



HAL
open science

Influence des conditions hydrodynamiques et thermodynamiques sur la répartition des microbulles dans le saphir préformé

Octavian Madalin Bunoiu

► **To cite this version:**

Octavian Madalin Bunoiu. Influence des conditions hydrodynamiques et thermodynamiques sur la répartition des microbulles dans le saphir préformé. Electromagnétisme. INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE GRENOBLE, 2003. Français. NNT : . tel-01331625

HAL Id: tel-01331625

<https://hal.science/tel-01331625>

Submitted on 14 Jun 2016

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

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

INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE GRENOBLE

THESE EN CO - TUTELLE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR de L'INPG ET DE UNIVERSITATEA DE VEST TIMISOARA

Spécialité : Matériaux et Génie de Procédés

Préparée au laboratoire EPM/ MADYLAM du CNRS et au Laboratoire de Croissance

Cristalline de l'UVT

présentée et soutenue publiquement

par

Octavian Madalin BUNOIU

Le 13 Septembre 2003

**Influence des conditions hydrodynamiques et thermodynamiques sur la
répartition des microbulles dans le saphir préformé**

Directeurs de thèse :

Prof. Dr. Thierry Duffar

Prof. Dr. Irina Nicoara

JURY

Mme. Dorina Vangheli

M. Richard Moncorgé

M. Ioan Ardelean

M. Alain Ibanez

Mme. Irina Nicoara

M. Thierry Duffar

Président

Rapporteur

Rapporteur

Examineur

Directeur de thèse

Directeur de thèse

Remerciements

Je remercie tout d'abord les membres du jury d'avoir accepté de juger les résultats présentés dans cette thèse.

Ce travail a été réalisé au sein de plusieurs laboratoires de recherche: le Laboratoire de Cristallogenèse de l'Universitatea de Vest Timisoara, le Laboratoire des Procédés de Solidification et d'Instrumentation du CEA – Grenoble, le Laboratoire de l'Elaboration par Procédés Magnétiques du CNRS Grenoble et le Laboratoire de Caractérisation de la société Le Rubis SA – Jarrie.

J'ai eu la chance de trouver dans tous ces laboratoires des personnes très chaleureuses qui ont ainsi adouci mes périodes d'accommodation tout le long des déplacements Roumanie – France et retour.

Pendant la période de la thèse je n'ai pas disposé d'une bourse de thèse et il a fallu trouver les moyens financiers nécessaires à mes déplacements et séjours en France. Je remercie dans ce cas ceux qui ont financé ces déplacements et séjours, la Banque Mondiale (Contrat CNCSIS, Directeur Prof. Dr. Irina Nicoara), le Ministère Roumaine de l'Education et la Société Le Rubis SA – Jarrie.

Cette thèse en co – tutelle a pu aboutir car j'ai eu la chance de bénéficier de deux directeurs de thèse extrêmement sérieux et patients: Irina Nicoara, professeur à l'Universitatea de Vest Timisoara et Thierry Duffar, professeur à l'Institut National Polytechnique Grenoble. Je les remercie de tout mon cœur car pendant toutes ces 4 années de thèse j'ai réussi à dépasser, grâce à leur aide tous les petits ou les grands obstacles scientifiques ou administratifs qui sont apparus. Je les remercie également pour l'indépendance que j'ai eue durant cette période et pour la confiance qu'ils m'ont accordée.

Je tiens à exprimer ma reconnaissance à Dumitru Nicoara qui n'a jamais hésité à répondre à mes questions concernant la croissance cristalline et qui m'a confié son œuvre d'une vie, le Laboratoire de Cristallogènes de l'Universitatea de Vest Timisoara.

Je remercie sincèrement Nelly Kernevez, Christian Trassy et Herve le Gal dans leur rôle de directeur de laboratoire, de m'avoir accueilli dans les établissements mentionnés ci-dessus.

Il est pour moi très important de souligner que cette thèse doit beaucoup au travail expérimental de Joelle Pesenti et de Ioan Sarbu, travail qui est largement décrit dans ce mémoire.

Ma reconnaissance va également à Jean Louis Santaller qui, en dépit de son programme trop chargé, a toujours trouvé le temps pour me faire avancer dans mes calculs numériques.

Merci à Françoise Defoort pour les moyens dont j'ai pu bénéficier pour les calculs thermodynamiques mais surtout pour son aide à la rédaction du 4^{ème} chapitre.

Mes remerciements s'adressent aussi à Fred Theodore qui, avec son calme, sa disponibilité et sa générosité, a réussi à plusieurs reprises à me convaincre que j'étais sur le bon chemin.

Enfin, je voudrais étendre mes remerciements à tous ceux qui m'ont aidé pendant ces années, avec une mention spéciale pour mon frère et pour mes parents.

Je dédie cette thèse à mon épouse Tomi.

TABLE DES MATIERES

1. Introduction	
1. 1. Le saphir	7
1. 2. Bulles dans les cristaux de saphir	9
1. 3. Méthodes de croissance utilisées pour l'obtention de cristaux de saphir ...	9
1. 3. 1. <i>Le procédé Verneuil</i>	9
1. 3. 2. <i>La méthode Czochralski</i>	11
1. 3. 3. <i>La méthode Bridgman</i>	12
1. 3. 4. <i>La méthode GSM</i>	12
1. 3. 5. <i>La méthode HEM</i>	13
1. 3. 6. <i>La méthode Stepanov</i>	15
1. 3. 7. <i>Le préformage (la méthode EFG)</i>	16
1. 3. 8. <i>La méthode NCS</i>	17
1. 3. 9. <i>La méthode LHPG</i>	18
1. 4. Objectif de ce travail	19
2. Etude bibliographique	
2. 1. Origine du gaz	21
2. 2. Nucléation des bulles de gaz	27
2. 3. Transport des bulles dans le liquide.....	27
2. 4. Problèmes liés à l'interface de solidification	29
2. 5. Problèmes liés au matériau lui-même	33
2. 6. Bulles de gaz dans les cristaux de saphir	33
2. 7. Conclusion	39
3. Croissance et caractérisation de cristaux de saphir préformés	
3. 1. Installations de croissance	41
3. 2. Tirage de cristaux	43
3. 3. Caractérisation de cristaux préformés.....	48
3. 4. Observations qualitatives des microbulles	51

3. 4. 1. Bulles de gaz dans les plaques de saphir	52
3. 4. 2. Bulles de gaz dans les barreaux de saphir	56
3. 4. 3. Bulles de gaz dans les cristaux dopés de saphir	60
3. 4. 4. Conclusion	62
3. 5. Analyse quantitative des résultats expérimentaux	63
3. 5. 1. Définitions et calcul des paramètres quantitatifs.....	63
3. 5. 2. Influence de la matière première sur la taille de bulles	68
3. 5. 3. Quantité de gaz dans les cristaux	69
3. 5. 4. Influence des paramètres de tirage sur les dimensions de bulles	71
3. 5. 5. Influence du dopant sur la quantité de gaz incorporé	72
3. 6. Conclusion	72
4. Etude des gaz produits pendant le processus de croissance du saphir préformé	
4. 1. Introduction	75
4. 2. Principales hypothèses de calcul thermodynamique	76
4. 3. Effet du creuset	79
4. 3. 1. Vaporisation de l'alumine fondue	79
4. 3. 2. Réaction entre la charge en alumine et le creuset en tungstène .	81
4. 3. 3. Réaction entre la charge en alumine et le creuset en molybdène	82
4. 4. Effet du graphite	85
4. 4. 1. Effet de la température sur les espèces principales de gaz	85
4. 4. 2. Evolution du système chimique graphite/charge	90
4. 5. Conclusion	93
5. Simulation de l'écoulement du fluide et de la distribution du soluté	
5. 1. Introduction	95
5. 2. Le modèle numérique	96
5. 3. Ecoulement du fluide	102
5. 3. 1. Ecoulement du fluide dans le cas d'une filière centrale	102
5. 3. 2. Ecoulement du fluide dans le cas d'une filière annulaire	108
5. 3. 3. Conclusion sur l'écoulement du fluide	111

5. 4. Distribution du soluté	113
5. 4. 1. <i>Distribution du soluté dans le fluide dans le cas de la filière centrale.</i>	113
5. 4. 2. <i>Distribution du soluté dans le fluide dans le cas de la filière annulaire</i>	119
5. 4. 3. <i>Analyse chimique des barreaux dopés....</i>	124
5. 4. 4. <i>Distribution du soluté dans une plaque de rubis</i>	125
5. 4. 5. <i>Conclusion sur la distribution du soluté</i>	128
5. 5. Conclusion	129
6. Modèle proposé pour la formation, la croissance et l'incorporation des bulles	
6. 1. Description du modèle	131
6. 2. Fonctionnement du procédé	132
6. 3. Dissolution et distribution du gaz dans l'alumine liquide	134
6. 4. Influence de la forme de l'interface	137
6. 5. Nucléation des bulles de gaz	139
6. 5. 1. <i>Nucléation homogène et hétérogène</i>	139
6. 5. 2. <i>Calcul de la vitesse de nucléation des bulles de gaz</i>	141
6. 5. 3. <i>Calcul de la pression dans une bulle de gaz</i>	144
6. 6. Croissance de la bulle	146
6. 7. Equilibre d'une bulle de gaz dans le liquide	149
6. 7. 1. <i>Dimension d'une bulle de gaz</i>	149
6. 7. 2. <i>Equilibre de la bulle à l'intérieur du liquide</i>	149
6. 8. Incorporation de la bulle	153
6. 8. 1. <i>Vitesse critique d'incorporation des bulles de gaz</i>	153
6. 8. 2. <i>Modèles théoriques d'incorporation des bulles de gaz</i>	155
6. 9. Retour sur l'étude bibliographique.....	160
6. 10. Conclusion	163
7. Conclusion	165
8. Bibliographie	169
9. Annexes	179

Chapitre 1. Introduction

1. 1. Le saphir

L'oxyde d'aluminium (Al_2O_3) chimiquement pur est nommé corindon ou saphir synthétique dans sa forme monocristalline.

Un cristal de saphir cristallise dans une maille élémentaire hexagonale – rhomboédrique dont les paramètres de maille sont: $a=4.76\text{\AA}$ et $c=13.00\text{\AA}$. Cette maille hexagonale contient 6 unités de formule Al_2O_3 , donc 12 atomes de Al et 18 atomes de O (Fig. 1. 1).

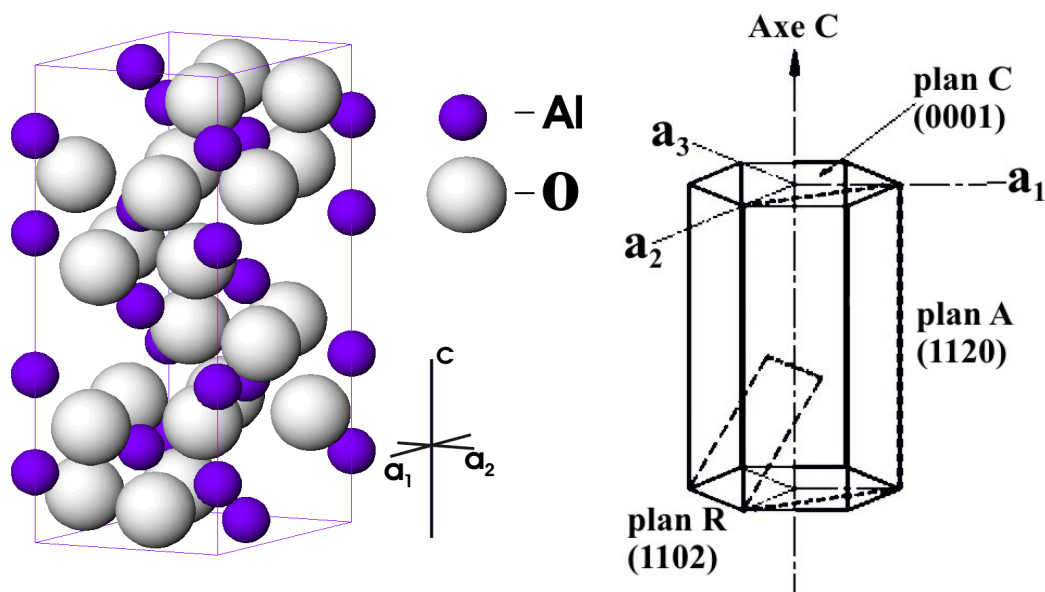


Fig. 1. 1. La structure et la maille élémentaire de Al_2O_3 .

Le saphir a des propriétés physiques et chimiques intéressantes telles la résistance mécanique et les propriétés optiques (Annexe 1) qui sont exploitées pour la production de dispositifs optiques qu'on utilise dans des milieux extrêmes.

Grâce à sa température de fusion élevée, de sa résistivité chimique et de son large domaine de transparence (0.24 - 4 μ m), le saphir est utilisé pour des applications dans les domaines de la thermométrie (dans les procédés qui se déroulent à haute température ou dans des environnements hostiles).

Le saphir est utilisé comme substrat pour l'épitanie. Cockayne – [67] signale son utilisation comme substrat pour les dépôts épitaux du Si.

Les fibres en saphir sont durables (grâce à leur dureté élevée – 9 sur l'échelle de Moss) et présentent des avantages particuliers pour les applications médicales car elles peuvent être insérées directement dans le corps. Les fibres de saphir avec des diamètres jusqu'à 300 μ m sont assez flexibles pour toutes les applications chirurgicales, comme guide d'onde [Nubling - 97].

A température ambiante, le saphir est utilisé comme matériau diélectrique isolant mais à des températures cryogéniques il est un bon conducteur thermique [Khattak - 01].

La transparence et le haut point de fusion du saphir en font un matériau intéressant pour les fenêtres dans l'infrarouge et l'ultra – violet [Harris - 92]. En particulier, il est utilisé pour les IR - dômes qui protègent les systèmes militaires embarqués de détection et de guidage. Le saphir est un candidat idéal pour la transmission infrarouge pour des longueurs d'ondes jusqu'à 3.5 μ m. Il a une perte intrinsèque (théorique) de 0.13db/m pour une longueur d'onde de 2.94 μ m.

C'est un matériau souvent employé pour des applications laser lorsqu'il est dopé avec un oxyde de titane ou de chrome. Des barreaux de rubis (Al_2O_3 dopé avec du chrome Cr^{3+}) sont encore utilisés aujourd'hui pour fabriquer des lasers pour l'épilation! Mais c'est surtout le cristal d' Al_2O_3 dopé titane Ti^{3+} qui connaît actuellement le plus de succès avec des systèmes très compacts pompés optiquement par d'autres sources laser du commerce (YAG:Nd doublé en fréquence par exemple). Ces systèmes laser peuvent fonctionner soit en mode continu soit en mode impulsionnel avec des impulsions de l'ordre de quelques femtosecondes, ce qui conduit à un grand nombre d'applications tant dans le domaine scientifique (spectroscopie) que dans ceux de la biologie (laser femtoseconde) et de l'environnement (laser accordable) [www.cohr.com]. Enfin, le saphir est présent en bijouterie car il est possible d'obtenir de nombreuses couleurs pour les pierres synthétiques.

Un tableau présentant les propriétés physiques du saphir se trouve en Annexe 1.

1. 2. Bulles dans les cristaux de saphir

Au cours du temps, le saphir a été obtenu en utilisant une grande variété de méthodes de croissance. Le choix de la méthode dépend du type de cristal qui doit être obtenu (avec de grandes dimensions, ou avec une forme prédéterminée), de la qualité visée et de l'application envisagée.

Les monocristaux obtenus artificiellement par différentes méthodes de croissance (soit à partir de l'état liquide soit en solution) présentent toujours des défauts. Ces défauts, variés, dépendent en général des conditions de croissance. Le traitement après le processus de croissance joue également un rôle important en ce qui concerne la réduction des défauts.

Les inclusions macroscopiques avec des dimensions supérieures à 10^{-8} m sont des défauts typiques pour les cristaux. Ils causent la dispersion et 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 un défaut tout à fait particulier, sous la forme de microbulles de gaz, de diamètres variant d'un micromètre jusqu'à quelques dizaines de micromètres. Ce type de défaut a une mauvaise influence sur les propriétés et les utilisations 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.

Le prochain paragraphe présente une courte description de plusieurs méthodes de croissance de saphir en soulignant la présence ou l'absence de bulles de gaz dans les cristaux.

1. 3. Méthodes de croissance utilisées pour l'obtention de cristaux de saphir

1. 3. 1. Le procédé Verneuil

La méthode Verneuil [Verneuil - 02] a été proposée en 1890 et ce procédé a été également le premier procédé industriel utilisé pour obtenir des cristaux. Ce procédé est en général employé pour obtenir des matériaux ayant des hauts points de fusion. L'utilisation la plus importante concerne l'alumine qui, dopée avec du chrome, du titane, du fer, etc. permet l'obtention de diverses pierres colorées (le rubis, le saphir bleu, etc.).

Le saphir est principalement obtenu par ce procédé, Fig. 1. 2. Une flamme oxygène - hydrogène est utilisée pour chauffer le germe. La flamme est alimentée en poudre par un vibreur. En contact avec la flamme, la poudre fond et si les conditions thermiques sont correctes, un film liquide se forme sur la surface du germe. Pendant l'élaboration, le germe descend. La vitesse de croissance du volume élaboré dépend de la vitesse d'alimentation en poudre. On peut changer le diamètre du cristal par des ajustements de la vitesse de descente, de l'alimentation ou de la flamme. Habituellement la flamme et le cristal sont coaxiaux. Le cristal ainsi obtenu porte le nom de « boule ».

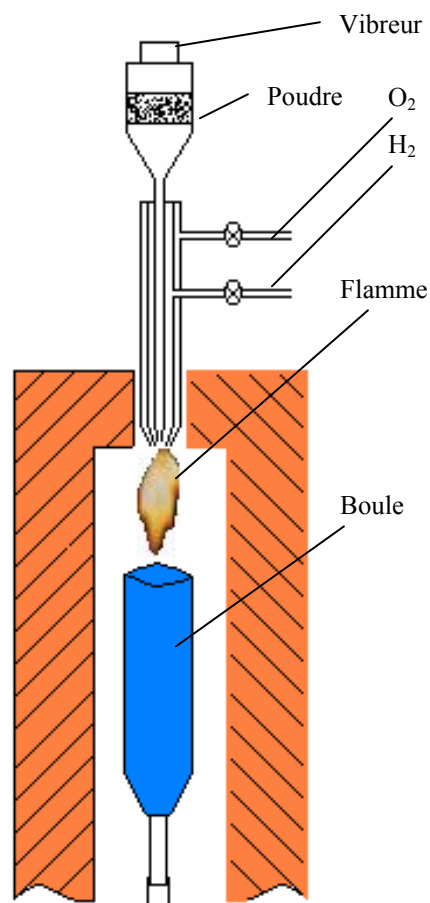


Fig. 1. 2. Le procédé Verneuil.

Les bulles de gaz ne sont pas un défaut caractéristique pour les boules de saphir. On en retrouve parfois dans les boules, réparties d'une façon aléatoire [Ricard - 72].

1. 3. 2. La méthode Czochralski

Pour un matériau donné, le procédé décrit par Czochralski - [18] est encore aujourd'hui l'une des méthodes de croissance de cristaux les plus rapides (moins rapide toutefois que la méthode Stepanov ou la méthode Verneuil). Le tirage de cristaux est souvent la méthode qui produit un cristal de meilleure qualité du point de vue pureté et homogénéité.

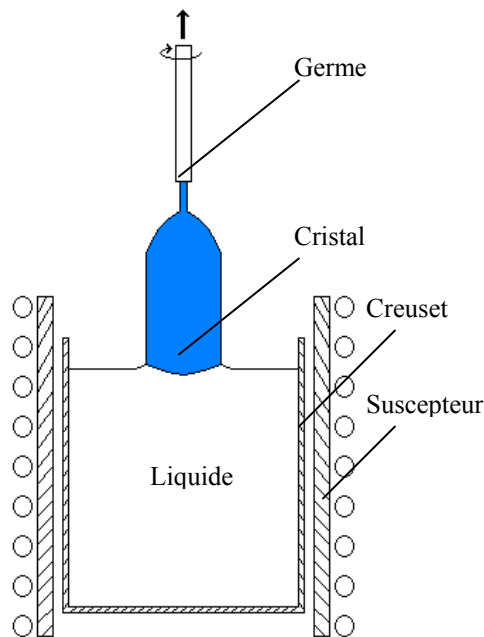


Fig. 1. 3. Le procédé Czochralski.

La Fig. 1. 3 montre une configuration Czochralski classique. Les principales étapes du processus de croissance sont: a) l'alliage est porté à une température supérieure à la température de fusion; b) le germe animé d'une faible vitesse de rotation est amené lentement en contact avec la surface fondue; c) le tirage commence à vitesse réduite; d) la vitesse de croissance et la vitesse de rotation augmentent jusqu'à leur valeur nominale et après un certain temps, le diamètre du cristal est stabilisé; e) la croissance à un diamètre constant est maintenue jusqu'à l'épuisement du liquide.

Cockayne – [67] et O'Hara – [68] sont les premiers à avoir signalé la présence des bulles de gaz dans les cristaux de saphir ainsi obtenus.

1. 3. 3. La méthode Bridgman

La technique originale [Bridgman - 25] consiste à placer un creuset dans un four (Fig. 1. 4), à porter l'alliage au dessus de la température de fusion, puis à solidifier l'alliage à partir du bas jusqu'en haut dans le cas d'un procédé vertical. Ceci est rendu possible en déplaçant le four du bas vers le haut (échantillon fixe), en déplaçant l'échantillon du haut vers le bas (four fixe), ou encore en modifiant la température du four (four et échantillon fixes) [Brice - 86]. Les vitesses de déplacement sont de l'ordre du mm/h.

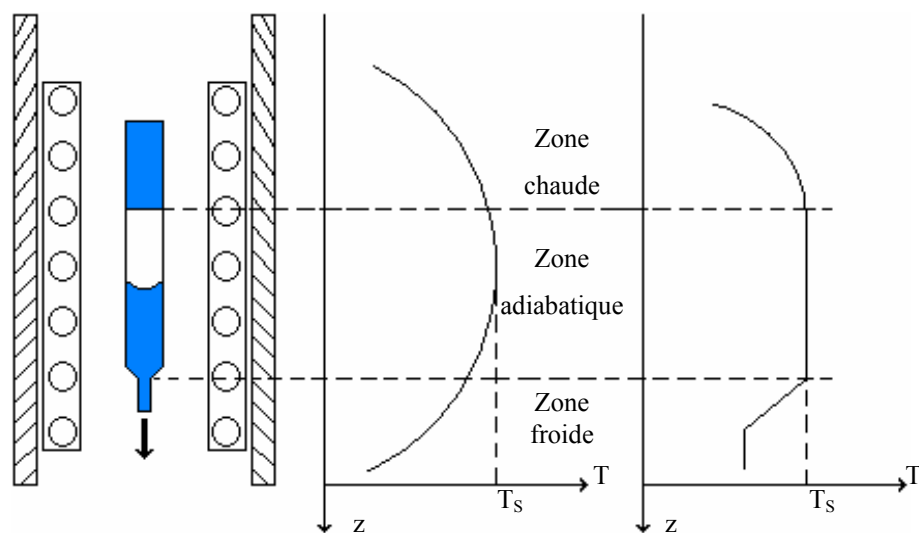


Fig. 1. 4. La méthode Bridgman.

La méthode Bridgman présente aussi une variante horizontale (méthode Bagdasarov dans le cas du saphir). Dans ce cas, la charge est déplacée dans la direction horizontale.

Le saphir obtenu par cette méthode contient des bulles de gaz si la vitesse de tirage est plus grande qu'une certaine valeur critique [Borodenko - 86b]. Cependant, Bagdasarov – [87] signale la présence de bulles de gaz pour des vitesses de tirage faibles (0.132mm/min pour une configuration verticale et 0.072mm/min pour une configuration horizontale).

1. 3. 4. La méthode GSM (Gradient Solidification Method)

La méthode GSM (Gradient Solidification Method) présente plusieurs avantages par rapport aux techniques de croissance: a) les cristaux obtenus ont une haute qualité à cause de

faibles gradients thermiques; b) il est possible de faire croître de gros cristaux dans une grande variété géométrique; c) la plupart des opérations du processus de croissance peuvent être contrôlées automatiquement.

Le creuset en molybdène est chargé avec un germe orienté (direction 0001) et avec de la matière première. Il est positionné à l'intérieur d'un système de chauffage résistif à trois zones. La croissance cristalline se produit par le refroidissement contrôlé de la charge.

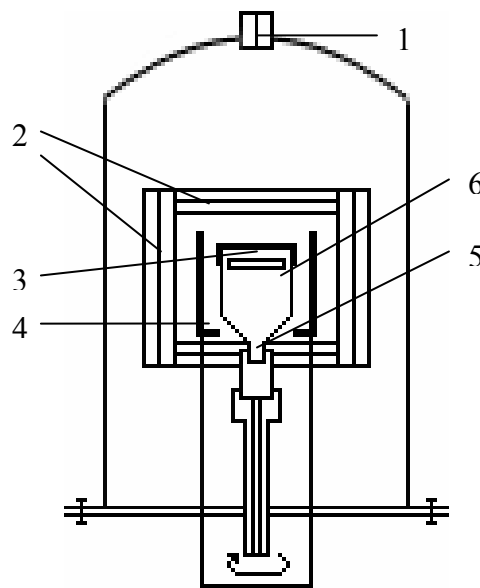


Fig. 1. 5. La méthode GSM. (1-pyromètre, 2-écrans, 3-couvercle creuset, 4-élément de chauffage, 5-germe, 6-creuset)

Pour obtenir des cristaux sans bulles de gaz, la vitesse de solidification doit se situer dans un certain domaine des valeurs qui est déterminé par le gradient thermique. Si la vitesse de solidification se trouve hors de ce domaine, des bulles de gaz apparaissent dans les cristaux (jusqu'à quelques centaines de microns de diamètre) [Horowitz- 93].

1. 3. 5. La méthode HEM (*Heat Exchanger Method*)

La méthode de croissance HEM (*Heat Exchanger Method*) est un processus de croissance cristalline dans lequel le gradient de température dans le liquide et le gradient de température dans le solide sont contrôlés indépendamment, sans aucun mouvement du creuset, de l'élément chauffant ou du cristal. La différence significative par rapport aux

techniques classiques consiste dans l'existence d'un échangeur de chaleur utilisé pour l'extraction de la chaleur pendant le processus de croissance. Cet échangeur est indépendant du système de chauffage.

Un creuset avec un grand diamètre est posé sur un échangeur de petit diamètre. Un germe est centré à la base du creuset. La matière première est fondue doucement sans fondre le germe. La charge va se solidifier sous un faible gradient thermique.

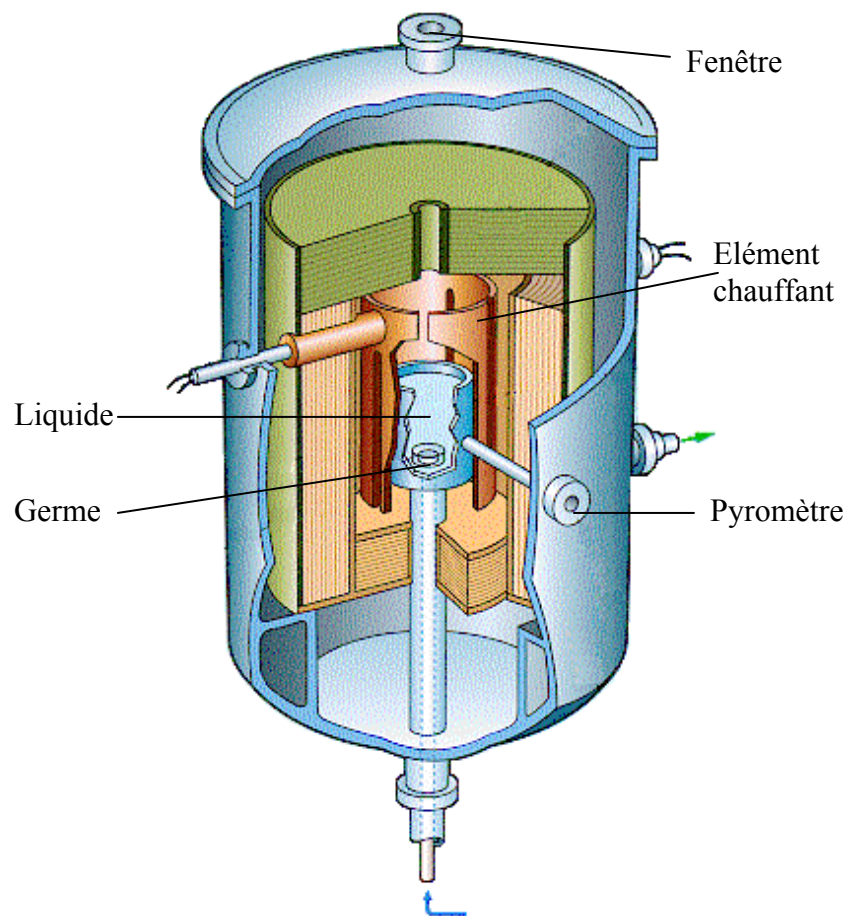


Fig. 1. 6. La méthode HEM [www.crysys.com].

Dans la méthode HEM, de même que dans la méthode GSM ou Bridgman par exemple, l'interface solide - liquide est submergée sous la surface du liquide. Dans ces conditions, des perturbations thermiques et mécaniques sont amorties avec pour résultat des gradients de température stables à l'interface. Cela favorise la croissance uniforme du cristal.

La technique HEM permet l'obtention des plus gros cristaux de saphir: 33 cm de diamètre et 65kg. Le saphir obtenu avec cette méthode présente tellement peu de bulles de gaz qu'elles n'influencent pratiquement pas les qualités optiques des cristaux [Khattak - 01].

1. 3. 6. La méthode Stepanov

Le phénomène physique qui est à la base de cette méthode, introduite par Stepanov - [57], est le phénomène de la capillarité. Le cristal est tiré d'une filière qui a une ouverture déterminant la forme du cristal après la solidification (Fig. 1. 7). Pour un matériau donné, la méthode Stepanov est plus rapide que le procédé Bridgman.

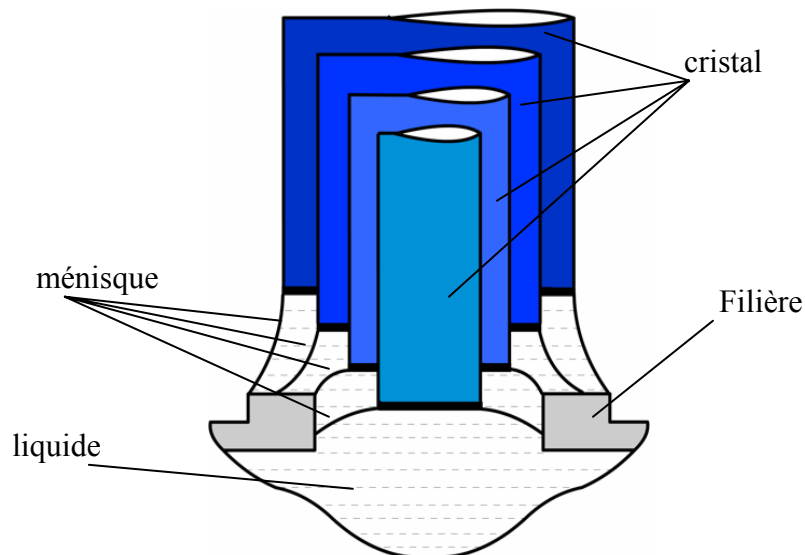


Fig. 1. 7. La méthode Stepanov.

En utilisant une filière qui n'est pas mouillée par le liquide mais qui flotte, on obtient un ménisque stable qui peut être concave ou convexe. Le profil de ce ménisque est déterminé par les propriétés physiques du liquide – la tension superficielle, la densité et par l'interaction du liquide avec la filière. La méthode Stepanov présente deux caractéristiques importantes: a) le profil du cristal est formé à l'état liquide grâce à la tension de surface en utilisant la filière; b) l'interface de solidification n'a pas de contact avec le creuset.

Perov - [79] signale la présence de bulles de gaz dans les cristaux obtenus par la méthode Stepanov.

1. 3. 7. Le préformage (méthode EFG – Edge-defined Film fed Growth)

Une configuration de croissance EFG est présentée dans la Fig. 1. 8. La méthode EFG peut être considérée comme une amélioration de la méthode Stepanov et au début elle a été utilisée pour la croissance de cristaux de petite dimension (des feuilles, de petits barreaux, des tubes). A présent, il est possible d'obtenir des cristaux avec de grandes dimensions (par exemple des plaques de 3-4mm d'épaisseur et 50mm de largeur).

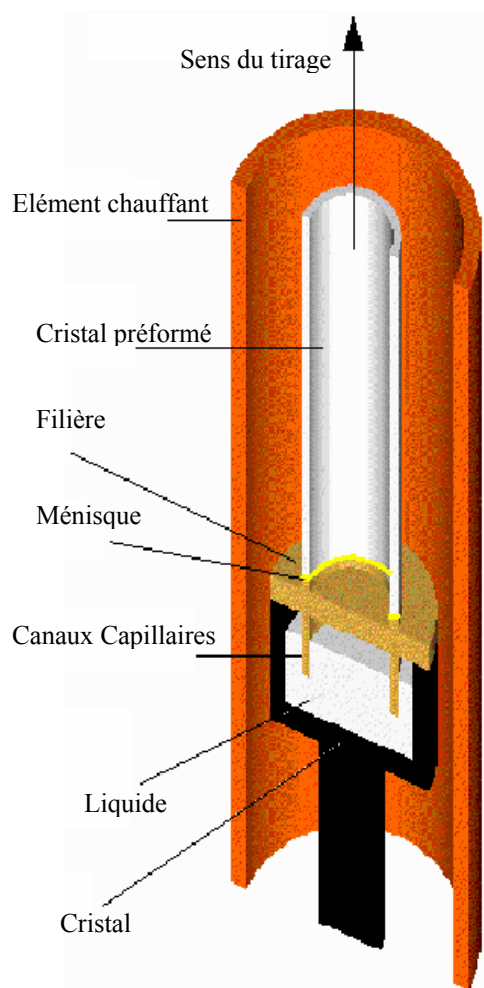


Fig. 1. 8. Le principe du préformage [Théodore - 98].

Le préformage, comme la méthode Stepanov, est basé sur le principe de capillarité. Le liquide du creuset (en molybdène ou parfois en tungstène) va monter par capillarité jusqu'au sommet de la filière. Ici, le liquide va former un ménisque. Quand le ménisque est formé, le

germe (orienté dans la direction [0001]) est descendu pour partiellement fusionner avec ce ménisque. Le tirage commence à une faible vitesse. Le cristal qui est obtenu a la forme de la section transversale de la filière.

Le principal défaut observé dans les cristaux de saphir obtenus par préformage sont les bulles de gaz qui sont distribuées d'une façon régulière dans les cristaux, [Nicoara - 90], [Tatarchenko - 90].

1. 3. 8. La méthode NCS (Non Capillary Shaping)

La méthode NCS a été introduite par Kurlov – [97a] et cette méthode est une variante du procédé EFG. La différence par rapport à la méthode EFG consiste dans la présence supplémentaire d'un canal non – capillaire (Fig. 1. 9a). Si le canal capillaire est annulaire et si le germe a une forme plate qui peut couvrir tout le périmètre du canal capillaire, au début du processus, le cristal va croître comme un tube (Fig. 1. 9b).

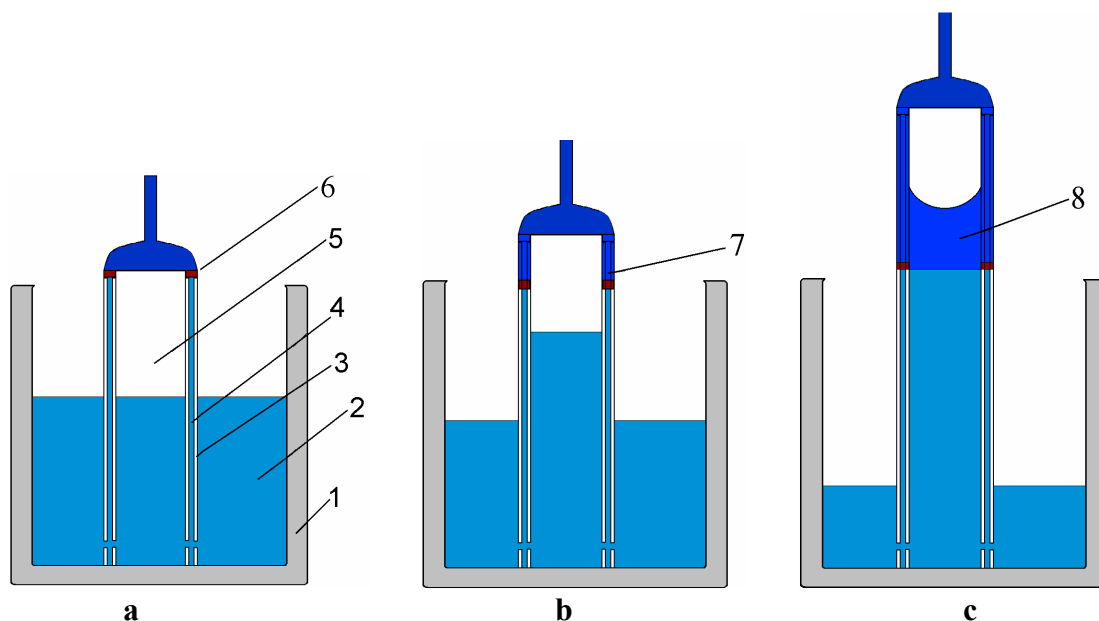


Fig. 1. 9. La méthode NCS. (1 - creuset, 2 - liquide, 3 - filière, 4 - canal capillaire, 5 - canal noncapillaire, 6 - germe, 7 - tube, 8 - barreau).

En dessous du germe, le volume déterminé par le canal capillaire est fermé. Le volume délimité par le germe, le canal non – capillaire et le liquide, augmente pendant le processus de

croissance. Si le volume augmente, la pression diminue et va devenir plus faible que la pression dans l'enceinte de croissance. Grâce à la différence de pression, le liquide va monter dans le canal non – capillaire (Fig. 1. 9b). Quand le liquide du canal capillaire va toucher le ménisque du liquide provenant du canal non – capillaire, le cristal va croître comme un barreau.

Il est possible grâce à cette méthode d'obtenir des cristaux de saphir qui n'ont pas de bulles de gaz dans la partie massive du cristal [Kurlov – 97a].

1. 3. 9. La méthode LHPG (*Laser Heated Pedestal Growth*)

Cette méthode améliore les propriétés des fibres de saphir par rapport à celles obtenues avec la méthode EFG. Le problème que pose cette méthode est lié à la productivité: une seule fibre peut être obtenue pendant le processus. Elle est néanmoins la seule méthode qui permette une production de routine de cristaux pour lesquels les pertes optiques sont proches de celles prédites par la théorie.

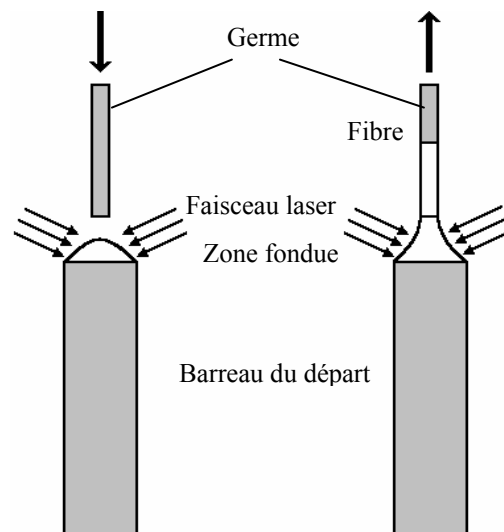


Fig. 1. 10. Diagramme schématisé de la méthode LHPG [Nubling - 97].

La méthode LHPG ressemble beaucoup à la méthode de la zone flottante dans laquelle le liquide est soutenu par le cristal grâce à la tension de surface, ce qui fait qu'un creuset n'est plus utile et on peut ainsi éliminer une source de contamination du liquide. Un faisceau laser (qui est une source uniforme et propre de chaleur) est utilisé pour chauffer le barreau de

départ. Un germe est mis en contact avec le liquide, comme dans la Fig. 1. 10, et un système de tirage permet son déplacement vers le haut. La forme de la zone fondue est déterminée par la puissance du laser, par la réduction du diamètre et par le matériau de départ.

Cependant, les fibres de saphir obtenues par cette méthode contiennent des bulles de gaz si la vitesse de tirage est grande [Nubling - 97].

Conclusion

Comme nous avons vu, les cristaux de saphir peuvent être obtenus à partir de plusieurs méthodes de croissance. Le choix de la méthode est fait en fonction de la qualité cristalline désirée, de la productivité ou de la forme du cristal. Les cristaux de saphir obtenus par toutes ces méthodes présentent des bulles de gaz mais avec des densités et des distributions différentes. Les cristaux obtenus à partir des méthodes qui permettent l'obtention de cristaux massifs n'ont que peu de bulles de gaz alors que dans le cas des cristaux préformés la densité des bulles de gaz est importante.

1. 4. Objectifs de ce travail

Nous nous proposons de mener une étude afin d'aborder tous les aspects liés à l'origine, à la distribution, à la taille et à la quantité de bulles de gaz dans les cristaux préformés de saphir.

De nos jours, l'utilisation du saphir pour les applications optiques est importante (applications laser, fenêtres infrarouges, IR – dômes). Les méthodes d'élaboration de cristaux massifs (Verneuil, Bridgman, Czochralski, HEM, GSM) ne permettent pas l'obtention du monocristal dans la forme nécessaire pour les applications, et l'usinage est coûteux et parfois même impossible dans le cas de formes complexes. Ces géométries particulières peuvent être obtenues par les techniques de croissance préformée ayant à la base la méthode Stepanov. Toutefois, ces méthodes sont caractérisées par la présence de microbulles de gaz dans le matériau.

Le chapitre 2 sera consacré à une étude exhaustive de la bibliographie sur le sujet. On verra que les hypothèses concernant l'origine des bulles de gaz sont variées. Parmi les

influences signalées il y a la décomposition thermique de l'alumine fondue, la réaction entre l'alumine fondue et le creuset, le gaz initialement dissous dans la matière première, l'atmosphère de croissance, l'influence des pièces en graphite, l'influence du matériau utilisé pour la fabrication du creuset et de la filière, les paramètres de croissance.

Pour aborder ces questions il est nécessaire d'effectuer des expériences de croissance. Des cristaux de saphir seront obtenus en utilisant des installations de croissance qui ont des paramètres de fonctionnement différents (chauffage, atmosphère de croissance), en utilisant des matières premières différentes et en faisant varier les paramètres (vitesse de tirage, dopant) (Chapitre 3). Les bulles sont caractérisées en terme de nombre, position, diamètre.

S'il était possible de savoir exactement quelles sont les sources du gaz qui composent les microbulles, il serait alors possible de résoudre le fond du problème. Des calculs thermodynamiques seront présents au Chapitre 4 pour montrer l'influence de la température, du matériau du creuset et de la filière, de l'atmosphère de croissance, des pièces qui se trouvent dans le four sur les gaz formés dans l'enceinte de croissance. Ceci permettra d'identifier la nature et l'origine du gaz présent dans les bulles.

La distribution des bulles de gaz peut être comprise si les caractéristiques de l'écoulement du fluide et de la distribution du soluté dans le canal capillaire et surtout dans le ménisque sont connues. Une simulation numérique effectuée pour plusieurs types de filières et pour différents paramètres de tirage permettra de répondre à ces inconnues, au Chapitre 5.

Enfin, les mécanismes physiques par lesquels se forment les bulles et par lesquels elles sont transportées puis incorporées dans les cristaux seront discutés au Chapitre 6.

La conclusion fera la synthèse de ces diverses manières d'aborder le problème pour proposer une description simplifiée mais exhaustive visant à quantifier l'origine, l'apparition, la distribution, la taille et le nombre des bulles dans le saphir préformé.

Chapitre 2. Etude bibliographique

Ce chapitre présente une étude bibliographique des problèmes liés à la présence des microbulles dans le saphir préformé. On s'intéresse aux informations qui peuvent fournir des hypothèses concernant l'apparition des microbulles, le déplacement de microbulles dans le liquide et la distribution des microbulles dans les cristaux:

1. Origine du gaz;
2. Nucléation des bulles;
 - près de l'interface de solidification;
 - loin de l'interface de solidification;
3. Transport de bulles dans le liquide;
4. Problèmes liés à l'interface de solidification;
 - interaction de bulles avec l'interface de solidification;
 - géométrie de l'interface de solidification;
5. Problèmes liés au matériau lui-même (transparence optique, etc.).

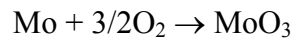
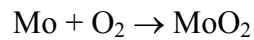
Un tableau complet des articles qui sont à la base de cette étude et de ses conclusions est donné en Annexe 2.

2. 1. Origine du gaz

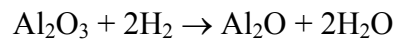
L'origine du gaz est importante car, avant de voir comment les microbulles se déplacent dans le creuset et dans la filière, comment elles vont grandir et comment elles seront incorporées dans le cristal, il faut d'abord savoir quel gaz les compose et d'où il provient. Six hypothèses ont été émises pour expliquer l'origine du gaz.

- décomposition thermique de l'alumine fondue

Cette hypothèse a été initialement émise par Pishchik – [72] puis Repko – [77]. Repko suppose que l'oxygène constitué par dissociation thermique de l'oxyde d'aluminium peut réagir seulement avec les pièces du creuset en molybdène qui ne sont pas en contact avec le liquide. Voici quelques réactions chimiques qui justifient cette hypothèse:



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



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

Le flux convectif de l'argon dans la chambre de croissance assure le transport continu des produits gazeux résultant des réactions chimiques qui se produisent. Un exemple de l'apparition de telles réactions est fourni par la croissance de filaments très fins de saphir sur la surface latérale d'un tube, à une température de la surface en dessous de 1400°C. La croissance des filaments de saphir se produit grâce au transport des oxydes d'aluminium gazeux (AlO, Al₂O, AlO₂) qui se forment par la dissociation de Al₂O₃ et de vapeurs ayant une réactivité plus élevée que Al₂O₃ [Borodin - 83].

La perte de poids du matériau pendant la cristallisation n'excède pas habituellement 2%. Musatov – [76] en conclut que le rôle de la décomposition thermique de l'alumine est faible par rapport à la réaction entre l'alumine fondue et le creuset ou les autres matériaux du four.

Dans des expériences effectuées en utilisant la méthode EFG, Ivantsov et ses collaborateurs – [94] ont observé l'apparition d'inclusions gazeuses de deux types, caractérisées par des tailles différentes. Ils ont mesuré la dépendance de la concentration des inclusions gazeuses en fonction de la vitesse de croissance pour plusieurs plaques de saphir. Ils se sont aperçus que l'atmosphère de croissance influence la concentration des inclusions gazeuses. Après l'analyse des données expérimentales, Ivantsov a conclu que les inclusions

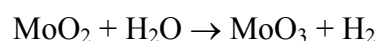
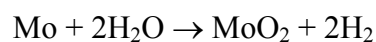
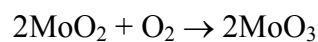
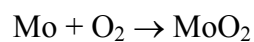
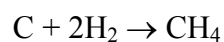
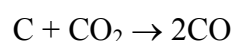
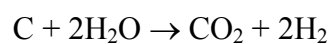
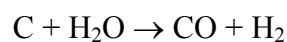
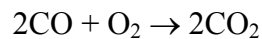
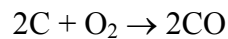
qui présentent une large taille sont le résultat de la dissociation de l'alumine fondue (elles disparaissent si la surchauffe diminue) et que les inclusions ayant une petite taille sont le résultat de la surfusion du liquide en dessous de l'interface.

Cette hypothèse est aussi proposée dans les articles de Tatarchenko – [80] et Nicoara – [90]. L'alumine fondue se dissocie aux parois surchauffées du creuset et les inclusions gazeuses résultantes sont capturées au front de cristallisation. Quand le front de cristallisation est plan, le gaz est rejeté dans le liquide. Pour de grandes concentrations de gaz, une structure cellulaire apparaît grâce à la surfusion constitutionnelle et les microbulles sont incorporées aux frontières entre les cellules [Nicoara - 90].

- réaction entre l'alumine fondue et le creuset

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

Les composants en graphite et en molybdène qui se trouvent dans la zone chaude réagissent avec les vapeurs d'eau et avec l'oxygène comme suit [Borodin - 85a, 85c]:



Le molybdène se dissoudra dans l'alumine fondue, et ce processus est accéléré en présence d'humidité ou d'oxygène dans l'atmosphère de croissance. Le molybdène est déposé pendant le refroidissement de l'alumine dans les capillaires d'alimentation où il cause le bouchage du capillaire, ou principalement sur la surface de la filière où les cristallites de molybdène influencent la forme de la surface supérieure de la filière [Jindra - 87].

Si le creuset et la filière en molybdène sont remplacés par des creusets et des filières en tungstène ou en iridium, la vitesse de tirage optimale pour laquelle il n'y a pas de bulles de gaz dans les cristaux de saphir obtenus dans une configuration Czochralski augmente d'un facteur 2 ou même 3 [Musatov - 79].

L'alumine fondue qui est contaminée par des impuretés réagit plus activement avec le creuset et avec la filière en molybdène que dans le cas où elle est pure [Borodin - 85b].

- gaz initialement dissous dans le matériau initial (qualité de la matière première)

Les bulles peuvent provenir des gaz dissous dans le liquide, dont la concentration est maximale près du front de cristallisation. Ces gaz peuvent se trouver dans le liquide à cause de leur présence dans la matière première.

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

Zatulovskii – [83] a étudié les monocristaux de saphir obtenus à partir de différentes matières premières (craquelés Verneuil, briques de poudre frittée, poudre qui a été fondue avant le processus de croissance, electro – corindon utilisé dans le domaine des abrasifs). Les meilleures qualités optiques sont obtenues pour les cristaux provenant de l'electro – corindon. Zatulovskii – [85] a mis en évidence le fait que la qualité optique des cristaux diminue à cause de la présence de bulles de gaz quand la concentration d'impuretés dans la matière première augmente. Cockayne – [67] a utilisé comme matière première des craquelés cristallins, de la poudre de très haute qualité (Johnson - Matthey) et des craquelés obtenus à partir de la méthode Verneuil. Mais, il ne signale pas s'il y a une influence sur la densité des bulles dans

les cristaux ainsi obtenus; toutefois la vitesse critique d'incorporation des bulles de gaz augmente si la qualité de la matière première est meilleure.

- atmosphère de croissance

L'argon utilisé dans l'enceinte de croissance est pur mais il contient néanmoins une certaine quantité d'oxygène et de vapeur d'eau. Une mauvaise étanchéité de la chambre ou l'évacuation incomplète du gaz avant que la charge soit fondue peuvent également augmenter les concentrations de ces gaz [Borodin - 85a, 85c].

Il a été observé [Andreev - 83] que, si le processus de croissance se produit sous vide, la densité des microbulles est 2 ou 3 fois moindre que la densité des microbulles si le processus de croissance se produit en atmosphère d'argon et même dix fois moindre que la croissance se produit en atmosphère d'hélium. L'augmentation de la densité des microbulles dans le cristal obtenu, dans une atmosphère inerte, est associée à l'augmentation du gaz saturé dans le liquide et la différence entre les densités des microbulles dans les cristaux obtenus dans l'argon et dans l'hélium est attribuée aux différentes conductivités thermiques et solubilités de ces gaz dans le cristal. Mais cette observation est en contradiction avec les résultats de Fukuda – [95] qui a obtenu des cristaux de saphir dopés au titane sans bulles dans une atmosphère d'hélium (en utilisant la méthode de croissance Czochralski). Dans une atmosphère inerte d'argon, les bulles sont toujours présentes. Bagdasarov – [87] signale la présence de bulles de gaz dans les cristaux obtenus par la méthode Bridgman, tant dans la configuration verticale – croissance sous vide, que horizontale – croissance dans une atmosphère inerte (H₂, N₂, Ar).

- matériau utilisé pour la fabrication du creuset

Le matériau le plus souvent employé pour le creuset et la filière est le molybdène. Quand le creuset en molybdène est remplacé par des creusets en tungstène ou en iridium, les vitesses de croissance pour tirer des cristaux de saphir sans bulles, soit sous vide, soit dans un gaz inerte, sont augmentées d'un facteur 2 ou 3 [Musatov - 79]. Cet effet a été observé pour une configuration Czochralski. La présence des bulles de gaz dans les cristaux de saphir est limitée si on utilise plutôt un système (creuset – filière) en tungstène qu'un système (creuset - filière) en molybdène. Grâce à sa conductivité thermique plus grande ($1\text{Wcm}^{-2}\text{K}^{-1}$) par rapport

à celle du molybdène ($0.4 \text{ Wcm}^{-2}\text{K}^{-1}$), le creuset en tungstène lisse l'interface de croissance et la morphologie du cristal à cause de la meilleure dissipation de la chaleur latente [Jegorov - 79].

Les cristaux obtenus en creuset de rhénium présentent moins de microbulles que ceux obtenus en creusets de tungstène ou de molybdène [Ivantsov - 94]. Le matériau du creuset n'est pas le seul responsable de l'apparition des microbulles. Avec des creusets en tungstène et en iridium, considérés mieux adaptés pour obtenir le saphir, O'Hara – [68] n'a pas pu empêcher l'apparition de bulles de gaz.

- influence des pièces en graphite

La composition des inclusions gazeuses dans le liquide qui se solidifie et dans les tubes de saphir ainsi obtenus a été étudiée par spectrométrie de masse par Borodin – [83, 85c]. La présence du carbone et de ses composés, et également de l'azote et de l'argon dissous, dans le liquide qui cristallise, indique que le carbone passe dans le liquide du creuset par la phase gazeuse.

Yalovets – [99] a essayé de trouver des solutions pour augmenter la qualité optique des cristaux de saphir en utilisant différents matériaux pour le suscepteur (graphite normal et pyrocarbone). La démarche a bien amélioré la qualité optique mais elle ne fait aucun commentaire vis-à-vis des microbulles.

- analyse du gaz contenu dans les bulles

Des mesures de spectrométrie de masse ont été faites sur les inclusions gazeuses présentes dans les tubes de saphir obtenus dans une atmosphère d'argon en utilisant un système de chauffage résistif en graphite. Ces mesures ont indiqué la présence de N_2 , C_2H_4 , CO , CO_2 , O , O_2 , Ar , vapeurs d'eau et carbone [Yalovets - 85].

2. 2. Nucléation des bulles de gaz

Nucléation des bulles de gaz près de l'interface de solidification

La nucléation des microbulles est due à une sursaturation du gaz présent dans le liquide. Les gaz sont habituellement, sinon toujours, plus solubles dans l'état liquide que dans le solide correspondant. En conséquence, la concentration d'un gaz dissous augmente dans le liquide pendant la cristallisation, comme n'importe quel soluté dissous avec un coefficient de distribution inférieur à l'unité. Quand la concentration devient suffisamment grande, une bulle de gaz peut nucléer. Après cela, les bulles croissent et se déplacent, et elles peuvent être attirées et incorporées dans le solide, ou bien elles resteront dans le liquide, étant rejetées par l'interface de solidification.

Nucléation des bulles de gaz loin de l'interface de solidification

Si les microbulles vont nucléer de façon hétérogène (sur la rugosité des parois du canal capillaire ou aux extrémités de la filière), elles seront transportées vers le front de cristallisation à l'endroit où l'écoulement est le plus lent et où la concentration d'impuretés est la plus grande [Borodin – 85a].

La nucléation peut être due à une diminution de solubilité, liée à une hausse ou à une baisse de température, suivant le gaz, ou bien encore à une baisse de pression dans le liquide. Les profils thermiques étant peu modifiés d'une expérience à l'autre, cela favoriserait la deuxième hypothèse prétendant que la nucléation des bulles est due à la perte de charge dans le capillaire [Berezina - 85].

La filière est responsable non seulement de la forme du cristal, mais également de sa perfection structurale. La formation et la croissance des bulles de gaz peuvent se produire sur la surface de la filière. La distribution et la concentration des bulles dépendent alors de la forme et de la position des canaux capillaires dans la filière [Nicoara - 90].

2. 3. Transport des bulles dans le liquide

Les composantes axiale, radiale et angulaire de la vitesse d'écoulement affectent la distribution du gaz dans le ménisque. Elles peuvent être déterminées en résolvant l'équation

de Navier - Stokes avec l'équation de la continuité et l'équation de diffusion. Cependant, ce sont des calculs assez compliqués et, à défaut des considérations physiques générales indiquent que les parties du front de cristallisation où la vitesse d'écoulement est minimale seront celles présentant de fortes concentrations de gaz. Ces régions seront les plus susceptibles d'être les sources des inclusions gazeuses.

Le champ des vitesses de l'écoulement du fluide dans le ménisque, entre la partie supérieure de la filière et le front de cristallisation, dans un cristal qui est obtenu par la méthode Stepanov, dépend de la géométrie des canaux capillaires et de leur arrangement dans la filière. Le contrôle de la distribution des microbulles pourrait donc être obtenu par le choix du système capillaire. En utilisant des géométries de filières optimisées, il est possible de concentrer les bulles très près de la surface du cristal, d'où il est relativement facile de les supprimer par polissage [Borodin - 85b]. La densité des bulles augmente quand l'alimentation se fait par plusieurs canaux capillaires plutôt que dans le cas où l'on a un seul capillaire, les bulles étant distribuées à l'intersection des sorties de canaux capillaires [Dobrovinskaya - 90].

Les bulles de gaz peuvent également se déplacer dans le ménisque et leur comportement est beaucoup influencé par la hauteur du ménisque [Egorov - 76].

Les conditions de croissance des monocristaux de saphir ont été analysées par Nicoara – [00], tenant compte d'abord seulement de la convection forcée, puis de la convection forcée et de la convection thermo capillaire (écoulement de Marangoni). Grâce aux petites dimensions géométriques de la filière et de la hauteur du ménisque et aux forts gradients thermiques imposés à la surface libre du ménisque, l'écoulement de Marangoni devient dominant. Pour de petites vitesses de croissance ($<1.5\text{mm/min}$) la zone d'écoulement montre une structure toroïdale simple, placée dans la partie supérieure du ménisque et proche de la surface externe. À des vitesses de croissance élevées ($>3\text{mm/min}$) l'écoulement du liquide montre une structure de deux cellules toroïdales.

La croissance des cristaux préformés par la méthode EFG avec une filière mouillée par le liquide et avec un système d'alimentation capillaire ne permet pas aux impuretés d'être éliminées en dessous du front de cristallisation. Dans ce cas, la distribution des bulles de gaz est déterminée par l'écoulement hydrodynamique du liquide au voisinage du front de cristallisation et aussi par la conception de la filière. Kurlov – [97b] a breveté une nouvelle méthode de croissance, NCS (Non Capillary Shaping) qui permet la production de différentes

formes des barreaux, des tubes avec des parois épaisses, des cristaux avec la section transversale variable et des cristaux avec des formes compliquées sans bulles de gaz dans leur volume.

2. 4. Problèmes liés à l'interface de solidification.

Interaction de bulles de gaz avec l'interface de solidification

Les microbulles sont incorporées dans le cristal si la vitesse de croissance est supérieure à une valeur critique qui dépend des propriétés physiques du matériau avec lequel on travaille et de la taille des microbulles. Des explications sur ce sujet ont été données par Chernov – [77]. En utilisant d'autres méthodes de tirage que le préformage, l'existence d'une vitesse critique d'apparition des bulles ainsi qu'une dépendance de cette vitesse en fonction de la hauteur du liquide ont été observées. Cette vitesse augmente quand le gradient de température augmente et quand les conditions de tirage sont améliorées (un niveau de vide plus élevé dans la chambre de tirage – par exemple) [Borodenko - 85]. Beaucoup d'auteurs signalent qu'il est possible d'élaborer des monocristaux sans microbulles si la vitesse de croissance se situe au-dessous d'une vitesse critique.

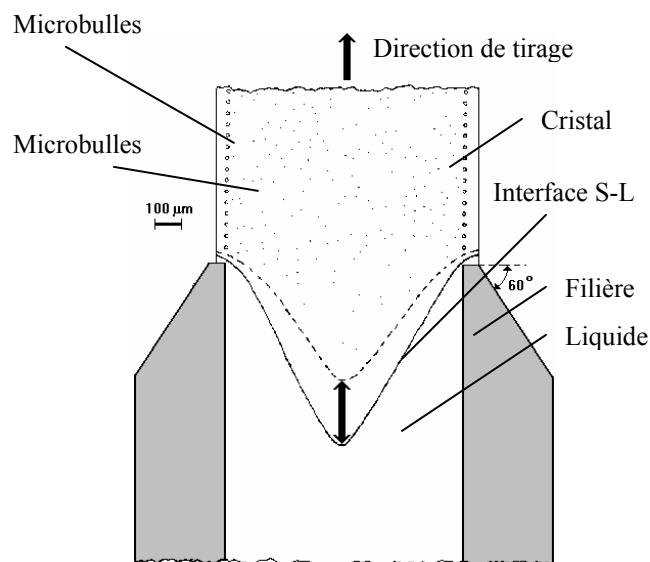


Fig. 2. 1. Une forme de l'interface de solidification pendant le processus de croissance cristalline qui va favoriser l'incorporation des bulles de gaz [Novak - 80].

Dans [Berezina - 85], de petites bulles ont été observées (jusqu'à 10 μ m) jusqu'à une vitesse de tirage de 5mm/min, mais aux vitesses de tirage au-dessus de cette valeur, les petites bulles ont été accompagnées par de grandes bulles (40-100 μ m), qui étaient en revanche en quantité sensiblement inférieure.

Les microbulles sont le résultat des impuretés rejetées à l'interface solide - liquide, et balayées par la convection le long de cette interface vers la périphérie du cristal. La concentration d'impuretés qui en résulte cause une surfusion constitutionnelle près de la surface du cristal. Le refroidissement radiatif fort sur la surface du cristal réduit la surfusion constitutionnelle. Une région de grande concentration d'impuretés apparaît près de la surface de solidification, et grâce à un fort changement de densité lors de la solidification du saphir, des microbulles sont formées [Novak - 80].

D'après Cockayne – [67], les bulles se forment par l'incorporation du liquide impur qui va créer des cavités lors de son refroidissement. Les impuretés qui causent cet effet peuvent être celles qui sont dissoutes dans la matière première, ou celles qui sont ajoutées comme dopant (dans le cas du rubis) ou les gaz provenant de l'atmosphère de croissance qui ont un coefficient de ségrégation inférieur à l'unité ($k < 1$).

Certains auteurs ont remarqué que les bulles seront incorporées dans le cristal si la vitesse de croissance est plus grande qu'une vitesse qu'on appelle vitesse critique, Tableau 2.1.

Tableau 2. 1. Vitesse critique d'incorporation des bulles de gaz dans le saphir.

Source bibliographique	Forme du cristal préformé	Vitesse critique (mm/min)	Observation
[Wada – 80]	plaque	0.7	d=2÷10 μ m
[Tatarchenko – 80]	tube (d=4÷40mm)	1	
[Novak – 80]	plaque	0.63	
[Azoyan – 79]	tube	0.5	
[Burrus - 78]	fibre	0.8	

Cockayne – [67] signale une vitesse limite d'incorporation des bulles dans une configuration Czochralski ($V_c < 0.2$ mm/min). D'après lui la vitesse de rotation n'influence pas la formation et la densité des bulles.

Géométrie de l'interface de solidification

Certains auteurs ont émis l'hypothèse que les bulles sont générées très près de l'interface de solidification quand celle-ci est déstabilisée ou facettée [O'Hara – 68], [Pollock – 72], [Wada – 80], [Tatarchenko – 80], [Nicoara – 90], [Berezina - 85]: les régions interdendritiques, ou inter – cellulaires, ou inter - facettes seraient le lieu de fortes augmentations de la concentration du gaz. Les microbulles disparaissent en dessous de la vitesse critique de déstabilisation, ce qui est également en accord qualitatif avec le fait qu'il existe une vitesse critique expérimentale.

La structure cellulaire est l'un des défauts les plus souvent rencontrés à de grandes vitesses de tirage et à de grandes concentrations d'impuretés. Dans ce cas, le cristal est divisé en régions parallèles avec une concentration en impuretés très élevée aux frontières. Dans certains cas, les cellules prennent la forme de bandes parallèles. La structure cellulaire est provoquée par la surfusion qui dépend de la concentration des impuretés qui s'accumulent en dessous du front de cristallisation.

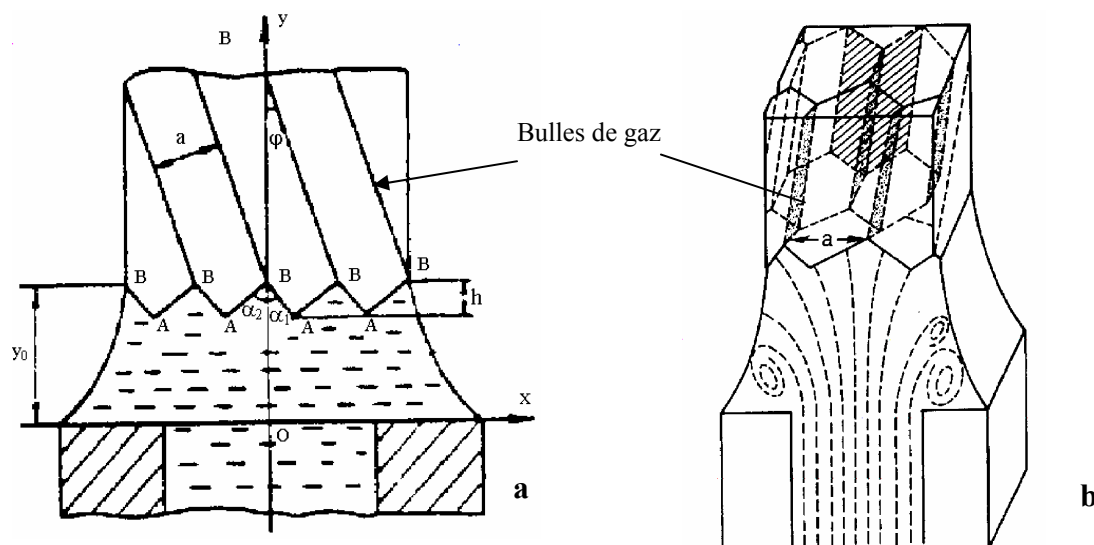


Fig. 2. 2. a: Schéma pour la formation de la structure cellulaire et distribution des bulles de gaz dans des plans parallèles [Berezina-85]; b: Formation de la structure cellulaire et schéma de l'empilement des microbulles aux les frontières de cellules [Nicoara-90].

Wada – [78] a montré que les microbulles sont formées par la formation d'une structure cellulaire à l'interface de solidification et par le changement de volume du à la

solidification de l'alumine fondue (l'alumine se contracte d'environ 18% en volume quand elle se solidifie [Kirshenbaum - 60]). Si la vitesse de tirage est petite, les bulles ont environ $10\mu\text{m}$ de diamètre, mais si la vitesse de tirage augmente, le diamètre des bulles diminue ($6\mu\text{m}$) (Fig. 2. 3).

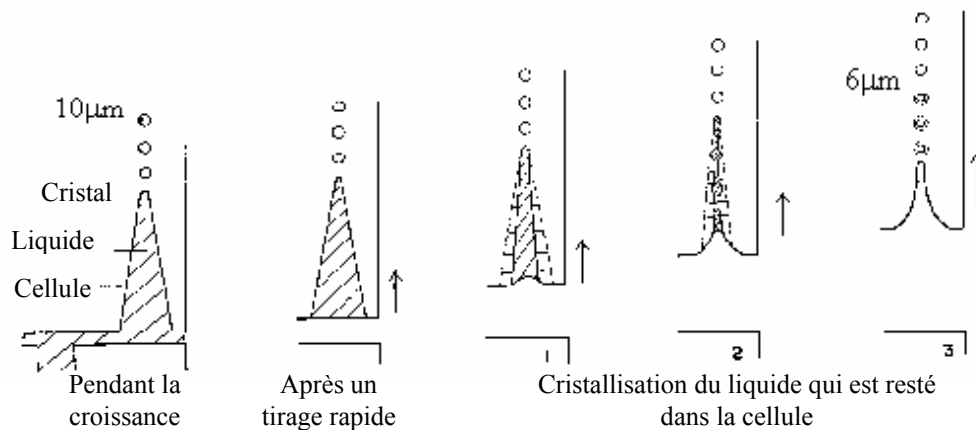


Fig. 2. 3. Processus de formation de microbulles au front de cristallisation [Wada - 78].

A de petites vitesses de tirage, l'interface de solidification est presque plane et les bulles ne sont pas incorporées dans le cristal. L'interface plane peut devenir instable dans quelques régions et les courants de convection dans le liquide peuvent stimuler ce processus. Des concavités macroscopiques, avec un diamètre jusqu'à 1mm, surgissent sur le front de cristallisation et ces concavités se caractérisent par une augmentation des bulles attrapées. Le changement de la position des concavités par rapport au front de cristallisation pendant le temps dépend des caractéristiques des écoulements convectifs dans le liquide. Quand la vitesse de croissance augmente, toute l'interface solide - liquide devient instable. Le front de cristallisation devient facetté [Tatarchenko - 80].

Les effets du transfert de chaleur par radiation sur les conditions de croissance sont connus pour être importants, à savoir: a) les gradients thermiques et la courbure du champ de température dans le voisinage du front de cristallisation augmentent. b) la vitesse de tirage maximale pour le cristal qui croît augmente par rapport à la vitesse optimale à cause du refroidissement radiatif du liquide. c) pendant que la vitesse de croissance augmente, une région de surfusion est formée avec une température plus petite que le point de fusion. Cela s'appelle surfusion radiative [Yuferev - 87]. Le rayonnement influence la position du front de cristallisation indirectement en changeant les gradients de température à l'interface solide -

liquide. Dans des conditions de perte de chaleur rayonnante, une région de surfusion pourrait apparaître dans le liquide qui peut mener à une instabilité du front de cristallisation et à la formation d'une interface cellulaire. Ce phénomène, représenté schématiquement dans la Fig. 2. 2, facilitera l'incorporation des bulles de gaz existantes et va conduire à plus de microbulles dans les cristaux [Nicoara - 90].

2. 5. Problèmes liés au matériau lui-même (transparence optique, etc.) et aux conditions thermiques

La forme du front de cristallisation dépend beaucoup de la transparence optique du cristal de saphir. La première bulle formée dans le cristal produit une réduction locale du transfert de chaleur par radiation au front de cristallisation immédiatement sous la bulle. Cette réduction produit une augmentation de la vitesse de croissance en ce point [Perov - 79].

Des températures excessives pendant le processus de croissance mènent à l'attaque chimique des pièces du creuset et du four, voire à des projections de liquide hors du creuset. Tous ces effets peuvent amener à des perturbations du processus de croissance, et à l'incorporation des bulles dans le cristal [Horowitz - 93].

2. 6. Bulles de gaz dans les cristaux de saphir

Tubes

Andreev – [83] donne la densité des bulles de gaz dans une section transversale du tube, Fig. 2. 4. Les bulles sont présentes plutôt vers les bords du cristal, en fonction de la géométrie de la filière.

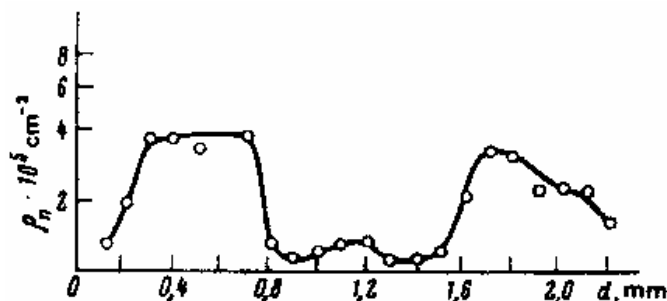


Fig. 2. 4. La densité des bulles dans une section transversale d'un tube de 2mm d'épaisseur [Andreev – 83].

Le tableau 2. 2. donne les caractéristiques du processus de croissance ayant servi à l'obtention de tubes de saphir dans lesquels il y a des bulles de gaz.

Tableau 2. 2. Caractéristiques du processus de croissance ayant servi à l'obtention des tubes qui présentent des bulles de gaz.

e (mm)	d (mm)		Forme filière	Matériau		Atm.	V _T (mm/min)	Chauffage	D _{bulle} (μm)	Source
	ext	int		filière	creuset					
1	9	8		Mo	Mo	Ar	3	Inductif	1-20	[Yalovets - 83]
0.8	9	8	Annulaire	Mo	Mo	Ar	1.5-12	Inductif		[Borodin - 85a]
			8 canaux							
2.5	var	var				Vide				[Andreev - 83]
Var	var	var					1-3			[Tatarchenko-80]

e – épaisseur du cristal, d – diamètre du cristal, V_T – vitesse de tirage

Tatarchenko – [80] a fait une étude pour voir quelle est l'influence de la vitesse de tirage sur la distribution de bulles de gaz dans les tubes de saphir. Pour des vitesses de tirage entre 1 et 3mm/min le diamètre des microbulles varie entre 50 et 200μm, et elles sont situées à une distance de 50 - 200μm de la périphérie du cristal (Fig. 2. 5a). A des vitesses de croissance qui dépassent 3mm/min, les microbulles apparaissent aussi dans une région située au milieu du cristal (Fig. 2. 5b).

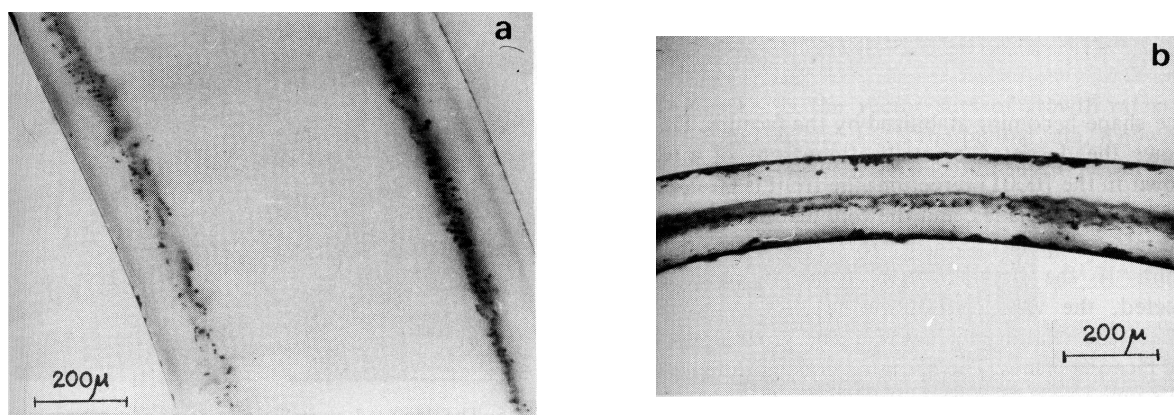


Fig. 2. 5. Distribution de bulles de gaz dans les tubes de saphir pour: a) V_T=1-3mm/min; b) V_T>1-3mm/min.

Barreaux

Le tableau suivant donne les caractéristiques du processus de croissance ayant servi à l'obtention de barreaux de saphir dans lesquels il y a des bulles de gaz.

Tableau 2. 3. Caractéristiques du processus de croissance ayant servi à l'obtention des barreaux qui présentent des bulles de gaz.

d (mm)	Forme filière	Matériau		Atm.	V _T (mm/min)	Chauffage	D _{bulle} (μm)	Source
		filière	creuset					
	8 canaux	Mo	Mo	Ar	0.5-1.5	Inductif	1-20	[Borodin – 85b]
	annulaire							
2.8	centrale	Mo	Mo	Vide	1.5-9	Résistif		[Nicoara – 90]

d – diamètre du barreau

Pour une filière multicanaux, les bulles de gaz se trouvent à la sortie de chaque canal capillaire (Fig. 2. 6a). Pour une filière annulaire, les microbulles se situent dans le centre du cristal et à la périphérie de celui-ci (Fig. 2. 6b).

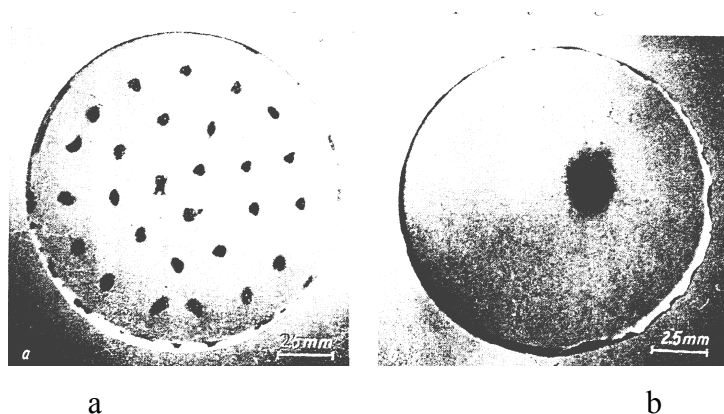


Fig. 2. 6. Distribution des microbulles de gaz dans les barreaux de saphir obtenus à partir de deux types de filières [Borodin -85b].

Pour une vitesse de tirage faible, 1.5mm/min, les microbulles sont distribuées sous la surface latérale du cristal avec une distribution uniforme (Fig. 2. 7a). Si la vitesse de tirage augmente à plus de 3mm/min, les microbulles se trouvent partout dans le cristal et non seulement en périphérie. Les microbulles sont distribuées d'une façon régulière selon des lignes parallèles (Fig. 2. 7b) [Nicoara - 90].

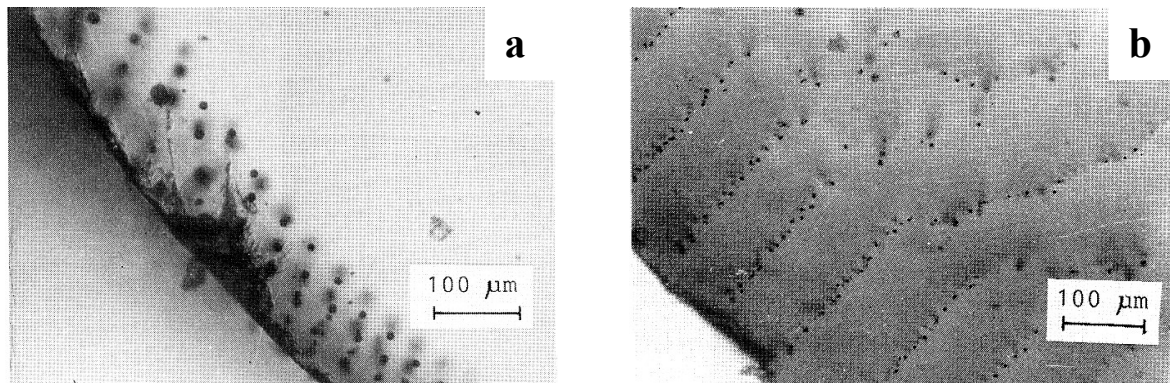


Fig. 2. 7. Distribution des microbulles à différentes vitesses de tirage:

a) 1.5mm/min; b) 3mm/min, [Nicoara - 90].

Plaques

Le tableau suivant donne les caractéristiques du processus de croissance ayant servi à l'obtention de plaques de saphir dans lesquelles il y a des bulles de gaz.

Tableau 2. 4. Caractéristiques du processus de croissance ayant servi à l'obtention des plaques qui présentent des bulles de gaz.

e (mm)	l (mm)	Forme filière	Matériau		Atm.	V _T (mm/min)	Chauffage	D _{bulle} (μm)	Source
			filière	creuset					
						1.4-6			[Perov - 79]
					Vide	0.1-5	Inductif	3-25	[Satunkin - 76]
17	10÷40	Centrale	Mo	Mo	Ar	0.7	Inductif	2-10	[Wada - 80]
			Mo	Mo	Ar	2.5-3.5	Inductif	5-25	[Novak - 80]

e – épaisseur du cristal; l – largeur de la plaque.

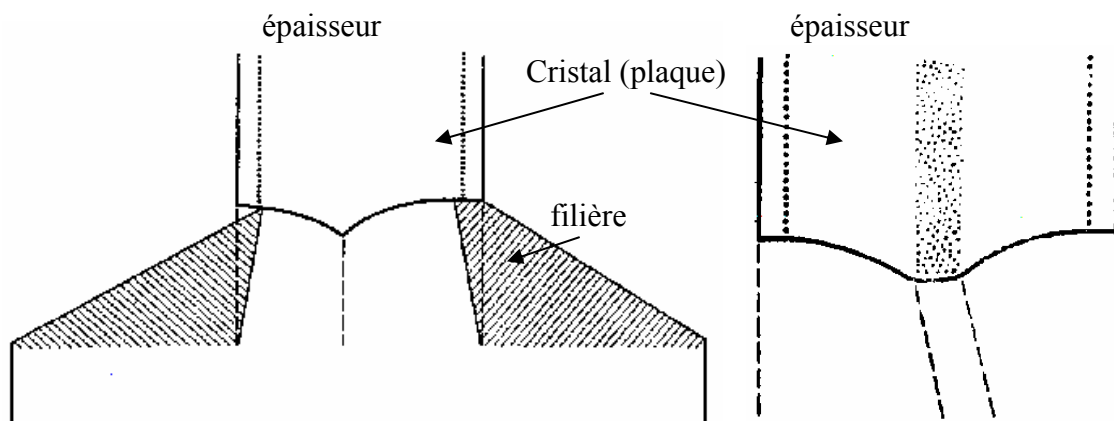


Fig. 2. 8. Distribution de microbulles dans les plaques de saphir obtenues à différentes vitesses de tirage (a - 1.4mm/min, b - 3.6mm/min) [Perov - 79].

A des vitesses de tirage entre 1.4 et 3.6mm/min les microbulles sont distribuées à une distance de 50-100 μ m du bord du cristal dans un plan parallèle au bord et elles sont incorporées par les structures cellulaires (Fig. 2. 8a). A des vitesses de tirage plus grandes que 3.6mm/min, les microbulles apparaissent dans le milieu du cristal (Fig. 2. 8b).

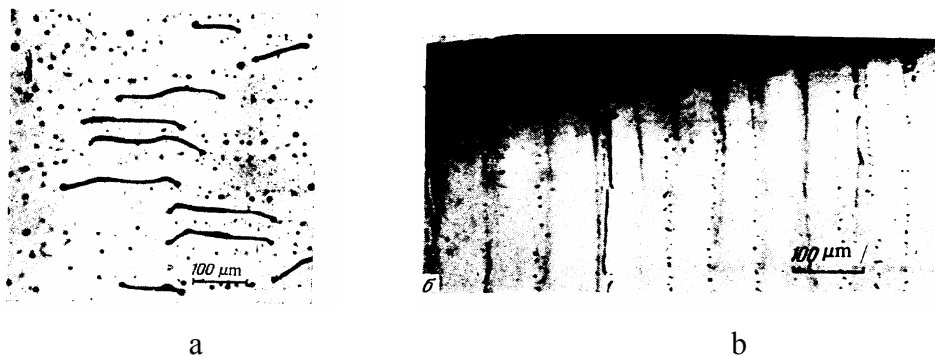


Fig. 2. 9. Distribution de microbulles dans les plaques de saphir obtenues à: a) petites vitesses de tirage (<1mm/min), b) grandes vitesses de tirage (>1mm/min) [Satunkin-76].

Le diamètre moyen des microbulles varie de 25 à 3 μ m quand la vitesse de tirage varie de 0.75 à 5mm/min. A des petites vitesses de tirage (<1mm/min), il y a des bulles allongées de 0.3mm, perpendiculaires à la direction de tirage (Fig. 2. 9a). Il existe une correspondance entre la forme du front de cristallisation et la distribution des bulles dans le cristal, pour les grandes vitesses de tirage (Fig. 2. 9b). En général, les bulles de gaz sont distribuées dans la

plaque d'une façon irrégulière, sur la surface du cristal dans une épaisseur de 0.2mm et le milieu du cristal ne présente pas de bulles. Mais parfois les bulles se trouvent au milieu du cristal et la périphérie n'en présente pas.

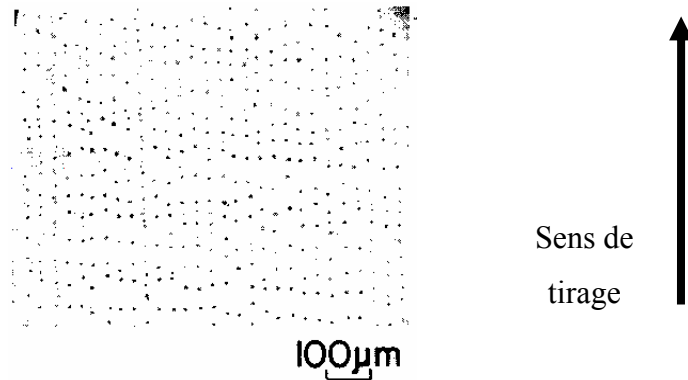


Fig. 2. 10. Distribution des microbulles dans les plaques de saphir [Wada-80].

Les microbulles ont été observées à la périphérie du cristal et elles sont distribuées d'une façon assez régulière (Fig. 2. 10). Le diamètre est de 2-10 μ m et dépend de la vitesse de croissance.

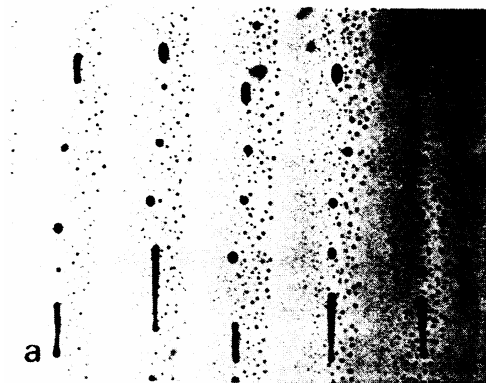


Fig. 2. 11. Distribution des microbulles dans les plaques de saphir [Novak - 80].

Une vitesse critique d'apparition des microbulles a été observée par Novak – [80] pour les plaques de saphir (0.63mm/min). A des vitesses de croissance entre 2.5-3.5mm/min il y a deux types de microbulles, de grande dimension (5-25 μ m) qui sont distribuées vers la surface

latérale du cristal (à 50-100 μm de la surface latérale) et de petite dimension (2-5 μm) qui sont distribuées dans le volume du cristal (Fig. 2. 11).

2. 7. Conclusion

En ce qui concerne l'origine du gaz, toutes les hypothèses ont été avancées sans arguments qualitatifs convaincants, et encore moins quantitatifs, pour les départager. Il est pourtant possible de faire une étude thermodynamique qui pourrait éliminer les hypothèses n'ayant pas de consistance. L'étude bibliographique nous a montré que le matériau du creuset semble avoir une influence sur le gaz produit dans l'enceinte de croissance.

Sur le plan expérimental il est difficile de tirer des conclusions, car en général les conditions de croissance sont significativement différentes et donc pas faciles à comparer. Pour cela des expériences sont encore nécessaires, en utilisant différentes atmosphères de croissance, différentes matières premières, en faisant varier la vitesse de tirage. Les résultats publiés font référence à une seule machine de croissance et la possibilité de comparer les résultats obtenus sur les cristaux provenant de plusieurs machines de tirage serait très intéressante.

Il y a dans la littérature, des résultats expérimentaux contradictoires et de nombreuses explications avancées, là encore sans arguments quantitatifs. Plusieurs hypothèses doivent être confirmées parmi lesquelles: l'existence d'une vitesse critique d'incorporation, la relation entre la vitesse de tirage et le diamètre des bulles de gaz, l'effet de différents paramètres sur le nombre de bulles et leur localisation dans le cristal (influence de la forme de la filière).

Chapitre 3. Croissance et caractérisation de cristaux de saphir préformés

Introduction

A l'issue du chapitre précédent, nous avons pu mettre en évidence des lacunes concernant l'étude expérimentale des microbulles dans les cristaux de saphir. Dans le présent chapitre, de nouvelles expériences sont effectuées dans le but de clarifier les résultats et mettre en évidence l'influence de différents paramètres. En particulier, l'une des originalités du présent travail est d'avoir utilisé trois installations très différentes de croissance: l'une industrielle – Le Rubis SA, et deux appartenant à des laboratoires (l'une du laboratoire de croissance cristalline de l'Universitatea de Vest de Timisoara (UVT) et l'autre du laboratoire de cristallogenèse du CEA – Grenoble).

Les expériences visent à étudier:

- l'effet de l'installation et de l'atmosphère de croissance;
- l'effet de la forme de la filière (alimentation centrale et annulaire);
- l'effet de la matière première;
- l'effet de la vitesse de tirage.

Les variables mesurées sont le diamètre des bulles et leur nombre. De plus, des remarques qualitatives sont faites sur la forme et la distribution des bulles.

La caractérisation est donc essentiellement optique.

3. 1. Installations de croissance

Trois machines de tirage qui présentent des différences significatives dans leur construction ont pu être utilisées pour cette étude. La méthode de tirage utilisée est la méthode du préformage (EFG), décrite dans le Chapitre 1, paragraphe 1. 3.

Une machine est industrielle (RSA Le Rubis – Jarrie, France). Les deux autres se trouvent dans des laboratoires différents, en France (au CEA – Grenoble) et en Roumanie (à l’Universitatea de Vest de Timisoara). Les deux machines françaises sont assez semblables, les différences se trouvent dans le système de tirage (plus précis et plus stable pour la machine du RSA) et en ce qui concerne le système de régulation de la température. La machine du CEA a un système de régulation simple de température sur une consigne donnée et la machine de RSA a un système de régulation asservie à la pesée du cristal; on s’attend donc à avoir des conditions beaucoup plus reproductibles dans la machine industrielle d’autant plus que les paramètres de tirage sont gardés rigoureusement constants d’une expérience à l’autre. Pour ces deux machines, le chauffage est inductif et le processus de croissance a lieu dans une atmosphère inerte d’argon. La machine roumaine a un chauffage résistif et le processus de croissance a lieu sous vide.

Les caractéristiques importantes de ces machines sont données dans le tableau 3. 1.

Tableau 3. 1. Caractéristiques du processus de croissance pour les trois machines utilisées.

	Machine		
	UVT	CEA	RSA
Chauffage	Résistif – résistance en graphite	Inductif – induit en graphite	Inductif – induit en graphite
Atmosphère de croissance	Vide, 10^{-6} - 10^{-7} atm	Ar, 1.2atm	Ar, 0.6atm
Volume de l’enceinte	107 l	268 l	250 l
Creuset	Mo	Mo	Mo
Filière	Mo, fixée dans le creuset	Mo, n’est pas en contact avec le creuset	Mo, n’est pas en contact avec le creuset
Ecrans	Graphite	Graphite	Graphite
Système de régulation	Non	Oui, de température	Oui, asservi à la pesée
Refroidissement	20°C /min	20°C /min	15°C /min
Quantité de graphite dans le four	1.61Kg	~10Kg	6.5Kg
Système de contrôle de la température	Non	Oui	Oui

L’Annexe 3_1 présente les photos de deux machines de croissance, celle de l’UVT et celle du CEA.

La Fig. 3. 1. présente les schémas de la machine de tirage du CEA – Grenoble et celle de l’UVT – Timisoara.

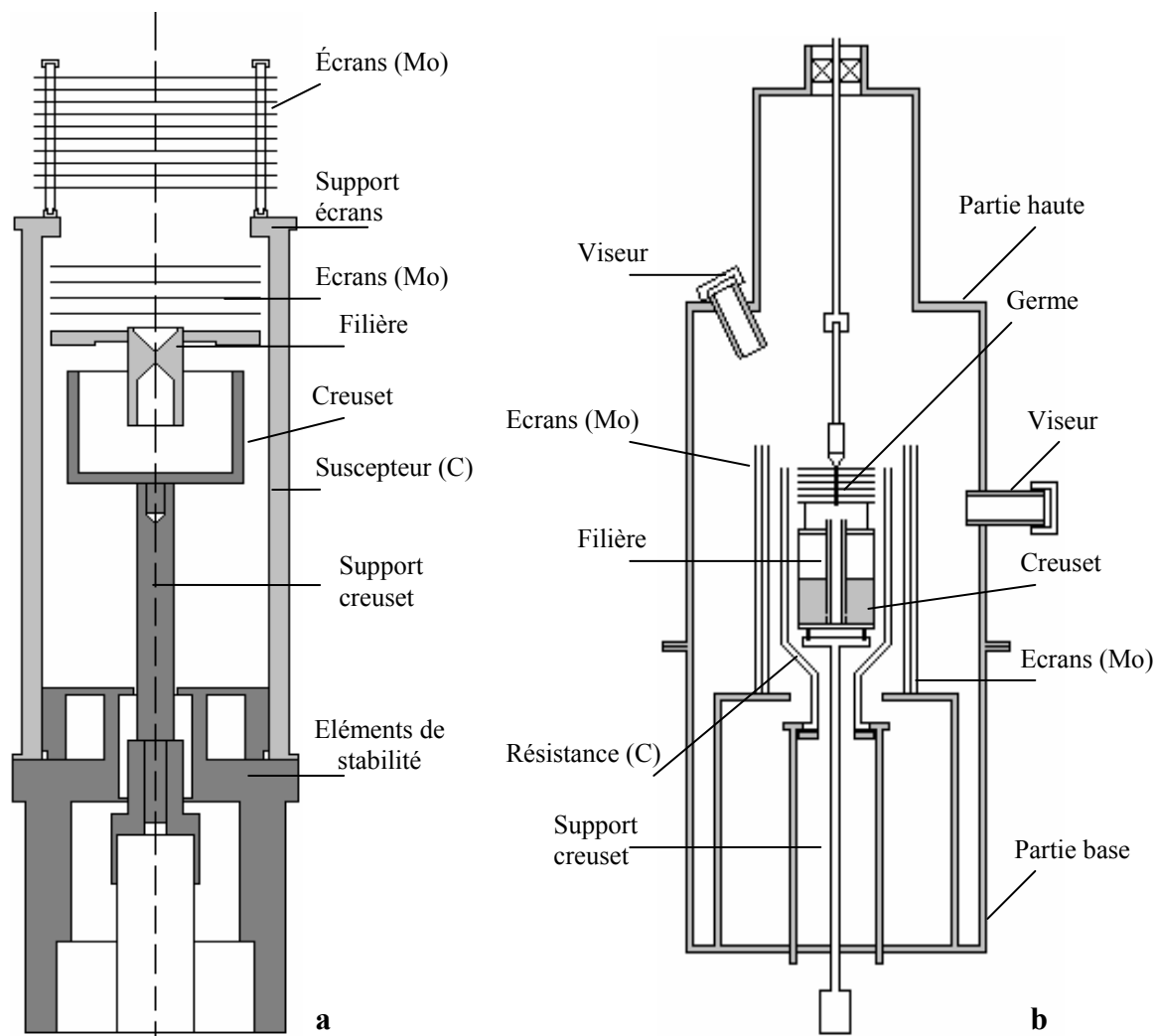


Fig. 3. 1. Schéma de l’installation de croissance: a) CEA – Grenoble [Théodore - 98]; b) UVT – Timisoara [Nicoara - 90].

3. 2. Tirage de cristaux

Trois types de cristaux ont été tirés:

- barreaux à partir d’une filière centrale (CEA – Grenoble);
- barreaux à partir d’une filière annulaire (UVT – Timisoara);
- plaques à partir d’une filière centrale (RSA – Jarrie).

Elaboration de cristaux préformés de saphir

La méthode du préformage (EFG) a été décrite dans le Chapitre 1, paragraphe 3. Le processus de croissance comporte plusieurs étapes.

a) Préparation de l'installation de croissance

Quel que soit le système de chauffage, avant de le mettre en route il est nécessaire d'éliminer les sources potentielles de contamination du liquide en impuretés. Un niveau de vide de $10^{-5} - 10^{-6}$ atm est requis. Pour arriver plus vite à ce niveau de vide, l'intérieur du four et toutes ses composantes doivent être nettoyés. Le nettoyage se fait différemment pour chaque type d'élément constituant du four: à l'alcool pour les parois du four, à l'alcool et ultrasons pour les pièces en molybdène, avec des chiffons pour les pièces en graphite.

b) Préparation de la charge

Une certaine quantité d'alumine s'évapore lorsqu'elle arrive à la température de fusion. Afin de savoir exactement quelle est la quantité qui s'évaporerait, le creuset seul, puis le creuset rempli avec d'alumine sont pesés avant de commencer le tirage. Pour essayer de réduire la quantité de la charge qui s'évapore, en ce qui concerne la machine UVT, le creuset est couvert dans sa partie supérieure avec une feuille épaisse de molybdène dans laquelle est percé un petit orifice (Fig. 3. 2). Cela est possible car la filière est fixée à la base du creuset. Pour les deux autres machines, la filière est mobile par rapport au creuset. Une filière de ce type est souhaitable car, en cas de problème pendant le processus de croissance (coupure de courant, arrêt de l'eau, fluctuation de la pression, etc.), les dégâts peuvent être limités. Le creuset doit être rempli au 2/3 ou 3/4 de sa capacité car, si la température est trop élevée, l'alumine fondue risque d'être projetée hors du creuset.

c) Chargement du four

Une fois que toutes les pièces sont propres, elles sont disposées dans le four selon un ordre qui ne diffère pas fondamentalement d'une machine à l'autre: le creuset se trouve au centre du four; il est entouré par le système de chauffage (une résistance en graphite pour la machine UVT et le suscepteur en graphite entouré par des spires pour les deux autres machines) et par des écrans de molybdène. Toutes ces pièces sont présentées dans la Fig. 3. 2.

Avant de commencer le tirage, l'axe du pyromètre optique est aligné sur la partie supérieure de la filière. Un témoin (un petit morceau de saphir) est posé sur la filière et la fusion de celui-ci va donner la référence pour la température de fusion.

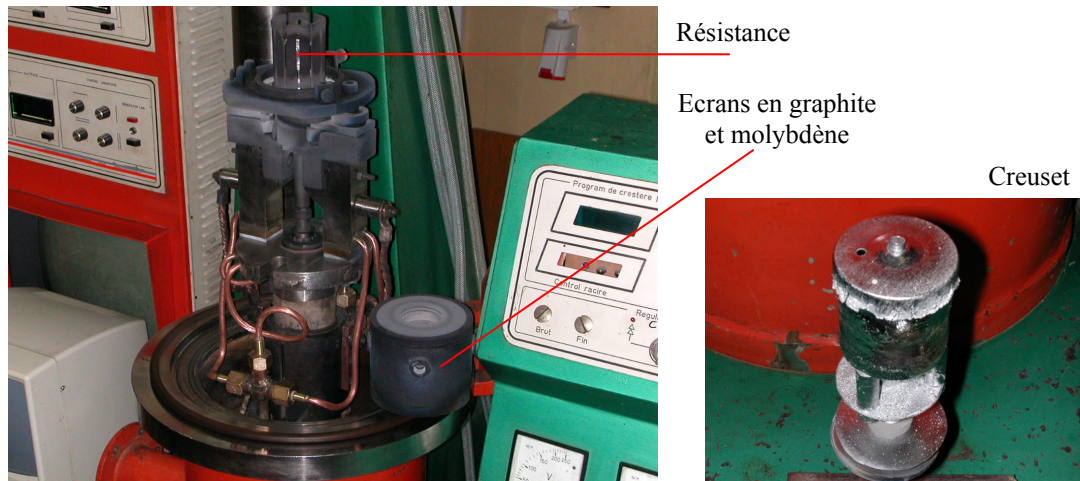


Fig. 3. 2. Partie intérieure de l'installation de tirage UVT.

Le germe qui va donner l'orientation du monocristal est fixé à une canne qui est réglée pour venir en contact avec la filière en son centre.

d) Chauffage

Le chauffage se fait par paliers de température. Au début, la pompe à vide est mise en route et le chauffage n'est lancé que lorsque le niveau de vide est de $10^{-5} - 10^{-6}$ atm. En ce qui concerne la machine UVT, la puissance de la source de chauffage augmente en paliers de puissance de sorte que le niveau du vide ne soit pas affecté. Grâce au pyromètre et à un système automatique de contrôle de la température, pour les deux autres machines, CEA et RSA, le chauffage est mieux contrôlé et il se fait en plusieurs étapes:

- première montée en température – automatique;
- mise sous atmosphère d'Argon (1.1atm);
- deuxième montée en température - automatique;
- troisième montée en température jusqu'à T_{fusion} - en manuel.

Une fois que les conditions de tirage sont atteintes, il faut préparer l'étape la plus délicate du préformage, la reprise sur germe, ou « seeding ».

e) Le « seeding »

Quand le témoin qui a été mis sur la filière est fondu, le liquide du creuset va monter par capillarité jusqu'au sommet de la filière où il va former un ménisque de liquide. Le germe est amené en contact avec le ménisque puis le système de tirage est mis en route à une vitesse faible (0.1-0.5mm/min). Si les conditions thermiques sont correctes, le cristal va commencer à croître et la vitesse de tirage est augmentée jusqu'à la valeur nominale par petits pas.

f) La croissance

La machine UVT n'a pas un système automatique de tirage et, dans ce cas, la présence humaine pendant tout le processus de croissance est obligatoire. La puissance est modifiée pendant le processus et l'obtention d'un cristal de qualité est fortement liée aux qualités expérimentales du cristallier.

Même si la machine du CEA a un système de contrôle de la température, la présence humaine pendant le processus de croissance est souhaitable car ce système n'est pas suffisant pour les situations d'urgence.

De loin, la machine la plus performante est celle du RSA. Le système d'automatisation permet un déroulement du processus de croissance qui n'est assisté par un opérateur, qu'au moment du « seeding ».

Pour la machine UVT, la filière est fixée à la base du creuset. Dans ce cas, le processus de croissance est fini quand toute la charge s'est solidifiée.

Pour les deux autres machines, le creuset et la filière ne sont pas en contact. Dans ce cas, le processus de croissance peut être arrêté à n'importe quel moment par la descente du creuset dans la partie basse du four. Ainsi l'alimentation capillaire est arrêtée et le processus est fini.

g) Le refroidissement

Cette partie est vitale pour la qualité du cristal car même si le processus de croissance s'est déroulé parfaitement, un refroidissement trop rapide peut induire beaucoup de défauts dans le cristal (surtout des tensions mécaniques, voire des fractures).

Le refroidissement est fait en deux étapes:

- descente 1: de T_{travail} à 1100°C à 20°C/min;

- descente 2: de 1100°C à 20°C – refroidissement naturel (la source de chaleur est arrêtée).

h) Analyse préliminaire du cristal

Quand l'enceinte de croissance est à la température ambiante, le cristal peut être retiré. Le creuset et le cristal sont pesés pour déterminer la perte de matière. Les dimensions du cristal sont mesurées et il est observé en lumière polarisée et au microscope. Ces observations sont suffisantes pour un avis préliminaire sur la qualité du cristal.

Les caractéristiques de tous les cristaux obtenus sont données dans le tableau suivant.

Tableau 3. 2. Caractéristiques de cristaux obtenus par préformage.

Forme du cristal	Type de filière	Dimension	Machine utilisée (atmosphère)	Vitesse de tirage (mm/min)	Matière première
Barreau		Diamètre-longueur (mm)			μB
B1	Centrale	4.5 – 150	CEA (Ar, 1.2atm)	0.5	μB
B2				2	μB
B3				4	μB
C1	Annulaire	4.5 - 200	UVT (Vide)	1	μB
C1'				2	μB
C2				4	μB
C 3 dopé				2	μB
C 4 dopé				2.8	μB
Plaque		Epaisseur – largeur - longueur (mm)			
R1	Centrale	3 – 50 - 300	RSA (Ar, 0.6atm)	0.8	C-μB
R2		2.5 – 30 - 300			C-μB
R3		1.3 – 50 - 300			C-μB
R4		3 – 50 - 300			C
R5 dopé		3 – 30 - 300			μB

Où : μB – matière première microbilles;

C-μB - matière première craquelée et microbilles;

C - matière première craquelée.

En ce qui concerne les cristaux dopés, pour les barreaux, la matière première était constituée des boules Verneuil qui avaient été dopées avec: Ti - 450ppm; Fe - 3000ppm; V - 100ppm et pour la plaque de rubis, des microbilles: Cr – 6000ppm, Ti – 40ppm.

3. 3. Caractérisation des cristaux préformés

Dans toutes les conditions de croissance considérées, la caractérisation des cristaux préformés de saphir s'attache à quantifier les trois informations utiles à la compréhension de la présence des bulles dans les cristaux:

- la distribution des bulles de gaz;
- la densité des bulles de gaz;
- le diamètre des bulles.

Tous les résultats sont regroupés dans l'Annexe 3_2.

Le moyen qui nous permet de mesurer ces paramètres est la microscopie optique.

3. 3. 1. Préparation des échantillons pour la microscopie optique

Avant de pouvoir les étudier au microscope, les cristaux doivent passer par une étape de préparation. Les bulles de gaz ne peuvent être visualisées en section transversale que si les cristaux sont polis.

Les échantillons qui doivent être polis sont collés sur des tranches de cristaux Verneuil d'épaisseur d'environ 5mm. La colle qui a été utilisée est de type époxy. L'opération de décollage se fait avec de l'acide acétique (1h en chauffant). Au départ, la hauteur des échantillons est de 4mm.

Le Tableau 3. 3. donne les caractéristiques des principales étapes de polissage qui sont:

- *le rodage*: a pour but d'éliminer les différences de hauteur entre les différents échantillons qui se trouvent sur une tranche Verneuil; d'amener l'échantillon (ou les échantillons) à une dimension qui permette les observations microscopiques (2.5÷3mm) et d'assurer la planéité de l'échantillon.

- *l'adoucissage 1*: a pour but d'enlever les fortes rayures dues au rodage.
- *l'adoucissage 2*: a pour but d'enlever les rayures restées après la première étape d'adoucissage.
- *polissage avec suspensions diamantées*: donne à la surface de l'échantillon un état poli, clair qui peut ensuite servir aux différentes observations (surtout microscopie optique); enlève les rayures restant des opérations antérieures.
- *finition avec silice colloïdale*: enlève les rayures peu profondes restant de l'opération antérieure.

Tableau 3. 3. Caractéristiques des principales étapes de polissage.

Etape	Matériel utilisé	Temps de l'opération (min)	Vitesse d'enlèvement ($\mu\text{m}/\text{min}$)	Pression (barr)	Lubrification
Rodage	Cameodisk 1 (grains diamant de $120\mu\text{m}$)	1	103	1.4÷1.6	Eau
Adoucissage 1	Cameodisk 2 (grains diamant de $60\mu\text{m}$)	10÷15	30	1.8	Eau
Adoucissage 2	Cameodisk 3 (grains diamant de $30\mu\text{m}$)	10÷15	25	2	Eau
Polissage suspensions diamantées	Suspensions diamantées ($9\mu\text{m}$)	15÷30	4.5	2	Fluide lubrifiant
Finition à la silice colloïdale	Silice colloïdale	20÷30	Négligeable	2	Eau

L'analyse de l'état de surface a été faite à l'aide de deux méthodes, une méthode à contact mécanique et une autre optique, sans contact. Les résultats figurent dans le Tableau 3. 4.

Tableau 3. 4. Rugosité de la surface après chaque étape de polissage.

Mesure/ Protocole de polissage	Rugosité Ra (μm)					Observations
	A	B	C	D	E	
CEA (avec contact)	4.51	3.32	1.74	0.97	0.81	Mesures faites sur toute la surface de l'échantillon ($d=32\text{ mm}$)
	1	0.73	0.38	0.21	0.17	Valeurs relatives
Daloz (hors contact)	0.205	0.193	0.0352	0.0105	0.0108	Mesures faites sur une partie de l'échantillon (la meilleure détectée visuellement)
	1	0.94	0.17	0.05	0.05	Valeurs relatives

Les protocoles A - E correspondent à:

A – adoucissage (60 μ m, 1.8barr, 15min)

B – adoucissage (60 μ m, 1.8barr, 15min) + adoucissage (30 μ m, 2.2barr, 15min)

C – adoucissage (60 μ m, 1.8barr, 15min) + polissage diamant (9 μ m, 1.8barr, 30min)

D – adoucissage (60 μ m, 1.8barr, 15min) + adoucissage (30 μ m, 2.2barr, 15min) + polissage diamant (9 μ m, 1.8barr, 30min) + finition (silice colloïdale, 2barr, 20min)

E - adoucissage (60 μ m, 1.8barr, 15min) + polissage diamant (9 μ m, 1.8barr, 30min) + finition (silice colloïdale, 2barr, 20min)

Les valeurs obtenues avec les deux méthodes de mesure sont différentes mais il faut regarder surtout les valeurs relatives; on observe ainsi une amélioration de l'état de surface après chaque étape de polissage.

L'état de surface obtenu est suffisant pour observer les bulles de gaz par microscopie optique et le protocole retenu est le protocole E car les mesures de rugosité nous ont montré que le deuxième adoucissage n'est pas forcément nécessaire.

Le système d'observation est composé d'un microscope optique, d'une caméra vidéo reliée à un ordinateur et d'un logiciel d'acquisition et de traitement d'images. La Fig. 3. 3 présente une photo de cet ensemble expérimental.

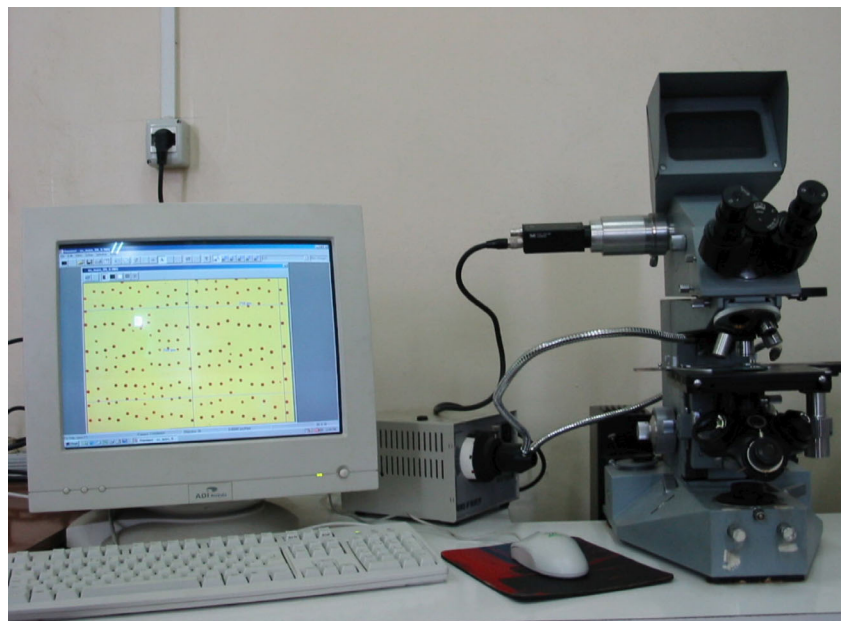


Fig. 3. 3. Le système d'acquisition d'images.

Le logiciel d'acquisition et de traitement d'images, OMNIMET – fournie par la société Buehler, permet la calibration de l'objectif du microscope et ensuite les mesures directes des diamètres de bulles de gaz.

3. 4. Observations qualitatives des microbulles

Les bulles de gaz peuvent être observées sans aucune préparation préalable des cristaux au travers de leur surface latérale, Fig. 3. 4.

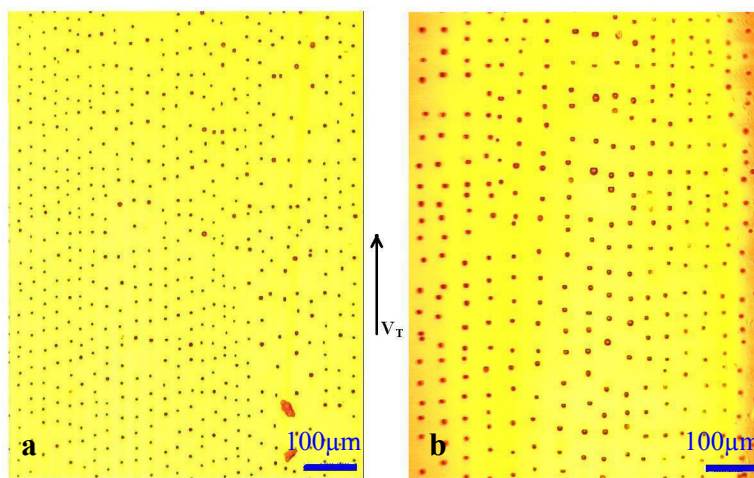


Fig. 3. 4. Bulles de gaz observées sur la surface latérale de cristaux: a – plaque; b – barreau.

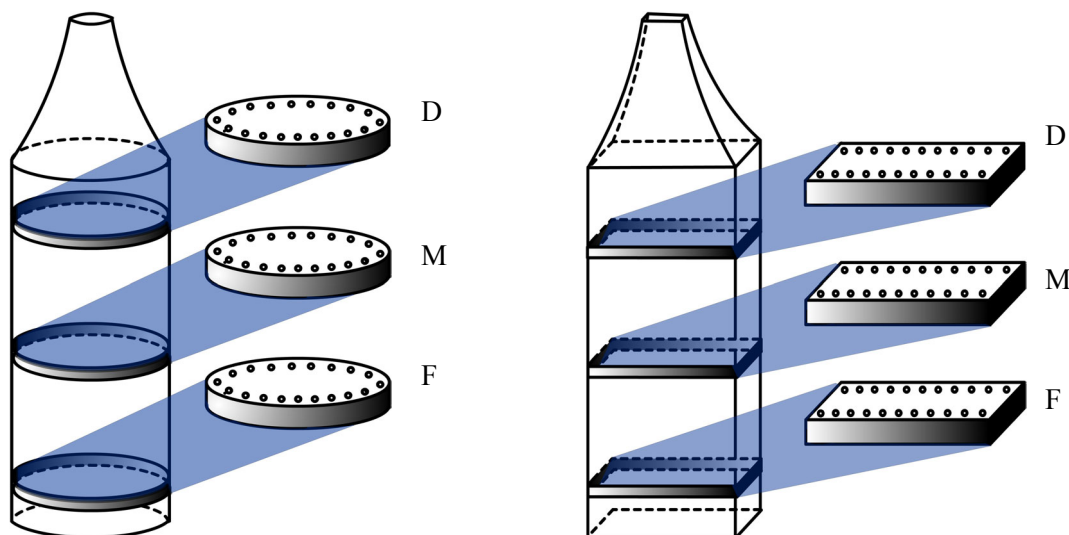


Fig. 3. 5. Position des échantillons sur la longueur des barreaux et des plaques analyses. D – début du cristal, M – milieu du cristal, F – fin du cristal.

Malheureusement, cette observation n'est pas suffisante car il n'y a aucune information sur la profondeur à laquelle les bulles sont présentes. C'est pour cela qu'une découpe et un polissage en section transversale sont nécessaires.

Pour une analyse complète, les échantillons ont été coupés à divers endroits de la longueur du cristal (D – début du cristal, m – milieu du cristal, F – fin du cristal), Fig. 3. 5.

3. 4. 1. Bulles de gaz dans les plaques de saphir

Les paramètres de croissance et les paramètres géométriques pour les quatre plaques obtenues sont donnés dans le tableau 3. 2. Dans tous les cas, les bulles de gaz se retrouvent vers les bords du cristal, alignées d'une façon très régulière selon un plan qui est parallèle au bord du cristal (Fig. 3. 6). A part ces deux rideaux de bulles, un sur chaque face (Fig. 3. 6), il n'y a pas de bulles de gaz dans le reste du cristal.



Fig. 3. 6. Bulles de gaz dans la section transversale d'une plaque de saphir.

Dans certains cas, on retrouve des bulles de gaz à côté de ce plan à une distance de celui-ci qui ne dépasse pas $\pm 20\mu\text{m}$ pour la plupart de ces bulles (Fig. 3. 7 a et b). Il y a néanmoins dans le cristal des régions où les bulles de gaz ne sont pas complètement alignées. Elles sont toutefois situées à une distance proche du rideau de bulles (Fig. 3. 7 c).

Si les bulles de gaz ne sont réparties que près des bords du cristal, elles peuvent être éliminées par polissage. Dans ce cas, il est déterminant de savoir quelle est l'épaisseur utile ou, autrement dit, quelle est la distance qui sépare le rideau de bulles du bord du cristal.

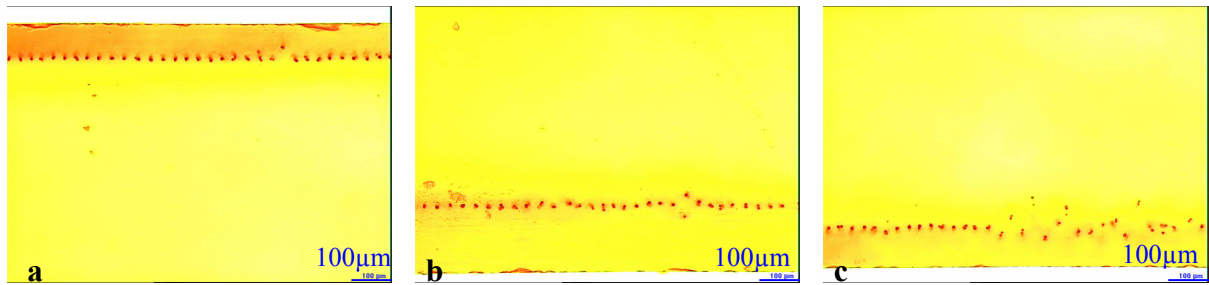


Fig. 3. 7. Il y a peu de bulles de gaz qui sont légèrement décalées par rapport au rideau de bulles.

La distance entre le rideau de bulles de gaz et le bord du cristal (appelée ici l'épaisseur inutile - λ_m) dépend de l'épaisseur du cristal. Si l'épaisseur du cristal diminue, l'épaisseur inutile augmente. La matière première n'a pas d'influence sur l'épaisseur utile optique (l'épaisseur utile optique est ce qui reste après l'enlèvement de l'épaisseur inutile) (plaques R1 et R4 – Fig. 3. 8). Elle est remarquablement constante tout le long des plaques.

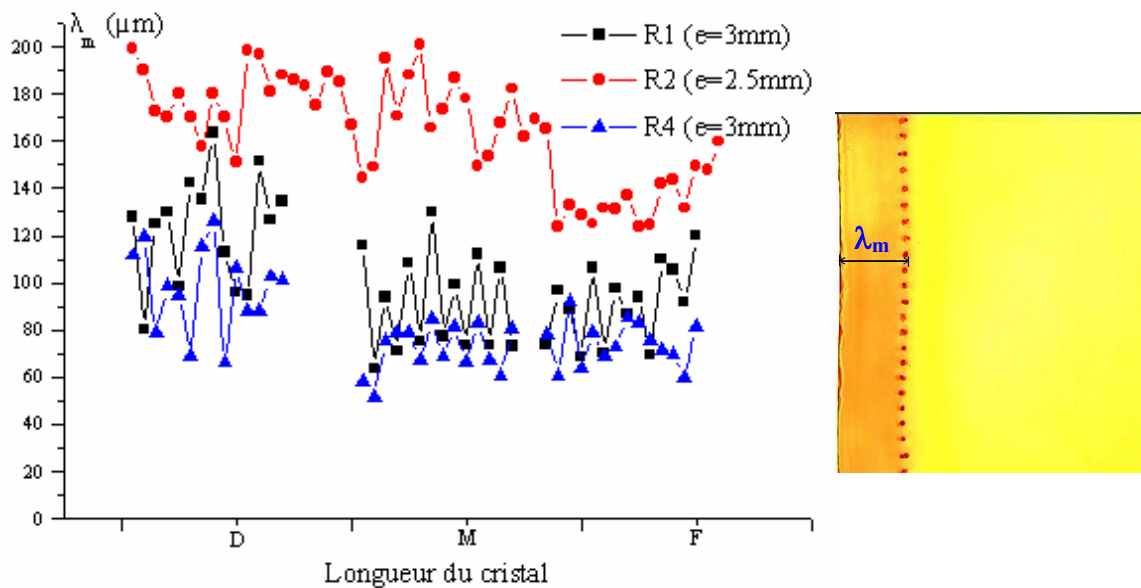


Fig. 3. 8. Distance moyenne entre le rideau de bulles de gaz et le bord du cristal pour les plaques R1, R2 et R3, en fonction de la position sur la longueur du cristal. D – début du cristal; M – milieu du cristal; F – fin du cristal.

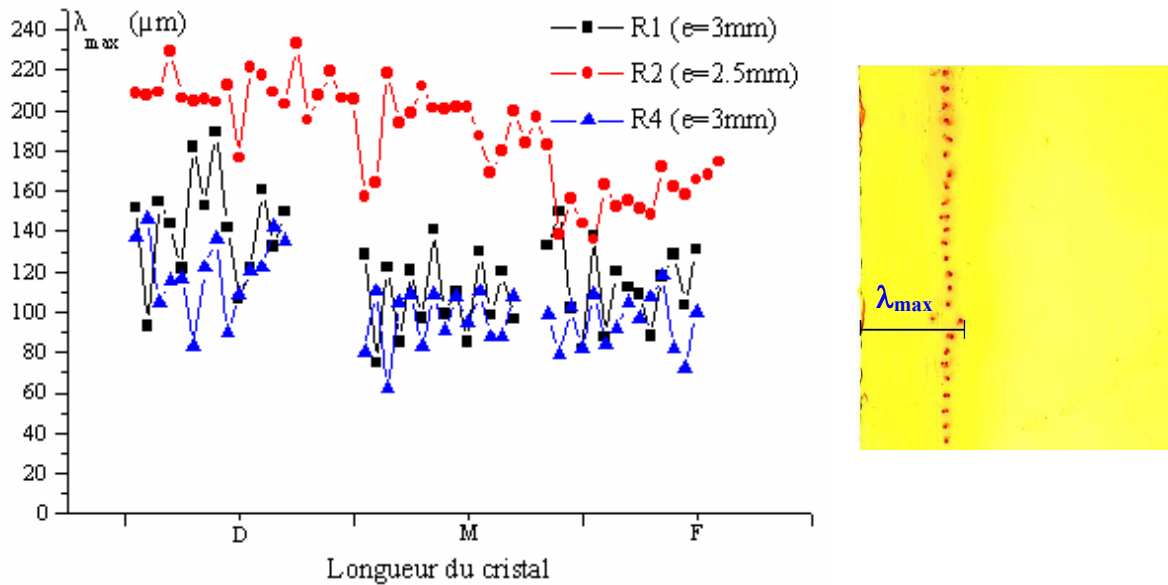


Fig. 3. 9. Distance maximale entre les bulles de gaz et le bord du cristal pour les plaques R1, R2 et R3, en fonction de la position sur la longueur du cristal. D – début du cristal ; M – milieu du cristal ; F – fin du cristal.

La Fig. 3. 9 représente la distance maximale - λ_{max} entre les bulles de gaz et le bord du cristal (les bulles correspondant à la Fig. 3. 7 c). Dans ce cas aussi, la distance maximale augmente quand l'épaisseur du cristal diminue.

Pour déterminer l'épaisseur inutile, l'analyse a été effectuée sur un nombre de 78 échantillons positionnés tout au long du cristal. Pour chaque échantillon, deux mesures ont été effectuées, une de chaque côté du cristal.

L'observation de bulles de gaz se fait aussi directement par la surface extérieure du cristal. La Fig. 3. 10 montre la distribution de bulles de gaz sur la longueur du cristal pour les quatre plaques, R1 – R4.

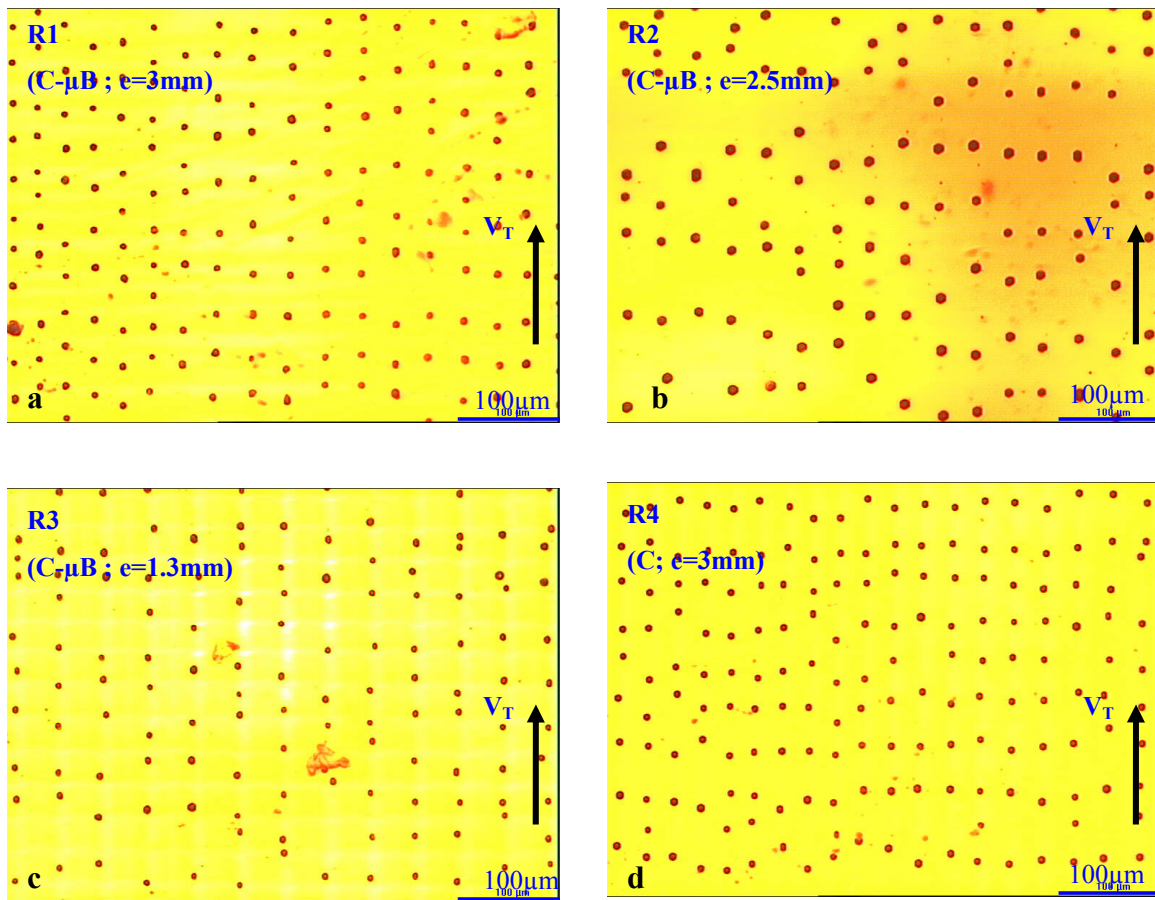


Fig. 3. 10. Bulles de gaz sur la surface latérale des plaques: a) R1; b) R2; c) R3; d) R4.

On constate que les rideaux de bulles sont constitués d'un réseau très régulier, en particulier selon la direction de croissance. Les paramètres λ_1 et λ_2 (Fig. 3. 11) du réseau ont été mesurés et sont donnés en Annexe 3_2. Pour le paramètre λ_2 , une valeur moyenne est donnée car selon la direction normale à la vitesse de tirage les bulles de gaz ne sont pas réparties d'une façon très régulière.

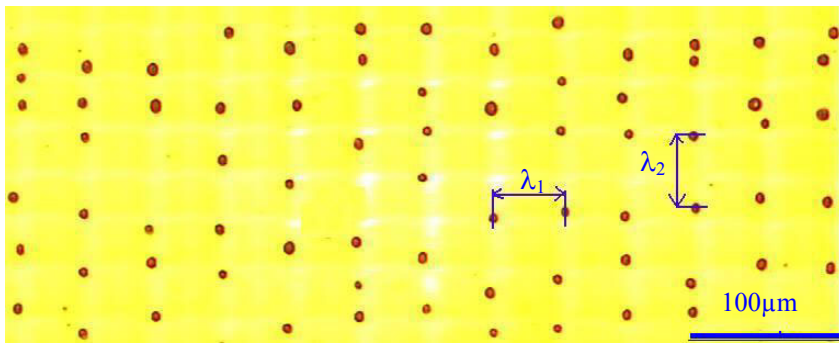


Fig. 3. 11. Représentation des paramètres λ_1 et λ_2 du réseau des bulles de gaz, dont les valeurs mesurés sont donnés en Annexe 3_2.

3. 4. 2. Bulles de gaz dans les barreaux de saphir

La Fig. 3. 12 présente les schémas des filières, centrale et annulaire, qui ont servi à l'obtention de barreaux de saphir avec un diamètre de 4.5mm. Le diamètre d et la hauteur h du canal capillaire dépendent des propriétés du liquide qui doit être solidifié par la loi de Jurin,

$$h = \frac{4\sigma}{d\rho \cdot g}, \text{ où: } \sigma - \text{tension superficielle; } d - \text{diamètre du capillaire; } \rho - \text{densité du liquide ; } g -$$

accélération gravitationnelle.

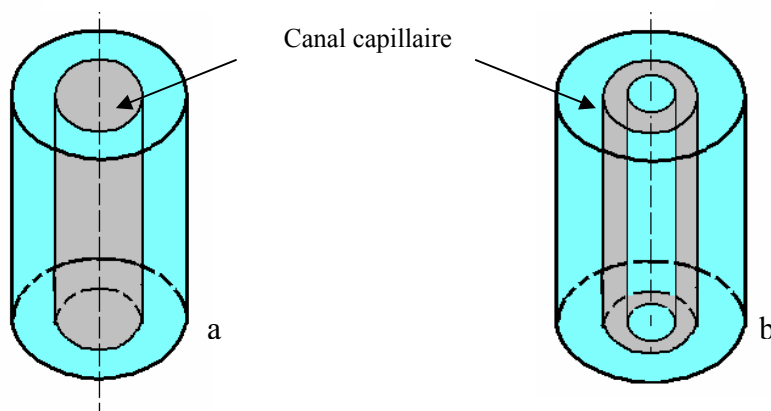


Fig. 3. 12. Filières avec alimentation centrale (a) et avec alimentation annulaire (b) qui servent à obtenir des barreaux de même diamètre.

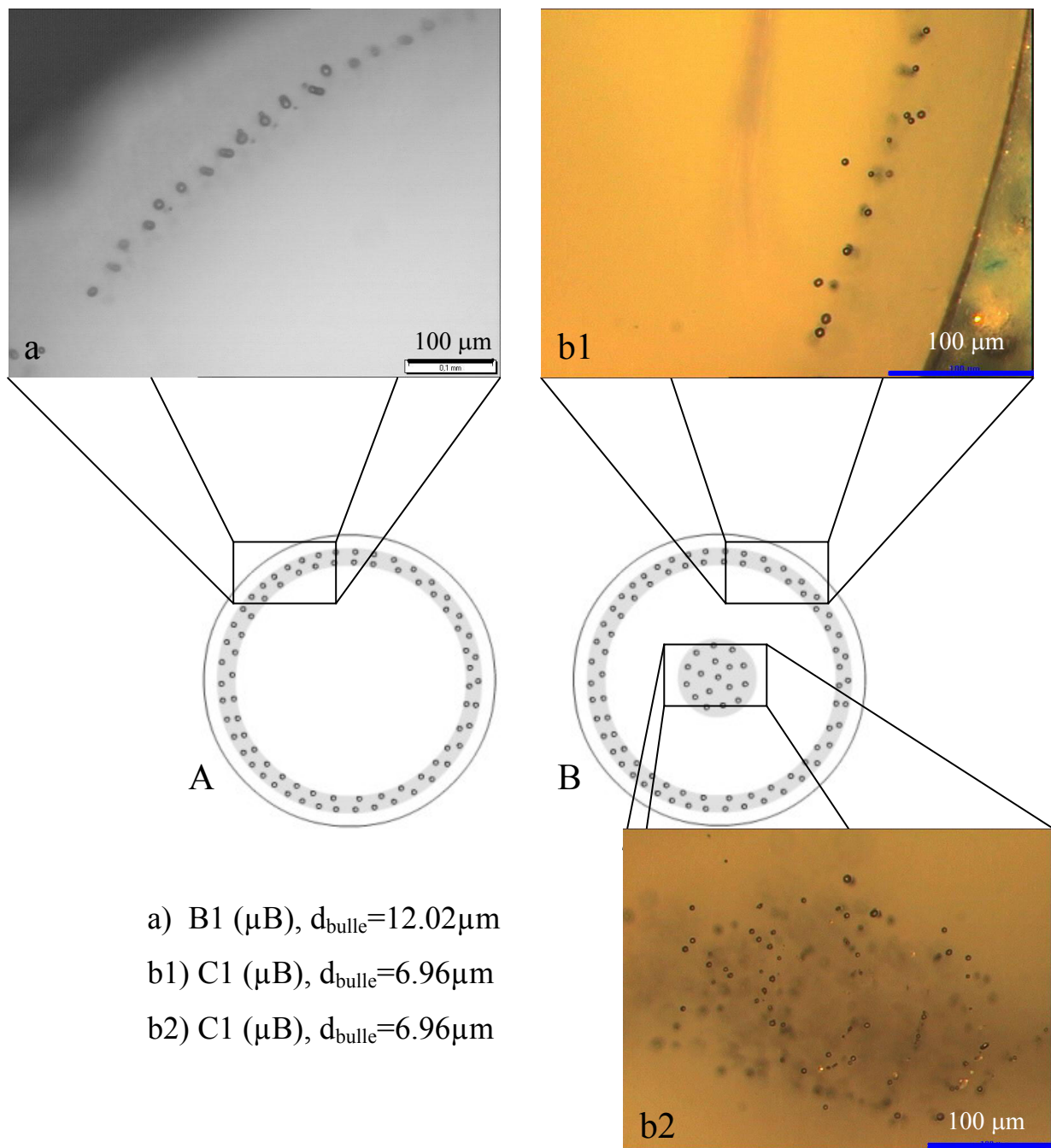


Fig. 3. 13. Répartition de bulles de gaz dans les barreaux de saphir: a) pour une filière centrale; b) pour une filière annulaire.

La répartition de bulles de gaz dépend du type de filière utilisée. Les barreaux obtenus à partir d'une filière centrale contiennent des bulles de gaz qui se trouvent très près de la

surface latérale du cristal. Elles forment une couronne qui suit fidèlement la section transversale du cristal (Fig. 3. 13 A). Pour les barreaux obtenus à partir d'une filière annulaire on retrouve la couronne de bulles de gaz proche de la surface latérale du cristal mais en plus il y a des bulles au centre du cristal (Fig. 3. 13 B). Dans les deux cas, on observe le phénomène de rideaux déjà observé dans les plaques. Toutefois, les rideaux peuvent comporter plusieurs couches de bulles.

Le paramètre le plus important qui influence la dimension et la distribution des bulles de gaz est la vitesse de tirage. La Fig. 3. 14 montre l'influence de celle-ci sur la distribution de bulles de gaz qui se trouvent dans les barreaux obtenus à partir d'une filière centrale.

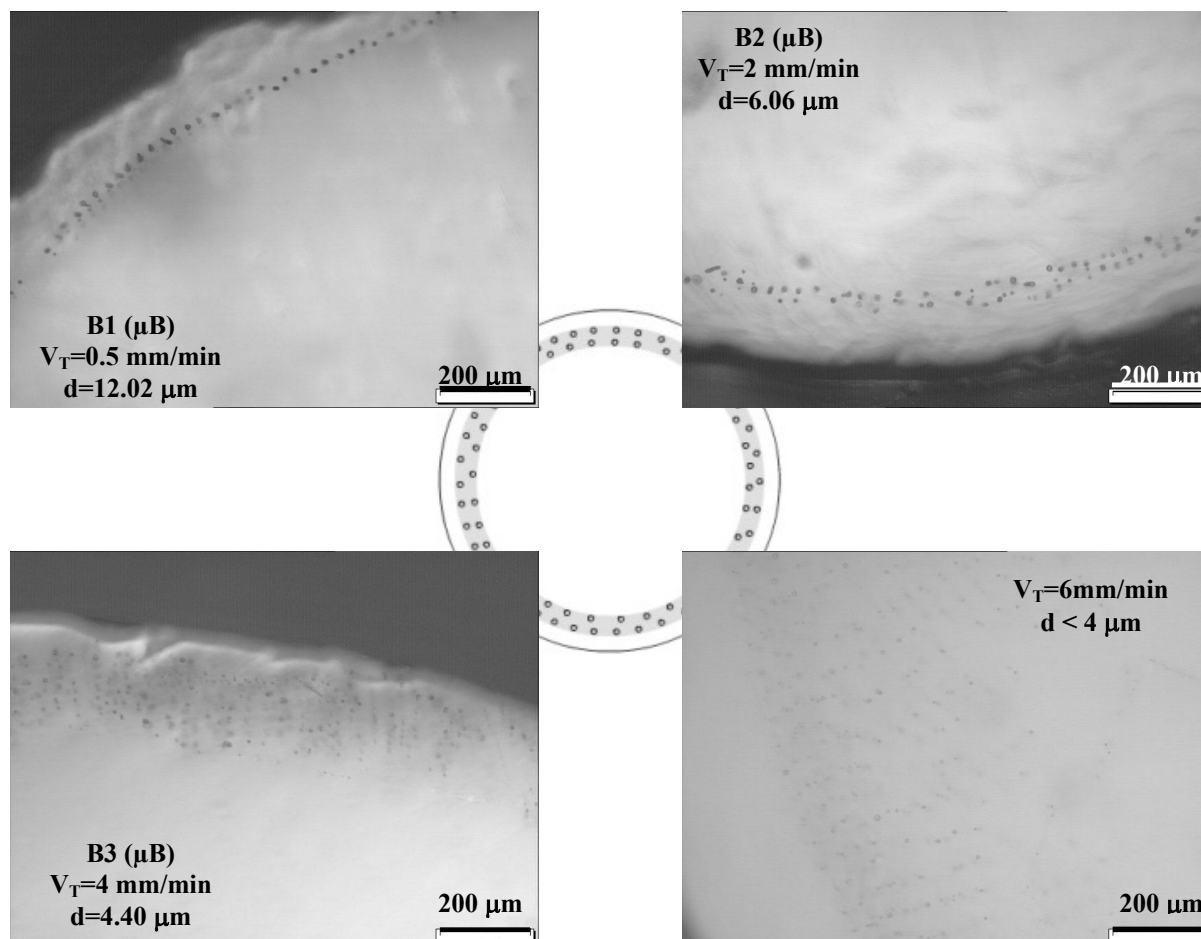


Fig. 3. 14. Influence de la vitesse de tirage sur le diamètre et sur la distribution de bulles de gaz pour les barreaux obtenus à partir d'une filière centrale.

L'épaisseur de la couronne formée par les bulles de gaz augmente avec la vitesse de tirage. L'élargissement de la couronne se fait autant vers l'intérieur du cristal que vers l'extérieur. Pour des vitesses de tirage élevées, les bulles de gaz peuvent se trouver partout dans le cristal. A des vitesses de tirage qui ne dépassent pas 1mm/min, il y a un seul rideau de bulles de gaz. Quand la vitesse de tirage augmente, plusieurs rideaux de bulles apparaissent et le diamètre des bulles diminue (Fig. 3. 14).

La distribution des bulles de gaz en fonction de la vitesse de tirage pour les barreaux obtenus à partir d'une filière annulaire est montrée dans la Fig. 3. 15.

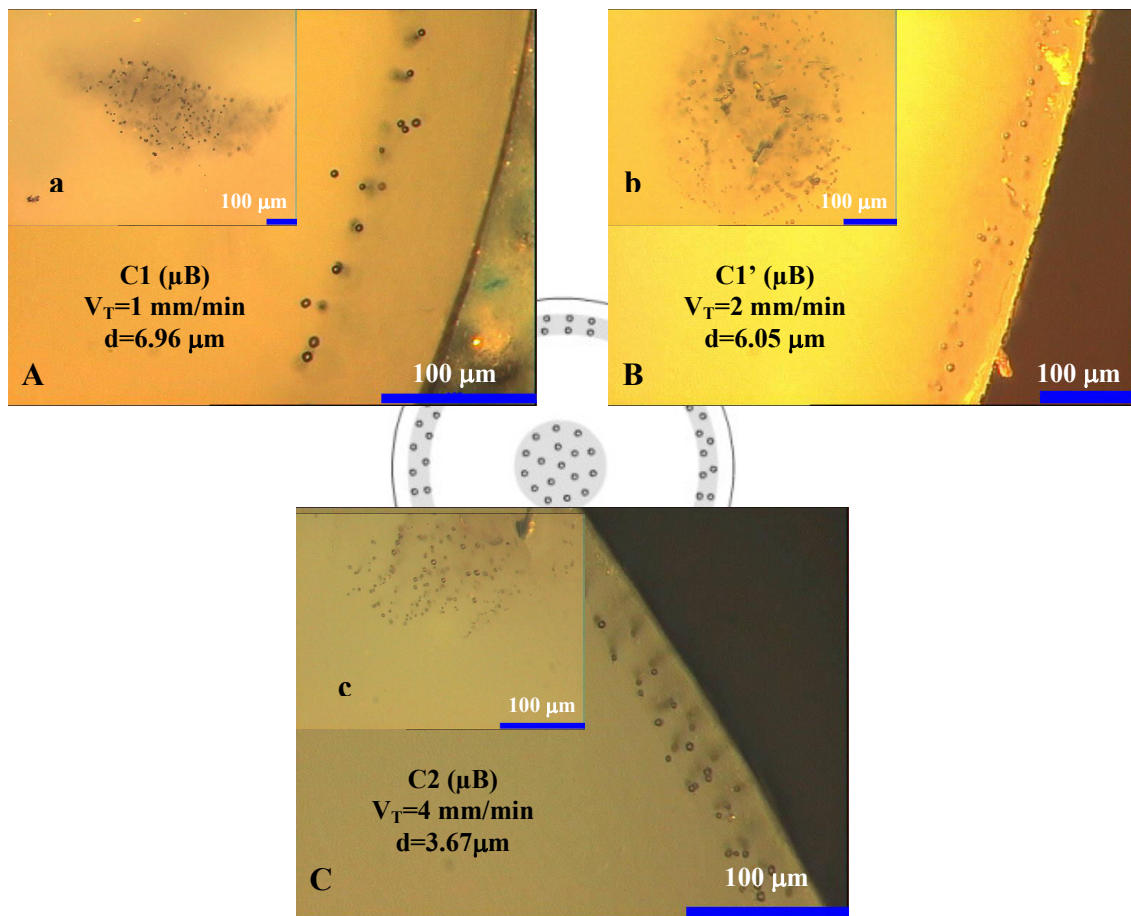


Fig. 3. 15. Influence de la vitesse de tirage sur le diamètre et sur la distribution de bulles de gaz pour les barreaux obtenus à partir d'une filière annulaire. Les inserts a, b et c correspondent au milieu de la section transversale du cristal.

En ce qui concerne les bulles qui se trouvent en périphérie du cristal obtenu à partir d'une filière annulaire, elles forment un rideau comme dans les cas précédents. En plus, il apparaît une nouvelle région située dans le centre du cristal qui présente des bulles de gaz. Le diamètre des bulles de gaz dans cette région est le même que dans le rideau extérieur.

Comme avant, pour des vitesses de tirage faibles ($V_T < 1 \text{ mm/min}$), il y a un seul rideau de bulles à la périphérie du cristal et, dans le centre du cristal, la densité de bulles n'est pas grande. Si la vitesse de tirage augmente, les bulles de gaz se retrouvent à la périphérie du cristal, disposées en plusieurs fils et leur diamètre diminue avec l'augmentation de la vitesse de tirage. La densité de bulles de gaz dans le centre du cristal augmente aussi.

3. 4. 3. Bulles de gaz dans les cristaux dopés de saphir

Deux types de cristaux dopés ont été obtenus: des plaques (avec la machine de RSA) et des barreaux (avec la machine de l'UVT). Les caractéristiques de ces cristaux sont données dans le Tableau 3. 2.

En ce qui concerne la plaque de rubis (Cr^{3+} - 6000ppm; Ti^{3+} - 40 ppm), la distribution des bulles de gaz et du soluté ressemble en grande partie à la distribution de bulles de gaz dans les cristaux de saphir blanc. Il y a néanmoins une différence: l'apparition de bulles de gaz dans le centre du cristal. Le long du cristal, il y a plusieurs types de répartitions de bulles de gaz mais elles ne sont pas liées forcément à une région quelconque du cristal (début, milieu ou fin) (Fig. 3. 16). De plus, on ne peut pas exclure que certains objets observés ne soient pas des précipités de soluté.

Selon Nicoara - [00], la distribution du soluté montrée dans la Fig. 3. 16 b et c, est caractéristique du cas où l'interface de solidification a une structure cellulaire due à la déstabilisation provoquée par les accumulations de soluté au niveau de l'interface.

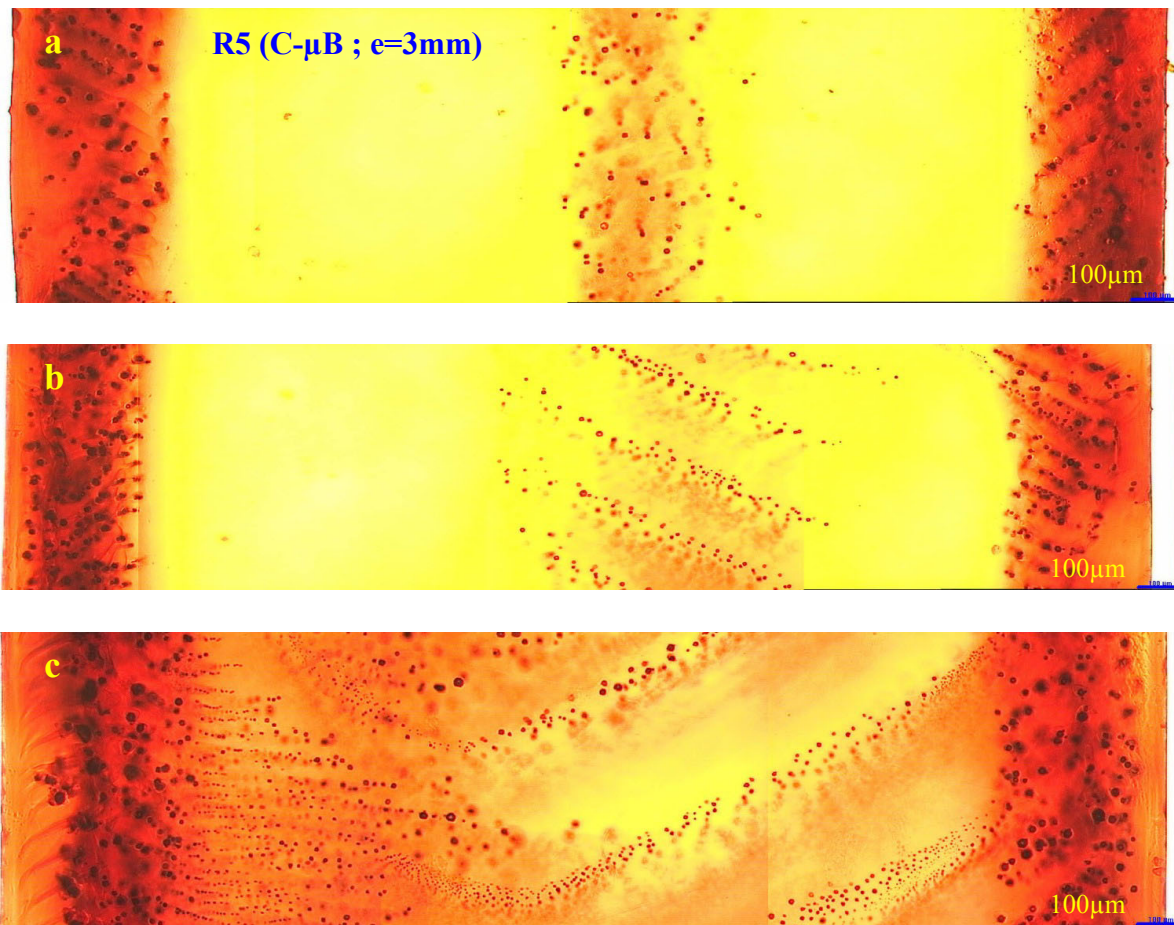


Fig. 3. 16. Répartition de bulles de gaz dans une plaque de rubis.

Si dans la matière première est ajouté un dopant (Ti^{3+} -450ppm, Fe^{3+} -3000ppm, V-100ppm), les barreaux obtenus présentent toujours des bulles de gaz et la densité de bulles de gaz est plus grande que dans le cas où le dopant n'est pas présent. Il est possible que, à côté des bulles de gaz, il y ait aussi des précipités solides. Les bulles de gaz sont réparties à la périphérie du cristal et dans le centre de celui-ci (Fig. 3. 17 A-a et B-b). Rappelons que la filière est annulaire.

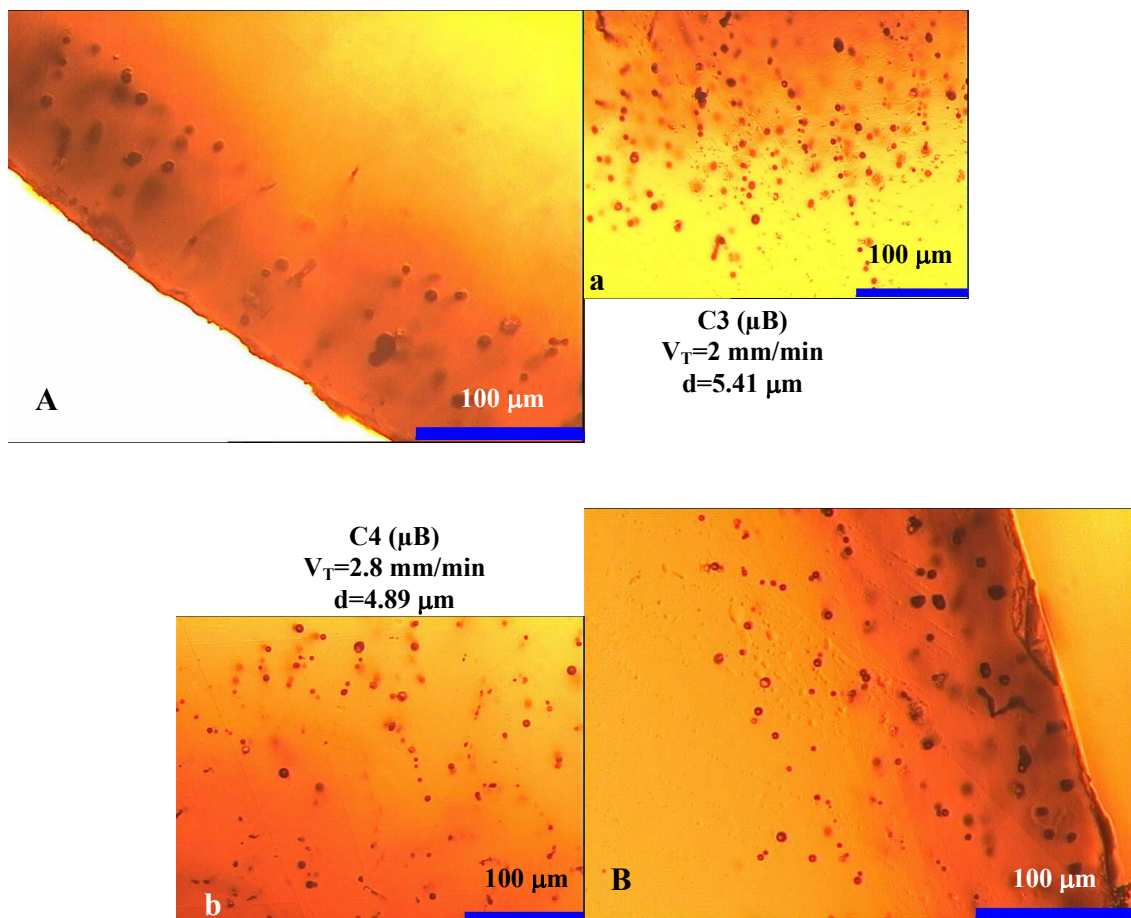


Fig. 3. 17. Influence de la vitesse de tirage sur le diamètre et sur la distribution de bulles de gaz pour les barreaux dopés obtenus à partir d'une filière annulaire. A, B – périphérie du cristal; a, b – centre du cristal.

3. 4. 4. Conclusion

La vitesse de tirage est très importante dans le processus de croissance, surtout du point de vue économique. Une vitesse de tirage élevée est désirable, mais l'augmentation de la vitesse de tirage amène un comportement de bulles de gaz qui est au détriment de la qualité des cristaux. Ainsi, si la vitesse de tirage augmente, la densité de bulles de gaz augmente aussi et leur diamètre diminue. Ce fait, observé initialement par Geguzin – [77], puis par Borodenko – [86a], est confirmé par nos observations expérimentales dans le cas de la filière centrale de même que dans le cas de la filière annulaire.

La couche de cristal adjacente au bord de celui-ci ne présente pas de bulles de gaz. En général, elles sont distribuées à une certaine distance du bord du cristal, distance qui varie en fonction de conditions de croissance et de la géométrie préformée.

Pour les plaques, l'épaisseur inutile dépend de l'épaisseur de la plaque. Ainsi, cette distance augmente si l'épaisseur de la plaque diminue. Dans le processus d'usinage des plaques de saphir après leur tirage au sein de la société Rubis SA – Jarrie, quelle que soit l'épaisseur de la plaque, l'épaisseur qui est éliminée par polissage est de l'ordre de 500 μ m. L'étude effectuée montre que cette épaisseur est beaucoup plus importante que l'épaisseur inutile, laquelle dépend de l'épaisseur préformée. Pour les plaques d'épaisseur de 3mm, l'épaisseur inutile est en dessous de 200 μ m et pour les plaques d'épaisseur de 2.5mm l'épaisseur inutile est de 240 μ m. Dans ce cas, une réduction de plus de 100% de la matière enlevée de la périphérie du cristal est envisageable, avec un gain conséquent de temps de polissage.

3. 5. Analyse quantitative des résultats expérimentaux

3. 5. 1. Définitions et calcul des paramètres quantitatifs

Après ces remarques qualitatives, nous nous proposons de faire dans ce paragraphe une étude visant à quantifier la dimension et la taille des bulles de gaz et la quantité du gaz qui est incorporée, sous forme de bulles de gaz, dans les cristaux. Cette étude a été faite sur toutes les valeurs présentées dans l'Annexe 3_2.

Les observations qualitatives ont montré que, en fonction de la vitesse de tirage, les bulles de gaz sont réparties dans un ou plusieurs rideaux sur l'épaisseur du cristal. Pour les plaques, les bulles de gaz sont réparties en deux rideaux, un de chaque côté du cristal (Fig. 3. 6). Dans ce cas, il est facile de quantifier le nombre de bulles et la quantité de gaz par unité de volume de cristal car, pour un échantillon, on a accès au nombre de bulles de gaz tant dans la section transversale que sur la longueur. En ce qui concerne les barreaux, la situation est différente car les bulles sont réparties en plusieurs rideaux à l'intérieur du cristal.

Par définition, la densité surfacique N_l de bulles de gaz est le nombre de bulles de gaz qui se trouvent dans un volume représentatif de l'échantillon qui a une surface de 15.9mm^2 (la surface transversale d'un barreau) et une épaisseur égale à la profondeur du champ, laquelle est inconnue mais égale pour tous les échantillons.

Pour que les résultats soient comparables pour les barreaux et pour les plaques, la densité surfacique a été calculée sur toute la section transversale pour les barreaux et sur une surface représentative égale à la surface transversale du barreau pour les plaques (15.9mm^2). La Fig. 3. 18 montre la surface pour laquelle a été calculée la densité surfacique pour les barreaux et pour les plaques.

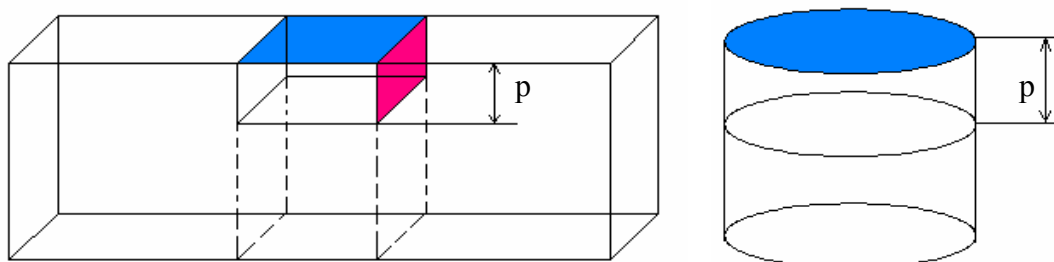


Fig. 3. 18. Surface ayant servi au calcul de la densité surfacique de bulles de gaz, pour les plaques (a) et pour les barreaux (b). L'aire de cette surface est 15.9mm^2 , l'épaisseur p est la profondeur du champ, inconnue mais égale pour tous les échantillons.

Parce que le nombre de bulles de gaz sur une surface de 15.9mm^2 est très grand (>1000 bulles) et qu'on ne dispose pas d'un logiciel qui permette la mesure automatique du nombre de bulles et de leur diamètre, les bulles de gaz ont été comptées et leur diamètre mesuré sur une partie seulement de la section transversale et le résultat a été généralisé à toute la surface. Le déroulement de la mesure est (Fig. 3. 19):

- Acquisition d'une image qui doit contenir le bord du cristal sur lequel on mesure la distance AB.

- L'angle qui correspond au secteur analysé est donné par:

$$\alpha = 2 \operatorname{arctg} \frac{|AB|}{2r}$$

où r est le rayon du barreau ($r=2250\mu\text{m}$).

- Le rapport $\alpha/360^\circ$ va nous donner le pourcentage de la surface pour lequel nous avons fait les mesures.
- Le résultat est généralisé pour toute la surface de l'échantillon (360° et 15.9mm^2).

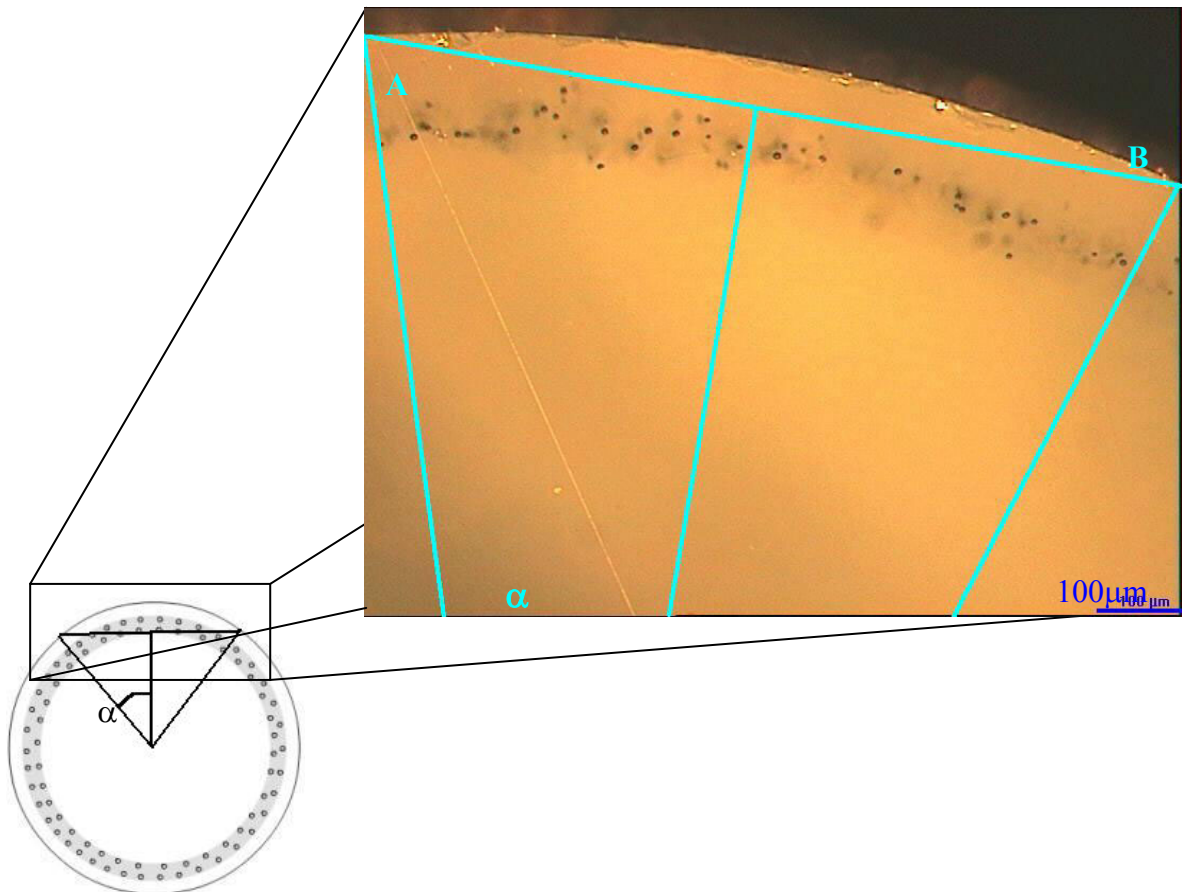


Fig. 3. 19. Surface représentative de l'échantillon ayant servi pour les mesures de diamètre des bulles de gaz.

La densité volumique N_2 qui représente le nombre de bulles de gaz par mm^3 de cristal, a pu être mesurée seulement pour les plaques obtenues à RSA. Le volume ayant servi pour déterminer la densité volumique est marqué dans la Fig. 3. 20 et il est égal à 1mm^3 .

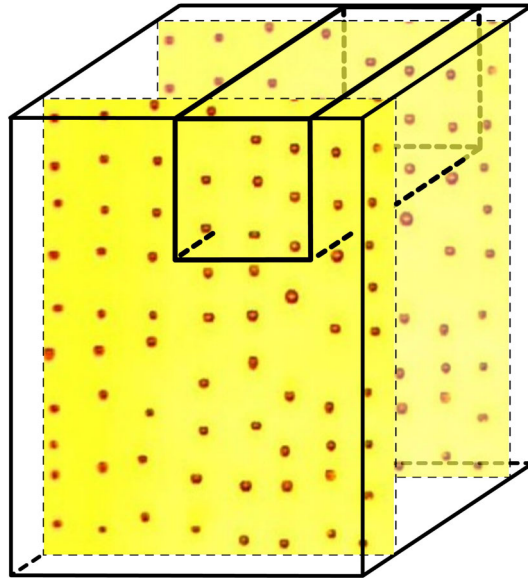


Fig. 3. 20. Volume du cristal dans lequel a été calculée la densité volumique de bulles des gaz,
 $V=1\text{mm}^3$.

Le nombre de moles de gaz dans une bulle est calculé à partir de l'équation des gaz parfaits:

$$pV = nRT \quad (3. 1)$$

où :

p – pression du gaz dans la bulle;

V – volume de la bulle;

n - nombre de moles de gaz dans la bulle;

R – constante, $R=8.31\text{J/mol K}$;

T – température de fusion.

La pression dans la bulle de gaz, à l'équilibre est (voir Chapitre 6):

$$p = \frac{2 \cdot \sigma}{r}, \quad (3.2)$$

où :

σ – tension de surface;

r – rayon de la bulle.

Tenant compte des formules marquées ci-dessus, la densité surfacique de moles de gaz dans une section de cristal de 15.9mm^2 est:

$$n_1 = N_1 \cdot \left(\frac{8\pi}{3R}\right) \cdot \left(\frac{\sigma}{T}\right) \cdot r^2 \quad (3.3)$$

Le nombre de moles n_2 de gaz dans un volume de 1mm^3 de cristal (qu'il ne sera possible de calculer que pour les plaques RSA) est:

$$n_2 = N_2 \cdot \left(\frac{8\pi}{3R}\right) \cdot \left(\frac{\sigma}{T}\right) \cdot r^2 \quad (3.4)$$

Pour analyser les données, une analyse statistique a été effectuée au seuil de confiance de 95%.

Ainsi, le diamètre des bulles de gaz, pour une mesure donnée, sera:

$$d = \bar{d} \pm t_{\alpha/2} \cdot \frac{S'}{\sqrt{n}} \quad (3.5)$$

où :

d – diamètre de la bulle de gaz;

\bar{d} - diamètre moyen des bulles de gaz;

$t_{\alpha/2}$ - paramètre de la loi de Student Fischer ($t=1.96$);

S' - écart type;

n - nombre de bulles ayant été mesurées.

Le diamètre d'une bulle de gaz a été mesuré à l'aide du logiciel OMNIMET, fournie par la société Buehler, et l'image suivante montre une telle mesure pour deux objectifs du microscope.

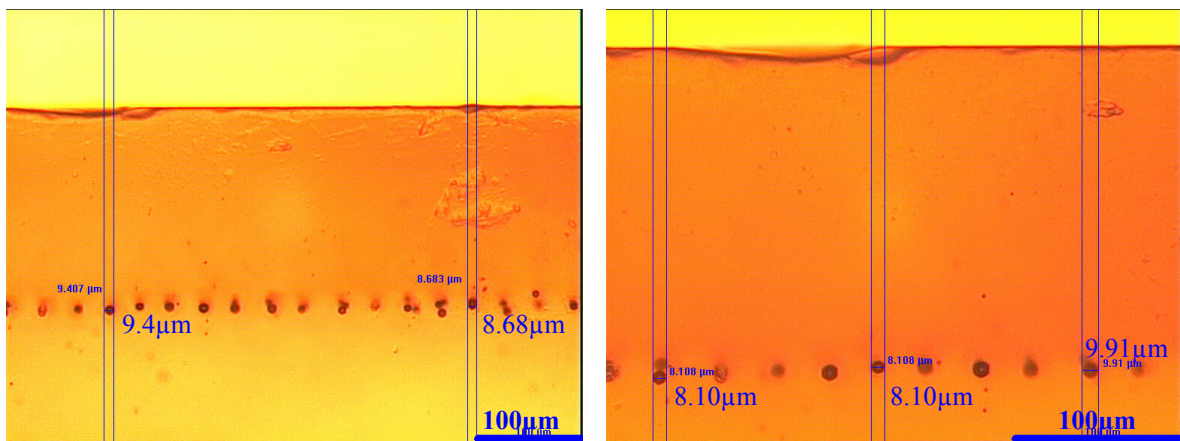


Fig. 3. 21. Mesure du diamètre des bulles de gaz présentes dans le saphir préformé.

3. 5. 2. Influence de la matière première sur la taille des bulles et sur le nombre de moles de gaz

Les plaques RSA sont obtenues à partir de deux types de matière première: des craquelés provenant des boules Verneuil et un mélange de craquelés et de microbilles d'alumine. Les microbilles sont des particules sphériques d'alumine, qui sont produites par la société Le Rubis SA avec des dimensions différentes [www.rubisrsa.com]. Les données concernant le nombre de moles de gaz, dans trois positions distinctes du cristal (début, milieu et fin du cristal) se retrouvent dans l'Annexe 3_2. Le résultat d'un test d'égalité des

espérances mathématiques montre que la matière première n'a pas d'influence sur la quantité de gaz qui se trouve dans les plaques de saphir. La valeur moyenne du nombre de moles de gaz dans les plaques est de $7 \cdot 10^{-16}$ moles dans un volume de 1mm^3 de cristal. Les quatre plaques pour lesquelles a été faite l'analyse sont obtenues à la même vitesse de tirage. Deux d'entre elles sont sorties de la même filière (elles ont les mêmes dimensions) et les deux autres sont moins épaisses (2.5mm, 1.3mm par rapport à 3mm).

Un autre test d'analyse d'égalité des espérances mathématiques, cette fois fait sur les diamètres de bulles de gaz (en fonction de la position de la mesure sur la longueur du cristal) montre que la matière première n'a pas d'effet sur le diamètre des bulles de gaz ($F=0.83 < F_{crit}=2.77$). Le diamètre moyen des bulles dans la plaque d'épaisseur de 3mm obtenue à partir de craquelés est de $7.16 \mu\text{m}$ et le diamètre des bulles de gaz dans la plaque de même épaisseur mais obtenue à partir d'un mélange de craquelés et microbilles est de $7.03 \mu\text{m}$.

3. 5. 3. *Quantité de gaz dans les cristaux*

La densité surfacique de moles de gaz a été calculée (équation 3. 3) pour tous les échantillons étudiés. Tout d'abord, nous avons vérifié que la position de l'échantillon sur la longueur du cristal n'influence pas la quantité de gaz qui se trouve dans le cristal. L'analyse de variance effectuée sur un nombre de 21 échantillons provenant du début, du milieu et de la fin des cristaux, montre que la position de l'échantillon n'a aucun effet sur la densité surfacique des moles de gaz ($F=0.07 < F_{crit}=3.31$). C'est un résultat important car les phénomènes liés aux bulles de gaz peuvent ainsi être considérés comme stationnaires.

Il est intéressant de savoir si la machine de croissance et les paramètres de tirage influencent la quantité de gaz incorporée dans le cristal. On bénéficie du fait que trois machines de tirage ont été utilisées pour cette étude.

Une analyse de variance faite pour prendre en compte les trois machines donne un résultat ($F=3.17 < F_{crit}=4.73$) qui montre que le nombre de moles de gaz dans le saphir préformé n'est pas influencé par la machine de croissance pas plus que par l'atmosphère de

croissance (vide ou argon) ou les modes opératoires. La valeur moyenne du nombre de moles de gaz (\bar{n}_1) est 10^{-15} moles/15.9mm².

La quantité de gaz répartie sous forme de bulles de gaz dans un volume de 1mm³ de cristal a été calculée pour les quatre plaques RSA (Fig. 3. 20). L'analyse de variance effectuée montre que la position sur la longueur du cristal n'a pas d'influence sur le nombre de moles de gaz qui se trouve dans un volume de 1mm³ de cristal. Cette quantité, n_2 , est la même dans toutes les plaques ($n_2=7*10^{-16}$ moles) donc indépendante de l'épaisseur de la géométrie des plaques. Par conséquent, elle est également identique dans les barreaux CEA et UVT.

Il y a plus de gaz dans le barreau obtenu au CEA pour une vitesse de tirage de 0.5mm/min que dans les autres échantillons (Fig. 3. 22). Un test de valeurs aberrantes montre que ce résultat peut être négligé. Cependant nous avons tenu compte dans les statistiques car il n'est pas certain que la distribution soit gaussienne.

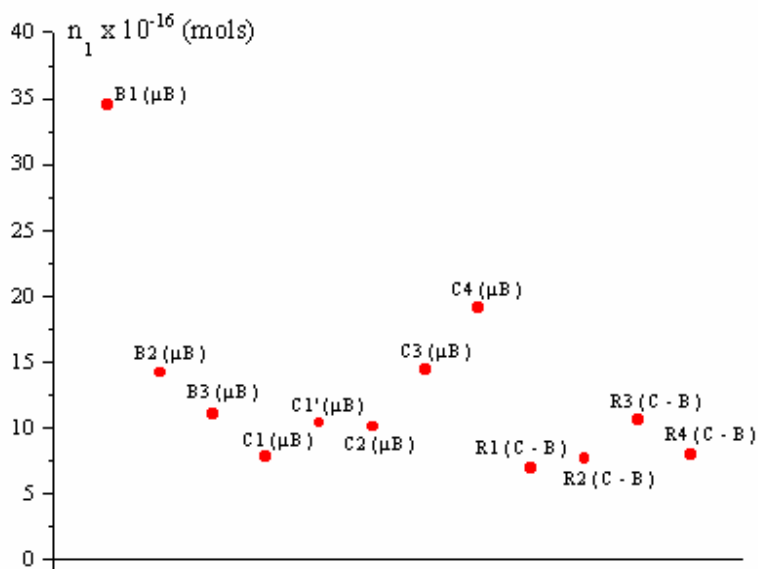


Fig. 3. 22. Nombre de moles de gaz (n_1) pour les cristaux étudiés.

3. 5. 4. Influence des paramètres de tirage sur la dimension des bulles de gaz

Avant de quantifier cette influence, nous allons vérifier si la machine de croissance peut influencer le diamètre de bulles de gaz. L'analyse de variance qui a été faite donne la réponse ($F=0.15 < F_{crit}=3.40$). La machine de tirage, pas plus que l'atmosphère de croissance, n'ont d'influence sur le diamètre des bulles de gaz.

Dans ce chapitre, paragraphe 3. 4. 2, nous avons vu que, pour une configuration de croissance donnée, le seul paramètre qui influence sur la dimension des bulles de gaz est la vitesse de tirage.

Afin de trouver une loi qui donne la variation du rayon des bulles en fonction de la vitesse de tirage, on représente les données expérimentales en coordonnées logarithmiques, ce qui nous permet de trouver l'équation $V=V(r)$ (Fig. 3. 23).

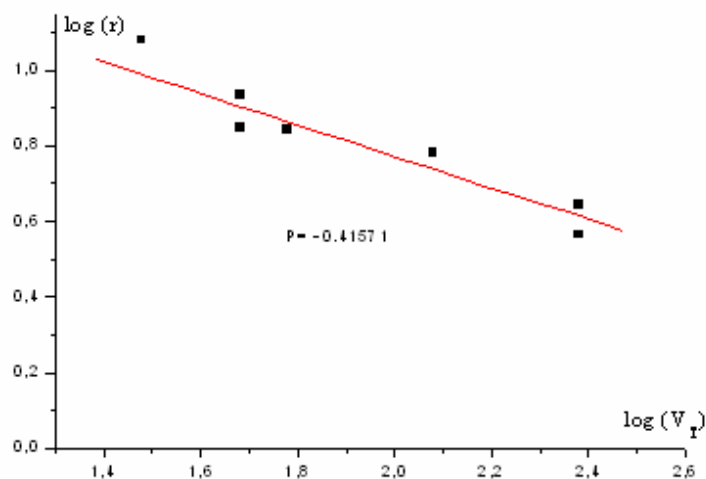


Fig. 3. 23. Représentation de la variation du rayon des bulles de gaz en fonction de la vitesse de tirage, en échelle logarithmique.

La variation de la vitesse en fonction du rayon des bulles de gaz est:

$$V = A \cdot r^{-2.41} \quad (3. 6)$$

où A est une constante.

La Fig. 3. 24 montre l'influence de la vitesse de tirage sur la dimension des bulles de gaz. Le rayon diminue quand la vitesse de tirage augmente. La courbe représentée est celle correspondant à l'équation 3. 6. Le coefficient A est égal à 18.

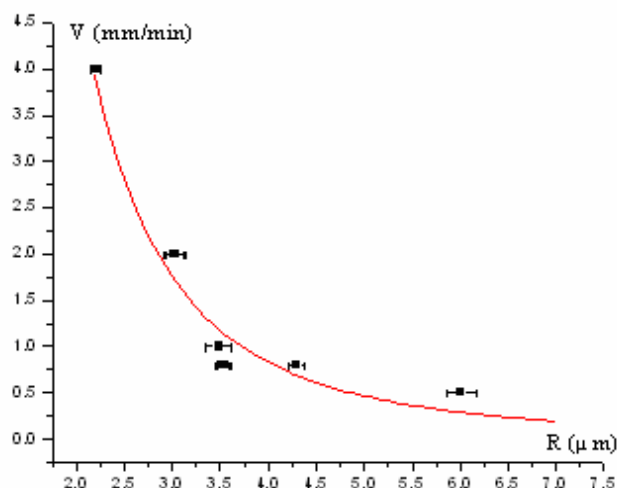


Fig. 3. 24. Variation du rayon des bulles de gaz en fonction de la vitesse de tirage. En rouge est représentée l'équation 3. 6.

3. 5. 5. Influence du dopant sur la quantité de gaz incorporé

Le test d'égalité des espérances mathématiques montre que le nombre de moles de gaz est influencé par la présence du dopant ($F=3.6 > F_{crit}=2.35$). Il y a plus de bulles incorporées en présence du dopant.

3. 6. Conclusion

L'exploitation des données expérimentales à l'aide de calculs statistiques nous a permis d'arriver à des résultats qui ont éclairci l'image concernant l'origine, la taille et la quantité des bulles de gaz qui se trouvent dans le saphir préformé.

Ainsi, il apparaît que la densité surfacique de gaz dans les cristaux n'est pas influencée par:

- la machine de tirage;
- l'atmosphère de croissance;
- la matière première utilisée;
- la position de l'échantillon sur la longueur du cristal;
- la forme du cristal;
- les conditions de tirage (en particulier la vitesse).

D'une part, le phénomène d'incorporation des bulles de gaz est un phénomène qui se déroule pendant tout le processus de croissance, de manière pratiquement stationnaire. D'autre part, l'analyse montre que les cristaux présentent toujours la même quantité de gaz inclus dans les bulles. Une hypothèse serait que dans tous les cas, on a atteint la limite de solubilité du gaz dans le liquide, qui dépend peu des différents paramètres de tirage.

La variation de la vitesse de tirage est en corrélation avec la dimension des bulles de gaz. Une augmentation de la vitesse de tirage amène une diminution du diamètre des bulles et une augmentation correspondante de la densité surfacique et volumique des bulles de sorte que le nombre de moles de gaz dans le cristal reste constante.

Chapitre 4. Etude des gaz produits pendant le processus de croissance du saphir préformé

4. 1. Introduction

L'analyse statistique effectuée dans le chapitre précédent nous a montré que la matière première n'a pas d'effet sur la quantité de gaz dans les cristaux de saphir, ce qui revient à dire que les gaz contenus dans la matière première n'ont pas d'effet non plus sur les bulles de gaz. Dans ce cas, on s'attend à ce que les gaz contenus dans les bulles proviennent surtout des réactions chimiques qui ont lieu dans l'enceinte de croissance: la réaction de l'alumine fondue avec le creuset (en molybdène ou en tungstène), la vaporisation de l'alumine, la réaction des gaz formés avec les composantes en graphite. Ce sont ces effets qui seront étudiés dans ce chapitre.

A l'aide du logiciel Gemini2, un code de calcul d'équilibre complexe qui minimise l'enthalpie libre, et d'une base de données thermodynamique simplifiée (BANKOO de Thermodata), des calculs ont été faits pour trouver les gaz qui se forment dans l'enceinte de croissance prenant en compte les interactions entre les différents composants du four à des températures différentes.

Trois composants ont été pris en compte pour le calcul thermodynamique: la charge (l'alumine – Al_2O_3), le matériau du creuset (molybdène – Mo le plus souvent) et tous les autres composants en graphite (C), tels le suscepteur, les écrans, etc.

Une méthode simplifiée de calcul a été utilisée pour prendre en compte l'absence de contact physique entre la charge en alumine et son creuset en molybdène et les composants en graphite.

Le but de ce chapitre est de mieux comprendre les conséquences de la vaporisation de l'alumine fondue, mais aussi de l'interaction des gaz qui se forment après vaporisation avec

les composants en graphite ou en molybdène de l'installation de croissance. Le but est aussi d'essayer de trouver des solutions pour empêcher la formation des gaz qui sont susceptibles d'être incorporés dans les cristaux de saphir. Des calculs ont été faits pour évaluer l'influence du creuset sur la nature et les quantités des gaz dans l'enceinte de croissance. Une comparaison de ces résultats avec d'autres calculs [Kulikov - 69], [Satunkin - 76] ainsi qu'avec des mesures effectuées par spectrométrie de masse par nous-mêmes ou par d'autres auteurs [Borodin – 85a], [Drowart - 60] a, enfin, été réalisée.

4. 2. Principales hypothèses des calculs thermodynamiques

La méthode utilisée consiste dans la minimisation de l'énergie totale Gibbs d'un système qui se trouve dans des conditions constantes de pression ou de volume. La méthode de minimisation est basée sur une technique générale d'optimisation qui a été appliquée aux problèmes d'équilibre chimique.

Le calcul fait avec Gemini2 donne les pressions partielles des espèces gazeuses principales qui se forment dans l'enceinte de croissance en fonction des données initiales, telles le nombre initial de moles de chaque composant, le volume de l'enceinte si le calcul est isochore ou bien la pression dans l'enceinte si le calcul est isobare. Un balayage en température permet de voir l'évolution des espèces principales dans le domaine des températures qui correspondent aux conditions de travail.

Les calculs ont été réalisés pour des températures supérieures à la température de fusion du saphir (2050°C soit 2323K).

Les cristaux obtenus pour cette étude ont été le résultat de deux types d'expériences de croissance cristalline: sous l'atmosphère inerte d'Ar, à un volume constant sans balayage ($p_{Ar}=1.1\text{atm}$) et sous vide secondaire ($p=10^{-6}-10^{-7}\text{atm}$). Les calculs montrent que les valeurs des pressions partielles ne diffèrent pas dans les deux configurations, ce qui est cohérent avec la similitude des expériences sous vide ou en atmosphère d'argon décrites dans le chapitre précédent.

La base de données utilisée est BANKOO fournie par Thermodata. Un tableau de données thermodynamiques ainsi que les références se trouvent dans l'Annexe 4_1. Cette base de données simplifiée ne contient pas les solutions solides ou liquides.

Les différents calculs tiennent compte des données expérimentales concernant les températures minimales et maximales du creuset et des écrans, de l'atmosphère dans l'enceinte de croissance et du volume de l'enceinte [Théodore - 98] (Tableau 4. 1).

Tableau 4. 1: Domaine des températures de travail.

Composant	Température (K)	
	Min	Max.
Creuset	2320	2400
Suscepteur	2400	2600

Le volume de l'enceinte de croissance pour laquelle ont été faits les calculs est de 268 litres (le volume correspondant à l'enceinte de la machine du CEA – Tableau 3. 1).

Pour maximiser les effets de la température, les calculs ont été faits aux températures maximales autant pour le creuset (2400K) que pour le suscepteur (2600K).

Pour tenir compte de l'effet du graphite sur la charge alors qu'il n'y a pas de contact direct (paragraphe 4. 4), une méthode de calcul est proposée ([Brellier - 00]), qui consiste à faire réagir successivement le gaz résultant de la vaporisation de l'alumine fondue, en contact ou non avec le creuset, et le graphite (Fig. 4. 1). Après la vaporisation de l'alumine fondue, en contact ou non avec le creuset, il résulte un gaz A_1 , qui va réagir avec le graphite (Fig. 4. 1a et b). De cette réaction il résulte un gaz B_1 , qui ensuite va réagir avec la charge d'alumine pour donner le gaz A_2 (Fig. 4. 1c et d), etc. Le gaz A_i est considéré à la température de 2400K (qui correspond à la valeur expérimentale maximale au niveau du creuset) et le gaz B_i est considéré à la température de 2600K (qui correspond à la valeur expérimentale maximale au niveau du suscepteur en graphite).

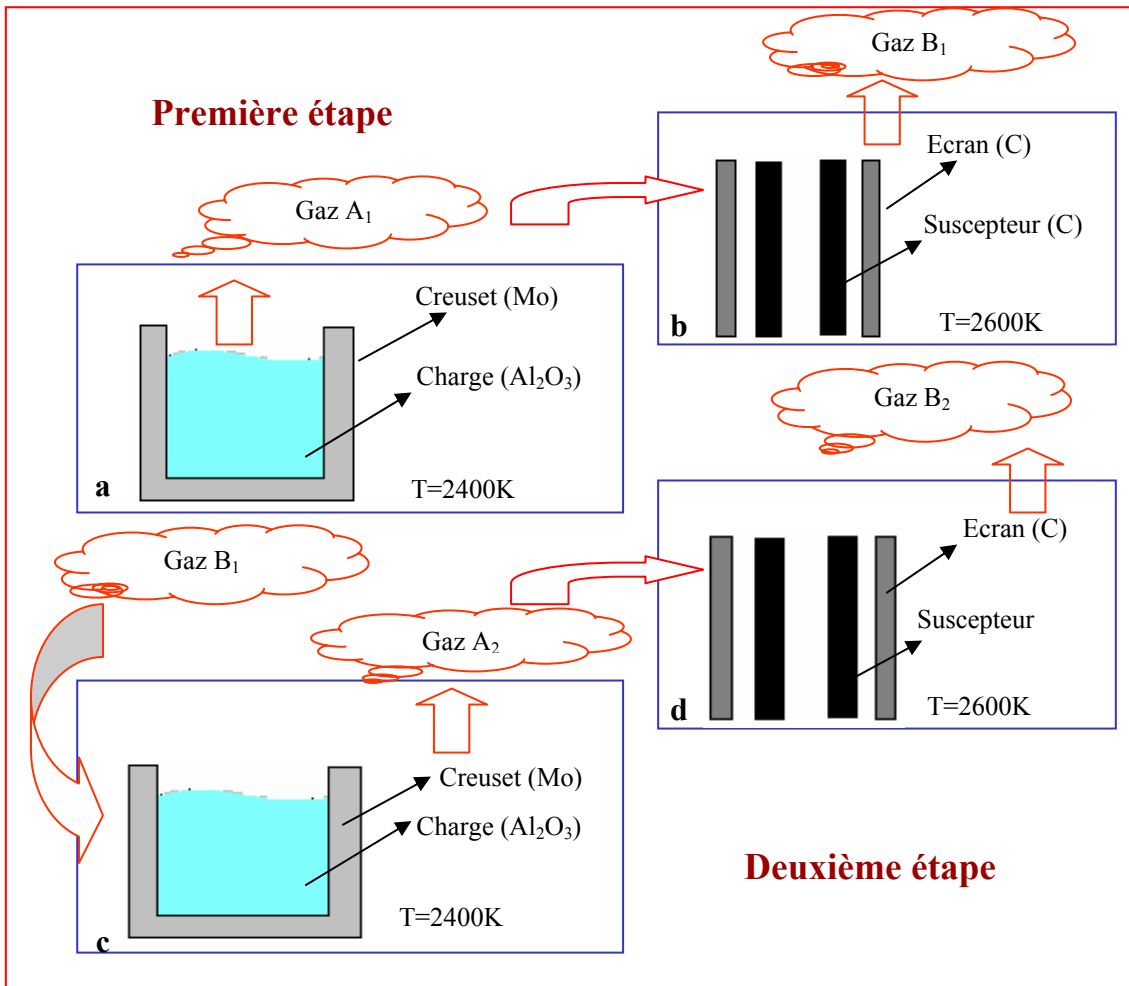


Fig. 4. 1. Schéma des réactions chimiques successives prises en compte pour les calculs thermodynamiques. 8 étapes ont été calculées.

Concrètement, pour faire « réagir » le gaz A_i avec le graphite (ou le gaz B_i avec la charge d'alumine), le nombre de moles des espèces gazeuses de A_i (ou de B_i) a été extrait (du fichier Gemini2 – voir Annexe Nr. 4_2) et rajouté aux moles du graphite (ou de la charge) pour constituer les données d'entrées initiales de l'interaction du gaz A_i (ou gaz B_i) avec le graphite (ou la charge).

4. 3. Effet du creuset

Il y a plusieurs matériaux qui sont envisageables pour réaliser le creuset et la filière nécessaires au processus du préformage: le molybdène (Mo), le tungstène (W), le rhénium (Re) et l'iridium (Ir). Pour des raisons économiques et pour la facilité de l'usinage, le matériau le plus employé est le Mo. Dans ce paragraphe, nous avons étudié l'influence de deux matériaux (W et Mo) sur la formation des espèces gazeuses dans l'enceinte de croissance.

4. 3. 1. Vaporisation de l'alumine fondue

Dans un premier temps, nous avons analysé la vaporisation de l'alumine seule. Pour cette étude, les espèces principales des gaz qui se forment dans l'enceinte de croissance ont été déterminées ainsi que leurs pressions partielles (en fonction de la température).

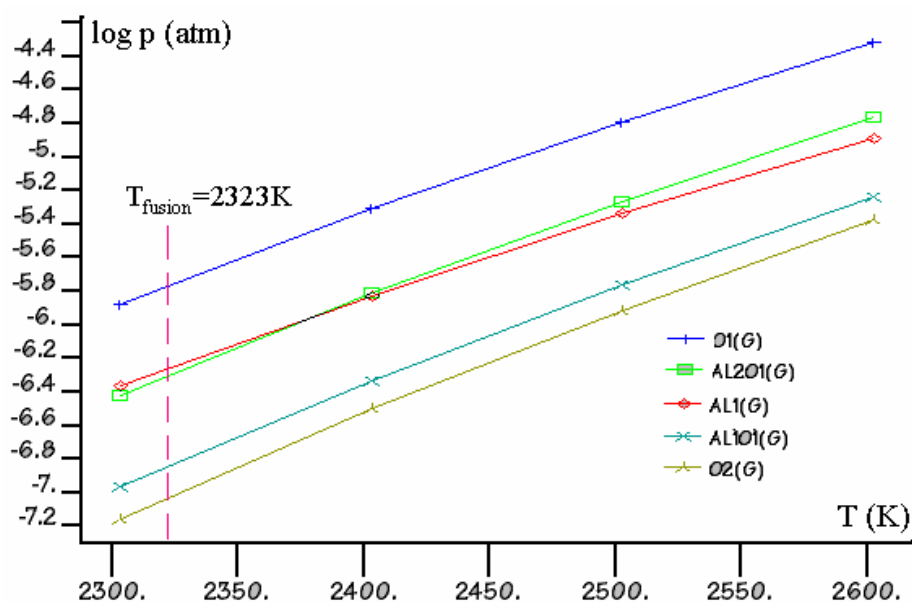


Fig. 4. 2. Pression partielle des espèces gazeuses principales en fonction de la température pour la vaporisation de l'alumine fondue.

Dans ce cas les espèces gazeuses principales sont: O, Al₂O, Al.

La principale réaction chimique est:

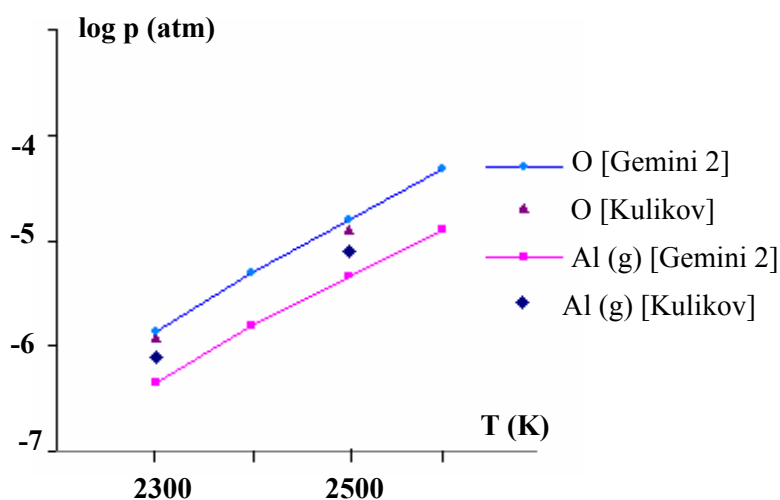
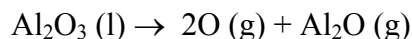


Fig. 4. 3. Les pressions partielles pour Al et O selon les deux types de calculs - Gemini2 et [Kulikov - 69].

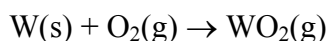
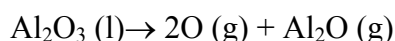
Ce type de calcul a été fait dans les années 60 par Kulikov – [69] et une comparaison entre les deux calculs est montrée dans la Fig. 4. 3. Les résultats prouvent que la nature des espèces principales obtenues dans les deux cas est différente (uniquement Al(g) et O(g) ont été obtenus par Kulikov – [69]). La base de données utilisée par cet auteur ne contenait pas l'espèce Al₂O(g).

La base de données utilisée par Gemini2 est une base fournie par Thermodata extraite de la base de données SGTE. Les valeurs des entropies et des enthalpies de formation proviennent des sources connues comme [Janaf - 1], [Janaf - 2], [Barin - 77] (voir Annexe 4_1). Néanmoins, il y a deux espèces pour lesquelles les valeurs fournies par Thermodata ne correspondent pas avec celles trouvées dans les sources mentionnées. Il s'agit de Al₂O(g) et de AlO(g), pour lesquelles les valeurs des enthalpies de formation sont plus faibles que les valeurs citées dans ces références, ces espèces étant plus stables dans la base Thermodata.

4. 3. 2. Réaction entre la charge en alumine (Al_2O_3) et le creuset en tungstène (W).

Même si le Mo est le matériau le plus souvent employé pour la réalisation du creuset et de la filière, il existe des cas où le W est aussi utilisé [Cockayne - 67], [O'Hara - 68], [Pollock - 72], [Musatov - 79], [Ivantsov - 94].

Les espèces gazeuses principales ainsi que leurs pressions partielles à différentes températures, pour la réaction entre le creuset en W et l'alumine fondue, sont données dans la figure suivante. Les espèces gazeuses principales sont: O, Al_2O , Al, WO_2 . Les principales réactions de vaporisation sont :



Les espèces gazeuses qui contiennent du W ne sont pas très importantes et par rapport au cas de l'alumine seule, les espèces principales ne changent pas. On a donc une influence faible du W sur les espèces gazeuses principales en équilibre.

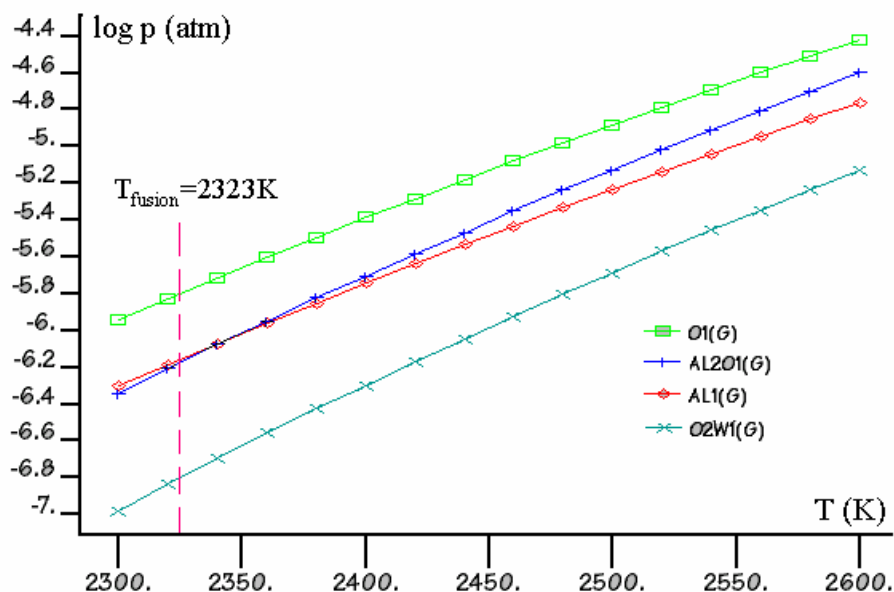


Fig. 4. 4. Pression partielle des espèces gazeuses principales en fonction de la température pour la vaporisation de l'alumine fondue en creuset de tungstène.

4. 3. 3. Réaction entre l'alumine (Al_2O_3) et le creuset en molybdène (Mo).

Le Mo est le matériau le plus souvent employé pour réaliser le creuset et la filière grâce à sa relative facilité d'usinage et à son coût raisonnable par rapport à d'autres matériaux.

Les espèces gazeuses principales ainsi que leurs pressions partielles à différentes températures, pour la réaction entre le creuset en Mo et l'alumine fondue sont données dans la Fig. 4. 5.

Les principales réactions de vaporisation sont:

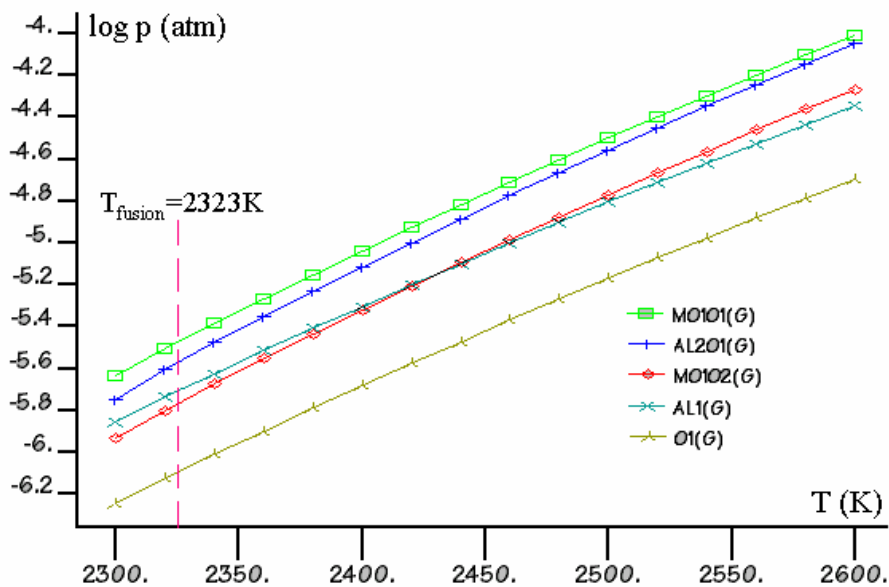
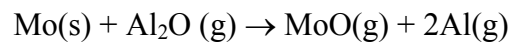
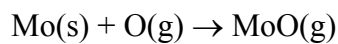


Fig. 4. 5. Pression partielle des espèces principales en fonction de la température pour la vaporisation de l'alumine fondue dans un creuset de molybdène.

Les espèces gazeuses principales sont: MoO, Al₂O, MoO₂, Al, O. Celles contenant du Mo sont très importantes, telles le MoO, MoO₂, ce qui montre une forte influence du matériau du creuset sur les espèces gazeuses principales en équilibre. La pression totale des gaz à 2400K dans le système (Al₂O₃ + Mo) est 4 fois plus grande que dans le système (Al₂O₃ + W) ou Al₂O₃ seul à la même température. La présence des espèces gazeuses qui contiennent du Mo à des pressions équivalentes à celles des espèces principales conduit à la conclusion que le Mo influence davantage que le W les gaz présents dans l'enceinte de croissance.

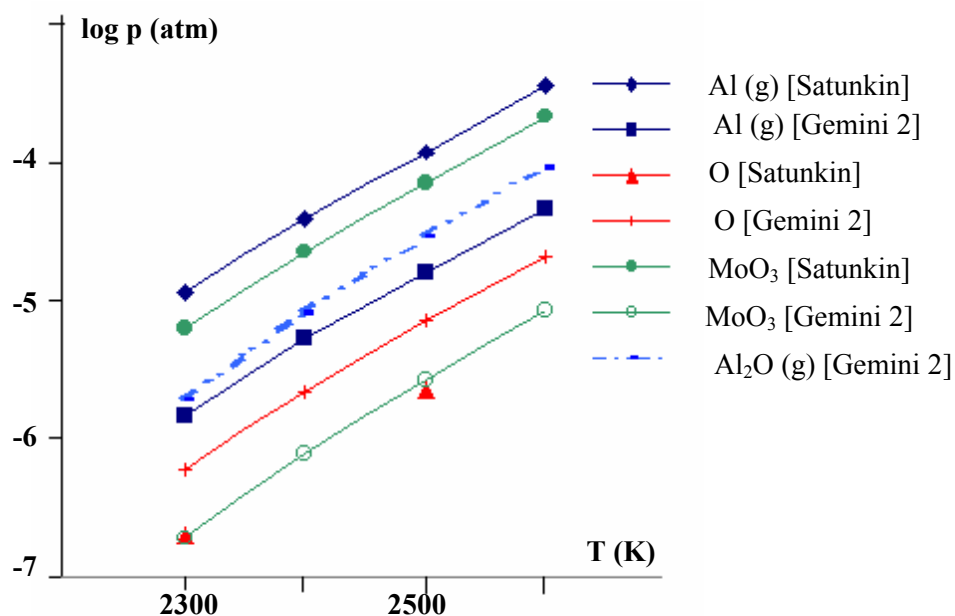


Fig. 4. 6. Pressions partielles pour les espèces principales selon les deux types de calculs - Gemini2 et [Satunkin - 76].

Satunkin – [76] a effectué des calculs thermodynamiques prenant en compte la réaction entre l'alumine fondue et le creuset en Mo. La comparaison entre ces résultats et ceux obtenus avec Gemini2 est présentée sur la Fig. 4. 6. Les espèces gazeuses principales selon Satunkin – [76] sont (par ordre décroissant): Al, MoO₃ et O, alors qu'avec Gemini2 c'est MoO, Al₂O, MoO₂, Al. La base de données qui a été utilisée par Satunkin – [76] contenait bien toutes les espèces mais leurs stabilités relatives sont différentes de celles de la

base Thermodata. Elle n'a pas permis de trouver d'autres oxydes comme MoO, MoO₂ ou Al₂O qui, dans le calcul effectué avec Gemini2, sont les espèces principales. Même si les espèces principales ne sont pas les mêmes, Satunkin – [76] trouve aussi un effet important du Mo sur l'ensemble du gaz dans l'enceinte de croissance.

Il est à noter que nous avons trouvé expérimentalement (MEB-EDS) des inclusions de Mo dans les cristaux élaborés par préformage (Fig. 4. 7).

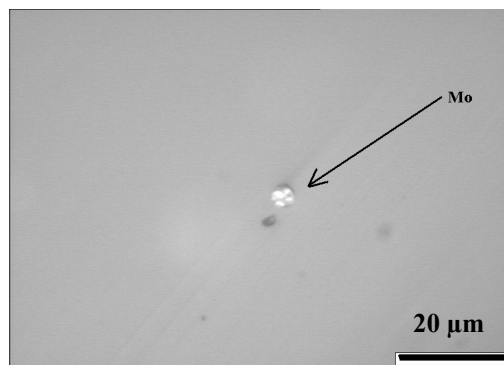


Fig. 4. 7. Inclusions de molybdène dans le cristal de saphir obtenu par préformage.

La conclusion principale qui résulte de ce paragraphe est que le Mo a une influence plus importante que le W sur les espèces gazeuses principales à l'équilibre, lors de la fusion de l'alumine dans un creuset. Il est à noter que ceci est incohérent avec les mesures [Drowart - 60] de pression de vapeurs de l'alumine en creuset de Mo et de W faites par spectrométrie de masse, pour en déduire l'enthalpie de formation des espèces gazeuses Al₂O(g), Al(g), etc. Cette incohérence provient en partie des différences d'enthalpie de l'espèce Al₂O(g) parmi les bases de données (Coach, [Satunkin - 76]) et les mesures par spectrométrie de masse. D'autre part, Drowart – [60] a montré que dans les mesures de spectrométrie de masse une partie de l'oxygène en équilibre avec l'alumine diffuse dans les parois du creuset en Mo, ce qui fausse la vaporisation congruente « apparente », c'est-à-dire, celle résultant de la seule observation du gaz. Drowart le signale, et propose d'ailleurs de ne retenir que les mesures faites en présence de W. Ce sont ces mesures qui ont été retenues parmi d'autres dans les tables Janaf (1961, 1985, 1998) et confirmées expérimentalement par la suite. Anisimov – [77] a analysé le contenu du cristal lorsque celui-ci a été obtenu dans un creuset de W et dans un creuset de

Mo. L'analyse montre que le W n'est jamais présent dans les cristaux, en revanche le Mo est présent.

4. 4. L'effet du graphite

Le traitement complet du problème demande de prendre en compte tous les composants qui se trouvent dans l'enceinte de croissance: la charge, le creuset et les éléments du chauffage. Dans un premier temps, l'effet du graphite sur la charge seule a été considéré, puis le creuset en Mo a été ajouté (le Mo a été choisi car avec la base de données utilisée, c'est lui qui a le plus d'effet sur les espèces principales de la phase gazeuse (voir le paragraphe 4. 3. 3.)).

Pour tenir compte du fait que le graphite n'est pas au contact de l'alumine et du creuset, la méthode itérative présentée au paragraphe 4. 2 a été utilisée. Avant d'aborder cette itération (paragraphe 4. 4. 2) nous allons d'abord analysé chacun des gaz (A - charge/creuset et B - graphite) au paragraphe 4. 4. 1.

4. 4. 1. Effet de la température sur les espèces principales du gaz

En fonction du type de cristal préformé (ruban, barreau, tube, dôme, disque) la distribution de température dans l'enceinte de croissance est différente pour la même installation de croissance [Théodore - 98], mais elle diffère aussi d'une installation à l'autre en fonction du type de chauffage (inductif, résistif) et d'autres paramètres techniques. Une analyse de l'effet de la température sur les espèces principales qui forment les gaz A et B est importante et est présentée ci dessous.

4. 4. 1. 1. Le gaz B₁: en équilibre avec le graphite

Le gaz étudié est celui qui correspond à la première itération (le gaz B₁) selon la méthode décrite dans le paragraphe 4. 2. Ce gaz « voit » donc le C pour la 1^{ère} fois après le

contact avec l'alumine. Un balayage en température a été fait dans l'intervalle de 2300K à 2600K, le pas étant de 20K.

Les espèces gazeuses principales sont données avec leurs pressions partielles – à 2300K et en pourcentage dans le tableau 4. 2:

Tableau 4. 2: Espèces gazeuses principales avec leurs pressions partielles en fonction de la température pour le gaz B₁ (en équilibre avec le graphite).

Espèce du gaz	Pression partielle à 2300K	Pourcentage (%) = $\frac{p_i}{\sum p_i}$			
		2320K	2400K	2500K	2600K
CO(G)	3,04E-05	59,95	59,79	59,16	56,74
Al(G)	2,02E-05	39,96	39,85	39,43	37,81
C ₃ (G)	1,98E-08	0,05	0,20	0,92	3,60

Température		2320K	2400K	2500K	2600K
Pression totale (atm)		5,11E-05	5,30E-05	5,58E-05	6,05E-05

On notera que cette fois, il y a un produit solide résultant de la réaction du gaz B₂ avec le C: c'est Mo₃C₂ en quantité certes faible ($\approx 6.7 \times 10^{-6}$ moles).

Espèces condensées (moles)	Température			
	2320K	2400K	2500K	2600K
C ₂ Mo ₃	6,77E-06	6,76E-06	6,73E-06	6,64E-06

On observe dans ce cas que les espèces gazeuses principales (supérieures à 1%) sont CO (59%) et Al (39%). Le C₃(g) arrive à 3% à 2600K. Toutes les autres espèces gazeuses (Mo, C, C₂, etc.) se trouvent en très petites quantités.

Lorsque le graphite « voit » le gaz A, il réduit les espèces gazeuses MoO, O et Al₂O selon les réactions ci-dessous et ces réactions sont presque totales et donnent du CO et de l'Al (gaz B).

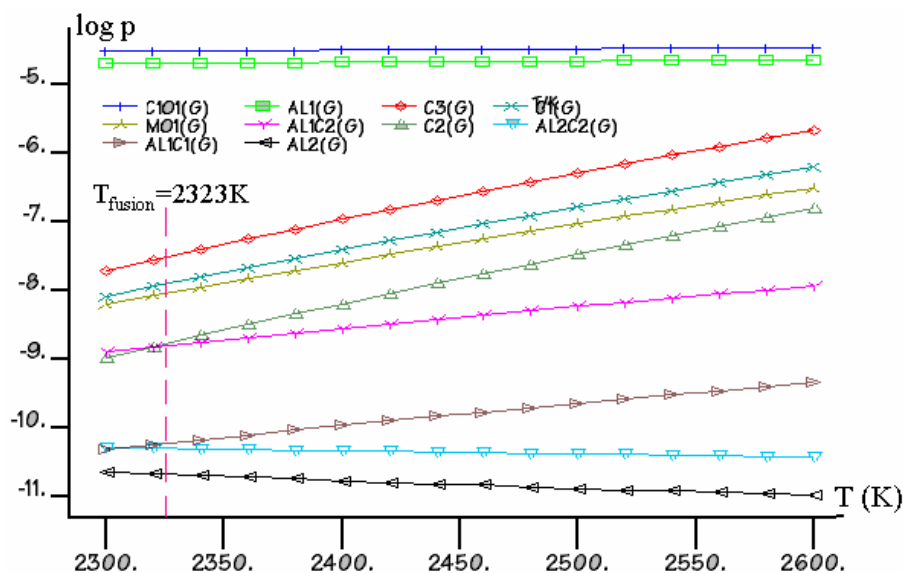
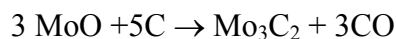
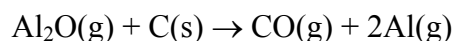
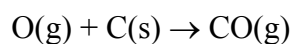


Fig. 4. 8. Les pressions partielles des espèces principales en fonction de la température, pour le gaz B₁.

Les espèces qui forment le gaz B₁ ne présentent pas de variations significatives, ni en ce qui concerne les pressions partielles, ni en ce qui concerne le pourcentage par rapport aux autres espèces. La pression totale du gaz B₁ augmente très peu dans l'intervalle 2300K à 2600K. De plus, la pression totale est toujours inférieure à la surface du graphite, ce qui indique un transport du (Mo + Al₂O₃) vers ce matériau même quand il est à une température plus grande. Le CO et le Al se trouvent localisés au niveau des pièces en graphite. Le C ainsi qu'une phase condensée qui se forme (Mo₃ C₂) peuvent se déposer sur les écrans ou sur d'autres pièces de l'installation.

4. 4. 1. 2. Le gaz A₂: en équilibre avec la charge Al₂O₃ et le creuset en Mo

Le gaz étudié est celui qui correspond à la deuxième itération (le gaz A₂) selon la méthode décrite au paragraphe 4. 2. L'intérêt de prendre la 2^{ème} itération réside dans le fait

que ce gaz est le premier qui a auparavant « vu » le graphite; il contient donc des espèces avec le C. La composition de ce gaz va « mesurer » en quelque sorte la compétition entre $\text{Al}_2\text{O}(\text{g})$ incident et $\text{CO}(\text{g})$ réactant. Un balayage en température a été fait dans l'intervalle de 2300K à 2600K, le pas étant de 20K. Les espèces gazeuses principales sont données avec leurs pressions partielles – à 2320K et en pourcentage dans le tableau suivant:

Tableau 4. 3: Espèces gazeuses principales avec leurs pressions partielles en fonction de la température pour le gaz A (en équilibre avec la charge et le creuset en Mo).

Espèce du gaz	Pression partielle (atm) à 2320K	Pourcentage (%) = $\frac{P_i}{\sum P_i}$			
		2320K	2400K	2500K	2600K
CO(G)	3,72E-05	60,8	49,8	26,9	11,1
Al ₂ O(G)	1,46E-05	23,8	23,6	25,1	26,8
Al(G)	6,94E-06	11,3	12,3	13,2	13,1
MoO(G)	1,29E-06	2,11	7,77	18,6	25,3
AlO(G)	3,33E-07	0,54	1,09	1,84	2,36
O(G)	3,10E-07	0,5	1,77	3,98	5,17
MoO ₂ (G)	2,72E-07	0,44	2,65	8,66	13,3

Température	2320K	2400K	2500K	2600K
Pression totale (atm)	6,12E-05	7,7E-05	1,48E-04	3,72E-04

Les autres espèces gazeuses (<1%) sont : CO_2 , Mo, Al_2O_2 , MoO_3 , O_2 , AlO_2 , Al_2 , Al_2O_3 , C. Les espèces condensées en équilibre avec le gaz sont toujours Al_2O_3 et Mo.

A noter que $\text{CO}(\text{g})$ qui se forme a été retrouvé par spectrométrie de masse dans les microbulles de gaz dans les cristaux de saphir [Borodin – 85a], [Yalovets - 85].

Nous aussi, par spectrométrie de masse, nous avons trouvé que le CO est l'espèce gazeuse principale. Le spectre de masse est présenté dans la Fig. 4. 9. L'analyse a été effectuée dans la machine de tirage de RSA. Le spectromètre de masse a été fixé à la sortie de l'installation et la sonde dans le centre de l'enceinte. Les mesures ont été prises sous vide à une température de 1400°C. La pression partielle du CO dans ce cas est de $3 \cdot 10^{-2}$ atm.

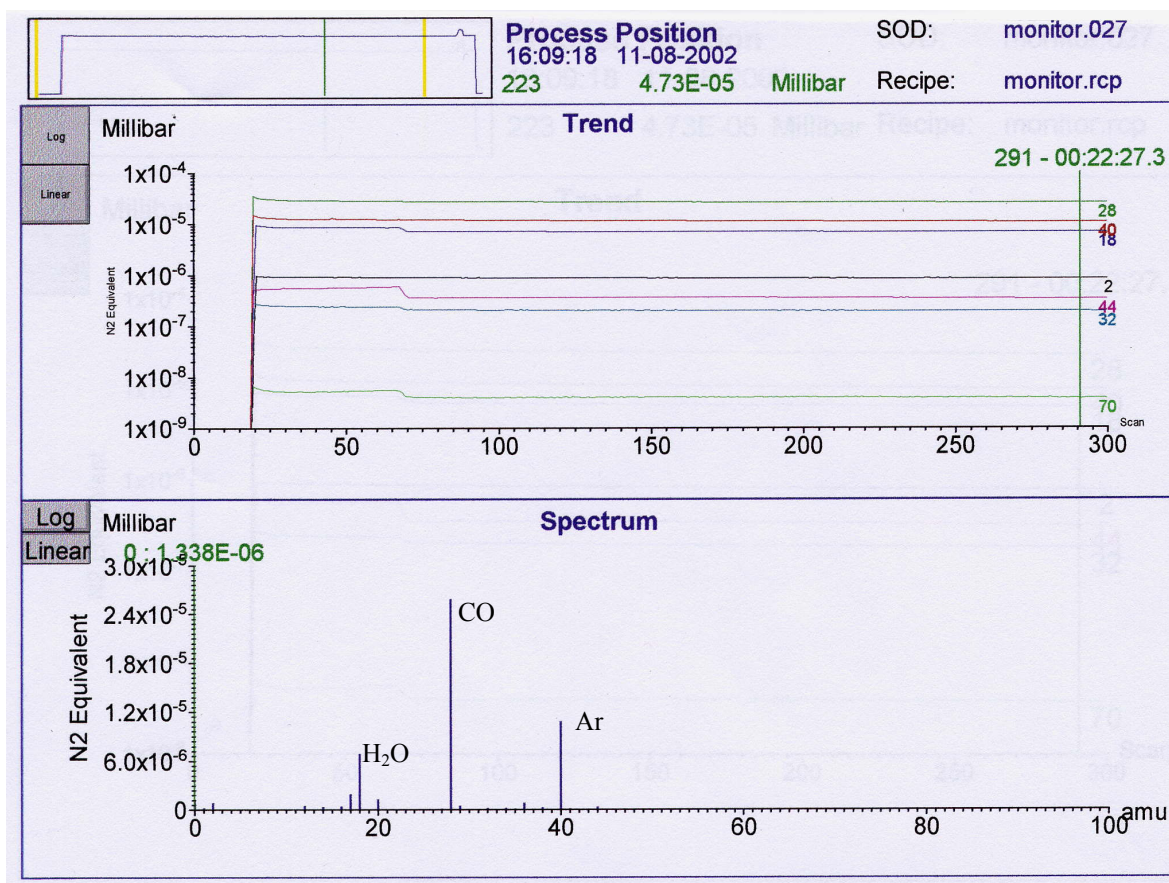


Fig. 4. 9. Spectre de masse obtenu sous vide, à 1400°C, à Rubis SA – Jarrie.

A une température proche de la température de fusion pour l'alumine (2323K), l'espèce principale est CO, qui a une pression partielle 3 fois plus élevée que Al₂O, 6 fois plus élevée que Al et 30 fois plus que MoO.

A 2600K, la pression partielle du CO reste constante mais il y a une forte augmentation des pressions partielles des espèces MoO et MoO₂.

A 2600K, le MoO est l'espèce principale avec le Al₂O (25% chacun). Le CO se retrouve à 11%. Les oxydes de molybdène (MoO, MoO₂, MoO₃) représentent plus de 40% des gaz à 2600K. Dans un intervalle de 300K, la pression totale augmente d'un facteur 5. Ceci s'explique (Fig. 4. 10), car le creuset en Mo est d'autant plus oxydé par l'alumine que la température augmente.

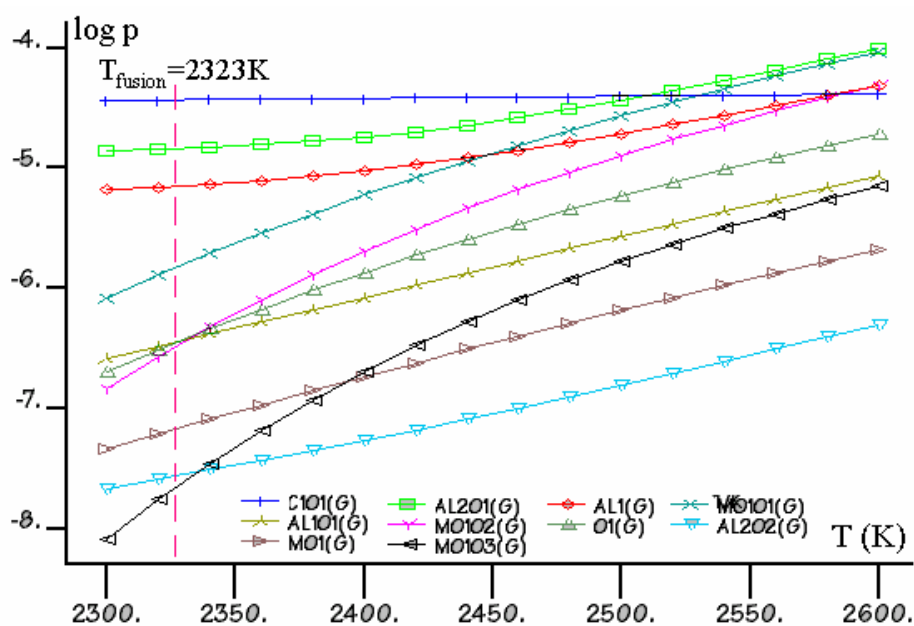


Fig. 4. 10. Pressions partielles des espèces gazeuses principales en fonction de la température, pour le gaz A₂ (premier gaz revenant du susceptible).

4. 4. 2. Evolution du système chimique graphite/charge

Pour étudier l'évolution du système chimique graphite/charge, nous avons utilisé la méthode itérative décrite au paragraphe 4. 2. Il s'agit de calculs pseudo – stationnaires qui simulent en première approximation comment va s'équilibrer le système chimique en fonction du temps.

4. 4. 2. 1. La charge (Al₂O₃) seule et le susceptible en graphite

Les résultats de l'interaction entre la charge (Al₂O₃) et le graphite après 8 itérations sont montrés dans la Fig. 4. 11, pour le gaz A (phase gazeuse au dessus de l'alumine) ainsi que pour le gaz B (phase gazeuse résultant du contact gaz A – graphite).

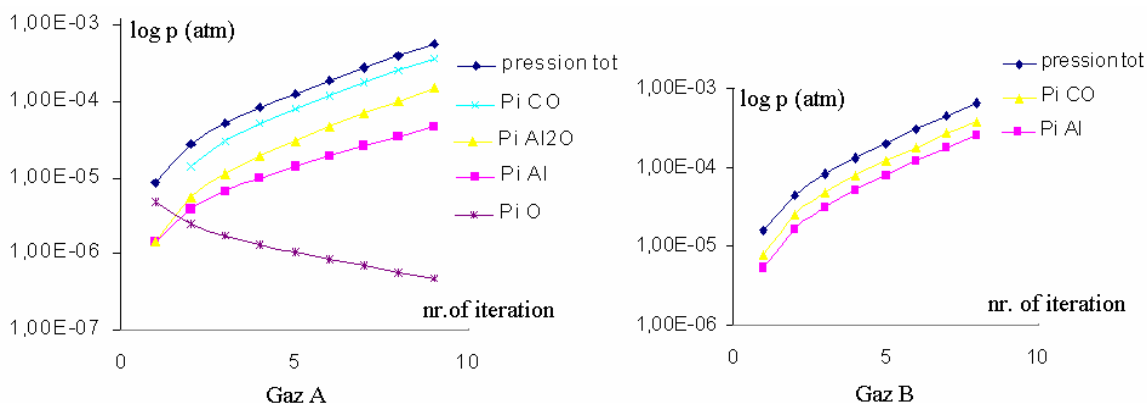


Fig. 4. 11. Pression totale et les pressions partielles pour les espèces principales pour le gaz A et le gaz B en fonction du nombre des itérations.

Les pressions partielles de CO, Al₂O, Al augmentent avec le nombre d'itérations car, après chaque itération, les quantités initiales de CO, en nombre de moles, augmentent (provenant de l'oxygène du gaz B).

La pression totale et les pressions partielles des espèces principales sur le bain d'alumine augmentent continûment même après 8 itérations. Il n'y a pas de stabilisation. Le système évolue vers la situation extrême du contact Al₂O₃/C. Dans ce cas, à 2400K, toute l'alumine doit être réduite en CO(g) par le carbone. Nous avons fait un calcul avec une réaction totale Al₂O₃/C et les résultats sont: $P_{\text{totale}}=1.1\text{atm}$ avec $P_{\text{CO}}=0.73\text{atm}$ et $P_{\text{Al}_2\text{O}}=0.35\text{atm}$.

4. 4. 2. 2. La charge (Al₂O₃) avec son creuset et le suscepteur en graphite

En réalité, les composants en graphite réagissent avec les vapeurs de l'alumine et aussi avec les gaz résultant de l'interaction de l'alumine avec le creuset, dans les parties chaudes du four. Les résultats de cette interaction complexe après 8 itérations sont montrés dans la Fig. 4. 12, pour le gaz A ainsi que pour le gaz B.

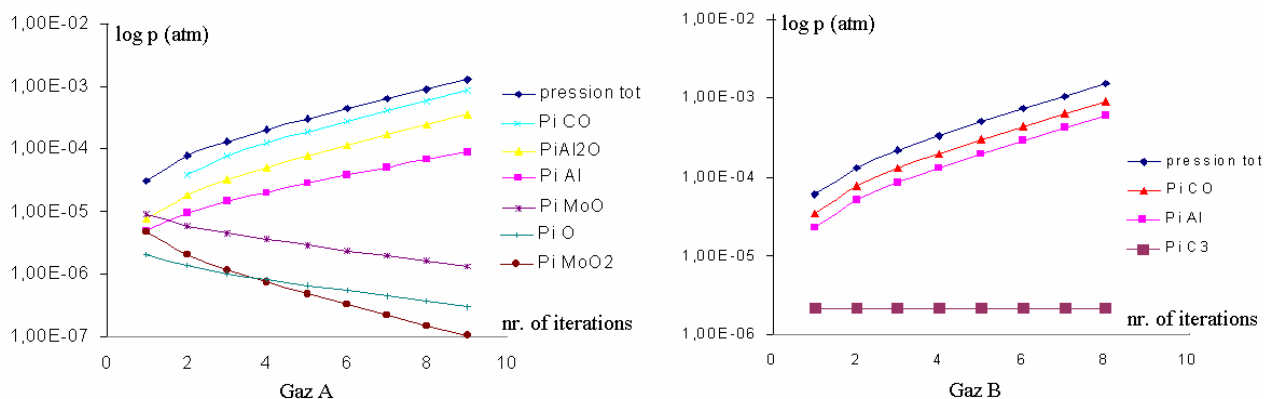


Fig. 4. 12. Pression totale et les pressions partielles pour les espèces principales pour les gaz A et B, en fonction du nombre d'itérations.

La pression totale du gaz A ainsi que les pressions partielles des premières espèces principales (CO, Al₂O, Al) augmentent avec le nombre d'itérations et les pressions partielles des autres espèces gazeuses diminuent (pour MoO, O, MoO₂, etc.)

Cet effet est valable aussi pour le gaz B où le graphite réduit les espèces gazeuses O et les oxydes Al₂O, MoO, MoO₂, etc. résultant de la décomposition de l'alumine fondue. Pour le gaz B les espèces principales sont CO et Al.

Comme précédemment, le système ne se stabilise pas après 8 itérations. Il semble évoluer vers la situation extrême du contact Al₂O₃/Mo/C.

Un calcul fait à 2400K pour une réaction quand tout le carbone réagit avec le Mo et l'alumine donne les résultats: $P_{\text{totale}}=0.87\text{atm}$ avec $P_{\text{CO}}=0.58\text{atm}$ et $P_{\text{Al}_2\text{O}}=0.28\text{atm}$, $P_{\text{Mo}}=1.8\text{E}-7$ avec comme composés condensés Mo et Mo₃C₂ en plus de l'alumine liquide.

L'effet du carbure Mo₃C₂ a été évalué de la façon suivante: s'il est supposé rester entièrement au niveau du gaz B (équilibre avec le graphite), après chaque itération il y aura un peu plus de Mo₃C₂ « déposé » sur le suscepteur. Celui-ci pourrait être consommé par l'oxygène incident.

A noter que dans les calculs itératifs présentés sur la figure 4. 12, l'espèce condensée Mo₃C₂ produit de la réaction en très faible quantité lors du calcul du gaz B. Cela n'a jamais

été prise en compte dans l'itération n+1. C'est pour cela que la pression partielle des espèces Mo diminue avec les itérations sur la figure 4. 11 (transfert de Mo vers le susceptible via MoO, MoO₂)

On constate que l'effet du Mo sur la phase gazeuse est négligeable en comparaison avec celui du graphite.

4. 5. Conclusion

Cette étude a été faite pour évaluer à partir des calculs thermodynamiques, les gaz qui se forment dans l'enceinte de croissance cristalline du saphir par préformage, l'influence du matériau utilisé pour fabriquer le creuset et la filière et l'influence du graphite sur les espèces gazeuses principales, ainsi que l'effet de la température.

L'étude bibliographique a montré qu'il existe une incohérence entre les mesures, [Drowart - 60] et les calculs thermodynamiques, [Satunkin - 76], [Kulikov - 69]. De ce fait, ces calculs ont été repris avec Gemini2 en utilisant la base de données BANKOO de Thermodata. De plus, la prise en compte du C n'a jamais été abordée du point de vue thermodynamique par d'autres auteurs. Quand le graphite n'est pas pris en compte, il a été trouvé une influence majeure du matériau du creuset et de la filière sur les espèces gazeuses principales en équilibre. Le Mo (par l'intermédiaire de ses oxydes – MoO, MoO₂, MoO₃) s'est révélé être plus important que le W. La présence du W ne change pas les espèces principales par rapport au cas de l'alumine seule.

Pour empêcher l'apparition d'une quantité importante d'oxydes de molybdène il faut améliorer la thermique du four pour avoir dans la zone chaude des températures qui ne sont pas très élevées par rapport à la température de fusion du saphir.

Quand tous les composants du système sont pris en compte (la charge en alumine, le creuset en Mo et les dispositifs en graphite), il a été montré que c'est le graphite qui influence le plus les espèces gazeuses principales (CO est l'espèce principale). Mais la présence du molybdène augmente les pressions d'un facteur 3.

Pour essayer d'éliminer l'effet du CO (qui est l'espèce principale dans tous les cas étudiés en présence du C), il faut trouver des solutions techniques afin d'éviter que le gaz A (en équilibre avec la charge) ne soit en contact avec le graphite. Pour cela, on peut imaginer de remplacer les écrans en graphite par des écrans faits à partir d'autres matériaux (par exemple le tungstène).

Les pressions partielles des espèces principales, ainsi que la pression totale augmentent toujours avec le nombre d'itérations. Il semble qu'il n'y ait pas de stabilisation et que le système évolue vers la situation extrême du contact C – Al₂O₃ – Mo.

Les résultats des calculs thermodynamiques qui ont pris en compte la présence des pièces en graphite viennent d'infirmer la conclusion de [Musatov - 79] qui a suggéré que le principal mécanisme de formation de bulles de gaz dans les cristaux de saphir est la réaction entre l'alumine fondue et le matériel du creuset. Cette réaction est importante, mais le paramètre principal est la présence du graphite.

Quand de l'alumine fondue est dans une même enceinte avec du carbone, sous vide ou sous argon, il y a un système de réactions chimiques qui produit essentiellement du CO, et semble-t-il, jusqu'à épuisement de l'alumine. La présence du molybdène amplifie le phénomène. Le tirage de saphir dans un creuset en molybdène se déroule donc dans une atmosphère contenant principalement du CO. Ce fait est en accord avec les expériences et les analyses de gaz présents dans l'enceinte.

Chapitre 5. Simulation de l'écoulement du fluide et de la distribution du soluté pour le processus du préformage

5. 1. Introduction

La forme de la filière a une forte influence sur la distribution des bulles de gaz dans le saphir préformé comme cela a été montré dans les chapitres 2 et 3.

Ce chapitre a pour but, tout d'abord, de déterminer la trajectoire d'une éventuelle bulle de gaz dans la filière et le ménisque de liquide. De plus, dans l'hypothèse où ce gaz serait dissous dans le liquide et rejeté par le cristal, il présentera le calcul du champ de concentration du gaz. Il s'agit donc de calculer l'hydrodynamique dans les deux configurations: filière centrale et filière annulaire pour les barreaux de 4.5mm de diamètre.

Le logiciel FIDAP® utilisé est produit par la société américaine FLUENT et il utilise pour le calcul numérique la méthode des éléments finis. Il permet d'effectuer des simulations bi et tri – dimensionnelles pour l'écoulement du fluide en état stationnaire de même que transitoire. Les équations susceptibles d'être résolues à l'aide de ce logiciel sont: l'équation du transfert de la chaleur, l'équation de la conservation de la quantité de mouvement (Navier Stokes), l'équation de la conservation du soluté. La méthode des éléments finis exige la discrétisation du domaine physique en éléments finis de différentes géométries (triangles, quadrilatères). Le système d'équations qui résulte peut être résolu par différentes méthodes de calcul et la solution du système va donner les valeurs des variables physiques (vitesse, pression, concentration, température) dans chaque nœud de la maille. Ensuite, ces résultats sont représentés graphiquement.

5. 2. Le modèle numérique

Le cristal choisi pour la simulation numérique est un barreau et en conséquence une symétrie axiale est présente. Les équations seront résolues dans une configuration bi – dimensionnel axi - symétrique. Le Chapitre 3 ayant montré que la situation n'évolue pas entre le début et la fin du barreau, on peut donc considérer que l'on a un régime permanent.

Les informations qui intéressent l'étude (écoulement du fluide, distribution du soluté) proviennent de:

- l'équation de conservation de la masse;
- l'équation de conservation de la quantité de mouvement;
- l'équation de conservation du soluté.

Les équations sont résolues dans un système de coordonnées cylindriques (r, z) pour lequel l'origine est choisie dans la partie basse sur l'axe de symétrie (Fig. 5. 1).

L'état stationnaire du système est décrit par:

$$\nabla \vec{u} = 0 \quad (5. 1)$$

$$\rho(\vec{u} \cdot \nabla) \cdot \vec{u} = -\nabla p + \mu \Delta \vec{u} \quad (5. 2)$$

$$(\vec{u} \cdot \nabla)C = D \cdot \Delta C \quad (5. 3)$$

où :

\vec{u} - vecteur vitesse;

p – pression;

μ - viscosité dynamique; ρ - densité;

D – coefficient de diffusion;

C – concentration du soluté.

Les paramètres qui apparaissent dans le modèle ainsi que les propriétés du matériau utilisées (qui correspondent au saphir) proviennent des données expérimentales [Théodore - 98] et la liste se trouve dans le Tableau 5. 1. Les paramètres géométriques sont représentés dans la Fig. 5. 1.

Tableau 5. 1. Propriétés physiques du saphir utilisées dans la simulation numérique et paramètres géométriques de la configuration de croissance.

Propriétés	Paramètres
Densité, $\rho = 3.98 \times 10^3 \text{ kgm}^{-3}$	Rayon capillaire $\begin{matrix} R_{cap}^{centrale} = 0.5 \times 10^{-3} \text{ m} \\ R_{cap}^{annulaire} = 0.1 \times 10^{-3} \text{ m} \end{matrix}$
Point de fusion, $T_m = 2323.15 \text{ K}$	Longueur capillaire, $l_{cap} = 35 \times 10^{-3} \text{ m}$
Viscosité dynamique, $\mu = 3 \times 10^{-2} \text{ Kgm}^{-1}\text{s}^{-1}$	Rayon cristal, $R_{crist} = 2.25 \times 10^{-3} \text{ m}$
Viscosité cinématique, $\nu = \mu/\rho = 7.53 \times 10^{-6} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$	Hauteur du ménisque, $h = 60 \div 350 \mu\text{m}$
Variation de la tension superficielle avec la température, $d\sigma/dT = -3.5 \times 10^{-5} \text{ Nm}^{-1}\text{K}^{-1}$	Rayon de la filière, $R = 2.35 \times 10^{-3} \text{ m}$
Coefficient de ségrégation, $k = 0.01; 0.1; 0.2; 0.3$	Vitesse de triage, $V_T = 2 \text{ mm/min}$
Coefficient de diffusion, $D = (1 \div 10) \times 10^{-8} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$	Gradient de température, $5 \div 100 \text{ K/mm}$

Théoriquement, la forme de l'interface gaz - liquide (la surface libre du ménisque) est déterminée par l'équation Young - Laplace et la forme de l'interface solide - liquide est déterminée par l'équation du transfert de la chaleur. Pour simplifier les calculs, la surface libre du ménisque (Ω_4) a été approximée par un arc de cercle et l'interface de solidification (Ω_5) a été considérée plane.

Le modèle géométrique, pour le cas de la filière centrale de même que pour la filière annulaire, est montré dans la Fig. 5. 1.

Les conditions aux limites sur les surfaces Ω_i (Fig. 5. 1) sont:

$$\Omega_1: \quad v_r = 0, \quad (5.4)$$

$$C = C_0$$

$$\Omega_2: \quad v_r = v_z = 0 \quad \frac{\partial C}{\partial r} = 0 \quad (5.5)$$

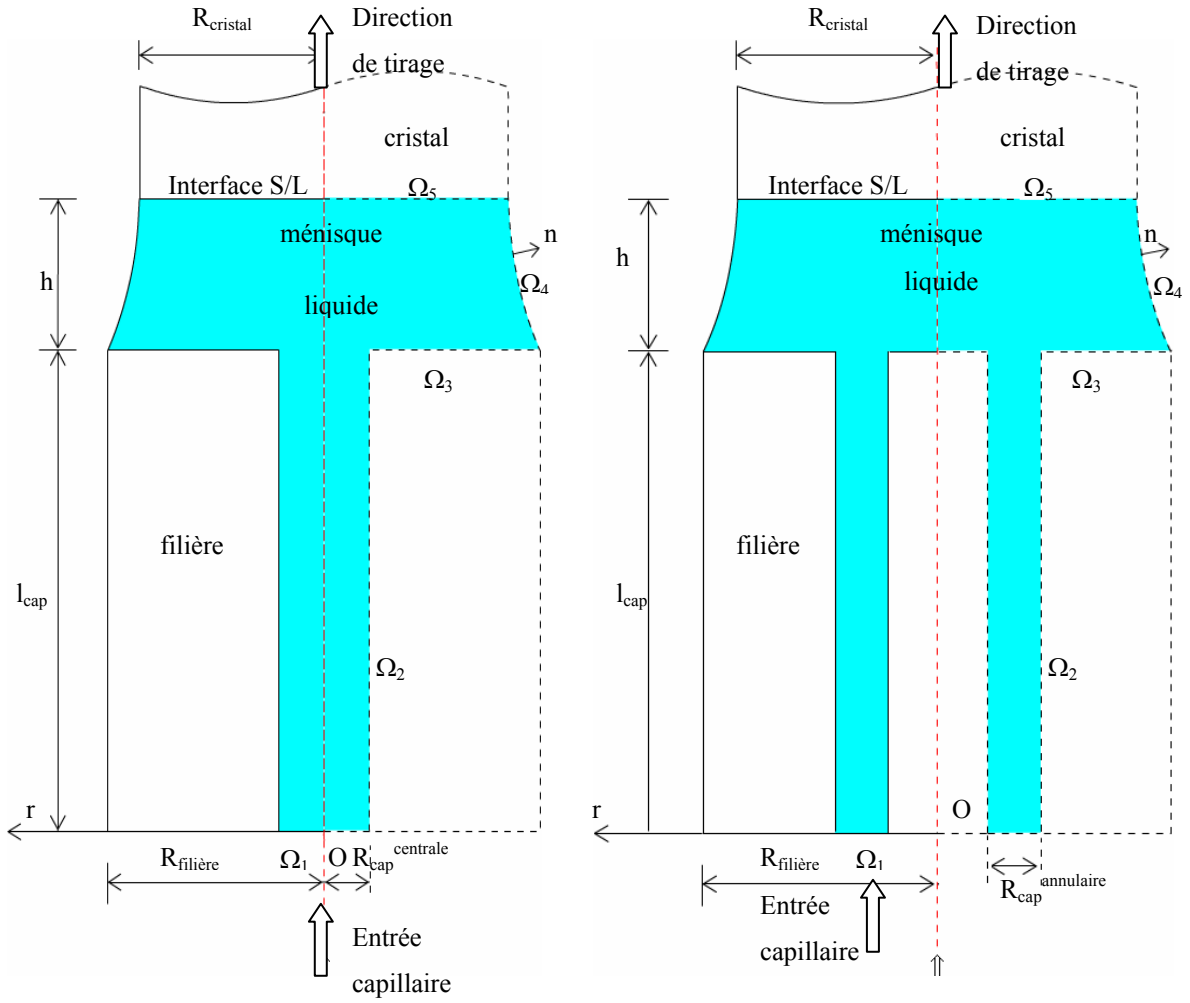


Fig. 5. 1. Modèle géométrique: a) filière centrale; b) filière annulaire.

$$\Omega_3: \quad v_r = v_z = 0 \quad \frac{\partial C}{\partial z} = 0 \quad (5.6)$$

$$\Omega_4: \quad v_n = 0 \quad \frac{\partial C}{\partial n} = 0 \quad (5.7)$$

\vec{n} - normale à la surface libre du ménisque.

$$\Omega_5: \quad v_r = 0 \quad v_z = v_T \quad (5.8)$$

L'axe z est supposé être l'axe de symétrie et dans ce cas:

$$\left. \frac{\partial C}{\partial r} \right|_{r=0} = 0 \quad (5.9)$$

et pour l'écoulement du fluide, $v_r = 0$.

Les conditions aux limites (5.5, 5.6 et 5.7) utilisées pour l'équation (5.3) spécifient que le soluté ne sort ou n'entre ni par la filière ni par la surface extérieure du ménisque (Ω_4). La concentration du soluté à l'entrée de la filière (Ω_1) est constante et à l'interface de solidification (Ω_5), elle doit respecter la condition suivante (qui représente en fait la conservation du flux de soluté):

$$\frac{\partial C}{\partial z} = -V_T \cdot (1-k) \cdot C_L \quad (5.10)$$

où:

k – coefficient de ségrégation (voir Chapitre 6).

Dans la géométrie considérée, il y a des dimensions qui sont inférieures à 1mm (la hauteur du ménisque par exemple) et d'autres qui sont de plus de 5cm (la longueur de la filière). Dans ce cas, une simulation numérique avec les équations écrites en forme dimensionnelle est difficile à faire, à cause de la tolérance imposée par le code de calcul. Dans ce cas, les variables et les équations ont été adimensionnalisées.

L'adimensionnalisation est une mesure typique ou caractéristique de chaque variable qui doit lier la valeur de la variable à une valeur de référence. Dans tous les types d'écoulement, les variables les plus importants sont le vecteur vitesse, la pression et la position. Ces quantités, u_i , p_i et x_i , sont adimensionnalisées à l'aide d'une vitesse caractéristique U , d'une pression caractéristique P et d'une longueur caractéristique L . Dans ce cas la vitesse, la pression et la longueur adimensionnalisées sont:

$$u_i^* = \frac{u_i}{U} ; \quad p_i^* = \frac{p_i}{P} ; \quad x_i^* = \frac{x_i}{L} .$$

Les valeurs caractéristiques sont:

- la longueur ($L=R_{cap}$);
- la vitesse ($U = \frac{S_{cryst}}{S_{cap}} V_T$);

avec: $S_{cryst} = \pi R_{cryst}^2$, $S_{cap}^{centrale} = \pi \cdot (R_{cap}^{centrale})^2$ et par abus $S_{cap}^{annulaire} = \pi \cdot (R_{cap}^{annulaire})^2$ car le choix de ces paramètres est aléatoire; V_T est la vitesse de tirage.

- la pression ($P=\rho U^2$).

Les équations écrites sous forme adimensionnelle sont :

$$\nabla \vec{u}^* = 0 \quad (5.11)$$

$$(\vec{u}^* \cdot \nabla) \cdot \vec{u}^* = -\nabla p^* + \frac{1}{Re} \cdot \Delta u^* \quad (5.12)$$

$$(\vec{u}^* \cdot \nabla) C = \frac{1}{Pe} \Delta C \quad (5.13)$$

où :

Re – nombre de Reynolds;

Pe_{mass} – nombre de Peclet pour le transfert de masse.

La définition des nombres adimensionnels utilisés dans les calculs est donnée dans l'Annexe 5_1.

La condition aux limites sur la surface (Ω_5) en forme adimensionnelle s'écrit:

$$\nabla C = Pe \cdot C(1-k) \frac{u}{v_T} \quad (5.14)$$

Les paramètres adimensionnels utilisés sont donnés dans le Tableau 5. 2.

Tableau 5. 2. Paramètres adimensionnels utilisés dans la simulation numérique.

Paramètre adimensionnel	Symbole	Valeur
Facteur de forme	$A = \frac{R_{cryst}}{R_{cap}}$	4.5
Nombre de Reynolds dans le canal capillaire	$Re^{cap} = \frac{\rho}{\mu} \cdot R_{cap} \cdot u$	$250 \times 10^{-5} \div 200 \times 10^{-3}$
Nombre de Reynolds dans le ménisque	$Re^{men} = \frac{\rho}{\mu} \cdot h \cdot v_T$	$25 \times 10^{-6} \div 7000 \times 10^{-6}$
Nombre de Marangoni	$Ma = \left \frac{\partial \sigma}{\partial T} \right \cdot \frac{\Delta T}{\mu \cdot u}$	$0 \div 17.34$
Coefficient de ségrégation	$k = \frac{C_S}{C_L}$	$0.01 \div 0.3$
Nombre de Peclet pour le transfert de masse	$Pe_{mass} = \frac{U \cdot L}{D}$	$0.165 \div 1.65$

Les équations (5. 11 – 5. 13) avec les conditions aux limites mentionnées auparavant ont été résolues en utilisant le logiciel FIDAP®. Un fichier utilisé par ce logiciel est donné dans l'Annexe 5_2.

La méthode itérative du point fixe a été utilisée pour obtenir une solution stationnaire du problème non linéaire. La convergence est acquise après environ 100 itérations. Le nombre des nœuds du maillage varie entre 9849 et 12425 et dépend de la hauteur du ménisque. Dans notre simulation, on a considéré que:

- la géométrie est axisymétrique;
- la densité du fluide est constante (le fluide est incompressible);
- le processus est stationnaire;
- l'écoulement est laminaire;
- la viscosité est constante (le fluide est newtonien).

La partie post – calcul FIPOST traite les résultats fournis par le solveur, essentiellement sous forme graphique. Il est possible ainsi de visualiser les valeurs et les répartitions des variables du problème par l'introduction de mots – clés au clavier.

En utilisant FIDAP, un problème assez délicat apparaît quand on pose deux conditions aux limites différentes sur deux entités qui ont un point commun. Dans ce cas, il faut définir un système de coordonnées local qui lève l'ambiguïté en fonction du problème physique. Dans notre situation, il a fallu définir un tel système au point d'intersection entre la surface libre du ménisque et l'interface de solidification (les surfaces Ω_4 et Ω_5 , Fig. 5. 1).

5. 3. Ecoulement du fluide

Ce paragraphe traite de l'influence de la géométrie de la filière (annulaire ou centrale), de la hauteur du ménisque, de la vitesse de croissance et de la variation de la tension superficielle avec la température sur l'écoulement du fluide. La géométrie de la filière est caractérisée par le nombre de Reynolds dans le canal capillaire – Re^{cap} , la hauteur du ménisque par le nombre de Reynolds dans le ménisque – Re^{men} . La variation de la tension superficielle avec la température est caractérisée par le nombre de Marangoni – Ma .

5. 3. 1. Ecoulement du fluide dans le cas d'une filière centrale

A cause des faibles valeurs de la vitesse du fluide et de la vitesse de croissance, l'écoulement du fluide est caractérisé par de faibles valeurs du nombre de Reynolds et en conséquence l'écoulement du fluide est laminaire. Dans les simulations qui ont été faites, les paramètres correspondent aux valeurs expérimentales utilisées par nous-mêmes ou par d'autres auteurs [Théodore - 98] pour la croissance des barreaux de saphir par préformage. Ainsi, pour la hauteur du ménisque les valeurs utilisées sont $h=60\div 350\mu\text{m}$, pour la vitesse de tirage $V_T=2\text{mm/min}$. D'autres paramètres de tirage se trouvent dans les tableaux 5. 1 et 5. 2.

Il a été observé que si la hauteur du ménisque augmente (ce qui amène une augmentation du Re^{men}), la valeur maximale de la vitesse du fluide (V_{max}) diminue et la position de la vitesse maximale se déplace légèrement de l'intérieur du ménisque vers la partie supérieure du canal capillaire. Dans tous les cas, la vitesse du fluide est faible sur la

surface libre du ménisque (Ω_4), vitesse qui est comparable à la vitesse de croissance ou plus faible que celle-ci (Fig. 5. 2).

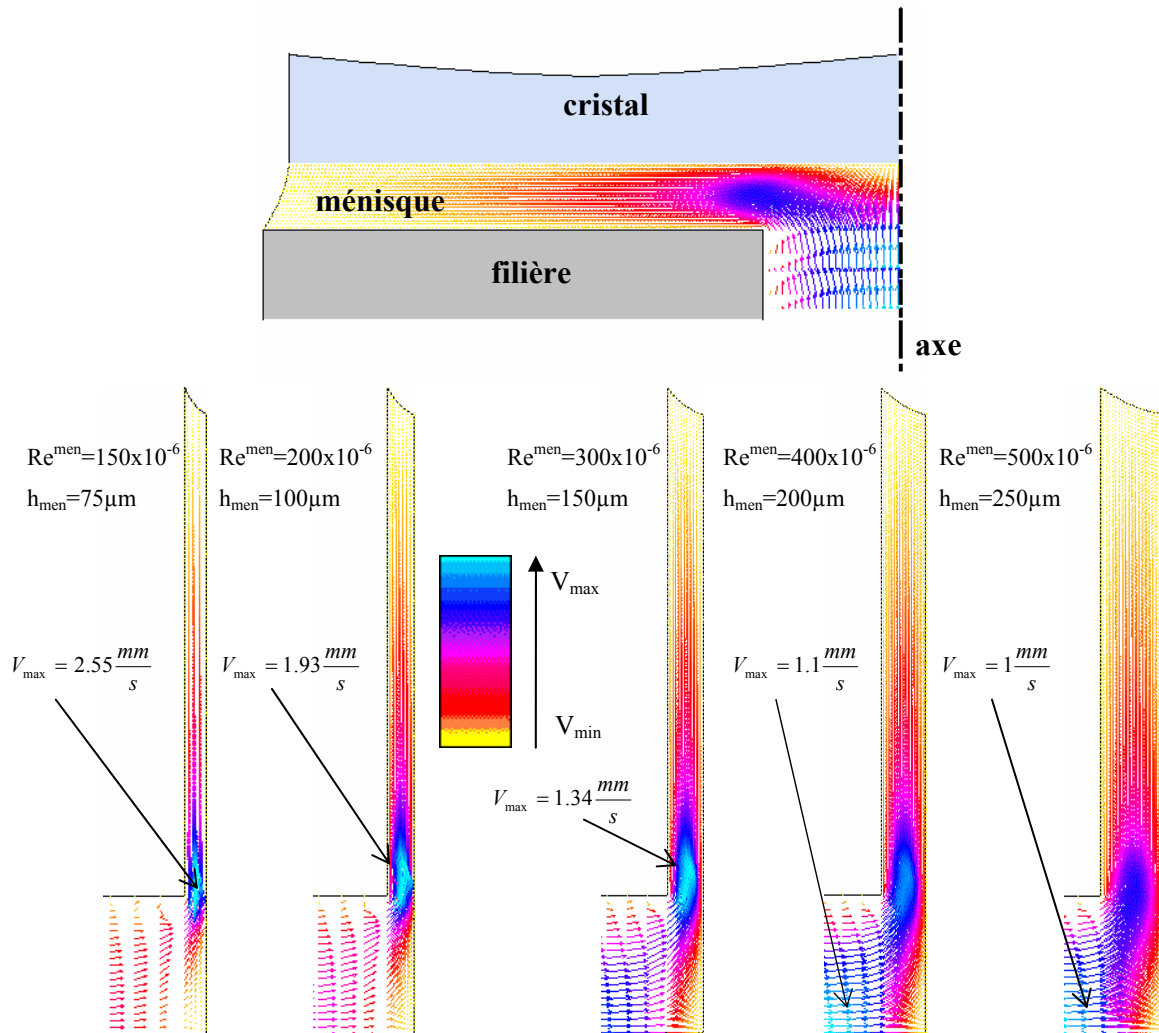


Fig. 5. 2. Distribution de la vitesse en fonction de Re^{men} , pour $Re^{cap}=0.02$. La position de la vitesse maximale dans le fluide se déplace vers le centre du canal capillaire si la hauteur du ménisque augmente.

Pour une valeur constante de Re^{men} (donc une valeur constante de la hauteur du ménisque), la vitesse maximale du fluide augmente quand le nombre de Reynolds dans le canal capillaire augmente (Fig. 5. 3). Les calculs montrent que pour une valeur constante du nombre de Reynolds dans le canal capillaire, Re^{cap} , la valeur de la vitesse maximale (V_{max})

diminue avec l'augmentation de Re^{men} et à partir d'une certaine valeur de Re^{men} , elle a une valeur constante (Fig. 5. 3). Cette valeur est toutefois atteinte pour une valeur de Re^{men} , qui correspond à des hauteurs du ménisque supérieures à 300 μ m, valeurs qui se trouvent à la limite des valeurs expérimentales.

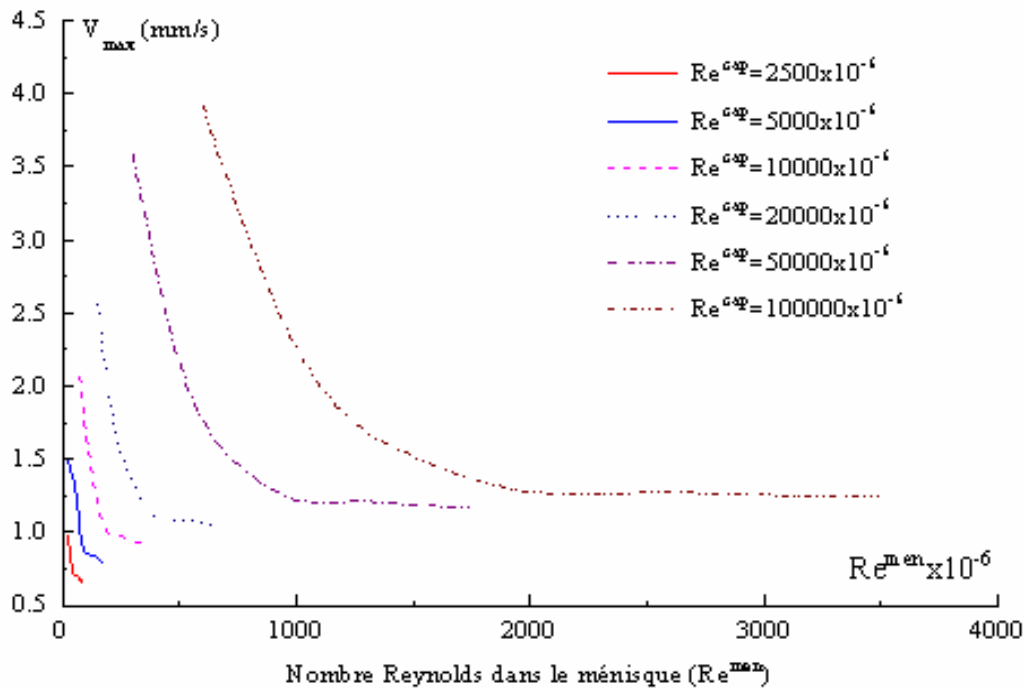


Fig. 5. 3. Vitesse maximale du fluide en fonction du nombre de Reynolds dans le canal capillaire – Re^{cap} et en fonction du nombre de Reynolds dans le ménisque – Re^{men} .

Le gradient de température dans le ménisque du liquide varie entre 5K/mm et 100K/mm [Théodore - 98]. A cause de cette valeur assez élevée du gradient de température le long du ménisque, le flux généré par variation de la tension de la surface est une autre source de convection dans la région du ménisque.

La Fig. 5. 4. montre la distribution des vitesses du fluide dans une région proche de la surface libre du ménisque pour différents nombres de Marangoni. Dans la Fig. 5. 4. a ($Ma=0$), les vitesses sont comparables à la vitesse de tirage, sauf une petite région, à la proximité du ménisque, où les vitesses sont presque nulles. C'est dans cette zone que les microbulles peuvent s'accumuler et se déplacer vers le cristal quand elles atteignent une taille critique. Dans cette situation, les microbulles peuvent se trouver au bord du cristal avec une

distribution qui ne suit aucune régularité. On observe dans la Fig. 5. 4. a, b et surtout dans la Fig. 5. 4 c, d que l'augmentation du nombre de Marangoni induit dans la distribution des vitesses des changements radicaux.

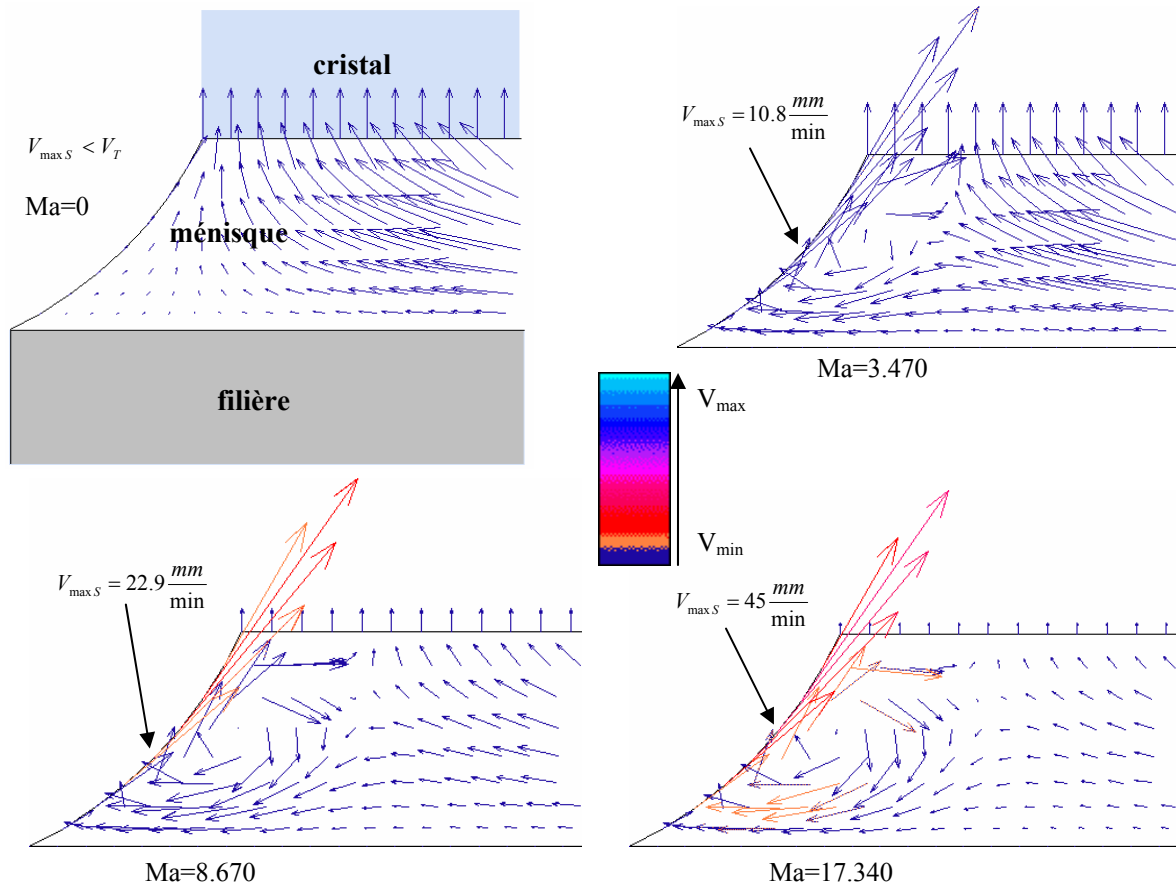


Fig. 5. 4. Influence du nombre de Marangoni sur la distribution des vitesses près de la surface libre du ménisque.

La variation de la tension de surface avec la température influence l'écoulement du fluide et les principales caractéristiques de cette influence sont:

- l'augmentation de la vitesse du fluide sur la surface libre du ménisque et aussi dans une région de la même taille que la hauteur du ménisque. Les valeurs des vitesses deviennent semblables à la valeur de la vitesse de tirage pour des nombres Ma petits et plus grandes que la valeur de la vitesse de tirage pour de grands nombres Ma ;

- les valeurs des vitesses dans la région du ménisque où elles ont été presque nulles pour $Ma=0$ augmentent et approchent la valeur de la vitesse de tirage si $Ma \neq 0$;
- à partir d'une certaine valeur du nombre de Marangoni, dit critique et qui est égal à ≈ 1.5 , une boucle de convection apparaît. Cette boucle est répartie sur une région de taille équivalente à la hauteur du ménisque. L'apparition de cette boucle est accompagnée d'une augmentation des valeurs de la vitesse du fluide sur la surface libre du ménisque mais aussi d'une augmentation des valeurs des vecteurs vitesses qui font partie de la boucle de convection. A cause du sens de rotation de la boucle (sens horaire) les bulles de gaz qui se sont formées près de la filière ou celles qui ont été transportées dans cette région seront principalement chassés vers le ménisque, très peu pourront être incorporés dans le cristal.

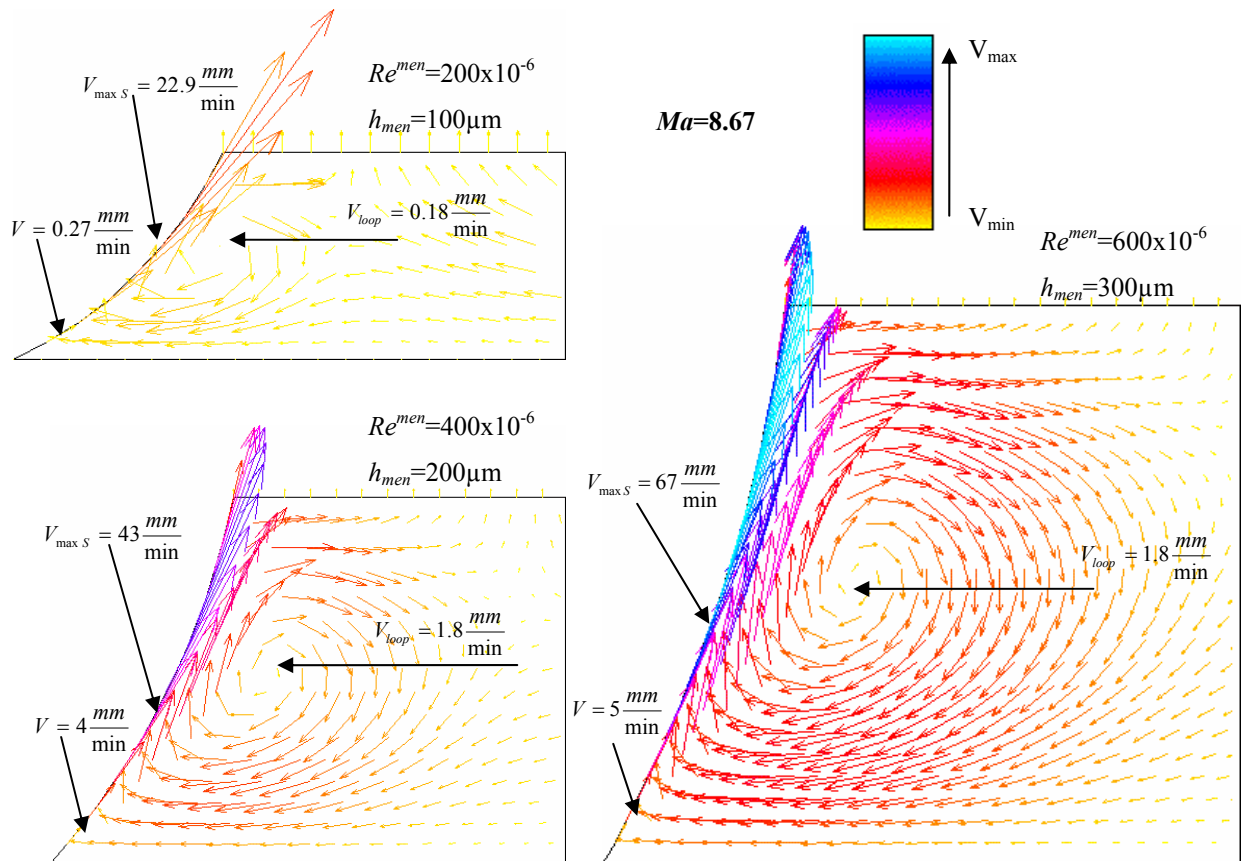


Fig. 5. 5. Influence de Re^{men} sur l'écoulement du fluide dans la région proche de la surface libre du ménisque.

La Fig. 5. 5. montre l'écoulement du fluide (près de la surface libre du ménisque) pour différentes hauteurs du ménisque (voir le tableau 5. 1) et pour une vitesse de tirage $V_T=0.033\text{mm/s}$.

Quand le nombre de Marangoni atteint une valeur critique, $Ma\approx 1.5$, une boucle toroïdale apparaît dans le fluide qui est positionnée près de la surface libre du ménisque. Le liquide se déplace vers le haut et il suit la surface libre du ménisque; le centre de la boucle est localisé approximativement dans le milieu du ménisque. Cette boucle de convection influence les valeurs des vitesses dans une région proche de la surface libre du ménisque et cette région a une dimension comparable à la hauteur du ménisque, h_{men} (Fig. 5. 5). La vitesse dans le centre de la boucle (V_{loop}) augmente quand la hauteur du ménisque (Re^{men}) et le nombre de Marangoni augmentent. Simultanément, la vitesse sur la surface libre augmente et atteint une valeur maximale (V_{maxS}) approximativement au milieu de la surface libre du ménisque (Fig. 5. 6. b, c et Fig. 5. 6. c, d). Cette valeur est 40 fois plus grande que la vitesse de tirage quand $Ma=17.34$ et $Re^{men}=400\times 10^{-6}$. Pour un nombre de Marangoni constant mais pour différentes valeurs de Re^{men} , l'aspect de l'écoulement du fluide ne change pas, ce sont seulement les valeurs de la vitesse qui augmentent.

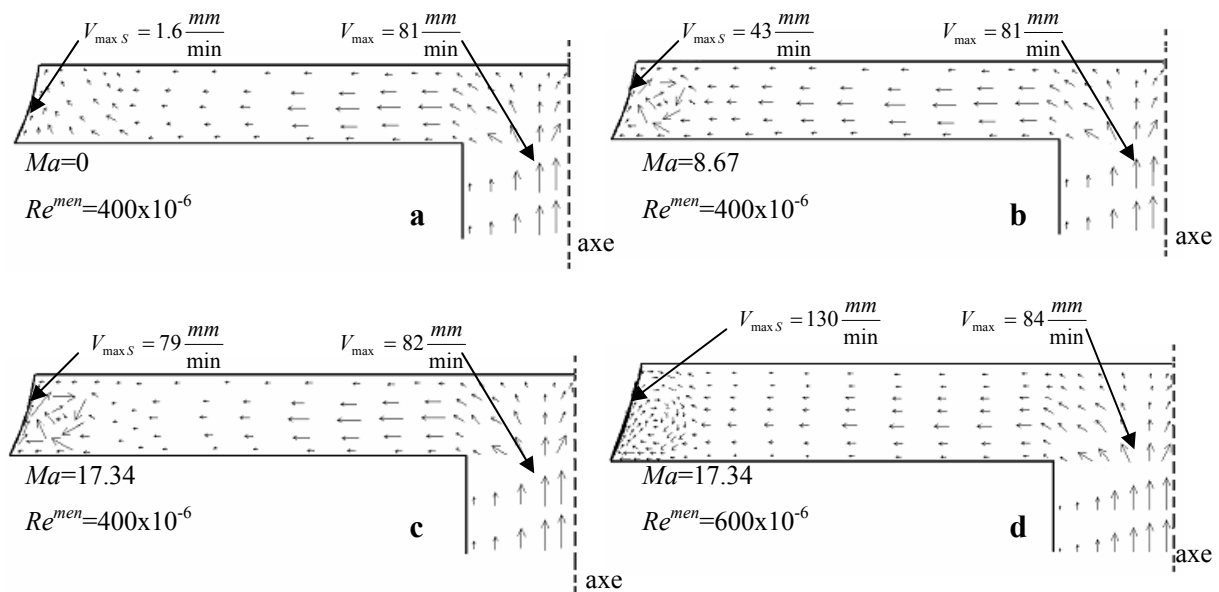


Fig. 5. 6. Ecoulement du fluide dans le canal capillaire et dans le ménisque pour quatre conditions typiques de croissance.

5. 3. 2. Écoulement du fluide dans le cas d'une filière annulaire

La technique du préformage présente l'avantage d'être très ouverte par rapport au choix de la filière. Un même profil du cristal peut être obtenu à partir des différentes formes de filière. Par exemple, un barreau peut être obtenu à partir d'une filière avec une alimentation centrale ou bien à partir d'une filière avec une alimentation annulaire (Fig. 5. 1). Dans ce paragraphe, l'écoulement du fluide dans le cas d'une filière annulaire est décrit.

Il y a trois zones dans le ménisque du fluide où l'écoulement présente des caractéristiques intéressantes (Fig. 5. 7): à la sortie du canal capillaire, près de la surface libre du ménisque et près de l'axe de symétrie.

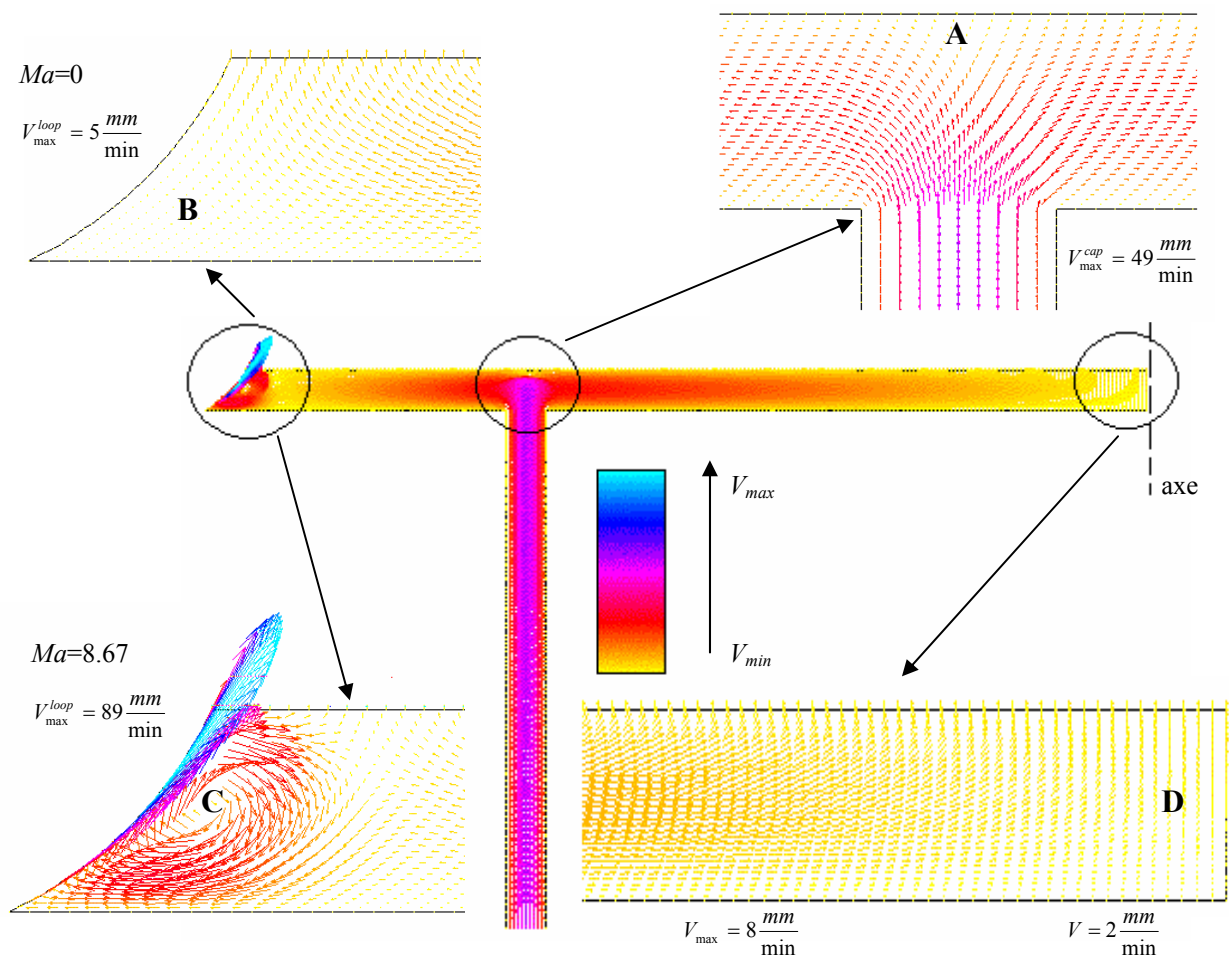


Fig. 5. 7. Caractéristiques générales de l'écoulement du fluide dans le canal capillaire et dans le ménisque pour le cas d'une filière annulaire.

A la sortie du canal capillaire, le liquide se déplace, d'une part vers la surface libre du ménisque et d'autre part vers l'axe. C'est pour cette raison qu'à cet endroit, près de l'interface de solidification, se forme une zone où la vitesse du liquide diminue beaucoup (zone A).

Quand le nombre de Marangoni est nul, $Ma=0$, dans la région proche de la surface libre du ménisque, l'écoulement du fluide est faible. Le liquide a des vitesses qui sont comparables à la vitesse de croissance (région B). Dans cette région, les bulles amenées par le flux du fluide peuvent s'accumuler, grossir et finir par être incorporées dans le cristal, sur la périphérie de celui-ci ou plutôt disparaître dans l'atmosphère externe. Quand $Ma \neq 0$, et à partir d'une certaine valeur critique ($Ma=1.5$), une boucle de convection apparaît dans une région qui est de l'ordre de la hauteur du ménisque.

Le centre du ménisque correspond à l'axe de symétrie du système de tirage. L'écoulement du fluide est faible dans cette région (D) et les vitesses sont comparables à la vitesse de tirage. Grâce à cela, la région D est une zone dans laquelle les bulles de gaz peuvent s'accumuler en grande quantité. En plus, cette zone est un endroit d'intersection du liquide provenant de toute la surface de la filière annulaire. Il y a ici une forte probabilité pour les bulles de s'accumuler, de grossir et d'être attrapées dans le cristal, au milieu de celui-ci. De plus, dans cette région, il est possible qu'à cause de la faible valeur du flux de liquide, surtout pour de grandes hauteurs du ménisque, le cristal ne soit pas alimenté avec de la matière et il y a le risque d'y avoir des trous dans le cristal (Fig. 5. 8). Ces creux sont rares dans les cristaux.

La hauteur du ménisque joue un rôle très important dans le préformage. Elle a une valeur située en général entre 60 et 350 μ m. La variable qui donne l'influence de la hauteur du ménisque est le nombre de Reynolds dans le ménisque – Re^{men} . Ci après est présentée l'influence de la hauteur du ménisque sur le champ d'écoulement.

La Fig. 5. 9 montre une vue globale du canal capillaire et du ménisque du liquide, pour quatre valeurs du Re^{men} . La vitesse maximale dans le fluide ne change pas, le changement le plus important venant de l'apparition d'une zone caractérisée par de faibles valeurs de la vitesse du fluide. Cette zone se trouve à la sortie du canal capillaire, près de l'interface de solidification.

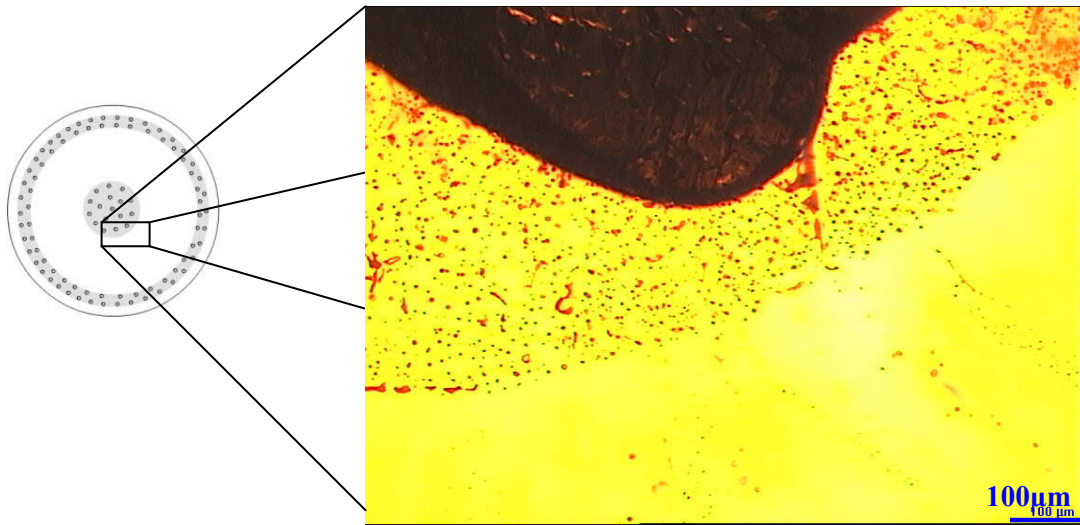


Fig. 5. 8. Grandes inclusions gazeuses apparues grâce au faible écoulement du fluide dans le centre du ménisque quand les conditions de croissance ne sont pas appropriées. Le grand creux est entouré de petites bulles de gaz.

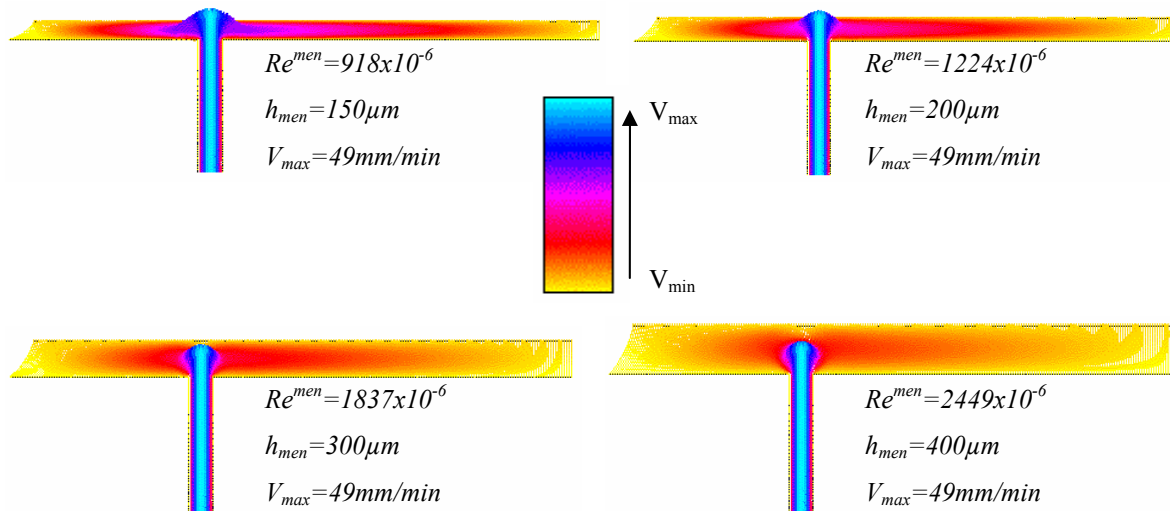


Fig. 5. 9. L'écoulement du fluide en fonction du nombre de Reynolds dans le ménisque (Re^{men}).

Dans le ménisque, à la sortie du canal capillaire, il y a une zone où l'écoulement du fluide est faible (Fig. 5. 10).

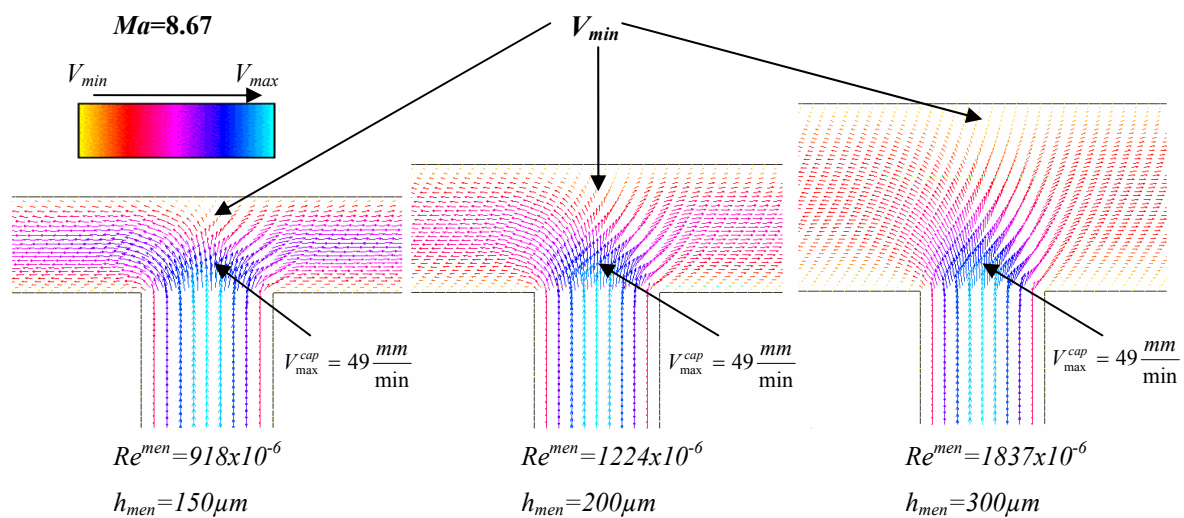


Fig. 5. 10. L'écoulement du fluide à la sortie du canal capillaire en fonction du Re^{men} .

Le nombre de Marangoni (qui est directement proportionnel à la variation de la tension superficielle d'une surface libre avec la température) influence le champ d'écoulement seulement dans la partie où se trouve la surface libre du ménisque exactement comme dans le cas de la filière centrale. Ainsi, la vitesse maximale du fluide se trouve près de la surface libre du ménisque et à partir d'un certain nombre de Marangoni ($Ma_{critique}=1.5$) apparaît la boucle de convection avec des caractéristiques identiques au cas de la filière centrale..

5. 3. 3. Conclusion sur l'écoulement du fluide

Les figures suivantes (Fig. 5. 11 et Fig. 5. 12) montrent les caractéristiques générales de l'écoulement du fluide pour la filière centrale et pour la filière annulaire.

L'écoulement du fluide a le même comportement dans la région de la surface libre du ménisque pour les deux types de filières. La boucle toroïdale de convection apparaît pour un même nombre critique de Marangoni (≈ 1.5) et elle influence une zone avec des dimensions proches de la hauteur du ménisque. La vitesse maximale sur la surface libre du ménisque est plus grande dans le cas de la filière annulaire. Si la vitesse du fluide dans le ménisque est plus grande dans un cas que dans l'autre, elle va favoriser l'incorporation des bulles qui sont plus petites car elles n'ont pas le temps de croître. La vitesse maximale dans le capillaire, pour une filière centrale est plus grande que pour une filière annulaire.

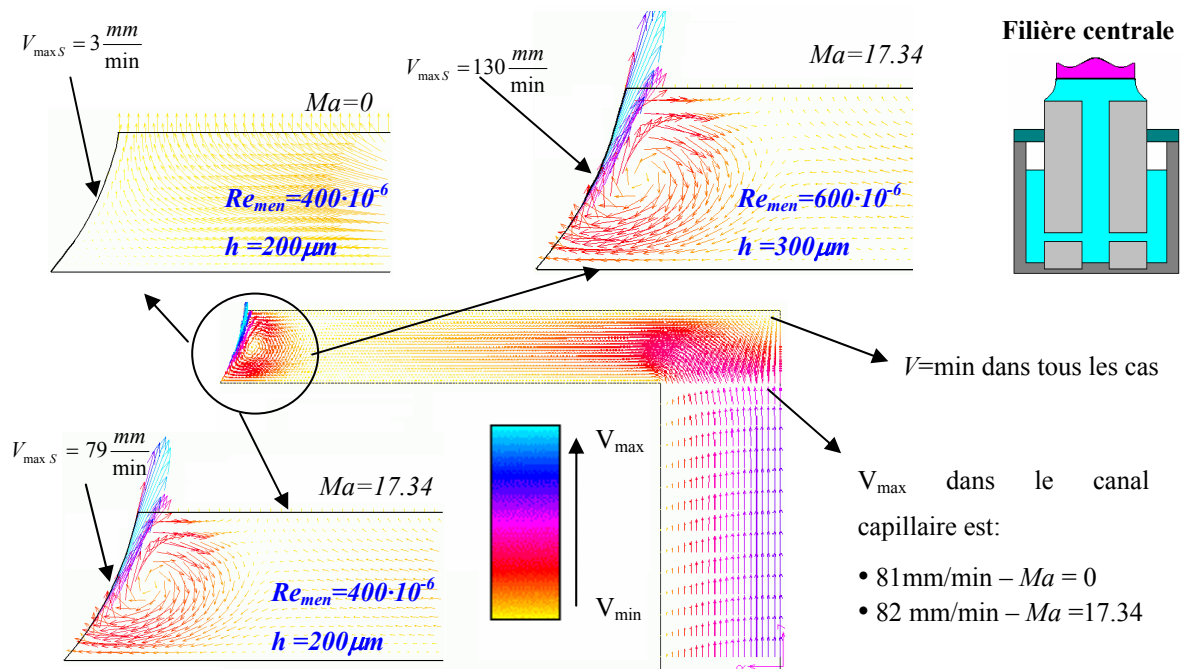


Fig. 5. 11. Ecoulement du fluide dans le cas de la filière centrale.

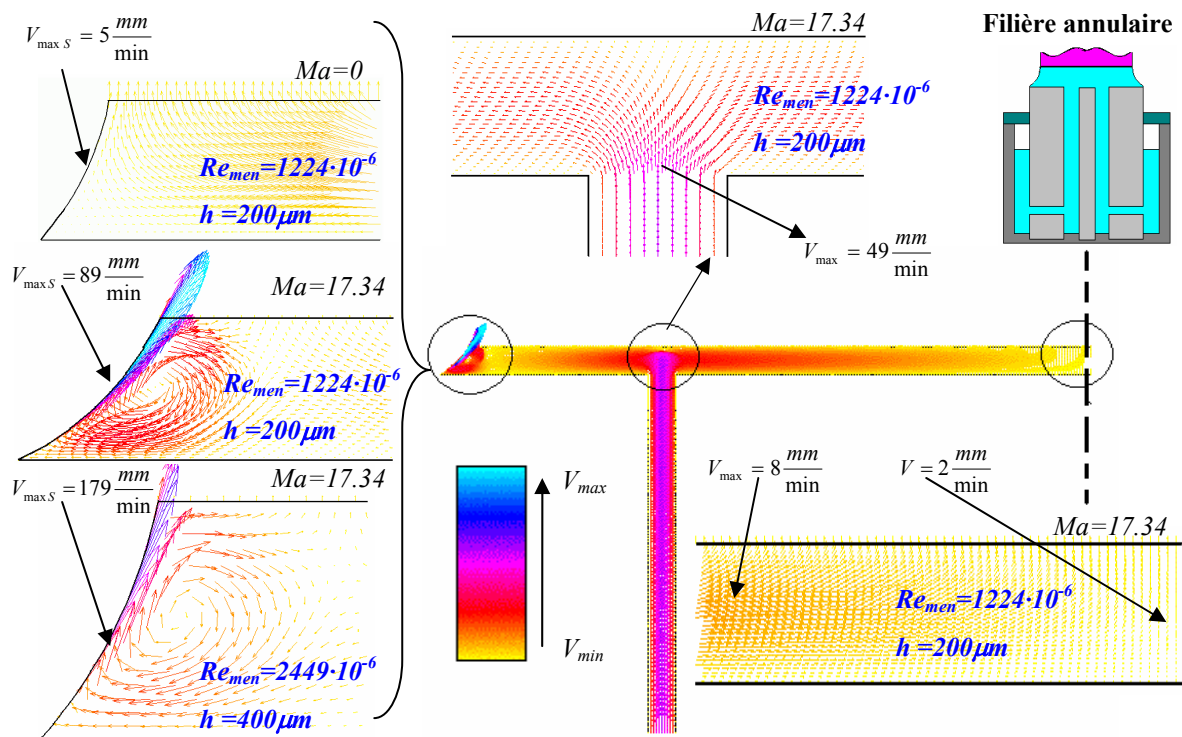


Fig. 5. 12. Ecoulement du fluide dans le cas de la filière annulaire.

Dans le cas de la filière centrale, la plupart du fluide est distribué vers l'extérieur du ménisque, ce qui n'est pas le cas pour la filière annulaire où une partie du liquide qui provient du canal capillaire est distribuée vers le centre du ménisque. Si on suppose que des microbulles de gaz se forment dans le bain du creuset ou dans le canal capillaire (par nucléation homogène ou hétérogène), il est envisageable que dans le cas de la filière centrale elles soient distribuées vers la périphérie du ménisque où la boucle due à la convection thermo capillaire les chassera vers l'extérieur. Dans le cas de la filière annulaire, elles sont amenées par le flux du fluide vers l'extérieur du ménisque de même que vers le centre de celui-ci, et donc elles peuvent être incorporées dans le cristal surtout en son centre. Il apparaît donc que l'hypothèse de l'apparition des bulles loin de l'interface et de leur transport par les mouvements du fluide est rejetée car elle ne correspond pas aux observations expérimentales d'un rideau de bulles périphérique.

5. 4. Distribution du soluté

Ce paragraphe analyse l'influence de la hauteur du ménisque (nombre de Reynolds dans le ménisque - Re^{men}), du gradient de température (nombre de Marangoni - Ma), de la vitesse de tirage (nombre de Peclet pour le transfert de masse - Pe_{mass}) et du coefficient de ségrégation (k) sur la distribution du soluté dans le liquide pour une filière centrale de même que pour une filière annulaire. Cette étude a été faite en calculant le champ d'écoulement et la distribution du soluté, avec le logiciel FIDAP® qui a été décrit auparavant.

La ségrégation radiale (ΔC) est définie comme la différence entre les concentrations maximale et minimale au niveau de l'interface de solidification.

5. 4. 1. Distribution du soluté dans le fluide dans le cas de la filière centrale

L'écoulement du fluide, les contours iso - concentration et la concentration du soluté le long de l'interface de solidification pour plusieurs valeurs du nombre de Marangoni sont présentées dans la Fig. 5. 13 qui montre l'effet de la convection thermo - capillaire sur la distribution du soluté dans le liquide.

Le champ de concentration présente un maximum près de la surface libre du ménisque. Cet effet est dû au rejet du soluté à l'interface de solidification et aussi à

l'écoulement du fluide: le liquide "frais" et dilué qui se trouve à la sortie du capillaire pousse le soluté vers la surface libre du ménisque. Si le nombre de Marangoni augmente, la boucle de convection toroïdale, qui apparaît dans l'écoulement du fluide près de la surface libre du ménisque, va favoriser une augmentation de la concentration du soluté dans cette zone. La valeur maximale de la concentration du soluté se trouve, par rapport au point H, à une distance de l'ordre de la hauteur du ménisque. Cet effet est en forte corrélation avec l'effet de la convection thermo – capillaire qui a été discutée dans la section précédente.

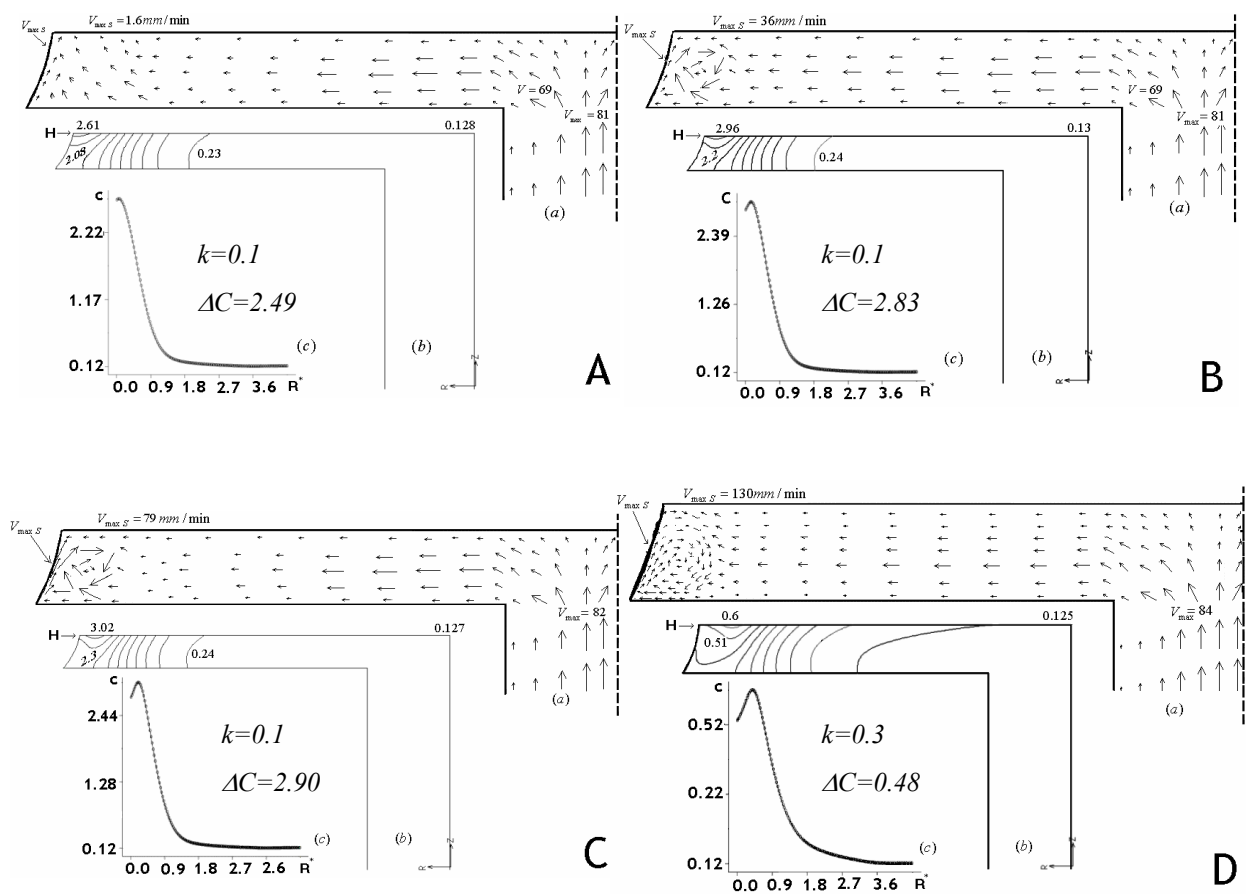


Fig. 5. 13. Ecoulement du fluide (a), contours iso – concentration dans le liquide (b) et distribution de soluté le long de l'interface de solidification (c) pour quatre jeux de paramètres de croissance: (A) $Pe_{mass}=1.65$, $Re^{men}=400 \times 10^{-6}$; (B) $Pe_{mass}=1.65$, $Re^{men}=400 \times 10^{-6}$; (C) $Pe_{mass}=1.65$, $Re^{men}=400 \times 10^{-6}$; (D) $Pe_{mass}=1.65$, $Re^{men}=600 \times 10^{-6}$.

La variation radiale de la composition du soluté à l'interface de solidification est tracée dans la Fig. 5. 13 A(c), B(c), C(c), D(c). La ségrégation radiale augmente si le nombre de Marangoni augmente (Fig. 5. 13 B(b), C(b)).

Par rapport au cas présenté en Fig. 5. 13 C(b) et pour lequel la valeur de la ségrégation radiale est $\Delta C=2.9$, pour une valeur de la hauteur du ménisque plus grande ($Re^{men}=600 \times 10^{-6}$) et pour une valeur plus grande du coefficient de ségrégation ($k=0.3$), la ségrégation radiale diminue à $\Delta C=0.48$ pour la même valeur du nombre de Marangoni, $Ma=17.34$ (Fig. 5. 13 D). Un ménisque plus grand et une valeur plus importante du coefficient de ségrégation permettent une homogénéisation du soluté.

Un tirage de cristaux à partir d'un ménisque haut va conduire à une distribution plus homogène du soluté dans le ménisque, plus précisément à une distribution homogène au niveau de l'interface de solidification. Si ce soluté est un gaz, un ménisque haut n'est pas souhaitable car les bulles peuvent se retrouver aussi à l'intérieur du ménisque et non seulement près de la surface libre. Par conséquent on risque de retrouver des bulles de gaz réparties sur toute la section transversale du cristal. Pour cette raison, pendant le processus de croissance la hauteur du ménisque ne dépasse pas 200-300 μ m.

L'influence de la hauteur du ménisque (Re^{men}), du coefficient de ségrégation (k) et du nombre de Marangoni sur la ségrégation radiale (ΔC) est représentée dans la Fig. 5. 14.

On observe que la ségrégation radiale diminue quand le coefficient de ségrégation augmente (voir la figure insérée). On peut en conclure que, pour arriver à la limite de solubilité, pour que les bulles de gaz nucléent, les coefficients de ségrégation des espèces gazeuses dans l'alumine doivent être faibles ce qui est conforme avec les valeurs trouvées dans la littérature (Chapitre 6).

Quand la hauteur du ménisque (Re^{men}) diminue, la couche du soluté adjacente à l'interface de solidification va devenir perturbée et la ségrégation radiale va augmenter. L'influence du nombre de Marangoni ($Ma=0 \div 17.34$) sur la ségrégation radiale n'est pas très forte et l'augmentation du nombre de Marangoni induit une diminution de la ségrégation radiale comme on le voit dans la Fig. 5. 14.

La croissance cristalline à partir d'un ménisque de petite hauteur va déterminer une agglomération du soluté (ou des bulles de gaz si la nucléation apparaît), dans la partie latérale

du ménisque, et, en conséquence, les bulles de gaz vont apparaître dans la périphérie du cristal [Nicoara - 90] et, là, elles peuvent être éliminées par polissage.

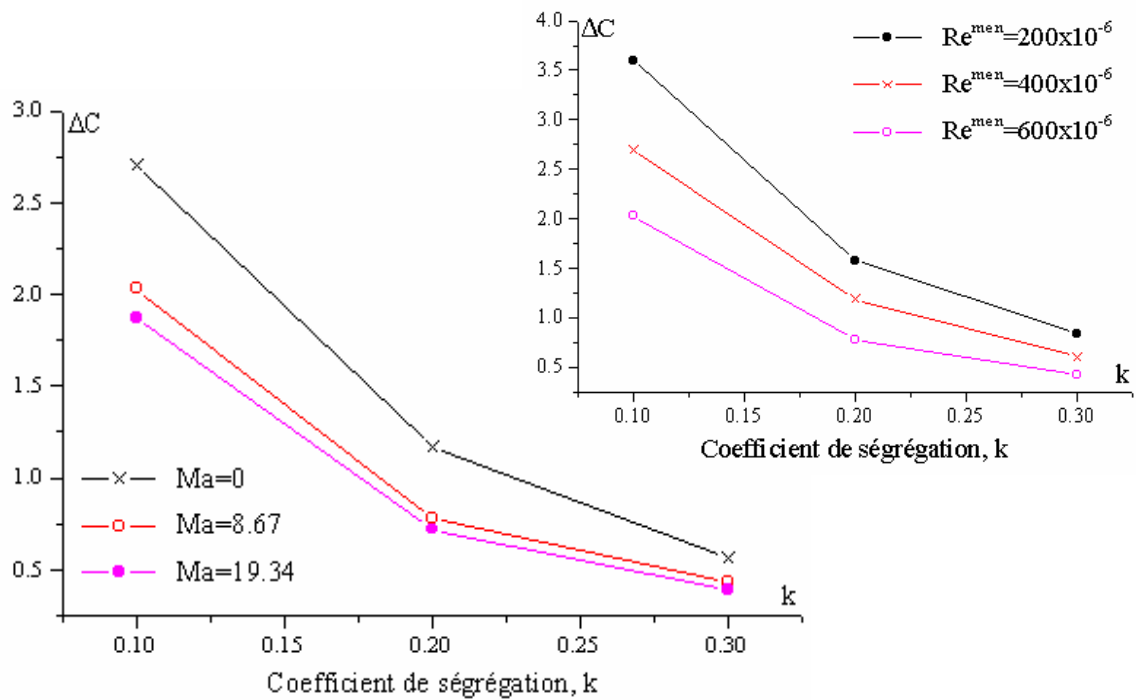


Fig. 5. 14. Influence du coefficient de ségrégation, k , de la hauteur du ménisque (Re^{men}) et du nombre de Marangoni (Ma) sur la ségrégation radiale. Dans tous les cas $Pe_{mass}=1.65$ et $C_0=0.1$.

L'influence du nombre de Peclet pour le transport de masse, $Pe_{mass} = \frac{V_T \cdot L}{D}$, sur la ségrégation radiale, sur le contour des iso - concentrations et sur la concentration du soluté le long de l'interface de solidification est montrée dans les Fig.5. 15 et Fig. 5. 16.

Dans la Fig. 5. 15, on observe que la ségrégation radiale présente un maximum pour une valeur donnée du nombre de Peclet, et qu'ensuite elle diminue lentement.

Dans chaque cas, le nombre de Reynolds dans le ménisque – Re^{men} , et le nombre de Marangoni – Ma , ont été constants, $Re^{men}=400 \times 10^{-6}$ et $Ma=8.67$. Si on augmente le nombre de

Peclet (par l'augmentation de la vitesse de tirage ou par la diminution du coefficient de diffusion), la ségrégation radiale augmente. Cet effet est plus important pour de faibles coefficients de ségrégation $-k$. La longueur du gradient de concentration diminue quand le nombre de Peclet augmente (Fig. 5. 16).

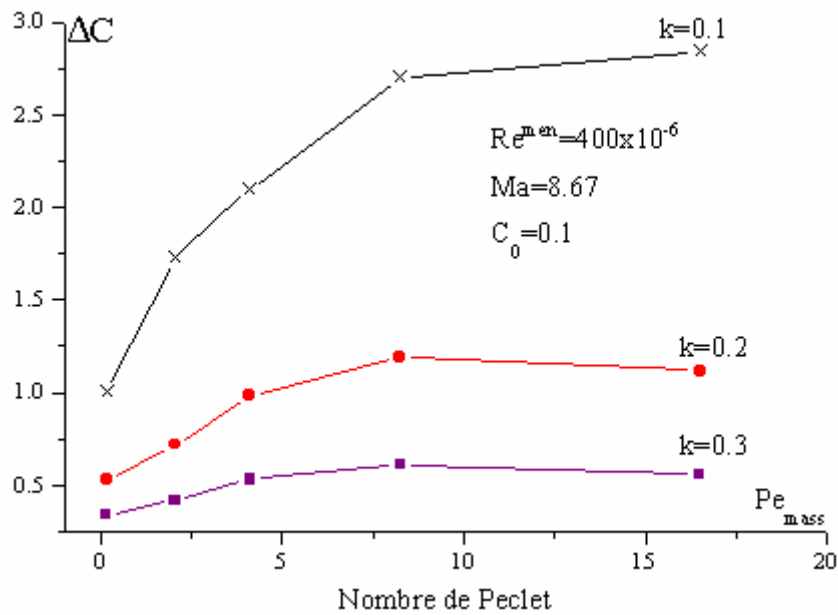


Fig. 5. 15. Influence du nombre de Peclet et du coefficient de ségrégation sur la ségrégation radiale. $Re^{men}=400 \times 10^{-6}$, $C_0=0.1$ et $Ma=8.67$.

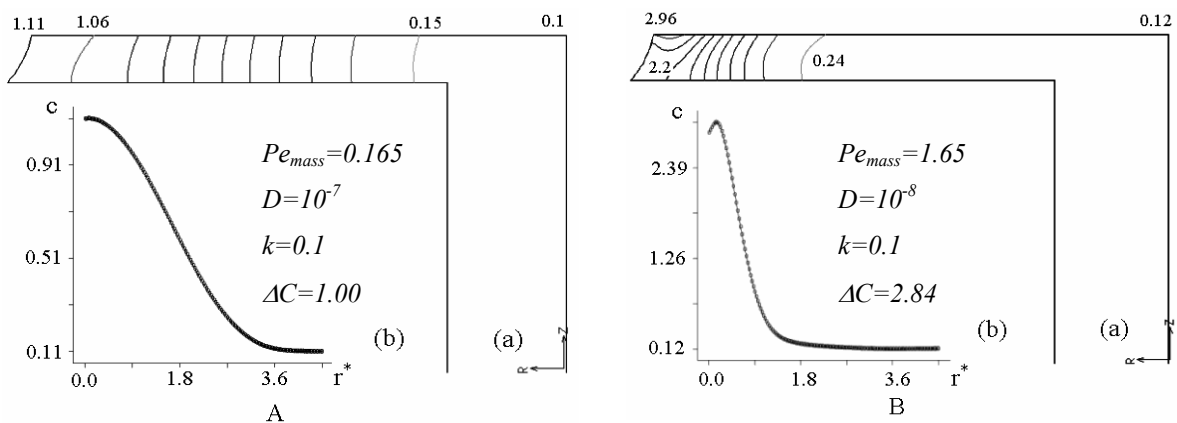


Fig. 5. 16. (a) Profils des iso – concentrations et (b) concentration du soluté près de l'interface de solidification pour: (A) $Pe_{mass}=0.165$, $Ma=8.67$, $Re^{men}=400 \times 10^{-6}$, $k=0.1$, $C_0=0.1$, $\Delta C=1.00$; (B) $Pe_{mass}=1.65$, $Ma=8.67$, $Re^{men}=400 \times 10^{-6}$, $k=0.1$, $C_0=0.1$, $\Delta C=2.84$.

Les profils des iso – concentrations et la concentration du soluté près de l’interface solide – liquide pour deux valeurs du nombre de Peclet, $Pe_{mass}=0.165$ et 1.65 sont montrés dans la Fig. 5. 16. Pour les valeurs de la dimension de filière et du coefficient de diffusion données dans le tableau 5. 1, ces valeurs du nombre de Peclet correspondent à une vitesse de tirage de 2mm/min. Avec l’augmentation du nombre de Peclet la longueur du gradient de concentration diminue et la ségrégation radiale augmente de $\Delta C=1.0$ à $\Delta C=2.84$. La région avec les valeurs de concentration les plus élevées se trouve près de la surface libre du ménisque (voir aussi Fig. 5. 13 et Fig. 5. 16).

Ces effets peuvent être compris du point de vue physique si le nombre de Peclet est considéré comme le rapport entre la contribution convective et la contribution diffusive au transport du soluté. Si le transport diffusif du soluté est dominant (cela veut dire, une faible valeur du Pe_{mass}), la ségrégation radiale est faible. Quand le transport convectif du soluté augmente, le soluté est forcé d’avancer vers la surface libre du ménisque et ce fait amène une augmentation de la ségrégation radiale.

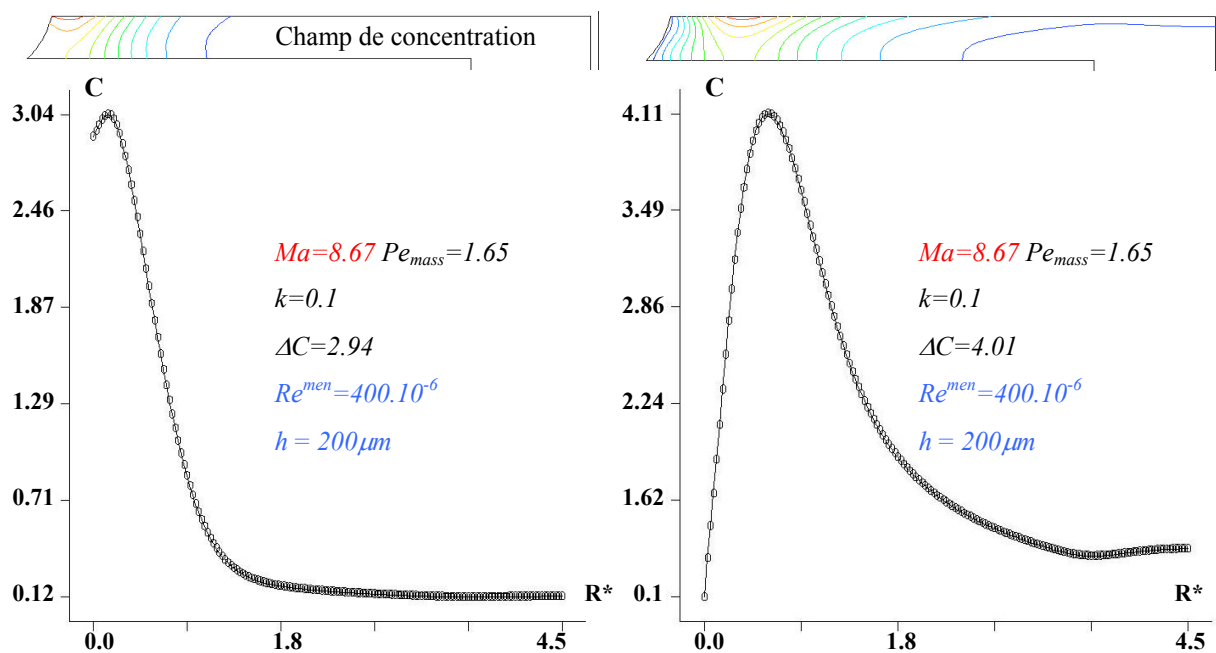


Fig. 5. 17. Profil iso – concentration et concentration du soluté près de l’interface de solidification pour: a) la surface libre du ménisque est imperméable au soluté (flux nul); b) la concentration du soluté sur la surface libre du ménisque est imposée constante ($C_0=0.1$).

Il convient d'évaluer l'effet d'un flux éventuel de soluté à la surface libre du ménisque. Pour ce faire, nous avons effectué des simulations en imposant une concentration de soluté à la surface du ménisque, C_0 , correspondant à un équilibre avec la phase gazeuse identique à celui du liquide dans le creuset. La Fig. 5. 17 montre que même si les contours des iso - concentration sont légèrement différents les caractéristiques générales ne change pas: les valeurs des concentrations sont presque les mêmes et la concentration maximale se trouve près de la surface libre du ménisque (avec un léger décalage vers l'intérieur pour une concentration imposée). Il semble que la boucle de convection liée à l'effet Marangoni isole le liquide par rapport aux conditions imposées sur la surface externe du ménisque.

5. 4. 2. Distribution du soluté dans le fluide dans le cas de la filière annulaire

Les contours des iso - concentrations et la concentration du soluté le long de l'interface de solidification en fonction du nombre de Marangoni sont montrés dans la Fig. 5. 18. Cette figure présente principalement l'effet du nombre de Marangoni sur la distribution du dopant dans le ménisque de liquide.

Si on regarde les trois images présentées dans la Fig. 5. 18, on observe que dans tous les cas, la concentration du soluté présente deux points de maximum (un maximum principal et un maximum secondaire). Le maximum secondaire se trouve près de la surface libre du ménisque, exactement comme dans le cas de la filière centrale. Mais la valeur de ce maximum dans le cas de la filière annulaire est plus petite que dans le cas de la filière centrale. On observe de plus l'apparition d'un deuxième maximum, près de l'axe de symétrie de la filière. Pour des valeurs identiques du nombre de Marangoni et du nombre de Reynolds dans le ménisque, la valeur de ce maximum est deux fois plus grande que la valeur de la concentration maximale trouvée dans le cas de la filière centrale.

Si on garde tous les paramètres constants et si on ne fait varier que le nombre de Marangoni, on observe qu'il n'a pas une grande influence sur le champ du soluté. De plus, la ségrégation radiale ne change pas - $\Delta C = 4.41$ (Fig. 5. 18 a, b). La ségrégation radiale est plus grande dans le cas de la filière annulaire que dans le cas de la filière centrale.

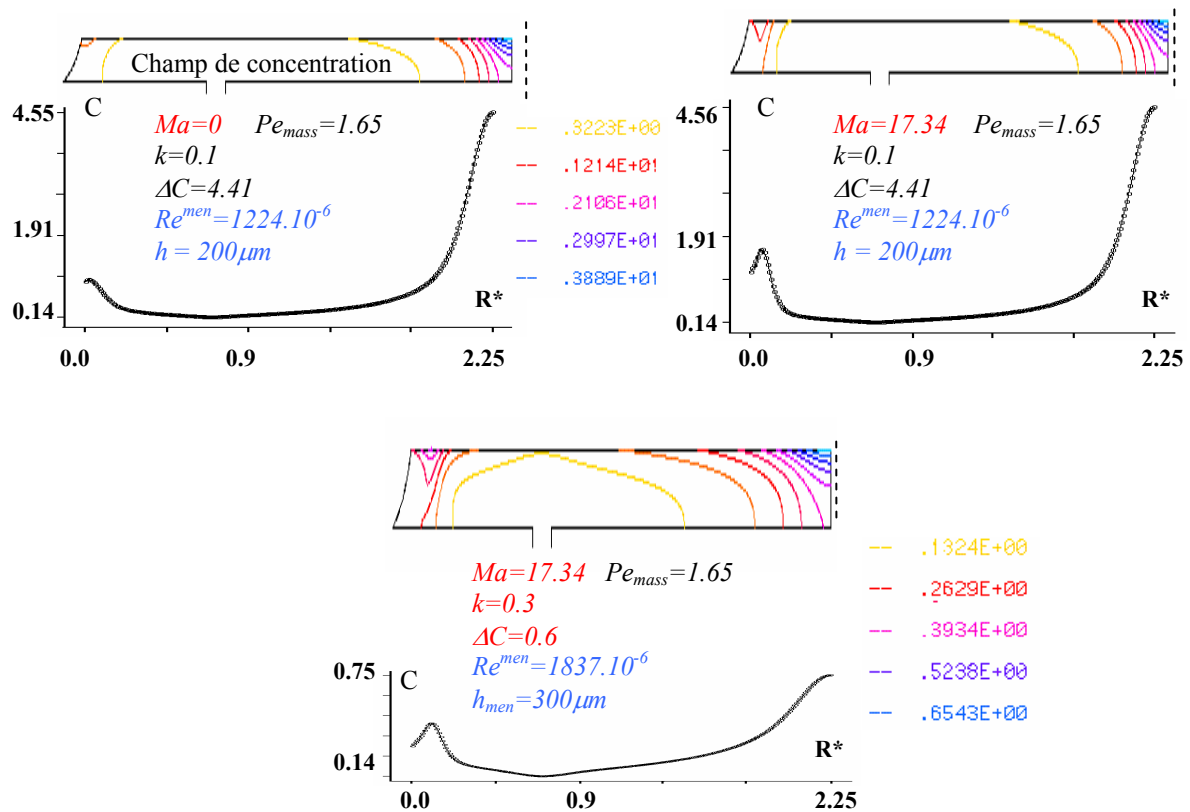


Fig. 5. 18. Profil iso – concentration et concentration du soluté près de l’interface de solidification pour: (A) $Ma=0$, $Pe_{mass}=1.65$, $Re^{men}=1224 \times 10^{-6}$, $k=0.1$, $C_0=0.1$, $\Delta C = 4.41$ (B) $Ma=17.34$, $Pe_{mass}=1.65$, $Re^{men}=1224 \times 10^{-6}$, $k=0.1$, $C_0=0.1$, $\Delta C=4.41$ (C) $Ma=17.34$, $Pe_{mass}=1.65$, $Re^{men}=1837 \times 10^{-6}$, $k=0.3$, $C_0=0.1$, $\Delta C = 0.6$

Pour une hauteur du ménisque plus grande que celles discutées jusque là ($Re^{men}=600 \times 10^{-6}$) et pour un coefficient de ségrégation plus grand, la ségrégation radiale diminue ($\Delta C = 0.6$). Ce fait amène une homogénéisation du soluté dans le ménisque et dans ce cas les bulles de gaz peuvent se retrouver partout dans le cristal.

La ségrégation radiale en fonction du coefficient de ségrégation pour plusieurs valeurs du nombre de Marangoni est représentée dans la Fig. 5. 19. Elle diminue avec l’augmentation du nombre de Marangoni. L’effet est plus important pour de faibles valeurs du coefficient de ségrégation ($k=0.01$) mais il est tout à fait négligeable pour des valeurs du coefficient de ségrégation plus grandes (notamment pour $k=0.05$ ou $k=0.1$). Le comportement est similaire avec celui du cas de la filière centrale.

La ségrégation radiale diminue quand le coefficient de ségrégation augmente et elle diminue aussi quand la hauteur du ménisque augmente (Fig. 5. 20).

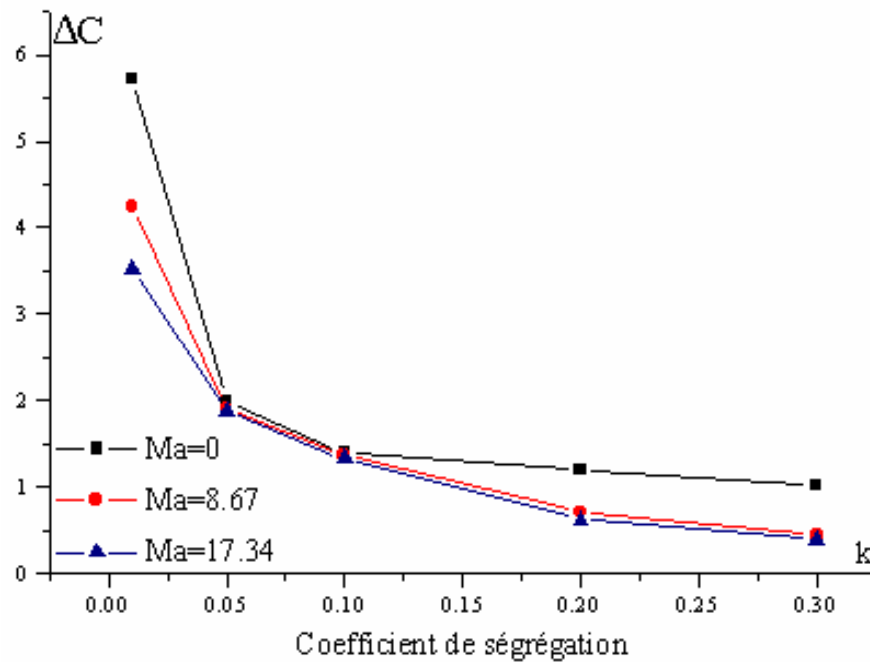


Fig. 5. 19. Ségrégation radiale en fonction du coefficient de ségrégation pour différentes valeurs du nombre de Marangoni.

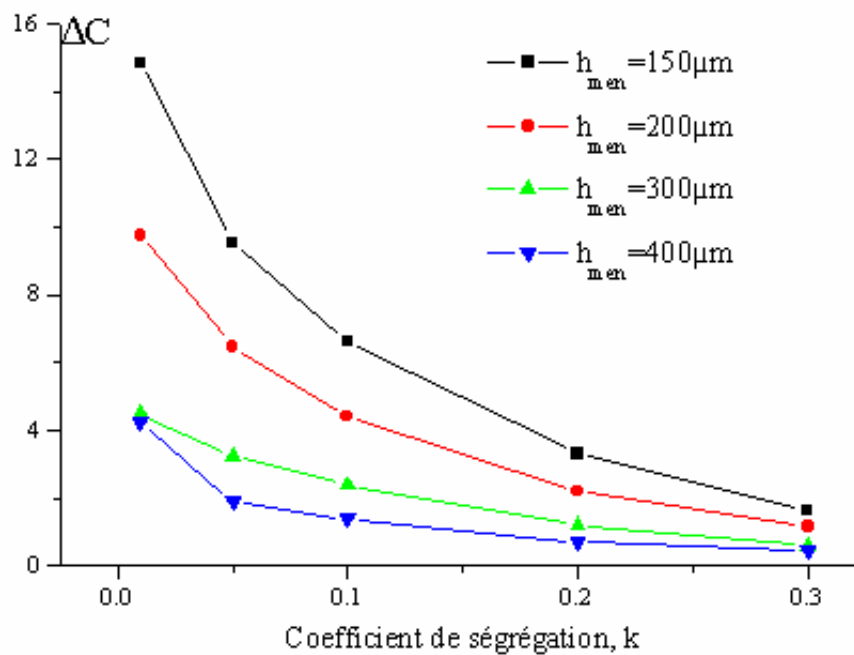


Fig. 5. 20. Variation de la ségrégation radiale en fonction du coefficient de ségrégation et de la hauteur du ménisque.

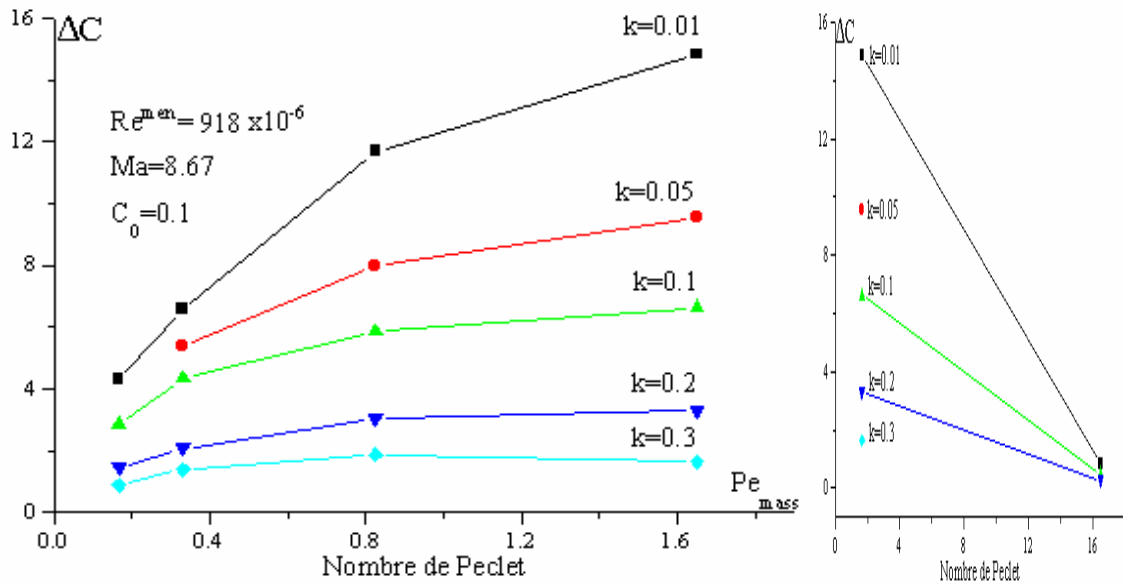


Fig. 5. 21. Ségrégation radiale en fonction du nombre de Peclet.

L'influence du nombre de Peclet, $Pe_{mass} = \frac{V_T \cdot L}{D}$, sur les contours iso – concentration,

sur la concentration du soluté le long de l'interface de solidification et sur la ségrégation radiale est montrée dans les Fig. 5. 21 et Fig. 5. 22. Dans chacun de ces cas Re^{men} et le nombre de Marangoni ont été constants, $Re^{men}=918 \times 10^{-6}$ et respectivement $Ma=8.67$, tandis que le nombre de Peclet, Pe_{mass} , et le coefficient de ségrégation ont varié.

Si le nombre de Peclet augmente (par l'augmentation de la vitesse de tirage ou par la diminution du coefficient de ségrégation), la ségrégation radiale augmente aussi. Cet effet a aussi été observé dans le cas de la filière centrale mais, dans ce cas, la ségrégation radiale est deux fois plus faible que celle observée pour la filière annulaire. La répartition du soluté est plus homogène dans le cas de la filière centrale pour les mêmes conditions de croissance.

Le profil d'iso – concentration et la concentration du soluté près de l'interface de solidification sont montrés dans la Fig. 5. 22 pour deux valeurs différentes du nombre de Peclet, $Pe_{mass}=0.165$ et 1.65 . En augmentant le nombre de Peclet, la longueur du gradient de concentration diminue dans la partie près de la surface libre du ménisque de même que dans la partie près de l'axe de symétrie. La ségrégation radiale augmente aussi, de $\Delta C = 2.35$ à

$\Delta C=4.40$. Le maximum de la concentration se trouve pour les deux cas dans le centre du ménisque.

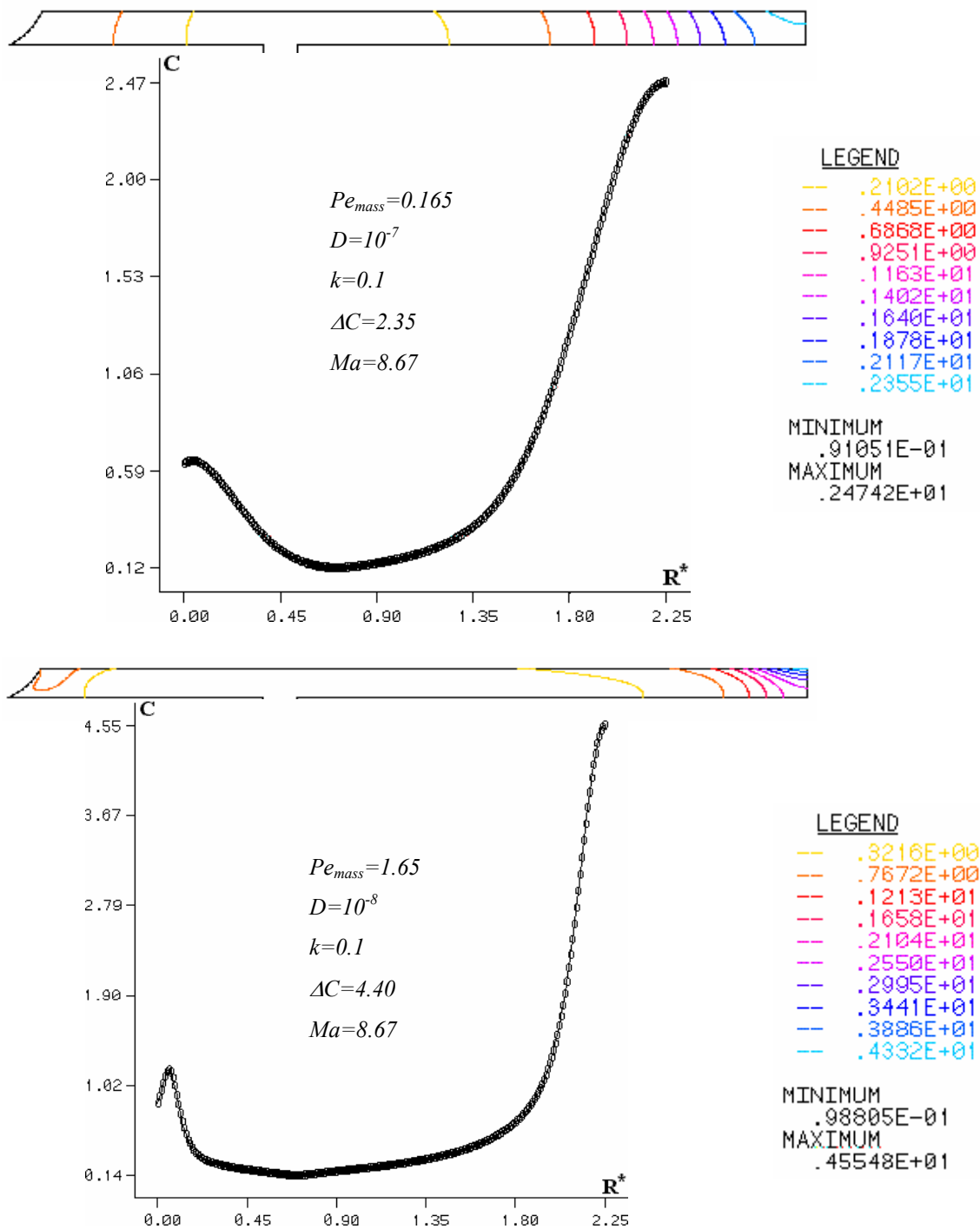


Fig. 5. 22. Influence du nombre de Peclet sur les contour iso – concentration et sur la concentration du soluté près de l’interface de solidification.

Le même effet (diminution de la longueur du gradient de concentration), a été observé pour la filière centrale mais, dans ce cas, le maximum de la concentration se trouve près de la surface libre du ménisque.

5. 4. 3. Analyse chimique des barreaux dopés

Considérons le cas des barreaux dopés obtenues à partir d'une filière annulaire (présentés dans le Chapitre 3, paragraphe 3. 4. 3). La distribution du soluté déterminé par simulation numérique est représentée dans la Fig. 5. 22. La Fig. 5. 23 montre la distribution du dopant dans les barreaux de saphir dopé avec du titane et avec du vanadium.

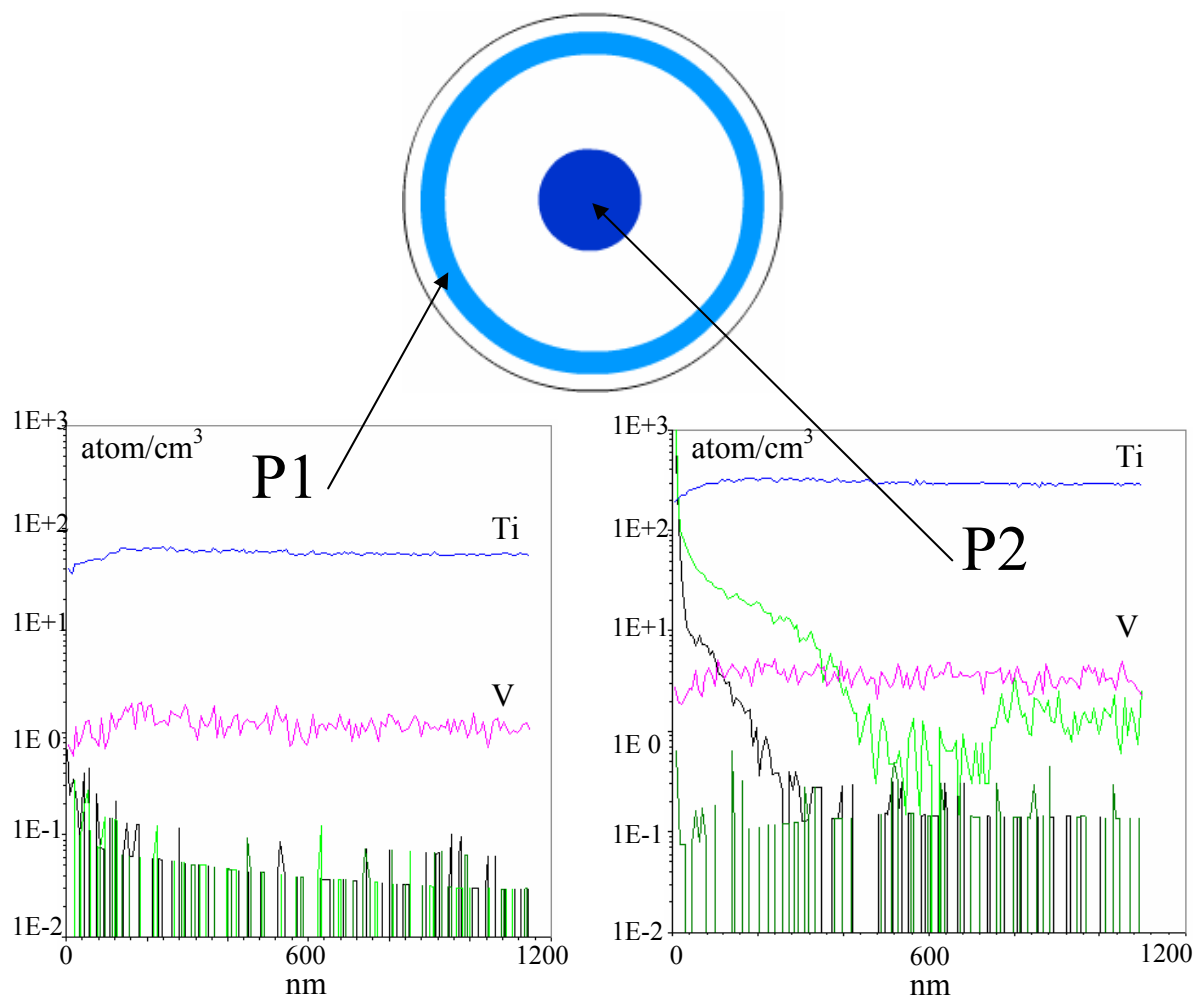


Fig. 5. 23. Distribution et concentration du dopant dans les barreaux de saphir dopé avec du titane et du vanadium, obtenus à partir d'une filière annulaire. Analyses SIMS, CEA – Grenoble.

L'analyse de l'échantillon a été effectuée selon la technique SIMS en utilisant une source d'ions d'oxygène, au CEA Grenoble.

Même à l'œil nu on observe sur les échantillons coupés dans les barreaux, deux zones sombres distinctes (P1 à la périphérie de l'échantillon et P2 dans le centre de l'échantillon) sur la section transversale du cristal. Par microscopie optique on a vu que les deux zones P1 et P2, correspondent aux endroits où sont présentes les bulles de gaz (Chapitre 3, paragraphe 3. 4. 3). Ces deux zones ont été analysées par SIMS et le résultat montre que le dopant est en plus forte concentration dans les zones P1 et P2 ; avec une concentration plus élevée dans la zone P2:

- titane zone claire (P1) - 60 atomes/cm³, titane zone foncée (P2) - 300 atomes/cm³ donc une concentration 5 fois plus grande dans la zone P2;
- vanadium zone claire (P1) ~1 atome/cm³, vanadium zone foncée - 3 atomes/cm³ (P2) donc une concentration 3 fois plus grande dans la zone P2.

Ce résultat est dans un excellent accord avec les simulations numériques d'une part, et avec les observations microscopiques d'autre part.

5. 4. 4. Distribution du soluté dans une plaque de rubis

Une plaque de rubis est obtenue à partir d'une filière centrale (Fig. 5. 1a) mais dans ce cas la symétrie est 2-D et non plus une symétrie cylindrique comme dans le cas d'un barreau. Les résultats de la simulation numérique sont similaires avec les résultats présentés dans le cas des barreaux obtenus à partir d'une filière centrale, Fig. 5. 24. La concentration du soluté est plus grande dans le cas de la plaque ce qui peut amener une hétérogénéité plus prononcée du dopant dans ce cas.

Considérons maintenant le cas des plaques dopées obtenues à partir d'une filière centrale (présentés dans le Chapitre 3, paragraphe 3. 4. 3). La Fig. 5. 26 montre la distribution du dopant dans les plaques de saphir dopé avec du chrome et avec du titane. L'analyse de l'échantillon a été faite avec la technique SIMS.

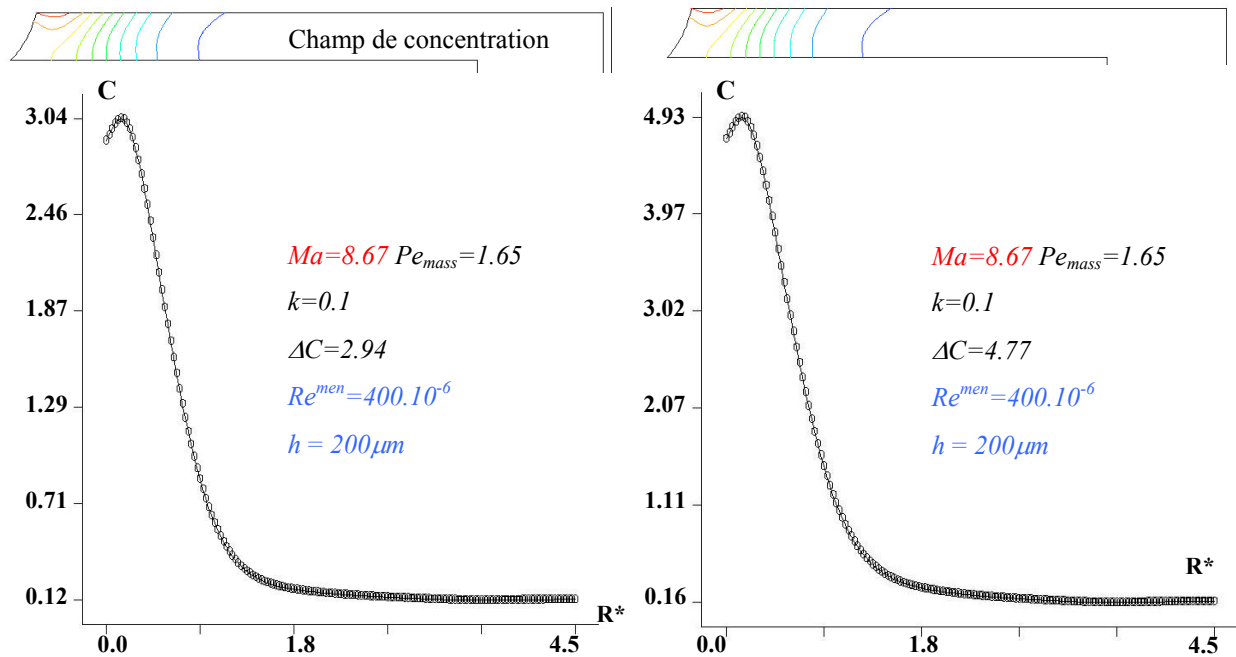


Fig. 5. 24. Profil iso – concentration et concentration du soluté près de l’interface de solidification pour: a) barreau obtenu à partir d’une filière centrale (symétrie axi -symétrique); b) plaque obtenue à partir d’une filière centrale (symétrie 2D).

Les échantillons coupés dans les plaques présentes une zone sombre distincte (P1 à la périphérie de l’échantillon) sur la section transversale du cristal. Par microscopie optique on a vu que cette zone correspond aux endroits où sont présentes les bulles de gaz. Il y a des cas où les bulles de gaz sont aussi présentes vers le centre du cristal (quand l’interface de solidification est perturbée) – voir les régions P2 ou P3, Fig. 5. 25. Ces zones ont été analyse par SIMS et le résultat montre que le dopant est distribué de manière prépondérante dans la zone P1:

- chrome, zone extérieur plus foncée (P1): ~ 800 atomes/cm³, zone centrale plus claire (P2) ~ 100 atomes/cm³, soit 8 fois moins forte en concentration. Il y a peu de différence entre P2 et P3 et cela signifie que la limite est franche entre la zone ségréguée et le reste de l’échantillon.

- titane zone extérieur plus foncée (P1): $\sim 20\text{-}30$ atomes/cm³, zone centrale plus claire (P2) $\sim 2\text{-}3$ atomes/cm³ soit 10 fois moins en concentration. Il y a peu de différence entre P2 et P3, exactement comme dans le cas du chrome.

Ce résultat est dans un excellent accord avec les simulations numériques d'une part, et avec les observations microscopiques d'autre part.

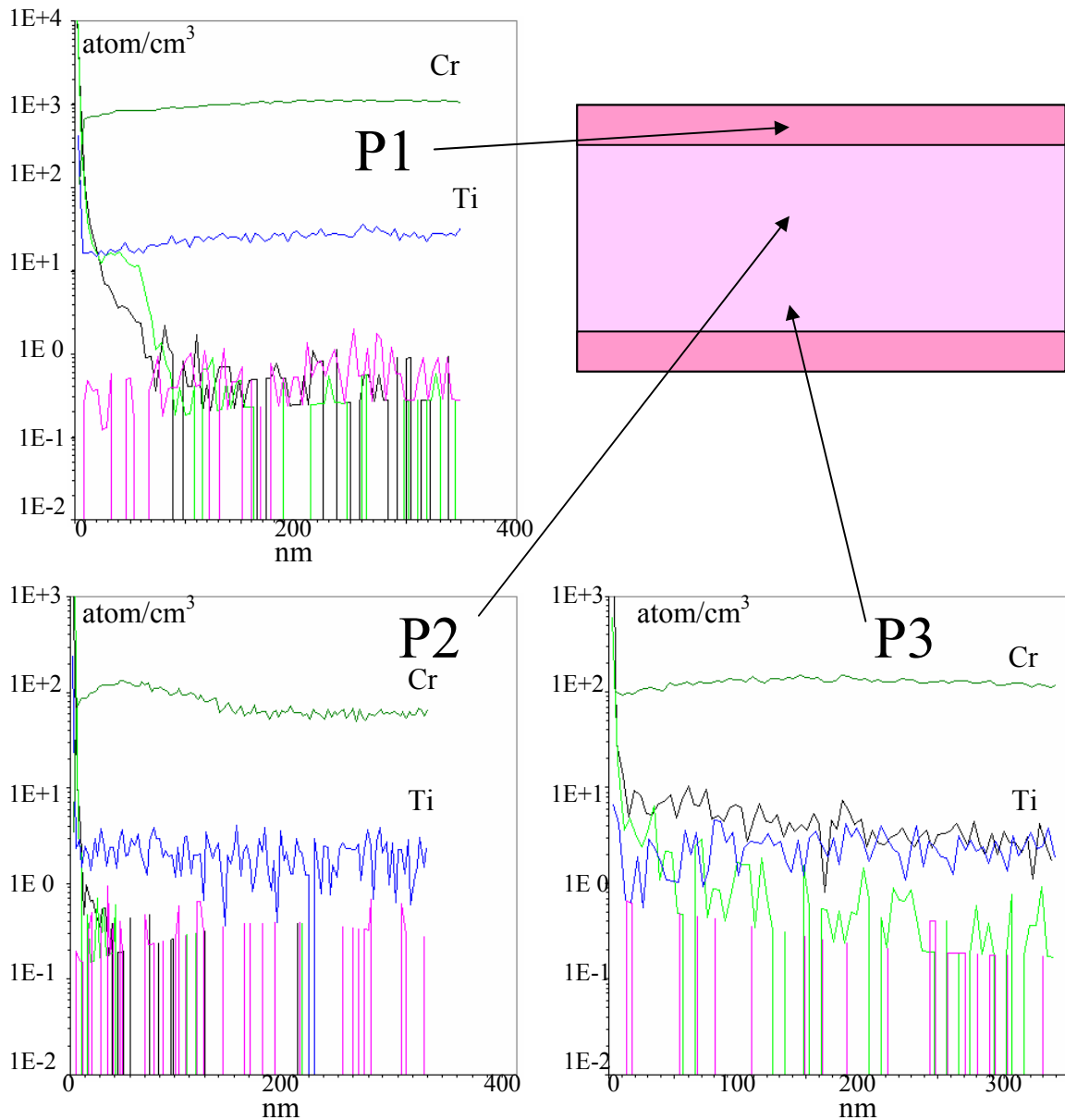


Fig. 5. 25. Distribution et concentration du dopant dans les plaques de saphir dopé avec du chrome et du titane, obtenues à partir d'une filière centrale. Analyses SIMS, CEA – Grenoble.

5. 4. 5. Conclusion sur la distribution du soluté

Dans la Fig. 5. 26 quelques résultats concernant la distribution du soluté le long de l'interface de solidification sont présentées coté à coté pour la filière centrale de même que pour la filière annulaire.

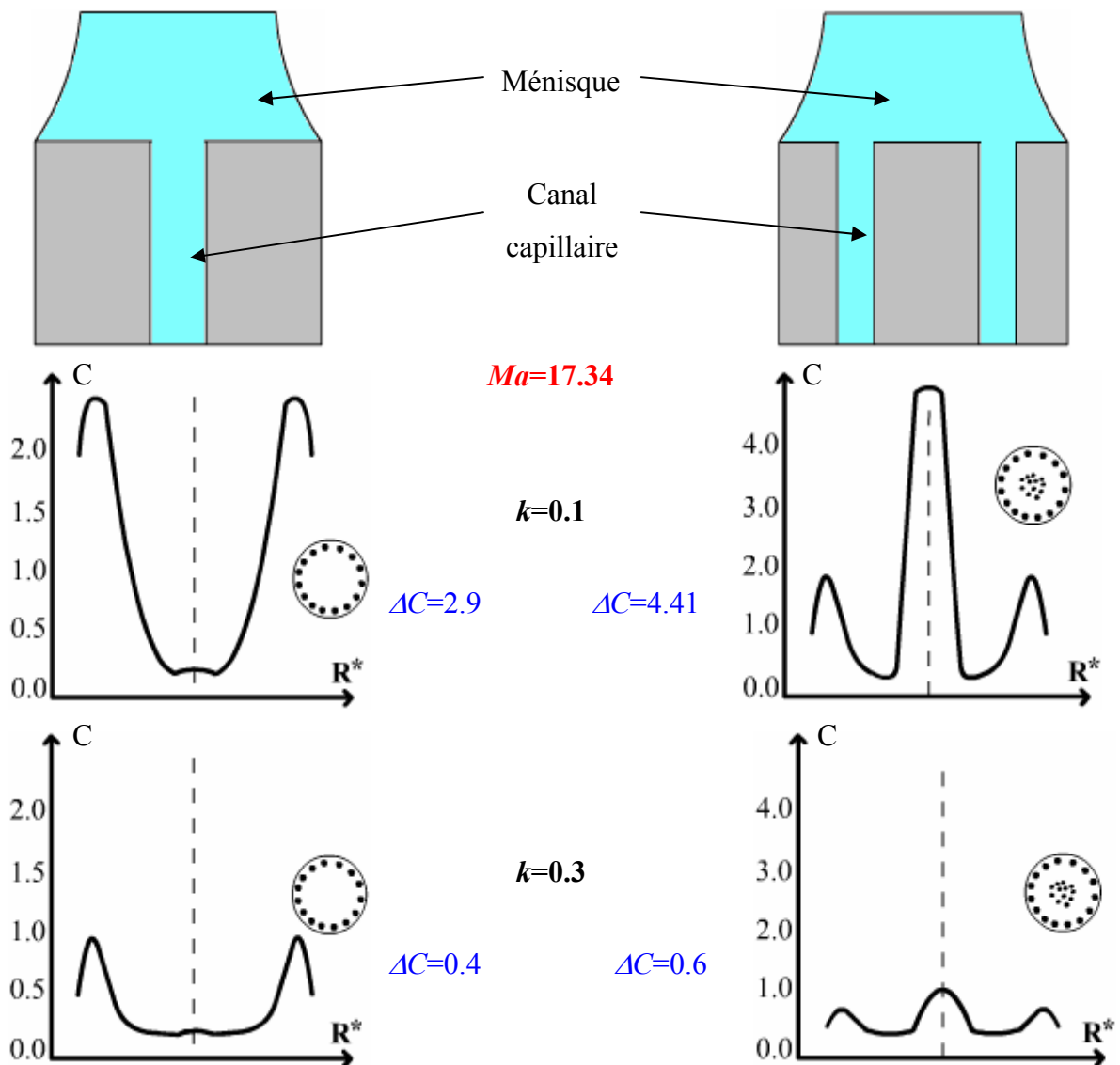


Fig. 5. 26. La concentration du soluté près de l'interface de solidification pour une filière centrale (à gauche) et pour une filière annulaire (à droite).

La forme de la filière influence beaucoup le champ du soluté. Pour la filière centrale, la valeur maximale de la concentration est localisée près de la surface libre du ménisque et pour la filière annulaire, la concentration maximale est localisée dans le centre du ménisque,

avec également une couronne plus concentrée à la périphérie. La ségrégation radiale est plus grande dans le cas de la filière annulaire que dans le cas de la filière centrale. Pour des valeurs élevées du coefficient de ségrégation, k , la ségrégation radiale diminue pour les deux types de filières.

La comparaison avec la distribution des bulles observées au Chapitre 3 est frappante. Pour une filière centrale, les bulles de gaz sont incorporées en grande majorité à la périphérie du cristal et avec la filière annulaire, les bulles de gaz sont incorporées à l'extérieur du cristal mais beaucoup plus dans la partie centrale de celui-ci.

5. 5. Conclusion

La partie hydrodynamique de cette étude nous permet d'affirmer que si les bulles de gaz apparaissent loin de l'interface de solidification, dans le creuset ou dans la filière, elles vont être expulsées vers la surface libre du ménisque, dans le cas de la filière centrale et, dans le cas d'une filière annulaire, une partie sera incorporée au centre. On ne peut pas expliquer ainsi la présence du film de bulles à la périphérie des cristaux. Si par contre les bulles sont liées au rejet de soluté (nucléation en fonction de la concentration), alors il y a un excellent accord avec les expériences décrites dans le Chapitre 3, la localisation des bulles correspond aux endroits de concentration maximale, lesquels ont été confirmés par les analyses SIMS.

Cette étude numérique infirme donc l'hypothèse, que l'on trouve dans une partie de la littérature, selon laquelle les bulles apparaissent loin de l'interface et sont ensuite transportées par le mouvement du liquide.

Pour les simulations nous avons pris des valeurs $k=0.01 \div 0.3$. Il s'est avéré par la suite que les valeurs de k sont plus faibles, $k \approx 10^{-4}$, ou même moins [Klein - 03], ce qui conduit à des valeurs de la ségrégation radiale ΔC beaucoup plus importants. Toutefois les résultats qualitatifs (répartition du soluté) restent valables.

Cette étude numérique permet donc d'affirmer que les bulles sont liées au rejet du gaz dissous à l'interface solide - liquide.

Chapitre 6. Modèle proposé pour la formation, la croissance et l'incorporation des bulles de gaz

6. 1. Description du modèle

A partir des résultats présentés dans les chapitres précédents nous allons maintenant tenter de proposer un modèle cohérent de l'ensemble des phénomènes mis en jeu depuis l'origine du gaz jusqu'à l'incorporation des bulles dans le cristal.

Ce modèle fait appel à huit phénomènes physiques:

- Les calculs thermodynamiques nous ont fourni le mécanisme par lequel le gaz est formé dans l'enceinte de croissance. L'alumine fondue réagit avec le creuset en molybdène et le gaz qui résulte de cette réaction va réagir par la suite avec les composants en graphite du four pour donner naissance principalement au monoxyde de carbone, le CO.
- Ce monoxyde de carbone va se dissoudre dans l'alumine fondue à des concentrations sensiblement identiques d'un cristal à l'autre. Les résultats expérimentaux montrent en effet que la quantité de CO finalement incorporé dans les cristaux, sous forme de bulles, dépend peu de l'installation ou du procédé utilisé. Ceci donnera finalement un nombre de moles de gaz, dans les bulles, indépendant du cristal et des conditions de croissance.
- Comme n'importe quel gaz, le monoxyde de carbone a un coefficient de ségrégation inférieur à l'unité, ce qui provoque un rejet du gaz au niveau de l'interface. Ce rejet de CO est influencé par la convection naturelle et par la convection thermo - capillaire (effet Marangoni). Cette influence va déterminer l'apparition de régions enrichies en gaz, au voisinage de l'interface de solidification.

- D'une part, l'accumulation du gaz (ou de gaz et de soluté pour les cristaux de rubis dopé) peut déterminer la déstabilisation de l'interface aux endroits où la concentration du dopant est plus élevée.
- D'autre part, c'est également dans ces endroits, les plus concentrés en gaz, que la nucléation des bulles de gaz a la plus grande probabilité de se produire.
- Une fois que les bulles de gaz ont nucléé, elles vont grossir par incorporation du gaz dissous dans l'alumine liquide proche de la surface de la bulle.
- Quand le diamètre de la bulle atteint une valeur critique qui dépend de la vitesse de tirage, la bulle de gaz est attirée par l'interface de solidification et elle est incorporée dans le cristal. Comme le nombre de moles de gaz dans les bulles est constant, le nombre des bulles de gaz dépend donc de leur diamètre et donc de la vitesse de tirage.
- Les distances caractéristiques entre les alignements verticaux des bulles dépendent de la forme locale de l'interface de solidification, en particulier si elle est déstabilisée ou facettée.

Ces différents phénomènes vont être examinés en détail, et si possible quantifiés, dans les paragraphes qui suivent.

6. 2. Fonctionnement du procédé EFG

Il est d'abord nécessaire de préciser comment fonctionne le procédé EFG, du point de vue de l'écoulement du liquide et des pressions qui en résultent en son sein.

Le passage du fluide dans les capillaires de la filière s'apparente à un écoulement de Poiseuille dont les conditions aux limites sont fixées par la dépression due aux forces de tension superficielle, au niveau du ménisque et par l'effet de pompage dû au tirage du cristal. Cette dépression aspire le bain depuis le creuset jusqu'au front de solidification [Théodore - 98].

La pression dans le ménisque (p_M) est déterminée par plusieurs facteurs: la pression dans l'enceinte de croissance (p_0), la vitesse du fluide au niveau du ménisque (la pression dynamique - p_1), la pression hydrostatique (p_2) et les écoulements (pertes de charge) longitudinal et radial dans le capillaire et au sommet de la filière respectivement (p_3 et p_4) (voir Fig. 6. 2) [Théodore - 98].

En exprimant chacune de ces contributions, cet auteur a déterminé une relation complexe qui fixe les limites du processus de croissance par préformage.

$$\begin{aligned}
 p_M &= p_0 - p_1 - p_2 - p_3 - p_4 \\
 &= p_0 - \frac{1}{2} \cdot \rho \cdot V^2 - \rho \cdot g \cdot h - \mu \cdot V_T \cdot \frac{\rho_L}{\rho_S} \cdot 8 \cdot \left(\frac{r_c}{r_a} \right)^2 \cdot l_a - \mu \cdot V_T \cdot \frac{\rho_L}{\rho_S} \cdot 12 \cdot \frac{(r_c - r_a)^2}{h_m^3} \quad (6. 1)
 \end{aligned}$$

La Fig. 6. 1 montre les limites de la hauteur du ménisque requise pour une géométrie (diamètre préformé, section et hauteur capillaire) donnés, en fonction de la vitesse de tirage.

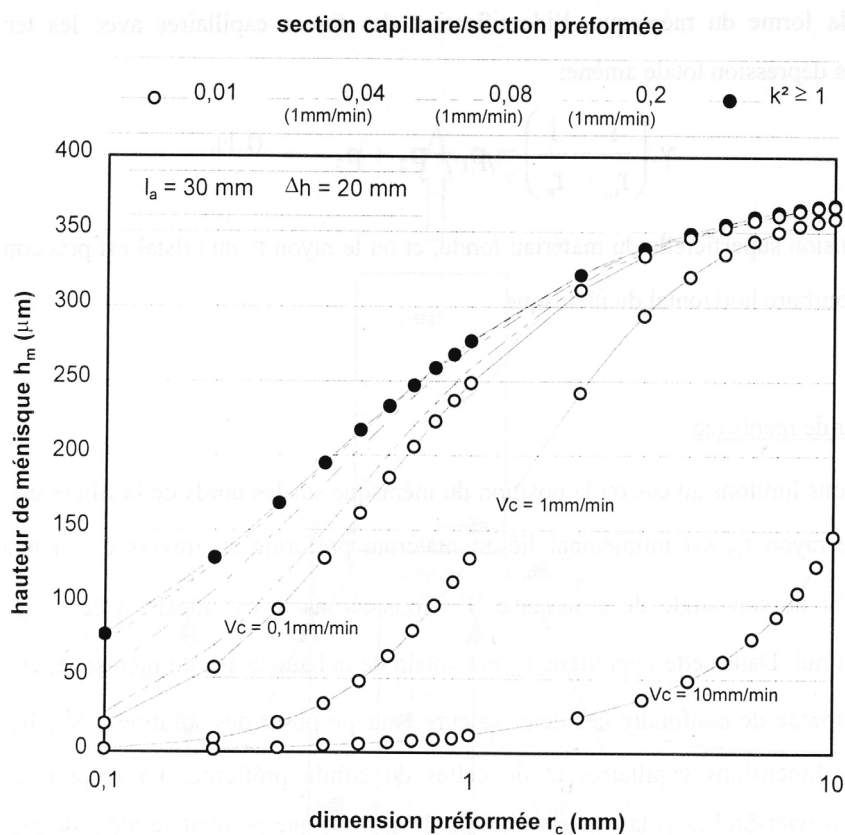


Fig. 6. 1. Hauteur du ménisque requis pour l'équilibre capillaire [Théodore - 98].

Les problèmes de nucléation qui nous préoccupent sont sensibles à la pression dans le liquide. Grâce aux faibles valeurs de la vitesse du fluide, la contribution de la pression dynamique à la pression dans le ménisque est négligeable ($p_2 \ll 1 Pa$). La contribution des trois autres pressions est d'environ $3 kPa$. Si la croissance se fait dans une atmosphère inerte d'Ar, cette contribution est négligeable aussi ($p_0 = 130 kPa$). Si la croissance se fait sous vide, la pression dans le ménisque est déterminée seulement par les pressions p_2 , p_3 et p_4 et est donc de l'ordre de quelques kPa .

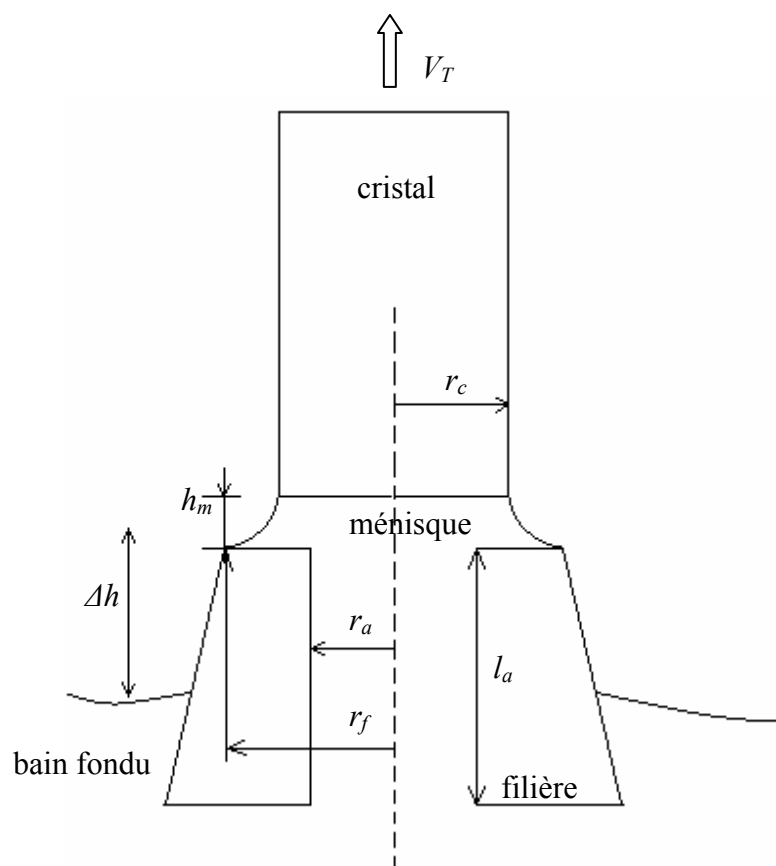


Fig. 6. 2. Paramètres intervenant dans l'alimentation capillaire.

6. 3. Dissolution et distribution du gaz dans l'alumine liquide

Le calcul thermodynamique décrit dans le Chapitre 4 nous a montré que, suite à la réaction entre la charge en alumine et le creuset en molybdène suivie par la réaction des gaz ainsi formés avec les composantes en graphite, le principal gaz qui se forme est le CO.

Ce gaz va se dissoudre dans l'alumine fondue, peut-être jusqu'à la saturation de l'alumine en CO.

La dissolution du CO dans l'alumine liquide est donnée par la loi de Henri. Celle-ci établit que, à l'équilibre, la concentration du gaz dissous dans un liquide s'écrit [Sander - 03]:

$$C_{\infty} = H(T) \cdot P_{CO} \quad (6. 2)$$

où:

C_{∞} - concentration du gaz dissous dans l'alumine liquide;

$H(T)$ – constante de Henri qui dépend de la température;

P_{CO} – pression partielle du CO dans la phase gazeuse.

La constante de Henri varie en fonction de la température selon la formule:

$$H = H_0 \cdot e^{-\frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right)} \quad (6. 3)$$

où:

H_0 – constante de Henri à la température ambiante T_0 (298.15K);

H – constante de Henri à la température T ;

ΔH – enthalpie de dissolution.

A une température donnée, un solide formé à la composition C_S à partir d'un liquide de composition C_L doit répondre aux conditions d'équilibre thermodynamique, à savoir $C_S = k \cdot C_L$. k est le coefficient de partage (ou coefficient de ségrégation) et il représente le rapport des pentes du liquidus et du solidus (Fig. 6. 3). Si k est inférieur à l'unité, seule une fraction $C_S = k \cdot C_L$ du soluté est incorporée dans le solide, et le reste $(1 - k) \cdot C_L$ est rejeté dans le liquide en avant de l'interface de solidification. Le coefficient de partage peut varier en fonction de la concentration en soluté, de la vitesse de solidification et de l'orientation cristalline de l'interface solide – liquide.

Il semble [Shimoo - 71] que le CO se dissout dans l'alumine sous forme de l'ion C_2^{2-} . A partir de cette même référence il est possible de trouver la constante de Henry pour le CO dans l'alumine, à 2323K, $H = 7.51 \cdot 10^{-5} Pa^{-1}$ [Klein - 03].

La valeur calculée de la solubilité du CO dans l'alumine, à la température de fusion, est d'environ 50% [Klein - 03]. Cette valeur est très grande et l'extrapolation qui a conduit à ce résultat est discutable. Les valeurs trouvées ne sont que des approximations car en effet les valeurs expérimentales utilisées correspondent à un mélange Al_2O_3 et CaO et non pas à de l'alumine seule [Shimoo - 71]. De plus, ces mesures sont réalisées pour des températures avoisinant les 1600°C et non pas 2050°C.

Néanmoins, il est vraisemblable que la solubilité soit élevée. Dans ce cas, vu la quantité de gaz trouvé expérimentalement (Chapitre 3), on n'atteint pas la limite de solubilité dans l'alumine liquide, pendant le préformage. Cependant, les quantités de gaz trouvées dans les cristaux issus des trois appareillages sont statistiquement identiques. Ce résultat est lié à des températures et des durées du processus similaires et vraisemblablement à des réactions chimiques relativement lentes.

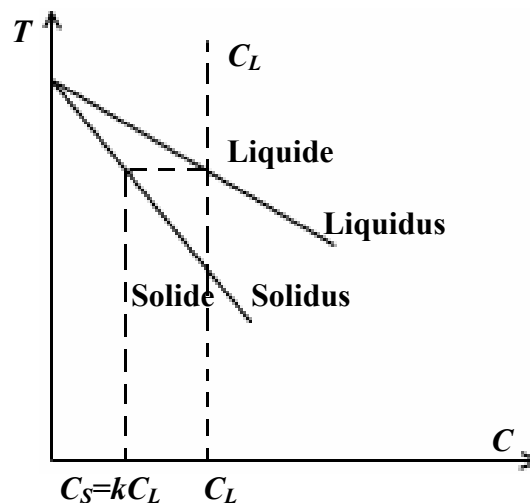


Fig. 6. 3. Diagramme de phase.

Sur le coefficient de ségrégation du CO dans l'alumine fondue, il y a peu de données dans la littérature. Dans ce cas, nous avons fait des hypothèses et, pour les calculs, nous avons

choisi des valeurs entre 0.01 et 0.3 (cf. Chapitre 5). Une étude ultérieure effectuée par [Klein - 03] donne des valeurs très faibles pour le coefficient de ségrégation du CO dans l'alumine liquide. Ainsi, les calculs théoriques faites à partir de la diagramme de phase (Al_2O_3 - AlC) – Annexe 1 montre que le coefficient de ségrégation est d'environ $10^{-3} - 10^{-4}$. Les résultats de ségrégation chimique obtenus au Chapitre 5 sont donc exacerbés, les conclusions restant toujours valables. Avec un coefficient de ségrégation aussi faible, la quasi totalité du gaz dissous se retrouve dans les bulles. En effet, il a été montré au chapitre 5 que la perte de gaz à la surface du ménisque est négligeable. Nous pouvons donc en conclure que la quantité de gaz dissous dans le liquide est de:

$$C_{\infty} = 7 \cdot 10^{-16} \text{ moles/mm}^3 \text{ (cf. Chapitre 3, paragraphe 3. 5. 3)}$$

Le fait que cette valeur soit indépendante de la machine et des conditions de tirage suggère qu'on pourrait se trouver à la limite de solubilité, toutefois cette valeur, qui est très faible, serait en désaccord avec celle obtenue en extrapolant des données trouvées dans la littérature.

6. 4. Influence de la forme de l'interface

La forme de l'interface de solidification est influencée par les accumulations de gaz près de l'interface. Les endroits caractérisés par de fortes concentrations de gaz peuvent être le lieu de la déstabilisation de l'interface de solidification. La déstabilisation est amplifiée par la présence d'un dopant (Chapitre 3, paragraphe 4). Les positions des endroits caractérisées par les valeurs maximales de concentration peuvent être déterminées par simulation numérique (Chapitre 5). Elles s'avèrent être influencées par la géométrie de la filière.

La forme de l'interface de solidification joue un rôle déterminant dans la qualité du cristal. Connaître la forme de l'interface est très important, surtout pour la simulation numérique. Il est possible de mettre en évidence la forme de l'interface solide - liquide en utilisant un soluté avec un coefficient de ségrégation approprié et une couleur qui va délimiter clairement l'interface de solidification [Barvinschi - 01].

La stabilité de l'interface est observée si:

$$\frac{G}{V} > \frac{m_L \cdot C_\infty \cdot (1-k)}{D \cdot k} \quad (6.4)$$

où:

G – gradient thermique;

V – vitesse de tirage;

m_L – pente du liquidus;

C_∞ - concentration du gaz dissous;

k – coefficient de ségrégation;

D – coefficient de diffusion;

Dans la littérature il y a des publications qui montrent clairement que l'interface est déstabilisée [Berezina – 85, Nicoara – 90] pour des processus de croissance du saphir blanc qui se déroulent à des vitesses élevées et, dans ce cas, la distribution des bulles change complètement (elles se trouvent dans toute la section transversale du cristal). C'est pourquoi, il est important de voir à quelle vitesse se produit la déstabilisation. Le calcul appliqué à nos conditions de croissance donne une vitesse de déstabilisation de 80mm/min. C'est bien au dessus des vitesses de tirage classiques, mais compte tenu de toutes les imprécisions (sur C_∞ et sur k , qui peuvent varier beaucoup) il n'est pas impossible qu'il y ait déstabilisation aux très fortes vitesses expérimentales, 10mm/min par exemple. On peut conclure en tout cas qu'à 1mm/min on n'est vraisemblablement pas déstabilisé.

Dans le cas d'un dopant, ça peut être le dopant qui déstabilise, et pas le gaz, cependant on ne connaît pas m_L et k pour les dopants. Compte tenu des résultats expérimentaux, il est vraisemblable que l'interface des cristaux dopés soit déstabilisée, au moins aux endroits les plus concentrés (près du ménisque et au centre pour les filières annulaires).

Le calcul appliqué à nos conditions de croissance, montre qu'on n'est pas dans les conditions de la déstabilisation de l'interface. Dans ce cas, les distances caractéristiques entre les alignements verticaux de bulles seront plutôt données par les distances entre d'éventuelles facettes.

La distance entre deux facettes est [Kurz - 86]:

$$\lambda_{\text{facettes}} = \frac{\Delta T_{\text{surfusion}}}{G} \quad (6.5)$$

où:

$\Delta T_{\text{surfusion}}$ – surfusion;

G – gradient de température dans le liquide.

En utilisant les valeurs des paramètres caractéristiques à nos conditions de croissance on obtient que la distance entre les facettes se trouve entre 10 et 200 μm , ce qui est cohérent avec les valeurs expérimentales des distances entre les lignes de bulles (Chapitre 3, paragraphe 3.4.1).

Pour les cristaux non dopés, dans les conditions de tirage présentées dans le Chapitre 3 et avec les paramètres utilisés, la forme de l'interface n'est pas déstabilisée, elle est plutôt facettée. Cependant pour les cristaux dopés, les résultats expérimentaux suggèrent que l'interface est déstabilisée.

6. 5. Nucléation des bulles de gaz

6. 5. 1. Nucléation homogène et hétérogène

La condition pour que deux phases soient en équilibre stable est l'égalité de leur potentiel chimique. Si le potentiel chimique de l'une de ces deux phases est supérieur à celui de l'autre, un transport de masse et d'énergie a lieu jusqu'à ce que les potentiels chimiques deviennent égaux dans tout le système. La force d'entraînement de ce transport est la

différence entre les potentiels chimiques dans les deux phases, parfois appelée sursaturation, $\Delta\mu$, et le produit de cette quantité par le nombre de molécules transportées, i , est le travail chimique [Hurle - 93].

Si une phase est sursaturée par rapport à l'état d'équilibre et si l'autre phase est absente, le système est dit métastable. La formation de la phase manquante est favorisée grâce au gain relatif du travail chimique, $-i\Delta\mu$. Cependant, les noyaux de la nouvelle phase s'avèrent être riches en énergie et ont tendance à disparaître au profit de la phase initiale. C'est seulement quand leurs dimensions dépassent une certaine valeur critique qu'ils sont capables de croître spontanément. Le processus pendant lequel ces petites parties de la nouvelle phase réussissent à dépasser la barrière énergétique qui gêne leur croissance s'appelle la nucléation homogène.

La nucléation résulte à la fois de la fluctuation de concentration, de la densité et de la température.

À n'importe quelle température au-dessous du point de vaporisation, il y a un rayon de courbure qui sépare les deux phases pour lequel le flux de molécules vers l'intérieur est égal au flux des molécules qui s'en échappe. C'est le rayon critique. Le liquide et le gaz séparés par une surface ayant juste le rayon critique sont en équilibre, mais l'équilibre est instable parce que, pour une légère diminution de la température, le flux sortant excède le flux entrant, et en conséquence une partie de la bulle de gaz se condense, son rayon diminue, et l'écart à l'état d'équilibre augmente; de ce fait la condensation s'accélère et la bulle de gaz disparaît. Réciproquement, une légère augmentation de la température provoque la croissance et l'augmentation consécutive du rayon de la bulle de gaz [Chalmers - 64].

Une bulle de gaz qui est au-dessous de la taille critique s'appelle un embryon; s'il atteint la taille critique, il devient un noyau (germe).

Les bulles de gaz qui se trouvent dans un grand volume de liquide vont nucléer habituellement pour une surfusion beaucoup plus grande que le maximum observé dans des expériences concernant des petites quantités de liquide. Ceci est conforme à l'hypothèse que la formation d'un germe de taille critique peut être catalysée par une surface appropriée en contact avec le liquide. Le processus s'appelle "la nucléation hétérogène". Le "catalyseur de nucléation" ou le "nucléant" peut être une particule solide suspendue dans le liquide, la surface du creuset, ou une pellicule solide [Chalmers - 64].

La surface du solide peut fournir des endroits où les bulles peuvent se former. C'est la nucléation hétérogène (Fig. 6. 4).

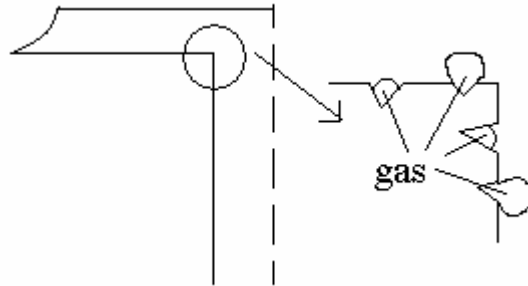


Fig. 6. 4. Endroits favorables à la nucléation hétérogène des bulles de gaz.

D'après Hou – [91], des microbulles de gaz provenant de la matière première ou de la dissociation de l'alumine fondue restent dans les micro – trous ou dans les puits ou encore dans les imperfections du fond du creuset. Dans ce cas elles vont fournir les germes à partir desquels des macrobulles vont se former au bas du creuset. Quand la convection est dominante dans le liquide, ces bulles de gaz seront transportées puis incorporées dans le cristal.

Des inclusions étrangères peuvent créer la nucléation. Les énergies et la rugosité des inclusions peuvent les rendre plus efficaces que la surface du cristal ou du creuset. Des microbulles de gaz peuvent également être attrapées dans les interstices des inclusions, de sorte que la nucléation ne soit pas exigée et les bulles vont croître quand la pression de vapeur est suffisante pour surmonter les forces extérieures.

6. 5. 2. Calcul de la vitesse de nucléation des bulles de gaz

La vitesse de nucléation est [Annexe 6]:

$$J = A \cdot e^{-\frac{\Delta F^*}{kT}} \quad (6. 6)$$

où:

ΔF^* – énergie libre de formation d'un germe critique;

k – constante de Boltzmann;

T – température absolue;

A – facteur pré - exponentiel.

$$A = \frac{\alpha \cdot C_L \cdot v_V}{v_g^*} \sqrt{\frac{2\sigma}{\pi M}} \quad [\text{Hirth - 70}] \quad (6.7)$$

où :

α - coefficient d'accommodation (fraction de liaison) pour les molécules qui frappent l'interface gaz – liquide;

C_L – concentration moléculaire du gaz dans le liquide;

v_V – volume d'une lacune dans le liquide;

v_g – volume moléculaire dans le germe:

$$v_g^* = \frac{k \cdot T \cdot z}{P_g^*}$$

où:

z – facteur de compressibilité ($z=1$ pour un gaz idéal);

P_g – pression dans le germe critique;

σ - énergie de surface gaz - liquide;

M – masse molaire du gaz dans la bulle.

L'énergie libre nécessaire pour former une bulle critique est [Hirth - 70]:

$$\Delta F^* = \frac{16 \cdot \pi \cdot \sigma^3}{3(P_g^* - P_l)^2} \quad (6.8)$$

où:

P_l – pression hydrostatique dans le liquide au point où se forme la bulle de gaz.

Cette formule est valable pour la nucléation homogène. Cependant, nous avons une surface solide dans notre problème - la surface du cristal. Si la surface est plane, l'énergie libre critique est:

$$\Delta F^* = \frac{16 \cdot \pi \cdot \sigma^3 \cdot \phi}{3(P_g^* - P_l)^2} \quad (6.9)$$

où:

$$\phi = \frac{(2 - \cos\theta)(1 + \cos\theta)^2}{4} \quad (6.10)$$

Dans cette expression, θ est l'angle de contact d'équilibre entre la bulle de gaz et la surface du liquide en présence du solide considéré.

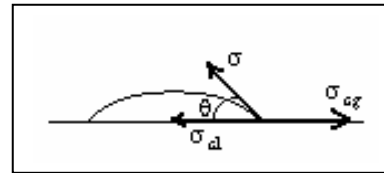
Pour $-1 < \cos\theta < +1$, cet angle est donné par:

$$\cos\theta = \frac{\sigma_{cg} - \sigma_{cl}}{\sigma} \quad (6.11)$$

où:

σ_{cg} – l'énergie de la surface gaz – cristal;

σ_{cl} – l'énergie de la surface cristal – liquide.



La formule utilisée pour calculer la vitesse de nucléation est :

$$J = (\alpha \cdot C_L \cdot v_v) \cdot \frac{2 \cdot \sigma}{k \cdot T} \cdot \sqrt{\frac{2 \cdot \sigma}{\pi \cdot M}} \cdot \frac{1}{r} \cdot e^{-\frac{4 \cdot \pi \cdot \sigma}{3 \cdot k \cdot T} \cdot r^2} \quad (6.12)$$

où r est le rayon de la bulle de gaz.

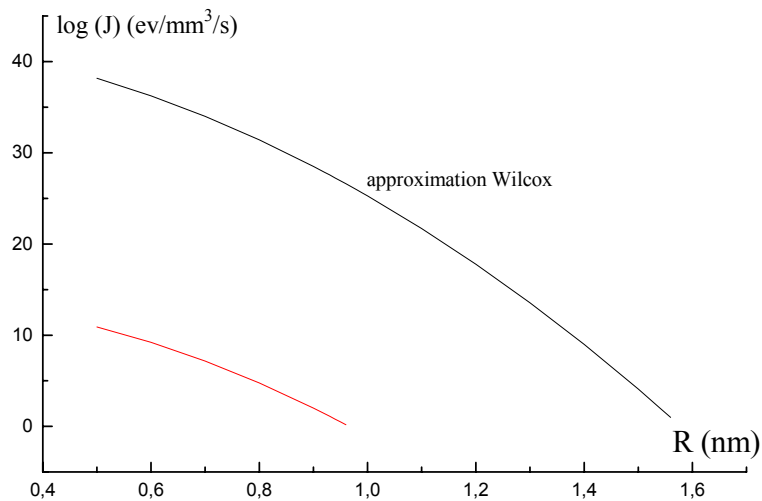


Fig. 6. 5. Vitesse de nucléation en fonction du rayon d'un nucleus.

Wilcox a calculé la vitesse de nucléation en considérant que le terme $(\alpha \cdot C_L \cdot v_v)$ est égal à l'unité. Mais cette hypothèse ne semble pas correspondre à des arguments physiques.

Les résultats sont montrés dans la Fig. 6. 5 (nos résultats sont en rouge).

6. 5. 3. Calcul de la pression dans une bulle de gaz pour qu'elle puisse nucléer

Pour que la nucléation soit observable, on admettra qu'il faut avoir une vitesse de nucléation minimale, J_{min} , de l'ordre de 1 événement/cm³s.

Dans ce cas, en utilisant les équations (6. 6), (6. 7) et (6. 9) nous avons:

$$J_{min} > 1 \Rightarrow P_g^* \geq P_l + \sqrt{\frac{16 \cdot \pi \cdot \sigma^3 \cdot \phi}{3 \cdot k \cdot T \cdot \ln\left(\frac{\alpha \cdot C_l \cdot v_v \cdot P_g^*}{z \cdot k \cdot T \cdot J_{min}} \cdot \sqrt{\frac{2 \cdot \sigma}{\pi \cdot M}}\right)}} \quad (6. 13)$$

Cette formule de calcul a été utilisée aussi par [Krishnamurthy - 93] pour trouver les conditions pour la nucléation des bulles de gaz dans les cristaux de Bi₁₂SiO₂₀ et Bi₁₂GeO₂₀ dans une configuration de croissance Czochralski.

En principe, en dehors de P_g^* , tous les paramètres dans l'expression de la vitesse de nucléation sont connus ou il est possible de les mesurer. Le germe critique doit satisfaire aux conditions d'équilibre chimique et d'équilibre mécanique. La condition pour l'équilibre mécanique est:

$$r^* = \frac{2 \cdot \sigma}{P_g^* - P_l} \quad (6. 14)$$

où r^* est le rayon du noyau critique.

En utilisant les valeurs calculées avec la formule (6. 13) pour $(P_g^* - P_l)$ [Wilcox - 73] a obtenu: $r^* = 16.8 \text{ \AA}$ pour l'air dans le naphthalène et $r^* = 8.6 \text{ \AA}$ pour l'air dans l'eau.

Le calcul qui sera fait dans les lignes suivantes permettra de voir si la nucléation de bulles de gaz peut apparaître pendant le processus de croissance cristalline par préformage. Ce calcul a été effectué pour plusieurs positions d'une bulle de gaz dans le liquide qui se trouve dans la filière.

La formule de calcul pour la pression du gaz à l'intérieur de la bulle, dans les conditions où la bulle peut nucléer est donnée par l'équation (6. 13).

Les propriétés physiques utilisées dans ce calcul sont données dans l'Annexe 1.

$J_{\min} = 1 \text{ événement/cm}^3\text{s} = 10^6 \text{ événements/m}^3\text{s}$ (pour que la nucléation se produise il faut que J_{\min} soit supérieur à l'unité).

$M \cdot N_A = 28$ (d'après les mesures faites par spectrométrie de masse, le CO est l'espèce principale du gaz qui se trouve dans les bulles contenues dans les cristaux de saphir).

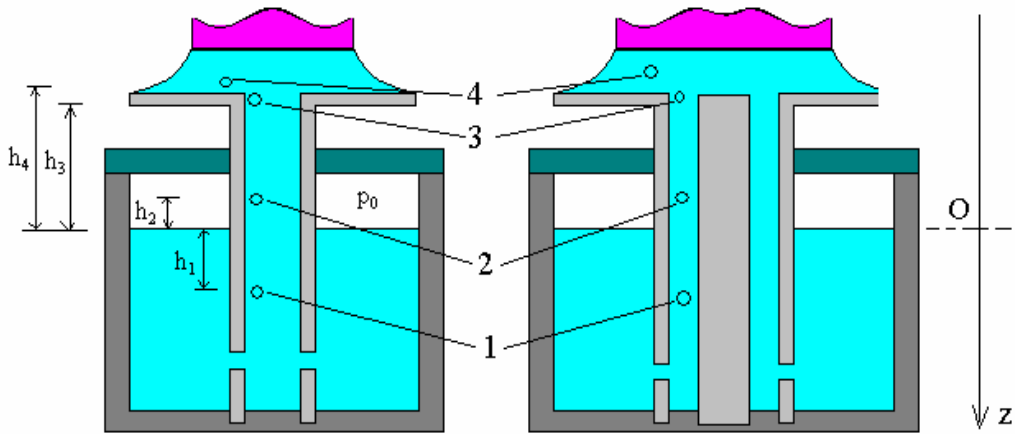


Fig. 6. 6. Filière centrale et filière annulaire ayant servi à l'obtention des barreaux de saphir avec un même diamètre. 1-4 sont les positions pour lesquelles a été calculée la pression dans les bulles de gaz.

Les pressions du liquide dans les endroits où est fait le calcul sont :

$$\begin{aligned}
 p_1 &= p_0 - \frac{1}{2} \rho V^2 + \rho \cdot g \cdot h_1 \\
 p_2 &= p_0 - \frac{1}{2} \rho V^2 - \rho \cdot g \cdot h_2 \\
 p_3 &= p_0 - \frac{1}{2} \rho V^2 - \rho \cdot g \cdot h_3 \\
 p_4 &= p_0 - \frac{1}{2} \cdot \rho \cdot V^2 - \rho \cdot g \cdot h_4 - \mu \cdot V_T \cdot \frac{\rho_L}{\rho_S} \cdot 8 \cdot \left(\frac{r_c}{r_a} \right)^2 \cdot l_a - \mu \cdot V_T \cdot \frac{\rho_L}{\rho_S} \cdot 12 \cdot \frac{(r_c - r_a)^2}{h_m^3}
 \end{aligned}
 \tag{6. 14}$$

Les chiffres $i=1 \div 4$ indiquent la position de la bulle dans le liquide (Fig. 6. 6).

La formule finale de calcul est:

$$P_g^* \geq P_l + \frac{0.3733 \cdot 10^{10}}{\sqrt{\ln(0.9883 \cdot 10^{24} \cdot P_g^*)}} \quad (6. 15)$$

Les résultats de ce calcul sont donnés dans le tableau 6. 1.

Tableau 6. 1. Pression dans les bulles de gaz et rayon de nucleus.

Position dans le liquide	Atmosphère de croissance	Pression dans la bulle (atm)	Rayon critique (nm)
1 $h_1=1\text{cm}$	Vide	4249	1.4
	Ar	4251	1.3
2 $h_2=1\text{cm}$	Vide	4249	1.4
	Ar	4251	1.3
3 $h_2=3\text{cm}$	Ar	4251	1.3
	Ar	4251	1.3
4 $h_1=3.01\text{cm}$	Vide	4249	1.4
	Ar	4251	1.3

Les valeurs de la pression du gaz dans la bulle calculées pour les cas pris en compte (différentes positions de la bulle dans le capillaire et différentes atmosphères de croissance - sous atmosphère d'argon et sous vide) montrent que la nucléation du gaz dans le liquide est légèrement influencée par l'atmosphère de croissance. Une atmosphère de croissance à pression élevée favorise très peu la nucléation de bulles de gaz. La faible influence de l'atmosphère de croissance est confirmé par les résultats expérimentaux où des bulles de gaz apparaissent dans les cristaux en même quantité et diamètre quelle que soit l'atmosphère de croissance.

En tout état de cause, les rayons critiques obtenus dans nos conditions expérimentales sont de l'ordre de grandeur des valeurs habituelles obtenues dans les phénomènes de nucléation.

6. 6. Croissance de la bulle

La nucléation des bulles de gaz se produit dans les endroits où la concentration de gaz est maximale. Les résultats de la simulation numérique montrent que la position du maximum d'un soluté dépend essentiellement du type de la filière et des paramètres caractéristiques au

matériau. Pour une filière centrale (qui a servi à l'obtention des barreaux mais aussi à l'obtention des plaques), le maximum du soluté se trouve près de la surface libre du ménisque.

La Fig. 6. 7 montre l'évolution d'une bulle de gaz à partir de son apparition, suite à la nucléation et jusqu'à son incorporation dans le cristal.

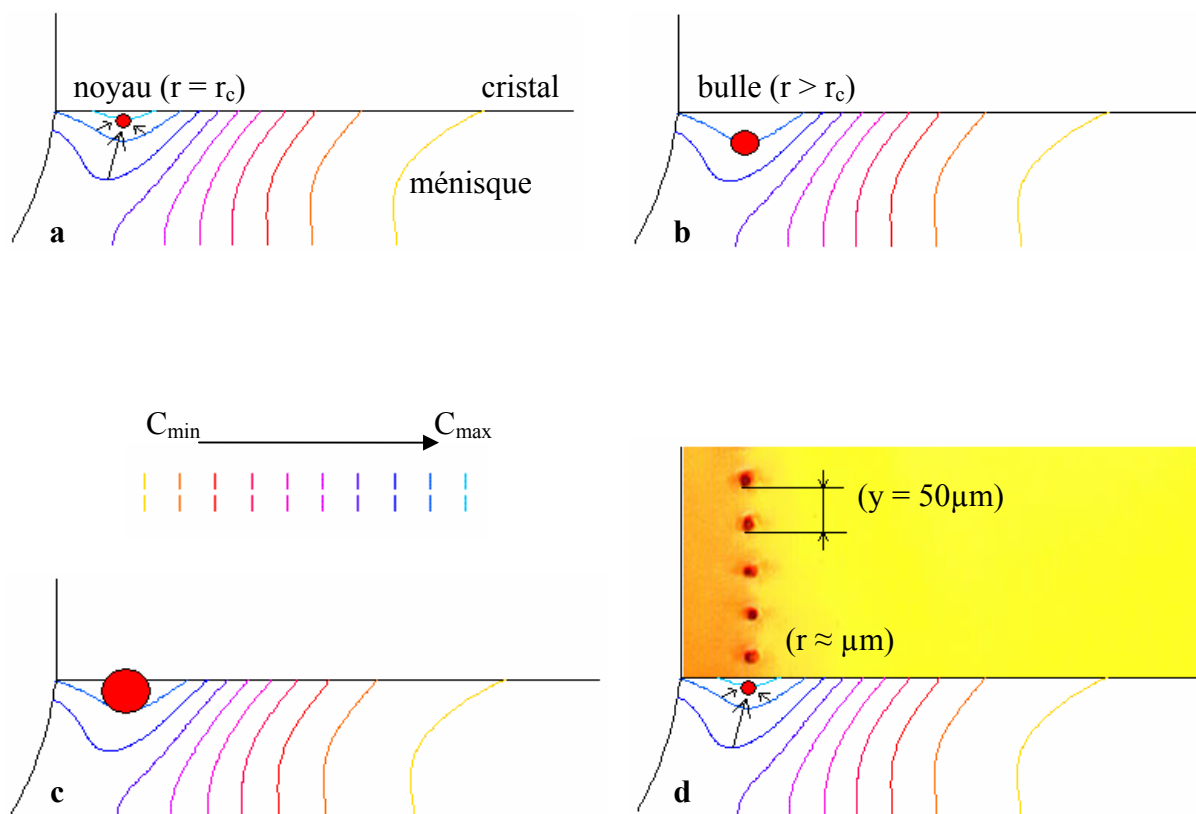


Fig. 6. 7. Nucléation, croissance et incorporation d'une bulle de gaz dans le cristal.

Les molécules de gaz dissous dans le liquide s'accumulent dans la région où la concentration du gaz est maximale et elles arrivent après un certain temps (t_1) à former un noyau (Fig. 6. 7a). A partir de ce moment, la bulle de gaz est stable et d'autres molécules seront absorbées par ce noyau, ce qui fait que la bulle de gaz grossit (pendant un temps t_2) et localement il y aura une diminution de la concentration du gaz (Fig. 6. 7b). Quand le diamètre de la bulle de gaz a dépassé une certaine valeur critique, la bulle sera piégée par l'interface de solidification et elle sera incorporée dans le cristal (Fig. 6. 7c et d). L'équilibre caractéristique à la situation (a) est obtenu au bout d'un temps t_3 .

Dans ce cas, la période qui va caractériser l'apparition des bulles de gaz est:

$$t = t_1 + t_2 + t_3 \quad (6. 16)$$

où:

t – période de l'apparition des bulles de gaz;

t_1 – temps de nucléation (négligeable, compte tenu des taux de nucléation calculés);

t_2 – temps de croissance de la bulle;

t_3 – temps de la reconstruction de l'équilibre du champ de concentration.

Expérimentalement, la période entre deux couches de bulles de gaz est d'environ 4s

$$(t = \frac{y}{V_T}).$$

Plusieurs auteurs ont concentré leur attention sur l'étude de la croissance de bulles de gaz toute de suite après leur apparition suite au processus de nucléation, [Zener - 49], [Scriven - 59], [Theofanous - 69], [Szekely - 71], [Rosner - 72].

Parmi ces références il y a deux qui sont très proches de notre problème, celles de Scriven - [59] et de Szekely - [71] qui donnent des relations pour l'évolution de la dimension de la bulle en fonction du temps. Ainsi, Scriven a établi que:

$$\begin{aligned} r &= 2\beta \cdot \sqrt{D \cdot \tau} \\ 2\beta^2 &= \frac{C_0}{k \cdot \rho_g} \end{aligned} \quad (6. 17)$$

où:

r – rayon de la bulle;

β - paramètre adimensionnel qui caractérise la croissance de la bulle ;

D – coefficient de diffusion ;

τ - temps de croissance de la bulle ;

C_0 - concentration initiale de gaz ;

ρ_g – densité du gaz.

En appliquant cette formule a nos conditions de croissance on obtient que, après une seconde, la bulle de gaz va avoir un rayon d'environ 10µm ce qui est cohérent avec nos

mesures expérimentales. L'imprécision des constantes physiques utilisées ne permet toutefois pas de réaliser un calcul précis.

6. 7. Equilibre d'une bulle de gaz dans le liquide proche de l'interface

6. 7. 1. Dimension d'une bulle de gaz

La dimension d'une bulle de gaz en équilibre stationnaire dépend de la nature du liquide et du gaz et de la pression dans le liquide et dans la bulle, Fig. 6. 8.

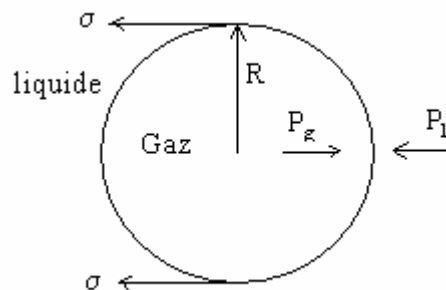


Fig. 6. 8. L'équilibre des forces dans le cas d'une bulle de gaz en équilibre stationnaire [Weatherford - 70].

$$\begin{aligned}
 F_g &= F_l + F_\sigma \\
 \pi \cdot r^2 \cdot P_g &= \pi \cdot r^2 \cdot P_l + 2 \cdot \pi \cdot r \cdot \sigma \\
 r &= \frac{2 \cdot \sigma}{P_g - P_l}
 \end{aligned}
 \tag{6. 18}$$

6. 7. 2. Equilibre de la bulle à l'intérieur du liquide

Les dimensions d'une bulle dans le liquide sont instables à cause de l'expansion thermique du gaz, du changement de la nature de gaz dans la bulle dû à la diffusion dans le liquide, de la compression hydrostatique du liquide et de la pression ambiante.

Une fois que la bulle de gaz a nucléé sur la surface d'un solide, elle va commencer à grossir. La différence entre la pression dans la bulle et la pression dans le liquide dépend de la température de ce dernier à cause de la dilatation du gaz:

$$\Delta T = T_{fusion} - T_{liquide} \approx \Delta P = \frac{2 \cdot \sigma}{r} \quad (6.19)$$

La première phase de la croissance de la bulle est contrôlée par la grande valeur du ΔP au début du processus, différence de pression qui est encore équilibrée par l'inertie du liquide environnant.

Quand la bulle grossit, la différence de pression ΔP est maintenue par la diffusion du liquide environnant et le processus de diffusion est favorisé par le transfert de l'énergie du liquide vers l'interface vapeur – liquide, énergie qui produit la phase vapeur et maintient la différence de pression.

Il y a une distance entre la bulle et le front de solidification pour laquelle la bulle est en équilibre (la résultante des forces qui agissent sur la bulle est nulle). Des calculs théoriques [Chernov - 77] ont trouvé des valeurs $h \cong 0.002 \div 0.1 \mu\text{m}$ pour cette distance, mais [Bagdasarov - 80] a fait des mesures expérimentales pour une configuration de croissance cristalline Czochralski, à l'aide d'un microscope avec chauffage laser, et a trouvé que cette distance est $h \cong 50 \div 100 \mu\text{m}$.

L'équilibre des forces qui agissent sur une bulle qui se trouve proche de l'interface de solidification dans un champ de température imposé et qui est caractérisé par le gradient thermique G_T est (Fig. 6. 9):

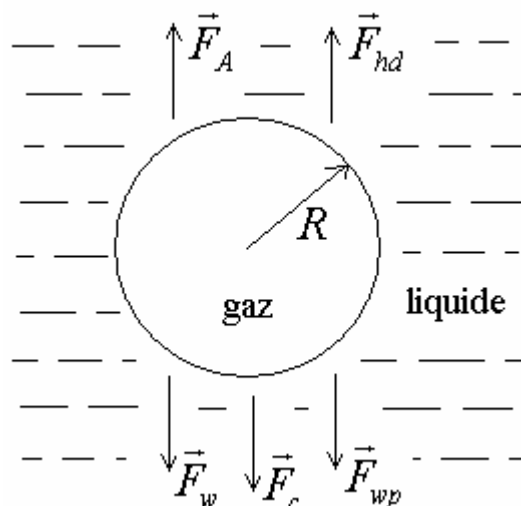


Fig. 6. 9. Les forces agissant sur une bulle de gaz qui se trouve dans un liquide.

$$F_A + F_{hd} = F_c + F_{wp} + F_w \quad (6. 20)$$

où:

F_A – force d'Archimède;

$$F_A = \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot r^3 \cdot \rho_l \cdot g \quad (6. 21)$$

r – rayon de la bulle;

ρ_l – densité du liquide;

g – accélération gravitationnelle.

F_{hd} – force hydrodynamique;

$$F_{hd} = 2 \cdot \pi \cdot V \cdot \eta_l \cdot \frac{2 \cdot \eta_l + 3 \cdot \eta_p}{\eta_l + \eta_p} \cdot \frac{r}{h} \quad (6. 22)$$

V – vitesse de croissance;

η_l – viscosité du liquide (Ns/m);

η_p – viscosité du gaz (Ns/m);

h – distance entre la bulle de gaz et l'interface de solidification.

F_c – force de capillarité;

$$F_c = -4 \cdot \pi \cdot r^2 \cdot \frac{\partial \sigma}{\partial T} \cdot \frac{3}{2} \cdot G_T \quad (6. 23)$$

σ – énergie de la surface gaz - liquide;

G_T – gradient thermique imposé.

F_{wp} – force déterminée par la pression de séparation;

Cette force peut être négligée pour $h > 0.1 \mu\text{m}$.

F_w – force de pesanteur;

$$F_w = \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot r^3 \cdot \rho_g \cdot g \quad (6. 24)$$

ρ_g – densité du gaz.

Si le rayon de la bulle est inférieur à 10^{-5} m, les trois dernières forces peuvent être négligées.

De plus, une inclusion gazeuse qui se trouve dans un liquide qui va se solidifier exerce une influence sur l'interface de solidification, en particulier sur la température de l'interface. Selon [Rempel - 01], la température de l'interface est donnée par la relation:

$$T_i = T_m - \frac{T_m \cdot \sigma_{SL}}{\rho_S \cdot q_m} \cdot K - T_m \left(\frac{\lambda}{d} \right)^v \quad (6.25)$$

où:

T_i – température de l'interface;

T_m – température de solidification pour une interface plane;

σ_{SL} – tension superficielle;

ρ_S – densité à l'état solide;

q_m – chaleur latente;

K – la courbure de l'interface;

λ - longueur caractéristique pour les interactions intermoléculaires;

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

v - paramètre qui dépend du type des interactions (=3 pour les interaction Van der Waals non – retardées).

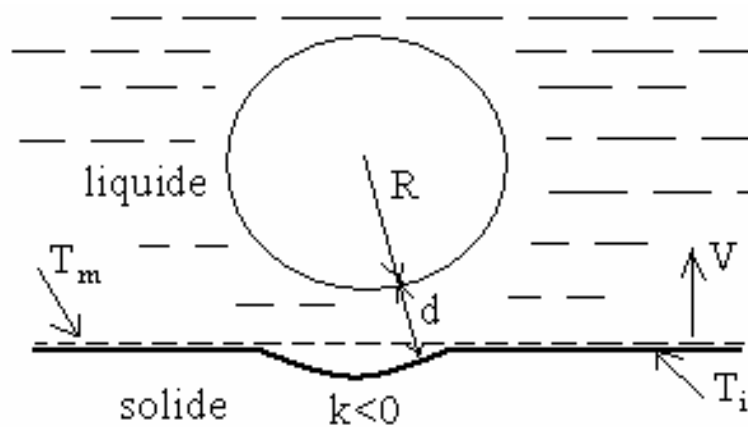


Fig. 6. 10. Influence d'une bulle de gaz sur la forme de l'interface de solidification.

6. 8. Incorporation de la bulle

L'incorporation des inclusions est déterminée non seulement par le processus de cristallisation lui-même, mais aussi par la complexité des processus de surface. Des inclusions solides, liquides et gazeuses peuvent être incorporées. Ces particules peuvent être dissoutes dans la charge ou peuvent provenir du creuset, etc.

Les inclusions peuvent être rejetées par le cristal si la vitesse de croissance ne dépasse pas une valeur critique ($V_c \approx 10^{-5}$ - 10^{-3} cm/s pour des inclusions de 10^{-4} - 10^{-2} cm) [Chernov - 77]. Cette vitesse critique dépend de la nature du fluide et de la nature des inclusions. Il semble que le rapport des conductivités thermiques soit un facteur important dans ce processus. Les inclusions relativement grandes (≈ 1 mm) sont rejetées par l'interface si les inclusions conduisent moins la chaleur que le liquide. Dans le cas contraire la particule est capturée.

6. 8. 1. Vitesse critique d'incorporation des bulles de gaz dans un cristal

Tant que l'inclusion est loin du front de solidification, ils n'interagiront pas et l'inclusion demeurera au repos dans le liquide (si elle est en équilibre). Cependant, quand l'intervalle entre le front de solidification et l'inclusion diminue jusqu'à une épaisseur de 0.1 à 0.01 micromètres, les forces d'interaction moléculaire dans le système inclusion – pellicule du liquide - cristal deviennent considérables. Si l'inclusion est attirée par le cristal, elle sera toujours capturée. Cependant, il est également tout à fait possible que l'inclusion puisse être repoussée par les forces moléculaires si une pression de séparation positive existe dans la couche mince du liquide, entre l'inclusion et le cristal [Chernov - 76].

L'inclusion qui n'est pas capturée par l'interface se déplace par rapport au liquide. Ainsi, il doit exister une force de répulsion. C'est normal de supposer que cette force résulte de la pression de séparation, $\pi(h)$ dans la pellicule du liquide qui se trouve entre l'interface de solidification et l'inclusion, pression qui est déterminée par la différence des potentiels chimiques de l'inclusion et du liquide. Cette pression dépend de la hauteur h de la pellicule.

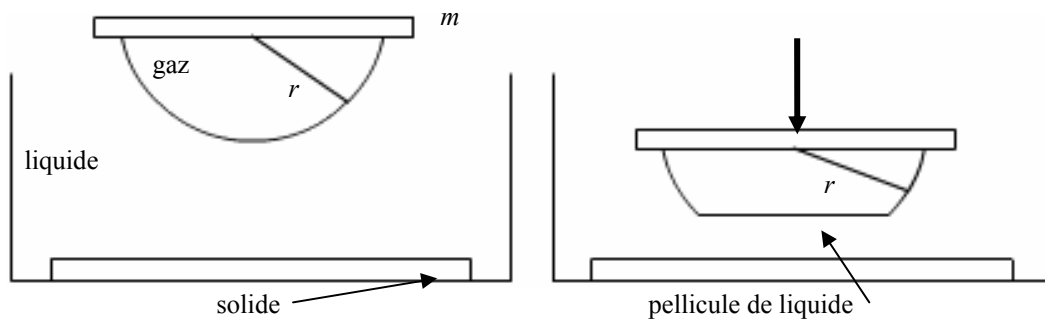


Fig. 6. 11. Schéma de l'expérience qui met en évidence l'existence de la pression de dissociation.

Considérons le système présenté dans la Fig. 6. 11. On a une bulle de gaz qui est amenée à une forme presque plane en actionnant sur elle avec un corps de masse m : quand la bulle approche de la surface du solide, une pellicule de liquide d'épaisseur finie est formée et elles approchent un équilibre mécanique. Ainsi, la pellicule peut résister à la pression externe. La pression dans la bulle excède celle dans le liquide par la pression de Laplace. Dans la pellicule plate, la pression de Laplace est absente. En conséquence, dans la pellicule il existe une pression qui correspond à la pression de Laplace dans la bulle. Cette pression s'appelle la pression de séparation et elle est égale à [Chernov - 77]:

$$\pi(h) = \frac{2 \cdot \sigma}{r} \quad (6. 26)$$

où:

h – hauteur de la pellicule;

σ - tension de la surface;

r – rayon de la bulle de gaz.

Ce processus est influencé par la forme de l'interface solide – liquide.

Quand les inclusions s'approchent du front de solidification, le point de fusion, et par conséquent la surfusion et la vitesse de croissance sous l'inclusion, diminueront, et le front de solidification commencera à se courber (Equation 6. 19). Cependant, la courbure augmentera

en même temps que la surfusion en raison de l'effet de Gibbs - Thomson (l'effet capillaire Gibbs - Thomson est dû à la courbure de l'interface, qui influence la composition d'équilibre à la frontière inclusion – cristal et l'équation de Gibbs - Thomson décrit du point de vue thermodynamique la dépression du point de fusion due à la courbure de l'interface.). La surfusion augmentera également à cause de la pénétration de la partie courbée du front de solidification dans une région plus froide. Ainsi, ces deux effets accélèrent la croissance et s'opposent à la courbure du front de solidification.

L'écoulement du liquide à l'interface de croissance influence la pression hydrodynamique qui pousse la particule vers le front de solidification. Cette pression hydrodynamique est opposée mécaniquement à la pression de séparation. Cette pression, cependant, change l'équilibre de phase. Cette variation, à son tour, est compensée par l'effet de Gibbs – Thomson, par le gradient de la température ou, au contraire, est aggravée par l'action des impuretés.

L'existence d'une vitesse critique V_c est physiquement associée au fait que, pour les fortes vitesses de croissance, le front de solidification est influencé par l'inclusion et il va l'entourer de plus en plus étroitement. Pour de grandes inclusions, la vitesse critique augmente légèrement avec l'augmentation du gradient de la température, et pour de petites inclusions elle est tout à fait indépendante de celui ci [Chernov - 76].

6. 8. 2. Modèles théoriques d'incorporation des bulles de gaz

Au fil du temps, plusieurs modèles ont été élaborés pour expliquer l'incorporation des inclusions présentes dans l'état liquide lors de la solidification de celui-ci. Quelques modèles qui mettent en relation la vitesse critique d'incorporation et le rayon des inclusions sont présentés dans ce paragraphe [Sen - 97]. Ces modèles seront appliqués dans le cas d'incorporation de bulles de gaz dans les cristaux de saphir et une comparaison de ces résultats sera faite avec les données expérimentales.

a) Uhlmann, Chalmers, Jackson (UCJ)

Le modèle UCJ est fondé sur l'hypothèse que la force répulsive entre l'interface de solidification et la particule est due à la variation de l'énergie libre de la surface avec la

distance entre la particule et l'interface de solidification. Dans ce modèle il est considéré que le transport du gaz dans la région particule – interface ce fait par diffusion. La vitesse critique d'incorporation est donné par:

$$V = \frac{n+1}{2} \cdot \left(\frac{\Delta H_f \cdot a_0 \cdot \Omega \cdot D}{k_B \cdot T} \right) \cdot \frac{1}{r^2} \quad (6. 27)$$

où:

- n – paramètre ($n=4$ ou 5);
- ΔH_f – chaleur latente de fusion;
- a_0 – distance atomique;
- Ω – volume atomique;
- D – coefficient de diffusion;
- k_B – constante de Boltzmann;
- T – température.

b) Bolling, Cissé (BC)

Bolling et Cissé ont supposé que le transport de gaz est fait par l'écoulement du fluide autour de la particule. La forme de l'interface n'a pas été calculée directement, et l'équation finale inclut un facteur de forme α , qui est zéro pour une interface plane et 1 pour une interface qui a la même courbure que la particule. En condition de microgravité la vitesse d'incorporation est donné par:

$$V = \left(\frac{4 \cdot \Psi(\alpha) \cdot k_B \cdot T \cdot a_0 \cdot \sigma_{SL}}{\pi} \right)^{\frac{1}{2}} \cdot \frac{1}{3 \cdot \mu \cdot r^{\frac{3}{2}}} \quad (6. 28)$$

où:

- $\psi(\alpha)$ – paramètre ($n=0.67$ ou 0.34);
- σ_{SL} – énergie de l'interface S/L;
- μ – viscosité dynamique.

c) Chernov, Temkin, Melnikova (CTM)

Chernov, Temkin et Melnikova ont supposé que la différence entre le potentiel chimique du liquide et le potentiel chimique de la particule produit une force répulsive (pression de dissociation – voir le paragraphe 6. 8. 1). La vitesse critique dans ce cas est:

$$V = \frac{0.14 \cdot B^{\frac{2}{3}} \cdot \sigma_{SL}^{\frac{1}{3}}}{\mu} \cdot \frac{1}{r^{\frac{4}{3}}} \quad (6. 29)$$

où:

B – paramètre;

La faiblesse de ce modèle consiste dans la difficulté d'attribuer une valeur à la constante B .

d) Potschke, Rogge (PR)

Potschke et Rogge ont supposé que la force d'interaction entre l'interface de solidification et la particule peut être traitée comme une force Van der Waals exercée entre deux sphères. La vitesse critique a été calculée numériquement :

$$V = \frac{1.3 \cdot \Delta\sigma_0}{\mu} \cdot \left[16 \cdot \left(\frac{r}{a_0} \right)^2 \cdot k^* \cdot (15 \cdot k^* + x) + x^2 \right]^{\frac{1}{2}} \quad (6. 30)$$

où:

$\Delta\sigma_0 = \sigma_{PS} - \sigma_{PL} - \sigma_{LS}$;

μ – viscosité dynamique;

$k^* = k_p/k_L$ – rapport des conductivités thermiques;

e) Shangguan, Ahuja, Stefanescu (SAS)

Dans le modèle de Shangguan, Ahuja et Stefanescu la force d'interaction entre l'interface de solidification et la particule a été attribuée à la différence entre les énergies libres du liquide et de la particule. La vitesse critique d'incorporation est:

$$V = \frac{\Delta\sigma_0 \cdot a_0}{12 \cdot \mu \cdot k^*} \cdot \frac{1}{r} \quad (6. 31)$$

La Fig. 6. 12 représente la vitesse critique d'incorporation, en fonction du rayon de la bulle, pour tous les modèles décrits ci-dessus(sauf UCJ dont les valeurs sont significativement différentes). Pour les rayons des bulles de gaz considérées, les différents modèles donnent des résultats qui sont semblables. La vitesse critique d'incorporation diminue quand le rayon de la bulle augmente.

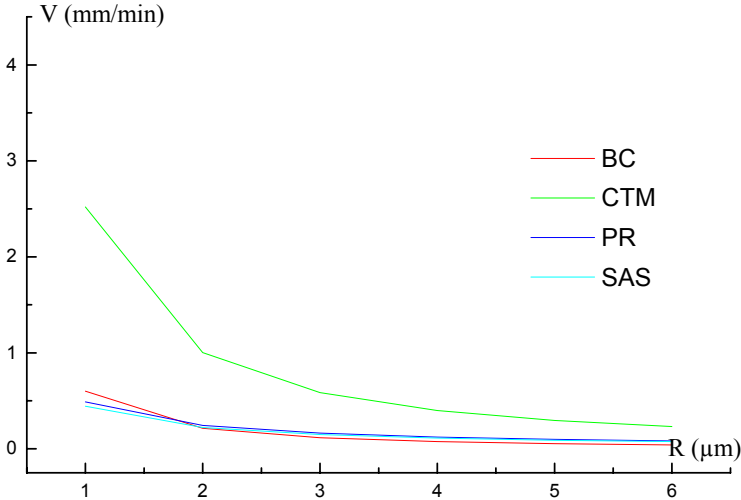


Fig. 6. 12. Variation de la vitesse d'incorporation en fonction du rayon de la bulle pour les modèles considérés.

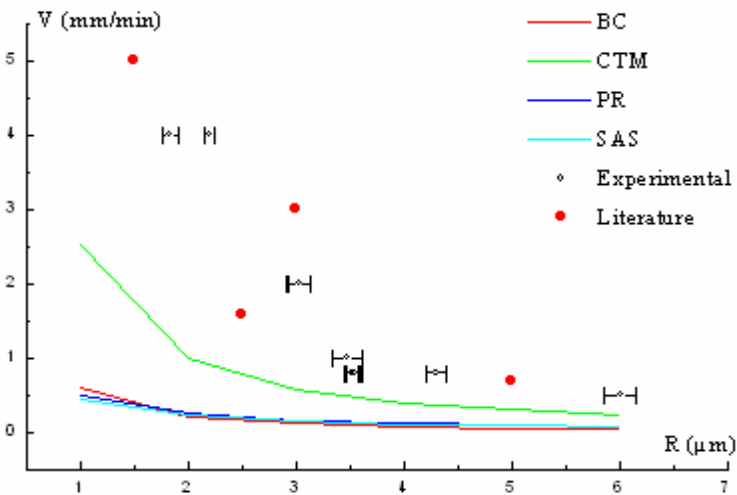


Fig. 6. 13. Variation de la vitesse en fonction du rayon de la bulle pour quelques modèles théoriques et pour les données expérimentales.

La Fig. 6. 13 montre la variation du rayon des bulles de gaz en fonction de la vitesse de tirage pour les modèles théoriques, pour nos valeurs expérimentales et pour des valeurs expérimentales trouvées dans la littérature [Wada - 80], [Takagi - 77], [Satunkin - 76], [Takagi - 80].

On constate que les valeurs expérimentales, provenant de la littérature ou issues de notre travail, suivent approximativement une loi de décroissance. Nous avons vu au Chapitre 3 que nos valeurs suivent une loi:

$$V = A \cdot r^{-2.41} \quad (6. 32)$$

Toutefois celle-ci ne correspond à aucun modèle théorique, ils ne semblent donc pas s'appliquer directement dans ce cas.

En pratique, il existe plusieurs régimes d'incorporation de bulles, suivant les vitesses relatives de la croissance, du rejet de gaz à l'interface et en fonction du rayon critique. La Fig. 6. 14 illustre ces divers régimes [Chalmers - 64].

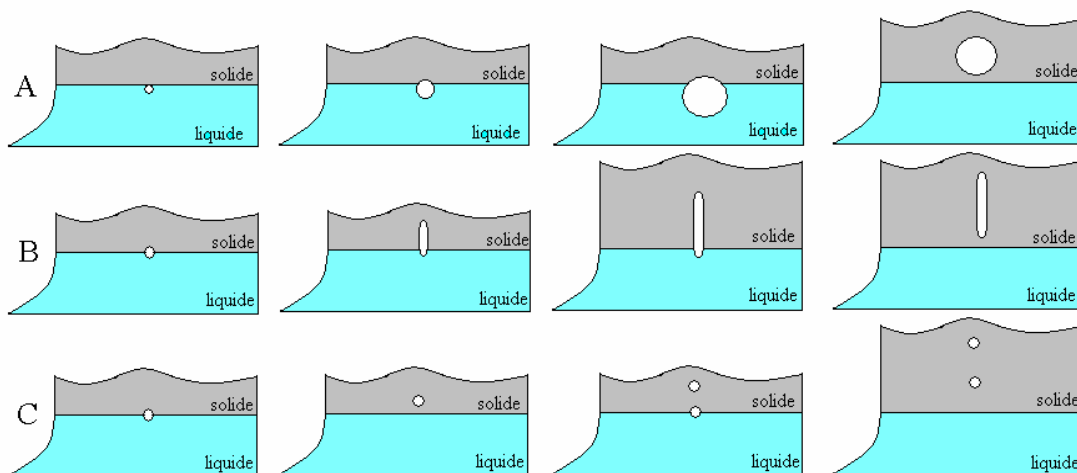


Fig. 6. 14. Incorporation des bulles dans le cristal. A) accumulation des noyaux de gaz à l'interface de solidification et formation d'une grosse bulle; B) la vitesse de croissance de la bulle et la vitesse de l'avancement de l'interface peuvent être dans un rapport tel qu'il permette l'obtention d'une bulle cylindrique par apport continu du gaz à partir du liquide; C) si la vitesse d'avancement de l'interface est plus grande que la vitesse de croissance de la bulle, les bulles seront incorporées plus vite, mais elles seront de petite dimension.

6. 9. Retour sur l'étude bibliographique

Même si la présence des bulles de gaz dans les cristaux préformés de saphir a été signalée depuis l'apparition des premiers articles concernant l'utilisation du préformage pour l'obtention du saphir (dans les années 60), et même si à l'heure actuelle il existe environ une cinquantaine d'articles sur le saphir préformé qui abordent le problème des bulles, seulement quelques auteurs ont essayé d'avancer des hypothèses concernant la présence des bulles de gaz. La plupart des auteurs ce sont limité, dans leurs études, à des directions étroites concernant ce sujet: l'origine du gaz, la nucléation des bulles, le transport des bulles dans le liquide, l'incorporation et la distribution des bulles dans le cristal. Parfois, leur attention a porté sur deux, ou au maximum trois des aspects mentionnés ci-dessus.

Ce paragraphe a pour but à confronter notre modèle avec les observations et avec les résultats de la littérature.

- origine, nature et quantité de gaz

Sur ce point, tous les auteurs ont avancé l'hypothèse que la source principale de gaz est la dissociation de l'alumine fondue ou la réaction entre l'alumine fondue et le creuset [Satunkin - 76], [Perov - 79], [Nikanorov - 87], [Musatov - 79], etc. Ces hypothèses sont vraies si on ne tient pas compte des composants en graphite du four. Nous les avons pris en compte pour constater qu'ils sont les principales sources du gaz qui se forme dans l'enceinte de croissance. Notre modèle est donc plus complet, et les hypothèses trouvées dans la littérature sont des cas particuliers qui ont été discutés dans le 4^{ème} chapitre.

Andreev - [83] a signalé que la densité des bulles augmente si on passe d'une croissance sous vide à une croissance sous argon, et augmente encore si la croissance ce fait en atmosphère d'hélium. Son résultat est en contradiction avec celui de Fukuda - [95] qui affirme qu'une atmosphère d'hélium est préférable a une atmosphère d'argon afin de réduire le nombre de bulles de gaz. Cette contradiction montre que les conclusions d'Andreev et de Fukuda sont vraisemblablement basées sur des expériences dont tous les paramètres n'étaient pas soigneusement contrôlés. Notre conclusion est que la quantité de CO finalement incorporé dans les cristaux dépend peu de l'atmosphère de croissance (et d'autres paramètres comme on l'a vu au Chapitre 3).

- forme de l'interface et écoulement du fluide

D'après Azoyan - [79] les bulles de gaz sont capturées aux endroits où l'interface de solidification est déstabilisée. Wada - [80] a proposé une hypothèse similaire – les bulles de gaz sont incorporées quand l'interface de solidification est cellulaire, mais peut-être voulait-il dire facettée. Dobrovinskaya - [90] a suggéré que l'apparition des bulles de gaz se produit dans les endroits les plus concentrés en gaz et leur incorporation se fait à cause de la convection thermo – capillaire (effet Marangoni). Le modèle que nous proposons est compatible avec ces observations qui peuvent être considérées comme des cas particuliers, toutefois nous avons montré que, pour les cristaux non dopés tirés à des vitesses raisonnables, la déstabilisation de l'interface est peu vraisemblable

- incorporation des bulles de gaz dans le cristal

Quand le diamètre de la bulle atteint une valeur critique qui dépend de la vitesse de tirage, la bulle de gaz est attirée par l'interface de solidification et elle est incorporée dans le cristal.

Bagdasarov - [80] a déterminé une relation entre la vitesse de tirage critique d'incorporation et le rayon de la bulle mais cette relation est fautive car elle indique une proportionnalité entre la vitesse de tirage et le rayon de la bulle (Equation 6. 33) ce qui est en contradiction avec les observations expérimentales (paragraphe 6. 8. 2) et d'ailleurs l'ensemble des autres modèles.

$$V = -\frac{r}{\eta} \cdot \left(\frac{3}{2} \cdot \frac{\partial \sigma}{\partial T} \cdot G_T + \frac{3}{2} \cdot r \cdot \rho \cdot g \right)$$

où:

V – vitesse critique;

η - viscosité dynamique;

$\frac{\partial \sigma}{\partial T}$ - variation de la tension superficielle avec la température;

G_T – gradient thermique;

r – rayon de la bulle;

ρ - densité du liquide;

g – accélération gravitationnelle.

Par contre, Chernov - [76] a déterminé un modèle théorique (décrit dans le paragraphe 6. 8. 2) qui n'est pas très loin de nos mesures expérimentales et de celles trouvées dans la littérature (Fig. 6. 13).

Plusieurs auteurs ont affirmé que si la vitesse de croissance ne dépasse pas une certaine valeur critique (Chapitre 2, paragraphe 2. 4) il est possible d'obtenir par préformage des cristaux sans bulles de gaz. Les résultats obtenus dans cette thèse infirment totalement cette hypothèse. Pour les vitesses de tirage utilisées en préformage (mm/min) les bulles de gaz seront toujours présentes dans les cristaux.

- distribution de bulles de gaz

Les observations par microscopie optiques, l'analyse chimique par la technique SIMS et les simulations numériques n'ont pas laissé de doute sur le fait que la distribution de bulles de gaz est intimement liée à la géométrie de la filière et à l'hydrodynamique qui en résulte . C'est une conclusion sur laquelle tous les auteurs s'accordent, voir Borodin - [85a], Nicoara - [87].

- contributions plus significatives sur la présence des bulles de gaz dans le saphir préformé

Parmi tous les auteurs qui ont été préoccupés par ce sujet trois ont essayé d'aller plus loin que de présenter des résultats expérimentaux. Nous décrivons ci-après leurs hypothèses concernant les bulles de gaz dans le saphir préformé, par rapport à notre modèle.

Le modèle simplifié proposé par Berezina - [85] affirme que les bulles de gaz apparaissent en provenant des régions où le gaz dissous dans le liquide se trouve en concentration maximale. Le gaz peut provenir de la matière première ou suite aux réactions entre le liquide et le creuset. Berezina va plus loin et rajoute que les accumulations du gaz peuvent perturber l'interface de solidification et lui donnant une structure facettée. Ainsi, les bulles de gaz vont être incorporés entre les facettes de l'interface. Nos propres conclusions sont similaires en précisant de plus que les fortes concentrations en gaz sont liées à son rejet à l'interface.

Borodin, dans une série de plusieurs articles [83-85a-85b-85c], a essayé d'identifier les sources du gaz. Il trouve le CO mais à coté d'autres espèces chimiques. Comme nous, il signale que les bulles de gaz vont se former dans les régions où la concentration de gaz est maximale mais il ne détermine pas où sont ces régions. Il a fait un excellent travail

expérimental qui confirme que la distribution des bulles est déterminée par la géométrie de la filière et donc par l'écoulement du fluide et par la distribution du soluté,

Le travail de Nicoara - [87], [90], [00], s'est concentré surtout sur la distribution et sur la dimension des bulles de gaz. Sans regarder l'aspect quantitatif, Nicoara a observé que le diamètre des bulles de gaz diminue quand la vitesse de tirage augmente. Quant à la distribution des bulles de gaz, Nicoara confirme que le principal responsable est la géométrie de la filière et elle émet l'hypothèse des facettes pour expliquer la régularité de la distribution. De plus, Nicoara signale aussi la forte influence du nombre de Marangoni sur les caractéristiques de l'écoulement du fluide.

On peut donc dire que, globalement, le modèle que nous proposons est compatible avec les résultats expérimentaux et les explications présentes dans la littérature, dont il s'est naturellement inspiré dans une certaine mesure. Toutefois nous réfutons l'hypothèse qu'il est possible d'obtenir des cristaux sans bulles pour une vitesse de tirage suffisamment faible, tant qu'elle reste réaliste.

6. 10. Conclusion

A l'issue de ce chapitre, nous constatons que les modèles théoriques connus, appliqués à notre cas particulier, donnent des ordres de grandeur en accord avec les mesures expérimentales.

Ainsi, le fait que la concentration du gaz dans le cristal soit indépendante de la machine et des conditions de tirage ($C_{\infty} = 7 \cdot 10^{-16} \text{ moles/mm}^3$) suggère qu'on pourrait se trouver à la limite de solubilité du CO en alumine, toutefois cette valeur est en désaccord avec celle obtenue en extrapolant des données trouvées dans la littérature (et qui indique une solubilité de 50% du CO dans l'alumine).

Entre le nombre de bulles et leur diamètre il y a une corrélation due au fait que la quantité de gaz dans les cristaux reste constante. Si la vitesse de tirage augmente le diamètre de bulles de gaz diminue. Cette dépendance, observé expérimentalement, est vérifiée par les

modèles théoriques ils doivent être améliorés car ils ne représentent pas bien nos résultats. Les données publiées dans la littérature sont cohérentes avec nos mesures.

Pour les cristaux non dopés, dans les conditions de tirage présentées dans le Chapitre 3 et avec les paramètres utilisés, la forme de l'interface n'est pas déstabilisée, elle est plutôt facettée. En utilisant les valeurs des paramètres caractéristiques à nos conditions de croissance on obtient que la distance entre les facettes se trouve entre 10 et 200 μm , ce qui est cohérent avec les valeurs expérimentales des distances entre les lignes de bulles (Chapitre 3, paragraphe 3. 4. 1). Cependant, pour les cristaux dopés, les résultats expérimentaux suggèrent que l'interface est déstabilisée.

Même si les aspects quantitatifs sur la formation et la croissance des bulles de gaz restent encore imprécis (à cause des différentes constantes physiques qui ne sont pas très bien connues), on constate que les ordres de grandeur obtenus pour les diverses étapes du processus sont cohérents entre eux et valident donc le modèle proposé.

Nous retiendrons donc ce modèle pour une description globale des résultats obtenus, tant au cours de ce travail que présentés dans la littérature.

Conclusion

La motivation de la présente étude est liée au fait que le saphir obtenu par préformage est caractérisé par la présence d'un défaut particulier sous la forme de microbulles de gaz qui dégradent les propriétés du cristal, surtout les propriétés optiques. Ce phénomène a été abondamment étudié, toutefois la littérature sur le sujet, une cinquantaine d'articles, reste essentiellement qualitative et les explications physiques avancées sont spéculatives, voire parfois fantaisistes. Le but de notre travail a été de quantifier plus précisément le phénomène et ensuite de préciser les phénomènes physiques mis en œuvre.

L'étude effectuée présente plusieurs originalités:

- L'utilisation de trois installations de croissance de cristaux préformés de saphir. Les bulles de gaz dans ces cristaux ont été analysées quantitativement et qualitativement, ainsi que la répartition des dopants.
- Des calculs thermodynamiques prenant en compte la présence du graphite dans les réactions chimiques qui se produisent dans l'enceinte de croissance.
- La modélisation de l'écoulement du fluide et de la distribution du soluté pour plusieurs types de filières.
- L'analyse quantitative des bulles de gaz, de leur répartition et de leur nombre, ainsi que des quantités de gaz associées.
- La vérification systématique des mécanismes physiques invoqués, à la lumière des théories existantes et des paramètres en notre possession.

Cette démarche a abouti à un certain nombre de résultats également originaux.

L'origine et la nature des gaz qui forment les bulles ont été éclaircies par les calculs thermodynamiques et par les mesures de spectrométrie de masse effectuées. Ainsi, l'influence, sur les espèces gazeuses principales qui se forment dans l'enceinte de croissance,

du matériau utilisé pour la fabrication du creuset et de la filière a pu être évaluée. De même, l'influence des pièces en graphite sur les espèces gazeuses principales qui se forment dans l'enceinte de croissance a été mise en évidence. Il s'agit du résultat le plus important de cette partie : les gaz sont composés de CO et les pièces en graphite jouent un rôle fondamental dans le processus. On a montré aussi que l'utilisation d'un creuset et d'une filière en tungstène est préférable pour diminuer la quantité des gaz qui se forment.

Sur le plan expérimental, la surprise a été de constater que la quantité de gaz contenue dans les cristaux est indépendante des conditions de tirage: quelle que soit l'installation, industrielle ou de laboratoire, sous vide ou sous argon, quelle que soit la vitesse de croissance ou la forme du cristal, elle est sensiblement constante. L'explication avancée, et quantifiée par la suite, est que la concentration de gaz dans le liquide est sensiblement identique, quelle que soit l'installation, et que la totalité de ce gaz dissous se retrouve dans les bulles de gaz incorporées dans le solide. En effet, on a montré que les échanges gaz - liquide au niveau du ménisque sont négligeables et, à cause d'un coefficient de partage très faible, le gaz ne peut pas être dissous dans le solide.

La variation de la vitesse de tirage est en corrélation avec la dimension des bulles: si la vitesse de tirage augmente, le diamètre des bulles de gaz diminue et leur nombre augmente de sorte que le nombre de moles de gaz dans le cristal reste constant. Les mesures de diamètres de bulles et de vitesse trouvées dans la littérature se répartissent sur la même courbe que nos résultats.

La distribution des bulles de gaz est gouvernée par la géométrie de la filière, au travers de l'écoulement du liquide et du rejet de gaz à l'interface. La modélisation numérique nous a permis de trouver un excellent accord avec les expériences.

L'ensemble de ces résultats nous a conduit à proposer un modèle cohérent des phénomènes mis en jeu depuis l'origine du gaz jusqu'à l'incorporation des bulles dans le cristal :

- Les calculs thermodynamiques nous ont fourni le mécanisme par lequel le gaz est formé dans l'enceinte de croissance. L'alumine fondue réagit avec le creuset en molybdène et le gaz qui résulte de cette réaction va réagir par la suite avec les

composantes en graphite du four pour donner naissance principalement au monoxyde de carbone, le CO.

- Ce monoxyde de carbone va se dissoudre dans l'alumine fondue à des concentrations sensiblement identiques d'un cristal et d'une installation à l'autre, ce qui finalement donnera un nombre de moles de gaz de bulles indépendant du cristal et des conditions de croissance. L'origine de cette insensibilité est pour l'instant obscure, il est possible que des facteurs cinétiques limitent l'incorporation du gaz dans le liquide. On expliquerait ainsi que la quantité de gaz dissous dépende surtout du temps, sensiblement égal d'une installation à l'autre.
- Le monoxyde de carbone a un coefficient de ségrégation très inférieur à l'unité, ce qui produit un rejet du CO au niveau de l'interface. Ce rejet de CO est influencé par la convection naturelle et par la convection thermo capillaire (effet Marangoni). Cette influence va déterminer l'apparition de régions enrichies en gaz, au voisinage de l'interface de solidification.
- C'est dans ces endroits, les plus concentrés en gaz, que la nucléation des bulles va se produire. Les paramètres et les taux de nucléation calculés sont compatibles avec les conditions expérimentales.
- Une fois que les bulles de gaz ont nucléé, elles vont grossir par incorporation du gaz dissous dans l'alumine liquide. Les temps de croissance calculés correspondent, en ordre de grandeur, aux valeurs expérimentales.
- Quand le diamètre de la bulle atteint une valeur critique qui dépend de la vitesse de tirage, la bulle de gaz est attirée par l'interface de solidification et elle est incorporée dans le cristal. Comme le nombre de moles de gaz dans les bulles est constant, le nombre des bulles de gaz dépend donc de la vitesse de tirage.
- Les distances caractéristiques entre les alignements verticaux des bulles dépendent de la forme de l'interface de solidification. Les calculs montrent que la présence du gaz peut difficilement expliquer la déstabilisation de l'interface (sauf peut-être à très fortes vitesses) et dans ce cas la distance entre les chapelets de bulles est plus probablement

liée à la présence de facettes sur l'interface. Ce mécanisme a été invoqué par plusieurs auteurs. Dans le cas des cristaux de rubis dopés, la déstabilisation de l'interface aux endroits où la concentration du dopant est plus élevée permettrait d'expliquer l'incorporation très importante des bulles, ainsi que leur présence sur toute la section de certains cristaux dopés. Toutefois l'absence de données thermodynamiques concernant les dopants dans l'alumine ne nous a pas permis de quantifier ce point.

Quelques points restent obscurs, en particulier le fait que la quantité de gaz incorporé soit insensible aux paramètres divers. De même la courbe expérimentale liant le diamètre des bulles à la vitesse de croissance, confirmée par des résultats publiés, ne correspond à aucun modèle connu. Des développements pourraient être menés pour mieux préciser certains points: l'interface, dans la simulation numérique, l'interface solide - liquide est considérée plane, or on sait que sa forme est liée aux échanges thermiques et cela doit influencer sur les résultats obtenus. Enfin, il conviendrait de disposer de données thermodynamiques et physiques plus précises pour pouvoir être plus affirmatifs sur nos conclusions.

A la fin de cet étude on est en mesure à dire que les phénomènes à l'origine de la présence, de la taille, de la répartition des bulles de gaz dans le saphir préformé ont été significativement éclaircis et que, à partir de ces résultats, des améliorations peuvent être apportées aux procédés technologique de croissance du saphir préformé.

Bibliographie

[Andreev - 83] – Andreev E., Dobrovinskaya E., Zvyagintseva I., Konevskii V., Krivanosov E., Litvinov L., Pishchik V., Tsaiger A.

Influence of the Conditions of Growth and Annealing on some Physical Characteristics of Shaped Sapphire

Izvestiya Akademii Nauk SSSR, Seriya Fizicheskaya, 1983, Vol. 47, No. 2, p. 382-385.

[Anisimov - 77] – Anisimov S., Mitin B.

Diffusion Parameters in Liquid Aluminium Oxide

Izvestiya Akademii Nauk SSSR, Neorganicheskie Materialy, 1977, Vol.13, No. 8, p. 1442-1443.

[Azoyan – 79] – Azoyan S., Egorov L., Zatulovskii L., Kopetskii V., Koostandyn K., Kravetskii D., Pel'ts B., Red'kin B., Tatarchenko V., Tumasyan B., Chaikin P., Yalovets T.

Production of Sapphire Tubes from the Melt by the Stepanov Method: Their Properties and Application in the Manufacture of High – Pressure Sodium Lamps

Izvestiya Akademii Nauk SSSR, Seriya Fizicheskaya, 1979, Vol. 43, No. 9, p. 1953 - 1962.

[Bagdasarov - 80] - Bagdasarov, K. S., Okinshevich V. V., Kholov A.

On the Theory of Capture of Gas Bubbles by a Crystal Growing from the Melt

Physica Status Solidi A, 1980, Vol. 58, p. 317-322.

[Bagdasarov - 87] – Bagdasarov S., Arzumanyan A., Ryadnov, Belykh I.

Influence of crystallization conditions on the content of gaseous impurities in crystals of leucosapphire

Kristallografiya, 1987, Vol. 32, p. 467 – 472.

[Barin – 77]

Thermochemical Properties of Inorganic Substances

Springer Verlag, Berlin, 1977.

[Barvinschi - 01] – Barvinschi F., Bunoiu O., Nicoara I., Nicoara D., Santailier, Duffar

Factors affecting the isotherm shape of semi-transparent BaF₂ crystals grown by Bridgman method

Journal of Crystal Growth, 2002, Vol. 237-239, Part 3, p. 1762 – 1768.

[Berezina – 85] - Berezina I., Tsivinskii S., Zatulovskii L.

Bubble Distribution, Cellular Structure, and Residual Stresses in Profiled Sapphire Crystals

Izvestiya Akademii Nauk SSSR, Seriya Fizicheskaya, 1985, Vol. 49, No. 12, p. 2398-2404.

[Bird – 60] – Bird R., Stewart W., Lightfoot E.

Transport Phenomena

John Wiley&Sons, 1960.

[Borodenko - 85] - Borodenko Y., Katrich P., Timan L.

Dependence of Critical Formation Rate of Gaseous Inclusions in Crystals of Leucosapphire on Melt Layer Thickness in Horizontal Zone Melting and Directed Crystallization
Kristallografiya, 1985, Vol. 30, p. 407-408.

[Borodenko – 86a] – Borodenko A., Katrich P., Timan L.

Formation of Gas Inclusions During the Growth of Leucosapphire Single Crystals by Directional Crystallization
Izvestiya Akademii Nauk SSSR, Neorganicheskie Materialy, 1986, Vol. 22, No. 1, p.169-171.

[Borodenko – 86b] – Borodenko A., Timan L., Mel'nikova M.

Gas Inclusions in Sapphire Upon Horizontal, Directional Crystallization
Izvestiya Akademii Nauk SSSR, Neorganicheskie Mat., 1986, Vol. 22, No. 7, p.1122-1126.

[Borodin - 83] – Borodin V., Steriopolo T., Tatarchenko V., Yalovets T.

Improving the Process of Shaped – Sapphire Growth
Izvestiya Akademii Nauk SSSR, Seriya Fizicheskaya, 1983, Vol. 47, No. 2, p. 368-374.

[Borodin - 85a] - Borodin V., Steriopolo T., Tatarchenko V., Yalovets T., Bondarenko L.

Effects of Growth Conditions on the Actual Structures of Profiled Sapphire Crystals
Izvestiya Akademii Nauk SSSR, Seriya Fizicheskaya, 1983, Vol. 49, No. 12, p. 2380-2385.

[Borodin – 85b] - Borodin V., Steriopolo T., Tatarchenko V., Yalovets T.

Control over Gas Bubble Distribution in Shaped Sapphire Crystals
Crystal Research and Technology, 1983, Vol. 20, No. 2, p. 301-306.

[Borodin – 85c] - Borodin V., Steriopolo T., Tatarchenko V., Chernyshova, Yalovets T.

Production of Sapphire Tubes for High-pressure Sodium Lamps Using the Stepanov Method at High Rates of Growth
Crystal Research and Technology, 1983, Vol. 20, No. 2, p. 159-166.

[Brellier - 00] - Brellier D., Froment K., Defoort F., Seiler J. M.

Rapport CEA, SETEX/LTEM/00-228, 2000.

[Brice – 86] – Brice J. C.

Crystal Growth Processes, 295 pp., Blackie Halsted Press, 1986.

[Bridgman – 25] – Bridgman P.

Proc. Amer. Acad. Sci., 1925, Vol. 60, p. 305.

[Bunoiu – 99a] – Nicoara I., Nicoara D., Bunoiu M., Licz A., Budasca C., Dimofte A.

Shaped calcium fluoride crystals obtained using the noncapillary method (NCS)
Analele Universității din Timișoara, Vol. 39, 1999.

[Bunoiu – 99b] – Nicoara D., Bunoiu M., Licz A., Budasca S.
Obținerea monocristalelor profilate de CaF₂ prin metoda de creștere necapilară (NCS)
Analele Universității din Oradea, 1999, p. 149-159.

[Bunoiu – 00] – Bunoiu O., Duffar T., Theodore F., Santailier J. L., Nicoara I.
Numerical simulation of the flow field in shaped crystal growth process
Journal of Optoelectronics and Adv. Mat., Vol. 2, No. 5, 2000, p. 474-480.

[Bunoiu – 00] – Budască S., Bunoiu M.
Etch pits morphology and dislocation distribution in shaped CaF₂ single crystal obtained using the Edge-defined Film-fed Growth method (EFG)
Analele Universității din Oradea, 2000, p. 137-151.

[Bunoiu – 01] – Bunoiu O., Duffar T., Theodore F., Santailier J. L., Nicoara I.
Numerical simulation of the flow field and solute segregation in Edge-defined Film-fed Growth
Crystal Research Technology, Vol. 36, No. 7, 2001, p. 707-717.

[Bunoiu – 02] – Barvinschi F., Bunoiu O., Nicoară I., Nicoara D., Santailier J., Duffar T.
Factors affecting the isotherm shape of semi-transparent BaF₂ crystals grown by Bridgman method
Journal of Crystal Growth, Vol. 237-239, Part 3, 2002, p. 1762-1768.

[Bunoiu – 99a] – Budasca S., Nicoară D., Bunoiu M.
Shaped Fluoride Crystals Obtained Using Noncapillary Method (NCS)
European Conf. for PhD Students in Physics, June 20-25, 1999, Oleron-France.

[Bunoiu – 99b] – Nicoara D., Bunoiu M., Boltosi A., Licz A., Nicoara I.
Shaped Fluoride Crystals Grown by Noncapillary Shaping Method,
American Conf. on Crystal Growth & Epitaxy (Aug. 1-6 1999, Tucson, Arizona)

[Bunoiu – 00] – Bunoiu O., Duffar T., Theodore F., Santailier J. L., Nicoara I.
Numerical simulation of the flow field in shaped crystal growth process
Romanian Conference on Advanced Materials, ROCAM 2000, October 23-25 2000, Bucharest, Romania.

[Bunoiu – 01a] – Budască S., Bunoiu M., Nicoara I., Nicoara D.
Fluoride single crystals obtained from the melt
Physique en Herbe 2001, June 18-22, Strasbourg, France.

[Bunoiu – 01b] – Barvinschi F., Bunoiu O., Nicoara I., Nicoara D., Santailier, Duffar T.
Factors affecting the isotherm shape of semi-transparent BaF₂ crystals grown by Bridgman method
ICCG-13/ICVGE-11, The Thirteenth International Conference on Crystal Growth, 30 July – 4 August 2001, Doshisha University Kyoto, Japan.

[Bunoiu – 01c] – Bunoiu O., Duffar T., Theodore F., Santailier J. L., Nicoara I.
Hydrodynamics and chemical segregation effects on bubble formation in shaped sapphire growth
SoLFiDaP-2, 13-14 September 2001, Louvain-la-Neuve, Belgique

[Bunoiu – 01d] – Bunoiu O., Defoort F., Santailier J. L., Duffar T., Nicoara I.
Study of gases produced during sapphire shaped crystal growth
National Physics Conference, October 18-20 2001, Iasi, Romania

[Bunoiu – 02a] – Nicoara I., Bunoiu O., Duffar T., Theodore F., Santailier J. L.
Influence of the die shape on the fluid flow and solute segregation in EFG crystal growth
The 14th American Conference on Crystal Growth&Epitaxy, August 4-9 2002, Seattle, USA

[Bunoiu – 02b] – Bunoiu O., Defoort F., Santailier J. L., Duffar T., Nicoara I.
Gases produced during sapphire shaped crystal growth
The 14th American Conference on Crystal Growth&Epitaxy, August 4-9 2002, Seattle, USA

[Bunoiu – 03] – Bunoiu O., Nicoara I., Duffar T.
Flow field and solute segregation in shaped crystal growth
Workshop on the „Numerical methods in fluid mechanics and Fluent application”, May 22 – 23, 2003, Timisoara, Romania.

[Burrus – 78] – Burrus C. A., Stone J.
Journal of Applied Physics, 1978, Vol. 49, p. 3118.

[Chalmers - 64] - Chalmers, Bruce
Principles of Solidification, John Wiley&Sons, 1964, 319 p.

[Chernov - 76] - Chernov A., Temkin D., Mel'nikova A.
Theory of the Capture of Solid Inclusions During the Growth of Crystals from the Melt
Kristallografiya, 1976, Vol. 21, p. 652-660.

[Chernov - 77] - Chernov A.
Crystal Growth and Mat., Kaldis Ed., North Holland, (1977)

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

[Czochralski - 18] - Czochralski J.
Z. Phzs. Chem., 1918, Vol. 92, p. 219.

[Dobrovinskaya – 90b] - Dobrovinskaya E., Litvinov L., Pischik V.
Structure of Shaped Sapphire Grown from Multicapillary Dies
Journal of Crystal Growth, 1990, Vol. 104, p. 165-168.

[Drowart - 60] - Drowart J., De Maria G., Burns R., Inghram G.,
Thermodynamic Study of Al₂O₃ Using a Mass Spectrometer
The Journal of Chemical Physics, 1960, Vol. 32, No. 5, p. 1366-1372.

[Egorov - 76] - Egorov L., Zatulovskii L., Kravetskii D., Chaikin P., Sidyakin E.
Stepanov's Method of Producing Crystals with Templates Wetted or Unwetted by the Melt
Izvestiya Akademii Nauk SSSR, Seriya Fizicheskaya, 1976, Vol. 40, No. 7, p.1361-1366.

[Fukuda - 95] – Fukuda T., Kodama N., Yamada F., Hara S., Yoon D.
Growth of Bubble-free Ti-doped Al₂O₃ Single Crystal by the Czochralski Method
Crystal Research and Technology, 1995, Vol. 30, No. 2, p. 185-188.

[Geguzin – 77] – Geguzin E., Dzyuba A.
Gas Evolution and the Formation and Capture of Gas Bubbles at the Crystallization Front when Growing Crystals From the Melt
Kristallografiya, 1977, Vol. 22, p. 348-353.

[Harris - 92] – Harris
Infrared Window and Dome Materials
SPIE Optical Engineering Press, 1992, Vol. 10

[Hirth - 70] – Hirth
Bubble Nucleation
Metallurgical Transactions, 1970, Vol. 1, p. 939-945

[Horowitz - 93] - Horowitz A., Biderman S., Gazit D., Einav Y., Ben-Amar G., Weiss M.
The Growth of Dome-shaped Sapphire Crystals by the Gradient Solidification Method (GSM)
Journal of Crystal Growth, 1993, Vol. 128, p. 824-828.

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

[Hulme - 55] - Hulme, K. F.
On the Distribution of Impurity in Crystals Grown from Impure Unstirred Melts
Proceedings of Physical Society, 1955, Vol. B68, p. 393-399.

[Hurle - 93] - Hurle, D. T. J.
Handbook of crystal growth – Vol. 1a, North-Holland, 1993.

[Ivantsov – 94] - Ivantsov V., Antonov P.
Gaseous Inclusions in Shaped α -Al₂O₃, Their Features and Elimination
Izvestiya Akademii Nauk SSSR, Seriya Fizicheskaya, 1994, Vol. 58, No. 9, p.1482-1486.

[Janaf 1 - 71] – Stull D., Prophet H.
Janaf Tables, 1971

[Janaf 2 - 71]

JANAF Thermochemical Tables, 1971, US Government Printing Office, Washington DC

[Jegorov - 79] - Jegorov et al.

Izvestiya Akademii Nauk SSSR, Seriya Fizicheskaya, 1974, Vol. 43, p. 1947.

[Jindra - 87] - Jindra J., Filip J., Manek B.

Multiple Growth of Profiled Sapphire Crystals
Journal of Crystal Growth, 1987, Vol. 82, p. 100-105.

[Khattak - 01] – Khattak C., Schmid F.

Growth of the World's Largest Sapphire Crystals
Journal of Crystal Growth, 2001, Vol. 225, p. 572 - 579.

[Klein - 03] – Klein J., Bouteille N.

Solubilité du monoxyde de carbone dans l'alumine. Coefficient de partage du carbone dans l'alumine.
Projet d'IST, ENSEEG – Grenoble, 2003.

[Krishnamurthy - 93] - Krishnamurthy, D., Gopalakrishnan, Arivuoli, Ramasamy, P.

Growth of Bubble-free Silicon Oxide and Bismuth Germanium Oxide Crystals under Conditions of Forced Convection in the Melt
Journal of Materials Science Letters, 1993, Vol. 12, p. 1218-1220.

[Kulikov - 69] - Kulikov I. S.

Thermal dissociation of compounds (in Russian), Moscow, 1969.

[Kurlov – 97a] - Kurlov V.

The Noncapillary Shaping (NCS) Method: a New Method of Crystal Growth
Journal of Crystal Growth, 1997, Vol. 179, p. 168-174.

[Kurlov – 97b] - Kurlov V., Rossolenko S.

Growth of Shaped Sapphire Crystals Using Automated Weight Control
Journal of Crystal Growth, 1997, Vol. 173, p. 417-426.

[Kurz - 86] - Kurz, W., Fisher D. J.

Fundamentals of solidification
Trans Tech Publications, 1986, 244 p.

[Memelink - 56] - Memelink, O. W.

Philips Research Report, 1956, Vol. 11, 1956, p. 183-189.

[Musatov-76] - Musatov M., Belevtseva I.

Large Corundum Crystals of High Optical Quality
Izvestiya Akademii Nauk SSSR, Neorganicheskie Materialy, 1976, Vol.12, No. 2, p. 358-359.

[Musatov-79] - Musatov M.

Causes of Bubble Formation in Corundum Crystals

Izvestiya Akademii Nauk SSSR, Neorganicheskie Materialy, 1977, Vol.15, No.10, p.1806-1810.

[Nicoara - 90] - Nicoara I., Nicoara D., Sofonea V.

Void Formation and Distribution in Shaped Sapphire Crystals

Journal of Crystal Growth, 1990, Vol. 104, p. 169-174.

[Nicoara - 00] - Nicoara I., Vizman D., Friedrich J.

On Void Engulfment in Shaped Sapphire Crystals Using 3D Modelling

Journal of Crystal Growth, 2000, Vol. 218, p. 74-80.

[Nikanorov - 87] - Nikanorov S., Antonov P.

Growth and Properties of Shaped Crystals

Journal of Crystal Growth, 1987, Vol. 82, p. 242-249.

[Novak - 80] - Novak R., Metz R., Dreeben A., Berkman S.

The Production of EFG Sapphire Ribbon for Heteroepitaxial Silicon Substrats

Journal of Crystal Growth, 1980, Vol. 50, p. 143-150.

[Nubling – 97] - Nubling R., Harrington J.

Optical properties of single-crystal sapphire fibers

Applied Optics, 1997, Vol. 36, No.24, p. 5934-5940.

[O'Hara - 68] – O'Hara S.

Some Interface Growth Features of Czochralski Sapphire Crystals

Journal of Crystal Growth, 1968, Vol. 2, p. 145-148.

[Perov - 79] - Perov V., Papkov V., Ivanov I.

Defects in Sapphire Strips Produced by Stepanov's Method

Izvestiya Akademii Nauk SSSR, Seriya Fizicheskaya, 1979, Vol. 43, No. 9, p. 1977-1981.

[Pishchik – 72] - Pishchik V.

Monokristally i Tekhnika, 1972, No. 5, p. 26.

[Pollock - 72] - Pollock J.

Filamentary Sapphire

Journal of Materials Science, 1972, Vol. 7, p. 631-648.

[Qiu - 95] - Qiu C., Metslaar R.

Thermodynamic Evaluation of the $Al_2O_3 - Al_4C_3$ System and Stability of Al - oxycarbides

Z. Metallkd., 1995, Vol. 86, p. 3.

[Ratto - 00] - Ratto, M., Ricci, E., Arato E.

Mechanism of oxidation/deoxidation of liquid silicon: theoretical analysis and interpretation of experimental surface tension data

Journal of Crystal Growth, 2000, Vol. 217, p. 233-249.

[Rempel - 01] - Rempel, A. W., Worster, M. G.

Particle Trapping at an Advancing Solidification Front with Interfacial Curvature Effects

Journal of Crystal Growth, 2001, Vol. 223, p. 420-432.

[Repko - 77] – Repko A.

Izvestiya Akademii Nauk SSSR, Neorganicheskie Materialy, 1977, Vol. 13, p. 149.

[Ricard – 72] – Ricard

Croissance Industrielle et Caractérisation de Grands Monocristaux de Saphir par la Méthode de Verneuil

Journal of Crystal Growth, 1972, Vol. 13/14, p. 718-722..

[Rosner - 72] – Rosner D., Epstein M.

Effects of Interface Kinetics, Capillarity and Solute Diffusion on Bubble Growth Rates in Highly Supersaturated Liquids

Chemical Engineering Science, 1972, Vol. 27, p. 69-88.

[Rudolph – 99] - Rudolph P., Fukuda T.

Fiber Crystal Growth from the Melt

Crystal Research and Technology, 1999, Vol. 34, No. 1, p. 3-40.

[Sander - 03] – Sander R.

Henry's law constants

<http://www.mpch-mainz.mpeg.de/~sander/res/henry.html>

[Satunkin - 76] - Satunkin G., Tatarchenko V., Tseitlin E.

Imperfections in Shaped Sapphire Single Crystals

Izvestiya Akademii Nauk SSSR, Seriya Fizicheskaya, 1976, Vol. 40, No. 7, p. 1492-1498.

[Scriven - 59] – Scriven L.

On the Dynamics of Phase Growth

Chemical Engineering Science, 1959, Vol. 10, No. 1/2, p. 1-13.

[Sen - 97] – Sen S.

Melt convection effects on the critical velocity of particle engulfment

Journal of Crystal Growth, 1997, Vol. 173, p. 574–584.

[Shimoo - 71] - Shimoo T., Kimura H., Kawai M.

Solubility of nitrogen in molten calcia-alumina slag in a graphite crucible

Nippon Kinzoku Gakkaishi, 1971, Vol. 35, No. 5, p. 417-422.

[Stepanov - 57] - Stepanov

New Method of Producing Articles (Sheets, Tubes, Rods, Various Sections, Etc.) Directly From Liquid Metal

Bulletin of Russian Academy, 1957, p. 339 – 348.

[Stockbarger - 36] - Stockbarger

Rev. Sci. Instr., 1936, Vol. 7, p. 305.

[Stober - 25] - Stober

Z. Krist., 1925, Vol. 61, p. 2999.

[Szekely - 71] - Szekely J., Martins G.

Non Equilibrium Effects in the Growth of Spherical Gas Bubbles Due to Solute Diffusion

Chemical Engineering Science, 1971, Vol. 26, p. 147-159.

[Takagi - 77] - Takagi K., Ishii M.

Crystal growth of sapphire filaments by a laser – heated floating zone technique

Journal of Material Science, 1977, Vol. 12, p. 517-521.

[Tatarchenko - 80] - Tatarchenko V., Yalovets T., Satunkin G.

Defects in Shaped Sapphire Crystals

Journal of Crystal Growth, 1980, Vol. 50, p. 335-340.

[Theodore - 98] – Theodore, Fred

Préformage de cristaux de saphir optique, optimisation de la croissance hors fissuration par simulation numérique du problème thermomécanique – 213 pages

Th : Science et Génie des Matériaux : INP Grenoble, 1998, 213 p.

[Theofanous - 69] – Theofanous T., Biasi L., Isbin H.

A Theoretical Study on Bubbles Growth in Constant and Time-dependent Pressure Fields

Chemical Engineering Science, 1969, Vol. 24, No. 5, p. 885-897.

[Yalovets - 85] - Yalovets T., Borodin V., Lezhnev A., Sikharulidze G., Steriopolu T., Tatarchenko V.

Composition of Gaseous Inclusions in Sapphire Crystals

Izvestiya Akademii Nauk SSSR, Neorganicheskie Materialy, 1985, Vol. 21, No. 2, p. 262-264.

[Yalovets - 99] - Yalovets T., Gurjiyants P., Kurlov V., Theodore F.

One of the Possibilities to Improve Optical Quality of As Grown Shaped Sapphire Crystals

Crystal Research and Technology, 1999, Vol. 34, No. 7, p. 821-824.

[Yuferev - 87] - Yuferev V., Vasil'ev M.

Heat Transfer in Shaped Thin-Walled Semi-transparent Crystals Pulled from the Melt

Journal of Crystal Growth, 1987, Vol. 82, p. 31-38.

[Zatulovskii - 83] - Zatulovskii L., Kravetskii D., Egorov L., Pel'ts B., Chaikin P., Berezina I., Tsivinskii S.

Improvements in the Process of Producing Sapphire Crystals by the Stepanov Method and the Results of Their Commercial Introduction

Izvestiya Akademii Nauk SSSR, Seriya Fizicheskaya, 1985, Vol. 47, No. 2, p. 375-377.

[Zatulovskii - 85] - Zatulovskii L., Pel'ts B., Berezina I., Kravetskii D., Aver'yanov V., Alishoev A.

Quality Characteristics and Extended Applications for Profiled Sapphire Crystals Made From Various Initial Materials

Izvestiya Akademii Nauk SSSR, Seriya Fizicheskaya, 1985, Vol. 49, No. 12, p. 2393-2397.

[Zener - 49] – Zener C.

Theory of Growth of Spherical Precipitates for Solid Solution

Journal of Applied Physics, 1949, Vol. 20, p. 950 - 953.

[Verneuil – 02] - Verneuil A.

C. R. Acad. Sci. Paris, 1902, Vol. 135, p. 791.

[Wada – 78] - Wada K., Hoshikawa K.

Dislocations in Sapphire Ribbon Crystals Grown by the Edge-defined Film-fed Growth Technique

Journal of Crystal Growth, 1978, Vol. 44, p. 502-504.

[Wada – 80] - Wada K., Hoshikawa K.

Growth and Characterization of Sapphire Ribbon Crystals

Journal of Crystal Growth, 1980, Vol. 50, p. 151-159.

[Weatherford - 70] - Weatherford, W. D.

Homogeneous Nucleation of Gas Bubbles in Liquids

Journal of Colloid and Interface Science, 1970, Vol. 34, Nr. 2, p. 197-204.

[Wilcox - 64] - Wilcox, W. R.

Incomplete Liquid Mixing in Crystal Growth from the Melt

Journal of Applied Physics, 1964, Vol. 35, Nr. 3, p. 636-643.

[Wilcox - 72] - Wilcox, W. R.

Crystallization Flow

Journal of Crystal Growth, 1972, Vol. 12, p. 93-96.

[Wilcox - 73] - Wilcox W.

Gas Bubble Nucleation during Crystallization

Journal of Crystal Growth, 1973, Vol.19, p. 221-228.

Annexe 1 : Propriétés physiques du saphir

Propriétés physiques du saphir - état liquide

Propriété	Valeur	Source
Température de fusion (°C) - T_f	2050	
Masse volumique (kg/m^3) - ρ_l	3980	[Savage – 91]
Chaleur latente de fusion (J/kg) - L_f	1.1×10^6	[Brandon – 96]
Chaleur spécifique (J/kgK) - C_p	1300	[Brandon – 96]
Tension superficielle (N/m) - σ	0.3	[Kalejs – 83]
Variation avec T (N/mK) - $d\sigma/dT$	-3.5×10^{-5}	[Brandon – 96]
Coefficient d'expansion thermique (K^{-1}) - β	1.8×10^{-5}	[Brandon – 96]
Viscosité dynamique ($\text{Pa}\cdot\text{s}$) - μ	3×10^{-2}	[Urbain – 82]
Angle de croissance (°) ψ	17	[Kalejs – 83]

Propriétés physiques du saphir – état solide

Propriété		Source
Structure cristalline	Monocristal hexagonal rhomboédrique	
Composition	Al_2O_3	
Masse volumique (kg/m^3) - ρ_l	3980	[Savage – 91]
Dureté	Mohs 9	
Indice de réfraction	1.760 à $0.5893\mu\text{m}$	

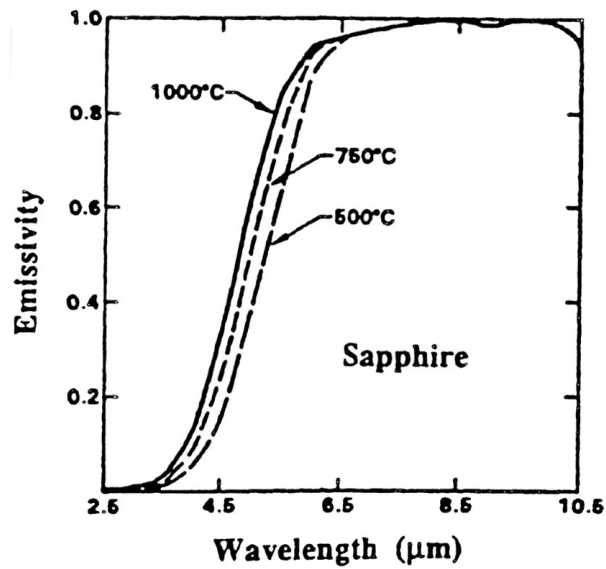
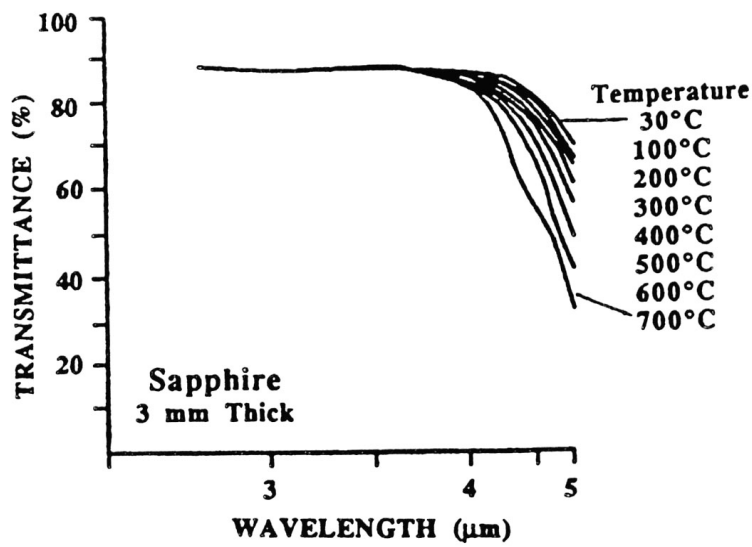


Fig. A_1. Transmission infrarouge et émissivité du saphir [Harris - 92].

Coefficient de diffusion

La valeur du coefficient de diffusion a été trouvé en utilisant deux sources:

- les publications scientifiques;
- les formules empiriques.

Pour un gaz dans un liquide a haute température la valeur du coefficient de diffusion est d'environ $10^{-8} \text{ m}^2/\text{s}$. Cette valeur a été publié par Ratto - [00].

La première formule utilisée pour le calcul du coefficient de diffusion d'un gaz dans l'alumine fondue est celle de [Bird - 60]:

$$D_{AB} = 7.4 \cdot 10^{-8} \cdot \frac{\sqrt{\Psi_B \cdot M_B \cdot T}}{\mu \cdot V_A^{0.6}}$$

où:

D_{AB} – coefficient de diffusion de gaz A dans le liquide B;

Ψ_B – paramètre associé au liquide B;

M_B – masse molaire du liquide B;

T – température;

μ – viscosité dynamique;

V_A – volume molaire du gaz A.

La valeur concernant le gaz sont celles du CO. Dans ce cas la valeur calculé pour le coefficient de diffusion est de $1.78 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2/\text{s}$.

La deuxième formule utilisée pour le calcul du coefficient de diffusion d'un gaz dans l'alumine fondue est celle de [Anisimov - 77]:

$$D = 2.3 \cdot 10^{-3} \cdot \exp\left(-\frac{21200}{RT}\right)$$

où:

D – coefficient de diffusion;

T – température.

Dans ce cas la valeur calculée pour le coefficient de diffusion est de $7 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2/\text{s}$. A noter que cette formule est basée sur des données expérimentales concernant le saphir.

Diagramme de phase $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{AlC}$

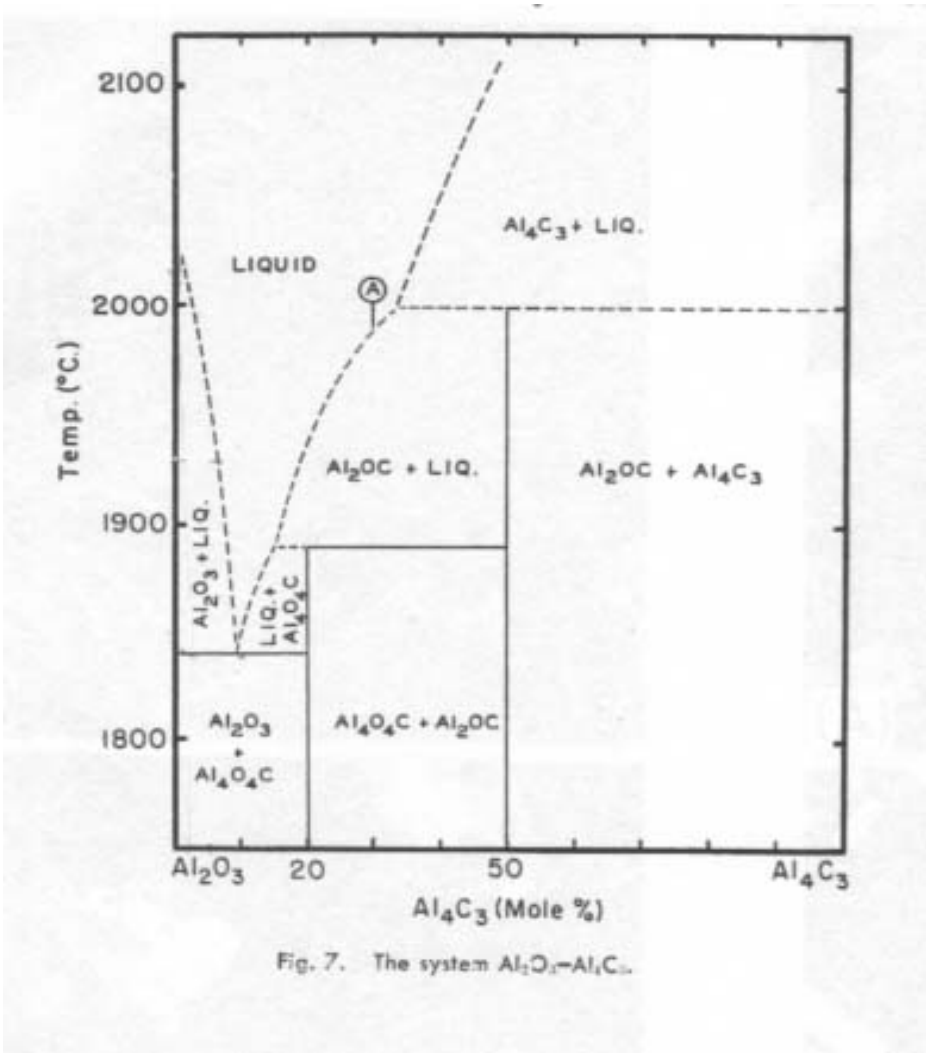


Fig. A_2. Diagramme de phase $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{AlC}$.

Annexe 2 : Principaux articles ayant servi à l'étude bibliographique

Nr. Crt.	Article	Matériel creuset	Atmosphère de croissance	Forme du cristal	Observation	Vitesse de tirage	Dimension de micro-bulles
1	Wada-78	Mo	Ar	plaque		0.1-1	
2	Yalovets-99	Mo	Ar	plaque			
3	Gurjiyants-99	Mo	Ar	barreau		1	1-5
4	Gurjiyants-99	Mo	Ar	tube		0.07-1	
5	Musatov-79		V		dissociation		
6	Borodin-85	Mo	Ar, 1.2 atm.	tube	Filières diff.	3-12	
7	Perov-79			plaque		1.4; 4.8-6	
8	Borodin-83	Mo	Ar	tube	Composition b	3	
9	Borodin-85	Mo	Ar	barreau	Filières diff.	0.5-1.5	
10	Borodin-85	Mo	Ar, 1.2 atm.	tube	Dissociation	<20	
11	Dobrovinskaya			barreau	Densité bulles	1-2	2.8-11
12	Yalovets-83	Mo	Ar, 0.2MPa	tube	Composition b	0.5-5	1-20
13	Satunkin-76		Ar, 5×10^{-5} mmHg	plaque	Dissociation	0.1-5	3-25
14	Andreev-74		Vide, Ar, He	tube	Atmo. diff.		
15	Nicoara-00	Mo	Vide	barreau	Simulation	1.5-4.5	
16	Zatulovskii-85	Mo			Matériel diff.	<5	
17	Wilcox-73				Nucléation		
18	Wada-80	Mo	Ar, 20l/min	plaque			2-10
19	Tatarchenko-80			tube		<5	
20	Egorov-76				Matériel filière		
21	Nicoara-90	Mo	Vide	barreau	Distribution b	1.5-9	
22	Nicoara-87	Mo	Vide, 10^{-5} torr	Tube, barr	Distribution b	1-5	
23	Antonov-80	Mo	Vide	Barreau	Radiation	1.6	
24	Novak-80	Mo	Ar, 13.5l/min	Barreau	Diff. Types b	2.5-3.5	5-25 ; 0.5-2
25	Jindra-87	Mo	Ar	B, p, t	Dissociation	0.8-12	4-10
26	Kurlov-97			B, p, t	Amélioration p	0.5-10	
27	Wada-78	Mo	Ar				6-10
28	Berezina-85		Ar, 1atm.	Tube	B=f(v)	0.5-12.5	1-10 ; 40-100
29	O'Hara-68	W, Ir		Barreau		0.1	

Annexe 3_1 : Machines de croissance



Machine de croissance cristalline du CEA Grenoble.



Machine de croissance cristalline de UVT Timisoara.

Annexe 3_2 : Analyse quantitative des cristaux

Barreaux FC	Diamètre cristal	Four	Vitesse tirage	Diamètre bulles		N1	Volume V1	n	e1/e2
				moyen	écart type				
	mm		mm/min	µm	µm		µm ³	mols	µm
B1 (µB)	4.5	CEA	0.5	12.0216	2.98272	736	669180.8	3.5E-15	120/-
B2 (µB)	4.5	CEA	2	6.06104	1.9761	1196	139364.2	1.4E-15	46/15.9
B3 (µB)	4.5	CEA	4	4.40427	1.30213	1764	78867.63	1.1E-15	26/164

B (µB): matière première: microbilles
 chauffage inductif, atmosphère - Ar,
 CEA p=1.2atm
 N1 nombre de bulles de gaz dans une section transversale du cristal
 V1 volume de gaz dans une section transversale du cristal
 n nombre de moles de gaz dans une section transversale
 $n=N1*(8*\pi/3*R)*(σ/T)*r^2$
 e1 distance entre le bord du cristal et le premier fil de bulles
 e2 distance entre le premier et le dernier fil de bulles

Barreaux FA	Diamètre cristal	Four	Vitesse tirage	Diamètre bulles		N1	V1	n	e1/e2
				moyen	écart type				
	mm		mm/min	µm	µm		µm ³	mols	µm
C1 (µB)	4.5	UVT	1	6.96417	1.52746	498	88026.86	7.85E-16	77
C1' (µB)	4.5	UVT	2	6.05583	1.44207	878	102045.3	1.05E-15	61/29
C2 (µB)	4.5	UVT	4	3.67475	0.83232	2307	59911.39	1.01E-15	22/78
C3 (µB) dope	4.5	UVT	2	5.41863	1.46625	1518	126392.1	1.45E-15	23/57
C4 (µB) dope	4.5	UVT	2.8	4.89675	1.297	2456	150914.7	1.91E-15	28/155

C (µB): matière première: microbilles
 UVT chauffage résistif, résistance en graphite; atmosphère - vide, p=10E-3mbarr
 N1 nombre de bulles de gaz dans une section transversale du cristal
 V1 volume de gaz dans une section transversale du cristal
 n nombre de moles de gaz dans une section transversale du cristal
 $n=N1*(8*\pi/3*R)*(σ/T)*r^2$
 e1 distance entre le bord du cristal et le premier fil de bulles
 e2 distance entre le premier et le dernier fil de bulles

Plaques	Epaisseur cristal	Four	Vitesse tirage	Diamètre bulles		N1	N2	λ	V1	n
				moyen	écart type					
				μm	μm					
R1 (C-B)	3	RSA	0.8	7.07847	0.94954	844	430	161	79811.48	7.002E-16
R2 (C-B)	2.5	RSA	0.8	8.60102	1.14303	579	320	180.2	106555.9	7.694E-16
R3 (C-B)	1.3	RSA	0.8	7.04084	1.10445	570	662		120923.1	1.067E-15
R4 (C)	3	RSA	0.8	7.09096	1.31098	876	488	89.73	91057.15	7.975E-16

- R (C-B): matière première (craquelé + microbilles)
R (C): matière première: craquelé
RSA: chauffage inductif, atmosphère - Ar, p=1.2atm
N1: nombre de bulles de gaz sur une surface de 1mm²
N2: nombre de bulles de gaz dans un volume de cristal de 1mm³
(un parallélépipède de hauteur égale à l'épaisseur du cristal)
 λ : distance maximale entre le fil des bulles et le bord du cristal
V1: volume de gaz dans un mm³ de cristal
n: nombre de moles de gaz dans un volume de cristal de 1mm³
 $n=N2*(8*\pi/3R)*(σ/T)*r^2$

	Diamètre cristal	Four	Vitesse tirage mm/min	Position	Diamètre		V1 μm ³	n mols
	mm				moyen	N1		
					μm			
Barreaux FC								
B1 (μB)	4.5	CEA	0.5	debut (P001)	10.92	900	613322.39	3.488E-15
				debut (P003)	11.75	780	662196.07	3.5E-15
				milieu (P006)	12.87	572	638131.33	3.079E-15
				milieu (P008)	12	720	651110.4	3.37E-15
				fin (P009)	12.12	816	760284.99	3.896E-15
				fin (P010)	12.78	629	687102.62	3.339E-15
B2 (μB)	4.5	CEA	2	debut (P002)	5.35	1344	107705.78	1.25E-15
				milieu (P011)	6.3	1184	154935.79	1.527E-15
				fin (P012)	6.35	1200	160798.07	1.573E-15
B3 (μB)	4.5	CEA	4	debut (P005)	4.41	1740	78098.63	1.1E-15
				milieu (P007)	4.28	1788	73363.023	1.064E-15
				fin (P013)	4.76	1764	99562.968	1.299E-15
Barreaux FA								
C1 (μB)	4.5	UVT	1	debut	7.4	472	100095.73	8.4E-16
				milieu	6.23	548	69346.268	6.912E-16
				fin	7.48	472	103377.3	8.583E-16
C1' (μB)	4.5	UVT	2	milieu	6.0558	878	102045.32	1.046E-15
C2 (μB)	4.5	UVT	4	milieu	3.76	2180	60645.478	1.002E-15
				fin	3.5	2307	51764.274	9.185E-16
C3 (μB) dope	4.5	UVT	2	milieu	5.4	1530	126081.42	1.45E-15
				fin	5.4	1513	124680.52	1.434E-15
C4 (μB) dope	4.5	UVT	2.8	milieu	4.68	2599	139419.09	1.85E-15
				fin	5.1	2314	160639.48	1.956E-15
Plaques								
R1 (C-B)	3	RSA	0.8	debut	7.12	296	55912.652	4.877E-16
				milieu	7.25	296	59031.542	5.056E-16
				fin	6.85	296	49789.965	4.514E-16
R2 (C-B)	2.5	RSA	0.8	debut	8.11	356	99378.162	7.61E-16
				milieu	8.03	407	110285.76	8.529E-16
				fin	9.22	356	146022.96	9.835E-16
R3 (C-B)	1.3	RSA	0.8	debut	7.38	587	123476.86	1.039E-15
				milieu	6.54	587	85930.976	8.16E-16
				fin	7.27	587	118037.43	1.008E-15
R4 (C)	3	RSA	0.8	debut	6.92	339	58789.041	5.276E-16
				milieu	6.3	339	44360.838	4.373E-16
				fin	8.35	339	103285.06	7.682E-16

Annexe 4_1: Données thermodynamiques

Nr. Crt.	Substance	Propriété physique	Valeur COACH	Valeur Janaf 1	Valeur Janaf 3	Valeur Janaf 2	Valeur Barine
1	MoO ₂ (S)	dH	-587852±2092		-587852		-588940
		S	46.459±8.36		46.459		46.275
2	MoO ₂ (G)	dH	-8313±12599		-8314		-8314
		S	276±8.4		276.990		276.9
3	MoO (G)	dH	310958±33500		310959		310959
		S	241.764±8.4		241.764		241.765
4	Mo (G)	dH	658498±2000		658980		658499
		S	181.845		181.951		181.950
5	AlO (G)	dH	77621.568±10460	89529	66984	83680	68618
		S	218.275±0.084		218.386		218.385
6	Al ₂ O (G)	dH	-185137±12552		-145185	131370	-130541
		S	256.956±6		252.332		257.007
7	Al (G)	dH	326347±4184		329699		329700
		S	164.453		164553		164.553
8	Al ₂ O ₃ (S)	dH	-1675700±1200		-1675692		-1675692
		S	51.025		50.950		50.936
9	Al ₂ O ₃ (C)	dH	-1675700±1200		-1675692		-1656864
		S	51.025		50950		52.300
10	Mo (S)	dH			0		0
		S			28.605		28.593

dH – enthalpie de formation

S – entropie

Les valeurs utilisé pour les calcules sont celles de COACH.

Annexe 4_2 : Fichier de résultats sorti par le logiciel Gemini 2

Fichier Gemini 2 correspondant au gaz B₅

CALCUL ISOTHERME ET ISOCHORE
 T/K : 2300.00 v/L : .268000E+03
 QUANTITE INITIALE MOLES
 AL .10753000E-03
 AR .10000000E-12
 C .10001049E+01
 MO .81193000E-05
 O .16131000E-03

EQUILIBRE

SUBSTANCE (S)	mol	fraction atomique
C1	.833938E+00	.833620E+00
C2MO3 (S)	.270343E-05	.135120E-04
C1 (S) G	.166000E+00	.165937E+00

GAZ	pression (atm)	mol	fraction volumique
C1O1 (G)	.113593E-03	.161309E-03	.599913E+00
AL1 (G)	.757137E-04	.107519E-03	.399864E+00
AR1 (G)	.704192E-13	.100000E-12	.371902E-09
C3 (G)	.197873E-07	.280993E-07	.104502E-03
AL1C2 (G)	.483440E-08	.686517E-08	.255317E-04
C1 (G)	.835489E-08	.118645E-07	.441244E-04
MO1 (G)	.634543E-08	.901093E-08	.335119E-04
AL2C2 (G)	.749886E-09	.106489E-08	.396035E-05
AL2O1 (G)	.453451E-09	.643931E-09	.239479E-05
AL2 (G)	.323597E-09	.459529E-09	.170900E-05
C5 (G)	.919162E-11	.130527E-10	.485434E-07
C2O1 (G)	.650268E-11	.923423E-11	.343423E-07
AL1O1 (G)	.723174E-12	.102695E-11	.381927E-08
C1O2 (G)	.108333E-12	.153840E-12	.572134E-09
MO1O1 (G)	.280183E-13	.397879E-13	.147972E-09
O1 (G)	.468487E-13	.665283E-13	.247420E-09

BILAN (moles)

Rifirences	Solution(s)	Substance(s)	Gaz	Total	Activiti
AL AL1 (C)	.00000E+00	.00000E+00	.10753E-03	.10753E-03	.10085E-02
AR AR1 (G)	.00000E+00	.00000E+00	.10000E-12	.10000E-12	.70419E-13
C C1 (S) G	.00000E+00	.99994E+00	.16142E-03	.10001E+01	.10000E+01
MO MO1 (C)	.00000E+00	.81103E-05	.90110E-08	.81193E-05	.13763E+00
O O2 (G)	.00000E+00	.00000E+00	.16131E-03	.16131E-03	.99872E-11
TOTAL	.00000E+00	.99995E+00	.43027E-03	.10004E+01	
FRACTION ATOMIQUE	.00000E+00	.99957E+00	.43011E-03		
DF/RT	.00000E+00	-.16084E-04	-.50967E-02	-.5112810423023E-02	
PRECISION (mol)		.63E-15			
PRESSION (atm)		.189354E-03			

***** GEMINI2 ***** V3.

Annexe 5_1

Nombres adimensionnels utilisés dans la simulation numérique

1. Nombre de Reynolds

Le nombre de Reynolds a été introduit par Osborne Reynolds (1824 - 1912) qui a réalisé une étude expérimentale pour voir dans quel mode et quand apparaît un écoulement turbulent dans un liquide.

Le nombre de Reynolds est défini par:

$$Re = \frac{\rho \cdot U \cdot L}{\mu} = \frac{U \cdot L}{\nu}$$

où:

ρ - densité du liquide; μ - viscosité dynamique du liquide; ν - viscosité cinématique du liquide; U – vitesse caractéristique du liquide; L – longueur caractéristique (le diamètre où la longueur du tuyau, etc.).

Le nombre de Reynolds est important dans l'analyse du type d'écoulement quand il y a un gradient de vitesse important. Il va indiquer la signification relative de l'effet de la viscosité par rapport à l'effet de l'inertie. Le nombre de Reynolds est proportionnel à la force d'inertie divisée par la force visqueuse.

2. Nombre de Marangoni

Le nombre de Marangoni est lié à la variation de la tension superficielle avec la température.

$$Ma = \left| \frac{\partial \sigma}{\partial T} \right| \cdot \frac{\Delta T}{\mu \cdot U}$$

où:

$\frac{\partial \sigma}{\partial T}$ - variation de la tension superficielle avec la température; ΔT – différence de température; μ - viscosité dynamique du liquide; U – vitesse caractéristique du liquide.

3. Nombre de Peclet

Le nombre de Peclet est proportionnel au transfert de soluté par convection dans la masse du liquide divisé par le transfert de soluté par diffusion.

Le nombre de Peclet est défini par:

$$Pe_{mass} = \frac{U \cdot L}{D}, \text{ avec } D - \text{coefficient de diffusion.}$$

Annexe 5_2

Partie FIPREP du fichier FIINP ayant servi pour la simulation numérique

```
FIPREP
PROB (INCO, STEA, NONL, NEWT, AXI-, MOME, ISOT, LAMI, SPECIES=1)
EXEC (NEWJ)
SOLU (SEGR = 500, CR, CGS)
RENU (PROF)
ENTI (NAME = "melt", FLUI, PROP = "sapphire")
ENTI (NAME = "meniscus", FLUI, PROP = "sapphire")
ENTI (NAME = "axe", PLOT)
ENTI (NAME = "inlet", PLOT, ATTA = "melt")
ENTI (NAME = "die-lateral", PLOT, ATTA = "melt")
ENTI (NAME = "die-lateral-int", PLOT, ATTA = "melt")
ENTI (NAME = "die-top-ext", PLOT, ATTA = "meniscus")
ENTI (NAME = "die-top-int", PLOT, ATTA = "meniscus")
ENTI (NAME = "meniscus-lateral", SLIP, ATTA = "meniscus")
ENTI (ESPECIES = 1, NAME = "outlet", MSPT = 1, TYP1, ATTA = "meniscus")
SPTR (SET = 1, CONSTANT = -0.0395, SPECIES = 1)
DENS (SET = "sapphire", CONS = 1.0)
VISC (SET = "sapphire", CONS = $F)
DIFF (SET = "sapphire", CONS = 0.03, SPECIES = 1)
SPEC (SET = "sapphire", CONS = 1.0)
BCNO (URC, ENTI = "die-lateral", CONS = .000000000000E+00)
BCNO (URC, ENTI = "die-lateral-int", CONS = .000000000000E+00)
BCNO (UZC, ENTI = "die-top-ext", CONS = .000000000000E+00)
BCNO (UZC, ENTI = "die-top-int", CONS = .000000000000E+00)
BCNO (URC, ENTI = "axe", CONS = .000000000000E+00)
BCNO (UZC, ENTI = "die-lateral", CONS = .000000000000E+00)
BCNO (UZC, ENTI = "die-lateral-int", CONS = .000000000000E+00)
BCNO (URC, ENTI = "die-top-ext", CONS = .000000000000E+00)
BCNO (URC, ENTI = "die-top-int", CONS = .000000000000E+00)
BCNO (URC, ENTI = "outlet", CONS = .000000000000E+00)
BCNO (UZC, ENTI = "outlet", CONS = $V)
BCNO (COOR, NODE = 1046, CONS = 1.0)
BCNO (UN, ENTI = "meniscus-lateral", CONS = .000000000000E+00)
BCFL (T, ENTI = "meniscus-lateral", CONS = -972.8)
ICNO (URC, CONS = .000000000000E+00, ENTI = "die-lateral")
ICNO (URC, CONS = .000000000000E+00, ENTI = "die-lateral-int")
ICNO (URC, CONS = .000000000000E+00, ENTI = "axe")
ICNO (UN, CONS = .000000000000E+00, ENTI = "meniscus-lateral")
ICNO (UZC, CONS = .000000000000E+00, ENTI = "die-lateral")
ICNO (UZC, CONS = .000000000000E+00, ENTI = "die-lateral-int")
BCSY (SET = 1, NORM)
/Conditions aux limites pour le soluté
BCFL (SPECIES=1, ENTI = "die-lateral", CONS = 0)
BCFL (SPECIES=1, ENTI = "die-lateral-int", CONS = 0)
BCFL (SPECIES=1, ENTI = "die-top-ext", CONS = 0)
BCFL (SPECIES=1, ENTI = "die-top-int", CONS = 0)
BCFL (SPECIES=1, ENTI = "meniscus-lateral", CONS = 0)
BCFL (SPECIES=1, ENTI = "axe", CONS = 0)
BCNO (SPECIES=1, ENTI = "inlet", CONS = 0.1)
END
CREATE (FISOLV)
RUN (FISOLV, IDENT="safir07", FORE)
IDENT (NAME="safir07")
END
```

Annexe 6

La vitesse de nucléation est définie comme [Hirth - 70]:

$$J = Z \cdot \omega \cdot n^* \quad (\text{A2. 1})$$

Z – facteur de correction de non- équilibre (facteur Zeldovich)

$$Z = \sqrt{\frac{3 \cdot \Delta F^* \cdot \Omega_V^2}{16 \cdot \pi^3 \cdot kT \cdot r^{*6}}} \quad (\text{A2. 2})$$

$\Omega_V \approx \Omega_L$ – volume d'une lacune dans le noyau critique;

n^* - concentration des noyaux à l'équilibre;

ω - fréquence de croissance;

Deux possibilités existent pour l'étape de croissance. D'abord, une molécule à la surface de la bulle peut diffuser dans le liquide. Deuxièmement, une molécule à la surface de la bulle peut s'évaporer dans la bulle. La fréquence de cette étape d'évaporation doit être égale à la fréquence de la condensation d'une molécule de la bulle critique.

$$\omega = \frac{4 \cdot \pi \cdot r^{*2}}{s} \cdot \nu \cdot e^{-\frac{\Delta F_d^*}{kT}} = \frac{\alpha \cdot P_g^*}{\sqrt{2 \cdot \pi \cdot M \cdot kT}} \cdot 4 \cdot \pi \cdot r^{*2} \quad (\text{A2. 3})$$

s – aire de la surface d'une molécule à l'interface;

ν - fréquence maximale Debye de vibration d'une molécule de liquide;

ΔF_d^* - énergie libre d'activation pour la diffusion;

α - coefficient de condensation;

$$n^* = n_0 \cdot e^{-\frac{\Delta F^*}{kT}} \quad (\text{A2. 4})$$

n_0 – concentration des molécules dans le liquide;

$$\Delta F^* = \frac{16 \cdot \pi \cdot \sigma^3}{3(P_g^* - P_l)^2} \quad (\text{A2. 5})$$

Dans ce cas la vitesse de nucléation devient:

$$J = \frac{2 \cdot \sigma}{r^*} \cdot \frac{1}{P_g - P_l} \cdot \frac{P_g^*}{kT} \cdot (\alpha \cdot n_0 \cdot \Omega_L) \cdot \sqrt{\frac{2 \cdot \sigma}{\pi \cdot M}} \cdot e^{-\frac{16\pi \cdot \sigma^3}{3kT(P_g^* - P_l)^2}} \quad (\text{A2. 6})$$

ou :

$$J = \frac{\alpha \cdot n_0 \cdot \Omega_L}{\Omega_g} \cdot \sqrt{\frac{2 \cdot \sigma}{\pi \cdot M}} \cdot e^{-\frac{16\pi \cdot \sigma^3}{3kT(P_g^* - P_l)^2}} \quad (\text{A2. 7})$$

