



HAL
open science

Amélioration des performances du quartz par substitution de germanium au silicium dans le réseau cristallin

Vincent Ranieri

► **To cite this version:**

Vincent Ranieri. Amélioration des performances du quartz par substitution de germanium au silicium dans le réseau cristallin. Matériaux. Université Montpellier II - Sciences et Techniques du Languedoc, 2009. Français. NNT: . tel-00504709

HAL Id: tel-00504709

<https://theses.hal.science/tel-00504709>

Submitted on 21 Jul 2010

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.

**UNIVERSITE MONTPELLIER II
-SCIENCES ET TECHNIQUES DU LANGUEDOC-**

T H E S E

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE MONTPELLIER II

*Discipline : Chimie et physico-chimie des matériaux
Ecole Doctorale : Sciences chimiques*

**Amélioration des performances du quartz
par substitution de germanium au silicium
dans le réseau cristallin**

présentée par

Vincent RANIERI

Soutenue le 20 Novembre 2009 publiquement devant le jury composé de:

M. CHAMPAGNON Bernard, Professeur, Université Lyon 1	Rapporteur
M. HAZEMANN Jean-Louis, D.R. CNRS, Institut Néel	Rapporteur
M. TEDENAC Jean-Claude, Professeur, Université Montpellier II	Président
M. LARGETEAU Alain, I. R., Université de Bordeaux 1	Examineur
M. LESAGE Jean-Marc, Ingénieur DGA/DET/CELAR/SDP/MC	Examineur invité
M. NAGY Franck, président société GEMMA	Examineur invité
M. CAMBON Olivier, M. C., Université Montpellier II	Directeur de thèse
M. HAINES Julien, D. R. CNRS, ICGm	Co-directeur de thèse

REMERCIEMENTS

Le travail de thèse présenté dans ce manuscrit a été effectué au sein de l'équipe de Physico-chimie des Matériaux Organisés Fonctionnels (PMOF) de l'Institut Charles Gerhardt de Montpellier, équipe dirigée conjointement par Messieurs les Professeurs Philippe Papet et Jean-Claude Tédénac que je remercie pour leur accueil. Je remercie à double titre M. Tédénac pour m'avoir fait l'honneur de présider le jury de thèse.

Je voudrais en premier lieu exprimer ma reconnaissance à Monsieur Bernard Champagnon, professeur à l'Université Claude Bernard de Lyon, et à Monsieur Jean-Louis Hazemann, directeur de recherche CNRS à l'institut Néel et responsable de la ligne FAME de l'ESRF, pour avoir accepté de juger mon travail en tant que rapporteur.

Je souhaite également remercier l'ensemble des membres du jury de thèse:

- Monsieur Alain Largeteau, ingénieur de recherche, responsable du Centre de Ressource Hautes Pressions de l'ICMCB, qui a participé activement au projet de recherche et a accepté de participer au jury en tant qu'examineur.
- Monsieur Jean-Marc Lesage, ingénieur DGA, pour avoir suivi régulièrement ce travail
- Monsieur Franck Nagy, président de la société Gemma qui a accepté de collaborer avec nous dans le cadre d'un contrat CIFRE.
- Mme Claire Levelut, chargée de recherche CNRS, pour son investissement lors des expériences à l'ESRF et pour ses conseils.

Le travail n'aurait pu se faire sans la participation, les conseils et le soutien de nombreuses personnes auxquelles je souhaite témoigner ma gratitude dans ces quelques lignes. Je remercie donc:

- Martine Cambon, M. C., ICG, Montpellier
- Rozenn Le Parc, M. C., LCVN, Montpellier
- David Bourgogne, technicien, ICG, Montpellier
- Dominique Granier, I. E., ICG, Montpellier
- Arie Van der Lee, I. R., IEM, Montpellier
- Claude Merlet (I. R.) et Bernard Boyer (I. E.), Microsonde Sud Montpellier
- L'équipe de la ligne de lumière FAME de l'ESRF, Grenoble
- Jean Jacques Boy, I. R., Institut FEMTO-ST, Besançon
- Bertrand Ménaert (I. R.) et Jérôme Debray (I. T. A.), Institut Néel, Montpellier
- Alain Mermet (M. C.) et Sergueï Sirotkin, LPCML, Lyon
- Gilles Cibiel, ingénieur responsable domaine temps/fréquences CNES, Toulouse
- Sébastien Tremblay, technico commercial Autoclave-France
- Stéphane Darracq (postdoc) et Gérard Demazeau (professeur émérite) qui avec Alain Largeteau ont permis de développer le procédé de croissance cristalline. Je les remercie pour l'accueil chaleureux qu'ils m'ont fait au sein de leur laboratoire à l'ENSPCB.

J'adresse mes sincères remerciements à mes directeurs de thèse Olivier Cambon et Julien Haines avec qui j'ai eu beaucoup de plaisir à travailler pendant ces 3 années. Je leur suis extrêmement reconnaissant pour leur soutien, leur disponibilité, leur sympathie, la confiance

qu'ils m'ont accordé et les connaissances qu'ils ont su m'apporter toujours avec gentillesse et bonne humeur. Je n'aurais pu espérer meilleur encadrement. Merci à vous et j'espère qu'on sera amenés à travailler ensemble à nouveau.

J'adresse mes remerciements au personnel scientifique, technique et administratif du laboratoire. Particulièrement à Véronique Siadou, Magalie Rouzard, Claudette Blavignac qui a toujours su trouver une solution pour résoudre mes problèmes de missions quelque peu compliqués, Pierre Sans, Bruno Navarra, Isabelle Martin, Gilbert Compan, pour leur aide et leur sympathie.

J'étends ces remerciements à l'ensemble du personnel permanents des équipes PMOF et PMDP.

Je souhaite remercier l'Association Nationale de la Recherche et de la Technologie (ANRT) qui a financé une partie du contrat CIFRE et la Délégation Générale pour l'Armement (DGA) qui par son soutien financier nous a permis d'acquérir le matériel nécessaire au déroulement du projet. Je remercie en particulier M. Didier Albrecht, responsable "Temps/Fréquence" à la DGA qui avec M. Jean-Marc Lesage a suivi l'avancement des travaux.

Je ne peux bien sûr terminer ces remerciements sans adresser un petit mot à mes camarades sans qui la vie de laboratoire et montpelliéraine aurait été beaucoup moins agréable. Merci pour tous les bons moments passés ensemble et pour la bonne ambiance permanente qui règne au laboratoire grâce à vous. Un merci un peu particulier à Guillaume, qui, comme il l'a si bien dit, a prolongé son séjour dans notre bureau afin d'éviter qu'une charmante demoiselle vienne nous déconcentrer. Je n'oublierai pas le sacrifice que tu as fait pour nous. En tout cas même si on ne te l'a pas souvent dit, on a apprécié que tu nous accompagnes jusqu'au bout, nous n'aurions pu avoir les mêmes discussions avec une remplaçante (je parle de sciences bien évidemment...). Merci à mon autre collègue de bureau, Andrea qui m'a si bien appris à parler italien, enfin...il m'a appris 1 mot que je ne peux malheureusement pas placer dans le contexte des remerciements. Merci aux filles, Audrey (parce que c'est toi et pour nos repas en tête à tête), Nathalie (sans toi j'aurai oublié la moitié des papiers à déposer pour les annexes A et B), Eléonore (je t'ai transmis le flambeau et tu es maintenant la digne représentante de notre courant de pensée), Lydie et Bérangère (pour tous les moments passés ensemble ces derniers mois, pour les gâteaux du dimanche, pour les soirées, pour les longues discussions et pour m'avoir presque fait oublier que j'avais une soutenance à préparer tout en me rappelant régulièrement que j'étais sensé stresser), Laure (pour toutes les parties de pétanque gagnées, vu les adversaires c'était pas difficile...), Irena (tes salutations quotidiennes sont toujours un plaisir), Andrea (un mot "Barberousse"). Merci aux gars (ça va aller plus vite), Nico (tu m'as dévoilé tes coins à champignons, ça c'est de l'amitié! Ne t'inquiètes pas je n'irai pas sans toi), Cyril (courage c'est bientôt fini), Yannick (j'espère que les bleus que je t'ai infligés ces 5 dernières années commencent à se résorber), Arthur, Amory, Igor, Adrien.

Plus personnellement, je tiens à remercier vivement mes parents qui m'ont soutenu tout au long de mes études et qui ont eu la patience d'attendre 3 ans pour découvrir ce que je faisais en thèse. Je fini en remerciant mon collègue Patrick Laratta, rencontré sur les bancs de l'université, qui m'a incité à m'inscrire en DEA matériaux, sans lui je n'aurais certainement pas fait cette thèse.

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION GENERALE.....	3
I. Généralités sur le quartz- α et ses homéotypes.....	9
I.1. Structure et propriétés.....	11
I.2. Les solutions solides dans la famille des matériaux de type quartz- α ...	18
II. Méthodologie expérimentale.....	23
II.1. Procédés et mise en œuvre.....	25
II.1.1. La croissance hydrothermale.....	25
II.1.2. Le matériel dédié à la croissance hydrothermale.....	28
II.1.3. Synthèse du corps mère.....	35
II.2. Méthodes de caractérisation.....	37
II.2.1. Diffraction des rayons X.....	37
II.2.2. Spectroscopie Raman.....	43
II.2.3. Microsonde électronique.....	47
II.2.4. Spectroscopie d'absorption des rayons X.....	51
III. Synthèse de poudres et croissance de monocristaux $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{O}_2$...	63
III.1. Synthèse par la méthode sol-gel.....	66
III.2. Synthèse par traitement thermique.....	67
III.3. Recristallisation solvothermale.....	71
III.4. Dissolution du mixte $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{O}_2$ de type cristobalite.....	74
III.5. Croissance de monocristaux.....	77
III.5.1. Préparation des cycles de croissance.....	77
III.5.2. Démarrage et pilotage des cycles.....	79
III.5.3. Caractérisation des cristaux et discussion.....	82
IV. Etude <i>in situ</i> par spectroscopie d'absorption X de la dissolution de $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{O}_2$ en conditions hydrothermales.....	99
IV.1. Influence du solvant.....	103

IV.2. Influence de la composition de la solution solide.....	108
IV.3. Influence de la structure de la solution solide.....	113
IV.4. Influence de la pression.....	115
IV.5. Quantité de silicium en solution.....	117
IV.6. Spéciation du germanium en solution.....	118
V. Etude structurale et stabilité thermique du mixte $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{O}_2$ type quartz- α	125
V.1. Etude de la solution solide à température ambiante.....	127
V.1.1. Effet de la composition sur les spectres Raman.....	127
V.1.2. Diffraction des rayons X sur monocristal.....	132
V.2. Etude de la stabilité thermique.....	140
V.2.1. Diffraction des rayons X sur poudre à haute température.....	140
V.2.2. Diffusion Raman à haute température.....	142
CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES.....	157

INTRODUCTION

GENERAL

Le quartz est la forme stable du dioxyde de silicium SiO_2 dans les conditions normales de pression et température. Ce minéral, représentant 12% de la lithosphère, est un constituant majoritaire des roches éruptives, métamorphiques et sédimentaires¹. Les principaux gisements exploitables se trouvent au Brésil, à Madagascar et dans les pays de l'ex-Union Soviétique. Ces gisements renferment différents types de quartz classés en fonction de leur couleur due aux impuretés présentes dans la structure cristalline. Nous pouvons citer le fer qui, sous sa forme Fe^{2+} , est responsable de la couleur verte du quartz vert et sous sa forme trivalente Fe^{3+} , donne une couleur jaune orangé à la citrine. La couleur du quartz fumé (de brun à noir) résulte de la substitution d'atome Si^{4+} par des atomes Al^{3+} suivie d'une irradiation naturelle, les groupements $[\text{AlO}_4/M]^0$ ($M = \text{H}, \text{Li}$ ou Na) jouant alors le rôle de centres colorés. La présence de titane Ti^{4+} et de cobalt Co^{2+} donnent respectivement les couleurs rose et bleu aux cristaux. Ces quartz colorés sont principalement utilisés pour la confection d'objets d'ornement. Le quartz incolore et transparent présente quant à lui un grand intérêt pour l'industrie. En électronique, les propriétés piézoélectriques remarquables de ce minéral permettent d'obtenir des fréquences d'oscillation très précises et très stables. Il est utilisé dans la réalisation d'oscillateurs, de capteurs ou encore de filtres de fréquence. En optique, sa bonne transmission de l'ultraviolet jusqu'au proche infrarouge et ses propriétés biréfringentes en font un matériau très employé pour la confection de lames d'ondes. Ces applications nécessitent des cristaux de bonne qualité et non maclés difficilement trouvables en quantité à l'état naturel.

Du fait de la forte augmentation de la demande de dispositifs au cours de la seconde guerre mondiale, des recherches importantes ont été menées pour perfectionner la croissance de cristaux par voie hydrothermale (gradient vertical de température)². Ces travaux ont abouti à l'industrialisation des premiers cristaux de synthèses en 1946 aux Etats-Unis.

La cristallogénèse du quartz a connu un développement conséquent à partir des années soixante aux USA, en Asie, en Russie et en Europe pour pallier le manque de quartz naturel de qualité suffisante pour les applications électroniques. La production mondiale annuelle de quartz de synthèse atteint actuellement 4000 tonnes répartie de la façon suivante : 45% en Asie, 30% aux USA, 20% en Russie, 5% autre).

La maîtrise du procédé de croissance permet d'obtenir des cristaux de qualité variable en fonction de l'application visée. Les cristaux de qualité moyenne sont dédiés aux applications grand public telles que les montres à quartz, alors que les quartz de haute qualité

¹ K.Rankama, T.G. Sahama. *Geochemistry*, University Chicago Press (1950)

² R.Nacken, *Captured German reports*, RDRC/13/18, (1946)

(grande pureté et peu de défauts structuraux) sont réservés aux applications spatiales et militaires.

Les bonnes propriétés piézoélectriques associées à l'excellente qualité cristalline et au faible coût de production font du quartz le matériau piézoélectrique le plus utilisé à l'heure actuelle. Malgré des décennies de recherches sur ce matériau, il continue à susciter l'intérêt des scientifiques et des applications inédites émergent régulièrement. De nouvelles orientations de coupes ont permis l'amélioration des performances de certains filtres utilisés en téléphonie mobile³.

Cependant, le développement des systèmes de télécommunication exige des dispositifs de plus en plus performants dans le domaine du filtrage. Ces dispositifs piézoélectriques doivent être caractérisés par une large bande passante (fort coefficient de couplage) et une bonne stabilité thermique. Ces exigences ont conduit au développement de nouveaux matériaux présentant des performances supérieures au quartz et susceptibles de le remplacer pour certaines applications spécifiques. Les travaux se sont portés sur les matériaux de la famille $M^{III}X^V O_4$, avec $M^{III} = B, Al, Ga, Fe$; $X^V = P, As$. La berlinite $AlPO_4$ est le premier matériau de cette famille à avoir été synthétisé^{4,5,6}, ses performances piézoélectriques et sa stabilité thermique constituent une nette amélioration par rapport au quartz. En dépit de son potentiel et du transfert industriel des conditions de croissance, la berlinite ne fut jamais commercialisée et sa production à grande échelle fut stoppée dans les années 80. L'expérience acquise sur ce matériau a ouvert la voie au développement du phosphate de gallium $GaPO_4$ qui s'est avéré avoir d'excellentes propriétés piézoélectriques et une stabilité thermique remarquable (aucune transition de phase jusqu'à 1206 K). Parallèlement à l'élaboration de nouveaux matériaux, des relations liant la structure et les propriétés physiques ont été établies. Il a été ainsi démontré que les matériaux présentant une structure très distordue tels que GeO_2 et $GaAsO_4$ possédaient une grande stabilité thermique et un fort coefficient de couplage. Il ressort également de ces travaux la possibilité d'ajuster les propriétés physiques en ajustant la composition chimique dans les solutions solides entre deux composés purs.

Ce travail de thèse, sous contrat CIFRE, s'inscrit dans le cadre d'un projet Recherche Exploratoire et Innovation (REI) N°05 34 051 soutenu par la DGA et regroupant plusieurs partenaires:

³ S.Ballandras, W.Steichen, E.Briot, M.Solal, M.Doisy, J.-M Hode, *IEEE Transactions on ultrasonics Ferroelectrics and Frequency Control*, 51 p.121-126 (2004)

⁴ E.D. Kolb, R.L. Barns and R. A. Laudise, J.C Grenier, *J. Crystal Growth*, 50 p.404-418 (1980)

⁵ H. Poignant, L. Le Marechal, Y. Toudic, *Mat. Res. Bull.*, 14 p.603-612 (1979)

⁶ B. Chai, E. Bueler, J. Flynn, R.C. Morris, *Brevet US déposé le 28.04.1983*

- L'interface haute pression de l'ICMCB (Bordeaux)
- Le département Temps Fréquence de l'institut FEMTO-ST (Besançon)
- La société GEMMA fabricant de quartz (Annecy)
- L'équipe PMOF de l'ICGM (Montpellier)

L'objectif du projet est d'améliorer les propriétés piézoélectriques du quartz en substituant du germanium dans le réseau cristallin. Un transfert au niveau industriel est envisagé si les résultats sont concluants.

Ce mémoire est composé de cinq chapitres. Le premier chapitre présente des généralités sur les matériaux de la famille du quartz tout en introduisant la démarche scientifique ayant conduit à proposer une méthode originale d'amélioration du quartz.

Le deuxième chapitre présente l'ensemble des techniques expérimentales mises en œuvre pour la synthèse et la caractérisation de cristaux. Un intérêt particulier sera porté à la description et à l'implantation d'autoclaves hautes pressions au laboratoire, matériel ayant été spécialement conçu pour cette étude.

Le troisième chapitre sera consacré à la croissance hydrothermale de cristaux mixtes $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{O}_2$. Les différentes étapes du procédé seront décrites et commentées en détail, de la synthèse du corps mère aux conditions de croissance (pression, température, solvant).

Le quatrième chapitre exposera les résultats d'une étude originale du processus de dissolution de différents matériaux mixtes $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{O}_2$ et de la spéciation du germanium *in situ* en conditions hydrothermales. Ces résultats issus de mesures effectuées par spectroscopie d'absorption des rayons X à l'ESRF (European Synchrotron Radiation Facility) seront discutés afin d'acquérir une meilleure compréhension des phénomènes de dissolution et de transport au cours des cycles de cristallogénèses.

Pour terminer, le cinquième chapitre présentera une étude par diffraction des rayons X et spectroscopie Raman des propriétés des cristaux notamment en termes de structure et de stabilité thermique de la phase de type quartz- α .

Une conclusion générale viendra clôturer ce travail en dégageant quelques perspectives envisageables.

Chapitre I :

Généralités sur le quartz- α

et

ses homéotypes

INTRODUCTION

Ce premier chapitre a pour but de présenter une partie des matériaux possédant une structure de type quartz- α en faisant le lien entre la structure et les propriétés de ces matériaux. Cette présentation non exhaustive permet d'introduire, dans un premier temps, certains paramètres structuraux nécessaires à la compréhension de la démarche scientifique dans laquelle s'inscrit ce travail. Dans un deuxième temps, nous exposerons les travaux effectués sur deux solutions solides entre homéotypes du quartz :

- $\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x\text{PO}_4$ qui a fait l'objet d'études structurales poussées au niveau du laboratoire et qui a permis de confirmer parfaitement le lien entre structure et propriétés.
- $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{O}_2$ dont la faisabilité est rapportée par plusieurs auteurs mais pour laquelle la structure fine et les propriétés physiques n'ont pas encore été résolues.

I.1. Le quartz- α et ses homéotypes: structure et propriétés

Les matériaux oxydes de type quartz- α se divisent en deux familles : ceux de types $Y^{\text{IV}}\text{O}_2$ ($Y = \text{Si}$ ou Ge) et ceux de types $M^{\text{III}}X^{\text{V}}\text{O}_4$ ($M = \text{B}, \text{Al}, \text{Ga}, \text{Fe}$; $X = \text{P}, \text{As}$). Ils appartiennent à la classe 32 et au groupe d'espace $P3_121$ ou $P3_221$ du système trigonal. L'énantiomorphe $P3_121$ est appelé gauche et le $P3_221$ droit pour les matériaux de type $Y^{\text{IV}}\text{O}_2$. Le quartz est constitué d'un enchaînement hélicoïdal de tétraèdres $[\text{SiO}_4]^{4-}$ autour d'un axe d'ordre 3 confondu avec l'axe c . Ces tétraèdres sont liés entre eux par les sommets, chaque atome d'oxygène étant commun à deux tétraèdres, l'atome de silicium occupant le centre. L'énantiomorphisme est défini par le sens d'enroulement des tétraèdres autour de l'axe ternaire. Les cristaux de quartz présentent souvent des macles. Les plus communes sont les macles du Brésil, dans lesquelles les domaines 3_1 et 3_2 coexistent, et les macles du Dauphiné dans lesquelles l'angle d'inclinaison des tétraèdres δ a subi une rotation de δ^+ et δ^- . Les structures des phases MXO_4 dérivent de celle du quartz en remplaçant alternativement les atomes de silicium par les atomes M et X (figure I.1) conduisant à un doublement du paramètre de maille selon l'axe c .

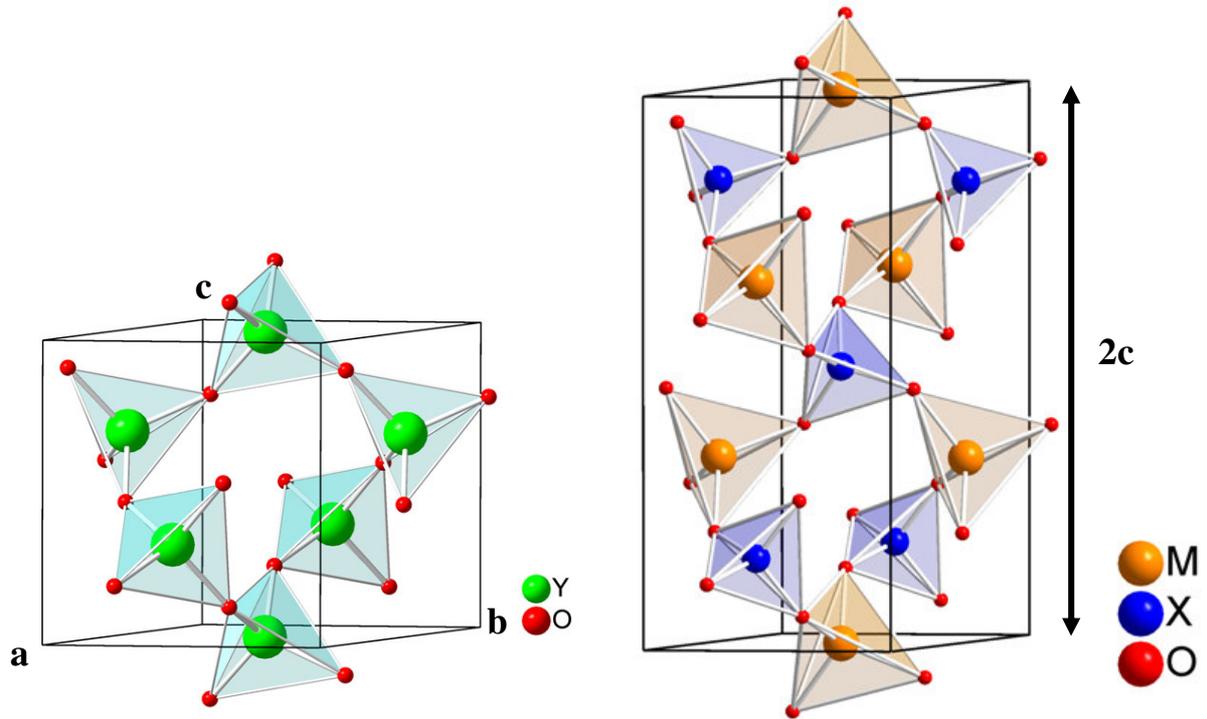


Figure I.1: Structures cristallographiques des composés $Y^{IV}O_2$ et $M^{III}X^V O_4$ de type quartz

Dans tous les cas, la maille élémentaire comporte 3 entités chimiques YO_2 ou MXO_4 . Le tableau I.1 regroupe les paramètres de maille, le volume de maille ainsi que les rayons ioniques des atomes de différents composés des familles YO_2 et MXO_4 .

Tableau I.1: Paramètres de maille, volume de maille et rayons cationiques des composés $Y^V O_2$ et $M^{III} X^V O_4$ de type quartz

	a (Å)	c (Å)	V (Å³)	Rayon ionique¹ r_M (Å)	Rayon ionique¹ r_X (Å)	Σr_i
² BPO ₄	4,470	9,930	171,8	0,120	0,170	0,290
² BAsO ₄	4,652	10,330	186,2	0,120	0,335	0,455
³ SiO ₂	4,913	5,405	113 (*2=226)	0,260	0,260	0,520
⁴ AlPO ₄	4,937	10,926	230,6	0,390	0,170	0,560
⁵ GaPO ₄	4,899	11,034	229,3	0,470	0,170	0,640
⁵ FePO ₄	5,027	11,234	245,9	0,490	0,170	0,660
⁶ AlAsO ₄	5,027	11,213	245,3	0,390	0,335	0,725
^{7,8} GaAsO ₄	4,997	11,386	246,2	0,470	0,335	0,805
⁹ GeO ₂	4,984	5,660	122 (*2=244)	0,390	0,390	0,780

Les matériaux présents dans ce tableau peuvent être regroupés en deux familles en fonction du volume de la maille élémentaire (pour les composés YO_2 la maille est multipliée par 2 afin de comparer avec les composés MXO_4): d'une part SiO₂, AlPO₄, GaPO₄ dont le volume de maille est proche de 230 Å³ ($X = \text{Si}$ ou P éléments de la troisième période de la classification périodique) et d'autre part FePO₄, AlAsO₄, GaAsO₄, GeO₂ dont le volume est proche de 245 Å³ ($X = \text{Ge}$ ou As quatrième période de la classification, FePO₄ fait exception). L'influence des cations peut être évaluée en prenant en compte la somme de leur rayon ionique Σr_i . Excepté pour FePO₄, le paramètre c augmente de façon quasi linéaire pour les deux familles ce qui s'explique par l'allongement du motif de répétition $M_3X_3O_{12}$ avec l'augmentation de la somme des rayons ioniques. Le paramètre a évolue de manière différente

¹ R. D. Shannon, C. T. Prewitt, *Acta. Cryst.*, B25, 925 (1969)

² J. Henaff, M. Feldmann, M. A. Kirov, *Ferroelectrics* 42, 161 (1982)

³ J.C. Brice ; *J.Mat.Sci.*, 15; p.161-167 (1980)

⁴ J. Détaint, H. Carru, J. Shwartzel, C. Joly, B. Capelle, A. Zarka, E. Philippot, *Proceeding of the Annual Symposium on Frequency Control*, p.166 (1991)

⁵ J. Détaint, J. Shwartzel, C. Joly, A. Zarka, B. Capelle, Y. Zheng, E. Philippot, *Proceeding of the 6th Europ. Freq. Time Forum*, p383 (1992)

⁶ A. Goiffon, J.-C. Jumas, M. Maurin and E. Philippot, *Journal of Solid State Chemistry*, 61 (3), p.384-396 (1986)

⁷ O. Cambon, J. Haines, G. Fraysse, J. Detaint, B. Capelle, A. Van der Lee, *J. Appl. Phys.*, 97 (2005)

⁸ O. Cambon, P. Yot, S. Ruhl, J. Haines, E. Philippot, *Solid State Sci.* 5: 469 (2003)

⁹ J. Haines, O. Cambon, E. Philippot, L. Chapon, S. Hull, *J. Solid State Chem.* 166 434 (2002)

pour les deux familles établies précédemment. Dans ces deux séries, la substitution de Al par Ga entraîne une légère diminution du paramètre a .

Dans chaque famille, le volume reste constant bien que la taille des atomes M , X , Y augmente et que leurs positions au sein de la structure demeurent très proches. L'explication de ce phénomène réside dans le fait que la structure se distord progressivement avec l'augmentation de la taille du cation^{5,10}.

La distorsion structurale des matériaux homéotypes du quartz a fait l'objet de nombreuses études notamment au niveau du laboratoire afin d'acquérir une meilleure compréhension des relations existant entre la structure et les propriétés physiques de ces matériaux. Cette distorsion structurale est définie par rapport à la structure idéale du quartz- β , pour lequel la constante piézoélectrique d_{11} est nulle^{11,12}. Il faut introduire deux types d'angles pour décrire la distorsion: l'angle de rotation δ des tétraèdres autour de leur axe binaire vis-à-vis de la structure idéale du quartz- β (figure I.2.a) et l'angle de pont θ inter-tétraèdres (figure I.2.b).

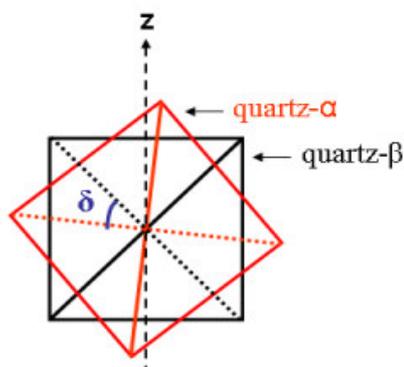


Figure I.2.a: Angle de rotation δ des tétraèdres

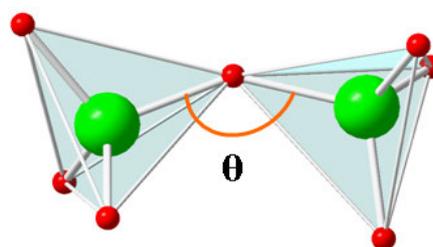


Figure I.2.b: Angle de pont θ inter-tétraèdres

La distorsion structurale sera d'autant plus importante que la valeur de θ sera faible et la valeur de δ sera grande. Parmi les homéotypes du quartz, GeO_2 ($\theta = 130,1^\circ$ et $\delta = 26,6^\circ$) et GaAsO_4 ($\theta = 129,6^\circ$ et $\delta = 26,9^\circ$) sont les matériaux les plus distordus (fig.I.3). A noter que pour la structure idéale du quartz- β $\theta = 154^\circ$ et $\delta = 0^\circ$.

¹⁰ A. Goiffon, "sur la famille des composés piézoélectriques $M^{\text{III}}X^{\text{V}}\text{O}_4$ isotypes du quartz- α ", Thèse (1986)

¹¹ E. Philippot, D. Palmier, M. Pintard, A. Goiffon, *J. solid state chemistry*, 123 p.1-13 (1996)

¹² E. Philippot, P. Armand, P. Yot, O. Cambon, A. Goiffon, J. McIntyre and P. Bordet, *J. solid state chemistry*, 146 p.114-123 (1999)

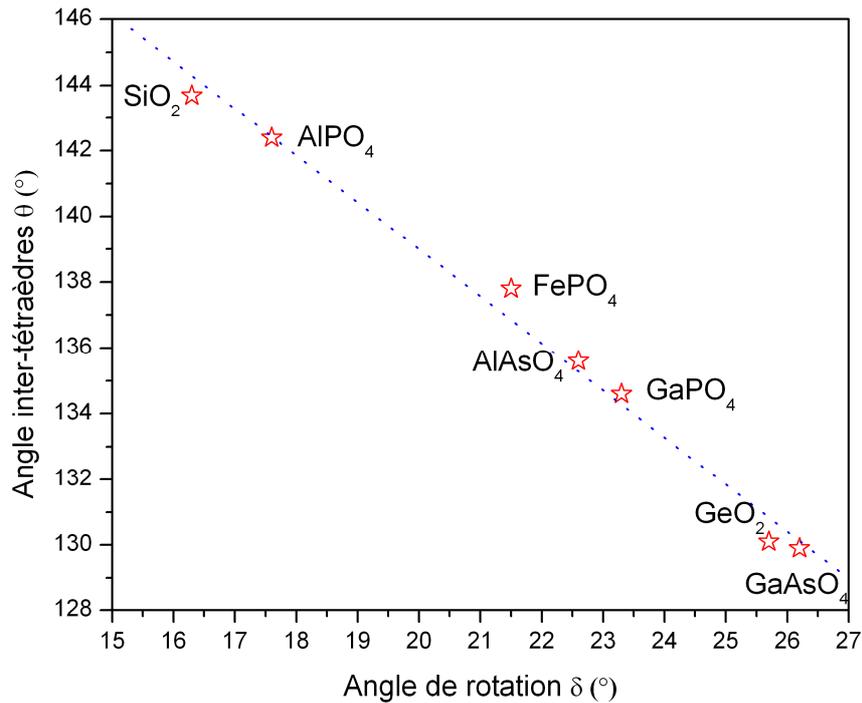


Figure I.3: Evolution de la distorsion structurale dans la famille des isotopes du quartz

Les propriétés physiques des matériaux piézoélectriques isotopes du quartz sont étroitement liées à la distorsion du réseau cristallographique. L'ensemble des études menées sur le sujet a permis de mettre en évidence ce lien entre la distorsion structurale et les propriétés physiques, la stabilité thermique et le coefficient de couplage piézo-électrique de ces matériaux.

La stabilité thermique de certains matériaux homéotypes du quartz est reportée dans le tableau I.2.

Tableau I.2: Polymorphisme de certains matériaux homéotypes du quartz- α ; Q = quartz, T = tridymite, C = cristobalite. Les phases thermiquement stables sont en gras

composé	Transitions de phase (K)
$^{13}\text{SiO}_2$	$Q\alpha$ <u>846K</u> $Q\beta$ <u>870K</u> Tridymite-β <u>1673K</u> $C\beta$ <u>1983K</u> Liquide $T\alpha$ <u>390K</u> $T\beta$1 <u>436K</u> $T\beta$2 $C\alpha$ <u>493-543K</u> $C\beta$
$^{14}\text{AlPO}_4$	Berlinite ($Q\alpha$) <u>859K</u> $Q\beta$ <u>1088K</u> $T\beta$ <u>1298K</u> $C\beta$ <u>>1870K</u> Liquide $T\alpha$ <u>368K</u> $T\beta$ $C\alpha$ <u>493K</u> $C\beta$
$^{15,16,17}\text{FeP}$ O_4	$Q\alpha$ <u>980K</u> $Q\beta$ <u>1513K</u> Liquide
$^{15-}$ $^{18}\text{GaPO}_4$	$Q\alpha$ <u>1206K</u> $C\beta$ <u>1943K</u> Liquide $C\alpha$ $\begin{matrix} \square & \square & \square \\ \square & \square & \square \\ \square & \square & \square \end{matrix}$ $\begin{matrix} 893K \\ 853K \end{matrix}$ $C\beta$
$^{17-19}\text{GeO}_2$	Rutile (structure de type) <u>1306K</u> $Q\alpha$ <u>1388K</u> Liquide
$^6\text{GaAsO}_4$	$Q\alpha$ <u>1303K</u> Décomposition thermique

Les matériaux les plus distordus, GaPO_4 , GeO_2 et GaAsO_4 ne présentent plus de transitions de phase displacive de type $\alpha \leftrightarrow \beta$. Il existe donc des valeurs d'angles θ et δ limites à partir desquelles la transition $\alpha \leftrightarrow \beta$ n'est plus observée: $\theta \leq 137^\circ$ et $\delta \geq 22^\circ$ à pression et température ambiante. Ceci se comprend par le fait que le réarrangement angulaire est important pour ces matériaux et demande beaucoup d'énergie. La transition va s'effectuer préférentiellement vers une structure énergétiquement plus accessible telle que la cristobalite- β dans le cas de GaPO_4 . Dans le cas d'une transition de phase $Q\alpha \leftrightarrow Q\beta$, l'angle de rotation δ diminue progressivement avec la température et chute brutalement à l'approche de T_c (température de Curie) pour devenir nul en phase β (fig.I.4). Pour les matériaux ne présentant

¹³ P.J. Heaney, C.T. Prewitt and G.V. Gibbs, *Rev.Mineral.* 29 1 (1994)

¹⁴ W.R. Beck, *Journal of the American Chemical Society*, 32 p.147-151 (1949)

¹⁵ J. Haines, O.Cambon, D.A. Keen, *Physica B*, 350 p.e979-e981 (2004)

¹⁶ J. Haines, O. Cambon and S. Hull, *Zeitschrift für Kristallographie*, 218 (3) p.193-200 (2003)

¹⁷ J. Haines, O.Cambon, J. Rouquette, V. Bornand, P. Papet, J.M. Léger, S. Hull, *Material Science Forum*, 443-444 (EPDIC 8) p.277-282 (2004)

¹⁸ K. Jacobs, P. Hofmann, Klimm, J. Reichow, M. Schneider, *J. of Solid State Chemistry*, 149 p.180-188 (2000)

¹⁹ K.J. Seifert, H. Nowotny and E. Hauser, *Monatshfte fur chemie*, 102 (4) P.1006-1009 (1971)

pas cette transition, δ varie faiblement ce qui se traduit par très peu de changement au niveau structural (positions atomiques, distances inter atomique).

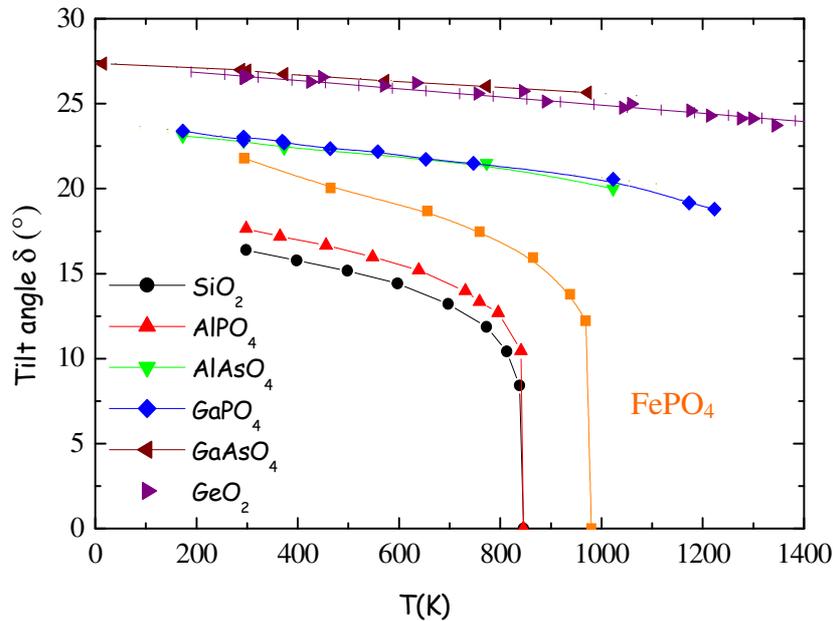


Figure I.4: Evolution de l'angle de rotation δ en fonction de la température¹⁵

L'obtention de cristaux de taille suffisante pour les mesures piézoélectriques n'est pas aisée pour l'ensemble des matériaux homéotypes du quartz. SiO_2 , AlPO_4 et GaPO_4 ont été largement étudiés, ces matériaux sont caractérisés par leur angle de coupe AT (coupe AThermique dont la fréquence varie peu avec la température) et leur coefficient de couplage électromécanique k . Une relation linéaire entre ces propriétés macroscopiques et la distorsion structurale a été mise en évidence¹¹ ce qui a permis d'extrapoler les caractéristiques piézoélectriques des matériaux les plus distordus tels que GaAsO_4 et GeO_2 (fig.I.5).

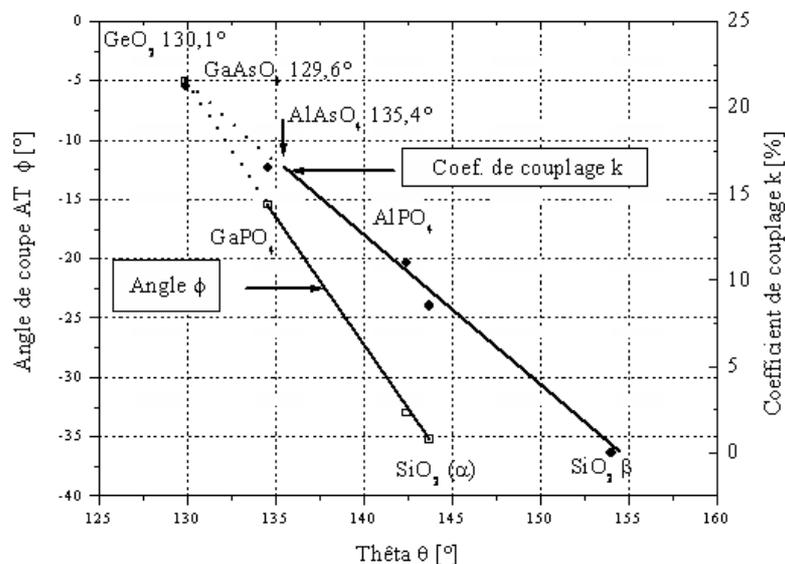


Figure I.5: Coefficient de couplage k et angle de coupe AT en fonction de l'angle de pont θ

Cette relation a, par la suite, été confirmée avec la détermination d'un angle de coupe AT proche de -6° et un coefficient de couplage d'environ 22% pour GaAsO_4 .⁶ La distorsion structurale de GeO_2 étant similaire à celle de GaAsO_4 , ses propriétés piézoélectriques devraient s'en rapprocher. Cependant, la métastabilité de la phase de type quartz- α risque de poser problème pour les applications en température. En effet, la phase de type quartz- α se transforme progressivement en phase de type rutile⁸. L'objectif de l'étude est de mettre à profit la distorsion structurale observée pour GeO_2 de type quartz- α (phase métastable) dans la phase thermiquement stable du quartz- α SiO_2 . Il s'agit donc de substituer des atomes de Si par des atomes de Ge dans le réseau cristallin de SiO_2 de structure quartz- α pour réaliser une solution solide SiO_2 - GeO_2 à propriétés piézoélectriques accrues.

I.2. Les solutions solides dans la famille des matériaux de type quartz- α

Diverses solutions solides viennent enrichir la famille des matériaux homéotypes du quartz- α : $^{20}\text{SiO}_2$ -PON, $^{21}\text{SiO}_2$ - AlPO_4 , $^{22}\text{AlPO}_4$ - AlAsO_4 , $^{23}\text{AlPO}_4$ - FePO_4 , $^{24}\text{GaPO}_4$ - FePO_4 , $^{25-29}\text{SiO}_2$ - GeO_2 , $^{30-35}\text{AlPO}_4$ - GaPO_4 .

Parmi celles-ci, $\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x\text{PO}_4$ est la seule à avoir fait l'objet d'études complètes et détaillées au niveau structural, en particulier au laboratoire. La substitution des atomes Al par les atomes Ga est possible sur tout le domaine de composition en raison de leurs similitudes. Les rayons ioniques des ions Al^{3+} et Ga^{3+} sont relativement proches avec respectivement les

²⁰ J. Haines, C. Chateau, J.M. Léger and R. Marchand, *Ann. Chim. Sci. Mater.*, 26 p.209-216 (2001)

²¹ I.V. Veskler, R. Thomas and R. Wirth, *Am. Mineral.* 88: 1724 (2003)

²² D. Cachau-Herreillat, J. Bennazha, A. Goiffon, A. Ibanez and E. Philippot, *Eur.J.Solid State Inorg.Chem.*, 29 p.1295 (1992)

²³ F. Sh. Mohamed, *Absorption Sci.Tech.* 20: 741 (2002)

²⁴ M. Miclau, R. Bucur, P. Vlazan, N. Miclau, R. Trusca, I. Grozescu, *J. Optoelectronics and Advanced Materials*, 9 p.2792-2794 (2007)

²⁵ W.S.Miller, F.Dacille, E.C.Shafer and R.Roy, *Amer. minera.t.*, vol.48, 1963.

²⁶ V.S.Balitsky, D.V.Balitsky, A.N.Nekrasov and L.V.Balitskaya, *Journal of Physics IV France 126: 17-21* (2005)

²⁷ B.A. Fursenko, V.A. Kirkinsky and A.P. Rjaposov, *High-Pressure Proceeding Science and Technology-Proc.7th AIRAPT int.Conf ed B Vodar and P Marteau* (Oxford: Pergamon) p 562 (1980)

²⁸ E.C. Shafer, M.W. Shafer, R. Roy, *Z. Kristallogr.* 107 (1956)

²⁹ A. Largeau, S. Darracq, G. Goglio, *Z.Naturforsch.* 63b 739-741 (2008)

³⁰ D. Cachau-Herreillat, J. Bennazha, A. Goiffon, A. Ibanez and E. Philippot, *Eur.J.Solid State Inorg.Chem.* 29: 1295 (1992)

³¹ H.R. Xia, Z.K. Qin, W. Yuan, S.F. Liu, Z.Q. Zou and J.R. Han, *Cryst. Res. Technol.* 32: 783 (1997)

³² H. Xia, J. Wang, L. Li and Z. Zou, *Prog Cryst. Growth Charact. Mater.* 40: 253 (2000)

³³ J. Haines, O. Cambon, D. Cachau-Herreillat, G. Fraysse and F.E. Mallasagne, *Solid States Sci.* 6 : 995 (2004)

³⁴ J. Haines, O. Cambon, G. Fraysse and A. Van der Lee, *J.Phys.:Condens.Matter* 17: 4463 (2005)

³⁵ O. Cambon, J. Haines, M. Cambon, D.A. Keen, M.G. Tucker, L. Chapon, N.K. Hansen, M. Souhassou and F. Porcher, *Chemistry of Materials* p.237-246 (2009)

valeurs de 0,39 Å et 0,47 Å. De plus, dans les matériaux pur AlPO_4 et GaPO_4 , les éléments Al et Ga adoptent le même degré d'oxydation (+III) et la même coordinence (4).

Les paramètres de maille a et c évoluent, entre les deux composés finaux, en sens opposé (a diminue et c augmente) en obéissant à une loi de Végard de telle manière que le volume de maille ne soit pas affecté³⁴

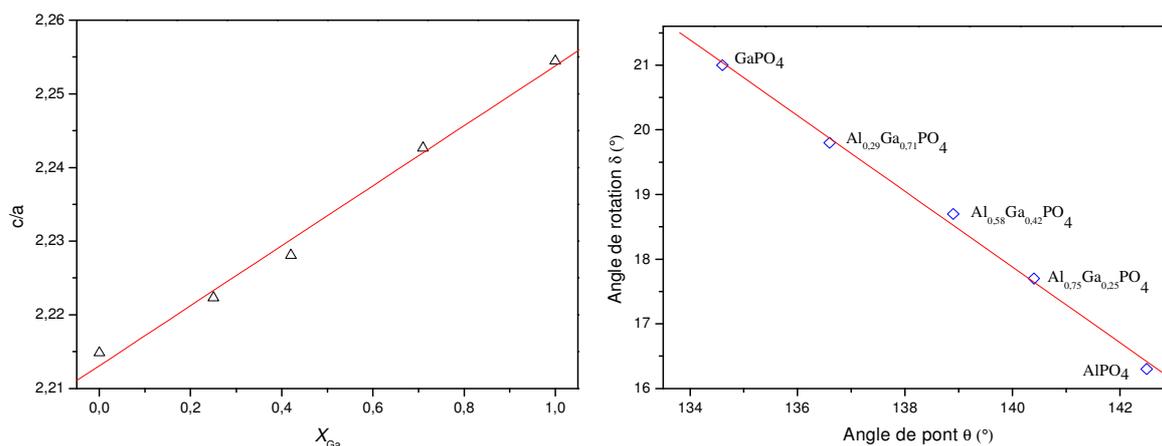


Figure 1.6: Evolution des paramètres a/c , θ et δ pour différentes compositions³⁴

Le rapport c/a et la distorsion augmentent linéairement avec la substitution de gallium ce qui permet de confirmer les relations structurales établies sur les homéotypes du quartz.

Le polymorphisme de la berlinite AlPO_4 est similaire à celui du quartz avec une transition de phase $\alpha \leftrightarrow \beta$ à 859 K alors que l'orthophosphate de gallium transite directement d'une phase type quartz- α vers une phase de type cristobalite- β . La température de transition de phase $\alpha \leftrightarrow \beta$ augmente avec la substitution de gallium jusqu'à une valeur limite à partir de laquelle la distorsion devient trop importante pour que cette transition de phase displacive ait lieu. La solution solide subit alors une transition de phase reconstructive vers une phase de type cristobalite- β .

Dans la suite de ce mémoire, nous allons nous intéresser au système $\text{SiO}_2\text{-GeO}_2$. Les premières études par Miller et *al.*²⁶ remontent à 1963 avec la détermination d'un diagramme de phase en fonction de la température (*figure. 1.7*).

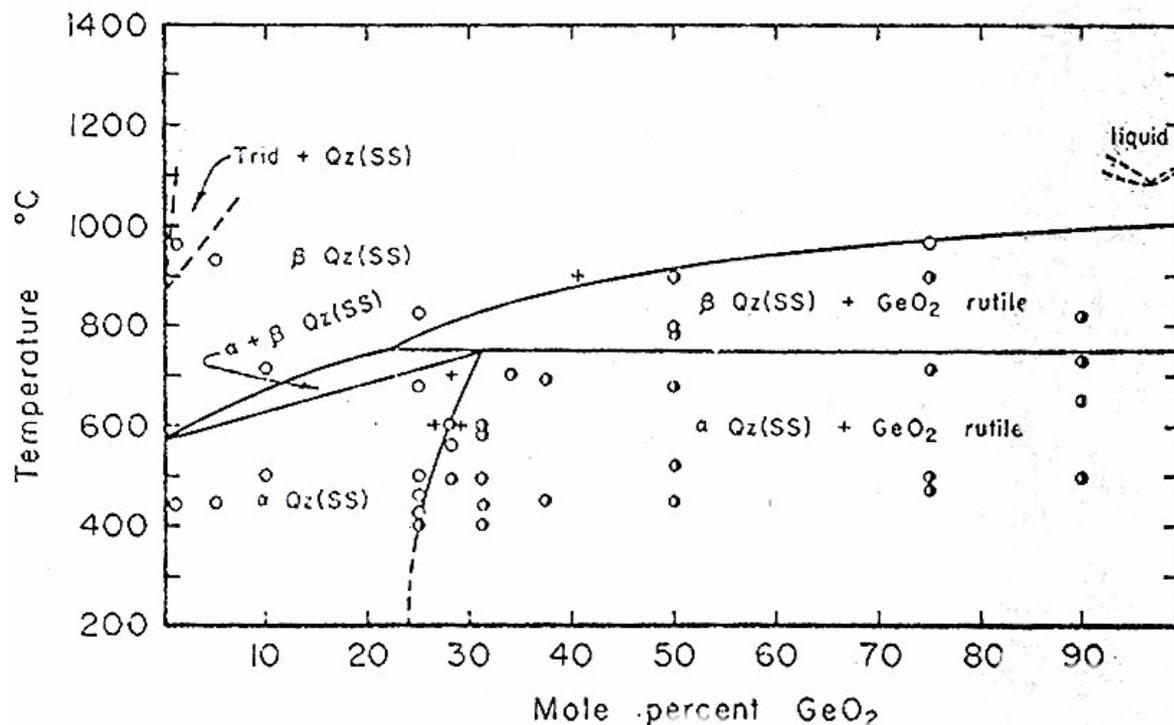


Figure I.7: Diagramme de phase T-x à 70 MPa du système $\text{SiO}_2\text{-GeO}_2$ proposé par Miller et al.²⁶

Les solutions solides de différentes compositions ont été obtenues par recristallisation hydrothermale des précurseurs (poudres de SiO_2 et GeO_2) en capsules scellées à 700 bars. La structure des matériaux a été vérifiée par diffraction des rayons X et l'existence de la solution solide est mise en évidence par le décalage de certains pics de diffraction du quartz vers les bas angles. Les auteurs, ont par ailleurs, utilisé ce décalage pour déterminer la fraction molaire de germanium. La miscibilité maximale du germanium dans le réseau du quartz est de 31% molaire à 700°C dans les conditions opératoires utilisées. Au-delà de cette valeur, une phase GeO_2 de structure type rutile apparaît. Aucune solution solide n'est observée dans cette phase de type rutile (germanium en coordinence 6), le silicium ne pouvant adopter une telle coordinence dans ces conditions thermodynamiques. La stabilité des phases a été déterminée en couplant deux techniques : l'Analyse Thermique Différentielle et la diffraction des rayons X à haute température. Ces deux techniques permettent de déterminer les températures de transition $\alpha \leftrightarrow \beta$ pour des matériaux de fraction molaire inférieure à 0,1. Au-delà, l'inhomogénéité de la répartition du germanium empêche de caractériser précisément cette transition. Cette étude démontre la faisabilité d'une solution solide de formule $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{O}_2$ par recristallisation hydrothermale et l'intérêt de la substitution de germanium avec l'amélioration de la stabilité thermique de la phase de type quartz- α (transition à 573°C pour $x = 0$; 580°C pour $x = 0,01$ et environ 660°C pour $x = 0,1$).

La croissance de monocristaux de quartz- α SiO_2 est un procédé parfaitement maîtrisé à l'échelle industrielle depuis plusieurs décennies. Les cristaux sont obtenus par la méthode de gradient vertical de température (GVT) dans une solution de NaOH 1M à 150 MPa et 360°C.

Certains problèmes propres à la présence de germanium ont été reportés lors des essais de croissance de monocristaux de dioxyde de germanium³⁶⁻³⁹. La phase GeO_2 de type quartz- α est métastable dans les conditions hydrothermales. Lors des tentatives de croissance de monocristaux par la méthode GVT le corps mère (poudre de α - GeO_2 commercial), en contact avec la solution, se transforme progressivement en une phase de type rutile, peu soluble, dans laquelle le germanium adopte une coordinence 6. Les solvants alcalins habituellement utilisés (NaOH, KOH, Na_2CO_3) aboutissent à la formation de germanates qui empêche la croissance cristalline. Ces problèmes ont été contournés en utilisant une méthode de croissance par reflux en utilisant le solvant H_2O dans laquelle le corps mère n'est pas en contact direct avec le solvant et en limitant la température à 180°C.

La croissance de monocristaux mixtes est donc un exercice délicat car il faut trouver les conditions thermodynamiques et le solvant favorables à la dissolution et au transport des espèces formant la solution solide. La méthode de reflux à basse température n'est pas envisageable pour la croissance de cristaux $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{O}_2$ car la partie silicate n'est que très peu soluble dans ces conditions. Les essais de croissance hydrothermale de monocristaux mixtes par la méthode GVT ont confirmés ces difficultés³⁷⁻⁴⁰. De plus, la composition des cristaux obtenus diffère grandement de la composition du corps mère en raison de l'importante différence de solubilité entre SiO_2 et GeO_2 et de la formation de germanates. Pour l'instant, aucune détermination de structure fine n'a été rapportée principalement à cause des problèmes d'inhomogénéité de composition.

³⁶ M. Passaret., Y. Toudic, A. Regreny, R. Aumont et J.F. Bayon, *J. Crystal Growth* 13/14 p.524-529 (1972)

³⁷ R. Roy and S. Theokritoff, *J. of Crystal Growth* 12 p.69-72 (1972)

³⁸ D.V. Balitsky, V.S. Balitsky, D.Yu. Pushcharovsky, G.V. Bondarenko, A.V. Kosenko, *J. Crystal Growth*, 180 p.212-219 (1997)

³⁹ D.V. Balitsky, V.S. Balitsky, Y.V. Pisarevsky, E. Philippot, O.Y. Silvestrova and D.Y. Puscharovsky. *Annales de Chimie-Sciences des Matériaux*, 26 (1) p.183-192 (2001)

⁴⁰ V.S. Balitsky, D.V. Balitsky, A.N. Nekrasov and L.V. Balitskaya, *J. Crystal Growth*, 275 p.e807-e811 (2005)

CONCLUSION

Les études menées sur les matériaux homéotypes du quartz- α ont permis de mettre en évidence le lien existant entre la distorsion structurale et les propriétés physiques de ces matériaux. Il apparaît que la distorsion est liée à la somme des rayons ioniques (Σr_i) des atomes constitutifs des tétraèdres AO_4 ($A = M, X, Y$). Ainsi, le rapport des paramètres de maille c/a évolue avec la Σr_i à volume de maille constant. Pour que le volume de maille reste constant, les tétraèdres se déforment suivant deux paramètres: le paramètre θ représentatif de l'angle de pont $M-O-X$ inter tétraèdres et le paramètre δ représentatif de l'angle de rotation autour de l'axe d'ordre 2 de la structure quartz- β . La distorsion s'accroît lorsque l'angle θ diminue et l'angle δ augmente. Les matériaux très distordus tels que $GaPO_4$, GeO_2 et $GaAsO_4$ présentent un coefficient de couplage électromécanique élevé et une stabilité thermique remarquable. A l'heure actuelle, seul $GaPO_4$ est exploité industriellement, les méthodes de croissance de GeO_2 et $GaAsO_4$ devant encore être améliorées avant d'envisager un transfert industriel.

Ces travaux ont ouvert la voie à l'élaboration de nouveaux matériaux plus performants que le quartz- α mais aussi à la réalisation de solutions solides entre homéotypes telles que $AlPO_4$ - $GaPO_4$ et SiO_2 - GeO_2 . L'intérêt de ces matériaux mixtes réside dans le fait de pouvoir ajuster les propriétés physiques en adaptant la composition chimique du cristal. La démonstration a été faite avec le système $AlPO_4$ - $GaPO_4$, nous allons voir dans la suite de ce mémoire de quelle manière varient les propriétés du mixte $Si_{1-x}Ge_xO_2$ en fonction de la fraction molaire de germanium.

Chapitre II:

Méthodologie expérimentale

INTRODUCTION

La réalisation de monocristaux mixtes $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{O}_2$ n'est pas un exercice aisé. Les conditions thermodynamiques à mettre en œuvre sont proches de celles utilisées pour la croissance de monocristaux de quartz et nécessitent donc l'utilisation d'enceintes adaptées aux hautes températures et hautes pressions. Certaines parties du procédé telles que la préparation du corps mère ont dû être repensés afin de limiter les problèmes liés à la présence du germanium.

La caractérisation des matériaux fait appel à diverses techniques complémentaires permettant à la fois de remonter à la composition chimique, à la structure fine et aux propriétés physiques du matériau.

Ce deuxième chapitre est composé de deux parties. La première partie présentera, l'appareillage nécessaire à la croissance hydrothermale de cristaux en s'attardant sur les différentes étapes du procédé, tandis que la seconde partie décrira les instruments permettant de caractériser les matériaux réalisés.

II.1. Procédés et mise en œuvre

II.1.1 La croissance hydrothermale

II.1.1.a. Historique sur l'élaboration de monocristaux de quartz- α

Les premiers travaux sur la croissance de cristaux de quartz- α ont été menés par Schafhäült (1845) et Sénarmont (1851) avec l'obtention de cristaux microscopiques. Entre 1898 et 1908, Spézia¹ développa une technique de croissance permettant d'aboutir à des cristaux macroscopique. Pour cela il utilisa une enceinte fermée dans laquelle il introduisit une solution de silicate de sodium et un germe de quartz naturel. En chauffant une extrémité de l'autoclave à 320°C-350°C et l'autre à 165-180°C il obtint des cristaux d'environ 15 mm sur une période de 200 jours. La croissance hydrothermale était née.

Les difficultés d'approvisionnement en quartz naturel de haute qualité pendant la seconde guerre mondiale ont conduit à d'intensives recherches sur la cristallogénèse du

¹ (a) G. Spézia, Atti. Acad. Sci (Torino) 33 (1898) 157;
(b) G. Spézia, Atti. Acad. Sci (Torino) 40 (1905) 254;
(c) G. Spézia, Atti. Acad. Sci (Torino) 41 (1906) 158.

quartz- α notamment en Allemagne² et en Angleterre (W.A. and Nora Wooster)³. Ces travaux ont été poursuivis et ont abouti à l'industrialisation du procédé de croissance hydrothermale dans différents pays: USA (société Sawyer, Bell_Lab.), en Russie (Vnissims), au Japon (Kunitomi, Taki at Yamanashi University) et en France (SICN) dans les années 70.

II.1.1.b. La croissance par la méthode hydrothermale

La croissance de cristaux par la méthode hydrothermale s'effectue dans une enceinte close sous pression appelée "autoclave". Ce type d'enceinte peut être représenté schématiquement de la façon suivante:

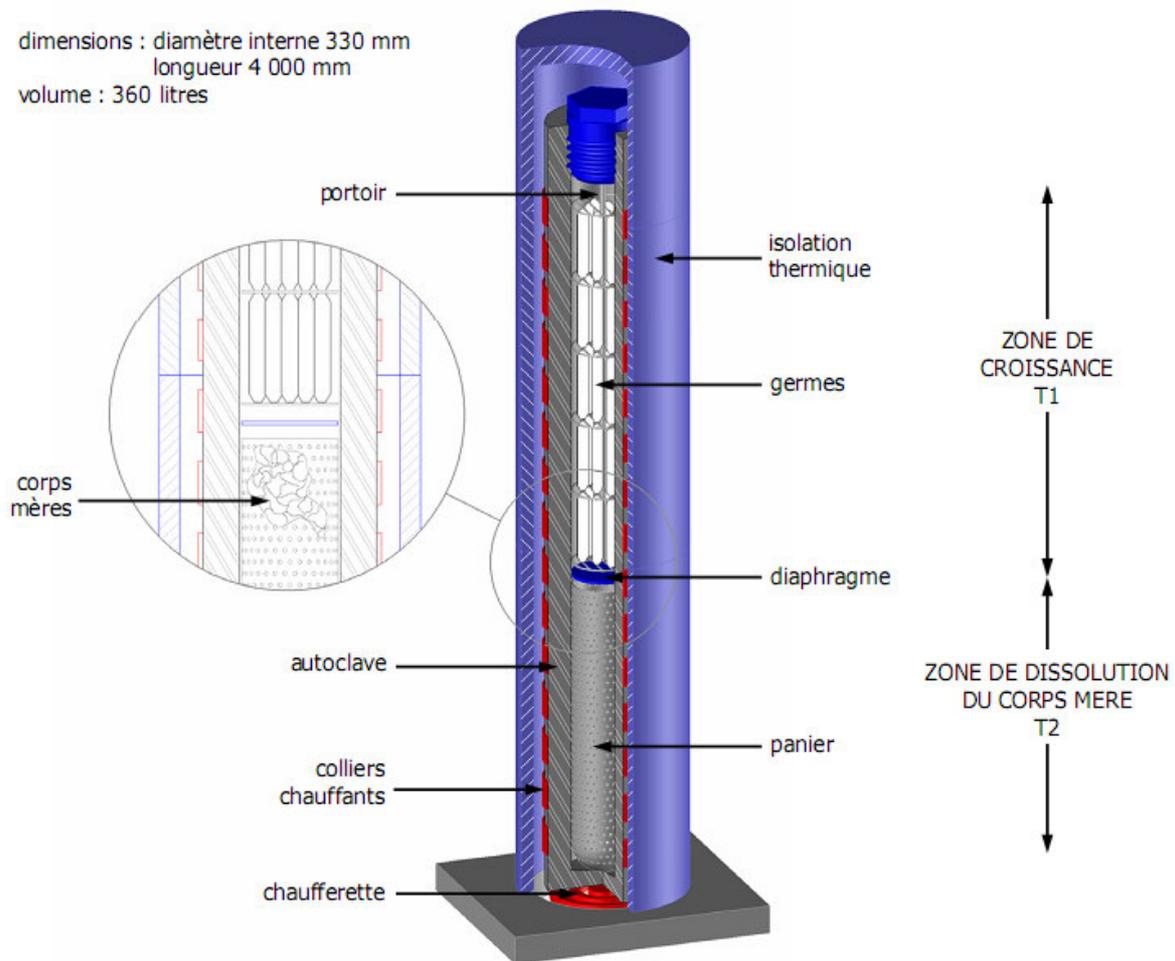


Figure II.1: Représentation schématique d'un autoclave

² R. Nacken, Chemiker-Ztg 74 Jahrg 50 (1950) 745

³ N. Wooster, N. Woodster, Faraday Soc. Discuss. 5 (1949) 341

L'autoclave est séparé en deux zones: une zone de dissolution et une zone de croissance. Dans le cas où le matériau présente une solubilité directe (c'est-à-dire qui augmente avec la température) le corps mère est placé dans la partie inférieure, chauffée à une température T_1 . Des germes de même nature que le matériau à cristalliser sont suspendus dans la partie supérieure, chauffée à une température T_2 . Une solution aqueuse, remplit un certain pourcentage du volume libre de l'autoclave. Un minéralisateur est généralement ajouté à la solution aqueuse afin d'augmenter la solubilité du matériau à dissoudre, les plus communs étant l'hydroxyde de sodium et le carbonate de sodium. La pression étant autogène, le taux de remplissage doit être déterminé de manière à atteindre les conditions thermodynamiques souhaitées. L'autoclave est chauffé afin d'obtenir un gradient de température entre la zone de dissolution, zone la plus chaude, et la zone de cristallisation. Ce gradient permet le transport des espèces dissoutes par convection entre la partie inférieure et la partie supérieure. La solubilité du matériau dépendant de la température, la solution va se retrouver sursaturée en zone de cristallisation ($T_2 < T_1$) et l'épitaixie sur germe va s'initier. Un diaphragme peut être ajouté pour séparer les deux zones et ainsi réguler la dynamique de transport des espèces. La vitesse de croissance des cristaux va dépendre des paramètres thermodynamiques (P, T, ΔT) du taux de passage du diaphragme et de la nature du solvant utilisé. Deux exemples de conditions de croissance industrielles sont donnés dans le tableau II.1:

Tableau II.1: Conditions de croissance du quartz- α au niveau industriel⁴

Paramètres:	Haute pression	Basse pression
Température	360°C	345°C
Pression	150 MPa	70-100 MPa
Gradient	25°C	10°C
Solvant	NaOH 1M	Na ₂ CO ₃ 0,8M
Vitesse de croissance (sur Z)	1mm/jour	0,4mm/jour

⁴ <http://sawyerllc.com/quartz.htm>

II.1.2. Le matériel dédié à la croissance hydrothermale

Le laboratoire n'étant pas équipé d'autoclaves capables de fonctionner à haute pression et haute température, il a fallu définir, faire concevoir et implanter ce matériel dans nos locaux. Deux autoclaves ont été conçus, un premier de 100 cm^3 pour étudier la solubilité des matériaux à recristalliser, et un second de plus grand volume (300 cm^3) pour les cristallogénèses.

II.1.2.a. Définition du matériel

Comme il a été expliqué précédemment, les autoclaves sont soumis à des contraintes importantes: pression, température, fluides agressifs, sur de longues durées. L'alliage doit présenter des caractéristiques adaptées. Les autoclaves industriels sont en acier. Lors des cristallogénèses, l'acier est attaqué par le solvant, le fer contenu dans l'alliage réagit avec le sodium du solvant et le silicium du corps mère pour former une couche d'acmite ($\text{NaFeSi}_2\text{O}_6$) sur les parois. Une fois formée, cette couche protège les parois de l'autoclave des agressions du solvant. L'utilisation de l'acier nécessite de réaliser un cycle de passivation de l'autoclave avant le cycle de cristallogénèse. Suite à la cristallogénèse, un cycle de "dépassivation" permet de dissoudre la couche d'acmite. Cette couche doit être renouvelée entre chaque cristallogénèse pour éviter qu'elle ne devienne trop épaisse et gêne la manipulation des éléments internes tels que le panier, le diaphragme ou encore l'armature de support des germes.

Pour nous affranchir de cette étape de passivation, nous avons opté pour un alliage à base de nickel à faible teneur en fer: l'INCONEL 625. Cet alliage présente les caractéristiques idéales pour notre application, résistance à la corrosion en milieu basique, constante élastique élevée ($205,8 \text{ kN/mm}^2$), excellente tenue en température. Quelques caractéristiques, composition et propriétés, sont données dans les tableaux II.1 et II.2 suivants:

Tableau II.1: Composition de l'Inconel 625

Eléments	Pourcentage atomique
Ni	58%
Cr	20 - 23%
Mo	8 - 10%
Co + Ta	3,15 - 4,15%
Fe	<5%

Tableau II.2: Propriétés de l'Inconel 625

Densité	8,44 g/cm ³
Point de fusion	1350°C
Coefficient de dilatation	12,8µm/m°C (20-100°C)
Module de rigidité	79 kN/mm ²
Module de Young	205,8 kN/mm ²

Les deux autoclaves, même s'ils sont destinés à des utilisations différentes (mesures de solubilité et cristallogénèse), doivent présenter la même géométrie et les mêmes caractéristiques (possibilité de transformer l'autoclave dédié aux études de solubilité en autoclave de cristallogénèse). L'expérience acquise dans la mise en œuvre de la technique du gradient vertical de température a montré que la géométrie de l'autoclave de croissance était un paramètre important pour la maîtrise du gradient et donc la circulation de la solution à l'intérieur de l'enceinte. En effet, les dimensions internes de l'autoclave doivent satisfaire à un rapport géométrique entre le diamètre (D) et la hauteur (H):

$$H/D \geq 12$$

Le tableau II.3 regroupe les contraintes de conception pour les deux enceintes.

Tableau II.3: Définition des éléments requis pour la conception des autoclaves

	Autoclave 1	Autoclave 2
Volume	100 cm ³	300 cm ³
Type de chauffage	1 Collier céramique 2000 W	2 Colliers céramiques 800 et 1000 W
Mesure température interne	1 thermocouple type J	1 thermocouple à 2 points de mesure type J
Mesure température externe	1 thermocouple type K	2 thermocouples type K
Vanne de vidange	1 vanne HP	1 vanne HP
Vanne de remise à P _{atm}	1 vanne HP	1 vanne HP
Mesure Pression	1 Capteur monolithique à membrane de marque HBM	1 Capteur monolithique à membrane HBM

II.1.2.b. Conception des autoclaves

II.1.2.b.1. Dimensions et géométrie

La réalisation des autoclaves a été confiée à la société Autoclave-France. Les dimensions des enceintes ont été calculées en fonction de nos conditions opératoires et des capacités de l'Inconel 625. Comme le montre le tableau II.4, les autoclaves ont été surdimensionnés par rapport aux résultats des calculs de résistance.

Tableau II.4: Dimensions des autoclaves calculées et réelles

	Paramètres calculés	Paramètres adoptés
Pression max	1900 bars	1500 bars
Température max	800°C	650°C
Ø externe	-	68,5 mm
Ø interne 300 cm ³	32 mm	32 mm
Ø interne 100 cm ³	22 mm	22 mm
Epaisseur 300 cm ³	12,89 mm	38 mm
Epaisseur 100 cm ³	8,86 mm	46,5 mm

Ce surdimensionnement représente un avantage certain en terme de sécurité mais aussi en terme de vieillissement des matériaux.

Comme nous l'avons dit, les deux autoclaves présentent la même géométrie, le même type de fermeture et les mêmes instruments de mesure. Seuls les éléments internes (présence d'un support pour les germes dans le 300 cm³, simple support pour une nacelle dans le 100 cm³) et les dimensions diffèrent. Nous allons donc présenter uniquement les différentes parties de l'autoclave de 300 cm³.

Le schéma suivant montre une vue en coupe de cette enceinte et fait apparaître les points clef de la conception.

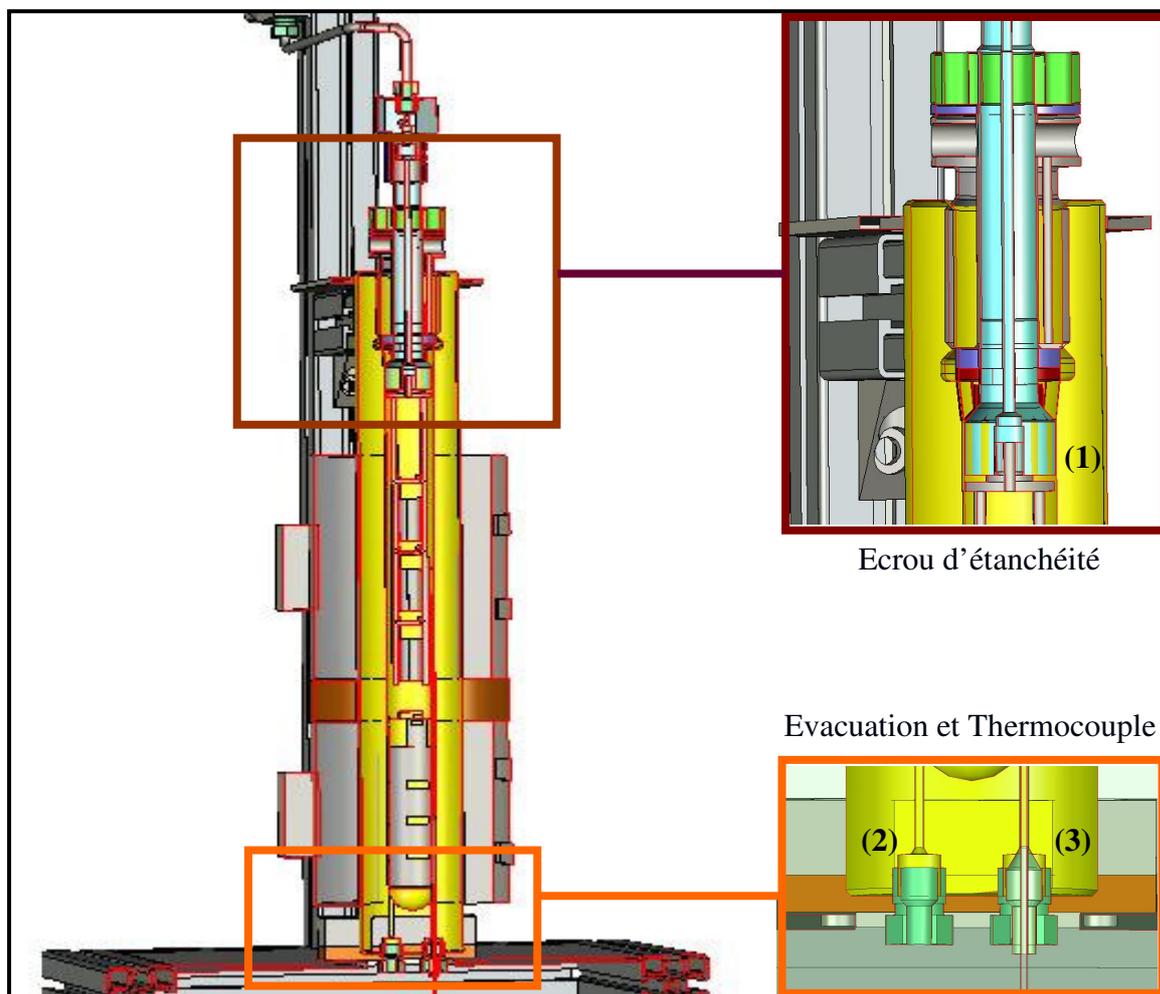


Figure II.2 : Schéma en coupe de l'autoclave de 300 cm³

Ces points clef, représentés dans les encadrés sont les ouvertures: écrou supérieur (1), raccord d'évacuation (2) et passage du thermocouple (3). Ce sont les principales sources de fuite possibles. Deux types de joints ont été retenus pour assurer l'étanchéité: les joints (2) et

(3) sont de type cône/cône tandis que l'étanchéité de l'écrou supérieur se fait grâce à un joint de type Bridgman. Les joints de type cône/cône sont techniquement simples et peu sensibles aux rayures car le métal se déforme fortement lors du serrage. Le joint de type Bridgman est quant à lui plus délicat à manipuler, il doit être positionné avec précision sur la portée de joint de l'autoclave avant de procéder à la fermeture; cette portée se fait sur environ 2 mm. Les vis de la bride permettent de tirer l'obturateur et ainsi d'écraser le joint. Si ce dernier a été mal positionné, la fuite est inéluctable. Ce type de joint est également extrêmement sensible aux rayures. Une fuite lors d'un cycle de cristallogénèse va créer un dépôt de matière sur la portée de joint et engendrer des rayures lors de l'ouverture. Suite à ce genre de problème nous avons dû faire recouvrir le joint d'une couche d'or. Cette couche malléable assure une meilleure étanchéité mais reste sensible aux rayures.



Figure II.3: Système de fermeture des autoclaves

L'avantage de ce système repose sur le fait que l'étanchéité augmente avec la pression. En effet, la pression agit sur l'obturateur qui écrase le joint donc plus la pression est élevée plus le joint est écrasé et meilleure est l'étanchéité.

II.1.2.b.2. Dispositifs de sécurité

Plusieurs dispositifs de sécurité ont été prévus afin d'éviter les problèmes liés à l'utilisation conjointe des paramètres pression et température. La température de l'autoclave est mesurée par deux thermocouples internes (partie basse et haute) et deux thermocouples de sécurité externes (partie basse et haute) sur la paroi de l'enceinte. Les thermocouples de sécurité externes possèdent chacun leur propre afficheur, une température maximale de fonctionnement peut être définie pour chacun des thermocouples. Si la température est dépassée, l'alimentation des colliers chauffants est arrêtée et ne peut reprendre qu'après une

intervention manuelle sur le régulateur. De la même manière, une température maximale de fonctionnement peut également être définie pour les thermocouples internes. La pression est contrôlée par un capteur de pression à membrane HBM, une valeur limite de pression peut être fixée, et comme pour les thermocouples, si la valeur est dépassée l'alimentation des colliers chauffants est coupée. Un second système assure la sécurité au niveau de la pression: le disque de rupture. Ce disque, représenté sur la figure II.4, se déforme sous l'effet de la pression jusqu'à l'éclatement à une pression donnée (1700 bars dans notre cas).

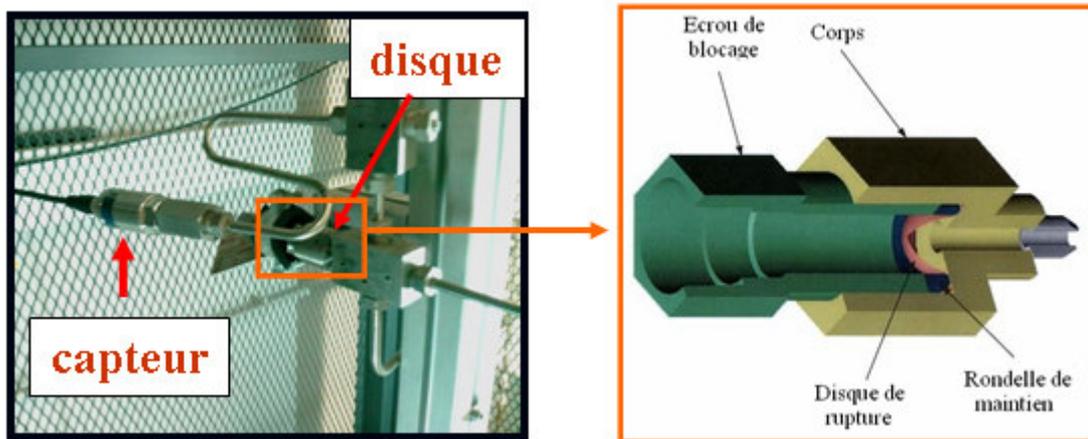


Figure II.4: Capteur de pression et disque de rupture

II.1.2.b.3. Pilotage

Le pilotage des autoclaves se fait *via* les boîtiers de régulations comportant un afficheur Eurotherm de type 32h8i (affichage de la pression) et un régulateur de température Eurotherm, 3208 pour la régulation du collier chauffant du 100 cm³ et 3508 pour la régulation des deux colliers du 300 cm³, ce dernier possède un programmeur permettant de contrôler les profils thermiques des cycles de cristallogénèse.

Les boîtiers de régulation sont reliés à un ordinateur (figure II.5a), le logiciel iTools d'Eurotherm permet de piloter l'ensemble des fonctions des régulateurs et de suivre l'évolution des paramètres thermodynamiques en temps réel (figure II.5b). Ainsi, la surveillance des cycles et l'arrêt en cas de problèmes peuvent se faire à distance.

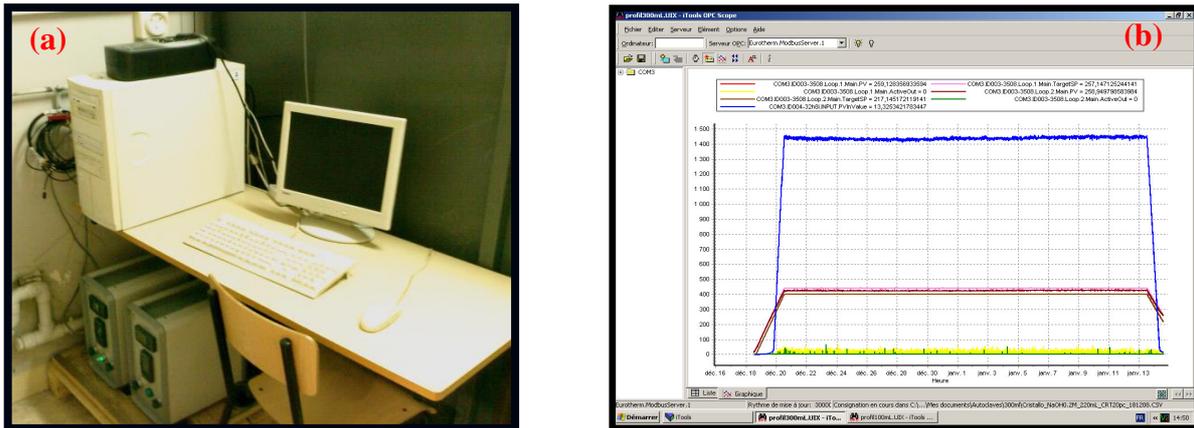


Figure II.5: (a) Régulateurs et pilotage informatique, (b) exemple d'acquisition des paramètres thermodynamiques avec le logiciel iTools.

II.1.2.b.4. Implantation

L'implantation d'autoclaves hautes pressions nécessite un aménagement spécifique des locaux afin d'assurer la sécurité des utilisateurs. Nous avons donc fait fabriquer des cages en acier pour chaque autoclave ainsi qu'une paroi en acier protégeant la partie pilotage et l'entrée du local.

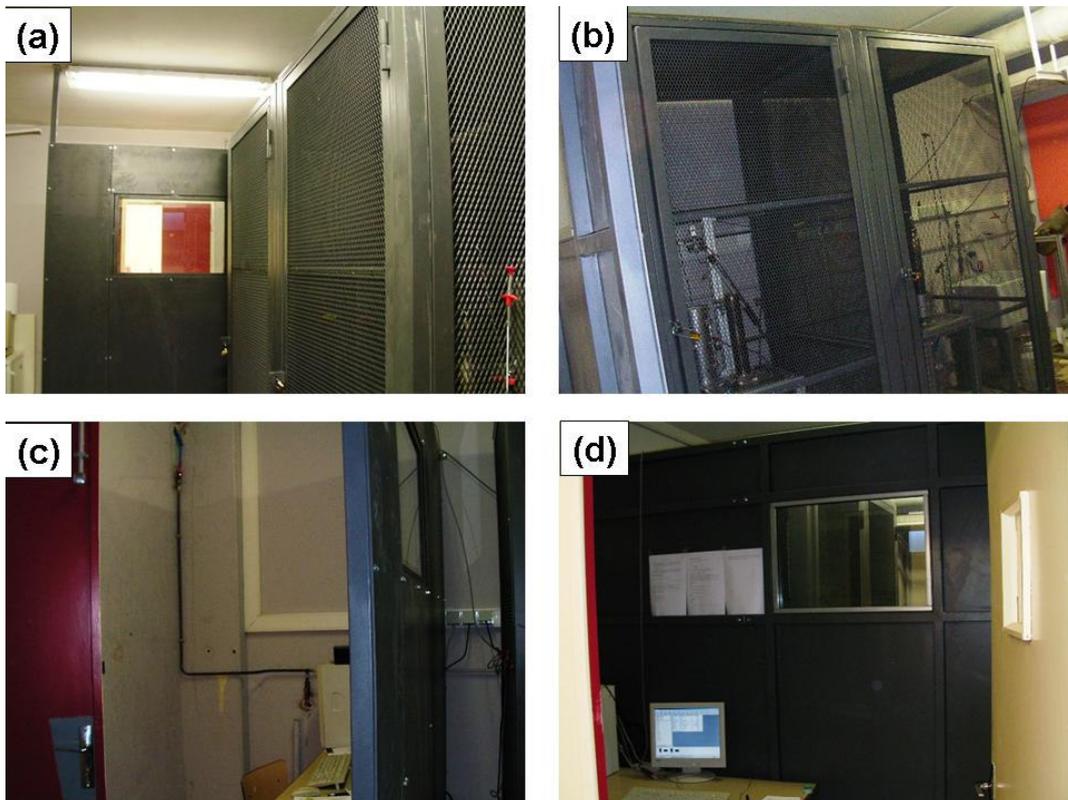


Figure II.6. (a) vue d'ensemble cages et paroi en acier; (b) cages de protection renfermant les autoclaves; (c) paroi en acier protégeant l'entrée du local et le poste de pilotage; (d) entrée du local.

Les cages sont constituées d'une armature en acier, d'un grillage rigide sur chaque face et sont surmontées d'une plaque en acier de 5 mm d'épaisseur. En cas d'éclatement d'une des parties des autoclaves ce dispositif permettrait d'amortir les éventuels projectiles. La paroi métallique (figure II.6.d) ajoute une sécurité supplémentaire pour l'opérateur ainsi que pour l'entrée du local.

Les photos suivantes montrent les autoclaves sur leurs supports installés dans leur cage de protection respective.

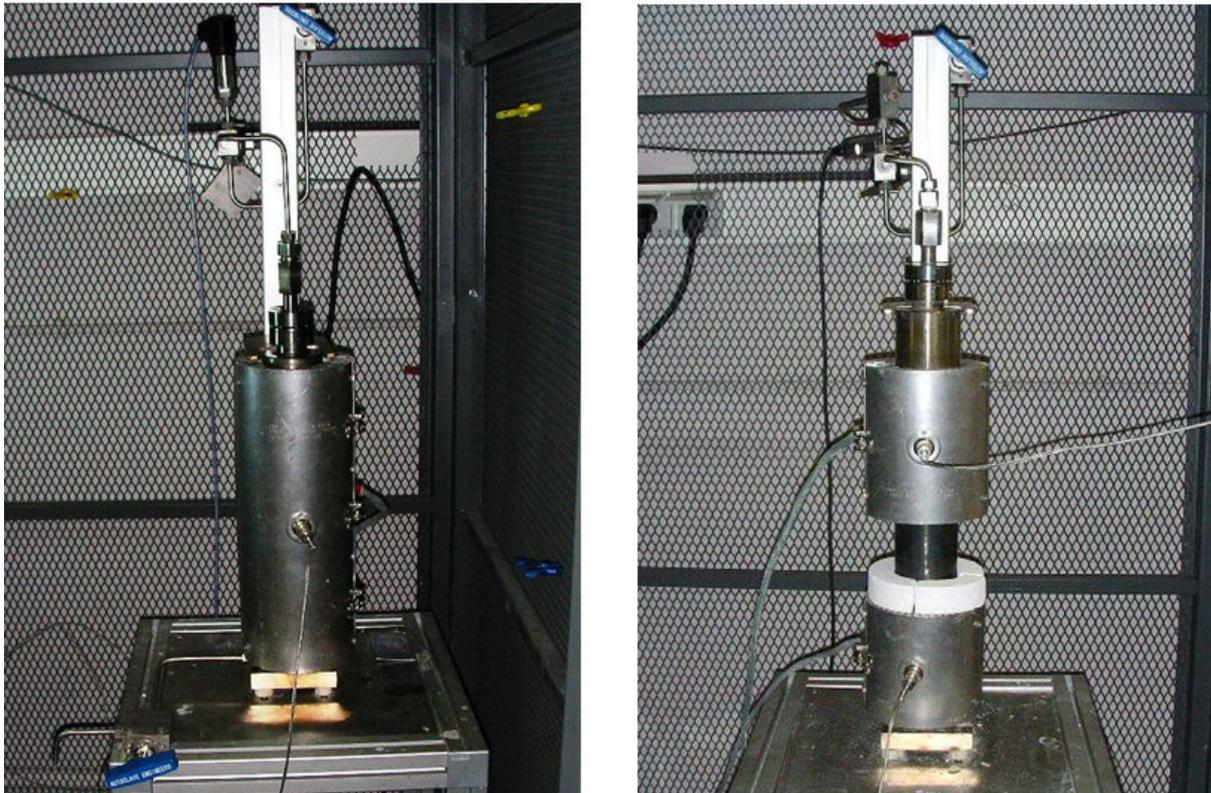


Figure II.7: Photos des autoclaves implantés dans les locaux de l'ICG

II.1.3. Synthèse du corps mère

La croissance de cristaux mixtes $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{O}_2$ implique l'utilisation d'un corps mère contenant à la fois du silicium et germanium. Le dioxyde de silicium commercial peut se trouver sous différentes formes: cristallisée ou amorphe, poudre ou solide. Le dioxyde de germanium quant à lui n'est disponible que sous forme de poudre de structure type quartz- α ($\text{GeO}_2\text{-}\alpha$). L'étude bibliographique a permis d'identifier les problèmes liés à l'utilisation de poudre $\text{GeO}_2\text{-}\alpha$ dans le corps mère. Le premier problème qui se pose est la très grande différence de solubilité, et de cinétique de solubilisation, avec $\text{SiO}_2\text{-}\alpha$ en milieu

hydrothermal⁵. Ce problème ne représente pas une barrière technologique à la croissance de cristaux, les cristaux obtenus n'auront simplement pas la même stœchiométrie que le corps mère. Le deuxième problème concerne la métastabilité de la phase GeO₂ de type quartz- α , comme nous l'avons vu dans le tableau I.2 la phase stable du dioxyde de germanium dans les conditions thermodynamiques standards est une phase de type rutile⁶. En milieu hydrothermal, au dessus de 180°C, la poudre GeO₂- α employée comme corps mère se transforme donc progressivement en GeO₂ de type rutile dont la solubilité est très faible.

Pour limiter ces problèmes, nous avons procédé à la synthèse d'un corps mère mixte à partir des précurseurs SiO₂ et GeO₂. La synthèse repose sur un mélange des poudres dans les proportions désirées, de $x = 0,1$ à $x = 0,8$, suivi d'un traitement thermique adapté pour obtenir la phase souhaitée. Compte tenu de la température de fusion élevée de SiO₂ (1983K) nous avons eu recours à l'emploi d'un creuset en platine et d'un four Nabertherm de type HT04/17 équipé d'un régulateur Eurotherm programmable série 902. Ce four peut atteindre 2023 K grâce à des résistances apparentes Super Kanthal (MoSi₂) Figure II.8 (gauche). Un deuxième four à sole élévatrice de la société AMETHYS Technologie a été utilisé pour des synthèses à plus basse température (1723 K) figure II.8 (droite).



Figure II.8. (gauche) Four Nabertherm (droite) Four à sole élévatrice AMETHYS Technologie

⁵ Balitsky V.S., Balitsky D.V., Nekrasov A.N. and Balitskaya L.V., *J. Crystal Growth*, 275 (2005) p.e807-e811

⁶ Balitsky D.V., Balitsky V.S., Pushcharovsky D.Yu., Bondarenko G.V., Kosenko A.V., *J. Crystal Growth*, 180 (1997) p.212-219

Les différents traitements thermiques seront présentés dans le chapitre III. Suite au traitement thermique, le matériau obtenu est ensuite broyé avant d'être utilisé comme corps mère pour les cristallogénèses. Le germanium et le silicium se trouvant au sein d'une même matrice, les problèmes de différence de cinétique de solubilisation et de transformation de phase de GeO_2 devraient être évités.

II.2. Méthodes de caractérisation.

II.2.1. Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X est une technique usuelle de caractérisation de la matière. Elle permet de déterminer les paramètres de maille d'un cristal avec une grande précision ainsi que les positions atomiques.

Les rayons X sont des ondes électromagnétiques qui interagissent avec le nuage électronique des atomes. Chaque atome devient le centre d'une onde diffusée qui va interférer avec les ondes réémises par les atomes voisins. Dans le cas des matériaux cristallins, l'arrangement périodique des atomes est à l'origine d'interférences constructives et destructives entre les différentes ondes diffusées par les atomes. Les directions de l'espace dans laquelle l'intensité est maximale correspondent aux pics de Bragg.

Les périodicités du cristal impliquent que l'amplitude des ondes réémises est non nulle uniquement pour certaines directions.

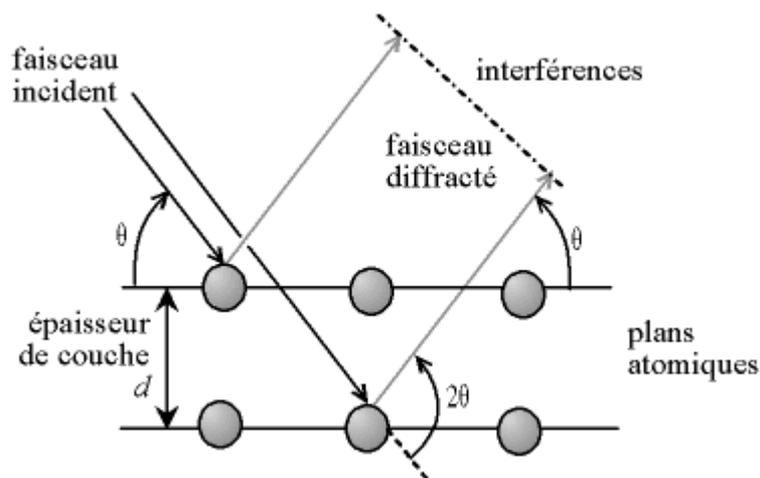


Figure II.9. Représentation schématique de la loi de Bragg

La loi de Bragg donne la relation entre les distances inter-réticulaires d_{hkl} et l'angle θ :

$$2d_{hkl} \sin(\theta) = \lambda$$

h, k, l sont les indices des plans qui diffractent et λ la longueur d'onde de l'onde incidente.

Le facteur de structure:

Le facteur de structure, noté $F(hkl)$, est défini par la sommation des intensités diffusées uniquement par les atomes d'une maille. Il dépend à la fois du facteur de diffusion des rayons X des atomes f_j , d'un terme de phase α_j qui est fonction de la position des atomes (coordonnées atomiques x_j, y_j, z_j), et du facteur de Debye-Waller DW_j :

$$F(hkl) = \sum_j^{maille} f_j \exp i\alpha_j \cdot DW_j \quad F(hkl) = \sum_j^{maille} f_j \exp\{2i\pi(h \cdot x_j + k \cdot y_j + l \cdot z_j)\} \cdot DW_j$$

Le facteur de Debye-Waller sert à corriger le terme de phase car ce dernier ne prend pas en compte le fait que les atomes vibrent autour de leur position moyenne et qu'ils n'occupent pas forcément les positions définies par la structure du cristal. Ce facteur englobe donc les contributions du désordre statique et de l'agitation thermique:

$$DW_j = \exp\left(-B_j \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}\right)$$

où B_j est le facteur de déplacement isotrope de l'atome j (facteur d'agitation thermique).

II.2.1.a. Diffraction sur poudre

La détermination structurale à température ambiante a été réalisée sur un diffractomètre PanAnalytical X'pert Pro II en configuration Bragg-Brentano ($K_{\alpha 1-\alpha 2}$) dont la longueur d'onde des rayons X correspond à la raie $K\alpha$ du Cuivre ($K_{\alpha 1} = 1,5406 \text{ \AA}$ et $K_{\alpha 2} = 1,54443 \text{ \AA}$). Cet appareil est doté en amont de l'échantillon d'un filtre en Nickel, de fentes de Soller de 0,02 radian d'ouverture, de fentes de divergence et d'anti-diffusion d'ouvertures respectives de $1/8^\circ$ et de $1/4^\circ$ délimitant la zone d'échantillon irradié. En aval de l'échantillon se trouvent des fentes de Soller de 0,02 radians d'ouverture et un détecteur bidimensionnel X'celerator.

Les mesures à haute température ont été réalisées sur un diffractomètre PanAnalytical X'pert Pro I équipé d'un four Anton Paar HTK 1200 (figure II.10).

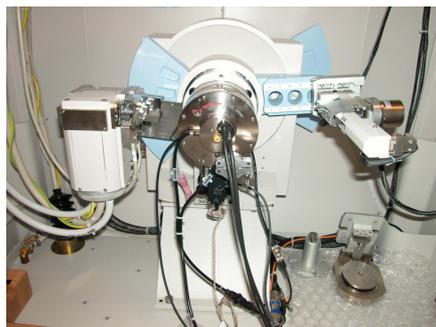


Figure II.10: Four Anton Paar HTK 1200 monté sur un PanAnalytical X'pert Pro I

Ce diffractomètre présente les mêmes caractéristiques que le PanAnalytical X'pert Pro II. La poudre est disposée sur un porte échantillon tournant en céramique. La collecte des données a été réalisée sur deux gammes d'angles 19° - 80° et 80° - 124° avec un temps de comptage de 80 s pour la première gamme d'angle et 150s pour la seconde afin d'optimiser le rapport signal sur bruit aux grands angles.

Les données structurales ont été affinées par la méthode de Rietveld⁷ des diffractogrammes à l'aide de la suite de logiciel Fullprof⁸.

La méthode de Rietveld: cette méthode permet d'ajuster un diagramme de diffraction par un modèle structural de base considérant le diagramme expérimental dans son intégralité et pas seulement les pics de Bragg. L'optimisation du modèle prend en compte simultanément l'ensemble de tous les facteurs affectant la mesure du diagramme soit la structure cristalline, les effets de l'optique de diffraction, les facteurs instrumentaux ainsi que les caractéristiques de l'échantillon.

L'affinement d'une structure consiste à minimiser la valeur résiduelle

$$S_y = \sum_i w_i (y_i - y_{ci})^2 \quad (1)$$

où $w_i = 1 / y_i$

et y_i = intensité observée au point i , y_{ci} = intensité calculée pour le point i

la somme est effectuée sur l'ensemble de toutes les mesures i

Un diffractogramme sur poudre peut être considéré comme un ensemble de profils d'intensités individuelles, chacune d'elles avec son maximum, sa position, sa largeur, sa forme, sa surface qui est proportionnelle à l'intensité de Bragg I_K où K représente les indices de Miller h, k, l . I_K

⁷ H.M. Rietveld, *J.Appl. Crystallogr.* 2, 65-71 (1969)

⁸ J. Rodriguez-Carvajal, *J. Commission on Powder Diffraction (IUCr) Newsletter*, 26 12-19 (2001).

est proportionnel au carré du module du facteur de structure $|F_K|^2$. En général plusieurs pics de Bragg contribuent à la mesure de l'intensité y_i observée à un point arbitraire i du diagramme. Les intensités y_{ci} calculées se composent des contributions des valeurs de $|F_K|^2$ du modèle de structure et s'obtiennent par la sommation des contributions des réflexions voisines (à l'intérieur d'un domaine à spécifier) auquel s'ajoute la contribution du bruit de fond:

$$y_{ci} = s \sum_K L_K |F_K|^2 \phi(2\theta_i - 2\theta_k) P_K A + y_{bi} \quad (2)$$

s facteur d'échelle

K représente les indices de Miller h, k et l de la réflexion de Bragg

L_K comprend les facteurs de Lorentz, polarisation et de multiplicité

ϕ est une fonction de profil

P_K exprime l'orientation préférentielle

A facteur d'absorption

F_K facteur de structure pour la réflexion de Bragg K

y_{bi} représente le bruit de fond au point i

Le facteur d'absorption dépend de la géométrie de l'instrument, il est constant lorsque le vecteur de diffraction reste normal au plan de l'échantillon.

La minimisation de l'expression (1) en utilisant l'expression (2) se fait par la méthode des moindres carrés.

Différents critères d'ajustement sont utilisés pour la méthode Rietveld, ils indiquent si l'affinement se fait de manière satisfaisante et quand l'affinement peut-être considéré comme terminé.

R-facteur de structure:
$$R_F = \frac{\sum |(I_K('obs'))^{1/2} - (I_K(calc))^{1/2}|}{\sum (I_K('obs'))^{1/2}}$$

R-Bragg:
$$R_B = \frac{\sum |I_K('obs') - I_K(calc)|}{\sum (I_K('obs'))}$$

R-profil:
$$R_p = \frac{\sum |y_i(obs) - y_i(calc)|}{\sum y_i(obs)}$$

R-profil pondéré:
$$R_{wp} = \left\{ \frac{\sum w_i (y_i(obs) - y_i(calc))^2}{\sum w_i (y_i(obs))^2} \right\}$$

GoF (Goodness of fit):
$$S = R_{wp}/R_e = [S_y / (N - P)]^{1/2} \quad S^2 = \chi^2$$

$$R_e = [(N - P) / \sum w_i y_{0i}]^{1/2} + C$$

Dans les expressions R_F et R_B 'obs' indiquent que l'intensité I n'est qu'indirectement observée. C'est par la décomposition du pic composé de plusieurs contributions qu'elle est obtenue.

N et P représentent le nombre d'observations et le nombre de paramètres affinés.

La valeur de R_{wp} est la plus significative puisqu'elle contient au numérateur le résidu qui est minimalisé.

II.2.1.b. Diffraction des rayons X sur monocristal

II.2.1.b.1. Enregistrement des données

Les études structurales sur monocristaux ont été menées en utilisant un diffractomètre à quatre cercles Oxford Diffraction Xcalibur I équipé d'un détecteur 2D CCD (*figure II.11*) et d'un monochromateur en graphite. Le rayonnement X est assuré par la raie $K-\alpha$ du Molybdène de longueur d'onde $0,7107 \text{ \AA}$.

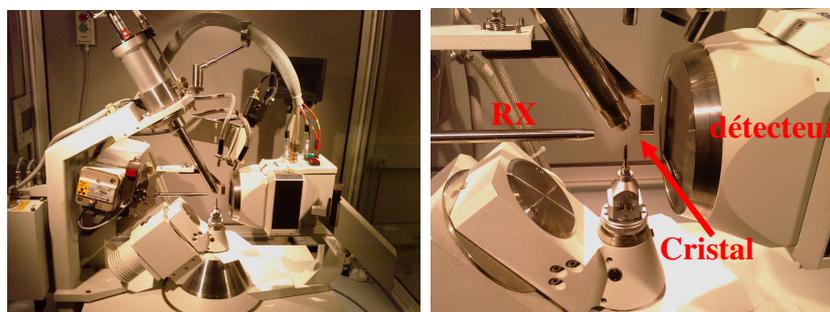


Figure II.11. Diffractomètre Oxford diffraction XCalibur I

Des éclats de monocristaux présentant des faces assez régulières et de dimensions $100*100*50 \mu\text{m}$ ont été sélectionnés sous binoculaire et collé sur un capillaire en silice (*figure II.12*).



Figure II.12. Montage d'un éclat de monocristal sur un capillaire de silice. Les faces du cristal sont délimitées par un trait continu.

Les données ont été collectées avec le programme CrysAlis CCD⁹ à température ambiante (25°C).

II.2.1.b.2. Traitement des données.

Les paramètres de maille ont été affinés en partant d'un modèle triclinique. Les données ont ensuite été réduites dans le groupe d'espace $-3m1$ afin de moyenniser les acquisitions et les intensités des tâches de diffraction ont été intégrées. L'absorption a été corrigée par une méthode d'intégration numérique après indexation des faces et définition de la stoechiométrie du cristal. Ces étapes ont été réalisées à l'aide du programme CrysAlis Red¹⁰.

Les paramètres structuraux ont été affinés avec le logiciel ShelX¹¹ en partant du modèle structural du quartz- α $P3_121$ ou $P3_221$ en fonction du cristal étudié. L'acceptabilité du modèle a été jugée à partir des facteurs d'accord R et R_w qui permettent de suivre le progrès de l'affinement des données et du "Goodness of fit" (GoF) qui évalue l'accord entre le modèle choisi et la structure réelle.

⁹ CrysAlis CCD, Oxford Diffraction Ltd., Version 1.171.33.31 (release 08-01-2009 CrysAlis171 .NET)

¹⁰ CrysAlis Red, Oxford Diffraction Ltd., Version 1.171.33.31 (release 08-01-2009 CrysAlis171 .NET)

¹¹ G.M. Sheldrick, *Acta Cryst.* A64, 112-122 (2008)

Définition des facteurs d'accords:

$$R = \frac{\sum |Fo^2 - \sigma Fc^2|}{\sum |Fo^2|}$$

$$R_w = \sqrt{\frac{\sum w(Fo - \sigma Fc^2)}{\sum w|Fo^2|}}$$

$$GoF = \frac{\sum w(Fo^2 - Fc^2)}{(N_{obs} - N_{var})}$$

II.2.2. Spectroscopie Raman

II.2.2.a. Principe de la spectroscopie Raman

La spectroscopie vibrationnelle Raman est une technique optique non destructive de diffusion de la lumière basée sur l'effet Raman. L'effet Raman résulte de l'interaction d'un photon incident sur une molécule avec le dipôle électrique de cette dernière. La majorité des photons incidents est diffusée de façon élastique à la même fréquence que l'onde excitatrice, on parle alors de diffusion "Rayleigh". Cependant, une infime partie du rayonnement (environ 1 photon sur 10^7 photons incidents) est diffusé inélastiquement avec soit une perte, soit un gain d'énergie correspondant respectivement aux diffusions Raman Stokes et Anti-Stokes.

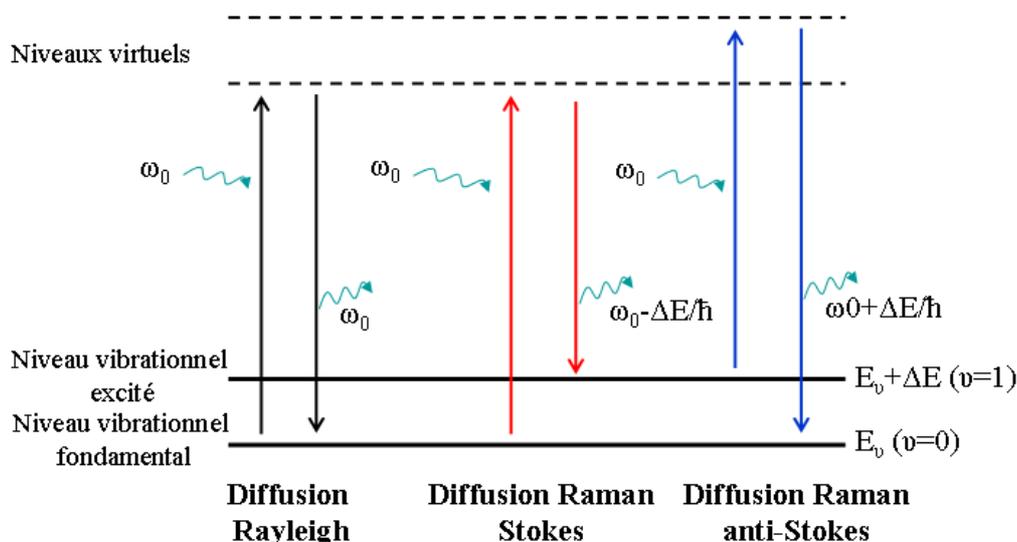


Figure II.13. Schéma de principe des processus de diffusion Rayleigh, Raman Stokes et Anti-Stokes

En mécanique quantique, la diffusion est décrite comme l'excitation d'un état virtuel, plus bas en énergie qu'une transition électronique réelle, et sa désexcitation vers un état vibrationnel réel de l'état fondamental. Le déplacement Raman (en cm^{-1}) se calcule en faisant la différence entre l'énergie des photons incidents et l'énergie des photons diffusés:

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda_{\text{incident}}} - \frac{1}{\lambda_{\text{diffusé}}}$$

Modèle ondulatoire de l'émission Rayleigh et Raman

Nous allons considérer une onde monochromatique de fréquence ω_0 incidente sur une molécule diatomique possédant un seul mode de vibration.

Le champ électrique de cette onde s'écrit sous la forme:

$$\vec{E} = \vec{E}_0 \cdot \cos(\omega_0 t)$$

\vec{E}_0 est l'amplitude de l'onde. L'interaction entre le champ électrique et le nuage électronique de la molécule va créer un moment dipolaire induit μ défini par:

$$\vec{\mu} = \alpha \cdot \vec{E}$$

α est la polarisabilité de la molécule. Pour que la molécule puisse donner lieu à un effet Raman, la polarisabilité de la molécule doit être de la forme:

$$\alpha = \alpha_0 + (r - r_{eq}) \left(\frac{\partial \alpha}{\partial r} \right)$$

α_0 est la polarisabilité de la molécule à la distance internucléaire d'équilibre r_{eq} et r la distance internucléaire à tout instant. Or $r - r_{eq} = r_m \cdot \cos(\omega t)$ où r_m est la séparation nucléaire maximale par rapport à la position d'équilibre et ω la fréquence de vibration de la molécule.

En substituant les deux dernières relations dans l'expression du moment dipolaire et en appliquant la formule de trigonométrie $\cos x \cdot \cos y = 1/2 (\cos(x+y) + \cos(x-y))$ on obtient:

$$\mu = \alpha_0 \cdot E_0 \cos(\omega_0 t) + \frac{E_0}{2} r_m \left(\frac{\partial \alpha}{\partial r} \right) \cos[(\omega_0 - \omega)t] + \frac{E_0}{2} r_m \left(\frac{\partial \alpha}{\partial r} \right) \cos[(\omega_0 + \omega)t]$$

Le premier terme de cette équation représente la diffusion Rayleigh alors que les deux derniers représentent respectivement la diffusion Raman Stokes et anti-Stokes.

La diffusion Raman ne sera active que si $\frac{\partial \alpha}{\partial r} \neq 0$.

Apport de la spectroscopie Raman pour l'étude de la matière condensée

Les spectres Raman sont représentatifs des propriétés de symétrie des structures cristallines étudiées. La présence de raies étant gouvernée par la symétrie, il est possible de déterminer théoriquement le nombre et la nature des raies grâce à la théorie des groupes (cf section chapitre V). Ainsi, la spectroscopie Raman est un puissant outil pour déterminer le diagramme de phases d'un matériau, notamment à haute température^{12,13}. La disparition et l'apparition de raies permettent de repérer les transitions de phase, le décalage en nombre d'onde des raies renseigne quant à lui sur l'anharmonicité des liaisons. La diffusion Raman est également une puissante sonde de la structure "locale" (la longueur de cohérence est d'environ 10 mailles) et de la nature du polyèdre de coordination dans les solides, les positions des pics dépendant de la force de liaison. L'étude des largeurs de raies donne des informations sur le désordre dans le réseau cristallin.

II.2.2.b. Dispositif expérimental

Le plateau technique de l'ICGM a fait l'acquisition récemment (Mars 2008) d'un spectromètre Raman LabRam Aramis de chez Horiba Jobin-Yvon. Ce spectromètre compact, incorpore trois lasers de différentes longueurs d'ondes (473nm, 633 nm, 785 nm), quatre réseaux de diffraction (600, 1200, 1800 et 2400 traits/mm), un microscope confocal Olympus avec commutation automatique Raman/Infrarouge, une platine motorisée XYZ qui, alliée à l'autofocus, permet de cartographier un échantillon avec précision. Le faisceau rétrodiffusé, filtré par un filtre "edge", est détecté par une caméra CCD refroidie par un module thermoélectrique Peltier.

¹² C.V. Raman and T.M. Nedungadi, , *Nature*, 145-147 (1940)

¹³ J.F Scott, *Rev. Mod. Phys.* **46**, 83 (1974)

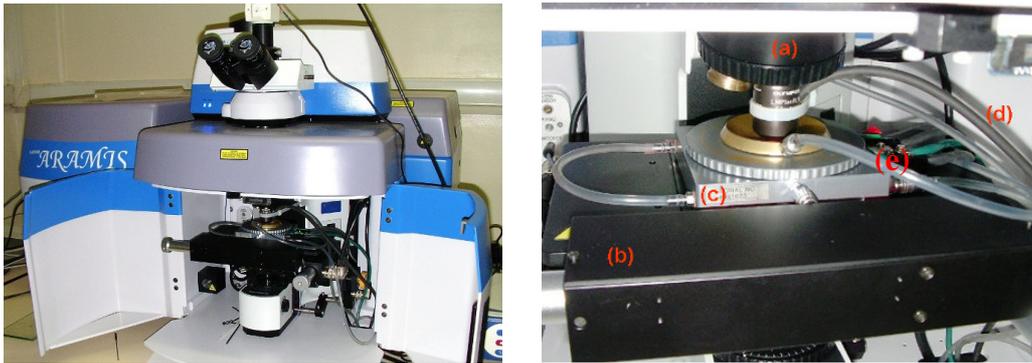


Figure II.14: (1) Spectromètre Raman LabRaman Aramis du plateau technique de l'ICGM, (2) Intégration de la platine chauffante: (a) Objectif Olympus X50, (b) platine motorisée XYZ, (c) platine chauffante Linkam, (d) système de refroidissement par air de l'objectif, (e) système de refroidissement par eau de la platine.

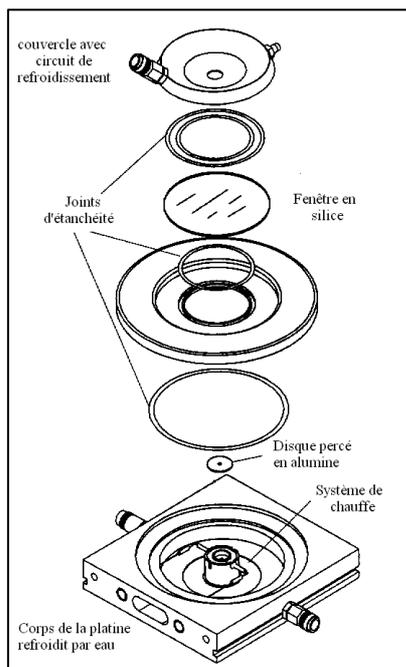


Figure II.15: Schéma des éléments constitutifs de platine chauffante Linkam TS 1500

La modularité du spectromètre permet d'adapter une platine chauffante (Fig II.9 (2)) sous le microscope afin d'étudier le comportement des matériaux à haute température. La platine utilisée est une Linkam TS 1500 pouvant atteindre 1773 K (Fig II.10). Elle est constituée d'un creuset en alumine chauffé par des résistances Rh/Pt. Pour réduire les problèmes de convection de chaleur et de rayonnement du corps noir, le creuset est fermé par un disque en alumine percé pour laisser passer le faisceau laser. Dans cette configuration le gradient de température à l'intérieur du creuset est limité. Il est cependant nécessaire de placer

l'échantillon au plus près du thermocouple de régulation afin de connaître la température le plus précisément possible. L'ensemble du système de chauffe est confiné au sein d'une platine parcourue par un circuit de refroidissement par eau. Un couvercle comportant une fenêtre (passage du faisceau laser) en silice referme la platine de façon hermétique.

Le microscope est équipé d'un objectif X50 longue focale, cependant comme on peut le constater sur le cliché de la figure II.15 la distance séparant l'objectif et le couvercle de la platine est faible. Le dégagement de chaleur à l'extérieur de la platine devenant conséquent lorsque la température interne de celle-ci avoisine les 1000°C, il a fallu mettre en place un système de flux d'air pour évacuer la chaleur pour ne pas risquer d'endommager l'objectif (figure II.16).

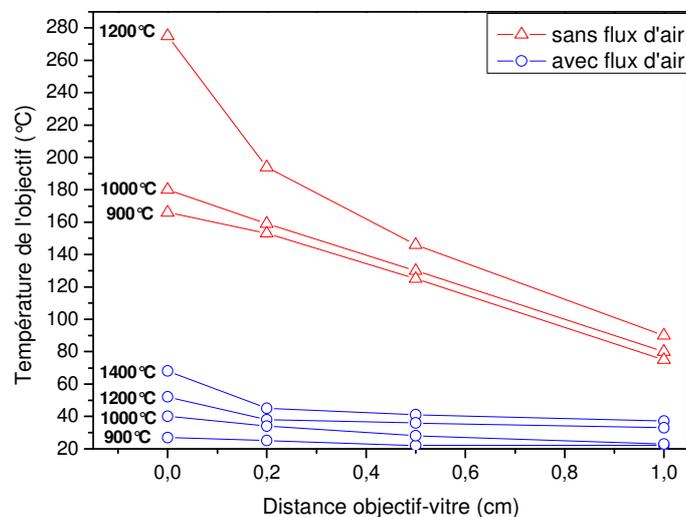


Figure II.16. Mesures de la température de l'objectif X50 à différentes températures de consigne de la platine, avec et sans flux d'air, en fonction de la distance objectif-platine

Le flux d'air permet de diminuer d'un facteur quatre la température de avec un distance de travail objectif-platine moyenne de 0,5 cm. Ce dispositif rend possible des acquisitions à très haute température.

II.2.3. Microsonde électronique

EPMA pour Electron Probe Micro Analysis est également connu sous le nom de microsonde de Castaing. C'est une technique d'analyse in situ non destructive permettant de détecter tous les éléments à partir du Béryllium dans un volume de l'ordre du micromètre cube avec une sensibilité d'environ 100ppm.



Figure II.17: Microsonde Cameca SX100

Principe

La microsonde électronique analyse l'émission X produite par l'interaction entre des électrons incidents et les éléments constituant le matériau à analyser. D'autres produits de cette interaction peuvent être également exploités dans le même appareil.

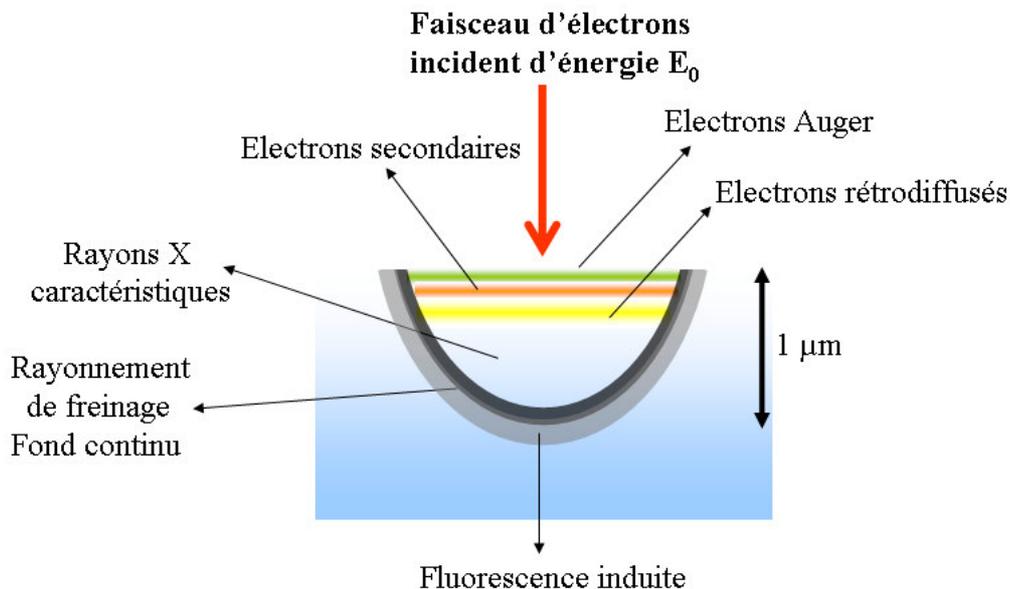


Figure II.18: Interactions des électrons avec la matière

L'émission X issue du matériau est analysée dans le cas de l'EPMA CAMECA SX100 par cinq spectromètres à dispersion de longueur d'onde (WDS : Wave length Dispersion Spectrometer). Ce type de spectromètre est constitué d'un cristal monochromateur, d'un compteur proportionnel à flux gazeux et d'une chaîne de comptage. Pour une longueur d'onde donnée, la source de rayons X (un point d'analyse à la surface de l'échantillon), le cristal monochromateur et le compteur sont situés en trois points sur le cercle de focalisation ou cercle de Rowland.

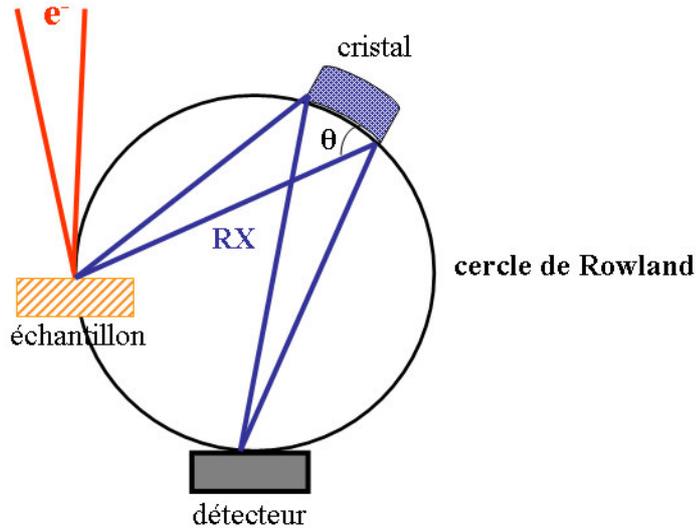


Figure II.19: Disposition des éléments sur le cercle de Rowland

Dans ces conditions idéales il y a interférence constructive dans le réseau cristallin pour le rayonnement X atteignant le cristal en position de Bragg. Il peut dans ce cas être diffracté vers le détecteur.

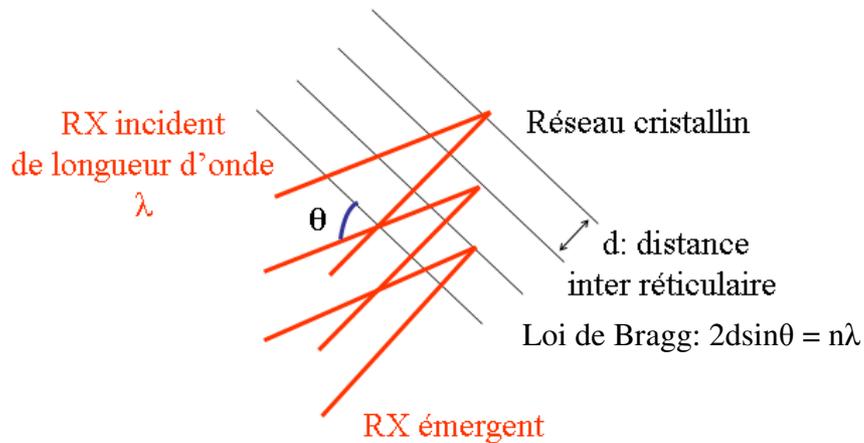


Figure II.20: Conditions de diffraction sur le cristal

Il est nécessaire de recourir à plusieurs cristaux : chacun ayant en effet une distance inter réticulaire adaptée à une gamme de longueurs d'onde caractéristiques d'un nombre limité d'éléments. Dans le cas particulier de l'EPMA CAMECA SX100, le recours à plusieurs spectromètres, chacun étant équipé de jusqu'à trois cristaux, permet de collecter et mesurer les rayonnements X de plusieurs éléments à la fois.

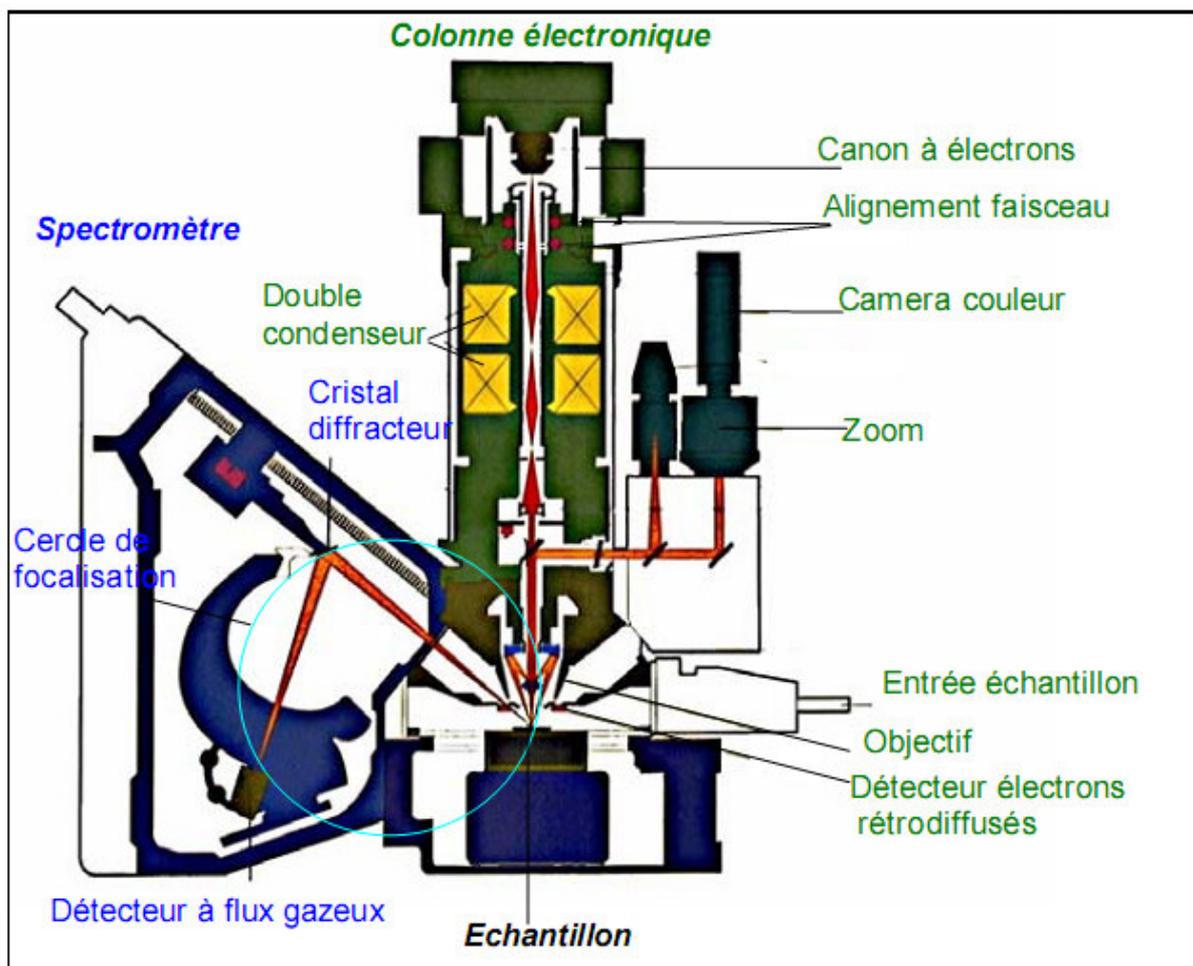


Figure II.21: Schéma d'un spectromètre WDS

La conduite de l'analyse X consiste au positionnement des 5 spectromètres sur les longueurs d'onde caractéristiques de 5 éléments et à faire une mesure sur les pics RX émergents. On accompagne cette mesure par celle du fond continu (rayonnement de freinage ou brehmsstrahlung) de part et d'autre de chaque pic. Par soustraction de ce fond on obtient une intensité qui servira au calcul de concentration par comparaison à l'intensité obtenue dans les mêmes conditions sur un étalon¹⁴.

Les étalons utilisés pour les éléments silicium et germanium sont respectivement la wollastonite (CaSiO_3) et le germanium métallique. Une tension d'accélération de 20 KeV, un faisceau focalisé de 10 nA et un temps de comptage de 60 secondes ont été utilisés pour l'analyse.

¹⁴ C. Merlet, Mikrochim. Acta 114/115, 363 (1994)

II.2.4.Spectroscopie d'absorption des rayons X

II.2.4.a. Principe général de l'absorption des rayons X

La spectroscopie d'absorption des rayons X est, au même titre que la diffraction des rayons X ou des neutrons, une technique de caractérisation très puissante pour l'étude des propriétés physico-chimiques des matériaux. Cette technique a connu un développement important ces trente dernières années grâce à la possibilité d'utiliser des sources intenses de photons multi longueurs d'ondes telles que les sources de rayonnement synchrotron. La spectroscopie d'absorption des rayons X permet d'étudier sélectivement l'environnement local d'un type d'atome absorbeur c'est-à-dire le nombre de coordination, la nature chimique des voisins, la longueur des liaisons, le degré d'oxydation et le désordre. Ces spécificités en font la technique la plus adaptée à l'étude de solutions complexes faiblement concentrées. En illuminant le système par un rayonnement X d'énergie convenablement choisie (en fonction de l'élément chimique que l'on désire étudier), un électron issu d'un niveau profond (K,L,M...) d'une espèce atomique donnée est excité. Le photoélectron ainsi libéré, en diffusant dans les potentiels des atomes voisins, donne lieu à un phénomène d'interférence quantique. De cette figure d'interférence, visible dans les spectres d'absorption, il est alors possible de remonter aux distances et distributions moyennes de voisins de l'espèce absorbante.

L'information obtenue est donc sélective (le choix de l'énergie du rayonnement incident conditionne le choix de l'espèce atomique absorbante). De plus, la faible sensibilité de la technique à l'ordre à longue distance (libre parcours moyen des électrons limité et forme des fonctions de diffusion atomique) la rend particulièrement sensible à l'ordre local, et donc efficace à l'analyse des fluides pour lesquels l'ordre à grande distance devient extrêmement limité. Ces spécificités font de la spectroscopie d'absorption X un outil particulièrement adapté à l'étude de notre système.

Formalisme de l'EXAFS

Les fonctions d'onde qui décrivent le photo-électron \vec{k} éjecté, sont diffusées par les atomes voisins avant de revenir vers l'atome central absorbeur. Deux types de diffusions peuvent être considérés, la rétrodiffusion simple pour laquelle les chemins de diffusion sont des allers-retours entre l'atome absorbeur et un voisin (diffusion avec un angle π) et la

diffusion multiple qui prend en compte tous les chemins de diffusion possibles mettant en jeu plus de 2 atomes entre l'atome absorbeur et ses voisins.

Pour un atome absorbeur entouré d'une seule couche de voisins, les oscillations EXAFS s'exprime sous la forme suivante dans le cas de la rétrodiffusion simple :

$$\chi(k) = S_0^2 \cdot \frac{N}{k} \cdot \text{Im} \left\{ \int \rho(r) \cdot \frac{e^{\frac{-2r}{\lambda(k)}}}{r^2} \cdot F(k, \pi) \cdot e^{2i\delta(k)} \cdot e^{2ikr} dr \right\} \quad (\text{eq.1})$$

où k est la norme du vecteur d'onde du photo-électron, N est le nombre d'atomes voisins à la distance r de l'atome central, $F(k, \pi)$ est la fonction complexe de rétrodiffusion et $\rho(r)$ est la densité de probabilité radiale de trouver un voisin à la distance r . $\lambda(k)$ est le libre parcours moyen du photo-électron prenant en compte les effets de diffusion inélastique subie par le photo-électron autour de l'atome absorbeur et $\delta(k)$ est le déphasage produit par l'atome absorbeur. Le facteur de proportionnalité S_0^2 traduit les effets multiélectroniques notamment la relaxation des couches électroniques induite par la présence du trou profond dans l'atome absorbeur excité. $\text{Im}\{\}$ signifie que l'on extrait la partie imaginaire de son argument. Dans le cas d'une distribution des distances interatomiques $\rho(r)$ gaussienne, l'équation 4.1 devient :

$$\chi(k) = S_0^2 \cdot \frac{N}{kr^2} \cdot |F(k, \pi)| \cdot e^{-2k^2\sigma^2} \cdot e^{\frac{-2r}{\lambda}} \cdot \sin(2kr + 2\delta(k) + \phi(k)) \quad (\text{eq.2})$$

où σ^2 est le facteur de Debye-Waller, écart type de la gaussienne. L'équation (4.2) s'applique seulement aux distributions $\rho(r)$ harmoniques (approximation du désordre faible) dont la largeur est assez petite pour négliger l'asymétrie induite par le terme exponentiel $e^{\frac{-2r}{\lambda}}$. Dans le cas contraire, la méthode des cumulants permet de décrire l'asymétrie de $\rho(r)$ à l'aide de plus de 2 moments caractéristiques¹⁵.

Les oscillations EXAFS s'écrivent alors sous la forme :

$$\chi(k) = S_0^2 \cdot \frac{N}{k} \cdot \text{Im} \left\{ \tilde{P}(r, \lambda, k) \cdot F(k, \pi) \cdot e^{2i\delta(k)} \cdot e^{2ikr} \right\} \quad (\text{eq.3})$$

Avec

$$\tilde{P}(R, \lambda, k) = \int \frac{\rho(r)}{r^2} \cdot e^{\frac{-2r}{\lambda(k)}} \cdot e^{i2k(r-R)} dr \quad (\text{eq.4})$$

¹⁵ G. Bunker, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. 207 (1983) 437

et le développement

$$\ln(\tilde{P}(R, \lambda, k)) = \sum \frac{(2ik)^n}{n!} C_n(R) \quad (\text{eq.5})$$

Le développement est généralement limité au 3^{ème} ou 4^{ème} ordre.

Paramètres accessibles en EXAFS :

Les paramètres des oscillations EXAFS peuvent se classer en deux catégories. La première est constituée par les paramètres électroniques $F(k, \pi)$, S_0^2 , $\lambda(k)$ et $\delta(k)$. Ces paramètres sont soit extraits à partir d'une référence dont on connaît parfaitement les paramètres structuraux, soit calculés grâce à des programmes de calcul *ab initio* tel que FEFF¹⁶. La deuxième catégorie représente les paramètres structuraux N , r , σ^2 et éventuellement C_3 et C_4 .

- N est le nombre de voisins présents dans la couche considérée, communément appelé nombre de coordination. Comme tous les paramètres déterminés principalement par l'amplitude des oscillations EXAFS (eq. (4.1)), il souffre d'un haut degré d'incertitude (environ 10%). Il est par ailleurs fortement corrélé aux autres paramètres d'amplitude, par exemple S_0^2 , $F(k, \pi)$, ou les termes liés au facteur de Debye-Waller ou au libre parcours moyen.
- r est la distance entre l'atome absorbeur et la couche considérée. Elle est donnée par la fréquence des oscillations EXAFS, son incertitude est par conséquent très faible, la précision absolue atteint généralement les 0,02 Å.
- σ^2 , C_3 , C_4 : ces paramètres permettent d'exprimer la distribution radiale électronique de la paire atome absorbeur-voisin $\rho(r)$. σ^2 et (C_4) représentent le désordre et décrivent la largeur de la distribution. Le facteur de Debye-Waller total s'écrit comme la somme de deux contributions¹⁷ :

$$\sigma_{\text{total}}^2 = \sigma_{\text{topologie}}^2 + \sigma_{\text{thermique}}^2 (T)$$

Le premier terme est le désordre topologique (i.e structural), et le second terme représente le désordre induit par l'agitation thermique. Le paramètre C_3 correspond à l'asymétrie de la distribution dans le cas où la répartition électronique sur la liaison atome absorbeur-

¹⁶ A. L. Ankudinov, B. Ravel, J. J. Rehr, S. D. Conradson, *Phys. Rev. B* 58 (1998) 7565.

¹⁷ E. Sevillano, *Phys Rev. B* 20 (1979) 4908.

voisin est influencée par l'environnement. Le facteur de Debye-Waller peut-être directement relié à la force de la liaison considérée¹⁸.

Un dernier paramètre représentatif du spectre d'absorption X n'apparaissant pas dans la formule (4.1) est le saut d'absorption noté e_H . Pour un spectre d'absorption acquis en mode transmission, il est mesuré en calculant la différence, par rapport à l'énergie de seuil E_0 , entre une droite extrapolant $\mu(E)$ avant E_0 , et une ligne de base extrapolant $\mu(E)$ après E_0 . Le saut d'absorption est proportionnel à la quantité de particules absorbantes sur le trajet du faisceau.

Cette absorption est liée à celle d'une part du solvant, et d'autre part du soluté. On suppose que l'absorption du solvant varie peu autour du seuil d'absorption, domaine dans lequel est calculé e_H .

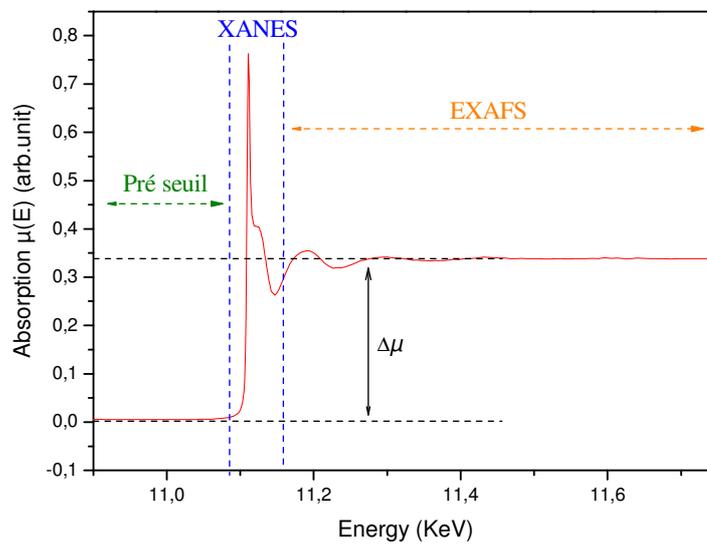


Figure II.22. Spectre d'absorption X en transmission au seuil K de Ge

La loi de Beer-Lambert, qui relie les intensités incidente (I_0) et transmise (I_t) au coefficient d'absorption, μ_t peut s'écrire :

$$\mu_t \cdot x = \ln \frac{I_0}{I_t} \quad (\text{eq.6})$$

avec x l'épaisseur de l'échantillon. On peut écrire :

$$e_H = \ln \left(\frac{I_0}{I_t} \right)_{\text{après}} - \ln \left(\frac{I_0}{I_t} \right)_{\text{avant}} \quad (\text{eq.7})$$

$$e_H = \Delta\mu \cdot x \quad (\text{eq.8})$$

¹⁸ G. Beni, P. M. Platzman, *Phys. Rev. B* 14 (1976) 1514.

$$e_H = \Delta \left(\frac{\mu}{\rho_{\text{élément sondé}}} \right) \rho_{\text{élément sondé}} \cdot x \quad (\text{eq.9})$$

D'où en utilisant ($\rho_{\text{élément sondé}} = \rho_{\text{solvant}} \cdot C_{\text{soluté(molaire)}} \cdot M_{\text{soluté}}$) :

$$e_H = \Delta \left(\frac{\mu}{\rho} \right) \cdot x \cdot M_{\text{soluté}} \cdot C_{\text{soluté,T,P}} \cdot \rho_{\text{solvant,T,P}} \quad (\text{eq.10})$$

avec M la masse molaire de l'espèce dissoute (exprimée en kg.mol^{-1}), C sa concentration (en mol.kg^{-1}), ρ la densité du solvant (en g.cm^{-3}), T la température et P la pression. x est exprimé en cm^{-1} . $\Delta \left(\frac{\mu}{\rho} \right)$ est la différence de la section efficace d'absorption avant et après seuil (en $\text{cm}^2.\text{g}^{-1}$) pour l'élément considéré.

Extraction et traitement du signal EXAFS

Les spectres d'absorption des rayons X ont été traités avec les logiciels *Athéna et Artémis*¹⁹ (fonctionnant avec la librairie d'algorithmes *IFFEFIT*)²⁰

La première étape de l'analyse consiste à extraire la contribution *EXAFS* $\chi(E)$ du spectre d'absorption X avec le logiciel *Athéna*. Le signal *EXAFS* est donné par la fonction d'interférence $\chi(E)$ définie par :

$$\chi(E) = \frac{\mu(E) - \mu_1(E)}{\Delta\mu(E)} \quad \text{avec} \quad \Delta\mu(E) = \mu_1(E) - \mu_0(E) \quad (\text{eq.11})$$

où $\mu(E)$ est le coefficient d'absorption expérimental, $\mu_0(E)$ le coefficient d'absorption au préseuil ou fond continu (dû à l'absorption par les autres constituants de l'élément ou par les autres seuils électroniques de l'élément absorbeur, seuil L du Ge par exemple) et $\mu_1(E)$ le coefficient d'absorption atomique de l'atome absorbeur ou fond atomique (il correspond à l'absorption qu'aurait cet atome en l'absence d'atomes voisins).

¹⁹ B.Ravel and M. Newville, J. Synchrotron Rad. **12**, 537-541 (2005)

²⁰ M. Newville, J. Synchrotron Rad. **8**, 322-324 (2001)

Pour obtenir le signal *EXAFS* χ en fonction de l'énergie, le fond continu $\mu_0(E)$ et le fond atomique $\mu_1(E)$ ont été ajustés avec des fonctions splines cubiques avant d'être soustraits au spectre d'absorption. Puis, le spectre a été normalisé par la valeur du coefficient d'absorption atomique $\mu_1(E_0)$ extrapolée à l'énergie du seuil d'absorption. Les énergies ont ensuite été transformées en vecteur d'onde k – grâce la relation suivante :

$$E - E_0 = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e} \quad (\text{eq.12})$$

où m_e est la masse de l'électron, \hbar la constante de Planck réduite, de manière à obtenir le signal *EXAFS* dans l'espace des vecteurs d'ondes k dans lequel se fera toute l'analyse (cf. eq.4.2). La fonction $\chi(k)$ a été multipliée par k^2 de telle manière que les oscillations soient globalement constantes en amplitude.

Séparation des contributions au signal *EXAFS* par filtrage Fourier :

Le bruit à haute fréquence (k élevé) et la partie du spectre à basse fréquence qui ne correspond pas au signal *EXAFS* ont été filtrés en effectuant une transformée de Fourier (TF) du signal $k^2 \cdot \chi(k)$. Ce dernier a été sélectionné avec une fenêtre d'apodisation de Hann* (vecteurs d'onde k compris entre 2 à 12 \AA^{-1}). Celle-ci a permis de limiter les effets de bord (réduit les lobes secondaires de la transformée) lors du passage de l'espace des vecteurs d'onde k (\AA^{-1}) à celui des distances R (\AA), la transformation de Fourier s'effectuant sur un domaine borné. La fonction de distribution radiale $\text{TF}(k^2 \chi(k))$ obtenue après ce traitement mathématique est constituée de plusieurs composantes correspondant aux différentes sphères de coordination de l'atome absorbeur. La contribution *EXAFS* de la première sphère de coordination (GeO_4) dans l'espace des k a été obtenue par transformée de Fourier inverse (TF^{-1}) du premier pic de la TF.

Ajustement du signal *EXAFS* filtré :

La dernière étape du traitement a consisté à ajuster le signal *EXAFS* filtré (première sphère de coordination GeO_4) avec un modèle théorique, à l'aide du logiciel *Artémis*. En tenant compte des approximations suivantes – rétrodiffusion simple, onde plane à la rétrodiffusion donnant des informations structurales à courte distance, interaction dipolaire électrique, potentiel atomique sphérique (approximation muffin tin), un seul photoélectron.

* La fenêtre de Hann-inventée par Julius von Han- est souvent appelée à tort fenêtre de Hanning par analogie à la fenêtre de Hamming proposée par Richard Hamming

Un modèle tétraédrique a été ajusté pour reproduire la contribution *EXAFS* de la première sphère de coordination GeO_4 ($N_l = 4$ atomes voisins). Le facteur S_0^2 a été fixé à 1, une seule distance ($R_{\text{Ge-O}}$) et un seul facteur de Debye-Waller σ^2 ont été affinés.

II.2.4.b. Dispositif expérimental

La ligne de lumière FAME BM30B de l'ESRF

Les expériences de spectroscopie d'absorption X au seuil K du germanium ont été effectuées à l'ESRF (European Synchrotron Radiation Facility) sur la ligne FAME (French Absorption Spectroscopy Beamline in Material and Environmental science) BM30B (Bending Magnet = aimant de courbure). Le rayonnement synchrotron utilisé sur cette ligne de lumière est un rayonnement très intense produit lorsque des électrons relativistes (de très haute énergie: $E = 6\text{GeV}$), stockés dans la chambre à vide de l'anneau de stockage, sont soumis à l'action du champ magnétique de l'aimant de courbure. Sous l'effet de ce champ magnétique, les électrons, accélérés perpendiculairement à leur déplacement, perdent de leur énergie en émettant des photons dans une direction tangentielle à la trajectoire des électrons.



Figure 23: Vue aérienne de l'ESRF

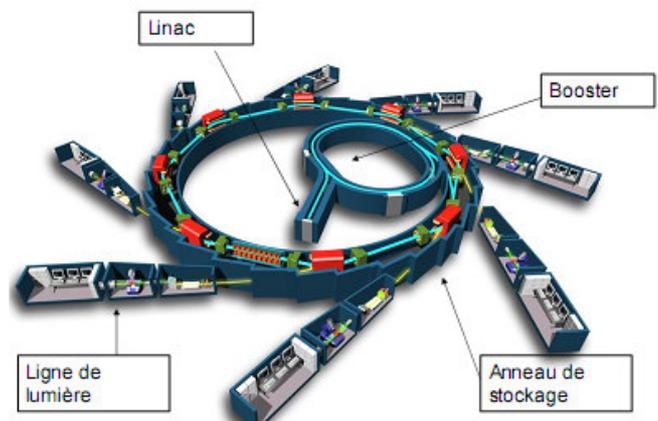


Figure 24: Schématisation de l'ESRF

Pour atteindre l'énergie de 6 GeV, les paquets d'électrons sont accélérés progressivement dans l'accélérateur linéaire (Lineac) puis dans un accélérateur circulaire (booster). Une fois l'énergie atteinte, les électrons sont injectés dans l'anneau de stockage où ils circulent à énergie constante pendant plusieurs heures.

La ligne FAME est caractérisée par un faisceau de rayons X d'une grande stabilité, un flux de photon incident sur l'échantillon élevé (10^{12} photon. s^{-1}) ainsi qu'un excellent taux de

réjection des harmoniques²¹. L'optique comprend deux miroirs monocristallins en silicium recouverts d'une couche de rhodium placés de part et d'autre d'un monochromateur. Le premier miroir, avant le monochromateur, collimate verticalement la divergence du faisceau améliorant la résolution en énergie. Le second concentre toute la divergence verticale sur l'échantillon. Le monochromateur, constitué de deux monocristaux de silicium en réflexion (220), permet de sélectionner l'énergie des photons en fonction de l'angle d'incidence du faisceau de rayons X²². L'acquisition des spectres en énergie est rendue possible grâce à la rotation des cristaux du monochromateur. Le domaine d'énergie accessible varie de 4 à 22 keV, ce domaine pouvant s'étendre jusqu'à 40 keV en retirant les miroirs.

Deux systèmes de détection servent aux mesures de spectroscopie d'absorption X:

- Les mesures en transmission sont faites avant et après la traversée de l'échantillon grâce à deux diodes collectant le faisceau diffusé par l'air sur le trajet optique. Le courant électrique engendré est converti en nombre de coups.
- Les mesures du signal de fluorescence se fait au moyen d'un détecteur solide Canberra combinant 30 éléments en germanium regroupés en 6 cristaux comportant 5 détecteurs chacun sur une surface totale de 50x50 mm². Les mesures de fluorescence nécessitent une grande sélectivité en énergie. Cette sélectivité est assurée par un système électronique caractérisé par un temps de mise en forme. La résolution atteint 300 eV pour un temps de mise en forme de 0.125µs et un taux de comptage de 80 000 coups par seconde et par éléments.

Les caractéristiques de cette ligne en font un outil particulièrement bien adapté à l'étude des milieux fortement dilués en conditions extrêmes.

²¹ Proux O., X. Biquard, E. Lahera, J.-J. Menthonnex, A. Prat, O. Ulrich, Y. Soldo, P. Trévisson, G. Kapoujvan, G. Perroux, P. Taunier, D. Grand, P. Jeantet, M. Deleglise, J.-P. Roux, J.-L. Hazemann, "FAME: A new beamline for X-ray absorption investigations of very-diluted systems of environmental, material and biological interests", *Physica Scripta* **115** (2005) 970-973

²² Proux O., Nassif V., Prat A., Ulrich O., Lahera E., Biquard X., Menthonnex J.-J., Hazemann J.-L., "Feedback system of a liquid nitrogen cooled double-crystal monochromator: design and performances", *J. Synchrotron Radiat.* **13** (2006) 59-68

Schéma de la ligne BM30b:

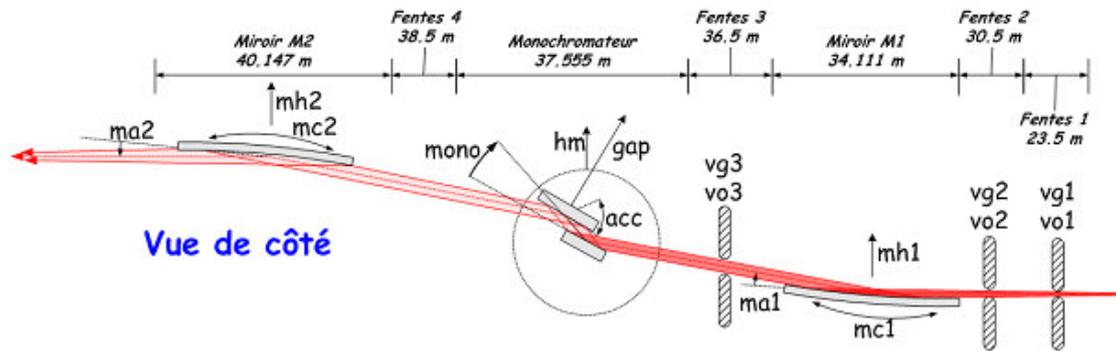
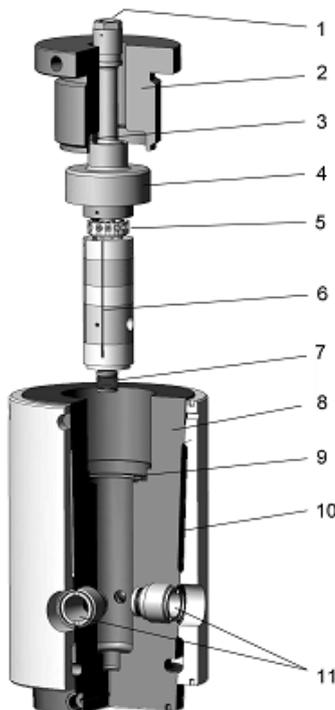


Figure 25: Schéma de la ligne BM30b

Cellule de mesure haute pression haute température:

Les expériences de suivi de dissolution par spectroscopie d'absorption X ont été effectuées *in situ* dans un autoclave développé spécifiquement pour ce type de mesures à l'Institut Néel (Institut Néel, R. Argoud, J-L. Hazemann)²³. Cette cellule opère à la fois en transmission et en fluorescence grâce à des fenêtres en béryllium peu absorbantes. La pressurisation de l'enceinte est assurée par de l'hélium.



1. Raccord HP d'arrivée d'He
2. Ecrou de maintien de la culasse
3. Passage de puissance et des thermocouples, coniques en pyrophyllite
4. Culasse
5. Zone de connexion de thermocouples et de puissance
6. Blocs d'alumine usinable isolants (en 5 éléments)
7. Soufflet pour les montages de type "solution aqueuse"
8. Corps de l'autoclave
9. Portée du joint (principe du joint : O-ring en viton et delta-ring en laiton)
10. Chemise de la circulation d'eau
11. Fenêtres montées

Figure 26: Schéma des éléments constitutifs de l'enceinte:

²³ D. Testemale, R. Argoud, O. Geaymond, J-L. Hazemann., Rev. Sci. Instrum. **76**, 043905-043909 (2005)

Le chauffage est quant à lui assuré par des résistances en molybdène. Ce montage permet de travailler à une pression maximale de 200 MPa et des températures supérieures à 600°C grâce à la chemise de refroidissement qui enveloppe l'enceinte.

L'échantillon et la solution sont placés dans une cellule en carbone vitreux fermée par deux pistons en saphir. L'étanchéité est assurée par des joints en silicone.

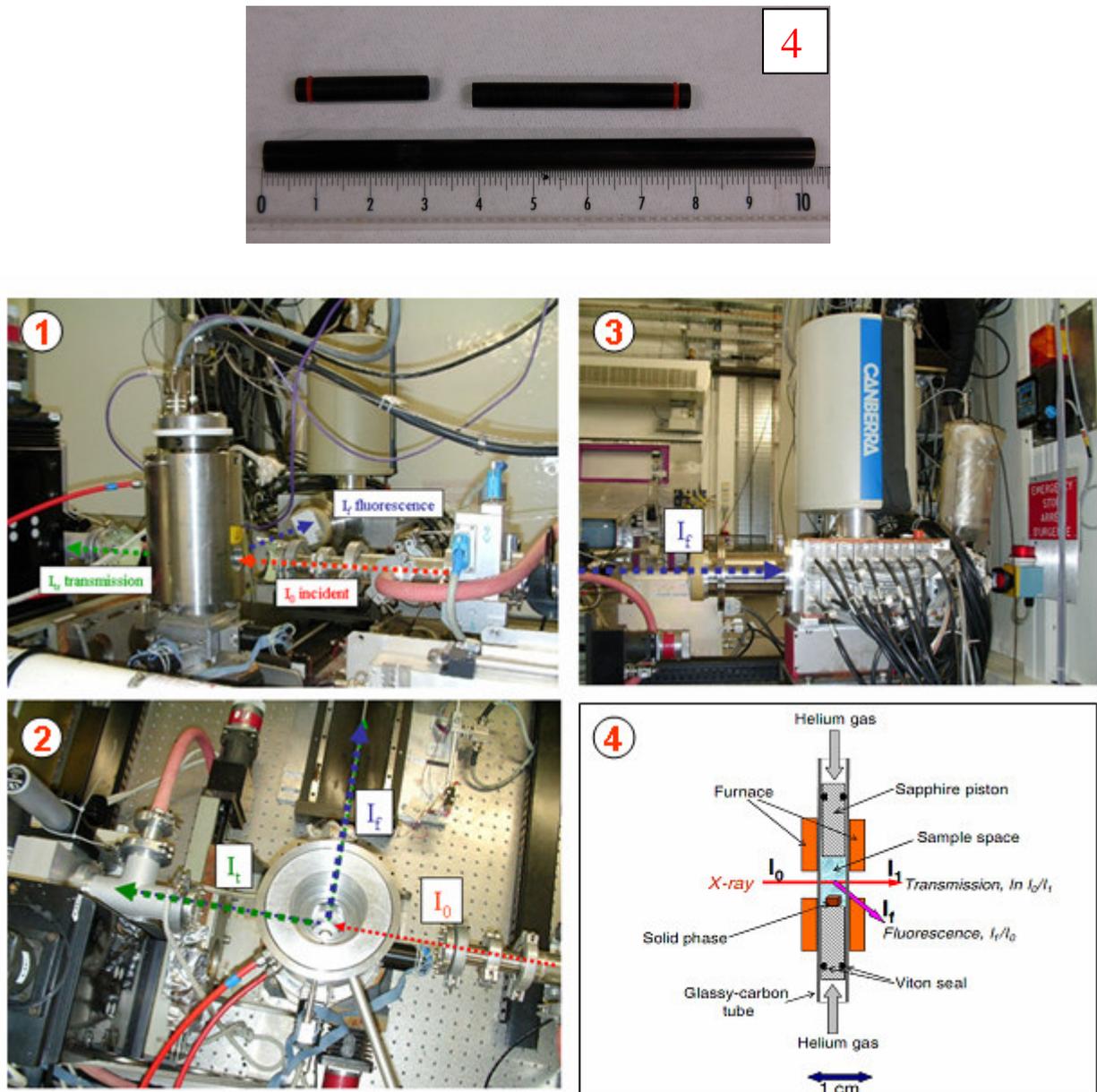


Figure 27: (1) autoclave sur la ligne RX, (2) autoclave vue de dessus, (3) détecteur de fluorescence, (4) schéma de la cellule

L'autoclave doit être parfaitement aligné avec le faisceau de rayons X afin que celui-ci pénètre dans la cellule et puisse ensuite être détecté à la fois en transmission et en fluorescence. L'alignement se fait à l'aide d'une tête goniométrique servant de support à

l'autoclave. Le faisceau traverse uniquement la phase liquide présente dans la cellule, la phase solide se trouvant suffisamment basse par rapport au trajet des rayons X pour ne pas interférer au niveau des mesures.

Pour notre expérience, la taille du faisceau est de 295 μm horizontalement et de 130 μm verticalement.

CHAPITRE III:

Synthèse de poudres et croissance de monocristaux $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{O}_2$

INTRODUCTION:

Ce chapitre présente les différents types de matériaux élaborés et les conditions opératoires employées. La première partie est consacrée à l'obtention du matériau sous forme de poudre tandis que la deuxième partie s'attardera sur les conditions mises en œuvre pour obtenir des monocristaux de compositions mixtes.

Nous ne détaillerons pas l'ensemble des essais de synthèse et de croissance effectués mais seulement ceux permettant d'apporter de nouveaux éléments de compréhension sur l'élaboration des matériaux. De nombreux cycles de cristallogenèses n'ont, effectivement, pu aboutir en raison de problèmes techniques liés à l'utilisation des hautes pressions et hautes températures.

Nous exposerons la mise en place du procédé de croissance. Il ne s'agit pas ici d'optimiser un procédé existant mais de mettre en place une méthode permettant d'aboutir à des monocristaux mixtes de composition $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{O}_2$ de manière reproductible. La mise au point du procédé passe par la définition de l'influence de la nature du solvant et du corps mère sur les paramètres thermodynamiques.

Synthèse des poudres

L'obtention d'un matériau mixte de structure de type quartz- α n'est pas possible par un simple traitement thermique. Il est nécessaire d'avoir recours à une étape de recristallisation en conditions hydrothermales. Compte tenu des différences de solubilité entre SiO_2 et GeO_2 , une première étape de synthèse d'un matériau mixte a été mise en place. Deux méthodes ont été retenues pour cette étape: (i) synthèse d'un composé amorphe par la méthode sol-gel (ii) synthèse d'un composé de type cristobalite ou amorphe par un traitement thermique, le produit de cette synthèse servant à la fois de précurseur pour la recristallisation de la phase de type quartz- α et de corps mère pour les cristallogénèses.

III.1. Synthèse par la méthode Sol-Gel

La technique sol-gel permet par simple polymérisation de précurseurs en solution, d'obtenir un composé amorphe très réactif. La méthode est donc avantageuse car elle n'a pas recours à la fusion des précurseurs qui nécessite dans le cas de SiO_2 l'utilisation d'un four capable de monter à 1700°C pour élaborer des phases de type cristobalite ou vitreuse. Cependant, l'inconvénient majeur est le coût élevé des précurseurs ce qui limite la quantité de produit final à chaque préparation.

La transformation du sol en gel peut s'effectuer de plusieurs manières :

- soit par élévation de la température
- soit par une modification de pH
- soit en faisant varier la composition du milieu par addition de sels.

Un mélange d'alcoolates métalliques $\text{M}(\text{OR})_n$ a été utilisé :

- TEOS (TétraEthyl-OrthoSilicate) : $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$
- TEOG (TétraEthyl-OrthoGermanate) : $\text{Ge}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$

Ces deux précurseurs forment des complexes lors de leur dissolution dans le 2-méthoxyéthanol. Ce solvant organique est choisi pour sa basse température d'ébullition (127°C). L'ajout d'acide nitrique en petite quantité favorise la dissolution des alcoolates et initie la réaction d'hydrolyse de ces derniers. La réaction se déroule alors dans un chauffe ballon placé à reflux, le tout sous courant d'azote. Dès qu'un changement de couleur est observé on procède à l'étape de gélification du sol en le calcinant à 150°C pendant une heure sur une plaque chauffante.

Tableau III.1. Méthodes envisageables pour élaborer un gel mixte $Si_{1-x}Ge_xO_2$.

Méthode	Précurseur Si	Précurseur Ge	Procédés	Ref.
1	TEOS	GeO ₂ amorphe	Solvant: éthylène-glycol +acide nitrique 200°C (3h)+agitation Trait. Thermique: 250°C/24h	Yong et al. ¹
2	Tétra-acetate silicon	GeO ₂ amorphe	Solvant: éthylène-glycol +acide nitrique 200°C (3h)+agitation Trait. Thermique: 250°C/24h	S. Kawasaki et al. ²
3	TEOS	TEOG	Solvant: 2-méthoxyéthanol 80°C (15-20 min) + agitation chauffage à 150°C (1h)	P. Reig ³
4	TMOS TEOS	GeO ₂ (aq) TEOG	Solvant: alcool+ H ₂ O Chauffage à 70°C (plusieurs semaines) puis à 1000°C (24 h)	S. Kawasaki et al. ³
5	DEOS TEOS	TEOG TEOG	Solvant: éthanol +HCl Chauffage à 600°C (1 h) traitement Thermique sous un flux H ₂ /N ₂ à 550°C (2 h)	J. Chengbing et al. ⁴

TEOS: tétraéthylorthosilicate (C₂H₅O)₄Si

TEOG: tétraéthylorthogermanate (C₂H₅O)₄Ge

TMOS: tétraméthoxysilane (CH₃O)₄Si

DEOS: diéthylorthosilicate(C₂H₅O)₂Si

En raison des conditions plus douces et du coût élevé du précurseur TEOG, les voies 1, 2 et 3 ont été retenues.

III.2. Synthèse par traitement thermique

Les précurseurs des synthèses sont des poudres commerciales de SiO₂ sous forme quartz- α provenant de chez Fluka et GeO₂ de pureté 5N également de type quartz fourni par Stanford Materials Corporation. Afin d'éviter les démixtions de phase, le mélange des

¹ Yong Jae Kwon et al, J. of Ceramic Processing Research, Vol 3 N°3

² S. Kawasaki et al, J. of Materials Science Letters, 19 (2000) 11-13

³ P. Reig, Thèse université Bordeaux 1, 12 mai 1995, N° ordre 1226

⁴ Chengbin Jing et al, J. Phys. D : Appl. Phys. 39 (2006) 1174-1180

poudres, effectué dans les proportions stoechiométriques désirées, est homogénéisé pendant 4 à 6h dans un mélangeur rotatif. Le mélange subit ensuite un traitement thermique pour aboutir à un composé mixte massif. Les gels issus des synthèses "sol-gel" ont également été traités thermiquement, ces traitements sont repérés dans le tableau III.2 par la présence du terme (Gel) assigné du numéro de procédé employé au côté de la fraction molaire de germanium.

Tableau III.2. Récapitulatif des traitements thermiques

x_{Ge}	Tmax (°C)	Durée (h)	Tpalier (°C)	Durée (h)	Phases obtenues	Refroidissement
0,1	1685	24	1350	192	Cristobalite	progressif dans le four
0,1	1685	46	1350	96	Cristobalite	"
0,1 (Gel ₁)	1200	3			Cristobalite	"
0,1 (Gel ₂)	950	3			Amorphe	"
0,1 (Gel ₃)	1200	3			C + Q (traces)	
0,2	1685	14	-	-	Amorphe	"
0,2	1685	24	1350	192	Cristobalite	"
0,2	1685	24	1350	96	Amorphe+C	Trempe
0,25	1685	24	1350	240	Amorphe	progressif
0,3	1685	14	-	-	Amorphe	"
0,3	1685	24	1400	96	Amorphe	"
0,3	1685	24	1350	168	Amorphe	"
0,4	1685	5	900	48	Amorphe	"
0,5	1685	10	1200	6h	Amorphe	"
0,5	1685	1	1050	12	A+C+Q	"
0,6	1450	6	1000	64	Amorphe	Trempe à 500°C
0,7	1450	20	1000	86	Amorphe	progressif
0,8	1685	10	1050	120	Amorphe	Trempe à 1050°C

Le tableau III.2 montre qu'avec les traitements thermiques utilisés la phase métastable de type cristobalite est obtenue préférentiellement pour les matériaux contenant moins de 20% atomique de germanium.

Les transformations de phase de la silice sont de types énantiotropes, c'est-à-dire instantanés et réversibles, lorsqu'il s'agit du passage d'une variété α à une variété β car la dépense d'énergie associée à la modification de structure est relativement faible. Les modifications structurales correspondent dans tous les cas à une rotation plus ou moins importante des tétraèdres SiO_4 autour d'axes ou de plans de symétrie. Les transformations d'espèces à espèce sont quant à elle beaucoup plus énergétiques avec des réarrangements structuraux importants. Ces transformations sont monotropes, elles ne peuvent avoir lieu que dans le sens des formes stables à basse température vers les formes stables à haute température. En effet, au refroidissement, la transformation vers les phases stables à basse température requiert la rupture et la formation de liaisons covalentes Si-O. Ainsi, la phase cristobalite- β stable à haute température se transforme-t-elle en une phase cristobalite- α métastable à température ambiante.

Le chemin réactionnel peut être schématisé de la façon suivante:

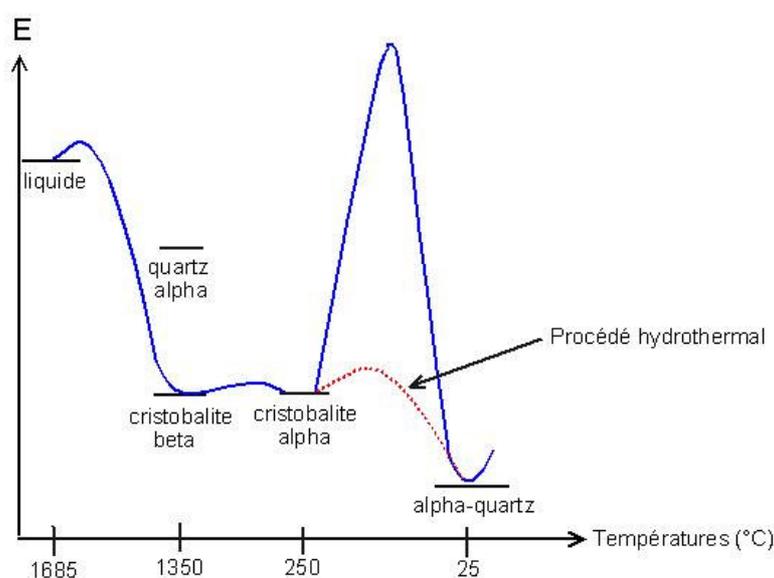


Figure III.1. Schématisation du chemin réactionnel

Les transitions de phases se produisent vers les espèces d'énergie libre minimale, ainsi à 1350°C le liquide cristallise en cristobalite β , dont l'énergie libre est plus basse que celle du quartz. En diminuant la température, la variété α de la cristobalite est obtenue et non la phase quartz- α qui nécessite des modifications structurales trop importantes et donc un apport d'énergie trop important. Le procédé hydrothermal, en facilitant la rupture de liaisons et la réorganisation structurale, permet de franchir cette barrière énergétique et d'obtenir la phase quartz- α stable (voir section I.3 suivante).

L'ajout de germanium va influencer le réarrangement structural à partir du liquide fondu. En effet, le germanium modifie la viscosité du liquide^{5,6} en fusion et donc la température de transition vitreuse. Les conditions de croissance des cristallites se trouvent modifiées et nous obtenons un solide amorphe avec les traitements thermiques utilisés.

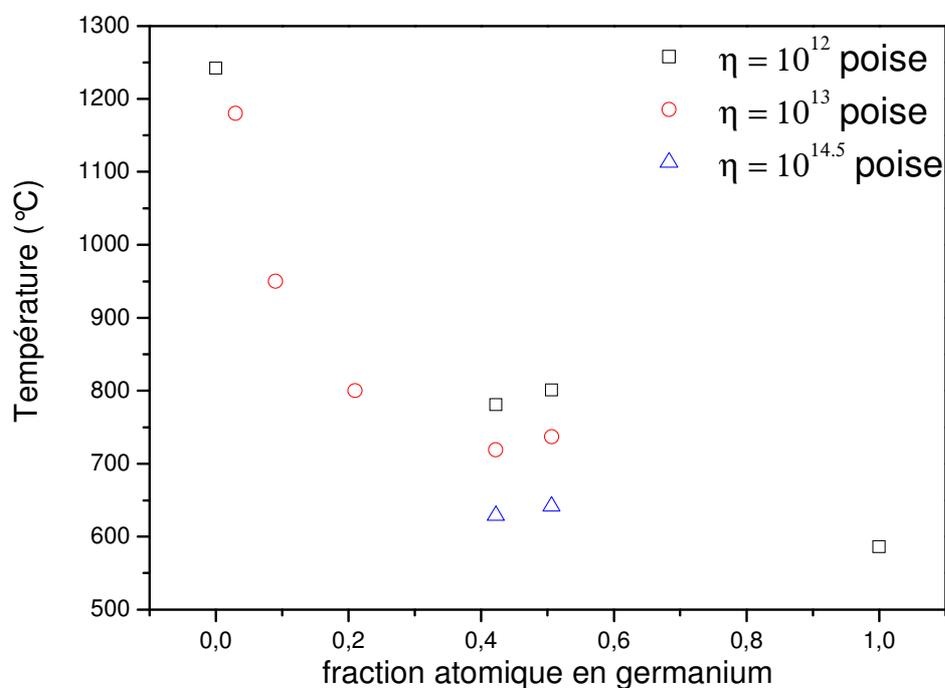


Figure III.2. Evolution de la viscosité en fonction de la température et de la fraction molaire de germanium

La viscosité ne varie pas de façon linéaire avec la fraction molaire de germanium, les données expérimentales montre une discontinuité lorsque la composition approche une fraction atomique de 0,5. Pour obtenir une phase cristallisée, il faudrait adapter le traitement thermique et étudier plus particulièrement la vitesse de trempe pour chaque composition. Notre but étant de synthétiser un matériau de composition mixte, nous avons employé des traitements thermiques permettant d'obtenir une phase de type cristobalite pour des matériaux dont la fraction atomique en germanium est inférieure à 20% et un verre lorsque la fraction atomique est supérieure à 20%.

⁵ E.F. Riebling, *J. Am. Ceram. Soc.*, **51**, 406-407 (1968)

⁶ J. Schlichting, S. Neumann, 8 ETPC Proceedings, *High Temperatures - High Pressures*, **15**, 167-170 (1983)

Une fois démoulé, le matériau se présente sous forme de bloc compact (*figure III.3*).

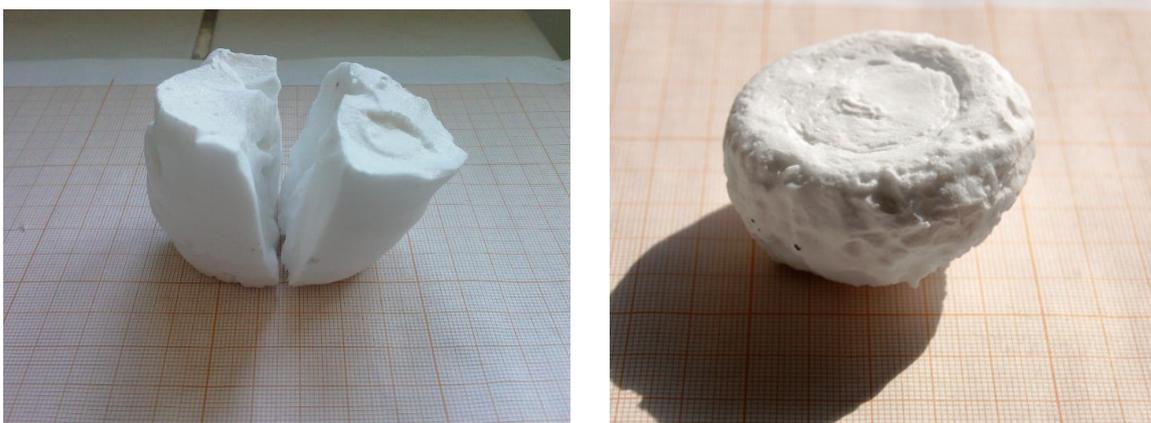


Figure III.3. Clichés des blocs issus des synthèses, 300g de verre contenant 30% atomique de germanium (à gauche) et 100g de cristobalite contenant 20 % atomique de germanium (à droite)

Le bloc est ensuite broyé pour être utilisé soit en tant que corps mère pour les expériences de cristallogénèse soit comme poudre pour les expériences de recristallisation solvothermales.

III.3. Recristallisation solvothermale

La recristallisation de la solution solide $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{O}_2$ en structure de type quartz- α peut se faire par un processus mettant en jeu l'action d'un solvant dans des conditions de température et de pression. Cette étape s'effectue dans des conditions super ou sous critiques en pression autogène. La recristallisation des matériaux synthétisés par traitement thermique est possible en utilisant le solvant H_2O . Pour les gels obtenus par la méthode "sol-gel" l'ajout de solvant n'a pas été nécessaire, le solvant organique présent dans le gel étant suffisant.

Les matériaux issus des synthèses sont introduits dans des tubes d'or ou d'argent pincés ou soudés, eux-mêmes introduits dans un autoclave rempli selon un certain pourcentage en eau distillée. Les traitements doivent être effectués dans des conditions thermodynamiques telles que le matériau soit totalement dissout et recristallisé.

Le tableau suivant regroupe les résultats obtenus lors des recristallisations hydro et solvothermales des différents matériaux:

Tableau III.3: Recristallisations solvothermales des mixtes $Si_{1-x}Ge_xO_2$ (Q = Quartz; C = Cristobalite; R = GeO_2 de type Rutile; G = Germanates)

Matériaux	x_{Ge} initial	Solvant	Température (°C)	Pression (MPa)	Durée (h)	Résultats
R1-Gel ₁	0,1	C ₂ H ₆ O ₂ + C ₂ H ₅ OH	800	90	48	Quartz- α
R2-Gel ₂	0,1	C ₂ H ₆ O ₂ + C ₂ H ₅ OH	650	100	48	Q+C
R3-Gel ₃	0,1	C ₃ H ₈ O ₂ + C ₂ H ₅ OH	700	85	48	Q+ traces C
R4-Cristobalite	0,1	H ₂ O	480	130	72	Quartz- α
R5-Cristobalite	0,15	H ₂ O	450	76	72	Quartz- α
R6-Cristobalite	0,2	H ₂ O	480	130	72	Quartz- α
R7-Cristobalite	0,2	H ₂ O	570	100	60	Quartz- α
R8-Gel ₁	0,2	C ₂ H ₆ O ₂ + C ₂ H ₅ OH	800	100	48	Quartz- α
R9-Gel ₂	0,2	C ₂ H ₆ O ₂ + C ₂ H ₅ OH	750	80	48	Q + traces C
R10-Gel ₃	0,2	C ₃ H ₈ O ₂ + C ₂ H ₅ OH	650	85	48	Quartz- α
R11-Cristobalite	0,2	H ₂ O	375	130	48	Q + traces C
R12-Verre	0,29	NaOH 0,5M	750	60	48	Q+R+G
R13-Verre	0,29	NaOH 0,5M	700	100	168	Q+R+G+
R14-Gel ₁	0,3	C ₂ H ₆ O ₂ + C ₂ H ₅ OH	800	80	48	Quartz- α
R15-Verre	0,8	NaOH 0,5M	750	40	168	Q+cristaux Rutile+G

La recristallisation en phase de type quartz- α est possible que les précurseurs soient amorphes (gel et verre) ou cristallisés (cristobalite). Cependant, les produits obtenus sont souvent un mélange de différentes phases. Plusieurs raisons peuvent être invoquées pour expliquer les produits multi-phasés.

1. Le solvant:

- dans le cas de la recristallisation des gels, le solvant organique résiduel n'est pas suffisamment agressif et en trop faible quantité pour dissoudre la totalité du produit introduit. Dans ce cas une partie du composé se transforme en cristobalite sous l'effet de la chaleur (R2, R3 et R9).
- Le germanium se complexe avec le sodium du solvant NaOH pour former des germanates de sodium (R12, R13 et R15).

2. La composition du précurseur:

Lorsque les précurseurs contiennent plus de 20% atomique de germanium une phase GeO_2 de type rutile apparaît lors de la recristallisation (R12, R13 et R15). La proportion de cette phase dépend des paramètres thermodynamiques employés. D'après le diagramme de phase établi par Miller *et al*⁷, la limite de solubilité du germanium dans le quartz est d'environ 30% atomique à 700°C et 70 MPa. Le produit final de la recristallisation R14 d'un gel contenant 30% atomique de germanium est monophasé de type quartz- α alors que les cycles R12 et R13 effectués à une température inférieure comportent une phase de type rutile. Ceci démontre l'importance de la température dans le processus de substitution du germanium.

3. La cinétique de dissolution/recristallisation:

La cinétique est liée à la nature du solvant, l'ajout d'un minéralisateur tel que NaOH augmente la réactivité; à la composition du corps mère: la solubilité d'un composé augmente avec la teneur en germanium; aux paramètres thermodynamiques pression et température. Dans les conditions thermodynamiques employées et avec le solvant H_2O , la durée du cycle R11 est insuffisante pour transformer la totalité de la cristobalite en quartz.

⁷ W.S.Miller, F.Dacille, E.C.Shafer and R.Roy, *Amer. minera.t.*, vol.48, 1963.

III.4. Etude préliminaire: dissolution du mixte $\text{Si}_{0,8}\text{Ge}_{0,2}\text{O}_2$ de type cristobalite

Les expériences de cristallogénèse nécessitent de connaître la solubilité du matériau en fonction de la pression et de la température. Dans le cas de notre étude, nous ne pouvons pas parler de solubilité car le matériau mixte de type cristobalite est une phase métastable dans les conditions de cristallogénèse. De ce fait, la dissolution est un processus complexe au cours duquel la cristobalite se transforme progressivement en phase de type quartz- α , mais aussi en phase GeO_2 de type rutile et en germanates de sodium.

Les mesures de dissolution sont basées sur la perte de masse de l'échantillon avant et après l'expérimentation. Cette différence est rapportée au volume de solvant utilisé pour la réaction. La concentration en espèces dissoutes est donnée par la relation suivante:

$$C = \frac{\Delta m}{V} \text{ (g.L}^{-1}\text{)}$$

Δm = masse de matériau introduit – masse du matériau récupéré en fin d'expérience

V = volume de solution introduit dans le réacteur

En pratique, le matériau, dont la masse a été pesée avec précision, est introduit dans un panier perforé suspendu dans la partie supérieure de l'autoclave. Cette géométrie permet de limiter les risques de recristallisation des espèces dissoutes sur le matériau restant dans le panier lors de la descente de température en fin de cycle.

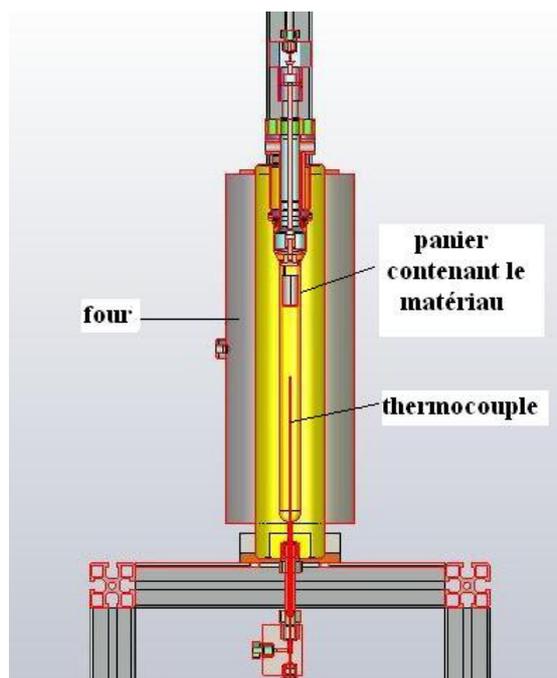


Figure III.4. Vu en coupe de l'autoclave de 100 mL dédié aux mesures de solubilité

Différents cycles isobares ont permis de déterminer la quantité de cristobalite mixte $\text{Si}_{0,8}\text{Ge}_{0,2}\text{O}_2$ que l'on peut dissoudre dans le solvant NaOH diluée à 0,5M en fonction de la température. Après une rampe de montée en température de 3 heures, la température est maintenue en palier pendant 4 jours afin d'atteindre la saturation de la solution. L'autoclave est vidangé à 135°C en fin de cycle ce qui permet d'une part d'éviter que le matériau dissous ne recristallise au fond de l'appareil et d'autre part d'utiliser la pression résiduelle pour évacuer la totalité du solvant. Le matériau restant dans le panier est séché à l'étuve pendant 4h avant d'être pesé.

Tableau III.4: Paramètres expérimentaux

Température ($^\circ\text{C}$)	Pression (MPa)	Masse Introduite (g)	Masse récupérée (g)	Volume solvant (mL)	Quantité de matière (g.L^{-1})
325	130	5,027	2.138	93	31,1
365	105	4,862	1.162	89,7	41,2
380	130	5,067	1.029	89	45,4
410	130	5,273	0.938	85	51,0
450	130	5,050	0.150	80	61,2

La dissolution de la cristobalite semble moins sensible à la pression qu'à la température. En effet, la mesure à 365°C suit la tendance générale alors que la pression est de 25 MPa inférieure à celle des autres mesures. Nous discuterons l'influence de la pression dans la section V du chapitre suivant grâce à une étude de la dissolution de différents matériaux mixtes $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{O}_2$ par spectroscopie d'absorption X *in situ*.

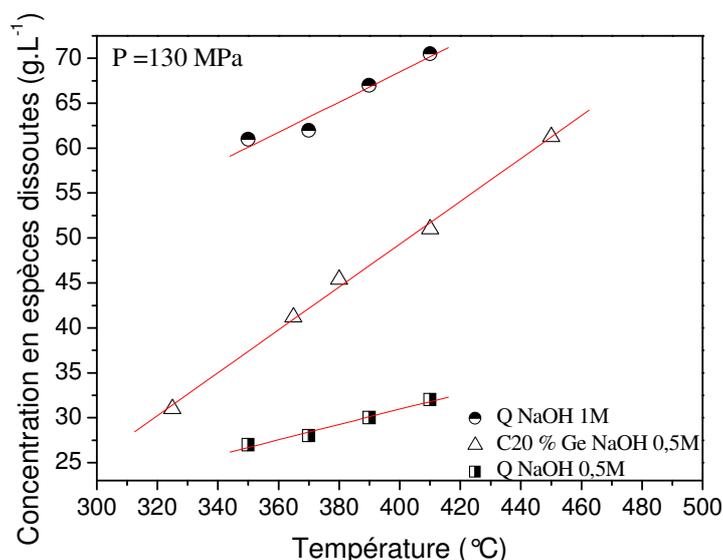


Figure III.5: Evolution de la quantité de matière dissoute lors de la dissolution de la cristobalite 20% Ge dans NaOH 0,5M et comparaison avec la solubilité du quartz Q

Dans la gamme de température étudiée, la concentration des espèces en solution issues de la cristobalite varie linéairement en fonction de la température. La quantité de matière qu'il est possible de dissoudre dans NaOH 0,5 M en partant d'une phase cristobalite mixte est intermédiaire entre les solubilités du quartz dans NaOH 0,5 M et NaOH 1M. La pente de la droite est néanmoins plus prononcée dans le cas de la cristobalite mixte. Le processus de dissolution d'une solution solide métastable est plus compliqué que celui d'une phase pure stable telle que le quartz. Plusieurs phénomènes se succèdent pendant des cycles. Au cours de la dissolution, le matériau subit une transformation vers la phase thermodynamiquement stable. Dans notre cas trois phases stables apparaissent, une phase de type quartz- α , une phase GeO₂ de type rutil ainsi que des germanates de sodium. L'équilibre entre ces phases solides et la phase liquide est complexe et difficile à atteindre. Les valeurs reportées dans le tableau III.4 sont donc propres à notre protocole (rampe de température, durée du palier, température de vidange), elles seraient certainement différentes en changeant la rampe de température ou la durée du palier.

Le fait que la pente de la droite soit plus importante est intéressant d'un point de vue procédé de croissance car un faible gradient de température suffira pour sursaturer la solution et ainsi permettre une croissance cristalline de bonne qualité. En effet, le gradient conditionne la circulation de la solution et donc le transport de matière à l'intérieur de l'autoclave. Cependant, ceci ne sera vrai que sur les premiers jours de cristallogénèse car lorsque le corps mère de type cristobalite se sera totalement transformé, la solubilité des nouvelles phases (type quartz, GeO₂ type rutil et germanates de sodium) sera différente.

La détermination de la quantité de matière soluble par la méthode de la perte de masse est relativement simple à mettre en œuvre mais présente plusieurs inconvénients. Tout d'abord, au niveau de la précision des mesures, bien que le matériel ait été conçu spécialement pour les études de solubilité, il est difficile d'être sûr que la masse de matériau pesée en fin d'expérience corresponde à la masse réelle restant après saturation de la solution, une fraction des espèces dissoutes pouvant recristalliser dans le panier ou sur les parois de l'autoclave en fin de cycle lors de la descente en température. Nous estimons que, compte tenu du protocole utilisé, l'erreur commise sur les mesures de quantité de matière dissoute est inférieure à 10%. Les valeurs seront surestimées dans le cas où une recristallisation a lieu sur les parois et sous-estimées dans le cas où une recristallisation a lieu sur le matériau restant dans le panier. Par ailleurs, il est impossible de connaître la concentration des espèces dissoutes ni leur spéciation en solution. Dans le cas d'une solution solide telle que Si_{1-x}Ge_xO₂ nous ne pouvons donc pas déterminer le rapport stoechiométrique des espèces Si et Ge ni la spéciation du germanium

qui a tendance à former des complexes avec le sodium et peut également passer en coordinence 6, ce qui n'est pas le cas du silicium. Ce dernier aspect sera traité dans le chapitre suivant.

III.5. Croissance de monocristaux

La croissance de monocristaux par la méthode hydrothermale est un exercice complexe qui dépend de nombreuses variables : les variables thermodynamiques (pression, température) mais aussi les variables physico-chimiques, nature et concentration du solvant et enfin le type et la granulométrie du corps mère employé. Au cours de cette étude, nous nous sommes intéressés dans un premier temps à l'influence du solvant et par la suite à l'influence du corps mère. Le but final étant d'obtenir des cristaux contenant une quantité optimale de germanium par rapport au germanium présent dans le corps mère.

III.5.1. Préparation des cycles de croissance

La croissance est réalisée à partir de germes de quartz synthétique orientés perpendiculairement à l'axe Z du cristal. La première étape consiste à attaquer les germes doit être faite afin de préparer au mieux la surface pour une reprise de croissance optimale. Pour la croissance industrielle du quartz, cette étape n'est pas obligatoire car les germes de quartz sont attaqués par le solvant NaOH 1M en début de cycle avant que la solution ne soit saturée. Dans notre cas, les germes n'ont pas le temps d'être attaqués car la vitesse de dissolution du corps mère de type cristobalite est plus élevée menant rapidement à la saturation de la solution. De plus, le solvant moins concentré (NaOH 0,5M ou H₂O) ne permet pas l'attaque des germes *in situ* lors de la montée en température.

Plusieurs solutions ont été essayées pour cette étape de préparation des germes:

Procédé	Inconvénient
Attaque en autoclave dans H ₂ O à 350°C et 50 à 80 MPa pendant 24h	Utilisation d'un autoclave
Attaque par HF concentré pendant 8h	Dangereux
Polissage mécanique	Délicat à réaliser
Attaque dans NaOH 3M à 70°C sous agitation pendant 5 jours	Durée

Le dernier procédé, a été la plus utilisée. Un à deux germes sont ensuite suspendus à l'échelle dans la partie supérieure de l'autoclave avec précaution afin d'éviter toute source de pollution de leur surface (traces de doigts, graisse, poussière...).

La masse minimale de corps mère à introduire dans l'autoclave est estimée en fonction de la quantité de matériau soluble dans les conditions thermodynamiques désirées et de l'épaisseur de croissance visée (l'épaisseur dépendant de la vitesse de croissance des faces du cristal et de la durée du cycle).

Voici un exemple de calcul pour un cycle de cristallogénèse utilisant le solvant NaOH 0,5M, le corps mère cristobalite 20% Ge, une pression de 150 MPa et une température de 410°C dans la zone de cristallisation. L'épaisseur de croissance, de part et d'autre du germe, souhaitée est de 5 mm ce qui représente 50 jours de croissance à la vitesse de 0,2mm/jour.

- volume de solvant : 220 mL
- quantité de matière soluble dans 220 mL à 150 MPa et 410°C: 11,2 g
- dimension du germe: 300 mm²
- épaisseur épitaxiée: 2*5 mm
- volume épitaxié: $300*(2*5) = 3000 \text{ mm}^3$ soit 3 cm³
- densité de la cristobalite: 2,72
- estimation de la masse de cristal épitaxié sur 5mm d'épaisseur: $3*2,72 = 8,16 \text{ g}$
- masse de matériau en solution et épitaxié: $11,2 + 8,16 = 19,36 \text{ g}$

Il faut donc introduire au minimum 20 grammes de corps mère pour espérer faire croître un cristal de 10 mm d'épaisseur de croissance en utilisant un germe de 300 mm². Ce corps mère est placé dans un panier perforé en inox 316 L. La pression de l'enceinte étant autogène (elle dépend du taux de remplissage et de la température), le volume de tous les éléments présents dans l'enceinte doit être déterminé pour connaître le volume libre et ainsi pouvoir calculer le volume de solvant à introduire pour atteindre la pression de travail.

Le volume occupé par l'ensemble panier + corps mère peut se calculer en connaissant leur masse et leur densité. Il peut aussi être déterminé en plongeant l'ensemble dans une éprouvette graduée remplie d'eau et en mesurant le volume de liquide déplacé.

Le taux de remplissage à effectuer est, quant à lui, déterminé à l'aide des courbes établies par Kennedy (*figure III.6*). Ces courbes reportent la pression développée dans une enceinte close en fonction du taux de remplissage en eau et de la température.

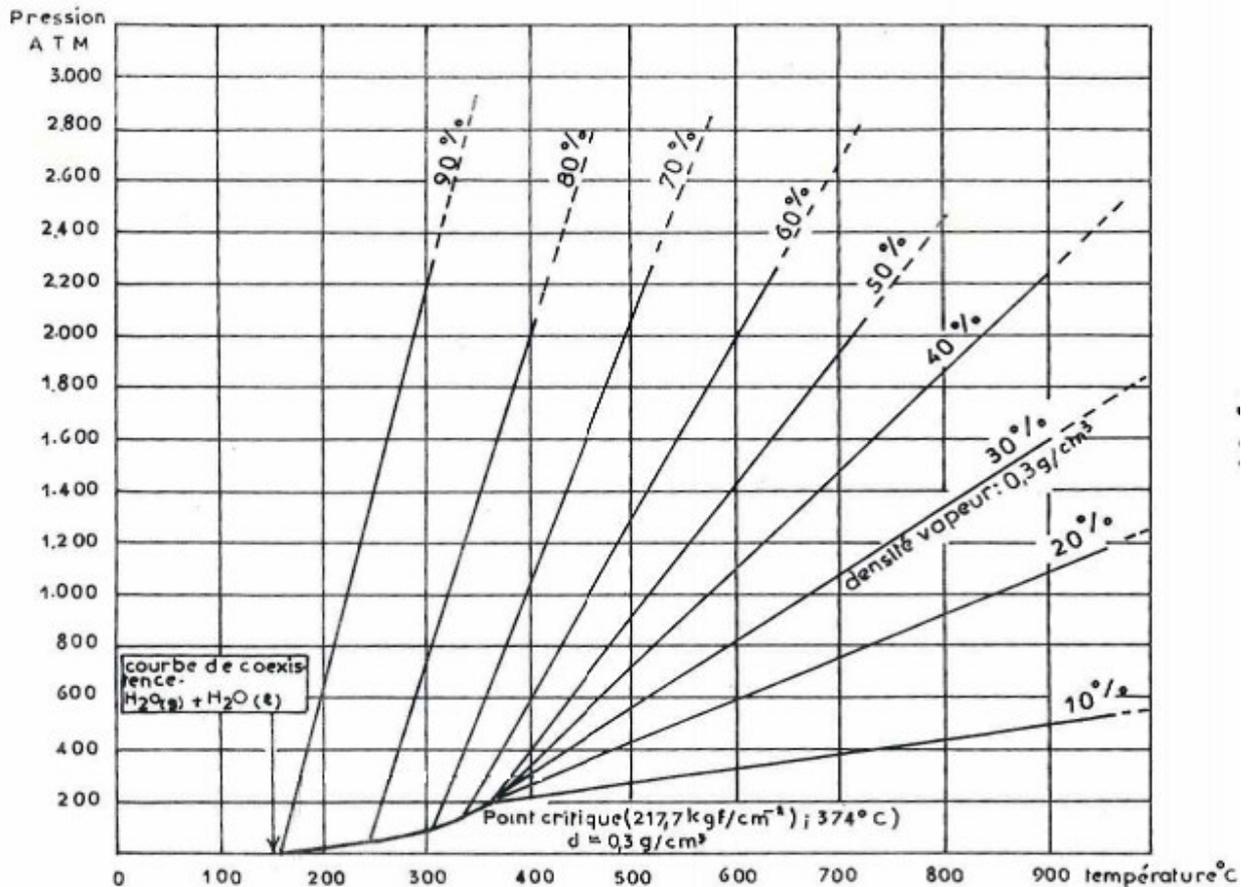


Figure III.6. Abaques pression température pour l'eau définies par Kennedy⁸

III.5.2. Démarrage et pilotage des cycles

Le pilotage des cycles de croissance est entièrement informatisé et les données expérimentales sont enregistrées en cours de cycle toutes les 3 minutes. Un profil thermique identique est appliqué à l'ensemble des cristallogénèses: une montée étalée sur 48h, un palier de température dont la durée varie en fonction de l'épaisseur de croissance souhaitée, une descente en température de 48h.

⁸ Kennedy, Am. J. Sci. 248, 540 (1950)

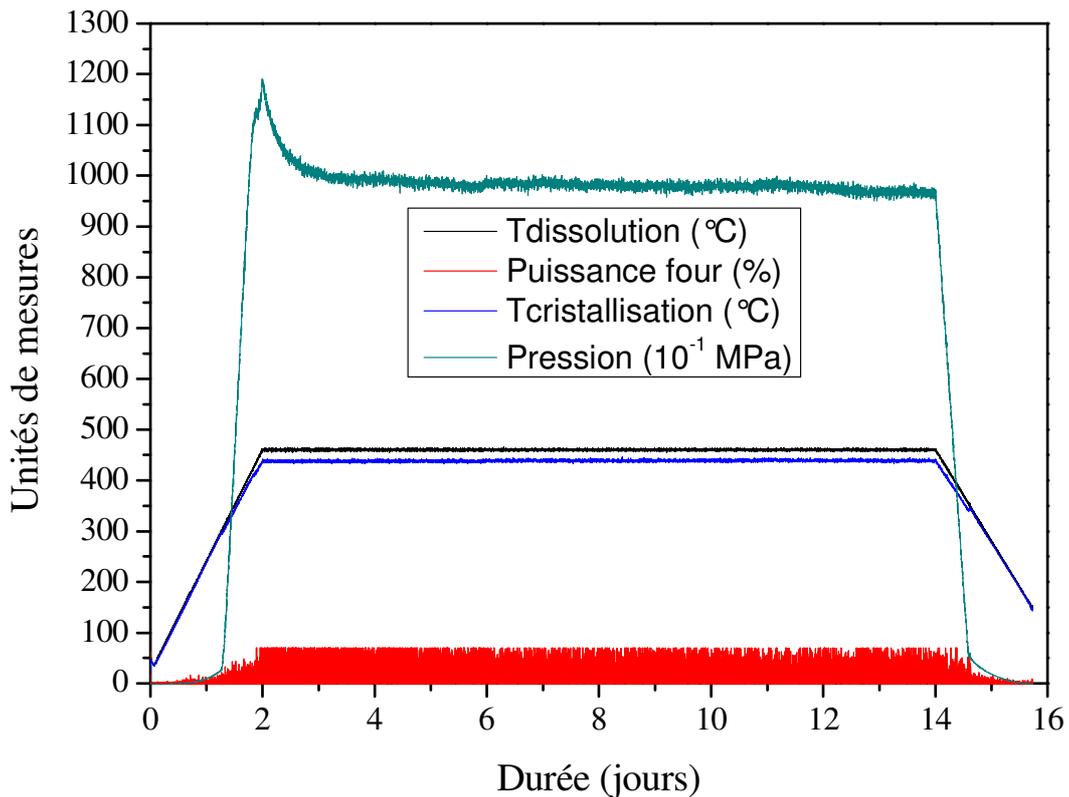


Figure III.7. Enregistrement des paramètres thermodynamiques d'un cycle de croissance

La maîtrise des étapes de montée et descente en température est très importante à plusieurs titres. Tout d'abord au niveau du matériel, celui-ci ne subit pas de choc thermique susceptible de diminuer sa durée de vie et les différentes parties de l'autoclave corps + joint d'étanchéité montent en température à la même vitesse. En effet, nous avons remarqué que lorsque la montée en température est trop rapide, la différence de vitesse de dilation des parties chaudes et froides entraîne des fuites de fluide. De plus, d'un point de vue procédé, le gradient de température est un paramètre difficile à contrôler. En montant lentement en température, le gradient se creuse progressivement dès que la pression augmente et se stabilise dès que la température de palier est atteinte. La descente de température sur 48h est essentielle pour conserver la qualité du cristal. En effet, au cours du cycle de croissance, le cristal emmagasine des contraintes qui sont d'autant plus importantes dans notre cas d'hétéroépitaxie d'un matériau mixte présentant des paramètres de maille différents de ceux du germe de quartz pur. En diminuant la température, ces contraintes se relâchent et si la vitesse de descente de température est rapide les contraintes se relâchent trop rapidement et des fractures apparaissent rendant le cristal inutilisable. Afin de présenter et discuter l'influence des différents paramètres, l'essentiel des cycles de cristallogénèse menés à l'ICG (QVM) et à l'ICMCB (QVB) a été regroupé dans le tableau III.5.

Tableau III.5. Résumé des expériences de cristallo-génèse

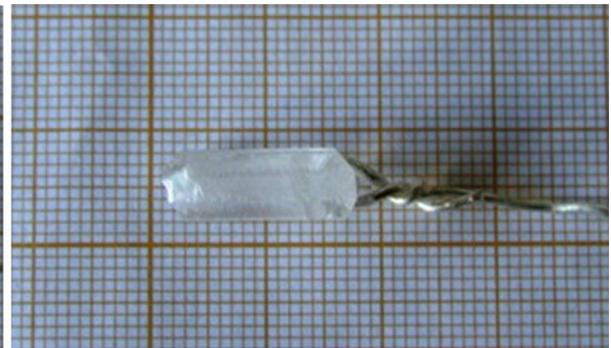
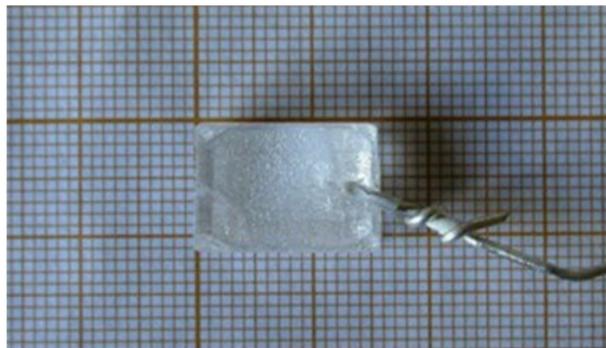
Cycles	Corps mère ⁹	C _{solvant}	P (MPa)	T _{cr} (°C) (densité)	ΔT (°C) (Δ densité)	V _{cr} (mm /j)	x _{moyen} (at. %)	Durée (j)
QVB1	C20	1 M	130	360	17	0,3	0	15
QVB2	B50	0,5 M	280	320	20	0,26	2,5	6
QVB4	C20	0,5 M	207	315	15	0,23	1	18
QVB5	C20	0,5 M	117	400	17	0,24	4,5	21
QVB7	C20	0,5 M	107	495	22	0,27	2	20
QVM1	V25	0,5 M	135	330	8	0,1	0	20
QVM2	C20	0,5 M	122	340	15	0,18	1,9	22
QVM3	C20	0,5 M	95	320	7	0,12	2,3	15
QVM12	C20	0,4 M	150	445	15	0,15	3	27
QVM13	V30	0,4 M	187	433	8	-	-	10
QVB8	C20	0,3 M	125	505	15	1,2	5	12
QVM5	V50	0,3M	136	340	20	0,08	3 à 6,5	38
QVM9	V30	0,2 M	95	405	35	-	-	12
QVM10	C20	0,2 M	144	423	17	-	-	24
QVB10	C20	H ₂ O	250	410 (0,816)	20 (0,018)	0,16	6 à 12	17
QVB14	C20	H ₂ O	280	400 (0,842)	18 (0,015)	0,2	7,5	7
QVB17	C20	H ₂ O	278	425 (0,820)	20 (0,017)	0,18	9 à 13	17
QVM15	V30	H ₂ O	170	432 (0,734)	10 (0,009)	0,24	14 à 28	11
QVM16	V30	H ₂ O	175	415 (0,757)	10 (0,008)	0,23	5 à 14	25
QVM17	V30	H ₂ O	99	440 (0,628)	20 (0,033)	0,15	8 à 16	12

⁹ **B50** = mélange biphasé de poudre 50% SiO₂/ 50% GeO₂; **C20** = cristobalite Si_{0,8}Ge_{0,2}O₂; **V(25-30-50)** = verre mixte contenant respectivement 25%, 30% et 50% atomique de GeO₂

III.5.3. Caractérisation

III.5.3.a. Morphologie des cristaux

Une sélection de cristaux obtenus dans différentes conditions est présentée sur les clichés suivant:



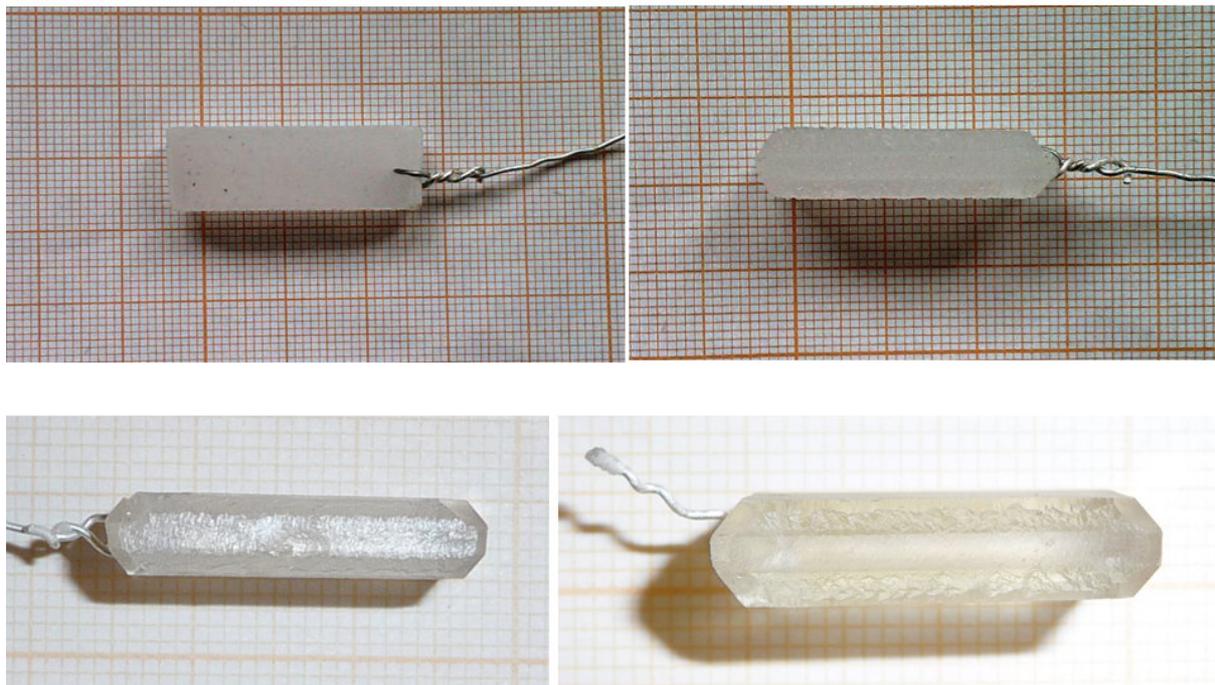


Figure III.8. Clichés d'une sélection de cristaux $Si_{1-x}Ge_xO_2$

Les cristaux obtenus sont systématiquement découpés parallèlement à l'axe Z (figure III.9(a)), inclus dans une résine (figure III.9(b)) et polies afin d'être caractérisés par microsonde électronique et spectroscopie Raman.

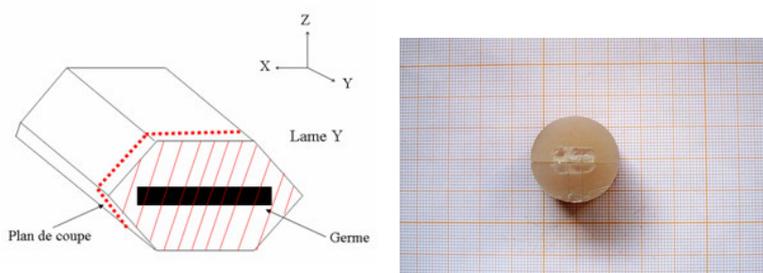


Figure III.9. (a) schéma de découpe des cristaux, (b) cliché d'un cristal inclus dans un plot de résine

III.5.3.b. Caractérisation chimique des cristaux

La caractérisation chimique des cristaux consiste à mesurer le pourcentage atomique de germanium au sein des cristaux. Nous allons présenter des cartographies de concentrations de germanium réalisées par microsonde électronique. Ces cartographies illustrent les valeurs reportées dans le tableau III.5. Nous discuterons ensuite l'influence des paramètres thermodynamiques, du solvant et de la nature du corps mère employé sur la composition des cristaux.

Les premiers cristaux obtenus dans une solution de soude diluée à 0,5 M contiennent moins de 5% atomique de germanium. La répartition du germanium est assez homogène, elle varie de moins de 1% sur les 4 mm de croissance.

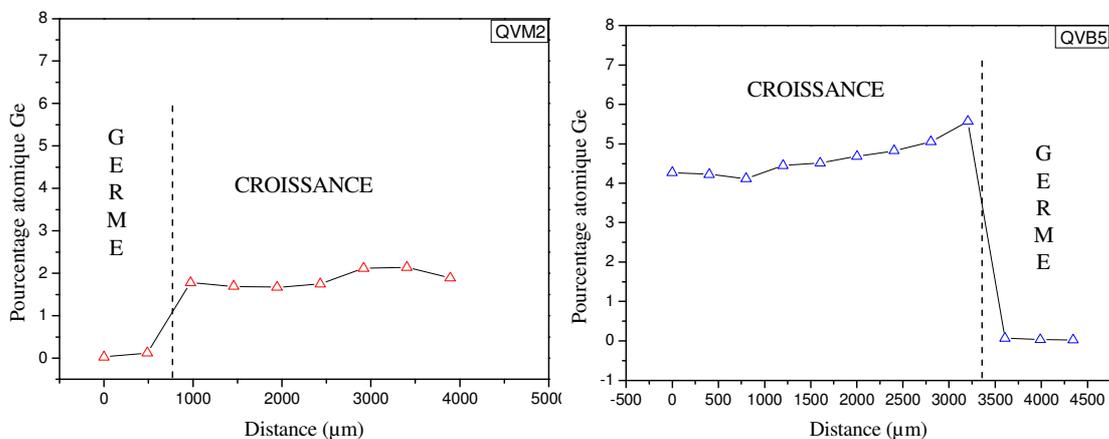


Figure III.9. Concentrations en germanium dans les cristaux QVM2 et QVB5 obtenus dans NaOH 0,5M

Cependant, la déperdition en germanium est importante, le corps mère de type cristobalite contenait 20% atomique et seulement 5% au maximum rentre dans la composition des cristaux. La solubilité de GeO_2 en solution est certes plus élevée que celle de SiO_2 mais cela ne suffit pas à expliquer une telle différence. L'analyse par diffraction des rayons X du corps mère résiduel révèle la présence de germanates de sodium (figure III.10). Le germanium complexé avec le sodium ne peut participer au processus de croissance des cristaux ce qui contribue à diminuer la quantité de germanium pouvant se substituer au silicium dans le réseau cristallin. On notera également que le corps mère de type cristobalite s'est totalement transformé en une phase majoritaire de type quartz- α , une phase de type germanates de sodium et une phase minoritaire GeO_2 de type rutile.

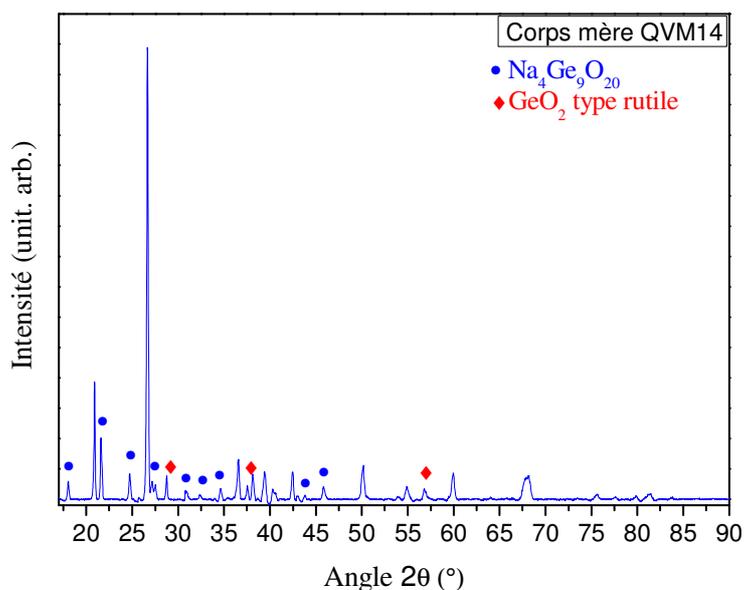


Figure III.10. Diffractogramme du corps mère résiduel d'une expérience de cristallogénèse avec le solvant NaOH 0,5M

Un comportement identique est observé pour l'ensemble des cristallogénèses utilisant une solution de NaOH (même pour une concentration inférieure à 0,5 M) dans la gamme de pressions/températures explorée.

Pour éviter une perte de germanium sous forme de germanates, il a fallu rechercher un nouveau solvant. Plusieurs conditions doivent être prises en compte pour trouver un solvant plus adapté à la croissance de monocristaux $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{O}_2$:

- Il ne doit pas former d'espèces stables avec le silicium et le germanium.
- Il ne doit apporter des éléments susceptibles de rentrer dans la composition des cristaux.
- Il ne doit pas réagir avec l'alliage de l'autoclave.
- Il doit être capable de dissoudre suffisamment le corps mère pour permettre la recristallisation.

Les solvants les plus couramment employés pour les expériences de cristallogénèses sont des solvants contenant des alcalins (NaOH, Na_2CO_3 , KOH, KF, CsF, KCl...). Ils sont incompatibles avec nos expériences car le germanium forme des complexes stables avec les métaux alcalins¹⁰. L'alternative la plus intéressante et la plus directe est l'utilisation de l'eau pure pour les expériences de cristallogénèses. En effet, l'eau répond à toutes les conditions précédemment évoquées. Néanmoins, la faible agressivité de l'eau nécessite des températures

¹⁰ M. Passaret, Y. Toudic, A. Regreny, R. Aumont et J.F. Bayon, J. Crystal Growth 13/14, p.524-529 (1972)

et pressions plus élevées pour assurer une cinétique de dissolution/recristallisation compatible avec le développement de notre procédé.

La première croissance réalisée à 250 MPa et 410°C dans l'eau fût un succès. Le taux de germanium atteint une valeur maximale de 12% atomique proche du germe (*figure III.11*). En revanche la concentration en germanium est beaucoup moins homogène, elle chute d'autant plus rapidement que l'on s'éloigne du germe.

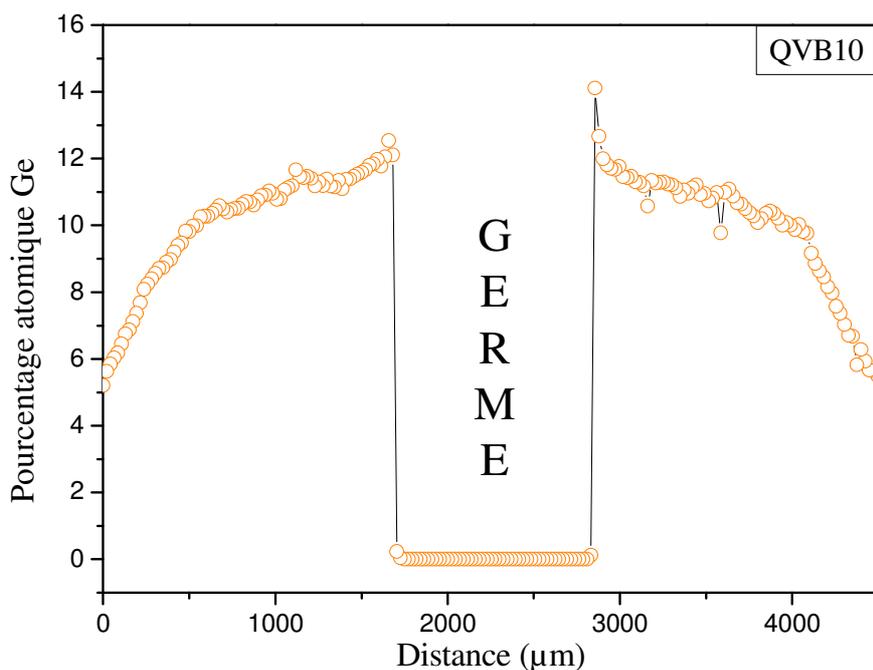


Figure III.11. Concentrations en germanium en fonction de la distance au germe dans le cristal QVB10 obtenu dans H₂O

Les conditions thermodynamiques des cycles suivant ont été légèrement modifiées avec une augmentation de pression de 30 MPa afin d'essayer d'améliorer la répartition du germanium. La cartographie du cristal QVB14 montre une concentration homogène de $7,5 \pm 0,3\%$ atomique. En revanche, les cycles suivant dans des conditions similaires ne permettent pas de reproduire le même résultat et on observe une décroissance régulière du taux de germanium du germe vers l'extérieur (*figure III.12*)

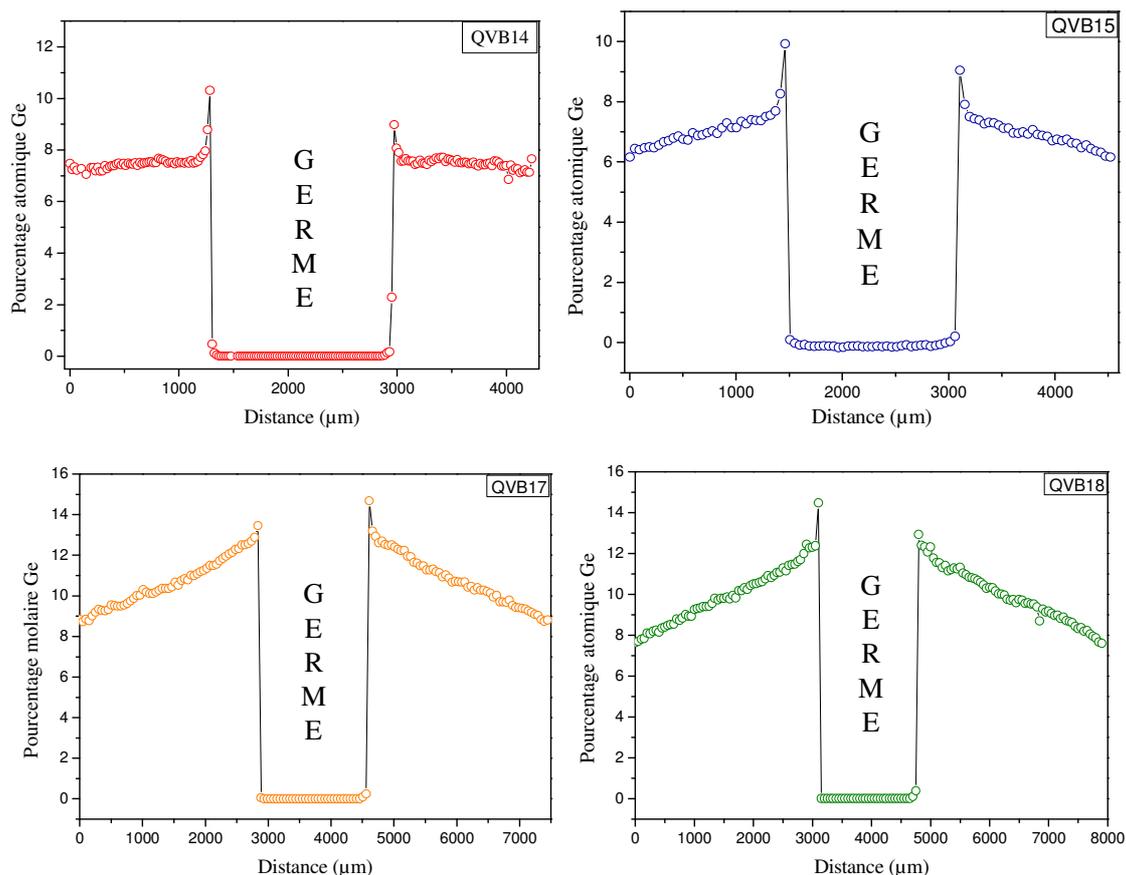


Figure III.12. Profils des concentrations en germanium dans les cristaux QVB14, QVB15, QVB17 et QVB18 obtenus dans H_2O

La croissance du cristal QVB14 est seulement de 1 mm, il est probable que pour une croissance plus longue le plateau de 7,5% ne se serait pas maintenu.

Parallèlement à la poursuite des expériences de cristallogénèse utilisant un corps mère de type cristobalite contenant 20% atomique de germanium, nous avons débuté de nouvelles expériences en remplaçant ce corps mère par un corps mère amorphe plus riche en germanium (30% at.). Le résultat de la première croissance (QVM15) est très intéressant à plusieurs titres. Il démontre qu'un corps mère plus riche en germanium permet d'une part d'augmenter la vitesse de croissance du cristal (0,24mm/j) tout en ayant une pression inférieure à 200 MPa et d'autre part d'enrichir le cristal en germanium. Le profil de concentration en Ge (figure III.13) passe par un maximum à la reprise de croissance et diminue ensuite jusqu'à se stabiliser aux alentours de 14% at.

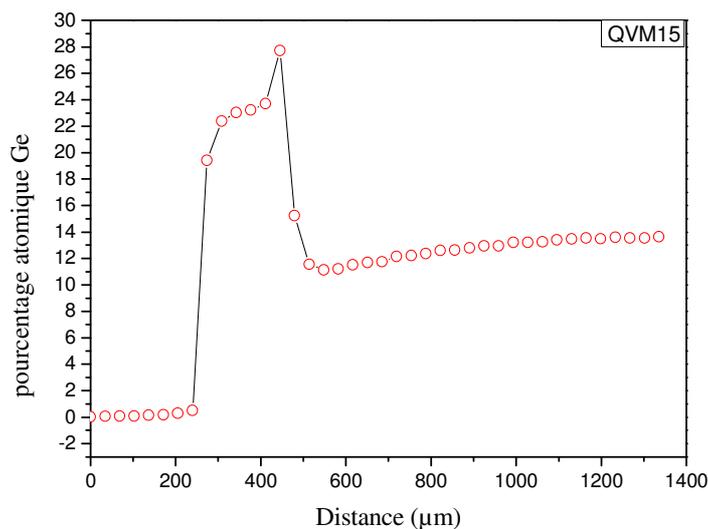


Figure III.13. Profil de la concentration de germanium dans le cristal QVM15 obtenu par microsonde électronique

Comme nous le verrons dans le chapitre suivant, ce profil s'explique par la forte capacité du de ce corps mère à se dissoudre en début d'expérience. Une transition de la phase amorphe vers les phases cristallisées thermodynamiques stables dans les conditions de croissance intervient (figure III.14). La cinétique de dissolution de ces phases étant beaucoup plus lente, on observe une décroissance de la teneur en germanium jusqu'au palier qui correspond à l'équilibre entre la dissolution du corps mère et la recristallisation sur le germe.

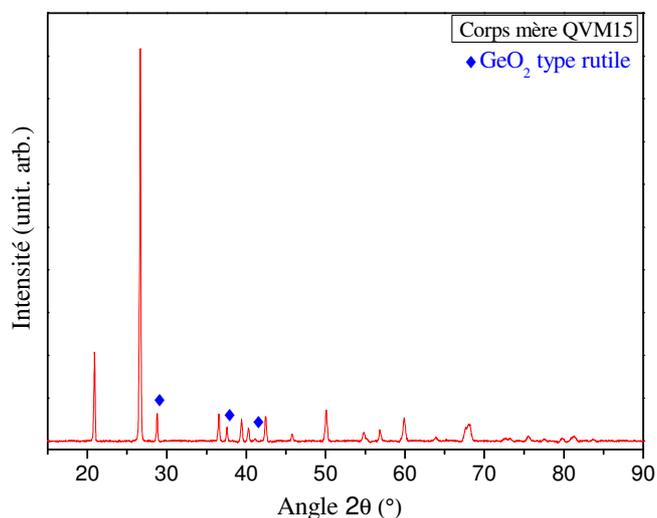


Figure III.14. Diffractogramme du corps mère résiduel après le cycle de cristallogénèse QVM15

Les vitesses de croissances étant plus élevées avec ce corps mère, nous avons modifié le paramètre pression afin de vérifier si la croissance était possible pour une pression de

l'ordre de 100 MPa (cristallogénèse QVM17). Dans ces conditions, la vitesse de croissance chute à 0,15 mm/jour et la concentration en germanium se stabilise vers 8% at. (figure III.15)

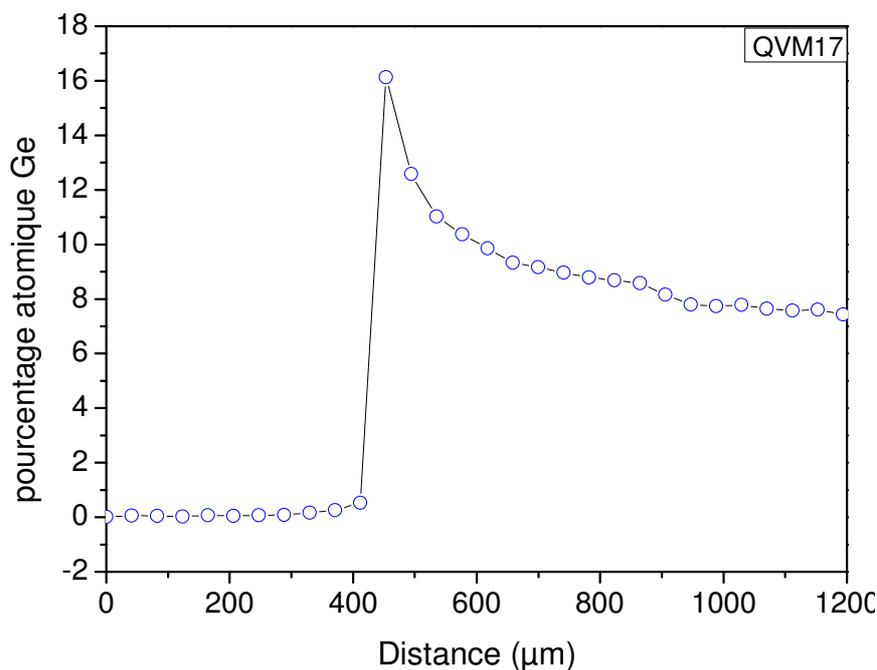


Figure III.15. Profil de la concentration de germanium dans le cristal QVM17 obtenu par microsonde électronique

La teneur en germanium du cristal QVM17 est plus faible que celle du cristal QVM15 obtenu à plus haute pression et avec un gradient thermique plus faible. Le germanium et le silicium solvatés ont des vitesses de transport différentes, un gradient élevé va tendre à augmenter cette différence de vitesse de transport et donc à modifier la composition du cristal. Dans notre cas, il semble que le gradient défavorise la teneur en germanium des cristaux, il faut cependant rester prudent sur les conclusions car la différence de pression peut également influencer la composition des cristaux.

Bien que la concentration en germanium reste relativement faible dans le cristal par rapport à la teneur du corps mère, le résultat de cette expérience est important car il démontre la faisabilité de cristaux de type quartz dans l'eau à une température inférieure à 500°C et une pression inférieure à 100MPa conditions tout à fait envisageables pour un développement industriel.

III.5.4. Discussion sur les paramètres de cristallogénèse

Les paramètres ajustables lors des expériences de cristallogénèse sont nombreux, pression, température, gradient thermique, nature du solvant, taux de passage du diaphragme, nature et granulométrie du corps mère... Faire ressortir l'influence de chaque paramètre sur la composition du cristal final demande de mettre en place un protocole expérimental ne faisant varier qu'un seul paramètre à la fois ce qui nécessite un nombre d'expériences très important. Les problèmes inhérents à la technique de croissance hydrothermale n'ont pas permis d'explorer toutes les combinaisons possibles mais l'ensemble des manipulations réalisées permettent néanmoins de définir des domaines des conditions thermodynamiques de croissance.

➤ Le solvant: NaOH

Le nombre de croissances réalisées dans le solvant NaOH est relativement faible. Nous allons donc reporter simultanément sur une même figure cinq paramètres de cristallogénèse: la pression (P), la température (T), le gradient thermique (ΔT), la concentration du solvant ([S]) et la fraction molaire de germanium(x) dans les cristaux. Afin de comparer les cycles tout en gardant une échelle lisible, chaque paramètre est normalisé par rapport à sa valeur maximale au cours des cycles sélectionnés (QVB1, QVB5, QVB7, QVB8, QVM12 et QVB17).

Exemple d'un calcul de normalisation:

La pression du cycle QVB17 est la plus élevée avec 278 MPa. La normalisation de la pression se fait donc selon cette valeur et le paramètre pression aura la valeur 1 ($278/278$) sur le graphe QVB17.

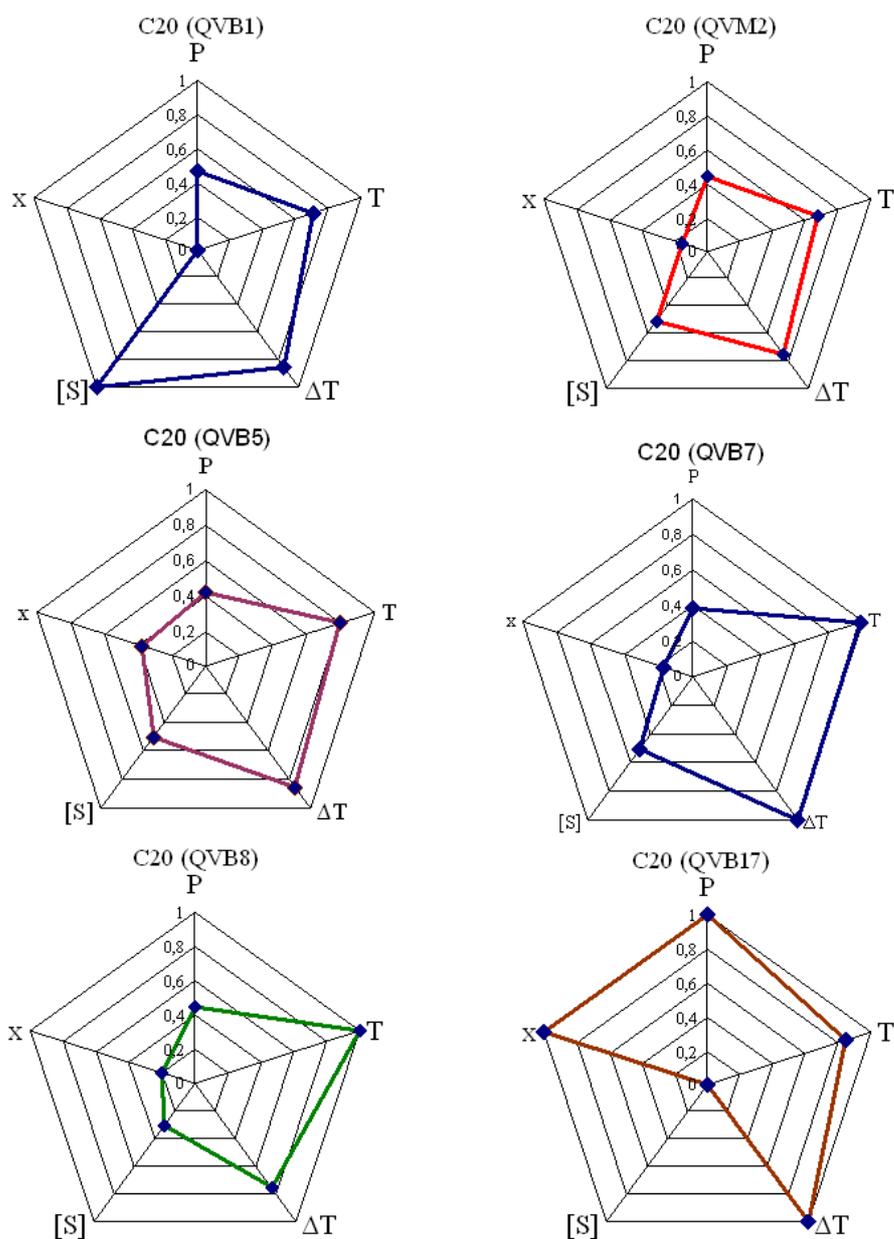


Figure III.16. Représentation de type radar des paramètres de six cristallogénèses utilisant le corps mère cristobalite 20% Ge (C20) et dont la concentration du solvant NaOH varie de 1M à 0 M (H_2O).

La diminution de la concentration du solvant permet d'augmenter la fraction molaire de germanium dans les cristaux. La température augmente la vitesse de croissance mais n'influence pas la composition des cristaux comme pour les cristallogénèses utilisant le solvant H_2O . Malgré une température supérieure de $95^{\circ}C$ le cristal issu du cycle QVB7 contient moins de germanium que celui issu du cycle QVB5. La fraction molaire en germanium devient maximale lorsque la concentration du solvant est nulle, c'est-à-dire lorsque l'eau est utilisée comme solution de croissance.

➤ Le solvant: H₂O

Nous allons discuter l'influence des paramètres thermodynamiques pression et température sur la croissance et la composition des cristaux. Les résultats des cristallogénèses réalisées avec le solvant H₂O et les corps mères cristobalite Si_{0,8}Ge_{0,2}O₂ et verre Si_{0,7}Ge_{0,3}O₂ sont regroupées dans la figure III.17.

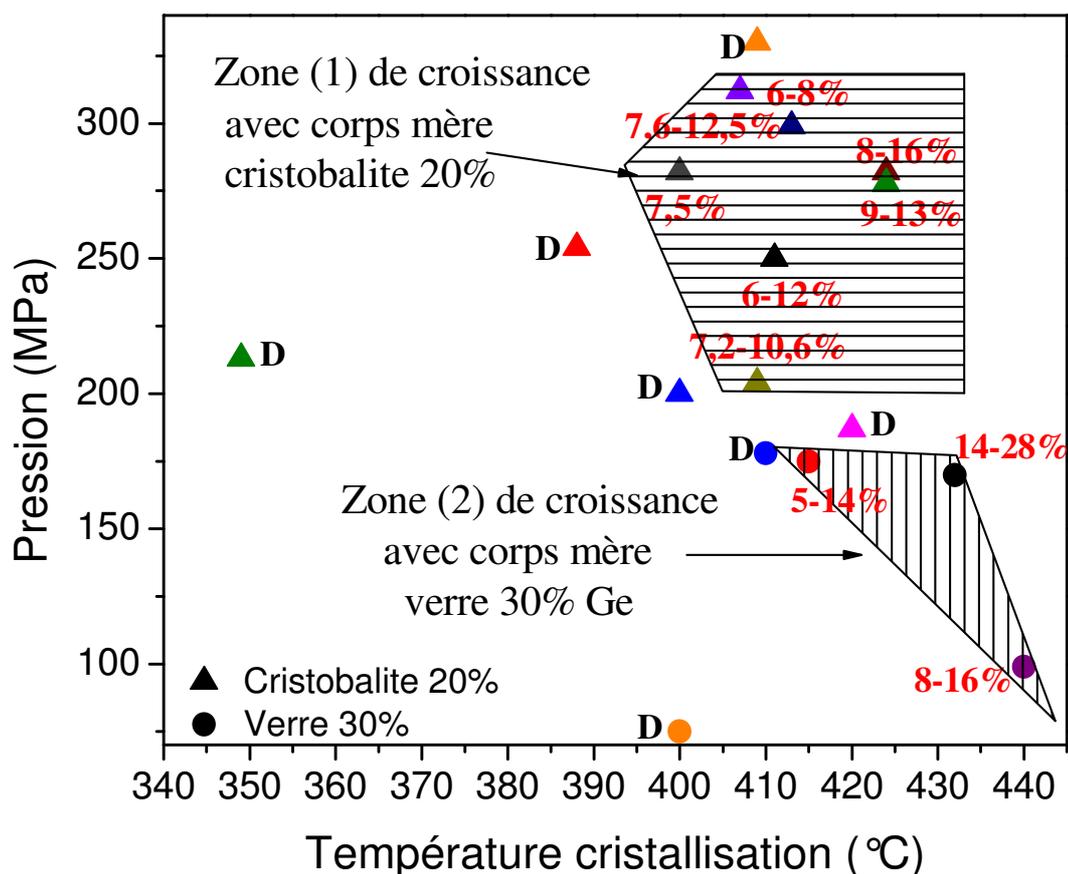


Figure III.17. Diagramme P,T des cristallogénèses utilisant le solvant H₂O. Les zones hachurées délimitent les paramètres P,T pour lesquels une croissance a été observée.

Ce diagramme fait apparaître deux domaines distincts dans lesquelles la croissance est possible. En dehors de ces zones, aucun cristal n'a pu croître. Une fine couche blanche est parfois observée sur les germes. Cette couche ne correspond pas à une épitaxie mais juste à un dépôt des espèces dissoutes qui se produit en fin de cycle lors de la descente en température.

La première zone hachurée horizontalement délimite le domaine thermodynamique dans lequel nous avons obtenu une croissance en utilisant le corps mère cristobalite Si_{0,8}Ge_{0,2}O₂. Les bornes inférieures de ce domaine se situent aux alentours de 400°C et 200 MPa. La composition des cristaux varie en fonction de la température, avec une augmentation

de la fraction molaire de germanium vers les hautes températures, mais assez peu avec la pression. La répartition du germanium reste inhomogène pour l'ensemble des cristaux excepté pour le cristal contenant 7,5% de Ge issu de la cristallogénèse QVB14. Ce résultat n'a pas encore pu être reproduit au moment de la rédaction de ce manuscrit.

La seconde zone hachurée verticalement définit le domaine thermodynamique dans lequel des cristaux ont été obtenus en utilisant un corps mère de type verre $\text{Si}_{0,7}\text{Ge}_{0,3}\text{O}_2$. Cette zone s'étire vers de plus basses pressions (99 MPa) mais avec une température de cristallisation élevée. Comme pour la zone 1, la température joue un rôle prépondérant sur la croissance et la composition des cristaux. Les trois points alignés dans la partie supérieure de la zone 2 illustrent clairement ce rôle. Nous ne constatons aucune croissance sur le germe à 410°C, un cristal contenant de 5 à 14% de germanium à 415°C et enfin un cristal dont la teneur en germanium s'échelonne de 14 à 28% de germanium à 432°C. La répartition du germanium est toujours inhomogène au sein du cristal.

Quelque soit le type de corps mère employé pour les expériences de cristallogénèses, il faut nécessairement monter à haute température pour d'une part permettre la croissance du cristal et d'autre part substituer un maximum de germanium dans le réseau cristallin. A températures égales, la pression à mettre en œuvre pour dissoudre la cristobalite 20% est bien plus importante (supérieure à 200 MPa) que celle nécessaire pour dissoudre le verre 30% (supérieure à 90 MPa) rendant le procédé difficilement transférable vers l'échelle pilote (autoclave de 1,5L) et vers l'échelle industrielle par la suite.

Conclusion:

La mise au point du procédé de cristallogénèse de monocristaux de composition mixte $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{O}_2$ s'est fait en deux étapes distinctes. La première étape a consisté à reproduire le procédé de croissance établi au niveau industriel afin de valider notre matériel tout en essayant d'enrichir les cristaux en germanium. Le solvant NaOH utilisé pour ces croissances s'est révélé inadapté suite à la formation de germanates de sodium qui limite la participation du germanium dans le processus de cristallisation. La diminution de la concentration du solvant n'a pas permis d'augmenter le pourcentage atomique de germanium dans les cristaux au-delà de 5%. Il a donc été décidé de remplacer le solvant NaOH par le solvant H_2O pour la seconde partie de la mise au point du procédé.

Les paramètres thermodynamiques ont dû être redéfinis pour obtenir une croissance dans le solvant H_2O . Avec un corps mère de type cristobalite $\text{Si}_{0,8}\text{Ge}_{0,2}\text{O}_2$, le domaine de pressions, températures dans lequel la croissance est possible débute à 200 MPa et 400°C. Le pourcentage atomique de germanium dans les cristaux est fortement influencé par la température de la zone de cristallisation avec un enrichissement plus conséquent à haute température. La répartition du germanium reste néanmoins très inhomogène pour la quasi-totalité des cristaux avec un appauvrissement du germe vers l'extérieure de la croissance. Les conditions requises pour les expériences de cristallogénèse avec le corps mère de type cristobalite ne sont pas adaptées pour un transfert à l'échelle pilote. La pression de travail a pu être diminuée en dessous des 200 MPa en adoptant un corps mère amorphe contenant 30% atomique de germanium. La teneur en germanium des cristaux est influencée par la température mais aussi par la pression. Elle n'est guère supérieure à ce qui a pu être obtenu précédemment. Le fait marquant de ce changement de corps mère réside dans la possibilité de faire croître des cristaux de type quartz à des pressions relativement basses (99 MPa) beaucoup plus adaptées à un transfert vers l'échelle pilote.

CHAPITRE IV:

Etude *in situ* par

spectroscopie d'absorption X de la

dissolution de $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{O}_2$

en conditions hydrothermales

Introduction

Cet avant dernier chapitre présente une étude *in situ* originale de la dissolution de divers matériaux mixtes $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{O}_2$ en conditions hydrothermales par spectroscopie d'absorption X au seuil K du germanium. Comme nous l'avons souligné dans le chapitre précédent, les paramètres régissant les processus de dissolution et de cristallisation sont nombreux. Nous allons donc essayer de faire ressortir l'influence des différents paramètres thermodynamiques, solvant, composition (et polymorphisme) sur la dissolution et ainsi proposer des éléments de compréhension des phénomènes se produisant à l'intérieur d'un autoclave. L'accent sera mis sur la cinétique de dissolution des matériaux et l'évolution de la concentration des espèces en solution. La structure locale autour de l'atome absorbeur Ge sera donnée dans les cas où le rapport signal sur bruit permet d'obtenir des valeurs fiables.

Densité des solvants à 150 MPa

Le calcul des concentrations en germanium nécessite de connaître la densité du fluide utilisé. La densité de l'eau en fonction des conditions thermodynamiques est un paramètre bien connu^{1,2}. La mesure de la densité de l'eau par spectroscopie d'absorption X permet d'une part de calibrer la température interne de la cellule de pression en fonction de la température de consigne et d'autre part d'évaluer les incertitudes sur les concentrations en germanium calculées à partir du saut de seuil eH . Dans le cas du solvant NaOH 0,5M, la détermination de l'évolution de la densité à 150 MPa en fonction de la température est nécessaire car il n'existe pas de données à ce sujet à notre connaissance.

Le calcul des densités se fait en plusieurs étapes:

- l'absorbance enregistrée lors des mesures correspond à l'absorbance totale des différents éléments se trouvant sur le parcours des rayons X (air, fenêtres en béryllium de l'autoclave, culasse de l'autoclave, hélium, cellule en carbone et le fluide contenu dans la cellule). L'acquisition de lignes de base de ces éléments permet d'extraire uniquement l'absorption du fluide.

¹ W. Wagner and A. Pruss, J. Chem. Ref. Data 31 (2002) 387

² <http://webbook.nist.gov/chemistry/> ce site regroupe des données sur les propriétés thermophysiques de nombreux systèmes fluides.

- la valeur d'absorption obtenue est ensuite multipliée par la longueur d'absorption du fluide à une énergie donnée (calcul avec le logiciel Hephaestus) et divisée par l'épaisseur de fluide traversée (0,5 cm).

- les valeurs de densité ainsi calculées sont réajustées par rapport aux valeurs de la base de données du NIST² (National Institut of Standards and Technology) en appliquant un coefficient multiplicateur qui correspond au rapport de la densité standard (NIST) à température ambiante et de la densité calculée. Ce réajustement permet d'éliminer les décalages de mesures dus à la configuration de la ligne. Pour la soude 0,5M il a fallu faire l'approximation que la variation de densité entre la pression ambiante et 150 MPa est similaire à celle de l'eau.

Les résultats des calculs sont représentés sous forme de courbes dans la *figure IV.1*.

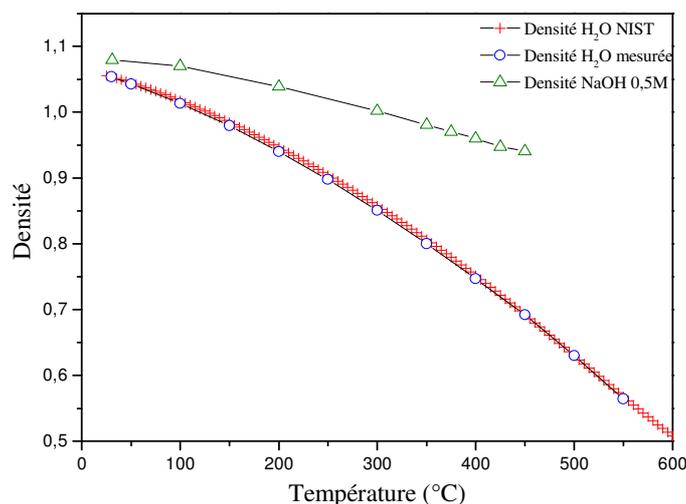


Figure IV.1. Densité de l'eau et de NaOH 0,5M en fonction de la température à 150MPa

La courbe expérimentale de la densité de l'eau suit parfaitement les données de la littérature notamment dans le domaine haute température, ce qui signifie que la température à l'intérieur de la cellule est homogène, bien régulée et bien calibrée, l'incertitude sur les concentrations calculées à partir du saut de seuil sera donc faible sur toute la gamme de température étudiée. Il en est de même pour l'ensemble des expériences menées à haute pression. Pour l'expérience isotherme, qui sera présentée dans la section V de ce chapitre, la température est maintenue à 300°C et la pression varie par pas de 25 MPa. Le risque de gradient thermique est plus important dans le domaine des basses pressions (<100MPa). Même en considérant une variation de température de 5°C, bien supérieur à la précision de

régulation ($\pm 0,1^\circ\text{C}$), les incertitudes restent très faibles car nous sommes loin du point critique et les changements de densité du fluide sont très faibles sur 5°C .

La densité du solvant NaOH 0,5M évolue moins que celle de l'eau en fonction de la température. L'ajout d'ions dans la solution a pour effet d'augmenter la densité et de déplacer le point critique vers de plus hautes pressions et températures³.

IV.1. Influence du solvant sur la dissolution de $\text{Si}_{0,8}\text{Ge}_{0,2}\text{O}_2$ de type cristobalite

IV.1.2. Solution aqueuse de NaOH diluée à 0,5M

Le solvant NaOH 0,5M permet d'augmenter la vitesse de dissolution mais comme nous l'avons remarqué dans le chapitre précédent, son utilisation limite la teneur en germanium dans les cristaux. L'hypothèse est que le germanium en solution forme un complexe avec le sodium et précipite. En effet, une phase de structure quadratique de formule $\text{Na}_4\text{Ge}_9\text{O}_{20}$ a été identifiée par diffraction des rayons X dans le corps mère résiduel des cristallogénèses utilisant le solvant NaOH. Une seconde phase GeO_2 de type rutile apparaissant dès que la concentration en germanium dans le corps mère approche 30% atomique a également été identifiée. La question est de savoir si ces phases se forment en solution, c'est-à-dire en cours de cycle de cristallogenèse, ou à la fin du cycle lors de la descente en température.

Rappelons que la concentration de germanium en solution est proportionnelle à la hauteur du saut de seuil (*figure IV.2*) en tenant compte du changement de densité de la solution. La relation entre la hauteur de saut de seuil et la concentration est donnée par l'équation suivante:

$$e_H = \Delta \left(\frac{\mu}{\rho} \right) \cdot x \cdot M_{\text{soluté}} \cdot C_{\text{soluté},T,P} \cdot \rho_{\text{solvant},T,P}$$

³ D. Testemale, M. V. Coulet, J.-L. Hazemann, J.-P. Simon, F. Bley, O. Geaymond, R. Argoud, Small angle x-ray scattering of a supercritical electrolyte solution : The effect of density fluctuations on the hydration of ions. *J. Chem. Phys.* **122**, 194505 (2005).

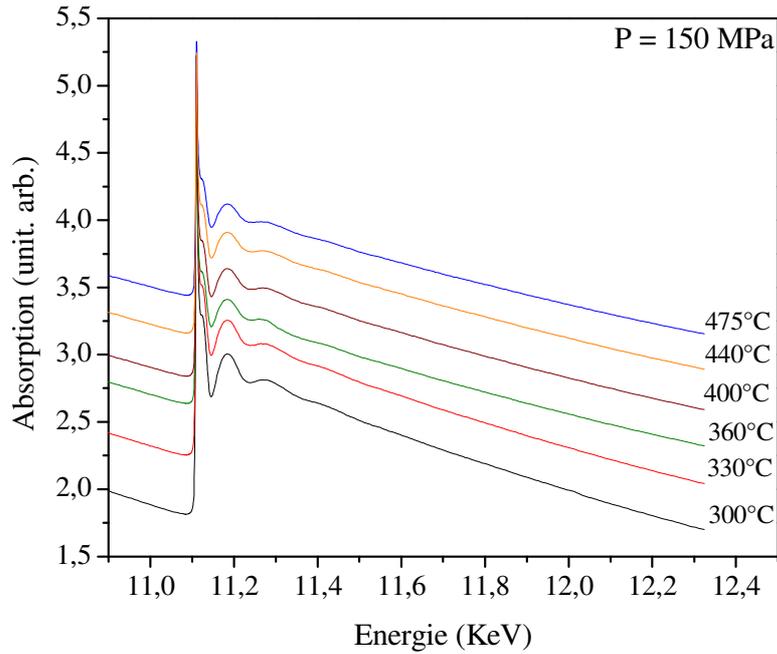


Figure IV.2. Spectres XAS bruts en transmission d'une solution de NaOH 0,5M en contact avec $\text{Si}_{0,8}\text{Ge}_{0,2}\text{O}_2$ type cristobalite à 150 MPa entre 300°C et 450°C. Par soucis de clarté, les spectres ont été arbitrairement décalés verticalement.

Le saut d'absorption évolue de manière surprenante, après être passé par un maximum au bout de 30 minutes à 300°C, il chute brutalement et bien que l'expérience soit menée dans un domaine thermodynamique de solubilité directe du matériau, l'augmentation de température ne suffit plus à faire croître la concentration de germanium en solution. Le saut de seuil se stabilise à partir de 360°C mais continue à chuter lors de l'augmentation de température. L'évolution du saut d'absorption en fonction de la durée totale de l'expérience permet de mieux visualiser la chute de la concentration de germanium en solution (figure IV.3).

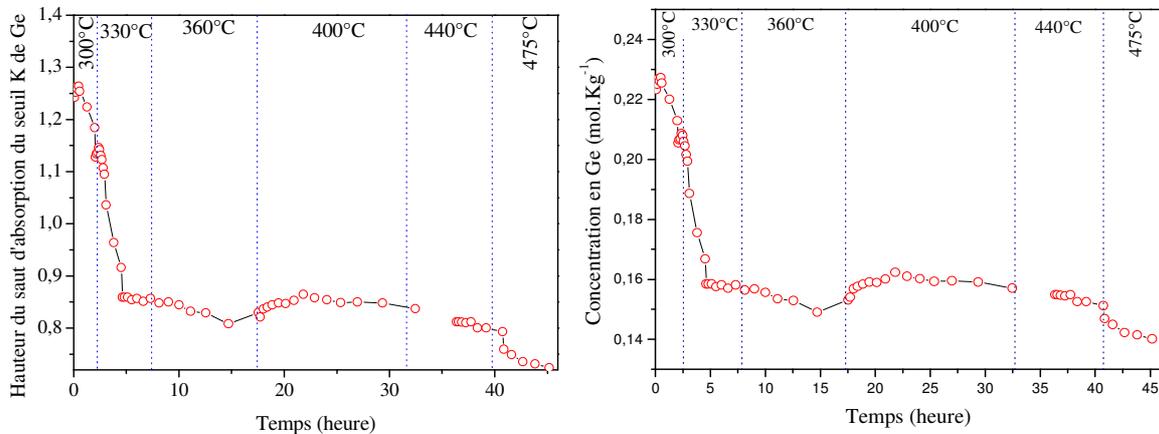


Figure IV.3. Hauteur du saut de seuil mesurée en transmission au seuil K de Ge à différentes températures en fonction du temps

Après 4 heures, la valeur de saut de seuil, et donc la concentration en Ge, se stabilise, l'équilibre entre la phase solide et la solution est établi avec libération de Ge en solution et formation de germanates de sodium. Il semble que la formation de ces germanates soit activée par la température car une nouvelle décroissance de la concentration en Ge est observée entre 400°C et 475°C. Il est cependant difficile de conclure quant au rôle de la température car deux autres phénomènes rentrent en jeu: (i) une transformation vers la phase quartz stable s'opère en cours d'expérience (*figure IV.4*) (ii) la densité du fluide et donc ses propriétés changent également pouvant influencer la dissolution et la formation d'espèces en solution.

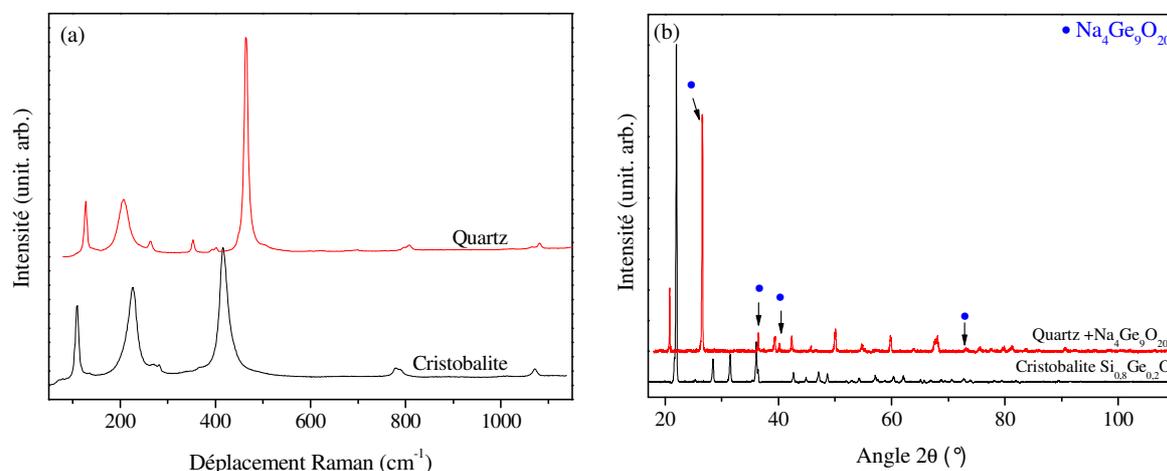


Figure IV.4. (a). Spectres Raman et (b) diffractogrammes du composé $\text{Si}_{0,8}\text{Ge}_{0,2}\text{O}_2$ avant (phase cristobalite) et après (phases quartz et germanates $\text{Na}_4\text{Ge}_9\text{O}_{20}$) expérience en autoclave. Les pics de diffraction dus aux germanates sont repérés par une flèche et la lettre G.

Le spectre Raman du solide révèle une unique phase de type quartz- α contenant moins de 5% atomique de Ge. L'analyse par diffraction des rayons X révèle une seconde phase de formule $\text{Na}_4\text{Ge}_9\text{O}_{20}$. Une simple analyse par spectroscopie Raman n'aurait pas suffi pour identifier cette seconde phase.

IV.1.2. Cinétique de dissolution de $\text{Si}_{0,8}\text{Ge}_{0,2}\text{O}_2$ type cristobalite dans H_2O

Les spectres XAS de l'eau en contact avec $\text{Si}_{0,8}\text{Ge}_{0,2}\text{O}_2$ de type cristobalite sont présentés dans la *figure IV.6*. La cinétique de dissolution étant plus lente que dans le cas précédent, les sauts de seuil sont moins importants et les oscillations EXAFS plus bruitées.

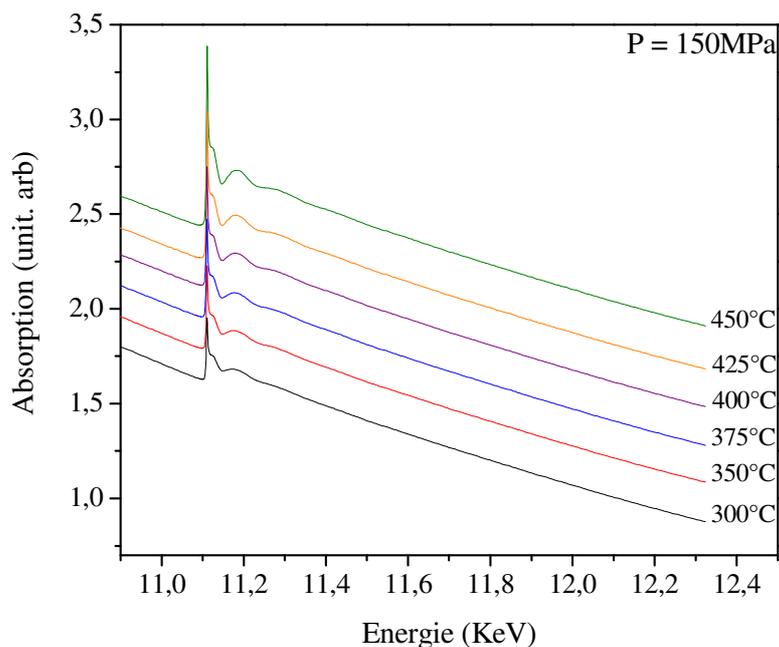


Figure IV.6. Spectres XAS bruts en transmission d'une solution aqueuse en contact avec $\text{Si}_{0,8}\text{Ge}_{0,2}\text{O}_2$ type cristobalite à 150 MPa entre 300°C et 450°C. Par soucis de clarté, les spectres ont été arbitrairement décalés verticalement.

La concentration de germanium en solution progresse conformément au caractère direct de la solubilité du matériau. La cinétique de dissolution est lente et l'augmentation de la concentration reste faible mais constante le long des isothermes.

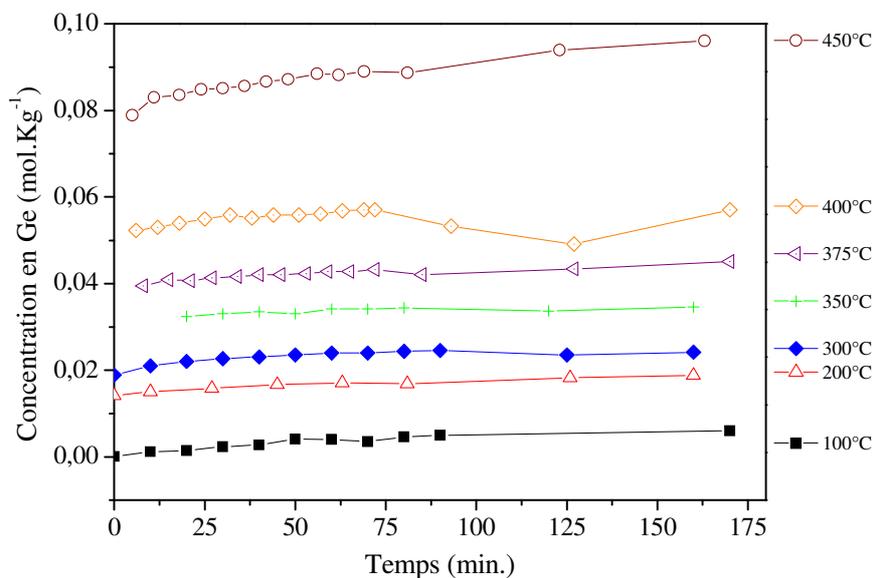


Figure IV.7. Evolution du saut d'absorption lors de la dissolution de $\text{Si}_{0,8}\text{Ge}_{0,2}\text{O}_2$ type cristobalite à 150 MPa dans H_2O en fonction de la température

Deux points ne suivent pas la tendance générale sur l'isotherme à 400°C. Plusieurs hypothèses peuvent être formulées pour expliquer cette différence: (i) un mauvais calcul du

saut de seuil, peu probable car les calculs effectués par différentes méthodes mènent à une tendance identique, (ii) une nucléation s'amorce entre 80 et 175 minutes à 400°C, (iii) la transformation de phase cristobalite- $\beta \leftrightarrow$ quartz- α plus rapide dans ce domaine entraînant une recristallisation des espèces en sursaturation vis-à-vis de la nouvelle phase.

La concentration évoluant peu au-delà de 80 minutes dans la majeure partie des cas, un profil des concentrations en fonction de la température peut être tracé (*figure IV.8*).

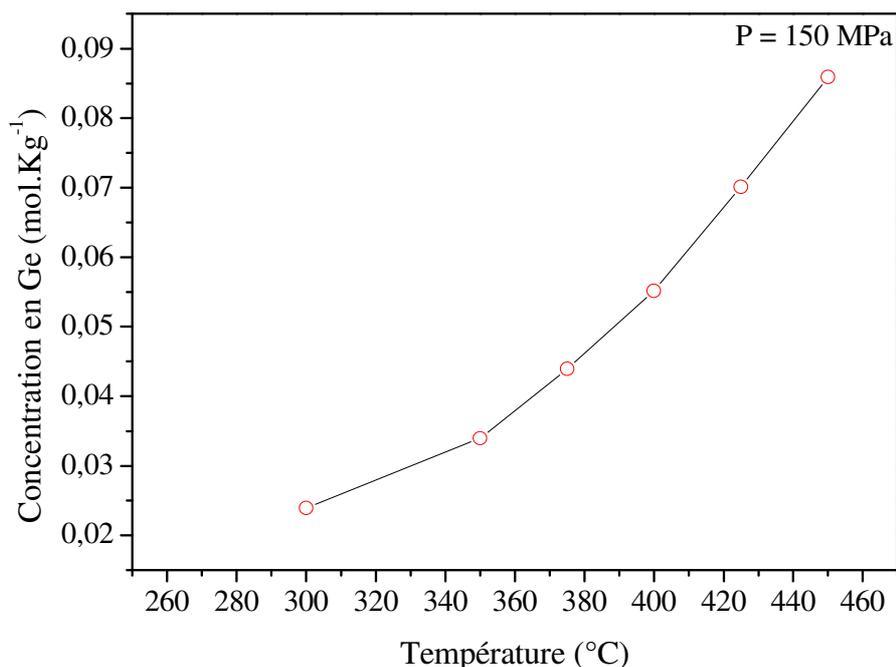


Figure IV.8. Concentration de germanium en solution à t = 80 minutes en fonction de la température

Même si nous avons vu qu'à chaque température la concentration augmente peu, nous ne pouvons pas parler de solubilité car la cristobalite est une phase métastable dans les conditions opératoires. Elle se transforme progressivement en phase de type quartz, mais contrairement à l'expérience menée dans NaOH 0,5M la cinétique de transformation de phase est très lente. Le composé résiduel récupéré en fin d'expérience comporte deux phases, une phase de type cristobalite- α et une phase de type quartz- α (*figure IV.9*).

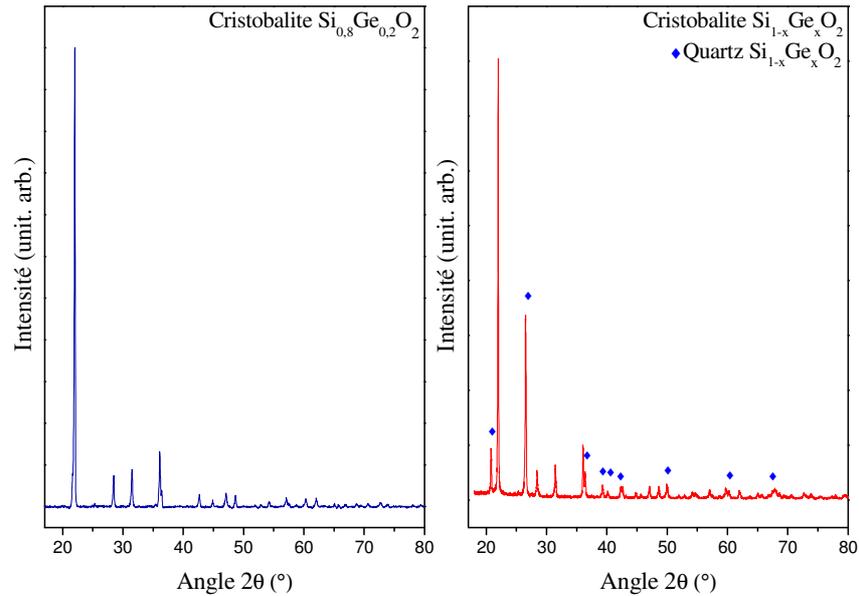


Figure IV.9. Diffractogrammes RX du composé $\text{Si}_{0,8}\text{Ge}_{0,2}\text{O}_2$ avant (phase cristobalite) et après (biphasé) l'expérience en autoclave

IV.2. Influence de la composition de la solution solide

La solubilité et la cinétique de dissolution du dioxyde de germanium sont bien plus élevées que celles du dioxyde de silicium. L'enrichissement en germanium des matériaux synthétisés doit permettre de faciliter leur dissolution. Nous avons choisi d'étudier deux compositions amorphes à forte teneur en germanium ($\text{Si}_{0,7}\text{Ge}_{0,3}\text{O}_2$ et $\text{Si}_{0,5}\text{Ge}_{0,5}\text{O}_2$) dans des conditions thermodynamiques identiques afin de comparer leur cinétique de dissolution.

IV.2.1. Cinétique de dissolution du verre $\text{Si}_{0,7}\text{Ge}_{0,3}\text{O}_2$ à 100 MPa dans H_2O

La dissolution du verre débute dès les basses températures malgré une pression de travail plus faible que lors des expériences précédentes. La concentration de Ge en solution augmente rapidement jusqu'à 350°C . A partir de cette température, la cinétique de dissolution le long des isothermes devient faible et progresse par saut lors des changements de température.

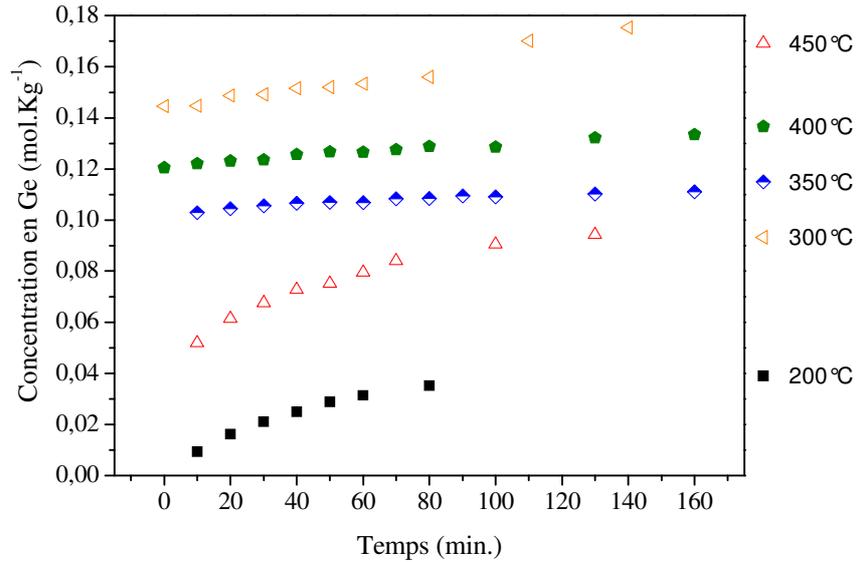


Figure IV.10. Evolution de la concentration de Ge en solution lors de la dissolution d'un composé $Si_{0,7}Ge_{0,3}O_2$ amorphe dans H_2O à 100 MPa en fonction du temps à différentes températures

L'activation de la dissolution par la température est clairement visible en comparant les concentrations en fonction de la température et à différents temps de stabilisation. A 200°C et 300°C, la concentration de Ge en solution augmente de manière prononcée avec le temps. Au-dessus de 300°C la pseudo saturation de la solution en Ge à une température donnée est atteinte rapidement, la concentration varie peu dans l'intervalle de temps étudié.

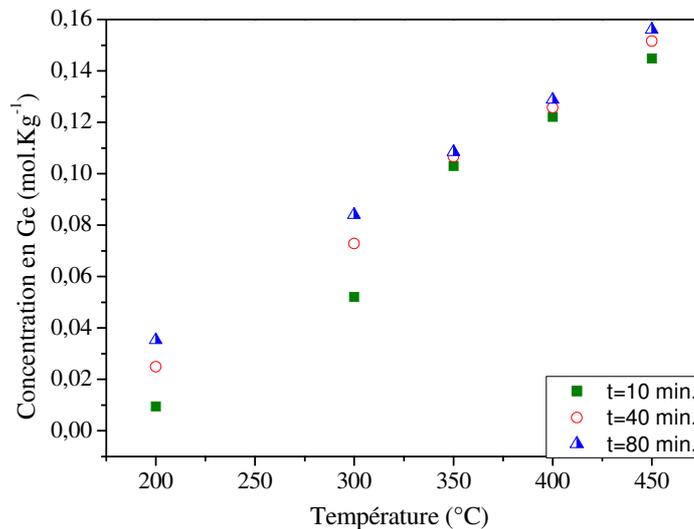


Figure V.11. Evolution de la concentration en Ge en solution lors de la dissolution d'un composé $Si_{0,7}Ge_{0,3}O_2$ amorphe dans H_2O à 100 MPa en fonction de la température à différents intervalles de temps

IV.2.2. Cinétique de dissolution du verre $\text{Si}_{0,5}\text{Ge}_{0,5}\text{O}_2$ à 100 MPa dans H_2O

La deuxième composition étudiée de formule $\text{Si}_{0,5}\text{Ge}_{0,5}\text{O}_2$ se comporte de manière radicalement différente. Dès 70°C la concentration de Ge en solution est élevée, elle croit jusqu'à un maximum atteint à 150°C . A cette température, la concentration est deux fois plus élevée qu'à 450°C pour le verre contenant 30% atomique de Ge. La concentration diminue progressivement entre 175°C et 350°C et chute plus rapidement à 400°C . La teneur en Ge de la solution se stabilise à 450°C . Pour cette température, nous retrouvons une concentration presque identique à celle déterminée lors de la dissolution du verre $\text{Si}_{0,7}\text{Ge}_{0,3}\text{O}_2$.

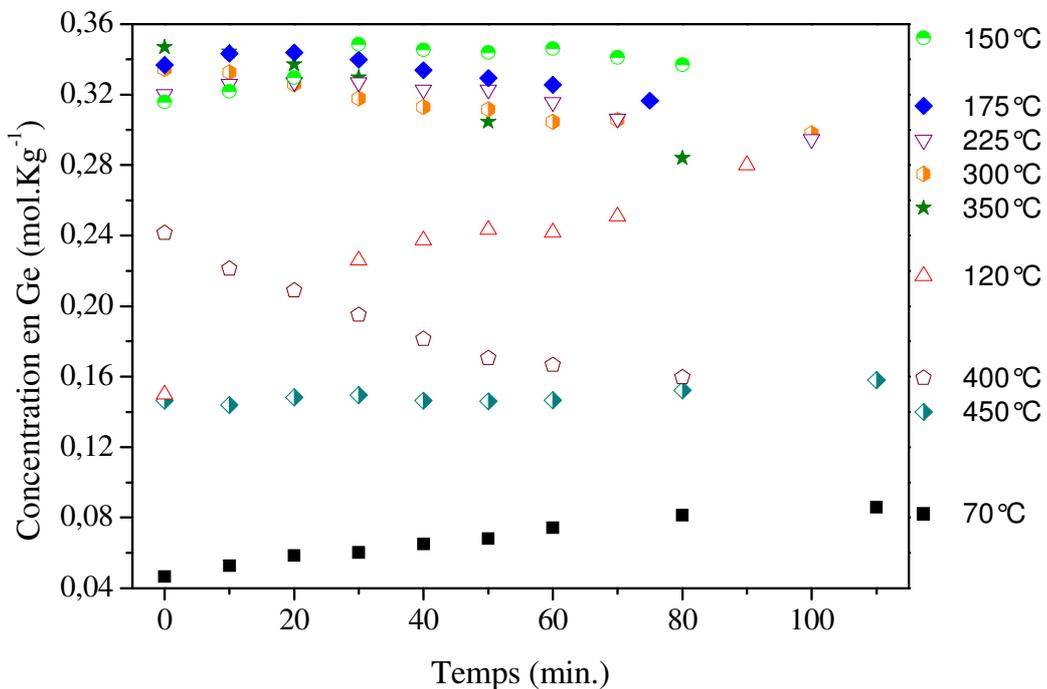


Figure IV.12. Evolution de la concentration en Ge en solution lors de la dissolution d'un composé $\text{Si}_{0,5}\text{Ge}_{0,5}\text{O}_2$ amorphe dans H_2O à 100 MPa en fonction du temps

Il est intéressant de regarder, comme pour les cas précédents, l'évolution de la concentration en fonction de la température pour un temps donné (figure IV.13).

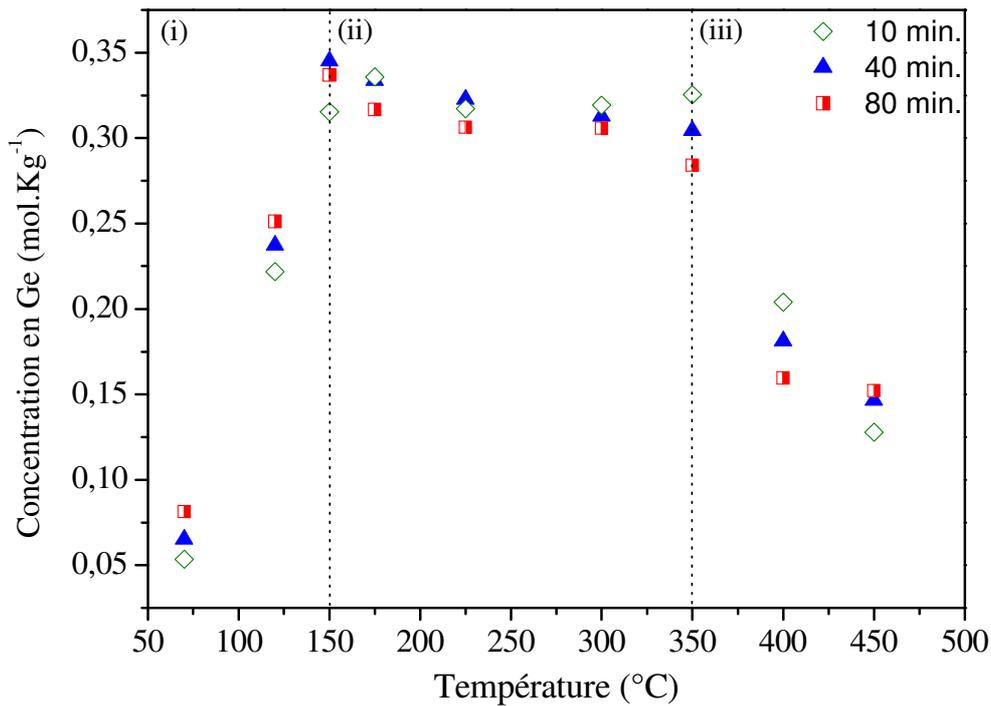


Figure IV.13. Evolution de la concentration en Ge en solution lors de la dissolution d'un composé $\text{Si}_{0,5}\text{Ge}_{0,5}\text{O}_2$ amorphe dans H_2O à 100 MPa en fonction de la température

Le graphe peut être décomposé en trois parties: (i) à température fixe, la concentration de Ge en solution augmente avec le temps, (ii) entre 150°C et 350°C la tendance s'inverse, la concentration diminue en fonction du temps et légèrement en fonction de la température, (iii) la concentration en Ge diminue plus fortement entre 350°C et 450°C. A 450°C la concentration augmente à nouveau légèrement avec le temps.

L'expérience étant menée hors équilibre thermodynamique, le verre $\text{Si}_{0,5}\text{Ge}_{0,5}\text{O}_2$ subit une transformation de phase au cours de l'expérience. L'échantillon introduit dans la cellule en début d'expérience est amorphe, l'analyse par diffraction des rayons X du composé résiduel en fin de cycle montre la présence de 2 phases (figure IV.14), une phase GeO_2 pur de structure type-rutile et une phase $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{O}_2$ type-quartz- α dont le pourcentage atomique en germanium n'excède pas les 5%.

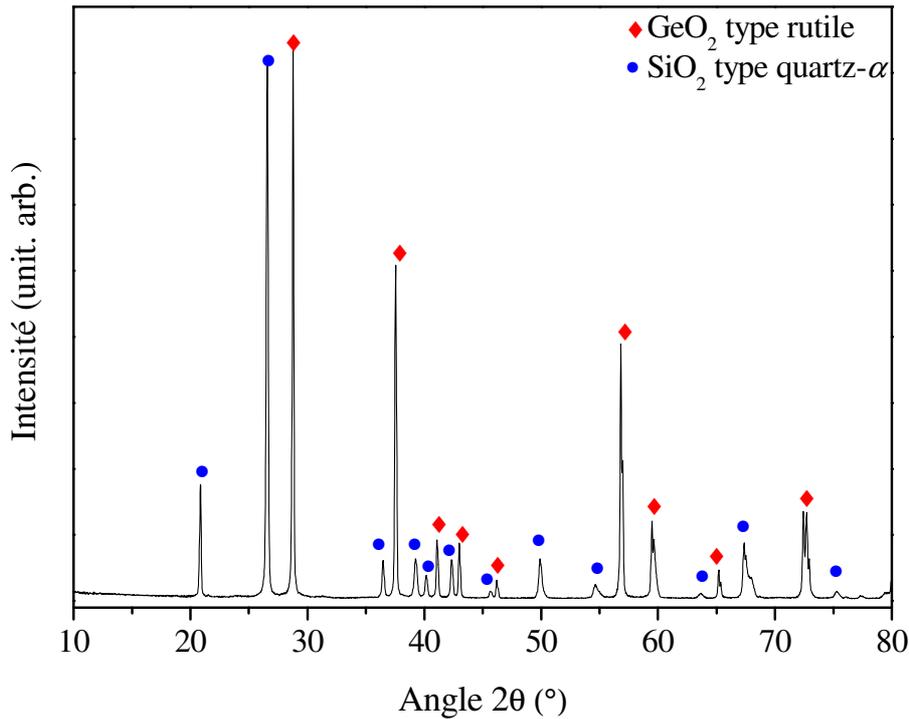


Figure IV.14. Diffractogramme du composé $Si_{1-x}Ge_xO_2$ récupéré en fin de cycle

La figure IV.13 peut être interprétée de la manière suivante: la première zone (i) du graphe correspond à la dissolution du verre. La teneur en germanium étant élevée, l'enrichissement de la solution en Ge est rapide. Dans la seconde zone (ii), la transformation de la phase métastable amorphe vers les phases stables de types quartz- α et rutile GeO_2 (structure quadratique) s'opère. La phase amorphe continue à se dissoudre tandis qu'une partie des espèces présentes en solution recristallisent. Le palier observé correspond donc à une compétition entre dissolution de la phase amorphe et recristallisation des phases stables entre $150^\circ C$ et $350^\circ C$. Dans la dernière zone, la transformation de phase se termine et la solution se retrouve saturée vis-à-vis des phases stables à $450^\circ C$. Bien que les pressions de travail soient différentes, le tableau IV.1 fait ressortir la grande différence de solubilité des deux phases stables. Une fois que le verre $Si_{0,5}Ge_{0,5}O_2$ s'est totalement transformé à $450^\circ C$, l'équilibre entre les phases solides et la phase liquide doit s'établir. Compte tenu de la solubilité élevée de GeO_2 type rutile, la dissolution de ce composé participe probablement de manière prépondérante à l'établissement de l'équilibre thermodynamique.

Tableau IV.1. Comparaison entre les solubilités de GeO_2 de structure quadratique à 40 MPa et $\text{Si}_{0,8}\text{Ge}_{0,2}\text{O}_2$ de structure quartz- α à 150 MPa dans H_2O .

Température (°C)	m_{Ge} (mol.Kg ⁻¹) GeO ₂ quadratique P = 40 MPa ⁴	m_{Ge} (mol.Kg ⁻¹) Si _{0,8} Ge _{0,2} O ₂ type-quartz- α P = 150 MPa
300	0,016	0,0032
350	0,024	0,0052
400	0,034	0,0092
450	0,029	0,0171

IV.3. Influence de la structure de la solution solide

Les phases de type cristobalite et les verres présentés précédemment sont des phases métastables dans les conditions opératoires. Nous allons comparer dans la partie qui suit le comportement de ces phases avec celui de la phase stable de type quartz pour laquelle nous avons déterminé la solubilité.

La première remarque concerne le saut de seuil, il est faible même à haut température ce qui sous-entend une faible dissolution du matériau (*figure V.15*). Nous ne pourrions pas déterminer les paramètres EXAFS structuraux car le rapport signal sur bruit est trop faible. Cependant compte tenu des résultats obtenus sur les différentes phases métastables, nous pouvons penser que les espèces en solutions sont de même nature $\text{Ge}(\text{OH})_4$.

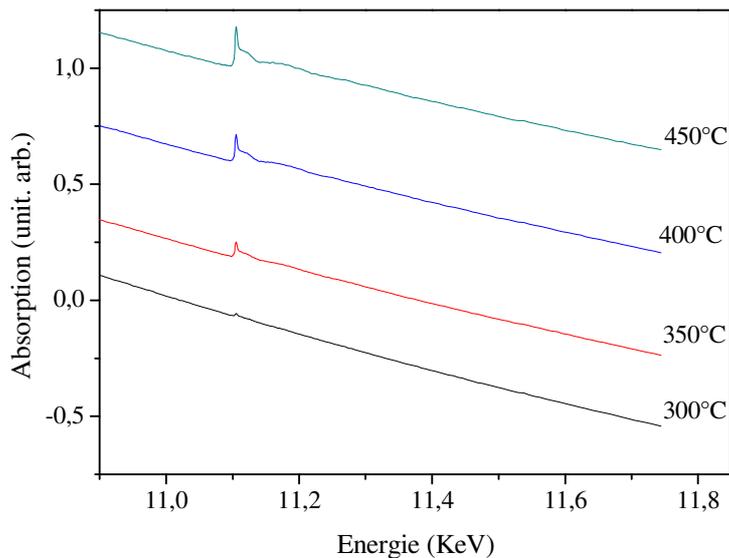


Figure IV.15. Spectres XAS bruts en transmission d'une solution aqueuse en contact avec $\text{Si}_{0,8}\text{Ge}_{0,2}\text{O}_2$ type quartz à 150 MPa entre 300°C et 450°C. Par soucis de clarté, les spectres ont été arbitrairement décalés verticalement.

⁴ G. S. Pokrovski, J. Roux, J.-L. Hazemann, D. Testemale, Chem. Geology 217, 127-145 (2005)

Les variations de concentrations de Ge en solution sont très faibles le long des isothermes et évoluent dans le sens d'une solubilité directe quelle que soit la température. On peut considérer que l'équilibre chimique (saturation de la solution) est atteint au bout de 40 minutes tant les variations sont minimales au-delà.

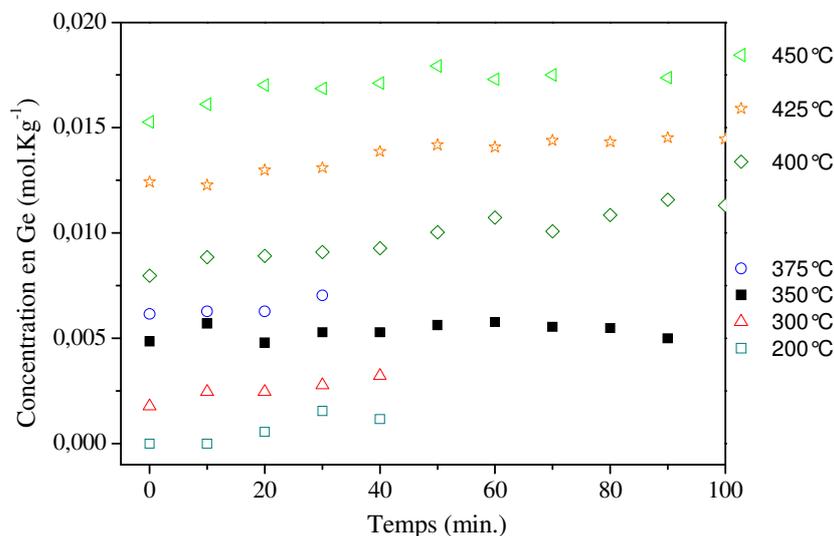


Figure IV.16. Evolution de la concentration en Ge en solution lors de la dissolution d'un composé $\text{Si}_{0,8}\text{Ge}_{0,2}\text{O}_2$ de type quartz dans H_2O à 150 MPa en fonction du temps et de la température

La courbe de solubilité de la phase de type quartz contenant 20 % atomiques de Ge est présentée dans la figure IV.17. Les deux autres courbes sont données à titre comparatif, elles ne correspondent pas à la solubilité du verre $\text{Si}_{0,7}\text{Ge}_{0,3}\text{O}_2$ ni à celle de la phase de type cristobalite $\text{Si}_{0,8}\text{Ge}_{0,2}\text{O}_2$ mais à la concentration de Ge en solution au bout de 40 minutes lors de la dissolution de ces matériaux à 150 MPa en fonction de la température.

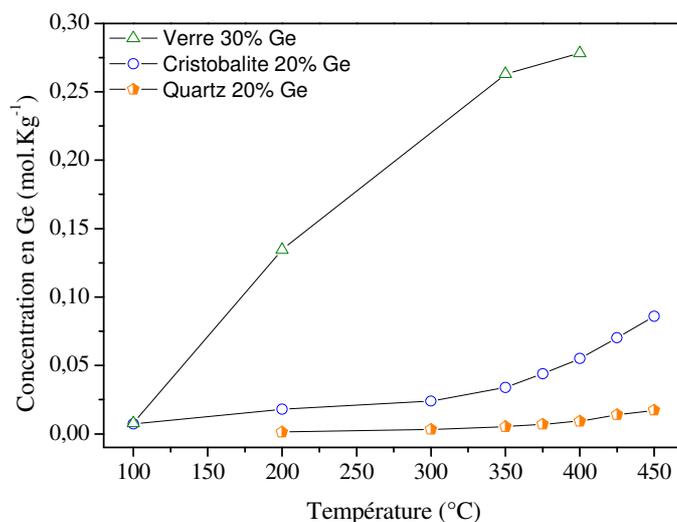


Figure IV.17. Concentration de germanium en solution à $t = 40$ minutes pour différentes phases à 150 MPa en fonction de la température

La phase de type quartz est la moins soluble au bout de 40 minutes. Il faut garder à l'esprit que les deux phases métastables sont très solubles dans ce laps de temps mais se transforment progressivement en phase stable de type quartz. La cinétique de transformation dans le solvant H₂O étant longue, les effets de la transformation ne sont pas visibles sur ce graphe.

IV.4. Influence de la pression sur la cinétique de dissolution d'un composé amorphe Si_{0,7}Ge_{0,3}O₂

La température, la composition et le type de phase étudié jouent chacun un rôle important sur la capacité du matériau à se dissoudre. Le paramètre pression participe indéniablement dans le processus de dissolution. Nous avons vu dans le chapitre III que l'augmentation de la pression permettait d'augmenter la vitesse de dissolution du corps mère et la vitesse de croissance des cristaux. Néanmoins, nous avons également souligné qu'une différence de 25 MPa au-delà de 100 MPa avait peu d'influence sur la cinétique de dissolution du corps mère (cf. chap.III section II). Nous allons nous intéresser dans cette partie à l'influence de la pression sur la cinétique de dissolution à une température constante de 300°C.

La concentration de germanium en solution augmente graduellement avec l'augmentation de la pression (*figure IV.18*).

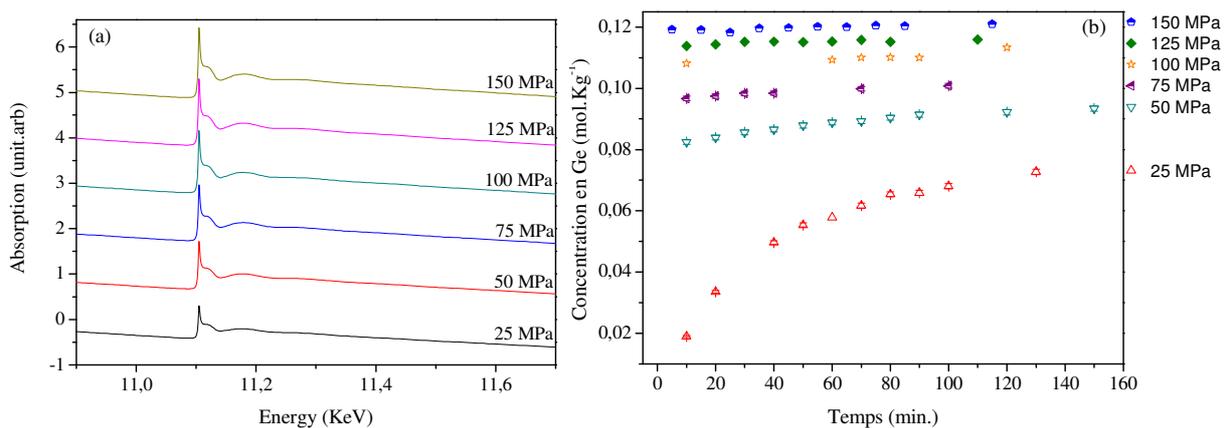


Figure IV.18.(a) Spectres XAS bruts en transmission d'une solution aqueuse en contact avec Si_{0,7}Ge_{0,3}O₂ type quartz à 300°C entre 25 MPa et 150 MPa. Par soucis de clarté, les spectres ont été arbitrairement décalés verticalement. (b) Concentration de Ge en solution à 300°C en fonction de la pression et du temps

En regardant, l'évolution de la concentration de germanium en solution sur la durée totale de l'expérience (*figure IV.19*), nous constatons bien des sauts de concentration à chaque changement de pression. Ces sauts sont relativement faibles mais montre que le paramètre pression a un effet sur la dissolution.

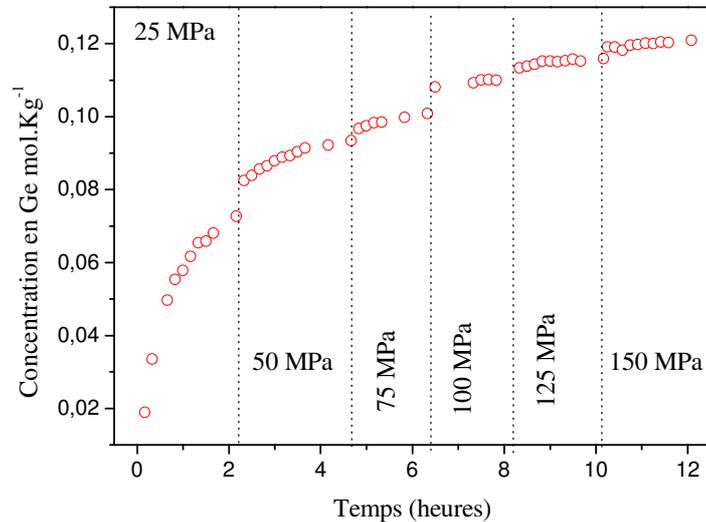


Figure IV.19. Evolution de la concentration de germanium en solution sur la durée totale de l'expérience

Une fois encore, il faut préciser que l'expérience est effectuée hors équilibre, le verre $\text{Si}_{0,7}\text{Ge}_{0,3}\text{O}_2$ se transforme progressivement en une phase de type quartz- α et une phase GeO_2 de type rutile (*figure IV.20*). Ceci signifie qu'à chaque changement de pression le matériau est légèrement différent et nous ne pouvons donc pas discerner réellement l'effet de la pression sur la cinétique de dissolution.

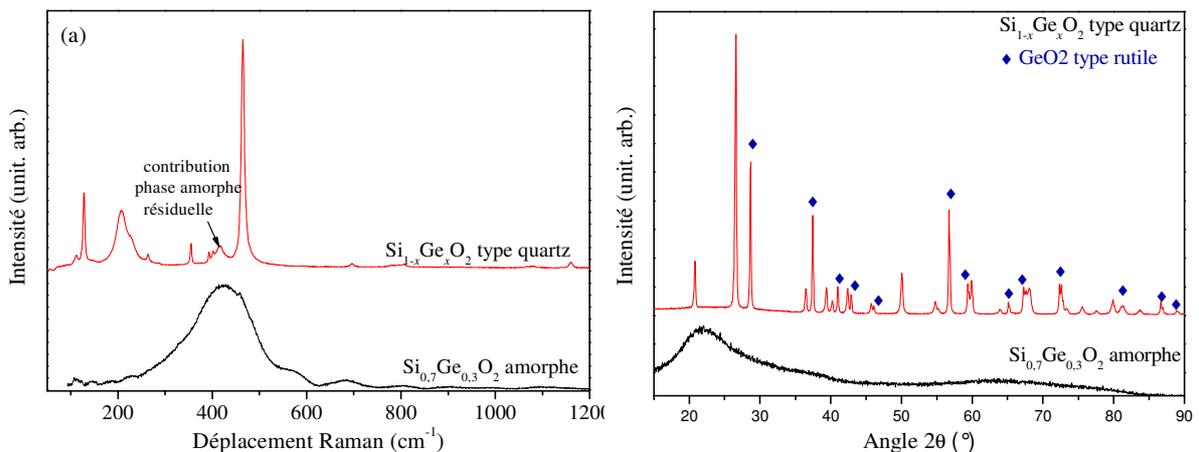


Figure IV.20. (a). Spectres Raman et (b) diffractogrammes du composé $\text{Si}_{0,7}\text{Ge}_{0,3}\text{O}_2$ avant (phase amorphe) et après (phases types quartz et GeO_2 rutile) expérience en autoclave. Les pics de diffraction dus à la phase de type rutile sont repérés par des losanges.

Pour comparer la cinétique de dissolution à différentes pressions il faudrait réaliser un cycle de dissolution par pression et utiliser un échantillon de même nature (composition, structure, granulométrie) à chaque cycle.

IV.5. Quantité de silicium en solution.

La spectroscopie d'absorption X au seuil K du germanium permet de calculer directement la concentration de germanium en solution mais pas celle du silicium. Connaissant la quantité de germanium en solution (sous sa forme GeO_2) nous avons pu extraire le pourcentage molaire de silicium (sous sa forme SiO_2) en solution en fin d'expérience (450°C) en faisant la différence des masses de solide avant et après expérience (figure IV.21).

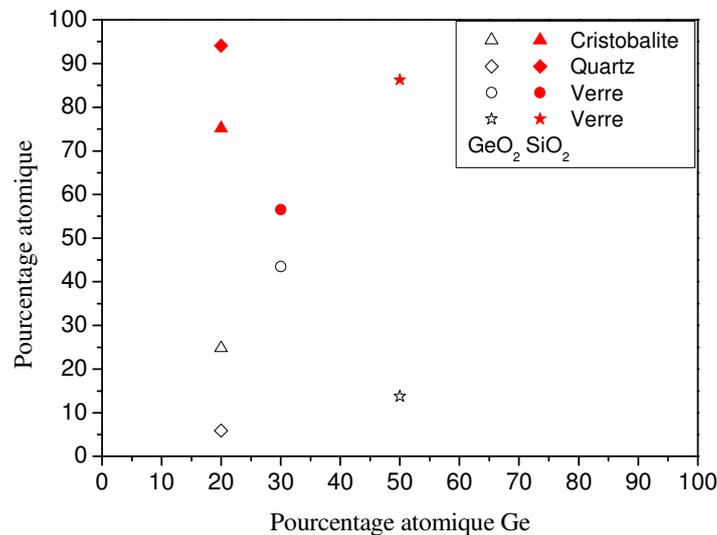


Figure IV.21. Pourcentage atomique maximal en SiO_2 et GeO_2 dans H_2O en fonction du pourcentage atomique en germanium initialement présent dans le matériau

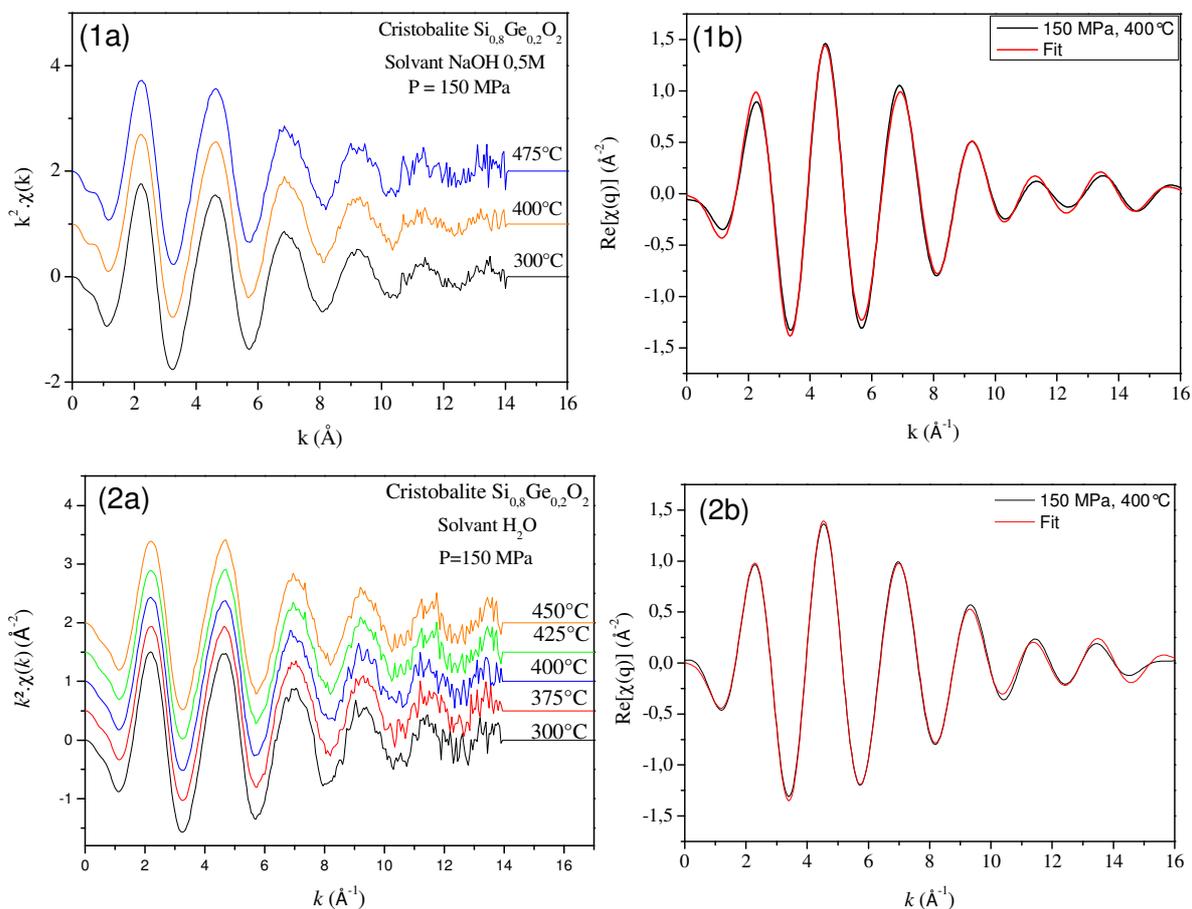
Nous remarquons que pour un composé de même composition mais de structure cristallographique différente, le rapport des espèces en solution est change. La quantité de silicium en solution lors de la dissolution du quartz mixte $\text{Si}_{10,8}\text{Ge}_{0,2}\text{O}_2$ de germanium est beaucoup plus élevé (95%) que celle obtenue lors de la dissolution de la forme cristobalite mixte (75%) de même composition. Les points du verre 30% Ge présentent un intérêt particulier car les quantités des espèces SiO_2 et GeO_2 en solution sont respectivement de 55% et 45%, or lors de la cristallogénèse QVM15 nous avons obtenu un cristal contenant dans les 14% atomique de germanium. La différence entre le pourcentage de germanium présent dans la solution et dans le cristal correspond bien au pourcentage présent dans le corps mère. Il

semble donc que 15% atomique de germanium soit la valeur maximale de germanium que nous pouvons espérer atteindre dans un cristal en utilisant un corps mère en contenant 30%.

IV.6. Spéciation du germanium en solution

La spéciation du germanium en solution a été déterminée pour l'ensemble des expériences à l'exception de l'expérience de dissolution du composé mixte $\text{Si}_{0,8}\text{Ge}_{0,2}\text{O}_2$ de type quartz- α . Le rapport signal sur bruit de cette expérience étant trop faible, nous n'avons pu obtenir des affinements corrects.

Les oscillations EXAFS $k^2\chi(k)$ extraites des spectres XAS ainsi qu'un exemple d'ajustement par un modèle tétraédrique sont donnés dans les figures IV.22 pour chaque expérience.



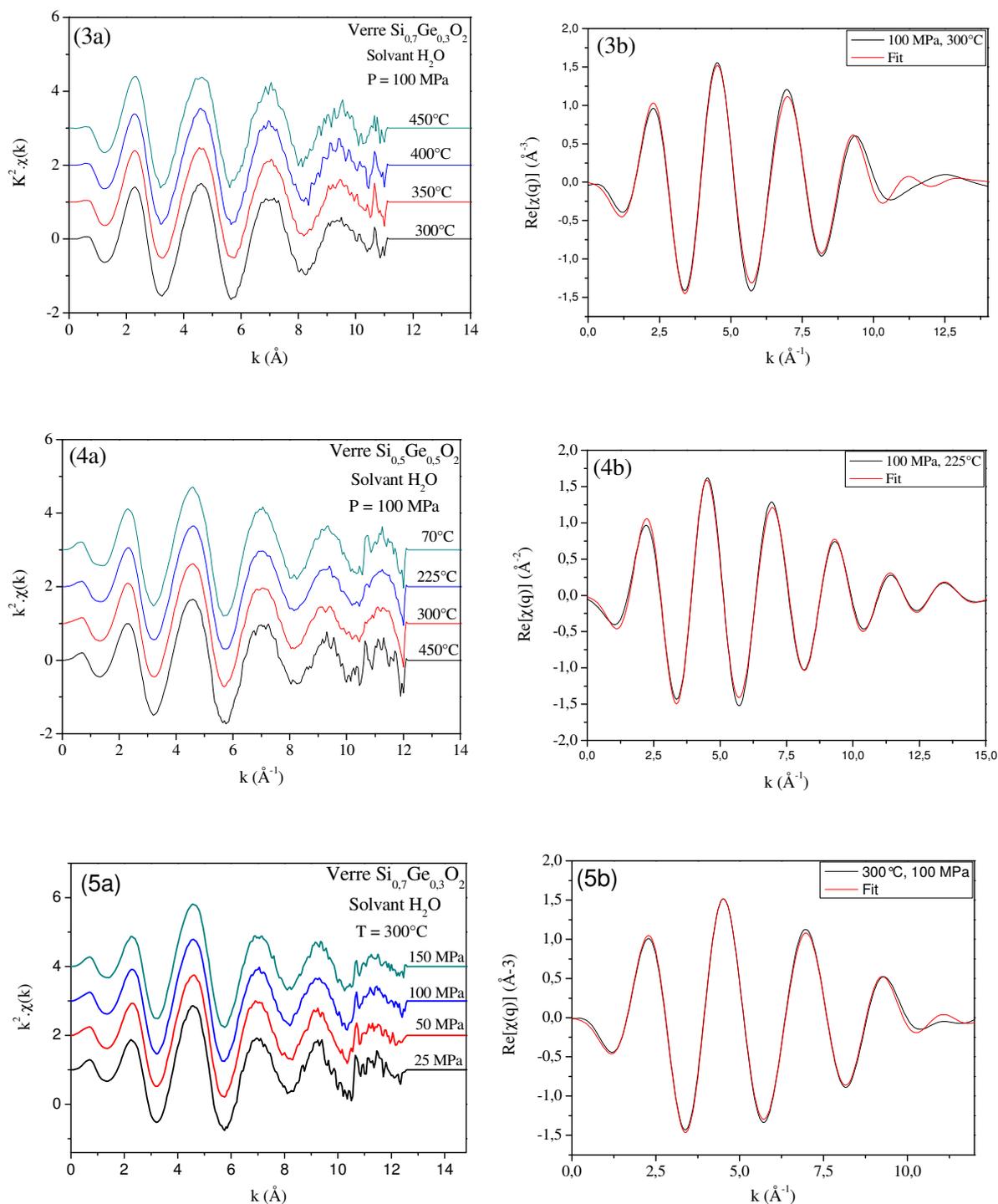


Figure IV.22. (a) Oscillations $k^2 \cdot \chi(k)$ des spectres EXAFS en transmission (en fluorescence pour les figures 2a et 2b) en fonction de la température. Par soucis de clarté, les spectres ont été arbitrairement décalés verticalement. (b) Transformées de Fourier inverses et résultats des ajustements par un modèle tétraédrique. La valeur de S_0^2 a été fixée à 1 pour les affinements structuraux

Les oscillations présentent des fréquences similaires et une faible diminution d'amplitude. On peut donc s'attendre à ce que la structure locale autour de l'atome de germanium soit peu sensible aux variations de température dans notre gamme de mesure.

L'affinement des oscillations par un modèle tétraédrique formé par 4 atomes d'oxygènes autour de l'atome de germanium donne des résultats cohérents avec les observations précédentes. Les résultats de ces affinements sont regroupés dans les tableaux suivant:

Tableau V.2. Paramètres EXAFS structuraux de la première couche de voisins O de l'atome absorbeur Ge en fonction de la température dans NaOH 0,5M (dissolution CRT20) à 150 MPa

T (°C)	Domaine k (\AA^{-1})	r_0 (\AA)	N_0	σ^2 (10^{-3}\AA^2)	ΔE (eV)	Facteur R
300	2,0-15,8	1,76 (1)	4,2 (2)	4,2 (4)	6,3 (4)	0,0001
330	2,0-15,8	1,76 (1)	3,9 (2)	3,9 (6)	5,2 (6)	0,0003
400	2,0-15,8	1,76 (1)	3,9 (2)	4,1 (7)	5,2 (8)	0,0005
440	2,0-15,8	1,76 (2)	3,9 (2)	4,0 (4)	5,3 (5)	0,0002
475	2,0-15,8	1,76 (2)	4,1 (2)	4,4 (3)	5,9 (5)	0,0002

Tableau IV.3. Paramètres EXAFS structuraux de la première couche de voisins O de l'atome absorbeur Ge en fonction de la température dans H₂O (dissolution CRT20) à 150 MPa

T (°C)	Domaine k (\AA^{-1})	r_0 (\AA)	N_0	σ^2 (10^{-3}\AA^2)	ΔE (eV)	Facteur R
300	2,0-15,8	1,76 (2)	4,0 (2)	3,5 (6)	6,1 (6)	0,001
375	2,0-15,8	1,76 (2)	3,8 (2)	3,4 (6)	5,7 (5)	0,0009
400	2,0-15,8	1,76 (1)	3,6 (2)	3,3 (5)	5,8 (5)	0,0008
425	2,0-15,8	1,76 (1)	3,6 (2)	3,6 (6)	5,9 (6)	0,0008
450	2,0-11,5	1,75 (2)	3,5 (2)	3,2 (7)	5,6 (6)	0,0007

Tableau IV.4. Paramètres EXAFS structuraux de la première couche de voisins O de l'atome absorbeur Ge en fonction de la température dans H₂O (dissolution V30) à 100 MPa

T (°C)	Domaine k (\AA^{-1})	r_0 (\AA)	N_0	σ^2 (10^{-3}\AA^2)	ΔE (eV)	Facteur R
300	2,0-12,9	1,76 (1)	4,1 (1)	2,4 (2)	5,8 (3)	0,00002
350	2,0-12,9	1,75 (1)	4,5 (3)	3,6 (7)	3,8 (8)	0,0002

Tableau IV.5. Paramètres EXAFS structuraux de la première couche de voisins O de l'atome absorbeur Ge en fonction de la température dans H₂O (dissolution V50) à 100 MPa

T (°C)	Domaine k (Å ⁻¹)	r_0 (Å)	N_0	σ^2 (10 ⁻³ Å ²)	ΔE (eV)	Facteur R
70	2,0-12,9	1,75 (1)	4,4 (4)	1,8 (8)	3,9 (13)	0,0009
225	2,0-12,9	1,75 (2)	4,1 (3)	2,1 (8)	4,0 (12)	0,0009
350	2,0-12,9	1,76 (2)	4,4 (4)	3,1 (9)	4,1 (11)	0,0007
450	2,0-12,9	1,75 (2)	4,1 (2)	2,1 (6)	4,0 (9)	0,0005

Tableau IV.6. Paramètres EXAFS structuraux de la première couche de voisins O de l'atome absorbeur Ge en fonction de la pression dans H₂O à 300°C

P (MPa)	Domaine k (Å ⁻¹)	r_0 (Å)	N_0	σ^2 (10 ⁻³ Å ²)	ΔE (eV)	Facteur R
100	2,0-11,0	1,76 (1)	3,9 (3)	3,2 (9)	5,9 (8)	0,0003
125	2,0-11,0	1,76 (1)	4,0 (2)	3,0 (7)	5,8 (6)	0,0002
150	2,0-11,0	1,76 (1)	3,88 (2)	2,6 (4)	5,8 (5)	0,00004

Ces tableaux montrent clairement que la structure autour de l'atome de germanium n'est que très peu sensible au changement de température et de pression dans nos conditions opératoires. Le facteur de Debye-Waller évoluent peu, il est légèrement supérieur pour l'expérience utilisant le solvant NaOH 0,5M mais ne présente pas de grosses variations dans l'ensemble des expériences menées dans l'eau. Ceci peut s'expliquer par le fait que les atomes de sodium induisent un degré de désordre plus élevé lors de la formation des germanates de sodium en solution.

Les distances inter atomiques ne varient presque pas avec la température. La structure locale autour de l'atome de germanium étant stable et rigide, elle n'est que très peu sensible aux variations de température et de pression dans nos conditions expérimentales. Pour cette raison, il n'a pas été nécessaire de prendre en compte les cumulants lors des ajustements de structures car leur utilisation ne permettait pas d'amélioration des affinements.

Conclusion sur l'étude de la dissolution par XAS : répercussion sur la mise au point du processus de croissance

Le suivi de la dissolution en autoclave de divers matériaux mixtes par spectroscopie d'absorption X *in situ* apporte des éléments de compréhension nouveaux sur l'influence des différents paramètres expérimentaux tels que les paramètres thermodynamiques, la nature du solvant ou encore la structure du matériau utilisé.

Les problèmes liés à la nature du solvant NaOH avaient été évoqués dans le chapitre III cependant nous ne savions pas si les germanates de sodium se formaient au cours des cycles de croissance ou en fin de cycle lors du refroidissement. Le suivi *in situ* de la concentration de germanium en solution montre qu'à partir d'une certaine concentration de germanium en solution les germanates de sodium se forment et précipitent expliquant que l'utilisation de ce solvant ne permet pas d'aboutir à des cristaux riches en germanium lors des cristallisations. En contre partie, par rapport au solvant H₂O, le solvant NaOH même dilué à 0,5M augmente fortement la cinétique de dissolution du matériau ainsi que la cinétique de réarrangement structural de la phase de type cristobalite- α métastable en phase de type quartz- α stable. Il est donc nécessaire d'avoir recours à des pressions et des températures plus élevées pour obtenir des vitesses de dissolution satisfaisantes pour la croissance cristalline en utilisant le solvant H₂O.

La cinétique de dissolution est très sensible à la composition et à la structure du matériau employé. Les phases métastables se dissolvent plus rapidement et la dissolution est d'autant plus rapide que le composé est riche en germanium. Une forte teneur en germanium du matériau de départ permet d'obtenir une concentration de germanium en solution (dans H₂O) élevée tout en gardant des paramètres thermodynamiques "conventionnels". Ceci est extrêmement intéressant d'un point de vue transfert technologique. La mise en œuvre de très haute pression (> 200MPa) est difficilement envisageable au niveau industriel pour des raisons de sécurité et de coût du matériel. A titre exemple, l'industriel Sawyer a mis au point deux procédés de croissance du quartz SiO₂, un avec des pressions de l'ordre de 150 MPa et l'autre avec des pressions inférieures à 100 MPa pour limiter le coût des autoclaves utilisés.

Il existe néanmoins une valeur limite de concentration en germanium dans le matériau à ne pas dépasser. En comparant les résultats de dissolution des verres 30% Ge et 50% Ge, nous voyons que dans un cas la teneur de germanium en solution augmente progressivement alors que dans l'autre elle augmente très rapidement à basse température et diminue par la

suite. La transformation vers les phases stables est rapide pour les matériaux riches en germanium, cependant, la transition va aboutir à un solide biphasé: une phase GeO_2 de type rutil et une phase SiO_2 de type quartz- α . La phase de type quartz- α résiduelle très appauvrie en germanium (<5% atomique) est peu soluble par rapport la phase GeO_2 de type rutil, cette dernière participe certainement de manière prépondérante à l'établissement de l'équilibre entre les phases solide et la phase liquide.

Les résultats de cette étude permettent d'interpréter les profils de concentration en germanium obtenu dans les cristaux. La croissance se fait suivant deux régimes. Un premier régime durant lequel la cinétique de dissolution du corps mère métastable est rapide, la quantité d'espèces en solution augmente rapidement ce qui entraîne une teneur en germanium élevée lors de la reprise de croissance (près du germe). Le second régime qui apparaît progressivement correspond à la dissolution du corps mère une fois qu'il s'est transformé en phases stable (type quartz- α et GeO_2 rutil pour $x > 0,2$). La cinétique de dissolution est alors plus lente et la quantité de germanium en solution diminue. La différence de concentration de germanium en solution entre les deux régimes est d'autant plus grande que la fraction atomique de germanium du corps mère est élevée. Cette inhomogénéité de concentration va dépendre de la granulométrie du corps mère. En effet, la dimension des grains va influencer la cinétique de transformation de phase et donc la vitesse à laquelle l'équilibre thermodynamique entre les phases solides et la phase liquide va s'établir. Nous avons tout intérêt à travailler avec un corps mère de faible granulométrie pour atteindre l'équilibre rapidement et ainsi limiter les problèmes de répartition du germanium dans la croissance.

CHAPITRE V

Caractérisation du mixte $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{O}_{2-\alpha}$:

Etude structurale

et

stabilité thermique

V.1. Etude de la solution solide à température ambiante

V.1.1. Spectroscopie Raman: effet de la composition sur les spectres Raman¹

Le quartz- α SiO_2 appartient au groupe d'espace $P3_121$ ou $P3_221$ (groupe de symétrie D_3) avec l'atome de silicium sur un site C_2 et les 2 atomes d'oxygène sur un site C_1 . Le nombre de modes de vibration présent dans un spectre Raman peut être prédit grâce à la théorie des groupes. Cette théorie fait intervenir les propriétés de symétrie d'un composé pour déduire les modes normaux de vibration

Le groupe de symétrie D_3 présente 3 types de modes de vibration possibles : A_1 (actif Raman), A_2 (actif Infra Rouge) et E (actif Raman et Infra Rouge) dans sa table de caractères exposée ci-dessous:

Tableau V.1. Table de caractères du groupe de symétrie D_3

D3		A_1	A_2	E
1a	D_3	0	1	1
2b	C_3	1	1	2
3c	C_2	1	2	3
6d	C_1	3	3	6

On en déduit que :

$$\Gamma_{\text{Si}} = 1 A_1 + 2 A_2 + 3 E$$

$$\Gamma_0 = 3 A_1 + 3 A_2 + 6 E$$

on en déduit que :

$$\Gamma_{\text{SiO}_2} = 4 A_1 + 5 A_2 + 9 E$$

Les modes acoustiques ne participant pas à l'interaction sont retirés: $\Gamma_{\text{ac}} = A_2 + E$

$$\Gamma_{\text{optique}} = 4 A_1(\text{R}) + 4 A_2(\text{IR}) + 8 E(\text{R}, \text{IR})$$

Il en résulte $4+8*2 = 20$ modes de vibration actifs en spectroscopie Raman et 12 raies prévues dans le spectre puisque les modes E sont deux fois dégénérés.

Deux types d'interactions rentrent en jeu dans un cristal, les interactions à courte distance (caractère covalent de la liaison) et les interactions de type électrostatiques à longue distance. Les modes E sont présents car la structure comporte un axe de symétrie supérieur à 2

¹ V.Ranieri *et al.*, *Phys. Rev. B* **79**, 224304 (2009)

ce qui entraîne la dégénérescence de certaines vibrations. Dans le cas de modes polaires, les modes optiques longitudinaux (LO) et transversaux (TO) apparaissent avec des fréquences différentes. Le dédoublement de ces modes LO-TO est possible car les mesures Raman sont faites avec un vecteur d'onde q très petit mais différent de 0. A très petit q , les phonons polaires sont couplés avec les modes électrostatiques et donnent lieu à des modes "polariton" dont les variations de fréquences sont anisotropes.

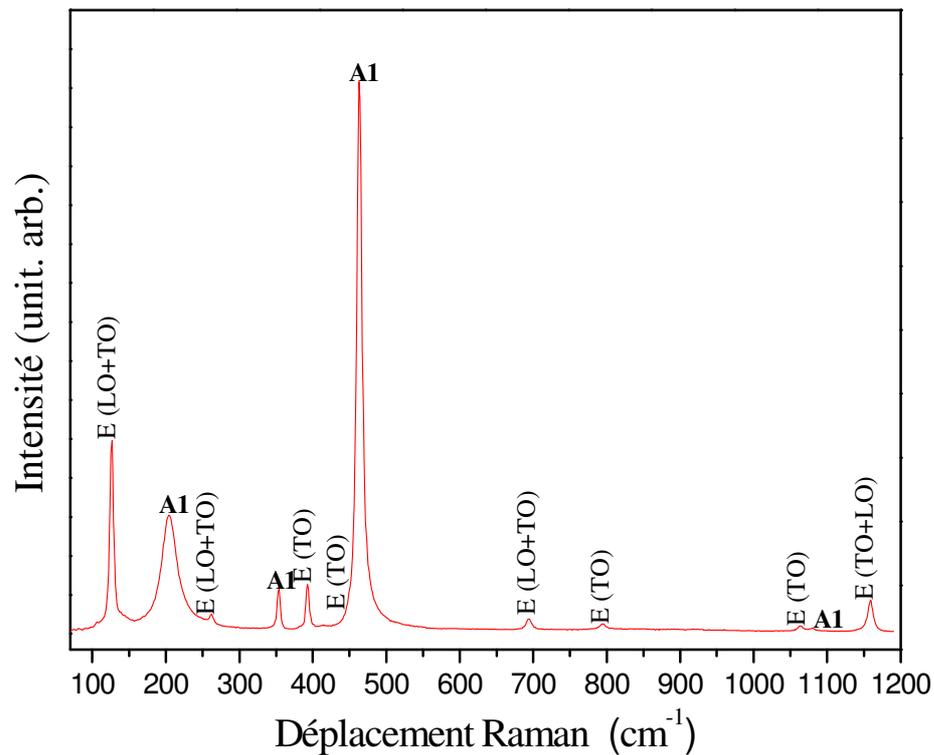


Figure V.1. Spectre Raman du quartz- α

L'attribution du type de vibration en fonction du domaine de fréquence peut se faire de la manière suivante²:

- entre 100 et 300 cm^{-1} : Mouvements complexes de rotation et de translation des tétraèdres avec des déplacements importants des atomes Si et O autour de l'axe d'ordre 3.
- entre 350 et 500 cm^{-1} : Vibrations de déformation des liaisons O-Si-O au sein des tétraèdres.

² J. Etchepare, M. Merian and L. Smetankine, *J.Chem. Physics* **60**: 1873-1876 (1974)

- entre 700 et 800 cm^{-1} : Vibrations d'étirement le long de la liaison Si-O-Si symétrique.
- entre 1050 et 1100 cm^{-1} : Vibrations d'étirements le long de la liaison Si-O-Si avec des déplacements relatifs des atomes Si et O asymétrique.

La substitution des atomes de silicium ($M_{\text{Si}} = 28 \text{ g.mol}^{-1}$) par des atomes de germanium ($M_{\text{Ge}} = 72,6 \text{ g.mol}^{-1}$) au sein de la structure engendre une modification des constantes de force et de la nature des liaisons. La fréquence de vibration d'une liaison est fonction de la masse réduite des atomes et de la constante de force selon:

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \left(\frac{k}{\mu} \right)^{1/2} \text{ avec } \mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$$

k = constante de force
 μ = masse réduite
 m_1 = masse de l'atome 1
 m_2 = masse de l'atome 2

Les modes de vibration impliquant les atomes Si et Ge peuvent être couplés (dans ce cas la fréquence des modes varie en fonction de la composition entre les deux matériaux purs) ou découplés. Les modes découplés correspondent à des modes localisés sur les tétraèdres SiO_4 ou GeO_4 présents uniquement dans chacun des composés purs.

Les spectres Raman de différentes compositions comprises entre $x = 0$ et $x = 1$ ont été enregistrés sur poudres à température ambiante (*figure.V.2*).

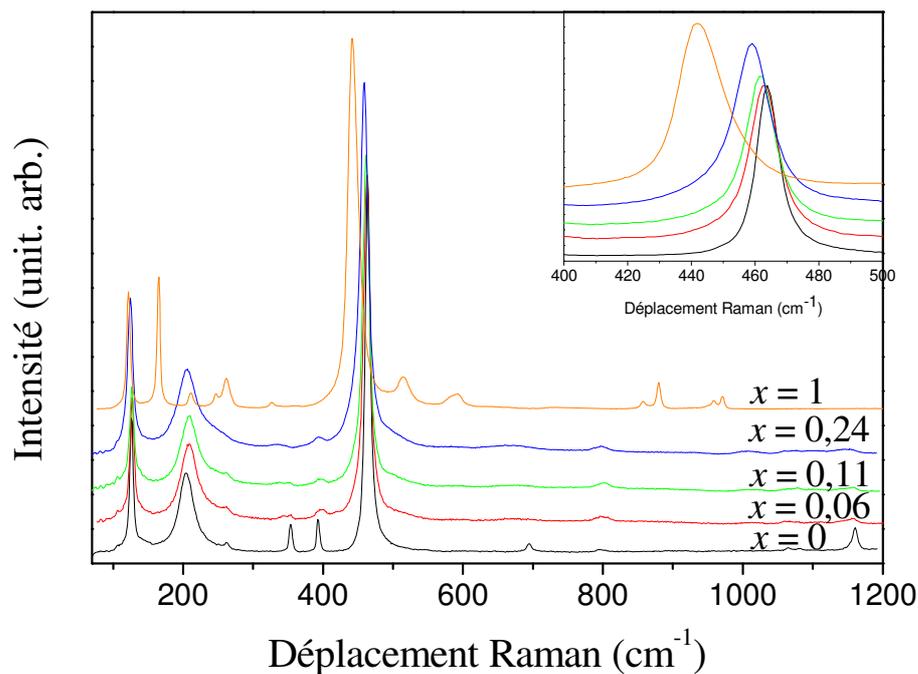


Figure V.2. Spectres Raman de $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{O}_2$ type quartz- α en fonction de la composition

Les spectres des solutions solides $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{O}_2$ sont similaires au spectre du quartz- α avec des modifications en termes de fréquence, d'amplitude, et de largeur de raie de certains modes. Les fréquences des modes Raman en fonction de la composition sont reportées dans le tableau V.2. Les valeurs ont été obtenues en ajustant le profil des raies par sommation avec une fonction de type Pseudo-Voigt.

Tableau V.2. Modes Raman (en cm^{-1}) de $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{O}_2$ type quartz- α en fonction de la composition (note: *modes couplés en italique; tf = très faible; ep = épaulement)

Modes	$x = 0$	$x = 0.06$	$x = 0.11$	$x = 0.14$	$x = 0.24$	$x = 1$
*E (TO+LO)	126	127	127	125	124	123
E (TO+LO)						166
A ₁	204	209	209	207	206	
E (TO+LO)						212
E (TO+LO)	263	256	262	258	ep	
E (TO+LO)						247
A ₁						263
A ₁					331	328
A ₁	354	353	351	352		
E (TO)	392	398	396	392	407	
E (TO)	449					
*A ₁	464	462.7	461.6	461	458.9	443
E (LO)						516
E (TO)						585
E (LO)						595
E (TO+LO)	695	tf	tf	tf	tf	
E (TO)	795	799	801	800	797	
E (TO)						858
A ₁						880
E (LO)						950
E (TO)						959
E (LO)						971
E (TO)	1065					
A ₁	1081	tf	tf	tf	tf	
E (TO+LO)	1158	1155	1157	1157	tf	

On constate que la majorité des modes sont de types découplés. Les raies présentes dans le spectre du quartz- α se retrouvent dans les spectres des solutions solides, exceptée la raie à 1065 cm^{-1} et l'épaulement à 449 cm^{-1} . Ces modes ne disparaissent pas pour autant, en effet, un fort amortissement des modes situé entre 350 et 400 cm^{-1} et au-delà de 600 cm^{-1} est observé dans les mixtes et il devient difficile de les localiser précisément. Le mode à 449 cm^{-1} est quant à lui compris dans le mode le plus intense (464 cm^{-1} pour le quartz) qui s'élargit avec

la teneur en germanium. Pour des compositions dont la fraction molaire en germanium ne dépasse pas 0,24 aucun mode localisé uniquement sur les tétraèdres GeO_4 n'est observé.

Deux modes présentent un caractère couplé, le mode "basses fréquences" E situé à 126 cm^{-1} pour le quartz qui correspond aux mouvements complexes des tétraèdres et le mode A_1 le plus intense situé à 464 cm^{-1} ($x = 0$) qui correspond à la vibration de déformation de la liaison O-Si-O à l'intérieur des tétraèdres. Le décalage en fréquence est presque inexistant pour le premier mode et relativement faible pour le deuxième compte tenu de la différence de masse entre le silicium et le germanium. Ceci indique que la vibration est principalement due au mouvement des atomes d'oxygène et donc peu sensible à la masse de l'atome au centre du tétraèdre.

En corroborant les résultats d'analyse élémentaire par microsonde électronique et les fréquences de vibration Raman du mode A_1 le plus intense, nous avons pu montrer que la composition en germanium peut être déduite grâce au déplacement Raman de cette raie. Ce mode à 464 cm^{-1} pour le quartz et à 443 cm^{-1} pour $\text{GeO}_2-\alpha$ se décale de manière quasi linéaire en fonction de la composition (*figure V.3*). La composition peut donc être estimée en utilisant la formule suivante:

$$\tilde{\nu} (\text{cm}^{-1}) = 464.064 - 0.21x_{\text{Ge}}$$

Il est nécessaire de préciser que pour obtenir des valeurs représentatives de la composition réelle, une attention particulière doit être apportée aux mesures expérimentales. L'enregistrement du spectre d'un échantillon de quartz- α pur servant de référence doit précéder l'acquisition des spectres sur les matériaux mixtes. Le spectromètre est susceptible de se dérégler entre deux expériences surtout si elles n'ont pas lieu le même jour. De plus, au cours des mesures, le réseau de diffraction du spectromètre doit rester fixe pour éviter tout risque de décalage lorsque celui-ci revient dans sa position initiale. Une simple variation de $0,5 \text{ cm}^{-1}$ due au matériel occasionne un décalage de 2,4% sur l'estimation de la composition.

Outre, le décalage en fréquence, une augmentation significative de la largeur de raie apparaît également (*figure V.3 (b)*) avec la substitution. Cet élargissement peut être relié au désordre structural relatifs aux environnements différents autour des atomes Si et Ge ainsi qu'à la présence de liaisons Si-O-Si, Ge-O-Ge et Si-O-Ge.

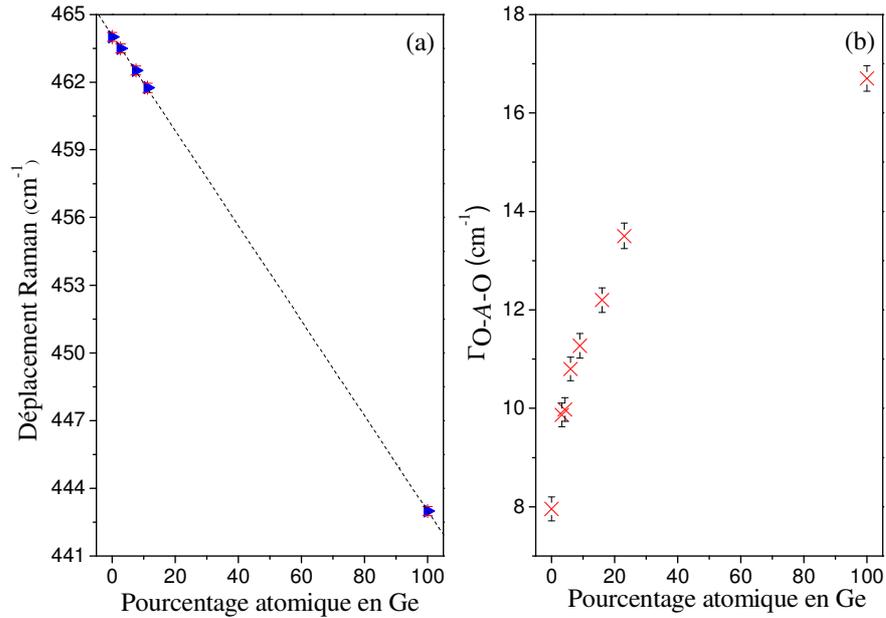


Figure V.3. (a) Corrélation entre le décalage Raman de la vibration O-A-O et le pourcentage atomique en Ge mesuré par EPMA; (b) Largeur à mi-hauteur de cette même vibration en fonction de la composition.

V.1.2. Diffraction des rayons X sur monocristal

La résolution structurale avec détermination des paramètres de maille et des positions atomiques ne peut se faire par diffraction des rayons X sur poudre pour deux raisons: (i) la solution solide n'est composée que d'éléments légers peu visibles aux R-X, (ii) la composition des poudres n'est pas homogène ce qui conduit à moyennner les informations accessibles par diffraction.

La diffraction sur monocristal étant plus sensible, la structure et plus particulièrement la distorsion structurale ont pu être déterminées par cette technique en utilisant des éclats de monocristaux obtenus par croissance hydrothermale.

Préparation des échantillons

La composition des éclats de monocristaux sélectionnés a été préalablement déterminée par microsonde électronique et par spectroscopie Raman.

Echantillon 1: Monocristal issu du cycle de croissance QVB14

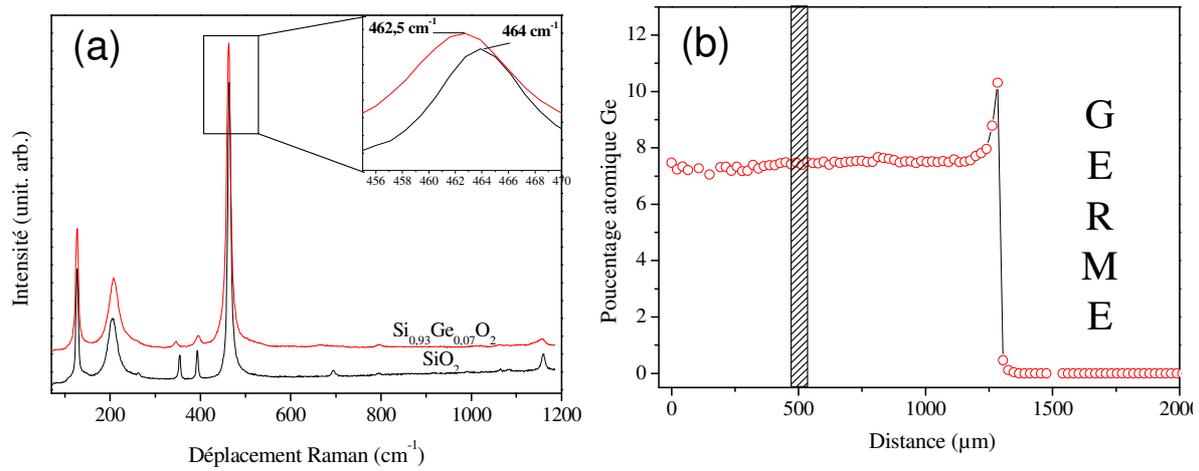


Figure V.4. (a) Spectre Raman du quartz- α et de $\text{Si}_{0,93}\text{Ge}_{0,07}\text{O}_2$ de type quartz- α (b) cartographie par microsonde électronique du cristal QVB14, l'éclat étudié par diffraction des RX est issu de la zone hachurée.

Tableau V.3. Composition du cristal déterminée par spectroscopie Raman et par microsonde électronique

% atomique déterminé par Raman	% atomique déterminé par Microsonde
$7,2 \pm 0,4\%$	$7,4 \pm 0,1\%$

Echantillon 2: Monocristal issu du cycle de croissance QVB10

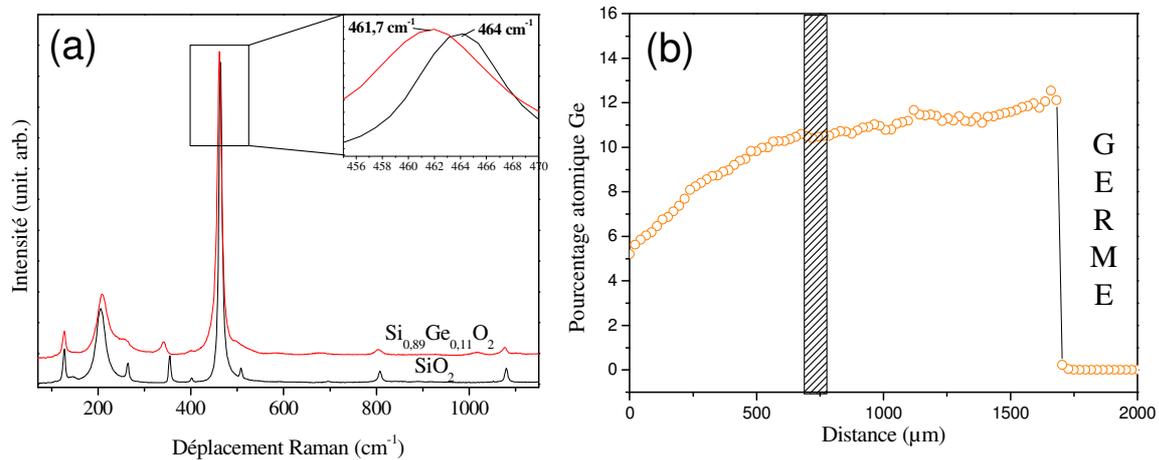


Figure V.5. (a) Spectre Raman du quartz- α et de $\text{Si}_{0,89}\text{Ge}_{0,11}\text{O}_2$ de type quartz- α (b) cartographie par microsonde électronique du cristal QVB14, l'éclat étudié par diffraction des RX est issu de la zone hachurée.

Tableau V.4. Composition du cristal déterminée par spectroscopie Raman et par microsonde électronique

% atomique déterminé par Raman	% atomique déterminé par Microsonde
$10,9 \pm 0,5\%$	$10,5 \pm 0,3\%$

Echantillon 3: Monocristal issu du cycle de croissance QVM 15

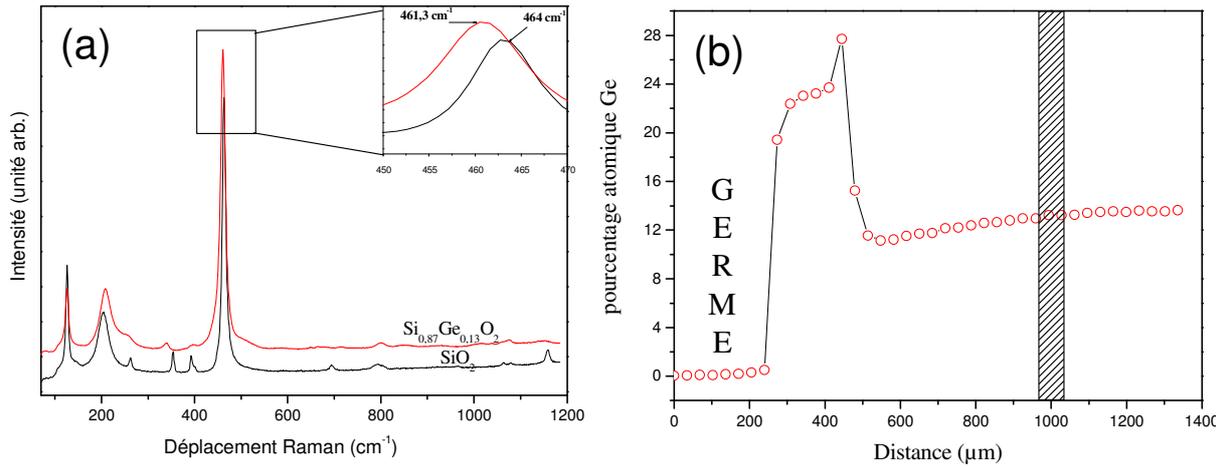


Figure V.6. (a) Spectre Raman du quartz- α et de $\text{Si}_{0,87}\text{Ge}_{0,13}\text{O}_2$ de type quartz- α (b) cartographie par microsonde électronique du cristal QVM15, l'éclat étudié par diffraction des RX est issu de la zone hachurée.

Tableau V.5. Composition du cristal déterminée par spectroscopie Raman et par microsonde électronique

% atomique déterminé par Raman	% atomique déterminé par Microsonde
$12,8 \pm 0,5\%$	$13,2 \pm 0,2\%$

Les résultats des affinements de structures sont regroupés dans les tableaux V.1 à V.6 pour trois compositions mixtes $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{O}_2$ de type quartz- α ($x = 0,07; 0,11; 0,13$).

Tableau V.6. Données expérimentales - diffraction des rayons X sur monocristal

Formule chimique	$\text{Si}_{0,93}\text{Ge}_{0,07}\text{O}_2$	$\text{Si}_{0,89}\text{Ge}_{0,11}\text{O}_2$	$\text{Si}_{0,87}\text{Ge}_{0,13}\text{O}_2$
Température	25°C	25°C	25°C
Groupe d'espace	$P3_221$	$P3_121$	$P3_221$
a (Å)	4,920 (1)	4,920 (1)	4,922 (1)
c (Å)	5,419 (1)	5,425 (1)	5,424 (1)
V (Å ³)	113,61 (1)	113,75 (1)	113,82 (1)
Densité (g.cm ⁻³)	2,794	2,854	2,903
Diffractomètre	Oxford Instruments Xcalibur		
Type de radiation	Mo- $K\alpha$		
Longueur d'onde	0,7107		
Correction d'absorption	Numérique		
μ (mm ⁻¹)	2,38	2,96	3,43
Série des h, k, l	$-7 \leq h \leq 7$ $-7 \leq k \leq 7$ $-8 \leq l \leq 8$	$-7 \leq h \leq 7$ $-7 \leq k \leq 7$ $-8 \leq l \leq 8$	$-7 \leq h \leq 7$ $-7 \leq k \leq 7$ $-8 \leq l \leq 8$
Affinement			
R	0,0225	0,0398	0,0189
Rw	0,0107	0,0193	0,0068
χ^2	1,12	1,68	1,62
Pondération	$w = (\sigma^2 F_o^2 + 0,0197 P^2 + 0,01P)^{-1}$ $P = (F_o^2 + 2F_c)/3$	$w = (\sigma^2 F_o^2 + 0,0297 P^2 + 0,03P)^{-1}$ $P = (F_o^2 + 2F_c)/3$	$w = (\sigma^2 F_o^2 + 0,0197 P^2 + 0,01P)^{-1}$ $P = (F_o^2 + 2F_c)/3$

Les facteurs d'accord R_F , R_w et χ^2 sont très faibles dénotant une excellente qualité cristalline pour les trois cristaux étudiés.

Tableau V.7. Positions atomiques et facteurs de déplacement atomique isotropes pour $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{O}_2$ de type quartz- α .

x	x (Si,Ge)	$100*U_{\text{eq}}$	x_{O}	y_{O}	z_{O}	$100*U_{\text{eq}}$
0,07	-0,4675 (1)	0,66 (1)	-0,4125 (2)	-0,2697 (2)	0,7832 (1)	1,53 (2)
0,11	0,4666 (1)	0,68 (1)	0,4124 (3)	0,2710 (3)	0,7820 (2)	1,60 (3)
0,13	-0,4660 (1)	0,68 (1)	-0,4119 (2)	-0,2722 (2)	0,7812 (2)	1,60 (2)

Tableau V.8. Facteurs de déplacement atomiques anisotropes pour $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{O}_2$ de type quartz- α .

	$100*U_{11}$	$100*U_{22}$	$100*U_{33}$	$100*U_{23}$	$100*U_{13}$	$100*U_{12}$
$\text{Si}_{0,93}\text{Ge}_{0,07}\text{O}_2$						
Si	0,74 (1)	0,58 (1)	0,63 (1)	0,04 (1)	0,023 (5)	0,29 (1)
Ge	0,74 (1)	0,58 (1)	0,63 (1)	0,04 (1)	0,023 (5)	0,29 (1)
O	1,82 (3)	1,48 (3)	1,51 (3)	0,50 (2)	0,28 (2)	0,98 (3)
$\text{Si}_{0,89}\text{Ge}_{0,11}\text{O}_2$						
Si	0,75 (1)	0,63 (2)	0,62 (2)	-0,03 (2)	-0,017 (8)	0,31 (1)
Ge	0,75 (1)	0,63 (2)	0,62 (2)	-0,03 (2)	-0,017 (8)	0,31 (1)
O	1,85 (5)	1,59 (5)	1,51 (5)	-0,54 (4)	-0,24 (4)	0,97 (5)
$\text{Si}_{0,87}\text{Ge}_{0,13}\text{O}_2$						
Si	0,76 (1)	0,60 (1)	0,62 (1)	0,053 (9)	0,026 (4)	0,30 (1)
Ge	0,76 (1)	0,60 (1)	0,62 (1)	0,053 (9)	0,026 (4)	0,30 (1)
O	1,89 (3)	1,53 (3)	1,56 (3)	0,57 (2)	0,24 (3)	0,98 (3)

Tableau V.9. Longueurs de liaisons dans $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{O}_2$ de type quartz- α .

x	(Si,Ge)-O ₁	(Si,Ge)-O ₂
0	1,605 (1)	1,614 (1)
0,07	1,610 (1)	1,623 (1)
0,11	1,611 (1)	1,628 (1)
0,13	1,615 (1)	1,629 (1)
1	1,734 (1)	1,740 (1)

Tableau V.10. Valeurs des angles intra tétraèdre en degrés dans $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{O}_2$ de type quartz- α . Les valeurs pour SiO_2 et GeO_2 de type quartz- α sont données en italique.

x	$\text{O}_1\text{-(Si,Ge)-O}_2$	$\text{O}_2\text{-(Si,Ge)-O}_4$	$\text{O}_2\text{-(Si,Ge)-O}_3$	$\text{O}_1\text{-(Si,Ge)-O}_4$
<i>0</i>	<i>110,52 (6)</i>	<i>108,81 (2)</i>	<i>108,93 (9)</i>	<i>109,24 (8)</i>
0,07	110,65 (1)	108,66 (1)	109,07 (6)	109,15 (5)
0,11	110,6 (1)	108,6 (1)	109,2 (1)	109,2 (1)
0,13	110,7 (1)	108,5 (1)	109,1 (1)	109,1 (1)
<i>1</i>	<i>113,0 (1)</i>	<i>106,3 (1)</i>	<i>107,8 (1)</i>	<i>110,4 (1)</i>

Tableau V.11. Angles de pont et angles d'inclinaison inter tétraèdres en degrés dans $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{O}_2$ de type quartz- α .

x	(Si,Ge)-O-(Si,Ge)	δ
<i>0</i>	<i>143,73 (7)</i>	<i>16,28</i>
0,07	142,75 (5)	17,2
0,11	142,37 (8)	17,6
0,13	141,95 (1)	17,85
<i>1</i>	<i>130,05 (4)</i>	<i>26,6</i>

Les données structurales des mixtes $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{O}_2$ de type quartz- α varient de manière continue en fonction de la composition, les longueurs de liaisons augmentent (tableau V.4) et les valeurs des angles évoluent entre celles des deux matériaux purs. La distorsion structurale au travers des paramètres θ , δ (figure 7 (a) et (b)) et cla (figure 8 (a)) augmente de façon quasiment linéaire avec la substitution du cation Si^{4+} par le cation Ge^{4+} en site 3a. Le volume de la maille augmente également de manière linéaire (figure 8 (b)). Ainsi, ces paramètres peuvent servir d'indicateurs pour déterminer la fraction atomique de germanium d'un échantillon.

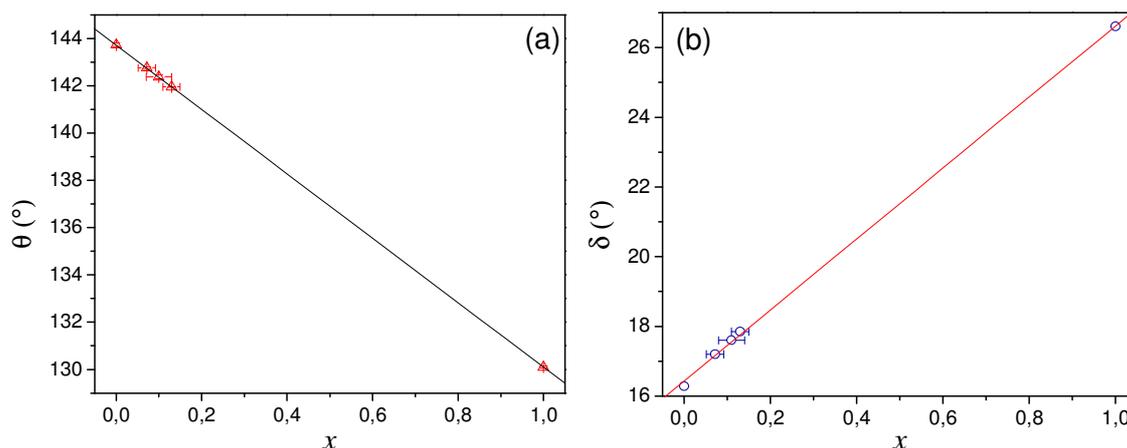


Figure V.7. (a) Angle de pont inter tétraèdres et (b) angles de tilt des tétraèdres en fonction de la composition

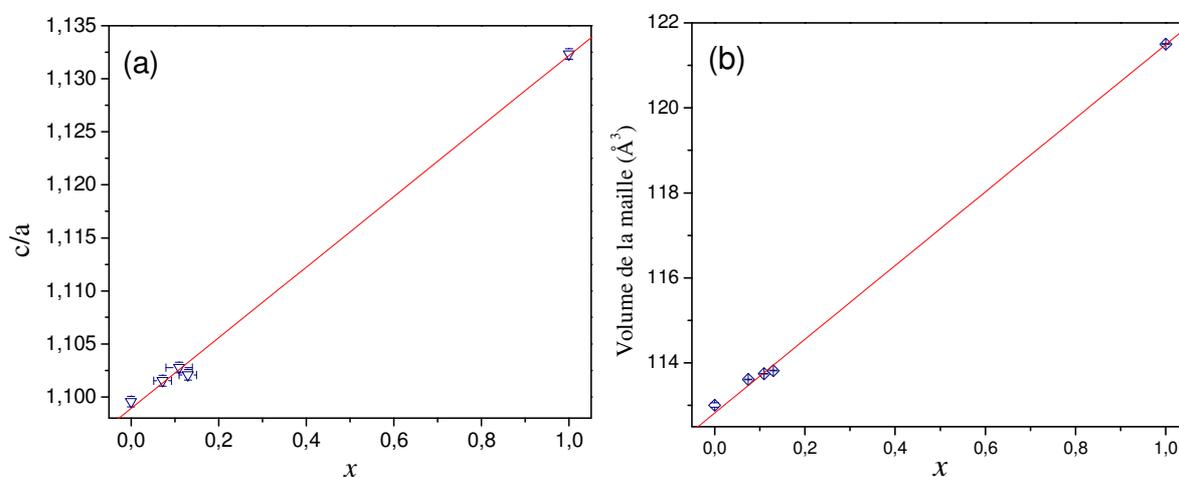


Figure V.8.(a). Rapport des paramètres de mailles a et c et (b) volume de la maille en fonction de la composition

Le comportement de la solution solide $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{O}_2$ est similaire à celui de la solution solide $\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x\text{PO}_4^3$ évoqué dans le chapitre I. La structure se distord afin de pouvoir contenir les tétraèdres GeO_4 plus volumineux. En revanche, contrairement au système $\text{AlPO}_4\text{-GaPO}_4$, le volume ne reste pas constant. En effet, dans les matériaux de structure type quartz- α le volume dépend du rayon cation-cation non-lié⁴.

Cette notion de rayon de cation non-lié a été introduite par les travaux de Bragg⁵, Bartell⁶ et Glidewell⁷ pour essayer d'expliquer certaines structures cristallines pour lesquelles les modèles classiques de la chimie comme le modèle ionique (structure des cristaux basée sur

³ J.Haines et al., *Solid State Sci.* **6**, 995-999 (2004)

⁴ J.Haines et al., *Z. Kristallogr.* **219**, 32 (2004)

⁵ W.L. Bragg, *Philos. Mag.*, **40**, 169, (1920)

⁶ L.S. Bartell, *Tetrahedron* **17**, 177 (1962)

⁷ C. Glidewell, *Inorg. Chim. Acta*, **12**, 219 (1975)

l'empilement compact d'anions avec un nombre de coordination du cation basé sur les lois du rapport des rayons) échouent. La notion a ensuite été développée sur les structures des silicates et généralisée pour les structures tétraédriques par O'Keeffe et Hyde^{8,9}. Il a été montré que pour les structures composées de tétraèdres MX_4 (M = cation, X = anion) liés par leur sommet, la géométrie locale (notamment l'angle de pont $M-X-M$) peut-être déterminée par les interactions cation...cation ($M...M$) plutôt que par les interactions anion-anion. La distance ($M...M$) reste constante quelque soit l'anion de pont X et le type de structure. Les deux cations étant considérés en contact, un rayon cationique "non-lié" intermédiaire entre rayons covalents et rayons de Van Der Waals a pu être défini. Ce concept a été généralisé à des structures plus complexes¹⁰ par la suite.

Les rayons non-liés des cations Ga^{3+} et Al^{3+} étant proches, respectivement de 1,63 Å et 1,62 Å, le volume reste constant quelque soit la teneur en Ga de la solution solide $\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x\text{PO}_4$. Les rayons non-liés des cations Si^{4+} (1,53 Å) et Ge^{4+} (1,58 Å) sont plus éloignés ce qui explique la différence de volume de la maille.

La possibilité de distordre le matériau grâce à une pression "chimique" induite par la substitution de germanium au sein des tétraèdres justifie la démarche d'améliorer les propriétés physiques par modification de la composition chimique du matériau et ainsi ouvre la voie à des matériaux aux propriétés ajustables en fonction de l'application visée.

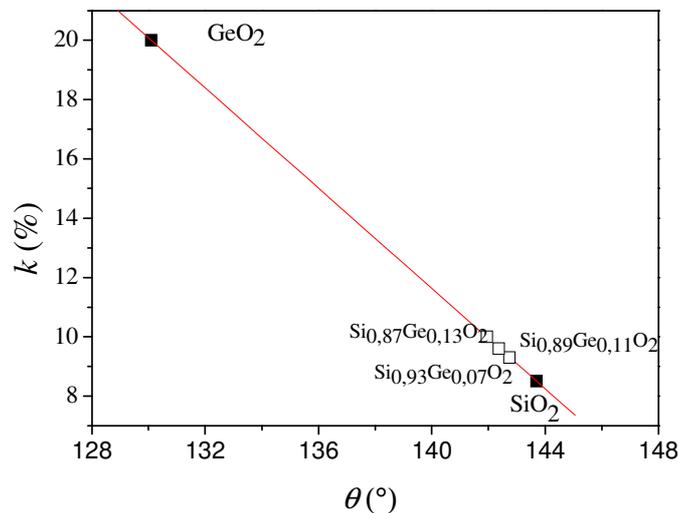


Figure V.9. Coefficient de couplage électromécanique k en fonction de l'angle de pont inter-tétraédrique pour les composés purs (symboles pleins) et les solutions solides (symboles vides). Les valeurs de k pour les solutions solides sont extrapolées en supposant une évolution linéaire entre les composés purs.

⁸ M. O'Keeffe and B.G. Hyde, *Trans. amer. cryst. ass.* **15**, 65 (1979)

⁹ M. O'Keeffe, A. Navrotsky, *Structure and bonding in Crystals*, Acad. Press, New-York (1981)

¹⁰ A. Vegas, V. Garcia-Baonza, *Acta Crystallogr., sect. B* **63**, 339 (2007)

A titre d'exemple, le coefficient de couplage électromécanique d'une solution solide $\text{Si}_{0,87}\text{Ge}_{0,13}\text{O}_2$ devrait atteindre les 10% en faisant l'hypothèse que la variation de k est linéaire entre les deux composés purs. L'amélioration de la stabilité thermique de la phase α des mixtes $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{O}_2$ sera présentée dans la section II.b.2 de ce chapitre.

V.2. Etude de la stabilité thermique

V.2.1. Diffraction des rayons-X sur poudre à haute température

Une poudre de composition $\text{Si}_{0,8}\text{Ge}_{0,2}\text{O}_2$ a été étudiée en température par diffraction des rayons X jusqu'à 800°C (figure V.10).

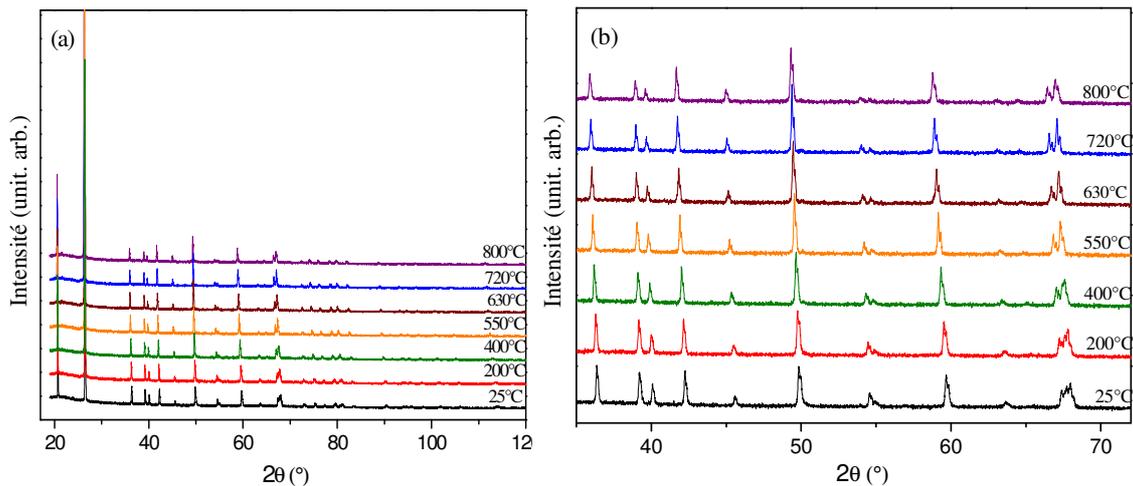


Figure V.10.(a) Diffractogrammes à différentes températures du composé $\text{Si}_{0,8}\text{Ge}_{0,2}\text{O}_2$, (b) agrandissement sur le domaine $35-70^\circ$.

Les faibles différences entre les diffractogrammes de la phase quartz- α trigonale et de la phase quartz- β hexagonale ne permettent pas de distinguer de façon nette cette transition. De plus, le gradient de composition entraîne une superposition des réflexions de chacune des phases.

Dans la gamme de température explorée, la structure peut être ajustée en utilisant un modèle structural de type quartz- α . Un exemple de diffractogramme est présenté dans la figure V.11.

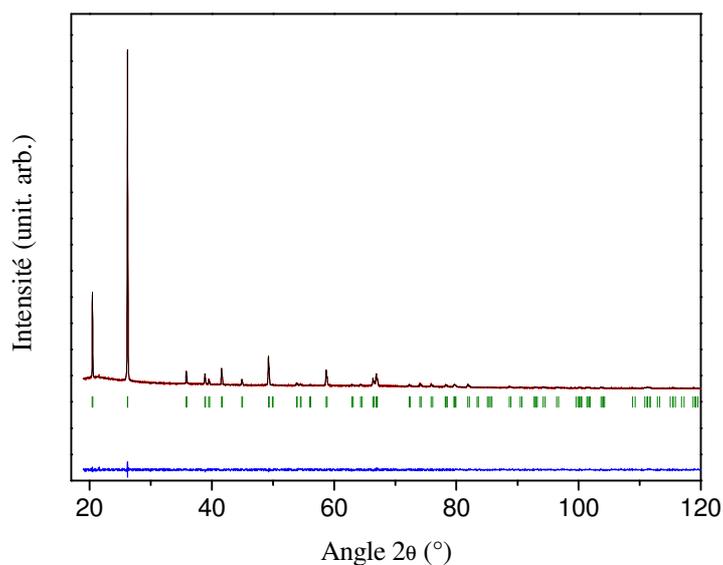


Figure V.11. Profils de diffraction obtenus après affinement Rietveld des données de diffractions X sur le composé $\text{Si}_{0,8}\text{Ge}_{0,2}\text{O}_2$ de type quartz- α , réflexions de Bragg et différence entre profil expérimental et profil calculé.

Les résultats d'affinement des paramètres de maille ainsi que les facteurs d'accord sont regroupés dans le tableau V.12:

Tableau V.12. Paramètres de maille, volume de maille et facteurs d'accord de $\text{Si}_{0,8}\text{Ge}_{0,2}\text{O}_2$ à différentes températures.

Température (°C)	a (Å)	c (Å)	V (Å ³)	R_p (%)	R_{wp} (%)	R_B (%)	χ^2
25	4,9297(1)	5,4343(1)	114,377(5)	32,6	14,5	3,72	1,07
200	4,9428(1)	5,4416(1)	115,139(5)	33,6	14,4	3,27	1,09
400	4,9607(1)	5,4515(1)	116,182(5)	33,0	13,7	3,49	0,99
500	4,9711(1)	5,4574(1)	116,796(4)	33,8	13,6	2,59	0,96
550	4,9773(1)	5,4606(1)	117,158(4)	34,7	13,7	2,85	0,98
600	4,9843(1)	5,4647(1)	117,577(4)	35,5	13,7	3,34	0,98
630	4,9886(2)	5,4678(1)	117,845(5)	36,3	14,3	3,81	1,05
660	4,9926(1)	5,4701(1)	118,083(5)	37,2	14,7	3,91	1,10
690	4,9968(1)	5,4720(1)	118,325(5)	37,5	14,6	3,71	1,09
720	5,0009(1)	5,4736(1)	118,552(4)	36,3	13,8	3,37	0,97
750	5,0049(1)	5,4755(1)	118,784(4)	36,0	13,6	3,03	0,94
800	5,0114(2)	5,4792(2)	119,173(6)	36,3	13,9	3,11	0,96

Les paramètres de maille évoluent de manière linéaire (figure I.4). En raison du gradient de composition du matériau, nous ne pouvons pas déterminer la température de

transition avec précision par cette technique. En revanche, ce résultat nous permet de connaître la dépendance en température du volume de maille, paramètre qui nous permettra d'interpréter les données Raman dans la section II.b suivante.

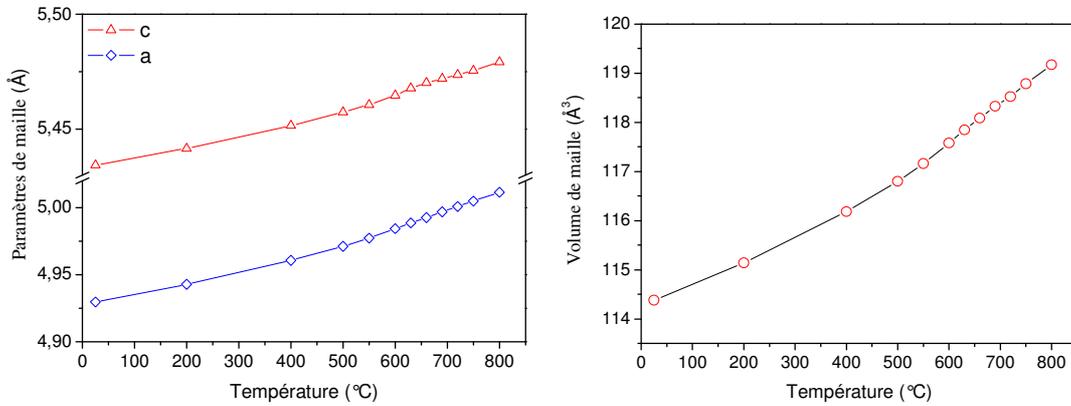


Figure V.12. Paramètres et volume de maille obtenus après affinement Rietveld

V.2.2. Diffusion Raman à haute température

Quatre compositions de $x = 0$ à $x = 0,24$ ont été étudiées à haute température par spectroscopie Raman. La phase quartz- β appartient au groupe de symétrie D_6 . La théorie des groupes prévoit la représentation irréductible des modes de vibration optiques suivantes:

$$\Gamma_{\text{op}} = A_1 + 3B_1 + 2A_2 + 2B_2 + 4E_1 + 4E_2$$

Les modes B_1 , B_2 et A_2 sont inactifs en Raman, donc seulement 9 modes, 1 non dégénéré et deux doublement dégénérés, sont actifs en Raman dans la phase quartz- β .

V.2.2.a. Transition de phase $\alpha \leftrightarrow \beta$ dans le quartz SiO_2

L'évolution du spectre Raman en fonction de la température est présentée dans la figure V.13.

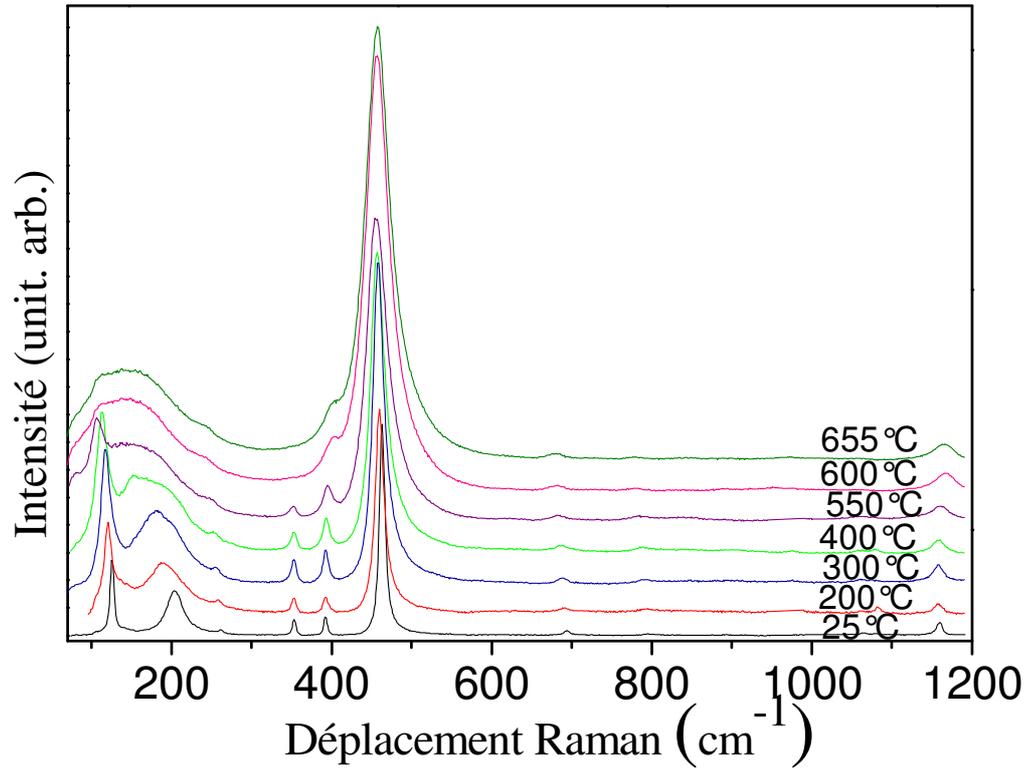


Figure V.13. Evolution du spectre Raman du quartz en fonction de la température

Le changement de symétrie lors de la transition de phase displacive $\alpha \leftrightarrow \beta$ n'entraîne pas de modification radicale du spectre. La transformation vers la phase β est repérable par la disparition de la raie A_1 située à 354 cm^{-1} et par le changement de comportement du déplacement Raman et de la largeur à mi-hauteur (noté FWHM_{O-A-O} pour Full Width at Half Maximum) de la raie A_1 O-A-O située à 464 cm^{-1} (figure V.14).

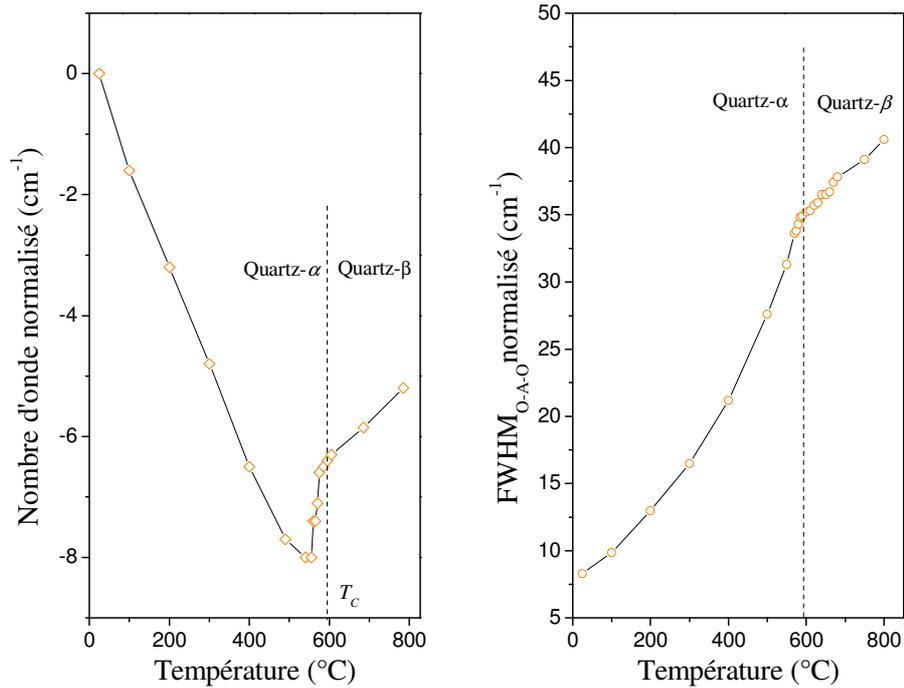


Figure V.14. Dépendance en température du déplacement Raman et de la largeur à mi-hauteur de la raie A_1 O-A-O située à 464 cm^{-1}

Trois tendances différentes sont observées au niveau du déplacement Raman avant la transition de phase: (i) une décroissance linéaire de la température ambiante jusqu'à environ 540°C , (ii) le déplacement Raman devient quasiment constant jusqu'à 560°C , (iii) en s'approchant de la température de transition de phase, le nombre d'onde augmente rapidement ($1,5 \text{ cm}^{-1}$ sur 20°C). Ce comportement anormal à l'approche de la transition a été observé pour certaines propriétés physiques notamment pour la capacité calorifique du quartz qui augmente fortement à partir de 400°C ¹¹. L'étude par diffusion des neutrons de la réponse d'un résonateurs piézoélectrique en fonction de la température a permis de relier la perte de performance (au travers de la valeur du facteur de qualité Q) du résonateur au désordre dynamique induit par la température¹². Ce désordre dynamique apparaît bien avant la transition de phase et augmente rapidement à l'approche de la température de Curie T_c . Il peut expliquer le comportement anormal du mode A_1 présenté sur la figure V.14. Suite à l'augmentation rapide du nombre d'onde, une discontinuité apparaît à la température de transition T_c et l'augmentation du nombre d'onde devient linéaire dans la phase β . La largeur à mi-hauteur de cette même raie croît de 8 cm^{-1} à température ambiante jusqu'à 40 cm^{-1} à 800°C . La courbe change de pente à la température de transition et devient linéaire en phase β .

¹¹ M. S. Ghiorso, I. S. E. Carmichael, and L. K. Moret, *Contrib. Mineral. Petrol.* 68, 307 (1979)

¹² J. Haines, O. Cambon, D.A. Keen, M.G. Tucker and M.T. Dove, *Appl. Phys Lett.* 81, 1 (2002)

La transition de phase $\alpha \leftrightarrow \beta$ est gouvernée par la rotation des tétraèdres autour d'un axe d'ordre 2. Les modes "basses fréquences" sont représentatifs du mouvement des tétraèdres, en particulier le mode à 206 cm^{-1} . Il est donc intéressant de suivre l'évolution de ce mode avec la température pour étudier la stabilité thermique du réseau cristallin (*figure V.15*).

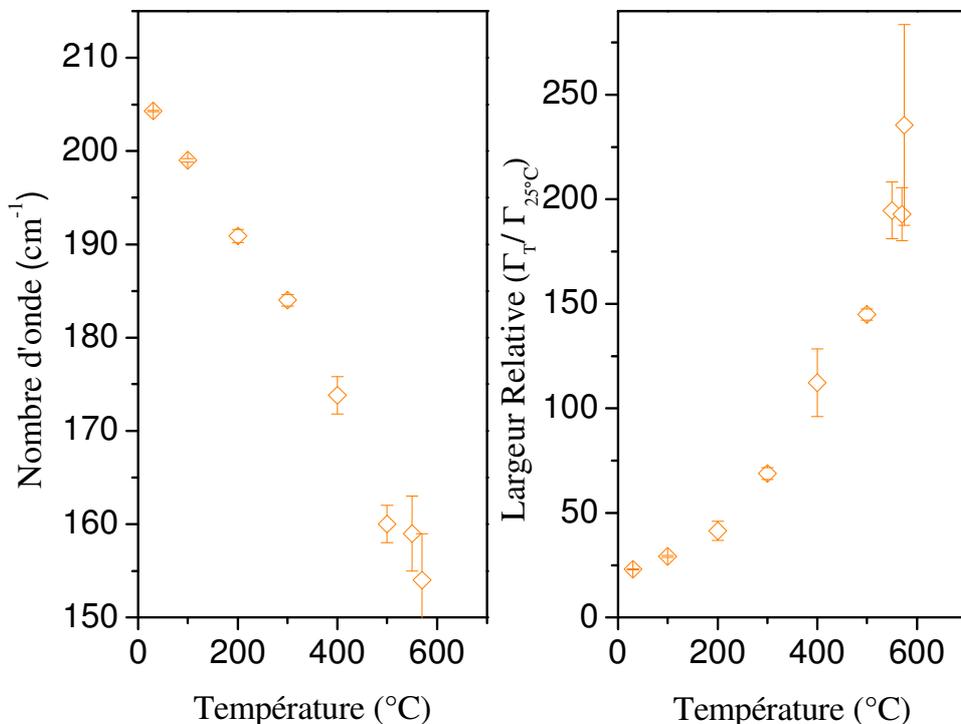


Figure V.15. Evolution du nombre d'onde et de la largeur à mi-hauteur du mode à 206 cm^{-1}

Ce mode a un caractère fortement anharmonique, sa fréquence et sa largeur sont très sensibles à la température. La fréquence décroît de 30 cm^{-1} sur une plage de température de 230°C tandis que la largeur augmente de manière non linéaire de 170 cm^{-1} sur cette gamme de température. Dès 300°C , l'élargissement devient plus conséquent et il devient difficile d'ajuster une fonction mathématique au profil de la raie. L'accroissement de la largeur de ce mode est associé au désordre structural qui augmente nettement bien en dessous de la température de transition de phase¹³. L'étude par diffusion totale des neutrons¹² en fonction de la température, citée dans le paragraphe précédent, montre que la distribution des angles O-O-O inter-tétraèdres est bien définie à température ambiante mais s'étale rapidement à partir de 200°C . Cette distribution devient très large à partir de 400°C indiquant que l'orientation des tétraèdres devient aléatoire. L'amortissement du mode à 206 cm^{-1} peut être relié à l'orientation aléatoire des tétraèdres SiO_4 .

¹³ M.G. Tucker, D.A. Keen and M.T. Dove, *Mineral Mag.* **65**, 489 (2001)

V.2.2.b. Transition de phase $\alpha \leftrightarrow \beta$ dans les solutions solides $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{O}_2$

L'évolution en température des spectres Raman de trois matériaux mixtes $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{O}_2$ ($x = 0,06; 0,11; 0,24$) de type quartz- α est reportée dans la figure V.16.

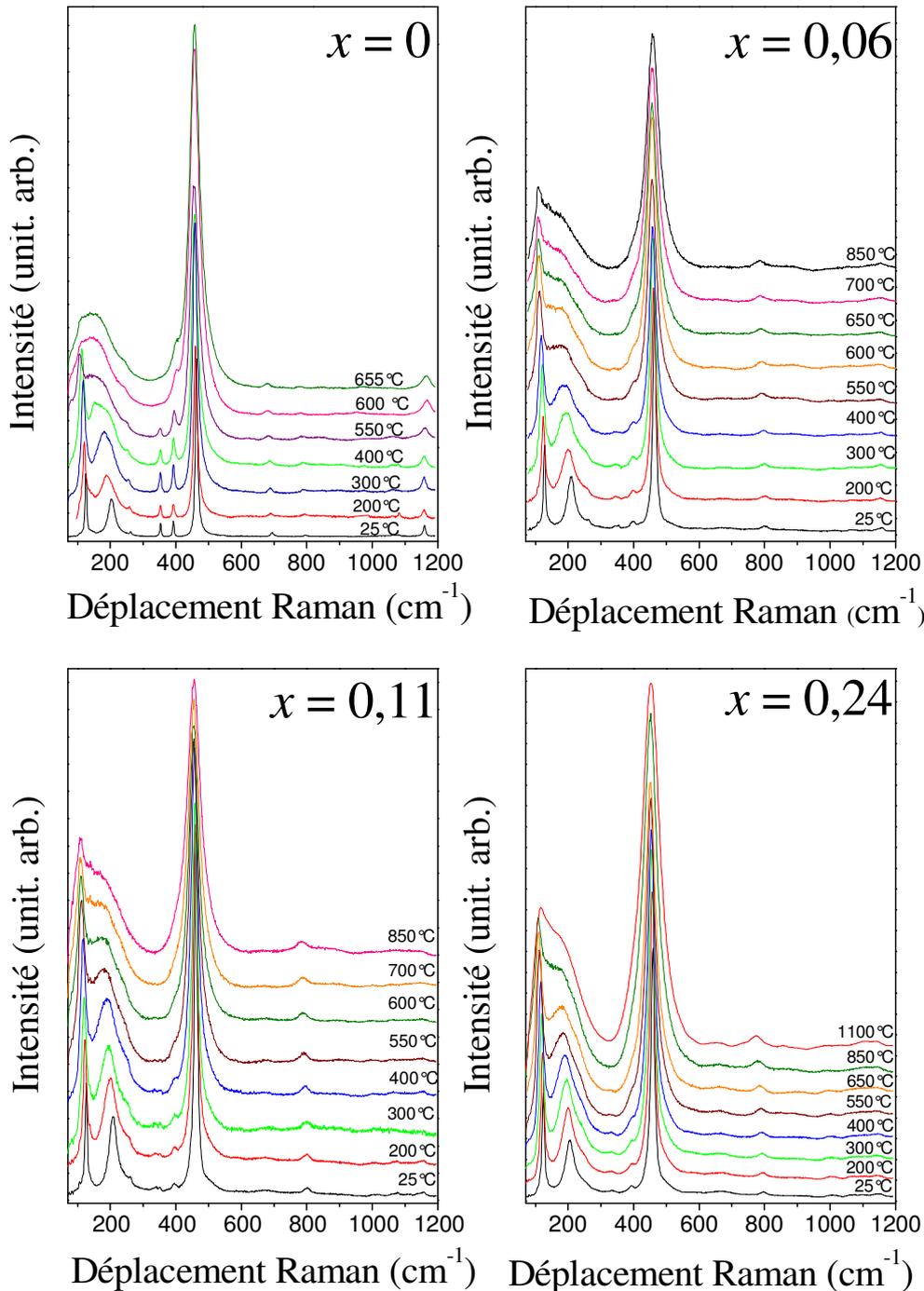


Figure V.16. Spectres Raman à haute température de $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{O}_2$ ($x = 0; 0,06; 0,11; 0,24$)

De manière générale, l'allure des spectres à haute température des solutions solides est similaire à celle quartz. Cependant, à cause de l'important taux d'amortissement dû au

germanium, la disparition du mode A_1 à 354 cm^{-1} ($x = 0$) n'est plus repérable. Ainsi la transition de phase $\alpha \leftrightarrow \beta$ peut être repérée seulement au travers du déplacement Raman (figure V.17) et de l'élargissement (figure V.18) de la raie O-A-O (la plus intense sur le spectre).

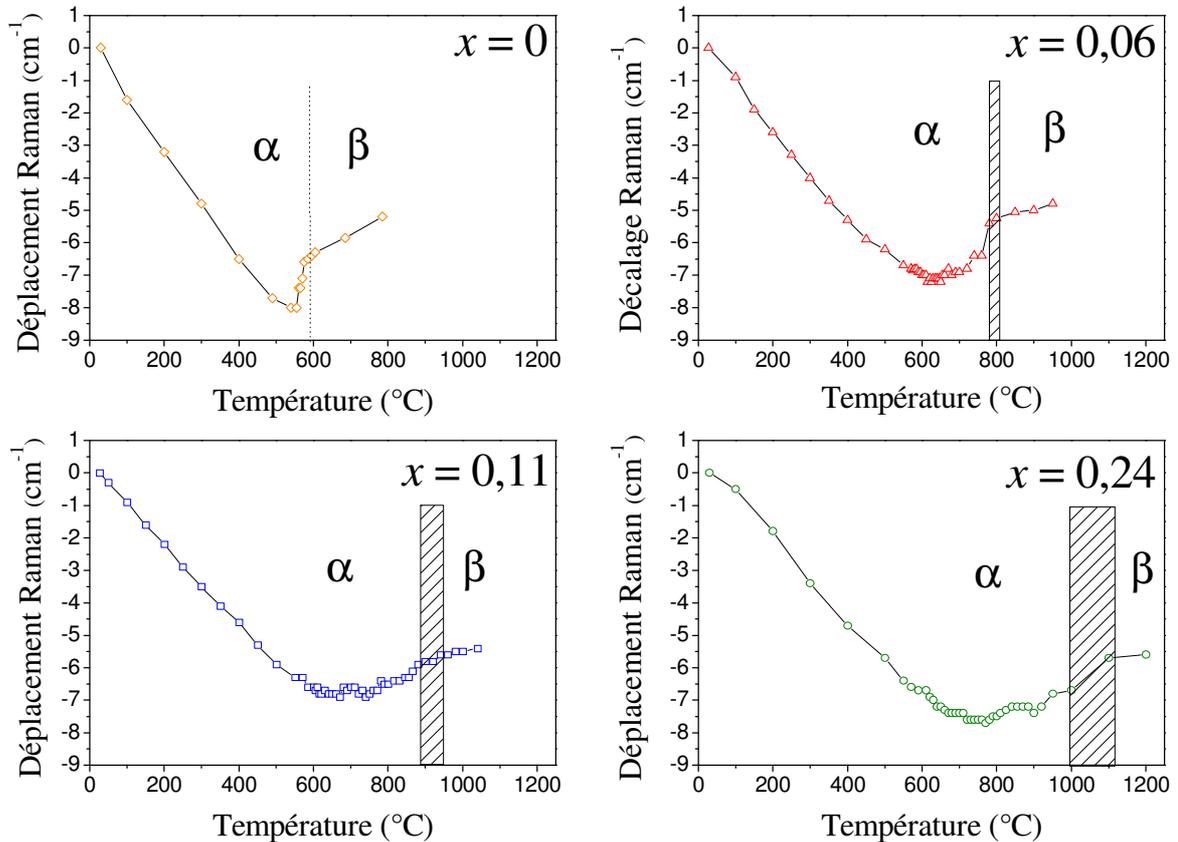


Figure V.17. Déplacement Raman de la raie O-A-O de $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{O}_2$ ($x = 0; 0,06; 0,11$ et $0,24$) en fonction de la température. La transition est repérée par une ligne en pointillés pour $x = 0$ et une zone hachurée pour les solutions solides

Les changements de profil du déplacement Raman reportés précédemment sont toujours observables, cependant suite à la décroissance linéaire, la fréquence reste à peu près constante sur une gamme de température qui s'élargit avec la teneur en germanium. La répartition des atomes de silicium et de germanium au sein de la structure n'est certainement pas ordonnée et la composition peut varier localement. La composition annoncée est une valeur moyenne sur toute la zone sondée. En conséquence, la transition de phase $\alpha \leftrightarrow \beta$ observée pour un matériau correspond à une succession de transition survenant pour les différentes compositions à des températures légèrement différentes et les phases α et β coexistent sur une large gamme de température expliquant l'élargissement de la zone de transition.

Cet élargissement du domaine de température de transition de phase est aussi nettement visible sur l'évolution de la largeur de raie (*figure V.18*).

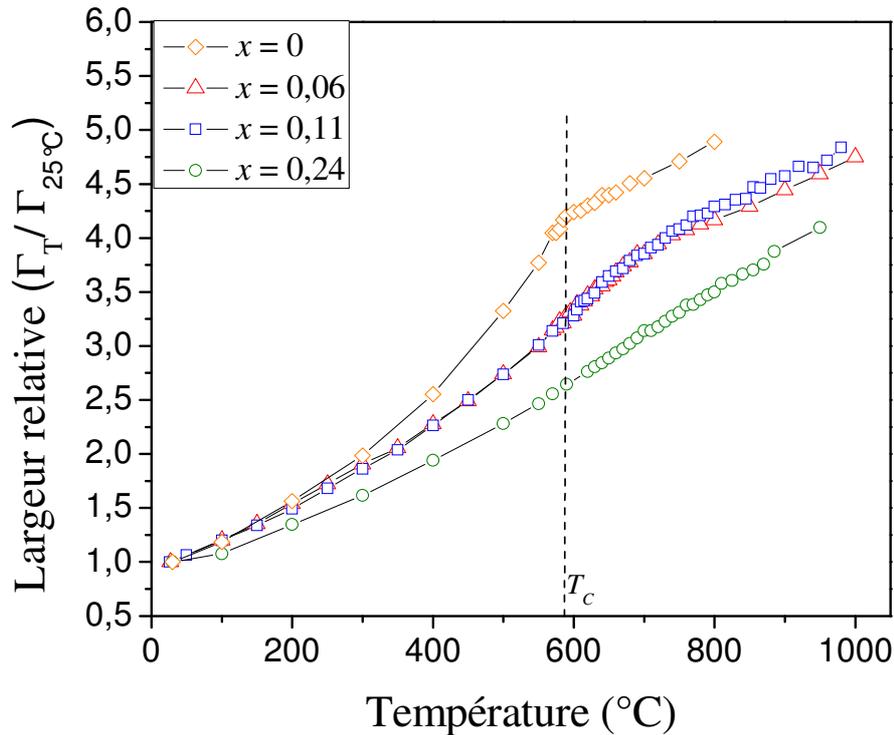


Figure V.18. Dépendance en température de la largeur de la raie O-A-O

La discontinuité apparaissant à la transition pour le quartz repérée par les pointillés sur la figure s'estompe progressivement dans les solutions solides. Un léger changement de tendance est toujours visible pour les matériaux avec $x = 0,06$ et $x = 0,11$ mais sur une gamme de température plus étendue en accord avec le comportement du déplacement Raman reporté précédemment. Pour le composé contenant 24% de germanium, l'évolution de la largeur de raie devient quasiment linéaire et il n'est plus possible de déterminer le domaine de transition.

Le comportement du mode à 206 cm^{-1} (pour $x = 0$) impliqué dans la transition de phase est fortement influencé par la teneur en germanium.

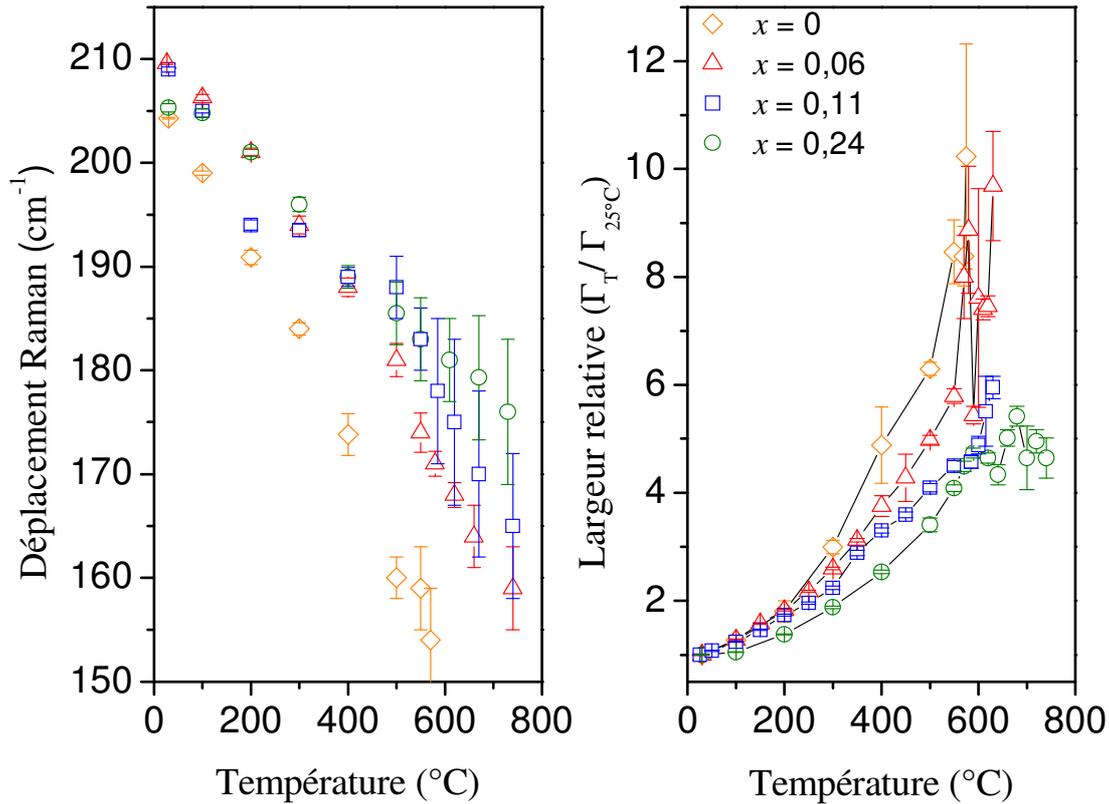


Figure V.19. Dépendance en température de la fréquence et de la largeur relative du mode situé autour de 206 cm^{-1}

L'évolution de la fréquence et de la largeur relative de cette raie en fonction de la composition montre clairement que les matériaux mixtes sont moins sensibles à la température. Pour le quartz (losanges), la fréquence décroît rapidement jusqu'à 400°C , température à partir de laquelle la fréquence chute littéralement jusqu'à la transition. Dans les solutions solides $x = 0,06$ et $x = 0,11$ les courbes présentent une allure similaire mais décalées vers de plus hautes températures. La solution solide la plus riche en germanium ($x = 0,24$; cercles) a, quant à elle, un comportement différent avec une décroissance en fréquence moins rapide et une nette diminution de la dépendance en température à partir de 550°C . Un constat analogue peut être fait au niveau de la largeur relative de ce mode. Jusqu'à 200°C , la largeur du mode évolue de manière identique pour les quatre matériaux. Au-delà de cette température la largeur progresse moins rapidement pour les solutions solides.

La transformation vers la phase de type quartz- β se termine à environ $770 \pm 15^{\circ}\text{C}$ pour $x = 0,06$, $880 \pm 30^{\circ}\text{C}$ pour $x = 0,11$ et $1030 \pm 50^{\circ}\text{C}$ pour $x = 0,24$.

V.2.2.c. Stabilité thermique et désordre

Afin de bien montrer l'amélioration de la stabilité thermique des matériaux, il est important d'extraire la contribution anharmonique de la dépendance en température de la fréquence du phonon. En effet, le décalage en fréquence d'un mode dû à la température est la somme d'une contribution explicite et d'une contribution implicite, respectivement une contribution purement thermique et une contribution purement volumique¹⁴.

$$\left(\frac{d\tilde{\nu}_i}{dT}\right)_P = \left(\frac{d\tilde{\nu}_i}{dT}\right)_{\text{explicite}} + \left(\frac{\partial\tilde{\nu}_i}{\partial V}\right)_T \left(\frac{dV}{dT}\right)_P \quad (1)$$

La fréquence du phonon dû à la contribution implicite d'un mode peut s'exprimer en fonction du volume de la maille élémentaire en introduisant le paramètre de Grüneisen γ_i .

$$\gamma_i = -\frac{d\ln\tilde{\nu}_i}{d\ln V} = -\frac{V}{\tilde{\nu}_i} \frac{d\tilde{\nu}_i}{dV} \quad (2)$$

La partie implicite de la fréquence du mode est donnée par l'expression:

$$\tilde{\nu}_i(T)_{\text{implicite}} = \tilde{\nu}_i(T=0) \left[\frac{V(T=0)}{V(T)} \right]^{\gamma_i} \quad (3)$$

L'expansion volumique induite par la température est bien connue pour le quartz¹⁵ mais pas pour le mixte $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{O}_2$. Nous l'avons déterminé pour un composé $x = 0,2$ par diffraction des rayons X sur poudre en température jusqu'à 800°C.

Le paramètre de Grüneisen peut donc être calculé entre 35°C et 500°C pour le quartz et entre 25°C et 730°C pour le composé contenant 24% de germanium. La gamme de température a été choisie dans un domaine où γ_i reste constant. Habituellement ce paramètre est considéré comme indépendant de la température mais compte tenu du comportement des modes à l'approche de la transition de phase $\alpha \leftrightarrow \beta$ il est nécessaire de sélectionner un domaine de température dans lequel la variation de fréquence est homogène. Les valeurs de fréquence et de volume de maille à $T = 0$ K (-273°C) sont obtenues par extrapolation. Le tableau suivant regroupe la dépendance en température des deux modes "basses fréquences" (128 et 206 cm^{-1}) et du mode A_1 le plus intense pour les quatre compositions. Les paramètres de Grüneisen des modes calculés sont présentés dans la dernière colonne.

¹⁴ R. Ouillon et al., *J. Raman Spectrosc.* 31, p 605 (2000)

¹⁵ M.A. Carpenter et al., *Am. Mineral* 83, p 2-22 (1998)

Tableau V.13. Fréquences, dépendance en température et paramètre de Grüneisen en fonction de x

Composition	$\tilde{\nu}_i$ (cm^{-1})	$(\delta \tilde{\nu}_i / \delta T)$ cm^{-1}/K	γ_i
$x = 0$	128	-0.036	4.2
	206	-0.086	7
	464	-0.015	0.6
$x = 0.06$	127.5	-0.030	
	209.5	-0.068	
	462.7	-0.013	
$x = 0.11$	126.5	-0.028	
	209	-0.050	
	461.6	-0.012	
$x = 0.24$	123.5	-0.022	3.9
	205	-0.042	4.4
	458	-0.012	0.49

La partie implicite (3) du décalage en fréquence peut ainsi être calculée. La partie explicite est extraite par différence:

$$\tilde{\nu}_{\text{explicite}} = \tilde{\nu}_0 + (\tilde{\nu}_i - \tilde{\nu}_{\text{implicite}})$$

Les résultats des calculs sont présentés dans la figure V.20.

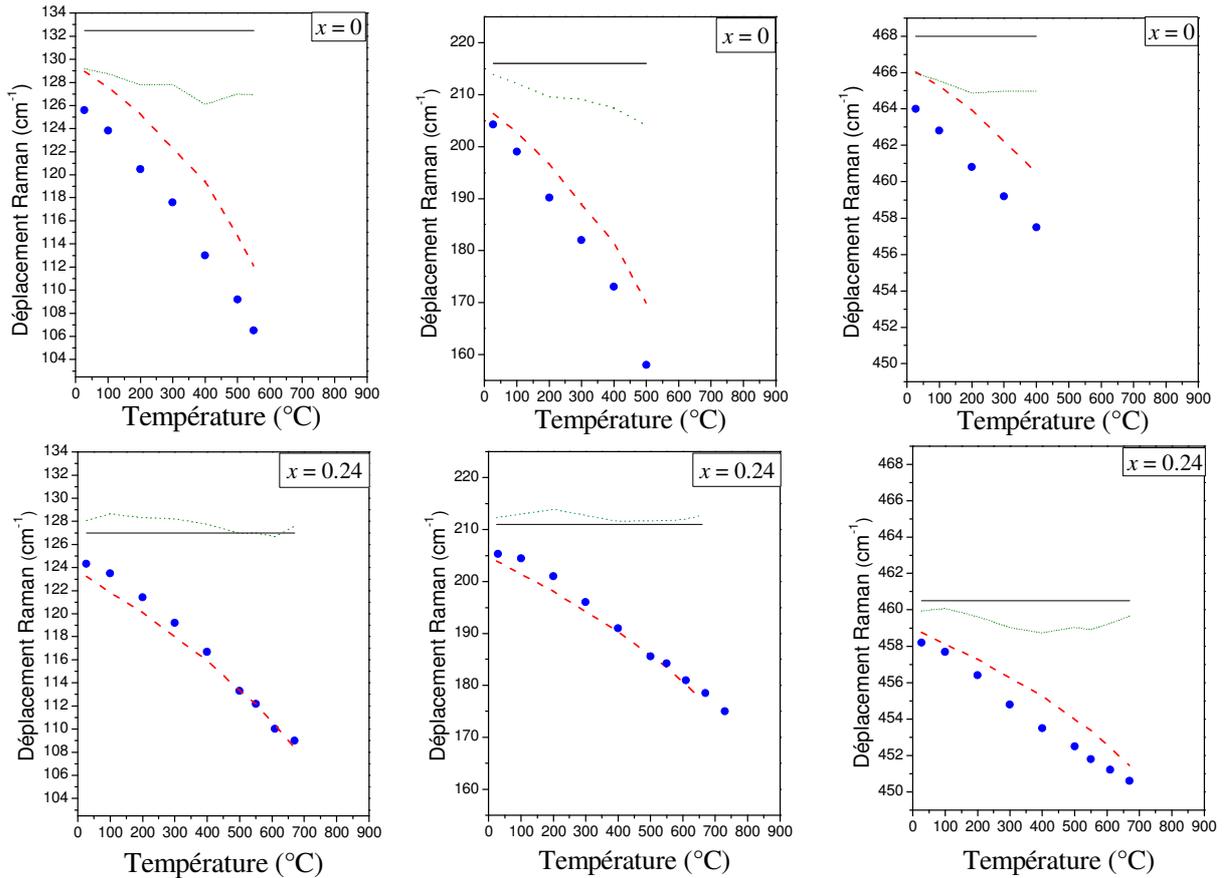


Figure V.20. Contributions implicite et explicite du décalage en fréquences des modes basse fréquence et du mode A_1 le plus intense pour $x = 0$ et $x = 0,24$. Les points représentent les valeurs expérimentales, les tirets la partie implicite, les pointillés la partie explicite et la ligne continue l'extrapolation de la fréquence à $T = 0$ K.

La contribution du désordre dynamique peut être perçue au travers de l'écart entre les points expérimentaux et la courbe en pointillée qui correspond à la contribution volumique.

Pour le quartz ($x = 0$), le décalage en fréquence des trois modes présentés et un mélange de contribution volumique et de contribution thermique. Pour le composé mixte $x = 0,24$, la contribution volumique joue un rôle prépondérant notamment pour les "modes basses fréquences". Les courbes expérimentales et les contributions volumiques calculées pour ces modes correspondent en tout point sur le domaine de température étudié. Ceci ne veut pas dire que le désordre dynamique est inexistant car les différentes contributions sont calculées en faisant une approximation quasi-harmonique pour laquelle $\gamma_i = \gamma_T = \gamma_P$. Pour le mode O-A-O un écart se creuse entre 200°C et 600°C, cet écart est dû à la non linéarité du déplacement Raman avec la température.

Ce résultat démontre que la substitution de germanium permet de réduire le désordre dynamique de façon significative même à haute température.

Conclusion

La substitution de germanium dans le réseau du quartz- α engendre des modifications de la structure cristalline. Ces modifications sont visibles sur les spectres Raman avec un élargissement des raies dû à l'augmentation du désordre statique et un décalage en nombre d'onde de certaines raies relatif à la différence de masse entre les atomes Si et les atomes Ge. Nous avons montré qu'il est possible de déterminer la fraction molaire de germanium des cristaux en se basant sur le déplacement Raman de la raie la plus intense. Cette raie, correspondant à la vibration de déformation de la liaison O-A-O à l'intérieur des tétraèdres, se décale en nombre d'onde de manière quasi linéaire entre les deux composés purs SiO_2 et GeO_2 .

L'étude par diffraction des rayons X sur monocristal a permis de déterminer l'influence de la substitution sur la structure cristalline. Pour des cristaux mixtes dont la fraction molaire est inférieure à 10% atomique, les paramètres de maille évoluent de façon linéaire entre les paramètres de maille de SiO_2 et GeO_2 . La structure se distord, l'angle de pont θ diminue et l'angle de d'inclinaison δ augmente, avec la teneur en germanium. Grâce aux relations existant entre la structure et les propriétés des matériaux de la famille du quartz- α le gain de performance en terme de coefficient de couplage peut être extrapolé à partir de la valeur des angles θ et δ . Ainsi pour un cristal de composition $\text{Si}_{0,85}\text{Ge}_{0,15}\text{O}_2$ le coefficient de couplage d'une coupe AT devrait atteindre les 10%.

La stabilité thermique de la phase de type quartz- α , elle aussi liée à la distorsion du réseau, est améliorée par la substitution de germanium. La dépendance en température des paramètres de maille a pu être obtenue par diffraction des rayons X sur poudres. Cependant, compte tenu du gradient de composition des poudres, il s'est avéré très difficile de distinguer les phases α et β sur les diffractogrammes. La transition de phase est plus facilement identifiable par spectroscopie Raman à haute température. Dans le quartz pur, la transition vers la phase β se produit à 573°C. Dans les matériaux mixtes, la transformation s'étale sur une gamme de température d'autant plus élevée que la teneur en germanium est importante. La transition vers la phase de type quartz- β se termine à environ $770 \pm 15^\circ\text{C}$ pour $x = 0,06$, $880 \pm 30^\circ\text{C}$ pour $x = 0,11$ et $1030 \pm 50^\circ\text{C}$ pour $x = 0,24$. En couplant les résultats de diffraction des rayons X et de spectroscopie, nous avons également pu mettre en évidence la réduction du désordre dynamique dans les matériaux mixtes. Le désordre dynamique, occasionné par l'augmentation de température, est responsable du déclin des propriétés piézoélectriques (facteur de qualité Q) du quartz- α bien en dessous de la température de

transition de phase $\alpha \leftrightarrow \beta$. Le gain de stabilité thermique et la réduction du désordre dynamique sont très intéressants pour les applications réclamant des dispositifs fonctionnant à haute température.

CONCLUSION GENERALE

ET

PERSPECTIVES

Ce travail de thèse, débuté en Octobre 2006, a permis de développer une activité de cristallogénèse hautes pressions, hautes températures au sein de l'équipe PMOF de l'ICGM. Deux autoclaves ont été implantés dans les locaux du laboratoire. Le premier d'une capacité de 100 mL a été dédié aux expériences de dissolution alors que le second d'une capacité de 300 mL a permis de développer le procédé de cristallogénèses.

La mise au point du procédé de croissance de monocristaux mixtes $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{O}_2$ a nécessité l'étude de plusieurs paramètres en parallèles: le corps mère, le solvant et les paramètres thermodynamiques. Afin d'éviter de trop grandes différences de cinétique de dissolution entre les phases pures SiO_2 et GeO_2 , il a été décidé de préparer un corps mère mixte de formule $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{O}_2$ ($0,2 < x < 0,5$) monophasé. Ce type de corps mère permet alors de libérer progressivement les espèces en solutions et d'avoir un certain contrôle sur la stoechiométrie des monocristaux. L'utilisation du solvant NaOH (solvant utilisé pour la croissance industrielle du quartz) n'a pas permis d'obtenir des cristaux suffisamment riches en germanium; la solution de croissance s'appauvrissant par précipitation de germanates de sodium. Le procédé a donc été développé en utilisant l'eau pure comme solvant. Les paramètres thermodynamiques ont dû être modifiés pour obtenir la croissance de cristaux avec ce nouveau solvant. Avec un corps mère de type cristobalite $\text{Si}_{0,8}\text{Ge}_{0,2}\text{O}_2$, les conditions minimales requises sont de 400°C et 200 MPa. La pression peut être diminuée en utilisant un corps mère verre de composition $\text{Si}_{0,7}\text{Ge}_{0,3}\text{O}_2$ mais la température doit rester élevée ($>420^\circ\text{C}$) dans la zone de cristallisation pour faire croître les cristaux et augmenter la fraction molaire en germanium.

Afin de comprendre les phénomènes mis en jeu lors des expériences de cristallogénèse, des études sur la dissolution de différents matériaux mixtes ont été réalisées à l'ESRF par spectroscopie d'absorption X *in situ*. Ces études ont confirmé que dans nos conditions de croissance le solvant NaOH est inadapté car la formation de germanates de sodium limite la concentration de germanium en solution. Il a également été montré avec cette technique que la cinétique de dissolution dépend à la fois de la composition et de la structure du matériau. Elle est plus élevée pour les phases métastables (type cristobalite et verre) et augmente avec la teneur en germanium. Les expériences ont été menées hors équilibre thermodynamique, en effet les phases métastables n'ont pas de solubilité à proprement parler

et se transforment progressivement en phase de type quartz- α et en GeO_2 de type rutile (lorsque $x > 0,2$) au cours des cycles.

La pression chimique générée par la substitution d'atomes de germanium dans le réseau cristallin du quartz- α crée une distorsion structurale définie par la fermeture de l'angle de pont inter tétraédrique θ et l'ouverture de l'angle d'inclinaison intra tétraédrique δ . Cet accroissement de la distorsion structurale a pour effet d'une part de stabiliser la phase de type quartz- α , la transition vers la phase quartz- β étant repoussée vers de plus hautes températures que pour le quartz- α SiO_2 et d'autre part de réduire le désordre dynamique même à haute température. Ainsi, les cristaux de composition mixte $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{O}_2$ se présentent comme de bons candidats pour intégrer des dispositifs électroniques devant fonctionner à hautes températures.

Cependant, avant de réaliser et tester le matériau sur des dispositifs tels que les résonateurs, un gros effort technologique doit être fourni afin d'améliorer la reproductibilité et la qualité des cristaux. Les paramètres de croissance pertinents ont pu être dégagés. La température est un paramètre clef pour augmenter la fraction molaire de germanium tout en conservant une pression raisonnable pour un transfert technologique vers une échelle pilote. Les croissances doivent donc s'orienter vers un procédé à haute température ($>450^\circ\text{C}$) et une pression comprise entre 100 et 150 MPa en utilisant un corps mère de type verre contenant aux alentours de 30% atomique de germanium. La répartition du germanium dans les cristaux semble un problème difficile à surmonter. Le gradient thermique est un des paramètres à optimiser car il pilote le transport des espèces en solution. La granulométrie du corps mère est également un paramètre pouvant influencer la répartition du germanium dans la zone de croissance, la reprise de croissance et la cinétique de dissolution.

La réalisation de monocristaux homogènes en composition permettra de poursuivre les études structurales par diffusion de neutrons en fonction de la température pour déterminer l'origine des déformations structurale et l'évolution du désordre dynamique. Les mesures de constantes élastiques pourront également être réalisées par diffusion Brillouin et des lames de différentes orientations pourront être préparées pour mesurer le coefficient de couplage k et ainsi valider les hypothèses émises grâce aux relations entre la structure et les propriétés des matériaux de la famille du quartz.

Résumé :

Parmi les matériaux piézoélectriques monocristallins, le quartz est le plus utilisé. Cependant ses performances intrinsèques atteignent leurs limites pour les applications émergentes. Des relations entre la distorsion structurale du matériau et ses propriétés physiques et piézoélectriques ont été établies. Il en ressort que la substitution du silicium par du germanium au sein du réseau cristallin est une voie prometteuse pour améliorer les propriétés du quartz, notamment le coefficient de couplage et la stabilité thermique de la phase de type quartz- α .

Les cristaux $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{O}_2$ obtenus par croissance en milieu hydrothermal sont caractérisés par microsonde électronique, spectroscopie Raman à haute température (jusqu'à 1100°C) et diffraction des rayons X. L'affinement des paramètres structuraux montrent que le germanium en se substituant au silicium engendre une distorsion de la structure cristalline. Cette distorsion augmente avec la fraction atomique en Ge et a pour effet de stabiliser la phase de type quartz- α tout en réduisant le désordre dynamique même à haute température.

Mots clés: Croissance cristalline, méthode hydrothermale, autoclaves, solution solide, quartz, monocristaux, relations structurale-propriétés, piézoélectricité, spectroscopie Raman, diffraction des rayons X, spectroscopie d'absorption X.

Summary:

In the field of piezoelectric materials, quartz is still the most used. However its physical properties are too limited for emerging applications. Structure-properties relationships linking either the thermal stability of the α -quartz type phase or the physical properties (dielectric, piezoelectric...) to the structural distortion with respect to the β -quartz structure type have been developed for α -quartz homeotypes. Germanium substitution is believed to be a promising way to improve these properties.

Growth of α -quartz type $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{O}_2$ single crystals was performed by a temperature gradient hydrothermal method in different experimental (nature of the solvent, pressure, temperature) conditions. Crystals were characterized by electron microprobe analysis, high temperature Raman spectroscopy (up to 1100°C) and X-ray diffraction techniques. The structural parameters refinement indicates that the Si-Ge substitution leads to a structural distortion. The α -quartz type phase is stabilized by this distortion. Thus the $\alpha \leftrightarrow \beta$ phase transition temperature increases with the amount of Ge atoms and the dynamic disorder is reduced even at high temperature.

Keywords: Crystal growth, hydrothermal method, autoclave, solid solution, quartz, single crystal, piezoelectricity, structure-properties relationships, Raman spectroscopy, X-ray diffraction, X-ray absorption spectroscopy.