



HAL
open science

Mise en oeuvre et utilisation de la méthode de l'échangeur thermique (HEM) pour l'obtention de monocristaux à applications spécifiques et de céramiques supraconductrices orientées

Arlette Oçafrain

► **To cite this version:**

Arlette Oçafrain. Mise en oeuvre et utilisation de la méthode de l'échangeur thermique (HEM) pour l'obtention de monocristaux à applications spécifiques et de céramiques supraconductrices orientées. Matériaux. Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, 1995. Français. NNT : 1995BOR10532 . tel-00160029

HAL Id: tel-00160029

<https://theses.hal.science/tel-00160029>

Submitted on 4 Jul 2007

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.

N° d'ordre : 1235

THESE

PRÉSENTÉE À

L'UNIVERSITE BORDEAUX I

ECOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES

par **Arlette OÇAFRAIN**

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR

SPECIALITE : SCIENCE DES MATERIAUX

**Mise en oeuvre et utilisation de la méthode de l'échangeur thermique
(HEM) pour l'obtention de monocristaux à applications spécifiques
et de céramiques supraconductrices orientées**

Soutenue le 12 avril 1995

Après avis de : MM. P. ODIER
A. REVCOLEVSCHI

Rapporteurs

Devant la Commission d'Examen formée de :

M. POUCHARD

Professeur

Président

E. ARQUIS

Maitre de Conférences

Examineurs

M. BRUN

P.D.G. de S.O.R.E.M. (Pau)

J.P. CHAMINADE

Ingénieur de Recherche CNRS

J. ETOURNEAU

Professeur

H. LAUVRAY

Directeur Rhône-Poulenc

P. ODIER

Directeur de Recherche CNRS

A. REVCOLEVSCHI

Professeur

*Gure gorputzak egun guzietan
baso bat arno merexi badu
ez ote du gure izpirituak
egun guzietan zerbait merexi ?*

JEAN ETCHEPARE

Ce travail a été réalisé au laboratoire de Chimie du Solide du CNRS de Bordeaux I.

Toute ma reconnaissance s'adresse à Mr le Professeur J. ETOURNEAU, Directeur du Laboratoire de Chimie du Solide, pour l'accueil qu'il m'a réservé et l'honneur qu'il m'a fait en participant au Jury de thèse.

Mr le Professeur M. POUCHARD a suivi ce travail en me faisant profiter de ses grandes compétences. Pour m'avoir fait l'honneur de présider le Jury de thèse, qu'il veuille trouver ici l'expression de ma respectueuse reconnaissance.

Mr. A. REVCOLEVSCHI, Professeur à l'Université de Paris-Sud et Directeur du Laboratoire de Chimie des Solides, m'a fait l'honneur de juger ce travail et de participer au Jury de thèse. Je tiens à lui exprimer toute ma gratitude.

Mr. P. ODIER, Directeur de Recherche du CNRS au Centre de Recherches de la Physique des Hautes Températures, a bien voulu s'intéresser à ce travail. Je le remercie vivement d'avoir accepté de le juger et de participer au Jury de thèse.

Mr. E. ARQUIS, du laboratoire de Modélisation Avancée des Systèmes Thermiques et Ecoulements Réels, a largement contribué à l'efficacité de la collaboration. Je le remercie particulièrement d'avoir su rendre accessible "le numérique" à une "pauvre chimiste".

Mr. M. BRUN de la Société S.O.R.E.M. de Pau, a été à l'origine de l'acquisition du "H.E.M." par le service de Croissance Cristalline. Qu'il soit ici remercié pour avoir accepté de participer au Jury de thèse.

Mr. H. LAUVRAY, Directeur à Rhône-Poulenc, s'est plus particulièrement intéressé à la texturation des oxydes supraconducteurs et a bien voulu participer au Jury de thèse. Je lui exprime ma sincère reconnaissance.

Mr. J.P. CHAMINADE, Ingénieur de Recherche au CNRS, a dirigé ce travail en me faisant bénéficier, au quotidien, de son expérience incontestée en cristallogénèse, et en mettant à ma disposition les moyens nécessaires à la bonne marche de la "cocotte". Durant ces quatre années, j'ai apprécié sa grande disponibilité et son humeur égale. Qu'il trouve ici l'expression de ma profonde gratitude.

J'adresse ma sincère reconnaissance à D. BOURGAULT du Laboratoire de la Lévitiation et de la Force Magnétique de Grenoble pour avoir réalisé les mesures des courants critiques, à R. CAVAGNAT et M. COUZI du Laboratoire de Spectroscopie Moléculaire et Cristalline pour les études par spectroscopie Raman, et à A. GUETTE du Laboratoire des Composites Thermo-Structuraux pour les figures de pôles.

Que L. CLAVIER, du Laboratoire MASTER, soit ici remercié pour la mise en oeuvre de la modélisation numérique et les discussions fructueuses tout au long de la collaboration.

Je dois à O. VIRAPHONG, technicien du groupe, énormément de reconnaissance pour sa très grande patience et sa disponibilité. Son aptitude (qui tient du génie parfois !) à toujours trouver une solution et sa rapidité dans l'exécution sont pour beaucoup dans l'état d'avancement actuel du dispositif. Je l'en remercie très chaleureusement.

L. RABARDEL a collaboré au développement et à l'automatisation du dispositif. Qu'il veuille trouver ici mes vifs remerciements.

P. DURAND m'a souvent accompagné dans la sempiternelle recherche des fuites d'hélium, et A. LARROCHE a été d'une aide permanente en matière d'électronique et d'informatique. Pour le temps qu'ils ont bien voulu me consacrer, je leur adresse mes sincères remerciements.

Très chaleureusement, je tiens à remercier M.A. ALARIO-FRANCO, E. MORAN ainsi que tous les membres du laboratoire de Química Inorganica pour l'accueil sympathique qu'ils m'ont réservé lors de mon séjour effectué à l'Universidad Complutense de Madrid, dans le cadre du programme ERASMUS.

Je suis très reconnaissante de l'aide apportée par les techniciens et chercheurs du laboratoire, et particulièrement par L. Albingre, L. Audeguil, E. Brunet, F. Castex, J.P. Cazorla, P. Dordor, M. Dupeyron, B. Guillaume, J.M. Heintz, J.C. Launay, E. Marquestaut, E. Sellier, J.F. Silvain, L. Trut, et J. Villot.

Enfin, ma reconnaissance ne saurait être complète sans remercier Aline, Christophe, Eric, Ezzedine, Hélène, Jean François, Jean Marc, Martine, Stéphane, ainsi que tous les stagiaires qui ont séjourné dans le groupe, pour la bonne humeur qu'ils ont fait régner dans le labo. Amélie Cahoreau, Véronique Chevrier et Thitinaï Gaewdang méritent en plus une mention particulière pour l'esprit d'entraide et la disponibilité dont ils ont fait preuve à mon égard. Je les en remercie amicalement.

Nous tenons à remercier le Conseil Général, l'ADEME et Rhône-Poulenc pour leur soutien financier.

Sommaire

Introduction générale	1
Chapitre I: La méthode de l'échangeur thermique : une technique de croissance cristalline à partir de l'état liquide	4
Introduction	
I.1. La croissance cristalline à partir de l'état liquide	6
I.1.1. Les principales méthodes de croissance cristalline	6
I.1.1.1. Croissance à partir de la phase liquide	
I.1.1.2. Croissance à partir d'une solution	
I.1.1.3. Croissance par l'état solide	
I.1.1.4. Croissance à partir de la phase vapeur	
I.1.2. Croissance cristalline à partir de la phase liquide	8
I.1.2.1. Croissance dans un creuset	
I.1.2.2. Méthodes sans creuset	
I.1.2.3. Méthodes de tirage	
I.1.3. Avantages, inconvénients et critères de choix de la technique de croissance cristalline	11
I.2. Principe de la méthode HEM ; état de l'art	14
I.2.1. Principe du HEM	
I.2.2. Etat actuel de l'art	
I.3. Comparaison de la méthode HEM avec les autres méthodes	15
I.3.1. Avantages de la méthode HEM	15
I.3.1.1. Absence de mouvement	
I.3.1.2. Position de l'interface	
I.3.1.3. Forme de l'interface	
I.3.1.4. Impuretés dans le lingot	
I.3.1.5. Contraintes thermiques	
I.3.1.6. Forme du lingot	
I.3.2. Inconvénients	21

I.4. Facteurs régissant la qualité d'un cristal obtenu par solification dans un creuset	21
I.4.1. Interaction creuset/matrice	
I.4.2. Perturbations thermiques et mécaniques	
I.4.3. Contraintes thermiques, mécaniques et de composition	
I.4.4. Forme de l'interface solide liquide	
I.4.5. La nucléation	
Bibliographie	26
Chapitre II: Réalisation du dispositif expérimental	28
Introduction	
II.1. Description du four et des circuits annexes	30
II.1.1. L'enceinte	
II.1.2. Le système de chauffage	
II.1.3. Le contrôle de l'atmosphère dans l'enceinte	
II.1.4. La circulation d'hélium dans l'échangeur de chaleur	
II.1.5. La circulation d'eau de refroidissement	
II.1.6. Les systèmes de régulation	
II.1.7. Les sécurités	
II.1.8. Acquisition et traitement des mesures	
II.2. Mesure de la position de l'interface	37
II.3. Simulation d'échanges thermiques 1-D : mise en place d'une isolation latérale	38
II.4. Mesure des gradients thermiques	41
II.4.1. Position de l'échangeur thermique dans le four	41
II.4.2. Influence d'une variation du débit d'hélium sur le champ de température	44
II.4.2.1. Effet de la conductivité thermique du matériau contenu dans le creuset	
II.4.2.2. Effet de la conductivité thermique du creuset	
II.4.2.3. Effet de la configuration de l'échangeur thermique : utilisation d'un ensemble isolant	
II.4.3. Les champs de température dans le creuset ; comparaison avec les champs théoriques	53
Conclusion	57
Bibliographie	58

Chapitre III: Modélisation des transferts thermiques et de la croissance	
 dans le four HEM ; application à la croissance du germanium	59
Introduction	
III.1. Position du problème (modèle physique)	60
III.1.1. Les modes de transferts, le changement de phase	61
III.1.1.1. Les modes de transferts	
III.1.1.2. Le changement de phase	
III.1.2. Formulation simplifiée du problème	63
III.1.2.1. Limitation du domaine d'étude	
III.1.2.2. Echanges thermiques au sein du domaine d'étude	
III.1.2.3. Conditions aux limites du domaine d'étude	
III.1.2.4. Problème particulier de la diffusion avec changement de phase	
III.2. Résultats de la simulation numérique - Comparaison avec l'expérimentation	
en HEM	68
III.2.1. Méthodologie numérique	68
III.2.1.1. Le maillage	
III.2.1.2. Résolution dans le cas de transfert purement diffusif	
III.2.1.3. Résolution dans le cas du changement de phase	
III.2.2. Résultats en diffusion pure	70
III.2.3. Simulation du changement d'état	72
III.2.3.1. Etude d'un cas académique	
III.2.3.2. Etude du cas du germanium	
III.2.4. Implantation dans un outil interactif calcul-graphique	82
III.3. Croissance de lingots monocristallins de germanium	84
III.3.1. Croissance du germanium par HEM	84
III.3.1.1. Conditions expérimentales	
III.3.1.2. Croissance sans germe initial	
III.3.1.3. Croissance avec germe initial	

III.3.2. Caractérisation des lingots de germanium	87
III.3.2.1. Révélation des joints de grains et des dislocations	
III.3.2.2. Analyse radiocristallographique	
III.3.2.3. Mesures électriques	
Conclusion	98
Nomenclature	99
Bibliographie	100
Chapitre IV : Application à la texturation d'un composé supraconducteur :	
YBa₂Cu₃O_{7-δ}	101
Introduction	
IV.1. La texturation de l'oxyde supraconducteur YBa₂Cu₃O_{7-δ}	103
IV.1.1. Quelques propriétés des supraconducteurs	
IV.1.1.1. La théorie BCS	
IV.1.1.2. L'effet Meissner	
IV.1.1.3. Le champ critique et les supraconducteurs de type I et II	
IV.1.2. Généralités sur le composé YBa ₂ Cu ₃ O _{7-δ}	104
IV.1.2.1. Structure de YBa ₂ Cu ₃ O _{7-δ}	
IV.1.2.2. Diagramme de phase et décomposition péritectique	
IV.1.3. La texturation	108
IV.1.3.1. Intérêt de la texturation	
IV.1.3.2. Les méthodes de texturation	
IV.1.3.3. Les facteurs limitant le courant critique	
IV.2. Application de la méthode HEM à un composé à fusion non congruente ;	
élaboration de la céramique texturée	116
IV.2.1. Régénération de la poudre	116
IV.2.2. Pastillage et frittage	118
IV.2.3. La texturation	119
IV.2.3.1. Le traitement thermique de texturation	
IV.2.3.2. Optimisation du cycle thermique	
IV.2.4. La découpe des céramiques	124
IV.2.5. L'oxygénation	124

IV.3. Microstructure	125
IV.3.1. Microstructure d'une pastille	126
IV.3.1.1. Microstructure globale d'une pastille	
IV.3.1.2. Mise en évidence de la texture	
IV.3.2. Discussion sur l'orientation de la texturation et le mécanisme de texturation	138
IV.3.2.1. Orientation de la texture obtenue	
IV.3.2.2. Mécanisme de texturation	
IV.3.3. La texture d'un monodomaine	144
IV.3.4. Les défauts et impuretés dans la céramique texturée	148
IV.3.4.1. Les phases secondaires BaCuO ₂ , CuO et Y ₂ BaCuO ₅	
IV.3.4.2. La porosité	
IV.3.4.3. La fissuration	
IV.4. Propriétés supraconductrices des texturés	153
IV.4.1. Caractérisation d'une transition résistive	153
IV.4.2. Détermination de la densité de courant critique	155
IV.4.2.1. Mesure directe du J _c par la méthode des quatre pointes	
IV.4.2.2. Mesure indirecte du J _c à partir de la susceptibilité alternative en champ faible	
Conclusion	163
Bibliographie	164
Chapitre V : Croissance cristalline et étude des transitions de phase de la fluoroperovskite NaMgF₃	168
Introduction	
V.1. Le composé NaMgF₃	169
V.1.1. NaMgF ₃ : une perovskite orthorhombique	169
V.1.2. Travaux antérieurs	170
V.2. La croissance cristalline de NaMgF₃	174
V.2.1. Travaux antérieurs	174
V.2.2. Croissance par HEM	178
V.2.2.1. Croissance cristalline	
V.2.2.2. Découpe et polissage	

V.3. Etude de la transition structurale	181
V.3.1. Observation des domaines ferroélastiques	181
V.3.1.1. Généralités sur la ferroélasticité	
V.3.1.2. Dénombrement et orientation des parois de domaines	
V.3.1.3. Etude au microscope optique en lumière polarisée des domaines	
V.3.2. Diffraction des rayons X en fonction de la température	190
V.3.3. Microcalorimétrie à haute température	190
V.3.4. Etude par spectroscopie Raman	191
V.3.4.1. Dénombrement des vibrations actives suivant la symétrie	
V.3.4.2. Résultats expérimentaux et discussion	
V.3.4.3. Conclusions	
Conclusion	203
Bibliographie	204
Conclusion générale	206
Annexe : Techniques expérimentales	210
Liste des figures et tableaux	217

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Les cristaux naturels ont toujours été appréciés par l'homme pour leur beauté. Mais ce n'est que lorsque leur utilité pour le développement de la connaissance scientifique et pour les besoins d'une société technologique a été reconnue que les spécimens naturels ont laissé une place de plus en plus grande aux monocristaux de synthèse.

Il est évidemment plus difficile de faire croître des monocristaux que des matériaux polycristallins, et l'effort supplémentaire n'est justifié que si les monocristaux ont des propriétés exceptionnelles. Leurs principaux mérites sont l'anisotropie, l'uniformité de la composition et l'absence de joints de grains inévitablement présents dans des matériaux polycristallins.

Longtemps considéré comme un art, la croissance cristalline est en passe de devenir une discipline des sciences à part entière, les bases théoriques des différents processus de croissance sont maintenant mieux comprises et l'obtention de cristaux parfaits, de dimensions et d'orientations désirées, plus maîtrisée.

Parmi les diverses techniques, qui peuvent être classées suivant la nature des équilibres de phases mis en jeu pour réaliser la croissance, celles mettant en jeu la fusion du matériau sont les plus couramment utilisées pour préparer des monocristaux de grandes dimensions ; citons les plus courantes : la méthode Czochralski (1918), la méthode Bridgman-Stockbarger (1925), ou encore la méthode par fusion de zone (1953). Cependant, de nombreuses autres techniques, moins connues et souvent dérivées des précédentes, ont vu le jour, généralement pour pallier une difficulté inhérente à une technique déjà existante.

Tel est le cas de la méthode de l'échangeur thermique, initialement nommée HEM™ (Heat Exchanger Method) en 1975 ; elle constitue la base de l'ensemble du présent mémoire. Sa particularité réside dans la création d'un gradient thermique par un échangeur thermique situé en dessous du creuset contenant le matériau à faire croître en fusion.

Après avoir décrit succinctement les différentes techniques de croissance cristalline et exposé le principe et les possibilités de la méthode HEM, le premier chapitre du mémoire compare les avantages et inconvénients des diverses méthodes de croissance à partir de la phase liquide.

La mise en oeuvre du dispositif expérimental, réalisé au Laboratoire, ainsi que la détermination des échanges thermiques au sein de l'enceinte et du creuset, et ceci pour différentes configurations (type de résistor, de creuset, de matériau contenu), font l'objet du Chapitre II.

La modélisation apparaît comme un outil précieux par sa possibilité de tester rapidement l'effet de différents paramètres et solutions techniques (nature des matériaux constitutifs, conditions limites, ...) et participe ainsi à la réduction du coût et du temps des expériences. Un outil numérique permettant de prédire le champ de température, et donc la position de l'interface de croissance, a été conçu en collaboration avec le Laboratoire MASTER de l'ENSCP (Talence), en vue d'optimiser la technique de croissance HEM. Parallèlement, des expériences de croissance sur le germanium, considéré comme matériau école, ont été menées, afin de tester la validité de la simulation numérique par confrontation aux données expérimentales.

Le troisième chapitre décrit la méthodologie utilisée dans l'élaboration de ce code de calcul et développe les résultats de la comparaison expérience-simulation. Quelques caractérisations physiques des lingots de germanium obtenus par HEM sont ensuite présentées.

Afin d'élargir le champ d'application du HEM, le dispositif a été testé avec deux autres matériaux : l'un à fusion non-congruente, $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, l'autre à fusion congruente, NaMgF_3 .

Ainsi, le Chapitre IV concerne la texturation de l'oxyde supraconducteur $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. En effet, sous la forme de céramique orientée, des valeurs élevées de la densité de courant critique J_c sont obtenues, donnant à ce matériau des perspectives d'applications industrielles évidentes. A ce jour, la plupart des échantillons texturés étant de faibles dimensions, l'utilisation de la méthode HEM s'avère potentiellement comme une solution à ce problème. La microstructure et les propriétés supraconductrices des échantillons élaborés sont décrites et comparées à celles issues des nombreuses expériences de texturation réalisées par la communauté scientifique depuis 1987.

Le cinquième chapitre est consacré à la croissance du composé NaMgF_3 , une fluoroperovskite dont le minéral est connu sous le nom de neighborite. A partir des cristaux obtenus, une étude des transitions de phase a été entreprise à l'aide de diverses techniques telles que la chambre de Guinier-Simon, la microscopie optique à haute température, la calorimétrie et la spectroscopie Raman à haute température.

CHAPITRE I

La méthode de l'échangeur thermique : une technique de croissance cristalline à partir de l'état liquide

Introduction

- I.1. La croissance cristalline à partir de l'état liquide**
- I.2. Le principe de la méthode HEM ; état de l'art**
- I.3. Comparaison de la méthode HEM avec les autres méthodes**
- I.4. Facteurs régissant la qualité d'un cristal obtenu par solidification dans un creuset**

Introduction

Les études sur la croissance des cristaux ont pris une place significative dans la science des matériaux contemporaine avec la découverte du transistor en 1948 et l'émergence d'une technologie révolutionnaire d'électronique à l'état solide (qui dépend directement de la technologie des monocristaux). Dès lors, les techniques de croissance cristalline ont été développées afin de subvenir aux besoins de la recherche fondamentale et de la recherche appliquée.

Après une brève description des différentes techniques existantes, classées suivant les phases en présence lors de la croissance, nous avons porté l'accent sur les méthodes mettant en jeu l'équilibre solide/liquide (Bridgman, Czochralski, Verneuil, fusion de zone, ...) puisque notre travail a plus particulièrement porté sur une technique originale de croissance à partir de l'état liquide.

Une des difficultés rencontrées dans la préparation d'une expérience de croissance cristalline réside dans le choix de la technique la plus appropriée ; or ce choix s'effectue d'autant plus facilement que l'on connaît mieux les propriétés physiques, chimiques, et thermodynamiques du matériau. La manière dont ces dernières déterminent la technique adaptée, ainsi que les limites auxquelles il faut s'attendre, est abordée sous forme de questions logiques successives.

Ensuite, la méthode de l'échangeur thermique, dite Heat Exchanger Method ou HEM, sur laquelle se base l'ensemble du mémoire, est présentée à travers son principe, son historique et un recensement des matériaux qu'elle a produits jusqu'à présent. L'intérêt de cette technique est démontré par une présentation de ses avantages (nous citerons aussi quelques inconvénients).

Toute croissance cristalline, simple dans le principe, est rendue complexe par de nombreux paramètres interdépendants et parfois incontrôlables, qui seront à l'origine d'imperfections. Nous avons donc, dans une dernière partie, pris en compte quelques uns de ces phénomènes dans le but de montrer comment leur maîtrise peut contribuer à un contrôle de la composition et de l'homogénéité chimiques, de la perfection cristalline, de l'orientation et de la taille des cristaux. Les étapes répétées d'une caractérisation poussée des cristaux puis l'utilisation de l'information résultante pour améliorer les conditions de croissance sont le travail quotidien de celui qui entreprend pendant des mois voire plutôt des années, l'optimisation d'une croissance cristalline jusqu'à obtenir le cristal qu'il considère comme le plus "parfait"...

I.1. LA CROISSANCE CRISTALLINE A PARTIR DE L'ETAT LIQUIDE

I.1.1. Les principales méthodes de croissance cristalline

Qu'est-ce qu'un cristal?

C'est un solide, limité naturellement par des faces planes, formé par la répétition périodique, dans les trois directions de l'espace, d'un même ensemble de constituants (atomes, ions, molécules). Dans un cristal idéal, l'environnement de tout atome est exactement identique à celui de tout atome similaire.

Les cristaux réels ne sont jamais parfaits et contiennent toujours quelques, voire beaucoup, de défauts et impuretés.

De nombreuses méthodes, plus ou moins faciles à mettre en oeuvre, existent pour faire croître les cristaux. Elles peuvent cependant être regroupées en quatre grandes familles, selon le type d'équilibre mis en jeu entre une phase fluide (liquide ou gaz) et une phase solide, susceptible d'être le siège de réactions physiques ou chimiques, et de mouvements hydrodynamiques :

- i) les méthodes de croissance à partir de la phase liquide (solidification)
- ii) les méthodes de croissance à partir d'une solution
- iii) la croissance cristalline en phase solide
- iv) la croissance cristalline à partir de la phase vapeur

Un tour d'horizon de l'utilisation des méthodes de croissance révèle que près de 80% des cristaux sont produits par solidification contre environ 7% à partir de la vapeur, 12% par précipitation d'une solution (à haute et basse température confondus, voire en milieu hydrothermal) et 3% dans l'état solide [1].

I.1.1.1. Croissance à partir de la phase liquide

Si une substance a un point de fusion net comme dans le cas des substances élémentaires pures et des composés présentant une fusion congruente, la cristallisation peut être réalisée en procédant à la fusion du solide polycristallin, puis à un abaissement graduel de la température du liquide en dessous de la température de fusion. Ce type de processus conduit généralement

à une masse polycristalline. Cependant, en prenant des précautions particulières, la croissance d'un monocristal peut être favorisée.

Les méthodes mettant en jeu ce type de processus peuvent être classées en trois groupes, selon que la fusion et la solidification ont lieu ou non dans un creuset. La technique HEM faisant partie de cette famille, ce type de croissance sera traité plus en détail au I.1.2..

I.1.1.2. Croissance à partir d'une solution

Des cristaux peuvent croître à partir d'une solution à condition que celle-ci soit sursaturée, c'est-à-dire qu'elle contienne plus de soluté qu'elle ne peut en contenir lorsqu'elle est en équilibre avec le solide.

Trois techniques principales sont utilisées pour obtenir cette sursaturation requise :

- le refroidissement lent de la solution (dite la méthode de croissance en flux),
- l'évaporation lente du solvant,
- l'établissement d'un gradient de température entre une zone chaude contenant un excès de solide non-dissous, et une zone plus froide dans laquelle croît le cristal.

L'avantage essentiel d'un tel processus de croissance est le contrôle qu'il permet sur la température de croissance, donc sur la sursaturation. Ainsi rend-il possible la croissance de cristaux qui présentent une fusion non-congruente ou des variétés allotropiques de basse température.

I.1.1.3. Croissance par l'état solide

L'obtention de cristaux à partir de l'état solide, ou recristallisation, consiste en la transformation, à l'état solide, d'un échantillon polycristallin à grains fins en un échantillon constitué d'un seul, ou au plus de quelques grands cristaux, à des températures proches de la température de fusion. Pour cela, un des grains doit "consommer" tous les autres, ou un nouveau grain doit être formé par nucléation adéquate et grossir au détriment des autres. L'accomplissement de ce type de transformation est généralement le résultat d'un traitement thermique ou/et d'une déformation plastique, suivi d'un recuit.

La recristallisation est surtout utilisée pour les métaux, mais elle a aussi été appliquée pour NaCl [2], Al₂O₃ [3] ou encore les carbures de Ti, Hf, Zn, Nb, V et Ta [4].

I.1.1.4. Croissance cristalline à partir de la phase vapeur

On peut distinguer deux types de processus en phase vapeur. Le premier met en jeu le transport direct de matière par évaporation ou sublimation depuis une zone chaude source vers une zone froide de croissance : c'est le transport physique ou PVT (Physical Vapor Transport). Cette méthode est couramment utilisée pour la croissance de composés II-VI (ZnS, CdS) sous vide ou sous débit gazeux.

Dans le deuxième type, le matériau, transporté sous forme de composé chimique (souvent un halogénure), se décompose dans une zone de croissance pour redonner le solide de départ : on parle de transport chimique ou CVT (Chemical Vapor Transport).

Dans les deux cas, la croissance peut être soit autonucléée, soit avoir lieu par épitaxie, sur un germe du même matériau que celui à croître ou d'un autre matériau de paramètres cristallins proches.

I.1.2. Croissance cristalline à partir de la phase liquide

I.1.2.1. Croissance dans un creuset

La plupart des méthodes actuelles de fusion-solidification dans un creuset se basent sur les travaux de Bridgman (1925), dont la technique repose sur le déplacement d'un creuset dans un four à gradient de température (figure I.1.), et de Stober (1925) dont la méthode, inversement, consiste en un déplacement du gradient de température le long d'un creuset fixe.

Des modifications apportées sur la disposition (horizontale ou verticale) de l'appareillage, et donc un mouvement d'interface solide-liquide différent, ou sur l'état initial de la charge (charge fondue totalement ou partiellement à un instant donné), ont conduit à de nombreuses variantes des deux techniques originelles ; citons en particulier la solidification normale (vertical normal freezing) ou la purification par fusion de zone horizontale.

Cependant toutes ces techniques de croissance en creuset présentent un facteur commun important : une partie de l'interface solide-liquide est toujours en contact avec le creuset. Ceci pourra être préjudiciable à la qualité du cristal obtenu : nucléations parasites indésirables à partir du creuset, contraintes dans le cristal. L'incidence de ces défauts sur la qualité du cristal ainsi que les moyens pouvant être mis en oeuvre pour les limiter seront développés au paragraphe I.4..

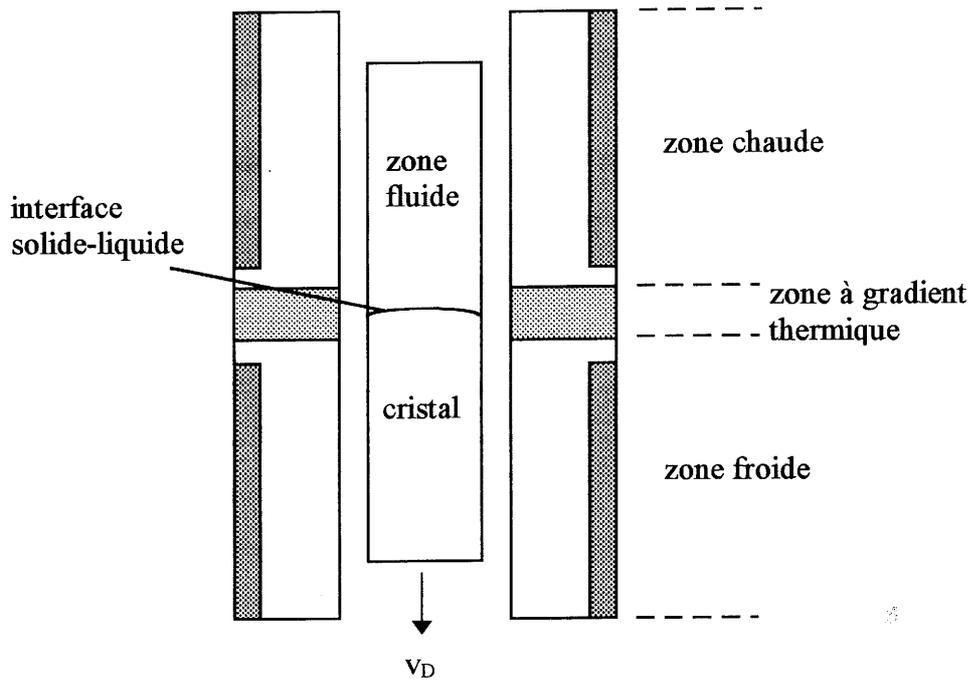


Figure I.1.: Représentation schématique du procédé Bridgman

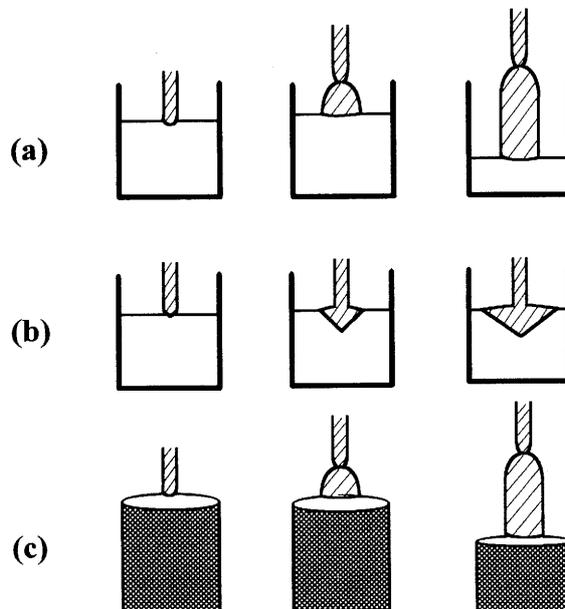


Figure I.2.: Méthodes de tirage à partir du liquide: (a) la méthode Czochralski; (b) la méthode Kyropoulos; (c) la méthode sur piédestal

I.1.2.2. Croissance sans creuset

Il existe deux méthodes qui ne font appel à aucun moment du processus de fusion-solidification à un creuset. Pour la plus ancienne, dénommée méthode de Verneuil (1902), une poudre est fondue en passant au travers d'une flamme, avant de se déposer sur un germe. Dans la méthode de la zone flottante (1953), un barreau polycristallin est chauffé localement, créant ainsi une zone fondue maintenue entre les deux parties solides par les forces de tension superficielle. Si de surcroît une de ces parties solides est un monocristal, un déplacement du barreau par rapport au système de chauffage conduira à la croissance de celui-ci.

I.1.2.3. Méthodes de tirage

Le tirage des cristaux à partir de leurs bains fondus est une méthode de croissance courante, en particulier grâce à la rapidité avec laquelle on peut obtenir de gros cristaux, de bonne qualité. La plus couramment utilisée est la méthode de Czochralski (1918) : un germe monocristallin orienté, en constante rotation sur lui-même, est plongé dans un bain fondu dont la composition est celle du matériau à synthétiser. Une fois la croissance amorcée, le germe est progressivement tiré vers le haut avec une vitesse qui permet de conserver un équilibre entre les différents échanges thermiques.

La technique Kyropoulos (1926, 1930) utilise la géométrie Czochralski mais la croissance s'effectue sur un germe en rotation en abaissant lentement la température du bain au lieu de retirer le germe. La qualité du cristal dépend fortement du contrôle du programme de refroidissement. La technique a essentiellement été utilisée pour la croissance de cristaux d'halogénures et d'oxydes. Cependant, des problèmes de contrôle de la forme du cristal et de chocs thermiques lorsque le cristal est retiré du bain rendent cette technique moins intéressante.

La méthode de tirage sur piédestal est une autre variante qui dérive de la méthode de la zone flottante. Un bain fondu est formé sur le haut du barreau polycristallin et le germe est plongé dans ce bain ; la croissance a alors lieu comme lors de la technique Czochralski. Les vitesses de translation du germe et du barreau par rapport au chauffage (par faisceau d'électrons, laser, ...) sont ajustées pour avoir un rapport correct entre les sections du cristal et du barreau (figure I.2.).

I.1.3. Avantages, inconvénients et critères de choix de la technique de croissance cristalline

La classification des techniques de croissance, adoptée au I.1.1. et fondée sur les phases en présence, est reprise dans le tableau I.3., en indiquant les principaux avantages et inconvénients de chacune d'elles.

A partir de la connaissance des techniques existantes, il s'agit alors de sélectionner la plus appropriée à la croissance d'un matériau donné, en se basant sur ses propriétés physiques et chimiques. Le tableau I.4. indique, suivant les propriétés du matériau, les méthodes à privilégier, les méthodes possibles ou à exclure. Pour cela, nous avons considéré trois propriétés, essentielles dans le choix de la technique :

- la nature de la fusion (congruente ou non-congruente),
- la pression de vapeur à la température de fusion (faible ou élevée),
- l'existence, à l'état solide, d'une transition structurale (oui ou non) : nous considérons ici les transitions réversibles et impliquant un déplacement atomique important, les autres ne présentant pas un problème majeur.

Pour les composés à température de fusion élevée, souvent une méthode sans creuset s'impose (par exemple la fusion de zone par laser ou four à image) du fait de leur agressivité envers les contenants habituels.

Par souci de simplification, les techniques ont été divisées en quatre groupes. Parmi celles où un équilibre solide-liquide ($S \leftrightarrow L$) est mis en jeu, soit la composition de chacune de ces deux phases est la même (ce sont toutes les techniques de fusion-solidification décrites au I.1.2.), soit elle diffère dans la phase liquide et solide (les méthodes présentées au I.1.1.2. sont alors concernées, c'est-à-dire les méthodes en flux et hydrothermales). Lorsque l'équilibre solide-gaz est utilisé ($S \leftrightarrow G$), si la composition de chaque phase est identique, il s'agit de transport physique en phase gazeuse (PVT), sinon c'est un transport chimique (CVT) qui a lieu (cf. I.1.1.4.).

Dans le cas où la croissance à partir du liquide semble convenir, quelques critères permettent de choisir parmi les différentes techniques constituant cette famille.

Pour obtenir des cristaux sans contrainte interne, une technique par tirage (i.e. Czochralski) sera préférable à une technique en creuset (Bridgman, HEM).

Techniques de croissance	Avantages	Inconvénients
<p>Croissance à partir de l'état vapeur</p>	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Appareillage simple ▪ Trichytes ▪ Possibilité de couches minces épitaxiales 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Petite taille ▪ Qualité difficilement contrôlable ▪ Nécessité d'un support
<p>Croissance à partir du matériau fondu</p>	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Vitesse de croissance rapide $> 1 \text{ mm.h}^{-1}$ ▪ Possibilité de gros cristaux éventuellement orientés suivant divers axes 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Solides à fusion congruente seulement ▪ Qualité dépendante de nombreux paramètres ▪ Nécessité d'un recuit dans certains cas ▪ Température élevée (\geq température de fusion) ▪ Risque de contamination en présence du creuset
<p>Croissance à partir d'une solution liquide $T < 100 \text{ }^\circ\text{C}$: cristaux solubles dans l'eau liquide $T > 100 \text{ }^\circ\text{C}$: croissance hydrothermale solvant $> T_F$: métaux, sels, oxydes fondus → méthode en flux</p>	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Bonne qualité ▪ Cristaux à faible contrainte ▪ Appareillage souvent simple ▪ Température $< T_F$ 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Possibilité de contamination par le milieu ▪ Vitesse lente $\ll 1 \text{ mm.h}^{-1}$ ▪ Nécessité d'un contrôle rigoureux des gradients de température
<p>Croissance en phase solide Déplacement interface entre matériau écroui et matériau recristallisé</p>	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Application possible aux alliages ▪ Appareillage très simple ▪ Contrôle de la forme 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Intérêt essentiellement limité jusqu'à présent à l'état métallique

Tableau I.3.: Classification des techniques de croissance [5]

PROPRIETES			Equilibre S ↔ L		Equilibre S ↔ G	
Nature de la fusion	Pression de vapeur à la fusion	Transition de phase à l'état solide	composition S = composition L	composition S ≠ composition L	composition S = composition G	composition S ≠ composition G
			☺ ① ☺☺ ③	☺☺ ② ☺ ③		☺☺ ⑤
Fusion congruente	Faible	oui				
	Elevée	non				
Fusion non congruente	Faible	oui			☺☺☺	☺☺ ⑤
		non				
	Elevée	oui				☺☺☺ ④ ☺☺ ⑤
		non				☺☺☺ ④

- ① en appliquant un contrainte (électrique, mécanique, ...); ② solvant tel que T de croissance $< T$ de transition de phase ;
 ③ croissance sous pression de gaz si nécessaire ; ④ méthode dépend de ce qui existe: solvant ou agent de transport ;
 ⑤ agent de transport tel que sa T de sublimation (en général 700 à 800°C) $< T$ de transition de phase

Tableau I.4.: Méthodes de croissance conseillées (☺☺☺), possibles (☺☺), possible mais...(☺), ou à exclure (☒) en fonction des propriétés du matériau

L'absence de creuset convenable (réactivité entre le matériau à cristalliser et le contenant) imposera plutôt l'utilisation de la zone flottante ou de la méthode Verneuil.

Les critères de choix des techniques de croissance à partir de la phase liquide sont développés au paragraphe I.3., en soulignant les principaux avantages et inconvénients de chacune d'elles comparés à la méthode HEM qui nous intéresse plus particulièrement.

I.2. PRINCIPE DE LA METHODE HEM ; ETAT DE L'ART

La méthode HEM est un procédé de croissance en creuset vertical d'un mono ou polycristal à partir de la phase liquide, la chaleur latente de solidification étant extraite à la partie inférieure du lingot grâce à un échangeur de chaleur.

I.2.1. Principe de la méthode HEM

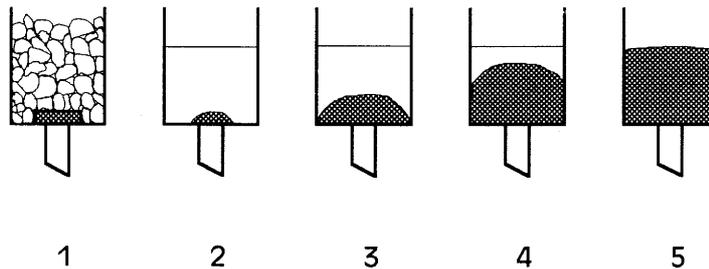


Figure I.5.: Schéma du principe de la méthode HEM

- 1) Matériau de départ et germe avant la fusion
- 2) Fusion de la charge et des bords du germe
- 3-4) Développement du germe au détriment du liquide. La chaleur est extraite par l'échangeur.
- 5) Solidification complète du cristal

Le germe, placé au fond du creuset, est en contact thermique avec un échangeur de chaleur. Par un contrôle convenable de la température du four et de celle de l'échangeur, la charge polycristalline et les bords du germe sont portés au dessus du point de fusion. S'il s'agit d'une croissance sans germe initial, alors la fusion de la charge est totale. La croissance du cristal à partir du liquide est assurée par l'échangeur de chaleur, lui-même refroidi par un fluide bon conducteur thermique (généralement de l'hélium gazeux).

I.2.2. Etat actuel de l'art

En 1970, Schmid et Viechnicki de Crystal Systems (Mass., USA) annoncent la mise au point d'une nouvelle technique de croissance cristalline qui se classe dans la famille des techniques à solidification dirigée [6].

Par la suite, diverses modifications et améliorations apportées à la technique HEM ont conduit à la prise de brevet en 1975 [7].

Les premiers travaux ont porté sur le saphir pur et dopé et ont abouti à la production de monocristaux de 70 mm de diamètre et de 10 mm d'épaisseur, en vue d'applications telles que les lasers ou l'électro-optique [8-11]. D'autres matrices monocristallines ont alors été envisagées à des fins commerciales, telles que $Y_3Al_5O_{12}$ dopé au néodyme (YAG:Nd), MgF_2 dopé au cobalt pour les matériaux lasers ou encore le silicium polycristallin pour des cellules photovoltaïques à usage solaire [10, 14, 15].

Le tableau I.6. rassemble, de manière quasi-exhaustive, les différents types de cristaux obtenus par HEM ainsi que leurs caractéristiques et provenance.

I.3. COMPARAISON DE LA METHODE HEM AVEC LES AUTRES METHODES

I.3.1. Avantages de la méthode HEM

Certains matériaux présentent une meilleure qualité cristalline lorsqu'ils sont produits par HEM (Al_2O_3 , $Bi_4Ge_3O_{12}$, ...) ; l'origine se trouve, avant tout, dans la forme et dans la position (par rapport au liquide) particulières de l'interface durant la croissance.

De plus, HEM étant surtout dédié à la production industrielle, le facteur économique ne doit pas être négligé dans la comparaison des techniques.

I.3.1.1. Absence de mouvement

La caractéristique principale du HEM est l'absence de mouvement durant le processus, que ce soit du germe, du bain ou du four, ce qui évite de perturber l'interface de croissance, contrairement à la technique Czochralski (où le germe subit un mouvement de rotation-translation,

Matériau	Lingot			Germe	Provenance du lingot	Applications	Références
	Mono- ou multi-cristallin	Diamètre (cm) Masse (kg) Hauteur (cm)					
Al_2O_3 $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Ti}$	mono	20		oui	Crystal Systems 1971	Fenêtres pour radiations visibles et IR	[9]
		20					[10]
		15					[11] [12]
MgAl_2O_4	mono	15		oui	Crystal Systems 1972	Substrats isolants pour systèmes MOS	[13]
		4,5 7,1					
Si	multi	40		non	Crystal Systems 1978	Cellule solaire dans des modules photovoltaïques	[10]
		40					[14]
		14					[15]
$\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12} : \text{Nd}$	mono	7,6		oui	Crystal Systems 1979	Laser	[16]
		2,2 10,7					
MgF_2	mono	2,5		non	Crystal Systems 1983	Laser	[17]
		- -					
$\text{MgF}_2 : \text{Co}$	mono	6,5		oui	Crystal Systems 1984	Laser	[10]
		- -					[12] [17]

Tableau I.6.: Récapitulatif des différents types de cristaux obtenus par HEM

Matériau	Lingot			Germe	Provenance du lingot	Applications	Références
	Mono- ou multi-cristallin	Diamètre (cm)	Masse (kg)				
$\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$	mono	6,3		oui	Crystal Systems 1984	Scintillateur	[18]
		3,5					
		15,8					
Si	multi	10		non	CEN Saclay 1987	Cellule solaire dans des modules photovoltaïques	[19]
		1,5					
		8					
GaAs		3,2		oui	Corée, 1989	Composants opto-électroniques	[20]
		0,14					
		3,2					
$\text{LaMgAl}_{11}\text{O}_{19} : \text{Ti}$	mono	1		non	Crystal Systems 1989	Laser	[21]
		0,002					
CdTe		2		non	Crystal Systems 1989	Substrats pour détecteurs IR Modulateurs électrooptiques pour laser CO_2	[22]
		7,5		non			
		1,3					
		3,3					

Tableau I.6. (suite): Récapitulatif des différents types de cristaux obtenus par HEM

ce qui entraîne un fort courant dans le bain) et à la technique Bridgman-Stober (où, soit le four, soit le creuset, subit une translation en continu).

I.3.1.2. Position de l'interface

En comparaison avec Czochralski, où l'interface est à la surface du bain, et donc les gradients de température locaux importants, dans HEM, l'interface solide-liquide est immergée ; en conséquence, toute perturbation mécanique ou thermique dans le four est atténuée par la masse fondue avant d'atteindre l'interface.

De plus, le gradient thermique vertical au voisinage de l'interface est orienté vers le haut, contrairement à Czochralski, ce qui minimise la convection.

De ces deux phénomènes résultent des gradients de température stabilisants, avec des variations minimales à l'interface ; on peut donc s'attendre à une perfection cristalline plus grande et à une meilleure homogénéité chimique.

I.3.1.3. Forme de l'interface

Dans les trois techniques pour lesquelles l'interface solide-liquide est immergée (Bridgman, coulée conventionnelle et HEM), la forme de cette interface constitue aussi un caractère important. On cherche, en général, à favoriser une interface plane, tant pour augmenter l'homogénéité chimique que pour limiter les contraintes mécaniques.

Avec une interface concave, les techniques Bridgman et par coulée produiront des cristaux ayant un taux de dislocation important et peut-être même polycristallins à cause d'une possible germination parasite partant des parois latérales du creuset. Un autre inconvénient de cette forme est l'augmentation du risque de fissuration du lingot quand le matériau augmente de volume lors de la solidification.

Par contre, l'interface convexe que l'on trouve dans une croissance par HEM entraîne des contraintes mécaniques moindres, bien qu'elle engendre aussi des gradients latéraux de concentration et des mouvements de convection (figure I.7.)

I.3.1.4. Impuretés dans le lingot

Du fait de la forme de l'interface et des mouvements du bain, les impuretés, rejetées vers

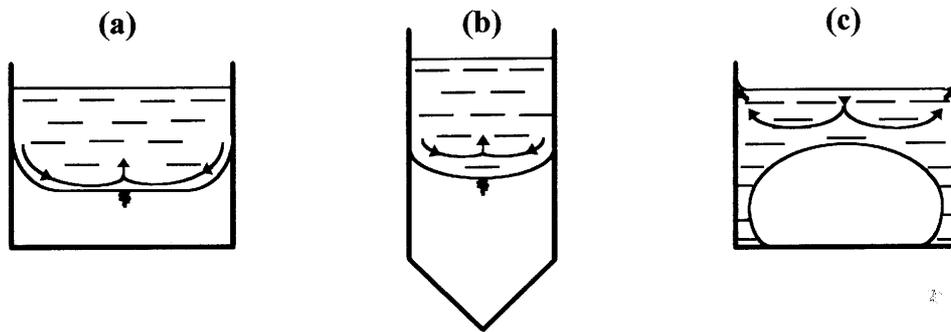


Figure I.7.: Forme de l'interface solide-liquide, écoulement convectif dans le liquide et rejet des impuretés dans : (a) la coulée conventionnelle, (b) le Bridgman, et (c) la méthode de l'échangeur thermique.

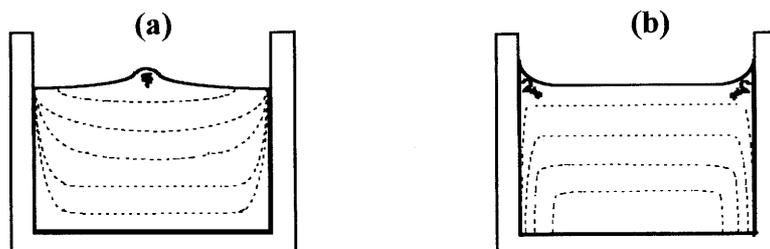


Figure I.8.: Représentation de la forme de l'interface solide-liquide, forme finale du lingot et répartition des impuretés pour : (a) la coulée conventionnelle ou le Bridgman, (b) la méthode de l'échangeur thermique.

le liquide se solidifie en dernier et se retrouve dans le haut au centre du lingot par Bridgman et sur les bords supérieurs du lingot par HEM. Or, en production, les lingots doivent être taillés pour les diverses applications ; dans le cas du HEM, les pertes seront moindres puisque seule la périphérie du lingot contient les impuretés (figure I.8.).

I.3.1.5. Contraintes thermiques

Par Czochralski, le cristal se situe dans une zone à fort gradient de température, hors du four, ce qui le soumet à un choc thermique pouvant engendrer des fissurations, ou nécessite l'apport d'un four de recuit.

Dans HEM, le cristal reste dans le four durant son refroidissement ; ainsi la formation de défauts issus des contraintes de solidification est réduite.

De plus, le cristal produit par HEM peut subir un recuit in-situ puisqu'il ne quitte pas la zone chaude. Il suffit d'abaisser la température du four juste en dessous de la température de fusion, puis de réchauffer l'échangeur thermique. Ainsi, par un refroidissement uniforme et contrôlé du cristal, on atténue les contraintes internes et on empêche la fissuration. Cette caractéristique permet la production de lingots de grandes dimensions, et élimine une étape de recuit séparé, intérêts non négligeables d'un point de vue économique.

I.3.1.6. Forme du lingot

Enfin, la forme du lingot étant déterminée par celle du creuset, la production de lingots de section carrée ou rectangulaire et de dimensions variées est possible dans un même four, contrairement au Czochralski, donnant un autre avantage économique à HEM dans la production de certains matériaux à applications spécifiques, en particulier le silicium pour les cellules solaires ou les barreaux de laser.

Un autre exemple caractéristique est l'utilisation de cristaux de Al_2O_3 , orientés (0001), sous forme de dômes. Cela implique qu'à l'étape de croissance de cristaux de grandes dimensions s'ajoute la longue étape de découpe et de polissage pour obtenir des pièces en forme d'hémisphère, ce qui engendre autant de perte de temps que de matériau. Pour pallier ces inconvénients, l'idée de faire croître directement des hémisphères a été concrétisée en utilisant la méthode HEM. Ainsi, grâce à des préformes de molybdène placées dans le creuset de

250 mm de diamètre, la croissance à partir d'un germe a mené à des dômes de grande qualité optique et nécessitant un polissage minime [23].

I.3.2. Inconvénients

- La fusion et la solidification ont lieu dans un creuset, ce qui peut entraîner une pollution et des contraintes mécaniques, phénomènes que l'on évite par l'absence de contact du cristal avec le creuset dans Czochralski. L'existence de creuset avec lequel le liquide ne réagit pas peut être un frein à l'utilisation du HEM.

- La difficulté à suivre l'interface liquide-solide durant une croissance (cf. II.2.), en particulier lors de la fusion partielle du germe, rend la méthode parfois non reproductible et nécessite plusieurs essais de croissance pour chaque matériau, afin de cerner les paramètres thermiques adéquats.

- L'absence de mouvement important à l'interface solide-liquide, tout en étant un avantage, peut être un inconvénient puisqu'elle conduit à une mauvaise homogénéisation du bain et éventuellement du dopant, contrairement au Czochralski. Cependant, cet inconvénient est en partie compensé par les très faibles vitesses de croissance (mm/h).

I.4. FACTEURS REGISSANT LA QUALITE D'UN CRISTAL OBTENU PAR SOLIDIFICATION DANS UN CREUSET

I.4.1. Interaction creuset/matière

Le creuset, étant en contact avec le matériau aussi bien durant la fusion que pendant la solidification, doit remplir plusieurs conditions :

- avoir une bonne tenue mécanique et thermique dans toute la gamme de température d'utilisation,
- être aussi inerte que possible vis-à-vis du matériau qu'il contient durant toute la durée de l'expérience, afin de limiter toute pollution significative,
- exercer des contraintes mécaniques négligeables durant le refroidissement.

Si de nombreux matériaux remplissent la première condition (réfractaires, métaux purs tels Pt et Au, graphite ou carbone vitreux), les candidats potentiels qui remplissent aussi la

seconde condition se font plus rares, surtout dans le cas de croissance de matériaux réputés agressifs tels le silicium ou l'oxyde supraconducteur $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. Si nous ajoutons la troisième condition, on comprend que pour faire croître certains matériaux (tungstène, Y_2O_3 [24],...) l'utilisation d'une technique sans creuset soit choisie (la fusion de zone ou la technique Verneuil)!

L'inertie du creuset vis-à-vis du matériau qu'il contient doit non seulement limiter la pollution du produit mais aussi éviter toute nucléation parasite et permettre un démoulage aisé du lingot final.

Les contraintes mécaniques qui peuvent s'exercer sur le lingot durant le refroidissement sont liées à la différence de coefficient de dilatation thermique. En effet, le lingot risque de se fissurer s'il se rétracte moins que le creuset. Cependant, malgré une contraction du lingot supérieure à celle du creuset, donc favorable, des contraintes peuvent être générées par une forte adhérence du lingot au creuset.

La pollution du liquide par le creuset, la détérioration du creuset par l'attaque du bain et les contraintes thermiques au refroidissement peuvent être limitées par l'utilisation d'un revêtement protecteur. Ainsi, D. Hania [25] a montré qu'un creuset en silice fondue transparente (SFT) revêtu intérieurement de nitrure de silicium (Si_3N_4) permet d'obtenir des lingots multicristallins de silicium exempts de fissures et se démoulant à froid par simple retournement, alors que le creuset en SFT seul induit des fissures très importantes dans le lingot, du fait d'une forte adhérence du silicium au creuset par réaction chimique.

I.4.2. Perturbations thermiques et mécaniques

I.4.2.1. Perturbations thermiques

Toute fluctuation, même minime, de la température engendre généralement des variations locales de composition, donnant lieu à des inhomogénéités chimiques dans le cristal final. La nécessité de cristaux de haute qualité justifie l'utilisation autant de contrôleurs de température de grande précision que d'alimentations stabilisées de puissance pour éviter les baisses de tension fortuites. Actuellement, des contrôleurs électroniques à action PID (Proportionnelle, Intégrale, Dérivée) permettent d'obtenir des températures stables à $0,1\text{ }^\circ\text{C}$.

I.4.2.2. Perturbations mécaniques

Des perturbations mécaniques, causées par un mouvement contrôlé ou non, peuvent être à l'origine d'imperfections, telles des stries. La probabilité d'avoir de telles perturbations augmentera avec le nombre de pièces mobiles.

En particulier, dans le cas d'une croissance Bridgman, la régularité du déplacement du

creuset conditionnera la qualité du cristal ; il faut donc éviter tout à-coup ou variation de la vitesse de translation pour limiter les irrégularités dans la vitesse de croissance.

Lors d'une croissance par HEM, les perturbations mécaniques devraient être inexistantes puisque aucune pièce ne subit de mouvement. Cependant, la circulation d'hélium gazeux est à l'origine de vibrations qui sont transmises au creuset de fusion par l'échangeur thermique sur lequel il repose, perturbant ainsi l'équilibre mécanique du système.

Ce type de vibration est atténué lors de l'utilisation d'un "diffuseur" (pièce métallique située entre l'échangeur thermique et le creuset), pièce faisant partie du dispositif d'isolation thermique mis en place (figure II.5.).

De plus, lors d'une croissance par HEM à partir d'un germe, la fusion superficielle du germe ne peut être contrôlée que par palpement mécanique (cf. II.2.). Ainsi, la mise en contact d'une tige, ou palpeur avec l'interface solide-liquide, bien que très brève, sera source d'une perturbation mécanique locale pouvant être à l'origine d'un défaut.

I.4.3. Contraintes thermiques, mécaniques et de composition

Quelle que soit la contrainte dans le cristal, elle produit une déformation élastique proportionnelle. Cependant, une déformation plastique peut aussi se produire, ce qui introduit des dislocations.

I.4.3.1. Contraintes thermiques

Durant la croissance cristalline et le refroidissement à la température ambiante, des gradients thermiques radiaux sont généralement présents dans les cristaux. Une contraction thermique fait alors que la surface externe comprime le coeur du cristal et le met en tension. Un écoulement plastique peut avoir lieu pour relaxer les contraintes.

Après la phase de croissance cristalline, l'étape de refroidissement joue un rôle important dans l'introduction des dislocations. En fait, un plus grand nombre de dislocations peut apparaître dans le cristal par les contraintes subies au cours du refroidissement que par les contraintes existant durant la croissance. Ces contraintes peuvent être suffisantes pour fissurer certains matériaux. De plus, on peut s'attendre à ce que les contraintes thermiques augmentent lorsque la conductivité thermique du matériau diminue [26].

I.4.3.2. Contraintes mécaniques

La présence de particules insolubles dans le bain peut conduire à des dislocations complexes. En effet, lorsqu'une particule est capturée par une couche en cours de croissance, un cisaillement du bord de la couche peut se produire. Le nombre de dislocations produites par

ces contraintes dépend de la taille et de la concentration de la particule insoluble, ainsi que de la vitesse de refroidissement.

I.4.3.3. Contraintes de composition

Lorsque des régions microscopiques de ségrégation de soluté se produisent pendant une croissance, les paramètres de maille différents dans les régions séparées peuvent être à l'origine de la formation de dislocations autour de celles-ci.

I.4.4. Forme de l'interface solide-liquide

Une interface solide-liquide à l'équilibre n'est autre qu'une isotherme à la température de fusion. Si l'on suppose que, dans le solide au voisinage de l'interface, les propriétés thermiques sont isotropes, alors le flux de chaleur est orthogonal aux isothermes, donc à l'interface. Lorsque l'interface est régulière, le flux de chaleur peut avoir trois formes ; par conséquent, au cours de la solidification, l'interface peut avoir une forme convexe, plane ou concave (vu du solide) (figure I.9.).

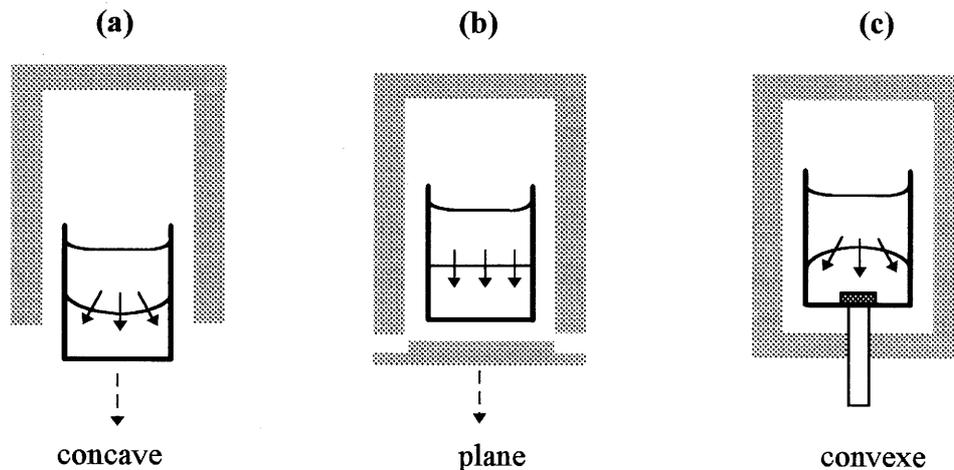


Figure I.9.: Influence de la configuration thermique sur la forme de l'interface solide-liquide pour trois procédés de solidification directionnelle : (a) Bridgman, (b) Polyx, (c) méthode de l'échangeur thermique.

Il est indispensable de connaître et de contrôler cette forme car d'elle dépend la qualité cristalline, et donc les performances des cristaux. L'interface plane est très favorable, conduisant à un cristal homogène chimiquement et exempt de contraintes mécaniques importantes. Elle est obtenue en extrayant la chaleur de façon uniforme par le fond du creuset.

Une interface concave est à éviter car elle se traduit par des germinations parasites à partir des bords du creuset et induit des déformations plastiques importantes. Elle se produit lorsqu'une partie de la chaleur est extraite par les parois latérales.

L'interface convexe, bien qu'elle conduise à des gradients de concentration latéraux et à des mouvements de convection, entraîne cependant moins de contraintes mécaniques.

D'autre part, cette forme est nécessaire, au moins au début de la croissance, pour obtenir un monocristal à partir d'un germe (procédé HEM). Cependant, une interface très convexe nuit à la croissance des cristaux à densité de défauts faible, à cause des contraintes thermiques qu'elle engendre.

G. Revel et al. [19] ont montré que le rayon de courbure de cette interface dépendait de la conductibilité thermique des parois du creuset ; lorsque celle-ci est faible, l'interface a tendance à devenir plane et la partie monocristalline diminue de volume pour ne plus occuper que la partie à l'aplomb du germe. De plus, lorsque la chaleur est extraite uniquement par le fond du creuset, à travers le solide, la vitesse de déplacement de l'interface est forcément modifiée.

I.4.5. La nucléation

La croissance d'un monocristal requiert la présence d'un seul germe monocristallin. En général, lors d'un refroidissement non contrôlé, de nombreux germes sont formés, conduisant à la formation d'un matériau polycristallin. Cependant, en prenant des précautions particulières, différentes voies permettent d'assurer la croissance d'un monocristal :

- Si initialement de nombreux germes se forment, rapidement les plus gros tendent à s'imposer face aux plus petits, les gros cristaux étant plus stables à cause d'une plus petite énergie de surface. Il en résulte un lingot constitué de quelques gros cristaux. Un monocristal peut toutefois être obtenu si le processus de croissance est assisté en diminuant le diamètre du cristal en cours de croissance par un étranglement.

- La voie la plus évidente reste cependant l'introduction d'un germe du même matériau que celui à faire croître ou d'un matériau de paramètres cristallins proches. Dans ce cas, la qualité du cristal (taux de dislocations, mâcles, ...) sera au mieux égale à celle du germe.

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE I

- [1] **J.C. Brice:** "The growth of crystals from liquids"; North-Holland/ American Elsevier (1973)
- [2] **Z. Gyulai:** "Das Weiterwachsen von plastisch deformierten NaCl Kristallen"; Z.Physik, 176, (1963) 370
- [3] **D.J. Sellers, A.H. Heuer, W.H. Rhodes, T. Vasilos:** "Alumina crystal growth by solid-state technique"; J.Am.Ceram.Soc., 50 (4), (1967) 217
- [4] **L.R. Fleischer, J.M. Tobin:** "Growth of transition metal carbide single crystals by recrystallization"; J.Crys.Growth, 8, (1971) 232
- [5] **A.M. Anthony, J. Montuelle, H. Rodot:** "Preparation of monocrystals" dans "Hautes températures et leurs utilisations en physique et en chimie"; édité par G.Chaudron; Trombe, Felix. Masson, Paris (1973), tome 2, 1-23
- [6] **F. Schmid, D. Viechnicki:** "Growth of sapphire disks from the melt by a gradient furnace technique"; J.Amer.Cer. Soc., Discussions and notes, 53 (9), (1970) 528
- [7] **F. Schmid-** Crystal Systems Inc.; U.S.Patent 3,898,051 (1975)
- [8] **D. Viechnicki, F. Schmid:** "Growth of large monocrystals of Al₂O₃ by a gradient furnace technique"; J.Crys.Growth, 11 (1971) 345
- [9] **F. Schmid, C.P. Khattak:** "Large crystal sapphire optics"; Laser Focus / Electro-optics, 19 (1983) 147
- [10] **C.P. Khattak, F. Schmid:** "Growth of large diameter crystals by HEM for optical and laser applications"; SPIE ,vol.505, Advances in Optical Materials (1984) 4
- [11] **F. Schmid:** "The production of large scatter free sapphire by the HEM"; Proc. Tech. Program-Electro-opt./Laser 78 Conf.Expo., Ind.Sci.Conference Manage., Inc.: Chicago, Ill., (1978) 2
- [12] **C.P. Khattak, A.N. Scoville:** "Growth of laser crystals by HEM"; SPIE Laser and Nonlinear Optical Materials, 681 (1986) 58
- [13] **D. Viechnicki, F. Schmid and J.W.McCauley:** "Growth of nearly stoichiometric MgAl₂O₄ spinel single crystals by a gradient furnace technique"; J.Appl.Phys., 43 (11), (1972) 4508
- [14] **C.P. Khattak, F. Schmid:** "Directional solidification of crack-free silicon ingots by HEM"; Conf.Rec.IEEE Photovoltaic Spec.Conf., 13th, (1978) 137
- [15] **C.P. Khattak, F. Schmid:** "Growth of silicon ingots by HEM for photovoltaic applications"; Mater.Process.--Theory Pract., 6 (Silicon Process. Photovoltaics 2) 153

- [16] **J.L. Caslavsky, D. Viechnicki:** "Melt growth of Nd:Y₃Al₅O₅ (Nd:YAG) using the HEM"; J.Crys.Growth, 46 (1979) 601
- [17] **F. Schmid, C.P. Khattak:** "Growth of Co:MgF₂ and Ti:Al₂O₃ crystals for solid state laser applications"; Springer Ser.Opt.Sci., 47 (Tunable solid state lasers) (1985) 122
- [18] **F. Schmid, C.P. Khattak, M.B. Smith:** "Growth of Bismuth Germanate crystals by the Heat Exchanger Method"; J.Crys.Growth, 70 (1984) 466
- [19] **G. Revel, J.-L. Pastol, D. Hania, Nguyen Dinh Huynh:** "Etude de la solidification directionnelle en creuset du silicium en vue d'un usage solaire"; Revue Phys.Appl., 22 (1987) 519
- [20] **J. Kim, H.K. Kim, S.K. Chang:** "HEM grown GaAs Single Crystals and their Homogeneity"; J.Crys.Growth, 98 (1989) 531
- [21] **C.P. Khattak, S.T. Lai:** "Characteristics of Ti:LaMgAl₁₁O₁₉ Crystals Grown by the HEM"; SPIE vol.1104 ,Growth, Characterisation, and Applications of Laser Host and Nonlinear Crystals (1989) 169
- [22] **C.P. Khattak, F. Schmid:** "Growth of CdTe Crystals by the HEM"; SPIE vol.1106 Future Infrared Detector Materials, (1989) 47
- [23] **J.A. Savage:** "Preparation and properties of hard cristalline materials for optical applications - a review"; J.Crys.Growth, 113 (1991) 698
- [24] **H. Tsuiki, K. Kitazawa, T. Masumoto, K. Shiroki, K. Fueki:** "Single crystal growth of pure and Nd-doped Y₂O₃ by floating zone method with Xe arc lamp imaging furnace"; J.Crys.Growth, 49 (1980) 71
- [25] **D. Hania:** "Elaboration de mono et polycristaux de silicium à usage solaire, propriétés photovoltaïques du matériau obtenu"; Thèse de Doctorat de 3^{ième} cycle, spécialité : Energetique, Université Paris VII, (1984)
- [26] **J.J. Gilman:** "The art and science of growing crystals" ; édité par John Wiley & Sons, Inc., New York-London (1963) 301-312

CHAPITRE II

Réalisation du dispositif expérimental

Introduction

II.1. Description du four et des circuits annexes

II.2. Mesure de la position de l'interface

**II.3. Simulation d'échanges thermiques 1-D : mise en place d'une
isolation latérale**

II.4. Mesure des gradients thermiques

Conclusion

Introduction

La méthode HEM [1] est un procédé de croissance vertical, en creuset, la chaleur latente de solidification étant extraite de la partie inférieure du lingot grâce à un échangeur de chaleur (cf. I.2.). Lors de son acquisition par le laboratoire, l'appareillage nécessaire à la mise en oeuvre de cette technique peu répandue était initialement composé de :

- une enceinte étanche,
- un système de chauffage : deux blocs résistor/écrans internes, l'un à base de Kanthal, l'autre à base de graphite,
- un contrôle de l'atmosphère dans l'enceinte,
- un échangeur de chaleur refroidi à l'hélium,
- une circulation d'eau de refroidissement.

Cependant, autant en vue d'une automatisation complète de l'appareillage que pour une identification plus fiable des divers paramètres du système, des améliorations considérables se sont révélées nécessaires ; en particulier le remplacement du pilotage manuel de la vanne de puissance frigorifique par un pilotage électronique, ainsi que l'installation d'une acquisition des données expérimentales en continu couplée à un logiciel de traitement.

Un cahier des charges a alors été établi :

- contrôler et réguler la température du four et celle de l'échangeur thermique,
- connaître l'état (solide ou liquide) de la charge, soit par visualisation de la surface, soit par palpement mécanique,
- minimiser les fuites thermiques radiales afin d'obtenir une interface solide-liquide la plus plane possible,
- suivre en continu les évolutions des températures en divers points du système, du débit d'hélium, et de la pression dans l'enceinte, tout au long d'une croissance,
- faire l'acquisition puis le traitement des données expérimentales,
- stopper tout le processus en cas de défaillance d'un élément du système grâce à l'installation de diverses sécurités.

Une fois l'appareillage opérationnel, nous nous sommes attaché à cerner les évolutions des échanges thermiques pour les différents paramètres essentiels que sont la température du four, le débit d'hélium, ainsi que les propriétés thermiques des matériaux mis en jeu.

II.1. DESCRIPTION DU FOUR ET DES CIRCUITS ANNEXES

II.1.1. L'enceinte

Elle est constituée d'une double paroi en acier inoxydable et comporte une dizaine de passages étanches pour l'alimentation électrique, les circuits de refroidissement, le contrôle de l'atmosphère du four et les différentes mesures (température, pression, position de l'interface). Ses caractéristiques sont les suivantes :

- Dimensions intérieures : 450 mm de diamètre, 70 mm de hauteur
- Surface au sol : 1,5 x 1,5 m²
- Hauteur hors tout : 2,1 m
- Poids approximatif : 100 kg.

II.1.2. Le système de chauffage

Il comprend un résistor, un ensemble d'écrans et une alimentation électrique constituée d'un transformateur basse tension dont le primaire, 220 V en triphasé, est commandé par un système à thyristors (Unité de puissance à thyristors EURO THERM et Gradateur de Puissance EURO THERM) et le secondaire est monophasé 20 V.

Les caractéristiques des résistors sont résumées dans le tableau II.1.

Résistor		Graphite	Kanthal
Dimensions	diamètre (mm)	150	160
	hauteur (mm)	450	500
Dimensions de la zone utile	diamètre (mm)	120	130
	hauteur (mm)	250	400
Température admissible en continu		1500 °C	1150°C
Température admissible en pointe		1600 °C	1250 °C
Puissance maximum de chauffe		25 kW	3 kW

Tableau II.1.: Caractéristiques des deux types de four utilisés : résistance en Kanthal (alliage ferritique) ou en graphite

II.1.3. Le contrôle de l'atmosphère dans l'enceinte

Il est assuré par un circuit qui comprend une pompe à palette ALCATEL de 32 m³/h et

une pompe à diffusion d'huile EDWARDS de 700 l/sec. Le circuit permet de réaliser toutes les pressions comprises entre l'atmosphère et 10^{-6} torr et assure une pression bien régulée pendant la croissance cristalline.

Deux jauges à vide EDWARDS :

- une Pirani pour les pressions de 10^3 à 10^{-3} mbar placée dans le haut de l'enceinte,
- une Penning pour les pressions comprises entre 10^{-3} et 10^{-8} mbar, placée au-dessus de la pompe à diffusion,

sont reliées à un coffret électronique de mesure et contrôle.

Certaines croissances nécessitent une atmosphère inerte (argon) ou d'oxygène ; l'enceinte est reliée à une rampe à gaz et des bouteilles de gaz comprimé.

II.1.4. La circulation de l'hélium dans l'échangeur de chaleur

Le fond du creuset (et donc le germe) est refroidi par un échangeur de chaleur en métal dans lequel circule un courant d'hélium recyclé. La circulation du gaz est assurée par un compresseur double corps KNF. L'hélium est refroidi par des réfrigérants à eau placés à la sortie du compresseur et de l'échangeur. Le débit d'hélium est constant (200 l/mn) à la sortie du compresseur ; le gaz circule dans deux voies montées en parallèle.

La voie A est la voie principale : elle contient l'échangeur thermique et le débit y circulant est contrôlé par le régulateur-programmateur EUROTHERM 906.

La voie B assure le complément afin d'obtenir globalement et en permanence le débit maximum de 200 l/mn (A+B).

Un ensemble de vannes permet de purger le circuit avant le début du chauffage pour éviter toute oxydation de l'échangeur. L'étanchéité de l'ensemble du circuit conduit à une consommation d'hélium négligeable. Les connexions entre les différents éléments du circuit sont réalisées avec des brides à montage rapide donnant une grande souplesse d'utilisation à l'installation.

Il convenait de construire deux têtes d'échangeur thermique appropriées aux deux couples température/atmosphère gazeuse :

- une tête d'échangeur en acier inox réfractaire (NS30) pour les applications à relativement basse température (dans le four Kanthal ou graphite),
- une tête d'échangeur en tantale, résistante à des hautes températures (dans le four en graphite) mais s'oxydant très facilement à haute température. Par conséquent, l'utilisation de cet échangeur nécessite d'utiliser un gaz caloporteur exempt de toute trace d'oxygène et d'avoir une très bonne étanchéité du circuit de circulation de ce gaz afin d'éviter la dégradation du

tantale par oxydation ; pour la même raison, le gaz présent dans l'enceinte se doit lui aussi d'être exempt d'oxygène.

II.1.5. La circulation d'eau de refroidissement

Plusieurs circuits d'eau assurent le refroidissement de l'enceinte, des passages surchauffés, de l'hélium aux sorties de l'échangeur de chaleur, du compresseur et de la pompe à diffusion.

Une coupe verticale du four est présentée à la figure II.2., un schéma synoptique du dispositif HEM à la figure II.3. et une photo de l'ensemble à la figure II.4..

II.1.6. Les systèmes de régulation

La nécessité de maîtriser parfaitement les conditions de croissance pour obtenir des cristaux de haute qualité justifie l'utilisation de contrôleurs de grande précision.

Actuellement, des régulateurs-programmateurs électroniques à actions PID (Proportionnelle, Intégrale, Dérivée) permettent d'obtenir des températures stables, grâce à la prise en compte du temps de réponse existant dans les systèmes réels.

II.1.6.1. La température du résistor

Elle est commandée par un régulateur-programmateur EURO THERM 904. Ce régulateur de température à actions PID agit sur la commande des thyristors d'alimentation à partir de la comparaison de la température de consigne avec l'indication du thermocouple de contrôle placé à mi-hauteur du résistor (thermocouple de type S : Pt/Pt-Rh 10%). La température indiquée par ce thermocouple est appelée "T four". Le système de programmation de la température de consigne permet de réaliser des changements d'allures différentes (montée, descente, palier) avec les variables temps et température prédéterminées. La commande peut être manuelle ou automatique. Un réglage optimum des actions PID donne une précision de mesure de $\pm 0,1^{\circ}\text{C}$.

II.1.6.2. La température de l'échangeur thermique

Le thermocouple de régulation de l'échangeur thermique (de type S), situé dans le tube constituant l'échangeur, est en contact avec la partie supérieure de ce dernier et baigne dans le flux d'hélium. Par souci de simplification, la mesure de température donnée par ce thermocouple est désignée par : "température de l'échangeur" ou encore "T froid".

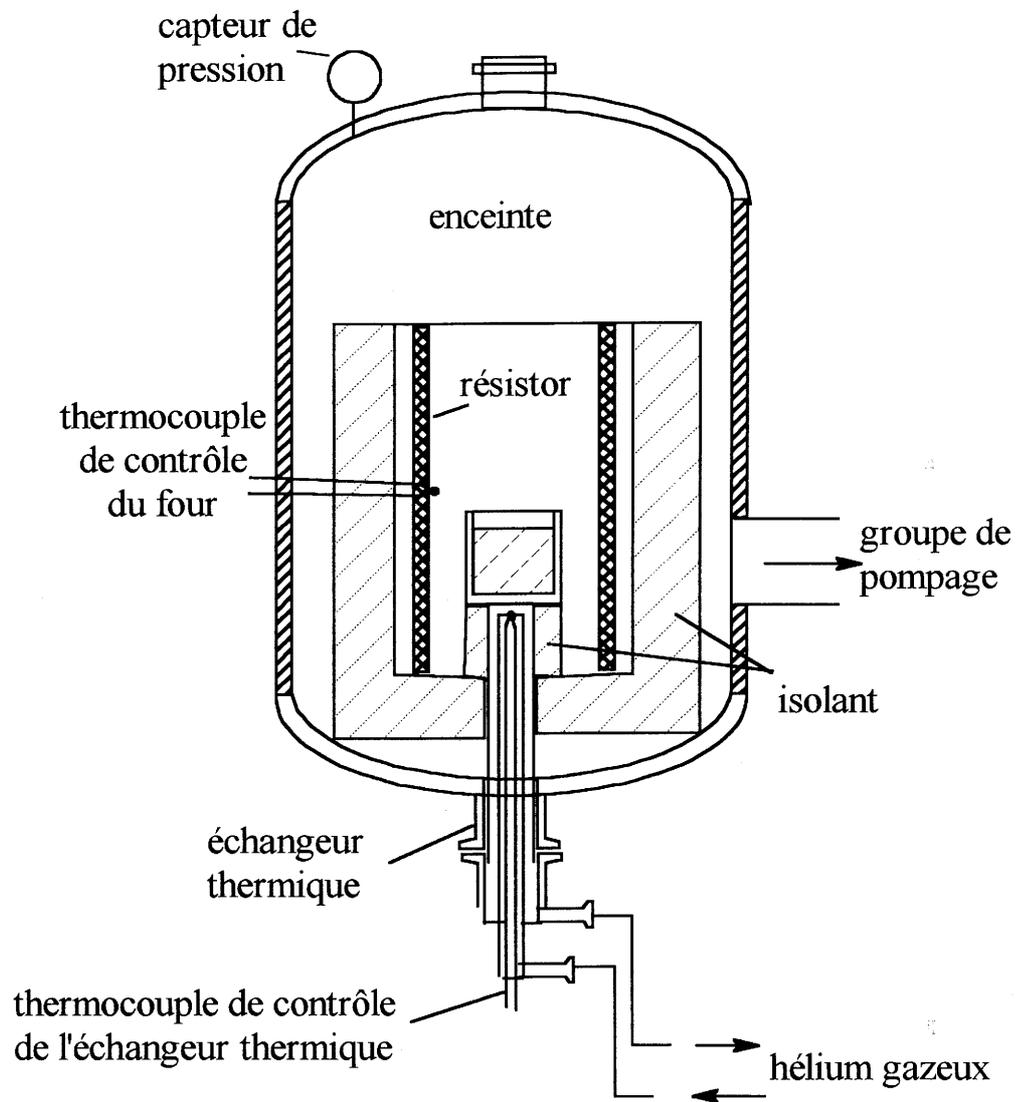


Figure II.2.: Coupe verticale du four

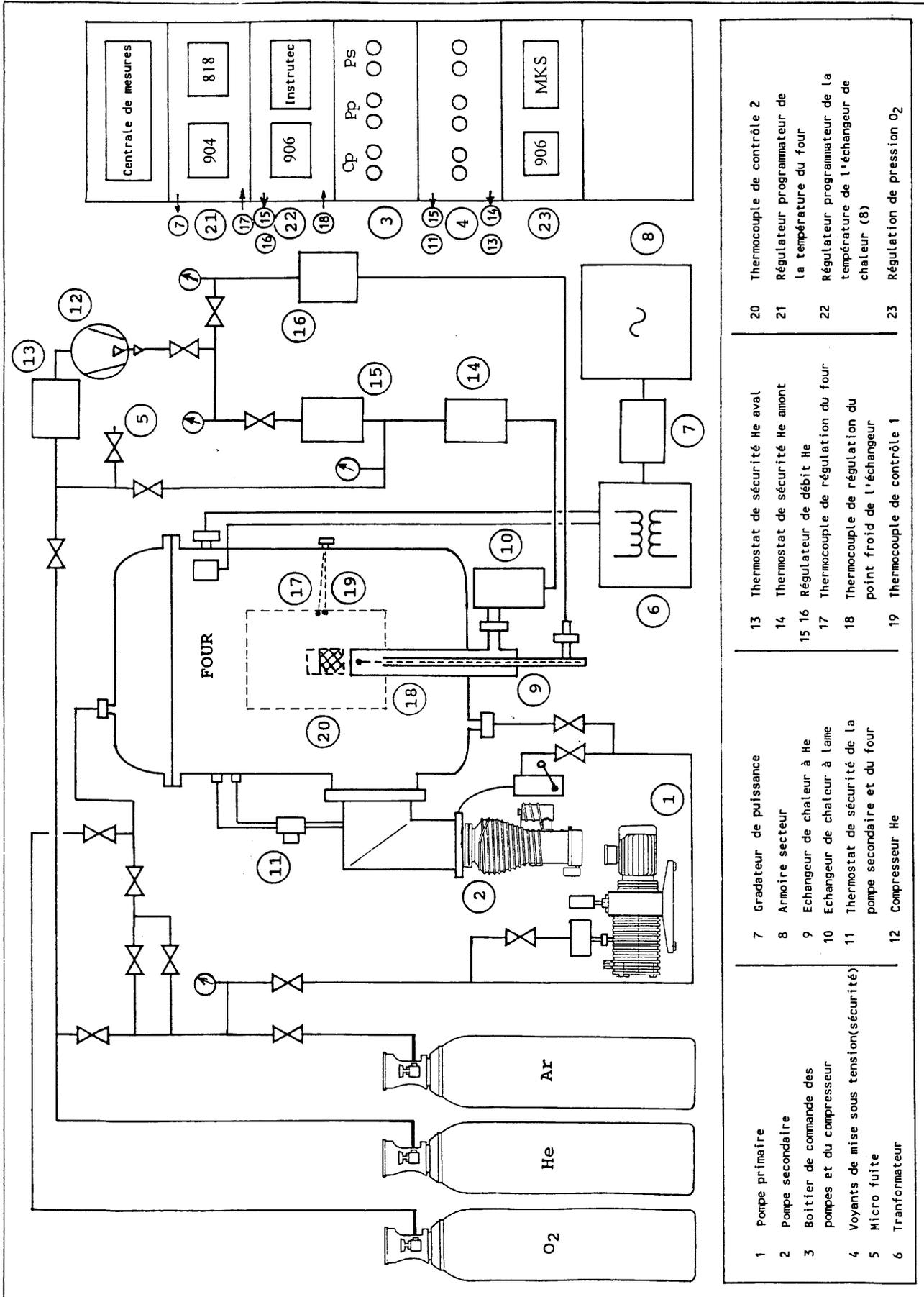


Figure II.3.: Schéma synoptique du dispositif HEM

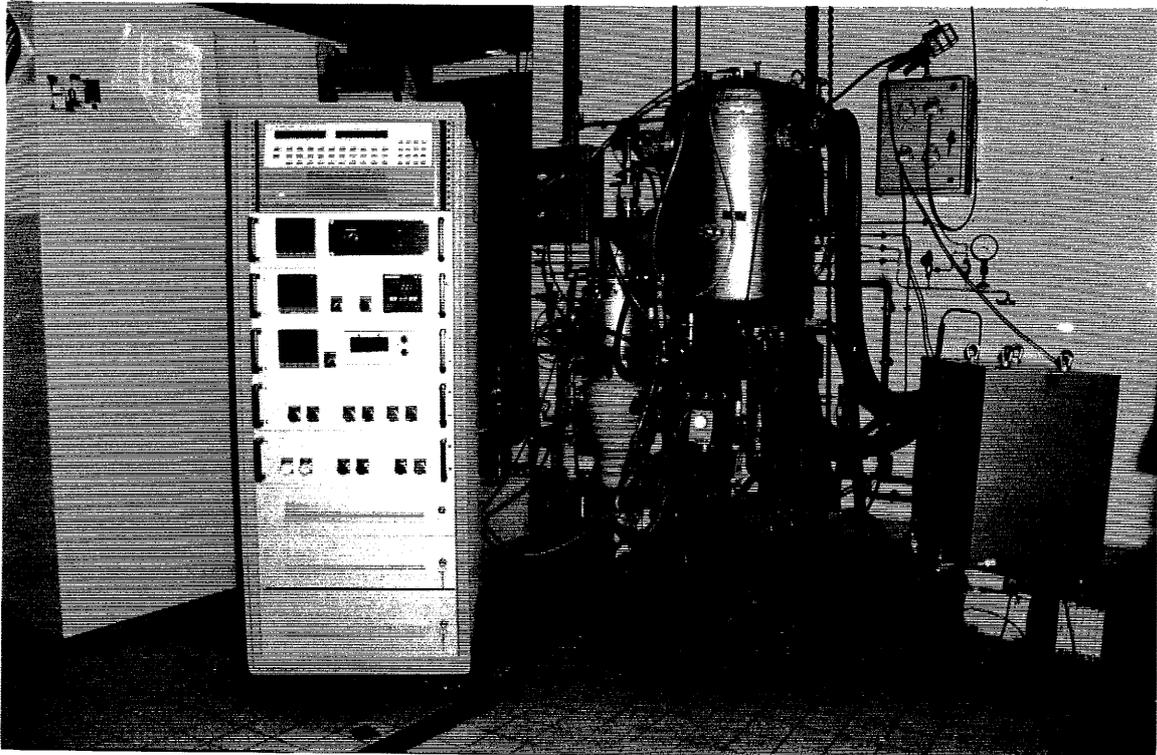


Figure II.4.: Photo de l'ensemble du dispositif

Le pilotage électronique de la vanne de puissance frigorifique est composé d'une électrovanne BRONKHORST Hi-Tec commandée par un régulateur-programmateur EURO THERM 906.

La réponse de cette température à une modification du débit étant très rapide, le réglage des paramètres PID s'est avéré difficile, d'autant plus que ceux-ci varient avec la gamme de température de travail. Or, la variation de température est très grande au niveau de l'échangeur, typiquement de 800°C entre le début et la fin d'une solidification. Cette difficulté a pu être en partie surmontée par l'utilisation de l'option "Gain Scheduling" du régulateur ; il permet le découpage de la gamme de température en plusieurs plages, chacune ayant des paramètres PID propres, assurant ainsi une meilleure régulation de la température de l'échangeur thermique tout au long de la solidification.

II.1.6.3. Le circuit d'alimentation et de pressurisation en gaz

Il permet une régulation-programmation (par EURO THERM 906) de la pression interne de l'enceinte du four dans la gamme 0-3,5 bar, en atmosphère gazeuse contrôlée, grâce à un capteur de pression et un ensemble d'électrovannes MKS et Instrutec (vannes d'isolement, de sécurité et de fuite réglables).

II.1.7. Les sécurités

Au niveau du circuit d'hélium, un ensemble de thermostats et relais déclenche l'arrêt du four si la température de l'hélium à la sortie de l'échangeur ou du compresseur dépasse un certain seuil. Il y a aussi une coupure de chauffage automatique en cas de non fonctionnement du compresseur, du thermocouple de régulation, du groupe de pompage ou si la température ou le débit de l'eau à la sortie du circuit de refroidissement de l'enceinte dépasse une valeur donnée.

II.1.8. Acquisition et traitement des mesures

Différents types de capteurs relatifs aux diverses fonctions du système :

- l'alimentation/régulation du four,
- le circuit d'hélium gazeux pour le refroidissement contrôlé par l'échangeur thermique,
- le circuit d'alimentation et de pressurisation en oxygène de l'enceinte du four (hélium ou oxygène),
- les divers thermocouples placés autour du creuset,

sont reliés à une centrale d'acquisition de mesures Hewlett Packard HP 3852, elle-même reliée

à un micro-ordinateur PC, destinés à coordonner dans le temps leurs actions interactives. A l'heure actuelle, un logiciel original, mis au point au LCS, est opérationnel [2] ; il permet d'une part le traitement et l'observation sous forme de courbes des données acquises, d'autre part la communication avec les trois régulateurs-programmateurs pour établir et lancer les programmes, et régler les actions proportionnelle, intégrale et dérivée.

II.2. MESURE DE LA POSITION DE L'INTERFACE

Il est nécessaire de connaître la position de l'interface solide-liquide pour contrôler la vitesse de croissance. L'interface étant immergée dans le bain fondu, il n'est pas possible de l'observer.

La technique traditionnelle indirecte consiste soit en la trempe de l'échantillon partiellement fondu, soit en une variation brusque des conditions thermiques (marquage par les impuretés). La forme et la position de l'interface sont alors révélées par observation au microscope optique après découpe (suivant la direction de croissance) et polissage du lingot.

Parmi les autres systèmes envisageables, celui d'une mesure directe du déplacement de l'interface par palpation mécanique a été mis en place. Ainsi, la position de l'interface est repérée à l'aide d'une tige pouvant coulisser dans un passage étanche situé dans l'axe du four.

La mesure, d'une précision estimée à 1 mm, de la position de l'interface est alors effectuée au niveau de l'axe du four, à des intervalles de temps suffisamment rapprochés. La qualité des lingots obtenus ne semble pas affectée par ces mesures.

Inconvénients de la méthode :

Le matériau constituant le palpeur doit être préalablement étudié en fonction de la croissance envisagée. Afin de suivre la progression de l'interface dans du germanium, nous avons mis en place un palpeur en silice (matériau compatible avec le germanium fondu) dans lequel se trouve un thermocouple. La réactivité de la silice avec certains matériaux limite l'utilisation de ce montage ; c'est pourquoi nous n'avons pu l'utiliser lors des croissances des autres composés étudiés.

La mesure s'effectuant au niveau de l'axe du lingot seulement, il n'est pas possible de connaître la forme de l'interface qui peut être plane, convexe ou concave. Or la qualité du cristal obtenu est fortement liée à la forme de l'interface (I.4.4.).

De plus, les mesures par palpation se font manuellement, et donc imposent une présence humaine, en particulier dans le cas d'une croissance à partir d'un germe. Cette contrainte rend donc difficilement envisageable le pilotage complet d'une fusion suivie d'une croissance à partir d'un germe.

Afin de remédier à ces problèmes, l'étude d'un système plus performant et sans perturbation est en cours ; un suivi de l'interface, lors de la fusion puis de la solidification, par la technique des ultrasons semblerait le plus adapté. R.L. Parker et al. [3] et J.N. Carter et al. [4] ont appliqué une technique utilisant les ultrasons "pulse-echo" pour la localisation de l'interface solide-liquide durant le processus de fusion et de solidification dans un four de type Bridgman. Cette technique repose sur la différence d'impédance acoustique entre les phases solide et liquide, donnant lieu à une réflexion partielle de la radiation acoustique incidente. La localisation de l'interface est déterminée par la mesure du temps de parcours aller-retour de l'impulsion ultrasonique qui est réfléchiée par l'interface, avec une précision pouvant aller jusqu'à 0,05 mm.

Ainsi, par l'utilisation de la technique des ultrasons, on peut non seulement mesurer (et même contrôler) un processus de solidification ou de croissance cristalline, mais aussi mieux caractériser la performance d'un four de type Bridgman (ou tout autre four) par des mesures non-destructives, in-situ et en temps réel de la position de l'interface.

Bien que l'application de ce type de procédé soit envisageable dans le four HEM, la lourdeur de sa mise en oeuvre nous a découragé de l'adopter, d'autant plus que chaque matériau étudié nécessiterait de nombreuses mesures et calibrations préliminaires.

Par contre, son utilisation serait particulièrement indiquée dans le cas où un système, en l'occurrence HEM, serait utilisé pour la production répétée semi-industrielle, de manière reproductible et fiable, de cristaux d'un matériau déterminé.

II.3. SIMULATION D'ECHANGES THERMIQUES MONODIMENSIONNELS : MISE EN PLACE D'UNE ISOLATION LATÉRALE

Généralement, le procédé HEM génère des interfaces convexes à grand rayon de courbure, les échanges de chaleur entre les parois latérales du creuset et les résistances chauffantes en regard étant importantes. Afin de limiter ce type de transfert et favoriser une interface plus plane, nous avons mis en place un système d'isolation latérale représentée figure II.5.. Conçue et réalisée en collaboration avec le Laboratoire MASTER, cette isolation permet de se rapprocher au mieux de la modélisation unidimensionnelle (cf III.1.). Ainsi, par comparaison avec des résultats expérimentaux pour lesquels le gradient axial est favorisé, la

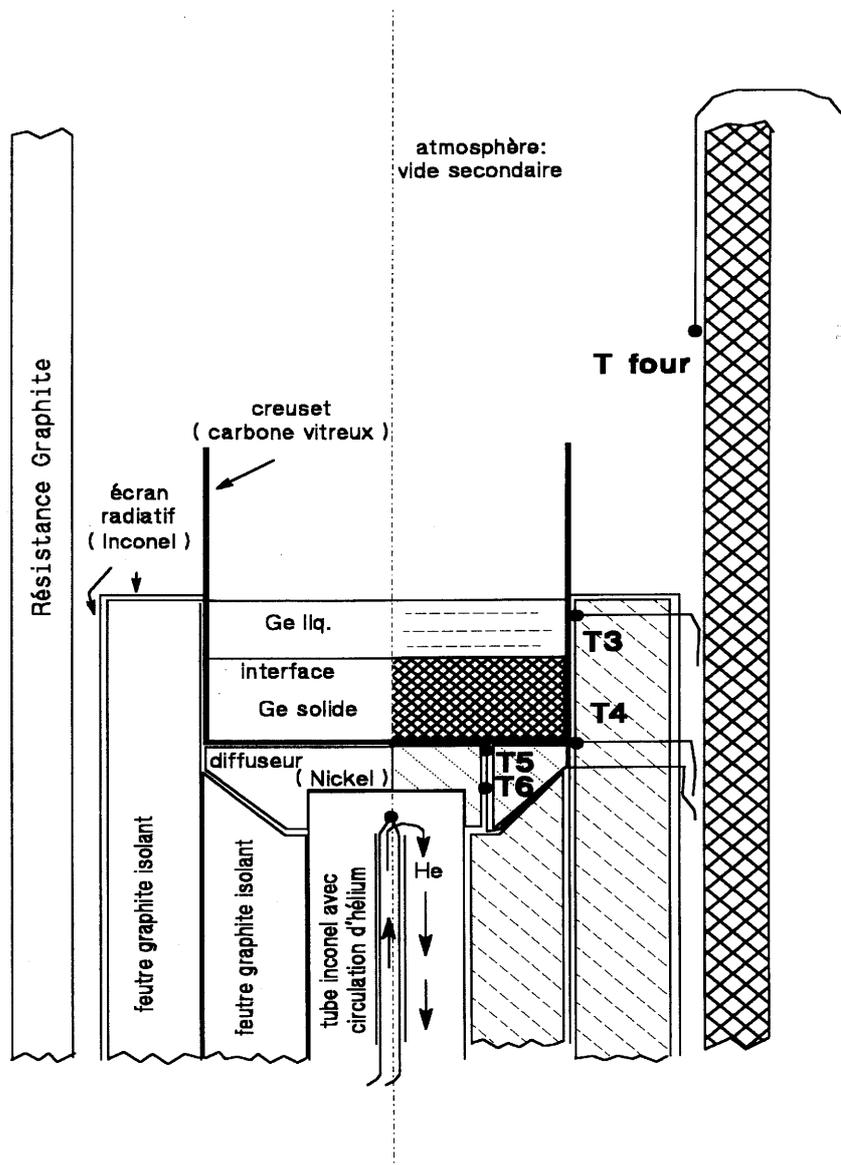


Figure II.5.: Ensemble du montage favorisant le gradient axial dans le four graphite : adjonction d'un diffuseur en nickel, d'écrans radiatifs en Inconel et d'isolant en graphite

fiabilité du code numérique établi a été testée dans des conditions limites similaires.

L'isolation de la surface de l'échangeur thermique en vis-à-vis de la résistance chauffante est effectuée par l'intermédiaire de feutre graphite pour le four en graphite ou de fibre vitreuse silice/alumine pour le four Kanthal, et d'un écran radiatif constitué d'une fine feuille d'Inconel (25 μm). Le même type de dispositif protège les parois latérales du creuset.

Dans la configuration originelle du HEM, le creuset est posé directement sur l'échangeur ; il en résulte une interface très convexe au début de la solidification, puisque l'extraction de chaleur se fait principalement au niveau de la masse se trouvant juste au-dessus de l'échangeur. Afin de mieux "répartir" l'extraction de la chaleur sur toute la surface inférieure du creuset, l'ajout d'une pièce a été effectué.

Ainsi, sur l'échangeur est placée une pièce en nickel, métal bon conducteur thermique et compatible avec toutes les configurations envisagées du four ($T_{\text{fusion}} = 1453^{\circ}\text{C}$; conductivité thermique : 90 W/m.K ; chaleur spécifique : 443 J/kg.K ; coefficient d'expansion thermique : 13.10^{-6}K^{-1}). Cette pièce, que l'on appellera par la suite diffuseur, s'emboîte sur l'échangeur et son diamètre est égal au diamètre maximal du creuset (70 mm). Sa forme a été optimisée avec le code numérique, de manière à obtenir dans le creuset, le champ de température simulé le meilleur possible. Son efficacité est testée au II.4.2.3..

Cependant, avec une telle isolation, un inconvénient d'ordre pratique apparaît : les transferts latéraux tendant à être nuls, la chaleur correspondant à la fusion du matériau n'est plus apportée que par la partie supérieure du creuset ; l'étape de fusion initiale du matériau allonge alors d'autant plus le processus de solidification.

A part dans quelques cas isolés, ce dispositif d'isolation a été utilisé dans toutes les expériences de croissance mentionnées dans ce travail.

II.4. MESURE DES GRADIENTS THERMIQUES

Avant de pouvoir mettre en oeuvre une expérience de croissance, l'identification des différents paramètres inhérents à la technique HEM (température, pression) et la détermination des échanges thermiques mis en jeu au sein de l'enceinte et du creuset se sont avérés indispensables.

Une telle étude ne pouvait se limiter à une seule série de mesures, plusieurs situations devaient être considérées, en particulier le type de résistor, la géométrie et les propriétés thermiques du creuset et les propriétés thermiques du matériau à solidifier.

Cette étude s'est effectuée en trois étapes :

- l'optimisation de la position de l'échangeur thermique dans le four,
- l'influence d'une variation du débit d'hélium sur le champ de température,
- la mesure des champs de température dans le creuset (en régime stationnaire) et la comparaison avec ceux obtenus par le code de calcul.

II.4.1. Position de l'échangeur thermique dans le four

Deux conditions doivent être remplies pour que cette hauteur soit optimisée :

- le creuset, posé sur l'échangeur, se situe dans la zone isotherme du four,
- lors de la fusion du matériau, un faible débit d'hélium (environ 4 l/mn dans le dispositif de Crystal Systems) doit suffire pour empêcher le germe de fondre.

Satisfaire à la seconde suppose une certaine expérience dans la croissance par HEM, elle n'a donc pas été considérée dans un premier temps.

Par des mesures de températures dans l'axe du four (sans la présence de l'échangeur thermique, ni de creuset ou d'isolant), le profil thermique des deux fours utilisés (Kanthal et graphite) a été déterminé (figure II.6.).

Il faut noter que, la longueur de l'échangeur n'étant pas suffisante, cette pièce n'a pu être positionnée dans la zone isotherme du four. Le creuset se situe donc légèrement plus bas que la zone chaude, dans un gradient d'environ 1°C/cm dans le four Kanthal et 2°C/cm dans le four graphite. La figure II.7. représente le profil de température suivant l'axe de chacun des fours (l'échangeur et le diffuseur étant en place) ainsi que la position réelle de l'échangeur et du creuset vide par rapport à la "zone chaude" du four.

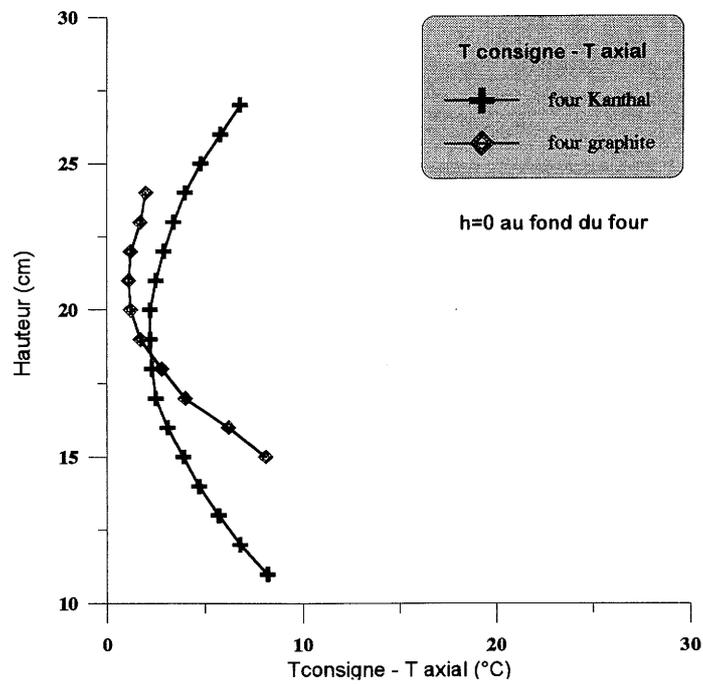


Figure II.6.: Profil thermique, suivant l'axe, de chacun des fours Kanthal et graphite, au voisinage de la zone chaude

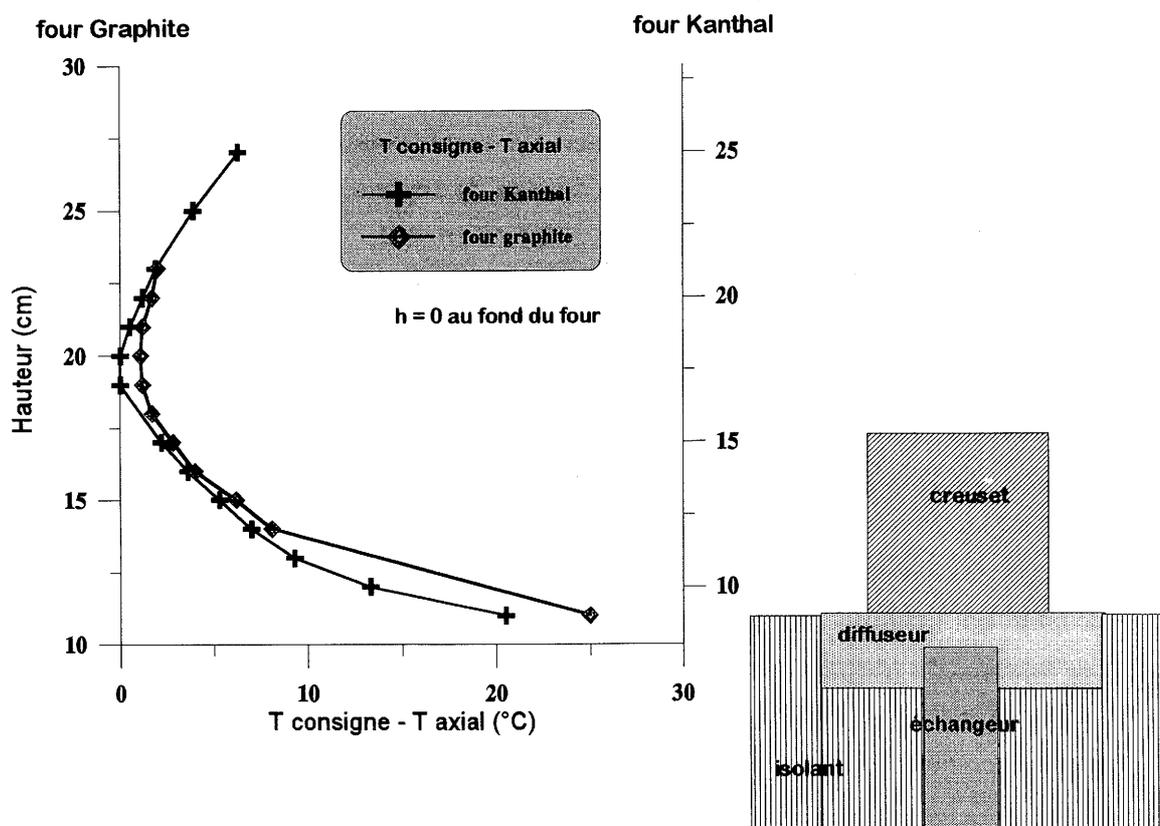


Figure II.7.: Profil thermique, suivant l'axe, de chacun des fours Kanthal et graphite, en présence de l'échangeur et du diffuseur isolés ; le creuset est vide, débit d'hélium = 0 l/mn

La confrontation de ces deux figures montre que la présence de l'échangeur thermique dans le four crée, dans le creuset, un gradient naturel dû au principe même de la technique HEM. En effet, avec un débit d'hélium nul et une température constante du four, des gradients axial et radial bien supérieurs à ceux du four seul dans la même zone sont observés dans le matériau : la masse métallique de l'échangeur de chaleur crée une fuite thermique notable.

II.4.2. Influence d'une variation du débit d'hélium sur le champ de température

La croissance dans le four HEM est essentiellement basée sur l'extraction de la chaleur par un échangeur thermique refroidi à l'hélium gazeux.

Le paramètre "débit d'hélium" conditionne l'importance du "pompage" de la chaleur par le fond du creuset, et donc la progression du front de solidification.

C'est pourquoi, afin de déterminer les conditions optimales de solidification, il est essentiel de connaître, pour une charge donnée, la réponse en température consécutive à une variation du débit d'hélium, et ce en tout point du creuset.

Il faut aussi prendre en considération les caractéristiques telles que la conductivité thermique et la chaleur spécifique du matériau contenu dans le creuset et du creuset lui-même ; en effet celles-ci joueront un rôle évident sur la forme et la vitesse du front de solidification. L'influence d'une isolation latérale de l'échangeur, du creuset, ou de l'utilisation d'un diffuseur pour répartir le refroidissement sur tout le fond du creuset sont aussi des paramètres que nous avons déjà pris en compte.

Un ensemble de thermocouples, disposés en différents points du creuset, a permis de mesurer les températures en fonction du refroidissement imposé par l'échangeur thermique. Les mesures de température étant difficiles à réaliser dans les matériaux à l'état liquide du fait de leur réactivité avec le thermocouple de mesure, nous avons entrepris cette étude avec des matériaux à l'état solide.

II.4.2.1. Effet de la conductivité thermique du matériau contenu dans le creuset

La mise en évidence de l'importance des capacités de conduction des matériaux utilisés sur le champ de température s'est effectuée à travers deux matériaux ayant des propriétés thermiques assez différentes (tableau II.8.) : la silice en poudre (matériau semi-opaque, conducteur thermique médiocre) et l'Inconel 600 (bon conducteur thermique). Le creuset est en alumine, la résistance en Kanthal.

Pour chaque débit fixé, et après stabilisation de la température de l'échangeur, les températures en différents points sont relevées à l'aide de thermocouples, permettant de tracer des profils de température axiaux pour plusieurs débits d'hélium, dans la silice et dans l'Inconel (figures II.9. et II.10.).

Matériau	Chaleur spécifique c_p (J/kg.K)	Coefficient d'expansion thermique $10^{-6}/K$	Conductivité thermique k W/m.K
Inconel 600	20°C : 444	20-100°C : 13,2 100-816°C : 16,1	21°C : 14,8 816°C : 27,8 1000°C : 31,6
Silice (poudre)	0-100°C : 772 100-900°C : 1052	0-100°C : 12,5	816°C : 1,73

Tableau II.8.: Propriétés thermiques de la silice et de l'Inconel 600

débit d'hélium l/mn	Silice $r = 0$ (sur l'axe)		Inconel	
	partie basse du creuset $0 < h < 5$	partie haute du creuset $5 < h < 60$	$r = 10$ mm	$r = 21$ mm
0 l/mn	128 °/cm	8,6 °/cm	5 °/cm	4,5 °/cm
20 l/mn	232 °/cm	11 °/cm	8 °/cm	7,5 °/cm
100 l/mn	467 °/cm	20 °/cm	15 °/cm	15,6 °/cm
180 l/mn	514 °/cm	22 °/cm	16,8 °/cm	18 °/cm

Tableau II.11.: Gradients verticaux mesurés dans deux matériaux : la silice et l'Inconel 600

Creuset alumine posé directement sur l'échangeur, sans diffuseur ni isolant.

Mesures suivant la verticale : dans l'axe du creuset ($r = 0$), à 10 mm ($r = 10$) et à 21 mm ($r = 21$) de l'axe ; Température de consigne du four en Kanthal : 1000°C

débit d'hélium l/mn	Fond du creuset		Haut de la masse	
	Inconel $h = 0$ mm	Silice $h = 0$ mm	Inconel $h = 40$ mm	Silice $h = 50$ mm
0 l/mn	2,4 °/cm	14 °/cm	1,2 °/cm	2 °/cm
20 l/mn	4,4 °/cm	23 °/cm	3,4 °/cm	3 °/cm
100 l/mn	10,6 °/cm	46 °/cm	13,5 °/cm	3 °/cm
180 l/mn	6 °/cm	48 °/cm	10,4 °/cm	3 °/cm

Tableau II.12.: Gradients radiaux mesurés dans deux matériaux : la silice et l'Inconel 600

Creuset alumine posé directement sur l'échangeur, sans diffuseur ni isolant.

Mesures au fond du creuset ($h = 0$) et à 40 ou 50 mm du fond ($h = 40, 50$) ;

Température de consigne du four en Kanthal : 1000°C

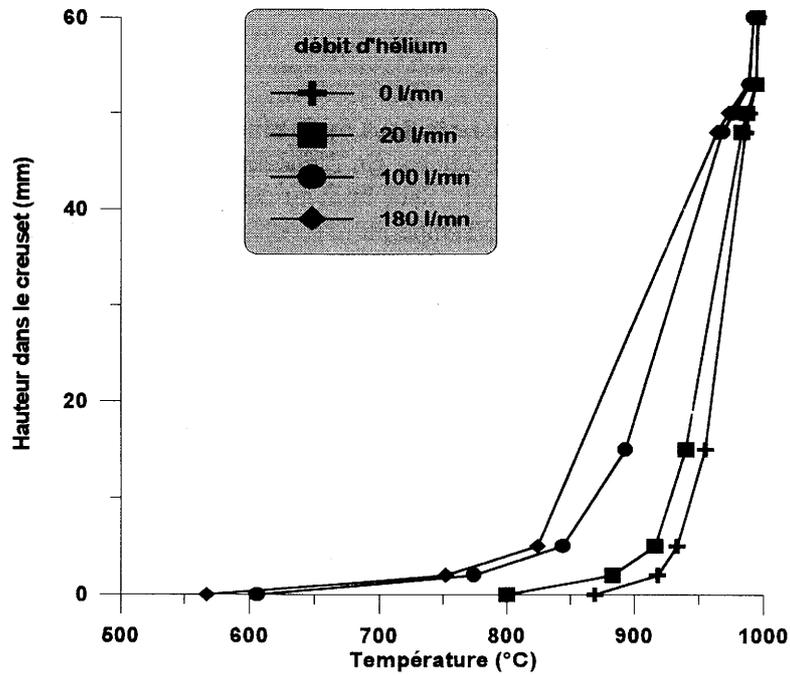
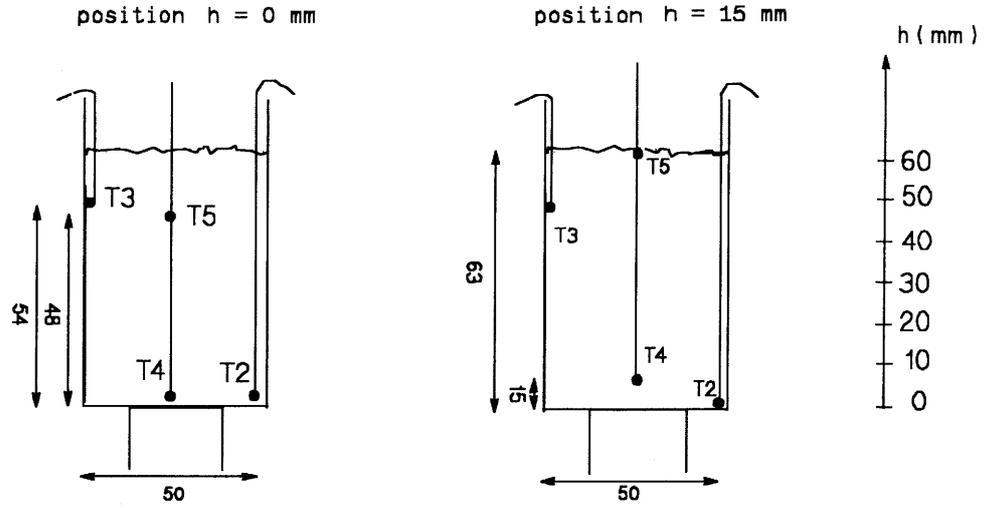


Figure II.9.: Schéma représentant les points de mesure dans la silice et profil thermique suivant l'axe du four ($h = 0 ; 2 ; 5 ; 15$ mm) pour différents débits d'hélium; T consigne du four Kanthal : 1000°C

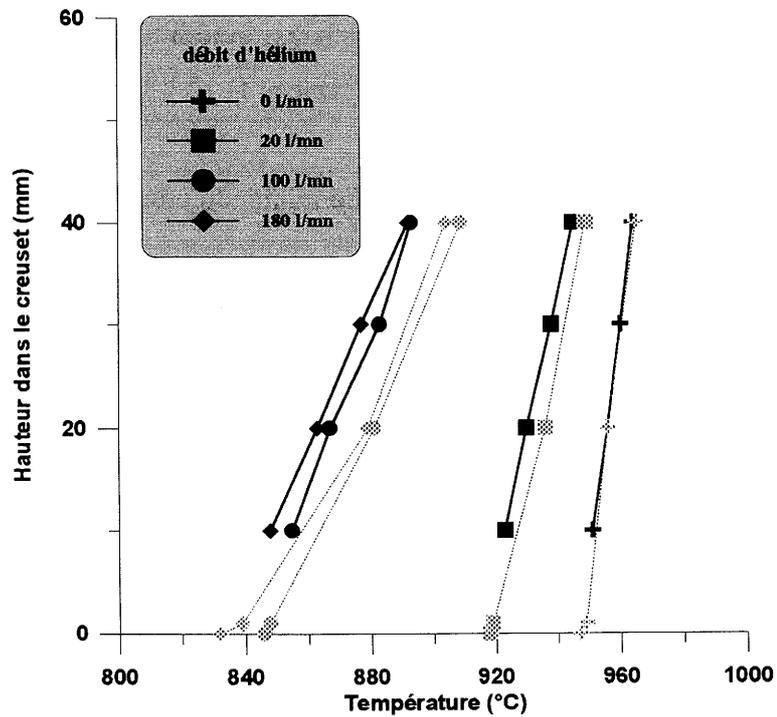
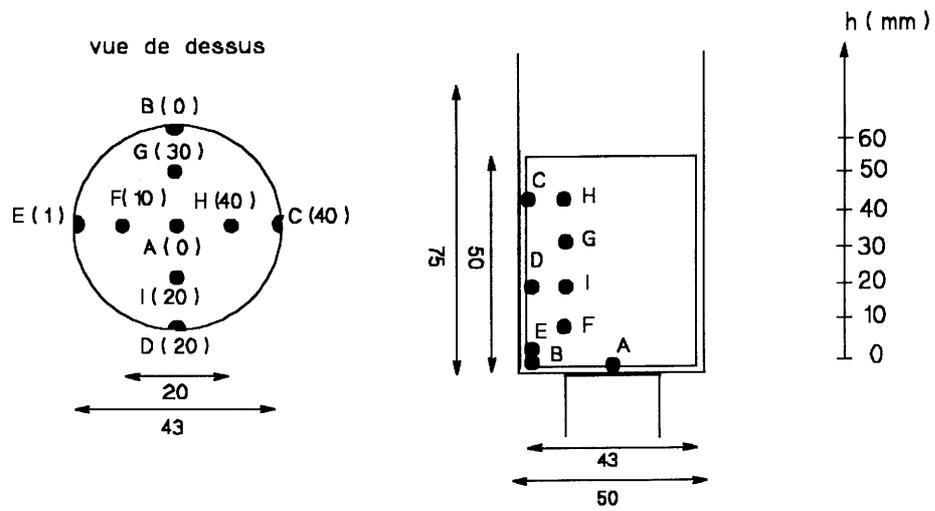


Figure II.10.: Schéma représentant les points de mesure dans la pièce en Inconel et profil thermique suivant la verticale, à 10 mm de l'axe du creuset (—) (points F, G, H, I), et à 21 mm de l'axe du creuset (.....) (points B, C, D, E), pour différents débits d'hélium ; T consigne du four Kanthal : 1000°C

En particulier, cette étude montre que :

i) A débit élevé (>100 l/min), le refroidissement par l'échangeur n'a plus beaucoup d'effet sur le matériau. Alors, les gradients ont tendance à se stabiliser voire à diminuer dans le cas de l'Inconel ; en effet, dans ce dernier cas, l'extraction de la chaleur ayant atteint sa limite, le système est globalement réchauffé par la résistance. La méthode HEM est donc limitée en hauteur de matériau pouvant être solidifié, notamment lorsque le matériau est thermiquement isolant. Il faut donc associer à l'extraction de la chaleur un abaissement programmé de la température du four.

ii) La bonne conductivité thermique de l'Inconel se traduit par des gradients axiaux faibles, mais uniformes ; dans ce cas, toute la hauteur du matériau subit un refroidissement égal (tableau II.11.). Par contre, dans la silice, ces gradients présentent une cassure : dans la partie basse du creuset (sur environ 5 mm de haut) le gradient, très fort, s'accroît avec une augmentation du débit d'hélium, et dans la partie supérieure, le gradient, beaucoup plus faible, est moins affecté par une variation du débit. Ce phénomène ne fait que traduire le caractère de "mauvais" conducteur thermique de la silice.

A la vue des évolutions des gradients radiaux, déterminés par le même type de mesure, des conclusions similaires peuvent être tirées (tableau II.12.).

II.4.2.2. Effet de la conductivité thermique du creuset

Deux types de creuset, l'un en alumine, mauvais conducteur thermique et l'autre en carbone vitreux, bon conducteur thermique, ont été étudiés, le premier dans le four Kanthal, le deuxième dans le four graphite. La configuration est presque identique par ailleurs, à savoir que le creuset, de 50 mm de diamètre, contient de la silice et repose directement sur l'échangeur thermique. Seule diffère l'isolation latérale de l'échangeur : la configuration avec four graphite en dispose, celle avec le four Kanthal pas.

La figure II.13. (a) montre que le refroidissement du fond du creuset en carbone vitreux est faible. En effet, la conductivité thermique élevée de ce matériau implique non seulement le refroidissement de la silice par le fond et les parois du creuset, mais aussi sa chauffe par les parties du creuset en vis-à-vis de la résistance. Une amélioration de cette configuration passe donc par une isolation latérale du creuset.

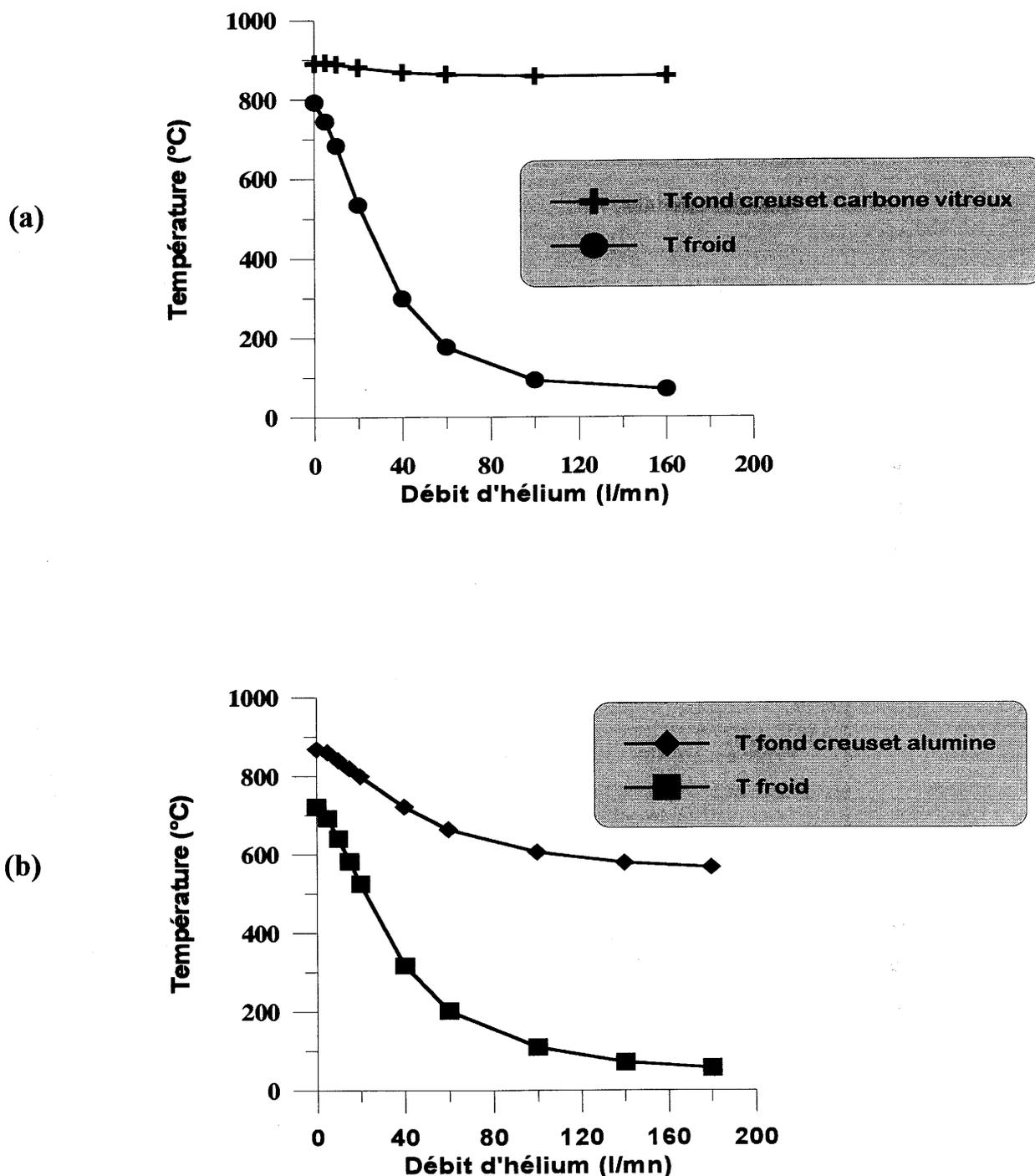


Figure II.13.: Evolution de la température de l'échangeur (T_{froid}) et du fond du creuset (T_{fond}) avec le débit d'hélium. Le creuset contenant de la silice est posé directement sur l'échangeur (a) un creuset en carbone vitreux (dans le four graphite) (b) un creuset en alumine (dans le four Kanthal) ;
 T_{consigne} du four : 900°C

Le même type de refroidissement, pratiqué dans le cas d'un creuset en alumine, se révèle beaucoup plus efficace (figure II.13. (b)). L'extraction de la chaleur à travers ce moins bon conducteur thermique affecte surtout le point de mesure au fond du creuset.

II.4.2.3. Effet de la configuration de l'échangeur thermique : utilisation d'un ensemble isolant

Afin de favoriser les échanges thermiques unidirectionnels et de répartir l'extraction de chaleur sur tout le fond du creuset, un bloc isolant a été conçu en relation avec le Laboratoire MASTER (cf II.3.) ; il comprend l'isolation latérale du creuset et de la partie de l'échangeur se trouvant dans le four ainsi qu'un "diffuseur" en nickel placé sur l'échangeur (figure II.5.).

Effet de l'isolation latérale

En présence d'une isolation latérale, la température de l'hélium en haut de l'échangeur est très inférieure, révélant ainsi un réchauffement du fluide caloporteur moindre (Tableau II.14.).

Four Graphite	Débit = 3 l/mn	T four	T froid
diffuseur sur l'échangeur sans isolation latérale		950 °C	893 °C
diffuseur sur l'échangeur avec isolation latérale		950 °C	652 °C

Tableau II.14.: Influence d'une isolation latérale sur la température de l'échangeur thermique (T froid) ; débit d'hélium = 3 l/mn

Le rôle de l'isolation latérale est donc démontré : les transferts de chaleur entre les parois externes de l'échangeur et la résistance sont minimisés, le réchauffement de l'hélium par cette voie peut donc être considéré comme négligeable.

Par conséquent, la source essentielle de réchauffement de l'hélium se limite à la chaleur extraite par le haut de l'échangeur, l'isolation latérale augmentant, par là-même, la capacité de "pompage" du système.

Effet du diffuseur

Le tableau II.15. montre une nette augmentation de la température au fond du creuset (T_{fond}) lorsque le diffuseur est en place, alors que la température de l'échangeur thermique est moins affectée. On peut en conclure que la chaleur est maintenant extraite sur tout le fond du creuset, alors qu'en l'absence de diffuseur, l'extraction est "localisée" à la partie à l'aplomb de l'échangeur, d'où une température très inférieure au niveau du point de mesure.

Les gradients radiaux mesurés au fond du creuset (2,8 °/cm avec diffuseur et 12 °/cm sans diffuseur) traduisent autrement l'effet du diffuseur en révélant une répartition des températures plus homogène grâce à cette pièce.

Cette répartition du pompage a une incidence bénéfique sur la forme de l'interface qui, au lieu d'être très convexe, tend à s'aplanir, en accord avec les champs thermiques obtenus par simulation.

$T_{\text{four}} = 1000^{\circ}\text{C}$	T_{froid}	$T_{\text{fond au centre}}$	$T_{\text{fond au bord}}$
Creuset rempli de silice sur l'échangeur	793 °C	869 °C	899 °C
Creuset rempli de silice sur le diffuseur	810 °C	970 °C	963 °C

Tableau II.15.: Influence de la présence du diffuseur sur les températures de l'échangeur thermique (T_{froid}), et au centre et au bord du fond du creuset (T_{fond}), pour différentes températures de consigne du four en graphite ; débit d'hélium = 0 l/mn ; échangeur et diffuseur isolés latéralement

Effet de l'ensemble isolant latéral - diffuseur

Un relevé des températures mesurées au fond du creuset en fonction du débit, l'échangeur étant soit nu, soit paré du bloc isolant - diffuseur, est donné à la figure II.16.. Les effets conjoints de la répartition de l'extraction de la chaleur liée au diffuseur et des échanges thermiques, au niveau de l'échangeur, quasi unidirectionnels grâce à l'isolation latérale, sont ainsi mis en évidence.

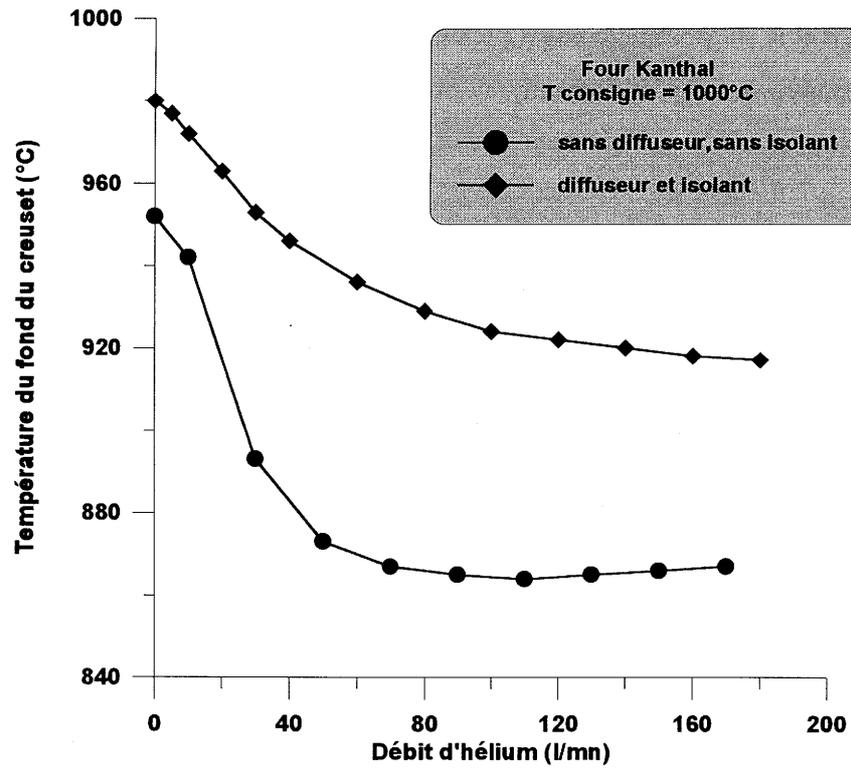


Figure II.16.: Influence de la présence de l'ensemble isolant-diffuseur sur la température du fond du creuset vide (T_{fond})

Cette nouvelle configuration conduit à un gradient axial dans la silice beaucoup plus faible à débit nul. Ce facteur aura une importance lors de la fusion, en particulier en présence d'un germe. En effet, dans la configuration isolant-diffuseur, la croissance devra être initiée avec un débit non nul pour éviter la fusion du germe, réduisant légèrement la capacité d'extraction de chaleur lors du processus de solidification. Cependant, le contrôle du processus de fusion s'en trouvera facilité puisque la surchauffe de la partie haute du liquide nécessaire à faire fondre la partie basse sera nettement inférieure.

II.4.3. Les champs de température dans le creuset ; Comparaison avec les champs simulés

Dans le paragraphe I.4.4., nous avons vu l'importance de la forme de l'interface, et donc des isothermes, sur la qualité du cristal. Il est donc intéressant de connaître leur forme et leur répartition dans le creuset afin de maîtriser cette qualité cristalline.

La forme de l'interface ne peut être déterminée pratiquement durant une expérience par la méthode du palpement mécanique qui ne donne qu'un seul point d'une isotherme. Par ailleurs, la méthode décrite au II.2., utilisant le marquage des interfaces par trempes successives nécessite de nombreuses expériences de croissance suivies du découpage, polissage, observation, ... des lingots.

Par contre, nous avons cherché à définir la forme des isothermes, à la fois par des mesures thermiques et par une simulation numérique.

A partir des mesures de température dans différentes configurations du système (type de four, présence ou non d'un diffuseur, d'une isolation latérale de l'échangeur ou d'un creuset), les champs de température approximatifs ont été tracés, en régime stationnaire. La figure II.17. représente les isothermes relevées expérimentalement dans le four Kanthal, dans un creuset en alumine rempli soit de silice soit d'Inconel et posé directement sur l'échangeur, non isolé latéralement. Le tracé de ces isothermes n'est qu'approximatif puisque réalisé à partir d'un nombre limité de points de mesure de température, surtout au niveau de la paroi du creuset ; néanmoins, il donne une idée sur leur forme et leur espacement.

Ces représentations sont à comparer aux champs de température simulés, en régime stationnaire (figure II.18.), obtenus à partir d'un code de calcul numérique bidimensionnel mis au point par le MASTER. Dans le modèle, où l'on fait l'hypothèse d'axisymétrie, on prend les conditions expérimentales comme conditions aux limites (tableau II.19.) et les caractéristiques

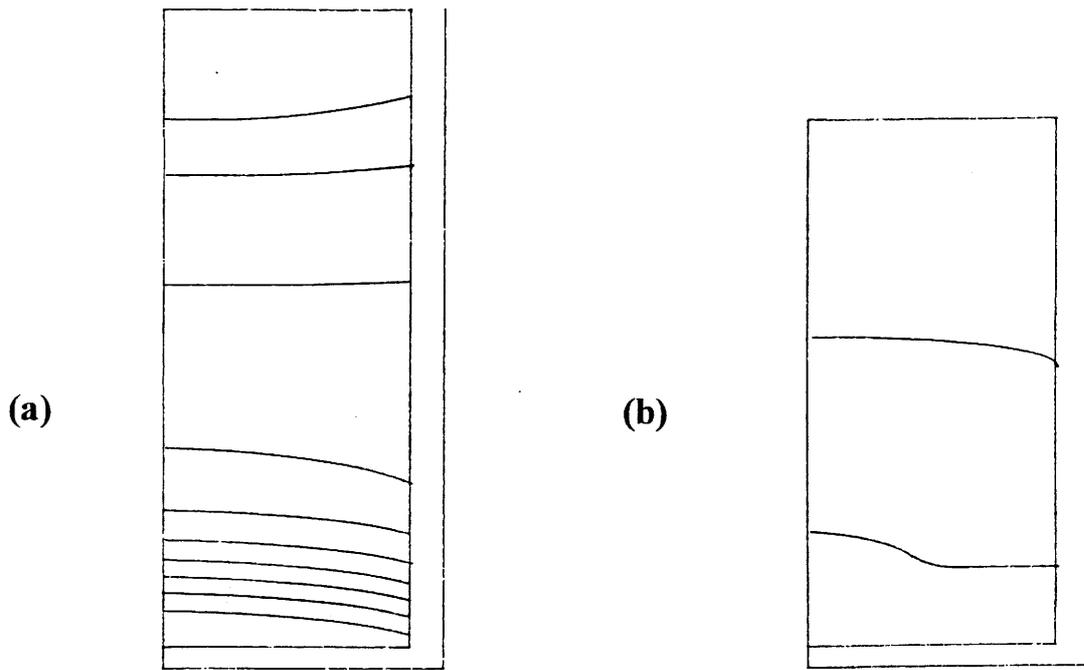


Figure II.17: Champs de température expérimental, représenté sur une moitié du creuset en alumine. T consigne du four Kanthal : 1000°C. Débit d'hélium : 0 l/mn
Creuset rempli de (a) silice en poudre (isothermes 900 à 990°C)
 (b) une pièce en Inconel (isothermes 950 et 960°C)

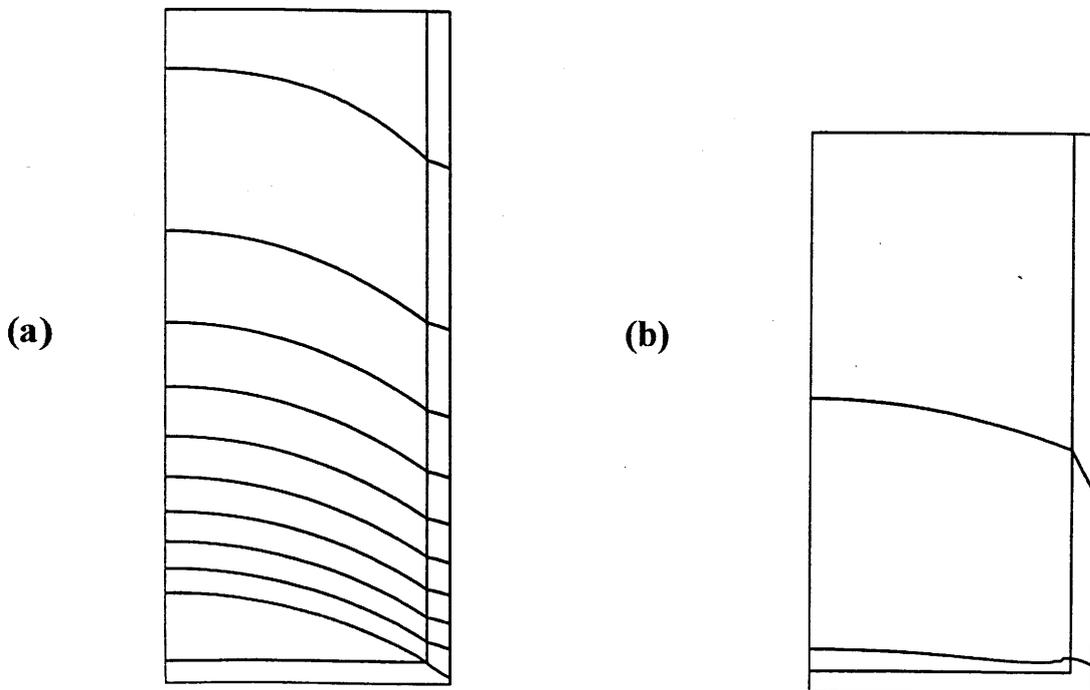


Figure II.18: Champs de température du code numérique 2-D, représenté sur une moitié du creuset en alumine. T consigne du four Kanthal: 1000°C.
Creuset rempli de (a) silice en poudre (isothermes 900 à 990°C)
 (b) une pièce en Inconel (isothermes 950 et 960°C)

physiques et thermiques de chacun des matériaux mis en jeu (alumine, Inconel, silice) sont prises en considération. Pour parfaire les résultats, on tient compte de la variation de la conductivité thermique k avec la température T , pour les matériaux constituant les creusets (alumine et carbone vitreux), par des fonctions linéaires (cf. III.2.), puisque la température de la partie du creuset en contact avec l'échangeur subit des variations de plusieurs centaines de degrés.

Les conductivités thermiques de l'Inconel et de la silice (matériaux constituant la charge) sont considérées comme constantes avec la température.

Matériau	Silice	Inconel
Rayon extérieur creuset (mm)	25	25
Hauteur totale (mm)	60	50
Rayon intérieur creuset (mm)	22	22
Epaisseur creuset (mm)	3	3
Rayon de l'échangeur (mm)	15	15
Température du four	1000 °C	1000 °C
Température de l'échangeur (débit nul)	722 °C	771 °C

Tableau II.19.: Données géométriques et conditions aux limites du système, utilisées par la simulation en régime stationnaire

Les champs de températures obtenus expérimentalement et par le code numérique sont similaires, mis à part le changement de courbure des isothermes dans la partie haute de la silice, que l'on ne retrouve pas dans la simulation. Le haut de la charge est partiellement chauffé par rayonnement de la partie supérieure de la résistance ; cette chauffe est focalisée sur le centre de la surface de la masse, les bords étant masqués par la paroi du creuset, plus haute que la masse. Ce phénomène, dont on ne tient pas compte dans la simulation, peut expliquer que, dans le haut de la charge, la température au centre soit supérieure à celle du bord (suivant le rayon), c'est-à-dire que l'isotherme y soit concave.

Conclusion

L'étude qualitative des échanges thermiques mis en jeu dans des configurations variées du système, ainsi que celle des réponses en température, en différents points du système, consécutives à une variation des paramètres programmables, a révélé l'intérêt du diffuseur et de l'isolation latérale de l'échangeur thermique, et l'importance des propriétés thermiques des matériaux utilisés lors d'une croissance. L'amélioration ainsi apportée à l'ensemble de croissance contribue à l'aplanissement de la forme de l'interface et en conséquence à la qualité cristalline.

Conclusion

Le cahier des charges que nous nous étions imposé est actuellement respecté.

Les paramètres essentiels à une croissance, à savoir les températures du four et de l'échangeur thermique, ainsi que la pression dans l'enceinte, peuvent être programmés avec précision, leur évolution suivie en temps réel et traitée a posteriori à partir d'un micro-ordinateur.

L'étude des échanges thermiques dans différentes configurations constitue une base permettant de limiter le nombre d'essais lorsque la croissance d'un nouveau matériau est entreprise par HEM. En effet, à partir des caractéristiques thermophysiques (généralement connues) du matériau à faire croître, les conditions thermiques initiales de croissance (T four, T froid) peuvent être estimées.

Une automatisation totale du système supposerait de coupler, de façon interactive, les diverses régulations à un suivi automatique de la progression de l'interface solide-liquide. La difficulté, voire l'impossibilité pour certaines croissances, à suivre cette interface constitue une limite pour l'utilisation de la méthode HEM.

De plus, l'automatisation complète d'une croissance serait envisageable à condition de faire croître un seul type de matériau (le nombre d'expériences, et donc le temps, nécessaire à maîtriser tous les paramètres pour une croissance reproductible étant importants).

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE II

- [1] **F. Schmid:** Crystal Systems Inc. ; U.S.Patent 3,898,051 (1975)
- [2] **E. Brunet:** "Etude et réalisation d'un système logiciel d'acquisition et de traitement de données en mode multitâche, appliqué à la caractérisation thermophysique des matériaux" ; Rapport de DES, Université de Bordeaux I (1995)
- [3] **R.L. Parker, J.R. Manning:** "Application of pulse-echo ultrasonics to locate the solid/liquid interface during solidification and melting"; J.Crys.Growth 79 (1986) 341
- [4] **J.N. Carter, A. Lam, D.M. Schleich:** "Ultrasonic time-of-flight monitoring of the position of the solid/liquid interface during the Bridgman growth of germanium"; Rev.Sci.Instrum. 63 (6) (1992) 3472

CHAPITRE III

Modélisation des transferts thermiques et de la croissance dans le four HEM ; application à la croissance du germanium

Introduction

III.1. Position du problème (modèle physique)

III.2. Résultats de la simulation numérique -

Comparaison avec l'expérimentation en HEM

III.3. Croissance de lingots monocristallins de germanium

Conclusion

Nomenclature

Introduction

Jusqu'à présent et encore à l'heure actuelle, l'obtention de matériaux de qualité était le fait d'expérimentations longues, et par conséquent coûteuses, et souvent le résultat escompté n'était obtenu qu'après avoir apporté de nombreuses améliorations aux techniques de cristallogénèse.

Le développement des méthodes numériques peut contribuer à accélérer l'évolution des performances des techniques de cristallogénèse, en permettant un accès plus rapide aux conditions optimales de croissance (ce qui limite les essais) ou en proposant des modifications de configuration de croissance pour rendre plus efficaces les échanges thermiques.

Ainsi, pour satisfaire à la demande croissante de cristaux toujours plus gros et d'une qualité toujours supérieure, l'utilisation d'une modélisation se trouve justifiée puisqu'elle donne une information rapide, à condition bien sûr que les phénomènes physiques soient clairement identifiés et les caractéristiques thermophysiques des matériaux parfaitement connues.

A ce jour, la modélisation est essentiellement mécanicienne, c'est-à-dire qu'elle vise à déterminer les champs de température, de vitesse dans les phases fluides, éventuellement le champ de contraintes dans le matériau en croissance. Une recherche plus poussée pourra, un jour peut-être, intégrer aussi des données structurales et surfaciques afin de prédire l'orientation du cristal, ...

Plus limité, notre objectif est de se doter d'un outil numérique permettant de prédire, à partir des caractéristiques de l'environnement thermique du creuset et de celles des matériaux contenus dans le creuset, la cartographie de température en tout point du creuset et à tout instant du processus de solidification.

III.1. POSITION DU PROBLEME (modèle physique)

La simulation numérique d'un phénomène physique passe par la résolution, à l'aide de méthodes numériques, des équations gouvernant le phénomène, en fonction des conditions appliquées aux limites du domaine physique. La première étape consiste donc en la modélisation physique du dispositif de croissance et du changement d'état.

III.1.1. Les modes de transferts, le changement de phase

Nous allons ici rappeler quelques généralités [1] en les plaçant dans le contexte de la solidification.

III.1.1.1. Les modes de transferts

La conduction

Ce mode de transfert résulte de l'échange direct d'énergie thermique d'une particule avec les particules voisines ; il tend à une distribution homogène de la température par diffusion dans un matériau massif (solide ou liquide). La loi de Fourier régit ce phénomène :

$$\vec{q}_{\text{cond.}} = -k \vec{\nabla}T \quad (1)$$

où \vec{q} est la densité de flux et k la conductivité thermique.

La conduction est le seul mode de transfert intervenant au sein des milieux solides opaques.

La convection

La convection est un mode de transfert de chaleur qui se produit uniquement au sein des milieux fluides et apparaît lorsque les particules du fluide se déplacent sous l'action de forces extérieures (gradient de pression, ...) ou de forces de volume (gravité, magnétique). Suivant l'origine du mouvement permettant les transferts d'énergie, on distingue la convection naturelle (ou libre), forcée et mixte. Dans le cas de la convection libre, ce sont les différences de masse volumique entre les parties chaude et froide du fluide qui sont à l'origine de son mouvement (poussée d'Archimède). Le flux de convection est le produit de la chaleur sensible par la vitesse locale du fluide (V)

$$\vec{q}_{\text{conv.}} = (\rho c_p) \vec{V} \cdot \vec{T} \quad (2)$$

où \vec{q} est la densité de flux, ρ la densité et c_p la capacité calorifique.

Le rayonnement

Le rayonnement thermique, émis sous forme d'ondes électromagnétiques par la matière du fait de sa température, représente la seule possibilité d'échange thermique entre des corps distants, placés dans le vide. Il peut se produire dans tout milieu suffisamment transparent pour les radiations électromagnétiques.

Si le milieu traversé est transparent (vide, H₂, O₂, N₂, air pur et sec), il s'agira d'un rayonnement entre surfaces S. Le flux échangé Φ est alors uniquement fonction des températures respectives des parois, des propriétés radiatives (émissivité ε) et des orientations relatives des surfaces élémentaires (facteur de forme F). Son expression est du type :

$$\Phi_{ij} = S_i F_{ij} \sigma (\varepsilon_i T_i^4 - \varepsilon_j T_j^4) \quad (3)$$

où σ est la constante de Stefan-Boltzmann.

Si le milieu traversé est semi-transparent (verre, CO₂, H₂O vapeur, NH₃, milieux dispersés, bains métalliques fondus, fluorine CaF₂, ...), le rayonnement émis par la surface peut être modifié en direction (par réflexion, dispersion) et en longueur d'onde (absorption-émission) lors du passage dans le matériau. La caractérisation de ce rayonnement volumique est alors très délicate et son formalisme lourd.

Un système fait généralement intervenir une combinaison des différents modes de transfert ; son étude nécessite alors la détermination des phénomènes prépondérants.

III.1.1.2. Le changement de phase

Le processus de fusion fait intervenir la chaleur latente de fusion L qui correspond à l'énergie qu'il faut fournir au solide cristallin à la température de fusion pour qu'il se transforme en un liquide à la même température. L'évolution du front de fusion est donc déterminée non seulement par la diffusion dans chacune des phases, mais aussi par la chaleur latente.

Le cas de la fusion franche auquel nous nous limiterons introduit une forte discontinuité sous la forme d'un saut discret d'enthalpie à la transition de phase.

La relation de Stefan traduit le changement de phase en exprimant la proportionnalité entre le bilan du flux thermique en un point X de l'interface et le déplacement de l'interface dans sa direction normale (figure III.1.). Cette relation s'écrit :

$$k_s \vec{\nabla} T \cdot \vec{n} - k_L \vec{\nabla} T \cdot \vec{n} = \rho L \vec{V} \cdot \vec{n} \quad (4)$$

où $\vec{\nabla} T$ est le gradient thermique au point X(t) de l'interface

\vec{n} est la normale à l'interface au point X(t)

\vec{V} est le vecteur de déplacement de l'interface.

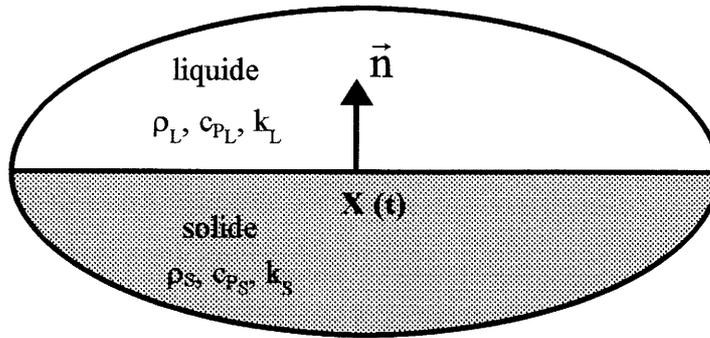


Figure III.1. : Interface solide-liquide

III.1.2. Formulation simplifiée du problème

III.1.2.1. Limitation du domaine d'étude

Une modélisation idéale tiendrait compte de tous les échanges thermiques se produisant dans le domaine constitué par l'enceinte de croissance (qui comprend l'élément chauffant, le creuset contenant le matériau, l'échangeur thermique et l'enceinte elle-même). En effet, les conditions limites sont bien déterminées pour l'élément chauffant où une température uniforme ou variable selon son axe peut être admise. De même, le caractère radiatif du couvercle, qui joue le rôle de "réflecteur", peut être bien rendu, à condition de connaître l'émissivité de la paroi.

Au niveau de l'échangeur thermique, ce domaine d'étude permettrait de considérer la température de l'hélium à l'entrée de l'échangeur, bien contrôlée par rapport à celle au sommet de l'échangeur pour laquelle de nombreux phénomènes entrent en jeu (chauffage radiatif, échange entre le fluide caloporteur entrant et sortant, ...).

La modélisation de ce domaine peut être entreprise dans le cas où l'on souhaite étudier un four dans son ensemble, les phénomènes à une échelle plus fine (convection, avancée de l'interface...) étant alors généralement négligés [2].

La recherche de la forme et de la dynamique du front de fusion que nous voulons poursuivre nécessite un domaine d'étude plus restreint, à l'échelle du phénomène étudié ; celui que nous considérons dans cette étude se limite à la frontière extérieure du creuset et à la frontière supérieure du matériau. Les interactions creuset-four et creuset-échangeur sont appréhendées à travers les conditions aux limites plus ou moins idéalisées.

III.1.2.2. Echanges thermiques au sein du domaine d'étude

La convection thermique dans le matériau fondu est négligée ; deux facteurs permettent de justifier cette hypothèse :

- le gradient de température, parce qu'il est vertical ascendant, conduit à une configuration dite stabilisante,
- le nombre de Rayleigh thermique est "faible". Ce nombre sans dimension dont

l'expression est :

$$Ra = \frac{g \beta_T \Delta T H^3}{\nu \alpha_T}$$

permet d'estimer a priori l'importance des effets convectifs naturels, si la géométrie du domaine (hauteur caractéristique H), les caractéristiques thermophysiques (le coefficient de dilatation thermique β , la viscosité cinématique ν , la diffusivité thermique α_T , l'accélération de la pesanteur g) et les contraintes thermiques (l'écart de température ΔT) sont connues.

On admet généralement que l'effet de la convection naturelle est négligeable pour les valeurs de Rayleigh de l'ordre de 1000 ou inférieures. Au delà, son influence doit être prise en compte.

Pour le germanium, matériau que nous utiliserons comme exemple tout au long de notre travail, la valeur extrême est : $Ra = 1,3 \cdot 10^9 H^3$; or H est de l'ordre du centimètre, donc $Ra \approx 1300$, ce qui valide l'hypothèse, d'autant que la valeur du nombre de Prandtl (rapport de la viscosité cinématique sur la masse volumique) est faible pour le germanium ($Pr = 0,007$).

La température généralement élevée de la fusion implique, dans le four de croissance, des échanges radiatifs importants. Cependant, au niveau du domaine d'étude (creuset et matériau solide et liquide), le rayonnement peut être considéré comme négligeable pour des creusets opaques et des matériaux conducteurs électroniques. Il n'en serait pas de même dans le cas de creuset en quartz et de matériaux transparents tels que la fluorine, où le rayonnement jouerait un rôle important.

En adoptant une conductivité équivalente "radiative", le rayonnement sera malgré tout partiellement pris en compte dans le système.

Par conséquent, les hypothèses simplificatrices pour la modélisation de l'ensemble creuset-matériau conduisent à un système où seul le transfert par conduction est considéré.

Néanmoins, les propriétés thermiques différentes des matériaux mis en jeu sont prises en compte.

On peut donc écrire le bilan énergétique résultant des transferts purement diffusifs dans l'ensemble du domaine sous la forme :

$$\underbrace{(\rho c)_{(x)} \frac{\partial T}{\partial t}}_{\text{Variation de la chaleur spécifique}} = \underbrace{\vec{\nabla} \{k_{(x)} \vec{\nabla} T\}}_{\text{Transfert conductif}} \quad (5)$$

III.1.2.3. Conditions aux limites du domaine d'étude

i) Le creuset est chauffé par rayonnement, dans un milieu transparent (l'entrefer est constitué soit de vide, soit de gaz tel que O₂, N₂ ou l'air).

L'absence d'écran permet de simplifier l'expression du flux radiatif à la paroi du creuset :

$$q_{\text{rad}} = S_1 F_{12} \sigma (T_P^4 - T_f^4) \quad (6)$$

où T_p est la température de la paroi

et T_f est la température du four (résistance).

Si on admet que :

- les émissivités de la résistance et du creuset sont proches de 1,
- la température de l'élément résistif est uniforme,
- l'écart de température entre T_f et T_p est modéré (typiquement T_f - T_p < 100 °C),

on peut linéariser l'expression du flux radiatif (6) :

$$q_{\text{rad}} = 4\sigma \bar{T}^3 (T_P - T_f) \quad \text{où } \bar{T} = \frac{T_f + T_P}{2} \quad (7)$$

Le flux radiatif prend alors une forme identique à celle du flux convectif à une paroi :

$$q_{\text{rad}} = h(T_P - T_f) \quad (8)$$

le coefficient d'échange pariétal étant alors défini par : $h(T) = 4\sigma \bar{T}^3$.

ii) La face supérieure du domaine est aussi chauffée par rayonnement, mais de manière indirecte puisqu'elle n'est pas en vis-à-vis de la résistance. En effet, le rayonnement émis par la

résistance peut atteindre cette face par réflexion, ou à partir du couvercle qui produit des radiations en rapport avec la température d'équilibre.

Le flux radiatif ne peut se simplifier sous forme de flux convectif comme dans le cas des échanges aux parois latérales, notamment du fait des facteurs de forme compliqués (de par la géométrie) et de la température inhomogène du couvercle.

Néanmoins, en l'absence d'informations, nous adoptons une écriture identique à (8), en affectant arbitrairement au coefficient d'échange radiatif h une valeur plus faible que celle prise pour les parois latérales.

iii) La partie inférieure du creuset est constituée de deux zones subissant des échanges différents :

- une zone en contact direct avec l'échangeur thermique. La condition limite adoptée ici est de type conductif : le coefficient d'échange tient compte de la résistance thermique de contact existant entre l'échangeur thermique et le creuset.

- une zone qui n'est pas en contact avec l'échangeur. On peut adopter soit une condition extrême d'adiabaticité (correcte si l'échangeur est isolé radiativement) soit une condition de Neuman (condition en flux) avec un coefficient d'échange estimé arbitrairement. Le domaine d'étude et les conditions limites se schématisent suivant la figure III.2..

III.1.2.4. Problème particulier de la diffusion avec changement de phase

La modélisation d'un problème de diffusion pure est très simple à mettre en place, quelle que soit la méthode de discrétisation utilisée (éléments finis, volumes finis ...).

Par contre, y rajouter le problème de changement de phase complique considérablement sa résolution ; la difficulté vient de la position et de la forme a priori inconnues de la frontière liquide-solide à un instant donné. Ce problème à frontière libre est communément appelé problème de Stefan. De nombreuses techniques, plus ou moins complexes et rigoureuses, ont été proposées pour le résoudre.

Dans les méthodes numériques existantes, deux approches fondamentalement différentes se distinguent selon que l'on représente le domaine étudié par un maillage fixe ou par un maillage adaptatif.

Le principe des méthodes à maillage adaptatif est de générer un maillage déformable (généralement par éléments finis) qui s'adapte à l'évolution du front de fusion

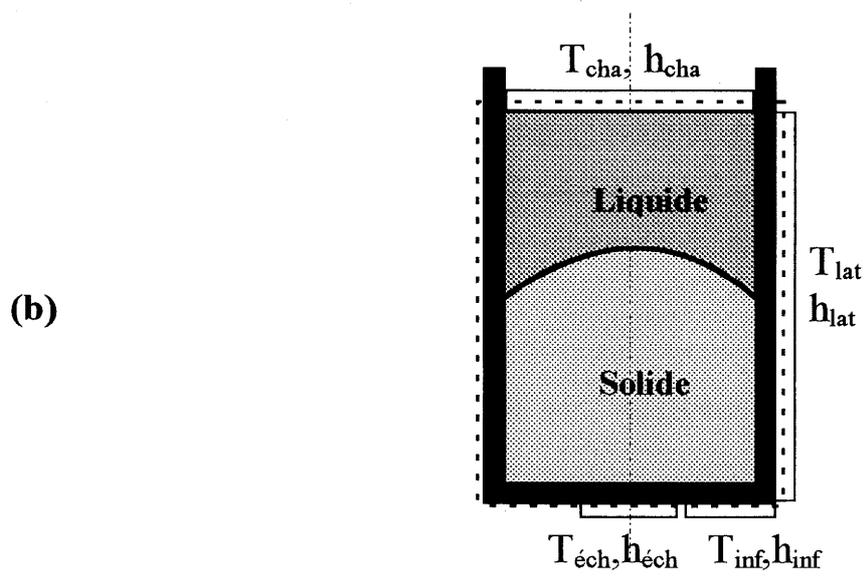
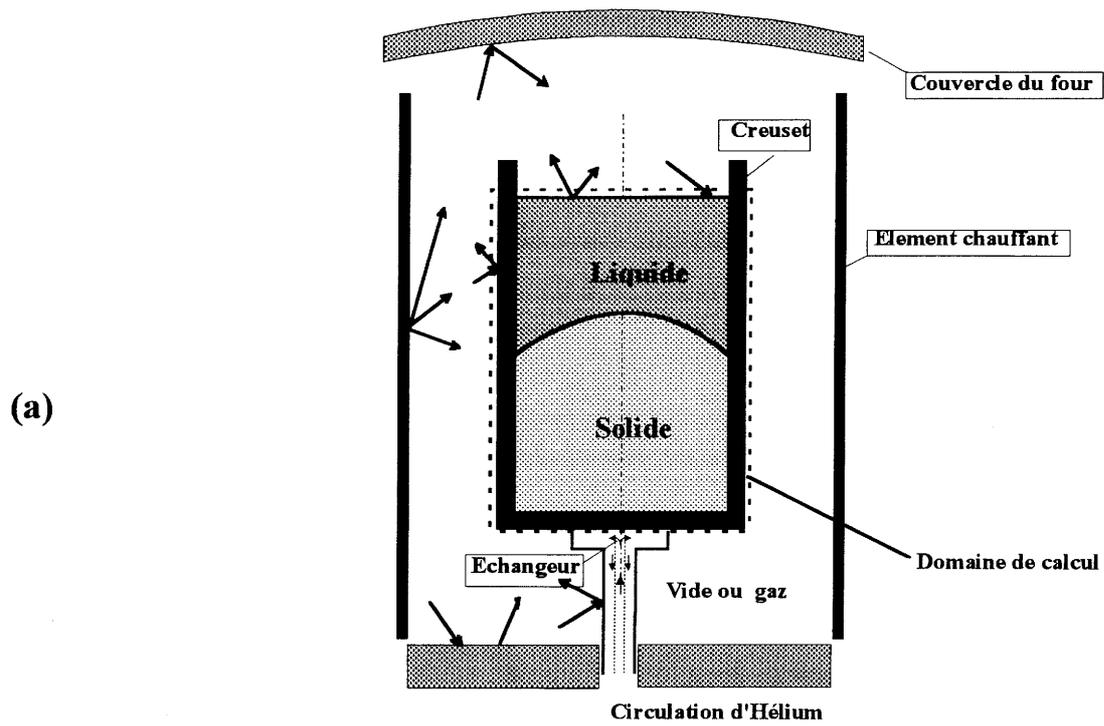


Figure III.2.: Schématisation géométrique du domaine de modélisation (a) et définition des conditions aux limites (b)

Dans les méthodes à maillage fixe, il convient de distinguer trois méthodes :

- les méthodes à suivi de front :

L. Clavier a développé une méthode originale de type suivi de front à l'occasion d'une thèse [3] conduite au MASTER en collaboration avec le L.C.S.. L'estimation de la position du front se fait d'après sa position précédente et la relation de continuité des flux à l'interface est utilisée.

- les méthodes enthalpiques :

dans ces méthodes, moins précises, l'énergie de changement de phase est prise en compte dans l'équation de transfert. La valeur de la température nodale est alors déduite du calcul du champ enthalpique.

- les méthodes à terme de source :

il s'agit ici d'incorporer le terme de changement d'état au front sous la forme d'un terme source dans l'équation de conservation de l'énergie. Une méthode à terme-source proposée par Voller a été reprise par le MASTER [4] ; elle se révèle d'une utilisation pratique plus simple que celle de Clavier mais moins précise.

III.2. RESULTATS DE LA SIMULATION NUMERIQUE — COMPARAISON AVEC L'EXPERIMENTATION EN HEM

III.2.1. Méthodologie numérique

La technique des volumes finis, particulièrement adaptée aux géométries simples, est adoptée pour la résolution numérique de l'équation de l'énergie (5).

Le domaine d'étude est considéré bidimensionnel.

III.2.1.1. Le maillage

Le domaine de calcul est découpé en cellules élémentaires rectangulaires, centrées sur un noeud référencé (i, j) du maillage (figure III.3.). Les équations sont résolues en chaque noeud du maillage. Le bilan énergétique dans un volume traduit le fait que la somme des flux traversant les faces du volume de contrôle est égale à l'énergie produite ou accumulée dans ce même volume. Ce bilan discret devient mathématiquement équivalent à l'équation de l'énergie si les dimensions du volume sont infiniment petites.

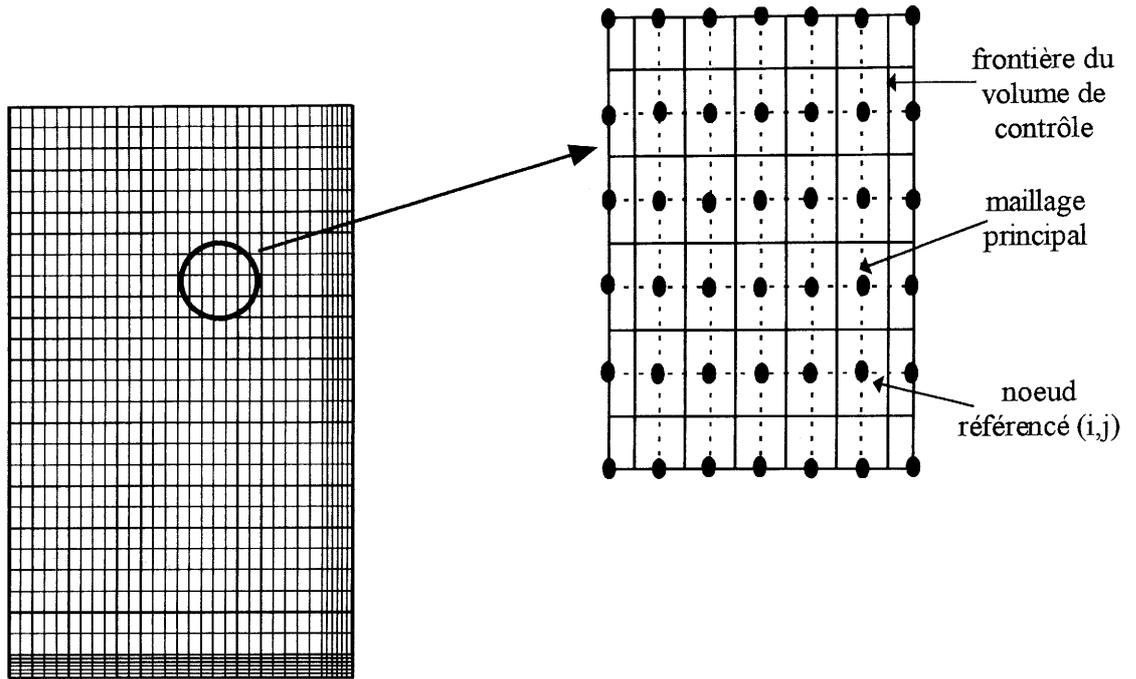


Figure III.3.: Représentation du maillage dans le creuset (considéré axisymétrique)

III.2.1.2. Résolution dans le cas de transfert purement diffusif

Considérons par exemple le flux de chaleur sur la face droite du volume de contrôle référencé (i, j) . Son expression théorique est donnée par l'équation (1). La discrétisation au premier ordre donne :

- pour le flux conductif (discrétisation spatiale) :

$$\phi_{i+1/2} = -k_{i+1/2} \frac{T_{i+1,j} - T_{i,j}}{\Delta x_{i+1/2}} \quad (9)$$

- et pour le terme d'accumulation (discrétisation temporelle)

$$(\rho c) \frac{\partial T}{\partial t} = (\rho c)_{i,j} \frac{(T_{i,j})^{t+\Delta t} - (T_{i,j})^t}{\Delta t} \quad (10)$$

L'écriture des bilans pour l'ensemble des noeuds du calcul conduit à un système linéaire de type :

$$\left(a_{i,j} T_{i-1,j} + b_{i,j} T_{i,j} + c_{i,j} T_{i+1,j} + a'_{i,j} T_{i,j-1} + c'_{i,j} T_{i,j+1} \right)^{t+\Delta t} = \left(d_{i,j} T_{i,j} \right)^t \quad (11)$$

La détermination des températures consiste alors en une opération d'inversion de la matrice pour laquelle il existe de nombreuses méthodes classiques de résolution.

III.2.1.3. Résolution dans le cas du changement de phase

La méthodologie est similaire à la précédente. La complication vient de l'introduction d'une forte non-linéarité dans la formulation mathématique au niveau de l'interface, ce qui se traduit par une grande difficulté à obtenir des solutions précises. La résolution de ce problème a été accomplie par deux méthodes différentes : la méthode à suivi de front [3] et la méthode du terme source [4]. La première méthode est très intéressante puisqu'en calculant l'erreur de convergence sur les estimations de position de front et non sur les températures, elle est à la fois précise et très rapide. La méthode à terme source présente l'inconvénient de faire apparaître des plateaux dans la solution, mais elle est simple à mettre en oeuvre et souple, ce qui permet de prendre facilement en compte des conditions aux limites diverses.

Lors de la résolution, on effectue une approximation des dérivées par des différences, c'est-à-dire que, dans une maille, on assimile une courbe à une ligne droite, soit $\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\Delta T}{\Delta t}$.

Dans ces conditions, la précision de la solution dépend du degré de finesse du maillage, notamment lorsque l'on traite des problèmes fortement non-linéaires comme le changement de phase.

Il s'agit alors de trouver un compromis correct entre nombre de points nécessaires à une bonne représentation des phénomènes et temps de calcul.

Ici, un maillage de 32 points dans chaque direction, avec quatre points dans l'épaisseur du creuset, est utilisé. Notons que des essais réalisés avec un maillage deux fois plus fin n'apportaient pas de modifications significatives des températures.

III.2.2. Résultats en diffusion pure

Pour pouvoir suivre avec précision le phénomène de solidification, il faut être capable de prendre en compte la géométrie du domaine et les échanges thermiques mis en jeu. Un certain nombre de simplifications ont été adoptées (cf III.1.2.), il s'agit donc de vérifier dans un premier temps ces hypothèses relatives aux conditions limites avant de traiter le changement de phase lui-même.

Nous disposons d'un code numérique qui permet de déterminer, pour une géométrie et des conditions données, la cartographie de températures, en régime stationnaire. Cette modélisation, bien qu'incomplète vis-à-vis du problème posé, fournit des informations sur l'effet des propriétés diffusives des matériaux, comme le montre la figure III.4..

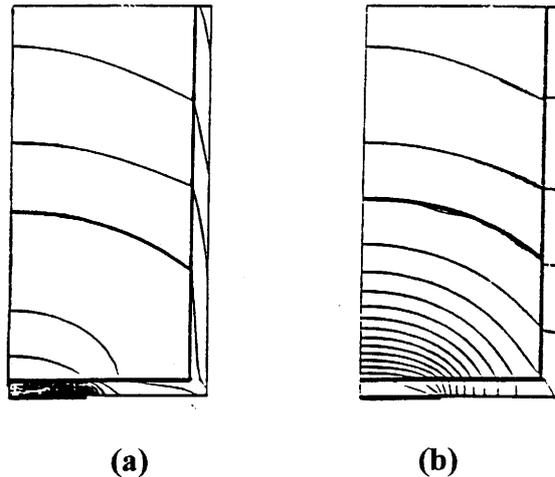


Figure III.4. : Exemple de cartographie thermique en régime stationnaire dans un :
(a) creuset isolant (b) creuset conducteur

La fiabilité du code peut être jugée plus facilement par comparaison avec des profils de température obtenus expérimentalement. Dans cette optique, des essais ont été effectués avec différents types de matériau, tant pour le creuset (alumine ou carbone vitreux) que pour la charge (Inconel, silice), puis confrontés aux mesures expérimentales réalisées pour les mêmes matériaux (cf II.4.).

L'optimisation des valeurs des coefficients d'échange (face inférieure, face supérieure, parois latérales, échangeur), pour des conditions limites déterminées (T_{froid} et T_{four}), conduit à une reproduction satisfaisante des températures en divers points de la charge. Par contre, le même jeu de coefficients d'échange appliqué pour des conditions limites nouvelles (T_{inf} plus froid par exemple) fait diverger les températures issues du code et de l'expérience.

Ces résultats mettent en évidence quelques imperfections des hypothèses initiales, en particulier :

i) la nécessité de tenir compte des évolutions des caractéristiques physiques avec la température. Une amélioration a consisté en l'introduction dans le code d'une évolution

idéalement linéarisée de la conductivité thermique k ($\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$) avec la température T ($^{\circ}\text{C}$), sous la forme :

$$k(\text{alumine}) = 17,5 - T/80$$

$$k(\text{carb.vitr.}) = 0,5 + T/400$$

ii) la difficulté à modéliser les échanges thermiques. La simplification du chauffage par le haut à un échange radiatif peut être améliorée. De plus, les échanges entre le four et l'échangeur devraient être pris en compte ; en effet, la température de l'hélium dans l'échangeur est "faussée" par un chauffage indésirable par la masse métallique.

Pour illustrer ces résultats, nous avons tracé, à partir de mesures expérimentales et du code de calcul, les isothermes dans un creuset en alumine contenant soit de la silice en poudre, soit de l'Inconel (cf II.4., figures II.17. et II.18.). Une bonne cohérence apparaît lors de la comparaison des champs de température. Déjà correct, cet outil devra être amélioré par une description des flux de chaleur sur les parois du domaine d'étude plus conforme à la réalité.

III.2.3. Simulation du changement d'état

Nous allons maintenant prendre en compte le caractère instationnaire et surtout le phénomène de changement de phase. Avant de considérer un cas pour lequel nous disposons de résultats expérimentaux, nous présentons l'analyse d'un cas académique, c'est-à-dire pour une configuration assez éloignée de notre expérience, mais qui nous permettra de mettre en évidence le rôle respectif des propriétés de diffusion et de chaleur latente des matériaux sur la forme et la vitesse du front.

III.2.3.1. Etude d'un cas académique

Dans ce cas académique, des conditions limites extrêmes, non représentatives de ce qui se passe réellement dans le four HEM, ont été volontairement choisies : les frontières latérale (rayon $r = r_{\text{creuset}}$) et supérieure (hauteur $z = h_{\text{creuset}}$) sont supposées adiabatiques, ce qui signifie en d'autres termes que la température n'y est pas maintenue.

A l'instant initial, l'ensemble du domaine est à la température $T=1$ (en valeur normalisée), supérieure à la température de solidification $T_{\text{solidif}}=0,5$. On porte soudainement la température sur une partie de la face inférieure du creuset ($r < r_{\text{creuset}}/2$) à une valeur inférieure à celle de solidification ($T=0$) et on la maintient pendant l'essai. Les phases

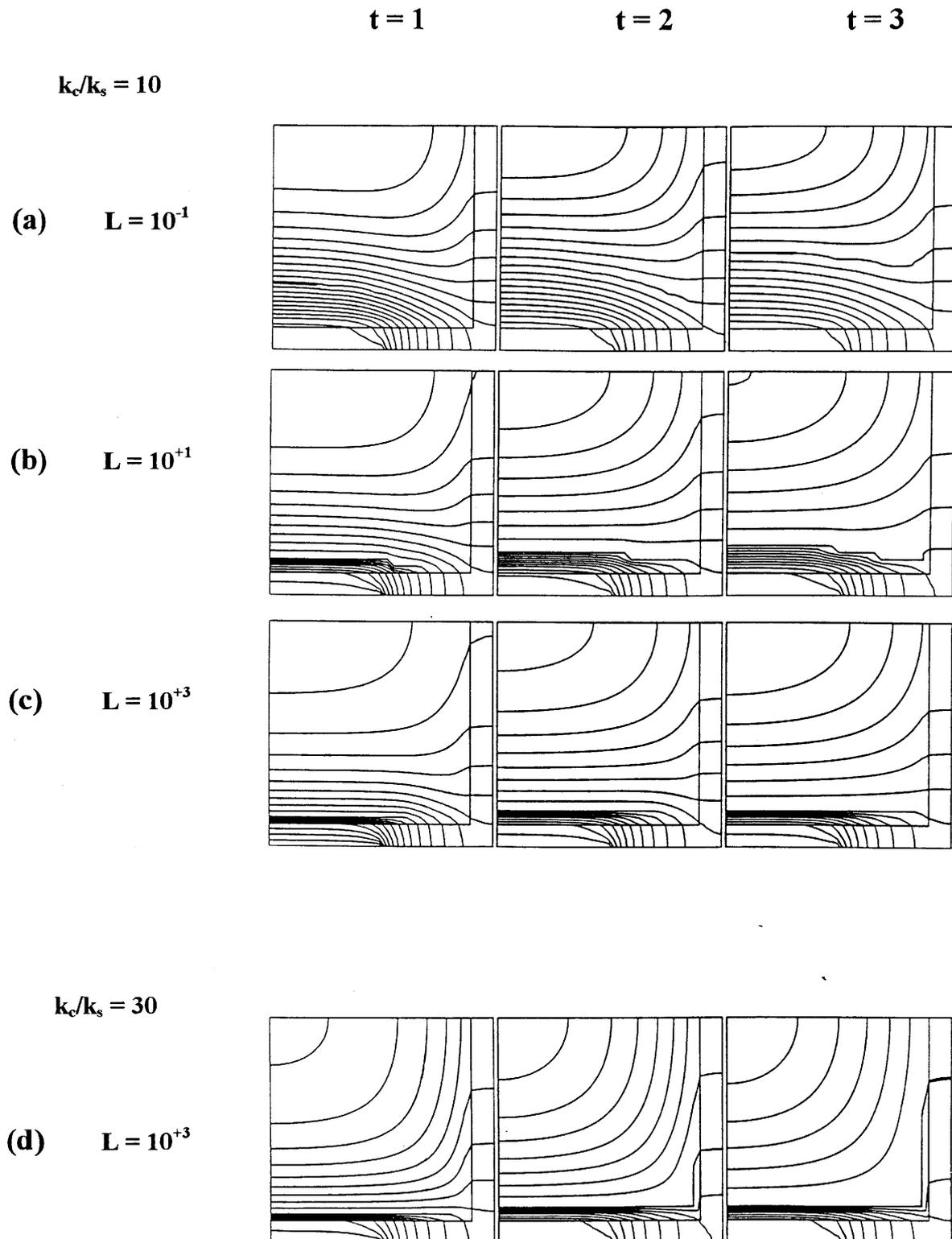


Figure III.5.: Cartographies des isothermes obtenues lors d'un refroidissement brutal de $T = 1$ à $T = 0$ (voir texte), à trois instants différents ($t = 1; 2$ et 3), avec $k_{sol} = k_{liq} = 1$:

- pour trois valeurs de chaleur latente ($k_{creuset} = 10$)
 - (a) $L = 0,1$ (b) $L = 10$ (c) $L = 1000$
- pour $k_{creuset} = 30$ et $L = 1000$ (d)

solide et fluide sont supposées avoir la même conductivité (en valeurs normalisées), $k_{\text{sol}}=k_{\text{liq}}=1$, tandis que le creuset a une conductivité nettement plus forte ($k_{\text{creuset}}=10$), les capacités calorifiques étant par contre identiques. A trois instants différents et pour trois valeurs de la chaleur latente : $L = 0.1, 10$ et 1000 (en valeurs normalisées) les cartographies d'isothermes (figure III.5. (a), (b), et (c) respectivement) peuvent être comparées.

Deux effets de la chaleur latente sont constatés : le premier, évident, est de retarder de manière importante l'avancée du front (du fait de la méthode de résolution, le front correspond à l'isotherme présentant des points anguleux) ; par exemple, au même temps d'observation $t=3$, la position relative du front $z_{\text{solidif}}/h_{\text{creuset}}$ est respectivement de 0.338, 0.132 et 0.006. L'autre effet est lié à la forte conductivité du creuset qui prend rapidement la température imposée par l'échangeur : on assiste à une solidification radiale importante comparable à un effet de refroidissement par les bords. De ce fait, le rayon de courbure du front est faible sur une grande partie du domaine.

Le rôle joué par la conductivité du creuset est encore plus mis en évidence sur la figure III.5.(d) : en adoptant une conductivité du creuset encore plus importante ($k_{\text{creuset}}=30$), une solidification par la face latérale du creuset peut même être provoquée, ce qui évidemment, d'un point de vue cristallogénèse, serait préjudiciable!

III.2.3.2. Etude du cas du germanium

La recherche d'un matériau école, répondant aux hypothèses proposées pour la modélisation physique, nous a conduit à choisir le germanium. Comme tout corps pur, ce matériau présente une fusion franche ; l'interface solide-liquide correspond donc à l'isotherme à la température de fusion. Le germanium est opaque, ce qui permet de négliger les transferts radiatifs internes (cf III.1.2.2.). De plus, les caractéristiques thermophysiques sont bien connues ; elles sont données au tableau III.6., où figurent aussi les caractéristiques du creuset en carbone vitreux (matériau inerte) utilisé.

1) Quelques tests sur la simulation 1-D

Nous nous plaçons sous des conditions de transfert monodimensionnelles. La détermination exacte des fonctions $q(t)$ et $T_{\text{ext}}(t)$ assurant une évolution constante de la vitesse de solidification est complexe. Pour le moment, l'approche est empirique : on se contente de constater la progression de l'interface résultant d'une évolution du flux de chaleur pompée par l'échangeur choisie arbitrairement.

Propriétés		Symboles	
Germanium		Solide	Liquide
Point de fusion	T_f	937 °C	
Chaleur latente	L	482 kJ/kg	
Densité	ρ	T_{amb} : 5323 kg/m ³ T_f : 5260 kg/m ³	T_f : 5510 kg/m ³
Conductivité thermique à T_f	k	14,9 W.m ⁻¹ .K ⁻¹	38,1 W.m ⁻¹ .K ⁻¹
Capacité calorifique à T_f	C	396 J.kg ⁻¹ .K ⁻¹	380 J.kg ⁻¹ .K ⁻¹
Coefficient de dilatation	β_T	6,4.10 ⁻⁶ K ⁻¹	33.10 ⁻⁶ K ⁻¹
Carbone vitreux		Solide	
Densité	ρ	1525 kg/m ³	
Conductivité thermique	k	8 W.m ⁻¹ .K ⁻¹	
Capacité calorifique	C	1800 J.kg ⁻¹ .K ⁻¹	

Tableau III.6.: Caractéristiques thermophysiques du germanium et du carbone vitreux (creuset)

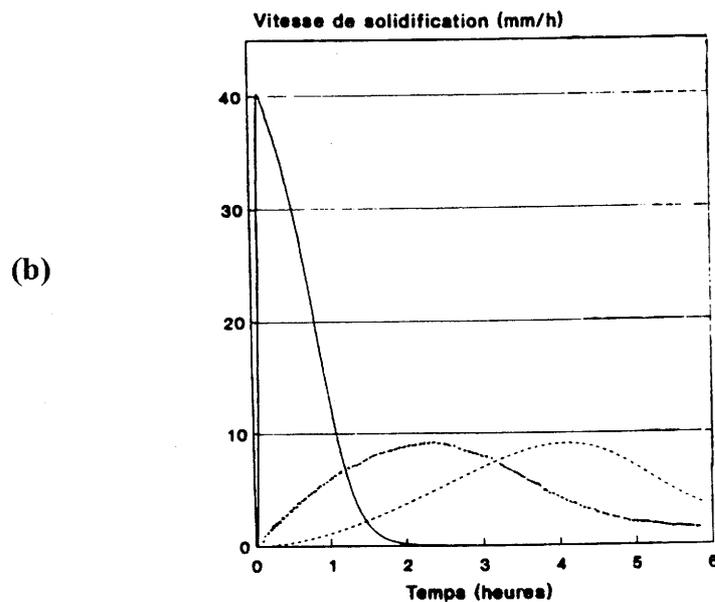
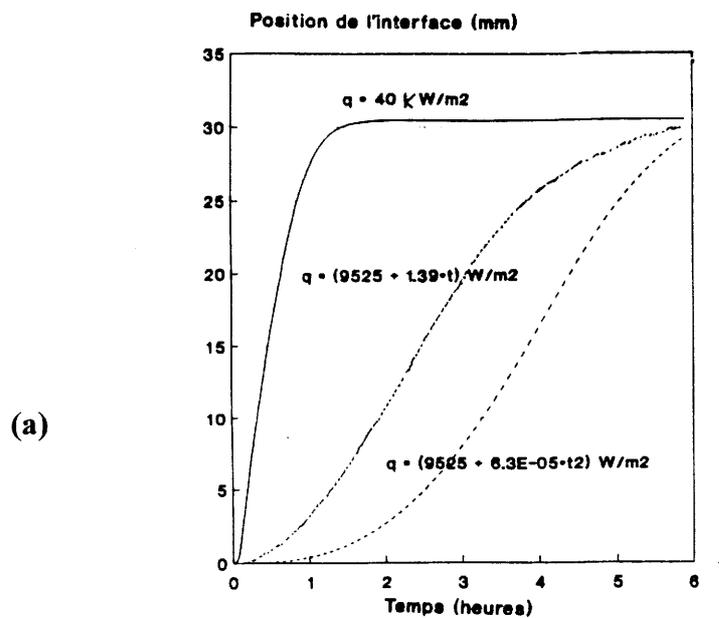


Figure III.7. : Position de l'interface durant la croissance (a) et évolution de sa vitesse (b) pour les trois évolutions du flux prélevé ; $T_{\text{four}} = 947^\circ\text{C}$

— $q(t) = 40 \text{ kW/m}^2$
 $q(t) = (9525 + 1,4 t) \text{ W/m}^2$
 - - - $q(t) = (9525 + 6,3 \cdot 10^{-5} t^2) \text{ W/m}^2$

La figure III.7. représente la progression du front de solidification pour trois évolutions du flux $q(t)$, t étant en secondes :

- (a) - $q(t) = 40 \text{ kW/m}^2$
- (b) - $q(t) = (9525 + 1,4 t) \text{ W/m}^2$
- (c) - $q(t) = (9525 + 6,3 \cdot 10^{-5} t^2) \text{ W/m}^2$

La progression affine du flux donne la vitesse de solidification la plus stable. Déterminer exactement les fonctions $q(t)$ et $T_{\text{ext}}(t)$ assurant une évolution constante de la vitesse de solidification s'avère complexe. L'approche empirique présentée ici conduit à des résultats modestes. A partir d'un code de résolution utilisant les méthodes inverses, il serait possible de donner des solutions satisfaisantes au problème posé.

2) Confrontation simulation/expérience

Simulation 1-D

Une comparaison n'est valable que si les conditions de croissance expérimentales et simulées sont similaires. Pour se rapprocher au mieux des transferts de chaleur supposés monodimensionnels dans la simulation, l'expérience a été réalisée avec le montage favorisant le gradient axial, présenté au paragraphe II.3. (figure II.5.). De plus, nous utilisons, pour la simulation, les conditions limites (c'est-à-dire T_{four} et T_{inf}) mesurées durant l'expérience.

L'expérience de croissance considérée ici (MAN 4) est décrite au III.3.. Elle est réalisée en creuset de carbone vitreux.

L'évolution de la température mesurée sur la paroi inférieure du creuset (par le thermocouple nommé T5 sur la figure II.5.) correspond à la condition limite inférieure T_{inf} . Cette évolution peut être lissée par un polynôme d'ordre 3 :

$$T_{\text{inf}}(t) = 893 - 1,25 \cdot 10^{-3} t + 8,95 \cdot 10^{-8} t^2 - 2,8 \cdot 10^{-12} t^3$$

L'évolution de la température inférieure expérimentale et la courbe lissée utilisée par la simulation sont reproduites figure III.8.. Si la condition limite supérieure T_{sup} est une valeur constante durant toute la solidification ($T_{\text{sup}} = T_{\text{four}} = 954^\circ\text{C}$), c'est-à-dire que $h_{\text{sup}} \rightarrow \infty$, la simulation donne une évolution de la position de l'interface toujours plus lente que celle mesurée durant la croissance par l'intermédiaire d'un "palpeur" plongé à intervalles réguliers dans le liquide (cf figure III.9.). Par contre, si l'on fait intervenir un coefficient d'échange h_{sup} dans la condition limite supérieure, on obtient, pour, par exemple, $h_{\text{sup}} = h_{\text{latér}} = 300$, une évolution très proche de celle mesurée expérimentalement (figure III.9.). Une divergence

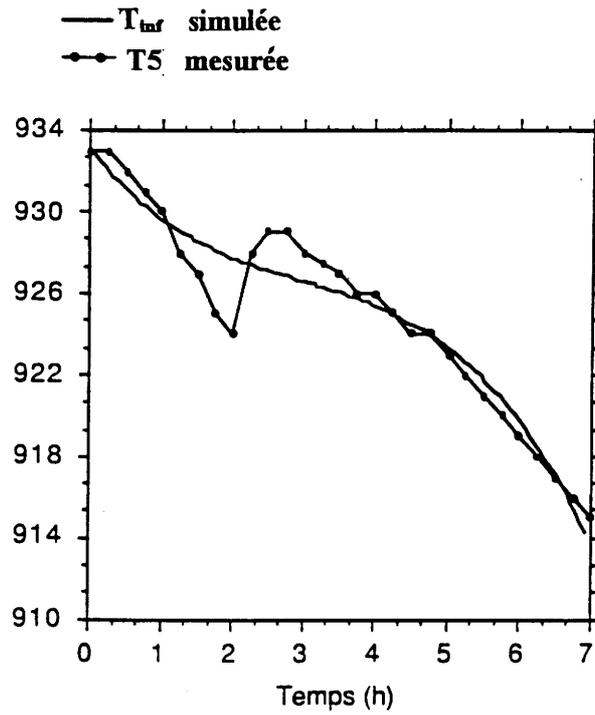


Figure III.8.: Evolution expérimentale et courbe lissée de la température de la paroi inférieure extérieure du creuset ($T_{inf} = T5$) durant la solidification.

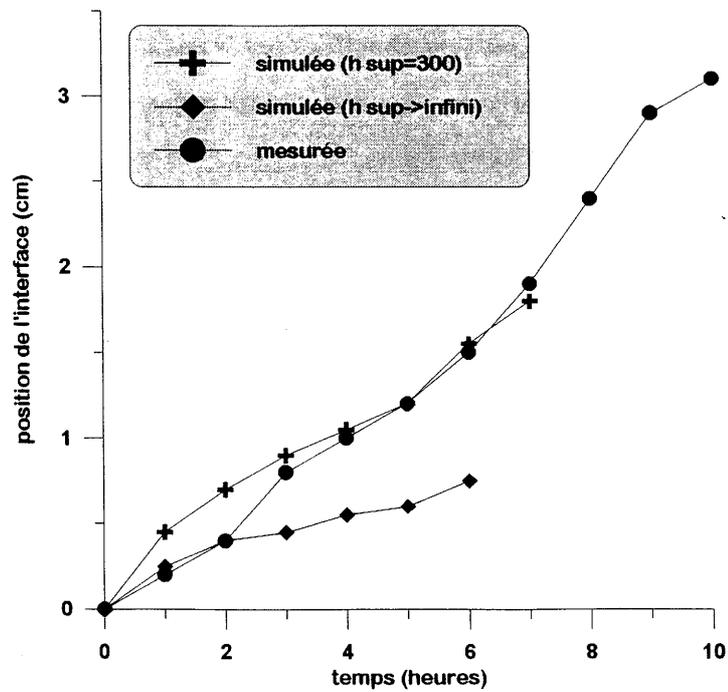


Figure III.9.: Evolution de l'interface solide-liquide mesurée expérimentalement et simulée .

apparaît autour de deux heures entre ces deux courbes ; elle peut provenir de l'accident sur la courbe expérimentale de $T_{inf} = f(t)$, accident qui n'est pas reproduit dans la courbe lissée utilisée pour la simulation.

Simulation 2-D

A la suite du travail réalisé en 1-D, la programmation d'une version bidimensionnelle est en cours, ce qui permet de prendre en compte les transferts de chaleur bidimensionnels tels que les échanges radiaux. Ainsi, non seulement la position de l'interface solide-liquide, mais aussi sa forme peuvent être connues à tout moment de la croissance.

Les conditions limites utilisées ici sont :

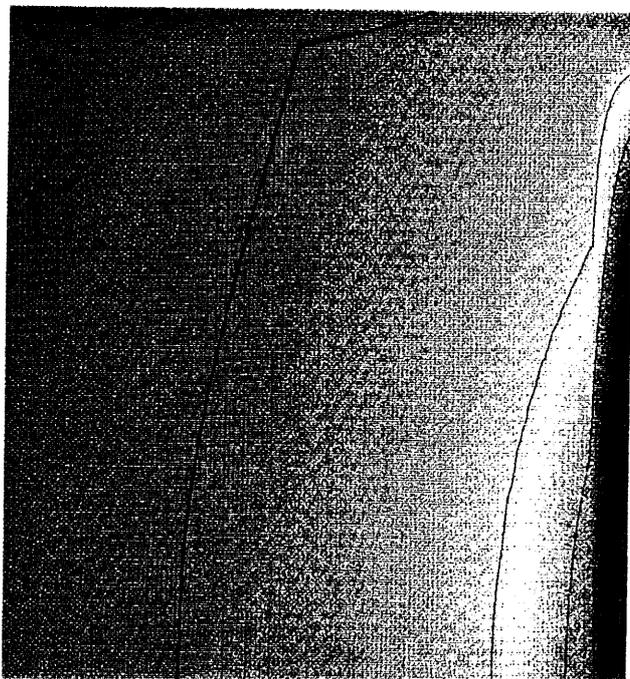
- T_{inf} : son évolution est identique à celle utilisée pour la simulation 1-D (polynôme d'ordre 3) ;
- T_3 : constante ;
- T_{sup} (température à la surface du germanium) : aucune donnée expérimentale n'existant, cette température est appréhendée à travers un coefficient d'échange compris entre 0 et 1. La valeur de ce coefficient est à déterminer ;
- le gradient radial et son évolution sont déterminés à partir des mesures de T_4 et T_5 expérimentales ;
- les parois latérales ne sont plus considérées adiabatiques (comme dans la simulation 1-D), mais sont chauffées par la résistance en vis-à-vis, via l'isolant.

NB : la nomenclature des différentes températures correspond à celle de la figure II.5..

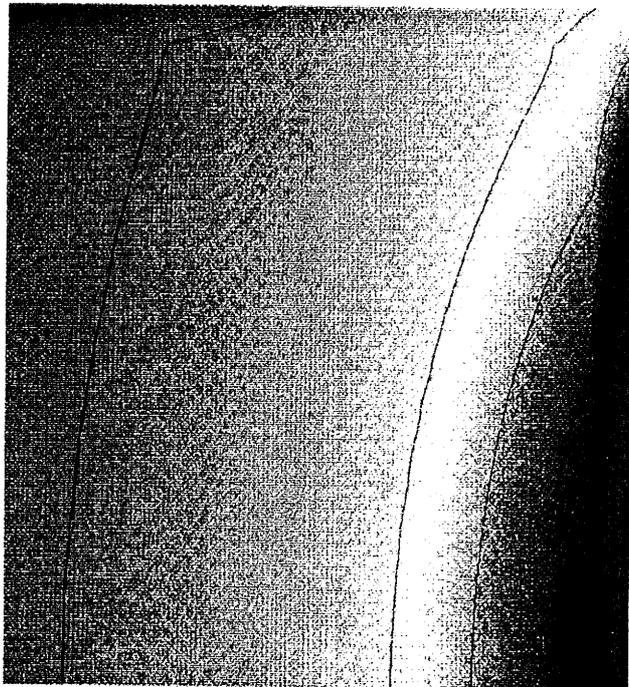
Une illustration des possibilités de ce code 2-D est présentée à la figure III.10., où sont représentés les cartes des isothermes et le front de fusion simulés, à trois instants de la croissance ($t= 1,33$; $3,33$ et $5,33$ heures), $t=0$ correspondant au début de la solidification.

Obtenue à partir de ces cartographies successives, la figure III.11. (a) montre l'évolution de la forme de l'interface solide-liquide durant la croissance. L'interface présente une forme convexe, la convexité diminuant au fur et à mesure de la progression de l'interface. De plus, une légère inversion de la courbure de l'interface apparaît près du creuset ; celle-ci s'explique par le refroidissement qui se produit sur le bord du matériau par le creuset refroidi.

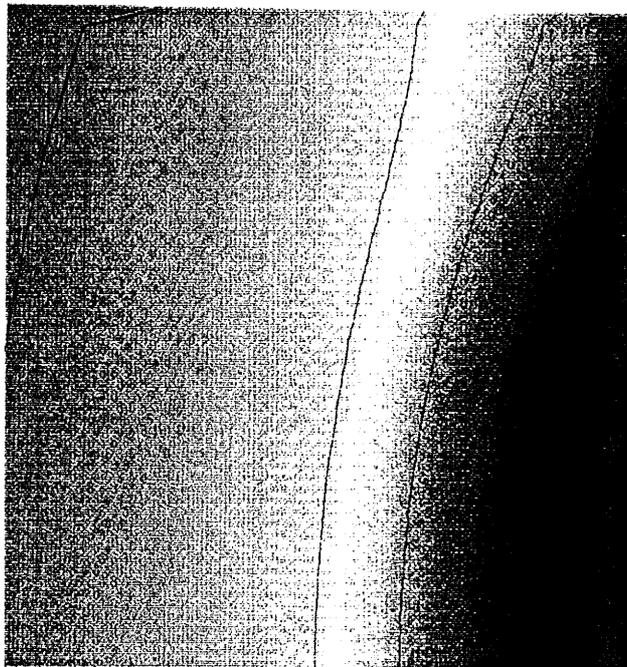
La figure III.11.(b) donne, pour trois coefficients d'échange supérieur différents, l'évolution dans le temps du centre de l'interface. Un coefficient de 0,5 donne une évolution très proche de celle mesurée expérimentalement. On peut remarquer qu'un fort échange



t = 1,33 h



t = 3,33 h



t = 5,33 h

Figure III.10. : Cartographie des températures et interface solide-liquide, dans le germanium contenu dans un creuset en carbone vitreux, à trois instants de la croissance : t = 1,33 ; 3,33 et 5,33 heures (t = 0 au début de la solidification). L'écart entre chaque isotherme représentée est de 5°C, l'isotherme tracée en rouge correspond au front de fusion (T = 937°C).

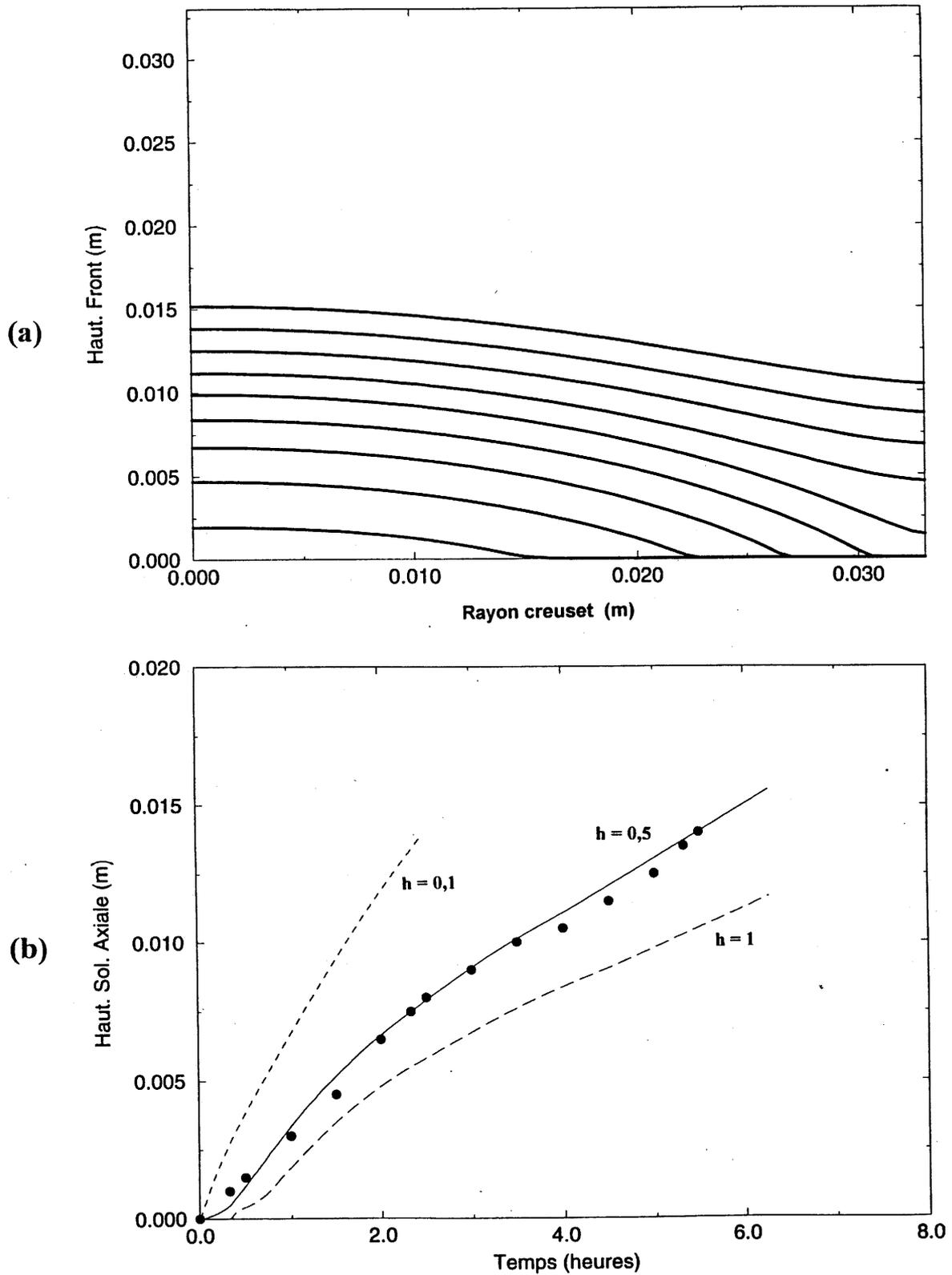


Figure III.11. : Résultats de la simulation 2-D d'une croissance de germanium
 (a) Evolution de l'interface solide-liquide (où $T = 937^{\circ}\text{C}$) ; une interface est représentée toutes les 0,66 heure.
 (b) Evolution dans le temps du point de l'interface dans l'axe du creuset, pour trois valeurs du coefficient d'échange supérieur $h = 0,1 - 0,5$ et 1 ; les points expérimentaux (de MAN 4) sont représentés par ● .

supérieur ($h=1$) a pour effet de ralentir la vitesse de croissance ; dans ce cas, le liquide plus chaud (par rapport aux cas où $h= 0,1$ ou $0,5$) nécessite un refroidissement plus important pour atteindre la température de solidification, d'où une perte de la capacité de l'échangeur à "pomper" la chaleur correspondant à la chaleur latente de solidification.

La détermination des conditions aux limites pour obtenir une interface plane s'avère ici difficile. Une recherche visant à améliorer la thermique du four est en cours. En particulier, la combinaison de la méthode HEM, qui donne une interface convexe, et de la méthode Bridgman, qui présente une interface concave, est envisagée. Le refroidissement par l'échangeur thermique est alors assisté par un gradient thermique le long de la paroi latérale du creuset. Les premiers essais réalisés dans cette configuration montrent qu'un aplanissement de l'interface solide-liquide peut être obtenu.

III.2.4. Implantation dans un outil interactif calcul-graphique

On a vu que la cinétique du front et sa forme dépendaient fortement de nombreux paramètres pas toujours parfaitement connus : la reproduction d'un essai réel nécessite donc la conduite de nombreux calculs successifs. Classiquement, on fournit un fichier de données figées avec lequel le calcul est exécuté et à l'issue de celui-ci on observe les champs de température résultants. Cette procédure séquentielle est longue et peu pratique, c'est pourquoi a été imaginé au MASTER le principe d'un outil numérique où entrée et sortie des données d'une part et calcul d'autre part interagissent en quasi-temps réel (logiciel "AQUILON"). De manière pratique pour le problème qui nous concerne, cela consiste à pouvoir modifier, en cours de calcul, principalement les caractéristiques des matériaux et surtout les conditions limites (températures de l'échangeur et du résistor) et d'observer sur l'écran les cartographies de température, ainsi que les profils instantanés de température selon le rayon ou la direction axiale.

L'outil numérique devient alors une aide à l'optimisation d'une technique de croissance puisqu'il permet, pour un couple matériau-creuset donné, de trouver les meilleures conditions, soit un front quasi-plan progressant à une vitesse constante : on commande à l'écran les "potentiomètres de régulation" comme on le ferait sur une baie de commande réelle, avec la possibilité de revenir en arrière et surtout avec un temps de réponse beaucoup plus court.

Il existe des versions générales académiques orientées "Mécanique des Fluides" (écoulements autour de profils, convection dans des cavités, ...) et des versions finalisées industrielles (Turbo-AQUILON pour TURBOMECA, MoTher-AQUILON pour ELF Aquitaine Production), la version "Thermique avec Changement de Phase" dans la configuration HEM étant en phase de développement. Pour l'instant, l'utilisateur se donne un fichier où sont consignés les historiques de température d'échangeur et de la résistance que l'on souhaite tester. La modification des caractéristiques par voie interactive n'est pas encore activée mais ceci n'est pas un problème dans la mesure où cette fonctionnalité est déjà réalisée dans les versions de base. Signalons que l'exécution du logiciel AQUILON dans des conditions de confort demande un matériel de calcul de type station de travail Hewlett-Packard de puissance moyenne.

Conclusion

Nous disposons à l'heure actuelle d'un outil de simulation numérique permettant de prédire le champ de température dans un domaine incluant le creuset et sa charge pour différentes propriétés des matériaux constitutifs et conditions de refroidissement-chauffage, dans l'hypothèse d'un transfert diffusif. La comparaison des résultats de la modélisation avec ceux de l'expérimentation en conduction pure est relativement satisfaisante, mais elle a fait apparaître la nécessité de connaître la conductivité des matériaux avec précision et particulièrement de tenir compte de la variation de cette caractéristique avec la température. La prédiction, par une simulation numérique, de la position de l'interface lors de l'étude de la solidification d'un matériau-école (le germanium) est également satisfaisante ; une amélioration consisterait, entre autres, en une modélisation des échanges thermiques plus proche de la réalité.

III.3. CROISSANCE DE LINGOTS MONOCRISTALLINS DE GERMANIUM

L'objectif principal de la croissance de lingots de germanium était d'obtenir des données expérimentales, tant thermiques que sur la progression et la forme de l'interface solide-liquide, dans le but de tester la fiabilité du code numérique décrit auparavant.

Nous nous sommes également attaché à mieux cerner les paramètres "expérimentaux" liés à une croissance lors de la présence d'un germe, tels que la surchauffe du four pour provoquer la fusion, l'inertie thermique du système, l'évolution des conditions limites à appliquer, ...

Ce paragraphe est donc consacré à la description du processus opératoire pour obtenir un lingot monocristallin de germanium ; nous présenterons ensuite quelques caractérisations physico-chimiques des lingots. Toutefois, cette dernière partie sera peu développée, notre but n'étant pas ici l'obtention de monocristaux de haute pureté.

Une série d'expériences a été menée, d'abord sans utilisation de germe, ensuite avec un germe orienté placé dans le fond du creuset.

III.3.1. Croissance du germanium par HEM

III.3.1.1. Conditions expérimentales

La charge polycristalline utilisée pour les deux premières expériences provient d'un lingot de germanium pur (Metaleurop, pureté 99%) cassé en morceaux. Les lingots obtenus sont partiellement réutilisés pour les expériences suivantes ; les morceaux sont alors préalablement nettoyés chimiquement dans un mélange (1/3 HF + 2/3 HNO₃) afin d'éliminer les impuretés provenant de la découpe et des diverses manipulations.

Les germes utilisés proviennent des sociétés Metaleurop et Sogemet (pureté de 99,9%, conduction de type n). Ils ont un diamètre de 65 mm ajusté au diamètre intérieur du creuset utilisé, une épaisseur de 10 mm et une orientation définie ((111) pour notre étude).

Le creuset, en carbone vitreux, a un diamètre intérieur de 65 mm et une hauteur de 70 mm. La masse de germanium introduite dans celui-ci, de l'ordre de 600 g, correspond après croissance à un lingot d'une hauteur de 30 mm environ.

L'enceinte de croissance, équipée de la résistance en graphite, est préalablement mise

sous vide secondaire (10^{-5} torr). Le bloc isolant, décrit au II.3., est positionné autour du doigt froid et du diffuseur. Les différents thermocouples de mesure et leurs emplacements sont représentés à la figure II.5.

Le palpeur en quartz (cf II.2.) permet de suivre la fusion et la solidification. Il faut noter qu'une série de mesures préliminaires s'est avérée nécessaire pour connaître l'allongement de la tige avec la température.

III.3.1.2. Croissance sans germe initial

Dans une première opération, des croissances sans germe ont été réalisées ; elles ont conduit à un lingot multicristallin avec des grains allongés dans le sens du gradient thermique (photo de la figure III.12.). A partir de ces essais, les puissances calorifiques mises en jeu lors de la fusion puis de la solidification ont été optimisées. Ainsi, une surchauffe du four importante, de l'ordre de 35°C , s'est avérée nécessaire pour provoquer la fusion totale du bloc, la température du four pouvant ensuite être réduite ($T_{\text{four}} - T_{\text{fusion}} = 17^{\circ}\text{C}$) tout en maintenant l'état liquide. En effet, lors du début du refroidissement par l'échangeur, l'extraction de chaleur sera d'autant plus efficace que la température du liquide est faible. Il s'agit donc de trouver un compromis entre T_{four} et la durée de l'expérience pour que le système s'équilibre.

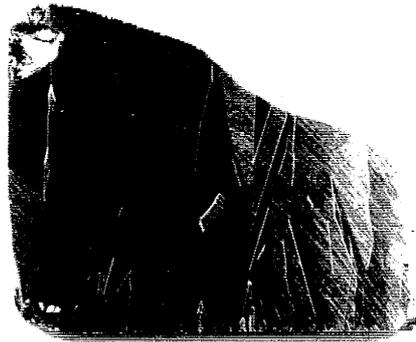
Une de ces expériences (MAN 4) a été utilisée dans la confrontation des résultats expérimentaux et simulés traitée au paragraphe III.2.3.2. ; nous y avons donné l'évolution de $T_5 (=T_{\text{inf}})$ ainsi que la position de l'interface durant la croissance. L'interface solide-liquide progresse à une vitesse moyenne de 3 mm/h pour un refroidissement au niveau de l'échangeur de 30°C/h pendant 5 heures puis de 50°C/h pendant 5 heures.

III.3.1.3. Croissance avec germe initial

Les essais en présence de germe orienté ont été conduits de façon à obtenir une fusion totale de la charge et de 2 à 3 mm de l'épaisseur du germe, avec une température du résistor la plus proche possible de la température de fusion, afin que le système soit en équilibre au début de la solidification.

L'abaissement de la température de l'échangeur thermique est identique pour toutes les expériences : 50°C/h .

Direction de
croissance



1 cm

Figure III.12. : Révélation, sur une coupe parallèle à l'axe de croissance du lingot de l'essai MAN 4, du caractère multicristallin du lingot, avec des grains allongés dans le sens du gradient thermique

Le premier essai (MAN 6), du fait d'une surchauffe trop importante au début du refroidissement ($T_{\text{four}} - T_{\text{fusion}} = 28 \text{ }^\circ\text{C}$), a conduit à la fusion quasi-totale du germe : la puissance de chauffe par le haut était supérieure à la puissance de refroidissement par l'échangeur. Lorsque la température de l'échangeur est à mi-parcours de son refroidissement total ($T_{\text{froid}} = 280^\circ\text{C}$), la température du four est diminuée progressivement ($1^\circ/\text{h}$). Dans ces conditions, seule la moitié de la hauteur finale est solidifiée par l'effet conjugué du refroidissement par l'échangeur thermique et de l'abaissement de la température du four, la fin de la solidification se faisant alors par simple refroidissement du four.

Lors de l'essai suivant (MAN 9), le refroidissement par l'échangeur débute dès que le niveau supérieur du germe est atteint ; ainsi la fusion de quelques millimètres du germe a lieu durant la période de stabilisation du système. Le refroidissement du four est déclenché 30 minutes après celui de l'échangeur ; dans ce cas, la solidification est terminée alors que l'échangeur dispose encore de puissance de refroidissement.

MAN 10 est conduite dans des conditions similaires à MAN 9, mais avec une surchauffe du four réduite (26°C). A la fin de la croissance, l'échangeur est plus près de sa limite d'extraction. Les évolutions d'un certain nombre de paramètres au cours du cycle de fusion-solidification de MAN 9 sont représentées à la figure III.13..

La dernière croissance, MAN 11, est réalisée avec une surchauffe de 23°C et le refroidissement par le four, plus lent ($0,5^\circ\text{C}/\text{h}$), débute 8 heures après celui de l'échangeur. Il reste quelques millimètres de hauteur à solidifier lorsque l'échangeur arrive à son maximum d'extraction de chaleur. La vitesse de croissance est, dans ce cas, de $2,3 \text{ mm}/\text{h}$, c'est-à-dire deux fois moins rapide que lors de MAN 9 (tableau III.14.).

Les conditions de MAN 11 sont les meilleures : mise à part les quelques petits grains sur le pourtour, un seul grain parasite apparaît et grossit à partir de l'interface solide-liquide initiale. La description détaillée des différents lingots obtenus est effectuée au III.3.2.1..

Dans chacune des expériences, au moins trois heures s'écoulent entre le début du refroidissement par l'échangeur et le début de la solidification, mettant par là même en évidence la grande inertie thermique du système, d'où la difficulté d'atteindre l'équilibre dans un temps raisonnable avant de commencer la solidification.

Le tableau III.14. regroupe les paramètres de quatre expériences de croissance ainsi que v_F , la vitesse moyenne de déplacement du front lors de la solidification.

III.3.2. Caractérisation des lingots de germanium

Les lingots sont tout d'abord tronçonnés à la meule diamantée, en plaques coupées parallèlement ou perpendiculairement à l'axe de croissance.

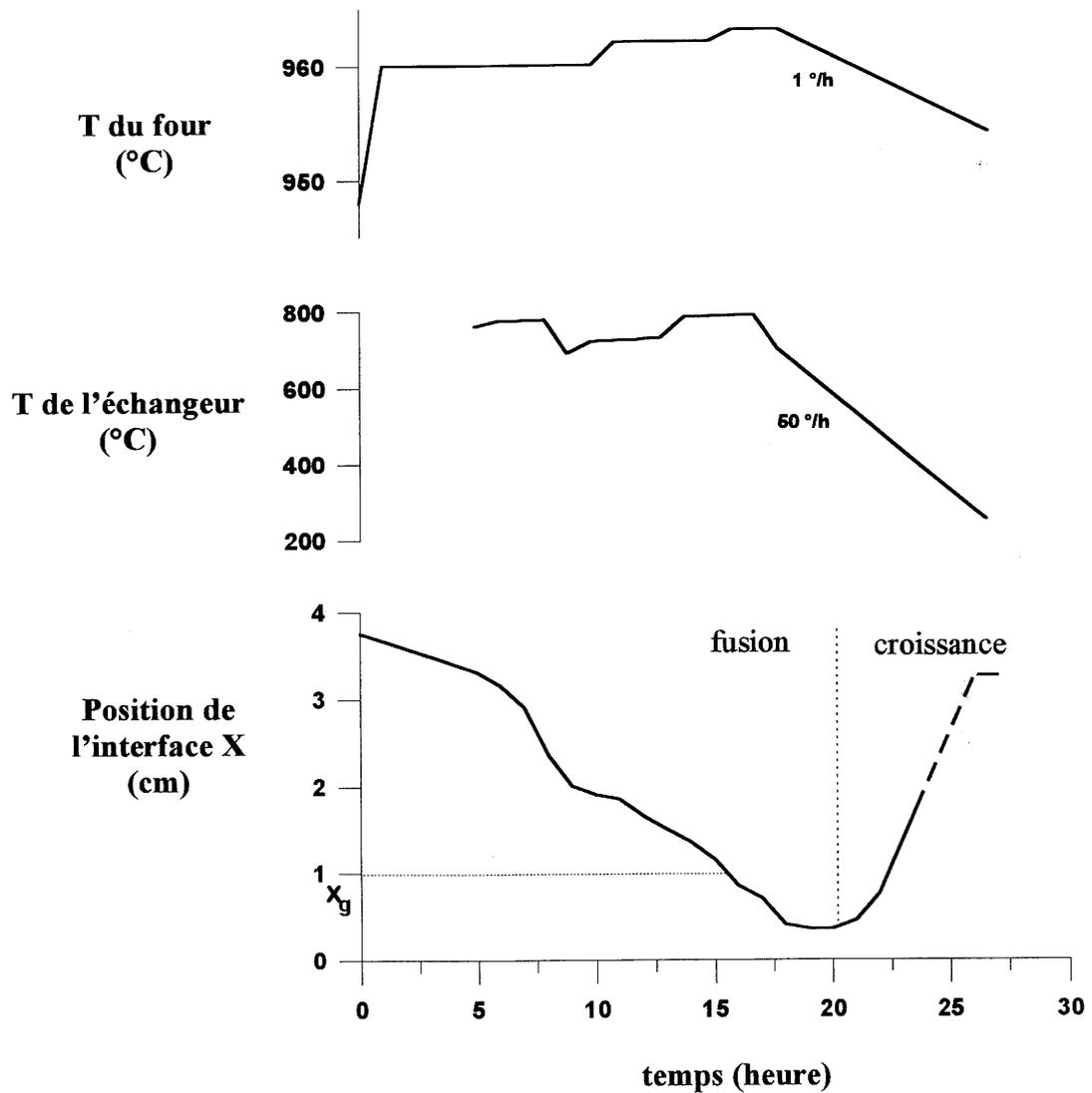


Figure III.13. : Variation dans le temps des températures du four et de l'échangeur thermique, et de la position de l'interface solide-liquide X (x_g = hauteur initiale du germe) ; relevés effectués à partir des conditions de l'expérience MAN 10

	Début de solidification				Refroidissement				Remarques
	T_{four} (°C)	T_{froid} (°C)	$T_{\text{inf}} = T_s$ (°C)	T_{froid} (°C/h)	T_{four} (°C/h)	T_{froid} début de \searrow	v_F (mm/h)		
	MAN 6	965	551	865	50	1	6 heures après début de \searrow de T_{froid}	2,5	
MAN 9	965	675	888	50	1	30 minutes après début de \searrow de T_{froid}	4,7	<ul style="list-style-type: none"> ▪ quelques grains sur les bords, un petit au centre 	
MAN 10	963	700	-	50	1	1 heure après début de \searrow de T_{froid}	< 3,75	<ul style="list-style-type: none"> ▪ un gros grain au sein du lingot, et des petits grains sur le pourtour 	
MAN 11	960	704	859	50	0,5	8 heures après début de \searrow de T_{froid}	2,3	<ul style="list-style-type: none"> ▪ un gros grain orienté (111) juste au-dessus d'un défaut dans le germe ▪ pas de grain au-dessus de la partie du germe n'ayant pas de défaut 	

Tableau III.14. : Paramètres des diverses expériences de croissance et v_F , vitesse moyenne de déplacement du front solide-liquide lors de la solidification.

Ces plaques sont polies d'abord grossièrement (disques abrasifs successifs) puis à la pâte d'alumine de 1 μm jusqu'à l'obtention d'un polissage miroir. Un polissage chimique (mélange 1/3 HF + 2/3 HNO₃) améliore l'état de surface final ; celui-ci doit être de très bonne qualité pour révéler les dislocations.

III.3.2.1. Révélation des joints de grains et des dislocations

La révélation des joints de grains et des dislocations s'effectue par une attaque chimique sélective. Le mélange approprié est constitué de 36 g de KOH, 24 g de K₃Fe(CN)₆ et 300 cm³ d'eau. Les plaques, ayant subi le traitement de polissage décrit ci-dessus, sont immergées pendant 7 à 8 minutes dans la solution au ferricyanure portée à ébullition, puis rincées à l'eau distillée.

Un premier examen à l'oeil nu et au microscope optique en lumière réfléchie montre les divers grains.

Les figures d'attaque formées par l'attaque sélective sont liées à l'émergence des dislocations [5] ; leur caractère dépend notamment de la nature du produit d'attaque et de l'orientation de la surface du cristal. L'observation au microscope optique de la forme de ces figures permet de caractériser certaines orientations cristallographiques.

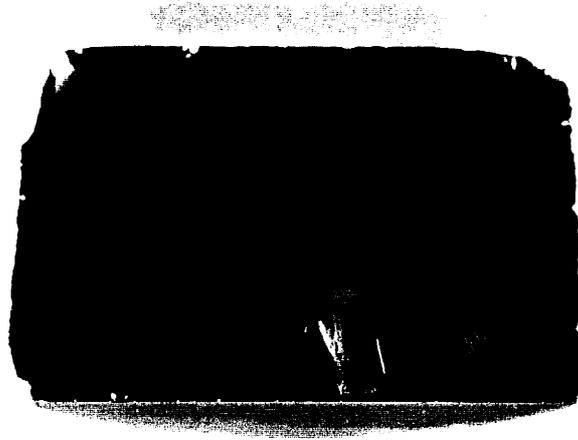
Les joints de grain

Leur présence traduit un écart à la monocristallinité dans le lingot. Pour la croissance réalisée en l'absence de germe (MAN 4) ou encore celle où le germe a trop fondu (MAN 6), le caractère multicristallin est révélé par la présence des grains allongés dans la direction du gradient et qui débudent à la base du lingot. Dans nos conditions de croissance, un germe occupant toute la base du creuset est donc nécessaire pour obtenir un lingot monocristallin.

Les lingots obtenus dans MAN 9, MAN 10, et MAN 11 présentent une majeure partie monocristalline, comme en témoignent les figures d'attaque ; cependant, on trouve toujours des petits grains sur le pourtour du lingot et quelques grains dans le centre. Si les premiers n'ont pas une incidence néfaste puisqu'ils peuvent facilement être éliminés par découpe, les seconds créent, de façon apparemment aléatoire, une rupture de la monocristallinité au coeur du lingot.

Ce dernier type de grain est illustré par les photos des figures III.15. et III.16., qui montrent la forme et la position d'un grain dans le lingot de MAN 9 ; les plaques photographiées peuvent être situées par rapport au lingot d'origine grâce à la figure III.17..

Direction de
croissance



1 cm

Figure III.15. : Révélation, sur une coupe parallèle à l'axe de croissance du lingot de l'essai MAN 9, (morceau ⑦ de la figure III.17.) de la forme et de la position d'un grain (le bas du germe a été coupé)

côté lingot



côté germe



1 cm

Figure III.16. : Révélation, sur une coupe parallèle à l'axe de croissance du lingot de l'essai MAN 9, de la naissance d'un grain à l'interface solide-liquide initiale (vue sur l'épaisseur du morceau ② de la figure III.17.)

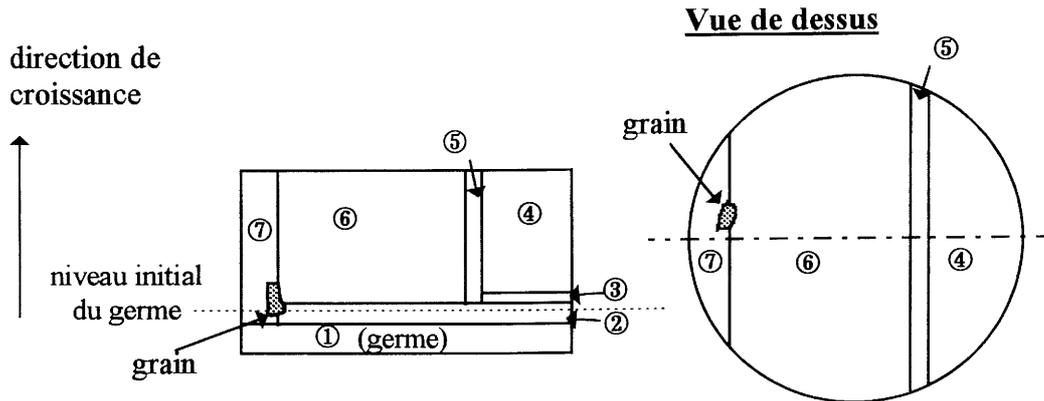


Figure III.17.: Représentation schématique de la découpe du lingot et localisation du grain apparaissant aux figures III.15. et III.16. (coupe suivant l'axe du lingot de MAN 11)

Le lingot issu de MAN 11 ne contient qu'un seul grain parasite à coeur, qui apparaît et grossit à partir de l'interface solide-liquide initiale. On peut remarquer que ce grain se situe au dessus d'un défaut dans le germe. Le défaut, constitué de deux lignes de dislocations parallèles, longues d'environ 2 cm et traversant toute l'épaisseur du germe, a été remarqué avant l'utilisation du germe et se retrouve après la croissance. Au dessus du niveau initial du germe, ce défaut disparaît pour laisser place à un grain de taille importante, qui grossit suivant la direction de la croissance. L'apparition du grain doit être liée à la présence d'un défaut dans le germe, ce qui montre l'importance qu'il faut attacher à la qualité du germe ainsi qu'à son observation préalable.

La nucléation parasite, qui engendre les grains désorientés, semble avoir plusieurs origines :

i) une germination sur les bords du creuset du fait de gradients thermiques locaux. Dans ce cas, les grains partent du bord vers le haut du lingot, comme le montre la reproduction schématique de la figure III.21., correspondant à une coupe parallèlement à l'axe du lingot de MAN 11.

ii) une germination à partir d'impuretés et de défauts. Toutes les plaques observées montrent que de tels grains apparaissent toujours en début de croissance, à une hauteur du lingot correspondant à celle de l'interface solide-liquide initiale. Un défaut dans le germe (dislocation, macule,...) se propage généralement dans le cristal, comme nous l'avons montré dans le lingot MAN 11 : ce type de nucléation parasite dépend donc de la qualité du germe. Par ailleurs, il peut se produire, localement au niveau de l'interface solide-liquide en début de

croissance, une accumulation d'impuretés non dissoutes (c'est-à-dire dont la température de fusion est supérieure à celle du germanium) et plus denses que le germanium liquide. La faible convection dans le liquide (due à la configuration stabilisante du système, avec une zone chaude en haut et une zone froide en-bas (cf. III.1.2.2.)) implique que ces impuretés ne sont pas rejetées en surface, mais au contraire restent au niveau de l'interface solide-liquide, d'où une croissance à partir de l'impureté et non pas par épitaxie à partir du germe.

Les dislocations

L'attaque au ferricyanure d'une surface (111) conduit à des contours triangulaires des figures d'attaques ; celles-ci se développent en forme de pyramide à base triangulaire renversée (photo de la figure III.18.). Les contours triangulaires sont parallèles aux trois directions [110] contenues dans le plan (111) [6].

La croissance par épitaxie à partir d'un germe implique que les défauts qu'il contient vont se propager dans le cristal. Afin de connaître la densité de défauts au sein du germe lui-même, l'un d'entre eux a subi une attaque chimique sélective avant utilisation. Non seulement des émergences de dislocations, dont la densité est estimée à 10^4 défauts/cm², mais aussi des lignes de dislocations ont été révélées (photo de la figure III.19.).

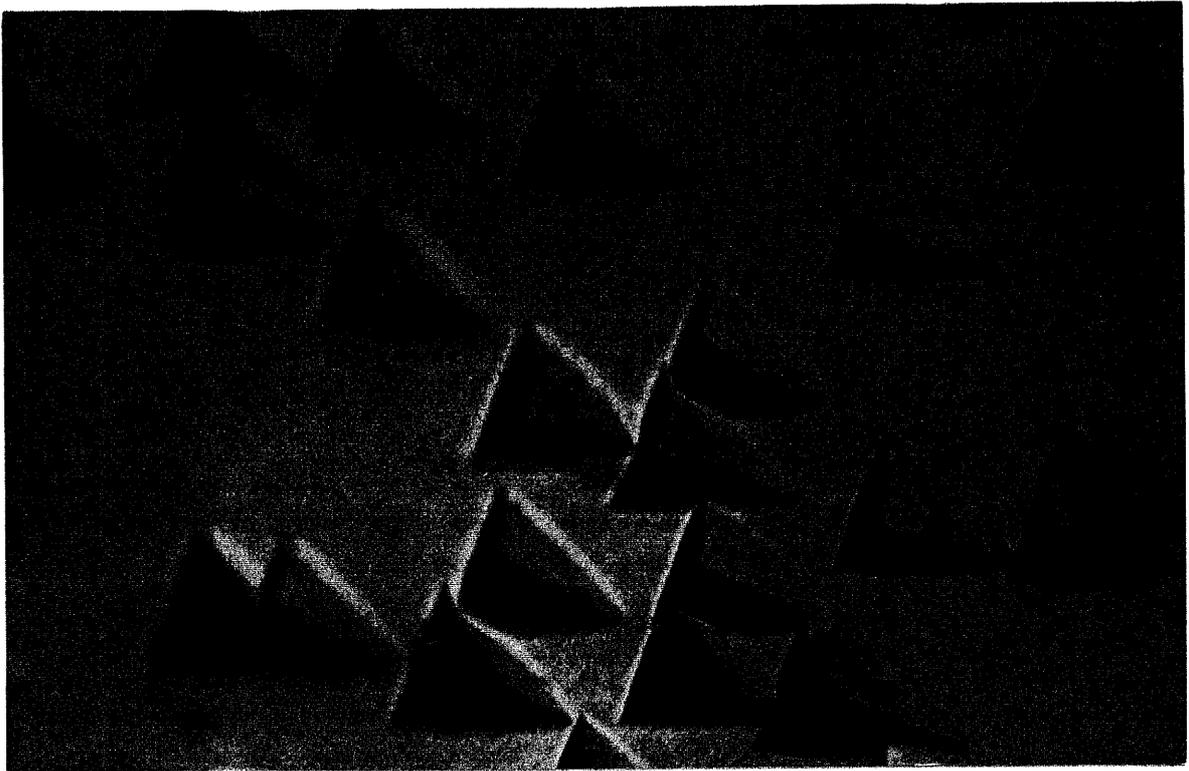
Une densité de défauts de 10^5 à 10^6 défauts/cm² dans le lingot est donc correcte eu égard aux défauts présents initialement dans le germe. Les défauts supplémentaires proviennent de la croissance elle-même : impuretés, variations locales de température, de concentration, ...

La littérature relate de lingots monocristallins de germanium dits sans défauts (moins de 10^3 défauts/cm²) ; des taux aussi faibles sont nécessaires pour certaines applications en électronique. Dans notre cas, une amélioration du taux de dislocations passe en tout premier lieu par une qualité de germe et une pureté de la charge supérieures.

De plus, on peut noter que pour la majeure partie des blocs, l'orientation (111) est conservée, comme en témoignent les figures d'attaque en forme de pyramide présents sur toute la hauteur du lingot et la révélation d'une grande zone sans joint de grain (figure III.20.).

III.3.2.2. Analyse radiocristallographique

Elle a été effectuée sur une plaque coupée parallèlement au germe initial, dont l'orientation est (111). Le faisceau de RX est balayé sur toute la surface après avoir fixé le cristal dans la position donnant la raie caractéristique (111). Cette raie a présenté la même



20 μ m

Figure III.18.: Attaque chimique d'une plaque coupée perpendiculairement à l'axe de croissance du lingot de germanium obtenu dans l'essai MAN 9 : mise en évidence de la forme en pyramide à base triangulaire renversée caractéristique d'une face (111)



20 μ m

Figure III.19.: Attaque chimique du germe orienté (111), avant la croissance : mise en évidence d'une ligne de dislocations.

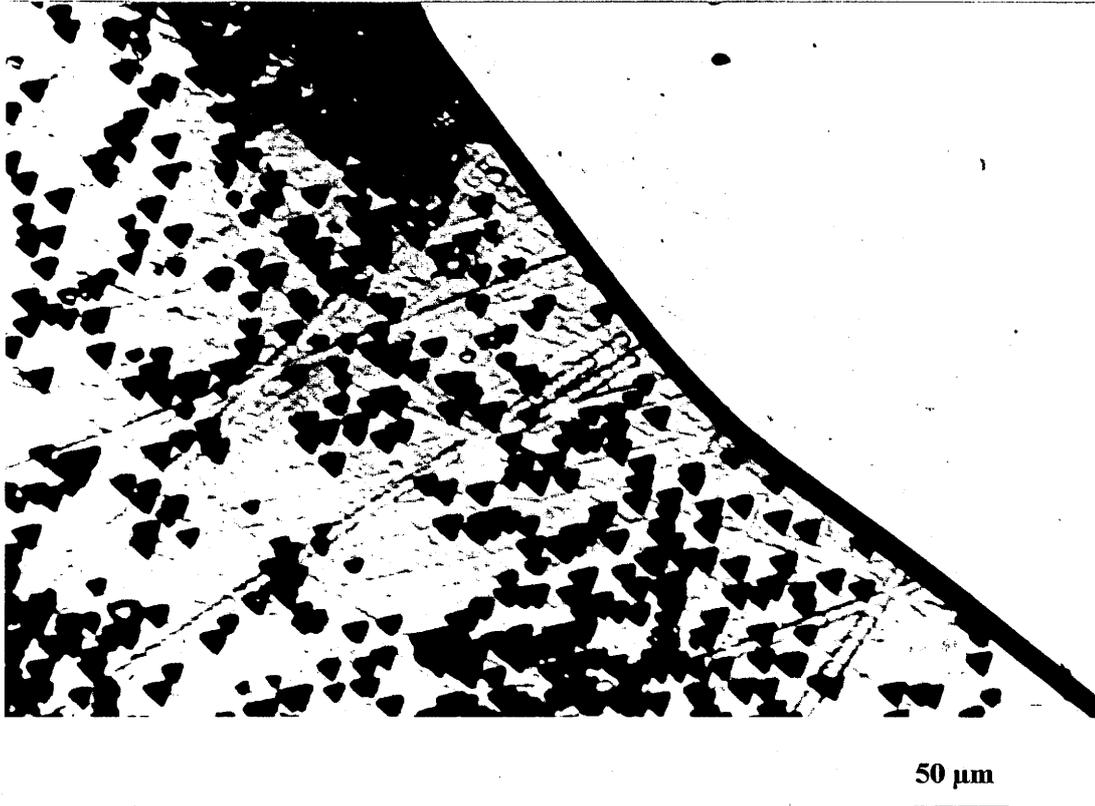


Figure III.20.: Attaque chimique sur une coupe perpendiculaire à l'axe de croissance du lingot de l'essai MAN 9 : mise en évidence d'un joint de grain, d'un grain non orienté (111) (pas de figure d'attaque), et d'une partie du monocristal orienté (111) (figures d'attaque triangulaires)

intensité tout au long du balayage (en évitant les grains). Cette observation, associée à la mise en évidence d'une même orientation des bords des figures d'attaque (cf. III.3.2.1.), prouvent le caractère monocristallin de la partie du lingot ne contenant pas de grains.

III.3.2.3. Résistivité électrique

Dans le cas d'un semiconducteur, il existe une technique simple pour apprécier le taux d'impuretés et l'importance de la ségrégation : quand une impureté électriquement active domine, sa concentration c est reliée à la résistivité ρ du cristal par la relation :

$$\rho = (q\mu c)^{-1} \quad \text{où} \quad q \text{ est la valeur absolue de la charge de l'électron}$$

et μ est la mobilité des porteurs dus à cette impureté (supposée constante).

Les variations de ρ mesurées à température ambiante par la méthode des quatre pointes en plusieurs points de la plaque montrent une diminution de la résistivité, donc une augmentation de la concentration en impureté, à mesure que l'on se déplace selon l'axe de croissance, depuis le germe jusqu'à la surface supérieure du lingot (figure III.21.) ; la même évolution apparaît sur la périphérie de l'échantillon. L'étude de l'origine et de la nature des impuretés n'a pas été effectuée : elles pourraient provenir d'une contamination lors des étapes préparatives ou par le creuset.

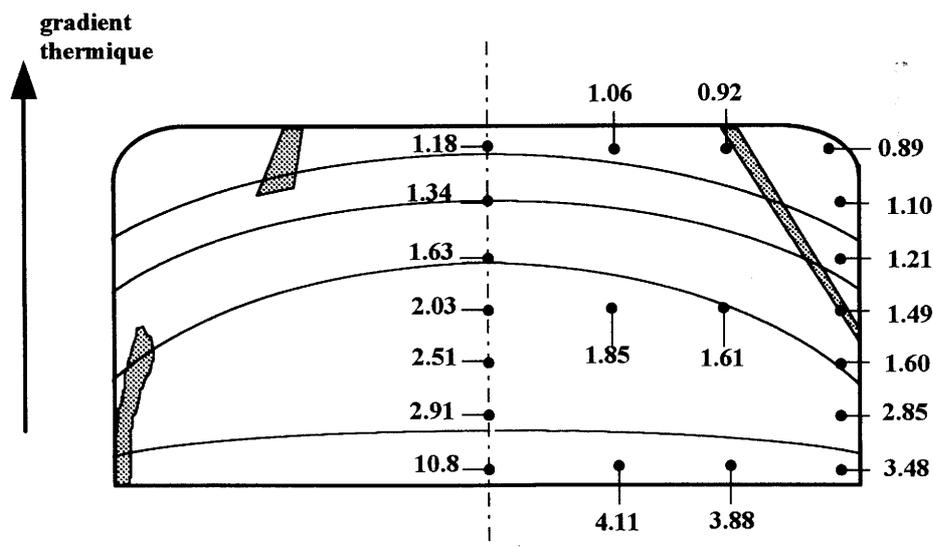


Figure III.21.: Mesures de résistivité en $\Omega \cdot \text{cm}$ et tracés de quelques isoconcentrations, sur une plaque parallèle à l'axe de croissance du lingot provenant de MAN 11.

La répartition des valeurs donne une indication sur la forme de l'interface puisque celle-ci correspond à une ligne d'isoconcentration. Une résistivité plus faible sur le bord du lingot qu'au centre, suivant le rayon, traduit la présence, durant la solidification, d'une interface convexe. Les valeurs plus élevées au fond du lingot, c'est-à-dire dans le germe, sont à relier à la plus grande pureté de ce dernier.

Conclusion

Les expériences de croissance cristalline ont montré qu'un germe est nécessaire pour obtenir un lingot monocristallin. L'utilisation d'un germe de plus petites dimensions est envisagée mais suppose une maîtrise plus précise de la progression de l'interface lors de la fusion.

De plus, la pureté du matériau de départ et le creuset utilisé conditionnent la qualité cristalline.

Conclusion

La méthode numérique par suivi de front développée par le Laboratoire MASTER a été appliquée à la simulation de la croissance par HEM du germanium, matériau écolé à fusion franche et aux caractéristiques thermophysiques bien connues. La difficulté dans l'élaboration de cet outil numérique réside essentiellement dans la forte non-linéarité qu'introduit le phénomène de changement de phase dans la formulation mathématique du problème.

Dans un premier temps, l'hypothèse de conditions d'échanges thermiques monodimensionnels a été considérée. La confrontation des résultats expérimentaux et des résultats simulés révèle une concordance satisfaisante de la progression de l'interface dans chacun des deux cas.

Cependant, un tel code de calcul néglige les transferts de chaleur bidimensionnels, pourtant significatifs dans l'ensemble de croissance HEM. L'extension de cette méthode à des configurations bidimensionnelles a donc été entreprise. Les premiers résultats montrent un bon accord entre simulation et expérience en ce qui concerne l'évolution dans le temps d'un point de l'interface solide-liquide (point dans l'axe du creuset). La validation complète du code 2-D suppose de connaître l'évolution expérimentale de la forme de l'interface durant une croissance.

En vue de cet objectif, une série d'expériences est envisagée ; il s'agit de figer, à différents stades de la croissance du germanium, l'interface solide-liquide, soit par une trempe brutale du matériau, soit en créant un accident thermique, une autre possibilité étant le marquage par une impureté. Des observations micrographiques conduiront alors à la forme de l'interface à un instant de la croissance.

Dans la configuration thermique actuelle de l'ensemble de croissance, la simulation montre qu'une interface plane ne peut être obtenue. Pour l'amélioration de la thermique du four, une recherche est en cours dans le but d'aplanir la forme de l'interface ; la combinaison de la méthode HEM (qui génère une interface convexe) et de la méthode Bridgman (interface concave) s'avère intéressante. Ainsi, le refroidissement par un échangeur thermique assisté par un gradient de température évolutif de l'élément chauffant conduit, par simulation, à une interface plane à tout instant de la croissance.

Par ailleurs, le logiciel "AQUILON", en cours d'adaptation au problème de changement de phase, devra être, dans un avenir très proche, un outil très utile dans la conduite du four HEM. Par observation à l'écran, en temps réel, du déroulement d'une croissance, il permettra de prédéterminer les conditions limites optimales à appliquer.

L'amélioration du code de calcul actuel passe par deux exigences : d'abord, une modélisation physique plus conforme à la réalité, notamment en considérant les nombreux échanges radiatifs dans l'enceinte, puis l'intégration dans le code du phénomène d'"inertie" constaté expérimentalement, qui entraîne un temps de latence de plusieurs heures entre le début du refroidissement et le début de la solidification.

<i>Nomenclature</i>

c_{PL}	capacité calorifique du liquide
c_{PS}	capacité calorifique du solide
g	accélération de la pesanteur
h	coefficient d'échange radiatif
k_L	conductivité thermique du liquide
k_S	conductivité thermique du solide
q	densité de flux
t	temps
F	facteur de forme
H	hauteur de liquide
L	chaleur latente de fusion
S	surface
T	température
V	vitesse du fluide ou vitesse de déplacement de l'interface solide-liquide
Ra	nombre de Rayleigh
Pr	nombre de Prandtl
ρ_L	densité du liquide
ρ_S	densité du solide
α_T	diffusivité thermique
σ	constante de Stefan-Boltzman
ε	emissivité
Φ	flux
β_T	coefficient de dilatation thermique
ν	viscosité cinématique

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE III

- [1] **J.F. Sacadura:** "Introduction aux transferts thermiques" dans "Initiation aux transferts thermiques"; Edition CAST Technique et Documentation, Paris (1980) 3-7
- [2] **F. Dupret, P. Nicodème, Y. Ryckmans, P. Wouters, M.J. Crochet:** "Global modelling of heat transfer in crystal growth furnaces"; Int.J.Heat Mass Transfer.
- [3] **L. Clavier:** "Résolution numérique du problème de Stefan sur un maillage fixe. Définition d'une méthode aux volumes de contrôle utilisant un suivi de front"; thèse de l'Université de Bordeaux I (1993)
- [4] **J.F. Bonnet:** "Etude d'une méthode de suivi de front en vue de son implantation sur le logiciel AQUILON"; Mémoire de DEA de Mécanique, Université de Bordeaux I (1994)
- [5] **W. Riessler:** "Kristallversetzungen und Wachstum von Ätzgrübchen"; Z.f;angew.Physik., Bd12 (1960) 433
- [6] **R.G. Rhodes:** "Etching and the formation of etch pits"; dans "Imperfections and active centres in semiconductors" ; Pergamon Press (>1963) 312-321

CHAPITRE IV

Application à la texturation d'un composé supraconducteur : $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$

Introduction

- IV.1. La texturation du supraconducteur $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$
- IV.2. Application de la méthode HEM à un composé à fusion non-congruente ; élaboration de la céramique texturée
- IV.3. Microstructure
- IV.4. Propriétés supraconductrices des texturés

Conclusion

Introduction

Depuis la découverte, en 1911, du phénomène de supraconductivité sur le mercure, et jusqu'en 1986, le monde scientifique s'était fait à l'idée que la température critique T_c de 23K de l'alliage Nb_3Ge ne pouvait être dépassée.

Pourtant, en 1986, avec les travaux de Berdnorz et Müller (Prix Nobel en 1987) [1] sur le composé $La_{2-x}Ba_xCuO_{4-\delta}$ supraconducteur à 30K, la famille des oxydes supraconducteurs est née et mobilise dès lors toute la communauté scientifique dans "la course au T_c ". Quelque temps plus tard, C.W.Chu et M.K.Wu [2] découvrent un supraconducteur à 90K, l'oxyde $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, en substituant au lanthane un atome d'yttrium plus petit.

Les enjeux économiques engendrés par une température critique supérieure à celle de l'azote liquide (77 K) deviennent alors considérables, ouvrant la porte à de nombreuses perspectives d'applications.

Depuis cette date, des composés des systèmes Bi-Sr-Ca-Cu-O et Tl-Ba-Ca-Cu-O affichent des températures critiques respectives de 110 K et 125 K ; et le "record" actuel est détenu, depuis 1992, par un composé de type $HgBa_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+2}$ avec un T_c de 140K ($n=3$) [3].

Dans le cadre de la recherche des possibilités d'application de la méthode de l'échangeur thermique, nous nous sommes proposé d'étudier la texturation du composé $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$. En effet, sous la forme de céramiques texturées, qui a pour avantage d'augmenter la densité de courant critique, le matériau $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ peut conduire à de nombreuses perspectives d'application, particulièrement en transport de courant.

IV.1. La texturation de l'oxyde supraconducteur $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$

IV.1.1. Quelques propriétés des supraconducteurs

Un supraconducteur est un matériau qui n'oppose aucune résistance au passage du courant électrique et qui repousse les lignes de champ, en dessous de certaines valeurs critiques : la température critique T_c , la densité de courant critique J_c , le champ magnétique critique H_c . Au dessus de ces valeurs, le matériau perd ses propriétés supraconductrices pour transiter vers l'état métallique.

IV.1.1.1. La théorie de Bardeen, Cooper et Schrieffer

Le fondement de la supraconductivité s'appuie sur le couplage d'électrons de spins opposés en paire de Cooper : c'est le diamagnétisme parfait. Un électron, en se déplaçant, tend à attirer des ions positifs, ce qui crée une surcharge positive capable d'attirer à son tour un second électron pour former une paire de Cooper. Les deux électrons de la paire se trouvent dans des états de spin opposés et ont des quantités de mouvement égales. De ce fait, ils sont sans interaction avec le reste du système et peuvent se déplacer sans dissiper d'énergie ; ceci se manifeste par la disparition de la résistance électrique. La validité de ce modèle n'a actuellement été prouvée que pour des supraconducteurs présentant des températures critiques inférieures ou égales à 35 K.

IV.1.1.2. L'effet Meissner

C'est la faculté qu'ont les matériaux supraconducteurs à une température inférieure à T_c de repousser les lignes de champ magnétique selon le principe suivant : tout matériau conducteur en mouvement dans un champ magnétique (variation du flux) crée un courant induit dont les effets tendent à s'opposer au champ magnétique qui lui a donné naissance. Ainsi, si on applique un champ magnétique inférieur à H_c , les lignes de champ sont expulsées hors du matériau.

IV.1.1.3. Le champ critique et les supraconducteurs de type I et II

A une température T inférieure à T_c , le comportement d'un matériau supraconducteur plongé dans un champ magnétique H dépend de la compétition entre :

- le gain d'énergie apporté par la transition de l'état supraconducteur à l'état normal,
- le coût énergétique occasionné par l'effet Meissner.

Il convient ici de différencier deux types de matériau supraconducteur selon le comportement de l'aimantation M en fonction du champ appliqué H :

* les supraconducteurs de type I

En dessous d'une valeur critique H_c du champ, le matériau est supraconducteur. En dessus, il est dans l'état normal.

* les supraconducteurs de type II

Pour $H < H_{c1}$, le matériau est totalement supraconducteur.

Pour $H > H_{c2}$, le matériau est totalement dans l'état normal.

Pour H_c compris entre H_{c1} et H_{c2} , il y a coexistence de deux états au sein du matériau :

- des régions supraconductrices,
- des régions cylindriques normales appelées vortex autour desquelles circulent les courants supraconducteurs.

IV.1.2. Généralités sur le composé $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$

IV.1.2.1. Structure de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$

L'oxyde ternaire $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ possède une structure cristalline de type perovskite ABO_3 déficitaire en oxygène : les sites A sont occupés par l'yttrium ou le baryum d'une manière ordonnée, et les sites B par le cuivre.

Perpendiculairement à l'axe $[001]$, noté \bar{c} , la séquence de répartition des cations est de type Cu-Ba-Cu-Y-Cu-Ba-Cu.

La maille de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ est obtenue en triplant selon \bar{c} le paramètre de la perovskite, mais au lieu de la formule $YBa_2Cu_3O_9$ attendue, on obtient $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ essentiellement pour deux raisons :

- le cation Y^{3+} est trop petit pour posséder une coordination 10 identique à celle du baryum ; par conséquent, il n'y a pas d'atomes d'oxygène dans le plan de l'yttrium ;
- dans le plan cuivre-oxygène, situé entre deux plans baryum-oxygène, l'oxygène occupe au plus une seule des deux positions possibles. Le taux d'oxygène peut être modifié en jouant sur sa pression partielle.

La figure IV.1., représentant les structures des composés $YBa_2Cu_3O_6$ et $YBa_2Cu_3O_7$, montre que la localisation des atomes d'oxygène y est parfaitement ordonnée.

La formation de couches de pyramides CuO_5 jointes par les sommets et de couches formées de plans carrés CuO_4 joints par les sommets conduit à une anisotropie entre l'axe \bar{c} et les plans (a,b).

Le système cristallin de la phase de composition $YBa_2Cu_3O_7$ est orthorhombique (Pmmm), la maille élémentaire a pour paramètres $a = 3,818 \text{ \AA}$, $b = 3,885 \text{ \AA}$, $c = 11,68 \text{ \AA}$ à la température ambiante et $Z=1$.

La structure de $YBa_2Cu_3O_6$ est quadratique, de groupe spatial P4/mmm, la maille élémentaire a pour paramètres $a = 3,858 \text{ \AA}$ et $c = 11,839 \text{ \AA}$ à température ambiante et $Z=1$; cette phase, nommée T1, se différencie de $YBa_2Cu_3O_7$ par l'absence des atomes d'oxygène O4 (figure IV.1.).

Entre ces deux compositions limites, il existe des variétés intermédiaires de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$:

- une phase orthorhombique nommée O I si $\delta \leq 0.2$,
- une phase orthorhombique nommée O II si $0.2 \leq \delta \leq 0.75$,
- une phase tétragonale nommée T si $0.75 \leq \delta$.

Les variations des paramètres cristallins a, b et c en fonction de la teneur en oxygène d'après les études de R.J.Cava et al. [4] sont présentées à la figure IV.2..

Une élévation de la température ou une diminution de la pression partielle d'oxygène entraîne une perte en oxygène du composé (figure IV.3.). La composition de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, souvent exprimée sous la forme YBCO ou encore 123, peut ainsi varier de $YBa_2Cu_3O_7$ à $YBa_2Cu_3O_6$, soit $0 \leq \delta \leq 1$.

La variation du T_c en fonction de la teneur en oxygène, issue des travaux de Cava et al. [4], est représentée à la figure IV.4. Pour avoir des propriétés supraconductrices optimales, il est important d'avoir une valeur de δ proche de 0.

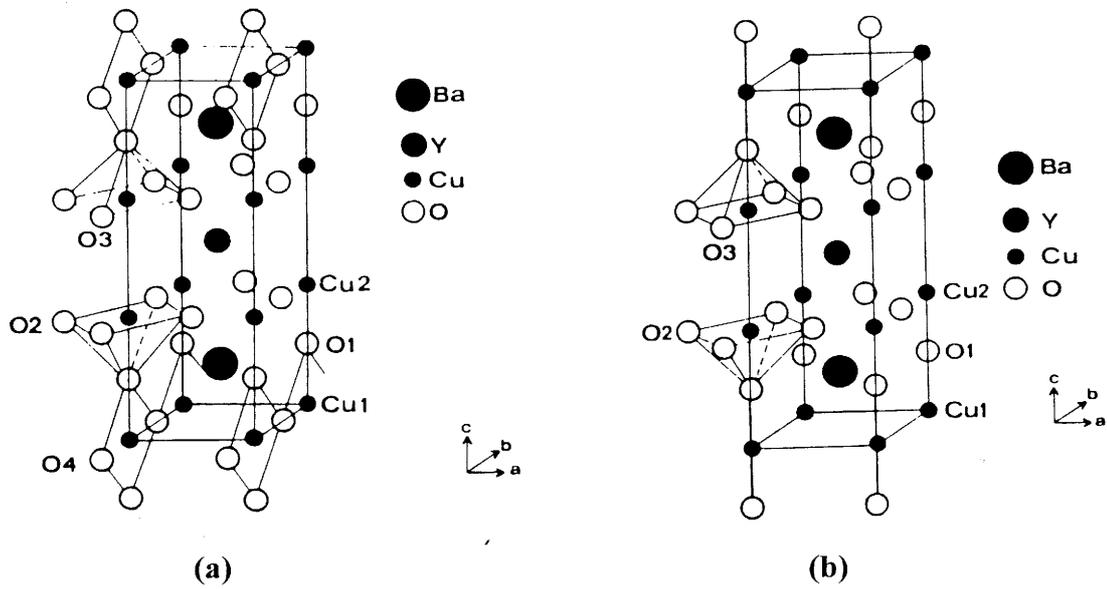


Figure IV.1.: La structure cristalline du composé $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (a) orthorhombique, (b) quadratique

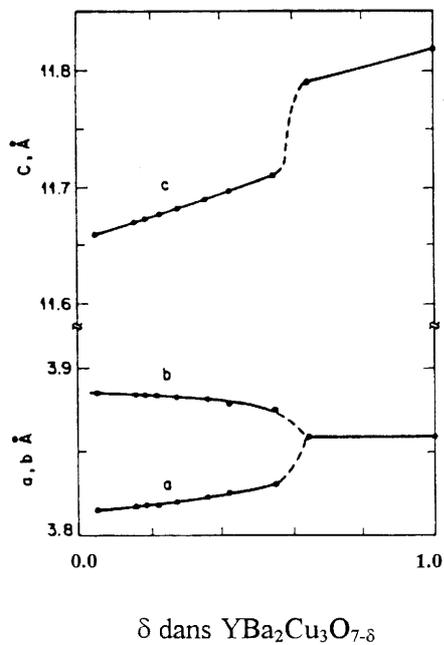


Figure IV.2.: Variation des paramètres de maille (a,b) et c en fonction de la teneur en oxygène δ de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, à 300K [4].

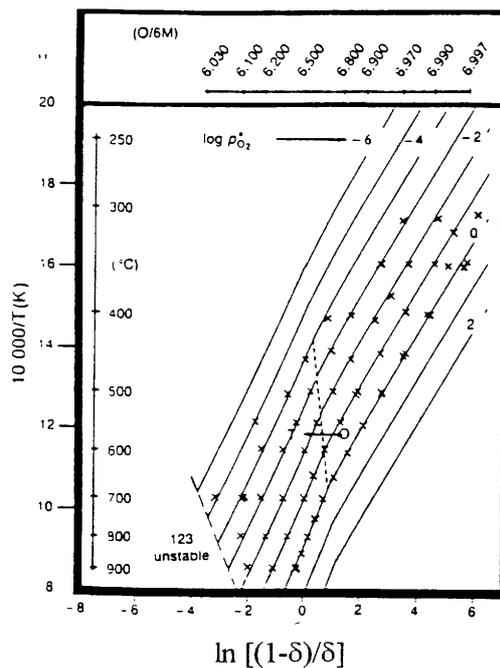


Figure IV.3.: Teneur en oxygène δ de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ en fonction de la température et de la pression partielle d'oxygène. Les pointillés correspondent à la transition orthorhombique \rightarrow quadratique (d'après Lindemer et al. [5])

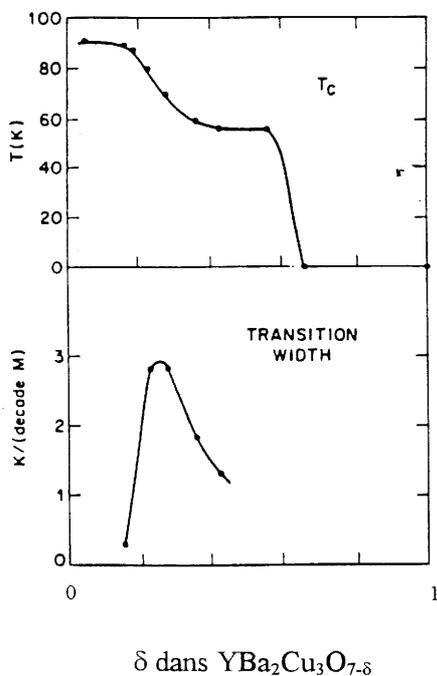


Figure IV.4.: Variation de la température critique T_c et de la largeur de transition ΔT_c avec la sous-stoechiométrie en oxygène δ [4].

IV.1.2.2. Diagramme de phase et décomposition péritectique

La connaissance du diagramme de phase du système ternaire $\frac{1}{2} \text{Y}_2\text{O}_3\text{-BaO-CuO}$ n'est à nos jours que partielle.

Le diagramme ternaire BaO-CuO-Y₂O₃ donné par Gervais et al. [6] est présenté à la figure IV.5.(a). Le diagramme pseudo-binaire température-composition, proposé par T.Aselage et al. [7] et correspondant à une coupe suivant l'axe Y₂BaCuO₅/3BaCuO₂, 2CuO du diagramme ternaire, présente ces équilibres et met aussi en évidence la fusion non-congruente du composé pur (figure IV.5.(b)).

Si on le porte à haute température sous air, 123 se décompose vers 1014°C (1036°C sous oxygène et 994°C sous argon) [6] en phase verte 211 plus un liquide noté m1 à la figure IV.5.(a). Cette réaction péritectique (123 → 211 + liquide), qui s'accompagne d'un dégagement d'oxygène conformément à l'évolution de la température péritectique avec $p\text{O}_2$, est impliquée dans la plupart des procédés de texturation, auxquels peut être associée la méthode HEM.

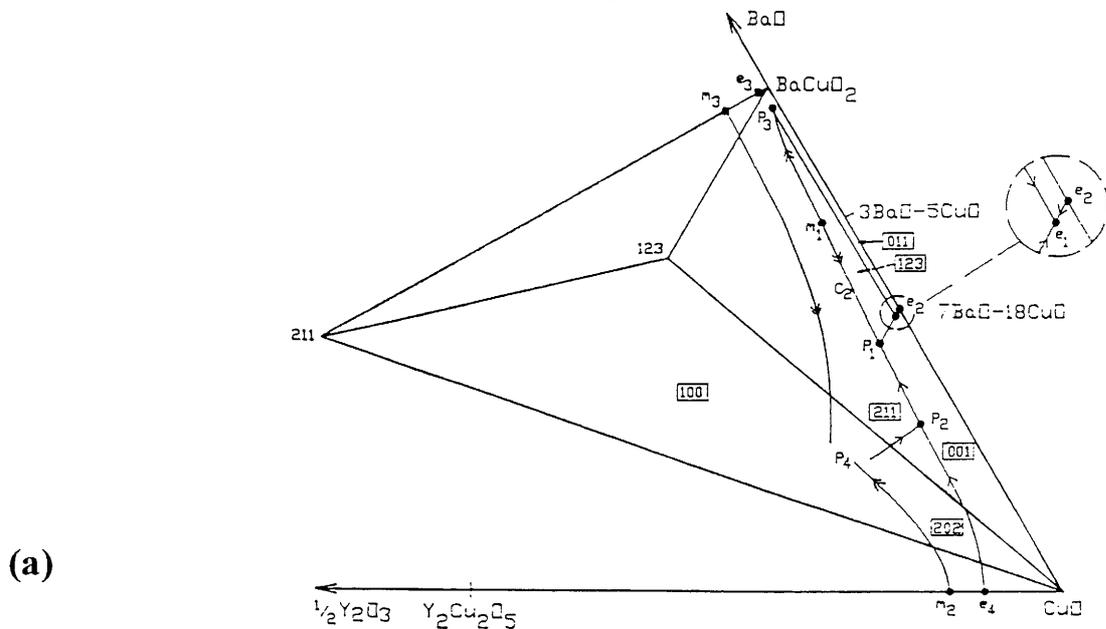
Au delà de 1250°C sous air, la phase verte Y₂BaCuO₅ se décompose par une deuxième réaction péritectique sous forme d'oxyde d'yttrium Y₂O₃ et de liquide riche en baryum et en cuivre.

IV.1.3. La texturation

IV.1.3.1. Intérêt de la texturation

L'apparition des supraconducteurs à haute température critique a permis d'envisager des applications utilisant l'azote liquide comme fluide cryogénique, fluide trente fois moins onéreux et plus simple à manipuler que l'hélium liquide.

L'utilisation de céramiques massives de YBa₂Cu₃O_{7- δ} dans des applications industrielles nécessite que ces matériaux, quelle que soit leur forme, puissent transporter de très forts courants à 77 K, en présence ou en l'absence de champ magnétique. Ainsi, plus la valeur de la densité de courant critique, J_c , est élevée, plus les dimensions du dispositif pourront être diminuées, en réduisant le volume des conducteurs et isolants.



T (°C)	Nature des points Rapport Y/Ba/Cu	Réaction associée
915	e1	123 + 011 + 001 → L (e1)
920	e2 (0/7/18)	011 + 001 → L (e2)
942	p1 (1/7/19)	123 + 001 → 211 + L (p1)
975	p2	211 + 001 → 202 + L (p2)
1000	p3	123 + 011 → 211 + L (p3)
1014	m1 (1/16/27)	123 → 211 + L (m1)
1100	e4	202 + 001 → L (e4)
1125	m2	202 → 200 + L (m2)
1270	m3	211 → 200 + L (m3)

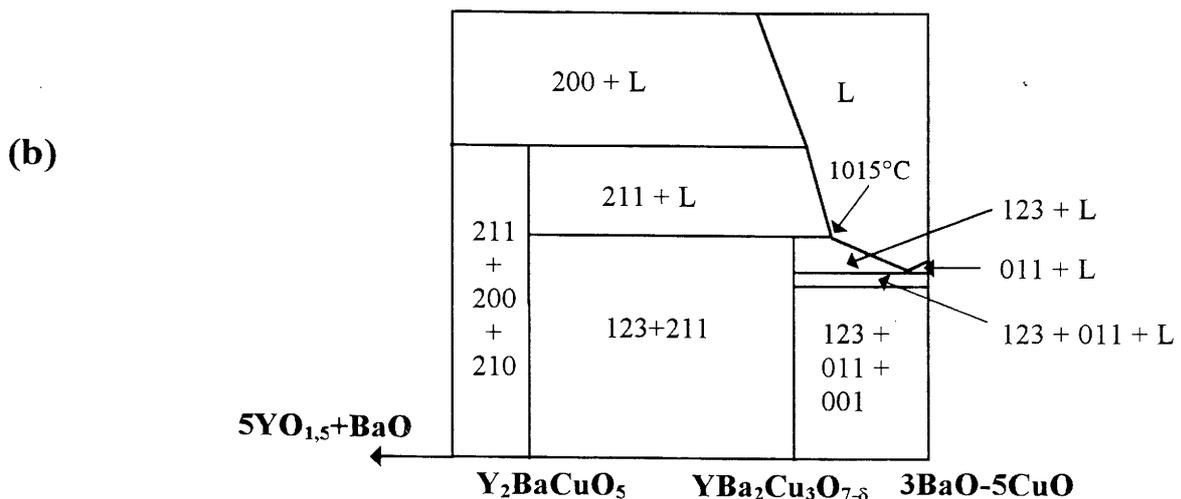


Figure IV.5.: (a) Diagramme de phase à l'équilibre sous air des surfaces du liquidus dans le sous-système 211-BaCuO₂-CuO et notation des points invariants utilisée [6]
 (b) Représentation pseudo-binaire température-composition cationique sur la ligne Y₂BaCuO₅/ 3BaO-5CuO dans le diagramme de phase pseudo-ternaire ½ Y₂O₃-BaO-CuO obtenu sous air [6;7]

Les densités de courant nécessaires pour quelques applications industrielles sont indiquées dans le tableau IV.6..

Cependant, alors que sur des monocristaux et des couches minces de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ des densités de courant critique J_c de l'ordre de 10^6 à 10^7 A.cm^{-2} à 77 K ont pu être mesurées, les céramiques massives obtenues par frittage conventionnel ne permettent pas d'excéder des valeurs de J_c supérieures à 1500 A.cm^{-2} à 77 K ; de plus ces valeurs sont très dépendantes du champ magnétique.

Ces résultats montrent que la limitation de J_c n'est pas intrinsèque au matériau, mais liée à son mode d'élaboration, comme l'illustre à la figure IV.7. la comparaison des valeurs mesurées sur différents types d'échantillons [8]. Apparaît ainsi la détérioration des performances, liée au caractère granulaire de la céramique. En effet, il est maintenant bien connu que les joints de grain des céramiques à haut T_c présentent des faibles couplages (dits jonctions faibles ou weak links) de type Josephson [9].

Pour expliquer leurs faibles propriétés supraconductrices, plusieurs hypothèses peuvent être retenues [8] :

- une structure cristalline perturbée près des joints de grains ;
- une modification chimique (stoechiométrie cationique ou en oxygène) aux joints de grains ;
- la présence des phases intergranulaires éventuellement isolantes, amorphes ou non supraconductrices ;
- la présence de microfissures provoquées par la forte anisotropie de l'expansion thermique ou par une oxygénation inhomogène ;
- l'anisotropie de la supraconductivité : elle entraîne de faibles connexions notamment aux joints de forte désorientation.

Or, les effets de l'anisotropie des propriétés supraconductrices et de l'anisotropie de la contraction thermique peuvent être largement réduits si on parvient à orienter la croissance des grains selon une direction privilégiée, favorable au passage du courant. La recherche de ce type de structure orientée, appelée aussi texture, a fait l'objet de nombreux travaux, les premiers provenant de Jin et al. [10], et a conduit à une amélioration, par rapport à une céramique classique, d'un facteur 100 des valeurs de J_c sous champ magnétique nul et d'un facteur 10^4 sous un champ de 10^4 Gauss.

Applications	J_c (A/cm ²)	Champ (T)
transport AC	10^5	≈ 0
transport DC	10^4	≈ 0
stockage d'énergie	10^6	3
générateurs	10^4	5-7
gros moteurs	10^4	5-7
petits moteurs	10^3	0,1
accélérateurs	$2 \cdot 10^5$	2-10
aimants (champ intense)	10^5	30

Tableau IV.6.: Exemples de densités de courant critique J_c nécessaires pour des applications industrielles.

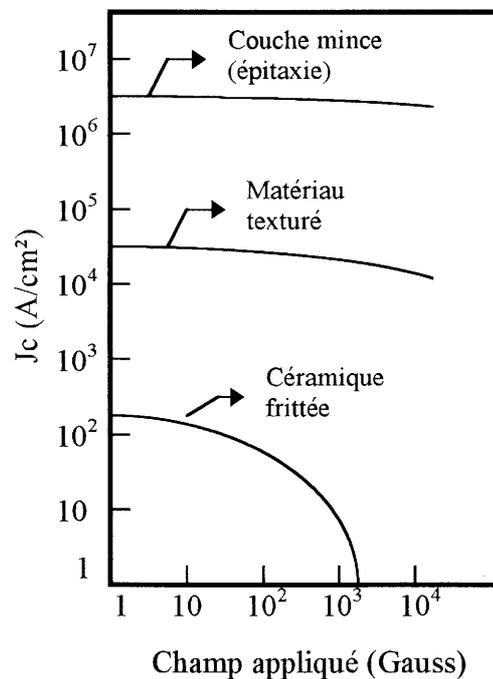


Figure IV.7.: Variation de la densité de courant critique, avec le champ magnétique, du matériau supraconducteur $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ sous différentes formes (d'après S.Jin et al. [8])

IV.1.3.2. Les méthodes de texturation

L'ensemble des propriétés physiques, chimiques et mécaniques de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ suggère d'aligner les grains parallèlement aux plans de conduction a-b (plans CuO_2) de manière à réduire le problème des jonctions faibles des grains.

Il existe plusieurs approches possibles de la texturation :

1) Le procédé de déformation-texturation qui utilise le clivage préférentiel suivant le plan de base [11,12] ;

2) L'alignement sous champ magnétique de particules supraconductrices dispersées dans un milieu liquide (par exemple l'hexane) : la méthode repose sur l'anisotropie de la susceptibilité paramagnétique des particules de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ [13] ;

3) La texture induite par le substrat où l'on utilise soit la croissance épitaxiale, soit l'interaction du supraconducteur avec le substrat [14] ;

4) Le procédé de fusion-texturation assisté par champ magnétique [15] ;

5) La texturation, à $T < T_{\text{péritectique}}$, sous gradient thermique, d'un matériau constitué de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ préalablement trempé ; le procédé a été nommé "Quench and Directional Phase Transformation" [16] ;

6) Les procédés de fusion-texturation (melt-texturing) : ce type de procédé, utilisant le plus souvent la solidification dirigée du composé, est actuellement le plus efficace du point de vue des densités de courant critique. Il est traité en détail ci-dessous.

Les méthodes de texturation à partir de la fusion partielle : le Melt-Texturing

Basée sur la solidification directionnelle, cette méthode, appelée aussi MTG (Melt Textured Growth) a été proposée dès 1988 par Jin et al. [10]. Une céramique frittée de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ est portée au-dessus de la température péritectique puis refroidie lentement ; un gradient thermique peut y être associée. L'orientation préférentielle de la croissance des grains s'effectue selon les plans (a,b), par conséquent tous les grains s'alignent suivant cette direction.

Des améliorations ont été apportées à la technique MTG originelle, en particulier pour favoriser la recombinaison péritectique. Parmi celles-ci, citons les techniques QMG (Quench Melt Growth) et MPMG (Melt Powder Melt Growth) [17]. Elles comportent des étapes supplémentaires destinées à mieux contrôler la microstructure juste au-dessus de la température péritectique, où une distribution uniforme de fines particules de la phase 211 dans

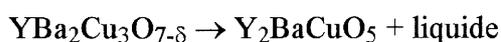
le liquide est nécessaire. Dans ces méthodes MTG améliorées, où la taille des inclusions de 211 dans la phase 123 texturée est réduite de 10 μm à 1-5 μm , l'échantillon fritté est d'abord porté dans la région Y_2O_3 + liquide ($\approx 1250^\circ\text{C}$), puis trempé en utilisant des plaques de cuivre froides. Le matériau trempé est alors porté à une température supérieure à celle de la décomposition péritectique de façon que Y_2O_3 réagisse avec le liquide pour produire la phase 211. On peut donc ainsi contrôler la distribution de la phase 211 si celle de Y_2O_3 est elle-même contrôlée. Une étape supplémentaire consiste à broyer le matériau trempé, la distribution des cristallites de Y_2O_3 étant ainsi rendue plus fine et homogène (MPMG).

Dans les deux cas, l'échantillon est ensuite porté juste au dessus de la température péritectique et refroidi lentement, comme pour le procédé MTG.

Application à la méthode HEM

La méthode HEM étant une technique de solidification dirigée, nous avons envisagé son application à la texturation du composé $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. En effet, HEM présente les caractéristiques nécessaires à un processus de type MTG, à savoir la possibilité de :

- fusion partielle du matériau, sur un support, selon la décomposition péritectique :



- un refroidissement lent, d'environ $1^\circ\text{C}/\text{h}$, permettant de réaliser la recristallisation unidirectionnelle par évacuation progressive des calories par le flux variable d'hélium dans l'échangeur thermique. Le gradient thermique créé par l'échangeur thermique jouera le rôle de force texturante. L'avantage sera une progression contrôlée du front de texturation. L'inconvénient majeur est une possible nucléation sur le support, d'où l'influence de la nature de celui-ci.

IV.1.3.3. Les facteurs limitant le courant critique

Les céramiques texturées, avec des valeurs de J_c compatibles avec des applications, sont encore loin d'être produites correctement sous forme d'échantillons massifs, notamment à cause de difficultés d'obtenir une texturation à longue distance et reproductible.

Les causes, actuellement bien connues mais encore mal comprises pour certaines, peuvent se classer en deux catégories :

- celles liées au matériau lui-même ;
- celles attribuées à l'élaboration et qui, par conséquent, sont difficilement contrôlables.

Le composé $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ est constitué de plans supraconducteurs (001), appelés aussi (a,b), faiblement couplés entre eux selon la direction perpendiculaire [001], qui lui donnent un caractère fortement anisotrope. Il en résulte, pour un monocristal de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, des valeurs de J_c dans les plans conducteurs 50 fois supérieures à la direction perpendiculaire à ces plans.

Le passage des supercourants, sans destruction des paires de Cooper, exige que les joints de grains aient une épaisseur n'excédant pas la longueur de cohérence ξ de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (de l'ordre du nanomètre). Dans les céramiques classiques, les joints de grains sont souvent plus larges et peuvent donc expliquer en partie leurs faibles performances.

A ces facteurs, intrinsèques au matériau et donc inévitables, s'ajoutent la présence de défauts divers qui proviennent de la méthode d'élaboration elle-même ; ils contribuent à la chute des propriétés supraconductrices, chute plus ou moins importante suivant leur taille, leur répartition ou encore leur nature.

La maîtrise du processus de texturation nécessite donc de connaître l'origine des défauts et de comprendre leurs effets sur les propriétés.

a) La porosité

La porosité, même si elle facilite la réoxygénation, réduit la connexion intergranulaire et donc les chemins de percolation nécessaires au passage des supercourants. Il faut donc essayer de l'éliminer au mieux au cours de l'élaboration, l'objectif étant d'atteindre une densification maximale approchant de celle du monocristal.

b) La microfissuration

Au cours du refroidissement, les différences entre le coefficient d'expansion thermique des différents constituants du matériau texturé ($\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, Y_2BaCuO_5 , CuO , BaCuO_2) voire même du support, induisent d'importantes contraintes mécaniques. Ces contraintes conduisent à la formation de fissures qui se propagent dans la même direction que l'alignement des grains, mais aussi dans des directions aléatoires. Ces dernières en particulier ne peuvent que nuire à la cohésion des grains qui, avec la nature des joints de grains, est primordiale pour la tenue mécanique de la céramique et les propriétés qui en découlent.

c) Les joints de grains

Certains joints de grains peuvent être assimilables à des jonctions Josephson, ce qui est équivalent à une seconde phase supraconductrice de type II.

En ce qui concerne les matériaux texturés, il apparaît que les joints de grains longitudinaux, c'est-à-dire parallèles aux plans (a,b), présentent toujours des barrières électriques élevées à la température ambiante. Par contre, les joints de grains transversaux se caractérisent par des barrières faibles [18]. Il apparaît donc primordial d'atteindre un degré de texture élevé à la fois perpendiculairement et dans les plans (a,b) de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ pour obtenir des densités de courant critique élevées dans les céramiques.

Certains défauts peuvent, par contre, jouer un rôle favorable en augmentant le J_c dans les céramiques texturées. Il s'agit par exemple de centres de piégeage des vortex. Généralement, l'efficacité d'un centre de piégeage est la meilleure lorsque sa dimension est environ égale à la longueur de cohérence du supraconducteur (de l'ordre du nanomètre pour YBCO).

Dans ce sens, de nombreuses études ont eu pour ambition d'introduire, dans la microstructure, des défauts de dimension et de répartition contrôlée. Ces centres de piégeage peuvent être de nature très différente [19] :

- 1) les régions déficitaires en oxygène (propriétés supraconductrices différentes de la structure peu oxygénée),
- 2) les défauts cristallins tels que les domaines ferroélastiques, les défauts d'empilement, les dislocations, dont les dimensions faibles sont favorables,
- 3) des défauts très fins, produits par irradiation par des neutrons, des protons ou des ions-lourds,
- 4) des inclusions de phase secondaire : la dimension des particules de phase 211, inhérente à la texturation par MTG, peut être diminuée par soit par l'utilisation de certaines techniques de texturation (QMG, MPMG, PMP, fusion de zone, ...), soit en jouant sur les étapes du processus (vitesse de chauffe, durée de palier, taille initiale des grains 123,...), soit encore par l'ajout de phases secondaires (BaTiO_3 , BaSnO_3 , Ag, PtO_2 , CeO_2 ,...) pouvant considérablement modifier la taille et la forme des particules de 211 [20].

IV.2. Application de la méthode HEM à un composé à fusion non-congruente ; élaboration de la céramique texturée

La méthode HEM est en général utilisée pour faire croître des monocristaux ou des lingots multicristallins de matériaux à fusion congruente. La littérature ne relate aucune application pour ceux à fusion non-congruente.

La solidification directionnelle, réalisée à partir de la fusion partielle de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ par d'autres techniques, s'est révélée être la méthode la plus probante dans l'élaboration de céramiques texturées de supraconducteurs à haut T_c (IV.1.3.). Par conséquent, nous avons entrepris d'élargir l'utilisation du HEM à ce type d'application, notre but étant de démontrer la faisabilité d'une texturation d'échantillons massifs par cette technique, et non pas une recherche exhaustive sur tous les paramètres liés à cette texturation [21].

Les échantillons texturés ont été obtenus selon le protocole schématisé à la figure IV.8.. La préparation des échantillons a été réalisée à partir d'une poudre de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ de Rhône-Poulenc (lot n°SU90CM2), obtenue par coséchage d'une solution de nitrates d'yttrium, de baryum et de cuivre. La taille moyenne des grains est évaluée à $1,7\mu\text{m}$. La surface spécifique, déterminée par BET, est de $0,6\text{ m}^2.\text{g}^{-1}$.

IV.2.1. Régénération de la poudre

Il est maintenant bien établi que les poudres de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ se dégradent à température ambiante sous l'effet conjoint de l'eau et du gaz carbonique de l'air [22].

Une poudre dégradée peut être partiellement restaurée par un traitement thermique, à 920°C sous oxygène, qui élimine les composés hydroxycarbonatés, oxycarbonatés et carbonatés. Un seul cycle n'est généralement pas suffisant pour éliminer complètement les espèces carbonatées [23].

De plus, il faut s'assurer que la réaction de synthèse de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ est complète, la présence de BaCuO_2 et CuO non réagi ou en excès pouvant jouer un rôle important et négatif à haute température [24].

L'analyse par diffraction des rayons-X de la poudre brute utilisée, conservée dans une atmosphère sèche, ne révèle pas de phases indésirables, comparée à des poudres similaires

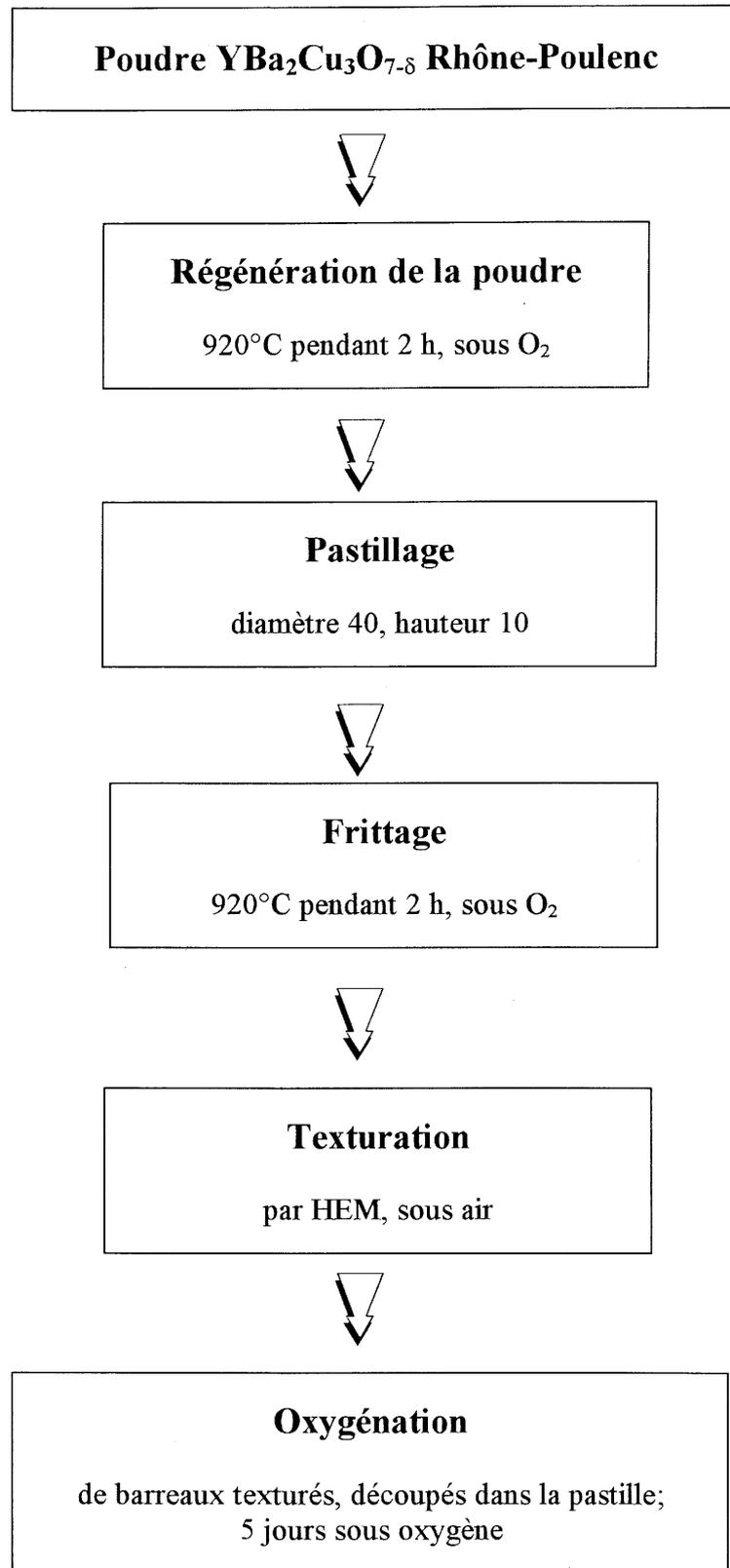


Figure IV.8.: Protocole d'élaboration d'une céramique texturée de YBCO par HEM

conservées sans précautions particulières et très dégradées. Par conséquent, un seul traitement thermique sous flux d'oxygène, dont le profil est présenté à la figure IV.9., s'est avéré suffisant pour régénérer notre poudre.

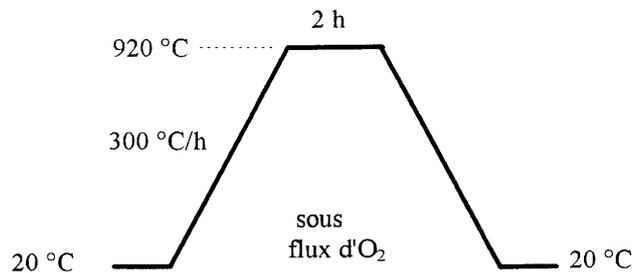


Figure IV.9.: Profil thermique de régénération de la poudre et de frittage d'une pastille

IV.2.2. Pastillage et frittage

La poudre de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (environ 50 g) est broyée, puis pressée sous une pression uniaxiale de 30 MPa ; on obtient des pastilles de forme cylindrique de 40 mm de diamètre et 10 mm d'épaisseur, d'une compacité d'environ 60%. Divers travaux relatent de l'optimisation du frittage de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, dans le but de densifier la pastille et d'améliorer sa tenue mécanique. Le frittage se fait généralement sous flux d'oxygène, à des températures allant de 900°C à 950°C, la durée du traitement variant de quelques heures à plusieurs jours.

Nous avons adopté, pour le frittage des pastilles, un cycle unique et identique à celui de la phase de régénération (figure IV.9.).

Pour les expériences A, B et C, que nous décrivons en détail au IV.2.3., deux de ces pastilles sont empilées. Elles subissent l'étape de frittage l'une sur l'autre, avec une légère charge uniaxiale, de manière à les "coller" ensemble et ainsi limiter les effets liés à la jonction entre les deux surfaces. La tenue mécanique de cette nouvelle pastille est bonne ; nous ne l'avons cependant pas observée en coupe pour détecter d'éventuelles inhomogénéités, discontinuités, ...

Remarquons que la taille de l'échantillon à texturer (25 cm^3) est très supérieure à celle généralement rapportée dans la littérature (de l'ordre du cm^3) [25, 26, 27]. De plus, la pastille est placée telle que sa grande dimension (c'est-à-dire le diamètre) soit perpendiculaire au gradient thermique, contrairement aux expériences classiques de texturation.

Toutes les pastilles étant préparées selon le même mode opératoire, le paramètre de la microstructure du précurseur fritté n'a pas été envisagé dans notre étude, bien que ce facteur ait une incidence évidente sur le processus de texturation ultérieur [25].

IV.2.3. La texturation

Depuis les premiers résultats de la méthode MTG par solidification directionnelle, de nombreuses tentatives d'amélioration de ce procédé ont été effectuées pour augmenter les valeurs de J_c . Elles ont consisté pour certaines d'entre elles en des modifications du cycle ou du gradient thermique, pour d'autres en un contrôle de la vitesse de cristallisation ; pour d'autres encore en jouant sur la stoechiométrie cationique de la composition initiale ou par des ajouts de Ag, Pt, $BaSnO_3$, ..., en vue d'influencer la microstructure et donc les caractéristiques supraconductrices finales. Salama et al., grâce à un germe de $SmBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ ou de $NdBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ (dont la température de fusion péritectique, de $1060^\circ C$ et de $1070^\circ C$ respectivement, est supérieure à celle de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$) inséré dans le fritté de départ de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, ont obtenu, par une méthode Bridgman modifiée, une texturation monodomaine de dimensions maximales dans l'échantillon [19].

Plus modestement, nous nous sommes contenté, dans ce mémoire, de cerner les paramètres thermiques permettant d'atteindre une texturation sous air d'une pastille frittée de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ pur.

IV.2.3.1. Le traitement thermique de texturation

La littérature signale l'utilisation de supports de forme et de nature variées pour les expériences de texturation ; parmi ceux-ci, citons les plus courants : Al_2O_3 , Y_2O_3 , Y_2BaCuO_5 polycristallins, MgO monocristallin.

Y_2O_3 [28] ou Y_2BaCuO_5 [25] semblent les plus appropriés, dans la mesure où ils ne contribuent pas à la pollution chimique de l'échantillon.

Néanmoins, nous avons choisi de mener les essais dans des creusets en alumine, de forme cylindrique, essentiellement pour des raisons de disponibilité.

Un essai préalable de texturation a été effectué sans pastillage de la poudre initiale, qui

était donc placée directement dans le creuset en alumine. La réactivité connue de la phase liquide, résultat de la décomposition péritectique de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, avec l'alumine entraîne une très forte adhérence entre la céramique texturée et le creuset. Une analyse par EDX de la périphérie du lingot texturé révèle la présence d'aluminium dans le matériau. De plus, le lingot ne peut être retiré que par découpe (scie diamantée) ou rupture du creuset. Pour éviter cet inconvénient et limiter le contact avec le contenant, un creuset de diamètre supérieur ($\varnothing 65$) à celui de la pastille ($\varnothing 40$) a été choisi.

Le cycle thermique utilisé a été calqué sur ceux présentés dans la littérature des techniques MTG.

La détermination du refroidissement à appliquer par l'échangeur s'est avérée plus délicate, nécessitant plusieurs essais. Le cycle de refroidissement optimisé est présenté à la figure IV.10..

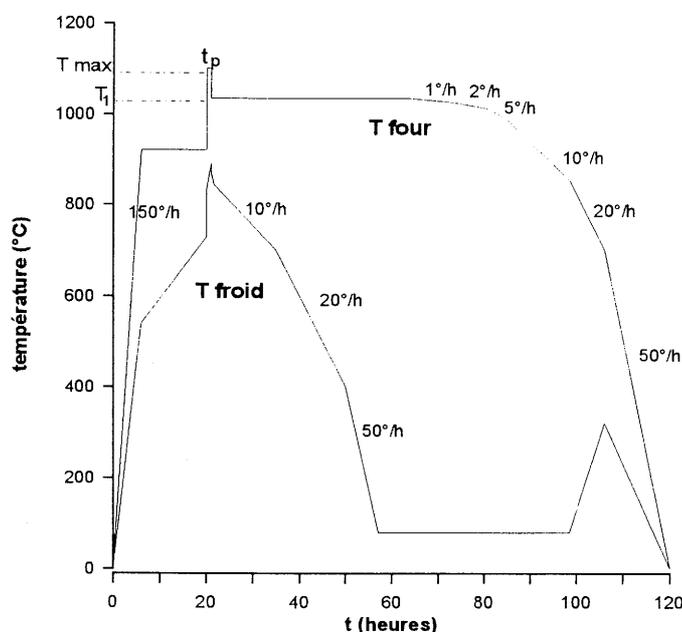


Figure IV.10.: Profil thermique typique d'une texturation par HEM

Parmi les multiples paramètres que comporte à lui seul le cycle de texturation, nous avons choisi de limiter notre étude à trois d'entre eux dont le rôle est déterminant :

- T_{\max} : température du palier à haute température entraînant la décomposition péritectique.

Cette étape est primordiale ; elle consiste en la décomposition de la phase solide 123 préfrittée pour former une phase liquide et la phase résiduelle 211. Il s'agit de trouver un

compromis pour, d'une part, avoir une décomposition optimale de la phase 123 afin d'obtenir une répartition homogène de fines inclusions de 211 et une quantité suffisante de phase liquide permettant l'orientation des germes de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ et leur croissance dans la direction du gradient, d'autre part, conserver la composition globale ainsi que la forme de l'échantillon en limitant le coulage et la perte du liquide (qui survient si la température et la durée du palier sont trop importantes).

- t_{\max} : durée du traitement à T_{\max}

Cette partie du traitement thermique doit être d'une durée suffisamment courte, pour limiter le coulage du liquide qui alors mouille le support et réagit avec lui, mais cependant assez longue pour éliminer complètement la phase 123, du fait de la cinétique lente de la décomposition péritectique. Dans les techniques de flux, le mouillage et la réaction avec le support sont utilisés à profit ; ainsi, pour séparer les cristaux de YBCO du solvant (excès de $\text{BaCuO}_2\text{-CuO}$), on utilise un fritté en alumine dont le rôle est d'extraire la phase liquide [29].

- T_1 : température de début de refroidissement lent

Cette température doit être telle que l'échantillon se compose entièrement de liquide et de phase 211, mais juste au dessus de la température péritectique de façon à ce que l'étape de refroidissement par l'échangeur génère une transformation péritectique lente plutôt que le refroidissement du système 211 + liquide.

Les autres paramètres ont été établis une fois pour toutes ; en particulier, la vitesse de refroidissement de l'échangeur a été déterminée, afin d'obtenir au niveau de l'échantillon une baisse de température de 1°C/h généralement préconisée pour les procédés MTG.

IV.2.3.2. Optimisation du cycle thermique

A partir de précurseurs frittés préparés dans les mêmes conditions, de dimensions égales et dont la densité est d'environ 65%, plusieurs expériences de texturation ont été entreprises pour essayer de cerner les paramètres T_{\max} , t_{\max} et T_1 de texturation optimale de la pastille.

Ces expériences, dont les détails de quelques unes d'entre elles caractéristiques sont présentés au tableau IV.11., ont montré en particulier qu'une température T_{\max} supérieure à

1080°C est nécessaire, à défaut de quoi seule la partie haute de la pastille est texturée (photos de la figure IV.12.). En effet, dans ce cas, du fait de l'important gradient axial inhérent à la géométrie du four utilisé et de la cinétique lente de la décomposition péritectique, la texturation ne s'accomplit que dans la région haute de la pastille, la partie inférieure ne subissant qu'un simple frittage à $T < T$ péritectique. Cependant, cette zone frittée ne présente plus la microstructure initiale du précurseur, en petits grains, mais plutôt en grains longs et parallélépipédiques, typiques d'une croissance en présence de liquide. Nous tenterons d'expliquer ce phénomène lors de la description microstructurale au IV.3.1..

Expérience	A	B	C
T_{\max} (°C)	1070	1080	1100
t_{\max} (mn)	5	20	25
T_1 (°C)	1030	1035	1035
résultat	½ texturé	½ texturé	texturé

Tableau IV.11.: Paramètres de texturation utilisés

L'interface entre les deux zones n'est autre que la représentation de l'isotherme de décomposition péritectique. Sa forme convexe, c'est-à-dire une forme identique à l'interface solide-liquide d'un matériau à fusion congruente en cours de solidification par HEM, ne fait que conforter les prévisions de la modélisation (III.2.).

Un T_{\max} de 1100°C, maintenu pendant 25 mn, a provoqué la décomposition péritectique, et donc la texturation, de toute la pastille. Néanmoins, celle-ci n'a pas conservé sa forme initiale et s'est partiellement écroulée, ce qui indique des conditions de température trop extrêmes, provoquant le coulage de la phase liquide par gravité (photo de la figure IV.13.).

Le cycle idéal est un compromis entre la température maximale et la durée du palier à

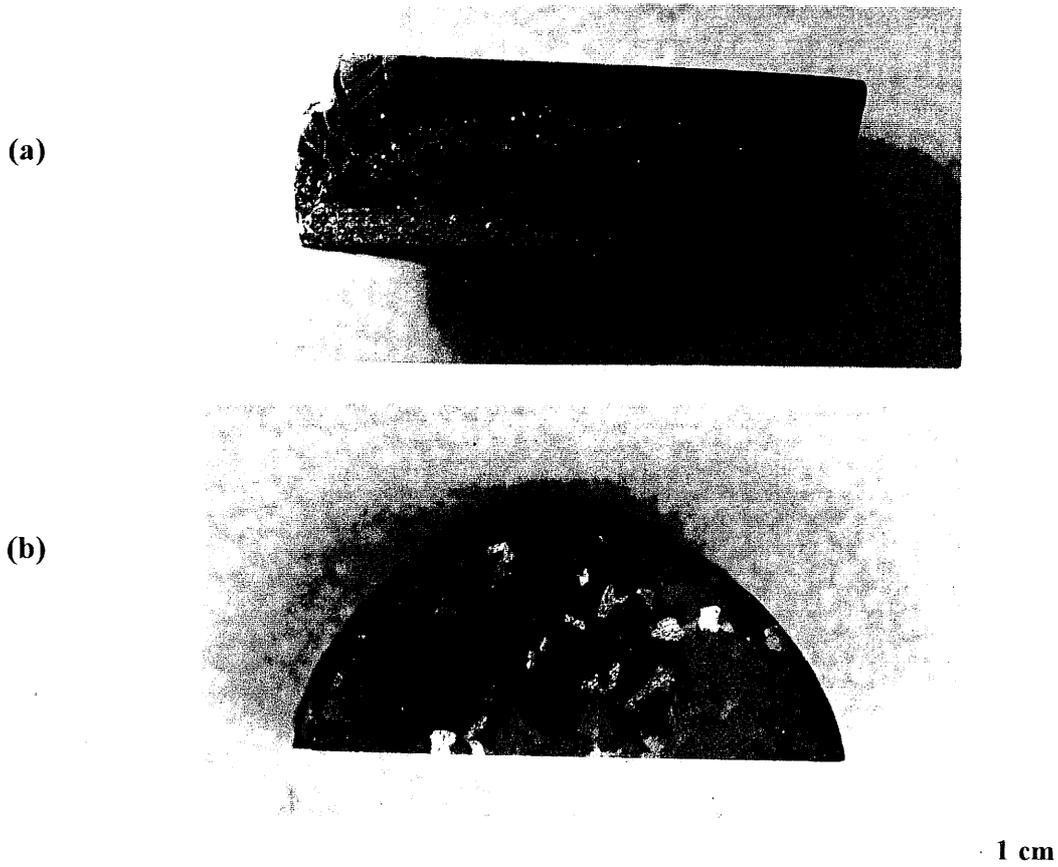


Figure IV.12.: (a) Coupe suivant le gradient thermique de la pastille A: mise en évidence de la zone texturée (en haut), de la zone non-texturée, céramique à gros grains (en bas), et l'interface, de forme convexe entre les deux
 (b) Vue de dessus de la photo (a), montrant les différents grains monodomaines



Figure IV.13.: Vue du dessus de la pastille C : la pastille s'est partiellement effondrée

cette température. Il s'agit d'obtenir la décomposition péritectique complète, et donc la formation d'une phase liquide, facilitant l'orientation des germes de 123 et leur croissance dans la direction du gradient, sans pour autant modifier la composition locale ni la forme de l'échantillon par coulage du liquide. Les conditions optimales correspondraient à un T_{\max} de 1100°C pour une durée de palier de 15 à 20 minutes.

Notons que ce cycle est adapté à une hauteur initiale de la pastille de 20 mm ; en effet, pour une pastille de 10 mm d'épaisseur, un T_{\max} de 1070°C pendant 15 mn s'est avéré suffisant pour texturer toute la pastille.

IV.2.4. La découpe des céramiques

La pastille est découpée, à la scie à fil diamantée, selon les directions parallèles et perpendiculaires à la direction du gradient, en vue de sa caractérisation microstructurale.

Les barreaux parallélépipédiques ($2 \times 2 \times 10 \text{ mm}^3$), nécessaires à la détermination des caractéristiques supraconductrices, sont prélevés dans la céramique texturée. Pour certains barreaux, un plan de clivage (a,b) constitue la grande face.

IV.2.5. L'oxygénation

Les échantillons bruts de texturation ont une teneur en oxygène faible, avec $\delta \approx 0,5$. Pour améliorer cette teneur, on procède à une oxygénation du matériau, suivant le cycle thermique sous flux d'oxygène présenté figure IV.14.. Les barreaux sont enfouis dans la poudre de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ qui sert de piège à d'éventuelles traces de CO_2 et réduit fortement la pollution des barreaux durant le traitement.

Il a été démontré que pour une pression d'oxygène égale à une atmosphère, la valeur maximale de la teneur en oxygène est obtenue aux environs de 450°C [30]. Les recuits sous oxygène sont donc effectués au voisinage de cette température.

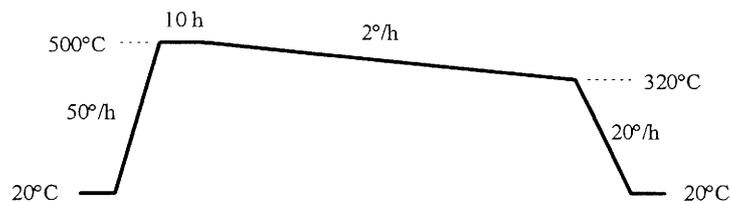


Figure IV.14.: Profil thermique du traitement d'oxygénation d'échantillons texturés.

IV.3. Microstructure

La microstructure typique d'une céramique de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, observée dans un domaine texturé, se caractérise par des plaquettes fines qui sont le résultat d'une croissance par recombinaison péritectique ($211 + \text{liq.} \rightarrow 123$) selon la direction de croissance préférentielle (plans (a,b)), contenant des inclusions de phase verte, de forme sphérique ou allongée, réparties de façon uniforme. Certains auteurs s'accordaient pour dire que les inclusions de phase verte, issues de la fusion péritectique, servent de sites de nucléation pour la phase 123 [26, 31], la diffusion de l'yttrium à travers la phase solide permettant alors à la transformation péritectique de se poursuivre, selon le processus classique d'une recombinaison péritectique. Pour d'autres, la phase verte constitue un réservoir d'yttrium qui diffuse à travers le liquide jusqu'au front de solidification, la germination de la phase 123 se fait alors par sursaturation dans la phase liquide et la croissance se poursuit par nucléation par sympathie [32-35]. Actuellement, ce dernier processus est généralement admis.

Dans les deux cas une répartition fine et régulière de la phase verte rendra la cristallisation de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ plus facile, par un meilleur approvisionnement en yttrium au niveau du front de solidification.

Le rôle de l'oxygène dans la recombinaison péritectique a rarement été considéré dans la littérature. Or, lors de la montée en température, la phase 123 s'appauvrit en oxygène ($\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta} \rightarrow \text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x} + \frac{1}{2} \text{O}_{2-2(\delta+x)}$). De plus, lors de la fusion péritectique, le liquide riche en cuivre s'appauvrit en oxygène ; en effet, CuO est réduit en Cu_2O dès 1025°C à l'air [36]. Le système Y-Ba-Cu-O en présence d'une phase liquide peut être considéré comme un système quaternaire ; la désorption de l'oxygène lors de la montée en température puis la diffusion de l'oxygène lors de la recristallisation apparaissent donc comme des phénomènes importants dans la réaction péritectique. L'influence de ces paramètres sera envisagé dans le processus de texturation.

La recombinaison péritectique n'est jamais complète, et ceci pour deux raisons : d'une part la cinétique très lente de cette transformation, régie par le phénomène de diffusion, d'autre part l'écoulement par gravité de la phase liquide, créant un gradient de concentration et un déficit en baryum et en cuivre là où se déroule la transformation. Il s'en suit un surplus de 211, sous forme d'inclusions nettement visibles sur les micrographies présentées au IV.3.2..

IV.3.1. Microstructure d'une pastille

IV.3.1.1. Microstructure globale d'une pastille

Une pastille texturée, observée suivant une coupe parallèle à l'axe de croissance, révèle une structure polydomaine. Chaque domaine pris individuellement présente une texture correcte (IV.3.3.) mais les plans (a,b) de deux domaines contigus sont désorientés les uns par rapport aux autres. Nous qualifierons de monodomaine un domaine dans lequel les plans (a,b) du texturé sont parallèles entre eux. La zone texturée est donc constituée de monodomaines de forme allongée suivant le gradient thermique extérieur. Un monodomaine a typiquement un volume de 100 mm^3 .

La description de la microstructure générale d'une pastille nécessite de distinguer deux cas : celui où elle n'est que partiellement texturée (expériences A et B) et celui où elle l'est totalement (expérience C) (cf IV.2.3.2.).

a) Pastille partiellement texturée

Les pastilles A et B présentent une microstructure similaire ; nous regrouperons donc leur description. La représentation schématisée d'une coupe suivant l'axe de la pastille A, représentée à la figure IV.12., permet de mettre en évidence trois zones (figure IV.15.) :

- la partie haute, texturée,
- au centre, une «interface» entre les parties haute et basse,
- la partie basse, céramique à gros grains, non texturée.

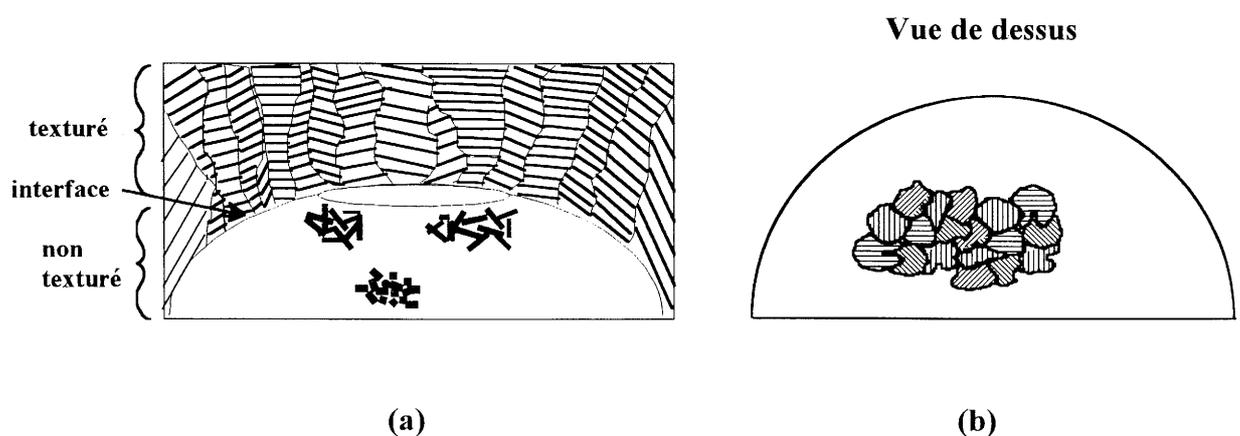


Figure IV.15.: Représentation schématisée de la microstructure de la pastille A ou B après le traitement de texturation : (a) coupe suivant le gradient de température (b) pastille vue de dessus

La description générale de la pastille peut être effectuée par observation au microscope optique d'une coupe polie (suspension d'alumine à 1 μm dans de l'alcool) puis révélée par une attaque chimique dans une solution aqueuse à 1 % volumique d'acide acétique. Cette révélation a pour effet d'améliorer le contraste entre les phases présentes et de mieux faire apparaître les joints de grains et les joints interplaquettes. Ce type de révélation sera utilisé pour toutes les observations microscopiques.

La photo de la figure IV.16. représente la zone basse de la pastille observée en lumière polarisée réfléchie ; il apparaît un enchevêtrement de plaquettes de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ dont l'orientation est aléatoire et entre lesquelles se trouve une phase liquide solidifiée qui apparaît plus foncée. La photo de la figure IV.17. montre les domaines texturés prenant naissance à l'"interface" et dont la grande dimension est dirigée dans la direction du gradient de température. On peut noter la désorientation de la texturation d'un domaine à l'autre, la présence d'inclusions de phase 211, des fissures et des pores. Le contraste de couleur en lumière polarisée en utilisant une lame onde (figure IV.18.) révèle un joint entre trois domaines dont deux sont faiblement désorientés ($\approx 10^\circ$) et le troisième très fortement ($\approx 60^\circ$).

Une analyse par diffraction des rayons-X (DRX) sur des fragments broyés, prélevés en cinq endroits différents de la hauteur de la pastille, permet de préciser la répartition des phases; les diffractogrammes obtenus, présentés à la figure IV.19., montrent tous la phase 123 majoritaire. La figure IV.19.(a). révèle en plus une forte proportion de phase 211 ainsi que du CuO . Le fragment correspondant a été prélevé sur le haut de la pastille, constellé de particules vertes. Au coeur de la partie texturée, en plus de la phase 123, seule la phase verte est présente (figures IV.19.(b). et (c)), mais en proportion moindre que précédemment. Dans la zone basse, appelée "céramique à gros grains", la région située juste en dessous de l'"interface" ne semble pas contenir de phase verte (dans la limite de détection par DRX) ; ici, seule la phase CuO est présente en plus de la phase 123 (figure IV.19.(d)). Par contre, dans la partie inférieure de cette même zone (partie en contact avec le creuset), non seulement CuO , mais aussi la phase BaCuO_2 (figure IV.19.(e)) coexistent avec la phase 123. La phase BaCuO_2 est en proportion d'autant plus importante qu'elle est difficile à détecter en faible quantité par DRX [37].



Figure IV.16.: "Gros grains" en forme de plaquette dans la partie basse, non texturée, de la pastille A (microscopie optique en lumière polarisée)

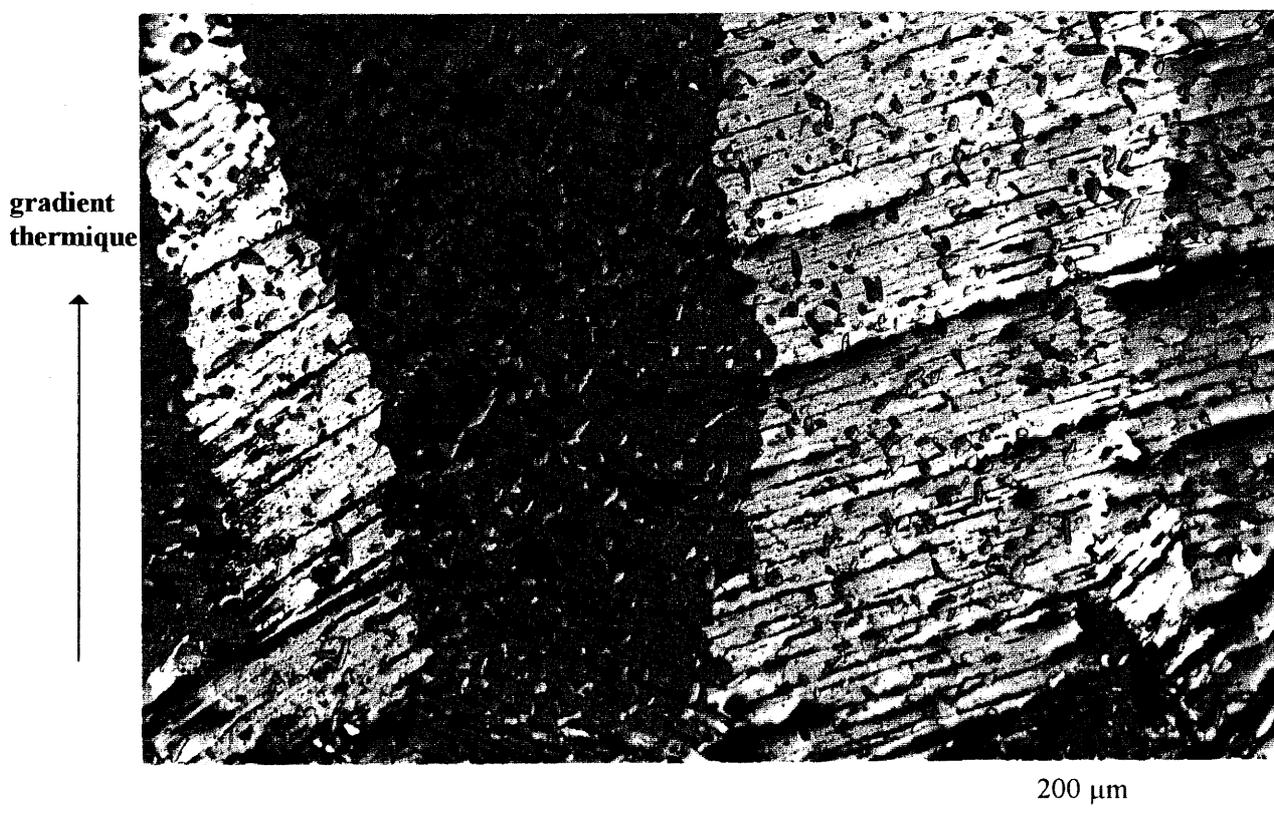


Figure IV.17.: Micrographie (microscopie optique en lumière polarisée) de la pastille A (coupe parallèle à l'axe de la pastille) : domaines texturés allongés suivant le gradient thermique



Figure IV.18.: Mise en évidence (microscopie optique en lumière polarisée avec une lame onde) d'un joint entre trois domaines texturés désorientés de la pastille A



Figure IV.20.: Microcristaux en forme de plaquette dans la partie basse, non texturée, de la pastille A, juste au dessous de l'interface (microscopie optique en lumière polarisée)

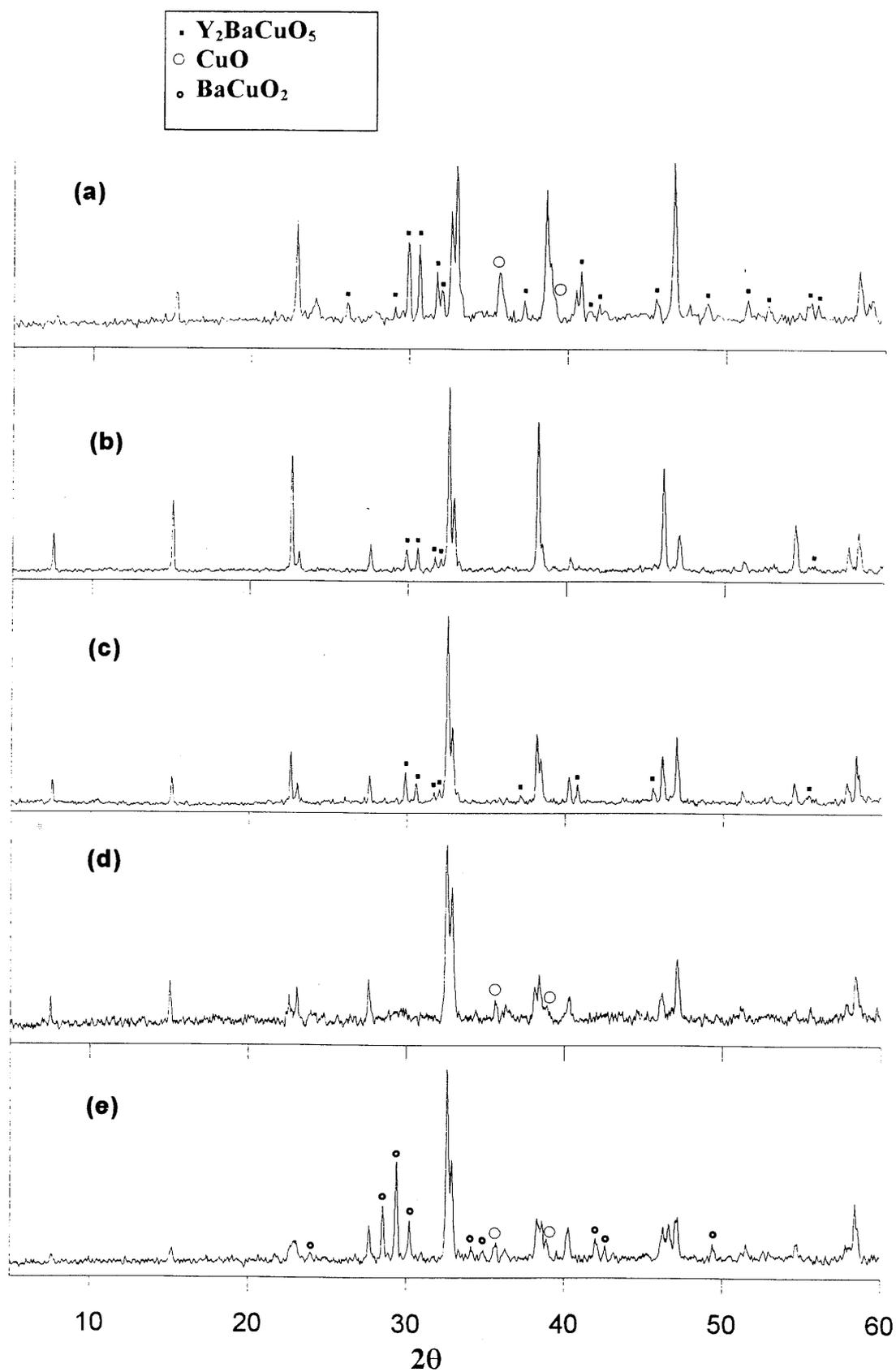


Figure IV.19.: Diffractogrammes de fragments prélevés suivant la hauteur de la pastille B :

- (a) haut de la pastille
- (b) haut et (c) bas, de la zone texturée
- (d) haut et (e) bas, de la zone non texturée

A l'aide des observations micrographiques et connaissant la répartition des différentes phases dans la pastille, nous pouvons préciser les transformations que subit la pastille au cours du traitement de texturation.

La partie au dessus de l'"interface" présente une microstructure typique d'une céramique texturée, avec des empilements de "plaquettes" de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ au sein desquels se trouvent des inclusions de 211 dont nous avons déjà expliqué le processus de formation. Nous pouvons donc conclure que cette zone a franchi la température de décomposition péritectique.

La partie basse, en dessous de l'interface, est constituée de grains en forme de plaquette de taille importante : $200 \mu\text{m}^2$ de surface et $30 \mu\text{m}$ d'épaisseur pour les plus gros (cf figure IV.20.). Cette croissance exagérée des grains, qui s'effectue préférentiellement suivant les directions a et b de la maille cristallographique de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, est caractéristique d'une croissance en présence d'une phase liquide. Deux hypothèses peuvent être avancées quant à l'origine de cette phase liquide : soit une fusion partielle de cette partie de la pastille, due à la décomposition péritectique, soit un enrichissement en phase liquide provenant de la partie haute par gravité.

La première hypothèse peut être écartée puisqu'il n'apparaît pas, par DRX dans cette zone, de phase verte liée à la décomposition péritectique, et donc la formation de la phase liquide correspondante. La deuxième hypothèse paraît la plus vraisemblable ; en effet, l'analyse par DRX de cette partie révèle la présence de CuO et de beaucoup de BaCuO_2 (tous deux constituants principaux du liquide). De plus, l'analyse par EDX identifie ces deux mêmes phases entre les cristallites de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ dans cette zone basse. On se trouve alors dans les conditions de croissance en flux.

Le coulage du liquide provoque un déficit en baryum et en cuivre de la partie haute de la pastille, et donc un excès de phase verte (étude par DRX (cf figure IV.19.(a)). Le cliché, obtenu par MEB de cette zone (figure IV.21.), montre de plus que la texturation de YBCO s'interrompt brutalement ; ceci peut s'expliquer par un manque de baryum, ainsi que l'a révélé une analyse par EDX de cette région, les domaines texturés étant de petite taille et présentant une orientation quelconque de la texture. La quantité de phase verte est ici importante comparé au coeur de la zone texturée (cf IV.3.2) mais les dimensions des inclusions de 211 sont plus faibles, du fait que la partie haute est portée à température plus élevée ; en effet, de par la conception du four, il existe un gradient thermique longitudinal même en absence de refroidissement par le flux d'hélium, dû à la masse métallique du doigt jouant le rôle de puits thermique.

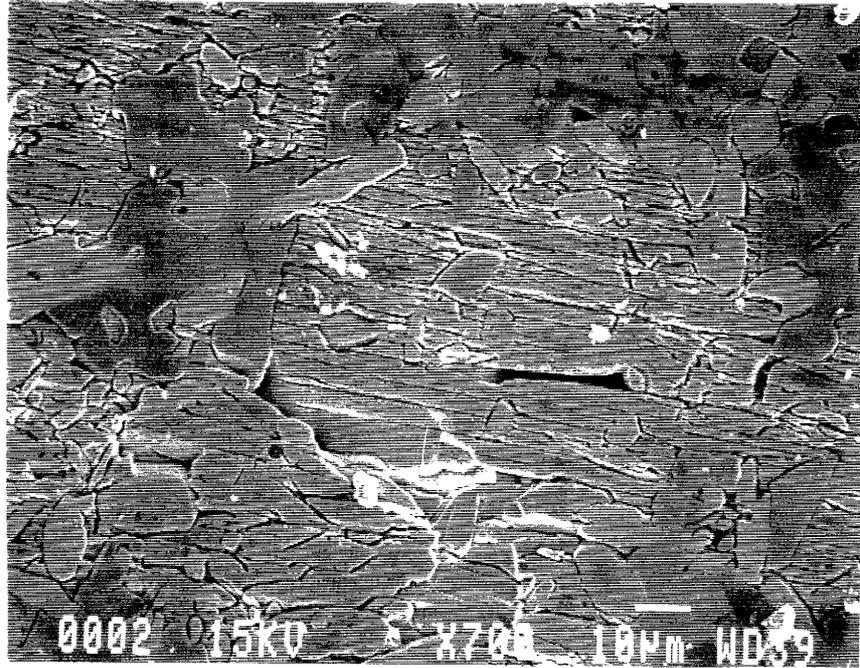


Figure IV.21.: Micrographie du haut de la pastille B, dans une zone déficitaire en phase liquide (microscopie électronique à balayage) ; mise en évidence d'une quantité importante d'inclusions de phase verte, et de plages de CuO

La présence de CuO en quantité non négligeable en haut de la pastille s'explique par l'enrichissement progressif de la phase liquide en cuivre au fur et à mesure que les particules de phase verte sont piégées dans la phase 123. Ces inclusions, riches en cuivre, soit piégées dans la texture, soit aux joints de grains, constituent une limite dans l'obtention de domaines de grandes dimensions ; ce phénomène souligne l'importance d'activer l'approvisionnement en yttrium de la phase liquide [33].

b) Pastille entièrement texturée

La pastille C, texturée sur toute sa hauteur, a perdu sa forme initiale du fait de l'écoulement de la phase liquide par gravité (figure IV.13.). Deux zones se distinguent sur la représentation schématisée d'une coupe suivant l'axe de la pastille (figure IV.22.) :

- la base est constituée de petits domaines texturés, orientés au hasard,
- la partie supérieure présente des monodomaines allongés suivant l'axe de la pastille.

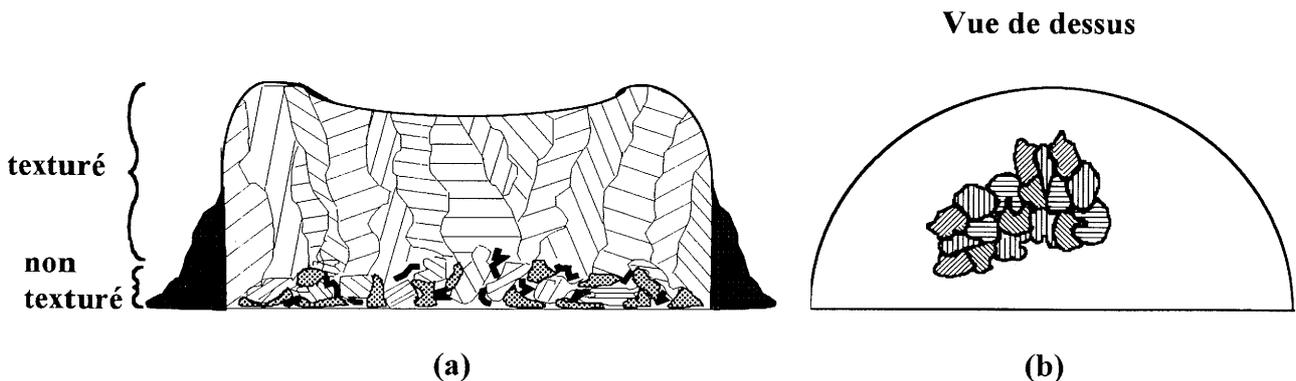


Figure IV.22.: Représentation schématisée de la microstructure de la pastille C après le traitement de texturation : (a) coupe suivant le gradient de température, (b) pastille vue de dessus

Les observations effectuées pour la zone texturée des pastilles A et B sont, ici aussi, valides, à savoir la présence d'inclusions de phase verte, de fissures et de pores. Toutefois, l'orientation de la texture entre domaines voisins est ici quelconque ce qui signifie qu'il n'y a pas d'orientation préférentielle de la texture dans cet échantillon.

La répartition des phases présentes a été déterminée par DRX sur des fragments broyés, prélevés en quatre endroits de la hauteur de la pastille. Les diffractogrammes de la figure IV.23. montrent la présence, en plus de la phase 123, de la phase CuO et une proportion

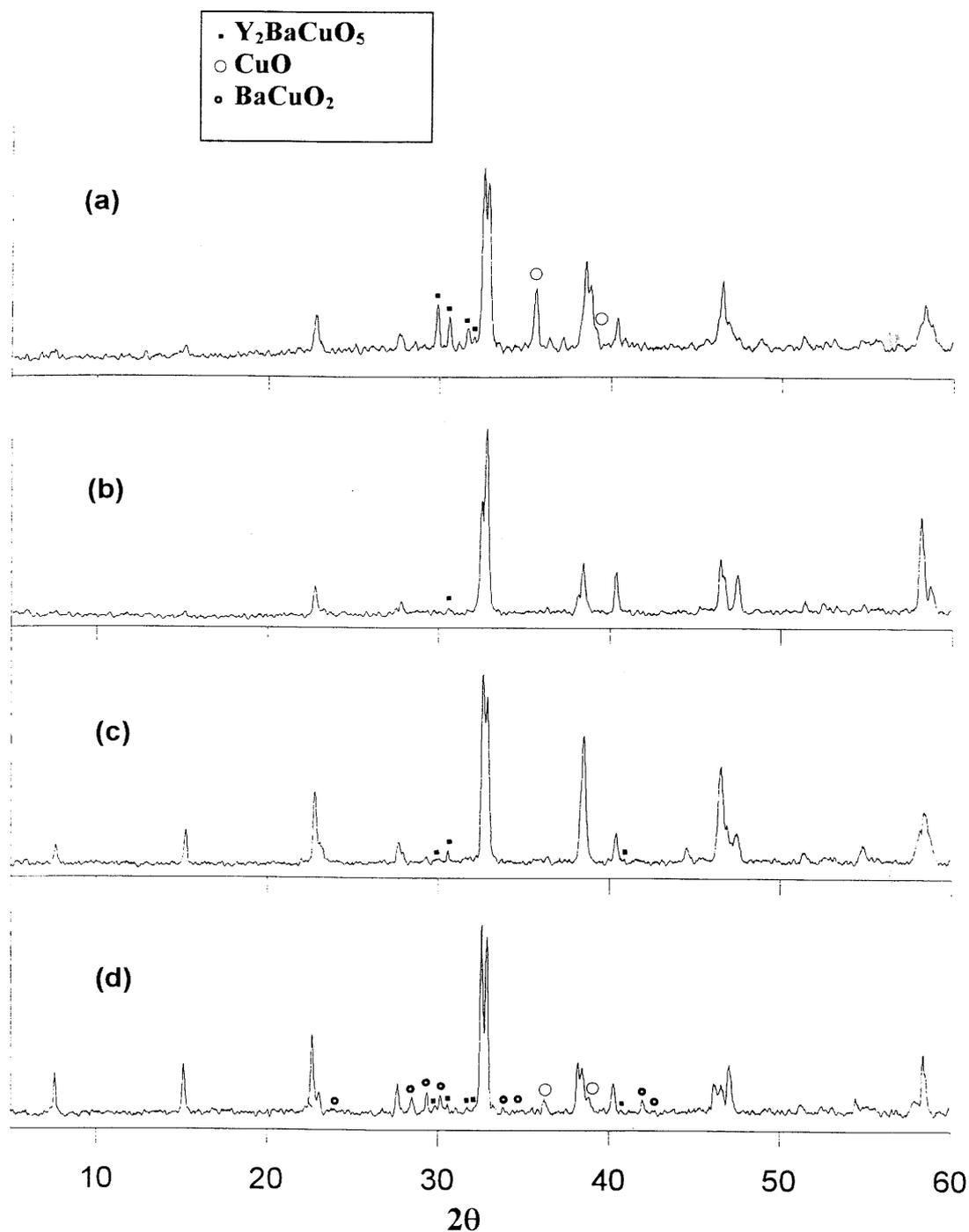
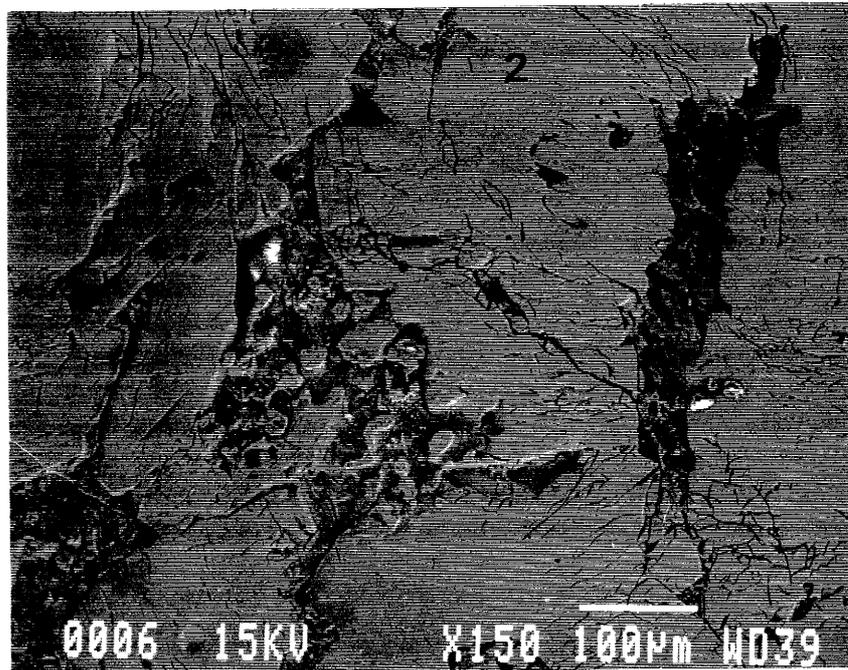


Figure IV.23.: Diffractogrammes de fragments prélevés suivant la hauteur de la pastille B :
(a) haut de la pastille
(b) haut et (c) bas, de la zone texturée
(d) base, à petits domaines texturés

(a)



(b)

Point de mesure	Pourcentage atomique de l'élément (%)			Phase identifiée
	Y	Ba	Cu	
1	16.41	34.05	49.54	$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$
2	48.49	24.90	26.61	Y_2BaCuO_5
3	0	0	100	CuO (ou Cu_2O)
4	1.19	45.13	53.68	phase liquide solidifié ($\approx \text{BaCuO}_2 + \text{CuO}$)

Figure IV.24.: (a) Micrographie (microscopie électronique à balayage) du bas de la pastille C
 (b) Identification des phases par analyse EDX en différents points du cliché (a)

importante de 211 dans le haut de l'échantillon (figures IV.23.(a)), de 211 dans la partie centrale (figures IV.23.(b) et (c)), et de BaCuO_2 , CuO et de la phase verte dans la partie basse en contact avec le creuset (figure IV.23.(d)).

La répartition des phases observée s'explique de manière similaire à celle des pastilles A et B. La phase liquide s'écoule vers le bas, entraînant dans le haut de la pastille un excès de phase 211 et du CuO . Toute la partie centrale ne contient que les phases 123 et 211 ; cette dernière, provenant de la recombinaison péritectique incomplète, est en proportion plus faible que dans le haut de la pastille. Dans le bas du lingot apparaissent deux zones : une comporte la phase 123 et un peu de phase verte, l'autre BaCuO_2 , CuO et de la phase verte. Cette dernière résulte, comme dans le reste de la pastille, de la décomposition péritectique. La proportion, nettement plus faible de BaCuO_2 et CuO que dans le bas des pastilles A et B, vient d'une part de ce qu'ils participent à la recombinaison péritectique, et d'autre part de ce qu'il y a enrichissement en phase liquide de la partie en forme d'anneau dans le bas de la pastille (dont l'analyse par DRX indique un mélange de BaCuO_2 et de CuO). Une observation au MEB couplée à une analyse par EDX dans cette zone basse, montre cependant la présence de la phase 123 entourée de plages soit riches en cuivre, soit d'un mélange contenant, en pourcentages cationiques, environ 54% de Cu, 45% de Ba et 1% de Y. Des inclusions de phase verte apparaissent dans la phase 123 et dans les zones de phase liquide solidifiée, mais leurs dimensions et leur répartition sont faibles. La figure IV.24. représente le cliché de MEB de cette zone ainsi que les résultats de l'analyse par EDX des diverses phases en présence.

IV.3.1.2. Mise en évidence de la texture

Pour la pastille B, l'orientation de la texture d'un domaine par rapport au gradient thermique a pu être étudié par microscopie optique et à partir des figures de pôle. Les traces des plaquettes, observées au microscope au centre de la pastille, sont orientées à $\pm 20^\circ$ de la normale au gradient thermique extérieur, comme le montre la photo de la figure IV.17.. En fait, la représentation schématique de la figure IV.15. montre que les traces ont tendance à être tangentes à l'interface ; en effet, quand celle-ci s'incurve, les traces de la texture s'incurvent aussi.

Toutefois, par l'observation d'une coupe, l'orientation des plans (a,b) ne peut être déterminée, ni même estimée. Par contre, une figure de pôle permet d'accéder, par une projection stéréographique, à la densité et la répartition des normales (pôles) d'un plan

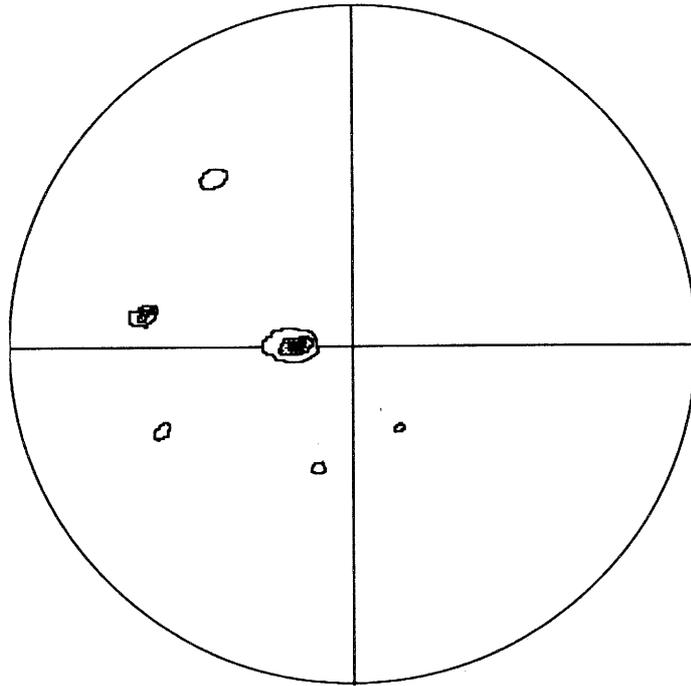


Figure IV.25.: Figure de pôle (006) d'une coupe en haut de la pastille B, perpendiculaire au gradient imposé (surface de 1 cm²)



Figure IV.26.: Micrographie (microscopie optique en lumière polarisée) de deux domaines texturés de la pastille C, voisins et désorientés de 90° (coupe parallèle à l'axe)

cristallographique spécifique. Pour un échantillon texturé, il apparaît des pôles d'intensité maximale correspondant aux directions préférentielles des cristaux. La figure de pôle (006), mesurée sur une face coupée perpendiculairement à l'axe de la pastille et d'environ 1 cm de diamètre, définit l'alignement de l'axe \bar{c} (figure IV.25.). Si l'on ne considère que les cristaux donnant une intensité supérieure à 50% de l'intensité maximale, la localisation du pôle se fait principalement suivant une seule orientation montrant que l'axe \bar{c} forme un angle de 20° (la dispersion angulaire étant de 5° environ) avec la surface observée, ce qui est en bon accord avec les observations en microscopie optique.

Par observation en lumière polarisée d'une coupe suivant l'axe de la pastille C, une orientation de texture aléatoire a pu être révélée et schématisée à la figure IV.22.. La photo de la figure IV.26. illustre un cas extrême de la désorientation entre deux domaines voisins, puisque la trace des plans (a,b) se trouve à 90° de part et d'autre du joint de grain. Pour cette raison, les figures de pôle n'ont pas été mesurées sur cet échantillon.

IV.3.2. Discussion sur l'orientation de la texturation obtenue et le mécanisme de texturation

IV.3.2.1. Orientation de la texture obtenue

La méthode de solidification directionnelle utilisée ici permet d'obtenir une texturation polydomaine constituée de zones monodomaines d'une centaine de mm^3 contenant des plaquettes parallèles ou très légèrement désorientées.

Cependant, les échantillons obtenus ne présentent pas une texture optimale, qui se caractérise idéalement par un échantillon composé d'un seul domaine texturé, ou de plusieurs domaines dont les plans (a,b) sont faiblement désorientés (low-angle grain boundaries). Une texturation réalisée en l'absence de toute force texturante extérieure produit certes une céramique texturée, mais sous la forme d'une mosaïque de monodomaines désorientés les uns par rapport aux autres [38]. L'application d'une force extérieure durant la texturation (gradient thermique, champ magnétique, pression,...), peut idéalement permettre l'orientation des germes et leur développement selon la direction imposée par cette force (les plans (a,b) étant de croissance plus rapide). On devrait donc s'attendre, pour les échantillons produits par la méthode HEM, à une texturation préférentielle avec les plans (a,b) selon la direction de

déplacement du front de solidification, si toutefois les premiers germes comportent des plans (a,b) dirigés parallèlement au gradient thermique. Tel n'est pas le cas ; d'autres paramètres sont mis en jeu et deviennent vraisemblablement prépondérants. Nous tenterons d'expliquer les divers phénomènes observés.

Il est nécessaire, ici encore, de distinguer les deux types de pastille obtenues, soit partiellement texturé, soit totalement (IV.3.1).

a) La pastille C, décrite auparavant, est texturée sur toute la hauteur, les monodomains ayant une forme allongée dans la direction du gradient externe imposé. Cependant, l'orientation de la texture semble quelconque par rapport au gradient, deux monodomains voisins peuvent parfois présenter une désorientation de 90° , et ceci au coeur de la pastille aussi bien qu'en périphérie (photo de la figure IV.26.). Une densité de courant élevée est, par conséquent, fortement compromise, à moins d'isoler une zone monodomaine dans le lingot. Une analyse confrontant nos résultats à ceux publiés dans la littérature nous a conduit à envisager un nouveau paramètre, lié à la géométrie de l'échantillon à texturer. La géométrie de la pastille par rapport au gradient thermique apparaissant comme un paramètre important, nous avons défini un facteur de forme l/L de la pastille texturée, l étant la dimension perpendiculaire au gradient imposé (l est le diamètre pour un cylindre, ou la plus grande dimension de la section de la pastille pour un parallépipède), et L la dimension parallèle au gradient thermique imposé.

Ainsi, dans la littérature, la plupart des échantillons texturés présentant de fortes densités de courant proviennent soit de zones monodomains extraites d'échantillons polydomaines, soit d'expériences dans lesquelles le diamètre du barreau est faible devant sa longueur (facteur de forme $l/L \ll 1$). Dans ce dernier cas, les valeurs de J_c les plus élevées sont obtenus par des techniques mettant en jeu un refroidissement lent dans un gradient thermique fort ($>100^\circ\text{C}/\text{cm}$) avec un déplacement de l'échantillon [39-41]. Dans ces conditions, la solidification peut être contrôlée de façon directionnelle, en maîtrisant à la fois le gradient thermique G ($^\circ\text{C}/\text{cm}$) et la vitesse de croissance R (cm/h) de manière à maintenir un front de solidification plan et à éviter une croissance dendritique. Il a été montré que pour un rapport G/R supérieur à $300^\circ\text{C.h.cm}^{-2}$ un front de solidification plan pouvait être maintenu [42]. Une géométrie d'échantillon en forme de baguette de faible section ($<2\text{-}3\text{ mm}^2$) et de longueur 50mm, soit $l/L=4.10^{-2}$, apparaît, à ce jour, la plus favorable pour une solidification directionnelle, le gradient radial étant alors insignifiant et donc l'alignement des plans (a,b) se faisant dans l'axe de l'échantillon. Toutefois,

certaines applications nécessitant des échantillons plus volumineux, notre étude s'inscrit dans cette perspective.

Dès que l'on augmente la section de l'échantillon, le gradient radial doit être pris en compte (gradient radial du four, surface de contact avec le support importante). Il en résulte des domaines multiples et désorientés par rapport à l'axe. Par conséquent, un rapport de gradient longitudinal-latéral important est nécessaire pour orienter les plans (a, b) près de l'axe de l'échantillon. Dans le cas d'un gradient longitudinal plus faible (inférieur à $100^{\circ}\text{C}/\text{cm}$) ou d'un échantillon à section plus élevée (quelques mm^2), on observe un alignement préférentiel des plans (a,b) selon un angle avec l'axe de l'échantillon, malgré le gradient thermique extérieur imposé selon celui-ci. La cause de cette désorientation peut être liée à une déviation du gradient thermique effectif par rapport au gradient thermique imposé [19,43].

Dans la méthode HEM, le refroidissement de l'échantillon s'effectue de bas en haut, par évacuation des calories par le flux d'hélium, provoquant le déplacement contrôlé du front de solidification. Durant l'étape de décomposition péritectique, le débit d'hélium dans l'échangeur est nul ; un gradient axial existe cependant, lié à l'effet de "puits de chaleur" de l'échangeur constitué d'une masse métallique (cf II.4.). Ce gradient au début du refroidissement (environ $15^{\circ}\text{C}/\text{cm}$ au niveau de l'échantillon) ne semble pas constituer une force texturante suffisante pour orienter les premiers germes de la phase 123 formée. Plusieurs phénomènes peuvent être invoqués pour expliquer l'orientation quelconque de ces germes, et donc de la texture dans les différents domaines :

i) la présence d'un gradient radial non négligeable dans l'échantillon, lié à une température non homogène sur le fond du creuset et surtout à un facteur de forme élevé, dont l'effet sur l'orientation de la texture a été montrée,

ii) l'effet du support qui impose, de manière aléatoire et inexplicée, une orientation aux germes de 123 (nucléation hétérogène).

L'effet combiné de ces phénomènes génère alors une orientation aléatoire des germes au début de la solidification. Par la suite, le refroidissement progressif de l'échangeur thermique provoque le déplacement du front de solidification, et donc une augmentation graduelle du gradient longitudinal de 15 à $70^{\circ}/\text{cm}$ dans le semi-liquide (la température du haut de la pastille étant maintenue constante). Chaque domaine se développe alors dans la direction du gradient thermique imposé, l'orientation des plans (a,b) de la texture étant à peu près maintenue sur toute la hauteur du domaine.

b) Les pastilles A et B présentent des zones monodomaines allongés suivant le gradient longitudinal, mais la texturation de la plupart des domaines est telle que l'axe \bar{c} (normal aux plans (a, b)) fait un angle inférieur à 20° avec le gradient thermique longitudinal, comme nous avons pu le montrer au IV.3.1.2..

Les traces des plans (a,b) restent globalement tangentes à l'"interface", c'est-à-dire normales au gradient en chaque point de cette interface qui délimite la zone texturée et la zone basse, céramique. Une telle orientation (axe \bar{c} des plaquettes texturées parallèle au gradient imposé) est opposée à celle généralement obtenue par des techniques MTG en présence d'un gradient thermique, pour lesquelles l'axe \bar{c} est normal au gradient. Des textures similaires à celle que nous avons obtenue ont été signalés par Ullrich et al. par deux méthodes différentes:

VGF (Vertical Gradient Freeze) [44] : l/L de l'échantillon est de 0,6 ($\varnothing 12$, l 20),

$$G=25-50 \text{ }^\circ\text{C/cm},$$

Bridgman [45] :

l/L de l'échantillon est de 0,63 ($\varnothing 10$, l 16),

$$G=25 \text{ }^\circ\text{C/cm}, R=0.04\text{cm/h}$$

Toutefois, ces auteurs ne donnent aucune explication à ce phénomène.

Par ailleurs, par une technique de solidification sous gradient thermique, I.Monot, du Laboratoire CRISMAT de Caen, a conduit une étude sur l'influence de la forme de l'échantillon sur l'orientation de la texture [25]. Pour des échantillons de facteur de forme égal à 1 (soit cubique avec $l=L=10$ mm, soit cylindrique de hauteur et de diamètre identique ($l=L=13\text{mm}$)), une texture quasi-monodomaine a été obtenue à coeur seulement, son orientation (axe \bar{c} des plaquettes) étant parallèle au gradient thermique extérieur. Par contre, des échantillons de facteur de forme égal à 0.2 ($l=4$, $L=20$) mènent à une texturation globalement dirigée parallèlement au gradient longitudinal. Aucune explication précise n'a été avancée.

Au cours de la texturation des pastilles A et B par HEM, au début du traitement de texturation, la partie de la pastille de type céramique ne favorise pas l'extraction de chaleur par le bas. Le gradient longitudinal est par conséquent plus faible que dans la pastille C. De plus, le support de l'échantillon ne peut avoir d'influence sur l'orientation des germes qui apparaissent au niveau de l'interface, au dessus de la zone céramique. Par conséquent, l'orientation des germes telle que, dans les premiers stades de la croissance, la texturation se développe avec des plans (a,b) tangents à l'interface conduit à formuler différentes hypothèses.

Une germination à partir des "gros grains" de la céramique a été envisagée, mais aucune orientation préférentielle de ces microcristaux n'a été détectée à l'interface.

On peut donc envisager un certain nombre de critères propres à cette expérience :

- i) la présence d'une isotherme de forme convexe (liée à l'existence d'un gradient radial),
- ii) l'existence d'une cavité et d'une porosité importante à l'interface céramique-texturé induisant peut-être des échanges solide-liquide-gaz (accumulation d'oxygène, nécessaire à la recristallisation de 123). On constate, en effet, une rupture entre les grains de la partie céramique et le début de la texturation,
- iii) un enrichissement en phase liquide à l'interface céramique-gaz-texturé, impliquant une germination de type flux,
- iv) un sous-refroidissement constitutionnel à l'échelle local,
- v) le rôle de la surface libre de l'échantillon (interface solide-gaz). Magro [38] a montré que même en l'absence de gradients thermiques, les surfaces libres présentent une orientation cristallographique préférentielle. Les cristaux tendent à se développer de telle sorte que leur excès d'énergie de Gibbs de surface soit minimal.

L'effet combiné de plusieurs de ces paramètres pourrait expliquer l'orientation des plans (a,b) des germes de 123 à 90° de la direction du gradient thermique.

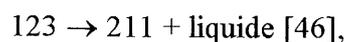
Ensuite, comme pour la pastille C, le gradient thermique longitudinal augmentant au cours de l'expérience (accroissement de la sursaturation) favoriserait la croissance du germe initial en grains monodomains de forme allongée suivant ce gradient.

IV.3.2.2. Mécanisme de la texturation

On peut donc dissocier deux effets dont le premier est primordial dans toute croissance: c'est la germination, le second étant la croissance en elle-même. Celle-ci se poursuivra pour peu qu'il existe un gradient thermique ou un gradient de concentration ; sa vitesse sera imposée par le phénomène le plus lent.

Ainsi, des expériences récentes ont été décrites, favorisant une germination orientée de 123:

- utilisation d'un germe d'une phase isotype comportant une autre terre rare (SmBaCuO, NdBaCuO) et dont le point de fusion péritectique est nettement plus élevé (d'environ 60°C), le germe n'étant donc pas détruit lors de la décomposition



- orientation des premiers germes de 123 par un champ magnétique intense (1Tesla) par Tournier et al. au laboratoire ECM-Matformag de Grenoble [15],

- texturation de YBCO sur un support en Y_2O_3 par Odier et al. du laboratoire CRPHT d'Orléans, où les premiers stades de la réaction consistent en la formation, au niveau du support, de phase verte orientée qui servirait de site de nucléation à la phase 123 [33].

La germination-croissance s'effectue alors de la manière suivante : la phase liquide issue de la décomposition péritectique (diagramme de phase de la figure IV.5.) correspond à un rapport Y/Ba/Cu de 1/16/27, pauvre en yttrium. Au cours du refroidissement lent, le liquide devient sursaturé et, pour une certaine température (système hors équilibre), la germination s'opère. Il apparaît donc des germes de 123 dont la maîtrise de l'orientation à ce stade est primordiale pour l'obtention d'une céramique texturée monodomaine, ainsi que nous l'avons signalé ci-dessus. Par la suite, la croissance se poursuit à l'interface germe de 123-liquide. Le liquide, appauvri en yttrium, dissout les particules de 211 proches pour rétablir une composition proche de 1/16/27 ; ainsi, le liquide peut alimenter, par diffusion, le front de solidification. La vitesse de dissolution de 211, qui est le phénomène le plus lent, va régir la croissance.

Les plaquettes d'un texturé croissent préférentiellement suivant les plans (a,b). En effet, d'après la forme des cristaux obtenus par croissance en flux (plaquettes dont les faces principales correspondent aux plans (001) pour la plus grande et (100) et (010) pour les faces latérales), on peut déduire que la vitesse de croissance rapide s'effectue dans la direction [110][22]. La croissance dans la direction [001] étant plus lente peut s'effectuer soit par nucléation sur des dislocations vis (fréquemment observées sur les faces (001) des cristaux de YBCO), soit au site préférentiel constitué par le contact triple 123-211-liquide, soit par le processus précédemment signalé de nucléation par sympathie.

Au cours de la solidification, des particules de 211 non complètement dissoutes vont être emprisonnées dans la phase 123. On peut alors envisager la participation de ces inclusions au mécanisme de croissance [32, 33] par diffusion, dans le solide formé, de l'yttrium jusqu'à l'interface solide-liquide ; cependant, ce phénomène très lent n'interviendra que pour des vitesses de croissance très lentes.

On comprend donc facilement que certains paramètres vont favoriser la croissance en agissant sur les facteurs limitants. La dimension des grains de 211 et leur répartition spatiale vont jouer sur la vitesse de dissolution, le gradient thermique à l'interface augmentera les mouvements dans le liquide et donc l'apport d'yttrium au front de solidification.

IV.3.3. La texture d'un monodomaine

La micrographie de la figure IV.27., réalisée par microscopie électronique à balayage, illustre une texturation monodomaine constituée de plaquettes de YBCO et d'inclusions de phase verte ; la figure IV.27.(a) a été obtenue sur une surface polie et attaquée chimiquement, la figure IV.27.(b) sur une fracture brute.

La texturation peut être mise en évidence par diffraction des rayons X sur un plan de clivage : les pics de diffraction des plans (00l) sont alors exaltés par rapport à ceux d'une poudre de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (figure IV.28.).

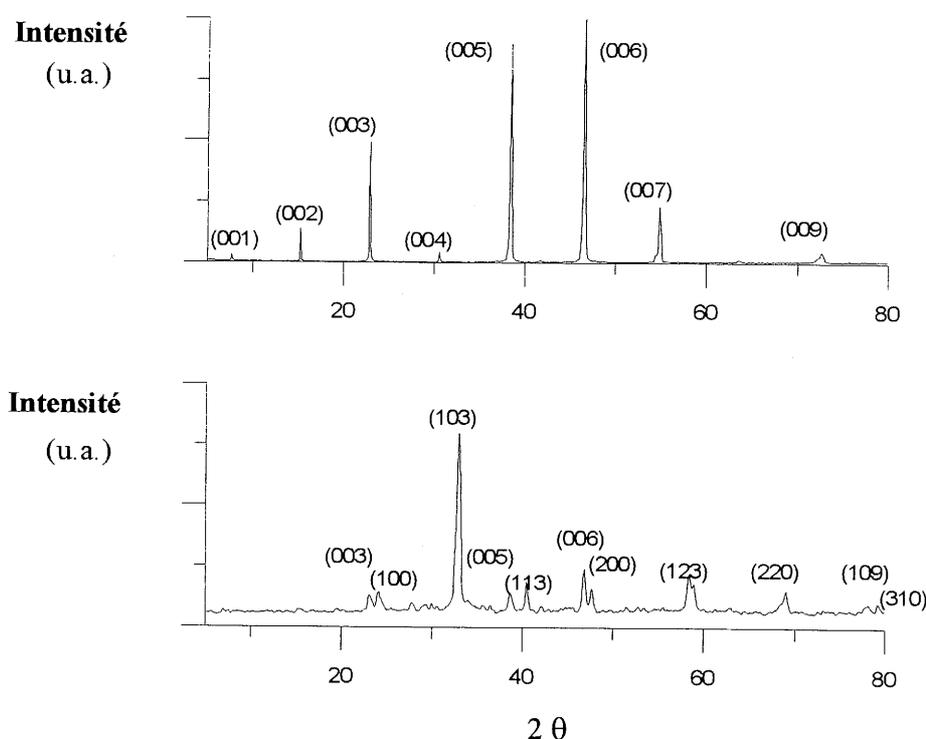


Figure IV.28.: (a) Exaltation des raies (00l) sur un diffractogramme obtenu par DRX sur un plan de clivage de la pastille C
(b) Diffractogramme d'une poudre de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$

Une observation en lumière polarisée d'un échantillon poli laisse apparaître des domaines ferroélastiques. En effet, comme il a été signalé au paragraphe IV.1., au cours du refroidissement, la phase $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ s'enrichit en oxygène et une transition structurale entre la phase quadratique et la phase orthorhombique basse température ($P 4/mmm - P mmm$) apparaît. Cette transition de phase s'accompagne de l'apparition de domaines ferroélastiques dont l'observation témoigne à la fois de l'oxygénation homogène et du caractère texturé du matériau.

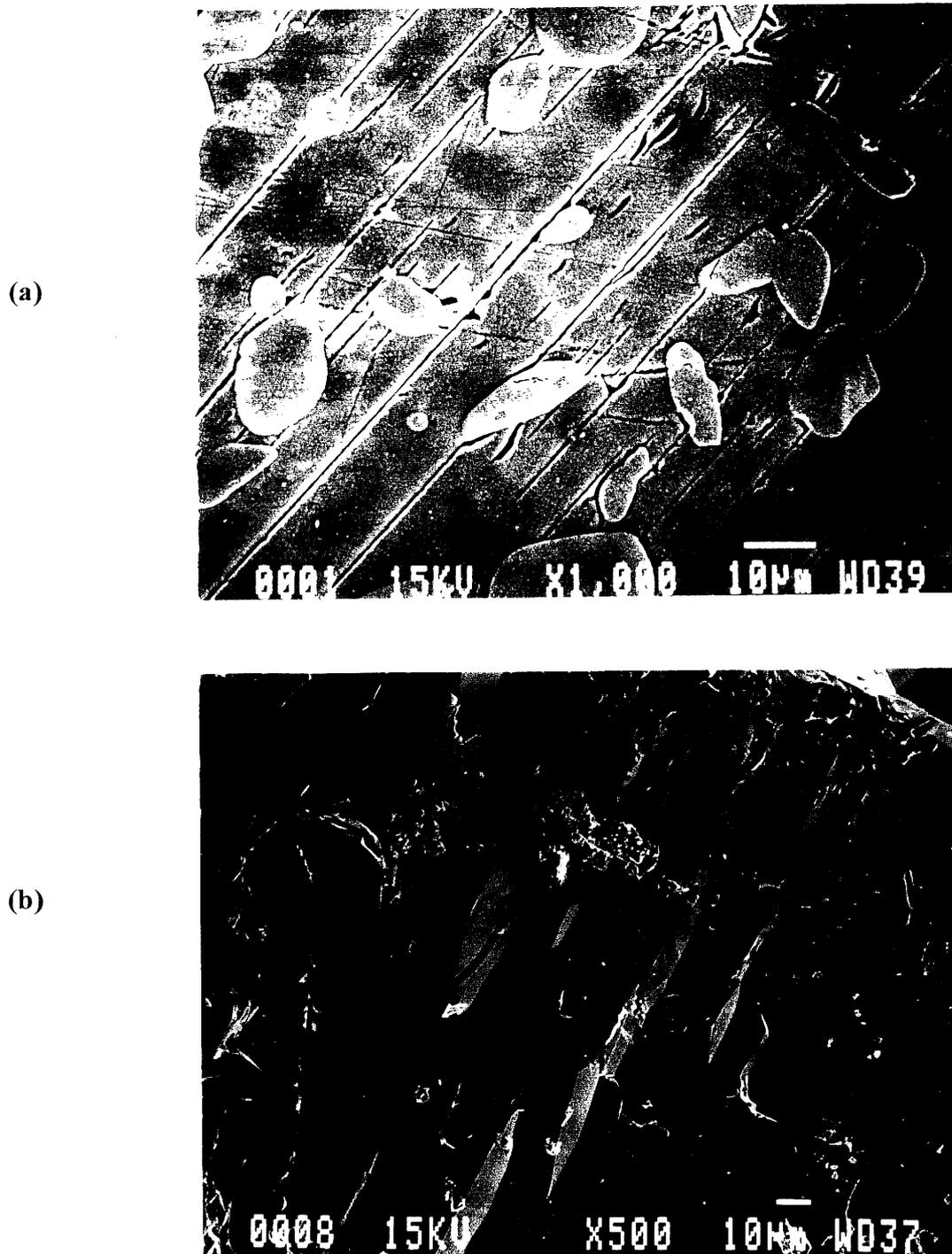


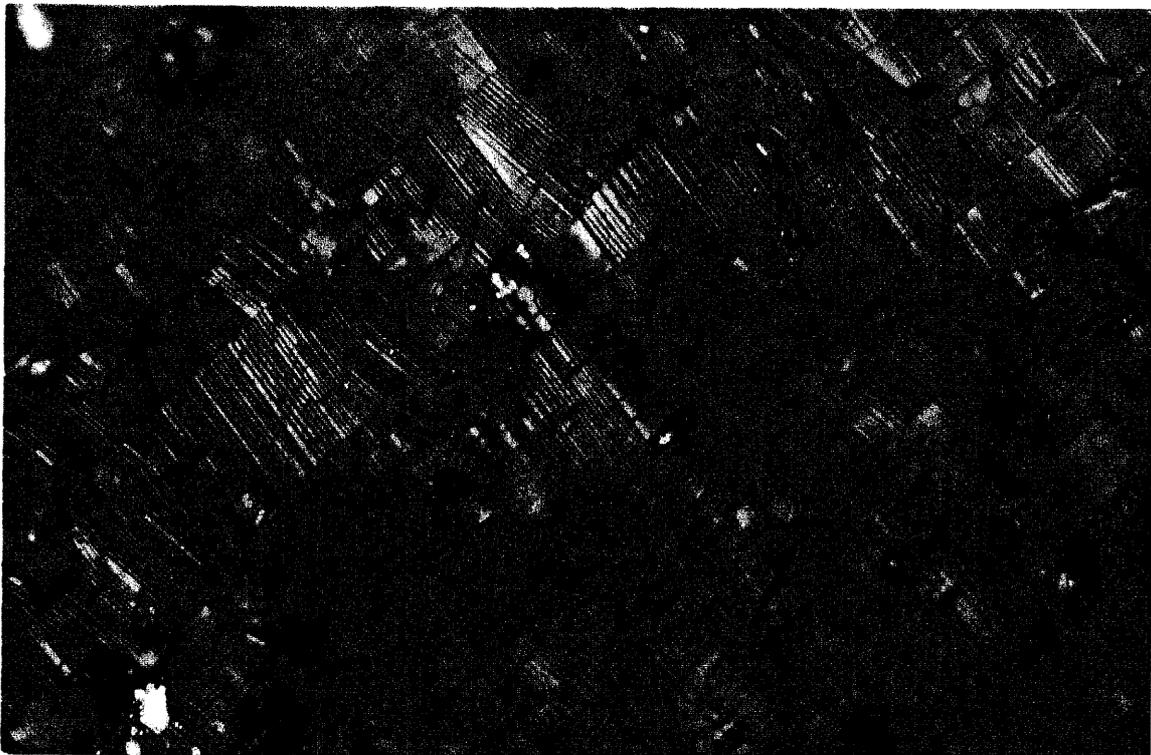
Figure IV.27.: Micrographies, par MEB, d'une zone monodomaine :

- (a) mise en évidence des traces des plaquettes et de la phase verte sur une surface polie
- (b) mise en évidence de l'empilement des plaquettes sur une fracture d'un texturé



30 μm

Figure IV.29.: Micrographie (microscopie optique en lumière polarisée) d'un plan de clivage poli : révélation des domaines ferroélastiques entrecroisés à 90° de la pastille C



20 μm

Figure IV.30.: Micrographie (microscopie optique en lumière polarisée) d'une coupe perpendiculaire à un plan de clivage poli de la pastille C : révélation des domaines ferroélastiques parallèles

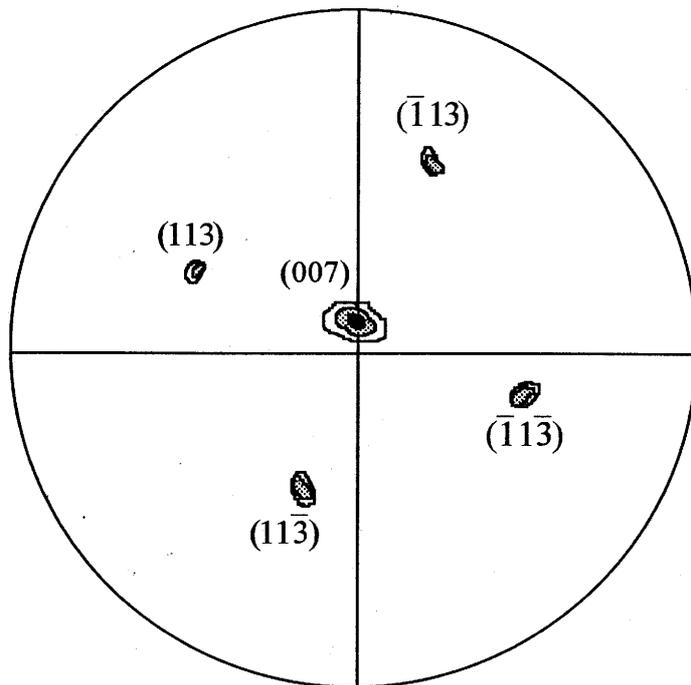


Figure IV.31.: Figures des pôles (007) et (113) sur un plan de clivage (a,b) ($\approx 5\text{mm}^2$) ; l'axe \bar{c} forme un angle d'environ 8° avec la normale à la surface, les pôles (113) mettent en évidence la présence de domaines ferroélastiques

Ainsi, la micrographie de la figure IV.29., obtenue par microscopie optique en lumière polarisée sur un plan de clivage, laisse apparaître des domaines ferroélastiques dont la trace des parois dans le plan (001) est parallèle aux directions $[110]$ et $[\bar{1}\bar{1}0]$. Par contre, l'observation d'une coupe (figure IV.30.) révèle des domaines ferroélastiques parallèles. L'inclinaison entre les traces des domaines et celles des plans (001) donne une indication sur l'orientation de la coupe ; ainsi un angle de 90° indiquerait une coupe perpendiculaire au plan (001).

La figure de pôle (007), mesurée sur un plan de clivage, définit l'alignement de l'axe \bar{c} (figure IV.31.). Le pôle (007) est unique, indiquant que toute la surface observée ($\approx 5\text{mm}^2$) est constituée par une seule plaquette. Un angle de 8° environ est observé entre l'axe \bar{c} de la plaquette et la normale au plan de projection de la figure ; cet angle est attribué au positionnement, lors de la mesure, de l'échantillon dont la surface n'était pas parfaitement parallèle au porte-échantillon. Les pôles (113), représentées sur la même figure, montrent une symétrie d'axe 4, qui est à relier au phénomène de maillage ainsi mis en évidence [47].

IV.3.4. Les défauts et impuretés dans la céramique texturée

IV.3.4.1. Les phases secondaires BaCuO_2 , CuO et Y_2BaCuO_5

Des inclusions de BaCuO_2 et CuO , identifiées par spectrométrie à dispersion d'énergie des rayons X (EDX) associée au MEB, sont présentes, mais en faible quantité dans la partie texturée (cf IV.3.1.).

La phase verte, par contre, est très présente sous forme d'inclusions dont les dimensions, la forme et la répartition sont très liées au cycle de texturation.

En effet, trois paramètres apparaissent comme essentiels : la durée et la température du palier, et la vitesse de croissance. Une température de palier élevée et une durée importante conduisent à des grains de 211 de petites dimensions car la décomposition péritectique est alors totale mais, comme nous l'avons signalé, un compromis entre ces deux paramètres doit être trouvé pour limiter le phénomène de coalescence des particules de 211 (par "Ostwald ripening") et l'écoulement du liquide [20]. D'autre part, la croissance est limitée par la vitesse de dissolution de la phase 211 dans la phase liquide. En effet, la solubilité de l'yttrium dans la phase liquide issue de la décomposition péritectique étant faible, une vitesse de croissance lente sera donc favorable à la diminution des grains de phase verte.

Un autre paramètre peut être envisagé, certains ajouts agissant comme inhibiteur de la

croissance de 211 ou favorisant certaines formes ; citons Ag, Pt, BaSnO₃, qui ont fait l'objet de nombreuses études. Ainsi, une forme aciculaire semble favorable à l'obtention de grains de 211 de petites dimensions [20].

Les figures IV.32., 33 et 34 montrent la microstructure dans chacun des échantillons A, B et C, dont les caractéristiques principales et les paramètres thermiques de texturation sont rassemblés dans le tableau IV.35..

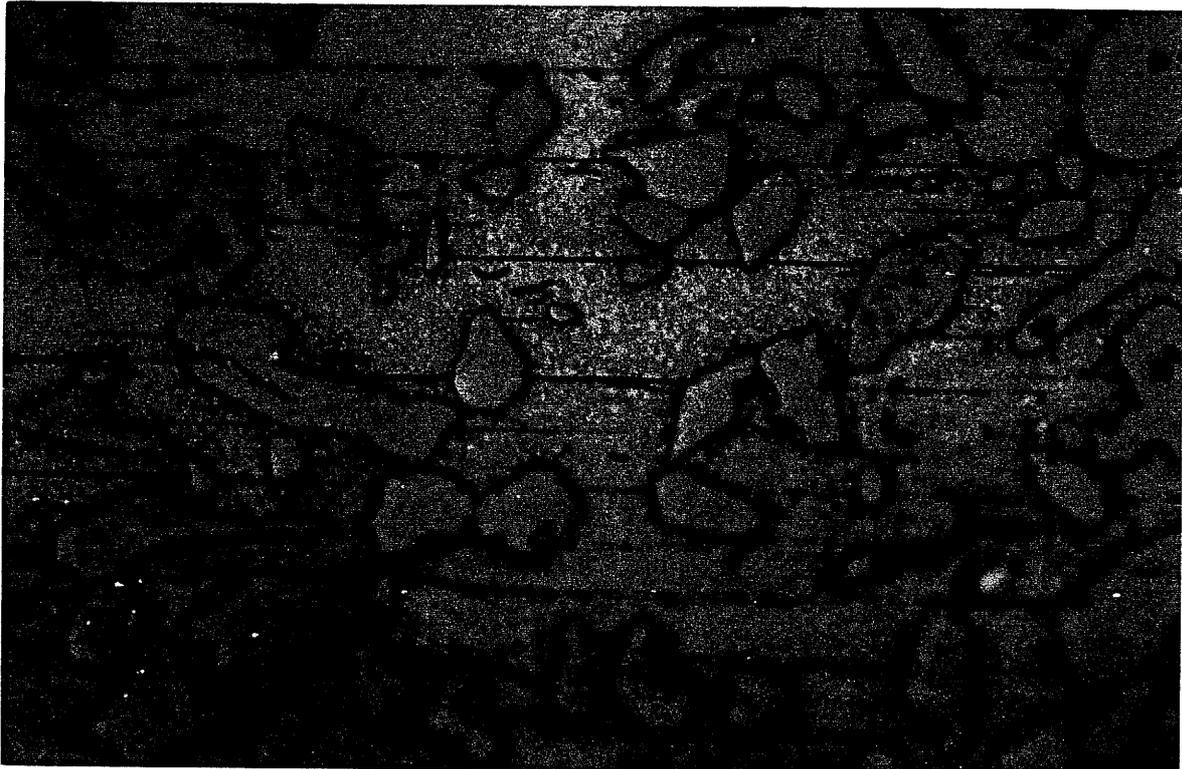
Expérience	T _{max} (°C)	t _{max} (min)	Ø 211	volume de 211
A	1070	5	10 - 50 µm	32 %
B	1080	20	5 - 40 µm	18 %
C	1100	25	5 - 20 µm	6 %

Tableau IV.35.: Récapitulatif des principales caractéristiques de la phase verte dans les échantillons A, B et C

La taille des inclusions de phase verte, comprise entre 2 et 60 µm, reflète la plus ou moins bonne décomposition péritectique initiale et leur réactivité lors de la recombinaison péritectique. Leur dimension est d'autant plus faible que la température T_{max} et le temps t_{max} sont élevés, comme le montre l'échantillon C ; ce dernier présente aussi une proportion volumique de phase verte très faible, traduisant une bonne recombinaison péritectique.

IV.3.4.2. La porosité

Elle est toujours présente, dans des proportions variables, quel que soit le traitement thermique de texturation subi. Elle semble résulter du dégagement d'oxygène se faisant lors de la chauffe de la pastille et lors de la fusion péritectique (cf introduction de IV.3.).



20 μm

Figure IV.32.: Micrographie (microscopie optique en lumière polarisée) de la texture dans la pastille A: mise en évidence de la taille et la répartition de la phase 211



20 μm

Figure IV.33.: Micrographie (microscopie optique en lumière polarisée) de la texture dans la pastille B: mise en évidence de la taille et la répartition de la phase 211



Figure IV.34.: Micrographie (microscopie optique en lumière polarisée) de la texture dans la pastille C: mise en évidence de la taille et la répartition de la phase 211

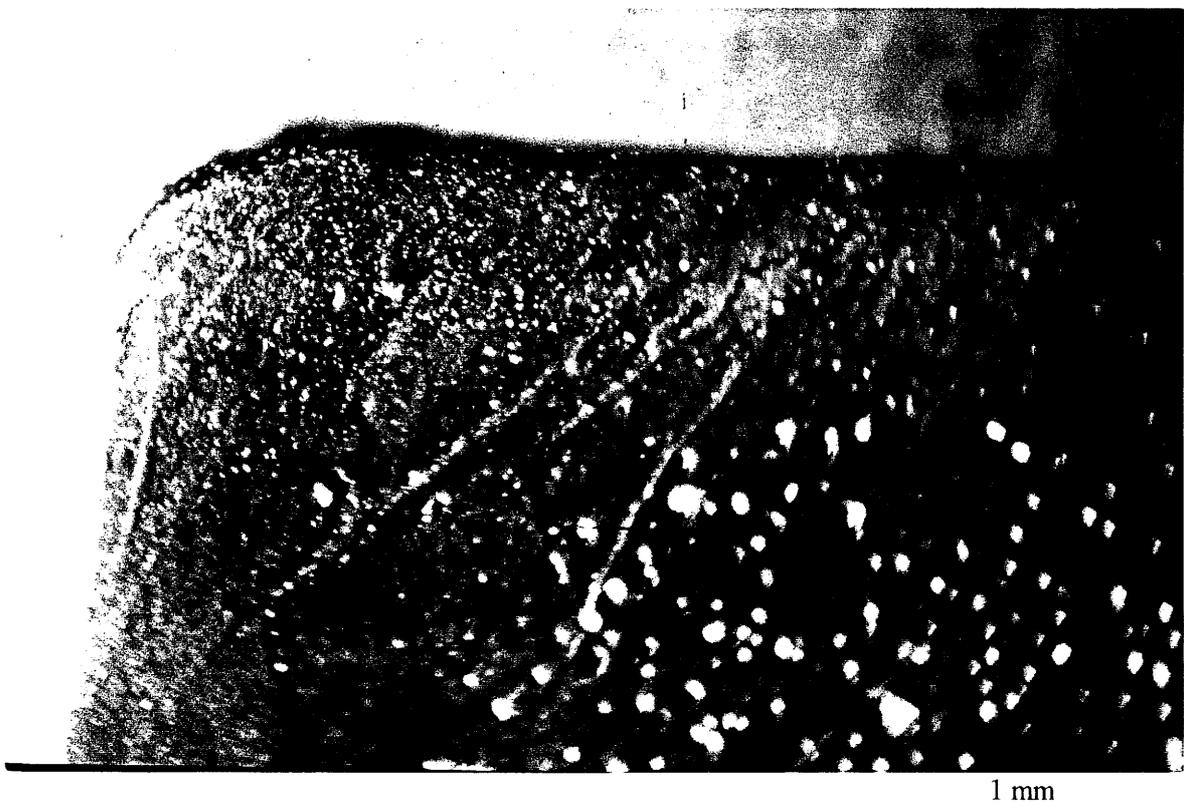


Figure IV.36.: Mise en évidence de la porosité: la périphérie de l'échantillon est peu poreuse, le coeur contient de nombreux pores de grandes dimensions

Ce dégagement d'oxygène se traduit, au niveau de l'échantillon, par divers comportements (photo de la figure IV.36.) :

- à sa périphérie, l'oxygène diffuse et on observe une porosité faible,
- au coeur de l'échantillon, les bulles de gaz sont emprisonnées et apparaissent sous forme de trous sur les micrographies de la partie texturée.

Dans le cas d'une texturation partielle (expériences A et B), nous avons noté à l'interface entre partie texturée et partie céramique classique, une large cavité où s'accumulent vraisemblablement les bulles d'oxygène provenant de la partie basse (figure IV.12.).

Ce phénomène, non mentionné par la plupart des auteurs, semble lié à la taille des échantillons que nous tentons de texturer (diamètre de 40 mm pour une hauteur de 20 mm, soit un volume de 25 cm³ et un facteur de forme de 2), alors que dans la littérature on trouve plutôt des échantillons de 1 cm³ de volume au plus et un facteur de forme de 0,1. Cette poche de gaz rappelle les premières croissances de cristaux de YBa₂Cu₃O_{7-δ} obtenus au sein de cavités de type géode [29].

La porosité joue un rôle favorable lors de la réoxygénation en facilitant la diffusion au coeur de l'échantillon, mais nuit aux propriétés supraconductrices si elle prend des proportions trop importantes, ainsi que le montreront les densités de courant mesurées sur nos échantillons (IV.4.).

IV.3.4.3. La fissuration

Nous avons évoqué la fissuration qui constitue les joints entre les plaquettes de 123 dans un texturé. Celle-ci, de même direction que les plans (a,b), n'est pas préjudiciable au passage du courant supraconducteur.

Par contre, une fissuration apparaît dans des directions aléatoires ; elle est provoquée par les contraintes mécaniques dues aux coefficients d'expansion thermique des composants du texturé différents. Une telle fissuration constitue une barrière au passage des supercourants. Magro [38] a montré que la fissuration aléatoire est d'autant plus faible que les plaquettes de 123 texturé sont fines. Il l'explique par une relaxation des contraintes mécaniques meilleure lorsque la fissuration parallèle au plan (001) est importante.

Cette fissuration apparaît sur tous les échantillons, comme le montrent par exemple, les figures IV.27. (a) et IV.34..

IV.4. Propriétés supraconductrices des texturés

Les propriétés supraconductrices des échantillons texturés obtenus ont été caractérisées par différents types de mesures, électriques et magnétiques (cf annexe). Ces mesures donnent des indications sur l'homogénéité de l'oxygénation des matériaux et permettent d'évaluer la densité de courant critique J_c .

IV.4.1. Caractérisation d'une transition résistive

La mesure de la résistivité (ρ) d'un échantillon en fonction de la température permet d'évaluer la température critique T_c qui caractérise la transition entre : la phase normale (de type métallique pour un taux en oxygène fort, semi-conducteur pour une teneur faible) et la phase supraconductrice. Cette mesure est réalisée par une méthode des quatre pointes.

Plusieurs paramètres sont définis à partir d'une courbe $\rho = f(T)$:

- le début de la transition (T_c onset) : c'est la température à partir de laquelle se manifestent les premiers écarts à la loi de variation à haute température ($T > T_c$).

- la largeur de la transition (ΔT_c) : c'est l'écart de température associé au passage de 10% à 90 % du saut de résistivité. Cette donnée est souvent utilisée comme facteur de qualité du matériau ; en effet, l'étalement en température de la transition peut s'expliquer par une insuffisance en oxygène, ou encore par la présence d'impureté,

- la température de transition (T_c) : c'est la température pour laquelle 50 % du saut est réalisé.

La mesure de la résistivité de quelques échantillons texturés par HEM a montré que :

- un échantillon brut de texturation transite à environ 48 K, mais son comportement au dessus de T_c est plus souvent de type semi-conducteur que de type métallique ;

- le même échantillon réoxygéné présente une T_c d'environ 92 K et un comportement de type métallique au delà de cette température.

A titre d'exemple, les courbes de résistivité d'un échantillon brut et oxygéné sont présentées à la figure IV.37..

Ces courbes démontrent une nette amélioration de la T_c et de la conductivité dans la phase métallique par réoxygénation. Une diminution notable de la largeur de transition et de la résistivité à 300 K corrobore ces résultats (tableau IV.38.).

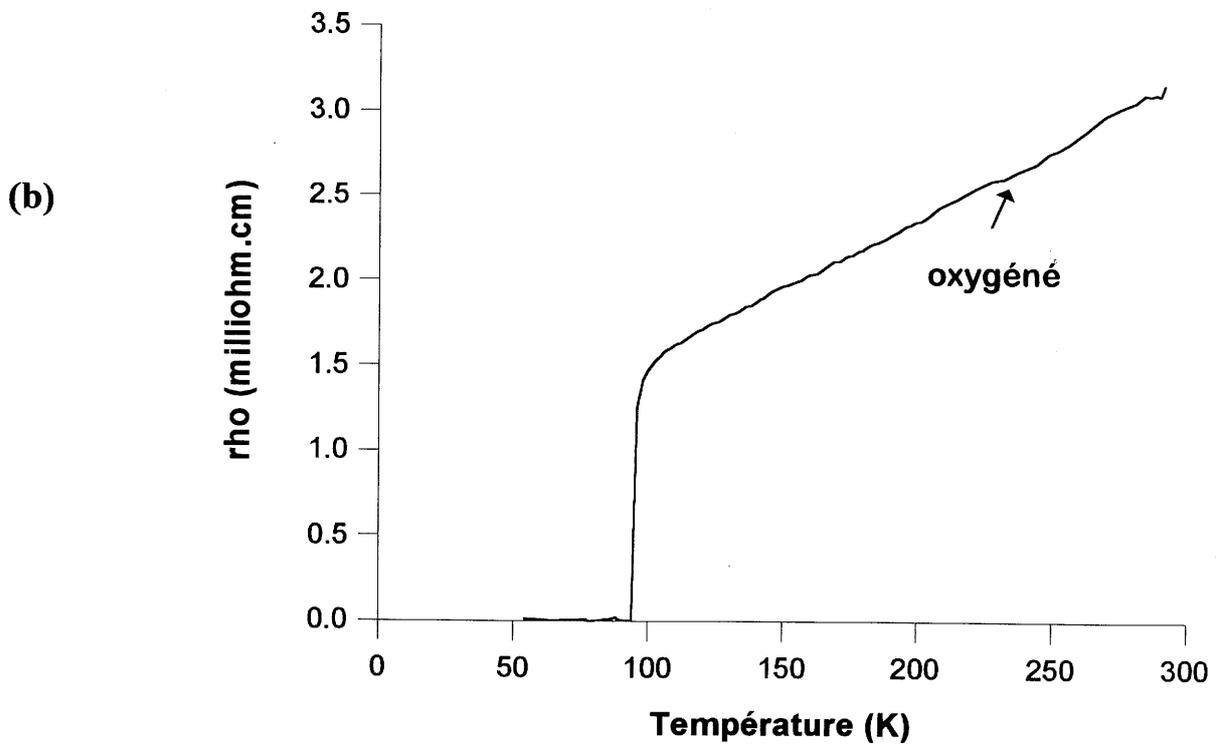
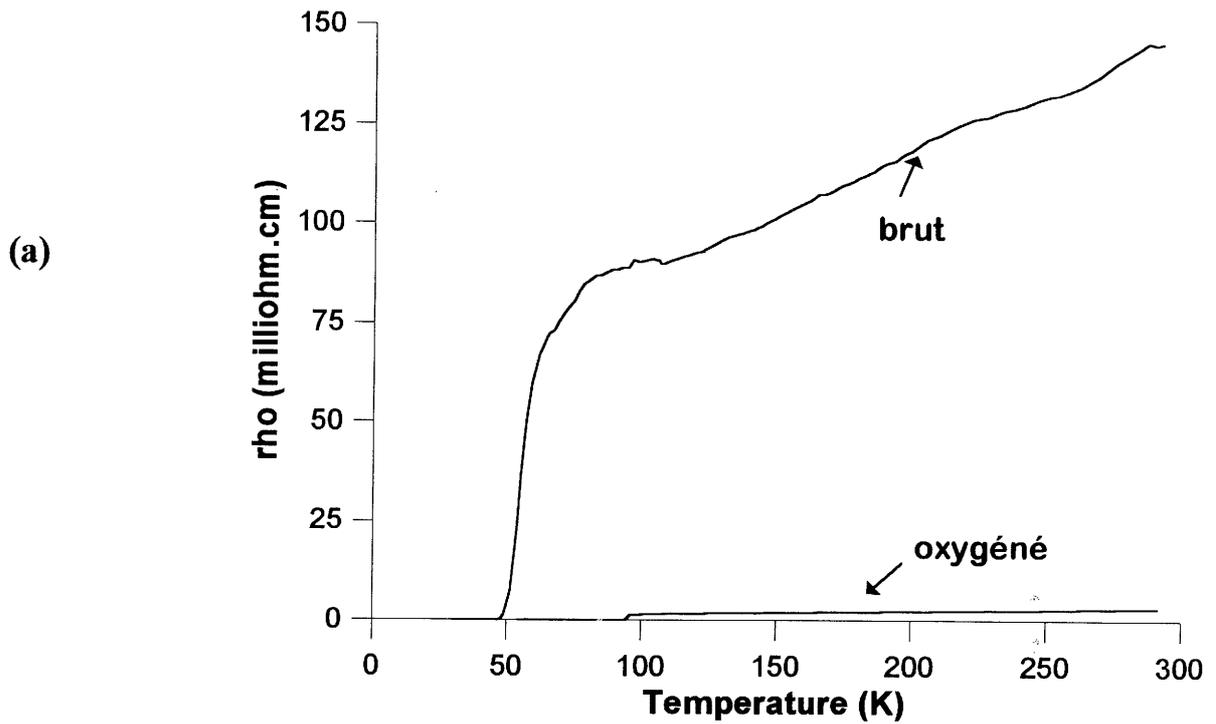


Figure IV.37.: Evolution de la résistivité électrique d'un monodomaine de la pastille C ; le courant dans l'échantillon est de 10 mA, la section est de 3 mm^2

(a) courbes de l'échantillon brut de texturation et réoxygéné
 (b) échantillon réoxygéné

Genossar et al. [48] ont montré que, pour $1000 > T > 300$ K, l'évolution de la résistivité électrique ρ avec la sous-stoechiométrie en oxygène δ est la même quelle que soit la température et la valeur de ρ est d'autant plus faible que le matériau est oxygéné. La valeur de la résistivité à la température ambiante, notée $\rho(300\text{K})$, peut donc, tout comme ΔT_c , servir de "critère de qualité" de l'oxygénation du matériau, un "bon YBCO" se caractérisant par une valeur de $\rho(300\text{K})$ de quelques $\text{m}\Omega.\text{cm}$.

	T_c	ΔT_c	$\rho(300\text{K})$	Comportement
Avant réoxygénation	48 K	$\cong 25$ K	145 $\text{m}\Omega.\text{cm}$	métallique ou semi-cond. → supra
Après réoxygénation	92 K	< 1,9 K	3 $\text{m}\Omega.\text{cm}$	métallique → supra

Tableau IV.38.: Caractéristiques supraconductrices de l'échantillon C avant et après oxygénation

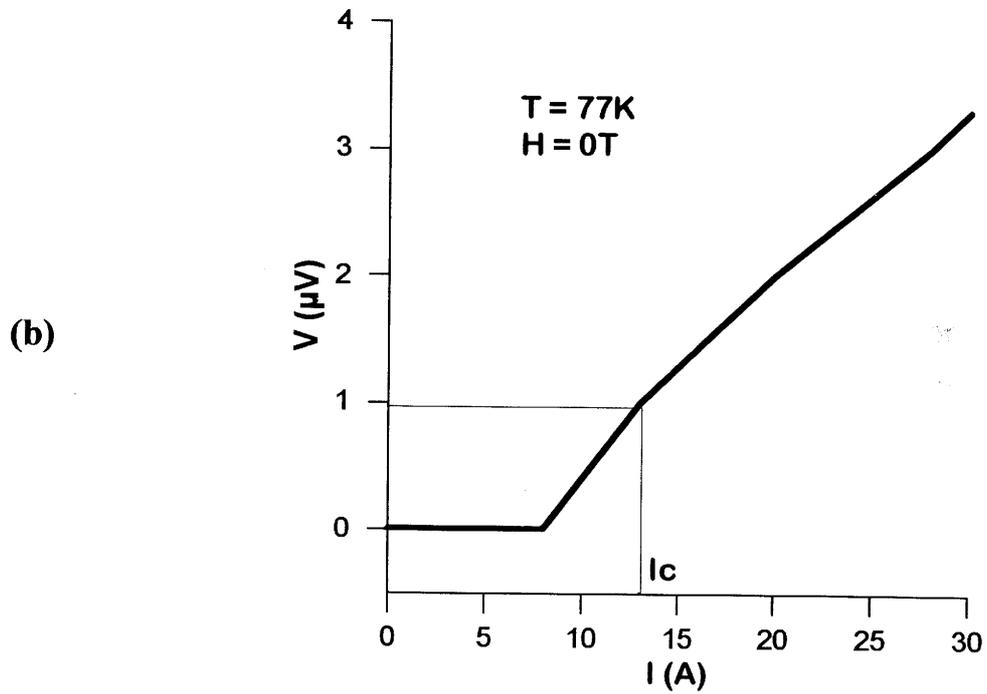
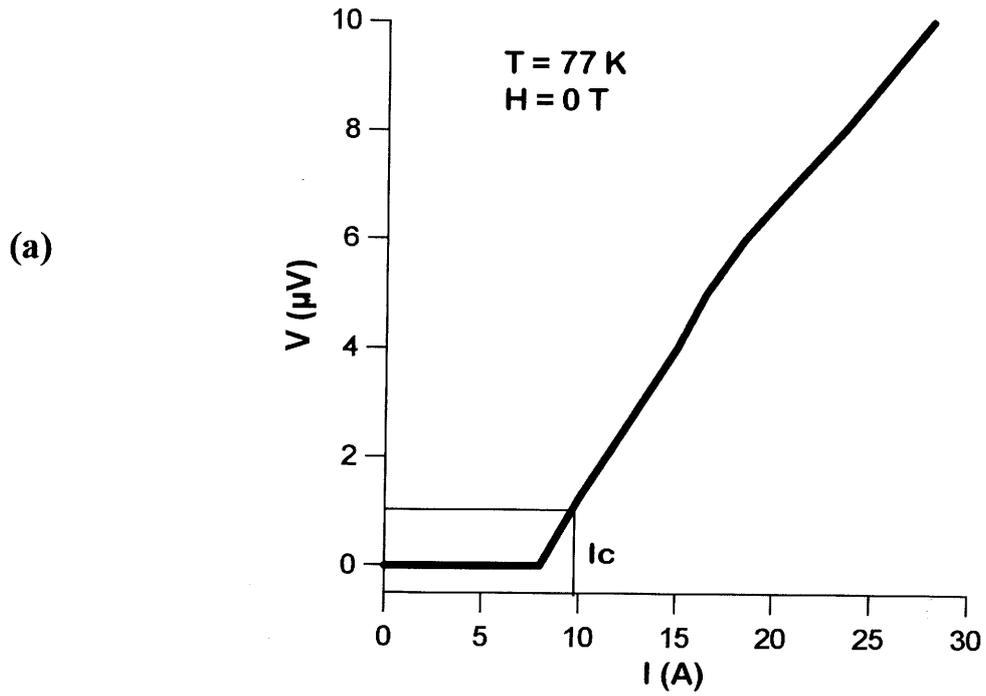
IV.4.2. Détermination de la densité de courant critique

Deux méthodes, décrites en annexe, ont été utilisées pour mesurer J_c :

- une méthode directe : par une méthode des quatre pointes,
- une méthode indirecte : la susceptibilité alternative en champ faible.

IV.4.2.1. Mesure directe du J_c par la méthode des quatre pointes

Les mesures de courants critiques sont réalisées au Laboratoire MATFORMAG à Grenoble. Les valeurs de J_c sont obtenues à partir des courbes tension-intensité (figure IV.39.), en utilisant le critère admettant le retour à l'état normal lorsque le champ électrique mesuré est supérieur à $1\mu\text{V}/\text{cm}$.



**Figure IV.39.: Mesures tension-courant à 77K, sous champ magnétique nul, sur des échantillons texturés: (a) barreau oxygéné polydomaine ($S = 7 \text{ mm}^2$) : $I_c = 10\text{A}$
(b) monodomaine oxygéné ($S = 1 \text{ mm}^2$) : $I_c = 13\text{A}$**

Un barreau parallélépipédique ($2 \times 3 \times 10 \text{ cm}^3$), découpé au hasard dans le texturé mais dont la longueur est parallèle à l'axe de croissance et oxygéné, a révélé une J_c de seulement 160 A/cm^2 à 77K ($H = 0\text{T}$) (figure IV.39.(a)). Ces propriétés supraconductrices médiocres, similaires à celles d'une céramique frittée, sont directement liées à la forte désorientation des domaines texturés dans le barreau, le passage des courants supraconducteurs étant alors défavorisé.

Par contre, le même type de mesure effectué sur un échantillon réoxygéné, dont une face est un plan de clivage, donne une valeur de 1500 A/cm^2 à 77K ($H = 0 \text{ T}$) (figure IV.39.(b)). La faible densité de courant critique peut en partie s'expliquer par les divers défauts que contiennent les échantillons (IV.3.4.).

Ces résultats illustrent la nécessité, du point de vue des applications, d'une texturation unidirectionnelle, c'est à dire monodomaine, sur tout l'échantillon, un texturé polydomaine ne se comportant pas mieux qu'une céramique "classique".

IV.4.2.2. Mesure indirecte du J_c à partir de la susceptibilité alternative en champ faible

Les mesures de susceptibilité alternative, présentées à la figure IV.40., sont réalisées avant et après oxygénation sur des barreaux texturés ($2 \times 2 \times 8 \text{ mm}^3$). Avant oxygénation, la transition de χ' est large, de même que le pic de χ'' (révélant deux épaulements, donc la présence de deux phases supraconductrices inégalement oxygénées), comparé à la transition abrupte de χ' et la largeur de pic très étroite de χ'' obtenues pour l'échantillon réoxygéné. Ces résultats, ainsi que la faible dépendance en champ, indiquent, pour ce dernier échantillon, une oxygénation homogène et forte. De plus, l'écrantage total de cet échantillon par effet Meissner peut être observé dès 85 K , quel que soit l'amplitude du champ h_{ac} .

La variation thermique de la susceptibilité alternative est représentée à la figure IV.41. pour deux orientations du champ : $H_{exc} // \vec{c}$ et $H_{exc} \perp \vec{c}$. Dans ce dernier cas, une plus grande dépendance en champ est observée. Pour une même valeur de champ exciteur, la figure IV.42. fait apparaître une différence entre les valeurs de température de début de transition, avec $T_c(H_{exc} // \vec{c}) > T_c(H_{exc} \perp \vec{c})$. Ces valeurs de T_c , différentes selon l'orientation du champ alternatif, traduisent l'anisotropie des densités de courant critique.

Les valeurs des densités de courant présentées à la figure IV.43. et déduites des courbes de la figure IV.41., montrent que la densité de courant critique dans les plans (a,b) est

supérieure à celle observée dans la direction \vec{c} . Ce résultat est conforme à celui attendu puisque, quand $H_{exc} \perp \vec{c}$, le courant induit dans l'échantillon doit circuler perpendiculairement aux plaquettes du texturé, alors que $H_{exc} // \vec{c}$ engendre un courant induit circulant dans le plan des plaquettes. Cet effet s'accroît avec l'amplitude de H_{exc} appliqué.

Sur la base du modèle de BEAN, les densités de courant critique peuvent être évaluées à partir de ces mesures. La valeur caractéristique J_c , généralement donnée à 77K, est alors obtenue par extrapolation à 77K de la courbe $J_c = f(T)$. Cependant, les champs alternatifs très faibles utilisés dans le système de mesure du laboratoire donnent, pour nos échantillons, une évolution de J_c avec la température telle, qu'une extrapolation à 77K ne serait pas très significative (cf figure IV.43.).

Par contre, des mesures avec des champs alternatifs plus forts, avec la possibilité de superposer un faible champ statique coaxial (0,1T), ont été réalisées à l'Institut du génie électrique de Bratislava. Ainsi, l'évolution de la valeur de J_c avec la température obtenue pour un échantillon oxygéné permet, par extrapolation à 77K, d'évaluer la densité de courant critique à 4000 A.cm⁻² sous champ magnétique nul, et à 2100 A.cm⁻² sous un champ de 0.1T. Les courbes correspondantes sont présentées à la figure IV.44..

L'écart important obtenu entre les deux méthodes de mesure de J_c peut avoir plusieurs origines :

- la présence de contacts électriques pour les mesures directes de transport de courant,
- l'utilisation d'échantillons différents qui peuvent contenir une quantité de défauts variable d'un échantillon à l'autre (fissuration aléatoire, porosité, inhomogénéité de composition, ...).

Ces résultats très modestes quant aux performances montrent la difficulté de la texturation de YBCO. Les meilleures valeurs actuelles de J_c sont de l'ordre de 10⁵ A/cm² à 77K. Cependant, les résultats annoncés dans la littérature sont souvent obtenus sur des échantillons de faible dimension. De plus, ils ne sont pas toujours reproductibles et sont entre autre très dépendants de la qualité du précurseur originel de YBCO [49].

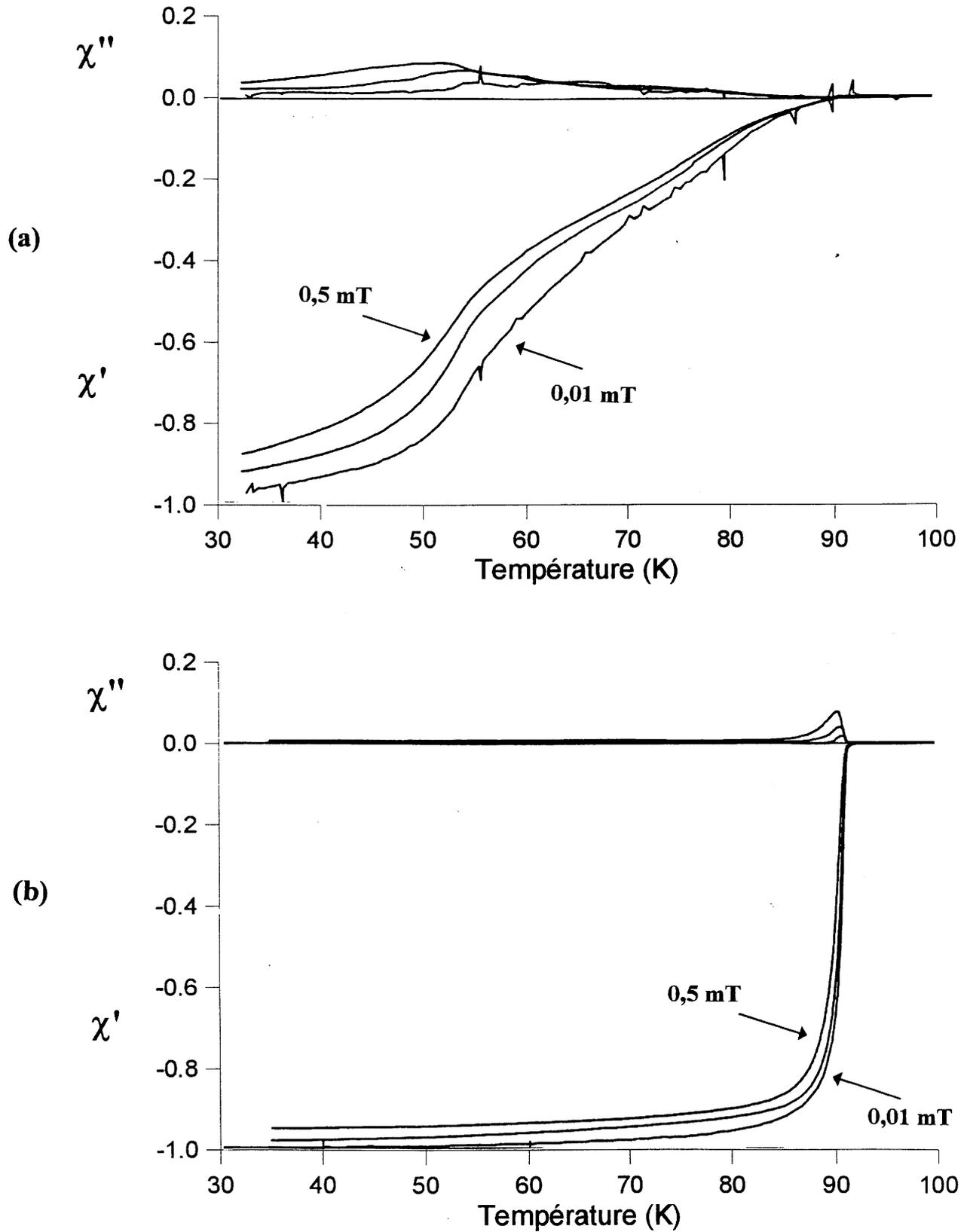


Figure IV.40.: Evolutions thermiques de la susceptibilité alternative sur un barreau texturé ($2,8 \times 2,8 \times 8 \text{ mm}^3$) ; $H_{\text{exc}} // \bar{c}$ et son amplitude varie de 0.01 mT à 0.5 mT :
 (a) barreau brut de texturation
 (b) barreau après traitement thermique d'oxygénation

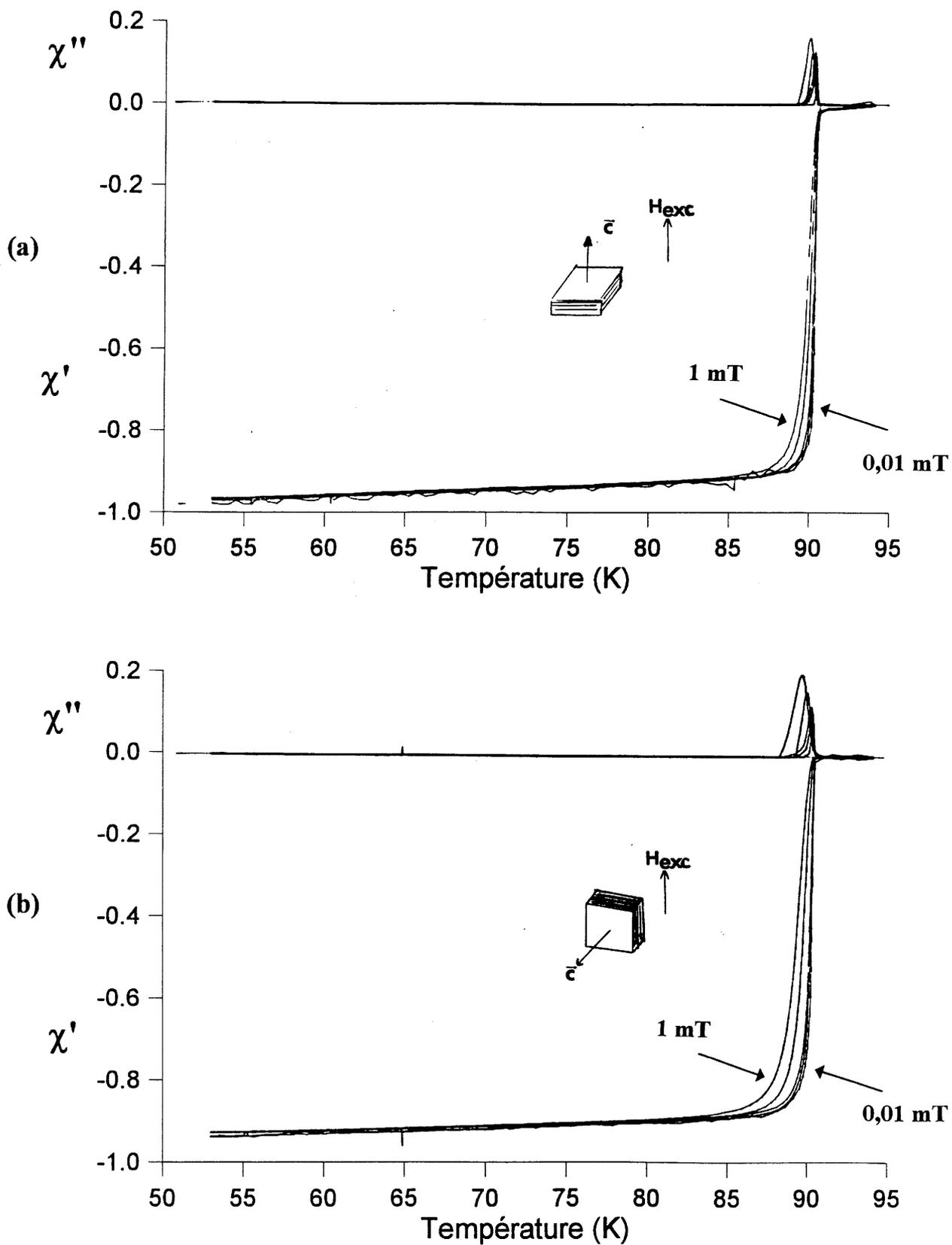


Figure IV.41.: Evolutions thermiques de la susceptibilité alternative sur un échantillon texturé oxygéné, placé suivant deux orientations différentes dans le champ exciteur H_{exc} (dont l'amplitude varie de 0.01mT à 1mT): (a) $H_{exc} // \bar{c}$ (b) $H_{exc} \perp \bar{c}$

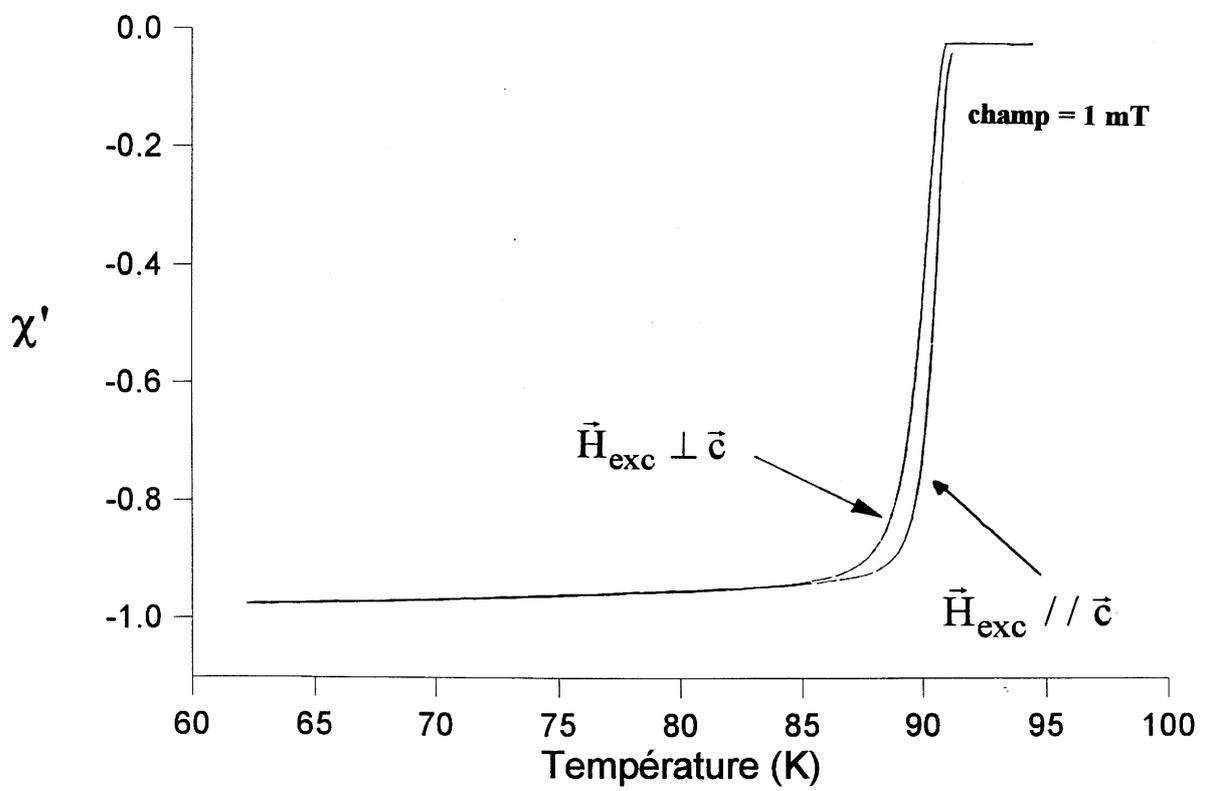


Figure IV.42.: Evidence de l'anisotropie des densités de courant critique selon l'orientation de l'échantillon dans le champ alternatif d'excitation ($H_{exc} = 1\text{mT}$)

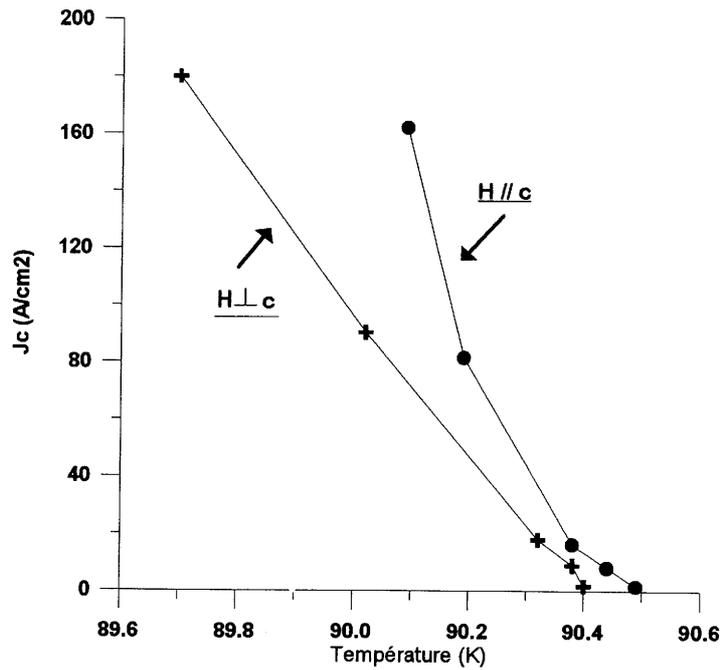


Figure IV.43: Evolution thermique de la densité de courant critique d'un échantillon texturé oxygéné placé suivant deux orientations dans le champ excitateur H_{exc} : $H_{exc} \parallel \vec{c}$ et $H_{exc} \perp \vec{c}$ (Mesures du LCS)

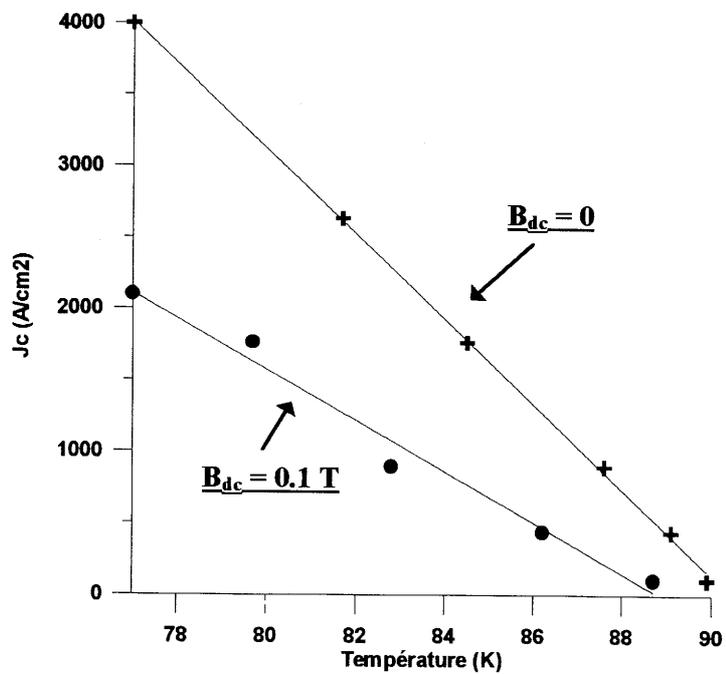


Figure IV.44: Extrapolation à 77 K de la courbe d'évolution thermique de la densité de courant critique d'un échantillon texturé oxygéné, pour un champ statique $B_{dc} = 0$ ou $B_{dc} = 0.1 T$; $H_{exc} \parallel \vec{c}$ (Mesures de Bratislava)

Conclusion - Prospectives

A la différence de la solidification par HEM du germanium (cf III.3.) en l'absence de germe, qui permet d'obtenir aisément un polycristal à gros grains allongés, l'application de la méthode HEM au composé YBCO apparaît très complexe. Cette complexité est inhérente au matériau lui-même : réaction péritectique hors équilibre qui fait intervenir des paramètres thermodynamiques (pO_2) et cinétiques (diffusion des espèces en phase liquide et solide), et à la technique utilisée (gradient axial faible, existence de gradients latéraux).

Pour approcher une croissance avec une interface de solidification plane, nous envisageons d'agir sur la préforme (facteur de forme au moins inférieur à 1, sinon à 0,1) et sur la thermique du four (diminution des gradients latéraux par ajout d'écrans thermiques).

Le rôle primordial de l'orientation des premiers germes formés dans la texturation globale finale nécessite l'intervention d'une force texturante prépondérante et contrôlée. Plusieurs solutions, proposées par différents auteurs, peuvent s'adapter à la méthode HEM :

1) L'application, durant le processus de texturation, d'un champ magnétique extérieur qui oriente les germes dans la direction qui dépend de l'anisotropie la susceptibilité paramagnétique ; par exemple, l'axe \vec{c} est parallèle au champ pour le composé YBCO et perpendiculaire au champ pour ErBCO [15].

2) L'utilisation d'un support actif ; N.Pellerin a montré qu'un support en Y_2O_3 donne naissance à une couche texturée de phase verte dont la présence semble être à l'origine de la texturation de la phase YBCO [33].

3) L'initiation de la texturation à partir d'un germe de SmBaCuO ou de NdBaCuO, dont la température de décomposition péritectique est d'environ 1060°C et qui est imbriqué dans un barreau fritté de YBCO de telle façon que les plans (a,b) soient dirigés suivant l'axe de l'échantillon, a été mise en oeuvre par différents auteurs [19,46]. Salama et al. procèdent alors à une solidification dirigée dans un four Bridgman modifié et obtiennent des échantillons monodomains, de dimensions 4x8x55 mm³, avec des plans (a,b) parallèles à l'axe de l'échantillon.

De plus, le paramètre pO_2 peut être utilisé ; en effet, la décomposition péritectique est fonction de la pression partielle d'oxygène. On peut donc associer l'extraction de chaleur avec un accroissement de la pression d'oxygène dans l'enceinte pour mieux maîtriser la vitesse de solidification. Nous nous proposons donc, pour les expériences suivantes, d'utiliser ce nouveau paramètre et un support en Y_2O_3 .

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE IV



- [1] **J.G.Bednorz et K.A.Muller:** "Possible high T_c superconductivity in the Ba-La-Cu-O system"; *Z.Phys. B Condensed Matter* 64 (1986) 189
- [2] **M.K.Wu, J.R.Ashburn, C.J.Torng, P.H.Hor, R.L.Meng, L.Gao, Z.J.Huang, Y.Q.Wang, C.W.Chu:** "Superconductivity at 93K in a new mixed-phase Y-Ba-Cu-O compound system at ambient pressure"; *Phys. Rev.Lett.* 58 (1987) 908
- [3] **S.N.Putilin, E.V.Antipov, O.Chmaissen, M.Marezio:** "Superconductivity at 94 K in $HgBaCuO_{4+\delta}$ "; *Nature*, vol.362 (1993) 226
- [4] **R.J.Cava, A.W.Hewat, E.A.Hewat, B.Batlogg, M.Marezio, K.M.Rabe, J.J.Krajewski, W.F.Peck Jr. and L.W.Rupp Jr.:** "Structural anomalies, oxygen ordering and superconductivity in oxygen deficient $Ba_2YCu_3O_x$ "; *Physica C* 165 (1990) 419
- [5] **T.B.Lindemer, J.F.Hunley, J.E.Gates, A.L.Sutton, J.Brynestad, C.R.Hubbard et P.K.Gallager:** "Experimental and thermodynamic study of nonstoichiometry in $<YBa_2Cu_3O_{7-x}>$ "; *J.Am.Ceram.Soc.*, 72, (1989) 1775
- [6] **M.Gervais, P.Odier, J.P.Coutures:** "Implications of the Y_2O_3 -BaO-CuO liquidus for processing pure $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ material"; *Mater.Sci.andEng.B8* (1991) 287
- [7] **T.Aselage and K.Keefer:** "Liquidus relations in Y-Ba-Cu-O oxides"; *J.Mater.Res.* 3, (1988) 1279
- [8] **S.Jin and J.E.Graebner:** "Processing and fabrication techniques for bulk high T_c superconductors : a critical review"; *Mater.Sci.and Engin. B7* (1991) 243
- [9] **D.Dimos, P.Chaudhari, J.Mannhart:** "Superconducting transport properties of grain boundaries in $YBa_2Cu_3O_7$ bicrystals"; *Phys.Rev. B* 41 (1990) 4038
- [10] **S.Jin, T.H.Tiefel, R.C.Sherwood, M.E.Davis, R.B. van Dover, G.W.Kammlott, R.A. Fastnacht, H.D.Keith:** "High critical currents in Y-Ba-Cu-O superconductors"; *Appl.Phys.Lett.* 52 (24) (1988) 2074
- [11] **P.Regnier, X.Deschanel, L.Schmirgel:** "Mechanical alignment of the grains of sintered $YBaCuO$ "; *Jour.Alloys and Compounds*, 195 (1993) 161
- [12] **G.Y.Sung, C.B.Carter, D.H.Cho, C.H.Kim:** "Sinter-forged $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ superconducting ceramics from the spray roasted powders"; *J.Mater.Sci.* 26 (1991) 1803
- [13] **J.W.Ekin, H.R.Hart Jr., A.R.Gaddipati:** "Transport critical current of aligned polycrystalline $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ and evidence for a nonweak-linked component of intergranular current conduction"; *J.Appl.Phys.* 68 (5), (1990) 2285

- [14] **J.C.Bruyère, J.Marcus, P.L.Reydet, C.Escribe-Filippini, C.Schlenker:** " High Tc superconducting $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ thin films prepared by radio-frequency reactive sputtering"; *Mat.Res.Bull.* 23 (1988) 429
- [15] **P.de Rango, M.Lees, P.Lejay, A.Sulpice, R.Tournier, M.Ingold, P.Germi, M.Pernet:** "Texturing of magnetic materials at high temperature by solidification in a magnetic field"; *Nature*, 349, n°6312 (1991) 770
- [16] **V.Selvamanickam, A.Goyal, D.M.Kroeger:** "Grain alignment in bulk $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ superconductor by a low temperature phase transformation method"; *Appl. Phys. Lett.* 65 (5) (1994) 639
- [17] **M.Murakami:** "Processing of bulk YBaCuO "; *Supercond.Sci.Technol.* 5 (1992) 185
- [18] **J.Y.Laval, M.Drouet et C.Delamarre:** "Structures et propriétés électriques de joints de grains favorables au passage du courant supraconducteur dans les céramiques à haute Tc"; *J.Phys.III France* 1 (1991) 1795
- [19] **K.Salama, D.Lee:** Review article : "Progress in melt texturing of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ superconductor"; *Supercond.Sci.Technol.* 7 (1994) 177
- [20] **C.Varansi, P.J.McGinn, S.Sengupta:** "Factors affecting Y_2BaCuO_5 precipitate size during melt processing of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ "; sous presse dans *J. Elect. Mater.*
- [21] **A.Oçafraïn, J.P.Chaminade, P.Dordor, L.Rabardel, M.Pouchard:** "Texturation de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ par la méthode de l'échangeur thermique"; *J.Phys.III France* 4 (1994) 2131
- [22] **L.Nganga:** "Contribution à l'étude du matériau supraconducteur à température critique élevée $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ($0 \leq \delta \leq 1$): cristallogénèse et caractérisations physico-chimiques"; thèse de l'Université de Bordeaux I (1990)
- [23] **A.Dardant, L.Rabardel, J.P.Bonnet, J.Etourneau, J.M.Heintz:** "Degradation and regeneration of an YBCO powder"; *Proceedings of ICMAS, Déc.1993, Marne-la-Vallée (France)*
- [24] **J.M.Heintz, M.Sanz, E.Marquestaut, J.Etourneau, J.P.Bonnet:** "Influence of BaCuO_2 on the sintering and the properties of a $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ based ceramics"; *J.Am.Ceram.Soc.* 74 [5] (1991) 998
- [25] **I.Monot:** "Etude physico-chimique de la texturation de céramiques supraconductrices à haute température critique $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ "; thèse de l'Université de Caen (1993)
- [26] **P.J.Mc Ginn, W.Chen, M.A.Black:** "Texture processing of bulk $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ by zone melting"; *Physica C* 161 (1989) 198
- [27] **S.Jin, G.W. Kammlott, T.H.Tiefel, T.T.Kodas, T.L.Ward, D.M.Kroeger:** "Microstructure and properties of the Y-Ba-Cu-O superconductor with submicron "211" dispersions"; *Physica C* 181 (1991) 57

- [28] **N.Pellerin:** "Cristallisation et texturation d'YBaCuO. Application à l'obtention de fils supraconducteurs"; thèse de l'Université d'Orléans (1992)
- [29] **H.J.Scheel, F.Licci:** "Crystal growth of high temperature superconductors"; MRS Bulletin (oct. 1988) 56
- [30] **H.M.O'Bryan, P.K.Gallagher, R.A.Laudise, A.J.Caporaso, R.C.Sherwood:** "Oxidation of Ba₂YCu₃O_x at high P_{O₂}"; J.Am.Ceram.Soc. 72 [7] (1989) 1298
- [31] **A.Goyal, K.B.Alexander, D.M.Kroeger:** "Solidification of YBa₂Cu₃O_{7-δ} from the melt"; Physica C 210 (1993) 197
- [32] **C.Bateman, L.Zhang, H.Chan, M.Harmer:** "Mechanism for the peritectic reaction and growth of aligned grains in YBa₂Cu₃O_{6+x}"; J.Am.Ceram.Soc. 75 [5] (1992) 1281
- [33] **N.Pellerin, P.Odier, P.Simon, D.Chateigner:** "Nucleation and growth mechanisms of textured YBaCuO and the influence of Y₂BaCuO₅"; Physica C 222 (1994) 133
- [34] **T.Izumi, Y.Shiohara:** " Growth mechanism of YBa₂Cu₃O_y superconductors prepared by the horizontal Bridgman method" ; J.Mater.Res. 7 (1992) 16
- [35] **M.Rodriguez, B.J.Chen, R.Snyder:** "The formation of textured YBa₂Cu₃O_{7-δ}"; Physica C 195 (1992) 185
- [36] **G.Krabbes, U.Wiesner, W.Bieger, M.Ritschel:** "Oxygen balance considerations of the univariant reactions in the Y-Ba-Cu-O system at 0.21 x 10⁵ oxygen pressure"; Z.Metallkd. 85 (1994) 70
- [37] **T.Itoh, M.Uzawa, H.Uchikawa:** "Quantitative analysis of coexisting byproducts in orthorhombic YBa₂Cu₃O_{7-δ} by X-ray Diffraction"; J.Am.Ceram.Soc. 71 [4] (1988) C188
- [38] **C.Magro:** "Céramiques supraconductrices de YBa₂Cu₃O_{7-δ}: étude de leur réactivité chimique et mise en évidence des mécanismes de texturation en liaison avec le courant critique"; thèse de l'Université de Bordeaux I (1992)
- [39] **V.Selvamanickam, C.Partsinevelos, A.V.McGuire, K.Salama:**"Control of grain alignment to fabricate long Y-Ba-Cu-O superconductors with high current density"; Appl.Phys.Lett. 60 (1992) 3313
- [40] **P.McGinn, W.Chen, N.Zhu, M.Lanagan, U.Balachandran:** "Microstructure and critical current density of zone melt-textured yttrium barium copper oxide (YBa₂Cu₃O_{6+x}); Appl. Phys. Lett. 57 (1990) 1455
- [41] **R.Meng, C.Kinalidis, Y.Y.Sun, L.Gao, Y.K.Tao, P.H.Hor, C.W.Chu :** "Manufacture of bulk superconducting YBa₂Cu₃O_{7-δ} by a continuous process" ; Nature 345 (1990) 326
- [42] **Y.Nakamura, T.Izumi, Y.Shiohara :** Adv.Supercond. 3(1991) 429

- [43] **T.L.Francavilla, R.L.Meng, P.Hor, C.W.Chu, J.W.Ekin, D.H.Liedenberg:** "Magnetic field dependence of d.c. critical current for large samples of textured bulk yttrium barium copper oxide"; *Cryogenics* 33 (1993) 256
- [44] **M.Ullrich, H.C.Freyhardt:** "An alternative approach of the melt-texturing of YBCO - The VGF method"; *Proceedings of ICMAS 93, Déc.1993, Mame-la-Vallée (France)*
- [45] **M.Ullrich, D.Müller, K.Heinemann, L.Niel, H.C.Freyhardt:** "Microstructure and superconducting properties of Bridgman-melt textured $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ "; *Physica C* 198 (1992) 181
- [46] **M.Morita, S.Takebayashi, M.Tanaka, K.Kimura, K.Miyamoto, K.Sawano :** "Quench and melt growth (QMG) process for large bulk superconductor fabrication"; *Adv. Supercond.* 3 (1991) 733
- [47] **M.Pernet, D.Chateigner, P.Germi:** "X-ray texture analysis in YBaCuO ceramics and films"; *J.of Alloys and Compounds* 195 (1993) 149
- [48] **J.Genossar, B.Fisher, I.O.Lelong, Y.Ashkenazi, L.Patlagon:** "On the normal state resistivity and thermoelectric power of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$: experiments and interpretation"; *Physica C* 157 (1989) 320
- [49] **G.Desgardin:** Communication privée, Réunion CPR, déc. 1994

CHAPITRE V

Croissance cristalline et étude des transitions de phase de la fluoroperovskite NaMgF_3

Introduction

V.1. Le composé NaMgF_3

V.2. La croissance cristalline de NaMgF_3

V.3. Etude de la transition structurale

Conclusion

Introduction

Une première étude a porté sur la croissance de lingots multicristallins ou monocristallins de germanium, corps pur dont la température de fusion est de 937°C. Cette étude a permis de mieux cerner les phénomènes thermiques mis en jeu et la puissance calorifique nécessaire à la solidification par HEM.

Afin d'élargir le champ d'application de la technique HEM, nous nous sommes proposé d'effectuer la croissance cristalline d'un matériau de propriétés physiques différentes ; notre choix s'est porté sur la fluoroperovskite NaMgF_3 , dont les caractéristiques physico-chimiques ($T_{\text{fus}} = 1030^\circ\text{C}$, faible volatilité, faible hygroscopicité) sont compatibles avec le dispositif de croissance que nous avons développé.

De plus, des études récentes ont mis à jour une controverse quant à la séquence de transitions de phase de ce composé. Il importait donc, à l'aide des techniques dont nous disposions (chambre de Guinier-Simon, microscopie optique à haute température, calorimétrie, spectroscopie Raman à haute température), de faire le point sur ce sujet à caractère fondamental.

Un intérêt pratique apparaissait également : le composé NaMgF_3 , du fait de la valeur de ses paramètres cristallins, constitue potentiellement un matériau substrat pour les couches minces monocristallines de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$.

V.1. Le composé NaMgF_3

V.1.1. NaMgF_3 : une perovskite orthorhombique

Le minéral neighborite, NaMgF_3 , fut découvert dans l'Utah (USA) sous la forme de grains arrondis roses ou d'octaèdres transparents et maclés [1]. C'est donc naturellement que des géophysiciens ont, les premiers, entrepris des études sur ce composé, en relation avec le composé MgSiO_3 , principal constituant du manteau terrestre.

La neighborite présente une structure cristalline de type perovskite, tout comme le composé MgSiO_3 .

Si l'on considère le facteur de tolérance de Goldschmidt $t = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\frac{r_A + r_F}{r_M + r_F} \right)$ où r_A , r_M et r_F

sont les rayons ioniques, les composés de formulation AMF_3 cristallisent dans le système cubique de type perovskite pour des valeurs telles que $0,88 < t < 1$. Le groupe d'espace est alors $Pm\bar{3}m$ avec $Z = 1$. Cette structure est celle de $KMgF_3$ ($t = 0,96$) par exemple. Les composés AMF_3 , avec des valeurs de $t > 1$ adoptent une structure hexagonale dérivée de la perovskite mais qui diffère par la séquence des empilements :

ABC ACB	($RbNiF_3$, $t = 1,01$)
ABA BCB CAC	($CsCoF_3$, $t = 1,06$)
AB	($CsNiF_3$, $t = 1,09$)

Pour des valeurs de t inférieures, $0,76 < t < 0,88$, des réseaux de type $GdFeO_3$, qui dérivent de la perovskite par une distorsion orthorhombique de la maille, sont généralement observés. Le tableau V.1. indique pour quelques uns de ces composés, dont $NaMgF_3$, les paramètres cristallins et le facteur de tolérance [2].

$NaMgF_3$, de groupe d'espace $Pbnm$ ($Z=4$), présente une distorsion de la structure perovskite cubique idéale induite par deux basculements indépendants des octaèdres MgF_6 ; il en résulte un écart significatif à la linéarité de l'angle $Mg-F-Mg$ (figure V.2.). Ce phénomène est décrit plus en détail au V.1.2..

Mis à part Ludekens et al. qui l'annoncent quadratique [3], tous les auteurs attribuent au composé $NaMgF_3$ une structure orthorhombique à température ambiante, avec des paramètres de maille plus ou moins proches de ceux donnés ci-dessus. Cependant, les systèmes d'axes cristallographiques peuvent différer ; par souci de clarté, nous donnerons, dans toute la suite du texte, les paramètres cristallins selon la nomenclature du groupe standard (n°62) $Pbnm$ soit

$$a < b < c, \text{ avec } a \approx 5,35 \text{ \AA} \quad b \approx 5,50 \text{ \AA} \quad c \approx 7,65 \text{ \AA}.$$

V.1.2. Travaux antérieurs

Jusqu'en 1993, tous les travaux sur le composé $NaMgF_3$ que nous avons pu recenser faisaient référence à ceux de Chao et al. [1]. En effet, ces derniers, en 1961, ont réalisé les premières études sur le minéral neighborite. Ils en ont donné les principales caractéristiques physiques et optiques à température ambiante, rassemblées au tableau V.3..

Composé	t	a (Å)	b (Å)	c (Å)
NaMgF ₃	0,83	5,350	5,474	7,652
NaNiF ₃	0,83	5,365	5,528	7,689
NaZnF ₃	0,81	5,415	5,587	7,775
NaCoF ₃	0,81	5,420	5,603	7,793
NaFeF ₃	0,79	5,495	5,672	7,890
NaVF ₃	0,79	5,490	5,684	7,887
NaMnF ₃	0,77	5,551	5,749	8,005
KPdF ₃	0,88	5,986	6,001	8,503
KAgF ₃	0,85	6,270	6,489	8,30
KCdF ₃	0,85	6,107	6,127	8,671
KCaF ₃	0,83	6,164	6,209	8,757
KHgF ₃	0,82	6,20	6,28	8,81

Tableau V.1.: Paramètres cristallins et facteur de tolérance de quelques perovskites orthorhombiques AMF₃ de type GdFeO₃ [2]

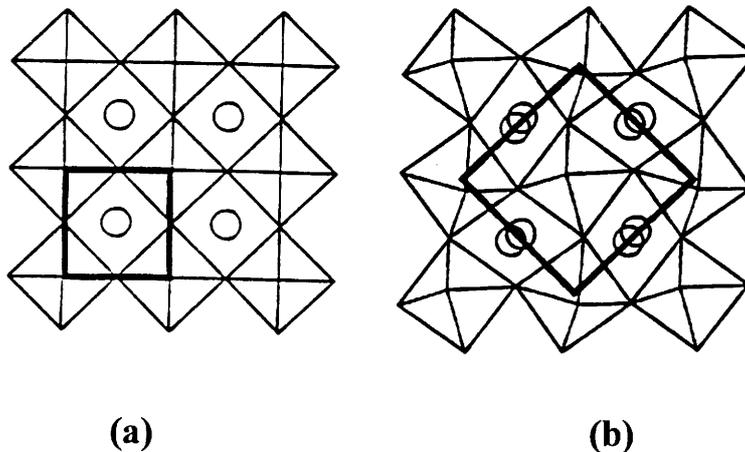


Figure V.2.: Projection sur le plan (001) d'une perovskite cubique idéale, avec Z=1 (a), et d'une perovskite orthorhombique, avec Z=4 (b)

Propriétés	
Dureté	4,5 mho
Densité	3,03
Insoluble dans l'eau	
Optiquement anisotrope	
Biréfringence faible	0,003
Indice de réfraction	1,364

Tableau V.3.: Quelques propriétés de NaMgF₃ à température ambiante [1]

L'évaluation des paramètres cristallins avec la température a été suivie à l'aide d'un diffractomètre équipé d'une platine chauffante. Chao et al. mettent alors en évidence deux transitions de phase pour le composé NaMgF₃, à 760 °C et à 900 °C (figure V.4.(a)). Selon eux, la phase haute température est cubique, de structure perovskite avec un paramètre $a=3,955 \text{ \AA}$. Ils attribuent à la phase intermédiaire, dont le domaine d'existence se situe entre 760 °C et 900 °C, une symétrie quadratique avec les paramètres $a = b = 3,942 \text{ \AA}$, $c = 3,933 \text{ \AA}$. La phase basse température est de symétrie orthorhombique, de paramètres $a= 5,363 \text{ \AA}$, $b = 5,503 \text{ \AA}$, $c = 7,676 \text{ \AA}$ et de groupe d'espace Pbnm. Des relations simples apparaissent alors entre les phases de plus basse symétrie (notée O pour orthorhombique) et de plus haute symétrie (notée C comme cubique)

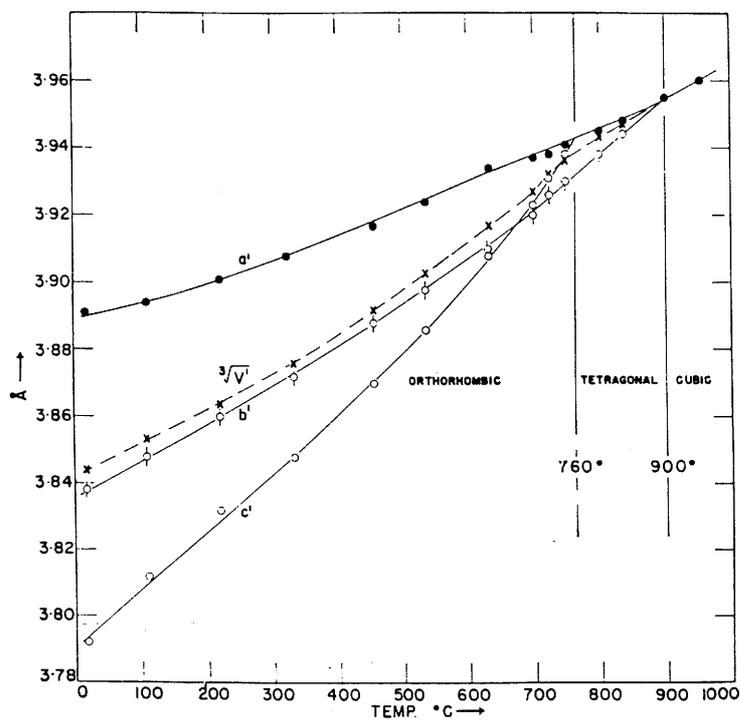
$$a_0 \approx a_c \sqrt{2}, \quad b_0 \approx a_c \sqrt{2}, \quad c_0 \approx 2 a_c.$$

Les transitions successives de la symétrie orthorhombique à quadratique puis à cubique sont basées sur l'observation des raies d'indexation (200), (020) et (112). Ces auteurs signalent qu'à 760°C, les raies (200) et (020) coïncident mais se distinguent encore de la raie (112). A 900 °C, les trois raies se superposent ; cette raie unique correspond à la raie (011) de la maille cubique.

Aucune rupture brutale n'apparaissant sur la courbe de la racine cubique du volume de maille avec la température, ces auteurs concluent à des transitions du second ordre.

Une étude très récente (1993) a été effectuée par Zhao et al. par diffraction des rayons X en fonction de la température, associée à une résolution structurale par la méthode Rietveld à différentes températures, sur une poudre synthétisée de NaMgF₃. Ces auteurs montrent que les paramètres a, b et c évoluent avec la température jusqu'à 765 °C où ils convergent vers une même valeur correspondant au paramètre a de la maille cubique perovskite (figure V.4.(b)).

(a)



(b)

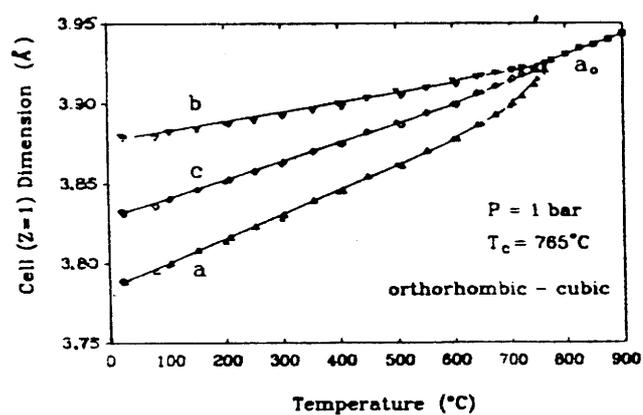


Figure V.4.: Variation thermique des paramètres et du volume de maille de la neighborite, montrant: (a) les points de transition à 760°C et 900°C d'après Chao et al. [1] (b) le point de transition à 765°C d'après Zhao et al. [4]

Une transition de phase s'établit donc directement entre le groupe Pbnm ($Z = 4$) orthorhombique et le groupe d'espace Pm3m ($Z = 1$) cubique [4].

De manière générale, la perovskite orthorhombique ABX_3 , de groupe d'espace Pbnm ($Z=4$) dérive de la structure idéale cubique par deux basculements indépendants θ et ϕ des octaèdres BX_6 . Le basculement θ s'effectue autour d'un des axes dièdres $[110]_c$ de l'octaèdre BX_6 , ce qui équivaut à un basculement autour de l'axe \vec{b} orthorhombique dans la phase Pbnm. Le basculement ϕ s'effectue autour de l'axe $[001]_c$ de l'octaèdre BX_6 ce qui équivaut à un basculement de celui-ci autour de l'axe \vec{c} (figure V.5.). Ces deux basculements (θ et ϕ) constituent une description nécessaire et suffisante de toutes les pertes de symétrie dans la phase orthorhombique Pbnm par rapport à la structure perovskite prototype Pm3m.

Si l'octaèdre unitaire reste régulier, les paramètres structuraux sont reliés au seul paramètre Φ , angle de rotation de l'octaèdre autour de son axe $[111]_c$.

Par conséquent, tous les angles de basculement de la perovskite ABX_3 peuvent être calculés à partir des positions atomiques (x,y,z) obtenues par un affinement structural [5]. Sur ces bases, Zhao et al. ont, à partir d'un affinement Rietveld pour différentes températures, pu déterminer les angles de basculement (ϕ , θ et Φ , avec $\cos\Phi = \cos\theta.\cos\phi$) en fonction de la température ; ils montrent ainsi que les angles de basculement de l'édifice d'octaèdres diminuent lorsque la température augmente (figure V.6.).

Lorsque la température approche de la température de transition O→C, tous les angles de basculement tendent rapidement vers zéro ; ce phénomène, analysé dans le cadre de la théorie de Landau, a été interprété comme étant dû au caractère quasi-tricritique de la transition de phase [6].

Cependant, Zhao et al. n'excluent pas la possibilité d'une phase intermédiaire quadratique P4/mbm qui existerait dans un intervalle de température étroit de 1 à 2 °C, juste en dessous de la température de transition à 765 °C.

V.2. La croissance cristalline de NaMgF₃

V.2.1. Travaux antérieurs

Plusieurs groupes de recherche ont, récemment, entrepris la croissance cristalline de NaMgF₃, soit pour une recherche fondamentale (détermination structurale, étude des transitions de phase), soit en vue d'applications (substrats pour couche mince, matrice laser).

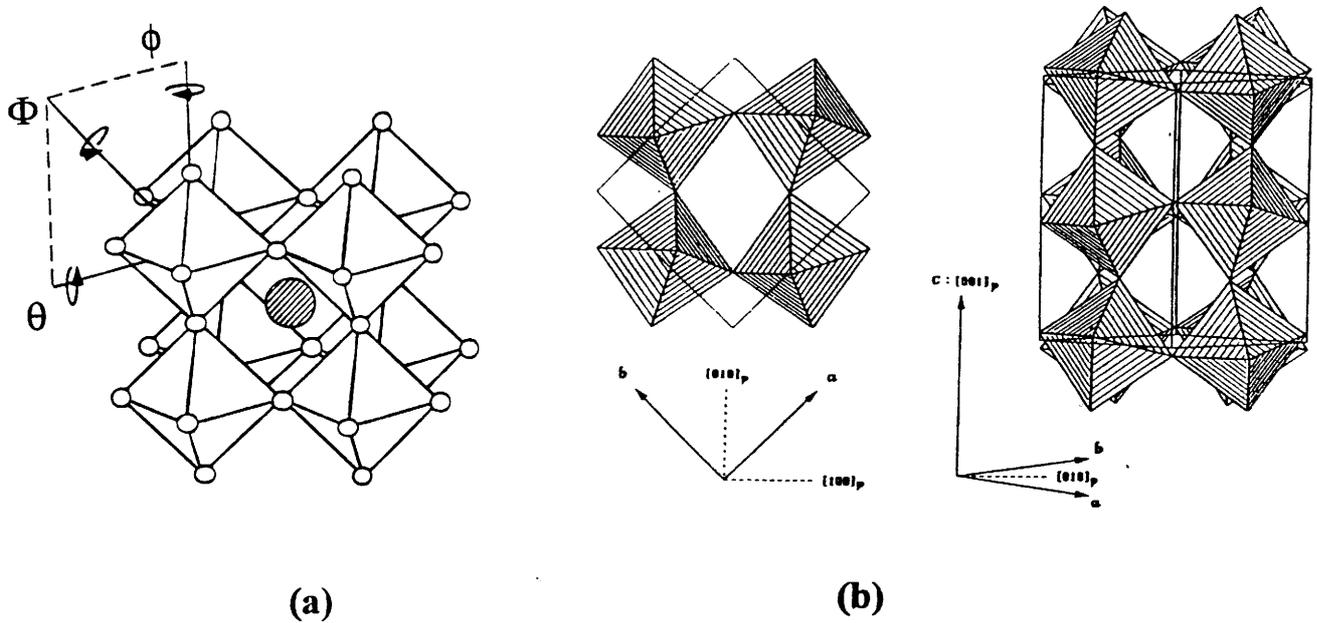


Figure V.5.: Basculement des octaèdres lié à la perte de symétrie

- (a) Assemblage des octaèdres dans une perovskite cubique idéale $Pm\bar{3}m$. La perovskite orthorhombique distordue de façon centrosymétrique ($Pbnm$) vient de la combinaison d'une rotation ϕ de l'octaèdre autour de $[001]_c$ et un basculement θ de l'octaèdre autour de $[110]_c$. Elle peut aussi être conçue comme le résultat [4] d'un basculement Φ autour des axes $[111]_c$ (d'ordre 3) des octaèdres réguliers
- (b) Assemblage des octaèdres dans la perovskite orthorhombique $Pbnm$, résultant du basculement Φ [6]

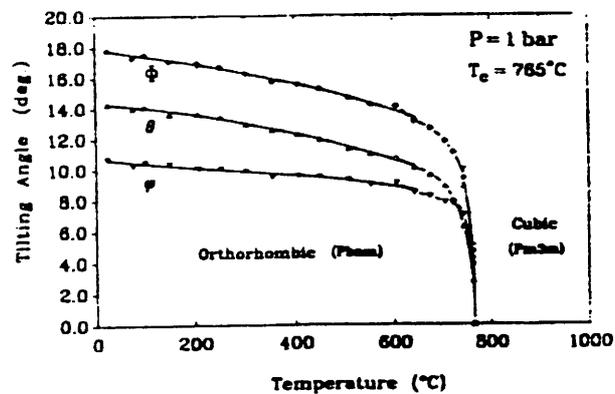


Figure V.6.: Angles ϕ , θ , et Φ de basculement des octaèdres en fonction de la température, dans NaMgF_3 [6]

a) M.H. Lewis et al. [7] ont obtenu des microcristaux sous la forme de plaquettes de 1 à 2 μm d'épaisseur par solidification du mélange eutectique (cf diagramme de phase de la figure V.7.). Les plaquettes de NaMgF_3 sont isolées après dissolution chimique de la phase secondaire NaF . Ils ont alors réalisé une étude, par microscopie et diffraction électronique, des domaines ferroélastiques de la phase orthorhombique stable à température ambiante.

b) En vue d'étudier les propriétés de luminescence du samarium bivalent dans des matrices hôtes de type perovskite, J.C.Gâcon et al. [8] ont préparé des monocristaux de NaMgF_3 et de KMgF_3 avec différents taux de dopage de Sm^{2+} . Ils utilisent une méthode hybride des deux techniques Czochralski et Kyropoulos (tirage du cristal associé au refroidissement du four).

Des monocristaux d'un volume de plusieurs cm^3 ont ainsi été obtenus, dans lesquels des échantillons de dimensions 4 x 6 x 9 mm^3 ont été découpés. Les auteurs ne signalent pas la présence de domaines ferroélastiques.

c) Lütgert et al. [9] ont préparé de petits monocristaux de NaMgF_3 par fusion, à 1100°C dans un four à image et sous un flux d'argon, d'une poudre stoechiométrique frittée, en vue de la détermination structurale de la phase orthorhombique. Les paramètres obtenus sont

$$a = 5.325 \text{ \AA}, b = 5,484 \text{ \AA} \text{ et } c = 7,654 \text{ \AA}.$$

d) Dans la recherche de substrats monocristallins pour les couches minces supraconductrices à haute température critique (tel que $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$), NaMgF_3 est apparu comme un candidat favorable car il présente un bon accord paramétrique et une constante diélectrique faible.

Sengupta et al. ont utilisé la méthode de croissance par tirage en solution, à partir d'un germe [10]. Un premier essai à partir d'un bain de composition stoechiométrique (NaF (50%) : MgF_2 (50%)) a conduit à une masse polycristalline, monophasée, mais d'aspect laiteux. Cet effet apparaît dans le cristal lors du refroidissement à environ à 450 °C. Le cristal, traité à haute température (975 °C, sous argon), redevient transparent ; un refroidissement lent (1°C/h) aux voisinages des températures de transition, de 920 °C et 760 °C selon les valeurs annoncées par Chao et al., n'apporte pas d'amélioration, le cristal devenant à nouveau translucide.

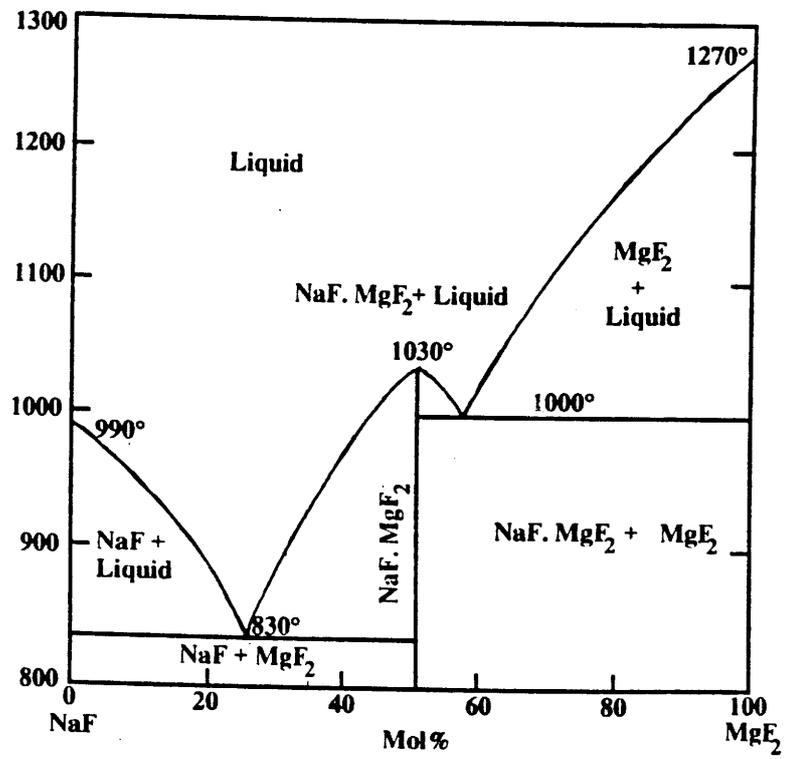


Figure V.7.: Diagramme de phase de NaF-MgF₂ [10]

Sengupta et al. ont alors effectué la croissance à partir de mélanges plus riches en NaF, dans le but d'abaisser la température de cristallisation en dessous de la transition cubique-quadratique (annoncé à 920°C par Chao et al.). Les rapports molaires NaF (60 %) : MgF₂ (40 %) et NaF (65 %) : MgF₂ (35 %) conduisent à des blocs transparents de volume environ 3 cm³ ; toutefois, ces auteurs signalent que des cristaux exempts de macles n'ont pu être obtenus.

e) Par refroidissement lent (10°C/h) d'un mélange de rapport molaire 40 % NaF : 60 % MgF₂ porté à fusion à T = 1075 °C, en tube scellé de platine, Zhao et al. [11] ont obtenu des monocristaux, de dimensions d'environ 100 à 500 µm. Ils sont incolores, transparents et optiquement anisotropes. Ils présentent des faces de croissance (110) et (001) et sont en forme d'hexaèdre orthorhombique pour la plupart. Des mesures des modules élastiques de NaMgF₃ monocristallin ont alors été effectuées, dans le but de comprendre le rôle du basculement des octaèdres dans la ferroélasticité de la perovskite.

V.2.2. Croissance par HEM

V.2.2.1. Croissance cristalline

Les produits chimiques réactionnels NaF (Merck, 99 %) et MgF₂ (Sorem), préalablement desséchés et conservés en boîte à gants sèche, sont pesés en quantités stoechiométriques et intimement mélangés en mortier d'agate.

Deux traitements chimiques successifs sous flux d'argon sont effectués ; le premier à 740°C pendant 12 h, le second à 770°C pendant 20 h, avec un broyage intermédiaire. Un contrôle par diffraction des rayons X démontre que le mélange ne contient que la phase NaMgF₃.

Environ 70 g de poudre sont introduits dans un creuset en carbone vitreux (Carbone Lorraine V25) de 50 mm de diamètre et 50 mm de hauteur ; celui-ci est positionné directement sur l'échangeur thermique (isolé latéralement par du feutre graphite).

La croissance s'effectue sans germe. L'enceinte équipée de la résistance en graphite est mise sous vide secondaire (3.10⁻⁶ torr), puis chauffée et maintenue à 400 °C pendant 3 h, de manière à supprimer toute trace d'eau résiduelle. Ensuite, elle est remplie d'argon U afin de réaliser la croissance sous une pression de gaz de 1 bar.

Le profil thermique de croissance est présenté à la figure V.8.. Après un court palier à 1100°C, les températures de contrôle du four et celle de l'échangeur thermique sont abaissées simultanément : T_{four} (de 0,5°C/h au début à 2°C/h à la fin) et T_{froid} (20°C/h au début et 50°C/h en fin de croissance). Le cristal est solidifié 20 heures après le début du refroidissement (vitesse de croissance $V_{\text{cr}} \geq 0,6\text{mm/h}$).

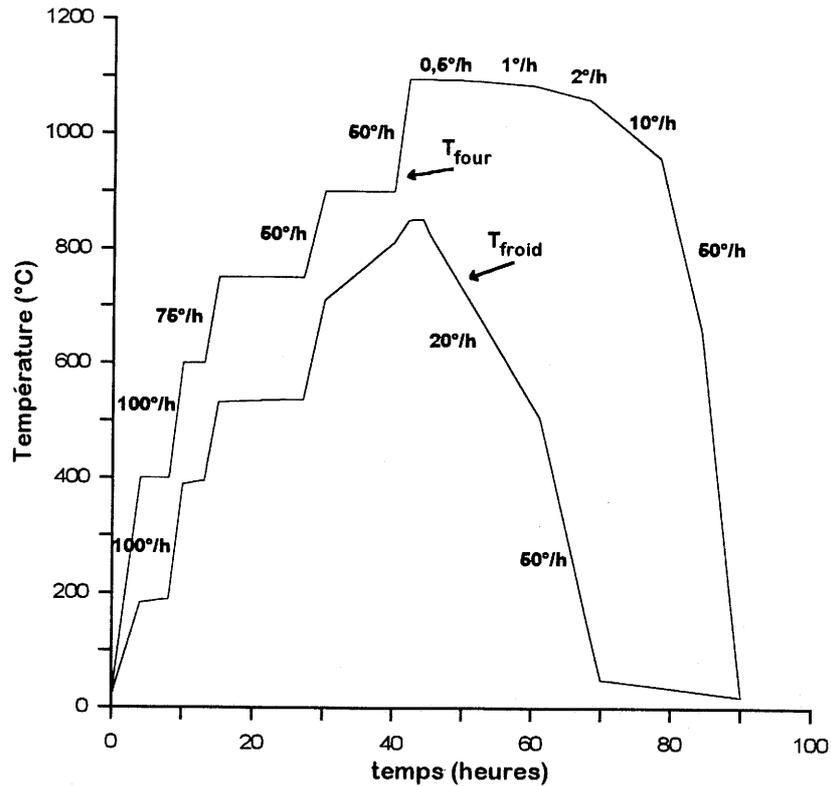
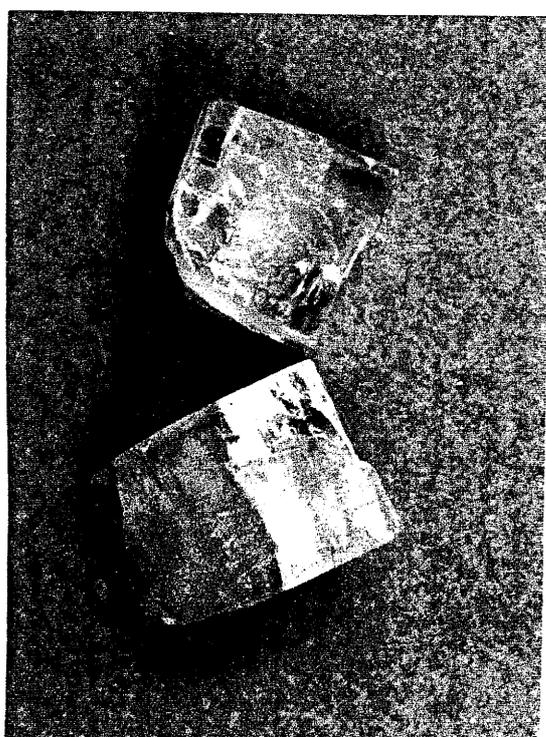
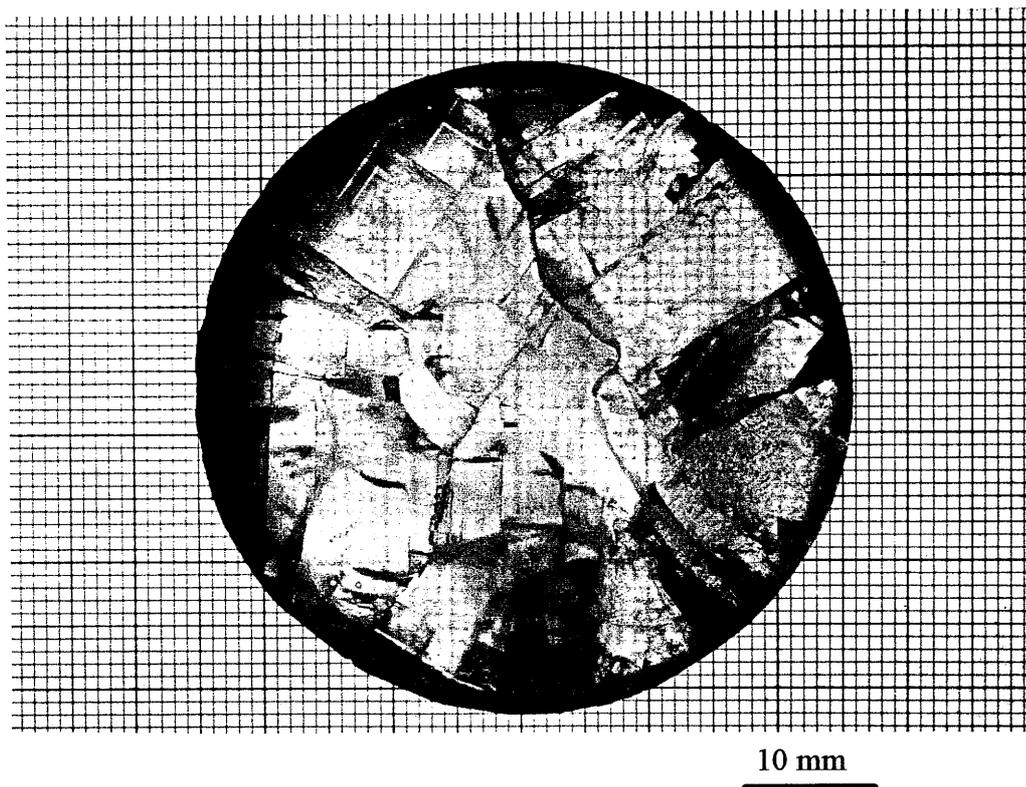


Figure V.8.: Profil thermique de croissance par HEM de cristaux de NaMgF_3

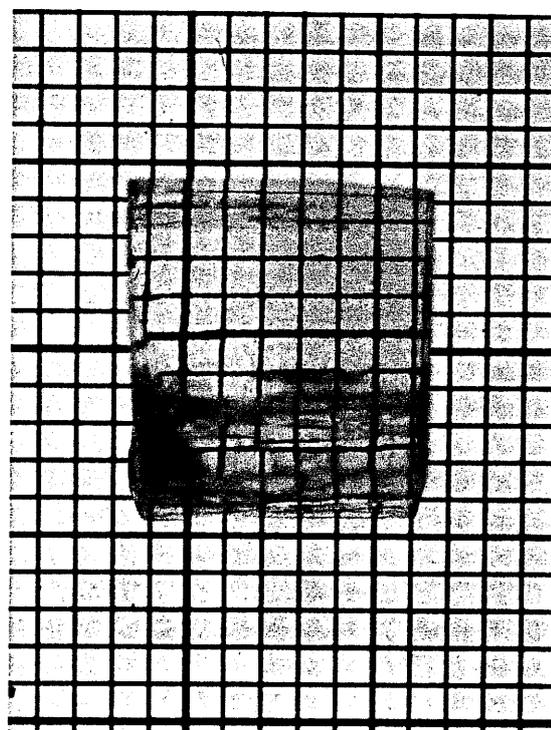
Le lingot obtenu se retire par simple retournement du creuset. Aucune perte de masse du produit n'a été décelée.

Le lingot, transparent et incolore, de diamètre 48 mm et de hauteur 12 mm, est présenté à la figure V.9.(a). Trois grandes parties monocristallines se distinguent ; chaque partie comporte de nombreux plans de clivage parallèles. Il faut noter cependant que ceux-ci ne sont pas parallèles d'une partie à l'autre du lingot.

(a)



(b)



(c)

Figure V.9.: (a) Vue générale d'un lingot, où apparaissent trois grandes zones monocristallines
 (b) Blocs hexaédriques monocristallins, bruts de clivage
 (c) Bloc hexaédrique monocristallin poli

V.2.2.2. Découpage et polissage

Des blocs hexaédriques ou des plaquettes sont facilement détachés du lingot par clivage suivant les plans (110), $(1\bar{1}0)$ et (001) orthorhombique (figure V.9.(b)). Ces échantillons, utilisés pour les caractérisations physiques, sont généralement polis avec une suspension d'alumine ($1\ \mu\text{m}$) dans de l'alcool ((figure V.9.(c)).

L'orientation des faces clivées n'a pu être effectuée pour deux raisons :

- la structure pseudo-cubique du composé implique des raies d'indice (110), $(1\bar{1}0)$ et (001) très proches. La résolution de l'appareillage de diffraction de rayons-X ne permet pas de séparer ces raies.

- la structure en domaines très complexe, décrite au V.3.1., suggère que chacune des faces d'un cristal peut contenir simultanément les trois plans cristallographiques (110), $(1\bar{1}0)$ et (001).

V.3. Etude de la transition structurale

Diverses caractérisations physiques permettant de mettre en évidence les transitions structurales ont été menées sur des monocristaux de NaMgF_3 (évolution thermique de la structure en domaines sous microscope optique polarisant, microcalorimétrie, diffraction des rayons-X en fonction de la température, spectroscopie Raman et micro-Raman en fonction de la température). Nous confronterons nos résultats à ceux obtenus précédemment dans la littérature, en particulier sur la séquence de transitions de phase de ce composé.

V.3.1. Observation des domaines ferroélastiques

V.3.1.1. Généralités sur la ferroélasticité

Un cristal est dit ferroélastique lorsqu'il possède deux ou plusieurs états d'orientation stables. Le passage réversible de l'un à l'autre s'effectue par l'application d'une contrainte mécanique extérieure (figure V.10.) [12].

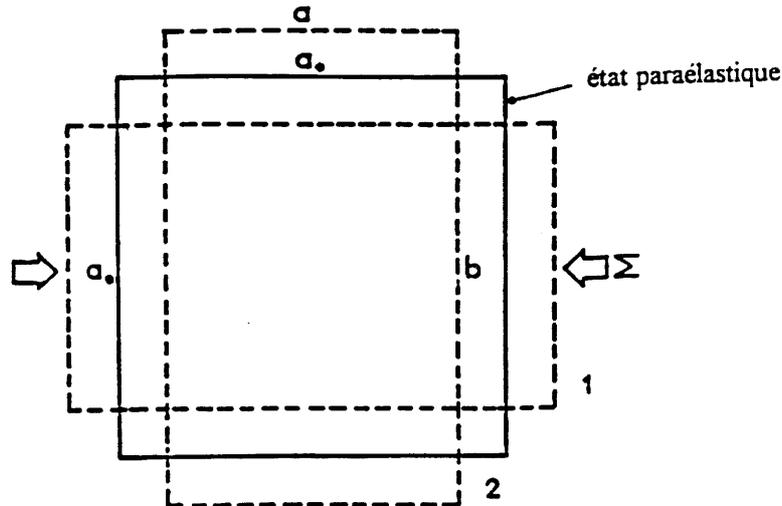


Figure V.10.: Etat prototype et états ferroélastiques équivalents S_1 et S_2 d'un cristal ferroélastique. Le passage de l'état S_1 à l'état S_2 est réalisé au moyen d'une contrainte Σ .

K.Aizu [13] a défini les états ferroélastiques S_i par rapport à un état non-ferroélastique appelé prototype ou paraélastique P, comportant plus d'éléments de symétrie et correspondant à un état intermédiaire entre les différents états S_i . Une transition de phase ferroélastique implique donc un changement de système cristallin. Le paramètre peut être associé à une composante du tenseur des déformations.

En dessous d'une certaine température, dite température de Curie ferroélastique, le cristal comporte plusieurs régions homogènes correspondant chacune à une orientation possible du réseau cristallin et séparées par des parois de domaines; cet état correspond à la configuration la plus stable du cristal.

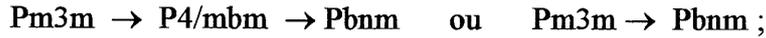
Un matériau ferroélastique présente une déformation spontanée e_s à contrainte nulle, liée à l'existence d'un cycle d'hystérésis déformation-contrainte. La déformation spontanée, représentée par un tenseur symétrique de rang 2 qui doit être nul dans la phase paraélastique, caractérise la distorsion de chaque état ferroélastique par rapport à la structure prototype.

V.3.1.2. Dénombrement et orientation des parois de domaines

En considérant les changements de symétrie à l'origine de la ferroélasticité, Aizu a différencié 94 espèces de cristaux ferroélastiques. Pour chaque espèce, il donne le nombre d'états ferroélastiques.

Par ailleurs, à partir des travaux de Aizu, Sapriel a déterminé les équations des directions des plans possibles de paroi de domaines entre tous les états d'orientation compatibles avec la ferroélasticité. Le nombre de parois possibles différentes d'un point de vue cristallographique, ainsi que leur orientation, est donc théoriquement connu si les groupes d'espace de la phase prototype et de la phase ferroélastique sont connus [14].

Ainsi, dans le cas de NaMgF_3 , les nombres d'états ferroélastiques et de parois de domaines ont pu être déterminés pour chacune des séquences de transition de phase envisagée:



L'examen du tableau V.11. montre que la structure en domaines ferroélastiques est complexe.

Transition structurale	Nombre d'états ferroélas.	Nombre de parois	Orientation des parois
$\text{C} \rightarrow \text{O}$ $\text{m}3\text{mFmmm}$	6	21	// ou \perp à x, y, z ; $x=y$
$\text{C} \rightarrow \text{Q}$ $\text{m}3\text{mF}4/\text{mmm}$	3 } 2 } 6	6 } 2 } 12	$x=y$
$\text{Q} \rightarrow \text{O}$ $4/\text{mmmFmmm}$			$x=y$ (par rapport à la phase Q \leftrightarrow // aux directions cubiques)

Tableau V.11.: Dénombrement des états ferroélastiques et des parois de domaines suivant la séquence de transition(s) de phase ; x, y, z correspondent aux directions de la phase prototype

V.3.1.3. Etude au microscope optique en lumière polarisée des domaines ferroélastiques

a) Observation à la température ambiante

Des domaines ferroélastiques sont observés, à 300 K, sur le plan de clivage naturel poli d'un cristal de NaMgF_3 d'environ 1 mm d'épaisseur ; les bords du cristal correspondent aussi à des directions de clivage naturel.

Différentes dispositions des parois se distinguent :

- un réseau de domaines fins, séparés par des parois parallèles ; ces parois de domaines sont (généralement) parallèles ou perpendiculaires aux faces latérales du cristal (figure V.12.),

- un réseau de domaines, souvent beaucoup plus larges, qui forment un angle de 45° avec les faces latérales du cristal, séparés par des parois parallèles pouvant se rencontrer pour former des pointes (figures V.13. et 16(a)). La courbure des parois de domaines suggère un relachement des contraintes lors de leur formation.

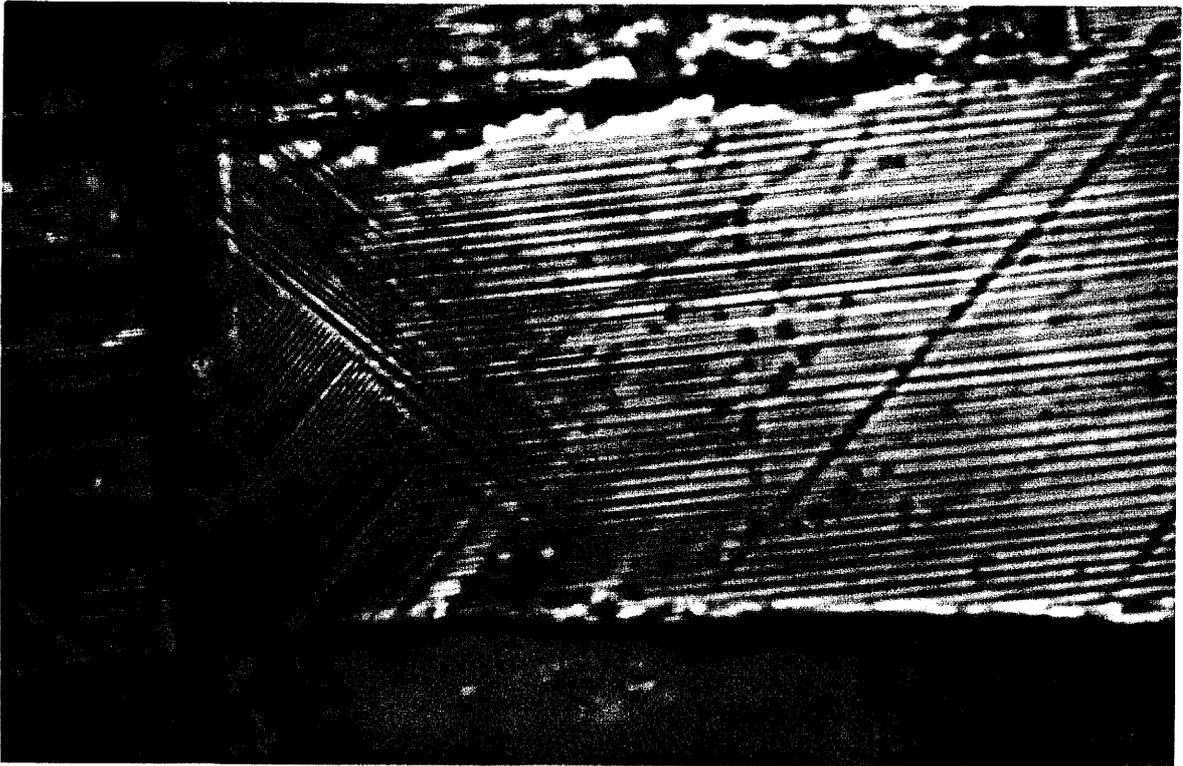
Dans les deux types de réseaux, les parois de domaines peuvent se croiser à 90° (figure V.14.). De plus, les deux réseaux se superposent par endroits (figure V.12.).

Une révélation par attaque chimique (5 minutes dans un bain d'acide chlorhydrique concentré à 100°C) fait apparaître, au sein des domaines, des parois d'antiphase (figure V.15.). Ces dernières sont associées à la perte d'une opération de symétrie de translation lors de la transition de phase. Leurs structures se correspondent par une translation de la phase prototype disparue lors de la transition.

Les domaines d'antiphase, qui se présentent sous forme de marches d'escalier, sont le résultat d'une multiplication du volume de la maille ($Z = 1$ en cubique et $Z = 4$ en orthorhombique). L'existence des domaines d'antiphase témoigne du caractère impropre de la transition mise en jeu. Chaque domaine d'antiphase correspond à un basculement dans une direction différente.

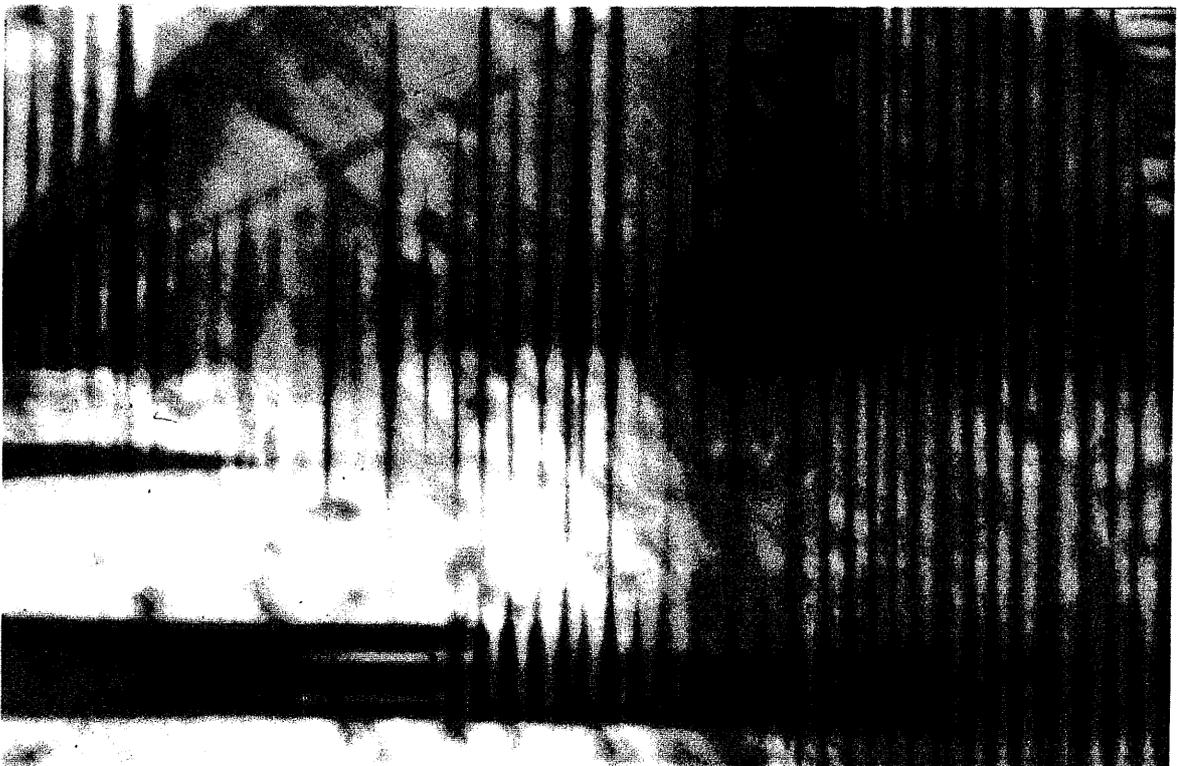
La complexité, autant par leur nombre que par leurs orientations, des domaines ferroélastiques dans les cristaux était attendue (tableau V.11.). Cependant, certains échantillons comportent une structure en domaine plus simple, seulement un des types de "réseau de domaines" étant observé. Des contraintes mécaniques, présentes localement dans le cristal durant son refroidissement (gradients de température, parois du creuset), ou créées lors du clivage, peuvent expliquer la diminution du nombre de parois de domaines en favorisant certains états ferroélastiques. Une étude plus précise du dénombrement des domaines et de l'orientation des parois est en cours.

Hirotsu et al. ont obtenu, dans la phase quadratique de CsPbBr_3 (qui présente une séquence de transition de phase $\text{C} \rightarrow \text{Q} \rightarrow \text{O}$), des cristaux monodomains par un refroidissement lent des cristaux en appliquant une contrainte uniaxiale suivant la direction $[110]$ cubique. Par contre, les domaines issus de la transition quadratique-orthorhombique n'ont pu être éliminés par cette méthode [15].



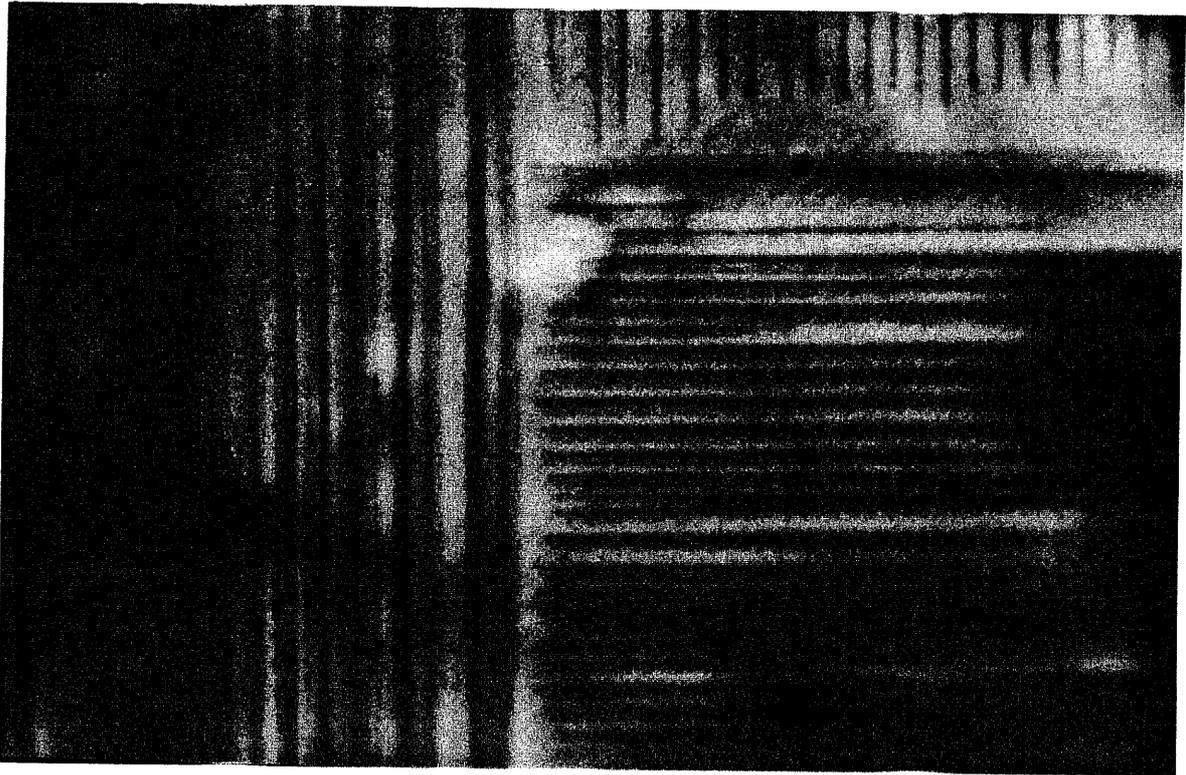
100 μm

Figure V.12.: Micrographie d'une plaquette, en lumière transmise polarisée : mise en évidence de deux réseaux fins de domaines ferroélastiques, dont les parois sont soit parallèles, soit à 45° des faces latérales du cristal



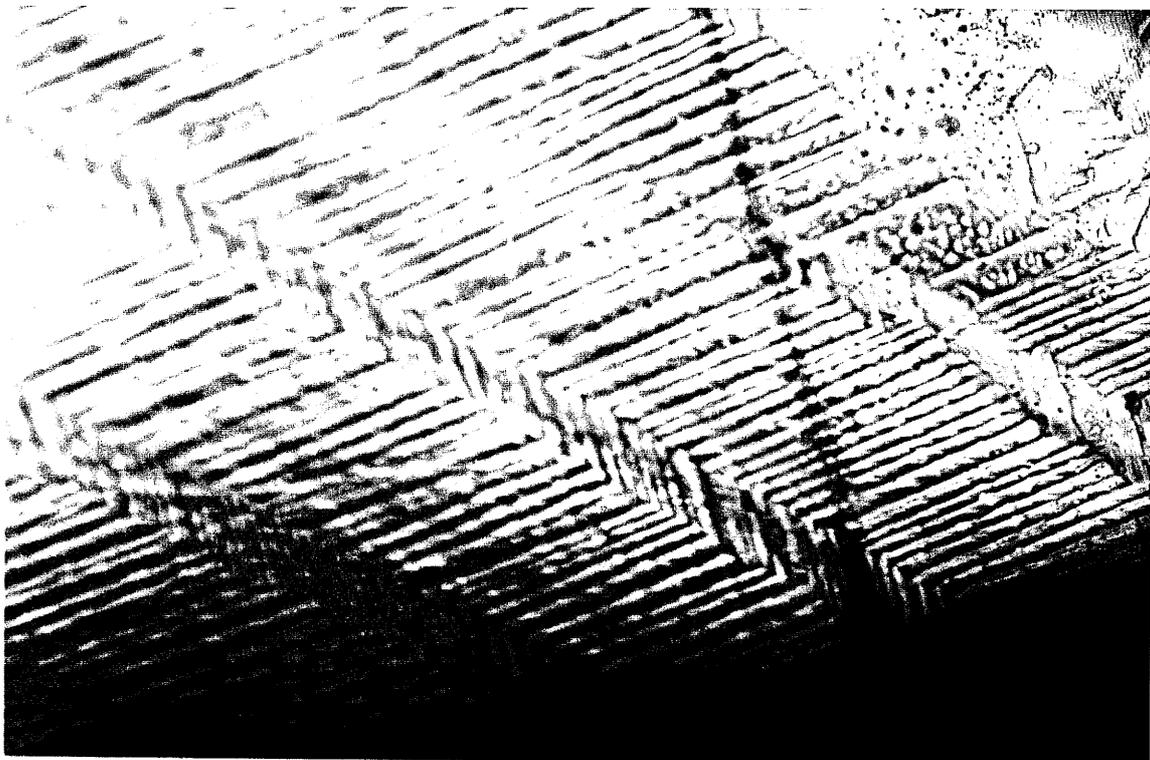
50 μm

Figure V.13.: Micrographie d'une plaquette, en lumière transmise polarisée : réseau de domaines dont les parois sont à 45° des faces latérales du cristal et se rejoignent pour former des pointes



20 μm

Figure V.14.: Micrographie, en lumière transmise polarisée avec une lame onde, d'une plaquette polie : mise en évidence des domaines ferroélastiques à 90°



100 μm

Figure V.15.: Micrographie, en lumière transmise polarisée, d'une plaquette polie et attaquée chimiquement : mise en évidence des domaines ferroélastiques et des domaines d'antiphase

Des observations, similaires à celles décrites ci-dessus pour NaMgF_3 , ont déjà été effectuées sur des cristaux de KCaCl_3 et RbCaCl_3 (présentant la même séquence de transition que CsPbBr_3), par Midorikawa et al. [16]. Ainsi, ils classent les structures en domaines observées en trois types :

- des domaines, linéaires ou en forme de lentille, dont les parois forment un angle de 45° avec les faces latérales de l'échantillon qui sont des plans de clivage,
- de nombreux domaines fins, dont les parois sont parallèles aux faces latérales clivées,
- une structure sans limite distincte des domaines, qu'ils attribuent à la superposition de deux types de domaines dont les positions d'extinction diffèrent de 45° .

b) Observation au dessus de la température ambiante

L'évolution en température de la structure des domaines a été suivie sur une plaquette clivée (d'épaisseur environ 1 mm), au moyen d'un microscope optique polarisant équipé d'une platine chauffante. Les vitesses de chauffe et de refroidissement peuvent être programmées.

La figure V.16. montre la structure en domaines à différentes températures (indiquées après étalonnage). A 700°C , les domaines se distinguent encore, et à 770°C le cristal apparaît isotrope. Au refroidissement, les domaines réapparaissent, montrant la réversibilité du phénomène. Cependant, le cristal est assez fortement dégradé après la chauffe, malgré le balayage d'un gaz inerte sec (hélium), entraînant une observation plus difficile des domaines au refroidissement.

L'existence, d'après Chao et al. (V.1.2.), de la phase quadratique de 760°C à 900°C , est remise en cause d'après les observations effectuées. En effet, sa présence devrait se traduire par des parois de domaines, bien que moins nombreuses et d'orientations moins variées que dans la phase orthorhombique (cf tableau V.11.). Or, l'isotropie du cristal a été révélée dès $770 \pm 5^\circ\text{C}$ (température après étalonnage de la platine chauffante), indiquant une symétrie cubique à cette température, en accord avec la séquence de transitions de phase proposée par Zhao et al..

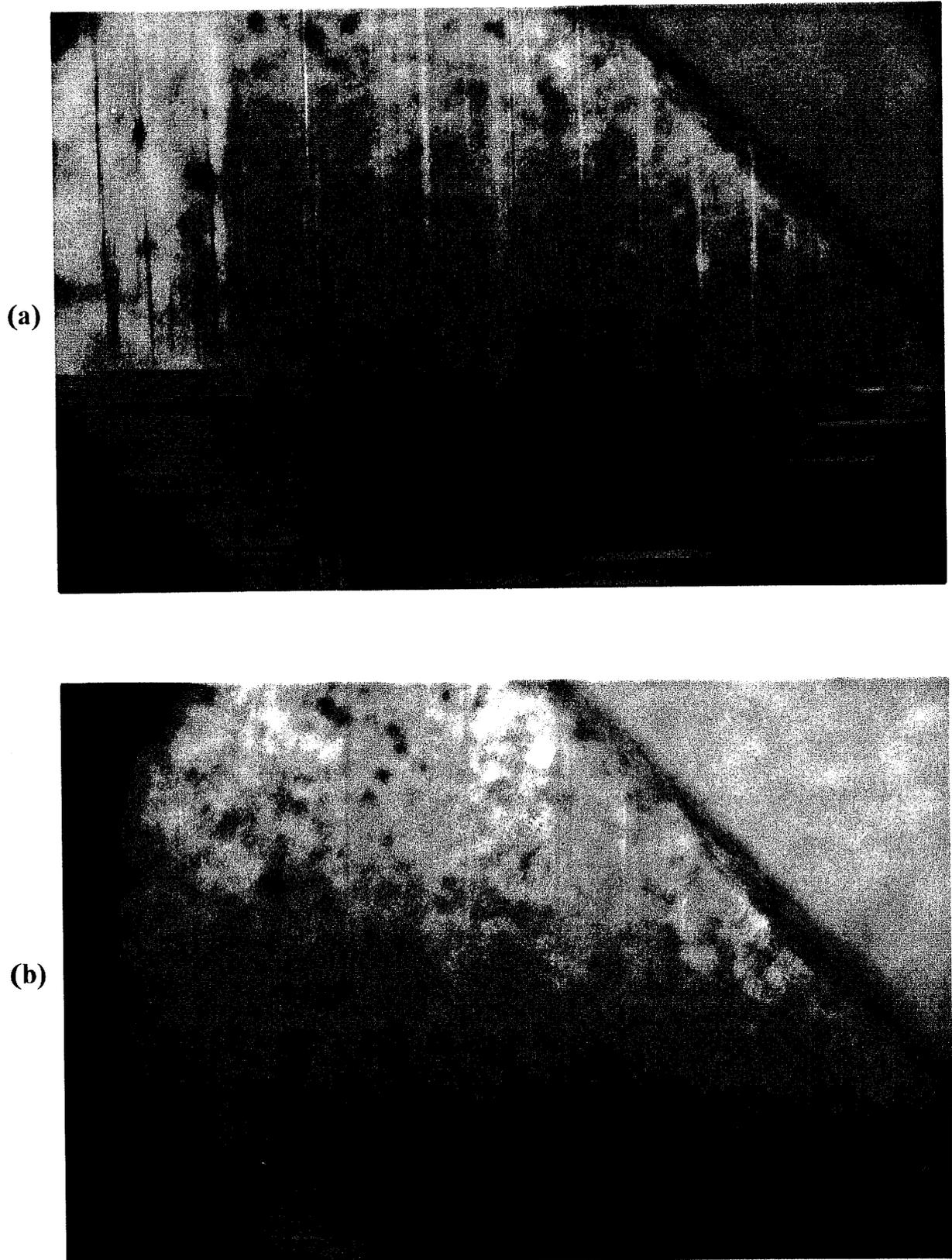
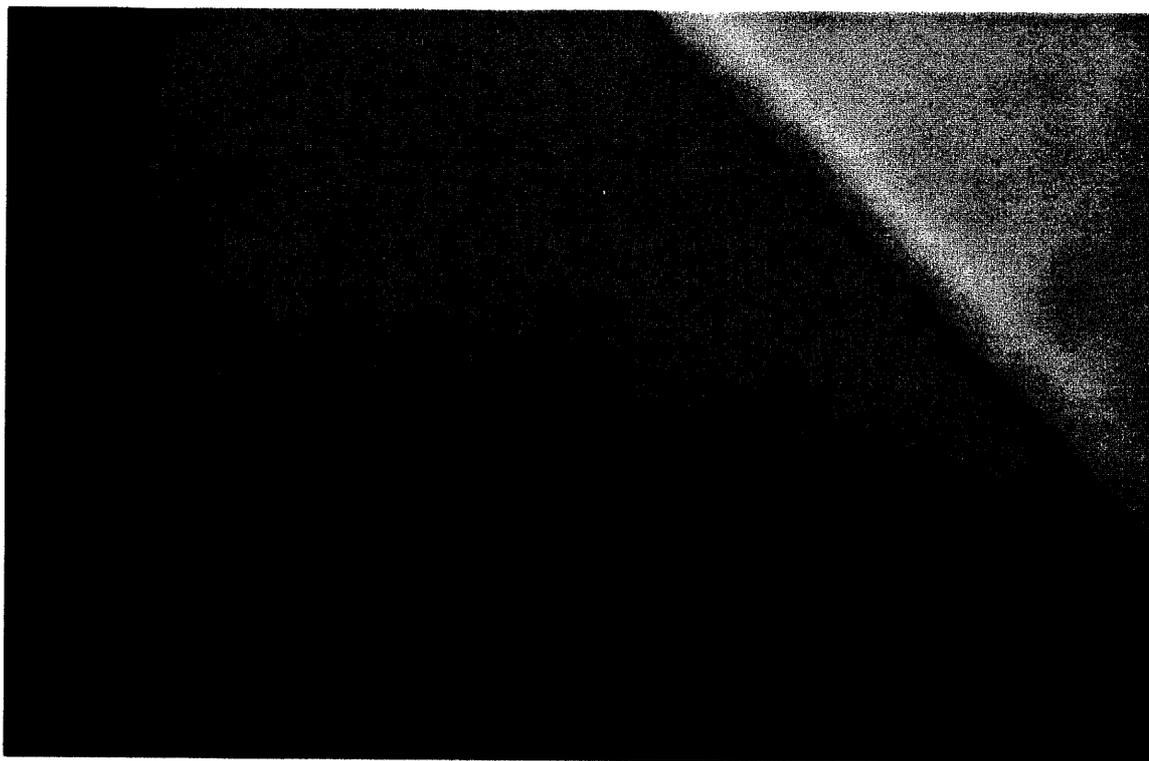


Figure V.16.: Micrographies en lumière transmise polarisée avec une lame onde, d'une plaquette polie, montrant l'évolution thermique de la structure en domaines durant la chauffe
(a) à $300 \pm 5^\circ\text{C}$ (b) à $600 \pm 5^\circ\text{C}$

(c)



(d)

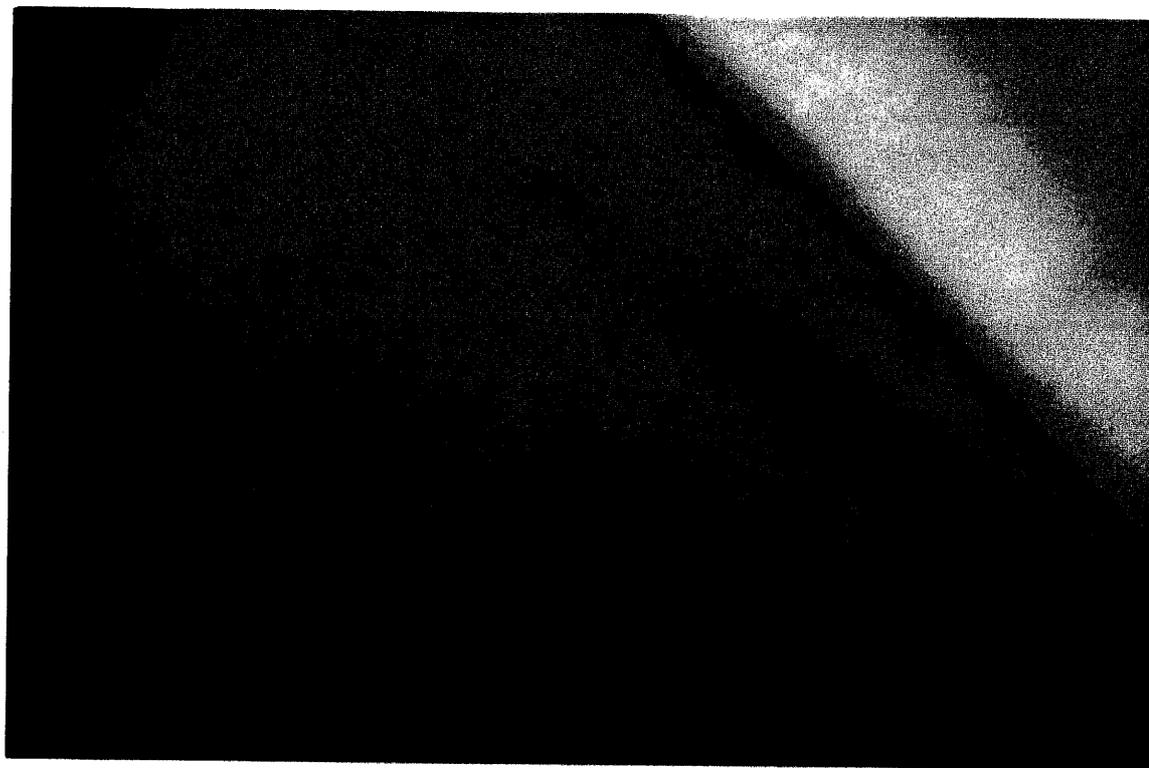
200 μm

Figure V.16.(suite) : Micrographies en lumière transmise polarisée avec une lame onde, d'une plaquette polie, montrant l'évolution thermique de la structure en domaines durant la chauffe (c) à $700 \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$ (d) à $770 \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$

V.3.2. Diffraction des rayons X (DRX) en fonction de la température

A l'aide d'une chambre de Guinier-Simon, l'étude de l'évolution des raies de diffraction avec la température a été menée, entre 20°C et 900°C.

A 20°C, les raies s'indexent dans le groupe d'espace Pbnm. A 770°C, seules les raies correspondant à une symétrie cubique persistent. En particulier, le triplet des raies $\{(200), (103), (020)\}$ de la phase orthorhombique devient une raie unique en phase cubique, d'indexation (011). De même, le doublet $\{(202), (022)\}$ devient la raie (111) du cubique ; en fait, ces deux raies du doublet doivent coïncider si la transition $O \rightarrow Q$ a lieu, tout comme les trois raies du triplet $\{(211), (103), (121)\}$ doivent disparaître lors de cette même transition.

La qualité du cliché de DRX ne donne pas une précision suffisante pour déceler une éventuelle transition intermédiaire $O \rightarrow Q$, d'autant que des raies parasites, provenant d'une réaction entre le composé et le capillaire de quartz, viennent se superposer aux raies du composé.

Cette étude ne donne donc pas d'indication supplémentaire quant à la séquence de transition de phase. Elle confirme cependant le résultat obtenu par observation de la structure en domaines : la phase cubique prototype est présente dès $770 \pm 10^\circ\text{C}$.

V.3.3. Microcalorimétrie à haute température

Ce type de mesure d'analyse thermique est réalisé sur un cristal de NaMgF_3 de 112 mg, en tube scellé de platine. A partir des courbes obtenues par chauffe et refroidissement continus, à une vitesse de $5^\circ\text{C}/\text{min}$ (figure V.17.), plusieurs conclusions peuvent être tirées.

i) Aucun phénomène thermique n'apparaît entre 780°C et 990°C , ce qui, une fois encore, élimine la possibilité d'une transition $Q \rightarrow C$ au voisinage de 900°C .

ii) La température de transition est de 773°C à la chauffe et au refroidissement de 767°C , d'après les courbes de la figure V.17.. L'hystérésis de la température de transition, $\Delta T = 6^\circ\text{C}$, implique une transition du premier ordre.

iii) Le large épaulement apparaissant sur le pic peut avoir deux origines : il indique soit que la transition est proche du deuxième ordre, quoique du premier ordre du fait de la présence de l'hystérèse, soit qu'une transition intermédiaire $O \rightarrow Q$ se produit, à une température proche de la deuxième transition. Nous verrons, par spectroscopie Raman

(V.3.4.), que la première hypothèse est la plus probable car, dans les spectres Raman, dès 300°C, les diverses bandes commencent à s'étaler.

iv) La transition (faiblement) du premier ordre s'accompagne d'une variation d'enthalpie d'environ 1530 J/mol., en bon accord avec celle donnée par Zhao et al. (1500J/mol) [17].

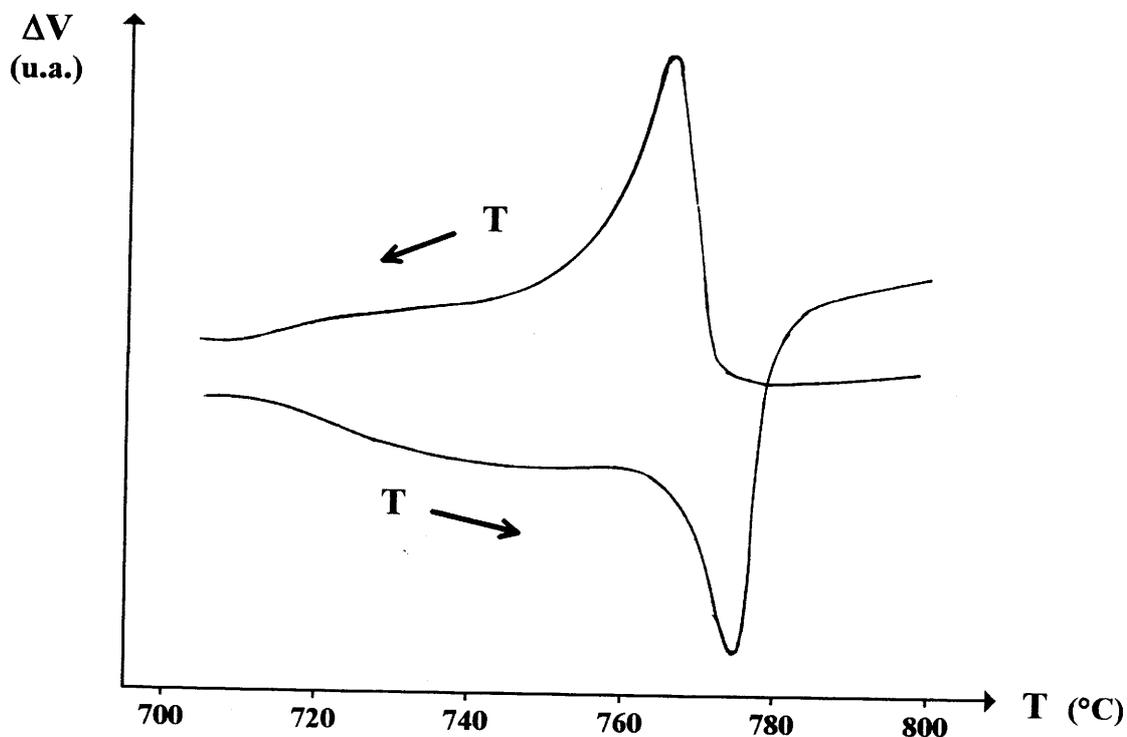


Figure V.17.: Courbe de microcalorimétrie sur un cristal de NaMgF_3 , à la chauffe et au refroidissement : hystérèse ΔT de 6°C à la température de transition

V.3.4. Etude par spectroscopie Raman

V.3.4.1. Dénombrement des vibrations actives suivant la symétrie

La structure perovskite cubique est constituée d'octaèdres joints par les sommets ; un basculement et une rotation de ces octaèdres donnent naissance à une distorsion orthorhombique (cf V.1.).

Une analyse par la théorie des groupes permet de prévoir, suivant la symétrie de la phase considérée, les modes de vibration fondamentaux envisageables. Parmi ceux-ci, seuls les modes qui induisent une variation de la polarisabilité du cristal sont actifs en spectroscopie Raman. Le tableau V.18. donne les modes actifs pour chacune des symétries envisagées : orthorhombique (D_{2h}), quadratique (D_{4h}) et cubique (O_h).

Groupe facteur	Groupe d'espace	Z	Modes de vibration fondamentaux prévus	Modes actifs en Raman
D_{2h}	D_{2h}^{16} Pbnm	4	$7A_g + 7B_{1g} + 5B_{2g} + 5B_{3g} + 8A_u + 8B_{1u} + 10B_{2u} + 10B_{3u}$	$7A_g + 7B_{1g} + 5B_{2g} + 5B_{3g}$
D_{4h}	D_{4h}^5 P4/mbm	2	$A_{1g} + A_{2g} + B_{1g} + B_{2g} + E_g + 2A_{1u} + 4A_{2u} + 2B_{1u} + 8E_u$	$A_{1g} + B_{1g} + B_{2g} + E_g$
O_h	O_h^1 Pm3m	1	$4F_{1u} + F_{2u}$	aucun

Tableau V.18.: Analyse des groupes facteurs pour les symétries orthorhombique (D_{2h}), quadratique (D_{4h}) et cubique (O_h) de la structure perovskite

A chacun de ces modes peut être associé un tenseur Raman, repéré selon les axes cristallographiques ; ils sont de la forme :

$$A_{1g} \begin{pmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & a & 0 \\ 0 & 0 & a \end{pmatrix} ; E_g(1) \begin{pmatrix} b & 0 & 0 \\ 0 & b & 0 \\ 0 & 0 & -2b \end{pmatrix} ; E_g(2) \begin{pmatrix} -\sqrt{3}b & 0 & 0 \\ 0 & \sqrt{3}b & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

O_h

$$F_{2g}(1) \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & d \\ 0 & d & 0 \end{pmatrix} ; F_{2g}(2) \begin{pmatrix} 0 & 0 & d \\ 0 & 0 & 0 \\ d & 0 & 0 \end{pmatrix} ; F_{2g}(3) \begin{pmatrix} 0 & d & 0 \\ d & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

$$A_{1g} \begin{pmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & a & 0 \\ 0 & 0 & b \end{pmatrix} ; B_{1g} \begin{pmatrix} c & 0 & 0 \\ 0 & -c & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} ; B_{2g} \begin{pmatrix} 0 & d & 0 \\ d & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

D_{4h}

$$E_g(1) \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & e \\ 0 & e & 0 \end{pmatrix} ; E_g(2) \begin{pmatrix} 0 & 0 & -e \\ 0 & 0 & 0 \\ -e & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

D_{2h}

$$A_g \begin{pmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & b & 0 \\ 0 & 0 & c \end{pmatrix} ; B_{1g} \begin{pmatrix} 0 & d & 0 \\ d & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} ; B_{2g} \begin{pmatrix} 0 & 0 & e \\ 0 & 0 & 0 \\ e & 0 & 0 \end{pmatrix} ; B_{3g} \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & f \\ 0 & f & 0 \end{pmatrix}$$

Sur un spectre Raman, n'apparaissent que les raies issues des modes de vibration situés au centre de la zone de Brillouin, ce point est noté Γ . Or, du fait de la multiplication du volume de la maille primitive cubique ($Z=1$), la zone de Brillouin est aussi modifiée pour chacune des phases, quadratique ($Z=2$) et orthorhombique ($Z=4$).

Le doublement de la maille lors de la transition $C \rightarrow Q$ nécessite l'introduction d'un point M situé en bord de la zone de Brillouin cubique, de même que la transition $Q \rightarrow O$ impose de faire intervenir deux autres points, notés R et X , situés aussi en bord de la zone de Brillouin cubique. La figure V.19., où sont représentés ces points par rapport aux zones de Brillouin, permet de déterminer l'évolution des différents points de la zone de Brillouin cubique lors des transitions de phase :

O_h	\rightarrow	D_{4h}	\rightarrow	D_{2h}
Γ	\rightarrow	Γ	\rightarrow	Γ
M	\rightarrow	Γ	\rightarrow	Γ
R	\rightarrow	Z	\rightarrow	Γ
X	\rightarrow	Z	\rightarrow	Γ

Par conséquent, des raies nouvelles peuvent apparaître puisque trois points (R , M et X) de bord de zone cubique deviennent centre de zone en phase orthorhombique.

La théorie des groupes permet de prévoir les relations de compatibilité entre les modes de vibration lors de la séquence de transition de phase $Pm3m \leftrightarrow P4/m3m \leftrightarrow Pbnm$ (figures V.20. et V.21.)

Les modes de rotation (ou de basculement) des octaédres à l'origine des transitions de phase sont représentés sur la figure V.22.. Ils appartiennent respectivement au point M (mode noté M_3) et au point R (mode noté R_{25}) de la zone de Brillouin cubique ; leurs propriétés de symétrie sont indiquées dans la figure V.20. et V.21.. Dans l'hypothèse où le mécanisme des transitions de phase est de nature displacive [6], ils constituent les "modes mous" responsables des instabilités du réseau.

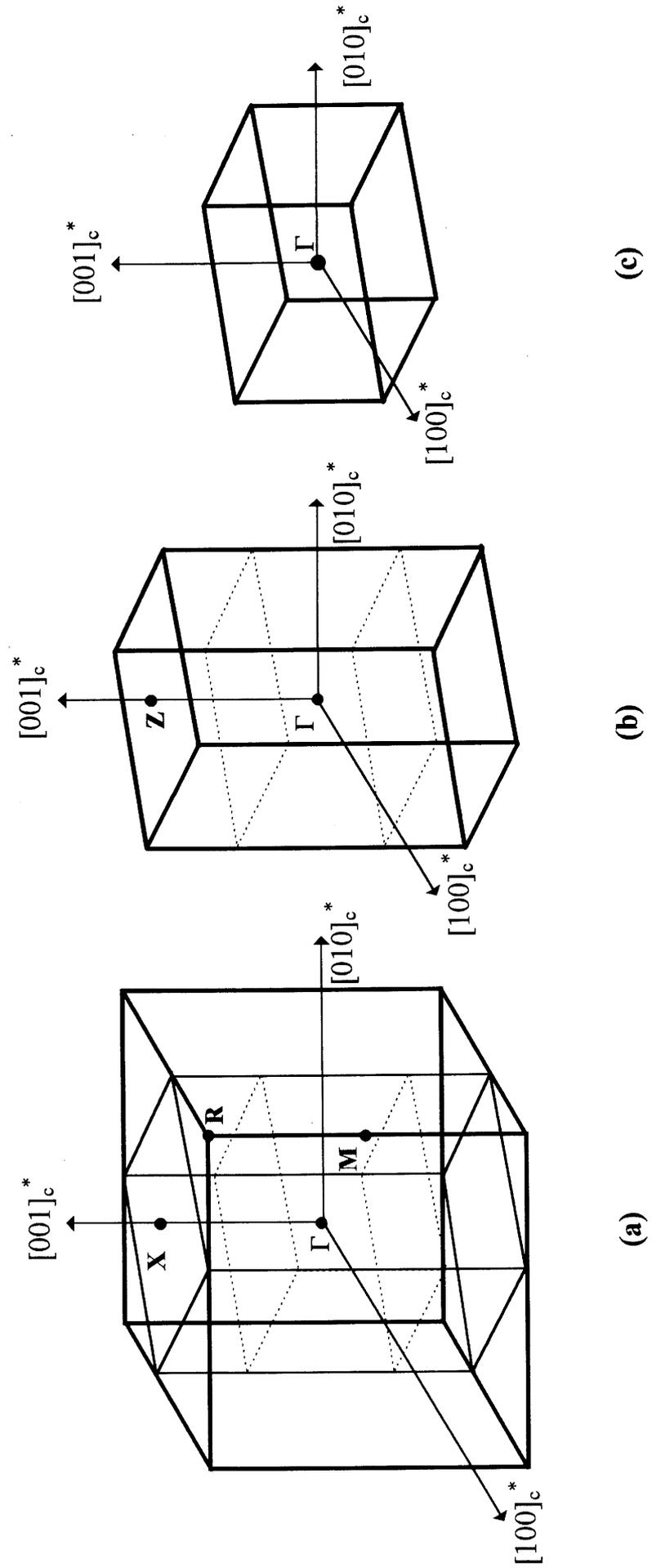


Figure V.19.: Relations d'orientation et de dimension entre les zones de Brillouin
 (a) cubique (b) quadratique (c) orthorhombique

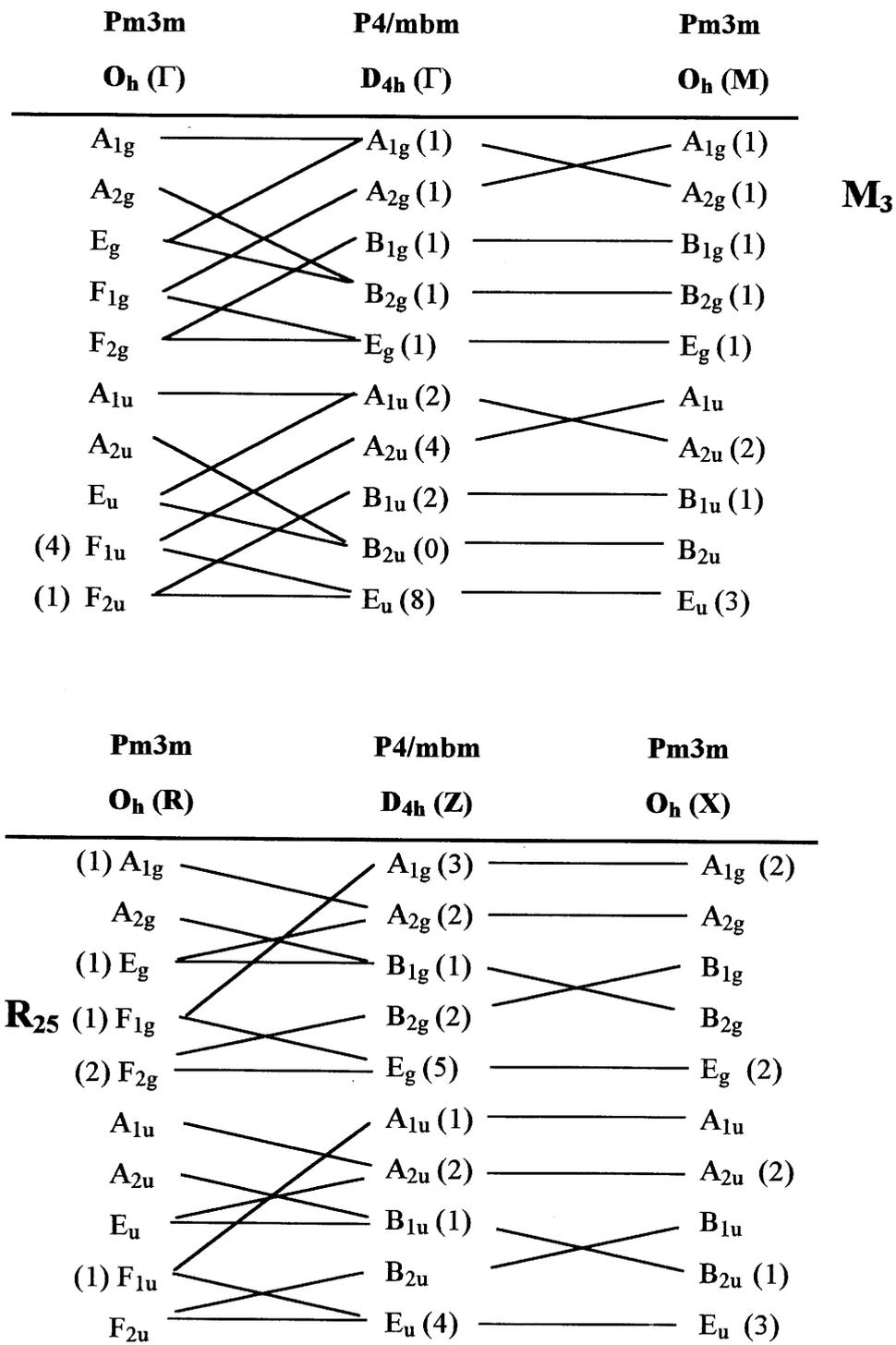


Figure V.20.: Relations de compatibilité entre les propriétés de symétrie des modes de vibration dans les phases Pm3m et P4/mbm

	P4/mbm $D_{4h}(\Gamma)$	Pbnm $D_{2h}(\Gamma)$	P4/mbm $D_{4h}(Z)$	
M_3	$A_{1g}(1)$	$A_g(7)$	$A_{1g}(3)$	R_{25}
	$A_{2g}(1)$	$B_{1g}(7)$	$A_{2g}(2)$	
	$B_{1g}(1)$	$B_{2g}(5)$	$B_{1g}(1)$	
	$B_{2g}(1)$	$B_{3g}(5)$	$B_{2g}(2)$	
	$E_g(1)$		$E_g(5)$	
R_{25}	$A_{1u}(2)$	$A_u(8)$	$A_{1u}(1)$	R_{25}
	$A_{2u}(4)$	$B_{1u}(8)$	$A_{2u}(2)$	
	$B_{1u}(2)$	$B_{2u}(10)$	$B_{1u}(1)$	
	$B_{2u}(0)$	$B_{3u}(10)$	B_{2u}	
	$E_u(8)$		$E_u(4)$	

Figure V.21.: Relations de compatibilité entre les propriétés de symétrie des modes de vibration dans les phases P4/mbm et Pbnm

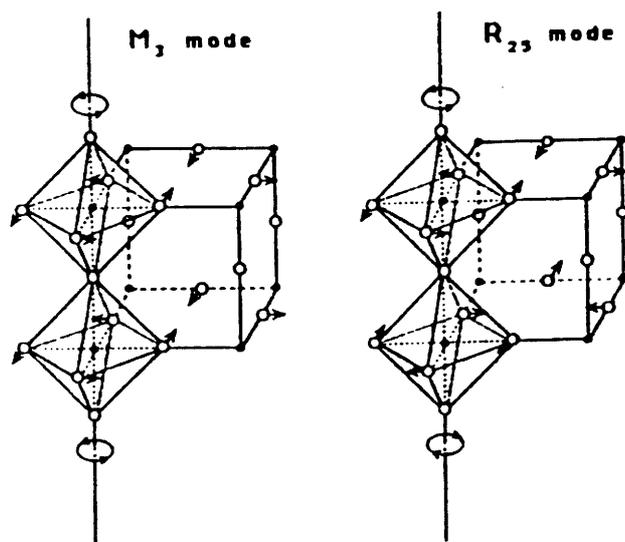
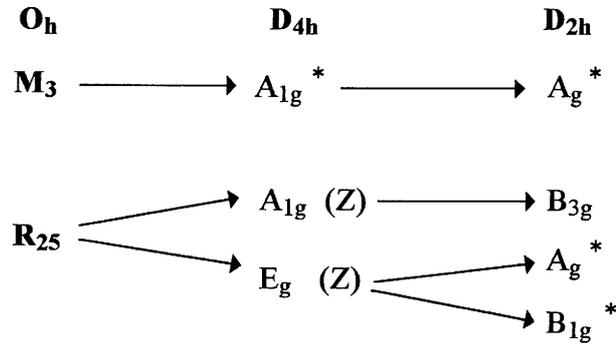


Figure V.22.: Modes de basculement des octaèdres. Le mode M_3 correspond à un basculement, dans le même sens, des couches d'octaèdres successives. Le mode R_{25} correspond à un basculement en sens opposé des couches d'octaèdres successives. [6]

Les relations de compatibilité permettent d'établir la séquence des modes issus des instabilités du réseau successivement aux points M et R.



* modes mous

Ainsi, un mode mou (A_{1g}) est attendu dans la phase quadratique, et trois modes mous ($2A_g + B_{1g}$) sont attendus dans la phase orthorhombique, issus des modes M_3 et R_{25} de la phase cubique.

V.3.4.2. Résultats expérimentaux et discussion

Les spectres sont obtenus par spectrométrie Raman (annexe) à température ambiante et à basses températures, à l'aide du spectromètre DILOR OMARS 89 (l'appareillage est décrit en annexe) sur un bloc polydomaines ferroélastiques, selon différentes géométries de diffusion à 90° .

Il convient tout d'abord de signaler que les faces de clivage correspondent aux faces $(100)_c$, $(010)_c$ et $(001)_c$; celles-ci deviennent, dans la phase orthorhombique, des faces $(110)_o$, $(1\bar{1}0)_o$ et $(001)_o$. Dans l'échantillon étudié, il n'a pas été possible de distinguer ces différentes faces (cf V.2.2.2.), et d'autre part, l'échantillon est multidomaine. Dans ces conditions, nous opérons sur un cristal dont nous ignorons l'orientation exacte, et l'appellation X, Y, Z des axes du laboratoire est tout à fait arbitraire par rapport aux directions $[110]_o$, $[1\bar{1}0]_o$ et $[001]_o$.

Il semble donc a priori impossible d'attribuer les spectres observés en termes de symétries (A_g , B_{1g} , B_{2g} , B_{3g}). Cependant, l'expérience montre (figure V.23.) que les spectres correspondant aux éléments diagonaux (XX, YY, ZZ) sont très nettement plus intenses que ceux associés aux termes non diagonaux. Ceci peut s'expliquer en admettant d'une part que les éléments diagonaux a, b, c du tenseur Raman A_g (voir tenseurs au V.3.4.1.) sont quasiment identiques

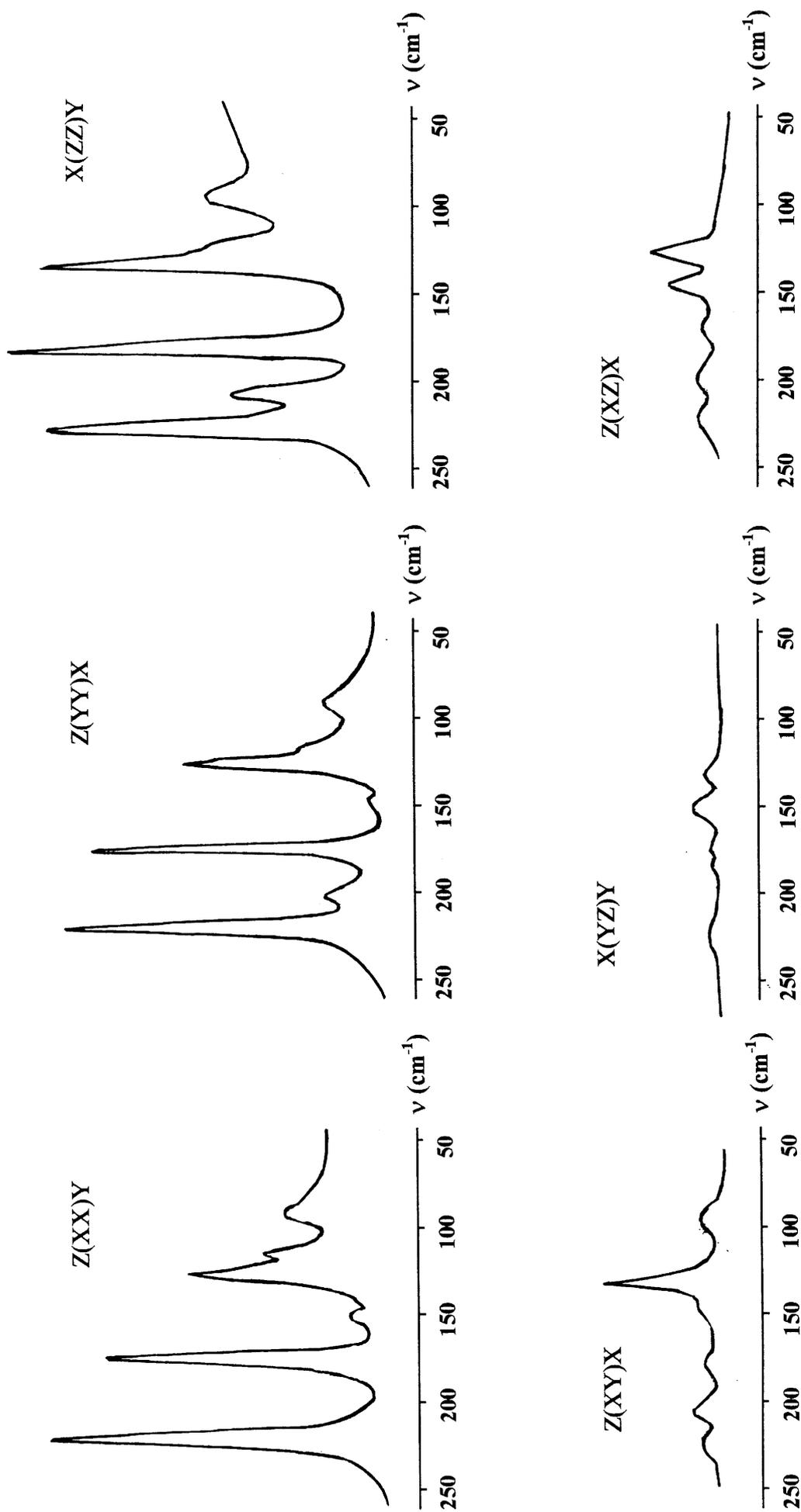


Figure V.23.: Spectres Raman à température ambiante d'un cristal de NaMgF₃ placé dans différentes géométries de diffusion

(ceci paraît raisonnable dans une telle structure pseudo-cubique), et d'autre part que les éléments non diagonaux d , e , f sont très faibles, comme le montre l'expérience. Il s'ensuit que l'on peut affirmer avec une quasi certitude que les spectres XX , YY , ZZ correspondent effectivement à des modes de symétrie A_g ; on observe ainsi six modes des sept attendus (tableau V.18.). Quant aux spectres correspondant aux éléments non diagonaux, il ne nous est pas possible de les interpréter en termes de symétrie.

Notons enfin que la figure V.23. révèle quelques différences dans les intensités relatives des pics dans les spectres A_g (XX , YY , ZZ), mais avec, bien sûr, des fréquences de pics identiques. Ceci indique que le cristal étudié présente des orientations préférentielles ; en effet, si tous les états ferroélastiques étaient présents dans le cristal de façon équiprobable, les spectres des trois termes diagonaux d'une part, et non-diagonaux d'autre part, seraient identiques respectivement (symétrie "moyenne" cubique par superposition des domaines), ce qui à l'évidence n'est pas le cas.

L'évolution des spectres à haute température a été étudiée par micro-Raman (géométrie de retro-diffusion) sur une plaquette de NaMgF_3 placée dans une platine chauffante régulée en température. Cette évolution est présentée à la figure V.24. ; la figure V.25. montre l'évolution thermique de la position de la fréquence des raies Raman de symétrie A_g .

- Dès 200°C environ, les pics s'élargissent considérablement, donnant lieu à un spectre de bandes et rendant difficile le suivi des modes.

- A 800°C , aucun signal n'apparaît, indiquant que la phase cubique est atteinte.

- A haute température, trois modes persistent (à 180 cm^{-1} , 136 cm^{-1} , et 82 cm^{-1}) jusqu'à la transition vers la symétrie cubique. Or, l'existence d'une phase quadratique intermédiaire se traduirait par, au plus, deux pics ($1 A_{1g} + 1 B_{1g}$) quand le cristal est placé en géométrie correspondant aux termes diagonaux (comme nous l'avons réalisé). Ainsi, dans la limite de la résolution expérimentale du dispositif de mesure, nous pouvons conclure à une transition directe $O \leftrightarrow C$ autour de 770°C .

- Nous avons vérifié que la transition est réversible ; en effet, un spectre identique est obtenu à température ambiante avant et après le passage de la transition vers la phase cubique.

- Comme indiqué précédemment, deux modes mous sont attendus sur les spectres Raman A_g : ils correspondent aux modes de basculement des octaèdres issus des modes M_3 et R_{25} de bord de zone en phase cubique, et sont à l'origine de l'instabilité du réseau responsable

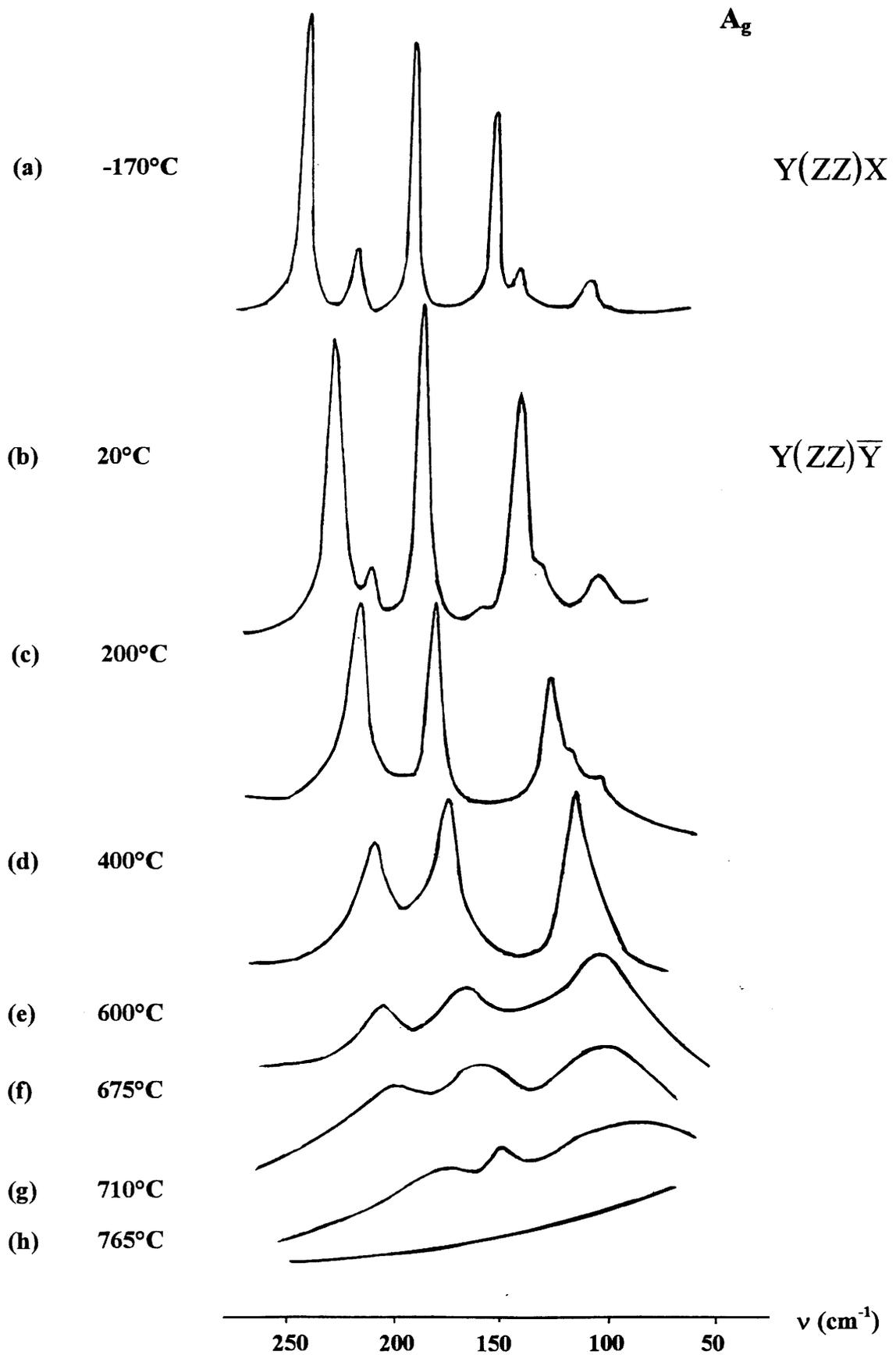


Figure V.24.: Spectres macro (a) et micro-Raman (b à h) d'un cristal de NaMgF_3 à différentes températures

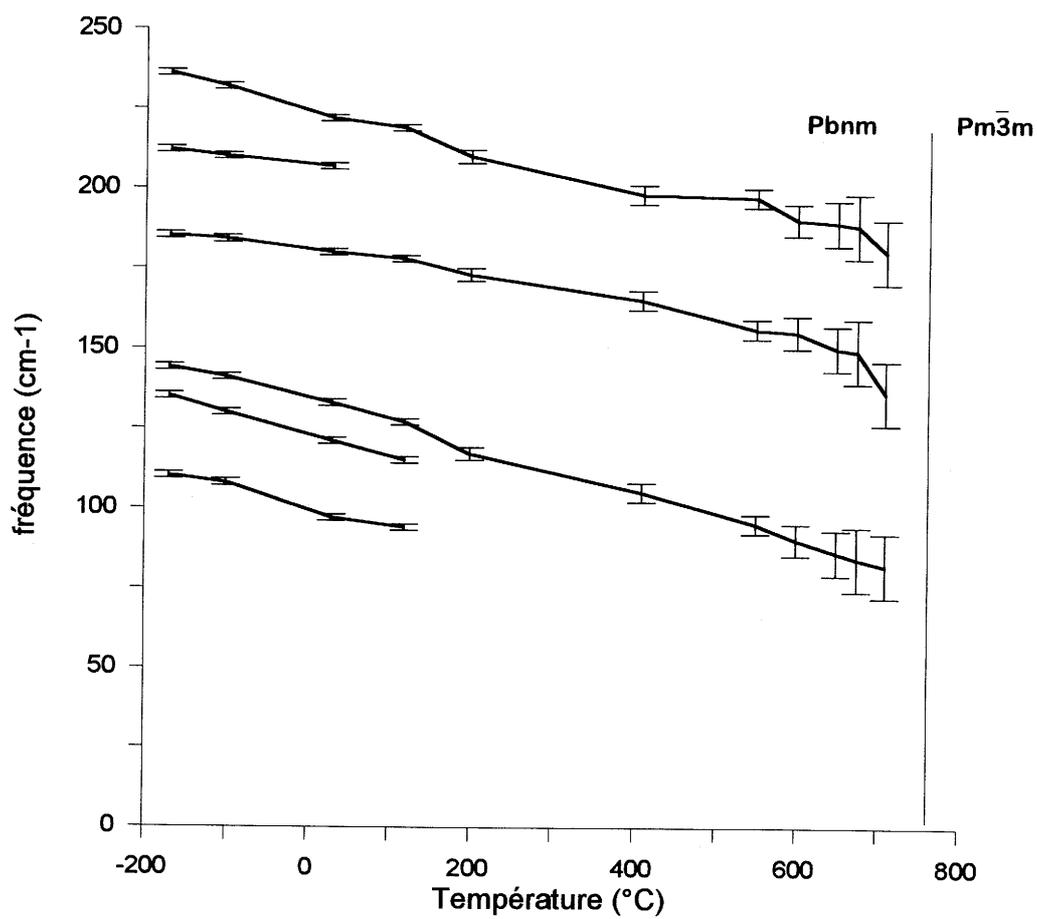


Figure V.25.: Evolution en température de la position de la fréquence des raies Raman

de la transition de phase. Ainsi, leur fréquence devrait tendre vers zéro à la température de transition, si, comme l'affirment Zhao et al. [4, 6], le mécanisme est de type displacif et la transition est continue, ou quasi-continue (proche d'un point tricritique).

Si nous nous référons aux courbes de dispersion des phonons des cristaux cubiques de KMgF_3 publiées récemment [18], il s'avère que les modes de bord de zone de plus basse fréquence correspondent justement aux modes M_3 et R_{25} , et sont situés vers 100cm^{-1} . Donc, dans le cas de NaMgF_3 , les deux raies Raman de plus basse fréquence, situées, à température ambiante, à 97 et 120 cm^{-1} (figure V.23.) pourraient bien correspondre aux deux modes de basculement des octaèdres attendus en symétrie A_g . En fait, il n'est pas possible de suivre leur évolution en fréquence au delà de 200°C environ car, comme pour l'ensemble du spectre, elles subissent un très fort élargissement par élévation de la température et se "fondent" dans une bande asymétrique (figure V.24 (d)).

Les bandes de plus hautes fréquences qui restent observable à haute température subissent des amollissements en fréquence par élévation de la température de transition de phase ; ce comportement "classique" doit donc être relié à la dilatation thermique du réseau.

Quant au très fort élargissement des modes de vibration, nous l'attribuons à l'apparition progressive d'un désordre dynamique (vibrations de grande amplitude) affectant essentiellement les atomes de fluor et de sodium, comme l'attestent les valeurs élevées des facteurs d'agitation thermique relatives à ces atomes [4].

V.3.4.3. Conclusions

L'étude par spectroscopie Raman a permis de montrer l'existence de la phase cubique au delà d'une température d'environ 770°C .

Nous ne sommes pas en mesure de conclure quant au caractère displacif de la transition de phase, mais, par contre, le fort élargissement observé pour toutes les raies Raman à l'approche de celle-ci atteste probablement de l'existence d'une contribution ordre-désordre.

Ici encore, une phase intermédiaire quadratique n'a pas été mise en évidence, bien qu'elle puisse exister dans un faible intervalle de température situé juste en dessous de la transition vers la phase cubique.

Conclusion

L'utilisation de la méthode HEM a permis d'obtenir des cristaux de NaMgF_3 de volume proche de 1 cm^3 .

A température ambiante, une structure en domaines ferroélastiques complexe a été observée dans ces cristaux ; ce phénomène était prévu d'après les tables de Aizu [13] et de Sapriel [14]. Une étude plus précise du dénombrement des domaines et de leur orientation est en cours. Signalons que la ferroélasticité du composé NaMgF_3 n'avait jamais été abordée par les divers auteurs. Cependant, Sengupta et al. [10] constatent un aspect laiteux de leurs cristaux, ce qui est caractéristique d'un cristal contenant de nombreux domaines ferroélastiques.

De plus, la diminution de la température de croissance en se déplaçant dans le diagramme de phase ne pouvait éliminer complètement les domaines comme le prévoyaient ces mêmes auteurs, puisque la transition $Q \rightarrow O$ à 760°C (signalée par Chao et al., auxquels ils se réfèrent) a lieu.

Par application d'une contrainte tout en refroidissant lentement le cristal au passage de la température de transition de phase, nous n'avons pu éliminer les domaines ferroélastiques.

Autant l'étude de l'évolution thermique des domaines ferroélastiques que les mesures par microcalorimétrie, par diffraction des rayons-X (chambre de Guinier-Simon) et la spectroscopie Raman, suggèrent que les cristaux de NaMgF_3 subissent une transition de phase directe, de la symétrie orthorhombique ($Pbnm$) à cubique ($Pm3m$), à $770 \pm 5^\circ\text{C}$ environ, ainsi que l'avaient récemment annoncé Zhao et al. [4, 6]. Cependant, tout comme ces mêmes auteurs, la précision des différentes mesures effectuées ne nous permet pas d'exclure la possibilité d'une transition intermédiaire vers la phase quadratique ; celle-ci existerait alors dans un faible intervalle de température (1 à 2°C) situé juste en dessous de la température de transition vers la phase cubique (770°).

Ces résultats sont donc en désaccord avec la séquence de transitions de phase proposée par Chao et al., à savoir :



Par ailleurs, afin de tester la faisabilité du NaMgF_3 comme substrat de couche mince de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, quelques essais ont été menés, mais une réactivité entre les deux matériaux a été constatée ; Sengupta et al., au delà d'une température de 700°C , ont signalé le même phénomène.

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE V

- [1] **E.C.T.Chao, H.T.Evans, B.J.Skinner, C.Milton:** "Neighborite, NaMgF₃, a new mineral from the green river formation, South Ouray, Utah" ; Amer. Mineral., 16 (1961) 379
- [2] **D.Babel, A.Tressaud:** "Crystal Chemistry of Fluorides" dans "Inorganic Solid Fluorides" ; P.Hagemuller, Ed. Academic Press (1985) 77
- [3] **L.W.Ludekens, A.J.E.Welch:** "Reactions between metal oxides and fluorides: some new double fluoride structures of type ABF₃" ; Acta Cryst., 5 (1952) 841
- [4] **Y.Zhao, D.J.Weidner, J.B.Parise, D.E.Cox:** "Thermal expansion and structural distortion of perovskite — data for NaMgF₃ perovskite. Part I" ; Phys. Earth Planet. Inter., 76 (1993) 1
- [5] **M.O'keeffe, B.G.Hyde, J.Bovin:** "Contribution to the crystal chemistry of orthorhombic perovskites: MgSiO₃ and NaMgF₃"; Phys. Chem. Minerals 4 (1979) 299
- [6] **Y.Zhao, D.J.Weidner, J.B.Parise, D.E.Cox:** " Critical phenomena and phase transition of perovskite — data for NaMgF₃ perovskite. Part II" ; Phys. Earth Planet. Inter., 76 (1993) 17
- [7] **M.H.Lewis, M.W.A.Bright:** "Transformation twinning in synthetic neighborite" ; Amer. Mineral., 56 (1971) 1519
- [8] **J.C.Gâcon, A.Gros, H.Bill, P.Wicky:** "New measurements of the emission spectra of Sm²⁺ in KMgF₃ and NaMgF₃ crystals" ; J. Phys. Chem. Solids, 42 (1981) 587
- [9] **B.Lütgert, D.Babel:** "Crystal structure refinements of sodium trifluorometallates NaMF₃ (M = Mg, Co, Ni, Zn): tilting of octahedra and tolerance factor of orthorhombic fluoperovskites" ; Z.anorg. allg. Chem. 616 (1992) 133
- [10] **S.Sengupta, A.Cassanho, H.P.Jenssen:** "Investigation of the growth of neighborite, NaMgF₃" ; J. Crystal Growth, 128 (1993) 709
- [11] **Y.Zhao, D.J.Weidner:** "The single crystal elastic moduli of neighborite" ; Phys. Chem. Minerals 20 (1993) 419
- [12] **J.C.Tolédano:** "La ferroélasticité" ; Ann. Télécom., 29 (1974) 249
- [13] **K.Aizu:** "Possible species of ferromagnetic, ferroelectric, and ferroelastic crystals" ; Phys. Rev. B, 2, (1970) 754

- [14] **J.Sapriel:** "Domain-wall orientations in ferroelastics" ; Phys. Rev. B, 12, (1975) 5128
- [15] **S.Hirotsu, J.Harada, M.Iizumi, K.Gesi:** "Structural phase transitions in CsPbBr₃" ; J. Phys. Soc. Japan, 37 (1974) 1393
- [16] **M.Midorikawa, Y.Ishibiashi, Y.Takagi:** "Optical and dilatometric studies of KCaCl₃ and RbCaCl₃ crystals" ; J. Phys. Soc. Japan, 46 (1979) 1240
- [17] **Y.Zhao, D.J.Weidner, L.Topor, A.Navrotsky:** "Critical phenomena of thermodynamic studies for phase transition in NaMgF₃ perovskite" ; E.O.S. Transactions of Amer. Geophysical Union (Washington) 72 (1991) 478
- [18] **S.Salaün, M.Mortier, J.Y.Gesland, M.Rousseau, B.Hennion:** "The lattice dynamics of the fluoroperovskite KMgF₃" ; J.Phys.: Condens. Matter 5 (1993) 7615

CONCLUSION GÉNÉRALE

Pendant des siècles, la nature a été la source de cristaux, utilisés alors seulement comme ornements. Les premières tentatives de croissance de cristaux, très artisanales, visaient également une production de cristaux décoratifs. Une approche de plus en plus scientifique de la croissance cristalline, grâce, en particulier, au développement des diagrammes de phase, a permis une production axée spécifiquement vers des applications techniques.

A ce jour, les méthodes de croissance sont très nombreuses, et la définition d'une méthode et des paramètres de croissance nécessite une réflexion préalable. A l'inverse du cheminement classique qui consiste à choisir la technique adaptée à la croissance d'un matériau, notre travail a eu pour objectif de mettre en oeuvre puis d'explorer les possibilités d'une technique originale de croissance cristalline : la méthode de l'échangeur thermique, breveté en 1975 sous le nom de HEM (Heat Exchanger Method).

Le principe de cette solidification directionnelle est simple : le matériau, contenu dans un creuset, est fondu, puis solidifié par extraction de la chaleur à travers le fond du creuset. La technique HEM appartient donc à la grande famille des méthodes de croissance à partir de la phase liquide, dont les membres les plus connus sont les techniques Bridgman, Czochralski ou de fusion de zone.

Une première étape de cette étude a consisté en la mise en oeuvre d'un dispositif expérimental. A l'ensemble initial, dont l'utilisation était très "manuelle", de nombreux périphériques ont été ajoutés : régulateurs de température et de pression, alimentations en divers gaz, sécurités et alarmes, ... Pour gérer l'ensemble des paramètres et en vue d'une automatisation du système, un logiciel a été élaboré "sur mesure", permettant le contrôle et la modification des paramètres de croissance à partir de la console. De plus, l'acquisition et le traitement des données facilitent le travail de l'expérimentateur sans cesse à la recherche des conditions de croissance optimales.

Des mesures thermiques réalisées dans diverses configurations du four ont permis de cerner, expérimentalement, les puissances calorifiques et les échanges thermiques mis en jeu, suivant le type de résistor (Kanthal ou graphite) et les matériaux utilisés (nature du creuset et de la charge). Les données ainsi acquises contribuent à la détermination des conditions initiales de croissance d'un matériau nouveau pour la technique HEM.

La recherche des techniques garantissant l'obtention de matériaux de qualité reste une préoccupation constante dans le domaine de la croissance cristalline. Cette qualité (monocristallinité, faible taux de défauts, homogénéité de composition,...) requiert une forme

d'interface de solidification la plus plane possible, la réduction de la convection (à l'origine des phénomènes de macro et micro ségrégation) et une vitesse de croissance la plus constante possible.

Le recours à la modélisation numérique s'inscrit parfaitement dans cet objectif. Ainsi, les phénomènes de transfert thermique avec changement de phase dans la configuration HEM ont été traités numériquement par le Laboratoire MASTER ; en est issu un code de calcul bidimensionnel qui consiste à modéliser précisément le phénomène et à simuler une croissance (cartographie des températures et progression de l'interface solide-liquide) pour des conditions imposées. La fiabilité de ce code 2-D a été testée avec succès, par comparaison avec des données expérimentales issues de la croissance par HEM d'un matériau école : le germanium.

L'implantation du code de calcul 2-D dans le simulateur AQUILON (conçu par le MASTER) est en cours ; elle doit permettre une visualisation "en temps réel" du phénomène de diffusion avec changement de phase pour des conditions imposées. L'expérimentateur, plus intéressé par l'approche inverse qui consiste à définir le cycle thermique à imposer et les caractéristiques du creuset à adopter pour obtenir les conditions souhaitées de croissance d'un matériau, adoptera alors AQUILON comme un outil nécessaire dans la conduite du four HEM.

Trois matériaux très différents, mais dont les caractéristiques thermophysiques correspondent aux exigences du dispositif, ont été choisis pour tester les possibilités de la méthode HEM.

Tout d'abord, la croissance d'un élément pur, le germanium, a été entreprise. L'initiation de la croissance à partir d'un germe s'est avérée indispensable pour l'obtention d'un lingot monocristallin, sinon un lingot à gros grains, allongés dans la direction de croissance, est produit. Par le suivi de la progression de l'interface, effectué en plongeant régulièrement un "palpeur" dans le bain fondu, des vitesses de croissance de l'ordre du mm/h ont pu être mesurées.

L'intérêt suscité par les supraconducteurs à température critique élevée nous a conduit à utiliser la caractéristique de solidification directionnelle de la méthode HEM pour orienter des céramiques du composé $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, dont la fusion est non-congruente. Les céramiques texturées élaborées par HEM présentent une orientation de la texture différente de celle généralement rencontrée dans la littérature ; pour l'expliquer, la notion de facteur de forme du précurseur fritté a été introduite. A ce stade de l'étude, l'objectif d'une augmentation importante de la valeur de la densité de courant critique par texturation n'a pas été atteint. Cependant, d'un point de vue plus fondamental, l'application de la méthode HEM à la

texturation de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ se présente comme un moyen nouveau d'accéder à la compréhension des phénomènes participant au mécanisme de texturation (germination et croissance).

En troisième lieu, la technique HEM a été appliquée au composé NaMgF_3 , une fluoroperovskite orthorhombique à fusion congruente. Les cristaux obtenus ont été caractérisés et en particulier la séquence de transitions de phase précisée. Ainsi, sur la base des résultats d'observations des domaines ferroélastiques en température, de diffraction de rayons X en température (chambre de Guinier-Simon), de microcalorimétrie et de spectroscopie micro-Raman, nous avons montré que NaMgF_3 présente une transition structurale directe orthorhombique (Pbnm) - cubique ($\text{Pm}3\text{m}$) à $770 \pm 5^\circ\text{C}$, en accord avec les plus récents travaux publiés.

Le processus expérimental ayant été validé par l'élaboration de matériaux divers, son développement doit s'orienter dans plusieurs directions :

- l'amélioration de la thermique du four dans le but d'aplanir l'interface solide-liquide, actuellement de forme convexe. L'intérêt d'une recherche interactive entre thermiciens et chimistes apparaît essentiel pour mener à bien cette optimisation. Dans cette optique, les futures expériences concerneront la détermination de la forme de l'interface durant une croissance ;

- l'application à l'obtention de monocristaux à applications spécifiques et de dimensions importantes : par exemple les fluorures MgF_2 , CaF_2 , purs ou dopés ;

- la compréhension du mécanisme de texturation ; l'accent devra être porté sur la mise en évidence d'une force texturante (ou de plusieurs), à l'origine de l'orientation des premiers germes.

Aujourd'hui, l'intégration d'un système de pilotage, d'acquisition et de traitement de données, assure une reproductibilité des expériences et en accroît ainsi la fiabilité.

L'automatisation complète du système HEM est envisageable à plus long terme ; celle-ci exige la mise en place d'une interaction entre logiciels de commande des paramètres expérimentaux et de simulation numérique.

ANNEXE

Techniques expérimentales

- A.1. Analyses radiocristallographiques
- A.2. Analyses thermiques
- A.3. Analyses microstructurales
- A.4. Mesures électriques et magnétiques
- A.5. Spectroscopie RAMAN

A.1. Analyses radiocristallographiques

A.1.1. Diffractomètre à compteur

Les diffractogrammes X sont enregistrés à l'aide d'un spectrogoniomètre à poudre Philips PW1050, automatique, utilisant le rayonnement K_{α} d'une anticathode de cuivre ($\lambda = 1,5418\text{\AA}$), un compteur proportionnel et une baie de mesure PW1710. L'enregistrement est effectué en 2θ , de 5 à 100 degrés, par pas de $0,02^{\circ}$.

A.1.2. La chambre de Guinier Simon

L'échantillon est placé dans un capillaire de quartz de 0,3 mm de diamètre, scellé sous argon, puis fixé à la chambre. Les spectres peuvent être enregistrés entre 300 et 1100 K, soit en continu, le déplacement du film et la variation de température ayant alors lieu simultanément, soit par paliers à diverses températures.

A.1.3. Figures de pôle

La mise en évidence d'orientations cristallographiques préférentielles sur les céramiques supraconductrices a été menée avec A. Guette, au Laboratoire des Composites Thermo-Structuraux (LCTS, Pessac), à partir de figures de pôle qui révèlent la répartition dans l'espace des plans (hkl) d'un échantillon polycristallin.

Une figure de pôle traduit, par une projection stéréographique, la densité et la répartition des normales (pôles) d'un plan cristallographique spécifique (figure A.1.).

Les figures de pôle présentées ont été enregistrées par diffraction de rayons X, en utilisant la méthode de réflexion proposée par Schultz. L'échantillon est en rotation autour de deux axes : l'un normal à la surface de l'échantillon (β), l'autre correspondant à l'intersection du plan de diffraction avec la surface de l'échantillon, l'axe d'inclinaison (ϕ). Pour un angle de Bragg θ_B donné, les rotations autour des axes précédemment cités vont permettre aux plans (hkl) de tout l'espace de se trouver en condition de diffraction. La densité des pôles est schématisée par des lignes de niveau. Pour un échantillon texturé, il apparaît donc des pôles d'intensité maximale correspondant aux directions préférentielles des cristaux.

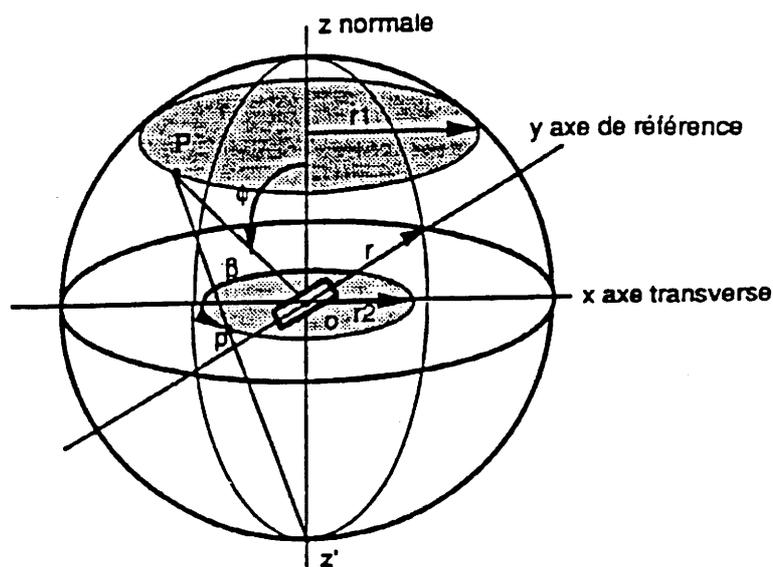


Figure A.1.: Projection stéréographique sur un plan Oxy, coïncidant avec la surface de l'échantillon

A.2. Analyses thermiques

La microcalorimétrie permet non seulement de mesurer les températures de transition mais aussi de quantifier les phénomènes thermiques (c'est-à-dire déterminer les enthalpies). Cette technique donne, en plus, l'ordre de la transition (premier ou second ordre).

Les expériences ont été réalisées sur cristal, en tube d'or scellé, après dégazage.

A.3. Analyses microstructurales

A.3.1. Microscopie optique polarisante

Les observations sont effectuées à l'aide d'un microscope métallographique OLYMPUS BHSM, équipé d'un dispositif polarisant, d'une lame onde ($\lambda = 530\text{nm}$), d'un accessoire pour examen en contraste interférentiel de Nomarski, et d'une platine chauffante.

Le microscope polarisant dérive d'un microscope courant par adjonction de deux dispositifs polarisants : le polariseur et l'analyseur.

Le microscope étant situé devant l'observateur et orienté "Nord - Sud", le polariseur ne laisse passer que les ondes lumineuses dont la direction de vibration est dans un plan vertical

"Est - Ouest". Le plan de passage des ondes lumineuses dans l'analyseur est orienté "Nord - Sud". En l'absence d'objet biréfringent ou lorsque l'un des axes de l'indicatrice du cristal est parallèle à la direction de vibration de l'analyseur ou du polariseur, le champ visuel reste obscur (analyseur et polariseur croisés). Dans le cas habituel, le cristal est observé de façon à le placer au maximum d'éclairement : une des branches de son indicatrice (projection de deux axes de l'ellipsoïde des indices sur le plan d'observation) est orientée "Nord Est - Sud Ouest", c'est-à-dire à 45° de la position précédente.

Le dispositif pour examen en contraste interférentiel est particulièrement adapté aux échantillons opaques ; il donne des images avec un effet de relief et permet l'observation de rayures, de défauts, ..., qui ne sont pas détectables en lumière réfléchie. Ce dispositif est utilisé pour l'observation des figures d'attaque sur le germanium monocristallin.

A.3.2. Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage a été utilisée pour caractériser la microstructure des céramiques d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$.

Les échantillons observés sont des surfaces planes obtenues par polissage mécanique. Dans certains cas, un traitement chimique au moyen d'une solution diluée à 1 g/l d'acide acétique a permis de révéler des joints de grain et certaines phases secondaires. Les échantillons sont observés à l'aide d'un microscope électronique JEOL 840 A.

L'image obtenue par émission d'électrons secondaires permet notamment d'apprécier, sur des échantillons massifs de taille centimétrique, la microstructure, la porosité, la fissuration et la taille des grains. Une grande profondeur de champ alliée au fait que le contraste est essentiellement d'origine topographique contribue à fournir une impression de relief. Dans les conditions de l'étude, la résolution spatiale est de l'ordre de $0,1 \mu\text{m}$.

L'image obtenue à partir des électrons rétrodiffusés permet, sur des surfaces polies, d'obtenir un contraste d'origine chimique et donc de visualiser les différentes phases. Dans les conditions de nos observations, la résolution spatiale est de l'ordre de $0,5 \mu\text{m}$.

Associé au M.E.B., un spectromètre à dispersion d'énergie des rayons X (EDX) permet l'analyse semi-quantitative d'un objet situé sur la surface polie. Bien que de résolution spatiale identique à la microsonde électronique ($1 \mu\text{m}$), l'appareil utilisé (Tracor Northern TN-4000) est moins performant ; le faisceau électronique d'intensité plus faible ne permet pas d'accéder aux éléments légers.

A.4. Mesures électriques et magnétiques

A.4.1. Mesures électriques

La résistivité électrique d'échantillons parallélépipédiques (environ $2 \times 2 \times 10 \text{ mm}^3$) a été mesurée entre 4,2 K et 120 K par la technique des quatre pointes. Elle consiste à appliquer quatre contacts alignés sur l'échantillon, les points extrêmes servent au passage du courant et la tension est mesurée entre les points centraux. Les contacts sont réalisés par collage de quatre fils d'or de diamètre $50 \text{ }\mu\text{m}$ au moyen d'une laque d'argent. La qualité de ces contacts est primordiale pour une mesure fiable et elle est liée à l'état de surface du matériau. Ce type de mesure a permis de caractériser les matériaux supraconducteurs (détermination du T_c) et les lingots de germanium.

A.4.2. Susceptibilité alternative

Les caractérisations magnétiques par susceptibilité alternative de phases supraconductrices à haute température critique fournissent de nombreux résultats sur ces matériaux : détermination de la température critique, du courant critique, du volume du supraconducteur.

Comme l'ensemble des mesures de type magnétique, cette technique non destructive ne nécessite pas de contact au niveau de l'échantillon. Elle permet de plus d'appliquer des champs alternatifs de très faible amplitude (0,01 Oe).

Le caractère alternatif du champ appliqué permet d'accéder aux composantes réelle (χ') et imaginaire (χ'') de la susceptibilité

$$\chi_{ac} = \chi' - i\chi''$$

La partie réelle renseigne sur la transition supraconductrice (volume supraconducteur dans le cas d'échantillon homogène, température critique). La partie imaginaire reflète plus spécifiquement les pertes d'énergie magnétique ; elles sont causées par les mouvements des vortex dans l'échantillon.

Les mesures ont été réalisées au laboratoire, au moyen d'un pont à inductance mutuelle fonctionnant à 333 Hz, sur des échantillons de forme parallélépipédique ($2 \times 2 \times 10 \text{ mm}^3$).

Les valeurs approximatives des densités de courant critique J_c ont été déterminées, pour un champ magnétique donné, à la température correspondant au maximum de χ'' en utilisant le modèle de l'état critique développé par BEAN.

A.4.3. Mesure de courant critique par une méthode des quatre contacts

Les mesures ont été effectuées sur quelques échantillons par D. Bourgault, au Laboratoire de la Lévitacion et de la Force Magnétique à Grenoble.

La méthode consiste à déterminer une densité de courant critique de transport d'un supraconducteur à une température (généralement 77 K) et sous un champ magnétique (généralement le champ propre) donné. Pour ce faire, un courant continu d'intensité croissante est appliqué aux extrémités de l'échantillon à partir de deux contacts électriques. Le courant critique est obtenu lorsque le champ électrique mesuré entre deux prises de potentiel est supérieur à $1 \mu\text{V}\cdot\text{cm}^{-1}$; le matériau devient alors non supraconducteur.

La technique des quatre pointes permet de s'affranchir de l'effet des résistances de contact. Cet avantage est particulièrement intéressant dans les cas des oxydes supraconducteurs pour lesquels les résistances de contact sont très supérieures à celles de l'échantillon, même à $T > T_c$.

A.5. Spectrométrie RAMAN

La spectroscopie Raman permet, pour un matériau solide, son identification à travers les vibrations caractéristiques de ses groupes fonctionnels ou leurs oscillations collectives (phonons).

Le dénombrement des vibrations actives en Raman, tout comme celles actives en absorption infrarouge, conduit donc à l'établissement de corrélations directes entre spectres et structure. La fréquence, l'intensité et la forme des bandes qui sont associées à ces vibrations renseignent sur la nature, la localisation et la force d'interaction (liaisons) des atomes du matériau.

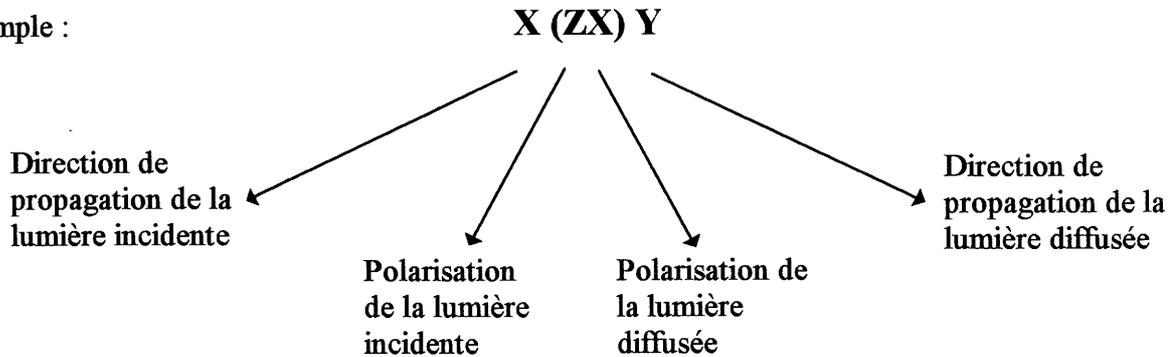
Pour qu'un mode de vibration soit actif en spectroscopie Raman, il faut qu'il induise une variation de la polarisabilité du cristal. On définit par conséquent un tenseur Raman, de la forme :

$$\begin{pmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{pmatrix}$$

Pour des échantillons orientés tels que les monocristaux, le spectre Raman dépend des axes du cristal, lesquels coïncident ou non avec la direction de propagation et la polarisation de la lumière incidente et diffusée.

Une configuration de diffusion sur un cristal est généralement représentée par la notation de PORTO.

Exemple :



Cette géométrie de diffusion permet d'observer la composante α_{zx} des tenseurs Raman.

Les paramètres de part et d'autre des parenthèses X()Y indiquent une géométrie de diffusion à "90°". Pour une géométrie de rétrodiffusion le long de X, la notation sera X() \bar{X} .

Une étude par spectroscopie Raman sur des cristaux de NaMgF₃ a été effectuée en collaboration avec M.Couzi du Laboratoire de Spectroscopie Moléculaire et Cristalline de Bordeaux. Les spectres à température ambiante et à basse température ont été enregistrés en diffusion Raman, sur un spectromètre DILOR OMARS 89 ; le laser est un modèle SPECTRA-PHYSICS 2016 à argon ionisé ($\lambda = 514,5$ nm).

Pour des raisons de commodité, les spectres en température sont obtenus en diffusion micro-Raman ; dans ce cas, le même spectromètre que précédemment est couplé à un microscope optique de résolution spatiale $1\mu\text{m}^2$. L'échantillon est placé dans une platine chauffante dont la température est programmable.

Liste des figures et tableaux

Chapitre I

- Figure I.1. Représentation schématique du procédé Bridgman
- Figure I.2. Méthodes de tirage à partir du liquide: (a) la méthode Czochralski; (b) la méthode Kyropoulos; (c) la méthode sur piédestal
- Tableau I.3. Classification des techniques de croissance
- Tableau I.4. Méthodes de croissance conseillées, possibles, possible mais ..., ou à exclure en fonction des propriétés du matériau
- Figure I.5. Schéma du principe de la méthode HEM
 1) Matériau de départ et germe avant la fusion.
 2) Fusion de la charge et des bords du germe
 3-4) Développement du germe au détriment du liquide. La chaleur est extraite par l'échangeur
 5) Solidification complète du cristal.
- Tableau I.6. Récapitulatif des différents types de cristaux obtenus par HEM
- Figure I.7. Forme de l'interface solide-liquide, écoulement convectif dans le liquide et rejet des impuretés dans: (a) coulée conventionnelle, (b) Bridgman, et (c) méthode de l'échangeur thermique.
- Figure I.8. Représentation de la forme de l'interface solide-liquide et forme finale du lingot pour: (a) la coulée conventionnelle ou le Bridgman, (b) la méthode de l'échangeur thermique.
- Figure I.9. Influence de la configuration thermique sur la forme de l'interface solide-liquide pour trois procédés de solidification directionnelle: (a) Bridgman, (b) Polyx, (c) méthode de l'échangeur thermique

Chapitre II

- Tableau II.1. Caractéristiques des deux types de four utilisés: résistance en Kanthal (alliage ferritique) ou en graphite
- Figure II.2. Coupe verticale du four
- Figure II.3. Schéma synoptique du dispositif HEM
- Figure II.4. Photo de l'ensemble du dispositif
- Figure II.5. Ensemble du montage favorisant le gradient axial dans le four graphite: adjonction d'un diffuseur en nickel, d'écrans radiatifs en Inconel et d'isolant en graphite
- Figure II.6. Profil thermique suivant l'axe, de chacun des fours, Kanthal et graphite, au voisinage de la zone chaude
- Figure II.7. Profil thermique, suivant l'axe, de chacun des fours Kanthal et graphite, en présence de l'échangeur et du diffuseur isolés; le creuset est vide, débit d'hélium = 0 l/mn

Tableau II.8. Propriétés thermiques de la silice et de l'Inconel 600

Figure II.9. Schéma représentant les points de mesure dans la silice et profil thermique suivant l'axe du four ($h = 0; 2; 5; 15$ mm) pour différents débits d'hélium;
T consigne du four Kanthal: 1000°C

Figure II.10. Schéma représentant les points de mesure dans la pièce en Inconel et profil thermique suivant la verticale, à 10 mm de l'axe du creuset (points F,G,H,I), et à 21 mm de l'axe du creuset (points B, C, D, E), pour différents débits d'hélium; T consigne du four Kanthal: 1000°C

Tableau II.11. Gradients verticaux mesurés dans deux matériaux : la silice et l'Inconel 600
Creuset alumine posé directement sur l'échangeur, sans diffuseur ni isolant.
Mesures suivant la verticale: dans l'axe du creuset ($r = 0$), à 10 mm ($r = 10$) et à 21 mm ($r = 21$) de l'axe; Température de consigne du four en Kanthal: 1000°C

Tableau II.12. Gradients radiaux mesurés dans deux matériaux : la silice et l'Inconel 600
Creuset alumine posé directement sur l'échangeur, sans diffuseur ni isolant.
Mesures au fond du creuset ($h = 0$) et à 40 ou 50 mm du fond ($h = 40, 50$);
Température de consigne du four en Kanthal: 1000°C

Figure II.13. Evolution de la température de l'échangeur (T_{froid}) et du fond du creuset (T_{fond}) avec le débit d'hélium. Le creuset contenant de la silice est posé directement sur l'échangeur. (a) un creuset en carbone vitreux (dans le four graphite),
(b) un creuset en alumine (dans le four Kanthal); T consigne du four: 900°C

Tableau II.14. Influence d'une isolation latérale sur la température de l'échangeur thermique (T_{froid});
débit d'hélium = 3 l/mn

Tableau II.15. Influence de la présence du diffuseur sur les températures de l'échangeur thermique (T_{froid}) et au centre et au bord du fond du creuset (T_{fond}), pour différentes températures de consigne du four en graphite; débit d'hélium = 0 l/mn; échangeur et diffuseur isolés latéralement

Figure II.16. Influence de la présence de l'ensemble isolant-diffuseur sur la température du fond du creuset vide (T_{fond})

Figure II.17. Champ de température expérimentaux, représentés sur une moitié du creuset en alumine. T consigne du four Kanthal: 1000°C . Débit d'hélium: 0 l/mn
Creuset rempli de (a) silice en poudre (isothermes 900 à 990°C)
(b) une pièce en Inconel (isothermes 950 et 960°C)

Figure II.18. Champ de température du code numérique 2-D, représentés sur une moitié du creuset en alumine. T consigne du four Kanthal: 1000°C .
Creuset rempli de (a) silice en poudre (isothermes 900 à 990°C)
(b) une pièce en Inconel (isothermes 950 et 960°C)

Tableau II.19. Données géométriques et conditions aux limites du système, utilisées par la simulation en regime stationnaire

Chapitre III

- Figure III.1. Interface solide-liquide
- Figure III.2. Schématisation géométrique du domaine de modélisation (a) et définition des conditions aux limites (b)
- Figure III.3. Représentation du maillage dans le creuset (considéré axisymétrique)
- Figure III.4. Exemple de cartographie thermique en régime stationnaire
(a) creuset isolant (b) creuset conducteur
- Figure III.5. Cartographies des isothermes obtenues lors d'un refroidissement brutal de $T = 1$ à $T = 0$ (voir texte), à trois instants différents ($t = 1; 2$ et 3), avec $k_{sol} = k_{liq} = 1$:
 - pour trois valeurs de chaleur latente ($k_{creuset} = 10$)
 (a) $L = 0,1$ (b) $L = 10$ (c) $L = 1000$
 - pour $k_{creuset} = 30$ et $L = 1000$ (d)
- Tableau III.6. Caractéristiques thermophysiques du germanium et du carbone vitreux (creuset)
- Figure III.7. Position de l'interface durant la croissance (a) et évolution de sa vitesse (b) pour les trois évolutions du flux prélevé $T_{four} = 947^{\circ}\text{C}$.
- Figure III.8. Evolution expérimentale et courbe lissée de la température de la paroi inférieure extérieure du creuset ($T_{inf} = T_5$) durant la solidification.
- Figure III.9. Evolution de l'interface solide-liquide mesurée expérimentalement et simulée
- Figure III.10. Cartographie des températures et interface solide-liquide, dans le germanium contenu dans un creuset en carbone vitreux, à trois instants de la croissance : $t = 1,33; 3,33$ et $5,33$ heures ($t = 0$ au début de la solidification). L'isotherme tracée en rouge correspond au front de fusion ($T = 937^{\circ}\text{C}$), l'écart entre chaque isotherme représentée est de 5°C .
- Figure III.11. Résultats de la simulation 2-D d'une croissance de germanium
 (a) Evolution de l'interface solide-liquide (où $T = 937^{\circ}\text{C}$) ; une interface est représentée toutes les 0,66 heure
 (b) Evolution dans le temps du point de l'interface dans l'axe du creuset, pour trois valeurs du coefficient d'échange supérieur $h = 0,1 - 0,5$ et 1 ; les points expérimentaux (de MAN 4) sont représentés par ●
- Figure III.12. Révélation, sur une coupe parallèle à l'axe de croissance du lingot de l'essai MAN 4, du caractère multicristallin du lingot, avec des grains allongés dans le sens du gradient thermique
- Figure III.13. Variation dans le temps des températures du four et de l'échangeur thermique, et de la position de l'interface solide-liquide X ($x_g =$ hauteur initiale du germe) ; relevées à partir des conditions de l'expérience MAN 10
- Tableau III.14. Paramètres des diverses expériences de croissance et v_F , vitesse moyenne de déplacement du front solide-liquide lors de la solidification.

- Figure III.15. Révélation, sur une coupe parallèle à l'axe de croissance du lingot de l'essai MAN 9, (morceau ⑦ de la figure III.17.) de la forme et de la position d'un grain (le bas du germe a été coupé)
- Figure III.16. Révélation, sur une coupe parallèle à l'axe de croissance du lingot de l'essai MAN 9, de la naissance d'un grain à l'interface solide-liquide initiale (vue sur l'épaisseur du morceau ② de la figure III.17.)
- Figure III.17. Représentation schématique de la découpe du lingot et localisation du grain apparaissant aux figures III.15. et III.16. (coupe suivant l'axe du lingot de MAN 11)
- Figure III.18. Attaque chimique d'une plaque coupée perpendiculairement à l'axe de croissance du lingot de germanium obtenu dans l'essai MAN 9: mise en évidence de la forme en pyramide à base triangulaire renversée caractéristique d'une face (111)
- Figure III.19. Attaque chimique du germe orienté (111), avant la croissance: mise en évidence d'une ligne de dislocations.
- Figure III.20. Attaque chimique sur une coupe perpendiculaire à l'axe de croissance du lingot de l'essai MAN 9: mise en évidence d'un joint de grain, d'un grain non orienté (111) (pas de figure d'attaque), et d'une partie du monocristal orienté (111) (figures d'attaque triangulaires)
- Figure III.21. Mesures de résistivité en $\Omega \cdot \text{cm}$ sur une plaque parallèle à l'axe de croissance du lingot provenant de MAN 11.

Chapitre IV

- Figure IV.1. La structure cristalline du composé $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (a) orthorhombique, (b) quadratique
- Figure IV.2. Variation des paramètres de maille (a,b) et c en fonction de la teneur en oxygène δ de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$
- Figure IV.3. Teneur en oxygène δ de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ en fonction de la température et de la pression partielle d'oxygène. Les pointillés correspondent à la transition orthorhombique \rightarrow quadratique
- Figure IV.4. Variation de la température critique T_c et de la largeur de transition ΔT_c avec la sous-stoechiométrie en oxygène δ
- Figure IV.5. (a) Diagramme de phase à l'équilibre sous air des surfaces du liquidus dans le sous-système $211\text{-BaCuO}_2\text{-CuO}$ à l'équilibre sous air, (b) Représentation pseudo-binaire température-composition sur la ligne $\text{Y}_2\text{BaCuO}_5/3\text{BaCuO}_2, 2\text{CuO}$ dans le diagramme de phase ternaire $\frac{1}{2}\text{Y}_2\text{O}_3\text{-BaO-CuO}$ obtenu sous air.
- Tableau IV.6. Exemples de densités de courant critique J_c nécessaires pour des applications industrielles.
- Figure IV.7. Variation de la densité de courant critique avec le champ magnétique, du matériau supraconducteur $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ sous différentes formes

- Figure IV.8. Protocole d'élaboration d'une céramique texturée de YBCO par HEM
- Figure IV.9. Profil thermique de régénération de la poudre et de frittage
- Figure IV.10. Profil thermique typique d'une texturation par HEM
- Tableau IV.11. Paramètres de texturation utilisés
- Figure IV.12. (a) Coupe suivant le gradient thermique de la pastille A: mise en évidence de la zone texturée (en haut), de la zone non-texturée, céramique à gros grains (en bas), et l'interface, de forme, convexe entre les deux
(b) Vue de dessus de la photo (a), montrant les différents grains monodomaines
- Figure IV.13. Vue du dessus de la pastille C: la pastille s'est partiellement effondrée
- Figure IV.14. Profil thermique du traitement d'oxygénation d'échantillons texturés
- Figure IV.15. Représentation schématisée de la microstructure de la pastille A ou B après le traitement de texturation : (a) coupe suivant le gradient de température, (b) pastille vue de dessus
- Figure IV.16. "Gros grains" en forme de plaquette dans la partie basse, non texturée, de la pastille A (microscopie optique en lumière polarisée)
- Figure IV.17. Micrographie (microscopie optique en lumière polarisée) de la pastille A (coupe parallèle à l'axe de la pastille): domaines texturés allongés suivant le gradient thermique
- Figure IV.18. Mise en évidence (microscopie optique en lumière polarisée avec une lame onde) d'un joint entre trois domaines texturés désorientés de la pastille A
- Figure IV.19. Diffractogrammes de fragments prélevés suivant la hauteur de la pastille B: (a) haut de la pastille; (b) haut et (c) bas, de la zone texturée; (d) haut et (e) bas, de la zone non texturée
- Figure IV.20. Microcristaux en forme de plaquette dans la partie basse, non texturée, de la pastille A, juste au dessous de l'interface (microscopie optique en lumière polarisée)
- Figure IV.21. Micrographie du haut de la pastille B, dans une zone déficitaire en phase liquide (microscopie électronique à balayage); mise en évidence d'une quantité importante d'inclusions de phase verte, et de plages de CuO
- Figure IV.22. Représentation schématisée de la microstructure de la pastille C après le traitement de texturation : (a) coupe suivant le gradient de température, (b) pastille vue de dessus
- Figure IV.23. Diffractogrammes de fragments prélevés suivant la hauteur de la pastille B: (a) haut de la pastille, (b) haut et (c) bas, de la zone texturée; (d) base, à petits domaines texturés
- Figure IV.24. (a) Micrographie (microscopie électronique à balayage) du bas de la pastille C
(b) Identification des phases par analyse EDX en différents points du cliché (a)
- Figure IV.25. Figure de pôle (006) d'une coupe en haut de la pastille B, perpendiculaire au gradient imposé (surface de 1 cm²)

- Figure IV.26. Micrographie (microscopie optique en lumière polarisée) de deux domaines texturés voisins désorientés de 90° de la pastille C (coupe parallèle à l'axe)
- Figure IV.27. Micrographies, par MEB, d'une zone monodomaine :
 (a) mise en évidence des traces des plaquettes et de la phase verte sur une surface polie
 (b) mise en évidence de l'empilement des plaquettes sur une fracture d'un texturé
- Figure IV.28. (a) Exaltation des raies (001) sur un diffractogramme obtenu par DRX sur un plan de clivage de la pastille C, (b) Diffractogramme d'une poudre de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$
- Figure IV.29. Micrographie (microscopie optique en lumière polarisée) d'un plan de clivage poli: révélation des domaines ferroélastiques entrecroisés à 90° de la pastille C
- Figure IV.30. Micrographie (microscopie optique en lumière polarisée) d'une coupe perpendiculaire à un plan de clivage poli de la pastille C: révélation des domaines ferroélastiques parallèles
- Figure IV.31. Figures des pôles (007) et (113) sur un plan de clivage (a,b) ($\approx 5\text{mm}^2$); l'axe \vec{c} forme un angle d'environ 8° avec la normale à la surface, les pôles (113) mettent en évidence la présence de domaines ferroélastiques
- Figure IV.32. Micrographie (microscopie optique en lumière polarisée) de la texture dans la pastille A: mise en évidence de la taille et la répartition de la phase 211
- Figure IV.33. Micrographie (microscopie optique en lumière polarisée) de la texture dans la pastille B: mise en évidence de la taille et la répartition de la phase 211
- Figure IV.34. Micrographie (microscopie optique en lumière polarisée) de la texture dans la pastille C : mise en évidence de la taille et la répartition de la phase 211
- Tableau IV.35. Récapitulatif des principales caractéristiques de la phase verte dans les échantillons A, B et C
- Figure IV.36. Mise en évidence de la porosité: la périphérie de l'échantillon est peu poreuse, le coeur contient de nombreux pores de grandes dimensions
- Figure IV.37. Evolution de la résistivité électrique d'un monodomaine de la pastille C; le courant dans l'échantillon est de 10 mA, la section est de 3mm^2
 (a) courbes de l'échantillon brut de texturation et réoxygéné, (b) échantillon réoxygéné
- Tableau IV.38. Caractéristiques supraconductrices de l'échantillon C avant et après oxygénation
- Figure IV.39. Mesures tension-courant à 77K, sous champ magnétique nul, sur des échantillons texturés: (a) barreau oxygéné polydomaine ($S = 7\text{mm}^2$): $I_c = 10\text{A}$
 (b) monodomaine oxygéné ($S = 1\text{mm}^2$): $I_c = 13\text{A}$
- Figure IV.40. Evolutions thermiques de la susceptibilité alternative sur un barreau texturé ($2,8 \times 2,8 \times 8\text{mm}^3$); $H_{exc} // c$ et son amplitude varie de 0.01mT à 0.5mT:
 (a) barreau brut de texturation (b) barreau après traitement thermique d'oxygénation

- Figure IV.41. Evolutions thermiques de la susceptibilité alternative sur un échantillon texturé oxygéné, placé suivant deux orientations différentes dans le champ excitateur H_{exc} (dont l'amplitude varie de 0.01mT à 1mT): (a) $H_{exc} // c$ (b) $H_{exc} \perp c$
- Figure IV.42. Evidence de l'anisotropie des densités de courant critique selon l'orientation de l'échantillon dans le champ alternatif d'excitation ($H_{exc} = 1mT$)
- Figure IV.43. Evolution thermique de la densité de courant critique d'un échantillon texturé oxygéné placé suivant deux orientations dans le champ excitateur H_{exc} : $H_{exc} // c$ et $H_{exc} \perp c$ (Mesures du LCS)
- Figure IV.44. Extrapolation à 77 K de la courbe d'évolution thermique de la densité de courant critique d'un échantillon texturé oxygéné, pour un champ statique $B_{dc} = 0$ ou $B_{dc} = 0.1T$; $H_{exc} // c$ (Mesures de Bratislava)

Chapitre V

- Tableau V.1. Paramètres cristallins et facteur de tolérance de quelques perovskites orthorhombiques AMF_3 de type $GdFeO_3$ [2]
- Figure V.2. Projection sur le plan (001) d'une perovskite cubique idéale, avec $Z=1$ (a), et d'une perovskite orthorhombique, avec $Z=4$ (b)
- Tableau V.3. Quelques propriétés de $NaMgF_3$ à température ambiante
- Figure V.4. Variation thermique des paramètres et du volume de maille de la neighborite, montrant: (a) les points de transition à 760°C et 900°C d'après Chao et al. [1] (b) le point de transition à 765°C d'après Zhao et al. [4]
- Figure V.5. Basculement des octaèdres lié à la perte de symétrie
 (a) Assemblage des octaèdres dans une perovskite cubique idéale $Pm\bar{3}m$. La perovskite orthorhombique distordue de façon centrosymétrique ($Pbnm$) vient de la combinaison d'une rotation ϕ de l'octaèdre autour de $[001]_c$ et un basculement θ de l'octaèdre autour de $[110]_c$. Elle peut aussi être conçue comme le résultat [4] d'un basculement Φ autour des axes $[111]_c$ (d'ordre 3) des octaèdres réguliers
 (b) Assemblage des octaèdres dans la perovskite orthorhombique $Pbnm$, résultant du basculement Φ [6]
- Figure V.6. Angles ϕ , θ , et Φ de basculement des octaèdres en fonction de la température, dans $NaMgF_3$ [6]
- Figure V.7. Diagramme de phase de NaF - MgF_2 [10]
- Figure V.8. Profil thermique de croissance par HEM de cristaux de $NaMgF_3$
- Figure V.9. (a) Vue générale d'un lingot, où apparaissent trois grandes zones monocristallines
 (b) Blocs hexaédriques monocristallins, bruts de clivage
 (c) Bloc hexaédrique monocristallin poli
- Figure V.10. Etat prototype et états ferroélastiques équivalents S_1 et S_2 d'un cristal ferroélastique. Le passage de l'état S_1 à l'état S_2 est réalisé au moyen d'une contrainte Σ .

- Tableau V.11. Dénombrement des états ferroélastiques et des parois de domaines suivant la séquence de transition(s) de phase
- Figure V.12. Micrographie d'une plaquette, en lumière transmise polarisée : mise en évidence de deux réseaux fins de domaines ferroélastiques, dont les parois sont soit parallèles, soit à 45° des faces latérales du cristal
- Figure V.13. Micrographie d'une plaquette, en lumière transmise polarisée : réseau de domaines dont les parois sont à 45° des faces latérales du cristal et se rejoignent pour former des pointes
- Figure V.14. Micrographie en lumière transmise polarisée avec une lame onde d'une plaquette polie : mise en évidence des domaines ferroélastiques à 90°
- Figure V.15. Micrographie en lumière transmise polarisée d'une plaquette polie et attaquée chimiquement : mise en évidence des domaines ferroélastiques et des domaines d'antiphase
- Figure V.16. Micrographies en lumière transmise polarisée avec une lame onde, d'une plaquette polie, montrant l'évolution thermique de la structure en domaines durant la chauffe (a) à $300 \pm 5^\circ\text{C}$ (b) à $600 \pm 5^\circ\text{C}$ (c) à $700 \pm 5^\circ\text{C}$ (d) à $770 \pm 5^\circ\text{C}$
- Figure V.17. Courbe de microcalorimétrie sur un cristal de NaMgF_3 , à la chauffe et au refroidissement : hystérèse ΔT de 6°C à la température de transition
- Tableau V.18. Analyse des factor groupes pour les symétries orthorhombique (D_{2h}), quadratique (D_{4h}) et cubique (O_h) de la structure perovskite
- Figure V.19. Relations d'orientation et de dimension entre les zones de Brillouin
- Figure V.20. Relations de compatibilité entre les propriétés de symétrie des modes de vibration dans les phases $\text{Pm}3\text{m}$ et $\text{P}4/\text{mbm}$
- Figure V.21. Relations de compatibilité entre les propriétés de symétrie des modes de vibration dans les phases $\text{P}4/\text{mbm}$ et Pbnm
- Figure V.22. Modes de basculement des octaèdres. Le mode M_3 correspond à un basculement, dans le même sens, des couches d'octaèdres successives. Le mode R_{25} correspond à un basculement en sens opposé des couches d'octaèdres successives. [6]
- Figure V.23. Spectres micro-Raman à température ambiante d'un monocristal de NaMgF_3 placé dans différentes géométries de diffusion
- Figure V.24. Spectres micro-Raman d'un monocristal de NaMgF_3 à différentes températures
- Figure V.25. Evolution en température de la position de la fréquence des raies Raman