

Modèle thermodynamique et cinétique des distributions des défauts ponctuels pendant la croissance du Ti:saphir

Lingling XUAN

Sous la direction de T. Duffar

Jeudi 28 octobre 2021 à 13h30

Amphi Jean Besson (Phelma Campus)

Jury :

Detlef KLIMM, Dr. Rer. Nat. Habil., Leibniz Institute for crystal growth, Berlin, Rapporteur

Loïc FAVERGEON, Maître de Recherche, École des Mines de St-Étienne, Rapporteur

Elisabeth SIEBERT, Directrice de Recherche CNRS, LEPMI, Présidente

Figiri HODAJ, Professeur à Grenoble INP-UGA, Examineur

Kheirreddine Lebbou, Directeur de Recherche CNRS, Institut Lumière Matière, Lyon, Examineur

Guillaume ALOMBERT-GOGET, Docteur-Ingénieur à RSA Le Rubis SA, Invité

Résumé : Le saphir dopé Ti présente des propriétés exceptionnelles pour la production de lasers à impulsions ultra-courtes en raison de la présence d'ions dopants Ti^{3+} . Cependant, l'efficacité du laser est diminuée par l'absorption résiduelle causée par les ions Ti^{4+} . Les mécanismes de conversion entre les deux valences du Ti pendant la croissance du cristal ne sont pas complètement compris et aucun modèle théorique n'est disponible pour expliquer les distributions expérimentales des deux ions dans les cristaux. Dans cette thèse, un modèle physico-chimique est établi en prenant en compte la diffusion et la réaction chimique des défauts ponctuels et la validité du modèle est vérifiée par simulation numérique.

Les concentrations en ions Ti dans la phase solide sont déterminées par leurs concentrations dans la phase liquide et leurs coefficients de ségrégation. Tout d'abord, le logiciel FactSage est utilisé pour calculer thermodynamiquement ces valeurs en utilisant une base de données actualisée par rapport aux données expérimentales de solubilité. Ensuite, les concentrations en ions Ti et les coefficients de ségrégation sont calculés et analysés en fonction de la pression partielle d' O_2 (P_{O_2}). L'influence de Mo et C sur P_{O_2} est étudiée et les résultats montrent que les éléments en graphite entourant le cristal lors de la croissance ont beaucoup plus d'influence sur P_{O_2} que le creuset en Mo.

Un modèle physico-chimique est proposé pour étudier les mécanismes de conversion entre Ti^{3+} et Ti^{4+} dans la phase solide pendant la croissance du Ti:saphir. Le modèle suppose que la conversion entre Ti^{3+} et Ti^{4+} est contrôlée par la diffusion et la réaction chimique des défauts ponctuels, vraisemblablement, les lacunes d'Al et les trous. La condition aux limites de la concentration de lacunes d'Al à la surface du cristal est décrite en fonction de P_{O_2} et de la température. Ceci affecte les distributions finales des ions Ti dans le cristal cultivé.

Le modèle proposé est implémenté dans le logiciel COMSOL Multiphysics pour étudier sa pertinence pendant le processus de croissance du Ti:saphir. Des simulations d'expériences de recuit sont réalisées

pour obtenir les paramètres physiques inconnus liés au modèle: coefficient de diffusion des lacunes d'Al et la constante cinétique de réaction. Ensuite, les concentrations, les coefficients de ségrégation, les conditions aux limites et les paramètres calculés précédemment sont introduits dans le modèle numérique. Les résultats de la simulation pour une configuration de croissance simplifiée sont effectués. Ils montrent un accord qualitatif avec les expériences. L'effet de la vitesse de croissance du cristal, du gradient de température et de PO₂ sur les distributions d'ions Ti est étudié.