en titane inférieure à celle souhaitée. Ce phénomène provoque la ségrégation du titane entre le bain fondu et le cristal lors de la croissance cristalline.

IV-2-3-1 Problématique de la croissance cristalline des cristaux de saphir dopé titane :

L'objectif des industriels qui commercialisent le saphir dopé titane est de faire croître des cristaux massifs avec des concentrations de titane contrôlées longitudinalement et transversalement le long de l'axe de croissance. Par rapport aux applications, en particulier les lasers, les cristaux doivent être orientés suivant l'axe c [0001] qui est le plus demandé. Cette orientation permet de minimiser la biréfringence, limiter les pertes de rendement et réduire les défauts optiques. Cette orientation permet aussi de limiter les pertes dues aux opérations d'orientation, de coupe, d'usinage et de polissage. Malheureusement, le tirage suivant l'axe c par rapport à d'autres orientations et plus compliqué et génère des problèmes de ségrégation de la sonde luminescente (Ti^{3+}) parallèlement et perpendiculairement à l'axe de tirage. Dans la majorité des cas, le coefficient de ségrégation de saphir est de l'ordre de 0.22. Aujourd'hui, dans le cas de la croissance cristalline du saphir dopé titane, le débat tourne autour de la concentration initiale qu'il faut mettre dans la charge de départ qui permet de minimiser les problèmes de ségrégation, les perturbations des performances lasers (gains), et surtout éviter d'avoir un gradient de concentration de titane le long de l'axe de tirage.

Dans le domaine de la cristallogenèse, c'est très difficile d'avoir un procédé complètement optimisé et parfaitement reproductible. Les tireurs des cristaux (crystal growers) sont bien placés pour répondre à ces questions. Malgré les performances technologiques dans les procédés de cristallogenèse, en particulier l'automatisation des process par le contrôle du rendement de cristallisation et l'apport de la modélisation et de la simulation, la cristallogenèse reste toujours une énigme très difficile à reproduire.

Dans cette partie, nous essayerons de contrôler la concentration du titane et faire croître des cristaux suivant l'axe c.

IV-2-3-2 Protocole de la croissance cristalline du saphir dopé Ti que nous avons suivis :

Nous avons opté pour une stratégie d'étude du comportement du liquide en fonction de la concentration initiale du titane dans la charge. Dans une première étape, nous avons préparé des mélanges contenant des faibles concentrations en titane (<0.1%). Pour la suite, l'augmentation de la concentration du titane dépend de la qualité cristalline des cristaux tirés. Au cours du tirage, dans la majorité des cas, nous n'avons pas eu de problèmes de contrôle de la géométrie des cristaux. Notre objectif est de voir si le dopage titane provoquerait un changement du comportement du liquide et de la dynamique de cristallogenèse. Nous avons préparé une série de mélange.

Le tableau IV-1 résume les références préparées et quelques indications complémentaires sur le tirage. Le tirage a été amorcé dés la première connexion du germe avec le liquide. Nous avons utilisé un germe de saphir non dopé orienté suivant l'axe c. Au cours du tirage, nous n'avons pas eu de changement de la hauteur du ménisque. Nous avons utilisé le même mode opératoire de tirage que celui utilisé pour les cristaux non dopés. Le liquide a bien fondu avec une bonne fluidité (observation qualitatif par rapport à l'expérience de l'expérimentateur) et a bien mouillé les lèvres des parois du capillaire au fond du creuset. Quelle que soit la concentration du titane, il est possible d'utiliser la même puissance de tirage. En raison de la stabilité de tirage, pour la majorité des cristaux, nous n'avons pas apporté des modifications de la puissance tirage durant la phase de croissance cristalline. L'utilisation d'un creuset d'iridium (Ir) comme conteneur de la charge n'a pas provoqué de problèmes de contamination. La maîtrise de la puissance de fusion de la charge et la puissance de travail nous a permis de contrôler la stœchiométrie d' Al_2O_3 et surmonter tous les problèmes de dissociation de l'alumine provoquée par une forte surfusion du liquide. Dans tous les cas, quelle que soit la concentration initiale du titane, le creuset a été vide en fin de tirage. Tous les cristaux tirés sont transparents et colorés d'une couleur rose due à la présence du titane. Le contraste de la coloration dépend de la concentration initiale du titane. L'état de surface des cristaux brut de tirage dépend de la concentration initiale du dopant (Ti) dans la charge. Pour des concentrations supérieures à 0.1%, l'état de surface des cristaux est assez rugueux avec un état de surface semblable à des cristaux massifs tirés par les méthodes HEM et GOI et les cristaux conservent l'état de transparence. La figure IV-9 montre quelques fibres saphir dopé titane tirés avec les conditions expérimentales choisies. Nous avons travaillé avec une vitesse de tirage appartenant à l'intervalle [0.3-1mm/min]

référence	Vitesse de	Germe,	Puissance	Géomètre de la
	tirage µm/min	amorçage et	% sur25KW	zone liquide
		tirage		
01	300	[0001],	33,8	plane
		stable		
02	500	[0001],	33,8	plane
		stable		
03	800	[0001],	33,8	plane
		stable		
04	1000	[0001],	33,8	plane
		stable		

Tableau IV-1 : Résumé des fibres saphir-Ti élaborés :



Figure IV-9 : Fibres saphir dopés *Ti* tirées avec déférentes vitesses de croissance cristalline

IV-3 Caractérisation :

IV-3.1 Caractérisation structurale du saphir : Ti par diffraction des RX sur poudre broyée :

La figure IV-10 montre les spectres de diffraction RX sur poudre de différentes fibres de saphir : Ti en fonction de la vitesse de tirage utilisée. Les spectres obtenus sont en bon accord avec la fiche JCPDS (n° 46-1212). Les ions Ti^{3+} sont incorporés dans les sites des ions Al^{3+} sans présence de phase supplémentaire.



Figure IV-10: Spectres de diffraction RX sur poudres de saphir dopés Ti

IV-3.2 Étude de la qualité cristalline des cristaux saphir à l'aide d'une camera CCD :

Afin de procéder à la caractérisation qualitative des fibres de saphir :*Ti*, nous avons utilisé un faisceau laser *He/Ne* émettant a *632.8nm* transmis sans guidage dans les fibres. L'acquisition de l'image du faisceau à la sortie a été réalisée par une camera CCD. La figure IV-11 montre le dispositif expérimental utilisé.



Figure IV-11 : Dispositif expérimental : visualisation par camera CCD

Le non déformation du faisceau *He/Ne* donne une indication qualitative sur la qualité cristalline des fibres de saphir. La figure IV-12 montre le profile en absence de la fibre (air) et le faisceau traversant la fibre. Il est bien gaussien et ne présente pas de déformation majeur ce qui confirme la bonne qualité des fibres.



Figure IV-12 : Faisceau laser transmis dans l'air (a) et dans une fibre Saphir dopé Titane (b).

IV-3.3 Caractérisation optique :

IV-3.3.1 Mesure de l'absorption :

Le spectre d'absorption de la figure IV-13 a été enregistré à la température ambiante. Il est caractérisé par deux bandes larges dans la région du visible. Comme on s'y attendait, il s'agit de la bande maximale à 480 nm caractéristiques des ions Ti^{3+} (transition Δ schématisé en bleu ${}^{2}T_{2}$ vers ${}^{2}E$ dans la figure IV-14) et de celle minimale vers 520 nm attribuée aux paires d'ions Ti^{3+} - Ti^{4+} .



Figure IV-13 : Spectre d'absorption enregistré sur une fibre saphir dopé *Ti* (0.1*at*%)



Figure IV-14 : Diagramme des niveaux d'énergie de l'ion Ti^{3+}

IV-3.3.2 Spectre d'émission :

Le spectre d'émission (Figure IV-15) est caractérisé par une bande large dans le rouge et proche de l'infrarouge : transition ${}^{2}E \rightarrow {}^{2}T_{2}$. Le trou observé vers 780 nm est lié au réseau de diffraction du monochromateur. Ce spectre correspond à celui des ions Ti^{3+} dans le saphir ce qui sera confirmé par les mesures de déclins de fluorescence. La largeur du spectre est de l'ordre de *150 nm* montre bien que la fibre obtenue peut être utilisé comme milieux actif pour les lasers femtosecondes.



Figure IV-15 : Spectre d'émission sur une fibre de saphir : *Ti* (0.1*at*%)

IV-3.3 .3 Étude de la ségrégation de Ti^{3+} en fonction de la vitesse de tirage :

Nous avons suivi l'évolution de la concentration du titane en fonction de la vitesse de tirage à travers les résultats d'absorption. La figure IV-16 montre l'évolution de l'intensité max de la bande Ti^{3+} ($\lambda=485nm$) en fonction de la position longitudinale dans la fibre. Dans tous les cas la concentration du titane est homogène.



Figure IV-16: l'absorption des fibres en fonction des vitesses de tirage pour 3 parties dans la fibre à $\lambda = 480 nm$.

IV-3.3 .4 Etude de la ségrégation du titane (Ti^{3+}) par la micro-luminescence :

Dans le but d'étudier l'effet de la ségrégation du titane, nous avons utilisé la luminescence résolue spatialement (µluminescence). Cette caractérisation est basée sur la luminescence du titane lorsqu'il est excité à *532 nm*. L'enregistrement des spectres parallèlement et perpendiculairement à l'axe du cristal permet d'en tirer le profil de distribution du titane. Dans le cas des mesures transversales, en conservant la même focalisation sur le plan de cristal, l'intensité des spectres peut être comparée d'une mesure à l'autre. La figure IV-17 montre le profil enregistré du titane le long de l'axe du cristal (longitudinal). Il est clair qu'il n' y'a pas de ségrégation longitudinale du titane. La figure IV-18 montre le profil de ségrégation radial du titane sur une section de 1mm² et met en évidence l'existence d'une ségrégation radiale. La fibre tirée avec une faible vitesse de tirage présente une ségrégation importante par rapport aux autres vitesses. En revanche la fibre tirée avec une vitesse de tirage transper aux autres vitesses de concentration longitudinale du titane. Une vitesse de tirage rapide gèle le titane dans la zone fondu et permet de le conserver dans la fibre, ce qui minimise les problèmes de ségrégation.







Figure IV-18: micro-luminescents radiale de Ti^{3+} pour différentes vitesses de tirage à $\lambda = 720nm$.

IV-3.3 .5 Durées de vie :

La figure IV-19 montre les durées de vie de des fibres de saphir-titane en fonction de la vitesse de tirage. On trouve une valeur autour de $3\mu s$. Ces valeurs restent dans la marge d'incertitude attendue pour les mesures des déclins. Les valeurs mesurées correspondent bien à celles du saphir dopé titane rapportés dans la bibliographie [33]. Ces fibres répondent donc aux exigences standards des milieux amplificateur pour lasers.



Figure IV-19 : Les courbes de déclin à différentes vitesse de tirage

IV-4. Conclusion :

Dans cette partie, nous avons tiré des fibres monocristallines de saphir non dopés et dopés titane. Nous avons optimisé leur qualité en cherchons les meilleures conditions de tirage possibles. Un grand nombre de tirages ont donc été réalisés pour définir l'isolation thermique, les vitesses de croissance, les puissances de tirage. En suivant un plan d'expérience incluant toutes ces entrées, nous sommes parvenus à extraire les paramètres idéaux pour une bonne croissance du saphir non dopé et dopé titane. Les caractérisations intrinsèques du saphir en termes de structure, composition et orientation montrent une bonne qualité cristallographique. Les cristaux bruts de tirage sont exemptent de bulles et de fissures. La spectroscopie de l'ion Ti^{3+} est aussi en parfait accord avec la littérature et avec celle correspondant aux cristaux massifs de saphir titane. Les durées de vie mesurées pour notre concentration de 0,1 at% sont de $3\mu s$ comme dans les sources laser $Al_2O_3 : Ti^{3+}$ usuelles.

Conclusion générale et perspectives

L'essentiel du travail présenté ici est relatif au développement d'une nouvelle approche de recherche de nouveaux matériaux ainsi que de l'amélioration de la qualité des matériaux déjà à existants et ceci avec des forme géométriques contrôlés. Cette approche reste jusqu'à présent mal maîtriser aussi bien en chimie des solides qu'en physique des solides. Il s'agit en particulier des fibres cristallines pour des applications en optique et renforcement. A notre connaissance, ces travaux sont les premiers résultats obtenus dans le cadre de croissance de fibre incongruente de composition eutectique exploitée pour l'évaluation de leurs caractérisations physico-chimiques.

La première partie du travail porte sur l'étude du système Al₂O₃-Y₂O₃-ZrO₂. Les échantillons ont été synthétisés sous forme de fibres eutectique par la technique LHPG, particulièrement adaptée à la croissance de matériaux hautement réfractaires tels que les sesquioxydes. Ces derniers sont, à tous égards, réputés comme d'excellentes matrices pour l'optique. Cependant leur température de fusion, voisine de 2400°C, rend très difficile l'utilisation des creusets dans les techniques de croissance habituelles.

Une première approche nous a permis d'utiliser des vitesses de tirage très élevée par rapport a d'autres techniques de croissances. Nous avons aussi réussi d'améliorer la microstructure des fibres qui est devenu homogène et régulière de type (granulaire se forme des cellules bien symétrique) et (chiense-script). Les fibres obtenues possèdent une résistance mécanique remarquable.

Le deuxième travail est consacré au développement de la croissance de fibre monocristalline du saphir (Al_2O_3) non dopé et dopé Ti^{3+} à partir de l'état liquide en utilisant la technique micro-pulling down (μ -PD).

Le premier objectif de ce travail est d'aboutir aux conditions de cristallogenèse (vitesse de tirage, température du liquide, type de germe). Nous avons donc pu déterminer les conditions optimales de tirage du saphir par la technique µ-PD. Les propriétés optiques sont ensuite été étudiées.

Nous avons aussi réussi à faire croître des fibres monocristallines de bonne qualité macroscopique et microscopique qui sont transparents dans le visible, exemptes de fissures et de bulles. Les fibres brutes de tirage ont des transmissions supérieures à 70%, ce qui confirme la bonne qualité cristalline de nos fibres. L'étude des propriétés optiques du saphir –titane a

131

permis d'enregistrer les spectres d'absorption, d'émission et de mesurer les durées de vie (moyenne 3μ s). Les résultats obtenus sont en bon accord avec ceux déjà mentionnés dans la bibliographie sur des cristaux massifs élaborés par d'autres techniques.

L'étude du phénomène de ségrégation de l'ion Ti³⁺ dans la matrice de saphir donne des résultats très intéressants dans les domaines des fibres cristallines laser. Ce travail confirme tout l'intérêt de tirer des fibres de saphir qui apparaissent comme des candidats de tout premier ordre dans le cadre de la recherche des meilleurs cristaux performants et optimisés pour les lasers femtosecondes.

En regard des résultats très prometteurs dans le cadre de l'étude des propriétés optiques du saphir-titane et en guise de poursuite de ce travail, il serait très intéressant de poursuivre le tirage du saphir-Ti pour augmenter la qualité intrinsèque des fibres.

Référence :

- [1] H.E.Labelle, A.I.Mlavski, Nature 574 (1967) 216
- [2] A.V.Stepanov et al, Sov.Physics Solid State 8 (1965) 148
- [3] R.S.Fiegelson:"Growth of fiber crystal". Inc: Crystal Growth of Electronic Materials, ed.E.Kaldis (Elsevier, Amsterdam) (1985) 127
- [4] J.Ricard in: 6.Int.Conference on Crystal Growth (ICCG-6) Extended Abstract, Vol III (Moscow) (1980) 150
- [5] V.S.Stubican, R.C.Bradt, Ann.Rev.Mater.Sci. 11(1981) 267
- [6] A.Yoshikawa, B.M.Epelbaum, T.Fukuda, K.Suzuki, Y.Waku, Jpn.J.Appl.Phys, 38,55-58(1999)

[7] B. M. Epelbaum, A. Yoshikawa, K. Shimamura, T. Fukuda, K. Suzuki, Y. Waku, J. Cryst. Growth, 198/199,471-475 (1999).

[8] J.H.Lee, A.Yoshikawa, K.Lebbou, H.Kaiden, T.Fukuda, D.H.Yoon and Y.Waku, J.Crystal Growth 231, 179-185(2001)

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

[10] V.M. Orera, R. I. Merino, A. Larrea, G. de la Fuente, L. Contreras, J. I. Pena, J. A. Pardo, acta physica slovaca Vol.50 No.4, 549-557 (2000).

- [11] E.R.M. Andreeta, M. R. B. Andreeta, A. C. Hernandes, J.Cry.Growth 234(2002)782-785
- [12] R. W. Kraft, D. L. Albright, Trans. Met. Soc. AIME, 221(1961) 95.
- [13] R. W. Kraft, Trans. Met. Soc. AIME, 224(1962) 65.
- [14] R. W. Kraft, Trans. Met. Soc. AIME, 227(1963) 393.
- [15] R. L. Ashbrook, J. Am. Ceram. Soc. 60 (1977) 428.
- [16] W. J. Minford, R. C. Bradt, V. C. Stubikan, J. Am; Ceram. Soc. 62 (1979) 154.
- [17] D. Viechnicki and F. Schmid, J. Mater. Sci. 4 (1969) 84.
- [18] V. A. Borodin, A. G. Reznikov, M. Yu. Starostin, T. A. Steriopolo, V. A. Tatarchenko,
- L. I. Chernyshova, T. N. Yalovets, J. Crystal Growth 82 (1987)177.
- [19] V. A. Borodin, M. Yu. Starostin, T. N. Yalovets, J. Crystal Growth 104 (1990)148.
- [20] Jong Ho Lee, Akira Yoshikawa, Tsuguo Fukuda, Yoshiharu Waku, J. Crystal Growth 231 (2001)115-120.
- [21] J.H. Lee, A. Yoshikawa, Y. Murayama, Y. Waku, S. Hanada , T. Fukuda, J. Eur. Ceram. Soc. 25 (2005) 1411–1417

[22] Zeno Toffano, « Optoélectronique, Composants photoniques et fibres optiques », Supélec,Ellipses édition (Paris), (2001).

- [23] S.S.Ballarad, J.S.Browder and Weber, CRC Handbook of laser Science and Technology, Section1 (1995) 49
- [24] Handbook of lasers, M.J.Weber, CRC Press Section 2 (2001)

[25] B.H.T.Chai, CRC Handbook of Laser Science and technology, CRC Edition, Section 1 (1995)3

- [26] P.H. Klein, W.J. Croft, J. Appl. Phys. 38(4) (1967) 1603
- [27] Handbook of Chemistry and Physics, p.B-173, 49TH Edition (1968-1969)

[28] Cockayne B, Chesswas M, Gasson D, Singele Crystal Growth of Sapphire Journal of Material Science, Vol. 2, 7-11, (1967)

[29] Nubling R., Harrington J, Optical properties of single crystal sapphire fibers Applied Optics, Vol. 36, No.24, p.145-148, (1997)

[30] Khattak C., Schmid F, Growth of World's largest Sapphire Crystals, Journal of Crystal Growth, Vol.225, p.572-579, (2001)

[31] Harris, Infrared Window and Dome Materials, SPIE Optical Engineering Press, Vol.10, (1992).

[32] G. Boulon, Y. Guyot, C. Goutaudier, A. Bensalah, H. Canibano, A. Elhassouni, M. Ito, K.

Lebbou, LPCML Villeurbanne (France), JNCO 5 au 7 novembre (2003).

- [33] Fuxi Gan, Laser Materials Worled Scientific publishing (1995).
- [34] A. Verneuil, Annales de Chimie et de Physique 8e série III (1904), 20.

[35] J. Czochralski, Z. Physik Chem. 92 (1918) 219.

[36] M. Spiesser, Jan Czochralski et la méthode du tirage des cristaux, Bulletin GFCC (Mai 1999).

[67] D. Elwell et H.J. Scheel, Crystal growth from high-temperature solutions, New York Academic Press (1975).

[38] J.C. Bouillard, Et l'homme créa la pierre (Collections de Minéraux), Université Pierre et Marie Curie (1996).

[39] H.J. Scheel, J.Cryst.Growth211(2000) 1.

[40] R.A. Laudise, The growth of single crystal, Prentice Hall, Englewood Cliffs, New Jersey (1970).

[41] G.R. Teal and J.B. Little, Phys. Rev. 78 (1950) 647.

[42] T.H. Maiman, Nature 187 (1960) 493.

[43] L.F. Johnson et K. Nassau, Proc. IRE 49 (1961) 1704.

[44] D. Vivien, Ann. Chim. Fr. 20 (1995) 211.

[45] Growth and characterization of non-linear optical materials, Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials 20, 1/2 (1990) 1.

[46] R.F. Belt, R.C. Puttbach et D.A. Lepore, Crystal growth and perfection of large Czochalski Nd:YAG single crystals, J. Cryst. Growth 13/14 (1972) 268.

[47] C.D. Brandle et D. C. Miller, J. Cryst. Growth 24/25 (1974) 432.

[48] B. Cockayne, J.G. Plant et R.A. Clay, J. Cryst. Growth 54 (1981) 407.

[49] J.B. Mullin, B.W. Straughan et W.S. Brickell, J. Phys. Chem. Solids 26 (1965) 782.

[50] C.P. Khattak et F. Schmid, SPIE 505, Advances in Optical Materials (1984) 4.

[51] 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, Thèse, Université Bordeaux, France (1997).

[52] R.S. Feigelson, J. Cryst. Growth 79 (1986) 669.

[53] G. Foulon, Fibres monocristallines lasers de niobates à susceptibilités diélectriques non linéaires $\chi(2)$ élevées, purs ou dopés par des ions terres rares, Thèse, Université Claude Bernard Lyon I, France (1996).

[54] V.A. Tartachenko, J. Cryst. Growth 37 (1977)272.

[55] H.E. LaBelle, J. Cryst. Growth 50 (1980) 8.

[56] F. Théodore, Préformage de cristaux de saphir optique, Thèse, INP Grenoble, France (1998).

[57] National Ignition Facility Project. Livermore CA, http://www.llnl.gov/nif/nif.html.

[58] W. Tolksdorf, J. Cryst. Growth 42 (1977) 275.

[59] D. Elwell, P. Capper et M. D'Agostino, J. Cryst. Growth 29 (1975) 263.

[60] R.A. Laudise et J.W. Nielsen, Solid State Physics 12 (1961) 149.

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

[62] W.G. Pfann, K.M. Olsen, Phys. Rev. 89 (1953) 322

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

[64] J.A. Burton, R.C. Prim, W.P. Slichter, J. Chem. Phys. 21 (1953) 1987

[65] M.Fejer, J.L.Nightingale, G.A.Magel, R.Lbyer, Rev.Sci.Instrum, 55(1984) 1791

[66] J.C.Brice, J.Cryst.growth, 2 (1968) p395 et 7(1970) p9

[67] S.Otani, T.Tanaka et Y.Ishizawa, J.Cryst.Growth, 66 (1984)419

[68] E.Billig, Proc.Roy.Soc. (London), A235 (1956)

[69] P.Penning, Philips Res Rept, 13(1958) 79

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

[71] Tsuguo Fukuda, Advances IN materials Research 8, (2007).

[72] K.Lebbou, Mater Research Bull 35, 1277, (2000)

[73] D.A.Jerebtsov, G.G.Mikhailov, S.V.Sverdina, Ceramics International 26 (2000) 821-823

[74] W. D. Tuohig, T. Y. Tien, J. Am; Ceram. Soc. 63 [9]595-596 (1980).

[75] J. Echigoya, Y. Takabayashi, K. Sasaki, S. Hayashi, H. Suto, Trans. Jpn. Ins. Metals, 1986, 27, 102–107

[76] J. A. Pardo, R. I. Merino, V. M. Orera, J. I. Pena, J. Am; Ceram. Soc. 83 [11] 2745-2752 (2000).

[77] N. R. Harlan, R. I. Merino, J. I. Pena, A. Larrea, V. M. Orera, J. Am; Ceram. Soc. 85 [8] 2025-2032 (2002).

[78] D.A.Jerebtsov, G.G.Mikhailov, S.V.Sverdina, Ceramics International 26 (2000) 821-823.

[79] A. Laidoune , K. Lebbou , D. Bahloul, M. Smadi, M. Zereg, Optical Materials 32 (2010) 731-734

[80] A. Nehari, M. Mehnaoui, G. Breton, Y. Gullin, S. Orival, G. Panczer, A. Brenier, K. Lebbou, J. Godfroy, S. Labor, H. Legal, Optical Materials, 32, (2010)780-782.

ملخص

إنشاء الألياف البلورية من اجل الاستعمال في الاالكترونيات البصرية هذا العمل الخاص يندرج في إطار إنشاء الألياف البلورية باستعمال عدة و تقنيات بهدف تحسين نوعية وخصائص البلورات المتحصل عليها . قمنا باختيار نوعين من المواد ذات درجة ذوبان عالية , مواد ذات تركيب اوتكتيكي (Al₂O₃/Y₂O₃/ZrO₂) و مواد أحادية البلورة (Saphir: Ti) . هذه المواد لها عدة تطبيقات في مجال البصريات , الالكترونيات البصرية و في الليزر , خاصة في اماكن ذات درجة الحرارة العالية الضغط العاليمن اجل هذا استعملنا تقنيتين للإنشاء البلوري , تقنية HPG وتقنية DHPG وتقنية OH في الجزء الأول من هذا العمل الذي خصصناه للألياف الاوتكتيكية المنشاة بواسطة تقنية و منتظمة من النوع (ibe construction) في الجزء الأول من هذا العمل الذي خصصناه للألياف الاوتكتيكية المنشاة بواسطة تقنية مجهرية متجانسة و منتظمة من النوع (ibe construction) في الجزء الثاني من هذا العمل الذي خصصناه للألياف الاوتكتيكية المنشاة بواسطة تقنية معالي استعمال سرعات سحب مديرة نسبيا (في حدود 30م /ثا) حيث تمكنا من صناعة الياف لها بنية مجهرية متجانسة و منتظمة من النوع (ibe construction) في الجزء الثاني من هذا العمل نجحنا في سحب الياف احادية البلورة ل(ir ci) كان نوعية جيدة من الناحيتين البصرية و ألمو فولوجية . و أيضا استطعنا ان ننقص من مشكل الفصل الانصهاري (la ségrégation) للتيتان (Ti⁺¹) عن طريق التحكم في شروط الألياف المتحصل عليها شفافة , متجانسة , خالية من العيوب البلورية و تملك قطرا منتظما. الألياف المتحصل عليها شفافة , متجانسة , خالية من العيوب البلورية و مملك قطرا منتظما. الألياف المتحصل عليها الياف البلورية التي تعد من ابرز المرشحين في مجال البحث في تكنولوجيات الدقة , خاصة في مجال الموران الحديثة (الضونيات , الليزر.....) البصريات الحديثة (الصونيات , اليورية التي تعد من الريز المرشحين في مجال المرة و الليزر الالياف الملورية الحال - هذا ليوري التي تركيب الوتكتيكي – البنية المجهرية – البصريات و الليزر

Title: Fiber crystal growth for optoelectronics applications

Abstract

This thesis deals with the growth of crystalline fibers using different growing techniques with the aim to improve the quality and the properties of the obtained crystals.

We have chosen two kinds of refractory materials; the first kind are materials having an eutectic composition in the system Al_2O_3 - Y_2O_3 - ZrO_2 , the second kind are monocrystalline materials having a congruent composition titanium doped Sapphire.

These refractory materials promise many applications in the field of optics, optoelectronics and lasers, especially in high pressure and high temperature sites. During the growth we have used tow growing techniques: the Leaser Heated Pedestal Growth technique and the micro-pulling down technique.

In the first part of this work we have been able to grow eutectic fibers drawn by the LHPG technique at relatively high drawing rates (up to 30mm/min). This as made us able to elaborate fiber samples with regular and homogeneous microstructure such as rod-like or chinese-script

The second part we succeeded to draw titanium doped Sapphire fibers having good morphological and optical quality. We have minimized segregation of titanium through the optimization of the growth conditions (drawing rate, the heating power and the titanium concentration). The obtained fibers have good transparency and stable diameter, they are homogeneous are free from defects.

This work confirms the importance of crystalline fibers as good candidates in the design of new photonic devices for laser application.

Keywords: crystalline fibers, LHPG, µ-PD, eutectic composition, microstructure lasers and optics, Ti:Sapphire.