



**HAL**  
open science

# Croissance cristalline d'oxydes sous champ électrique

Patrick Hicher

► **To cite this version:**

Patrick Hicher. Croissance cristalline d'oxydes sous champ électrique. Matériaux. Université Paris Saclay (COmUE), 2016. Français. NNT : 2016SACLS543 . tel-01490424

**HAL Id: tel-01490424**

**<https://theses.hal.science/tel-01490424v1>**

Submitted on 15 Mar 2017

**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.

NNT : 2016SACLS543

THESE DE DOCTORAT  
DE  
L'UNIVERSITE PARIS-SACLAY  
PREPAREE A  
L'UNIVERSITE PARIS-SUD

ECOLE DOCTORALE N°571  
Sciences chimiques : molécules, matériaux, instrumentation et biosystèmes

Spécialité de doctorat : Chimie

Par

**Mr Patrick HICHER**

Croissance cristalline d'oxydes sous champ électrique

**Thèse présentée et soutenue à Orsay, le 16 décembre 2016**

**Composition du Jury :**

Mr Léo MAZEROLLES, Directeur de Recherche, Institut de Chimie et des Matériaux de Paris-Est, Président  
Mr Thierry DUFFAR, Professeur, Institut Polytechnique de Grenoble, Rapporteur  
Mr Philippe VEBER, Ingénieur, Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux, Rapporteur  
Mr Jean-Baptiste SIRVEN, Ingénieur, CEA-Saclay, Examineur  
Mr Patrick BERTHET, Professeur, Institut de Chimie Moléculaire et des Matériaux d'Orsay, Directeur de thèse  
Mr Raphaël HAUMONT, Maître de Conférences, Institut de Chimie Moléculaire et des Matériaux d'Orsay, Co-directeur de thèse



# Sommaire

|                                                                                                                  |    |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Introduction .....                                                                                               | 5  |
| 1. Aspects théoriques et technologiques de la croissance cristalline .                                           | 9  |
| 1.1. <b>Introduction historique</b> .....                                                                        | 9  |
| 1.2. <b>Introduction théorique à la croissance cristalline depuis l'état fondu</b> .....                         | 19 |
| 1.2.1. Formalismes thermodynamiques de la solidification .....                                                   | 19 |
| 1.2.2. Aspects dynamiques de la croissance cristalline : transports et transferts de chaleur et de matière ..... | 26 |
| 1.2.3. Conditions hydrodynamiques de la croissance cristalline .....                                             | 31 |
| 2. Développement expérimental : four prototype haute tension .....                                               | 39 |
| 2.1. <b>Croissance au four à image</b> .....                                                                     | 39 |
| 2.1.1. Vitesse de croissance .....                                                                               | 42 |
| 2.1.2. Rotations mécaniques .....                                                                                | 43 |
| 2.1.3. Atmosphère de croissance .....                                                                            | 44 |
| 2.1.4. Préparation du barreau d'alimentation .....                                                               | 45 |
| 2.2. <b>Conception du dispositif de champ électrique externe</b> .....                                           | 47 |
| 2.2.1. Contraintes physiques à la conception du dispositif de champ électrique.....                              | 48 |
| 2.2.2. Modélisation électrostatique du dispositif.....                                                           | 53 |
| 2.2.3. Influences de la nature électrique des milieux solide-liquide.....                                        | 56 |
| 2.3. <b>Nature des sels et oxydes fondus</b> .....                                                               | 60 |
| 2.3.1. Structure et propriétés électriques des sels fondus .....                                                 | 60 |
| 2.3.2. Polarisation aux interfaces.....                                                                          | 63 |
| 2.4. <b>Problématique des interfaces solide-liquide sous champ électrique</b> .....                              | 64 |
| 2.4.1. Importance de la nature du milieu liquide .....                                                           | 65 |
| 2.4.2. Importance de la nature du milieu solide.....                                                             | 76 |
| 3. Croissance cristalline sous champs externes .....                                                             | 83 |
| 3.1. <b>Importance thermodynamique de la présence de champs extérieurs</b> .....                                 | 83 |
| 3.1.1. Thermodynamique et électrostatique.....                                                                   | 83 |
| 3.1.2. Impact thermodynamique des champs externes sur les transitions de phase .....                             | 85 |

|             |                                                                                                                      |            |
|-------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| 3.1.3.      | Impact dynamique des champs externes sur les transitions de phase.....                                               | 90         |
| 3.1.4.      | Hypothèses des mécanismes de croissance cristalline d'oxydes sous champ électrique externe .....                     | 94         |
| <b>3.2.</b> | <b>Croissance par fusion de zone sous champ magnétique .....</b>                                                     | <b>97</b>  |
| 3.2.1.      | Influence du champ magnétique sur les conditions hydrodynamiques de croissance... ..                                 | 97         |
| 3.2.2.      | Influence du champ magnétique sur le coefficient de partage .....                                                    | 99         |
| 3.2.3.      | Résultats expérimentaux relevés dans la littérature.....                                                             | 105        |
| <b>4.</b>   | <b>Etude thermodynamique : le champ E comme paramètre intensif supplémentaire .....</b>                              | <b>113</b> |
| <b>4.1.</b> | <b>Equilibres liquide–solide sous champ électrique .....</b>                                                         | <b>113</b> |
| 4.1.1.      | Croissance de BaCo <sub>2</sub> V <sub>2</sub> O <sub>8</sub> sous champ électrique intense .....                    | 113        |
| 4.1.2.      | Déplacement des frontières dans les diagrammes de phases solide-liquide.....                                         | 117        |
| 4.1.3.      | Une équivalence champ électrique-température ?.....                                                                  | 122        |
| <b>4.2.</b> | <b>Mesures d'impédance .....</b>                                                                                     | <b>131</b> |
| <b>4.3.</b> | <b>Microstructure de solidification sous champ.....</b>                                                              | <b>134</b> |
| <b>5.</b>   | <b>Processus de germination–croissance sous champ électrique ....</b>                                                | <b>141</b> |
| <b>5.1.</b> | <b>Germination sous champ électrique externe .....</b>                                                               | <b>141</b> |
| 5.1.1.      | Etat de l'art .....                                                                                                  | 141        |
| 5.1.2.      | Solidification de goutte.....                                                                                        | 145        |
| <b>5.2.</b> | <b>Dynamique de croissance sous champ électrique externe .....</b>                                                   | <b>147</b> |
| 5.2.1.      | Procédure expérimentale .....                                                                                        | 149        |
| 5.2.2.      | Etude de la dynamique de croissance de TiO <sub>2</sub> sous champ électrique .....                                  | 158        |
| 5.2.3.      | Etude de la dynamique de croissance du matériau La <sub>3</sub> Ga <sub>5</sub> SiO <sub>14</sub> (LGS).....         | 166        |
| <b>6.</b>   | <b>Potentiel d'interface et courants thermoélectriques.....</b>                                                      | <b>179</b> |
| <b>6.1.</b> | <b>Une FEM intrinsèque à la croissance cristalline .....</b>                                                         | <b>179</b> |
| <b>6.2.</b> | <b>Effets thermoélectriques par injection de courant .....</b>                                                       | <b>187</b> |
| 6.2.1.      | Contrôle du coefficient de partage par injection de courant.....                                                     | 189        |
| 6.2.2.      | Contrôle des flux de chaleur par injection de courant .....                                                          | 190        |
| <b>6.3.</b> | <b>Effet du champ électrique externe sur le coefficient de partage du Cr<sup>3+</sup> dans TiO<sub>2</sub> .....</b> | <b>195</b> |
| 6.3.1.      | Conditions de croissance.....                                                                                        | 195        |

|                                                                                                                                                                        |            |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| 6.3.2. Analyses chimiques locales.....                                                                                                                                 | 196        |
| <b>6.4. Une ouverture vers les conditions Electrohydrodynamiques de croissance.</b>                                                                                    | <b>203</b> |
| 6.4.1. Stries de croissance.....                                                                                                                                       | 204        |
| 6.4.2. Croissance de l'eutectique YAG-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -ZrO <sub>2</sub> :Y .....                                                                        | 206        |
| <b>Conclusions générales.....</b>                                                                                                                                      | <b>211</b> |
| <b>Perspectives.....</b>                                                                                                                                               | <b>215</b> |
| <br>                                                                                                                                                                   |            |
| <b>Annexes.....</b>                                                                                                                                                    | <b>217</b> |
| <br>                                                                                                                                                                   |            |
| <b>Annexe 1 : Effets du champ électrique sur la texture de solidification des gouttes Ba<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>Co<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>8</sub> .....</b> | <b>219</b> |
| <b>Annexe 2 : Solidification induite des composés TiO<sub>2</sub>:Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> .....</b>                                                                | <b>221</b> |
| <b>Annexe 3 : Etude de l'Eutectique NiO-CaO .....</b>                                                                                                                  | <b>223</b> |
| <b>Annexe 4 : Quelques observations complémentaires.....</b>                                                                                                           | <b>227</b> |
| 4.1. Effet du champ électrique sur l'angle de mouillage .....                                                                                                          | 227        |
| 4.2. Effet du champ sur la décomposition péritectique de CaCu <sub>3</sub> Ti <sub>4</sub> O <sub>12</sub> .....                                                       | 229        |
| 4.3. Effet de la géométrie d'électrode sur la forme de l'interface lors de la croissance de BiFeO <sub>3</sub>                                                         | 231        |
| <br>                                                                                                                                                                   |            |
| <b>Références bibliographiques .....</b>                                                                                                                               | <b>233</b> |



## Introduction

La conception de matériaux aux propriétés nouvelles ou aux performances accrues est un enjeu majeur de la société d'aujourd'hui, qui délègue au monde de la recherche, le soin de trouver des réponses aux problématiques soulevées par ce besoin perpétuel d'innovation technique et technologique. Qu'il s'agisse de dispositifs optiques, magnétiques, mécaniques ou acoustiques, électroniques tels que condensateurs, amplificateurs, analyseurs ou autres détecteurs en tous genres, les matériaux sont au cœur de recherches fondamentales comme appliquées, car ils nécessitent d'être conçus de manière toujours plus rigoureuse et innovante. Le but est d'améliorer les performances des outils existants ou d'en créer des nouveaux, qui nous permettent de répondre aux exigences imposées par notre mode de vie en perpétuel évolution.

De fait, des cristaux aux propriétés remarquables sont présents dans un ensemble extrêmement vaste d'objets à notre disposition quotidienne. Néanmoins, la formation de ces cristaux et leur processus dit de croissance constituent un domaine de recherche exploré depuis plus d'un siècle mais qui nécessite, encore à ce jour, d'être étudié, tant les conditions mises en œuvre dans le but d'obtenir les matériaux voulus soulèvent toujours de nombreuses problématiques.

Dans l'équipe Synthèse, Propriétés et Modélisation des Matériaux (SP2M) de l'Institut de Chimie Moléculaire et des Matériaux d'Orsay (ICMMO) de l'Université Paris Saclay, nous nous intéressons tout particulièrement aux matériaux oxydes qui possèdent des propriétés remarquables, dont les oxydes piézoélectriques ou ferroélectriques. Ces derniers sont étudiés depuis de nombreuses années, en raison du vaste champ d'applications de leurs propriétés, et font l'objet d'une recherche intense d'optimisation de leurs conditions de synthèse et de mise en forme. Encore aujourd'hui, la plupart des matériaux aux propriétés piézoélectriques et/ou ferroélectriques nécessitent une étape de traitement post-synthèse, dite de *poling*, destinée à orienter les domaines polaires du matériau, de manière à exacerber leur propriété intrinsèque. Dans le but de répondre à la problématique de la production de matériaux à polarisation spontanée orientée, contrôlée, et peut être modulée, nous nous proposons de développer au laboratoire une nouvelle voie de croissance de ces matériaux, à savoir la croissance cristalline sous champ électrique externe. A terme, l'objectif est de pouvoir jouer, durant la croissance même des matériaux, sur la répartition des domaines, leur polarisation in-situ, et la sélection et stabilisation de phases ferroélectriques aux propriétés souhaitées.



La mise en place d'un dispositif permettant d'appliquer une forte différence de potentiel (plusieurs dizaines de kV) au sein d'un four de croissance cristalline (four à image), durant les premiers mois de la thèse, a permis par la suite l'élaboration inédite des monocristaux d'oxydes sous champ électrique intense. Au cours du travail de thèse, l'ensemble des résultats obtenus, après analyses structurales et microstructurales, tend à démontrer la grande complexité scientifique sous-jacente de ce nouvel outil de croissance cristalline. Plusieurs domaines de la physicochimie (mécanique des fluides, dynamique de croissance, électromigration, thermoélectricité, effet Marangoni, potentiels chimiques, double couche électrique, énergie de surface...) entrent en jeu simultanément. En choisissant plusieurs oxydes de référence, nous avons cherché à mettre en évidence les effets d'un champ électrique intense appliqué pendant l'élaboration de matériaux sur les phénomènes de nucléation-croissance volumique, le coefficient de partage des espèces, et la modification possible des diagrammes d'équilibre solide-liquide.

Le manuscrit s'articule autour de six chapitres :

Dans un premier temps, un rappel historique du développement des techniques de croissance cristalline nous permettra de situer l'avancée technologique que peut représenter l'apport d'un champ électrique externe à la technique de croissance par fusion de zone verticale (four à image). Nous rappelons également les concepts théoriques fondateurs des mécanismes de germination-croissance et soulevons les problématiques liées à l'emploi des dispositifs de croissance.

Dans un second chapitre, nous verrons de quelle manière, et à travers quelles problématiques nous avons conçu le dispositif permettant d'apporter, au sein d'un four à image, un champ électrique externe de haute amplitude ainsi que les concepts de l'électrostatique primordiaux quant à l'usage d'un champ électrique au cours d'un processus mêlant des milieux de différentes natures électriques.

Par la suite, nous évoquerons les travaux issus de la littérature ayant porté sur l'influence de champs externes (champs magnétiques et champs électriques) vis-à-vis de la solidification, et les problématiques thermodynamiques et hydrodynamiques que ces derniers soulèvent. A travers l'exploration de l'état de l'art, nous proposerons quelques hypothèses quant aux mécanismes d'influence probables qu'un champ électrique externe de haute intensité, appliqué à la croissance de cristaux d'oxydes, est à même d'engendrer.

Dans une quatrième partie, les résultats expérimentaux permettant d'affirmer qu'un champ électrique externe peut agir sur la croissance comme un nouveau paramètre thermodynamique de croissance seront décrits et discutés.

Les résultats associés à l'étude des équilibres thermodynamiques nous mèneront à étudier l'influence du champ électrique sur les conditions de germination-croissance à travers l'analyse des microstructures des matériaux élaborés sous champ électrique.

Enfin, dans un dernier temps, nous évoquerons, à travers une étude des travaux issus de la bibliographie, de quelle manière un champ électrique existe intrinsèquement à travers la dimension dynamique de la croissance d'oxydes par fusion de zone, ainsi que les conséquences sur les équilibres chimiques. Nous présenterons les expériences menées qui mettent en évidence le rôle que peut jouer un champ électrique externe sur les conditions hydrodynamiques de croissance.



# 1. Aspects théoriques et technologiques de la croissance cristalline

## 1.1. Introduction historique

Dans son livre paru en 1965 (1), J.C. Brice écrit “*Crystal growth is slowly changing from an art to a science*”. Cette phrase, énoncée il y a un demi-siècle contraste avec l’importance des cristaux dans l’histoire des civilisations. Depuis toujours, les pierres précieuses ont fasciné. Elles ont façonné l’histoire à travers le mysticisme qu’elles ont pu inspirer et les vertus divines qu’on leur prêtait. L’usage de ces pierres a pendant longtemps été l’affaire des « sages », chamans ou guérisseurs capables de communiquer avec l’au-delà. Par la suite, les cristaux sont devenus des objets d’ornement, prisés pour leurs formes et leurs couleurs éclatantes, permettant la distinction sociale des uns. Désormais, bien que certains leur louent toujours des propriétés curatives mystérieuses les cristaux ont grandement perdu de leur attrait mystique. Cette évolution est due à la formalisation scientifique du cristal. Aux guérisseurs des débuts de la civilisation ont succédé des sages d’un autre type, savants se référant à la rationalité et aux concepts mathématiques pour décrire le monde. C’est au 18<sup>ème</sup> siècle que les bases de la description des cristaux furent posées avec notamment la contribution de Jean-Baptiste Romé de l’Isle et René Just Haüy qui définissaient les fondements de la cristallographie. Ces derniers mirent en avant le caractère régulier ainsi que la géométrie particulière des cristaux. Les cristaux pouvaient alors être classés et étudiés sur les bases mathématiques d’un motif répété périodiquement et de manière définie dans l’espace. C’est ce que fit Auguste Bravais au cours du 19<sup>ème</sup> siècle en posant l’hypothèse de réseaux cristallins, polyèdres définis sur la base de principes géométriques permettant de rendre compte de la symétrie des cristaux et des angles séparant les faces d’un cristal. Cette hypothèse fut confirmée par les Von Laue, père et fils, au début du 20<sup>ème</sup> siècle qui mirent en évidence la propriété de diffraction des rayons X des cristaux. Cette découverte leur valut l’obtention du prix Nobel en 1914 et permit par la suite de décrire la structure d’un très grand nombre de minéraux ou autres molécules cristallisées, notamment celle de l’ADN. Cette technique est encore aujourd’hui la méthode principale de résolution structurale des objets cristallisés. Ainsi, l’univers des cristaux s’est étendu si bien que le terme de cristal ne se limite plus aux pierres de roche mais est une appellation générique de l’ensemble des objets structurés sur le modèle d’un motif chimique répété périodiquement,

ce qui englobe la plupart des objets solides mais également certains objets à l'état liquide. La fascination et le mysticisme ont donc laissé place à la description rationnelle et technique mais l'engouement autour des cristaux demeure, lui, intact. Car, parallèlement à l'évolution de notre compréhension du monde merveilleux des cristaux, leur utilisation a elle aussi considérablement changé. La fabrication d'amulettes en tout genre a laissé place à celle des matériaux aux propriétés spectaculaires. Néanmoins, pendant longtemps et encore aujourd'hui, les méthodes de synthèse se sont longtemps développées sur des bases empiriques sans qu'il n'existe une théorie solide permettant d'anticiper avec précision les conditions optimales à la formation du cristal voulu. Une des plus anciennes techniques de croissance est certainement celle consistant à faire naître un cristal par évaporation d'un agent solvant afin d'obtenir une sursaturation en soluté produisant une force motrice de cristallisation. C'est de cette manière que l'on forme les cristaux de sel notamment ainsi que la plupart des cristaux organiques dont les composants sont des molécules fragiles qui résistent mal à la température. De manière générale, la cristallisation est un phénomène qui traduit un changement de phase de la matière vers un état solide ordonné. Ainsi, l'ensemble des techniques d'élaboration des cristaux fait intervenir une transition de phase qui se doit généralement d'être lente, permettant aux constituants de la matière de diffuser et migrer de leur phase d'origine vers le solide et de s'y incorporer tout en respectant une organisation bien stricte et périodique dans l'espace lorsque celle-ci correspond à l'état d'énergie minimale du point de vue de la thermodynamique. On peut donc classer les différentes méthodes de croissance cristalline en fonction de la ou des transitions de phases qu'elles font intervenir (**Fig 1**). Notons que la croissance hydrothermale est à l'origine de la plupart des cristaux naturels, comme ceux par exemple que l'on retrouve dans les géodes (sphères creuses contenant de nombreux cristaux très prisés par les collectionneurs) ou ceux de la mine de Naïca au Mexique dont le plus grand mesure 12 mètres de longueur et 4 mètres de diamètre, pour un poids de 55 tonnes !

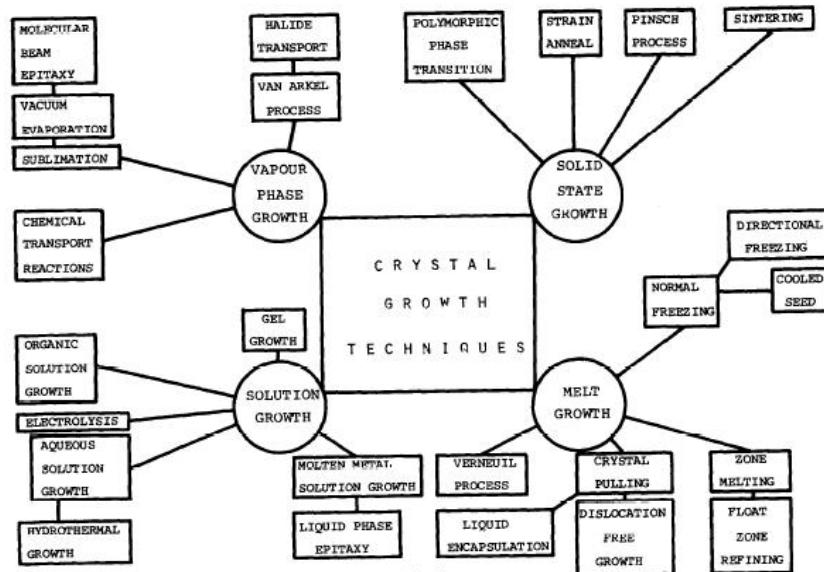


Fig. 1 : Techniques de croissance cristalline (2)

La métallurgie a grandement contribué au développement des techniques de croissance. Que ce soit par voie électrolytique, par transition liquide-solide ou solide-solide notamment, les problématiques de croissance liées à la microstructure des matériaux obtenus ont considérablement bénéficié des apports dans ce domaine. Les techniques de croissance par transition liquide (fondu)-solide sont, elles, issues d'un attrait industriel particulier pour les monocristaux de grandes tailles, notamment des alliages et composés inorganiques. Ces besoins ont conduit au développement de nombreuses techniques de croissance par solidification de milieux fondus au cours du 20<sup>ème</sup> siècle. Verneuil réalise en 1902 le premier procédé de croissance par fusion permettant de faire croître rapidement des monocristaux inorganiques de grande taille à très haute température de fusion. Quelques années seulement après sa mise au point, quelques centaines de tonnes de rubis et saphirs sont produites grâce à ce procédé (3). Ce dernier est le premier d'une longue série de procédés de croissance conçus les uns après les autres (Tammann, Bridgman, Stöber, Pamsperger et Malvin, Stockbarger, Kyropoulos, Czochralski) dans le but de répondre à des enjeux de production à grande échelle, notamment dans l'industrie des semi-conducteurs, ainsi qu'aux besoins en termes de qualité de cristallisation (**Fig.2**). A titre d'exemple, la production annuelle de silicium s'élève aujourd'hui à 50 000 tonnes, celle de quartz autour de 3000 tonnes, quant aux cristaux de saphirs utilisés comme composant des LED, à plusieurs centaines de tonnes annuelles (4).

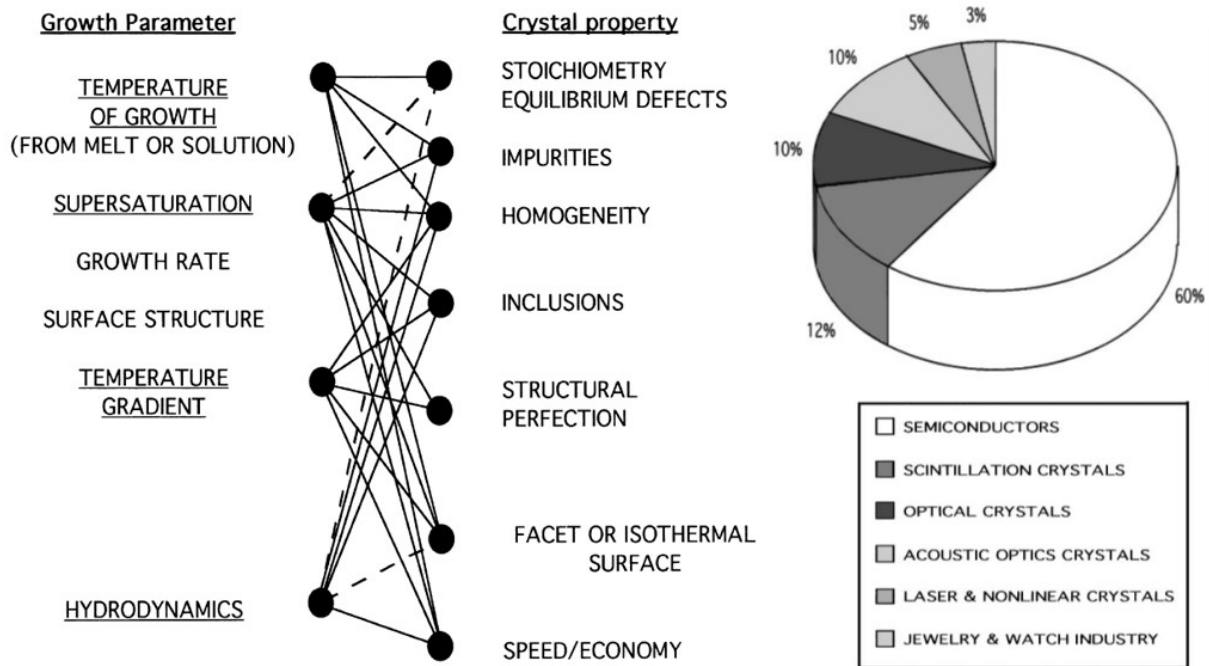


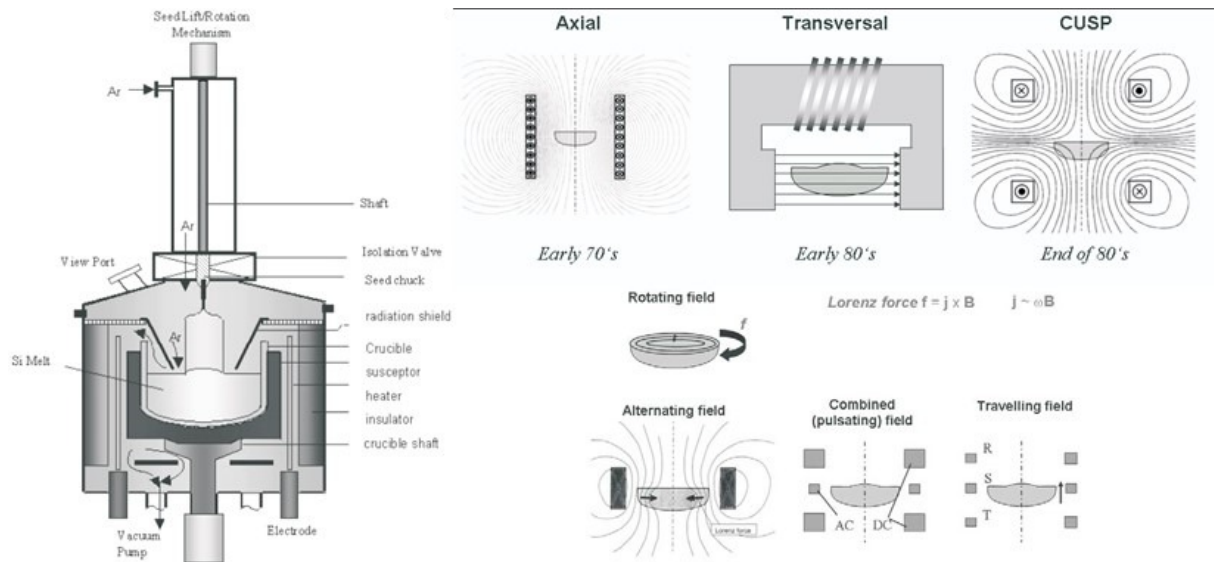
Fig. 2: L'importance industrielle de l'innovation des techniques de croissance cristalline (3)

L'outil phare de croissance cristalline à l'échelle industrielle est rapidement devenu la technique dite de Czochralski qui consiste à tirer un germe en contact avec un bain fondu pour faire cristalliser le liquide. C'est donc principalement dans le cadre de la production industrielle que les outils de croissance se sont améliorés ou modifiés au cours du 20<sup>ème</sup> siècle. En effet, certains cristaux ayant des conditions de stabilité thermodynamique très particulières, les premiers enjeux liés à la croissance cristalline ont été de concevoir des appareils permettant d'imposer ces mêmes conditions thermodynamiques. De tels appareils sont donc désormais conçus pour travailler sous des conditions de température et notamment de pression toujours plus élevées. Néanmoins, la grande diversité des procédés de croissance par la fusion provient essentiellement du besoin de limiter la formation de dislocations ou autres défauts chimiques ou structuraux liés aux transferts de chaleur et de matière. A ce titre, des progrès concernant notamment le contrôle des conditions hydrodynamiques ont été réalisés. En effet, les flux par convection liés à la présence de gradients thermiques ont de nombreuses incidences sur certains aspects de la croissance, notamment la distribution en impuretés ou dopants, la forme de l'interface, les stries de croissance ainsi que la présence d'inclusions ou de bulles d'air dans le cristal. De nombreuses techniques ont été mises au point afin de contrôler au mieux les conditions hydrodynamiques de la croissance (4).

A l'évidence, une première méthode permettant de réduire les mouvements naturels de convection consiste à entretenir des agitations mécaniques. Dans ce cas, la présence de

mouvements de convection forcée permet une homogénéisation de la distribution en température et donc une homogénéisation chimique du bain liquide et de l'interface de cristallisation. Des techniques originales ont également été conçues pour homogénéiser les mouvements de matières. Par la rotation d'un dispositif chauffant, les flux de chaleur deviennent non-stationnaires et asymétriques par rapport à la configuration du volume liquide. A cet effet, les flux convectifs augmentent et donnent lieu à une meilleure homogénéisation en température du bain liquide. Une autre méthode d'homogénéisation ayant prouvé son efficacité sur la croissance de nombreux cristaux consiste en l'application de vibrations de basses fréquences (dizaines de Hz) au cristal en croissance. Les oscillations ont pour effet d'engendrer des vortex de matière, ce qui a de nombreux impacts sur les transferts de matière et de chaleur. L'ensemble du bain liquide est influencé et les flux de convections liés aux forces capillaires ou encore aux gradients de concentrations peuvent être supprimés ou ajustés. Les oscillations de température à l'interface sont alors grandement affaiblies et il en découle une augmentation de la vitesse de croissance accompagnée d'une nette diminution de la densité de dislocations, une réduction de la couche de diffusion liée à une distribution forte en température et donc un meilleur contrôle de la stœchiométrie des cristaux et la distribution en dopants. Pour générer ces vibrations, il est forcément question d'oscillations mécaniques du cristal mais une autre voie a également été développée. Cette dernière repose sur l'application d'un champ magnétique lors de la croissance lorsque le milieu liquide est conducteur. On note que l'utilisation de champs magnétiques dans le but d'homogénéiser la distribution de température au sein du milieu fondu a été intensément étudiée depuis les années 1960 et l'apparition d'un premier brevet en 1966 (5) appliqué au procédé Bridgman puis étendu à la méthode Czochralski (Cz) en 1970. Les effets d'un champ magnétique sont nombreux mais c'est principalement dans le cadre de l'homogénéisation chimique des cristaux et les problèmes de striation que des dispositifs spécifiques ont vu le jour (6). A ce titre, la croissance du silicium par tirage Czochralski, sous champ magnétique externe a été particulièrement étudiée. La contrainte étant vectorielle, elle a bien entendu été étudiée dans les sens transverses, axiaux ou encore animée d'un mouvement de rotation (7) et appliquée soit de manière statique soit de manière dynamique : alternative ou pulsée (8) (**Fig. 3**). Dans le premier cas, les flux convectifs sont supprimés (9) alors que, le second permet de générer des flux mais de manière contrôlée. Dans les deux cas, l'influence du champ magnétique sur les flux de matière et la distribution corrélée de température provient des forces de Lorentz générées par l'interaction du milieu fondu conducteur avec le champ magnétique appliqué (10).





**Fig. 3:** Différents procédés Czochralski sous champ magnétique (8)

L'apport du champ magnétique à la croissance des semi-conducteurs a permis de considérablement augmenter la qualité des cristaux produits. Par son efficacité à éliminer les stries de croissance (11), son effet sur la concentration en oxygène (12), le coefficient de partage d'impuretés (13) (14) (15) et la diminution notable de la densité de dislocations, le champ magnétique est une grande avancée technologique dans le cadre de la croissance cristalline. Il est également un exemple du décalage temporel entre l'innovation technologique et la compréhension théorique dans ce domaine souvent régi par les enjeux industriels. Car encore aujourd'hui, soit plus d'un demi-siècle après la conception de procédés Cz sous champ magnétique, les interrogations théoriques demeurent nombreuses et les effets magnétohydrodynamiques (MHD) appliqués à la croissance cristalline ne sont pas couramment décrits. Il en est de même des effets électrohydrodynamiques (EHD) bien que l'application d'un champ électrique n'ait pas encore passé le cap de l'industrialisation.

Afin de contrôler la stœchiométrie du front de croissance, il a également été conçu une technique à double creuset permettant de réduire la taille du milieu liquide et ainsi éviter les gradients de concentration. La forme du creuset a également été changée pour adopter une forme conique permettant de limiter la surface de contact entre le milieu fondu et l'air dans le but de minimiser l'évaporation des composants les plus volatiles. L'optimisation des agitations mécaniques notamment a permis de minimiser au mieux les effets de ségrégation chimique et de striation du matériau. Néanmoins, l'utilisation de forts gradients thermiques pose problème vis-à-vis d'un bon nombre de matériaux sensibles aux contraintes thermiques. Il en résulte généralement une forte densité de dislocations. C'est pourquoi, avant que le procédé

Czochralski ne soit revisité en ce sens, d'autres techniques permettant de mieux contrôler le gradient thermique ont émergé au niveau industriel. C'est le cas notamment des procédés Kyropoulos, pour la production de saphirs ou encore le procédé Bridgman pour la production de semi-conducteurs parfaitement cristallisés. Plus tardivement appliquée au procédé Czochralski, la diminution spectaculaire des gradients thermiques : jusqu'à 0.1 à 0.5 K/cm a permis de réduire considérablement les contraintes thermoélastiques et donc de réduire la densité de dislocations afin de pouvoir faire croître des cristaux plus gros sans perdre en qualité. On observe également que des gradients thermiques réduits permettent d'éviter l'évaporation de composants. Enfin, l'interface de croissance présente généralement des facettes lorsque le gradient thermique est moindre. Le renouvellement technologique des méthodes de croissance a également donné lieu à beaucoup d'originalité quant aux améliorations récentes visant à toujours mieux contrôler les transferts de matière et de chaleur. C'est le cas par exemple d'une modification du procédé Stepanov, technique semblable au procédé Czochralski, et notamment de la géométrie du creuset utilisé. D'après le principe de Curie, sous une influence extérieure, le cristal adopte uniquement les éléments de symétrie qui sont à la fois propre à ce dernier et à l'influence extérieure qui s'exerce sur lui. Reposant sur ce principe, il a été conçu un creuset de géométrie carrée pour mener la croissance de  $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$  (SBN), un matériau optique photoréfractif, de symétrie 4mm, dans sa direction c. Bien que le principe de symétrie appliqué à la croissance soit encore débattu par la communauté scientifique, les résultats expérimentaux ont en effet démontré une croissance de cristaux de meilleure qualité optique que ceux obtenus par tirage Czochralski. Par la suite, la technique du double creuset en combinaison avec la géométrie carrée a permis d'obtenir des cristaux parfaits par annihilation des stries de croissance.

Par le biais d'agitations mécaniques, par la réduction du volume de la zone liquide ou encore par l'apport de champs magnétiques, les développements technologiques visant à améliorer la qualité des cristaux produits sont impressionnants. Certains travaux ont même été conduits dans des conditions de microgravité à bord de nacelles en chute libre pour mesurer l'impact du champ gravitationnel sur les conditions de croissance. Le spectre des techniques expérimentales s'est très nettement élargi. Dans le domaine des oxydes fonctionnels, une technique de croissance cristalline s'est révélée d'un intérêt majeur, notamment dans le monde de la recherche, celle de la fusion de zone avec comme outil principal de croissance le four à image (16). Cette technique permet de s'affranchir de l'utilisation d'un creuset pour contenir la phase liquide, ce qui limite les risques de contamination et permet donc de produire des matériaux extrêmement purs.

Notons que c'est par la fusion de zone et l'utilisation du four à induction que le procédé Pfann de purification du silicium a été élaboré. D'autre part, la méthode de chauffe par absorption de lumière permet d'atteindre de hautes températures, ce qui est particulièrement utile pour la croissance de matériaux à haut point de fusion. Enfin, il est possible de visualiser la croissance en continu et d'ajuster ainsi les paramètres expérimentaux en cas de besoin. Conçu au milieu du XX<sup>e</sup> siècle, cet outil initialement pourvu d'une lampe et d'un miroir a été régulièrement revisité. Il existe désormais une grande variété de fours à image, certains disposant de quatre lampes avec autant de miroirs ou encore d'autres des systèmes de chauffe originaux par laser ou par ondes radiofréquence. Le four à image est l'outil de croissance utilisé au cours de cette thèse et son principe d'utilisation ainsi que ses paramètres de contrôle sur le déroulement de la croissance seront détaillés par la suite.

Le four à image est un outil de croissance caractérisé par la présence de gradients thermiques très importants. L'avantage est que cela limite le volume de la zone liquide. Néanmoins, ces derniers donnent naissance à des mouvements de convection importants qui affectent l'homogénéité chimique du cristal. A ce titre, les rotations mécaniques ne sont parfois pas suffisantes pour limiter les ségrégations axiales et les fluctuations périodiques de température donnant naissance à des stries. Les techniques de fusion de zone ont donc également été revisitées par l'application de champs magnétiques transverses, axiaux ou rotatifs (8). Comme dans le cas du procédé Czochralski, bien que les mouvements naturels au sein du milieu fondu y soient différents, le champ magnétique appliqué à la croissance par fusion de zone a permis d'améliorer la qualité de croissance de différents matériaux notamment par une homogénéisation de la distribution en température au niveau de l'interface de croissance (17). Un champ magnétique statique permet de réduire les mouvements naturels de convection dus au gradient de température ainsi qu'aux tensions de surface du liquide, tandis qu'un champ magnétique rotatif permet de créer de nouveaux mouvements de convection (18), (19). Les effets magnétohydrodynamiques sur la croissance cristalline par fusion de zone seront repris plus en détail dans la suite du manuscrit.

Le développement technologique spectaculaire du 20<sup>ème</sup> siècle a été en grande partie lié au développement de l'industrie de l'armement qui, dans le cadre de la seconde guerre mondiale puis de la guerre froide, s'est destinée à la production d'outils de communication performants avec un besoin particulier en matériaux piézoélectriques (3). La fin de la course à l'armement a donc eu comme conséquence un besoin nettement moins conséquent en certains matériaux et une industrie en déclin. Or, la croissance cristalline ayant été une science principalement

empirique à cette époque, certains savoir-faire se sont perdus. En effet, H.J. Scheel (3) rapporte que des spécialistes du domaine témoignaient au milieu du 20<sup>ème</sup> siècle que ce domaine peut être vu comme un art auquel il devient nécessaire d'apporter des bases théoriques solides. Le contraste entre le développement théorique de la cristallographie d'un côté et celui de la croissance cristalline de l'autre est saisissant. Il aura fallu par exemple cinquante ans de recherches autour de la croissance du silicium pour obtenir un procédé permettant de minimiser la quantité de défauts, d'inclusions et d'éviter la striation du matériau. Néanmoins, la lente progression théorique dans ce domaine s'explique par la nécessaire interdisciplinarité dont relève la mise en œuvre d'une description du phénomène. En effet, bien que les conditions de surfusion, de sursaturation ou encore de chaleur de cristallisation soient des notions datant du 18<sup>ème</sup> siècle, il aura fallu de nombreux travaux pour unir les concepts d'équilibres thermodynamiques à ceux de la mécanique des milieux continus (20) afin de décrire habilement le processus de croissance des cristaux. Enfin, les outils de croissance cristalline faisant intervenir un ensemble très large de paramètres influents et interdépendants : géométriques, thermiques, chimiques, thermodynamiques ou encore hydrodynamiques, il n'est en aucun cas possible d'établir une théorie de croissance applicable à l'ensemble des techniques utilisées. La modélisation est à ce titre nécessaire afin d'anticiper les solutions permettant d'obtenir des cristaux de qualité toujours supérieure.

La croissance cristalline sous champ électrique est un nouveau sujet de recherche développé au laboratoire pour lequel ce travail de thèse constitue les premières bases vers une compréhension approfondie des mécanismes sous-jacents à l'apport d'un champ électrique externe qui pourrait, à terme, constituer une nouvelle voie d'obtention de matériaux aux propriétés exacerbées ou nouvelles. Les raisons de cette attention portée sur l'apport d'un champ électrique externe lors de la croissance cristalline sont multiples. D'une part, l'expertise du laboratoire porte sur des oxydes qui, lors de leur croissance, font intervenir un milieu liquide constitué d'un ensemble de charges (cations et anions) fortement susceptibles d'interagir avec un champ électrique. L'énergie électrique associée à ces interactions pourrait très probablement modifier les conditions d'équilibre de formation des cristaux. Un impact sur les microstructures de croissance ainsi que sur les compositions chimiques de croissance permettraient alors de moduler certaines propriétés qui y sont fortement corrélées. En outre, dans la mesure de déplacements d'équilibre importants, il serait possible de modifier les compétitions thermodynamiques de phases dans des systèmes où des équilibres naturels à la température de fusion empêchent généralement de développer une procédure simple d'obtention de la phase

voulue. Le champ électrique jouerait ici le rôle d'un nouveau paramètre thermodynamique de croissance. D'autre part, certains oxydes étudiés au laboratoire présentent des propriétés piézoélectriques ou ferroélectriques provenant d'un ordre polaire spontané, répartis au sein du matériau, en domaines. Or, à l'heure actuelle, ces matériaux subissent nécessairement des traitements post-croissance, parfois destructifs, destinés à orienter les domaines dans le but d'obtenir des propriétés macroscopiques intéressantes. Ici, l'enjeu du champ électrique appliqué au cours de la croissance de ces oxydes particuliers est de pouvoir polariser in situ ces matériaux par orientation des domaines polaires lors de la croissance. Enfin, dans la mesure où des mouvements d'électromigration sont attendus, la dimension hydrodynamique de croissance pourrait être influencée grâce à l'apport d'un champ électrique externe et pourrait mener à des avancées technologiques à l'image de l'usage actuel de champs magnétiques.

## 1.2. Introduction théorique à la croissance cristalline depuis l'état fondu

---

Les formalismes de la thermodynamique émis par Joshua Willard Gibbs en 1876 ont permis de poser les premières bases théoriques de la cristallisation. Cependant, les outils de croissance cristalline se sont réellement améliorés grâce aux apports théoriques autour des mécanismes à l'échelle microscopique, notamment les transferts de chaleur et de matière décrits par la mécanique des milieux continus. La description théorique de la germination par Volmer et Weber en 1926 (3) a grandement contribué à la compréhension et au contrôle du phénomène précurseur à la croissance. Parmi l'ensemble des auteurs ayant grandement contribué à la compréhension des mécanismes de croissance, deux théoriciens nommés Stranski et Kossel ont notamment contribué à mettre en avant l'importance de la structure de l'interface solide-liquide dans le processus (21). Ces fondements théoriques témoignent de la complexité des phénomènes mis en jeu variant d'une méthode de croissance à une autre et mettent en évidence l'importance d'une dimension cinétique à la croissance cristalline.

### 1.2.1. Formalismes thermodynamiques de la solidification

Le principe de base sur lequel repose les différentes techniques est bien connu depuis plus d'un siècle, et repose sur le principe de Gibbs d'enthalpie libre qui définit le travail à fournir pour déstabiliser une phase :

$$G_{\varphi}(T, P, n) = U_{\varphi} + pV_{\varphi} - TS_{\varphi} = H_{\varphi} - TS_{\varphi}$$

En effet, l'énergie de chaque phase  $\varphi$  varie lorsque les grandeurs intensives (T et p) et extensives (V et S) sont modifiées de telle sorte que :

$$dG(T, P, n) = dH - TdS - SdT$$

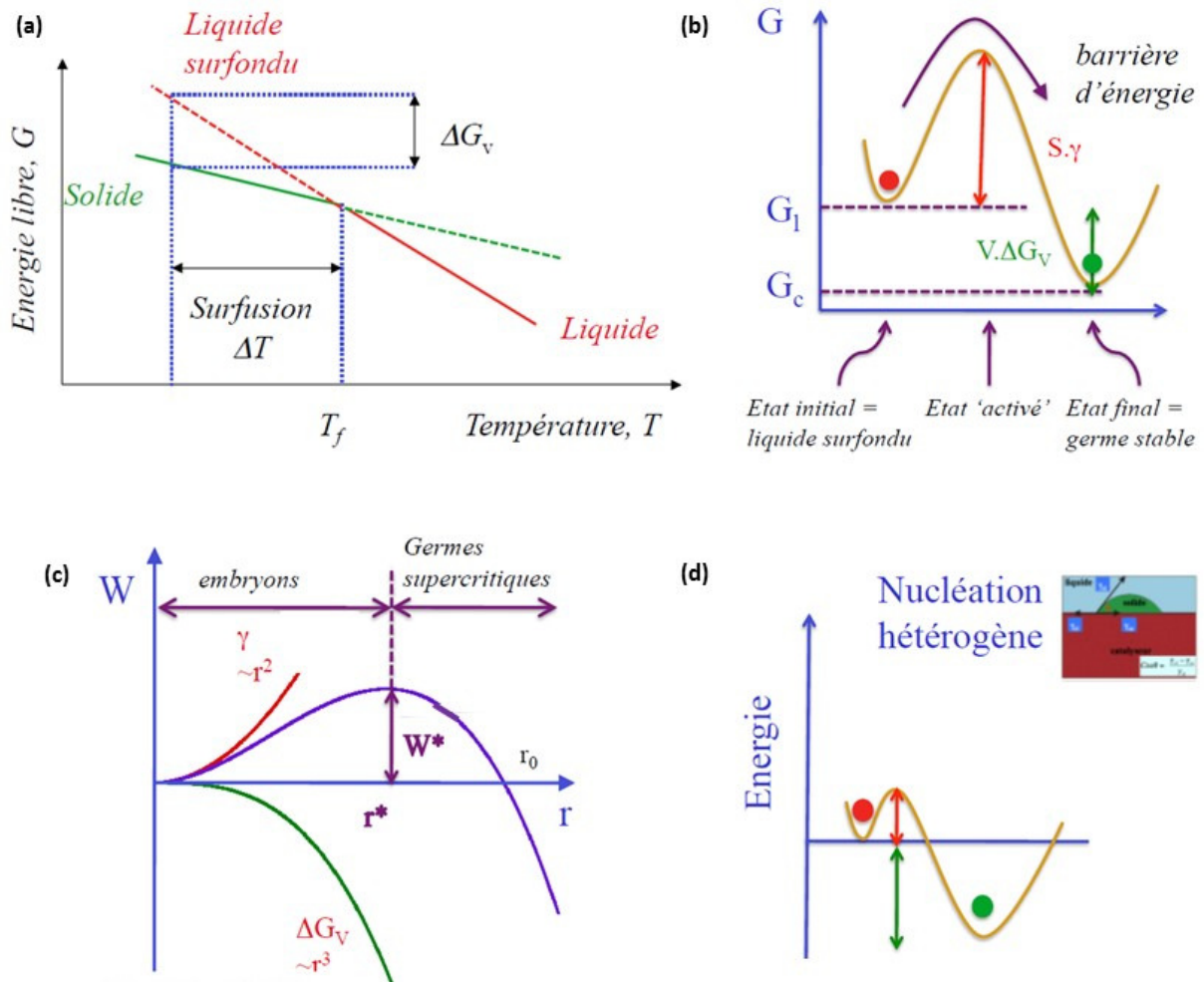
La force motrice de cristallisation se définit alors thermodynamiquement par la différence d'enthalpie libre entre les deux milieux dans les conditions de température et de pression choisies où ces deux grandeurs sont généralement constantes :

$\Delta G(T, P, n) = G_{solide} - G_{phase\ initiale} = \Delta H_f - T\Delta S_f < 0$  induit théoriquement la formation de la phase solide (cristal) à  $T < T_f$  la température de fusion. La surfusion  $\Delta T = T_f - T$  dite thermique est donc la force motrice de cristallisation lorsque cette dernière a lieu par transition liquide (fondu)-solide (**Fig. 4a**). Ce critère essentiel à l'initiation de la cristallisation, phénomène appelé germination, s'explique par la formation d'une interface entre les milieux et donc la création d'une surface « libre » déstabilisante (**Fig. 4b**). On a obtenu donc l'expression de l'énergie libre de germination en considérant deux termes aux signes opposés :

$$\Delta G_{germination} = V\Delta G_v + S\gamma_{SL}$$

Où  $V$  est le volume de l'embryon solide (germe) considéré sphérique ( $= \frac{4}{3}\pi r^3$ ) et  $S = 4\pi r^2$  sa surface en contact avec le milieu fondu.  $\Delta G_v$  représente la force motrice thermodynamique de croissance, fonction de la surfusion  $\Delta T$  et  $\gamma_{SL}$ , l'énergie de surface. Les conditions de surfusion déterminent alors l'énergie critique à franchir ( $\Delta G^*$  ou  $W^* = \Delta G_{germination}(r = r^*)$ ) pour former des germes d'un rayon critique ( $r^*$ ) qui seront amenés à croître (**Fig. 4c**). Ainsi, la taille critique du germe dépend des grandeurs thermodynamiques mais également de l'énergie de surface, elle-même dépendante des conditions expérimentales à l'échelle microscopique. De manière générale, la croissance cristalline par la fusion fait intervenir une surface de contact initiale entre les milieux liquide (fondu) et solide (support de cristallisation). Dans ce cas précis, la surface créée entre le germe et le liquide est moindre et selon les conditions de mouillage, la barrière d'énergie à franchir peut être nettement amoindrie, facilitant la germination (**Fig. 4d**) qui requiert alors une surfusion moins importante pour avoir lieu :

$$\Delta G_{Het} = \left(\frac{4}{3}\pi r^3\Delta G_v + 4\pi r^2\gamma_{SL}\right)S(\theta) \text{ où } \cos\theta = \left(\frac{\gamma_{GL}-\gamma_{SG}}{\gamma_{SL}}\right) \text{ et } S(\theta) = \frac{(2+\cos\theta)(1-\cos\theta)^2}{4}$$



**Fig. 4 :** La théorie classique de la nucléation (22) où (a) la force motrice de cristallisation est déterminée par la surfusion, (b) la création d'embryons solides font apparaître une barrière énergétique, (c) la condition de germination nécessite de franchir une taille critique et (d) la barrière énergétique est nettement amoindrie par la présence d'une surface de contact.

Les concepts relatifs aux transitions de phase à l'équilibre thermodynamique permettent de comprendre les enjeux liés aux grandeurs thermodynamiques employées dans les dispositifs de croissance. Nous verrons par la suite que des champs extérieurs tels que des champs magnétiques ou électriques peuvent avoir une incidence sur les équilibres thermodynamiques et donc sur les équilibres de phase. Néanmoins, la germination-croissance se déroule toujours dans des conditions de quasi ou hors-équilibre telles que les paramètres susceptibles d'initier, de promouvoir ou d'inhiber la formation et la croissance de grains deviennent extrêmement nombreux et révèlent la dimension cinétique de la cristallisation. Initialement proposé pour traiter le phénomène de nucléation de la vapeur, le modèle dit « classique » de la germination développé par Volmer et Weber a permis de prendre en compte la dimension cinétique de la croissance cristalline (23). Bien que ce dernier ne permette pas de prendre en compte l'ensemble des paramètres susceptibles de jouer un rôle dans le phénomène, il est régulièrement employé



comme socle théorique et amélioré au grès de la complexité du système étudié. Ce modèle, basé sur la thermodynamique statistique, décrit la création d'un embryon solide stable à partir d'un état de quasi-équilibre nécessitant de franchir une barrière d'énergie. Le nombre de germes de taille critique formés s'exprime donc ainsi :

$$N_{r^*} = N_v \exp \left[ -\frac{\Delta G^*}{kT} \right] \text{ où } N_v \text{ est le nombre de sites potentiels de germination par unité de volume}$$

Le nombre de germes de taille critique dépend donc très fortement de la surfusion imposée. Une fois ces derniers formés, ils sont voués à croître avec, dans le même temps, l'apparition de nouveaux germes. La croissance des clusters se traite comme étant un phénomène probabiliste déterminé par une fréquence de collisions constructives des particules qui nécessite de franchir une barrière énergétique (**Fig. 5(b)**) qui suit une loi d'Arrhenius. Cette théorie permet de déterminer une vitesse de germination :

$$I = \frac{dN}{dt} \propto \exp \left[ -\frac{\Delta G^* + \Delta G_t}{kT} \right] \text{ Où } \Delta G_t \text{ est une enthalpie de transport des particules du milieu liquide vers le milieu solide.}$$

L'expression ci-dessus montre que la vitesse de germination dépend à la fois d'un facteur thermodynamique où la surfusion représente la force motrice menant à la germination, et d'un facteur de transport qui dépend de la fréquence des collisions constructives. Le terme de transport, quant à lui, décroît exponentiellement avec la surfusion. En effet, lorsque le degré de surfusion devient trop important, on observe un processus inhibé voire l'obtention de matériau vitreux. En effet, on comprend bien qu'une forte surfusion permet une stabilité d'autant plus grande de la phase solide. La vitesse de germination présente donc un maximum pour une condition de surfusion particulière dépendant des caractéristiques thermodynamiques des milieux ainsi que des conditions hydrodynamiques du procédé de croissance (**Fig. 5**). Néanmoins, le transport d'unités structurales du liquide vers le solide est, lui, favorisé par un degré moindre de surfusion. Il y a donc un compromis entre les deux contributions pour lequel la vitesse de croissance est maximale.

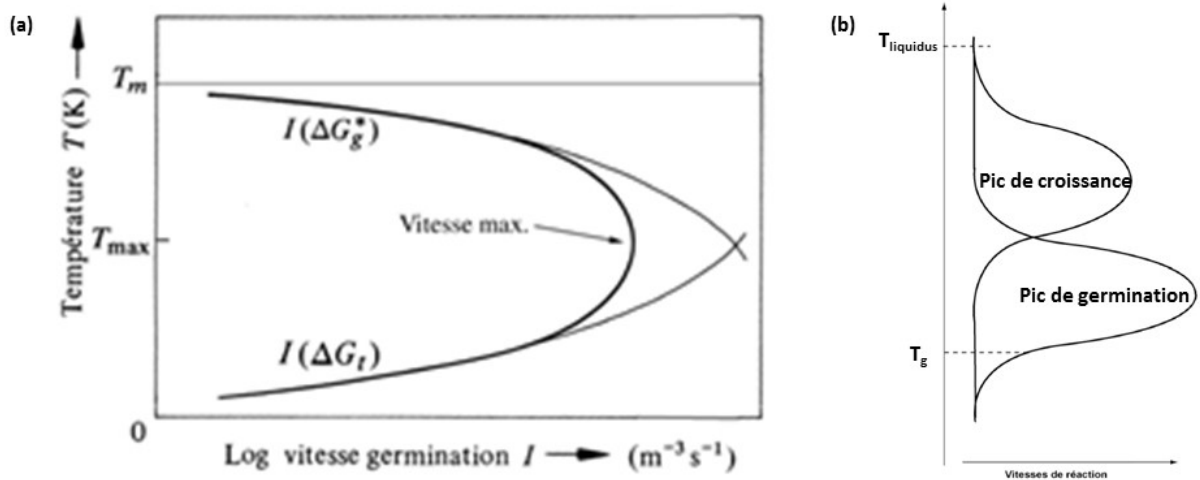


Fig. 5 : Compromis thermodynamique et hydrodynamique (a) dans le processus de germination et (b) dans le processus de croissance (24)

La vitesse de croissance des grains se décrit de manière similaire à la vitesse de germination où la somme de deux termes, l'un correspondant au dépôt des atomes de la phase liquide, l'autre au départ de ces mêmes atomes, déterminent, par mécanismes d'activation, la vitesse de croissance de l'interface :  $v = v_{c0} \exp\left[-\frac{E_c}{kT}\right] - v_{c0} \exp\left[-\frac{E_f}{kT}\right]$  où  $E_c$  et  $E_f$  sont respectivement les énergies d'activation associées aux processus de cristallisation et de fusion tel que  $E_f - E_c = L$ , la chaleur latente (25). A faible taux de refroidissement  $\Delta T = T_0 - T$  devant  $T_0$ , la vitesse de croissance varie linéairement avec  $\Delta T$  :  $v = v_c^0 \exp\left[-\frac{E_c}{kT_0}\right] \frac{L}{kT_0^2} \Delta T$  où  $E_c$  est de l'ordre de  $\gamma_{S/L} a^2$  où  $a$  est la distance interatomique. On remarque ici que la tension de surface liquide-solide est un facteur cinétique de croissance qui détermine, d'un point de vue microscopique, la dynamique d'incorporation d'unités structurales lors du processus de croissance. La dépendance cinétique de croissance vis-à-vis des conditions de tension de surface se traduit, à l'échelle macroscopique, par la relation de Gibbs-Thomson où la tension superficielle entre deux phases implique un rayon de courbure qui impose une condition locale de surfusion et détermine un minimum d'énergie libre (25). On peut donc associer une anisotropie de tension de surface à un rayon de courbure de manière à obtenir les conditions de surfusion de stabilité d'une interface en croissance (26).

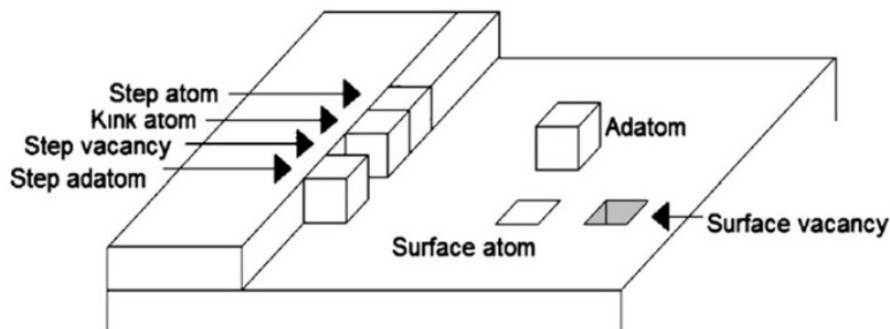
Nous voyons donc ici que les propriétés physico-chimiques des milieux ainsi que les conditions hydrodynamiques du système, notamment des mouvements de convection associés au milieu liquide et les gradients thermiques imposés par le procédé de croissance ou tout autre paramètre susceptible d'impacter les énergies de volume ou de surface tels que la rugosité de la surface,

des contraintes mécaniques, thermiques ou autres, sont susceptibles d'influencer le déroulement du processus de germination-croissance et donc, la qualité du cristal formé.

Le modèle de Volmer et Weber séduit donc par sa simplicité mais souffre principalement d'un manque concernant l'état microscopique de l'interface. En effet, la structure de l'interface est un critère essentiel à la description de la germination puisque les rugosités locales sont prépondérantes dans la cinétique de solidification. Jackson établit en 1958 (27) que les transitions liquide-solide faisant intervenir une entropie de fusion faible ( $\Delta S_f < 2R$ , où  $R$  est la constante des gaz parfaits) donneront lieu à une interface rugueuse où la croissance se déroule à la fois perpendiculairement et dans le plan de l'interface, ce qui est typiquement le cas des métaux. A l'opposé, lorsque l'entropie de fusion est élevée ( $\Delta S_f > 4R$ ), l'interface devient lisse et facettée et la croissance procède par empilement de plans cristallographiques.

Cependant, par une approche différente, Cahn (28), considérant l'interface comme un ensemble de plusieurs couches atomiques, stipule que la croissance latérale est favorisée par une faible surfusion tandis que le mode de croissance continue, perpendiculairement à l'interface, est dominant pour une forte surfusion. Enfin, Wilcox (29) montre que la formation d'une interface facettée dépend également des conditions de croissance et, notamment, du gradient thermique. Lorsque ce dernier est important, les facettes ont naturellement tendance à disparaître. Nous verrons par la suite que la problématique des interfaces facettées est importante s'agissant notamment de la pureté des matériaux formés.

Stranski et Kossel ont énormément contribué à la description du processus en introduisant la cinétique moléculaire dans le traitement théorique de la germination-croissance (2). Considérant une interface composée de cubes représentant chacun un ion à l'origine (le modèle ayant été étendu aux objets neutres), il apparaît différents sites qui se distinguent par leur nombre de coordination (**Fig. 6**). Or, plus le nombre de coordination est grand et plus l'élément en question est lié à la phase solide. Considérant également la réciproque, on en déduit la probabilité d'attache et celle de départ d'éléments entre les phases liquide et solide.



| Atom site    | 1st nearest neighbors | 2nd nearest neighbors | 3rd nearest neighbors |
|--------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| Adatom       | 1                     | 4                     | 4                     |
| Step atom    | 2                     | 6                     | 4                     |
| Kink atom    | 3                     | 6                     | 4                     |
| Surface atom | 4                     | 6                     | 5                     |
| Bulk atom    | 6                     | 8                     | 4                     |

*Fig. 6 : Représentation schématique des mécanismes microscopiques de germination-croissance dans la théorie de Stranski et Kossel (21)*

Ce modèle est désormais couramment utilisé pour décrire la cinétique de croissance d'une interface. Il est particulièrement utile pour la croissance en solution, en phase vapeur ou encore par épitaxie. Néanmoins, ce modèle est plus rarement utilisé pour la description de la cristallisation par la fusion car il suppose un mode de croissance couche par couche qui n'est généralement pas celui rencontré lorsque la solidification a lieu en présence de forts gradients thermiques. En effet, lors de la croissance par la fusion, la solidification est dite dirigée car elle est induite par un gradient de refroidissement directionnel. Les transferts de chaleur et de matière ayant lieu à l'interface sont donc également dirigés. L'interface de croissance dévie généralement de l'équilibre et la surfusion joue un rôle essentiel sur les mécanismes d'incorporation de nouvelles unités structurales au front de cristallisation. Par ailleurs, la barrière énergétique de diffusion joue un rôle prépondérant dans le déroulement de la croissance. Plusieurs termes interviennent et on distingue deux mécanismes limitant la vitesse de cristallisation, l'un par libération de la chaleur latente, l'autre par transfert des espèces de la phase liquide à la phase solide. Dans le cas de la croissance depuis l'état fondu, la diffusion de matière est rarement limitante. Néanmoins, il est primordial de contrôler au mieux les conditions hydrodynamiques de croissance car les modes de convection associés sont déterminants vis-à-vis de la stabilité du front de croissance.

### 1.2.2. Aspects dynamiques de la croissance cristalline : transports et transferts de chaleur et de matière

Nous avons vu que la solidification intervient lorsque la différence d'énergie libre entre les milieux en présence devient négative en considérant une évolution du milieu liquide vers le milieu solide. Cette différence d'énergie libre caractérise l'état le plus favorable en fonction de la valeur prise par les grandeurs thermodynamiques caractéristiques de l'expérience.

Lors de la transition de phase, la différence d'énergie entre les phases est libérée vers l'extérieur sous forme de chaleur, appelée chaleur latente. L'extraction de cette chaleur modifie alors l'énergie des phases jusqu'à ce qu'un nouvel équilibre puisse s'établir. Le flux de chaleur libérée se caractérise donc par l'évolution de la température du milieu liquide ainsi que le taux de transformation de phase tel que :

$q_e \left( \frac{S_{solidification}}{V_{fluide}} \right) = -\Delta C \left( \frac{dT}{dt} \right) - \Delta H_f \left( \frac{df_s}{dt} \right)$  où  $q_e$  est le flux de chaleur vers l'extérieur,  $\Delta C$  est la différence de capacité calorifique entre les phases solide et liquide,  $\Delta H_f$  la chaleur latente de fusion et  $f_s$  la fraction de solide.

En croissance par avancement du fluide au sein d'un gradient de refroidissement, on a l'expression de l'évolution de la température suivante :

$\left( \frac{dT}{dt} \right) = \left( \frac{dT}{dz'} \right)_{S_{front},t} \left( \frac{dS_{front}}{dt} \right)_{z',t} = G_T V_{croissance}$  où  $S_{front} = z' - z$  est la position de l'interface supposée plane et lisse,  $z$  la position initiale et  $z'$  la nouvelle position avec l'avancement du front de croissance,  $G_T$  est le gradient thermique imposé au fluide et  $V_{croissance}$  la vitesse à laquelle le fluide traverse le gradient thermique.

***La description des phénomènes inhérents à la croissance cristalline par la fusion ne peut pas se faire sans prendre en compte les enjeux imposés par le transport de la chaleur et de la matière au sein et à travers les différentes phases.*** Une fois les conditions thermodynamiques de formation des cristaux identifiés, les principaux enjeux liés à la croissance sont issus du second principe thermodynamique de production d'entropie. En effet, ce principe de production d'entropie impose la formation de défauts dans la structure cristalline. Or, le ou les mécanismes de formation de ces défauts sont directement dépendants de la vitesse de tirage et du gradient thermique que traverse le milieu fluide. Les défauts chimiques sont favorisés par une température de cristallisation élevée et leur nature varie en fonction de la vitesse de croissance

(30). Un fort gradient thermique permet donc de réduire leur formation. Au contraire, les défauts mécaniques tels que les dislocations sont issus de contraintes thermoélastiques générées par de fortes variations de température (29). Elles sont donc d'autant plus présentes que le gradient de refroidissement est fort et que la vitesse de solidification est élevée.

Par ailleurs, les équilibres thermodynamiques faisant intervenir un mélange d'espèces sont dépendants de la concentration en chacune d'elles : pour une température donnée, il existe une composition stable de croissance qui n'est généralement pas celle du mélange initial. Il existe donc pour chaque espèce, un coefficient de partage entre la phase liquide et la phase solide  $k_0 = C_S/C_L$  où  $C_S$  est la concentration dans la phase solide et  $C_L$  celle dans la phase liquide. Néanmoins, la discontinuité de concentration des espèces cumulée à la présence d'un gradient de température implique la formation d'une couche de diffusion au niveau du front de croissance. Le coefficient de partage dévie de ce fait de sa valeur thermodynamique car l'épaisseur de la couche de diffusion dépend des conditions de transport au sein du milieu liquide ainsi qu'à l'interface de croissance. Burton, Prim et Slichter (31) donnent une solution analytique du problème en introduisant aux équilibres thermodynamiques, la problématique de la couche de diffusion imposée par les conditions de croissance :

$$k_{eff} = \frac{k_0}{k_0 + (1 - k_0) \exp(-V\delta/D)}$$

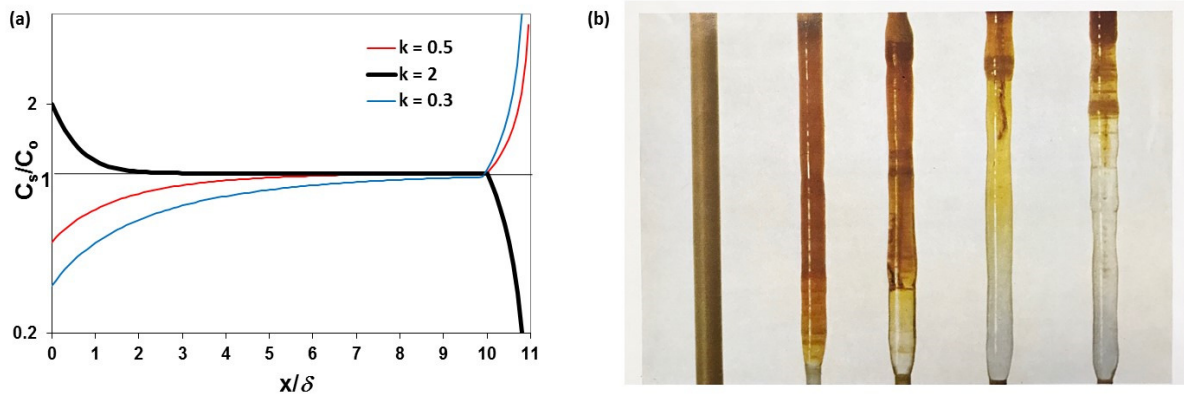
où  $k_0$  est le coefficient de partage à l'équilibre thermodynamique,  $V$  la vitesse de solidification,  $\delta$  l'épaisseur de la couche de diffusion et  $D$  la constante de diffusion. Dans cette expression, la vitesse de solidification est imposée par l'opérateur et permet donc de moduler l'incorporation et/ou le rejet d'espèces à l'interface de cristallisation. Par ailleurs, l'épaisseur de la couche de diffusion est, elle, intimement dépendante des conditions hydrodynamiques de croissance.

Pfann institue en 1952, la purification des matériaux par la fusion de zone (32). En effet, lorsque le coefficient de partage d'une impureté est inférieur à l'unité, une certaine quantité sera maintenue dans la zone liquide de sorte que le solide, lui, en sera purifié tel que :

$$\frac{C_S(x)}{C_0} = 1 - (1 - k_{eff}) \exp\left(\frac{-k_{eff}x}{\delta}\right).$$

L'inévitable augmentation de la concentration d'impuretés dans la phase liquide a pour conséquence l'apparition d'un régime transitoire avec une évolution, au profil exponentiel, de la concentration dans le milieu solide qui dépend de la taille  $\delta$  de la zone fondue. On observe alors un retour progressif à la concentration nominale qui détermine le régime de partage permanent (**Fig. 7a**). Ainsi, il est nécessaire de procéder à des expériences successives de manière à déplacer les impuretés vers la fin ( $k_{eff} < 1$ ) ou le début ( $k_{eff} > 1$ ) de croissance du matériau. Le cas de la purification de zone est très bien illustré par les travaux de G. Dhalenne et al. (33) où la succession de croissances d'un barreau

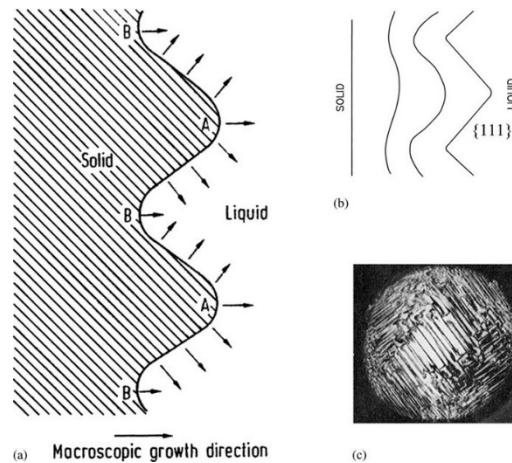
d'alumine contenant des impuretés  $\text{Na}_2\text{O}$  dont  $k_{eff} < 1$  permet d'obtenir progressivement un matériau de grande pureté (Fig. 7b) .



*Fig. 7 : (a) Schéma de l'évolution de la quantité d'impuretés au cours de la croissance et (b) illustration de la purification par croissance par fusion de zone d'un barreau d'alumine contaminé avec (de gauche à droite) les croissances successives*

**La couche de diffusion est très importante en croissance cristalline car elle est à l'origine du phénomène de surfusion chimique.** En effet, le coefficient de partage impose un enrichissement ( $k_0 < 1$ ) ou un appauvrissement ( $k_0 > 1$ ) en impuretés ou dopants au sein du milieu liquide aux abords de l'interface. Le front de croissance présente alors une phase solide et une phase liquide dont les compositions sont différentes. Dans les deux cas, le liquide situé au front de croissance atteint un état hors équilibre thermodynamique. Ainsi, lorsque le gradient thermique imposé au liquide à l'approche de l'interface de croissance impose une température au front de croissance inférieure à la température d'équilibre (celle du liquidus) du milieu liquide, ce dernier se retrouve en surfusion vis-à-vis de sa composition, ce qui crée une force motrice de cristallisation généralement non homogène sur l'ensemble de l'interface. Cette force motrice supplémentaire contribue à la vitesse de croissance et il en résulte une interface instable dont la planéité ne peut plus être assurée. Dans le cas des matériaux dont l'entropie de fusion est conséquente (cas des semi-conducteurs), on observe souvent une interface micro-facettée qui piège les impuretés au niveau des facettes (30) (**Fig. 8**). La croissance devient donc dépendante de son orientation et la microstructure du matériau en est affectée car la présence de facettes nécessite un gradient thermique latéral promouvant une interface convexe du point de vue du cristal et implique une expansion latérale croissance avec la surfusion :

$d = 2\sqrt{2r\Delta T/G_r}$  où  $\Delta T$  est le degré de surfusion,  $r$  le rayon de courbure de l'interface et  $G_r$  son gradient thermique radial.



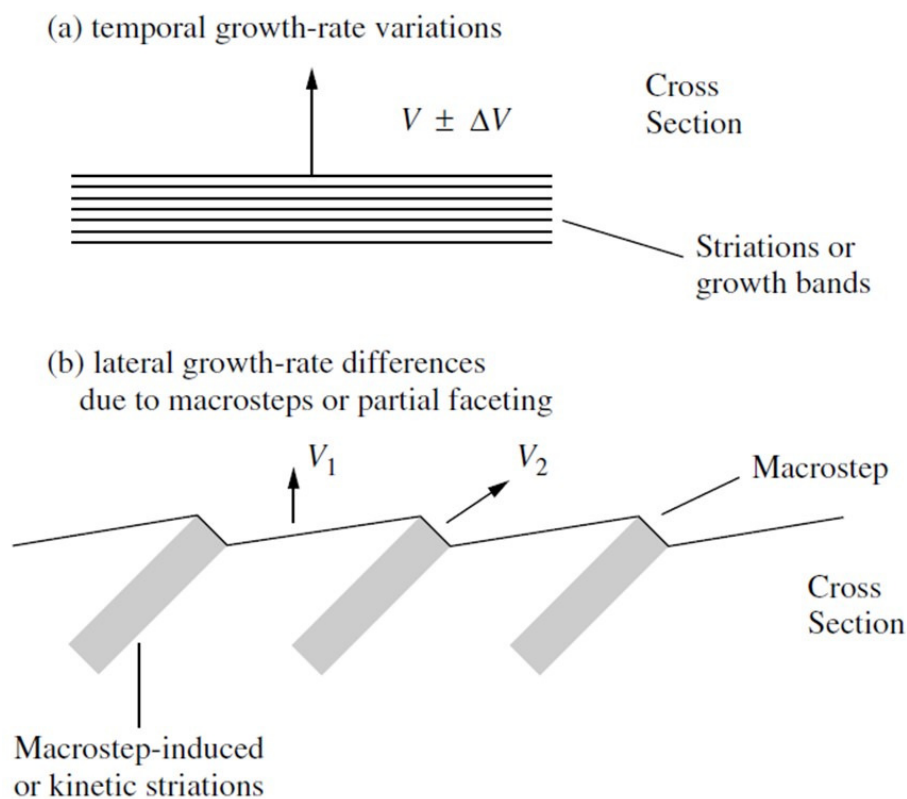
**Fig. 8:** Formation d'une interface facettée (29)

Tiller et al. (34) ont établi théoriquement l'expression du rapport entre le gradient thermique appliqué au liquide à l'interface ( $G$ ) et la vitesse de croissance ( $V$ ) permettant d'éviter ce phénomène de surfusion chimique:  $\frac{G}{V} \geq \frac{mC_0(1-k_0)}{k_0D}$  où  $m$  est la pente du liquidus et  $C_0$  la concentration nominale en dopant ou impureté. Ce critère est bien évidemment à mettre en perspective avec les conditions de croissance du procédé utilisé (flux de matière, cinétique de croissance, thermophorèse, champ électrique ou autre perturbation venant modifier les mécanismes de transport).

D'autre part, l'épaisseur de la couche de diffusion demeure dépendante du régime de convection ayant lieu au sein du fluide. Le coefficient de partage effectif tend vers  $k_0$  pour un régime convectif intense et vers 1 pour un régime limité par la diffusion. La dynamique et l'hydrodynamique de croissance sont donc déterminantes vis-à-vis de la valeur prise par le coefficient de partage ainsi que sa stabilité dans le temps. En effet, les dynamiques associées à une évolution temporelle et spatiale du coefficient de partage sont à l'origine du problème de striation rencontré dans le cas de la croissance de nombreux matériaux et souvent à l'origine d'une dégradation des propriétés de ces derniers. On distingue deux types de striation révélant deux modes de ségrégation différents, celle dite axiale et celle dite radiale (35). De manière générale, les striations proviennent de variations de composition qui ont pour origine une instabilité des conditions de solidification. La première source usuelle d'instabilité provient du bâti de croissance en lui-même, lorsque les outils de translation ou rotation induisent des vibrations dans les milieux matériels de l'expérience. De nos jours, les équipements de croissance cristalline possèdent des dispositifs mécaniques suffisamment précis pour éviter ce genre de problème. Les striations issues d'instabilités inhérentes à la dynamique de croissance ont pour première origine une variation temporelle de la température, donc de la vitesse de



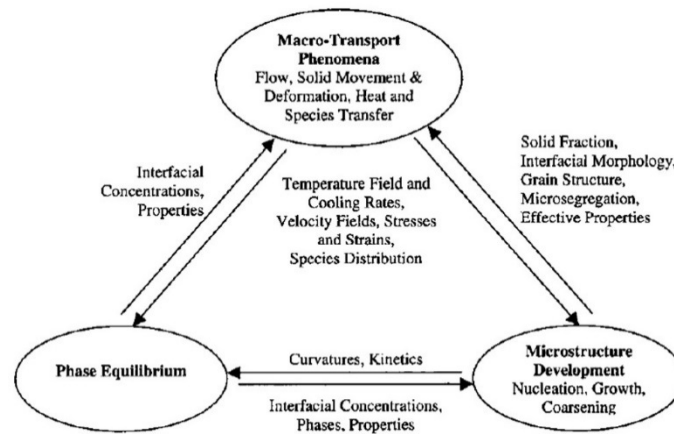
croissance, se répercutant sur l'épaisseur de la couche de diffusion et donc sur le coefficient de partage (**Fig. 9**). Les striations associées sont des striations thermiques dites axiales, très fortement dépendantes du mode de transport au sein du milieu fluide et donc des mouvements de convection naturelle qui donnent lieu à une macro-ségrégation des espèces. Les striations dites radiales sont, elles, des striations cinétiques induites par des vitesses de croissance fluctuantes le long de l'interface de croissance et donnent lieu à de la micro-ségrégation. Ces dernières sont donc intimement liées à la dynamique de l'interface de croissance et sont donc beaucoup plus difficiles à annihiler. La méthode consistant à tendre vers une interface facettée, c'est-à-dire, limitée par la diffusion permet de réduire les fluctuations de concentration et donc les stries de croissance associées à ces fluctuations.



**Fig. 9:** Formation des stries de croissance par (a) variation macroscopique de la vitesse de croissance et (b) variation microscopique de la vitesse d'incorporation des impuretés (36)

La problématique de la striation de croissance et, plus généralement, du partage d'espèces entre les différentes phases au cours d'un processus thermodynamique régi par des modes de transports particuliers témoigne de la complexité de la croissance cristalline et de l'interprétation des causes in-situ à la croissance (37) (**Fig. 10**). On note d'ailleurs que les phénomènes de ségrégation étant intimement liés à la microstructure de l'interface de

croissance, les mécanismes associés à ces phénomènes peuvent devenir très complexes lorsque la forme de l'interface devient elle-même complexe, ce qui est notamment le cas lorsque le front de croissance devient dendritique. Cette problématique s'applique en particulier à la croissance et la mise en forme de métaux ou alliages.



*Fig. 10: Problématiques liés au(x) mode(s) de transport des espèces au cours de la croissance cristalline (37)*

Dans les procédés de croissance cristalline par la fusion, le cas des striations axiales est plus facile à traiter car les conditions hydrodynamiques de croissance peuvent être ajustées au moyen de méthodes d'homogénéisation du milieu fluide et permettent généralement d'annihiler, ou du moins d'inhiber, la formation de ces stries. Néanmoins, la description théorique demeure extrêmement complexe car, comme nous le verrons au prochain paragraphe, les conditions hydrodynamiques associées à la croissance cristalline font intervenir de nombreux modes de transport différents couplés les uns aux autres.

### *1.2.3. Conditions hydrodynamiques de la croissance cristalline*

Les transferts de chaleur et de matière sont initiés par une force motrice qui est généralement un gradient de température conséquent. Ces gradients thermiques imposent alors une distribution importante des valeurs de température au sein du milieu fondu. Outre les transferts par conduction, il résulte des gradients thermiques des mouvements de convection naturelle provenant de la variation de densité du fluide dans l'espace de la zone fondue. Les mouvements de convection naturelle sont caractérisés par le nombre sans dimension de **Rayleigh** (Ra), lui-même produit du nombre de **Prandtl** (Pr) qui caractérise l'influence du profil de vitesse du

fluide sur le profil de température de ce dernier et le nombre de **Grashof** ( $Gr$ ), caractéristique de la convection libre du fluide :

$Gr = \frac{g\beta\Delta XL_C^3\rho^2}{\mu^2}$  où  $g$  est la constante d'accélération gravitationnelle,  $\beta$  le coefficient de dilatation (thermique si  $X=T$ , la température ou compositionnelle si  $X=C$ , la concentration),  $L_C$  la longueur caractéristique du milieu fluide,  $\rho$  sa masse volumique et  $\mu$  sa viscosité dynamique.

$Pr = \frac{\mu C_p}{\lambda} = \frac{\nu}{\alpha}$  où  $C_p$  est la capacité calorifique massique,  $\lambda$  la conduction thermique,  $\nu$  la viscosité cinématique et  $\alpha$  la diffusivité thermique du fluide.

$Ra_i = \frac{g\beta\Delta XL_C^3}{\nu\alpha} = Gr \cdot Pr$  est le nombre de Rayleigh thermique avec  $i=T$  pour  $X=T$  et compositionnel  $i=S$  pour  $X=C$ .

D'autre part, lorsque les parois du milieu fluide sont « libres », c'est-à-dire, en contact avec un autre milieu fluide, un gradient de température y engendre une variation de la tension de surface. Cette dépendance donne naissance à d'autres mouvements de convection dits thermocapillaires décrits par le nombre de **Marangoni** ( $Ma$ ).

$Ma = -\frac{d\gamma}{dT} \frac{1}{\mu\alpha} L_C \Delta T$  où  $\gamma$  est la tension de surface du milieu fluide.

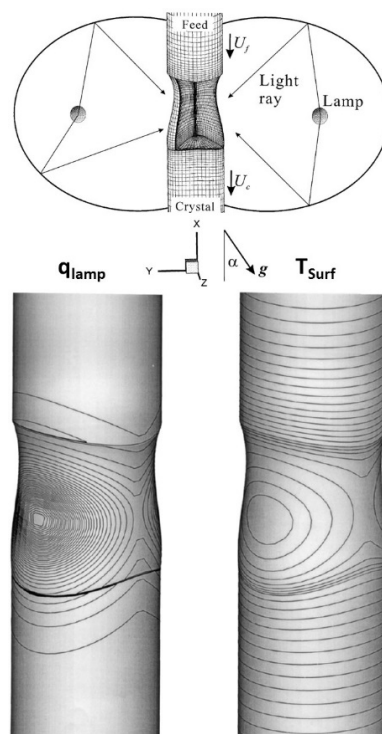
La variation de la tension de surface est opposée à la variation de température. Or, la convection thermocapillaire est dirigée dans le sens d'une plus grande tension de surface, c'est-à-dire vers des points plus froids de la surface libre du fluide. La convection thermocapillaire peut donc avoir une grande incidence sur la forme de l'interface de croissance. Ceci est d'autant plus vrai dans les dispositifs de croissance cristalline par fusion de zone flottante, tel que le four à image, pour lesquels le milieu liquide ne repose pas au sein d'un creuset et où l'on retrouve donc une très grande zone de contact entre le milieu liquide et l'atmosphère environnante.

Selon les propriétés physico-chimiques du milieu fluide, la convection naturelle et la convection thermocapillaire auront un impact relatif plus ou moins important sur les mouvements de matière. Le nombre de Bond ( $Bo$ ) permet de déterminer quel critère de convection l'emporte sur l'autre.

$Bo = g\rho\beta L_C^2 \cdot \left(\frac{-d\gamma}{dT}\right)^{-1}$  où  $Bo < 1$  signifie un régime où la convection thermocapillaire domine la convection naturelle.

L'ensemble de ces flux déterminent le régime de transport au sein du milieu fluide et à l'interface de croissance. Ils ont donc une influence directe sur la microstructure finale du matériau (38). Néanmoins, l'hydrodynamique étant intimement liée aux conditions des procédés de croissance, nous nous focaliserons sur la description et l'importance de ces flux dans le cadre de la croissance par fusion de zone.

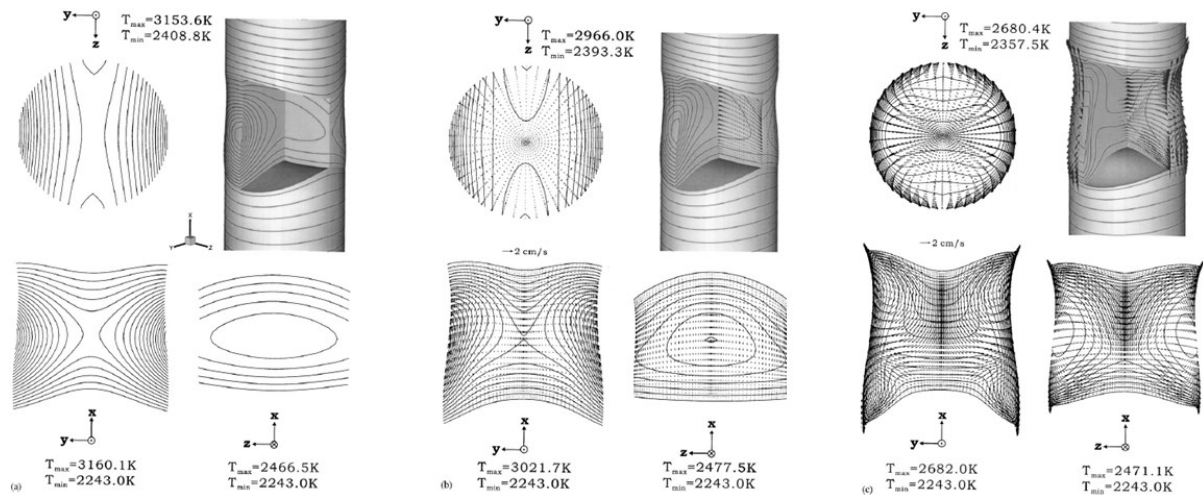
Dans une étude de modélisation, Lan (39) obtient les profils en trois dimensions des flux de chaleur ainsi que de la distribution de la température au sein du milieu fluide dans un four à image comportant deux lampes et deux miroirs elliptiques sans application de mouvement de rotation (**Fig. 11**). Le champ de vitesse calculé fait intervenir les nombres  $Pr$  et  $Ra_T$  tandis que  $Ma$  se retrouve dans l'expression des contraintes de cisaillement appliquées aux surfaces libres du fluide. Dû à la géométrie du four, l'interface de croissance est plus allongée et convexe dans le plan  $x-y$  des lampes tandis qu'elle est concave dans le plan  $x-z$ . Globalement, l'interface est en forme de selle. Les auteurs montrent également l'importance, d'une part, de la convection naturelle et, d'autre part, de la convection thermocapillaire.



**Fig. 11** : Modélisation des profils de chaleur et des isothermes dans la configuration du four à image (39)

Lorsque la convection naturelle est prise en compte, on note notamment un effet dans le plan  $x-y$  où l'on observe des flux plus intenses selon l'axe d'attraction gravitationnelle ( $x$ ). L'interface haute devient plus concave, ce qui peut causer des problèmes d'accumulation de bulles de gaz et l'effet de la convection naturelle est très faible dans le plan radial à cause de la

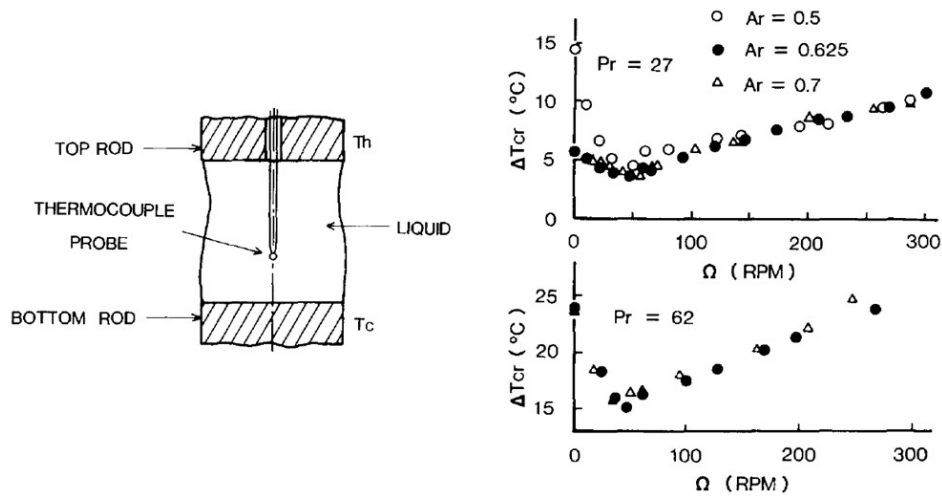
viscosité du fluide bien que la surfusion soit nettement réduite. Lorsque la convection thermocapillaire s'ajoute à la conduction et à la convection naturelle, on observe, en premier lieu, des interfaces de fusion et de cristallisation grandement impactées. Ces dernières s'allongent sur les bords et se réduisent au centre. Les formes d'interface deviennent convexes, les modes de transport se complexifient grandement avec l'apparition de vortex et la surfusion est encore très nettement réduite (**Fig. 12**).



**Fig. 12** : Profils d'isothermes de la zone liquide visualisés dans les plans  $(xy)$ ,  $(xz)$  et  $(yz)$  considérant la diffusion seule, la diffusion et la convection libre, la diffusion et la convection libre et la convection Marangoni (39)

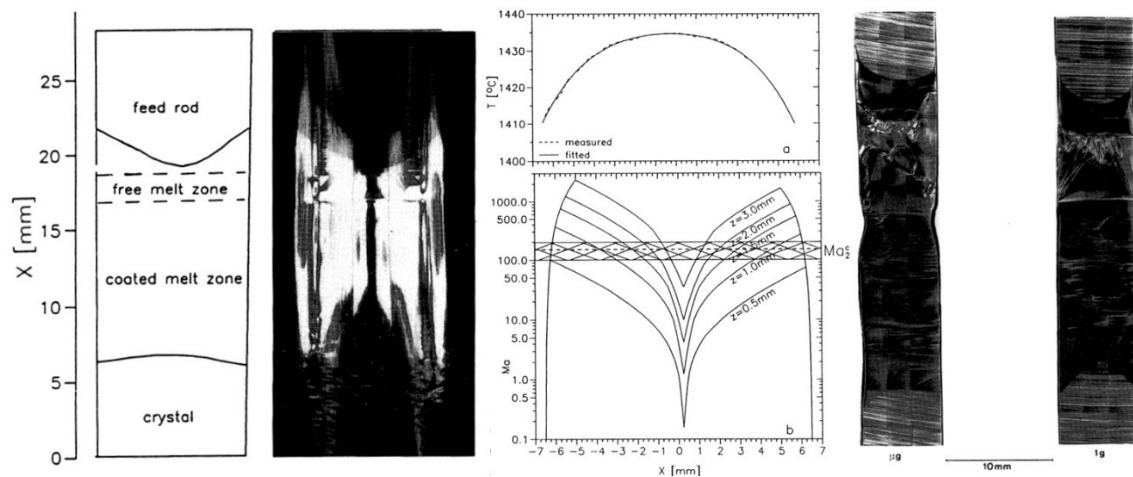
Les mouvements de convection sont en grande partie responsables des ségrégations chimiques observées lors de la croissance. Il existe des valeurs critiques des nombres de Rayleigh et Marangoni déterminés par les caractéristiques géométriques, les propriétés physico-chimiques du fluide ainsi que les paramètres de croissance imposés, au-delà desquelles les mouvements de convection deviennent dépendants dans le temps. Dans ce cas, la ségrégation chimique est inévitable (40), (41). Dans une première approche, l'application de rotations mécaniques au barreau d'alimentation ainsi qu'au cristal devrait permettre d'homogénéiser les flux ainsi que la distribution en température et donc réduire la striation du matériau. Cette intuition se révèle juste dans certains cas (42) mais nécessite une attention particulière (43). En effet, il existe une fréquence de rotation critique qui dépend des propriétés physico-chimiques du fluide ainsi que de ses caractéristiques géométriques au-delà de laquelle les mouvements de rotation ne permettent plus d'atténuer les oscillations de température. Au contraire, ces dernières augmentent avec la fréquence de rotation (44) (**Fig. 13**). Enfin, la rotation du cristal peut également provoquer une courbure d'interface, créant alors une isotherme distordue et donc

une refonte partielle de l'interface créant alors des stries de croissance à chaque rotation du cristal (13).



**Fig. 13:** Influence des rotations mécaniques sur l'hydrodynamique de croissance (44)

Les mouvements de convection liés aux conditions de l'expérience ont clairement un impact sur la ségrégation chimique et donc la striation des matériaux. Néanmoins, les influences relatives de la convection naturelle et de la convection thermocapillaire sont difficilement perceptibles car l'expérience ne permet pas d'extraire les effets propres à ces différents mouvements. Leur importance relative a pu être mise en évidence grâce aux essais réalisés en condition de microgravité car la convection naturelle y est pratiquement supprimée. Les premières croissances réalisées dans l'espace par Witt et al. et Yue et Voltmer en 1975 ont démontré l'impact de la microgravité sur l'homogénéité chimique des cristaux semi-conducteurs (45). De ce fait, il a été démontré que la convection naturelle est responsable de fluctuations temporelles qui sont sources d'instabilités et de striations des matériaux. Cependant, la microgravité ne permet pas systématiquement d'obtenir des matériaux parfaitement homogènes ni exempts de tout défaut, les sources restantes d'instabilités provenant principalement de la convection thermocapillaire. A. Cröll (41) montre par des croissances au four à image menées sous condition terrestre et en microgravité que la striation du silicium demeure et tient son origine de la convection thermocapillaire, dépendante du temps au-delà d'une valeur critique du nombre de Marangoni ( $Ma_2^c$ ) (**Fig. 14**). Néanmoins, il s'agit là de stries de micro-ségrégation, la macro-ségrégation étant nettement amoindrie par l'inhibition forte de la convection naturelle.



*Fig. 14 : Impact de la convection Marangoni sur les conditions de ségrégation des impuretés (41)*

Dans le cas de la croissance par fusion de zone où les surfaces libres sont étendues et les différences de température importantes pour un faible volume de fluide, la convection thermocapillaire est la principale source d'instabilités (oscillations) de la température au niveau du front de croissance et donc de la micro-ségrégation. A ce titre, les rotations mécaniques du barreau d'alimentation et du cristal, en sens opposés, permettent d'induire des modes de convection plus ou moins forts. Néanmoins, l'impact des conditions techniques de croissance sur la qualité des cristaux obtenus n'est que très rarement abordé dans les études portant sur la croissance d'oxydes fonctionnels. On note donc qu'un effort substantiel est à fournir dans le but de prédire les conditions techniques à mettre en œuvre afin d'obtenir des cristaux de la meilleure qualité possible avec l'ambition principale d'améliorer la pureté et l'homogénéité des matériaux. En effet, l'analyse des flux sous différentes conditions d'apesanteur met en évidence des valeurs critiques de Rayleigh pour lesquelles les flux sont uniformes, dépendant du temps ou encore turbulents (46). Ces différents régimes pourraient être une clé dans le but d'imposer à chaque système un mode de transport permettant d'éviter les fluctuations temporelles des conditions de croissance.

La croissance cristalline est un processus de formation des matériaux fonctionnels faisant intervenir un ensemble très large de conditions expérimentales. De manière générale, l'obtention de matériaux aux propriétés fonctionnelles nécessite une grande stabilité des conditions expérimentales mais également des conditions thermodynamiques et chimiques du front de croissance propres au phénomène de cristallisation. Ce dernier point est critique et n'est pas systématiquement contrôlable au travers des moyens techniques actuels. Nous verrons qu'à ce titre l'utilisation des champs peut permettre d'entrevoir de nouvelles conditions de stabilité thermodynamique et hydrodynamique. Au cours de ce travail, nous avons pu constater la

complexité des phénomènes liés à la présence d'un champ électrique qui laissent à penser que les motivations quant au développement technique d'une nouvelle méthode de croissance peuvent être multiples. D'une part, l'incidence des champs sur les transitions de phase demeure un vaste sujet d'interrogations pratiques et théoriques car les propriétés intrinsèques à la matière ainsi que la méthode de propagation de ces champs à travers le système étudié déterminent le ou les mécanisme(s) d'influence de ces derniers. D'autre part, les résultats issus de la croissance cristalline sous champ magnétique laissent également à penser que l'apport d'un champ électrique peut permettre à terme de résoudre ces mêmes problématiques hydrodynamiques de croissance.





## 2. Développement expérimental : four prototype haute tension

L'apport d'un champ électrique externe comme nouveau paramètre de croissance constitue un développement technique nécessitant de prendre en compte les particularités du dispositif de croissance, à savoir un four à image constitué de deux lampes et deux miroirs, destiné à accueillir le dispositif de champ électrique. A ce titre, nous abordons dans un premier temps les spécificités du four à image puis, dans un second temps, les problématiques de conception du dispositif de champ électrique relatives à la géométrie du four mais également à la dimension électrostatique de ce nouveau paramètre de croissance.

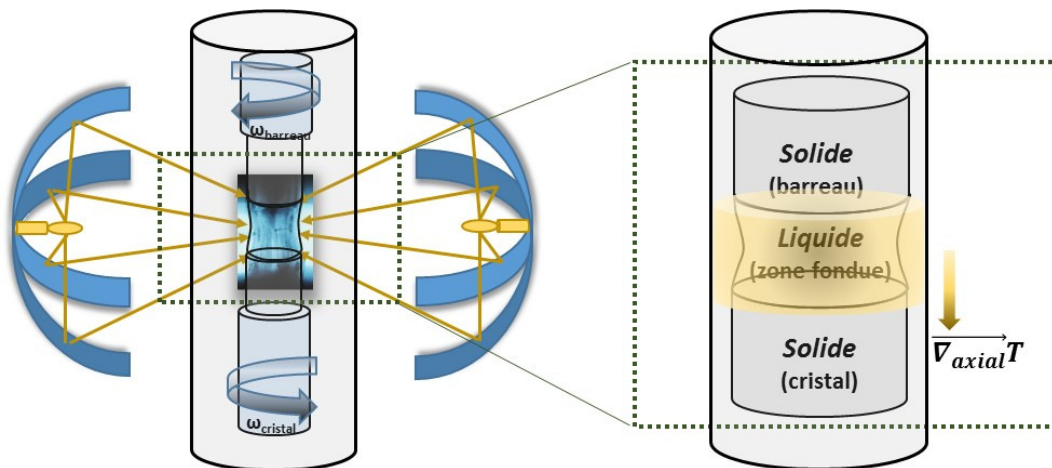
### **2.1. Croissance au four à image**

---

Le four à image est particulièrement utilisé en recherche pour la croissance d'oxydes. Cet outil de croissance a été revisité de nombreuses fois dans l'optique d'améliorer ses performances quant à la qualité des cristaux formés mais surtout afin de pouvoir faire croître des matériaux dont la cristallisation nécessite des conditions thermodynamiques particulières. Dans un article récent, Koohpayeh, Fort et Abell (16) résument un grand nombre de travaux faisant usage du four à image. Cet article met en avant le grand nombre d'oxydes ayant été formés grâce à cette technique de croissance et démontre ainsi l'importance de cet outil dans le monde de la croissance cristalline.

Présenté en introduction, le four à image s'inscrit dans un ensemble de procédés de croissance par fusion de zone. Sa particularité provient de la méthode de chauffe qui permet de visualiser la zone de cristallisation en continu et permet à l'opérateur d'ajuster les paramètres au besoin. Des lampes placées au foyer objet de miroirs ellipsoïdaux ou permettent de former une image où les faisceaux lumineux se concentrent. Un barreau de matière appelé barreau d'alimentation, préférentiellement cylindrique, suspendu à une canne de translation est placé dans la zone et sera amené à fondre par absorption des faisceaux lumineux. Les lampes halogènes utilisées émettent notamment dans la gamme des infrarouges ce qui est idéal pour la fusion d'oxydes car ces derniers n'absorbent généralement que peu dans la gamme UV-Vis. Le four à image se

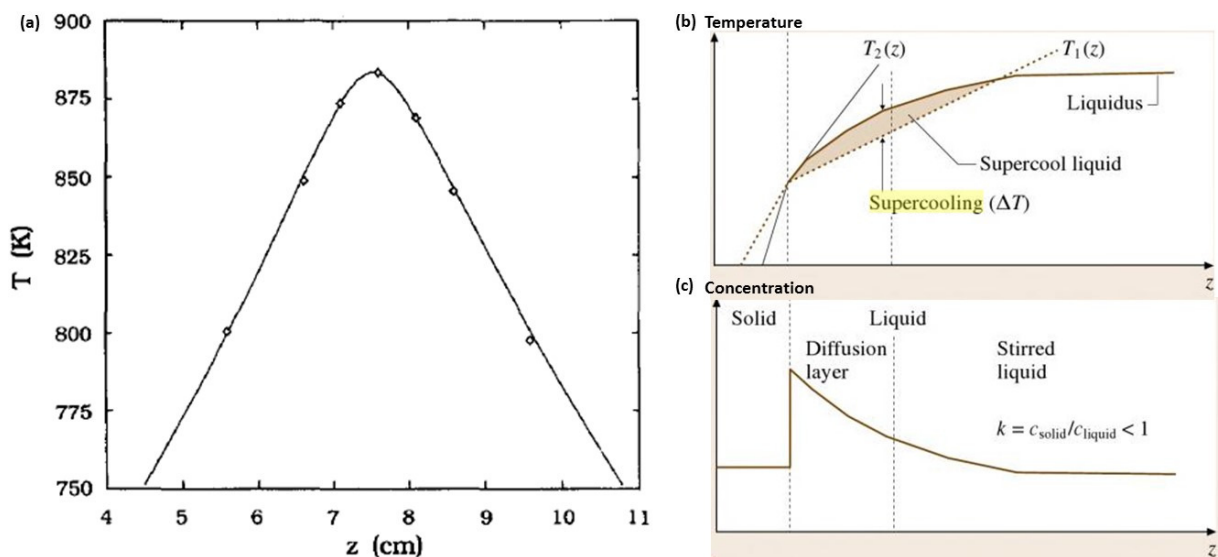
distingue donc des autres techniques de fusion de zone par ondes radiofréquences ou par faisceau d'électrons qui sont particulièrement limitantes pour la croissance de matériaux conducteurs. Malgré tout, l'absorption d'infrarouges ne convient pas à la croissance d'objets métalliques. Les matériaux conventionnellement formés au four à image sont des oxydes fonctionnels (propriétés électriques et/ou magnétiques et optiques) utilisés dans les lasers, dans les dispositifs optiques et électroniques, en catalyse, dans le stockage de données informatiques ou encore dans la création de matériaux supraconducteurs. Initialement conçus avec une lampe et un miroir ellipsoïdal, les fours à image successifs ont été équipés de deux puis de quatre miroirs dans le but de contrôler la forme et la taille de la zone chaude. Au cours de ce travail de thèse, le four à image utilisé et pour lequel le dispositif de champ électrique a été conçu est un four à deux miroirs ellipsoïdaux (**Fig. 15**) de type NEC SC-N15HD, équipé de lampes de 1000 W chacune permettant d'atteindre les 2000°C, mais pour lequel il n'existe que très peu d'études théoriques concernant les flux de chaleur attendus ainsi que la relation entre puissance des lampes et température.



*Fig. 15 : Schéma du four à image NEC, deux lampes et deux miroirs*

Le cumul de lampes de plus faible puissance avec autant de miroirs permet d'améliorer l'homogénéité du volume de chauffe tout en maintenant une puissance lumineuse équivalente. Bien qu'il en résulte de plus grandes contraintes thermiques qui peuvent être sources de fissures au sein du cristal, une zone chaude plus petite accompagnée d'un gradient thermique plus important permet de limiter la distribution de température au sein de la zone fondue mais également dans le plan radial de l'interface de croissance. Ainsi, une interface plane est favorisée dans les dispositifs à quatre plutôt qu'à un ou deux miroirs. La forme de l'interface est un sujet important puisqu'elle peut être responsable d'une bonne ou d'une mauvaise qualité de croissance. Un ensemble très large de facteurs gouverne la géométrie de l'interface de

croissance. D'une part, les propriétés des milieux telles que la conductivité thermique, l'anisotropie d'expansion thermique, les tensions de surface ou encore l'opacité ou la transparence sont des facteurs déterminants vis-à-vis des échanges de chaleur. D'autre part, il est généralement admis qu'un fort gradient thermique impose une interface préférentiellement concave vers le milieu liquide alors que le cas contraire produit une interface convexe. A cet effet, les rotations mécaniques mais également la vitesse de croissance sont des paramètres à optimiser dans le but d'atteindre un état stationnaire dont le front de croissance est homogène en composition et à l'équilibre thermodynamique, ce qui mène en toute rigueur à la formation d'une interface quasi-plane. En outre, les techniques de croissance faisant usage de forts gradients thermiques (plusieurs centaines à plusieurs milliers de °C/cm) sont susceptibles de générer un phénomène de surfusion chimique, lors de la croissance de matériaux dopés ou de matériaux à fusion incongruente, lorsque la température du milieu liquide, du fait du fort gradient de refroidissement, est inférieure à sa température d'équilibre thermodynamique, celle du liquidus (**Fig. 16**). Il en résulte notamment l'existence d'instabilités de l'interface qui peuvent grandement affecter la morphologie de croissance (croissance de cellules voire de dendrites) et induire des ségrégations chimiques pouvant être fatales à la bonne tenue de la croissance.



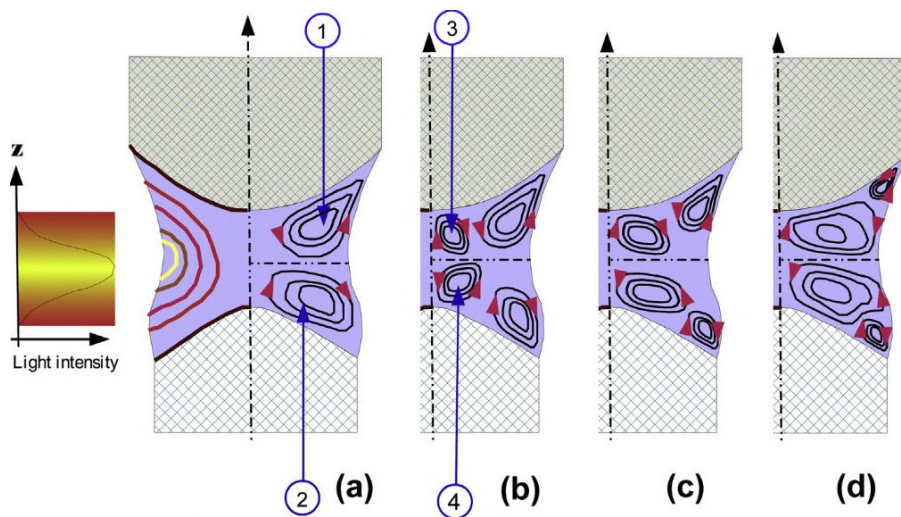
**Fig. 16 :** (a) Gradient de température du centre de la zone fondue ( $z = 7.5$  cm) aux interfaces solides (47) menant au phénomène de surfusion chimique lorsque (b) la température imposée au liquide est inférieure à la température d'équilibre thermodynamique en fonction de (c) la concentration d'une espèce dont le coefficient de partage  $k < 1$  (48)

### *2.1.1. Vitesse de croissance*

La vitesse de croissance est contrôlée par la vitesse de translation imposée au milieu fondu. En effet, suite à la fusion, on obtient une goutte suspendue par capillarité au barreau d'alimentation et mise en contact d'un germe (monocristal) ou support (polycristal), qui s'étale plus ou moins sur ce dernier en fonction de la tension de surface  $S/L$  et forme alors un ensemble cohésif où le milieu liquide, soumis à la gravité, se maintient entre les parois solides grâce à sa tension superficielle et aux forces centrifuges induites par des mouvements de rotation en sens opposé du germe et du barreau. Alors que dans certains dispositifs la vitesse de croissance est imposée par la translation du bloc lumineux (miroirs et lampes), les premiers fours à image procèdent par translation du haut vers le bas des cannes support du barreau d'alimentation (canne haute) et du cristal (canne basse). La vitesse de translation de la canne haute régule l'apport de matière tandis que la vitesse de translation de la canne basse détermine la vitesse de cristallisation. Les vitesses imposées sont généralement de l'ordre de 1 à 10 mm/h bien que certaines croissances se déroulent uniquement à très basses (0.05 mm/h :  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$ ) ou à très hautes (240 mm/h : GaAs) vitesses de croissance. Généralement, il est préférable d'imposer une translation assez lente, ce qui limite la formation de phases secondaires, d'inclusions, la formation de bulles ou encore les défauts cristallins ou autres fissures. Une vitesse de croissance plus lente permet également de stabiliser la zone fondue en laissant le temps à la diffusion des espèces du volume liquide vers l'interface de cristallisation, notamment dans le cas de la croissance de matériaux à fusion incongruente où la composition du cristal diffère de celle du liquide et nécessite une grande stabilité thermodynamique du front de croissance. Par ailleurs, réduire la vitesse de croissance permet, dans certains cas, de résoudre le problème de surfusion chimique et les difficultés de croissance résultantes car le gradient de concentration se réduit. Néanmoins, certains systèmes nécessitent une vitesse accrue afin de limiter l'évaporation, des phénomènes de décomposition, la migration des défauts cristallins ou encore maintenir la stoechiométrie de croissance. La vitesse de croissance est donc un paramètre essentiel au bon déroulement du processus et nécessite d'être scrupuleusement optimisée dans le but d'obtenir des matériaux se rapprochant au mieux de la perfection. Malgré tout, il est rare qu'un opérateur décide de la vitesse de croissance à l'issue d'un calcul précis des flux de chaleurs permettant d'optimiser l'évacuation de la chaleur latente sans pour autant induire des contraintes trop importantes ou des phénomènes de ségrégation de phase. La vitesse de croissance optimale d'un composé à l'autre s'obtient par un travail empirique d'optimisation dû à la grande diversité des facteurs influents.

### 2.1.2. Rotations mécaniques

Un autre paramètre de croissance ajustable est la rotation mécanique du barreau d'alimentation et celle du cristal. Dans un mouvement opposé, la rotation des deux supports solides permet de générer des mouvements de convection au sein du milieu fondu dans le but d'homogénéiser la distribution en composition et en température. Les mouvements de contre-rotation mènent généralement à l'obtention d'une interface plane et favorisent l'obtention d'un état stationnaire. Par ailleurs, les rotations affectent l'homogénéité chimique car les mouvements de convection sont particulièrement influents sur la couche de diffusion à l'interface de cristallisation. Néanmoins, la convection forcée s'inscrit dans un ensemble plus large où interviennent la convection naturelle (variation de la densité en fonction de la température) ainsi que la convection Marangoni (variation de la tension de surface en fonction de la température) (**Fig. 17**).

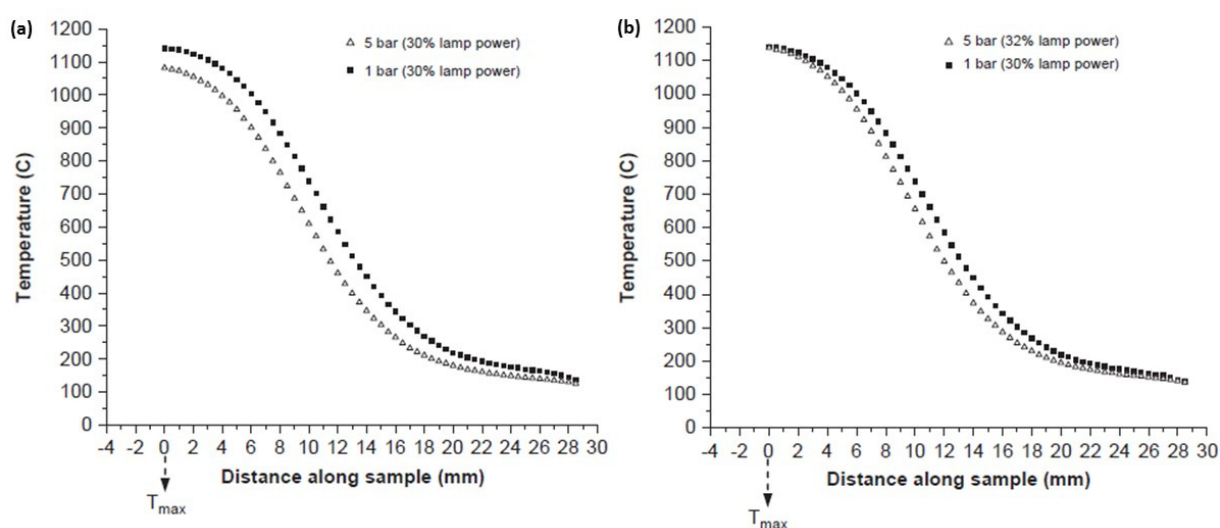


**Fig. 17** : Profils de convection où en (a) sont uniquement pris en compte la convection naturelle et Marangoni agissant (1) dans le même sens, côté barreau et (2) en sens opposé côté cristal, en (b) la convection forcée est également prise en compte (3) côté barreau et (4) côté cristal dont l'intensité augmente en (c) puis en (d) (49)

Alors que la convection naturelle est particulièrement influente dans l'axe vertical et que la convection Marangoni se limite aux surfaces libres du milieu fondu, la convection forcée ou centrifuge produite par les contre-rotations permet une homogénéisation latérale de la température, c'est pourquoi elle permet de faciliter la formation d'une interface plane.

### 2.1.3. Atmosphère de croissance

Grâce à la présence d'un tube de protection en quartz permettant de clore l'environnement de croissance, il est possible d'ajuster l'atmosphère de croissance pour obtenir des conditions thermodynamiques optimales. Pour les alliages dont la pression de vapeur saturante à la température de fusion est suffisamment basse, un vide partiel est souvent employé. La croissance d'oxydes se fait généralement sous un mélange de dioxygène et d'argon ou de diazote. Par ce biais, on ajuste la pression partielle d'oxygène afin de contrôler la stœchiométrie de croissance. Par ailleurs, les croissances peuvent être menées sous pression de gaz. Les fours traditionnels sont généralement limités à une dizaine d'atmosphères mais il existe des dispositifs permettant d'appliquer jusqu'à 150 bars de pression. Une première utilisation de la pression est d'éviter l'évaporation pour les composés volatiles. La deuxième concerne la stabilité des phases vis-à-vis desquelles on peut obtenir une modification notable du diagramme de phase d'un système sous pression. On observe généralement une température de fusion plus importante à plus haute pression (**Fig. 18a**). Par ailleurs, on peut éviter la formation de phases secondaires, d'inclusions ou contrôler la valence des cations métalliques ou encore l'incorporation de dopant car la pression tend à diminuer la viscosité et la tension de surface du milieu liquide et modifie, de ce fait, les conditions hydrodynamiques de croissance. Il faut néanmoins faire attention à un phénomène de dissolution de bulles de gaz au sein de la zone fondue qui sont généralement fatales à la bonne conduite du procédé. Il est également possible d'accentuer la formation de fissures à cause d'un gradient thermique plus important (**Fig. 18b**).



**Fig. 18** : Effet de la pression partielle d'oxygène sur (a) la température de fusion et (b) le gradient de température au sein d'un four à image (16)

La présence de bulles de gaz peut également provenir de la préparation du barreau d'alimentation. Cette étape préalable à la croissance nécessite une attention particulière car elle peut s'avérer déterminante dans le succès de l'expérience.

#### *2.1.4. Préparation du barreau d'alimentation*

Le barreau d'alimentation constitue la matière amenée à fondre puis à cristalliser. La stoechiométrie ainsi que l'homogénéité de ce dernier sont des prérequis à la stabilité du procédé. De plus, il faut également s'assurer de la pureté de la phase cristallographique. Pour ce faire, le barreau d'alimentation est généralement préparé par voie de synthèse à l'état solide. Le procédé consiste en un ou plusieurs traitements thermiques successifs d'un mélange stoechiométrique de poudres permettant d'obtenir la phase souhaitée, analysée par diffraction des rayons X. La présence de phases parasites entraîne une instabilité thermodynamique à la fusion et un changement de composition de la zone fondue. Une fois la phase pure obtenue, le matériau est finement broyé jusqu'à obtention d'une nouvelle poudre. Celle-ci est compactée à la presse hydrostatique dans un moule cylindrique. On en ressort un barreau de matière qui doit être fritté, au moyen de traitements thermiques. Le frittage constitue une étape déterminante pour l'obtention d'un barreau de qualité. Ce traitement thermique a pour but de diminuer au maximum la porosité du barreau. Lorsque la porosité du barreau demeure trop importante, des bulles de gaz se dispersent dans la zone fondue au cours de la croissance. Ces dernières ont tendance à s'agglomérer et finissent par former une zone gazeuse qui peut occuper une grande fraction de la zone flottante. Ce phénomène est particulièrement dommageable car les transferts de chaleur sont perturbés, mais surtout la bulle peut s'insérer dans le cristal, formant un vide à l'intérieur ou encore exploser au cours de la croissance détruisant la zone flottante. Par ailleurs, il n'est pas rare d'observer une réduction spontanée du volume de la zone flottante due à une aspiration du liquide à travers la porosité du barreau lorsque ce dernier n'est pas assez dense. Au cours de ce travail de thèse, les effets du champ électrique sur la croissance ont été mis en évidence grâce à des expériences menées sur différents matériaux. Nous avons choisi, dans un premier temps, les composés  $\text{BaCo}_2\text{V}_2\text{O}_8$  et  $\text{SrCo}_2\text{V}_2\text{O}_8$  ainsi que des solutions solides de composition  $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_2\text{V}_2\text{O}_8$  dans le but d'identifier des effets de champ. En effet, ces matériaux présentent l'avantage d'une fusion congruente à basse température ( $1020^\circ\text{C}$ ), ce qui permet d'appliquer un champ intense. Dans un second temps, des croissances ont été menées sur  $\text{TiO}_2$  en raison de sa facilité de croissance, de sa composition chimique et sa structure



cristallographique simples ainsi que sa transparence dans le but d'appréhender les impacts du champ électrique au cours de la croissance du matériau pur et dopé. Par la suite, un travail a été mené sur le composé  $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$  en raison de ses propriétés piézoélectriques ainsi que le changement de comportement à la fusion induit sous champ électrique identifié par des travaux portant sur le sujet. Enfin, les matériaux  $\text{CaTiO}_3$  et  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ont également été étudiés, l'un dans le but d'évaluer l'impact du champ électrique sur les domaines ferroélastiques, et l'autre en raison de sa constante diélectrique géante. Néanmoins, les résultats associés à la croissance sous champ électrique de ces matériaux ne sont que très peu discutés.

A l'aide des différents instruments de contrôle, le four à image est un dispositif suffisamment versatile pour permettre la croissance de nombreux matériaux. Son avantage le plus certain réside dans le procédé de croissance qui l'accompagne, à savoir la technique de la zone flottante. Cette dernière exclut l'utilisation d'un creuset pour contenir le milieu fondu. Outre la possibilité de visualiser la zone au cours du processus, cette particularité permet notamment d'éviter toute contamination chimique. Or, les propriétés des matériaux étant très fortement dépendantes de leur pureté, cet avantage est considérable et place la technique de la zone flottante comme le procédé phare dans l'exploration de nouvelles compositions chimiques ou pour la purification de matériaux.

La spécificité de la zone flottante offre la possibilité d'introduire un champ externe car, en l'absence de creuset, il est possible d'imposer une tension tout en évitant la problématique d'un matériau barrière entre le potentiel extérieur et l'interface de croissance. Cet enjeu est essentiel car, dans le cas contraire, il aurait été nécessaire d'appliquer un potentiel électrique au creuset et le champ électrique généré créerait alors la circulation d'un courant électrique qui engendre d'autres phénomènes avec, notamment, le risque d'une électrolyse que nous souhaitons éviter.

## 2.2. Conception du dispositif de champ électrique externe

---

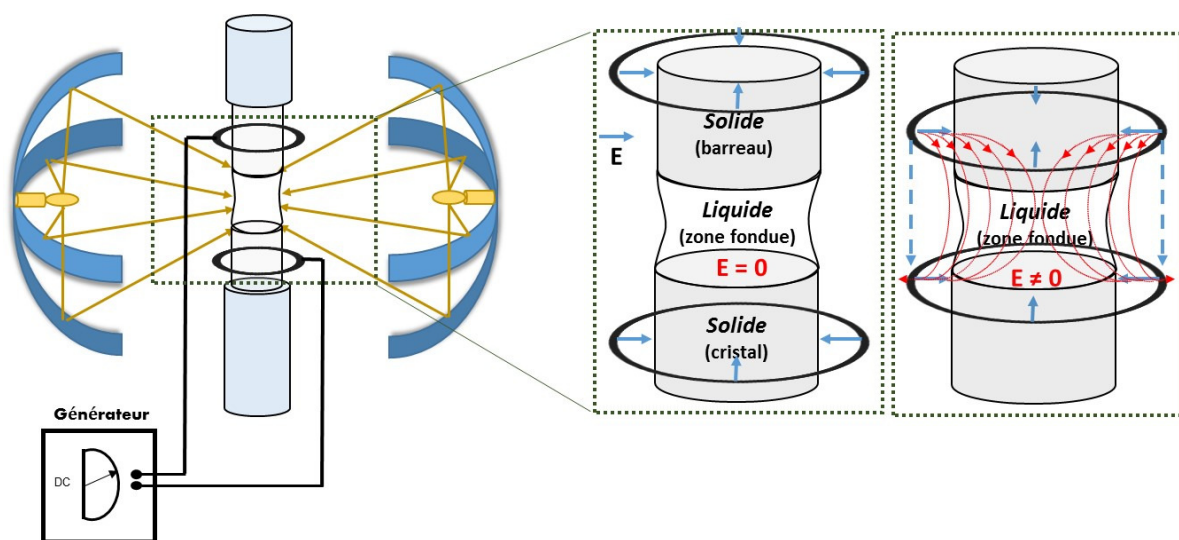
Présentée précédemment, la géométrie du four à image permet d'appliquer un champ externe traversant sans obstacle l'interface de croissance. Malgré tout, amener deux électrodes de part et d'autre de la zone flottante, connectées à un générateur extérieur au bâti de croissance représente une difficulté particulière de développement technologique. D'une part, afin d'influencer aussi bien la zone fondue que l'interface de croissance, la tension électrique doit être appliquée de manière à ce que les lignes de champ traversent les milieux énoncés. D'autre part, pour que la tension parvienne jusque dans la zone considérée, il faut prévenir toute fuite potentielle sur le parcours des électrodes. Or, l'ensemble du four à image étant métallique, le potentiel électrique appliqué très élevé (jusqu'à 10 kV en général) et la température au sein du four également importante, l'isolation des câbles porteurs de la tension électrique nécessite un enrobage d'alumine sur l'ensemble du parcours. Ainsi, deux tiges en alumine parcourant la longueur du tube en quartz permettent d'amener des pointes métalliques de part et d'autre (l'une au-dessus, l'autre en-dessous) de la zone flottante. Les pointes sont espacées de 2 à 3 cm suivant un axe incliné approximativement de  $45^\circ$  vis-à-vis du plan de l'interface de croissance (**Fig. 19**). Nous verrons qu'une telle géométrie complique l'interprétation quant aux effets du champ électrique mais permet, par son asymétrie, de révéler l'influence particulière de ce dernier sur les transferts de chaleur.



*Fig. 19. : Dispositif de champ électrique externe*

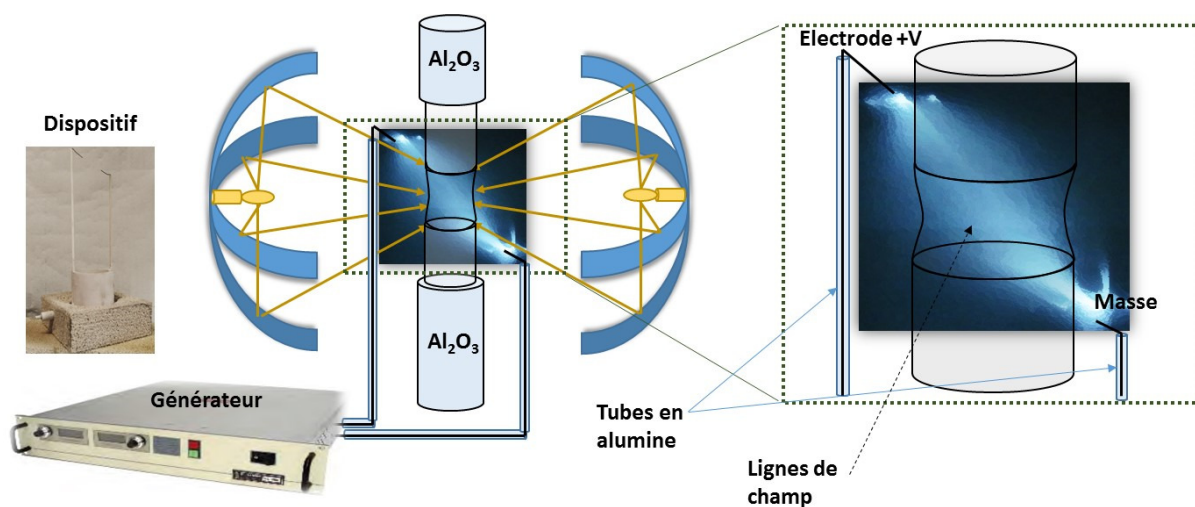
### 2.2.1. Contraintes physiques à la conception du dispositif de champ électrique

La géométrie du dispositif a été conçue par défaut, à la suite d'échecs visant à produire un champ électrique uniforme, orienté dans l'axe de croissance, qui constituerait le cas idéal. En effet, des premiers développements ont été menés afin d'introduire des électrodes circulaires autour du barreau et du germe, sans contact avec ces derniers. Les essais successifs n'ont malheureusement pas été concluants car aucun effet de champ n'a pu être observé. La raison pourrait provenir de la nature conductrice en surface des solides portés à haute température. De fait, la distance étant nécessairement plus faible entre l'électrode et la surface solide (barreau ou cristal) qu'entre les électrodes elles-mêmes, le champ se forme principalement avec les surfaces conductrices du barreau et du cristal (**Fig. 20** encadré gauche). En rapprochant les électrodes de la zone fondue, il est certainement possible d'induire un champ, certes faible, à l'interface de cristallisation (**Fig. 20** encadré droite). Néanmoins, une autre contrainte s'impose. La technique de chauffe par absorption de lumière souffre de la moindre obstruction des faisceaux. Les essais menés ont montré que l'on perd énormément de la capacité de chauffe du four et que certaines croissances deviennent impossibles. Que ce soit à cause d'un disque trop volumineux ou des tiges supports à un fil entourant les milieux solides, le dispositif idéal n'a pu être réalisé en raison d'un effet d'ombre trop important. Par ailleurs, la température avoisinant la zone étant très élevée dans le cas de certaines croissances, des électrodes en métal inoxydable, à très haute température de fusion et de très faible dilatation thermique sont requises, soit un coût de développement important.



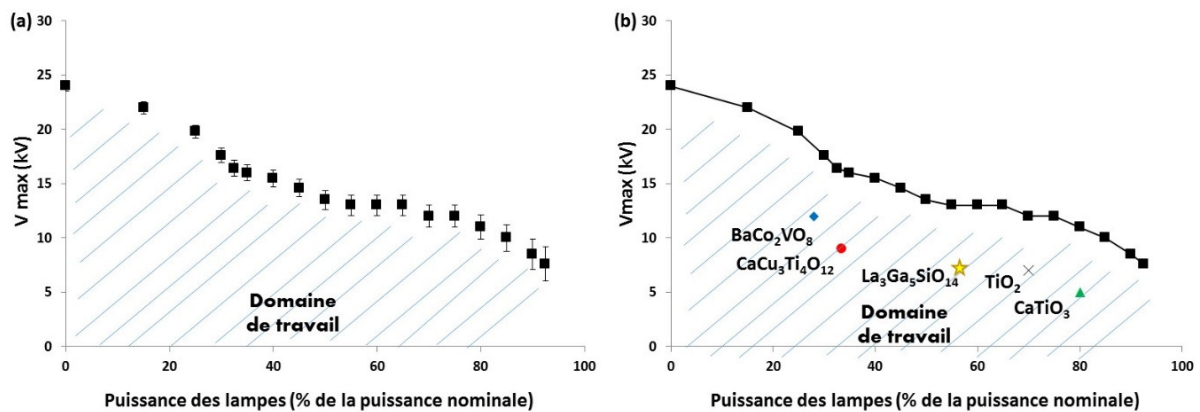
**Fig. 20** : Schéma du premier dispositif créé avec électrodes circulaires (disques ou fils) écartées (encadré gauche) ou rapprochées (encadré droite)

Le développement du dispositif a donc été revu afin de tenir compte des contraintes optiques du four. Le choix s'est ainsi porté sur deux fines tiges en alumine parcourues par des fils d'un alliage NiCr (Nikrothal) dont l'usage est possible jusqu'à 1200°C et qui constituent une électrode supérieure et une électrode inférieure à la zone. De même, les électrodes ont été conçues en forme de pointes afin d'occuper un espace le plus restreint possible (**Fig. 21**). La connexion avec le générateur a également nécessité le développement d'une pièce en alumine afin de remplacer la bague métallique servant à sceller le tube en quartz à la base du four. On note ici que la pièce de remplacement étant réalisée avec les moyens dont dispose le laboratoire ne permet pas de conserver l'herméticité nécessaire aux croissances sous atmosphère contrôlée. Le générateur de haute tension, Spellman SL10, 10W, permet de fournir une tension maximale de 100 kV en débitant éventuellement un courant de faible intensité (100  $\mu$ A). Sur une distance entre électrodes de l'ordre de 2 à 3 cm, il est donc possible de créer un champ électrique de très haute intensité avec tout de même de grandes disparités de valeurs de champ entre le voisinage des pointes et le reste du volume parcouru. Par ionisation de l'air entre les pointes, il est possible de visualiser, à puissance des lampes nulle, les lignes de champ produites par le dispositif (**Fig. 21**) et de confirmer l'absence de fuite. Enfin, une dernière contrainte relative à l'isolation électrique est la nécessité d'installer le germe sur une longue tige en alumine fixée à la canne de translation basse et parcourant la hauteur du tube de protection de la base du four à l'orée de la zone flottante afin d'éviter toute fuite électrique entre les électrodes et la canne métallique. De même, le barreau d'alimentation est intégré à un tube en alumine de plusieurs centimètres, avec du ciment afin d'éloigner les fils métalliques d'attache à la canne de translation haute des électrodes.



*Fig. 21 : Photo (gauche) et schéma du dispositif de champ électrique externe*

A température ambiante et en l'absence de matériau entre les électrodes, le dispositif permet d'appliquer une tension maximale, c'est-à-dire la tension de claquage de l'air. Celle-ci diminue quand la température augmente si bien que plus la température de fusion d'un matériau est élevée, plus la tension applicable sera faible (**Fig. 22a**). Par ailleurs, lors de la croissance de matériau, on constate une limitation plus importante de la tension puisque le claquage intervient à de plus faibles tensions (**Fig. 22b**). Ce phénomène témoigne de la nature conductrice, du moins en surface, des matériaux portés à haute température bien que ces derniers soient isolants pour la plupart à température ambiante. Tout se passe comme si les milieux matériels présents entre les électrodes constituent la masse et l'on peut alors s'interroger sur la pertinence de la seconde électrode connectée à la masse du générateur.



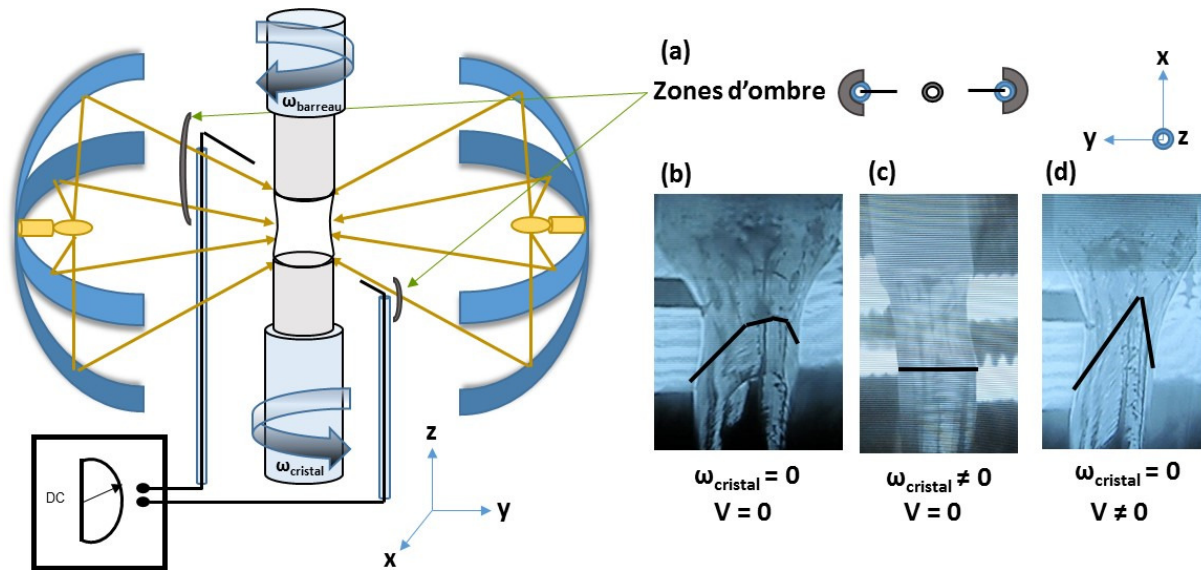
**Fig. 22** : Tension de claquage en fonction de la température interne, enregistrée (a) à vide et (b) au cours de la croissance de certains matériaux testés

Certaines observations méritent d'être mentionnées à ce stade de la description. En effet, en plus d'une tension maximale plus faible observée en configuration de croissance, on remarque également que la tension fluctue spontanément lors de la création ou la suppression de la zone liquide mais également lorsque le barreau ou le cristal sont amenés ou retirés de l'espace entre les électrodes. Généralement, la tension augmente lorsque la zone flottante est supprimée. Elle augmente également lorsque l'on passe du vide à la présence d'un matériau solide et ce, différemment, lorsque l'on y amène un barreau céramique ou un monocristal. Par ailleurs, il a été observé lors de certaines croissances, une fluctuation périodique de la tension à la fréquence des rotations mécaniques. Enfin, on observe des fluctuations de tension concomitantes aux variations du diamètre de cristallisation. L'ensemble des fluctuations enregistrées au cours de

multiples croissances laisse à penser que les propriétés électriques des milieux présents entre les électrodes sont sources d'instabilités de la tension lue auprès du générateur.

En outre, on note que la tension électrique diminue généralement au cours des croissances sous air statique, mais qu'elle demeure stable lorsque les croissances sont menées sous balayage de gaz. Par ailleurs, on n'observe pas de différence majeure de tension maximale entre les croissances menées sous air ou sous O<sub>2</sub>. Par contre, des croissances de LGS (La<sub>3</sub>Ga<sub>5</sub>SiO<sub>14</sub>) sous balayage d'Ar révèlent une tension maximale bien plus élevée (~8 kV sous air et 12 kV sous Ar). La stabilité prononcée de la tension électrique sous balayage de gaz provient très certainement d'une élimination des impuretés volatiles ayant tendance à créer des fuites de tension. Il convient donc de nettoyer régulièrement les électrodes et/ou de les remplacer lorsque ces dernières sont trop oxydées. S'agissant d'un environnement d'Ar, il est probable qu'à travers une énergie d'ionisation plus importante, les atomes de ce gaz soient moins susceptibles de produire des ions, modifiant conséquemment la tension électrique produite.

Notons enfin un problème inhérent à la présence du dispositif de champ électrique, à savoir la création de zones d'ombres (**Fig. 23a**). En effet, ces dernières perturbent l'homogénéité thermique de la zone flottante et l'on observe, en conséquence, une modification de la forme de l'interface (**Fig. 23b**). Cette perturbation est importante car elle tend à complexifier l'analyse des effets du champ électrique sur la microstructure. Nous verrons qu'un gradient thermique latéral apparaît et que ce dernier est source d'inhomogénéités de la microstructure. Naturellement, les rotations mécaniques permettent de maintenir une interface plane (**Fig. 23c**). En présence du champ électrique, le phénomène s'intensifie drastiquement puisqu'on observe la formation d'une pointe solide en direction du potentiel extérieur. L'effet est de plus en plus prononcé au cours de la croissance et il n'est pas rare que la pointe empêche la poursuite de la croissance. Seules une rotation vigoureuse du cristal ou encore une réduction du diamètre de cristallisation avec la pointe comme front de croissance permettent de rétablir l'équilibre d'une interface quasi-plane.

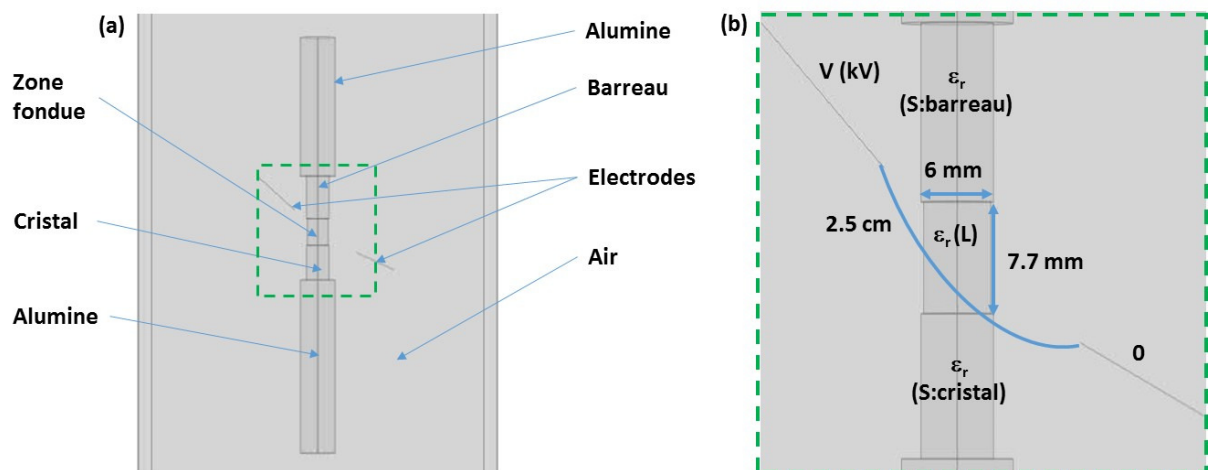


**Fig. 23 :** Dispositif de champ électrique et (a) zones d'ombres affectant (b) l'interface de croissance rétablie (c) par application de la rotation du cristal et (d) fortement déstabilisée sous effet du champ électrique

Le développement du dispositif de champ électrique nécessite de prendre en compte un certain nombre de limitations techniques. L'asymétrie du champ électrique généré ainsi que les zones d'ombres produites par la présence de ce dernier seront autant de facteurs à prendre en compte au cours des croissances mais également dans l'analyse des effets observés sur les matériaux formés. Par ailleurs, on montre ici que la nature des milieux matériels soumis à la différence de potentiel impacte le champ électrique externe. A ce titre, dans le but de comprendre quelles implications en ressortent, un travail de modélisation électrostatique a été réalisé en amont des expériences destinées à rendre compte de l'influence d'un champ électrique externe appliqué à la croissance cristalline d'oxydes.

### 2.2.2. Modélisation électrostatique du dispositif

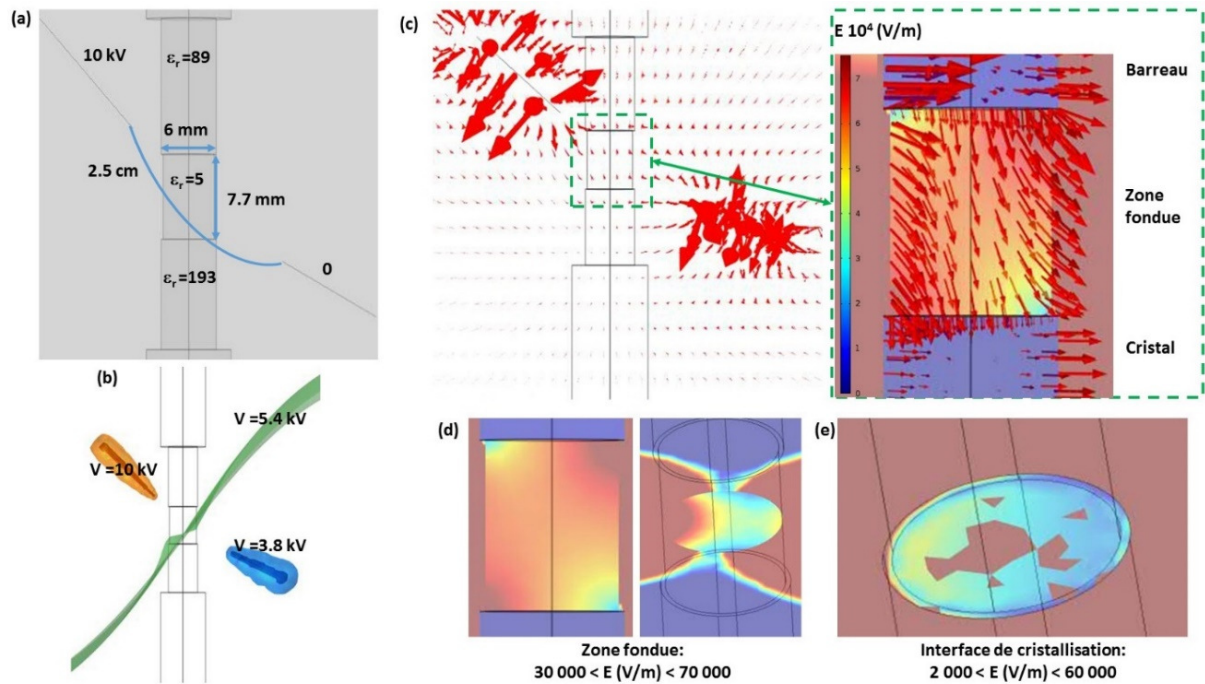
La modélisation du champ électrique a été conduite, dans le cadre d'une collaboration avec le LGEP de Supélec, à l'aide du module AC/DC de COMSOL MULTIPHYSICS, version 5.2, dans des conditions d'équilibre électrostatique. Le logiciel de simulation utilise les équations de l'électrostatique et la méthode de calcul par éléments finis permet de simuler les lignes de champ ainsi que les équipotentielles en présence dans le volume d'analyse. Ce dernier, sous air à pression atmosphérique et à température ambiante contient, en géométrie 3D, un ensemble de cylindres conjoints qui reproduisent l'ensemble { alumine-barreau d'alimentation-zone fondue-cristal-alumine } ainsi que les deux pointes constituantes des deux électrodes (**Fig. 24a**). La dimension de la zone fondue (6 mm de diamètre et 7.7 mm de longueur) est appréciée en prenant une photo de la zone au cours d'une croissance et un rapport de taille fait avec la dimension connue du cristal. En configuration électrostatique, le paramètre ajustable des milieux est leur constante diélectrique (**Fig. 24b**). Ce dernier est d'une importance capitale car il détermine le champ présent au sein des milieux et notamment à leurs interfaces mais également la direction du champ électrique au passage d'un milieu à l'autre. Enfin, les simulations ont été menées avec un maillage tétragonal d'éléments de taille millimétrique et les conditions aux limites de Neumann imposent des équipotentielles aux bords de la boîte de simulation si bien qu'aucun champ électrique ne peut apparaître à l'extérieur.



**Fig. 24:** Modélisation du champ électrique par COMSOL MULTIPHYSICS avec (a) système simulé et (b) paramètres géométriques et électriques à intégrer

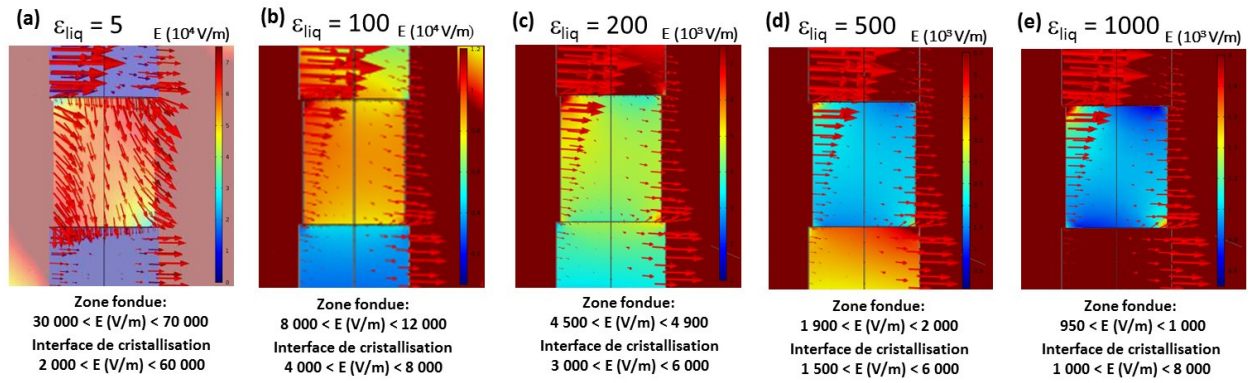


Les propriétés électriques sont essentielles mais malheureusement méconnues dans les conditions usuelles de température, notamment celles du milieu fondu. En première approximation, le système simulé est celui de  $\text{TiO}_2$  où l'on attribue une permittivité relative de 89 au barreau d'alimentation et de 193 au cristal, valeurs respectives connues pour  $\text{TiO}_2$  rutile à l'état de céramique et monocristallin d'orientation [001] (134). S'agissant du milieu liquide, il n'existe que très peu d'information concernant les caractéristiques diélectriques des oxydes à l'état fondu. La nature électrique de la zone flottante étant capitale quant aux phénomènes d'interface ayant supposément lieu ainsi qu'à la nature hydrodynamique de l'influence du champ électrique, une étude de la structure des sels fondus et les implications subséquentes sera présentée par la suite. La permittivité relative du milieu fondu a, dans un premier temps, été portée à 5 d'après les travaux de Frischknecht et Halligan portant sur les sels fondus KCl et LiCl (50) (**Fig. 25a**). On impose un potentiel électrique de 10 kV à l'électrode supérieure tandis que l'électrode inférieure constitue la masse. Du fait de l'asymétrie du dispositif, on observe une équipotentielle asymétrique vis-à-vis de la direction de croissance et un champ électrique très inhomogène (**Fig. 25b** et **c**). Au sein de la zone fondue, les valeurs du champ électrique s'étalent de 300 à 700 V/cm et, à l'interface de croissance, de 20 à 600 V/cm (**Fig. 25d** et **e**). Par ailleurs, on obtient un champ électrique normal aux interfaces S/L du fait de la grande différence de permittivités diélectrique entre les milieux. En revanche, dans le cas des interfaces Air/L, les permittivités étant relativement proches, on y observe un champ relativement tangent. Remarquons ici que la taille des vecteurs  $\vec{E}$  observés aux interfaces avec l'air est représentative de la valeur de champ dans l'air. Finalement, au regard des résultats de la modélisation électrostatique, on peut supposer qu'à travers une période de révolution due aux rotations mécaniques, les valeurs de champ seront moyennées en volume des milieux sans pour autant impacter celles à l'interface de cristallisation.



**Fig. 25** : Modélisation du champ électrique (a) en imposant des valeurs de permittivité diélectrique au milieu sur le modèle de  $TiO_2$  et (b) avec un potentiel extérieur de 10 kV, (c) le champ électrique généré dans le système, notamment (d) dans la zone fondue et (e) à l'interface de croissance

Uda, un des rares auteurs à avoir exploré l'influence d'un champ électrique externe au cours de la croissance cristalline d'oxydes procède à des calculs thermodynamiques faisant intervenir des permittivités diélectriques où celle de l'oxyde LGS à l'état fondu est d'un facteur 10 supérieure à celle de l'état solide (51). La modélisation a donc été conduite pour des valeurs fixes de permittivité des milieux solides mais à permittivité croissance du milieu liquide. On constate alors un champ qui diminue et qui devient de plus en plus uniforme au sein du milieu liquide et à l'interface de croissance (**Fig. 26a-c**). En effet, les lois de conservation à l'interface imposent au champ normal le critère suivant :  $\bar{E}_S/\bar{E}_L = \epsilon_L/\epsilon_S$  lorsqu'il n'y a pas de charge libre au voisinage de l'interface. On a donc une uniformisation à mesure que les permittivités des milieux se rapprochent tandis que l'on observe à nouveau une forte différence des valeurs de champ entre le liquide et les solides à mesure que la permittivité du milieu fondu croît au-delà des valeurs des milieux solides (**Fig. 26d,e**).



**Fig. 26 :** Simulations du champ électrique pour différentes valeurs de permittivité relative du milieu fondu :

(a)  $\epsilon_{liq} = 5$  (b)  $\epsilon_{liq} = 100$  (c)  $\epsilon_{liq} = 200$  (d)  $\epsilon_{liq} = 500$  (e)  $\epsilon_{liq} = 1000$  tout en maintenant  $\epsilon_{barreau} = 89$  et  $\epsilon_{cristal} = 193$

### 2.2.3. Influences de la nature électrique des milieux solide-liquide

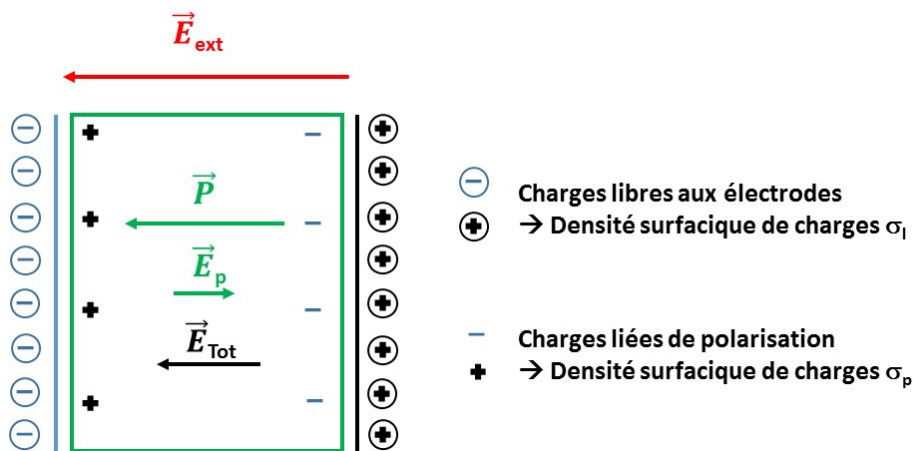
Dans le cas de l'électrostatique, les milieux d'intérêt sont des diélectriques où, contrairement aux conducteurs métalliques, le champ pénètre le volume des milieux, y provoquant une polarisation utile à bien des égards. Le mécanisme de polarisation permet de stocker une énergie électrique au sein du volume. Cette énergie se caractérise par un travail de séparation des charges de signe opposé d'une manière analogue au travail nécessaire au déplacement d'un objet au sein d'un champ de pesanteur :

$\delta W_{AB} = -dE_p$  où  $W_{AB}$  est le travail de séparation des charges et  $E_p$  l'énergie potentielle des charges  $q_1$  et  $q_2$  en question.

Or,  $W_{AB} = \int_A^B \delta W = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} q_1 q_2 \left( \frac{-1}{r_B - r_A} \right)$  et l'on a alors  $E_p(r) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_1 q_2}{r} + cste$

On comprend assez facilement ce que représente l'énergie potentielle électrostatique dans le cas du condensateur plan où, par accroissement d'une tension électrique, on amène de plus en plus de charges opposées aux armatures métalliques contenant un milieu isolant. L'énergie stockée est donc proportionnelle à la quantité de charges qu'il est possible de séparer d'une distance plus ou moins importante. Le phénomène de séparation se caractérise par une grandeur propre aux milieux, à savoir leur permittivité diélectrique qui se traduit par une grandeur appelée capacité  $C = \epsilon S/d$  avec  $\epsilon = \epsilon_0 \epsilon_r$  où  $S$  et  $d$  sont respectivement la surface et l'épaisseur du condensateur plan et  $\epsilon_0$  et  $\epsilon$  les permittivités du vide et des milieux matériels, généralement caractérisés par leur permittivité relative au vide  $\epsilon_r$  pour des raisons de praticité de

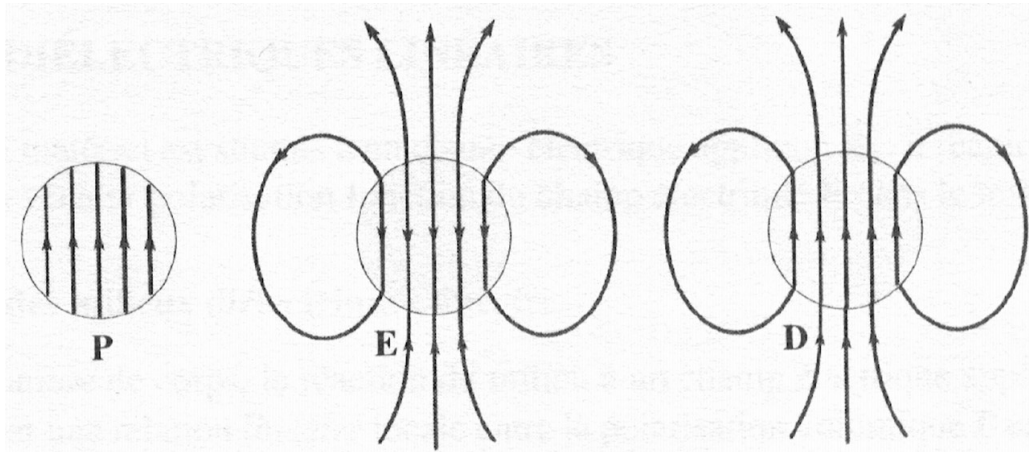
développement. La capacité définit alors, dans les conditions géométriques du condensateur, l'énergie qui peut être stockée pour une tension électrique  $V$  tel que :  $W = \frac{1}{2} CV^2 = \frac{1}{2} \epsilon_0 \epsilon_r \frac{S}{d} V^2$ . Ainsi, plus le milieu possède une capacité forte à séparer des charges de signe opposé sur une distance plus ou moins grande et plus ce milieu est capable de stocker une grande énergie pour une tension électrique donnée. Comprenons ici que le travail électrostatique tend à rétablir un équilibre électrostatique sous l'action d'une force extérieure  $\vec{F} = q\vec{E}_{ext}$ . En effet, sous l'action de ce champ extérieur, les charges se déplacent par mécanisme de polarisation jusqu'à créer un champ local s'opposant au champ extérieur  $\vec{E}_{Tot} = \vec{E}_{ext} + \vec{E}_p$  où  $\vec{E}_p$  est le champ de polarisation, opposé au champ extérieur (**Fig. 27**).



*Fig. 27 : Mécanisme de polarisation au sein d'un condensateur plan et champ électrique résultant*

On comprend alors pourquoi, dans les simulations présentées plus haut, le champ électrique observé au sein de la zone fondue décroît lorsque l'on y assigne une valeur croissante de permittivité électrique. Par ailleurs, on remarque que, toutes les charges étant liées, le volume du condensateur demeure électriquement neutre. Ce n'est pas le cas des surfaces voisines des électrodes. Ces dernières acquièrent un excédent de charges et donc une densité surfacique de charges  $\sigma_p = (1 - \frac{1}{\epsilon_r})\sigma_l$  qui montre qu'un milieu fortement polarisable où  $\epsilon_r \gg 1$  produit une grande quantité de charges de surface :  $\sigma_p \approx \sigma_l$  tandis qu'un milieu dilué faiblement polarisable  $\epsilon_r \cong 1$  ne produira que peu de charges en surface. La quantité de charges créant un potentiel électrique et la variation dans l'espace du potentiel électrique formant un champ électrique, la polarisation ne suffit pas, à elle seule, à décrire le problème électrostatique, notamment au passage à travers différents milieux matériels. On se réfère donc à l'induction électrique  $\vec{D}$  qui, elle, rend compte de l'ensemble des milieux en présence et de leurs propriétés, c'est-à-dire, de

l'ensemble des charges susceptibles d'être présentes dans les milieux (liées ou libres) :  $\vec{D} = \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P}$ , notamment lorsque ces derniers présentent une forte polarisation spontanée (**Fig. 28**).



*Fig. 28 : Champ électrique et induction électrique produits par une sphère diélectrique uniformément polarisée*  
(52)

L'utilisation de l'induction électrique est donc essentielle lorsque l'on a à faire à un système complexe où différents milieux sont présents. En effet, on peut observer d'après les résultats de la modélisation, une réfraction des lignes de champ au passage des milieux Air/Liq et Liq/Air. Or plus la permittivité diélectrique du milieu liquide est grande et plus on observe un champ normal aux interfaces citées. Ceci s'explique par une plus grande différence de permittivité diélectrique entre les deux milieux car plus le rapport  $\epsilon_{air}/\epsilon_{liquide}$  tend vers 0 et plus le champ sera normal à l'interface. Par ailleurs, les relations de passage entre les milieux nous indiquent que l'on peut observer une interface d'autant plus chargée que les permittivités diélectriques des milieux sont éloignées dans le cas où des charges libres sont présentes:

$\epsilon_2 E_{n2} - \epsilon_1 E_{n1} = \sigma$ , densité surfacique de charges aux interfaces. En conséquence, on s'attend à observer un potentiel électrique d'interface croissant à mesure que le champ externe est amplifié. Nous verrons par la suite que le potentiel électrique d'interface est responsable de nombreuses implications dans le cadre de la croissance cristalline.

Selon la nature des matériaux, il existe plusieurs types de polarisations et, globalement, tous les milieux sont susceptibles de se polariser et ce, différemment pour des champs électriques alternatifs, en fonction de la fréquence. On distingue alors trois grandes catégories de polarisation : la polarisation électronique par déformation du nuage électronique des éléments, la polarisation ionique par déplacement des anions et cations d'un réseau cristallin, en sens opposé et la polarisation d'orientation pour des milieux ordonnés électriquement où la

polarisation spontanée est amenée à s'aligner sur le champ extérieur. La polarisation d'orientation révèle généralement de grandes valeurs de permittivité diélectrique et met en jeu une grande quantité d'énergie électrostatique. Néanmoins, ces propriétés sont rarement observées à haute température car l'agitation thermique des milieux tend à faire disparaître l'ordre électrique dont ils disposent. De manière générale, le cadre de la modélisation électrostatique présentée ici souffre de la condition de température employée ainsi que de la nature des matériaux mis en jeu au cours du procédé de croissance cristalline. En effet, à température voisine de la température de fusion, les solides présents (barreau et cristal) ne peuvent pas être vus en tant qu'isolants bien qu'ils puissent en être de très bons à température ambiante. Qu'ils deviennent conducteurs électroniques ou conducteurs ioniques, ces derniers possèdent des charges libres à haute température. La nature du milieu liquide est d'autant plus sujette à controverse que les charges, portées par les ions, y sont d'autant moins liées les unes aux autres. Le cas extrême est celui des conducteurs métalliques. Soumis à un champ électrique externe, l'ensemble des électrons de conduction de ces derniers sont libres de se déplacer et on assiste à un phénomène de conduction électrique qui amène ces charges à s'accumuler en surface. Le champ induit par les charges accumulées produit une pression électrostatique :  $P = \frac{\sigma^2}{2\varepsilon_0}$  et le volume du conducteur métallique demeure à l'équilibre électrostatique. La densité volumique de charge demeure nulle car le champ externe est annulé en intégralité par superposition avec le champ interne induit par la répartition des charges opposées en surface. Ainsi, il n'y a que très peu d'intérêt à soumettre les métaux à un champ externe et la description de ces derniers n'est de fait pas possible car un champ nul en volume signifie l'introduction d'un critère rigoureux  $\sigma_p = \sigma_l$  qui implique  $\varepsilon_r = \infty$ , ce qui conduit à une impasse. Les deux phénomènes d'induction (charges libres par conduction ou charges liées par polarisation) sont semblables dans la cause qui leur donne naissance, c'est-à-dire, une réponse du milieu de manière à retrouver un état d'équilibre. A ce titre, on imagine intuitivement que le milieu fondu soit animé d'un déplacement électrique plus important et qu'on y attribue une plus grande valeur de permittivité. Néanmoins, quelques études visant à décrire la nature électrique des sels et plus rarement des oxydes fondus témoignent d'une situation très complexe où la structure même de ces milieux détermine leurs propriétés.

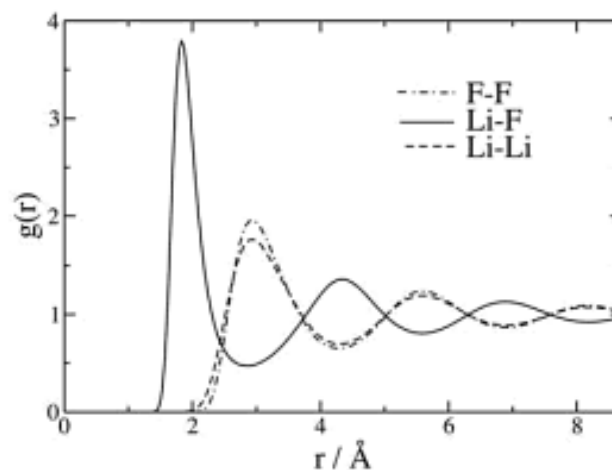
## 2.3. Nature des sels et oxydes fondus

### 2.3.1. Structure et propriétés électriques des sels fondus

Les sels et oxydes fondus possèdent une bonne conductivité électrique et sont régulièrement utilisés comme électrolytes dans un bon nombre d'applications (53). Néanmoins, l'ensemble des propriétés physico-chimiques de ces milieux dépend de leurs structures. En effet, les ions y sont coordonnés avec un certain nombre de voisins et la coordinance d'équilibre provient de la somme d'un certain nombre de termes qui forment ensemble le potentiel d'interaction (54) :

$$V = \sum_{\alpha} \sum_{\beta} \left[ \frac{z_{\alpha} z_{\beta} e^2}{r_{\alpha\beta}} + \frac{A_{\alpha\beta}}{r_{\alpha\beta}^4} + \frac{B_{\alpha\beta}}{r_{\alpha\beta}^6} + c_{\alpha\beta} \exp(-r_{\alpha\beta} \Delta_{\alpha\beta}) \right]$$

Le premier terme du potentiel d'interaction est l'attraction Coulombienne, le second un terme inductif, le troisième un terme dispersif et le dernier un terme répulsif. Ici, le premier terme est prédominant quant à la structure adoptée et aux propriétés dynamiques des sels fondus. Il y a toujours contact entre ions de signes opposés. A la différence des ions moléculaires, les sels fondus ne s'organisent pas préférentiellement en paires d'ions, ce qui témoigne de l'existence d'un nombre de coordination à l'image de la structure des solides correspondants (**Fig. 29**). Le cas des sels monovalents est donc plus facile à décrire que celui des oxydes où des cations polyvalents provoquent la formation de structures polymériques plus ou moins importantes en fonction de la basicité des oxydes.

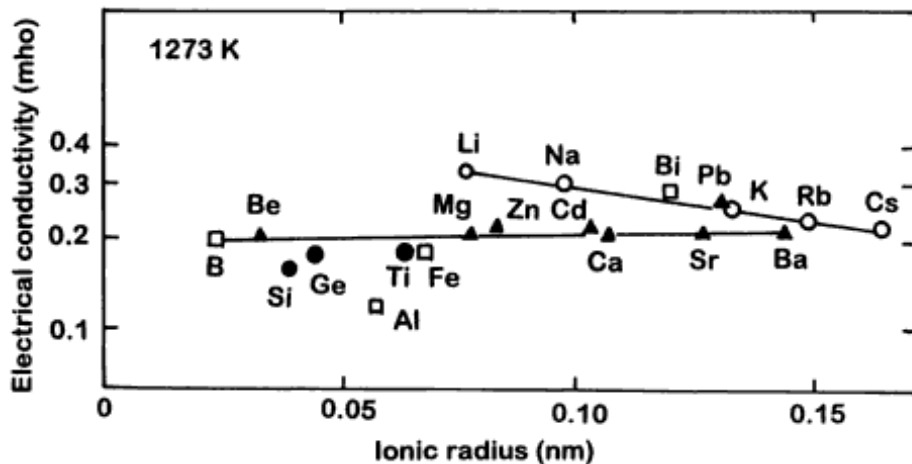


**Fig. 29** : Fonction de corrélation de paires du sel fondu LiF à 1200 K (55)

Les propriétés physico-chimiques des sels fondus sont particulièrement sensibles à la température et l'on a pour un grand nombre d'entre eux une conductivité électrique résultante de la mobilité des ions qui s'exprime d'après une loi d'Arrhenius mettant en évidence une énergie d'activation à l'image du mécanisme de transport déterminé par la viscosité (53) :

$$\sigma = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \text{ et } \eta = A \exp\left(\frac{E}{RT}\right) \text{ sont respectivement la conductivité et la viscosité.}$$

Dans le cas des oxydes, la conductivité électrique est majoritairement portée par les cations, plus petits que l'ion oxyde dont les capacités de transport dépendent en grande partie du réseau anionique l'entourant si bien qu'on observe, dans certains cas, une conductance renforcée par la présence de cations monovalents présentant une coordination plus faible que des cations polyvalents et ce, différemment selon leur taille (**Fig. 30**). Au contraire, la viscosité est, elle, régie par le déplacement des espèces anioniques.



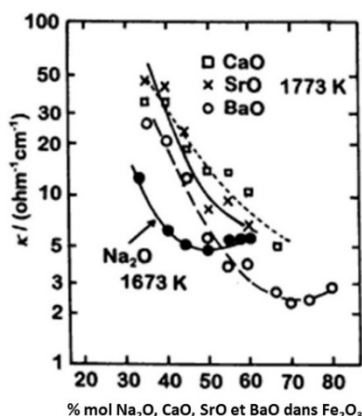
*Fig. 30 : Conductance électrique d'un mélange PbO-SiO<sub>2</sub> contenant différents cations (56)*

Les phénomènes de transport sont donc interdépendants les uns des autres à travers l'équation de la diffusion. En effet, des relations ont été mises en évidence entre  $\eta$  et  $D$  par Stokes et Einstein et entre  $\sigma$  et  $D$  par Nernst et Einstein dans le cadre des solutions électrolytiques qui s'appliquent également aux oxydes fondus. On obtient donc la loi de Walden où le produit de la conductivité électrique par la viscosité donne une constante qui caractérise la dépendance de la conductivité électrique vis-à-vis des propriétés de transport (56) :

$$\sigma\eta = n_i(z e)^2 / (3\pi d) \text{ où } n_i \text{ est le nombre d'ions } i \text{ par unité de volume, } z \text{ la valence de l'ion, } e \text{ la charge élémentaire et } d \text{ le diamètre de l'ion.}$$

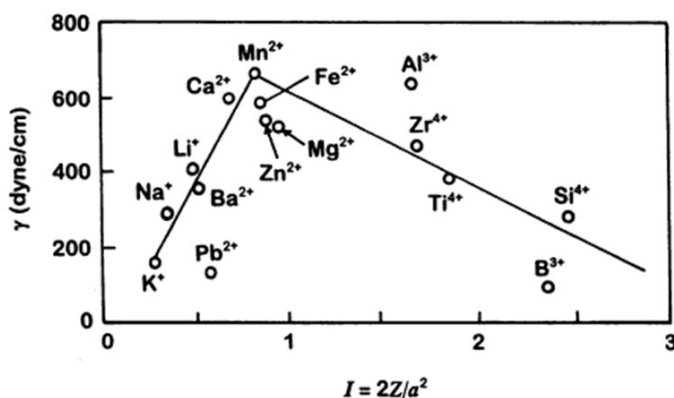


Globalement, la conductivité des oxydes fondus est comprise entre  $0.01$  et  $10 \text{ ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$  et augmente avec la température. On note tout de même que s'agissant de certains oxydes fondus, notamment ceux contenant des métaux de transition, on observe un comportement semi-conducteur où les porteurs de charges sont des paires électron-trou, lesquelles donnent lieu à des valeurs de conductivité de l'ordre de  $10$  à  $100 \text{ ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$ . Par ailleurs, l'ajout de certaines espèces de forte basicité telles  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{SrO}$  ou encore  $\text{BaO}$  peuvent conduire à une diminution de la conductivité par effet de complexation, ce que l'on observe pour  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  où le cation métallique est coordonné en une espèce anionique  $\text{FeO}_4^{5-}$  (**Fig. 31**).



*Fig. 31 : Evolution de la conductivité de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  avec l'ajout en  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{SrO}$  et  $\text{BaO}$  (56)*

Par ailleurs, notons que la tension de surface dépend également de la structure des réseaux fondus où le degré de complexation engendre une augmentation de la tension, révélatrice de la force à appliquer pour briser les liaisons entre espèces. Ainsi, Boni et Darge (56) mettent en évidence une corrélation entre le pouvoir polarisant  $I$  des cations et la tension de surface (**Fig. 32**). La tension de surface augmente avec le pouvoir polarisant de l'ion jusqu'à ce que la valence des cations impose un degré de complexation de plus en plus important qui fragilise les liaisons en surface.

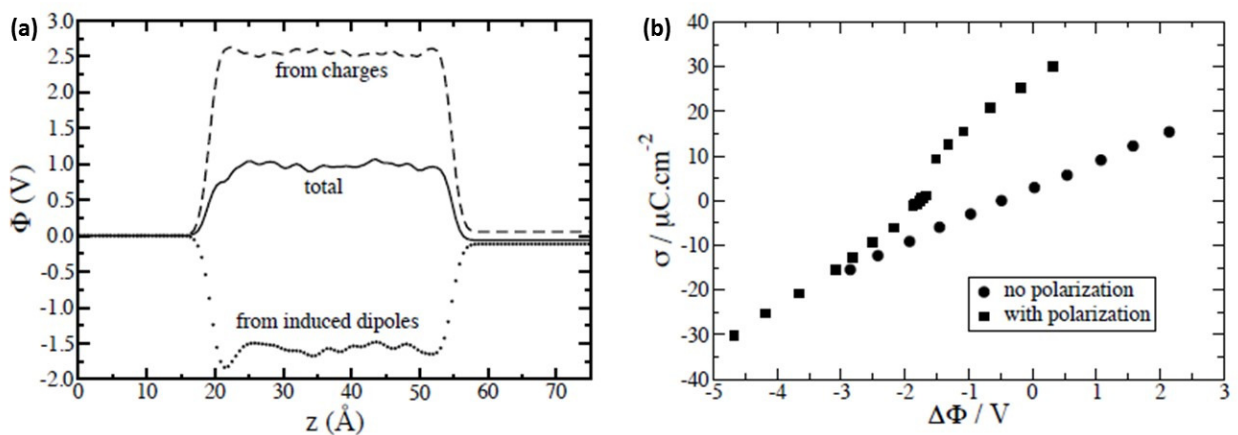


*Fig. 32 : Evolution de la tension de surface en fonction du pouvoir polarisant des cations (56)*

La nature des ions et du réseau de coordination est donc déterminante vis-à-vis des propriétés électriques des oxydes fondus. On observe, par ailleurs, que la position des bandes de vibration ou de déformation observées par spectroscopie dépend fortement de la polarisabilité des particules (54). En effet, le système étant composé de charges, la déformation des nuages électroniques affecte les fonctions de corrélation de paires, notamment dans le cas des sels polyvalents et donc, des oxydes (57).

### 2.3.2. Polarisation aux interfaces

L'effet de la polarisation dans les sels fondus a été principalement étudié par modélisation. Des interactions charge-dipôle ou dipôle-dipôle sont introduites, ce qui complexifie grandement le problème (55). Une conséquence du phénomène de polarisation est une augmentation des coefficients de diffusion et donc de la conductivité ionique par abaissement de la barrière de relaxation. Parallèlement, une diminution de la viscosité est observée (57). Les effets les plus importants sont observés aux interfaces avec l'air ou encore avec une frontière métallique. Dans le cas étudié de  $\text{LiBeF}_3$ , la séparation de charge à l'interface Liquide-Air diminue ainsi que la tension de surface car le mécanisme de polarisation accroît la largeur de l'interface. On y observe alors un excès cationique nettement réduit (**Fig. 33a**). Concernant l'interface Liquide-Métal, le calcul de la densité surfacique de charges à l'interface en fonction de l'écart de potentiel appliqué au potentiel de charge nulle révèle une capacité  $C = \frac{\partial \sigma}{\partial \Delta \phi}$  où  $\Delta \phi = \Delta \phi_{PZC}$  dépend grandement du mécanisme de polarisation (**Fig. 33b**).



**Fig. 33** : Effet de la polarisation sur (a) le potentiel d'interface Liquide-Air et (b) la densité de charge à l'interface Liquide-Métal pour différents écarts au potentiel de charge nul (57)

Dû à la complexité du système d'un point de vue électrostatique, il n'est pas étonnant d'être confronté à un manque crucial d'information vis-à-vis de la permittivité diélectrique de ces milieux. En effet, l'ensemble des interactions donnent lieu à un problème très complexe vis-à-vis de la distribution de charges à laquelle la permittivité est intimement liée (58), (59). Néanmoins, il ne fait aucun doute que les milieux solide et liquide sont, à la température de cristallisation, des milieux conducteurs. Ceci implique qu'une redistribution de charge aux interfaces sous l'effet du champ électrique externe soit le mécanisme préférentiel à travers lequel le système retrouve un équilibre électrostatique. La polarisation en volume est, elle, un mécanisme secondaire lorsque le champ extérieur est suffisamment important pour que la redistribution de charges ne permette plus un écran total. Ainsi, on comprend bien qu'à travers l'application d'un champ électrique externe on s'attend à une redistribution de charges menant à des potentiels d'interface Liquide-Air et Liquide-Solide bien différents. Ces derniers sont d'une importance majeure car les propriétés thermodynamiques de ces interfaces y sont particulièrement sensibles.

## 2.4. Problématique des interfaces solide-liquide sous champ électrique

---

Dans le cas d'une interface entre deux milieux diélectriques, la solution du champ électrique local est assez simple, on obtient une densité de charges à l'interface des milieux 1 et 2 qui s'exprime ainsi :  $\sigma = 2\varepsilon_0 \left( \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2} \right) E_{0n}$  où  $E_{0n}$  est le champ externe. On peut alors connaître le champ normal dans chacun des deux milieux diélectriques :  $E_{1n} = \left( \frac{2\varepsilon_2}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2} \right) E_{0n}$  et  $E_{2n} = \left( \frac{2\varepsilon_1}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2} \right) E_{0n}$ .

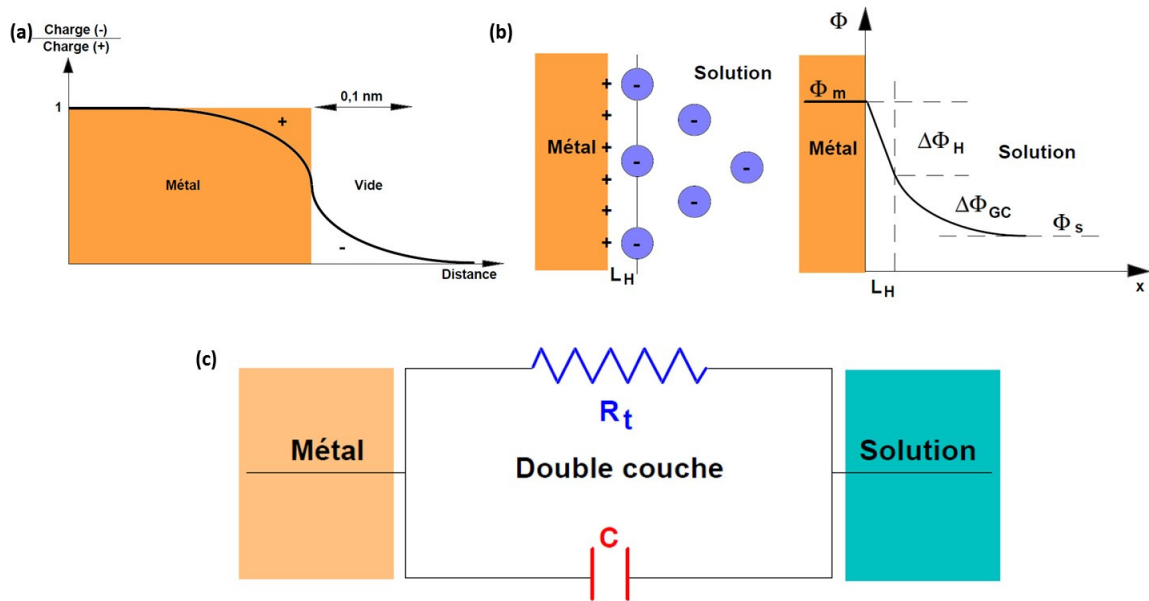
De fait, l'interface est électriquement chargée et la distribution est parfaitement connue. Néanmoins, à l'interface avec un milieu chargé, le problème est tout autre et peut devenir très complexe. L'équation de Poisson-Boltzmann permet d'exprimer la répartition des charges libres (ions) afin de répondre au problème électrostatique où  $\Delta\phi(r) + \frac{\rho_e(r)}{\varepsilon_0\varepsilon_s} = 0$  est la condition de création de charges avec  $r$  la distance à l'interface et  $\rho_e$  la densité de charges. A l'équilibre thermique, on obtient la concentration en ions  $\pm$  par la statistique de Boltzmann :  $c_{\pm}(r) = c_{\pm}^0 \exp\left(\frac{-z_{\pm}e\phi(r)}{kT}\right)$  et la densité de charges s'exprime par:

$\rho_e(r) = z_+ e c_+^0 \exp\left(\frac{-z_+ e \phi(r)}{kT}\right) + z_- e c_-^0 \exp\left(\frac{-z_- e \phi(r)}{kT}\right)$ . Le problème devient dès lors plus général concernant la manière dont les charges peuvent se répartir de l'interface vers le volume de la solution. La répartition dépend d'une structuration propre au milieu électrolytique. La théorie des phénomènes électrochimiques nous renseigne sur la structure attendue de l'interface solide-liquide.

#### *2.4.1. Importance de la nature du milieu liquide*

Initialement dévolue à décrire les interfaces entre électrode métallique et solution électrolytique, la théorie de la double couche électrique s'est étendue aux interfaces avec des liquides ioniques et des sels fondus. La formation d'une double couche électrique est un phénomène spontané aux surfaces conductrices, particulièrement aux métaux. On observe à la surface de ces derniers une différence de potentiel spontanée, due à une certaine extension du nuage électronique portant le potentiel négatif de la structure cristalline des noyaux atomiques portant le potentiel positif (**Fig. 34a**). Lors d'un contact entre la paroi métallique et une solution conductrice ionique, une mise en ordre du même type est observée. Les cations, plus petits et au pouvoir polarisant plus important sont généralement solvatés, au contraire des anions, lesquels sont libres de s'adsorber à l'interface. On a alors une différence de potentiel spontanée entre la paroi solide et le cœur de la solution électrolytique permettant de respecter la condition d'électroneutralité  $q_m = -q_s$  où  $q_m$  et  $q_s$  sont respectivement les charges en surface de la paroi solide et au sein de la solution électrolytique. Plusieurs modèles de doubles couches ont été successivement développés par Helmholtz, Gouy et Chapman et Stern. Le premier fait état d'une interface rigide avec une variation brutale du potentiel électrique sur une première couche de solution (~10nm). Le second modélise une double couche diffuse où, à cause de l'agitation thermique et d'une solution faiblement concentrée en espèces chargées, la réorganisation des charges au voisinage de l'interface métallique se fait sur une distance plus grande (~30nm). On note ici que ce modèle permet d'introduire la notion d'une couche de diffusion où le potentiel électrique varie en fonction de la distance  $x$  à l'interface tel que :  $\phi(x) = \phi_m \exp\left(-\frac{x}{L_{GC}}\right)$  où  $L_{GC}$  est la longueur de la double couche électrique dans le modèle de Gouy-Chapman. Enfin, le modèle de Stern n'est ni plus ni moins qu'une combinaison des deux premiers rendant compte d'une première couche compacte très proche de l'interface et d'une seconde qui s'établit à travers les conditions de diffusion (**Fig. 34b**). Pour l'ensemble des systèmes, il existe un

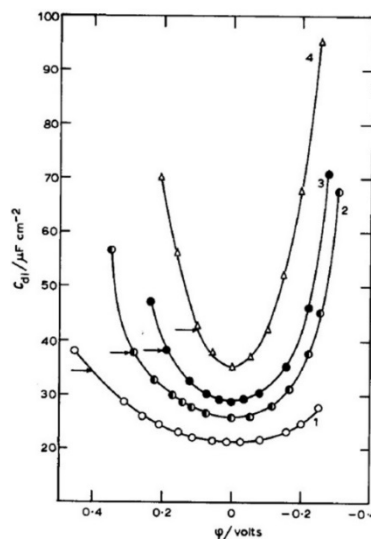
potentiel électrique appelé potentiel de charge nulle  $E_{PCN}$  où  $q_m = -q_s = 0$  et l'on exprime généralement la capacité de la double couche en fonction de l'écart au  $E_{PCN}$ . La double couche électrique possède également une résistance aux transferts de charge susceptibles d'avoir lieu et l'on peut alors schématiser l'analogie électrique du phénomène physique (**Fig. 34c**) qui permet, par mesure d'impédance, de déterminer les valeurs de résistivité (ou conductivité) et de capacité  $C = \frac{dq}{d\Delta\phi}$ .



**Fig. 34** : Représentations (a) de la distribution de charges à la surface libre d'un métal, (b) de la double couche électrique dans le modèle de Stern et (c) l'analogie électrique de la double couche (60)

Dans le modèle de Stern, on peut assimiler la double couche à un ensemble de deux capacités en série, ce qui donne  $\frac{1}{C} = \frac{1}{C_H} + \frac{1}{C_{GC}}$  où  $C_H = \frac{\epsilon_s \epsilon_0}{L_H}$  avec  $\epsilon_s$  étant la permittivité relative de la solution électrolytique et  $L_H$  la longueur de la couche d'Helmoltz et  $C_{GC} = \frac{\epsilon_s \epsilon_0}{L_{GC}} \times \cosh\left(\frac{zF\Delta\phi}{2RT}\right)$  où  $L_{GC} = \left(\frac{\epsilon_s \epsilon_0 RT}{2F^2 z^2 c}\right)^{1/2}$  ;  $z$  est la charge des ions en solution et  $F$  la constante de Faraday. Remarquons ici qu'une variation du potentiel électrique à la borne métallique agit sur l'organisation de la double couche et provoque une variation de la capacité à travers l'apparition d'un excès de charges et donc une variation de la longueur de la double couche. S'ensuit alors une variation de paramètres physico-chimiques et, en électrochimie, un courant électrique. Ce dernier peut être capacitif, c'est-à-dire une charge ou décharge de la double couche sans modification de la composition chimique ou faradique, c'est-à-dire par réaction d'oxydation ou de réduction à la surface du métal, selon le potentiel qu'elle porte. Un courant faradique entraîne, par conséquent, une modification de la composition chimique. Une méthode

expérimentale généralement employée dans le but de mesurer la variation de la capacité consiste à enregistrer des courbes électrocapillaires qui témoignent de la tension superficielle  $\gamma = f(E)$  où  $E$  est le champ électrique car,  $q_m = -\frac{\partial\gamma}{\partial E}$  et  $C = \frac{\partial q_m}{\partial E}$ . La courbe présente un maximum de tension de surface correspondant à un minimum de capacité lorsque le potentiel appliqué approche  $E_{PCN}$  et témoigne d'une double couche où l'absence d'un excès de charge minimise les répulsions. Dans le cas des sels fondus, on remarque également cette concordance bien que des conditions structurales soient mises en jeu afin d'expliquer la variation de la capacité. En effet, il est supposé dans le cas des sels fondus une structure quasi-cristalline à l'interface liquide-solide. Cette structure entraîne une forte corrélation entre cations et anions sur un ensemble multicouches (61). Ainsi, à potentiel croissant, la multicouche se fait de plus en plus compacte et la capacité augmente en accord avec la théorie de Gouy-Chapman (**Fig. 35**). Néanmoins, proche du  $E_{PCN}$ , on constate une augmentation forte de la capacité avec la température (**Fig. 35**), ce qui est en désaccord avec la théorie de Gouy-Chapman (62) et amène à penser que le mécanisme responsable serait une perte de la structure cristalline qui permet d'obtenir des excès de charges importants à travers une augmentation de la mobilité des cations et lacunes cationiques (63), (61). En effet, une augmentation classique de l'ordre de 20% du volume molaire des sels à la fusion est à même de donner suffisamment de place à des excès de charges, ce qui donne lieu à une capacité supplémentaire dans le modèle électrique de la double couche (64) et l'on montre que le volume molaire d'un trou exprimé en fonction de la tension de surface :  $v = 0.6791 \left(\frac{kT}{\sigma}\right)^{3/2}$  peut être jusqu'à dix fois supérieur à celui d'un cation alcalin (65).



**Fig. 35** : Evolution de la capacité de la double couche d'un sel équimolaire LiCl-KCl à (1) 450°C, (2) 600°C, (3) 700°C, (4) 800°C en fonction de l'écart au potentiel de charge nulle (61)

Enfin, les résultats obtenus pour différents sels d'anions halogènes et de cations alcalins suggèrent un effet notable de la taille des ions sur la structure quasi-cristalline du sel fondu et donc sur sa compressibilité (61) (63). Ainsi, en fonction du sel considéré, on suggère que les rapports de stœchiométrie et de taille cations/anions sont susceptibles d'être déterminants vis-à-vis de la structure de la double couche formée à l'interface solide mais également sur la variation de sa capacité en fonction de la température ou encore du potentiel électrique appliqué. L'ensemble de ces observations a donc conduit à envisager la double couche électrique des sels fondus de manière différente de celle des électrolytes. Alors que la double couche diffuse peut s'étendre de 1 à 100 nm dans le cas d'électrolytes plus ou moins dilués, on s'attend à une couche compacte de l'ordre de 0.3 à 0.5 nm dans le cas des sels fondus où des plans chargés positivement et négativement se succèdent (66). On observe alors des capacités minimales (pour  $E_{PCN}$ ) assez élevées et une augmentation forte avec une faible variation du potentiel électrique (100 à 130  $\mu\text{F cm}^{-2}$  pour un écart de 0.15 V au  $E_{PCN}$  pour NaX (ou X=Cl, Br, I) fondu contre 30  $\mu\text{F cm}^{-2}$  pour NaX en solution aqueuse). L'étude du sel  $\text{H}_3\text{O}^+ \text{CF}_3\text{SO}_3^-$ , pur ou plus ou moins dilué en solution aqueuse, tend à schématiser la différence de double couche entre le sel fondu et son homologue en solution (Fig. 36a-c). On remarque alors une capacité nommée d'interphase dans le cas des sels fondus intermédiaire entre le cas très concentré (1 à 2 mole d'équivalent  $\text{H}_2\text{O}$ ) et le cas dilué (concentration  $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$  0.1 M) (Fig. 36d).

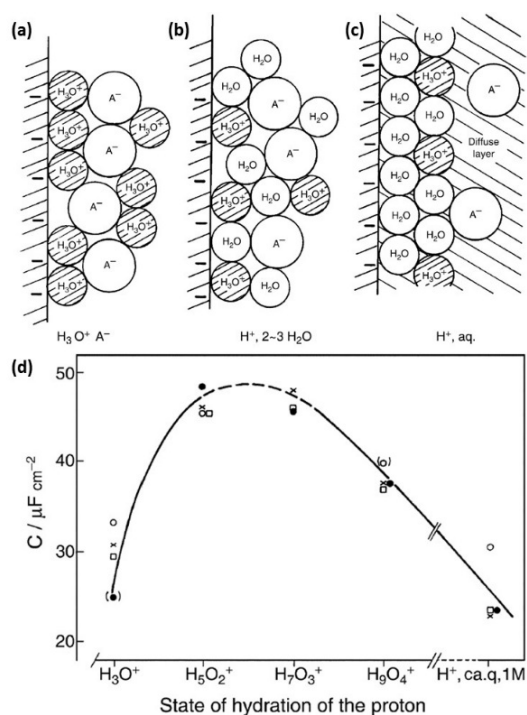
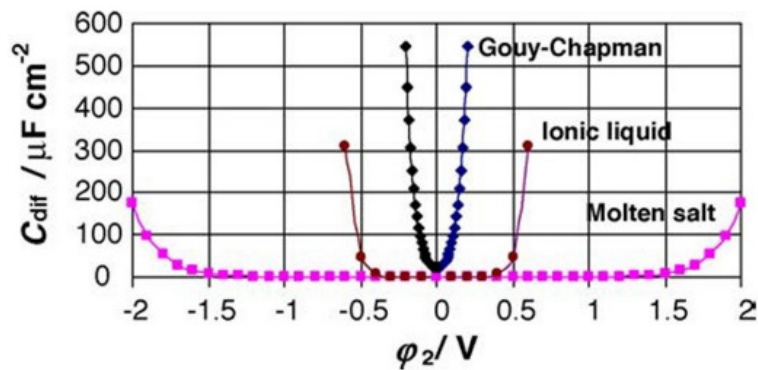


Fig. 36 : Schémas illustratifs des structures de double couche dans les cas (a) du sel fondu, (b) du sel légèrement hydraté et (c) du sel dilué et (d) capacités de la double couche en fonction de l'hydratation du sel (66)

Ainsi, on peut modéliser la double couche d'un sel fondu comme étant une première couche compacte où sous l'effet d'une différence de potentiel, des trous seront responsables de la charge d'espace dont la concentration est donnée par la statistique de Boltzmann :  $N_{\pm} = N_{\pm}^0 \left[ 1 - \exp\left(\frac{-z_{\pm}e\phi}{kT}\right) \right]$  où  $N_{\pm}^0$  est le nombre de contre-ions initialement présents laissant place à un trou par diffusion hors de la surface de l'électrode. La densité de charges qui en résulte s'exprime donc  $\rho = z_{\pm}eN_{\pm}$  et l'équation de Poisson  $\frac{\partial^2\phi}{\partial r^2} = -\frac{\rho}{\epsilon_s\epsilon_0}$  permet de remonter au potentiel électrique à l'intérieur de cette couche compacte :

$$\frac{d\phi}{dr} = \pm \sqrt{\frac{2kTN_{\pm}^0}{\epsilon_s\epsilon_0} \left[ \exp\left(\frac{-z_{\pm}e\phi}{kT}\right) - 1 \right] + \frac{2z_{\pm}eN_{\pm}^0}{\epsilon_s\epsilon_0} \phi}$$

Dans le modèle en question (65), une couche diffuse est introduite sous l'effet du potentiel interne à la couche compacte générée par le mécanisme de création des trous. La capacité propre à cette couche diffuse ( $C_{\text{diff}}$ ) provient d'un mécanisme de polarisation de la structure ion-contre ion. Or, la constante diélectrique associée étant très faible ( $\sim 2$  pour AX où A est un cation alcalin et X un anion halogénure : polarisation électronique) au regard de celles des électrolytes ( $\sim 80$  pour l'eau : polarisation d'orientation) ou encore des liquides ioniques ( $\sim 25$  nitrate d'éthylammonium : polarisation d'orientation), sa capacité est également beaucoup plus faible (**Fig. 37**).

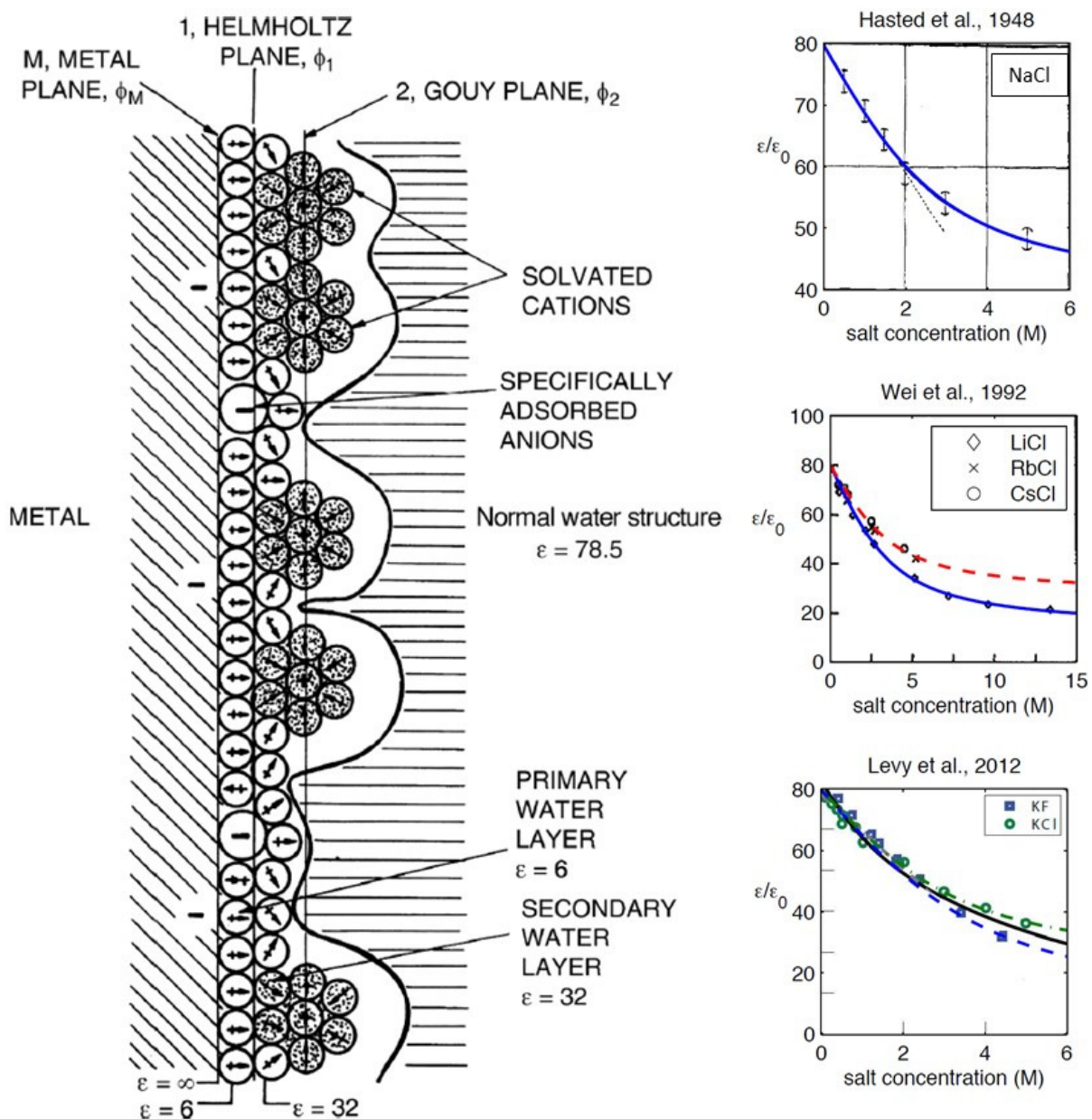


**Fig. 37** : Capacité de la couche diffuse des sels fondus sous l'effet du potentiel  $\phi_2$  créé par la couche compacte et comparaison avec ce qu'on obtient dans le cas de liquides ioniques et dans le cas d'électrolytes (65)

En effet, la capacité est principalement déterminée par la distance d'interaction entre les charges, mais cette dernière est caractérisée par la permittivité diélectrique. Or la permittivité diélectrique étant intimement liée aux espèces adsorbées au sein des différentes couches, on observe une nette diminution de la permittivité entre le volume du milieu liquide et l'interface solide-liquide (**Fig. 38**) (66). Cette diminution appelée « *dielectric decrement* » en anglais peut



s'appréhender en considérant le champ ressenti par les molécules polaires, à savoir l'eau dans la majorité des électrolytes. A mesure que la concentration en ions augmente, ces derniers s'accumulent à l'interface, les molécules d'eau présentes ressentent un champ électrique local dû aux ions plus intense que le champ électrique externe. Ces dernières s'orientent alors pour former une sphère d'hydratation autour des ions et l'on perçoit alors une permittivité diélectrique plus faible. A l'inverse, vers le cœur de la solution électrolytique, les ions y sont moins concentrés et les molécules d'eau ressentent principalement le champ externe et l'on retrouve une valeur de permittivité diélectrique très proche de celle du solvant pur. On établit donc une relation entre la constante diélectrique et la concentration en ions (67) :  $\epsilon = \epsilon_s - \alpha c$  où  $\epsilon_s$  est la permittivité diélectrique du solvant pur,  $c$  la concentration en ions et  $\alpha$  un facteur phénoménologique spécifique aux ions appelé excès de polarisation. Bien évidemment, des modèles plus précis ont été développés afin de prédire la variation de permittivité diélectrique mais ne seront pas détaillés ici par esprit de concision. Néanmoins, on remarque une bonne concordance entre les modèles et les mesures expérimentales (**Fig. 38**) et l'on comprend alors pourquoi la permittivité diélectrique d'une double couche électrique formée par un sel fondu est plus faible que dans le cas d'une solvation en milieu polaire. Enfin, on note une variation de la permittivité diélectrique jusqu'à une valeur à saturation car la polarisation d'orientation encouragée par des paires d'ions qui se font d'autant plus présentes lorsque la concentration en sel augmente drastiquement (67). Ainsi, il est prévu que pour des ions à valence multiple, pour lesquels les paires d'ions ont tendance à se former plus facilement, une permittivité diélectrique supérieure à celle des électrolytes monovalents.



**Fig. 38 :** Représentation schématique de Watts-Tobien et Bockris de la diminution de la polarisation d'orientation entre le volume aqueux et l'interface sous l'effet de l'adsorption d'ions dans la double couche électrique (66) et variations de la permittivité diélectrique expérimentale (points) et calculées (courbes) de différentes solutions électrolytiques en fonction de la concentration en sel (67).

Les liquides ioniques et sels fondus diffèrent quant à la localisation de la charge électrique. Considérée comme localisée dans une sphère rigide dans le cas des sels fondus, cette dernière est diffuse dans le cas des liquides ioniques qui présentent alors un ensemble d'interactions supplémentaires. Selon le liquide ionique, on observe des forces de dispersion, des interactions entre dipôles, des liaisons hydrogène ou encore des forces de «  $\pi$ -stacking » (68). L'ensemble de ces interactions contribue à une polarisabilité plus importante de ces milieux et donc une permittivité diélectrique supérieure à celle des sels fondus. Hansen et McDonald ont établi en 1986 une loi afin d'estimer la constante diélectrique des sels fondus monovalents (69). La restriction quant à la valence des sels pour lesquels la loi s'applique est d'une importance fondamentale car elle met en exergue une constante diélectrique dépendante du facteur de structure charge-charge  $S_{zz}(q)$  des sels en question :

$\frac{1}{\varepsilon(q)} = 1 - \left[ \frac{4\pi e^2 \beta n S_{zz}(q)}{q^2} \right]$  où  $\beta = 1/k_B T$ ,  $n$  est la densité d'ions et  $S_{zz}(q) = \frac{1}{2} [S_{++}(q) + S_{--}(q) - 2S_{+-}(q)]$ , où  $q$  est le vecteur d'onde des charges dans le champ de forces d'interactions coulombiennes obtenu par la transformée de Fourier de l'espace des distances entre les ions.

Néanmoins, les tentatives pour relier le modèle aux analyses structurales de diffraction des rayons X ou de neutrons ayant mené bien souvent à une impasse où l'on obtient des valeurs parfois négatives de  $\varepsilon(q)$  qui ne sont que difficilement expliquées (70), (71). Matsunaga et al. (69) ont revisité le modèle initial et ont relié le facteur de structure à la fonction de corrélation de paires du milieu fondu (72):

$$S_{zz}(q) = 1 + \frac{n}{2} \int \left( \frac{\sin(qr)}{qr} \right) [(g_{++}(r) - 1) + (g_{--}(r) - 1) - (2g_{+-}(r) - 1)] 4\pi r^2 dr$$

où  $g_{zz}(r)$  sont les fonctions de corrélation de paires.

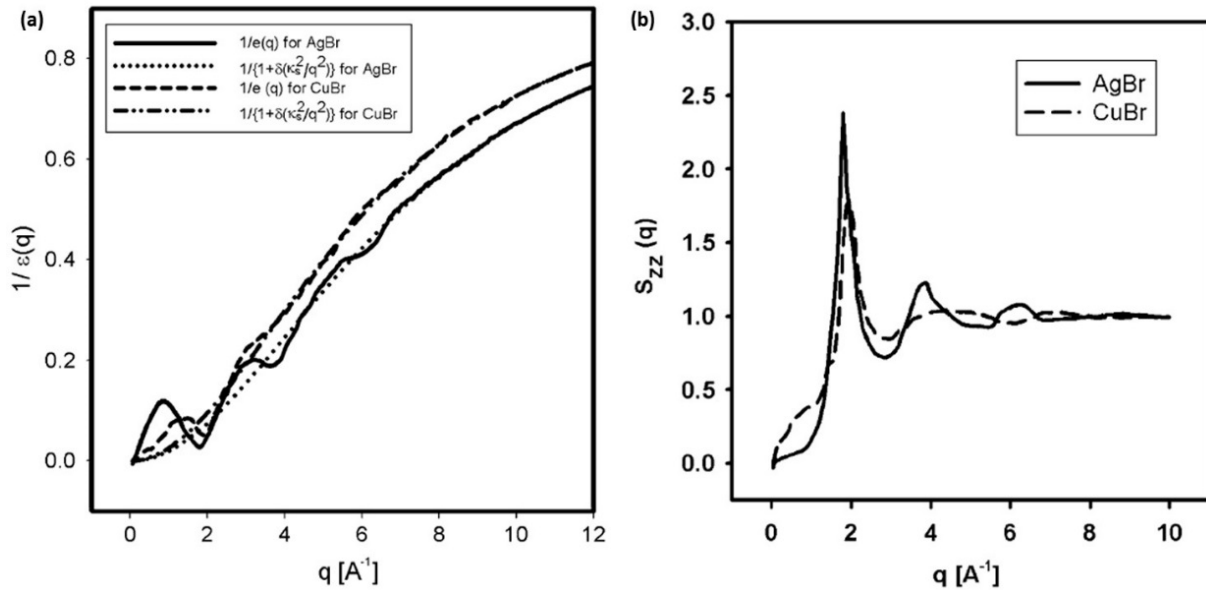
Par développement du modèle tenant compte de la polarisabilité des ions à travers les lois de l'électrostatique, ils obtiennent l'expression de la constante diélectrique telle que :

$$\frac{1}{\varepsilon(q)} = \frac{1}{1 + \delta (K_s^2 / q^2) S_{zz}(q)}$$

où  $0 < \delta \leq 1$  témoigne d'une anisotropie possible du sel ( $\delta = 1$  pour un sels parfaitement ionisé, c'est-à-dire symétrique) et  $K_s^2 = 4\pi e^2 \beta n$ .

Ainsi,  $0 \leq \frac{1}{\varepsilon(q)} \leq 1$  pour toute valeur positive de  $S_{zz}(q)$  (**Fig. 39a**). Par ailleurs, le modèle permet de reproduire les oscillations de permittivité diélectrique relatives aux oscillations des fonctions de corrélation de paires (**Fig. 39a et b**) (73). On observe alors une constante

diélectrique d'autant plus faible que l'on parcourt des régions très denses en excès de charges, soit à l'approche de l'interface.

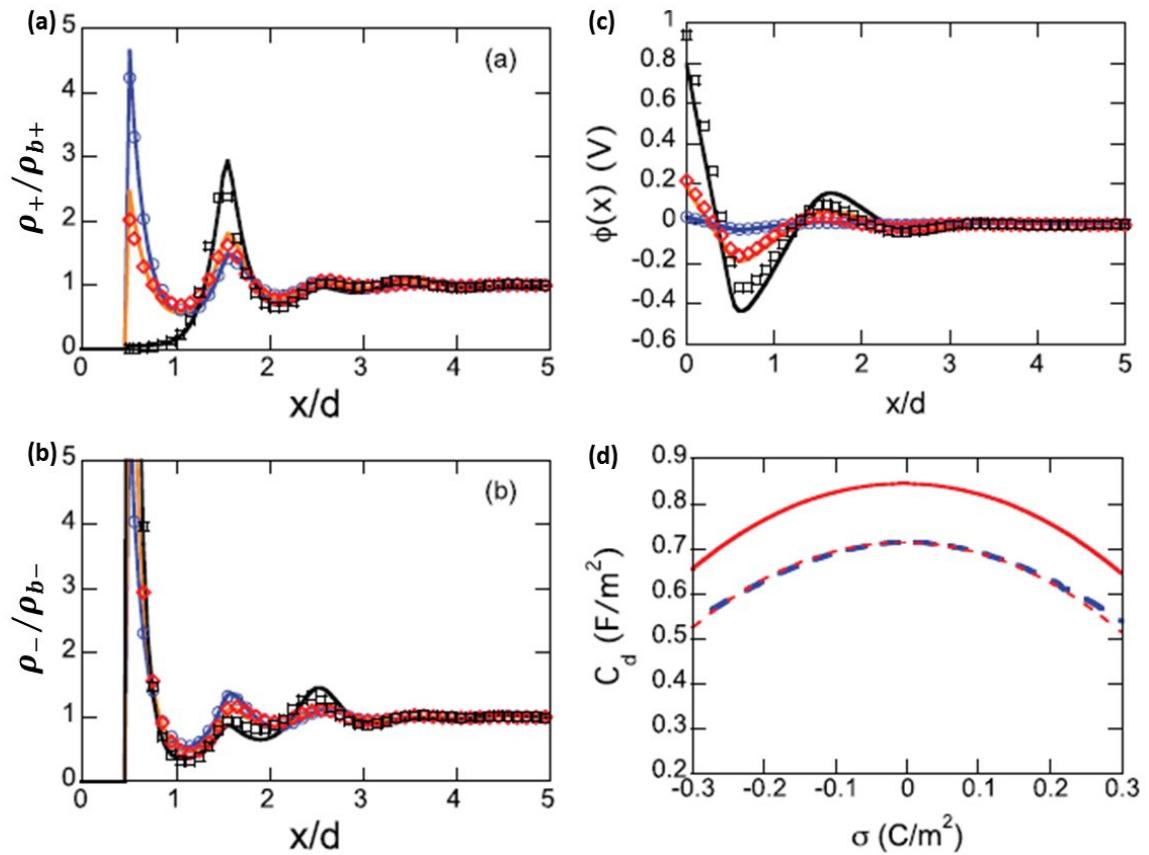


**Fig. 39 :** (a) Evolution de l'inverse de la constante diélectrique des sels fondus AgBr et CuBr en tenant compte ou non du facteur de structure et (b) facteur de structure des sels fondus AgBr et CuBr

Enoncé intuitivement, on comprend ici comment la structure du sel fondu détermine la valeur de la constante diélectrique attendue à l'intérieur comme à l'interface du sel fondu avec la phase solide. Le modèle crée un lien entre la structure et la polarisabilité et les auteurs mettent en évidence que d'un sel à l'autre, on peut s'attendre à un comportement bien différent de la constante diélectrique. En effet, si l'on s'écarte du modèle monovalent, le milieu est fortement susceptible de présenter, au-delà de paires, des structures où la coordinance cations-anions peut impliquer des dipôles permanents ayant une forte contribution à la polarisation. Ainsi, dans le cadre d'une réponse linéaire de la constante diélectrique à la polarisation, on exprime  $1 - (1/\varepsilon(q)) = 4p\alpha(q)$  où  $p$  est la polarisation et  $\alpha(q)$  un facteur de structure partiel relatif à des écarts de concentration vis-à-vis de la configuration idéal d'un système cation-anion monovalents de mêmes concentration (69). Enfin, on note que la corrélation entre les mesures structurales expérimentales et la détermination théorique de la constante diélectrique doit tenir compte d'une déviation à la loi de Nernst-Einstein due à la polarisabilité des ions, notamment pour des ions de taille importante, sous l'effet d'un champ électrique.

On remarque désormais que dans le cas des sels fondus, le mécanisme menant à une distribution de charge entre les surfaces solide et liquide sous l'effet d'une différence de potentiel n'est pas dû à une polarisation de chaînes cations-anions mais bien à une structuration par empilement de couches cationiques et anioniques. Dès lors, les sels fondus se caractérisent par une faible

permittivité diélectrique (de 2 à l'interface à 10 au sein du volume liquide (50)). Une déviation vis-à-vis du potentiel de charge nulle provoque la formation d'une charge d'espace par mécanisme de création de lacunes lui-même exacerbé par une élévation de la température permettant de déstructurer le réseau d'interphases quasi-cristallin. Vis-à-vis de la complexité du système, il est suggéré qu'un grand nombre de capacités de différentes natures soient en série à travers des mécanismes de transfert de charge, d'adsorption d'ions, de réactions chimiques ou encore de cristallisation, et que la détermination de la capacité propre à la double couche par des mesures expérimentales à fréquence donnée soient ainsi faussées (65). En effet, des études de modélisation montrent qu'il existe une température critique  $T_c^* = 0.282$  où  $T^* = 4\pi\epsilon_s\epsilon_0dkT/z_+z_-e^2$  au-delà de laquelle la capacité décroît avec l'augmentation de température tandis qu'elle croît en-dessous de la température critique où des chaînes cations-anions sont favorisées (74) et montrent encore la dépendance du phénomène électrique vis-à-vis de la structure multicouches de l'interphase. Les résultats de simulation montrent qu'en plus de l'importance du rapport entre rayons d'anions et cations ou encore la valence de ces derniers, les cations sont les principaux acteurs de la modification du potentiel d'interface (**Fig. 40a-c**) et que la capacité propre à la double couche électrique n'est pas nécessairement parabolique avec un minimum au  $E_{PCN}$  mais peut, au contraire, présenter un maximum au potentiel de charge nulle (**Fig. 40d**) (50). En effet, alors qu'à potentiel électrique croissant (traduit par une densité de charges croissante) la répartition anionique ne semble pas être affectée outre mesure, la répartition des cations est, elle, beaucoup plus sensible. Ces derniers quittent la couche compacte pour s'accumuler dans une couche plus éloignée. On remarque alors un potentiel électrique à l'électrode variant par effet de lacunes cationiques. Lorsque ces lacunes deviennent plus importantes, l'excès de charges anioniques au contact à l'interface produit un excès de charges positives sur la surface métallique et donc un potentiel croissant. Lorsque l'on balaye le potentiel électrique vers le cœur de la double couche électrique, le potentiel décroît rapidement à cause de la quantité d'anions présents puis ré-augmente à cause de la présence des cations, à mesure que l'on balaye la double couche.



**Fig. 40** : Densité relative au « bulk » des (a) cations et (b) anions à une distance relative à celle des plus proches voisins et (c) potentiel électrique généré par la distribution de charge pour des densités surfaciques de charge  $\sigma$  (C m<sup>-2</sup>) = 0.025 (bleue), 0.15 (orange) et 0.5 (noir) et (d) capacité de la double couche par calcul DFT (courbe rouge pleine) et méthode Monte Carlo (courbe pointillée) (50)

Enfin, la nature de la surface solide est également un facteur important de la capacité de la double couche. D'une part, le  $E_{PCN}$  est déterminé par les propriétés électriques de ce dernier car c'est une mesure du potentiel chimique des électrons périphériques du vide vers le métal :  $E_{PCN} = -\mu_e$ . Ainsi, quantifiée par une énergie de surface des électrons variant d'un plan cristallographique à l'autre, on observe un  $E_{PCN}$  différent d'une orientation cristalline à l'autre de la surface métallique (66) (**Fig. 41**) ou encore une capacité différente d'une interface poly ou monocristalline (68)

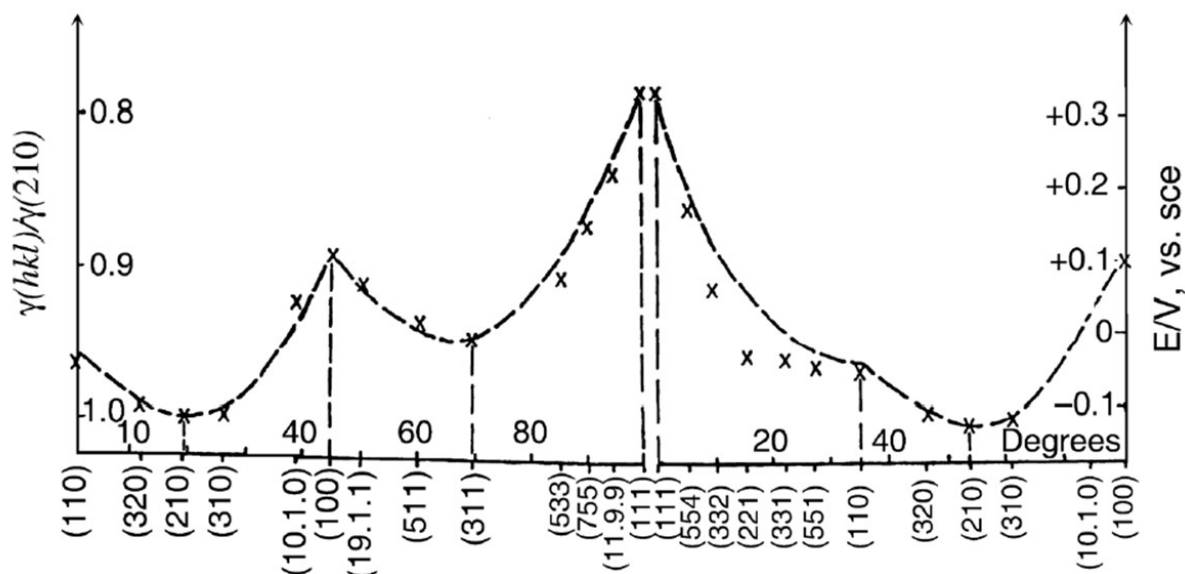


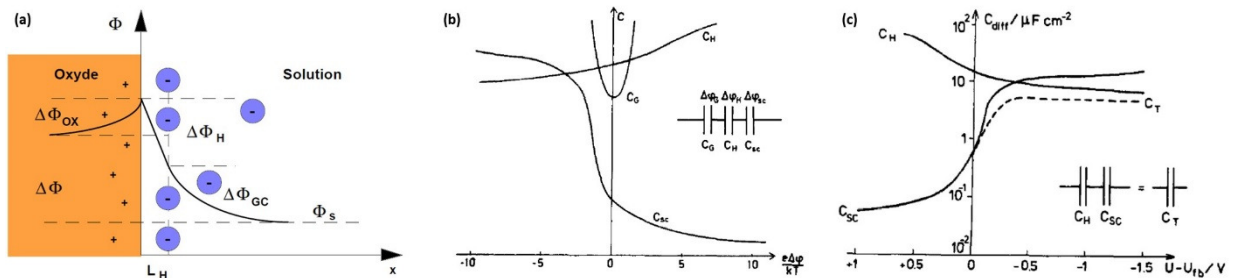
Fig. 41 : Energies de surface normalisées au plan (210) et potentiels de charge nulle des différents plans cristallographiques d'une interface Ag avec une solution électrolytique NaF  $10^{-2}$  M (66)

D'autre part, la capacité de la double couche électrique peut être finalement déterminée par la nature électrique de la surface solide, notamment dans le cas des oxydes où le gaz d'électrons libres ne convient plus à la description des répartitions des charges à la surface libre de contact avec le milieu fondu.

#### 2.4.2. Importance de la nature du milieu solide

La conductivité électrique des oxydes peut varier énormément d'un matériau à l'autre et à travers une augmentation en température. Certains oxydes de structure pérovskite peuvent d'ailleurs présenter une transition vers un comportement métallique, à haute température (75), (76). Néanmoins, la présence d'une énergie d'activation, certes faible, à haute température suggère qu'un mécanisme de conduction par activation de porteurs de charge typique d'un matériau semi-conducteur demeure à haute température comme observé dans le cas connu de  $\text{TiO}_2$  (77). Or, la capacité totale de la double couche doit inclure, dans le cas des semi-conducteurs dont la conduction électrique n'est pas trop importante, la capacité propre au semi-conducteur qui peut devenir prépondérante vis-à-vis des autres (78). En effet, le mécanisme de conduction par formation d'électrons-trous mobiles à travers la structure fait intervenir la formation d'une charge d'espace diffuse, dans le volume du semi-conducteur (sur une épaisseur de 10 à 1000 nm), au contact d'un électrolyte. Cette charge d'un signe ou d'un autre en fonction de la différence entre le niveau de Fermi du semi-conducteur et le potentiel électrique de

l'électrolyte conduit à une courbure des bandes de conduction et de valence et, par conséquent, à la formation d'une différence de potentiel interne au semi-conducteur (**Fig. 42a**) (79) :  $\phi_{OX}(x) = -\left(\frac{eN}{2\epsilon_0\epsilon_{SC}}\right)x^2$  où  $x$  est la distance de la surface vers le volume du semi-conducteur,  $e$  la charge électronique,  $N$  la densité de porteurs de charge et  $\epsilon_{SC}$  la constante diélectrique du semi-conducteur. De fait, le semi-conducteur porte une capacité qui lui est propre et qui s'exprime ainsi (79) (**Fig. 42b**) :  $\frac{1}{(C_{SC})^2} = \frac{2}{Ne\epsilon_0\epsilon_{SC}}\left[\Delta\phi_{OX} - \frac{kT}{e}\right]$  où  $C_{SC}$  est la capacité du semi-conducteur et  $\Delta\phi_{OX}$  la différence de potentiel interne au semi-conducteur (où, ici, on considère le cas particulier d'un oxyde). On rappelle que dans la théorie de la double couche, l'analogie électrique procède par des capacités mises en série en fonction des différentes couches successives portant chacune une constante diélectrique propre. Dans cette analogie, on somme l'inverse des capacités et c'est donc la plus faible de toutes qui détermine la capacité globale de la double couche électrique. Généralement, la capacité du semi-conducteur, notamment à potentiel positif, est bien plus faible que celles de la couche d'Helmoltz et de la couche diffuse de Gouy-Chapman et la capacité de la double couche est alors déterminée par celle du semi-conducteur (**Fig. 42c**). Ainsi, pour des surfaces solides dont la densité d'états électroniques est de plusieurs ordres de grandeur inférieure à celle d'un métal, on peut vraisemblablement supposer que la capacité de la double couche sera déterminée par les propriétés électriques du milieu solide.



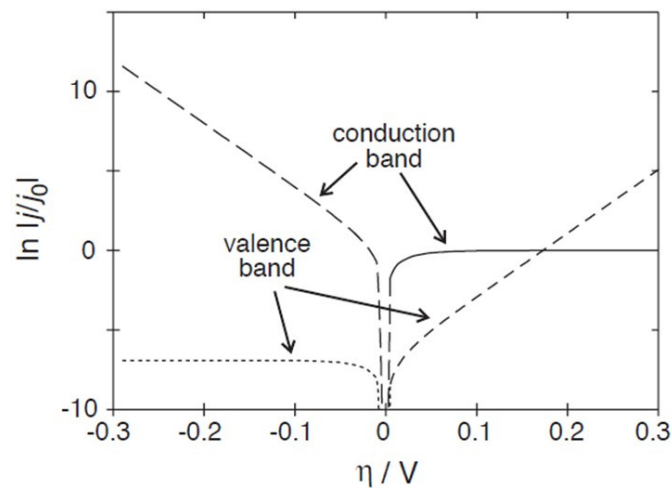
**Fig. 42 :** (a) Schéma de la double couche sur une surface oxyde (60), (b) différentes capacités en série et (c) capacité totale dominée par la capacité du semi-conducteur (78)

Dans le cas où la conductivité électrique du semi-conducteur est inférieure à celle du milieu électrolytique, alors la variation de potentiel sous l'effet d'une tension appliquée se fait principalement au sein du semi-conducteur, dans la couche de la charge d'espace. La tension extérieure n'affecte donc pas la barrière d'énergie du transfert d'électrons, ce qui diffère grandement de la situation d'une électrode métallique où une variation du potentiel électrique modifie l'énergie libre entre les phases et induit un transfert d'électrons. Ici, le courant électrique aura lieu soit par transferts d'électrons à travers la bande de conduction, soit par



transfert de trous à travers la bande de valence et la relation entre le courant et le potentiel électrique s'établi à travers une variation de la densité d'électrons de conduction ou de trous à la surface du semi-conducteur (78) :

$n_{e,h} = n_0 \exp\left(\frac{e\Delta\phi_{sc}}{kT}\right)$  où e désigne un électron de conduction et h un trou dans la bande de valence avec  $n_0$  la densité initiale. Une augmentation négative ou positive du potentiel électrique à la surface du semi-conducteur aura une incidence sur le courant à travers l'interface, soit vis-à-vis de la bande de conduction, soit vis-à-vis de la bande de valence (**Fig. 43**). Ainsi, un courant anodique sera exacerbé par une surtension positive uniquement à travers la bande de valence et un courant cathodique sera exacerbé par une surtension négative, à travers la bande de conduction.



**Fig. 43** : Courants normalisés vis-à-vis du courant à surtension nulle en fonction de la surtension et des bandes à travers lesquelles le transfert à lieu

Dans le cas des interfaces semi-conducteur-sel fondu, la structure d'interphase confère à l'interface des états électroniques fluctuants qui pourraient impacter les transferts de charge (80). Enfin, s'agissant des phénomènes attendus au cours de la croissance cristalline, il a été montré que la croissance en solution de matériaux tels que  $\text{LiIO}_3$  ou  $\text{BaB}_2\text{O}_4$  provoque, en fonction des conditions de pH, une polarisation spontanée du matériau due à la formation de la double couche (**Fig. 44**) (81). En effet, la charge d'espace détermine une différence de potentiel interne au cristal qui provoquera la polarisation en volume de ce dernier. A ce titre, il est suggéré qu'un champ électrique externe à la croissance pourrait permettre de contrôler au mieux la double couche électrique et ainsi contrôler le mécanisme de polarisation *in-situ* (81).

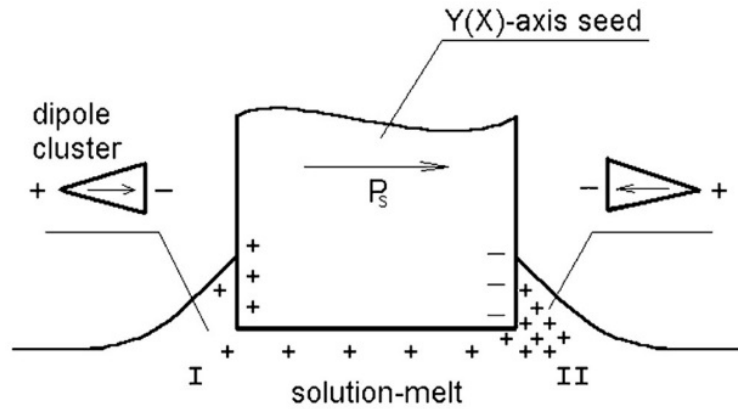


Fig. 44 : Polarisation in-situ à la croissance de  $BaB_2O_4$  (81)

La description des interfaces liquide-solide permet de comprendre qu'en présence d'un champ électrique externe, une modification de la structure de la double couche électrique par augmentation de la mobilité des espèces chargées (cations, anions, électrons et trous) aura pour conséquence la création d'excès de charge soit dans le milieu fondu, soit dans le milieu solide ou possiblement dans les deux milieux. Ces excès de charge mènent à la formation d'une tension électrique d'interface qui accumule une énergie électrostatique par différenciation de l'énergie électrochimique portée par les espèces liquides et solides au sein de la double couche. L'énergie mise en jeu peut être très importante car la différence de potentiel portant sur quelques couches atomiques, le champ électrique local  $y$  est très important (de l'ordre de  $10^7$  à  $10^9$   $V\ m^{-1}$ ). L'équilibre thermodynamique peut alors être substantiellement déplacé sous effet de champ. Nous verrons par la suite que l'énergie électrostatique en question est directement liée à la capacité de cette double couche. Par ailleurs, les tensions de surface liquide-air et liquide-solide sont affectées et l'on peut entrevoir des conséquences à la fois sur la microstructure de cristallisation, lors de l'étape de germination, mais également lors du processus de croissance et sur une modification des conditions hydrodynamiques de croissance à travers la modification de la convection Marangoni. En outre, par la variation du champ externe, le rétablissement de l'équilibre électrostatique peut entraîner la formation d'un courant électrique transitoire par transfert de charge, le temps du retour à l'équilibre électrostatique, notamment dû au fait que la surface solide oxyde ne peut s'apparenter à une électrode idéalement polarisable. Ainsi, le courant faradique échangé devrait soit se faire par échange d'électrons, soit par échange d'ions dans une mesure plus ou moins grande selon les matériaux utilisés tant ce flux de charge dépend de la structure du milieu fondu (64). Dans les deux cas, le courant électrique généré pourrait

notamment provoquer un flux de chaleur associé par effet thermoélectrique. Enfin, l'échange d'ions en question devrait naturellement dépendre de la mobilité de ces derniers et donc de leur conductance, c'est-à-dire de l'énergie d'activation qui leur est nécessaire à se déplacer au sein du réseau quasi-cristallin du milieu fondu. Enfin, le cristal pourrait également subir une polarisation en volume, sur une épaisseur de l'ordre de quelques couches atomiques, in-situ à la croissance car une variation du potentiel électrique est attendue dans ce milieu du fait d'une forte variation de la conductivité entre la surface et le cœur du matériau, notamment au sein d'un gradient de température négatif.





## 3. Croissance cristalline sous champs externes

---

Dans ce chapitre bibliographique, outre l'importance du champ gravitationnel, la croissance cristalline peut être menée sous l'effet d'autres champs de force, en particulier sous champs magnétiques ou électriques. Le champ magnétique a été jusqu'ici très largement préféré au champ électrique et, ce, avec succès. Nous verrons dans un premier temps quels enjeux liés à la solidification peuvent être influencés par des champs magnétiques ou électriques. Nous détaillerons par la suite les résultats mentionnés dans la littérature sous champ magnétique car les impacts de son utilisation semblent désormais être bien connus. Nous verrons, enfin, que l'utilisation d'un champ électrique pourrait être un nouvel outil de contrôle de la croissance cristalline.

### 3.1. Importance thermodynamique de la présence de champs extérieurs

---

#### 3.1.1. Thermodynamique et électrostatique

A la manière dont l'ensemble des corps possèdent une énergie potentielle lorsque ces derniers baignent dans un champ de pesanteur, les concepts de Maxwell et de Ginzburg et Landau révèlent que les milieux soumis à des champs magnétiques, électriques ou électromagnétiques voient leur énergie libre varier. Néanmoins, la portée thermodynamique d'une variation sous effet de champs extérieurs dépend des propriétés de la matière, c'est-à-dire de la nature et de l'intensité de la réponse offerte par ces derniers. Dans le cas du vide, la densité d'énergie produite par un champ électromagnétique s'écrit :  $w = \frac{1}{2} \varepsilon_0 E^2 + \frac{1}{2\mu_0} B^2$  où  $E$  et  $B$  sont respectivement le champ électrique et l'induction magnétique et  $\varepsilon_0$  et  $\mu_0$  sa permittivité électrique et sa perméabilité magnétique. Ainsi, il est aisé de calculer la densité d'énergie portée par une onde électromagnétique dans le vide. Analogiquement, dans les milieux continus, la densité d'énergie électromagnétique est :  $w = \frac{1}{2} (\vec{E} \cdot \vec{D} + \vec{B} \cdot \vec{H})$  où  $\vec{D} = \varepsilon \vec{E}$  est l'induction électrique avec  $\varepsilon$  la permittivité électrique du milieu supposé linéaire et où l'induction magnétique s'écrit  $\vec{B} = \mu \vec{H}$  avec  $\mu$  la perméabilité du milieu supposé linéaire et  $\vec{H}$  le champ magnétique. On peut donc voir que la présence d'un champ dans un milieu lui confère une densité d'énergie  $w$ , sous forme d'un travail d'induction qui peut s'échanger sous forme de

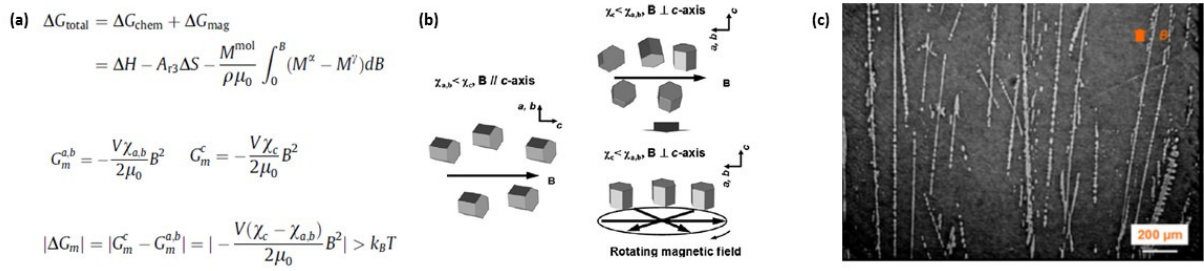
chaleur avec les milieux extérieurs. On exprime l'énergie chimique en présence de champs extérieurs (82) :

$\mu'_i = \mu_i + \sum_j \frac{\partial W_j}{\partial n_i}$  où  $W_j$  est le travail produit par un champ  $j$ . On peut alors écrire les potentiels chimiques sous différents champs vis-à-vis du travail qu'ils engendrent. Ainsi, un champ magnétique produit une aimantation donc  $\mu'_i = \mu_i + \frac{1}{2} \mu_0 (\mu_{r,i} - 1) H^2 \varphi_i V_i$  avec  $\varphi_i$  la fraction molaire et  $V_i$  le volume molaire de l'espèce  $i$ . Dans le cas d'un champ électrique, le travail engendré dépend de la nature du milieu. Lorsque ce dernier possède des particules chargées, le travail électrique associé est  $dW = \phi dq$  et  $\partial q / \partial n_i = N_A z_i e = F z_i$ , d'où  $\mu'_i = \mu_i + F z_i \phi$ . On retrouve bien l'expression connue du potentiel électrochimique et l'équation de Nernst. Par ailleurs, dans les solutions électrolytiques, les anions et cations possédant des mobilités différentes, un champ électrique interne est produit tel que  $E = -\nabla \phi$  menant à un travail de diffusion qui s'exprime par la force  $f_i = -\nabla \mu_i + F z_i E$ . S'agissant des substances ne possédant pas d'espèce chargée, le modèle associé est celui classiquement retrouvé où le potentiel chimique est modifié par un mécanisme de polarisation :  $\mu'_i = \mu_i + \frac{1}{2} \varepsilon_0 (\varepsilon_{r,i} - 1) E^2 \varphi_i V_i$  où  $P = \varepsilon_0 (\varepsilon_r - 1) E$  est la polarisation du milieu. Ainsi, pour les milieux soumis à un champ électrique, la présence de particules chargées au sein d'un milieu diélectrique peut très nettement complexifier le problème de variation d'énergie libre (72) et l'ensemble de ses implications, telle que la force motrice de transition de phase ainsi que la chaleur libérée ou encore la taille critique de formation d'un nucleus. A ce stade, il est important de prendre en compte la problématique de pénétration du champ électrique dans les milieux car, en fonction leur permittivité diélectrique (du liquide notamment), une distribution importante des valeurs de champ est attendue (c.f. chapitre 2.2.1.). L'énergie stockée n'est donc pas uniforme dans les milieux et les variations conséquentes d'énergie libre devraient également souffrir d'une distribution non négligeable dans les volumes des milieux solide et liquide.

### *3.1.2. Impact thermodynamique des champs externes sur les transitions de phase*

De nombreux travaux mettent en évidence l'influence traduite par une variation d'énergie libre des phases au cours d'un processus de transition de phase et les résultats montrent clairement l'importance de ces derniers sur la force motrice de cristallisation avec des impacts concernant la fréquence de germination, la taille des cristaux ainsi que leur orientation, leur qualité ou leur pureté. Des implications hydrodynamiques propres aux champs appliqués sont notables et montrent que les modes de migration de la matière sont influençables par des champs extérieurs et influents vis-à-vis des transitions de phase. Bien que les phénomènes soient conjugués, nous nous focaliserons, dans un premier temps, sur les considérations électro ou magnéto statiques qui permettent de modifier les conditions de cristallisation. S'agissant de la croissance de lysozymes (83), un champ magnétique extérieur permet une meilleure qualité de croissance par un effet d'orientation préférentielle où l'on peut mettre en évidence une stabilité énergétique des cristaux en fonction de leur susceptibilité magnétique:  $\Delta E = \frac{1}{2} |\Delta\chi| H^2$  où  $\Delta\chi$  est la différence de susceptibilité magnétique entre deux orientations de croissance ou encore, nous le verrons par la suite, entre deux phases potentiellement cristallisables dans le système considéré. On a donc une stabilisation préférentielle du système de plus grande susceptibilité magnétique. S'agissant des molécules biologiques, l'impact peut être extrêmement important avec une énergie magnétique supplantant de 7 ou 8 fois l'énergie thermique en fonction, néanmoins, de l'orientation du champ magnétique appliqué et un effet subsidiaire sur la sursaturation, responsable d'une modification de la vitesse de croissance (84), (85), (86), (87). Ces mêmes effets d'orientation se retrouvent également lors de la cristallisation d'alliages en présence d'un champ magnétique (**Fig. 45**).



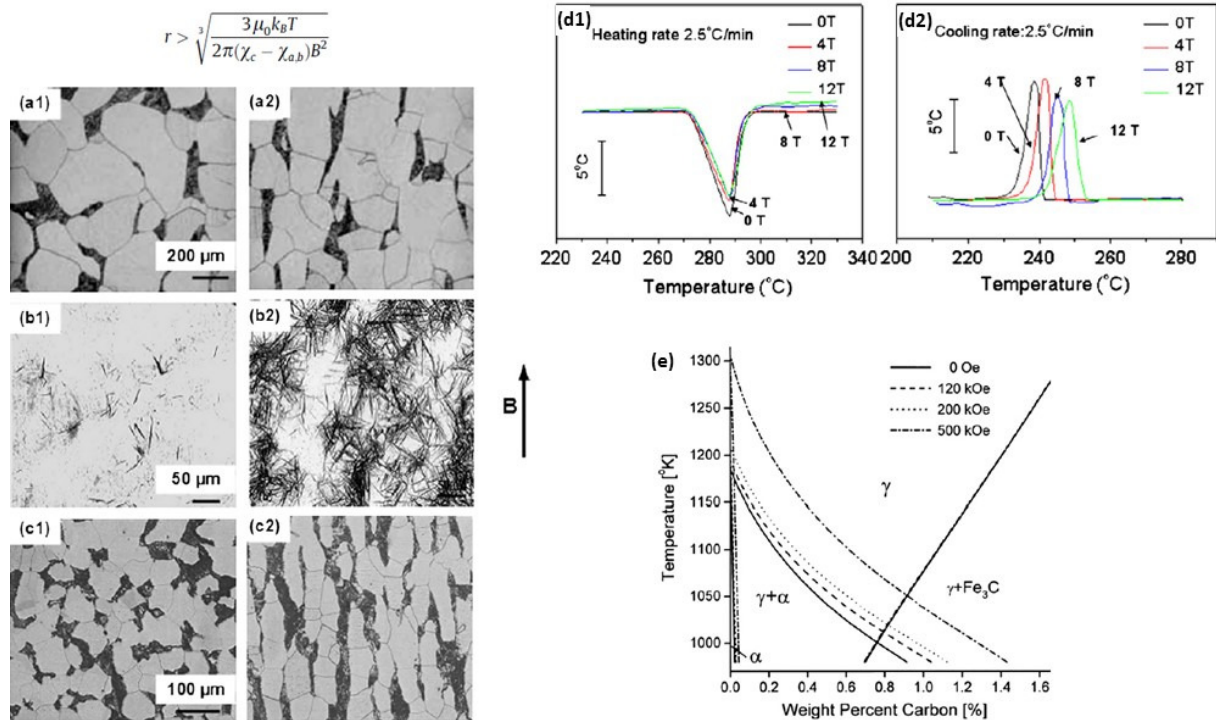


(d) Summary of metallic materials aligned by a strong magnetic field.

| Metallic materials                       | Crystal structures                                                | Magnetic flux density (T) | Aligned direction                  |
|------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------|---------------------------|------------------------------------|
| Al-Cu alloy                              | Al <sub>2</sub> Cu (paramagnetic) tetragonal                      | 1-12                      | c-Axis//B                          |
| Cd-Zn alloy                              | Zn (diamagnetic) hexagonal                                        | 1                         | c-Axis//B                          |
| Al-Ni alloy                              | Al <sub>3</sub> Ni (paramagnetic) orthorhombic                    | 10                        | c-Axis//B                          |
| Al-Mn alloy                              | Al <sub>6</sub> Mn (paramagnetic) orthorhombic                    | 10                        | c-Axis//B                          |
| Mn-Bi alloy                              | Mn <sub>1,08</sub> Bi (paramagnetic) hexagonal                    | 10                        | c-Axis//B > curie temperature      |
|                                          | MnBi (ferromagnetic) hexagonal                                    | 0.5                       | c-Axis//B < curie temperature      |
| Bi, Bi-Sn alloy                          | Bi (diamagnetic) hexagonal                                        | 5, 12                     | c-AxisB                            |
| Mn-Sb alloy                              | MnSb (paramagnetic) hexagonal                                     | 12                        | c-Axis//B > curie temperature      |
| Sm-Co alloy                              | Sm <sub>2</sub> Co <sub>17</sub> (paramagnetic) hexagonal         | 2.5                       | c-Axis//B > curie temperature      |
| Al-Fe alloy                              | Al <sub>3</sub> Fe (paramagnetic) monoclinic                      | 12                        | <543>//B                           |
| Nd-Fe-B alloy                            | Nd <sub>2</sub> Fe <sub>14</sub> B (paramagnetic) tetragonal [37] | 5                         | c-Axis//B > curie temperature      |
| Co-B alloy                               | Co primary phase (ferromagnetic) hexagonal                        | 1-16                      | <Curie temperature                 |
| Co-Sn alloy                              | Co primary phase (paramagnetic) hexagonal                         | 3                         | Co dendrite//B > curie temperature |
| <i>Alignment due to shape anisotropy</i> |                                                                   |                           |                                    |
| Al-Si-Fe alloy                           | Al-9 wt.%Si-15 wt.%Fe (needle shape)                              | 5                         | Long direction of the crystalB     |
| <i>Alignment during vapor-deposition</i> |                                                                   |                           |                                    |
| Bi film                                  | Vapor-deposition                                                  | 5                         | c-AxisB                            |
| Zn film                                  | Vapor-deposition                                                  | 6                         | c-Axis//B                          |

**Fig. 45:** Effets du champ magnétique rapportés par Koch (84) avec (a) variation de l'énergie de cristallisation sous champ magnétique et critère énergétique d'orientation en fonction des susceptibilités magnétiques et (b) l'importance de l'orientation du champ magnétique sur (c) la cristallisation orientée de particules de Co à partir d'un bain Co-B sous 3 T et (d) l'impact général observé sur la cristallisation de nombreux alliages.

Par ailleurs, les diagrammes de phases peuvent être fortement affectés (84), (87) (86), de l'ordre de ce qu'il est observable avec l'utilisation de hautes pressions (88) notamment dans le cas d'équilibres entre phases solides avec une répercussion importante sur les ségrégations de phases secondaires (89) et la microstructure de croissance (**Fig. 46**). On remarque tout de même que parmi l'ensemble des résultats issus de la littérature, les effets du champ magnétique sur la microstructure et donc l'alignement de particules ou encore la taille des grains formés par transition liquide-solide démontrent l'importance des déplacements d'équilibre entre phases qui sont rapportés pour des diagrammes de phase solide-solide. Ceci peut s'expliquer par une considération énergétique simple où un champ de 1 T appliqué à un système paramagnétique produit typiquement une variation énergétique de l'ordre de quelques dizaines de mJ mol<sup>-1</sup> tandis que l'énergie thermique à température ambiante est de l'ordre de quelques kJ mol<sup>-1</sup>.



**Fig. 46:** Effets du champ magnétique reportés par Koch (84) avec (a-c) l'impact du champ magnétique ( $x1$  champ nul et  $x2$  champ  $B$ ) sur la microstructure de cristallisation des phases (a) pearlite, (b) bainite, (c) ferrite du système austénite/ferrite et son effet sur la température de (d1) fusion et (d2) cristallisation du bismuth et (e) le diagramme Fe-C sous champ magnétique

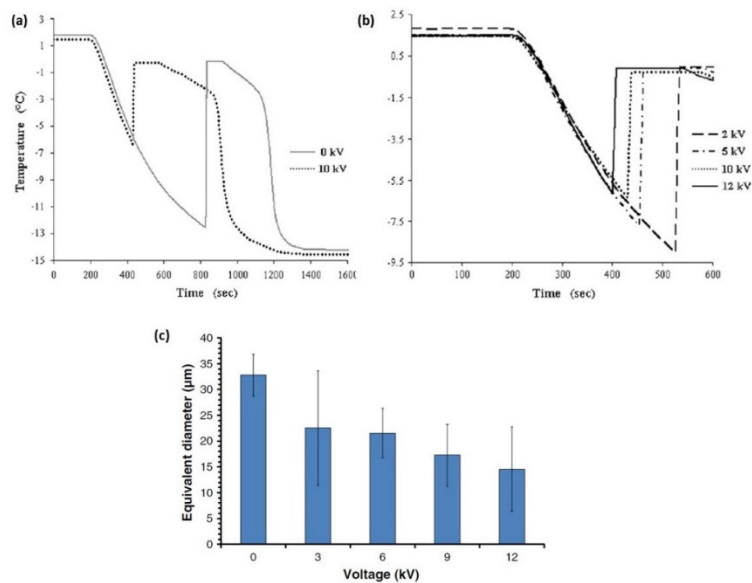
L'influence du champ électrique externe sur les énergies de transition de phase vers l'état solide a été peu explorée et bien que plusieurs études de cristallisation sous courant électrique sur lesquelles nous serons amenés à émettre des points de comparaison aient été menées, les résultats ne sont pas nécessairement transposables d'une technique à l'autre. Ceci dit, les résultats de la cristallisation sous champ électrique externe de molécules biologiques, de l'eau ou encore quelques travaux spécifiques menés par Uda (90), (91), (92), (93) sur la croissance d'oxydes et certaines études théoriques démontrent que l'on peut faire l'analogie énergétique entre induction magnétique (aimantation) et induction électrique (polarisation) des phases sous champ extérieur. Etrangement, les premiers modèles portant sur le sujet sont relativement anciens avec, en 1972, le modèle de Kaschiev (94) qui prévoit une énergie de formation d'un embryon solide diminuée ou augmentée selon le signe du travail électrostatique  $\Delta W_E$  tel que  $\Delta G = \Delta G_0 + \Delta W_E$ . Bien que l'ensemble des travaux portant sur la cristallisation sous champ externe fasse référence au modèle de Kaschiev, ce dernier n'a pas mis en évidence une concordance robuste entre la théorie relative au modèle et les résultats d'expérience. Le modèle de Kaschiev prévoit en effet que le travail  $\Delta W_E$  est négatif pour une permittivité diélectrique de la nouvelle phase  $\epsilon_c$  plus petite que celle de l'ancienne  $\epsilon_m$  avec, en conséquence, une fréquence

de germination plus importante et un rayon critique plus petit. Cependant, Isard (95) développe également un modèle électrostatique prenant en compte l'énergie fournie par la source externe et obtient le critère inverse. Le développement théorique s'avère donc complexe comme le confirme celui présenté par Koizumi, Uda et al. (96) qui montre que les constantes diélectriques mais également leurs variations respectives vis-à-vis de la composition du milieu déterminent l'évolution de l'énergie de cristallisation. Par ailleurs, les premières tentatives d'appréhender une relation entre le développement théorique et les résultats d'expériences se heurtent à un problème d'adéquation quantitative car les modèles laissent à penser que seuls des champs de l'ordre de  $10^6$  à  $10^8$  V/cm permettent de générer un déplacement notable de l'énergie de cristallisation (97), (98). De ce fait, il n'est pas anormal d'observer de nombreux désaccords quant à l'effet du champ externe sur la cristallisation de molécules biologiques qui, dans certains cas favorise et dans d'autres retarde la germination (99), (100), (101) d'autant que les expériences mises en œuvre font état d'un système où un solvant polarisable de force ionique  $I$  permet de dissoudre en solution des molécules portant alors une charge. Par conséquent, un modèle électrostatique répondant aux substances diélectriques pures ne peut pas s'accorder au système expérimental car la sursaturation devient dépendante du champ électrique appliqué à travers un profil de concentration électrochimique de diffusion (101), qui engendre un potentiel électrique à l'interface de cristallisation (100). Des auteurs montrent que ce profil de diffusion est généré par des forces de Coulomb qui implique la formation d'une double couche électrique, responsable des effets d'orientation préférentielle (101) et, plus généralement, de l'impact thermodynamique du champ électrique externe car on y retrouve, là, un champ local extrêmement intense, suffisant pour répondre aux prédictions théoriques (96). Enfin, Koizumi, Uda et al. (102) montrent qu'en champ variable, l'énergie électrostatique peut stimuler ou inhiber la germination en fonction de la permittivité diélectrique des milieux aux différentes fréquences.

En dehors des molécules biologiques, un système a longtemps été étudié sous champ électrique, il s'agit de l'eau. L'eau pure est un diélectrique dont la polarisation sous champ externe est bien connue. L'électrocristallisation de la glace est donc un modèle type de l'influence thermodynamique du mécanisme de polarisation sur les conditions de cristallisation. Ainsi, sous champ électrique, la structure de l'eau se modifie par alignement des dipôles sur le champ extérieur (103). Conséquemment, l'énergie interne des molécules est abaissée :  $u = -\mu_0 E \cos(\theta)$  et la compétition vis-à-vis de l'énergie thermique donne lieu à une distribution d'orientation qui suit la loi de Boltzmann :  $f(u) = A \cdot \exp(-u/kT)$ . L'énergie

libre du milieu liquide est d'autant plus affectée que la distribution est grande et les auteurs montrent que sous un champ de  $10^5$  V/m, le degré de surfusion nécessaire à la cristallisation diminue de  $1.6$  °C (104). On observe alors, à degré équivalent de surfusion thermique, que la germination de la glace sous champ électrique produit de plus petits cristaux (105), ce qui témoigne finalement d'un apport du champ externe à la condition générale de surfusion nécessaire à la formation des embryons cristallins où le rayon critique s'obtient pour :

$$\Delta G_{L \rightarrow S} = 4\pi r_c^2 \gamma - \frac{4}{3} \pi r_c^3 (\Delta G_0 + PE) = 0 \quad (106) \quad (\text{Fig. 47}).$$



**Fig. 47 :** (a) et (b) Effet du champ externe sur le degré de surfusion nécessaire à la germination (105) et (c) impact sur la dimension des cristaux formés (106)

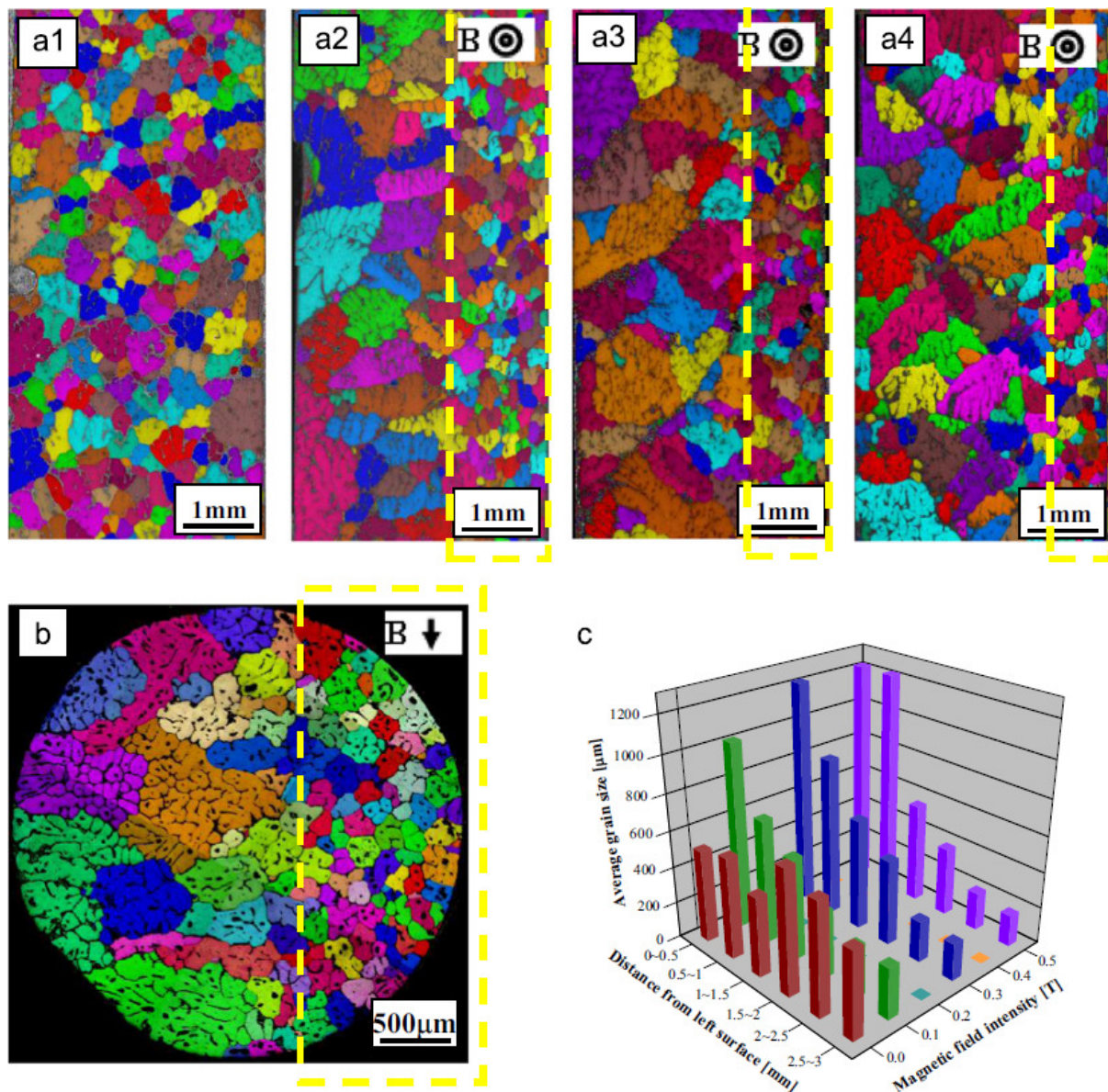
Enfin, il est très intéressant de constater que dans le cas d'une induction électrique par orientation de la polarisation, l'influence du champ électrique est fortement dépendante des propriétés d'anisotropie du solide formé. En effet, on constate que le champ externe modifie le diagramme de phase de la glace par stabilisation ou déstabilisation de certaines formes allotropiques différemment selon l'orientation du champ et les propriétés de polarisation des différentes phases cristallographiques (107). C'est en substance ce que décrivent Ziabicki et Jarecki (108) qui étendent le modèle de cristallisation de substances diélectriques sous champ électrostatique aux molécules polaires. Ils montrent que, selon la nature du matériau, un ensemble d'interactions est possible entre dipôles induits, dipôles permanents ou encore quadripôles et qu'une expression complète de l'énergie libre tenant compte de l'ensemble de ces interactions peut devenir très complexe.

A travers les études portant sur les matériaux biologiques ou encore l'électrocristallisation de la glace, on comprend bien qu'un mécanisme de polarisation peut grandement affecter la

stabilité thermodynamique des phases. Néanmoins, ceci ne constitue qu'une part du problème de la croissance d'oxydes sous champ électrique externe. Car outre la polarisation qui dans un tel système consisterait en une séparation des cations et des anions en deux couches distinctes, on s'attend à ce que les milieux liquide et solide soient de bons conducteurs dans les conditions d'expérience imposées. Dès lors, il n'est plus réellement possible d'envisager l'induction électrique dans le seul cadre d'un mécanisme de polarisation. La réflexion à ce propos interviendra dans la suite du manuscrit, au travers d'observations expérimentales et d'identification de certains mécanismes associés.

### *3.1.3. Impact dynamique des champs externes sur les transitions de phase*

La croissance cristalline est un phénomène dynamique qui implique une dimension hydrodynamique, notamment dans le cas de la croissance par fusion de zones où les gradients thermiques sont forts et les tensions de surface importantes du fait de grandes interfaces L/G libres. Or, les champs magnétiques et électriques sont connus pour leur influence notable sur les conditions hydrodynamiques des transitions de phases faisant intervenir un milieu fluide où siègent des phénomènes de transport. On parle alors de phénomènes magnétohydrodynamiques (MHD) ou électrohydrodynamiques (EHD) ou encore de phénomènes électromagnétohydrodynamiques (EMHD) lorsque ces derniers sont couplés (109). La dimension MHD de la croissance sous champ magnétique est aujourd'hui bien connue. Les forces de Lorentz produites sous champ magnétique influent notamment sur le profil de convection au sein du milieu fluide et participent grandement à la qualité des cristaux biologiques obtenus sous champ magnétique (110), (111) et les mouvements de fluide associés peuvent grandement modifier la microstructure de croissance d'alliages métalliques (112) (**Fig. 48**)



**Fig. 48 :** (112) Cartographies EBSD de la solidification d'alliage Al-10% massif Cu sous différentes intensités de champ magnétique transverse : (a) Coupe longitudinale des structures formées sous (a1) 0T, (a2) 0.1T, (a3) 0.3T, (a4) 0.5T et (b) Coupe transverse sous 0.1T et (c) évolution de la taille des grains de gauche à droite sur les coupes longitudinales

Ainsi, les effets MHD sont la principale source de motivation des dispositifs de croissance cristalline de semi-conducteurs sous champ magnétique ayant été développés tant leur implication dans les conditions cinétiques de croissance peut être porteuse d'intérêts (113), (114), (8). Les effets associés seront donc présentés par la suite. Les effets EHD n'ont, eux, pas été étudiés dans des dispositifs de croissance cristalline, notamment en raison du faible développement de dispositifs de croissance sous champ électrique externe, la croissance de matériaux conducteurs sous courant électrique faisant intervenir des effets MHD. Néanmoins, s'agissant des transitions liquide-gaz, les effets EHD sont très régulièrement mis en avant et

semblent déterminants vis-à-vis des transferts de chaleur associés à l'ébullition ou la condensation de fluides diélectriques (115), (116). L'EHD et la MHD étant des disciplines à part entière, une simple description superficielle sera présentée ici avant d'entrevoir des conséquences spécifiques de la MHD sur la croissance cristalline.

D'un point de vue mécanique, les milieux soumis aux champs magnétique et électrique reçoivent un travail issu de forces électro-magnéto-mécaniques faisant intervenir plusieurs termes liés à différents phénomènes :

$$\vec{f}_{eB} = \rho_e \vec{E} + J \times \vec{B} - \frac{1}{2} E^2 \nabla \varepsilon - \frac{1}{2} H^2 \nabla \mu + \frac{1}{2} \nabla \left[ \rho E^2 \left( \frac{\partial \varepsilon}{\partial \rho} \right)_T + \rho H^2 \left( \frac{\partial \mu}{\partial \rho} \right)_T \right]$$

Les deux premiers termes reflètent la mise en mouvement des charges libres sous champ électrique (électrophorèse) et sous champ magnétique. Les troisièmes et quatrièmes sont les forces diélectro et magnétophorétiques dues à des variations de permittivité ou perméabilité. Les deux derniers termes correspondent à l'électro ou la magnétostriction. Dans cet ensemble, la chaleur associée est (117):

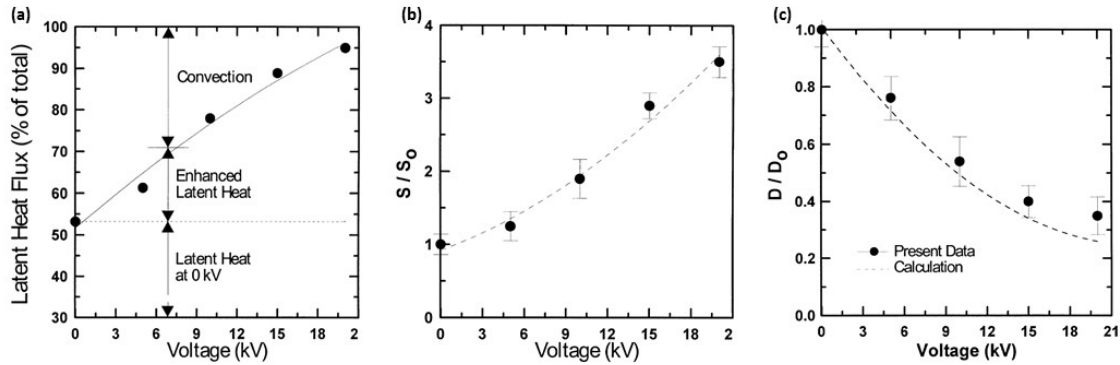
$$q_{eB} = (\vec{J} - \rho_e \vec{\mu})(\vec{E} + \vec{u} \times \vec{B}) + \nabla [(\vec{E} + \vec{u} \times \vec{B}) \times (\vec{H} - \vec{u} \times \vec{D})] + \left[ \vec{E} \frac{d}{dt} \left( \frac{\vec{D}}{\rho} \right) + \vec{H} \frac{d}{dt} \left( \frac{\vec{B}}{\rho} \right) \right]$$

Le premier terme est une production de chaleur par mise en mouvement de particules chargées, le second, de l'énergie par polarisation du fluide où  $\vec{\mu}$  est la viscosité cinématique du fluide et  $\vec{u}$  son vecteur vitesse et le dernier de l'énergie stockée par variation temporelle des champs magnétique et électrique. Dans une situation purement électrostatique, l'équation précédente se résume aux forces EHD :

$$\vec{f}_e = \rho_e \vec{E} - \frac{1}{2} E^2 \nabla \varepsilon + \frac{1}{2} \nabla \left[ \rho E^2 \left( \frac{\partial \varepsilon}{\partial \rho} \right)_T \right]$$

Dès lors que des charges libres existent en grand nombre, le premier terme est prépondérant. Le second devient important à l'interface de milieux de permittivités diélectriques différentes. La force diélectrophorétique est notamment utilisée dans le but d'extractions liquide-liquide ou liquide-gaz où le fluide de plus grande permittivité sera amené à migrer vers les régions de champ plus intenses. Cette force interfaciale peut, dans certains cas, vaincre les forces gravitationnelles ou encore la tension de surface menant à une forte perturbation de l'interface entre les milieux. Le troisième terme, quant à lui, nécessite une forte variation de la permittivité diélectrique avec la densité du milieu pour être influent. L'ensemble des forces appliquées

produit des mouvements électroconvectifs et influe sur les propriétés physico-chimiques des fluides, notamment la viscosité. On observe généralement une augmentation significative des flux de chaleur sous tension électrique ainsi qu'une variation non négligeable de la pression, particulièrement influents sur les transitions liquide-gaz (118) (**Fig. 49**).



**Fig. 49 :** (a) Flux de chaleur par ébullition, (b) augmentation relative du nombre de sites de nucléation possibles sous champ électrique et (c) diamètre des bulles sous champ électrique (119).

Ainsi, le lien entre la description EHD et la description thermodynamique des transitions de phases sous champ électrique externe existe à travers l'influence du travail électrostatique sur les grandeurs propres à la transition de phase (pression de vapeur saturante, tension de surface, ...) mais donne lieu à une multitude de modèles aux prédictions contraires (120), (121), (122), (123), (124) représentative de la multitude des résultats expérimentaux parfois contradictoires les uns des autres (125), (116), (121).

On extrait de l'ensemble des études des transitions liquide-gaz de substances diélectriques sous champ électrique une évidence quant à une modification, parfois très importante (jusqu'à 20 fois plus grande), de la chaleur associée à la transition de phase sous champ électrique (126). Les propriétés physico-chimiques pouvant être particulièrement affectées, les conditions de grandeurs intensives de l'équilibre liquide-gaz sont réellement déplacées et la dynamique des milieux fluide varie tout autant.



### 3.1.4. Hypothèses des mécanismes de croissance cristalline d'oxydes sous champ électrique externe

A ce stade, on comprend que l'application d'un champ électrique externe au système oxyde fondu-oxyde solide provoque un ensemble de phénomènes consistant à rétablir un équilibre électrostatique. La modélisation électrostatique du dispositif de champ électrique nous montre que le champ est normal à l'interface car  $\varepsilon_S/\varepsilon_L \gg 1$ . Par ailleurs, à haute température, la majorité des oxydes sont conducteurs. On imagine donc que sous l'action du champ électrique externe, l'induction électrique sur la surface solide fait intervenir un nuage d'électrons. Ainsi, la surface adopte un potentiel électrique en fonction d'une accumulation ou une dépression en électrons, contrebalancé par une accumulation d'ions du côté du milieu liquide. Par influence, les anions et autres cations forment une double couche électrique. On peut entrevoir ici la grande complexité du phénomène lié à l'organisation de la double couche électrique. En effet, les réarrangements d'ions destinés à maintenir l'équilibre électrostatique à l'interface créent des plans chargés qui se traduisent par une variation d'énergie portée par les ions due au terme électrochimique :  $Fz_i\phi$ . Cependant, ces accumulations d'ions, à l'interface, créent un champ local très important qui masque très certainement le champ externe, si bien que la polarisation du milieu en est affectée. On devrait donc observer une forte diminution de la permittivité diélectrique du milieu fondu à mesure que l'on se rapproche de l'interface et donc un gradient de l'énergie potentielle électrique associée :  $\frac{1}{2}\varepsilon_0(\varepsilon_{r,i} - 1)E^2\phi_iV_i$ . Au sein de cet ensemble d'influences entre les charges, le profil du potentiel électrique est donc extrêmement complexe, d'autant plus que nous avons pu voir qu'un gradient de permittivité diélectrique crée une force diélectrophorétique (c.f. chapitre 3.1.3.) qui tend à faire migrer les ions vers les régions de plus grande permittivité, à l'opposé de l'interface. Ainsi, il est extrêmement difficile de modéliser la permittivité diélectrique du milieu fondu ainsi que l'évolution du potentiel électrique, d'autant que la compacité du milieu fondu ou encore son degré de complexation des ions (c.f. chapitre 2.3.) ainsi que la température sont autant de facteurs déterminant vis-à-vis de sa capacité de polarisation (127). Enfin, les conditions d'équilibre chimique sont également à respecter, si bien que le profil de concentration des espèces doit à la fois respecter les enjeux d'équilibre électrostatique présentés ici mais également les enjeux de stœchiométrie et de profils de diffusion. On s'attend donc à des variations des énergies portées par les ions qui pourraient avoir une incidence sur les équilibres thermodynamiques, ainsi qu'à une

modification globale des profils de concentration des espèces, notamment à l'interface de croissance.

Par ailleurs, le mécanisme de polarisation est, ici, au cœur du sujet car il pourrait permettre de fortement polariser in-situ certains matériaux d'intérêt. Dans le cas des matériaux ferroélectriques, on imagine pouvoir orienter les domaines malgré une température de cristallisation supérieure à la température de Curie par un mécanisme d'orientation contrôlée de croissance et d'orientation de la polarisation dans le domaine paraélectrique. En effet, au-delà des problématiques de ségrégation des espèces à l'interface ou encore de courants thermoélectriques soulevées par la croissance cristalline sous injection de courant et qui seront discutées dans la suite du manuscrit, remarquons ici les travaux de Bermudez et al. qui mettent en évidence la possibilité de polariser un matériau ferroélectrique,  $\text{LiNbO}_3$ , lors de sa croissance par tirage Czochralski, grâce à l'application d'un courant électrique entre le milieu fondu et l'interface de cristallisation (128). En effet, la mesure d'une résistance électrique croissante du matériau, en parallèle de l'augmentation du diamètre de cristallisation, jusqu'à saturation avec l'obtention du diamètre stationnaire de croissance révèle le mécanisme de polarisation des domaines ferroélectriques du matériau. Par ailleurs, les auteurs soulèvent dans leur étude une limitation de l'injection de courant due au phénomène d'électrolyse qui survient pour des densités de courant supérieures à  $10 \text{ mA/cm}^2$  et provoque la destruction de l'état monocristallin.

Enfin, s'agissant du milieu liquide, selon sa conductivité, on imagine qu'une équipotentielle s'établit en volume dans le cas d'une situation stationnaire. Néanmoins, au cours de la croissance, il est fort probable que les mouvements de convection dus au gradient thermique se couplent, d'une part à la variation de tension de surface induite par le champ électrique où la formation d'une double couche électrique à l'interface avec l'air est connue pour en être responsable tel que  $\gamma = -\frac{cE^2}{2} + cste$  et, d'autre part, à des mouvements d'électromigration provenant de variations du potentiel électrique entre les interfaces S/L et le cœur du milieu liquide liées au profil de diffusion des espèces chargées induit par la répartition d'ions en ces interfaces. On suppose que le champ local ainsi produit aux interfaces aurait une influence majeure sur les conditions de germination-croissance des matériaux avec, d'une part, des conditions de stabilité des surfaces libres modifiées menant à de nouvelles conditions de stabilité de formation des germes ainsi qu'une dynamique d'incorporation des espèces à la phase solide dépendante des excès de charges en surface et, d'autre part, des directions de champ influentes sur la direction de croissance des grains.

Ainsi, on s'attend à ce que l'apport du champ électrique externe modifie l'ensemble des conditions de croissance et pourrait, suite à une compréhension approfondie des mécanismes sous-jacents, nous permettre d'améliorer la technique de croissance cristalline au four à image. Par ailleurs, nous verrons que le gradient thermique inhérent à la technique de croissance par fusion de zone produit un champ électrique intrinsèque responsable de phénomènes ayant une implication dans le processus de croissance. Afin d'appréhender la dimension hydrodynamique de croissance sous effet de champ, nous nous intéresserons aux résultats de croissance sous champ magnétique externe dans les différentes conditions d'applications ayant été étudiées.

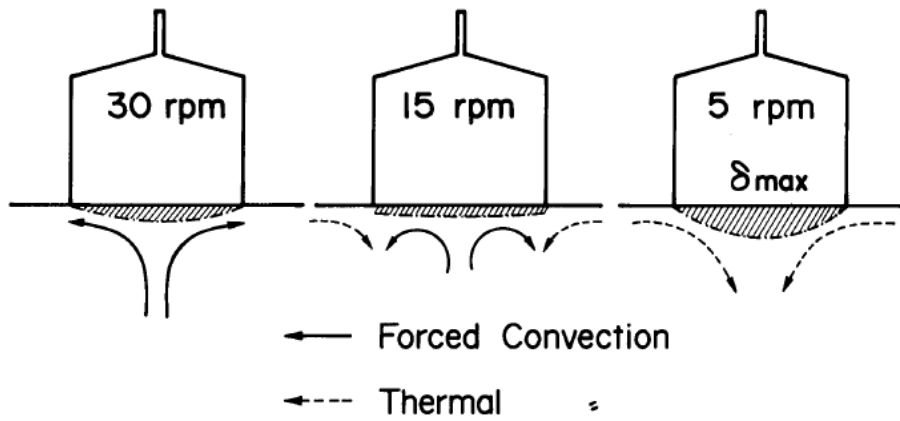
## 3.2. Croissance par fusion de zone sous champ magnétique

---

Enoncé en introduction, les champs magnétiques ont été utilisés avec succès dans plusieurs procédés de croissance cristalline, notamment pour la croissance de matériaux semi-conducteurs par la technique dite de Czochralski. Les études concernant les effets du champ magnétique se sont principalement concentrées sur les conditions magnétohydrodynamiques permettant de réduire la micro et la macro-ségrégation au cours de la croissance. Nous nous intéresserons ici plus spécifiquement aux effets rapportés du champ magnétique appliqué à la croissance par fusion de zone. Nous verrons par ailleurs qu'il existe d'autres intérêts quant à la présence d'un champ magnétique au cours d'une transition de phase liquide-solide.

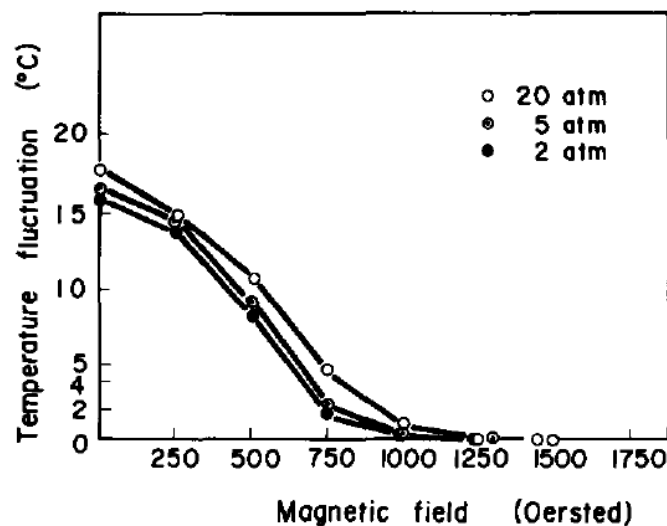
### *3.2.1. Influence du champ magnétique sur les conditions hydrodynamiques de croissance*

Les phénomènes de ségrégation d'impuretés sont la principale source des défauts de performance des matériaux semi-conducteurs (15). Par exemple, la contamination aux métaux de transition peut être fatale aux propriétés recherchées des semi-conducteurs. L'incorporation de dopants, elle, nécessite d'être contrôlée car les apports recherchés par le dopage nécessitent une stœchiométrie bien précise. Les impuretés s'incorporent dans le cristal ou sont rejetées vers le milieu liquide en fonction d'un paramètre appelé coefficient de partage effectif dont la loi a été formulée par Burton Prim et Slichter (BPS) :  $k_{eff} = \frac{k_0}{k_0 + (1 - k_0) \exp(-V\delta/D)}$ . Dans cette expression, on retrouve l'importance des conditions hydrodynamiques de croissance car, outre  $k_0$  qui est le coefficient thermodynamique obtenu par l'écart des courbes du solidus et du liquidus, on y trouve un terme  $\exp(-V\delta/D)$  qui traduit la dimension dynamique de la croissance. Le coefficient de diffusion étant généralement constant pour une impureté donnée, les paramètres  $V$  et  $\delta$  sont, eux, source d'instabilités et peuvent être contrôlés à travers les paramètres de croissance (**Fig. 50**).



*Fig.50 : Modification de la couche de diffusion par effet des rotations sur le profil de convection (129)*

En conséquence d’une incorporation fluctuante de la quantité d’impuretés ou dopants à travers une variation de la vitesse de croissance qui peut être due à des vitesses de croissance différentes de certains plans cristallographiques (ségrégations microscopiques) ou due à une fluctuation de température du front de croissance (ségrégations macroscopiques), la croissance de matériaux semi-conducteurs souffre généralement d’un phénomène de striation. Les stries de croissance révèlent généralement de fortes densités de dislocations sur le matériau et donc une altération drastique de ses propriétés. Le développement de croissances sous champ magnétique a mis en avant la nécessité de contrôler et donc d’atténuer ces fluctuations par une modification du profil hydrodynamique de convection au sein du milieu liquide permettant notamment d’atténuer les fluctuations thermiques à l’interface (**Fig. 51**).



*Fig. 51 : Atténuation des fluctuations de température via l’application d’un champ magnétique externe (130)*

### 3.2.2. Influence du champ magnétique sur le coefficient de partage

Nous avons vu que le coefficient de partage est un paramètre thermodynamique qui dépend d'une distribution de température, elle-même issue des gradients thermiques que doit traverser la matière ainsi que des transferts de chaleur et de matière entre les deux phases. De nombreux paramètres de croissance sont donc susceptibles d'avoir une influence notable sur le coefficient de partage. Nous présentons ici les mécanismes d'influence du champ magnétique.

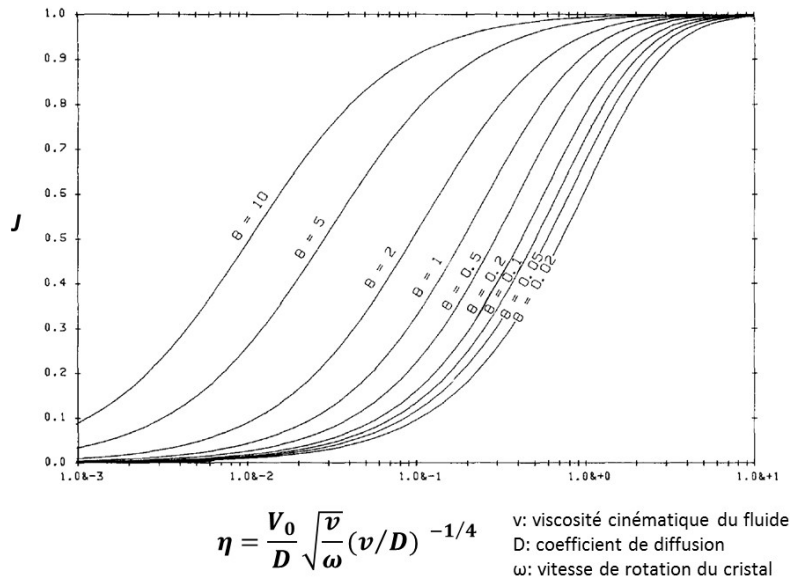
Lors de l'application d'un champ magnétique, les impuretés peuvent être incorporées en plus grand nombre dans la structure en croissance. Ce phénomène révèle un coefficient de partage croissant lors de l'application du champ magnétique. Une étude théorique visant à retranscrire l'effet observé propose une description analytique du phénomène par extension de la loi de BPS sous champ magnétique axial (15). En considérant l'interface comme stationnaire au regard des concentrations des différentes espèces, l'équation de diffusion s'exprime ainsi :

$$D\nabla^2 C + V\nabla C = 0$$

Où  $D$  est le coefficient de diffusion,  $V$  le champ de vitesses au sein du fluide et  $C$  la concentration. Il a été démontré par Kakutani (131) que le champ de vitesse du fluide ne dépend pas des coordonnées radiales et est donc uniquement fonction de la coordonnée  $Z$ , distance à l'interface.

On obtient ainsi la condition stationnaire de l'interface en présence d'un champ magnétique axial et statique :  $D \frac{d^2 C}{dz^2} + [V_0 - V(Z)] \frac{dC}{dz} = 0$  où  $V(Z)$  est la vitesse du fluide en présence du champ magnétique,  $V_0$  est la vitesse de croissance.

En tenant compte de ces nouvelles conditions de concentration à l'état stationnaire, on écrit la loi BPS telle que :  $\frac{C_S}{C_0} = k_{eff} = \frac{k_0}{1 - (1 - k_0)J}$  où  $k_{eff}$  est le coefficient de partage effectif de la loi BPS,  $k_0$  est le coefficient de partage thermodynamique et  $J$  est une fonction du champ de vitesse du fluide en présence du champ magnétique tel que  $J = \int_0^\infty \exp \left[ -z' + \int_0^{z'} \frac{V(z)}{V_0} dz \right] dz'$  avec  $z'$  la coordonnée  $Z$  normalisée par rapport à la longueur de la couche de diffusion :  $z' = \frac{V_0}{D} Z$ . Les auteurs montrent donc que le coefficient de partage est dépendant du champ magnétique à travers la fonction  $J$  (**Fig. 52**):



**Fig. 52 :** Evolution du paramètre d'influence hydrodynamique du coefficient de partage pour différentes valeurs d'induction magnétique en fonction des propriétés physico-chimiques du fluide associé au système

La loi BPS permet donc de rendre compte de l'influence des paramètres expérimentaux sur les conditions de transferts de matière au cours de la croissance cristalline. Néanmoins, cette dernière est limitée dans la description des événements lorsque le champ magnétique appliqué devient très important et que les propriétés des milieux varient de manière non linéaire avec l'intensité du champ appliqué. A ce titre, il est souvent nécessaire d'apporter des corrections à la loi BPS par comparaison des résultats analytiques aux résultats expérimentaux ou encore de faire appel à la modélisation du profil de vitesse du fluide. En effet, les mécanismes d'interaction entre le fluide et le champ imposé étant complexes et faisant intervenir un nombre important de paramètres interdépendants, la modélisation du phénomène est une méthode de théorisation souvent indispensable à la description complète du phénomène et à la prospection des ajustements judicieux des paramètres expérimentaux à mettre en œuvre. Les résultats ne sont donc évidemment pas transposables d'une technique de croissance à l'autre. Dans ce cadre, nous nous limiterons à la modélisation du phénomène appliqué à la technique de croissance par fusion de zone. C.W. Lan étant un auteur particulièrement actif dans ce domaine, nous présenterons son modèle qui, bien sûr, fait référence aux nombreux travaux antérieurs aux siens. Une étude portant sur un champ magnétique appliqué à la croissance dans un four à image équipé d'une lampe et d'un miroir elliptique (**Fig. 53**) (132) révèle les différences entre les géométries axiales et transverses du champ magnétique appliqué. La ségrégation radiale demeure plus importante en géométrie de champ axial car les flux convectifs sont moins impactés dans cette géométrie bien qu'elle permette d'assurer un régime stationnaire et

axisymétrique vis-à-vis de la direction de croissance. En géométrie transverse, le régime stationnaire est atteint pour une induction magnétique plus faible mais avec une géométrie asymétrique si bien que les mouvements convectifs sont supprimés dans le plan parallèle au champ alors qu'il s'intensifie au contraire dans le plan perpendiculaire. La zone fondue s'allonge et l'interface de cristallisation tend vers une forme elliptique dont le grand axe est perpendiculaire à la direction du champ magnétique.

La modélisation des flux en présence du champ magnétique fait intervenir un certain nombre de grandeurs normalisées par rapport aux conditions de l'expérience:

-La vitesse normalisée du fluide :  $v^* = v / (\alpha_m / D_f)$  où  $\alpha_m$  est le coefficient de diffusion thermique du fluide,  $D_f$  le diamètre du barreau d'alimentation

-La pression :  $p^* = p / (\sigma_m \alpha_m^2 / D_f^2)$  où  $\sigma_m$  est la conductivité électrique du fluide

-La température :  $T^* = T / T_m$  où  $T_m$  est la température de fusion

-La concentration en dopant  $C^* = C / C_0$  où  $C_0$  est la concentration en dopant dans le barreau

Les conditions de transports de chaleur et de matière font donc appel à la résolution d'équations de conservation associées aux modes de transport au sein du fluide donnés par les nombres sans dimension caractéristiques de l'hydrodynamique du système auxquels s'ajoute une force  $F^*$  contenant les effets magnétohydrodynamiques :

$$\nabla v^* = 0$$

$$v^* \cdot \nabla v^* = -\nabla p^* + Pr \nabla^2 v^* + F^*$$

$$v^* \cdot \nabla T^* = \nabla^2 T^*$$

$$v^* \cdot \nabla C^* = \frac{Pr}{Sc} \nabla^2 C^*$$

$$F^* = Pr Ra_T (T^* - 1) e_x + Pr Ha^2 (-\nabla \phi^* + v^* \times e_B) \times e_B$$

Où  $e_x$  et  $e_B$  sont respectivement les vecteurs unitaires dans la direction de croissance ( $x$ ) et dans le sens du champ magnétique. Un champ magnétique axial produit donc l'induction  $B_x$  tandis qu'un champ magnétique transverse est décrit par l'induction  $B_y$ .  $Pr = \nu_m / \alpha_m$  est le nombre



de Prandtl,  $Sc = D$  est le nombre de Schmidt,  $Ra_T = \frac{\beta_T g_0 T_m D_f^3}{\nu_m \alpha_m}$  est le nombre thermique de Rayleigh avec le coefficient de dilatation thermique  $\beta_T$  et la constante d'accélération gravitationnelle  $g_0$  et  $Ha = |B|D_f(\sigma_m/\mu_m)^{1/2}$  est le nombre de Hartmann faisant intervenir l'induction magnétique  $B$  et le rapport de la conductivité électrique du fluide sur la viscosité  $\mu_m$  du fluide. Ici, les effets de la concentration en dopant sur la température de fusion ainsi que sur la densité du fluide sont négligés car la concentration en dopant est jugée suffisamment faible. En outre, la dynamique associée à la rotation du cristal n'est pas prise en compte. Dans ce cas, deux nombres supplémentaires interviennent dans l'expression de la force  $F^*$  appliquée au fluide (133) :

Le nombre de Taylor  $Ta = 4\Omega^2 D_f^4 / \nu_m^2$  et  $Fr = \Omega^2 D_f / g_0$  tel que :

$$F^* = Pr[Ra_T(T^* - 1) + Ra_S(C^* - 1)][-e_x + Fre_c] + PrHa^2(-\nabla\phi^* + v^* \times e_B) \times e_B Ta^{1/2} Pre_\Omega \times v^*$$

avec  $x$  la direction de croissance, opposée à la direction du champ gravitationnel et  $e_c$  et  $e_\Omega$  respectivement les vecteurs unitaires du champ de centrifugation et de la vitesse angulaire de rotation du cristal. Enfin,  $Ra_S$  est le nombre de Rayleigh compositionnel dont la force motrice est ici  $\beta_S C^*$  où  $\beta_S$  est le coefficient de dilatation.

Une particularité du modèle de Lan est qu'il fait intervenir le gradient du potentiel électrique, c'est-à-dire le champ électrique, généré par le fluide conducteur en mouvement et qui intervient dans l'expression de la continuité de la densité de courant à l'interface des milieux. Les contraintes de cisaillement à l'interface sont également prises en compte et, proportionnelles au nombre de Marangoni, dépendent de la variation de température à la surface du cristal. Enfin, le modèle considère uniquement des états stationnaires, c'est-à-dire à l'équilibre, donc une interface ajustée par les isothermes. Dans ce cas, la convection thermoélectromagnétique peut être négligée.

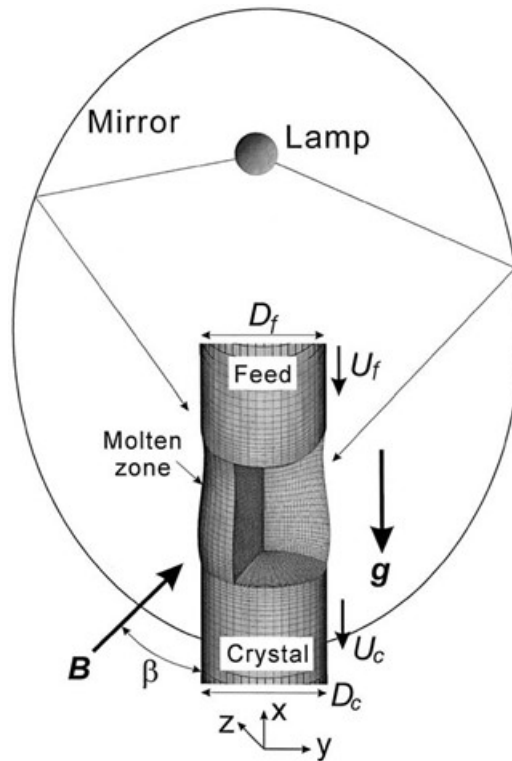
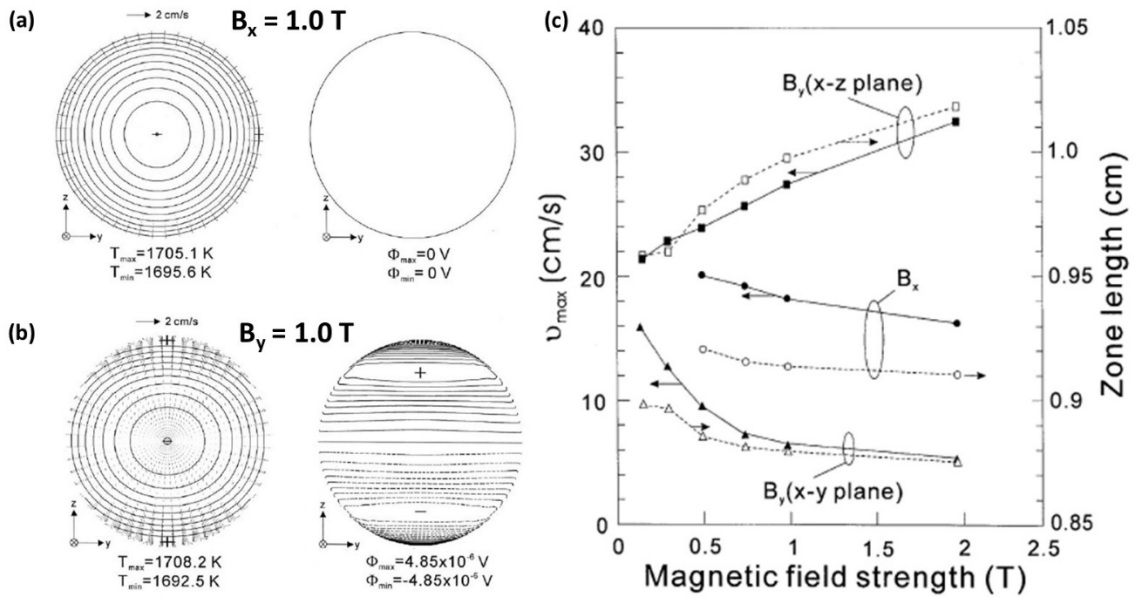


Fig. 53 : Géométrie du four à image à géométrie monoellipsoïdal (132)

L'effet de l'induction magnétique est associé au nombre de Hartmann et les auteurs montrent que lorsque ce nombre augmente, la vitesse du fluide diminue systématiquement, en configuration axiale ( $B_x$ ) ainsi qu'en configuration transverse ( $B_y$ ) (**Fig. 54c**). En outre, cette inhibition des flux de convection est plus importante sous champ magnétique transverse. Néanmoins, les deux géométries de champs ont des effets bien différents sur les champs de vitesse et de chaleur ainsi que sur le potentiel électrique généré. En effet, en configuration axiale, pour un champ magnétique croissant atteignant 1 T, les auteurs obtiennent une configuration axisymétrique des flux et donc pas de différence de potentiel observée (**Fig. 54a**). En champ magnétique transverse, les flux révèlent une symétrie d'ordre 2 et une différence de potentiel au niveau de l'interface de croissance (**Fig. 54b**). Cette asymétrie provoque une déformation de la zone fondue et donc des plans plus larges que d'autres qui peuvent expliquer la déformation elliptique de l'interface de croissance sous champ magnétique transverse.



**Fig. 54** : Modélisation des isothermes à l'interface de croissance sous champ magnétique 1T en géométrie (a) axiale, (b) transverse et (c) évolution des profils de vitesses dans les deux configurations (132)

Finalement, les résultats mettent en évidence un coefficient de partage des impuretés en accord avec la tendance du champ magnétique axial ( $B_x$ ) à produire des flux tendant de plus en plus vers une configuration axisymétrique tandis que, sous champ magnétique transverse ( $B_y$ ), ces derniers demeurent asymétriques (**Fig. 55**). Cependant, la distribution radiale est nettement plus homogénéisée sous champ magnétique transverse et le coefficient de partage est globalement plus affecté. Nous verrons que la description et le calcul du coefficient de partage sous champ magnétique font intervenir l'influence de ce dernier sur l'épaisseur de la couche de diffusion présente aux abords de l'interface de croissance. Pour obtenir un partage uniforme des espèces, le coefficient doit se rapprocher de l'unité, c'est-à-dire, un régime entièrement contrôlé par la diffusion (133).

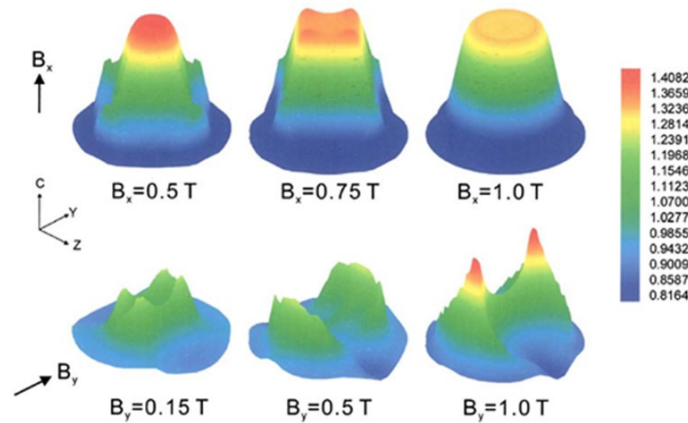


Fig. 55 : Evolution du coefficient de partage en champ magnétique axial ( $B_x$ ) et transverse ( $B_y$ ) (132)

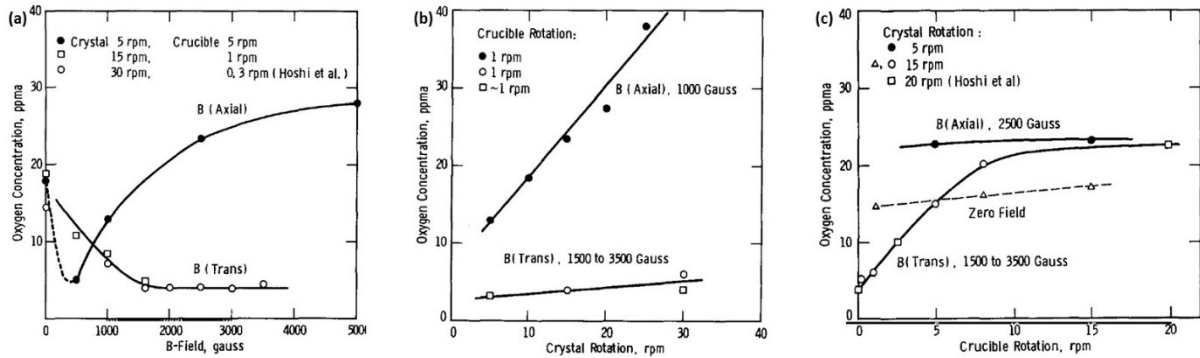
Il existe de nombreuses autres études de modélisation qui révèlent l'amplitude des ajustements possibles du profil de convection par l'usage d'un champ magnétique dans une configuration donnée. Néanmoins, les modèles peuvent devenir très complexes et font appel à un cadre spécifique de recherche qui ne sera pas abordé au cours de cette thèse. Nous nous limiterons donc aux résultats expérimentaux, également nombreux à témoigner de l'impact certain du champ magnétique sur la problématique d'homogénéité chimique des cristaux formés.

### 3.2.3. Résultats expérimentaux relevés dans la littérature

Le champ magnétique appliqué à la croissance cristalline a connu son essor à travers son utilisation dans le procédé Czochralski. De nombreuses configurations ont été testées et ont mis en avant la nécessité de comprendre au mieux les phénomènes sous-jacents à la présence d'un champ magnétique.

Nous avons vu que le champ magnétique appliqué à un fluide conducteur provoque deux phénomènes physiques impactant la dynamique du fluide. Le premier est un courant électrique induit proportionnel à la conductivité du fluide :  $J = \sigma(V \times B)$  où  $V$  est la vitesse du fluide. Le second, issu du premier, est l'apparition de forces de Lorentz qui agissent dans la direction opposée à celle du mouvement du fluide :  $F = J \times B$ . Les forces de Lorentz appliquées à un fluide incompressible modifient alors l'hydrodynamique du système. Ces forces exercées sur le fluide étant vectorielles, la direction d'application du champ magnétique joue un rôle important. Les configurations transverses (perpendiculaire à la direction de croissance) et axiales (parallèle à la direction de croissance) donnent donc des résultats différents. Vegad et

Bhatt (134) résume ces différences observées par de nombreux opérateurs. En configuration transverse, les forces de Lorentz qui s'exercent s'opposent au mouvement convectif du fluide. On observe alors un retard et une brisure de la symétrie du flux de matière vers l'interface de croissance. En conséquence, le cristal en rotation subit une variation cyclique de température qui provoque une variation temporelle et périodique de la vitesse de croissance. On observe ainsi des stries circulaires sur le matériau qui peuvent être supprimées par un dispositif de chauffe cyclique. La configuration axiale du champ magnétique permet de conserver voire d'améliorer la symétrie axiale du champ de température. Ainsi, des auteurs observent une interface de croissance qui devient convexe vers le liquide. Néanmoins, la distribution radiale en dopant devient inhomogène. La combinaison des deux géométries a donc été testée, mêlant un champ magnétique axial appliqué au fluide et transverse appliqué à la surface de cristallisation. La forme du champ magnétique est alors ajustable par un contrôle fin des intensités de courant circulant dans les différentes bobines. La force du champ magnétique appliqué permet de contrôler la concentration d'oxygène dans le cristal, ce qui est évidemment primordial pour la croissance de semi-conducteurs tel que le silicium. Le mécanisme sous-jacent provient de la sensibilité particulière de l'oxygène vis-à-vis de la convection par rapport à la diffusion. Or, le premier mode de transport étant annihilé par le champ magnétique, c'est le second qui domine le transfert de matière entre les milieux liquide et solide. L'hydrodynamique de la croissance cristalline est capitale pour la bonne tenue de la croissance et l'optimisation de la qualité des cristaux formés. Les paramètres agissant sur la dynamique du milieu fluide étant très nombreux, les moyens expérimentaux à mettre en œuvre doivent être pensés dans un ensemble global. A ce titre, Ravishankar et al. (6) montrent que l'application d'un champ magnétique doit être pensée conjointement avec les rotations mécaniques mises en œuvre (**Fig. 56**).



*Fig. 56: Influences sur la concentration de (a) champs magnétiques transverse et axial, (b) en fonction de la rotation du cristal et (c) en fonction de la rotation du creuset contenant le milieu liquide (6)*

Les résultats obtenus par application de champs magnétiques à la technique Czochralski ont poussé au développement d'autres procédés sous champ magnétique. Dans le cadre de cette thèse, l'outil de croissance est le four à image, technique issue du procédé plus général de croissance par fusion de zone. Le but, ici, n'est pas d'énoncer une liste exhaustive des travaux de croissance par fusion de zone sous champ magnétique mais d'en tirer les informations principales à travers les résultats obtenus par certains groupes de recherche.

Plusieurs auteurs ont étudié les effets liés au champ magnétique de manière particulièrement insistante. C'est le cas de H. Kimura et Dennis J. O'Connor et Glenn D. Robertson (135) qui ont commencé par étudier l'effet d'un champ magnétique transverse sur la croissance de silicium dopé Ga. Dans leur première étude, ils appliquent un champ magnétique de 1800 G grâce à des aimants placés dans un four de croissance par fusion de zone (**Fig. 57a**). Les auteurs montrent plusieurs effets du champ magnétique transverse. Dans un premier temps, ils remarquent que des striations grossières provenant de la rotation imposée du cristal au sein d'un dispositif de chauffe non symétrique et des striations plus régulières issues de fluctuations temporelles et spatiales à l'échelle microscopique de la vitesse de croissance et de la couche de diffusion sont présentes. Lorsque la vitesse de rotation augmente, les striations se font plus irrégulières et révèlent donc une instabilité de l'interface de croissance (**Fig. 57c**). Lorsque le champ magnétique est présent, les stries provenant de la rotation du cristal sont plus régulières et leur fréquence diminue (**Fig. 57b**). Les auteurs interprètent ce résultat comme étant dû à **une augmentation de la viscosité sous champ magnétique qui permettrait de réduire les mouvements du fluide et donc de réduire les fluctuations de la couche de diffusion à l'interface.**

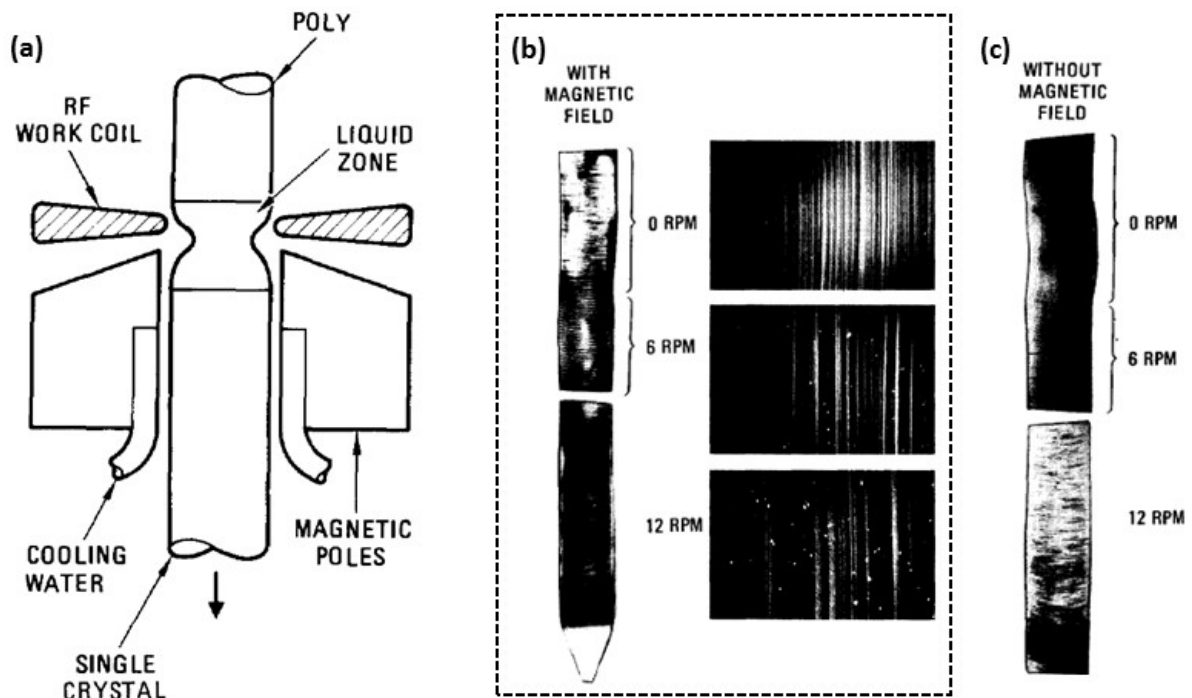
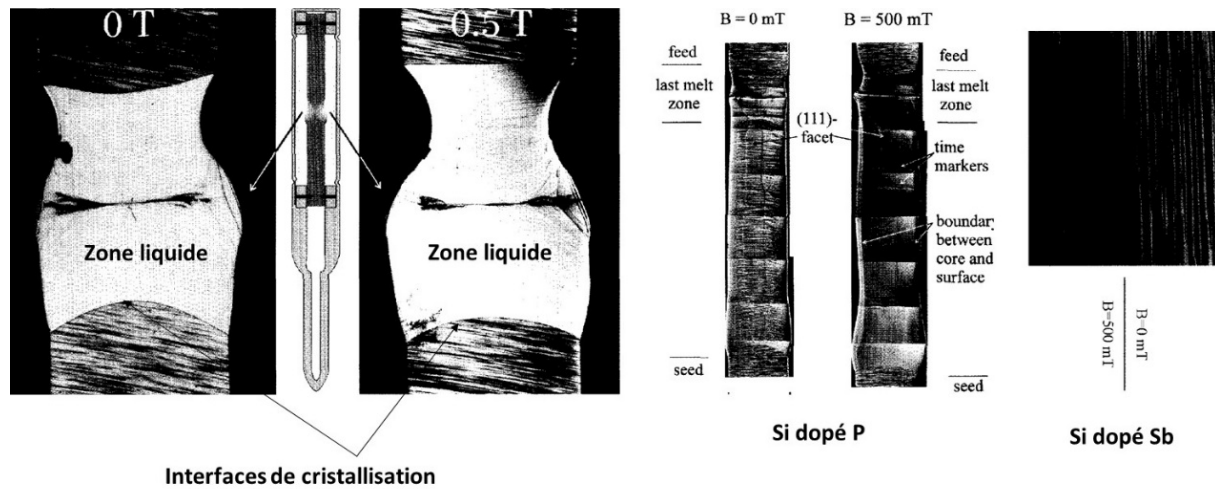


Fig. 57 : (a) Dispositif de croissance par fusion de zone sous champ magnétique et (b) croissance sous champ et (c) croissance sans champ (135)

Par la suite Glenn D. Robertson et Jr. et Dennis J. O'Connor (136) ont poursuivi leur étude du champ magnétique transverse en incorporant un aimant plus puissant capable de délivrer un champ de 5000 G. Les auteurs montrent un effet très important du champ magnétique sur l'interface de croissance par une tendance systématique à la rendre plate avec comme conséquence, une augmentation du diamètre de cristallisation. Cet effet est totalement réversible par coupure du champ et il est dû à une croissance plus rapide au centre de l'interface en présence du champ magnétique. Dans le même temps, la concentration en Ga augmente également avec l'application du champ magnétique et, au contraire, diminue lorsque ce dernier est coupé. Ceci est en accord avec les observations faites sur les stries de croissance qui se font plus présentes en présence du champ magnétique. D'autre part, lorsque les croissances sont menées en l'absence de rotation du cristal, ce dernier croît avec une forme elliptique.

P. Dold, A. Cröll et K.W. Benz (18) ont, eux, étudié les effets d'un champ magnétique statique axial. Les auteurs remarquent également un effet sur la forme de l'interface de croissance. La géométrie du système de chauffe d'un four à image provoque naturellement une interface convexe (**Fig. 58**). Cette dernière est aplatie sous champ magnétique et révèle donc **une diminution notable de la convection Marangoni sous l'effet du champ magnétique**. Dans le même temps, les auteurs obtiennent des matériaux Si dopé Sb ou Si dopé P dépourvus de

stries et prouvent donc l'efficacité d'un champ magnétique axial à s'opposer au flux de convection et ainsi homogénéiser la composition chimique du cristal (Fig. 58).



*Fig. 58 : Effet du champ magnétique axial sur l'interface de cristallisation ainsi que la ségrégation des dopants P et Sb dans la croissance du silicium*

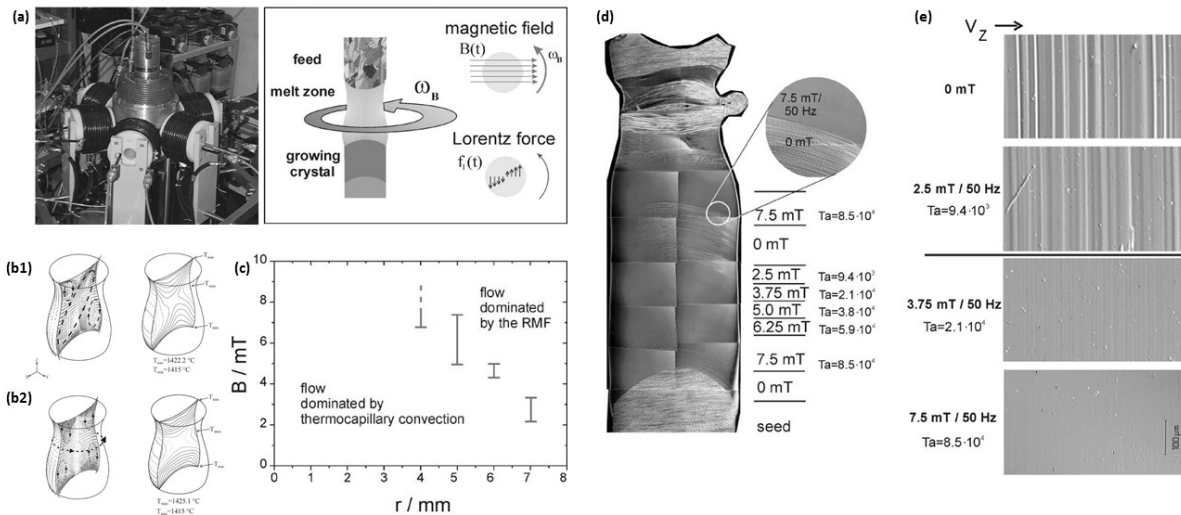
Néanmoins, un effet indésirable lors de la croissance sous champ magnétique axial peut intervenir lorsque l'intensité du champ devient trop élevée. Le phénomène est décrit comme un effet de « cœur » qui provoque l'accumulation des impuretés (136). Le terme d'effet de « cœur » est employé car l'accumulation du dopant survient de manière analogue à la formation de facettes sur un matériau, à cause d'un épaississement de la couche de diffusion lié à la perte des flux par convection. Le dopant s'accumule dans cette zone et sa concentration dans le cristal augmente inévitablement.

Les travaux cités en exemple démontrent la possibilité d'employer un champ magnétique statique afin d'atténuer voire de supprimer les mouvements naturels de convection et d'obtenir une meilleure qualité de croissance. Néanmoins, ces résultats montrent qu'il n'est pas possible de contrôler à la fois l'homogénéité chimique radiale et temporelle du front de croissance. D'autre part, la présence d'un gradient thermique se traduit systématiquement par l'apparition d'une force électromotrice de Seebeck  $S\nabla T$  avec  $S$  le coefficient Seebeck. Or, les milieux solides et liquides possédant des coefficients Seebeck différents, il existe également un gradient du pouvoir thermoélectrique. Les gradients thermiques et thermoélectriques n'étant pas parallèles,  $\nabla S \times \nabla T \neq 0$ , il existe alors des courants thermoélectriques susceptibles d'interagir avec le champ magnétique, donnant naissance à des flux thermo-électromagnétiques. Ces flux seront d'autant plus importants que le matériau possède une grande conductivité électrique ainsi qu'un fort pouvoir thermoélectrique. On observe alors un nouveau mode de convection



caractérisé par la grandeur  $Te = \frac{\sigma \cdot S \cdot \Delta T \cdot B \cdot z^2}{v^2 \cdot \rho}$  qui peut être équivalent aux nombre de Grashof et, dans certains cas, supérieur au nombre de Marangoni (137). Les courants thermoélectromagnétiques ont comme conséquence une augmentation de la surfusion du liquide proche de l'interface et donc une ségrégation radiale.

Une autre méthode pour contrôler au mieux les mouvements de convection au sein de la zone fondue consiste à utiliser un champ magnétique tournant (RMF : *Rotating Magnetic Field*) (**Fig. 59a**). Dans ce cas, il n'est plus question d'agir sur les flux naturels mais de créer des flux de nature contrôlée afin d'optimiser la qualité de croissance (19). Le champ magnétique tournant permet d'assurer des flux d'une géométrie contrôlée pour des conditions d'induction magnétique suffisantes vis-à-vis des propriétés physico-chimiques ainsi que la taille du milieu fluide (**Fig. 59c**). Le régime convectif est donc plus facilement dominé par le champ magnétique pour de plus grands volumes de fluide. Lorsque les flux sont dominés par le champ appliqué, on observe une géométrie axisymétrique des mouvements de matière et donc des isothermes correspondants (**Fig. 59b1,b2**). **Le régime convectif devient laminaire et les auteurs observent lors de croissances de silicium dopé Sb, As ou P que les micro-ségrégations sont nettement amoindries, tout comme les macro-ségrégations radiales et axiales avec, en conséquence, la disparition des stries de croissance (Fig. 59d,e)**. L'interface de cristallisation devient symétrique et sa courbure aplatie. Enfin, les auteurs rapportent que les effets secondaires néfastes tels que l'effet de « cœur » ainsi que les courants thermoélectriques présents lors de l'utilisation de champs magnétiques statiques disparaissent dans cette configuration.



**Fig. 59 :** (a) Dispositif de croissance par fusion de zone RMF (19) avec comparaison des flux convectifs et isothermes associés (b1) sans et (b2) avec champ magnétique dont (c) l'intensité ajustée vis-à-vis de la taille de la zone liquide ( $r$ ) permet de dominer la convection Marangoni et modifier les conditions de striation (d) visualisée et (e) quantifiée par microscopie de contraste par interférence

Enfin, la configuration RMF a été testée avec succès sur la croissance d'oxydes tels que le composé  $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$  (BSO) (138). Bien que les oxydes fondus soient de moins bons conducteurs que les semi-conducteurs par quelques ordres de grandeur, les effets d'un dispositif RMF appliqué à la croissance de BSO montrent en effet une perfection cristalline accrue et des stries de croissance éliminées au cœur de l'échantillon par ce dispositif. Néanmoins, les auteurs observent la formation de stries de croissance en surface du matériau sous l'effet du champ magnétique.

Nous avons vu que l'emploi de champs magnétiques permet de contrôler l'hydrodynamique de croissance dans une certaine mesure et selon les caractéristiques des milieux matériels qui y sont soumis. Les avantages de ce type de contrainte externe proviennent de la grande diversité de géométries envisageables et donc une grande versatilité dans l'emploi et les effets attendus. D'autre part, les dispositifs associés ne sont pas intrusifs si bien que l'on évite toute contamination. Il existe d'autres configurations de champs magnétiques appliqués à la croissance qui n'ont pas été présentées dans ce paragraphe. Néanmoins, les principaux effets ont été mis en lumière et montrent l'intérêt, à l'échelle industrielle, de ces innovations. Les résultats obtenus par application d'un champ magnétique tournant ont particulièrement attiré l'attention si bien qu'aujourd'hui, deux dispositifs de croissance du *Material Science Laboratory* à bord de la station spatiale internationale en sont équipés dans le but d'étudier les effets du champ magnétique tournant en condition de microgravité sur la microstructure de différents cristaux (139).

Le thème de la croissance cristalline sous champ électrique externe a donc été abordé dans le but d'étendre nos connaissances sur un sujet qui n'a encore été que très peu exploré et qui pourrait être porteur de nombreux intérêts similaires à l'emploi de champs magnétiques, notamment dans le cadre de la croissance cristalline d'oxydes dont le milieu fondu serait, à priori, moins sensible au champ magnétique qu'il ne devrait l'être vis-à-vis d'un champ électrique.

## 4. Etude thermodynamique : le champ E comme paramètre intensif supplémentaire

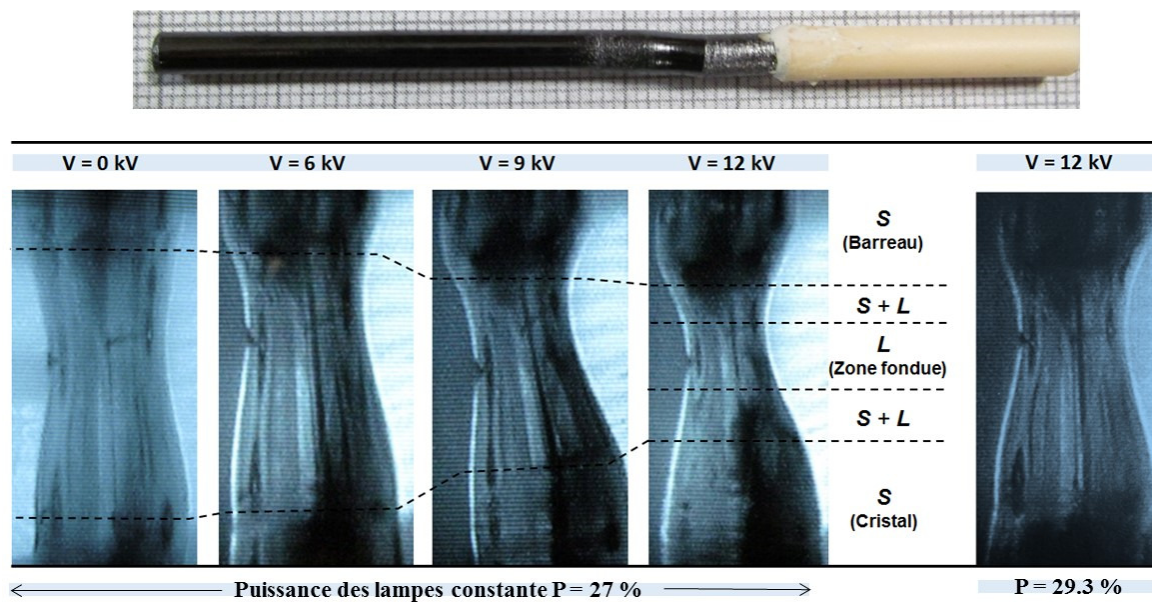
Ce chapitre présente les tests de croissance réalisés sous champ électrique des oxydes  $Ba_{1-x}Sr_xCo_2V_2O_8$ . A travers différentes conditions de champ électrique appliqué et température imposée, nous avons cherché à quantifier les effets du champ électrique sur les équilibres thermodynamiques liquide-solide de solutions solides  $Ba_{1-x}Sr_xCo_2V_2O_8$ . Nous montrerons ici que le champ électrique est un paramètre intensif supplémentaire, en ‘compétition’ avec le paramètre température, et mettant en jeu un mécanisme d’écran électrostatique.

### 4.1. Equilibres liquide–solide sous champ électrique

#### *4.1.1. Croissance de $BaCo_2V_2O_8$ sous champ électrique intense*

Dans le but d’observer les effets de l’application du champ électrique à la croissance d’oxydes, nous avons choisi dans un premier temps un matériau dont la fusion est congruente, à une température relativement faible et dont la croissance est réalisable sous air. Ce choix s’est porté sur le composé  $BaCo_2V_2O_8$ , un matériau de symétrie tétragonale  $I4_1/acd$  où  $a = b = 12.444 \text{ \AA}$  et  $c = 8.415 \text{ \AA}$  (140), faisant partie de la famille des composés  $AM_2V_2O_8$  (où  $A = Sr$  ou  $Ba$  et  $M = Cu, Ni, Co$  ou  $Mn$ ) à chaînes de spin qui intéressent tout particulièrement les physiciens en raison de la forte anisotropie de leurs propriétés magnétiques (141) et qui nous intéresse en raison de sa faible température de fusion congruente ( $T_f = 1020^\circ\text{C}$  (142)) nous permet de réaliser des croissances à tension électrique élevée (c.f. chapitre 2.2.). L’effet du champ électrique étant dépendant de l’état de cristallisation, ce dernier est appliqué après avoir atteint l’état stationnaire de croissance. La croissance est menée avec un barreau monocristallin de manière à contrôler au mieux la composition du milieu liquide et de se placer à une température la plus proche possible de la température de fusion (**Fig. 60**). La translation est stoppée afin de travailler à volume fixe de liquide. La tension électrique est appliquée par augmentation progressive du potentiel. Le suivi s’opère par la prise de photos de la zone à différentes valeurs de tension électrique. On observe, lors de l’application du potentiel électrique, une

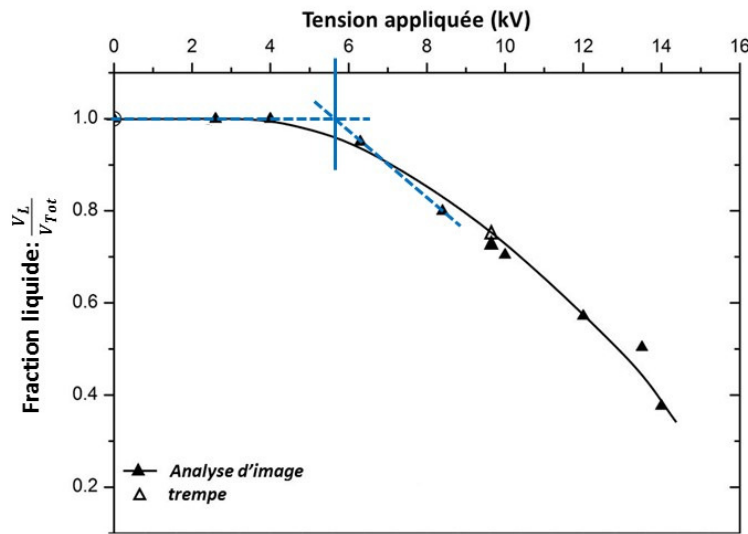
transformation liquide-solide rapide avec des zones solides bien définies et d'autres zones où liquide et solide coexistent (**Fig. 60**). La solidification n'est observée qu'au-delà d'une valeur seuil de potentiel électrique. On observe alors que les interfaces S/L se rapprochent du centre du volume liquide, zone la plus chaude, à mesure que l'on augmente la tension électrique. Par la suite, la tension est maintenue à sa valeur la plus haute (12 kV) et l'on augmente la température par élévation de la puissance des lampes. On remarque alors que la phase solide formée sous l'effet de la tension électrique fond de nouveau. Une augmentation d'environ 3% de la puissance permet de retrouver le volume initial du milieu fondu. Enfin, à température constante, si l'on ramène la tension électrique à une valeur inférieure à la tension seuil, on observe également la fusion des zones solides induites par le champ électrique.



*Fig. 60: Photos de la zone liquide lors de la croissance de  $BaCo_2V_2O_8$  en fonction de la tension électrique appliquée*

L'influence du champ électrique sur l'équilibre des phases est quantifiée par l'évolution de la fraction du milieu liquide en fonction de la tension appliquée (**Fig. 61**). L'analyse de la fraction liquide s'opère par traitement d'images en isolant le volume de liquide L (zone fondue) et en considérant une géométrie cylindrique de la zone. Le volume peut donc être calculé par la mesure du rayon moyen de la zone:  $(r_{max} + r_{min})/2$ . Dans un dernier temps, l'expérience est reconduite et une trempe est réalisée pour une tension appliquée d'environ 10 kV et après capture d'image de la zone. La trempe permet de calculer la fraction réelle du milieu liquide par des coupes aux différentes interfaces et des pesées de chaque zone. Le rapport calculé ici est massique et non volumique. Néanmoins, en considérant des masses volumiques proches entre l'état liquide et l'état solide, on utilise ce résultat afin d'estimer l'erreur potentielle de

l'analyse par traitement d'images. Le résultat montre une très bonne concordance et valide la méthode d'analyse.



**Fig. 61** : Evolution de la fraction liquide du système  $BaCo_2V_2O_8$  en fonction de la tension électrique appliquée

D'un point de vue macroscopique, on peut considérer le phénomène de solidification induite sous champ électrique comme une compétition entre l'énergie thermique et une énergie supplémentaire due au champ externe. En effet, on observe une solidification qui procède par un déplacement des deux interfaces S/L vers le centre de la zone fondue, là où la température est la plus importante (c.f. **Fig. 60**). En outre, après solidification, une hausse de la température ou encore une diminution de la tension électrique permet de retrouver l'état initial. La tension seuil, entre 5 et 6 kV, en deçà de laquelle rien ne se passe témoigne d'un phénomène qui ne se produit que pour des champs appliqués suffisamment intense. Par ailleurs, des phénomènes de ségrégation menant à la précipitation d'une phase solide seraient possiblement à l'origine de la solidification. A ce titre, des analyses de diffraction des rayons X (**Fig. 62**) accompagnées d'images MEB (**Fig. 62**) et de mesures EDX sont menées sur l'échantillon ayant subi une trempe après solidification partielle induite par l'application du champ électrique. L'ensemble des mesures réalisées témoignent d'une solidification plus ou moins homogène du composé  $BaCo_2V_2O_8$ . On observe en effet la présence d'inclusions riches en  $Ba^{2+}$  et  $V^{5+}$  ou encore en  $Co^{2+}$ . La présence de ces inclusions n'est pas détectable en diffraction car leurs pics de diffraction sont noyés dans le bruit de fond de la mesure. Par ailleurs, la formation de ces précipités n'est pas liée à la présence du champ électrique car ces derniers sont généralement observés lors de la croissance du matériau en l'absence de champ (142).

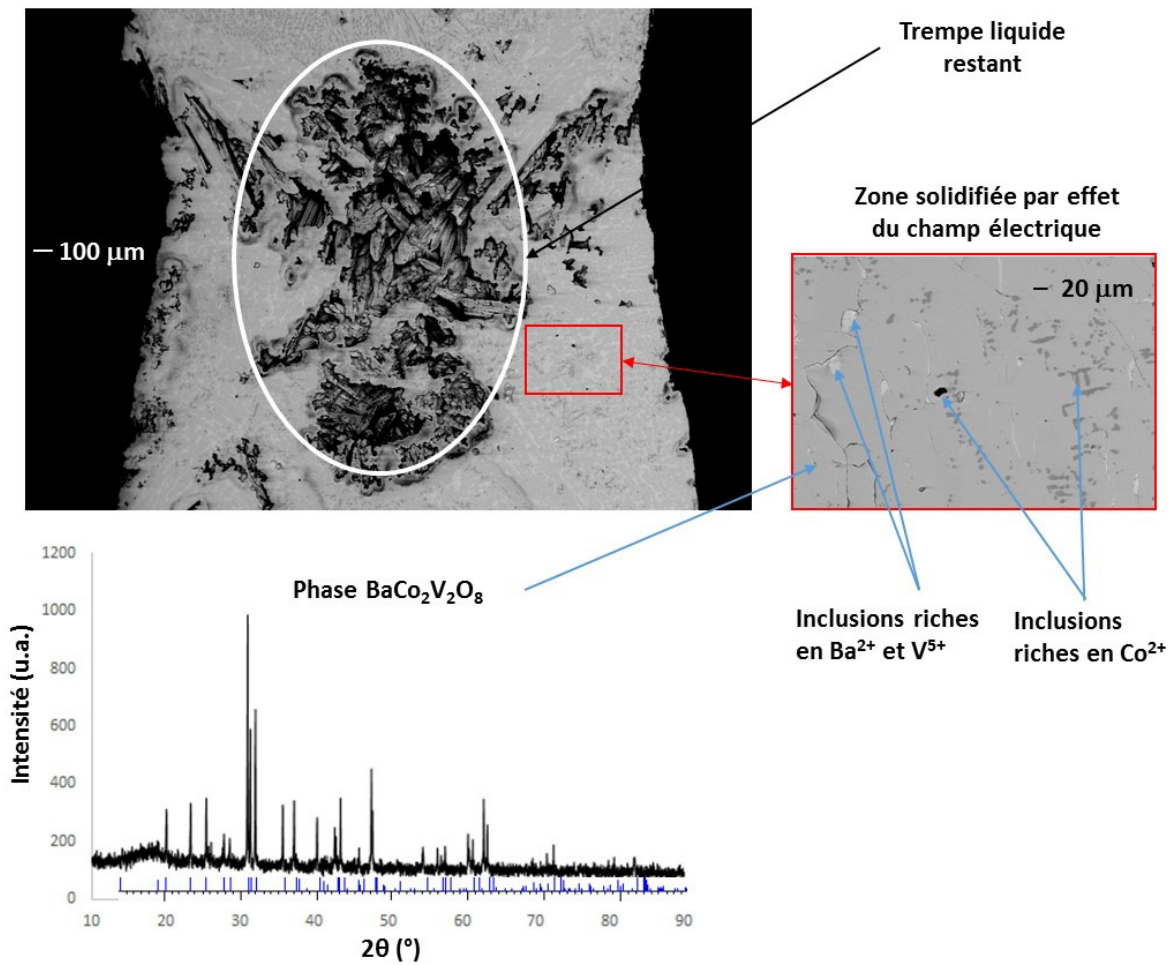


Fig. 62 : Image MEB et diffractogramme du système  $BaCo_2V_2O_8$  trempé sous une tension électrique  $\sim 10$  kV

Par la suite, l'analyse de diverses parties d'une croissance menée sans et sous champ électrique révèle que les inclusions sont présentes naturellement quelle que soit la condition de champ électrique. Elles ne disparaissent que pour des vitesses de translation lentes, proches de 1 mm/h. Bien qu'elles n'apparaissent pas sur les diffractogrammes, les images MEB révèlent la présence des différentes inclusions (Fig. 63).

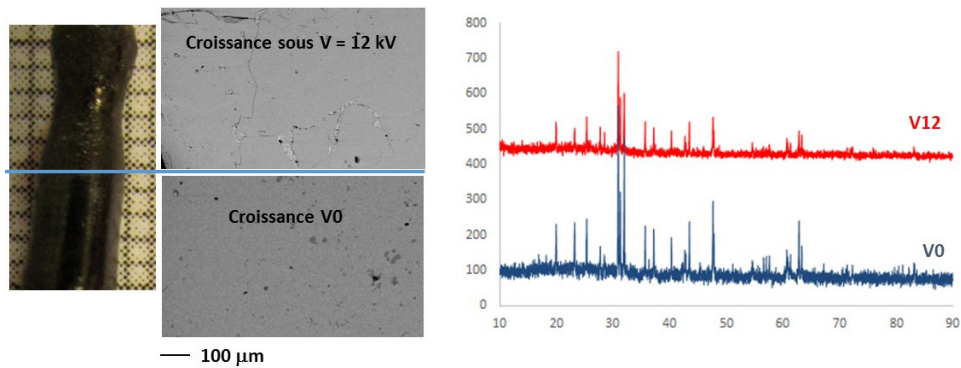


Fig. 63 : Croissance sans et sous tension électrique ; images MEB et diffractogrammes de rayons X obtenus sur différentes parties du cristal.

Les différentes expériences menées sur le composé  $\text{BaCo}_2\text{V}_2\text{O}_8$  révèlent un effet du champ électrique externe sur l'équilibre des phases de manière réversible et en équilibre avec la température du/des milieu(x). D'autre part, les inhomogénéités chimiques observées sont attribuées à la vitesse de solidification. **On retient donc que le phénomène observé est dû à une compétition thermodynamique entre la température et le champ électrique où le terme induit par le champ électrique fait très certainement intervenir la polarisation des milieux** (143).

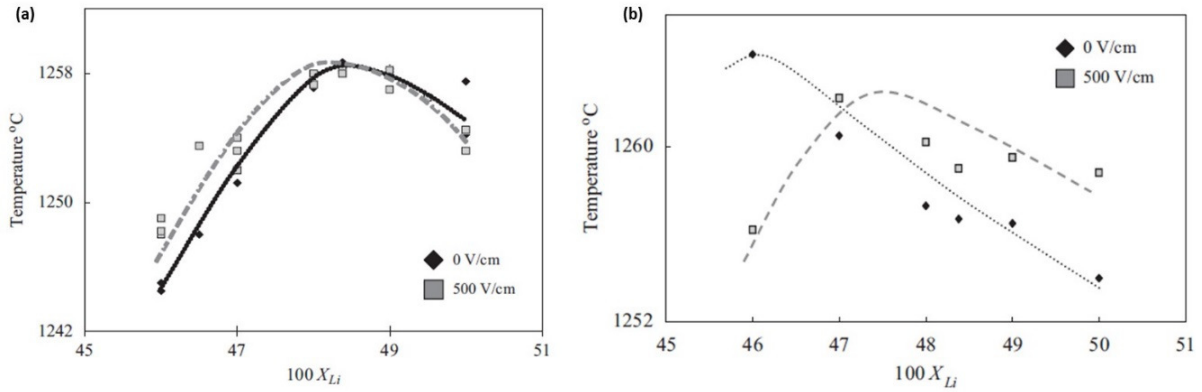
#### *4.1.2. Déplacement des frontières dans les diagrammes de phases solide-liquide*

Enoncé précédemment, la polarisation macroscopique d'un milieu soumis au champ électrique externe donne lieu à une énergie électrostatique accumulée dans le milieu en question (c.f. Chapitre 2.2.) et une variation du potentiel chimique des espèces le composant est donc attendue sous la forme:  $\mu'_i = \mu_i + \frac{1}{2} \varepsilon_0 (\varepsilon_{r,i} - 1) E^2 \varphi_i V_i$ . Par conséquent, l'équilibre thermodynamique initial est déstabilisé et l'on explique la transition liquide-solide induite par le champ électrique externe à travers une variation des potentiels chimiques des espèces aux états solide et liquide. L'explication retenue ici est à la base du développement analytique proposé par Uda et ses collaborateurs ayant étudié la croissance de plusieurs systèmes oxydes sous champ électrique externe, qui vise à quantifier la variation d'énergie induite par ce paramètre thermodynamique supplémentaire (91), (90), (93). Contrairement à la description de l'électrocristallisation de la glace où l'expression simple d'une polarisation macroscopique utilisée pour décrire le phénomène de variation d'énergie libre (c.f. Chapitre 3.1.2), la variation d'énergie libre introduite par les auteurs fait intervenir la subtilité d'une dépendance vis-à-vis de la concentration des espèces. En effet, dans les milieux homogènes tels que l'eau, la polarisation macroscopique est la somme des polarisations microscopiques de chaque molécule. Ainsi, la grandeur associée, à savoir la constante diélectrique, est homogène au niveau macroscopique. Dans le cas des systèmes oxydes, les milieux en présence sont composés d'un ensemble d'ions dont les concentrations respectives au front de croissance déterminent la température de fusion ainsi que la nature congruente ou incongruente de la transition de phase. Or, comme expliquée au chapitre 2.3.1, la constante diélectrique de l'interface dépend de la composition de la double couche électrique qui se forme et il ne fait aucun doute quant au fait que le champ électrique ait une incidence sur les profils de concentrations des différentes espèces. En effet, des mesures en



ATD de la température de fusion de  $\text{LiNbO}_3$  sous champ électrique externe témoignent d'une variation dépendante de la concentration en espèces  $i$  :  $\text{Li}_2\text{O}$  et  $j$  :  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  (**Fig. 64a**) (91). Par ailleurs, des variations importantes et une inversion de l'effet du champ pour le même matériau dopé à 6 % mol en  $\text{MgO}$  confirment un effet thermodynamique qui doit tenir compte de l'organisation à l'échelle microscopique, i.e. de la répartition des espèces à l'interface et de son influence sur la variation de la constante diélectrique (**Fig. 64b**). La variation d'énergie libre de la phase  $\theta$  sous champ électrique en fonction des fractions molaires  $\varphi$  associées aux volumes molaires  $V$  des espèces  $i$  et  $j$  est exprimée sous l'hypothèse d'un champ électrique indépendant de la concentration en espèce  $i$  ou  $j$  :

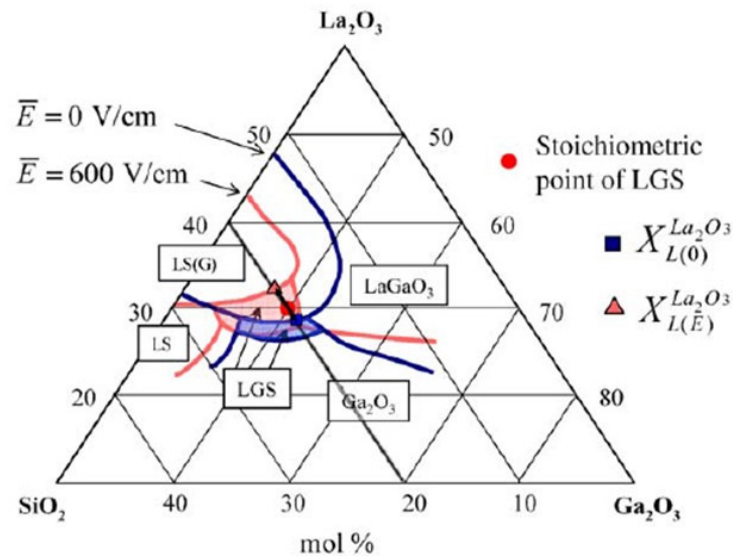
$$\Delta G_{\theta}^E = G_{\theta}^E - G_{\theta} = \frac{1}{2} E_{\theta}^2 [\varphi_{\theta}^j V_{\theta}^j - \varphi_{\theta}^i V_{\theta}^i] \left( \frac{\partial \varepsilon_{\theta}}{\partial \varphi_{\theta}^j} \right)$$



**Fig. 64** : Evolution de la température de fusion de (a)  $\text{LiNbO}_3$  et (b)  $\text{LiNbO}_3$  : 6%  $\text{MgO}$  en fonction de la concentration en Li dans le cristal, sous 0 et 500 V/cm (91)

Les calculs associés permettent de rendre compte de la variation de la température de fusion en fonction de l'appauvrissement ou l'enrichissement du cristal en Li et confirment l'importance du signe de  $\partial \varepsilon_{\text{solide}} / \partial \varphi_{\text{solide}}^{\text{Li}_2\text{O}}$  notamment car, considérant  $\varepsilon_{\text{solide}} \ll \varepsilon_{\text{liquide}}$  et ne tenant pas compte de la charge d'espace possible dans une structure double couche à l'interface, on a  $E_{\text{solide}} \gg E_{\text{liquide}}$  et la variation d'énergie libre sous champ électrique externe a principalement lieu au sein du milieu solide. En effet, s'agissant de l'étude du système  $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$  (LGS), les auteurs considèrent une interface à l'électronéutralité où  $z_L^j = z_S^j$  et justifient le choix de ne pas tenir compte de l'effet de migration des ions dont l'expression de la vitesse sous champ  $V_E = \frac{D^j z^j e E}{kT}$  mènerait inéluctablement à un problème beaucoup plus complexe par le choix d'un champ périodique d'une fréquence suffisamment élevée pour ne pas induire ce phénomène, particulièrement présent en champ continu (93). Les études dans une cellule sous microscope

reliée à une source de tension ont révélé un diagramme de phase sensible au champ appliqué jusqu'à la transition d'une fusion incongruente vers une fusion congruente sous un champ de 600 V/cm (**Fig. 65**) où les frontières du liquidus englobent le point de composition stoechiométrique LGS.



**Fig. 65** : Diagramme de phase sans et sous champ électrique (600 V/cm) du système LGS (93)

Les calculs associés permettent de rendre compte du diagramme de phase en présence du champ électrique mais ces derniers se heurtent à la même incompatibilité observée lors des calculs de la température de fusion de  $\text{LiNbO}_3$  où ils mettent en évidence un champ électrique de  $10^4$  V/cm nécessaire à élever de  $1^\circ\text{C}$  sa température de fusion. Ici, le champ nécessaire pour obtenir une fusion congruente (variation de 1500 J/mol) s'élève à  $5 \cdot 10^4$  V/cm. Les auteurs suggèrent alors que la présence d'une double couche électrique aux interfaces permet de générer un champ local de cet ordre de grandeur. Par accroissement de la complexité du système étudié, Huang, Uda et Koh (90) étudient le système de fibres  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  (YBCO) dont l'équilibre péritectique permet une approche particulière sur la dynamique de croissance en présence d'un champ externe. Dans un ensemble complexe de mécanismes menant à la formation de YBCO (phase 123) où  $211 (\text{Y}_2\text{BaCuO}_5) + \text{L} \rightarrow 123$ , les auteurs identifient l'influence du champ électrique sur chaque étape de la réaction. Ces derniers observent tout d'abord un mode de croissance couche par couche identique. Néanmoins, un retard à la croissance est observé pour une même température de travail, i.e. un degré équivalent de surfusion. Les cinétiques de transport au sein de la phase liquide et d'incorporation d'unités structurales étant identiques, les auteurs attribuent ce retard à un effet du champ sur l'énergie d'activation des germes. En effet ces derniers remarquent qu'une surfusion de  $7^\circ\text{C}$  supplémentaire à celle employée en l'absence

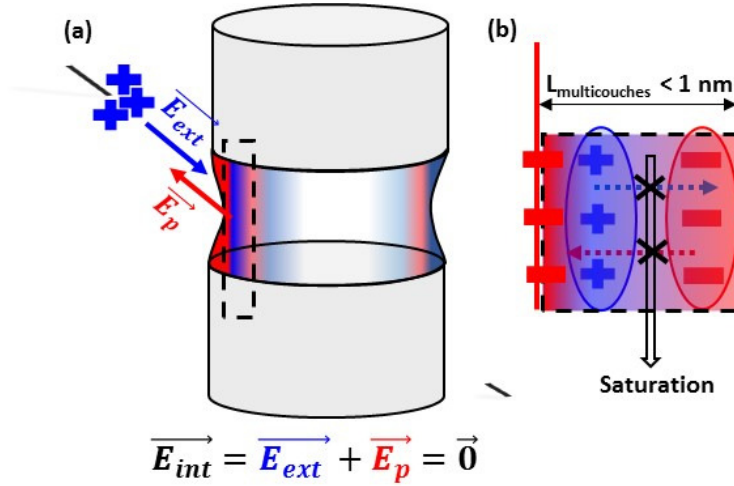
de champ électrique permet d'obtenir une cinétique de croissance identique. Les auteurs suggèrent donc une importance du champ électrique sur l'énergie d'activation des germes constitués de  $n$  atomes (ou ions) :  $\Delta G_E(n) = \Delta G_0(n) + \Delta W_E(n)$  où  $\Delta G_0(n)$  est l'énergie d'activation en l'absence de champ électrique décrite au chapitre 1.1.2 et  $\Delta W_E(n) = \frac{3}{8\pi} v_c E^2 n \varepsilon_l \left[ \frac{(1-\varepsilon_s/\varepsilon_l)}{(2+\varepsilon_s/\varepsilon_l)} \right]$  est le terme additionnel due au champ électrique. Dans le développement présenté ici,  $\Delta W_E$  est un terme positif lorsque la permittivité du solide est plus faible que celle du liquide et l'énergie d'activation augmente. Un degré supplémentaire de surfusion est alors nécessaire pour initier la formation des premiers grains solides. Nous verrons par la suite que plusieurs auteurs se sont intéressés à décrire l'énergie d'activation de la germination en présence d'un champ électrostatique et que des conclusions différentes émergent des différents traitements analytiques. Les résultats de la littérature seront autant de bases de réflexion, dans la suite du manuscrit, quant aux observations propres au phénomène de germination. Enfin, s'agissant de la germination d'une phase en équilibre péritectique, Huang, Uda et Koh s'intéressent également au phénomène de dissolution de la phase réactive 211 et à la migration des espèces au sein de la zone solvante. Bien que les auteurs n'observent pas d'importance particulière du champ électrique sur la migration, cet aspect est sans nul doute perturbé par la présence d'un champ externe. Les auteurs expliquent que dans le cas de leur étude, un champ très faible, de l'ordre de quelques mV/cm, est attendu au sein de la zone solvante et, par conséquent, l'influence n'est pas discernable. En effet, les auteurs rappellent que le milieu liquide étant conducteur à cause de la présence d'ions dissociés, certains s'accumulent en surface où un champ intense à l'interface avec l'air est attendu mais provoquent un écran qui atténue fortement le champ électrique en volume. Néanmoins, l'équation du flux des espèces au sein du milieu liquide est rappelée :

$$J^j = -D^j \frac{\partial C^j}{\partial x} - VC^j + \frac{D^j z^j e E_L C^j}{kT}$$

où  $V$  est la vitesse de croissance.

On peut donc supposer, dans le cas de notre expérience de solidification induite, que le champ seuil résulte d'un phénomène d'écran du champ extérieur par le champ local produit par la double couche électrique (**Fig. 66**). En effet, sous l'influence du champ externe ( $\vec{E}_{ext}$ ), le milieu liquide se polarise en surface et crée un champ  $\vec{E}_p$  qui s'oppose au champ externe (**Fig. 66a**). Néanmoins, l'excès de charges négatives en surface est limité par la capacité du milieu à se polariser si bien qu'à champ fort, le mécanisme sature et la double couche n'est plus suffisante à contrebalancer le champ externe (**Fig. 66b**). Ce dernier traverse alors l'interface de croissance,

modifiant les conditions de l'équilibre liquide-solide et induit un mode de transport par électromigration au sein du volume de la zone fondue.



**Fig. 66 :** (a) Champ de polarisation interne à la double couche électrique et (b) saturation du mécanisme de polarisation de la double couche électrique

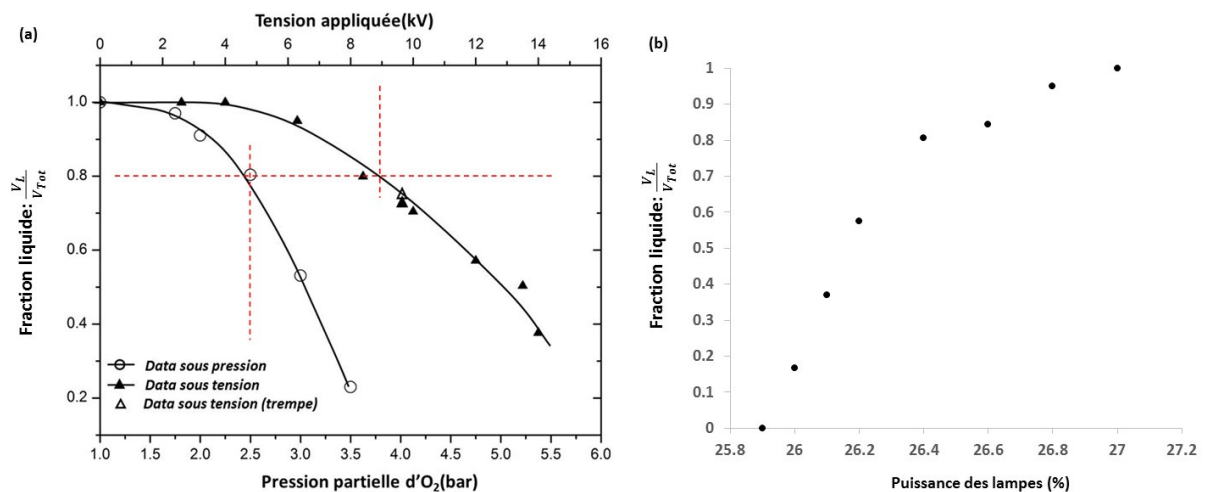
Enfin, les auteurs parviennent à extraire la température de fusion de la phase 211 et attestent que celle-ci augmente de 1.4°C sous un champ électrique de 500 V/cm. Sur la même base analytique, l'équation de la température de fusion sous champ électrique est donnée :

$$\frac{T_m^E}{T_m^0} = \left[ 1 + \frac{1}{2} \frac{(v_L^j E_L^2 (\partial \varepsilon_L / \partial \varphi_L^j) - v_S^j E_S^2 (\partial \varepsilon_S / \partial \varphi_S^j))}{\Delta \mu_0^j} \right] \quad (1)$$

Les auteurs prédisent qualitativement  $T_m^E > T_m^0$  avec pour hypothèses  $E_{solide} \gg E_{liquide}$  car  $\varepsilon_{solide} \ll \varepsilon_{liquide}$  et surtout  $\partial \varepsilon_L / \partial \varphi_L^j < 0$  et  $\partial \varepsilon_S / \partial \varphi_S^j < 0$  basées sur (144) qui semblent hasardeuses. Enfin, les auteurs remarquent également par mesure ATD, une diminution de l'énergie d'activation de dissolution de la phase 211 sous l'effet du champ électrique, ce qui relève encore **d'un impact thermodynamique sur la cinétique de formation des cristaux et met en lumière l'importance du champ électrique vis-à-vis des mécanismes de transfert de matière d'une phase à une autre.**

#### 4.1.3. Une équivalence champ électrique–température ?

D'après les modèles thermodynamiques, la présence du champ électrique modifie l'équilibre énergétique des phases. On attribue donc au champ électrique la capacité de modifier substantiellement l'énergie libre du milieu liquide, et ce, notamment aux interfaces, là où l'établissement d'une double couche électrique provoque la formation d'un champ interne très intense. A titre de comparaison concernant l'influence des paramètres thermodynamiques sur l'équilibre des phases, nous avons mené une expérience similaire sur le composé  $\text{BaCo}_2\text{V}_2\text{O}_8$  avec, cette fois-ci, une variation de la pression d'oxygène (**Fig. 67a**). Initiée sous balayage d'oxygène ( $p_{\text{O}_2} = 1$ ), les translations sont arrêtées lorsque l'état stationnaire de croissance est atteint. De manière attendue, le volume liquide se solidifie petit à petit à mesure de l'augmentation de pression. Enfin, nous avons également mené une expérience de solidification par diminution progressive de la puissance des lampes dans le but de pouvoir établir des équivalences d'influence des paramètres thermodynamiques (**Fig. 67b**).

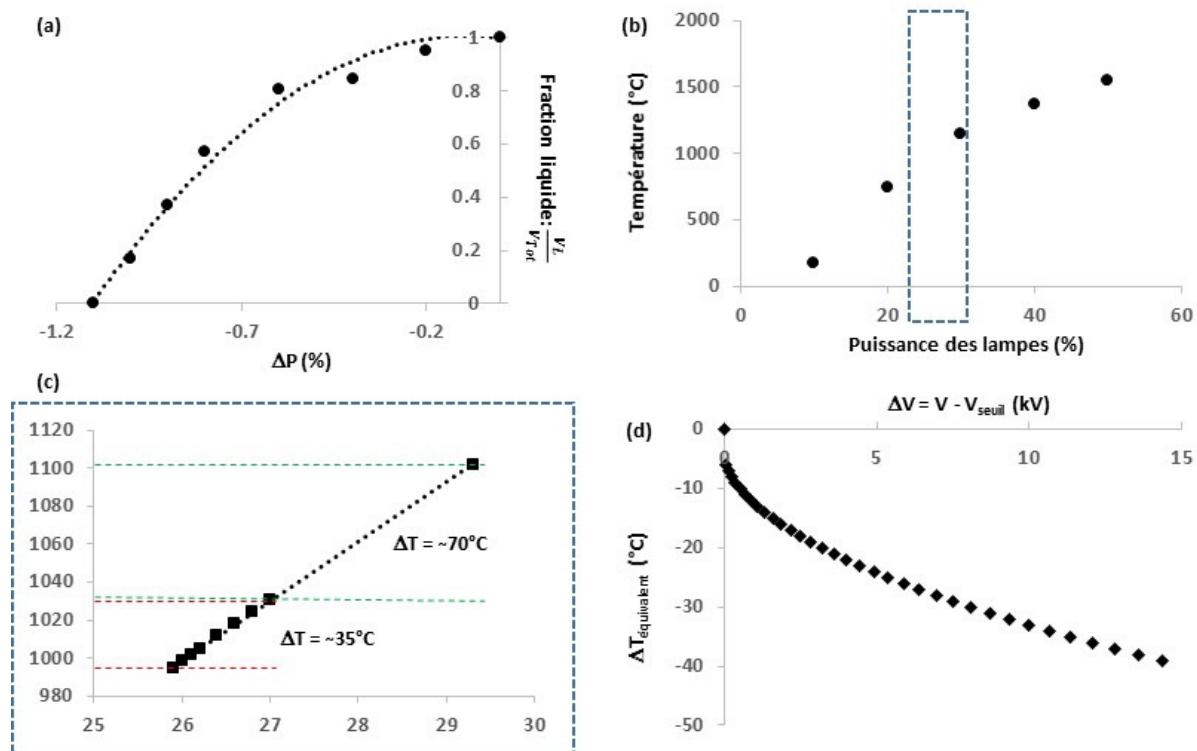


**Fig. 67 :** (a) Diminutions de la fraction de liquide induite par la tension électrique et la pression d'oxygène et (b) induite par la diminution de la puissance des lampes

Pour des raisons techniques, la solidification sous pression n'a pas pu être menée dans le même four à image que celui servant aux croissances sous champ électrique. La configuration des lampes étant différente (four CSI 4 miroirs), il n'est pas possible de comparer quantitativement les deux expériences. Néanmoins, les phénomènes observés sous pression et sous champ électrique présentent tous deux une réversibilité vis-à-vis de la cause donnant lieu à la transition de phase et sont tous deux en équilibre avec les conditions de température, si bien qu'il est possible pour toute valeur de pression ou champ électrique, de trouver une puissance de lampes

(une température) permettant de rétablir l'équilibre initial des phases. Par ailleurs, on n'observe pas la présence d'une pression seuil ni d'une diminution seuil de puissance des lampes si bien que **l'effet de seuil observé semble être une caractéristique particulière du champ électrique et appuie l'hypothèse selon laquelle l'énergie libre du volume liquide n'est modifiée qu'à partir d'une différence de tension suffisante permettant d'observer un champ électrique au sein du milieu.**

Dans le but d'établir une relation entre tension appliquée et diminution de température, une expérience de solidification par diminution de la puissance des lampes a, elle, été menée au four à image, dans la même configuration que l'effet du champ électrique. Les résultats montrent qu'une diminution de 1.1% de la puissance permet de solidifier intégralement le volume liquide (**Fig. 68a**). Pour obtenir une estimation de la variation de température mise en jeu, nous nous reportons à l'étude de Koohpayeh et al. (144) qui nous permet d'estimer la température de la zone fondue de l'oxyde  $YFeO_3$  en fonction de la puissance des lampes (**Fig. 68b**). Grâce à ses résultats, il est possible d'estimer la baisse de température liée à la diminution de la puissance des lampes (**Fig. 68c**). De cette manière, on modélise, d'une part, la diminution de température nécessaire à la diminution de fraction liquide et, d'autre part, la tension électrique nécessaire à cette même diminution de fraction liquide. Les équations sont alors mises en relation à travers la diminution équivalente de la fraction liquide et l'on établit une équivalence entre la tension appliquée et une baisse de température (**Fig. 68d**).



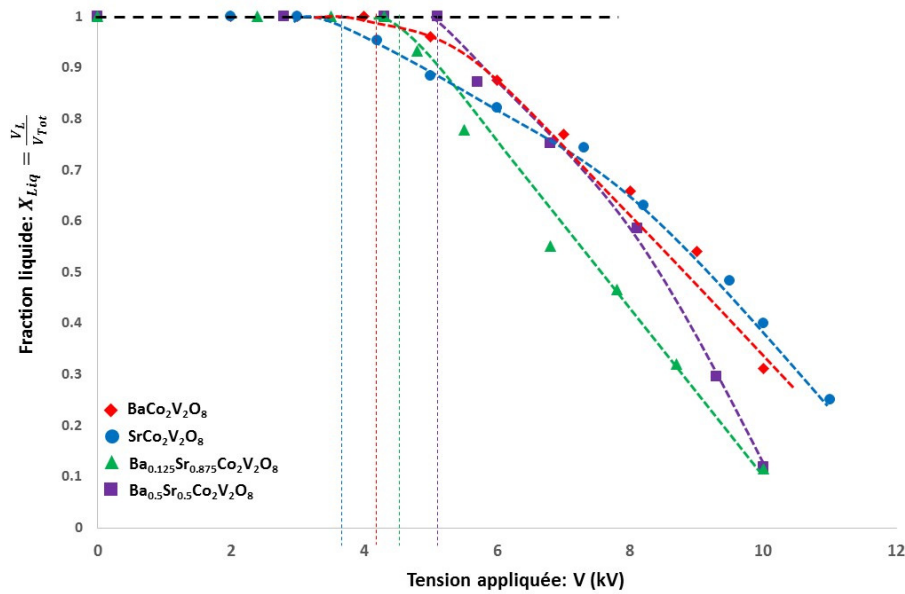
**Fig. 68:** Evolution de la fraction liquide suite à une diminution de la puissance des lampes, rapport entre puissance des lampes et température (Koochpayeh (16)), relation linéaire sur la gamme de puissance utilisée et équivalence entre tension électrique et diminution de température

Nous remarquons qu'à travers cette modélisation, nous obtenons « refroidissement » de l'ordre de plusieurs dizaines de degrés Celsius pour des tensions électriques très élevées. Le champ seuil étant soustrait pour des facilités de modélisation, ce dernier est à prendre en compte pour assimiler la tension extérieure à une diminution de température. Or, nous avons pu voir que sous tension électrique, le système peut être ramené à son état d'équilibre initial par une augmentation de la puissance des lampes. L'augmentation sous une tension extérieure de 12 kV est d'au-moins 2.3%, ce qui représente, toujours d'après l'étude de Koochpayeh, une augmentation en température de 70°C. **Cette élévation de température est très nettement supérieure à la variation fictive de température** (celle déduite par comparaison avec la solidification par diminution de la puissance des lampes) due à la tension appliquée. La hausse de la température de fusion sous tension électrique obtenue lors des expériences de solidification induite est très largement supérieure à celles observées lors des expériences menées par Uda et ses collaborateurs sur  $\text{LiNbO}_3$  et  $\text{Y}_2\text{BaCuO}_5$ . Ceci pourrait s'expliquer à travers les conditions d'expérience qui, dans le cas de la croissance au four à image, implique un volume de matière beaucoup plus important que les expériences menées sous microscope qui ne permettent que de travailler à l'échelle du  $\mu\text{L}$  au  $\text{mL}$  bien qu'un ensemble de mécanismes

supplémentaires à la polarisation des milieux est à prévoir, dans la mesure où le développement analytique décrit en 3.1. conduit au résultat où un champ électrique très intense ( $\sim 10^4$  V/cm) modifie de quelques degrés seulement la température de fusion.

D'après l'équation (1) de la température de fusion sous champ électrique, le facteur particulièrement important est la variation de permittivité diélectrique en fonction de la fraction molaire des espèces, notamment celle dans le milieu solide dans la mesure où, selon Uda,  $\epsilon_{solide} \ll \epsilon_{liquide}$  et donc  $E_{solide} \gg E_{liquide}$ . Par ailleurs, la modélisation de la variation d'énergie libre sous champ électrique développée par Uda fait intervenir le critère essentiel de la variation de permittivité diélectrique en fonction de la composition. C'est pourquoi, dans le but d'identifier l'importance des propriétés électriques des milieux vis-à-vis de l'influence du champ électrique sur l'équilibre des phases, la même expérience de solidification induite a été menée sur quatre compositions  $Ba_{1-x}Sr_xCo_2V_2O_8$  où  $x = 0$ ,  $x = 0.5$ ,  $x = 0.875$  et  $x = 1$ . Les composés  $BaCo_2V_2O_8$  et  $SrCo_2V_2O_8$  ( $I4_1cd$ ,  $a = b = 12.267$  Å,  $c = 8.424$  Å (142)) ayant tous deux des températures de fusion congruente très proches (142), la température de travail est identique pour l'ensemble des expériences de solidification. Les courbes obtenues pour les différentes compositions étudiées présentent toutes un profil similaire bien que certains écarts peuvent s'interpréter du point de vue du critère mentionné (**Fig. 69**). Au-delà des erreurs liées aux conditions d'observation et de traitement de l'effet observé, les différences observées doivent également être nuancées vis-à-vis des conditions d'expérience difficilement évaluables à savoir l'écart à la circularité de l'interface, un volume liquide initial légèrement différent d'une expérience à l'autre ainsi qu'un écart aux électrodes plus ou moins important de l'ensemble des milieux solide (barreau)-liquide-solide (cristal). En première observation, on remarque que la courbe de solidification du composé  $BaCo_2V_2O_8$  diffère légèrement de celle obtenue précédemment (**Fig. 61**). En effet, l'expérience ayant été menée sur un volume initial légèrement inférieur, on constate un champ seuil légèrement moins intense ainsi qu'une diminution de la fraction de liquide plus importante. Cette observation reflète donc bien l'évolution de l'énergie libre en fonction de la tension appliquée qui, dans le modèle électrostatique s'obtient par l'intégrale de l'induction électrique sur le volume du milieu exposé.





**Fig. 69** : Evolution de la fraction liquide lors des expériences de solidification induite sous champ électrique des diverses solutions solides  $Ba_{1-x}Sr_xCo_2V_2O_8$

Lors des expériences de solidification menées pour les différentes compositions, la croissance préalable a permis d'atteindre un état stationnaire avec des tailles d'interfaces contrôlées et donc, un volume liquide proche d'une expérience à l'autre. On remarque en premier lieu un champ seuil qui varie d'une composition à l'autre. La présence du champ seuil est particulièrement complexe à expliquer et de nombreuses hypothèses quant à son origine sont possibles et seront discutées par la suite. S'agissant de la solidification, on peut remarquer que les composés définis  $BaCo_2V_2O_8$  et  $SrCo_2V_2O_8$  présentent un comportement similaire avec un champ seuil plus bas et une solidification progressive tandis que les solutions solides, elles, témoignent d'un champ seuil plus important, notamment dans le cas de la composition  $x = 0.5$ , ainsi qu'une solidification plus prononcée sous l'effet du champ électrique. L'expression de l'énergie libre sous champ électrique fait intervenir  $E^2$ . Lors de l'expérience, la distance entre les électrodes et les milieux matériels étant constante, on peut assimiler, en première approximation, la variation au carré du potentiel électrique appliqué au terme  $E^2$ . L'analyse de la variation de la fraction volumique de la zone liquide en fonction de la tension au carré révèle en effet une bonne corrélation linéaire (**Fig. 70a**). Cette même analyse est également conduite en tenant compte du potentiel seuil (**Fig. 70b**). On remarque que la prise en compte du potentiel seuil impacte très peu les résultats, si ce n'est un léger écart à la linéarité dans le cas de la composition  $x = 0.875$ .

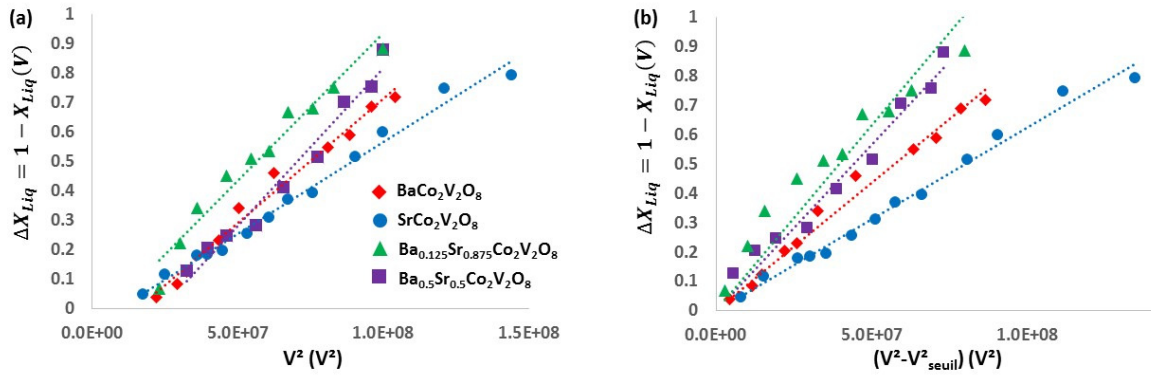


Fig. 70 : Corrélations linéaires de la variation de la fraction liquide en fonction (a) de  $V^2$ , (b) de  $V^2 - V_{seuil}^2$

Les droites obtenues permettent de relever les pentes de solidification qui traduisent la compétition entre énergie thermique et énergie électrostatique avec un bon accord en fonction de  $V^2$  (Fig. 71a). En outre, une relation linéaire entre la fraction solidifiée et la variation au carré de la température apparaît également (Fig. 71b) pour l'expérience menée sur le composé  $BaCo_2V_2O_8$ . La corrélation permet d'obtenir la pente de solidification.

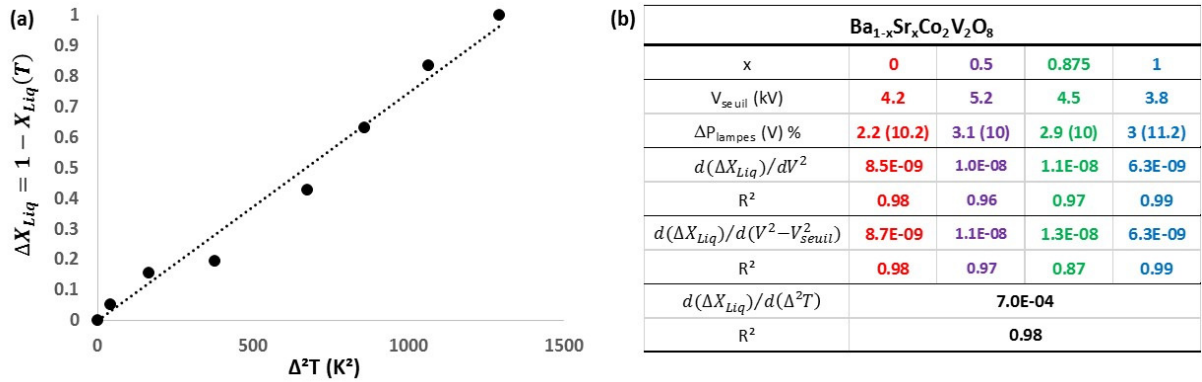


Fig. 71 : (a) variation de la fraction liquide en fonction de  $(T(X_{Liq}) - T_f)^2$  et (b) résultats des différentes corrélations linéaires des différentes compositions étudiées

On procède alors au rapport entre la variation de température, i.e.  $\Delta T$  nécessaire à une diminution de la fraction liquide, et l'impact électrostatique sur la température de fusion:

$$\sqrt{\frac{d(\Delta X_{Liq})/dV^2}{d(\Delta X_{Liq})/d(\Delta^2 T)}} = \frac{dT}{dV} = 3 \cdot 10^{-3} \text{ (}^\circ\text{C/V)}$$

Dans la mesure où l'on considère le champ électrique agissant sur les potentiels chimiques comme la différence de potentiel entre les électrodes espacées de 3cm, on obtient :

$$\frac{dT}{dE} = 1 \cdot 10^{-3} \left( \frac{^{\circ}\text{C}}{\frac{\text{V}}{\text{cm}}} \right)$$

Enfin, l'augmentation de la puissance de chauffe, nécessaire au retour du volume initial de la zone liquide sous la tension maximale, est également déterminée pour chaque composition (**Fig. 71b**). Les variations impliquent comme précédemment une augmentation très importante de la température de fusion qui engage très probablement des mécanismes subsidiaires à l'accumulation de l'énergie électrostatique d'autant qu'on distingue une variation assez forte dans le cas du composé défini  $\text{SrCo}_2\text{V}_2\text{O}_8$  et des solutions solides  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_2\text{V}_2\text{O}_8$  et  $\text{Ba}_{0.125}\text{Sr}_{0.875}\text{Co}_2\text{V}_2\text{O}_8$ . Le problème paraît donc complexe à définir dans son ensemble. Néanmoins, présentées au chapitre 3.1., la cristallisation sous champ externe fait régulièrement intervenir la variation d'énergie libre à travers le mécanisme de polarisation. Ces mêmes travaux ont également été appliqués aux systèmes oxydes et révèlent l'importance des déplacements d'équilibre. Il convient alors d'analyser dans un premier temps les résultats de solidification à travers les concepts thermodynamiques de la polarisation des milieux.

Les pentes de solidification des composés  $\text{BaCo}_2\text{V}_2\text{O}_8$  et  $\text{SrCo}_2\text{V}_2\text{O}_8$  sont susceptibles d'être directement définies par l'écart énergétique entre les états liquide et solide dans la mesure où ces composés ont des fusions congruentes (142). L'interprétation demeure cependant difficile dans la mesure où le champ électrique induit une variation simultanée des énergies libres des deux phases et ce, dans des proportions dépendantes de leur capacité de polarisation. Pour que la solidification ait lieu, la variation énergétique sous champ électrique doit être différente d'une phase à l'autre. On rappelle, dans le modèle du condensateur plan, l'énergie stockée par la polarisation sous champ électrique est  $W = \frac{1}{2}CV^2 = \frac{1}{2}\epsilon_0\epsilon_r \frac{S}{l}V^2 = \frac{1}{2}\epsilon_0\epsilon_r vE^2$ . Le champ électrique produit une énergie potentielle, ce qui se traduit, d'un point de vue thermodynamique, par une déstabilisation des phases liquide et solide:

$\mu'_i = \mu_i + \frac{1}{2}\epsilon_0(\epsilon_{r,i} - 1)E_i^2\varphi_iV_i$  (c.f. Chapitre 3.1.) où du point de vue d'un corps pur et d'une solidification congruente, on pourrait considérer  $i$  comme étant la phase liquide ou solide et l'on peut alors différencier les potentiels chimiques sous l'effet du champ électrique :

$$\Delta\mu_{S-L}^E = \Delta\mu_{S-L}^0 + \frac{1}{2}\epsilon_0[(\epsilon_{r,S} - 1)E_S^2\varphi_SV_S - (\epsilon_{r,L} - 1)E_L^2\varphi_LV_L]$$

Remarquons ici que, dans la mesure où la configuration du dispositif impose une induction électrique dans un volume initialement majoritairement liquide, il est indispensable que le système réponde à la condition  $\varepsilon_{solide} \gg \varepsilon_{liquide}$  pour que  $E_{liquide} \gg E_{solide}$  pour que la solidification ait lieu. Par ailleurs, le volume molaire des phases étant considéré indépendant du champ électrique et relativement proche d'une phase à l'autre (jusqu'à 20% d'écart c.f. 2.4.1.), leur fraction agit directement dans l'évolution de  $\Delta\mu_{S-L}^E$ . Or, une variation négative de  $\varphi_L$  traduisant le phénomène de solidification irait dans le sens d'une solidification de moins en moins favorisée. On peut s'apercevoir ici que le modèle faisant référence à des phases homogènes composées d'un corps pur  $i$  ne permet pas de rendre compte de la solidification observée. Du moins, elle contredit le critère émis par Uda et al., à savoir  $\varepsilon_{solide} \ll \varepsilon_{liquide}$  dans les systèmes oxydes étudiés (LGS, LiNbO<sub>3</sub> et YBCO) et ne permet pas de rendre compte de la variation de la fraction liquide sous l'effet d'une augmentation de tension électrique. On rappelle que ces derniers décrivent la variation d'énergie libre :

$$\Delta G_{\theta}^E = G_{\theta}^E - G_{\theta} = \frac{1}{2} E_{\theta}^2 [\varphi_{\theta}^j V_{\theta}^j - \varphi_{\theta}^i V_{\theta}^i] \left( \frac{\partial \varepsilon_{\theta}}{\partial \varphi_{\theta}^j} \right)$$

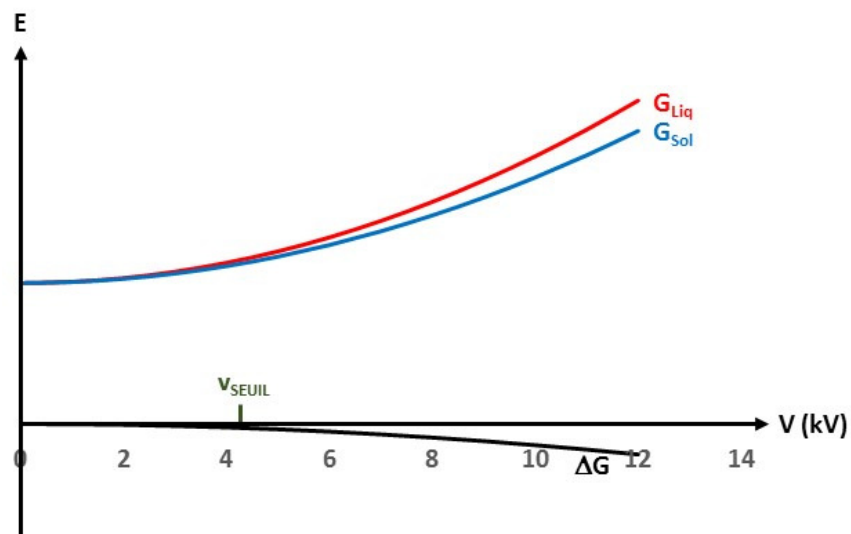
dont l'effet du champ électrique se mesure à travers la variation de la constante diélectrique, i.e. la polarisation, en fonction de la concentration en espèces Li<sub>2</sub>O dans la phase  $\theta$  dans le cas du système binaire Li<sub>2</sub>O-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (espèce  $i$ ) qui décrit la condition thermodynamique de la cristallisation du composé LiNbO<sub>3</sub>. On en déduit donc que les liquidus et solidus du diagramme (T,  $\varphi$ ) possèdent des pentes qui varient sous l'effet du champ et modifient la température d'équilibre avec comme critère

prépondérant, le signe du terme  $\left( \frac{\partial \varepsilon_{\theta}}{\partial \varphi_{\theta}^j} \right)$ . Huang, Uda et Koh (90) explicitent la dépendance de

la température de fusion vis-à-vis de la concentration en une espèce donnée (**Eq. 1**) dans le cas du ternaire Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-BaO-CuO du système YBCO où la variation de la température de fusion de la phase 211 sous l'effet du champ est dépendante de la concentration en espèces  $j$  : Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dans la mesure où la phase liquide en équilibre est composée des espèces BaO et CuO. Le signe des pentes ainsi que le critère  $E_{solide} \gg E_{liquide}$  dictent l'évolution de la température de fusion.

Dans le cas de notre étude, les composés définis BaCo<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>8</sub> et SrCo<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>8</sub> ayant tous deux des fusions congruentes, le terme  $\left( \frac{\partial \varepsilon_{\theta}}{\partial \varphi_{\theta}^j} \right)$  semble compliqué à définir d'autant que des analyses élémentaires permettant de déterminer précisément la composition du solide cristallisé sous l'effet du champ n'ont pu être menées. Malgré tout, les pentes de solidification traduisent très certainement la variation de la différence d'énergie libre des phases solide et liquide sous l'effet du champ électrique (**Fig. 72**). On imagine donc que les courbes ne se différencient qu'au-delà

du champ seuil, lorsque le champ local de la double couche n'est plus suffisant à écranter le champ externe.



*Fig. 72 : Représentation schématique de l'écart énergétique produit par la tension électrique menant à la solidification induite*

Les écarts de pente observés pour les différents composés seraient, dans le cas énoncé, dû à des différences de constantes diélectriques entre les phases. S'agissant du milieu liquide, la substitution d'ions  $\text{Ba}^{2+}$  par des ions  $\text{Sr}^{2+}$  ne semble pas de nature à modifier le profil diélectrique. En effet, la formation de la double couche électrique à l'interface de cristallisation devrait préférentiellement faire intervenir les cations les plus mobiles. Il convient donc de penser que les cations  $\text{V}^{5+}$  dont le rayon ionique ( $r_{\text{V}^{5+}} = 54 \text{ pm}$ ) est le plus faible et la charge la plus importante ou, dans une moindre mesure, les ions  $\text{Co}^{2+}$  ( $r_{\text{Co}^{2+}} = 65 \text{ pm}$ ) seraient les plus influencés par la présence du champ externe et formeraient, préférentiellement aux ions  $\text{Ba}^{2+}$  ( $r_{\text{Ba}^{2+}} = 135 \text{ pm}$ ) ou  $\text{Sr}^{2+}$  ( $r_{\text{Sr}^{2+}} = 118 \text{ pm}$ ), la paroi positive à l'interface. De plus, ces derniers, de forte basicité, ont tendance à complexer le milieu liquide et sont donc attendus à l'extérieur proche de la double couche. On peut donc s'attendre à ce que l'ensemble des composés manifestent en phase liquide une structure de double couche similaire avec un potentiel électrique conséquent, déterminé par l'accumulation des ions  $\text{V}^{5+}$  et donc une constante diélectrique faible. Les différents comportements à la solidification sous champ électrique seraient donc plus probablement dus aux grandeurs électriques des phases solides. Par ailleurs, il est possible d'envisager le champ seuil à travers les concepts électrochimiques d'activation du transfert de charge. En effet, les cellules électrochimiques nécessitent très généralement l'application d'une surtension permettant d'activer un état dont l'instabilité engendre spontanément la réaction d'oxydoréduction. De la même manière, une cellule

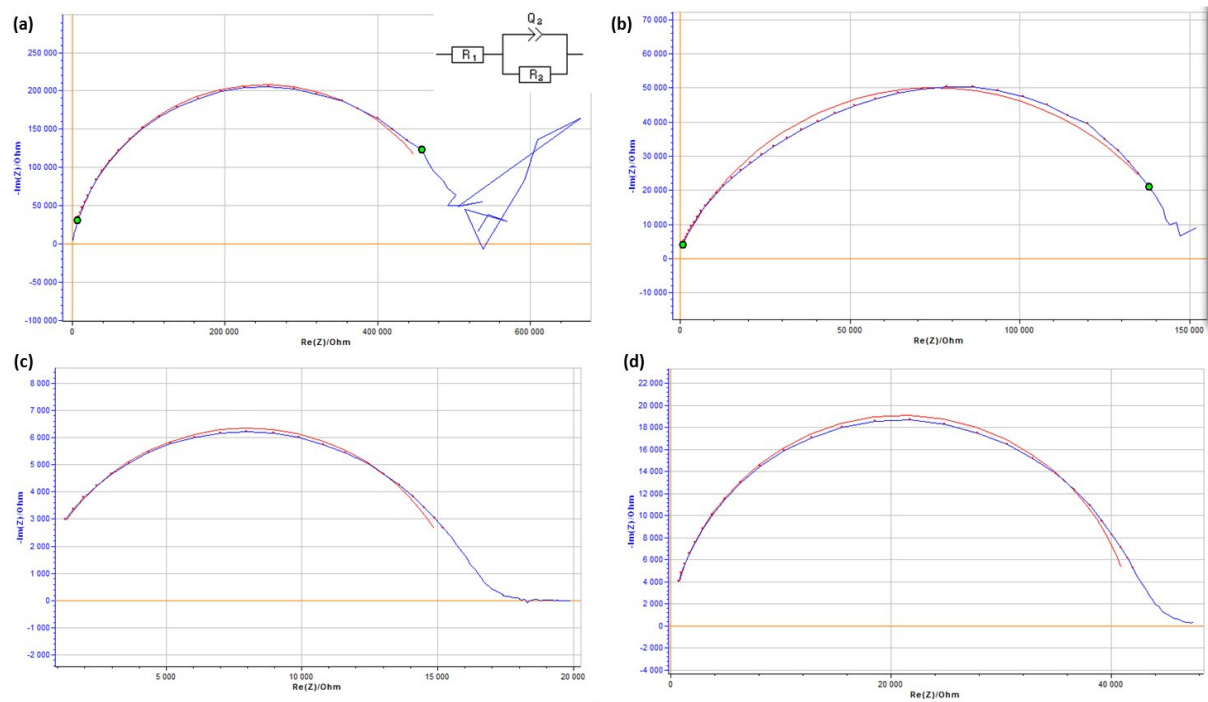
photovoltaïque de jonction PN nécessite d'être activée, généralement par la lumière, pour induire le transfert d'électrons-trous d'une jonction à l'autre. En effet, la différence de potentiel établit spontanément à l'interface bloque les courants de diffusion et peut être abaissée par la polarisation. Ces concepts d'activation sont finalement analogues à la formation d'une double couche ayant un effet d'écran vis-à-vis du champ externe. En effet, nous avons pu voir que la formation de la double couche est un phénomène spontané, provoqué par l'équilibrage des énergies portées, côté paroi solide, par les électrons et, côté solution, par les ions. Les inflexions de bandes de conduction et de valence observées à la jonction PN des matériaux sont, en cela, analogues à celles provoquées qui accompagnent la formation d'une double couche électrique à l'interface semi-conducteur-solution électrolytique.

## 4.2. Mesures d'impédance

---

Afin de mettre le phénomène de solidification en relation avec les propriétés électriques des milieux, des mesures d'impédance ont été menées sur des cristaux de chaque composition étudiée et les diagrammes de Nyquist associés aux mesures révèlent des mécanismes capacitifs (**Fig. 73**). En effet, la spectroscopie d'impédance électrochimique se base sur la mesure d'une impédance complexe :  $Z(\omega) = \frac{\Delta E(\omega)}{\Delta I(\omega)}$  où  $\Delta E(\omega)$  est la perturbation de potentiel imposée de pulsation  $\omega$  et  $\Delta I(\omega)$  la réponse en courant du système étudié. La partie réelle de l'impédance nous donne la résistance du système électrochimique tandis que la partie imaginaire, qui produit un déphasage, met en lumière les phénomènes capacitifs tel que  $Z_{Re}(\omega) = R$  et  $Z_C(\omega) = -\frac{1}{j\omega C}$ . La modélisation d'un circuit électrique permet de déduire des mesures, en fonction des caractéristiques géométriques de l'expérience, la ou les valeurs de résistance(s) et de capacité(s). Ici, un circuit R1+Q2//R2, i.e. une résistance R1 en série d'une résistance R2, elle-même en parallèle d'une capacité à comportement non idéal, i.e. une dispersion de capacités (hétérogénéités de surface, porosité...) ou un changement de capacité en fonction de la fréquence (145) Q2, nous permet de déterminer la constante diélectrique des composés à cette température en tenant compte de la géométrie (surface S et épaisseur l) du matériau analysé dans l'approximation du condensateur plan :

$$C = \varepsilon_0 \varepsilon_R \frac{S}{l}$$



**Fig. 73 :** Diagrammes de Nyquist des mesures d'impédances des composés (a)  $x = 0$ , (b)  $x = 0.5$ , (c)  $x = 0.875$  et (d)  $x = 1$

Ainsi, les calculs (**Tab. 1**) révèlent des permittivités diélectriques bien supérieures des solutions solides vis-à-vis de celles des composés définis et des valeurs  $\varepsilon(x = 1) < \varepsilon(x = 0) < \varepsilon(x = 0.5) < \varepsilon(x = 0.875)$  qui correspondent aux valeurs croissantes de pentes de solidification (**Fig. 71b**). Néanmoins, nous ne nous risquons pas à conclure sur une corrélation entre les valeurs de permittivités diélectriques et pentes de solidification car la tendance obtenue à 100°C est certainement très différente de celle à la température de fusion. Or, des phénomènes de conduction au-delà de 100 à 200°C nous empêchent d'obtenir une bonne appréciation de la constante diélectrique, par spectroscopie d'impédance, à plus haute température. Par ailleurs, des mesures sur les milieux fondus ne sont, à l'heure actuelle, pas envisageable expérimentalement. Malgré tout, il est intéressant de noter que la tendance à 100°C est satisfaisante, ce qui laisse à penser que le mécanisme de polarisation menant à l'accumulation de l'énergie électrostatique pourrait bien être en grande partie responsable des déplacements d'équilibre liquide-solide sous champ électrique, dans la mesure d'une approximation importante où seules les permittivités diélectriques des différents solides dictent l'évolution de la différence d'énergie libre entre les milieux liquide et solide des différents composés, en fonction de la tension appliquée.

| <b>Ba<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>Co<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>8</sub></b> |            |          |          |          |
|-------------------------------------------------------------------------------|------------|----------|----------|----------|
| x                                                                             | 0          | 0.5      | 0.875    | 1        |
| V <sub>seuil</sub> (kV)                                                       | 4.2        | 5.2      | 4.5      | 3.8      |
| ΔP <sub>lampes</sub> (V) %                                                    | 2.2 (10.2) | 3.1 (10) | 2.9 (10) | 3 (11.2) |
| d(ΔX <sub>Liq</sub> )/dV <sup>2</sup>                                         | 8.5E-09    | 1.0E-08  | 1.1E-08  | 6.3E-09  |
| R <sup>2</sup>                                                                | 0.98       | 0.96     | 0.97     | 0.99     |
| ε <sub>R</sub> (100°C)                                                        | 740        | 1250     | 1350     | 720      |

**Tab. 1** : Pentes de solidification et permittivités diélectriques à 100°C des composés Ba<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>Co<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>8</sub>

### **Conclusion partielle**

En conclusion de cette première approche de l'effet du champ électrique, nous avons mis en avant l'influence thermodynamique de ce dernier sur les équilibres liquide-solide des composés Ba<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>Co<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>8</sub>. L'énergie potentielle mise en jeu étant issue de l'induction électrique, l'équilibre liquide-solide est modifié par la présence du champ électrique lorsque les phases en équilibre possèdent des permittivités diélectriques différentes. La présence d'un champ seuil renseigne sur l'effet d'écran de la double couche électrique vis-à-vis du champ externe. La réorganisation des charges au niveau de la double couche électrique permet en effet de créer un champ local très intense qui s'oppose au champ externe. Au-delà de la valeur seuil de tension externe, la polarisation des milieux mène à l'accumulation de l'énergie électrostatique qui modifie les potentiels chimiques et déstabilise l'équilibre liquide-solide. La variation de la fraction solidifiée rend compte de l'énergie électrostatique produite par le passage du champ externe à travers les milieux. Les expériences ont donc permis de mettre en évidence que le diagramme de phase des composés peut être modifié grâce à l'apport d'un champ électrique externe, de manière analogue à la pression. Néanmoins, l'étude de solidification par diminution de température rend compte d'une grande différence entre la variation fictive de température due au champ électrique et celle suffisante à induire une solidification identique. Une telle différence témoigne très certainement de phénomènes conjoints à l'accumulation de l'énergie potentielle électrique lors de l'application de la tension extérieure. A ce titre, on envisage principalement un impact important de la différence de potentiel électrique au sein de la double couche électrique sur les énergies portées par les ions. De fait, la modélisation thermodynamique des équilibres thermodynamique, en présence du champ électrostatique, devrait se baser sur des potentiels électrochimiques et non plus des potentiels chimiques où



seules la température, la pression et la composition chimique des phases sont prises en compte. En outre, il est possible que la réorganisation de la double couche électrique, sous l'effet du champ externe, soit responsable d'une surfusion chimique, actrice dans le phénomène de solidification. Enfin, on peut imaginer que des phénomènes d'orientation des domaines cristallins suivant un axe de polarisation privilégié ou encore des courants thermoélectriques, induits par la présence du champ externe, soient à l'origine d'une libération de chaleur de la zone liquide vers les milieux extérieurs. La modélisation de l'énergie électrostatique mise en jeu par l'apport du champ externe nous renseignerait sur l'étendue des déplacements d'équilibre attendus sous champ. Néanmoins, les propriétés diélectriques des milieux, dans les conditions de l'expérience, sont des données essentielles à la modélisation. Or, les mesures n'ont pu être menées à haute température, en raison de difficultés techniques. De même, les propriétés du milieu fondu demeurent inaccessibles par l'analyse expérimentale.

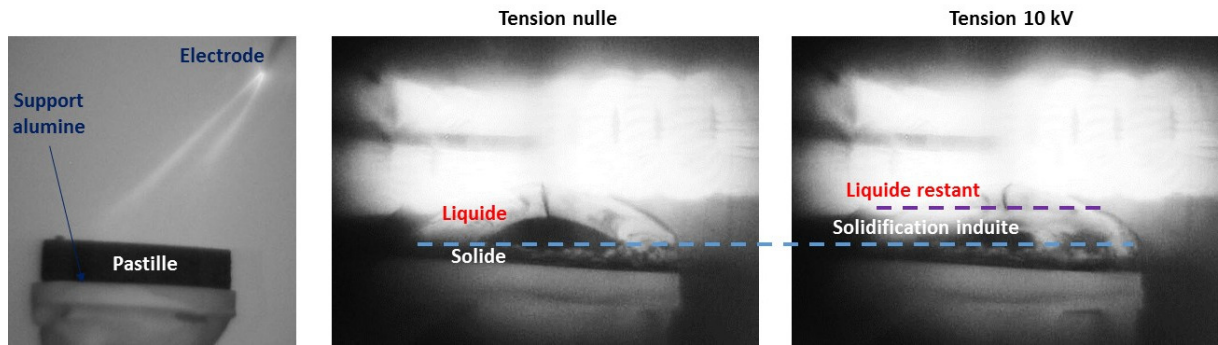
### 4.3. Microstructure de solidification sous champ

---

Dans la mesure où l'application du champ électrique externe produit une énergie électrostatique qui provoque la solidification du milieu liquide, il est important de s'intéresser à la microstructure qui en résulte.

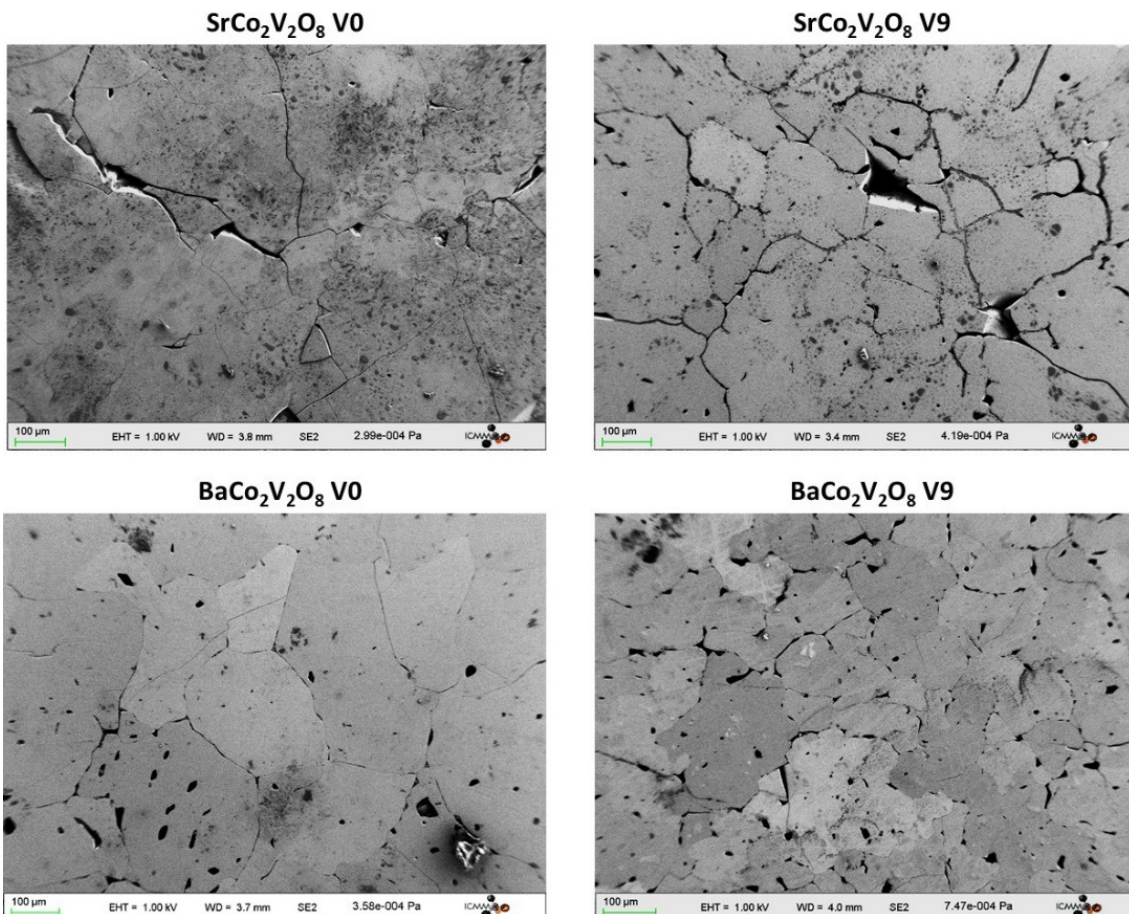
#### *Essais de solidification de gouttes sous champ électrique*

Pour mettre en évidence l'impact du champ électrique sur la germination-croissance, des pastilles des composés  $Ba_{1-x}Sr_xCo_2V_2O_8$  sont déposées sur un support en alumine fixé à la canne de translation. La pastille est amenée dans la zone chaude pour amorcer la fusion de sa partie supérieure. Lorsque la goutte est formée, le champ électrique est appliqué avec une augmentation progressive jusqu'à solidification totale (**Fig. 74**). Une trempe permet de figer l'état obtenu. Dans le même temps, une expérience similaire est menée avec une solidification induite par diminution progressive de la puissance de chauffe. La vitesse de refroidissement est ajustée pour coïncider avec le temps de solidification des essais sous champ électrique. Une trempe permet également de figer la microstructure formée.



*Fig. 74 : Essais de goutte sous tension électrique*

Le polissage est mené de manière à observer la surface de cristallisation après 2 mm de germination-croissance. Les observations menées par microscopie électronique à balayage (MEB) révèlent les différentes microstructures obtenues. De manière générale, la taille des grains issus de la solidification sous champ électrique est inférieure à celle des pastilles cristallisées par diminution de température (**Fig. 75**).



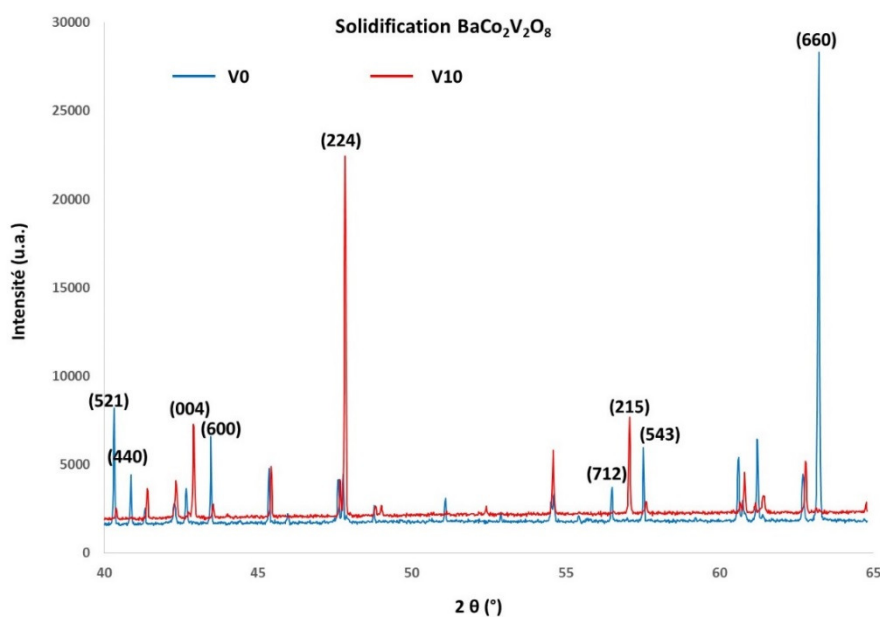
*Fig. 75 : Observations MEB des pastilles cristallisées par diminution de température (V0) et par augmentation du champ électrique (V9) des composés  $BaCo_2V_2O_8$  et  $SrCo_2V_2O_8$*

L'obtention de microstructures présentant une taille de grains réduite lors de la solidification sous champ électrique révèle d'un effet du champ électrique sur les processus couplés de germination-croissance. En effet, le temps de latence entre la modification des paramètres thermodynamiques (T ou V) menant à la solidification et la trempe ayant été contrôlée pour admettre une même durée de croissance, la différence de tailles de grain est attribuée à la présence du champ électrique. D'après la théorie classique de la germination (chapitre 1.2.), on peut envisager, s'agissant des composés  $Ba_{1-x}Sr_xCo_2V_2O_8$ , que la présence d'un champ électrique externe diminue l'énergie d'activation de formation des germes, concomitante à la diminution du rayon critique de germination. En effet, l'étude des équilibres liquide-solide sous champ externe exposés précédemment révèle **l'impact de la polarisation volumique des milieux sur la différence d'énergie libre des phases liquide et solide**. Ainsi, une diminution de température ou l'application du champ électrique n'impliquent pas nécessairement un écart identique au potentiel thermodynamique d'équilibre et sont susceptibles de mettre en jeu différentes conditions de germination.

Par ailleurs, énoncé au chapitre 3.1.4., **les mécanismes de polarisation aux interfaces agissent sur la tension de surface entre les milieux**. En présence du champ externe, la double couche électrique à l'interface liquide-solide crée un excès local de charges de manière à neutraliser les charges de polarisation en surface de la paroi solide. Ainsi, l'environnement électrostatique des espèces ioniques à l'interface est modifié et l'énergie de surface  $\gamma_{SL}$  dépend du champ local produit par la répartition de charges. Or, une diminution de la tension de surface s'accompagne également d'une diminution de l'énergie d'activation de germination et peut expliquer l'obtention d'une microstructure différente sous l'effet de champ.

Enfin, dans la mesure où les microstructures analysées font état d'un certain avancement de croissance, on ne peut conclure ici d'un effet du champ électrique sur le seul processus de germination. En effet, **la dynamique de croissance des grains est également susceptible d'être impactée**. D'une part, la dynamique de diffusion des éléments constitutifs du cristal est très probablement sous l'influence des courants d'électromigration. D'autre part, une variation de tension superficielle pourrait être à l'origine d'une dynamique de croissance différente due à une variation importante de l'énergie d'activation d'incorporation des unités structurales. En effet, une étude de l'interface de cristallisation par diffraction des rayons X (en mode *spinner*), permet de rendre compte de l'orientation moyenne des grains formés (**Fig. 76**). On remarque que l'orientation [001] est privilégiée sous champ électrique, au détriment des orientations [100] et [010]. Les diagrammes de diffraction de l'ensemble des composés étudiés sont

présentés en **Annexe 1**. Ces derniers témoignent tous d'un effet du champ électrique sur l'orientation de croissance ainsi que la répartition en domaines. L'apparition d'une orientation préférentielle lors de la croissance sous champ électrique met en évidence un effet de champ sur la dynamique de croissance des grains où un mécanisme de polarisation en surface de ces derniers est attendu. Ce phénomène présente un intérêt tout particulier car il est en lien avec la possibilité de polariser, in situ à la croissance, des matériaux d'ordre polaire. La quantification de cet effet nécessite une étude délicate par affinement de structure, notamment dans le cas du composé  $\text{SrCo}_2\text{V}_2\text{O}_8$  et des solutions solides où une transition de phase à  $820^\circ\text{C}$  fait apparaître de nouveaux pics de diffraction (142). De surcroît, le champ électrique étant susceptible d'induire des contraintes élastiques à la solidification, l'étude par affinement de structure nécessite de prendre en compte un ensemble de paramètres qui rendent l'analyse particulièrement complexe. Enfin, l'étude concernant les composés  $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_2\text{V}_2\text{O}_8$  n'a pas été développée outre mesure car le mécanisme d'impact du champ électrique sur l'orientation de croissance n'est pas évident à mettre en évidence : les propriétés électriques du matériau n'ont pas été particulièrement étudiées et la complexité de la structure cristallographique ne permet pas de définir une corrélation simple entre l'axe c et une polarisation électrique particulière. Finalement, le principal frein à la détection d'un lien de dépendance entre orientation de croissance et champ électrique réside dans l'expérience en elle-même qui ne mène pas au monocristal. Ce dernier est en effet l'état souhaité pour déterminer un lien de corrélation car l'orientation peut également dépendre des directions privilégiées des transferts thermiques.



**Fig. 76** : Diffractogrammes en mode spinner des surfaces des gouttes  $\text{BaCo}_2\text{V}_2\text{O}_8$  V0 et V9

A la vue des résultats obtenus sur les équilibres liquide-solide, il paraît évident que le champ électrique influe sur l'énergie libre des phases. **On montre ici que le champ électrique externe peut être considéré comme un paramètre thermodynamique intensif supplémentaire** qui permet une nouvelle approche des digrammes d'équilibre avec l'apport d'un degré de liberté supplémentaire à la variance du système. Avec l'application de la tension externe, l'équilibre est déplacé et peut être rétabli, soit par réversibilité de la condition champ électrique, soit par une compensation en température. Par ailleurs, on note la particularité du paramètre **champ électrique à agir sur les équilibres au-delà d'une valeur seuil de tension appliquée**. Le mécanisme associé au champ seuil est de nature électrostatique et la faculté des milieux à réagir au stimulus externe, de manière à s'y opposer

Les essais de gouttes et l'analyse des microstructures obtenues par diminution de température ou par solidification induite sous champ électrique révèlent l'importance de la double couche électrique à l'interface solide-liquide. L'obtention d'une microstructure affinée sous champ démontre **un impact certain sur les processus de germination-croissance. Il est possible ici d'envisager un effet de champ sur l'énergie d'activation des germes et/ou les conditions cinétiques de croissance**. Néanmoins, les expériences de solidification induite ne permettent pas d'explorer plus intensément l'une ou l'autre des deux hypothèses. Ainsi, nous nous proposons d'explorer plus en détail les effets de champ attendus sur ces différents processus au chapitre suivant.

Enfin, énoncé précédemment, l'énergie de polarisation ne paraît pas être le phénomène unique dû au champ électrique externe menant au déséquilibre liquide-solide car on relève une importante différence entre la variation de température permettant de compenser la présence du champ électrique externe et celle menant à une diminution équivalente de la fraction volumique du milieu liquide. Deux autres phénomènes sont susceptibles d'y contribuer, à savoir la répartition des espèces à travers les phases en fonction du potentiel électrique porté par les parois liquide et solide de la double couche électrique ainsi qu'un flux de chaleur de la phase liquide vers l'extérieur ou vers la phase solide par effet thermoélectrique transitoire. Le partage des espèces est un critère direct à la présence d'une surfusion chimique mais peut également affecter les énergies de surface des plans cristallisant. L'effet thermoélectrique serait issu de courants d'électromigration d'ions sous l'effet du champ. Le champ électrique étant externe, il n'y a pas de courant électrique circulant en continu. Néanmoins, suite à une modification du potentiel électrique, un nouvel équilibre électrostatique devrait être obtenu au sein de la phase liquide par migration d'ions si bien qu'un courant existe le temps du rétablissement de

l'équilibre des charges. A ce titre, on pourrait envisager des effets pyroélectriques qui relient le gradient thermique à la polarisation du matériau, notamment l'effet pyroélectrique inverse dit effet électrocalorique. En effet, les analyses par diffraction des rayons X mettant en évidence une orientation de croissance affectée par la présence du champ électrique, on envisage la possibilité d'une polarisation in situ à la formation des cristaux qui pourrait substantiellement modifier l'entropie des phases et provoquer une libération de chaleur. Néanmoins, la pyroélectricité implique une forte relation entre entropie et polarisation, soit la présence de domaines polaires. C'est pourquoi les effets pyroélectriques direct et inverse s'observent généralement dans des matériaux ferroélectriques où la polarisation spontanée s'étend à des domaines cristallographiques. Or, les matériaux ferroélectriques ne présentent un ordre électrique qu'en- dessous de leur température de Curie ; il est donc peu probable de conserver une relation forte entre entropie et polarisation à l'approche de la température de fusion.



## 5. Processus de germination–croissance sous champ électrique

---

Les expériences de solidification induite ont permis de mettre en évidence un impact certain du champ électrique externe sur les conditions d'équilibre liquide-solide et les processus de germination-croissance associés à la solidification. Néanmoins, les microstructures de gouttes obtenues en l'absence ou en présence du champ électrique ne sont pas suffisantes à décrire les mécanismes d'influence du champ électrique sur ces processus couplés. Nous verrons donc, dans un premier temps, les influences du champ électrique sur le processus de germination, à travers une lecture de l'état de l'art portant sur le sujet. Une expérience spécialement conçue nous permettra de mettre en évidence le même effet observé, dans la configuration de champ des travaux de thèse exposé dans ce manuscrit. Dans un second temps, la croissance sous champ électrique de différents matériaux permettra de mettre en évidence certains effets du champ électrique sur la dynamique du processus.

### 5.1. Germination sous champ électrique externe

---

#### 5.1.1. *Etat de l'art*

L'effet du champ électrique externe sur le processus de germination des cristaux a été exploré par de nombreux auteurs, sur divers composés. Présentées précédemment (c.f. chapitre 3.1.2.), les conditions de germination de la glace ou de molécules biologiques peuvent se révéler être particulièrement sensibles à l'application d'un champ électrique externe. S'agissant de ces milieux, les auteurs se réfèrent généralement aux modèles de Kaschiev (94) ou Isard (95) qui, sur la base des concepts d'électrostatique appliqués aux milieux matériels de Landau et Lifshitz (146), envisagent la germination sous champ électrique externe sous la forme de l'énergie libre de transition de phase à laquelle s'ajoute un travail dû au champ électrique. Ces mêmes concepts ont également été appliqués aux conditions de transition vitreuse des liquides diélectriques (147), (148), celles du point de troubles des polymères (149) ou encore à la germination d'une phase cristalline au sein d'un verre induite sous champ électrique (150). Dans l'ensemble des cas étudiés, le signe du terme de travail de polarisation, déterminé par les valeurs relatives de

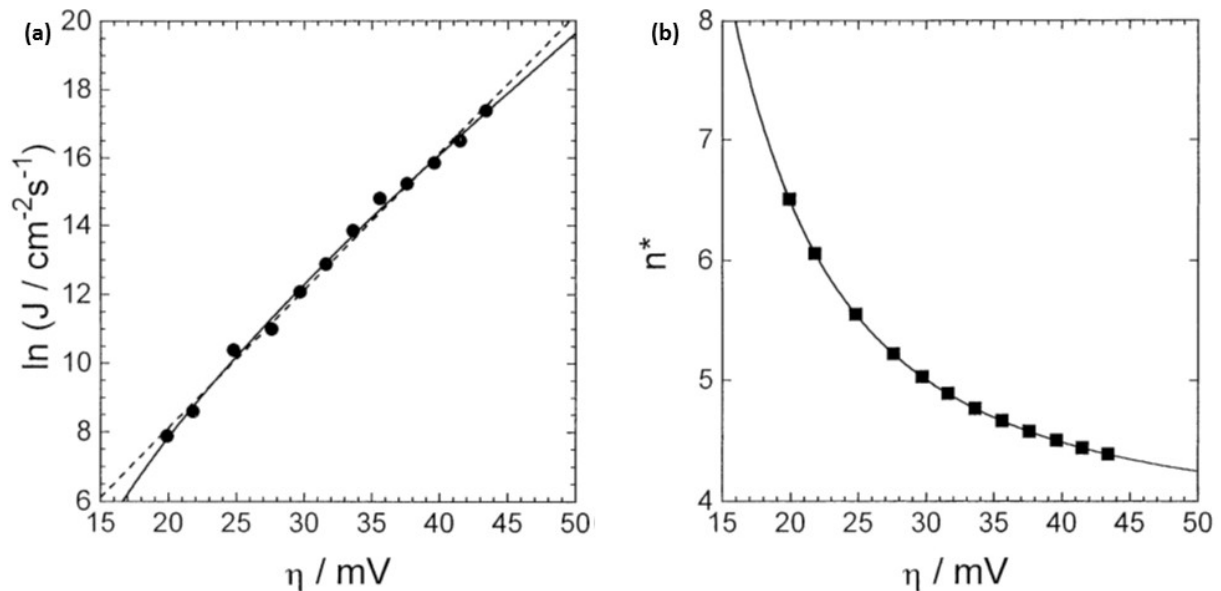


permittivité des deux milieux mis en jeu, détermine si la germination est exacerbée avec une diminution du rayon critique ou, au contraire, inhibée avec une augmentation de ce même rayon dans l'hypothèse d'un germe sphérique (151), (152). Néanmoins, aucune étude n'a jusqu'alors permis de quantifier le phénomène vis-à-vis des résultats d'expérience tant les modèles thermodynamiques nécessitent des valeurs de champ très largement supérieures à celles employées en laboratoire (de  $10^6$  à  $10^8$  V/cm) (151).

S'agissant de la cristallisation d'oxydes, rappelons qu'il est extrêmement difficile de mettre en avant le seul cas de la polarisation comme facteur de variation de l'énergie libre tant les ions, dans leur état dissocié, sont plus susceptibles de migrer pour former une double couche électrique à l'interface où le champ électrique local est globalement déterminé par les densités surfaciques de charges et la différence de potentiel qui en découle. Cette conceptualisation matérielle, éloignée du condensateur plan homogène permettant de décrire la germination d'objets neutres polarisables, fait intervenir une dimension électrostatique particulièrement influente sur les conditions de germination. Les travaux de Tiller et Takahashi (153) montrent en effet que la tension de surface  $\gamma_{SL}$  peut être fortement influencée par la contribution électrostatique mise en jeu au contact solide-liquide, suite à la formation d'une double couche électrique (c.f. chapitre 2.4.1.). Qu'il s'agisse de milieux isolants ou conducteurs, les densités surfaciques de charges mises en jeu mènent à la prise en compte d'un terme électrostatique  $\gamma_e = -\frac{1}{2}\sigma\Delta\phi$  dans le modèle du condensateur homogène, avec la densité surfacique de charge  $\sigma = \frac{\varepsilon\Delta\phi}{4\pi d}$  où  $d$  est l'épaisseur de la double couche et  $\Delta\phi$  la différence de potentiel qui s'établit à l'interface tel que  $e\Delta\phi \approx E_F(S) - E_F(L) = \frac{2}{3}\frac{\Delta V}{V}E_F(S)$  dans le cas d'une interface métal-métal fondu avec  $E_F(\varphi)$  le niveau de Fermi de la phase  $\varphi$  et  $\frac{\Delta V}{V}$  la variation relative de volume à la fusion. Comme  $\gamma_{SL} = \gamma_0 + \gamma_e$ , les interactions électrostatiques à l'interface peuvent être responsables d'une variation importante de la tension de surface. Dans le cas d'une interface entre deux milieux où une discontinuité de constante diélectrique est attendue, la densité surfacique de charge dépend des capacités propres à chacun tel que :  $\sigma = \frac{1}{4}\pi \left[ \frac{1}{d_1/\varepsilon_1 + d_2/\varepsilon_2} \right] \Delta\phi$ . A travers la variation de tension de surface, les auteurs prévoient en effet une variation significative de la taille des germes. Ainsi, en présence du champ électrique externe, on prévoit une variation du niveau de Fermi de la paroi solide et du potentiel électrochimique des ions du milieu fondu avec, en conséquence, une variation de la différence de potentiel à l'interface. Une augmentation de la densité surfacique de charges se traduit par une variation de la capacité de

la double couche qui mène à une importance accrue du terme  $\gamma_e$  dans les conditions d'équilibre thermodynamique.

La différence de potentiel électrique à l'interface de cristallisation, liée à la présence du champ électrique externe, devrait naturellement dépendre de la composition chimique et joue très certainement un rôle important sur les tensions de surface mais également les potentiels électrochimiques des espèces et donc sur la microstructure. En effet, le cas d'une différence de potentiel électrique à l'interface métal-solution ionique est connu depuis de nombreuses années et les travaux de Galvani pour induire des réactions d'oxydoréduction responsables de la cristallisation des cations métalliques. La surtension électrique, définie comme l'écart de potentiel électrique vis-à-vis du potentiel électrochimique des cations métalliques en solution, joue le rôle de force motrice à la cristallisation d'après la loi de Butler-Volmer ( $\Delta G(N) = -Nze|\eta| + \text{Energie de surface}$  où  $\eta$  est la surtension) et peut permettre l'obtention de microstructures différentes en ajustant sa valeur avec notamment un effet sur la taille critique des germes et leur fréquence de germination (154). Ainsi, une augmentation de la surtension provoque un abaissement de la barrière d'activation des germes et entraîne une augmentation de la fréquence de germination accompagnée d'une réduction de la taille des germes (**Fig. 77**) (155).



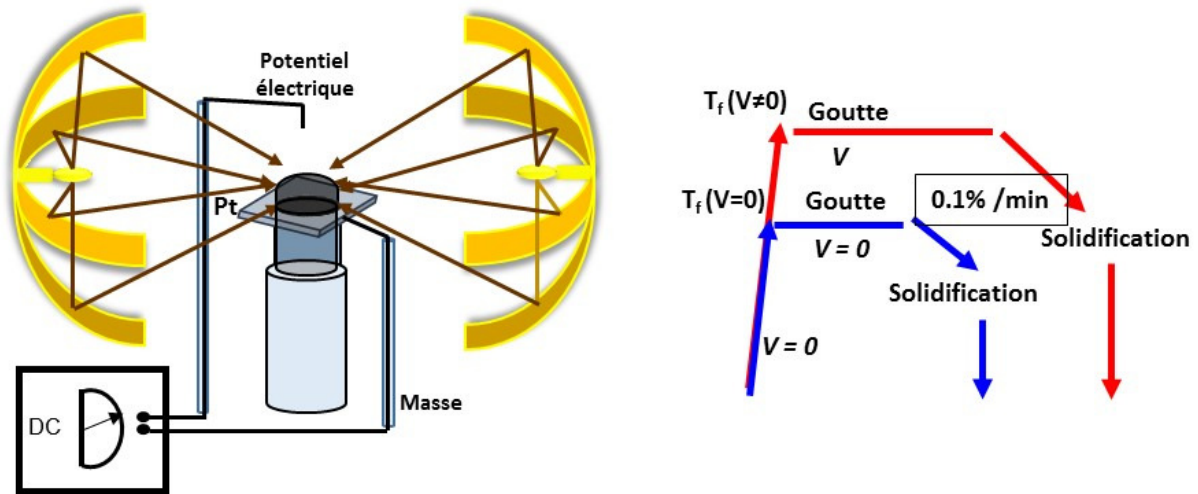
**Fig. 77 :** (a) Fréquence de cristallisation du Cd à partir d'une solution de  $\text{CdSO}_4$  2.5M sur une surface Cd(001) et (b) nombre d'atomes par germe en fonction de la surtension (155)

L'action de courants électriques de haute intensité a été étudiée sur la cristallisation de métaux à partir de la fusion. La technique (*Electric Current Pulse ECP*) consistant à soumettre le milieu fondu à des impulsions de très fortes densités de courant (plusieurs kA/mm<sup>2</sup>) est connue pour affiner la microstructure des métaux ou alliages (156). Bien que les mécanismes associés à la formation de grains de plus petites tailles soit encore méconnus, le champ électrique semble agir à la fois sur les conditions de migration des espèces à travers les forces électromagnétiques s'exerçant sur les particules (157) avec une diminution de l'énergie d'activation de diffusion, ainsi que sur l'énergie interne des phases et donc la barrière d'activation de formation des germes (158), où des déplacements d'équilibre entre des phases de différentes conductivités électriques sont attendus (159). D'un point de vue quantitatif, Dai et al. (160) mettent en évidence une variation d'énergie libre d'environ 23400 J.mol<sup>-1</sup> lorsque qu'un courant d'une densité de 18.6 kA.mm<sup>-2</sup> est appliqué à un mélange Cu-Zn. La variation d'énergie est suffisante pour déplacer l'équilibre des phases qui se forment. La phase  $\alpha$  est défavorisée au profit de la phase  $\beta$  dans la mesure où  $\sigma_\alpha < \sigma_\beta$  avec la formation de grains de tailles nanométriques.

A travers l'ensemble des études portant sur la germination en présence d'un champ électrique externe ou interne (par injection de courant), il apparaît évident que les conditions de germination d'oxydes peuvent être grandement impactées par la présence d'un champ électrique externe. En effet, l'étude des équilibres liquide-solide nous renseigne sur la dépendance d'énergie libre des phases vis-à-vis du champ appliqué et l'analyse des microstructures de germination-croissance obtenue sur plaque d'alumine démontre un effet de champ sur la dynamique des processus couplés. L'effet observé pourrait rendre compte d'une énergie d'activation de germination abaissée sous champ électrique. Néanmoins, dans la mesure où l'expérience de solidification induite est menée suite à la fusion partielle de la goutte, on ne peut attester d'un effet de champ sur la germination mais plus probablement sur la dynamique de croissance des grains. En effet, les conditions de solidification induite faisant intervenir une interface où les phases en équilibre sont de même nature chimique, la probabilité de germination, en toute rigueur, est nulle et seul le processus de croissance intervient. Ainsi, de manière à étudier le processus de germination, il convient de mener les expériences de solidification à travers une condition hors équilibre thermodynamique, i.e., un support de cristallisation de nature chimique différente à la nature du milieu liquide. Ici, en raison d'une diffusion de matière importante avec l'utilisation d'un substrat en alumine, nous avons choisi de mener des expériences de solidification de goutte sur plaque de platine.

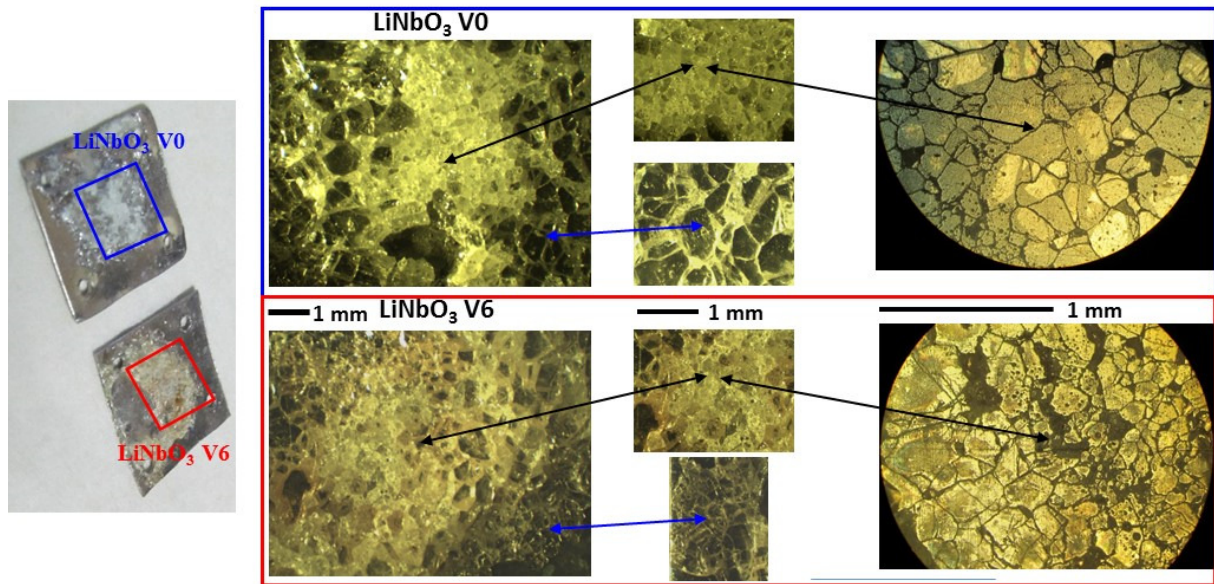
### 5.1.2. Solidification de goutte

De manière à pouvoir observer l'impact du champ électrique sur les conditions de germination, des essais de gouttes sur plaque de platine ont été spécifiquement conçus. Au sein du four à image, une plaque de platine, sur laquelle repose une pastille, est fixée à la canne de translation basse du four de manière à amener la pastille au sein de la zone chaude. Le potentiel électrique est amené au-dessus de la pastille tandis que la plaque support en Pt est reliée à la masse du générateur (**Fig. 78**). Ici, le four à image est utilisé uniquement de manière à induire la fusion de la pastille et la solidification sans ou sous champ électrique est induite par abaissement progressif de la puissance des lampes. Suite à la solidification totale de la goutte, une trempe permet de figer l'état obtenu. Des expériences menées sur les composés  $Ba_{1-x}Sr_xCo_2V_2O_8$  (**Annexe 4**) mettent en évidence une diminution de l'angle de mouillage des gouttes en présence du champ électrique qui atteste d'une variation des tensions de surface du liquide d'une expérience à l'autre. cependant, il n'est pas évident de discerner quel paramètre (température ou champ électrique) est à l'origine de la variation observée.



**Fig. 78** : Dispositif et procédure expérimentale de solidification de gouttes sur plaque de platine

Par ailleurs, des expériences similaires ont été menées sur un matériau ferroélectrique de référence,  $LiNbO_3$ . On procède donc à la fusion puis solidification de pastilles en l'absence ( $V=0$ ) ou en présence ( $V=6$ ) d'un champ électrique. Les échantillons sont ensuite polis et observés au microscope optique (**Fig. 79**).



*Fig. 79 : Dispositif et procédure expérimentale de solidification de gouttes sur plaque de platine*

L'analyse des microstructures révèle la présence de grains plus petits lors de la solidification sous champ électrique, en dépit d'une température de travail plus importante. Par ailleurs, la diminution de taille est plus importante en périphérie de la goutte cristallisée. Ces résultats mettent donc en évidence la capacité du champ électrique à agir sur le processus de germination. En effet, dans la mesure où la température de travail est plus élevée en présence du champ électrique le processus de croissance est favorisé au détriment de la germination (c.f. chapitre 1.2.1.). On pourrait donc s'attendre à observer une microstructure composée d'un ensemble de grains plus gros et moins nombreux. La situation inverse est obtenue révélant une germination exacerbée et donc l'influence du champ électrique externe sur l'énergie d'activation de germination. En effet, de manière analogue à la cristallisation de la glace (**Fig. 47**), nous pouvons conclure ici que le champ électrique agit sur l'énergie libre des phases de manière à amplifier le terme de variation volumique  $\Delta G_v$ . Le rayon critique de germination diminue en conséquence et il se forme d'autant plus de grains, de tailles plus petites. Par ailleurs, le phénomène amplifié en périphérie de la goutte atteste probablement d'un effet conjoint du champ électrique sur les tensions de surface. Ici encore, une diminution du terme  $\gamma_{SL}$  provoque une diminution de l'énergie d'activation et donc un processus de germination exacerbé avec la formation de germes de plus petit rayon critique.

## 5.2. Dynamique de croissance sous champ électrique externe

Enoncé précédemment, l'application d'un champ électrique modifie grandement les conditions de germination des cristaux. Une étude mettant en évidence la possibilité d'induire la germination d'une phase cristalline au sein d'un verre expose l'importance de la polarisation des phases vis-à-vis de leur stabilité thermodynamique (150). Au-delà des conditions de germination, les auteurs conceptualisent la croissance d'une phase cristalline au sein d'une matrice amorphe à travers une condition particulière d'agrégation des éléments structuraux issues des lignes de champ à proximité du germe (Fig. 80) (161). Ces derniers exposent de fait l'importance des conditions électrostatiques au voisinage de l'interface de cristallisation.

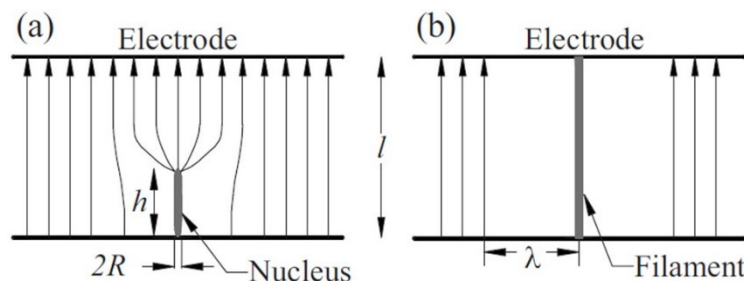


Fig. 80 : (a) Germination sous champ électrique au sein d'une phase amorphe et (b) croissance d'un filament le long d'une ligne de champ

Ainsi, de nombreuses études mettent en évidence la possibilité d'un alignement de croissance sous champ électrique externe. Des travaux portant sur la croissance de nanotubes de carbone où la polarisation des fibres induit des interactions électrostatiques de Van-Der-Waals provoque un agencement particulier de l'incorporation de matière (162) et provoque la croissance vectorielle de fibres lorsque les nanotubes atteignent un certain diamètre (163). Au-delà des interactions électrostatiques, le champ local aux grains est prépondérant vis-à-vis des conditions de croissance (164). En effet, lors de la formation de nanofils  $\text{SiO}_2$ , l'alignement sous champ électrique est également dû à l'électrisation des objets en croissance qui empêche la coalescence latérale de ces derniers (165), ce qui est illustré par la **figure 80b** où une zone de dépression est attendue au voisinage du filament, en raison de l'influence du cristal sur les lignes de champ (**Fig. 80a**). Soulignons ici que la croissance en solution électrolytique est directement déterminée par les conditions électrostatiques mises en jeu et les lignes de champ qui déterminent les chemins de plus grande conductivité empruntés par les espèces ioniques qui déterminent le potentiel électrique en tout point de la solution. De fait, les valeurs de potentiel électrique sont, d'après la loi de Butler-Volmer, la force motrice de cristallisation, ce qui traduit

à l'évidence, la dépendance entre les conditions de transferts de masses et celles de force motrice de croissance où un potentiel électrique important produit un flux d'espèces chargées par électromigration grandement affecter les conditions de croissance (156). Ceci est illustrée par des travaux portant sur la croissance d'Ag sur substrat SiO<sub>2</sub> où des filaments se forment le long des lignes de courant (166), la croissance en solution d'objets organiques ou encore la croissance d'oxydes (167), (168) où la présence d'un champ électrique permet non seulement un alignement des cristaux mais également une modification de la morphologie des cristaux, très souvent, sous forme de cylindres ou d'aiguilles (169). Car au-delà des conditions de migration ou d'interactions électrostatiques de polarisation, la présence d'un champ électrique agit sur les énergies de surface qui sont responsables de la forme adoptée des cristaux. Présentée en amont, la dépendance des tensions de surface liquide-solide vis-à-vis d'une différence de potentiel établit à l'interface est un facteur influent des conditions de croissance. En effet, parallèlement à son influence sur les conditions de germination, l'application d'un champ électrique modifie les conditions de croissance de la glace en raison de la variation de tensions de surface sous condition électrostatique (170). Les travaux de Libbrecht et Tanusheva exposent l'importance du champ local sur les conditions de stabilité morphologique des cristaux. Parallèlement aux transferts de masse déterminés par électrodifusion, l'influence du champ électrique sur les tensions de surface peut mener à une forte déstabilisation de la morphologie dendritique, au profit d'une formation de longues chaînes et l'apparition d'aiguilles (171), (172). Le cas de la croissance cristalline d'oxydes par la fusion a également été étudié sous l'influence d'un courant électrique. Silva et al. (173) ont procédé à la croissance de fibres La<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> sous injection de courant. Au-delà des effets corrélés du courant électrique sur le partage des espèces et les courants thermoélectriques qui feront l'objet d'une approche particulière dans un chapitre ultérieur, les auteurs remarquent l'importance de la densité de courant sur la morphologie de l'interface de croissance. Plane en l'absence de courant, l'interface devient cellulaire puis dendritique à mesure que la densité de courant appliqué augmente. Néanmoins, il n'est pas fait mention ici d'une action du champ électrique sur les tensions de surface associées au front de croissance. Les auteurs se focalisent sur les phénomènes de migration associé au passage du courant dans les milieux liquide et solide de telle sorte que les équilibres chimiques sont modifiés avec un effet important sur la morphologie de croissance de systèmes eutectiques (174), (175). Les transferts de chaleur à l'interface par effet thermoélectriques peuvent grandement influencer les conditions de croissance. Aisément compréhensible dans la mesure où la croissance est menée sous courant électrique, la présence de courants thermoélectriques au cours de la croissance en condition électrostatique paraît

moins perceptible. Cependant, l'hypothèse n'est pas à exclure, dans la mesure d'un courant transitoire, tant le « refroidissement » observé sous l'effet d'un champ électrique externe est important, et nous verrons par la suite que la présence de courants thermoélectriques au cours de la croissance cristalline ne dépend pas exclusivement de l'apport d'un courant électrique.

Afin d'étudier de manière plus approfondie l'influence du champ électrique sur la croissance des cristaux, nous avons orienté notre étude d'une part sur  $\text{TiO}_2$  pur et dopé au  $\text{Cr}^{3+}$  et d'autre part sur  $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$  (LGS).  $\text{TiO}_2$  est un matériau de formule chimique et de structure cristallographique simples, connu pour croître facilement sous air et à des vitesses élevées : il représente donc un système simple à étudier. En revanche, LGS présente une structure plus complexe et une fusion incongruente. L'obtention d'un monocristal s'avère extrêmement difficile lorsque les conditions de croissance ne sont pas parfaitement stables. Cependant, la croissance de ce composé est intéressante à mener sous champ électrique car Uda et al. (93) montrent qu'un champ électrique externe relativement faible (600 V/cm) serait en mesure de rendre congruente la fusion du matériau de composition stœchiométrique. D'autre part, ce dernier possède des propriétés électriques intéressantes qui en font un choix idéal pour étudier l'impact du champ électrique sur l'orientation de croissance.

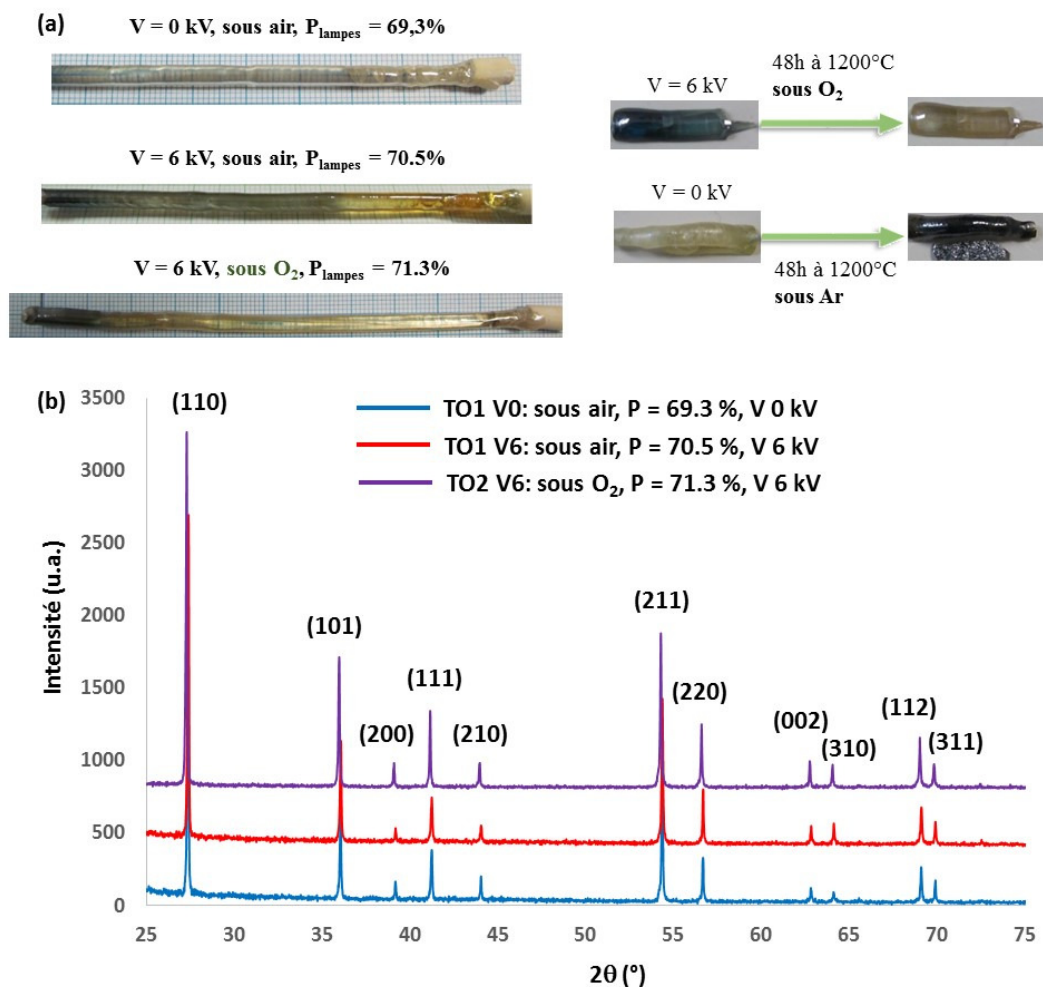
### *5.2.1. Procédure expérimentale*

#### *Conditions de croissance des composés $\text{TiO}_2$ pur et dopé au $\text{Cr}^{3+}$*

L'étude de la croissance de  $\text{TiO}_2$  sous champ électrique a été menée sur deux couples d'échantillons (TO1, TO2) sans (V0) et sous (V6) champ électrique et un couple TO3 (V0 et V6) d'échantillons  $\text{TiO}_2$  dopé  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  à 100 ppm. Dans le but d'évaluer l'impact du champ électrique, par comparaison avec les échantillons V0 de référence, lors des croissances des échantillons V0, menées en l'absence de champ électrique, **le dispositif de champ électrique, bien qu'inopérant, est tout de même présent** car ce dernier obstrue une partie des faisceaux lumineux et perturbe par conséquent l'homogénéité du volume de chauffe avec un effet sur la planéité de l'interface (c.f. chapitre 2.2.1.) et donc, très certainement, sur les conditions de croissance. Les deux couples TO1 et TO2 se distinguent par l'atmosphère de croissance employée. En effet, suite aux croissances sous air, sans champ électrique (TO1 V0) et sous champ électrique (TO1 V6), on peut s'apercevoir que le cristal formé sous champ électrique présente des défauts  $\text{Ti}^{3+}$  qui s'accumulent au cours de la croissance, caractéristiques d'une



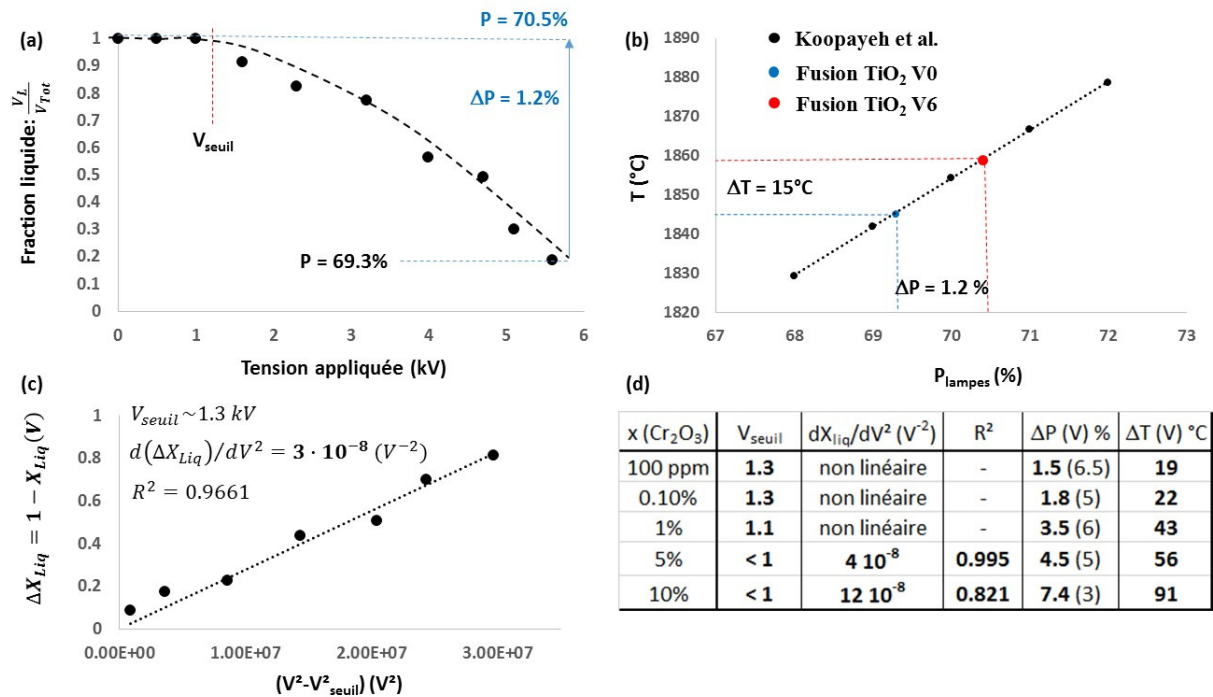
coloration de plus en plus intense du cristal (**Fig. 81a**). Un recuit sous balayage d'oxygène suffit à rétablir la transparence caractéristique du matériau exempt de lacunes d'oxygène qui accompagnent les défauts  $Ti^{3+}$  (176) et des recuits sous argon font apparaître de nouveau la coloration caractéristique du couple de défauts  $[VO^{2-}-Ti^{3+}]$  (**Fig. 81a**). C'est pourquoi les croissances de  $TiO_2$  sont, dans un second temps (TO2), réalisées sous flux d'oxygène afin de limiter la formation de ces défauts.  $TiO_2$  est un matériau ayant été très étudié pour ses qualités de transparence, son comportement semi-conducteur et sa non-toxicité qui font de lui un candidat idéal à de nombreuses applications industrielles (177), (178). Néanmoins, outre une transformation allotropique proche de la température de fusion entre la phase rutil et la phase métastable anatase, le diagramme de phase Ti-O révèle une grande versatilité de phases lacunaires en oxygène. Ces dernières, appelées phases de Magnéli, montrent que le matériau accepte très facilement la présence d'un grand nombre de lacunes (179), (178). La formation des défauts  $Ti^{3+}$  est bien connue des opérateurs de croissance cristalline. Généralement, une atmosphère riche en dioxygène permet de limiter leur formation et ainsi obtenir des cristaux d'une qualité suffisante à leur utilisation dans des dispositifs optiques (180). Ici, les analyses par diffraction des rayons X montrent que dans l'ensemble des expériences, le composé cristallise sous la forme rutil (**Fig. 81b**). L'influence du dopage en  $Cr^{3+}$  sur la formation des défauts  $Ti^{3+}$  n'a pas été étudiée bien que des lacunes d'oxygène sont attendues lors de la substitution de cations  $Ti^{4+}$  par du  $Cr^{3+}$ . Néanmoins, les croissances ont été menées sous balayage d'oxygène afin de limiter la formation de ces défauts.



**Fig. 81 :** (a) Cristaux stœchiométrique (V0) et sous-stœchiométrique en oxygène (V6), effet des recuits sous  $O_2$  et sous Ar sur la stœchiométrie en oxygène et effet du flux d' $O_2$  sur la stœchiométrie d'un cristal formé sous champ électrique et (b) diffractogrammes des différents cristaux

Néanmoins, l'atmosphère de croissance n'est pas seule responsable de la stœchiométrie des cristaux. La température de la zone fondue est un critère important et une hausse de température favorise la perte d'oxygène et la formation d'une phase sous-stœchiométrique (181). L'effet de la température de la zone pourrait justifier les lacunes observées lors de la croissance menée sous champ électrique. De manière analogue aux composés  $Ba_{1-x}Sr_xCo_2V_2O_8$ , l'équilibre liquide-solide de  $TiO_2$  est déplacé sous champ électrique. On observe une augmentation de l'ordre de 1.2% de la puissance des lampes afin de maintenir la fusion sous une tension électrique proche de 6 kV (**Fig. 82a**), soit une différence de température d'environ  $15^\circ\text{C}$  (**Fig. 82b**). On note avec intérêt une différence majeure vis-à-vis de l'étude sur les composés  $Ba_{1-x}Sr_xCo_2V_2O_8$ . En effet, bien que le champ seuil associé à  $TiO_2$  soit plus faible et la pente de solidification en fonction de la tension appliquée plus importante, l'écart fictif de température associé à la présence du champ électrique est nettement moindre dans le cas de  $TiO_2$  ( $\Delta T \sim$

15°C) que dans le cas des composés  $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_2\text{V}_2\text{O}_8$  ( $\Delta T \sim 70^\circ\text{C}$ ). Ces résultats laissent penser qu'un ensemble de mécanismes sont responsables de l'effet de « refroidissement » du champ électrique. En effet, dans le cas d'un dopage en  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , on constate une variation fictive de température qui croît avec la concentration en dopant (**Fig. 82d**). A ce titre, il convient de considérer la problématique des déplacements d'équilibre liquide-solide au-delà des considérations thermodynamiques de la dépendance des énergies libres vis-à-vis uniquement de la polarisation car il est peu probable qu'un dopage en  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  soit particulièrement influent sur les équilibres liquide-solide sous champ électrique à travers des variations relatives de permittivités diélectriques des phases liquide et solide. En outre, on remarque que la solidification induite (courbes de solidification induite en **Annexe 2**) des composés dopés au  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  n'implique pas toujours une pente de solidification homogène à  $V^2$  à l'exception du composé dopé à 5% où l'on observe une très bonne correspondance et la composition de 10% pour laquelle une modélisation linéaire reste possible. On suspecte donc que l'étude de solidification induite de  $\text{TiO}_2$  dopé révèle la complexité du phénomène, à savoir, un ensemble de mécanismes suivant l'application du champ externe qui, dans leur globalité, renvoie l'équilibre liquide-solide à de plus hautes températures. Les densités de charges côtés liquide et solide de l'interface de cristallisation sont très probablement déterminées par l'électromigration d'ions dans le milieu liquide et la résultante énergétique doit tenir compte du champ local produit par ces derniers s'accumulant à l'interface, tout en respectant un profil de concentration ordonné à l'échelle locale de la double couche (c.f. chapitre 2.4.1.) et, diffusif, de l'interface vers le cœur du milieu liquide. L'étude de la croissance de  $\text{TiO}_2$  dopé au  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  pourrait donc contribuer à fournir des éléments de compréhension des mécanismes sous-jacents à la solidification sous champ électrique.



**Fig. 82 :** (a) Courbe de solidification induite de TiO<sub>2</sub> pur avec (b) l'estimation de l'équivalence en différence de température par la modélisation de Koohpayeh et (c) l'analyse de la pente de solidification et (d) récapitulatif des équilibres liquide-solide sous champ électrique des composés TiO<sub>2</sub> dopés Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> à différentes teneurs x.

Par ailleurs, on observe également une variation à la hausse de la puissance des lampes (+0.7%) lorsque la croissance est menée sous flux d'oxygène. Cette hausse pourrait provenir d'un équilibre thermodynamique à plus haute température pour une pression partielle d'oxygène supérieure à 0.2 bar ou à un effet de refroidissement dû à l'injection d'un gaz « froid ». Malgré tout, la variation de puissance relative à la présence du champ électrique demeure, elle, constante à 0.1% près, i.e. +1.3%. L'effet du champ ne semble donc pas lié à l'activité thermodynamique des ions oxydes et il est probable qu'il puisse provoquer la formation des défauts à travers la formation de la double couche électrique. En effet, les défauts Ti<sup>3+</sup> et les lacunes d'oxygène, étudiés dans le but d'améliorer les propriétés photocatalytiques du matériau, sont responsables d'une diminution de l'énergie de gap qui facilite la formation de paires électrons (libres)-trous améliorant les propriétés semi-conductrices du matériau (182). La quantité de charge libre peut donc varier énormément sous l'influence de la pression partielle d'oxygène et les défauts Ti<sup>3+</sup> sont susceptibles de migrer vers le volume du matériau sous l'influence du champ électrique généré par le potentiel électrique qui se forme en surface (183). Ici, d'une expérience à l'autre (TO1 V0, TO1 V6.5), la pression partielle d'oxygène ne varie pas. Cependant, la présence du champ électrique qui modifie la structure de la double couche électrique et donc la différence de potentiel électrique influe sur les bandes de valence et de

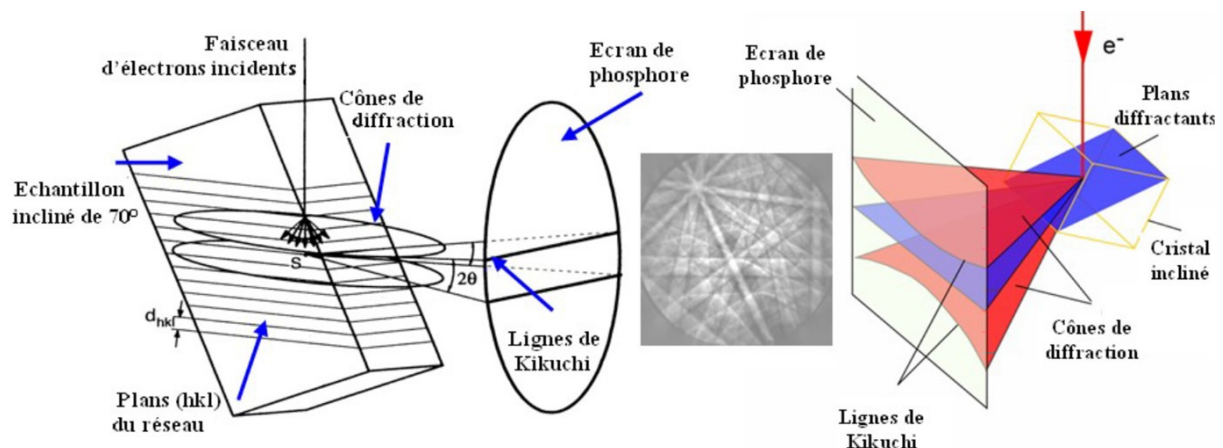
conduction. Or, des études montrent que les lacunes d'oxygène et les défauts  $Ti^{3+}$  créent des niveaux d'énergie au sein de la bande interdite (177). Ces derniers seraient donc susceptibles de correspondre à la valeur du potentiel chimique des ions en phase liquide et permettraient dès lors un transfert de charge entre les phases (c.f. chapitre 2.4.2). Un courant thermoélectrique possiblement influent sur la dynamique de croissance y serait donc associé. En effet, nous verrons au chapitre 5 que les courants thermoélectriques sont une conséquence intrinsèque à la technique de croissance par fusion de zone employant de forts gradients thermique et que la présence d'un champ électrique externe agit bel et bien sur le partage des ions  $Cr^{3+}$  dans  $TiO_2$  au cours de la croissance.

### *Conditions d'analyse*

La croissance des cristaux sous l'effet du champ électrique a été étudiée par comparaison de la microstructure des cristaux en l'absence et en présence du champ électrique externe. Présentée au chapitre 2.1, la croissance au four à image est produite par la translation de la canne basse sur laquelle repose le support de cristallisation. **La microstructure du support est un des éléments importants du mécanisme de croissance initié par translation suite au contact de la goutte liquide avec le support car elle détermine le nombre de sites potentiels de croissance.** Ainsi, pour l'ensemble des expériences, le support est une céramique frittée du composé étudié, coupée et polie de manière à présenter une surface plutôt lisse. Par ailleurs, notons que **la température, i.e., la puissance de chauffe, est également un paramètre prépondérant puisqu'elle détermine la condition de sous-refroidissement**, facteur prépondérant de la vitesse de croissance (c.f. chapitre 1.2.1.). En présence du champ électrique, la puissance de chauffe est systématiquement plus élevée. Par ailleurs, les expériences ont été menées dans certains cas en présence, et dans d'autres en l'absence, de rotation du cristal. En effet, la forme de l'interface de croissance peut être drastiquement modifiée par la présence du champ électrique (c.f. chapitre 2.2) si bien qu'une étude en l'absence de rotation permet de mettre en évidence l'effet anisotrope du champ électrique sur les conditions thermodynamiques et hydrodynamiques de croissance.

A l'issue de la croissance, les cristaux formés sont coupés dans la longueur, dans le plan des électrodes (**Fig. 84a**), polis et analysés par la technique EBSD (*Electron BackScatter Diffraction*). On considère donc les échantillons analysés comme axisymétriques vis-à-vis de l'axe de translation si bien que la surface analysée révèle la microstructure globale des cristaux

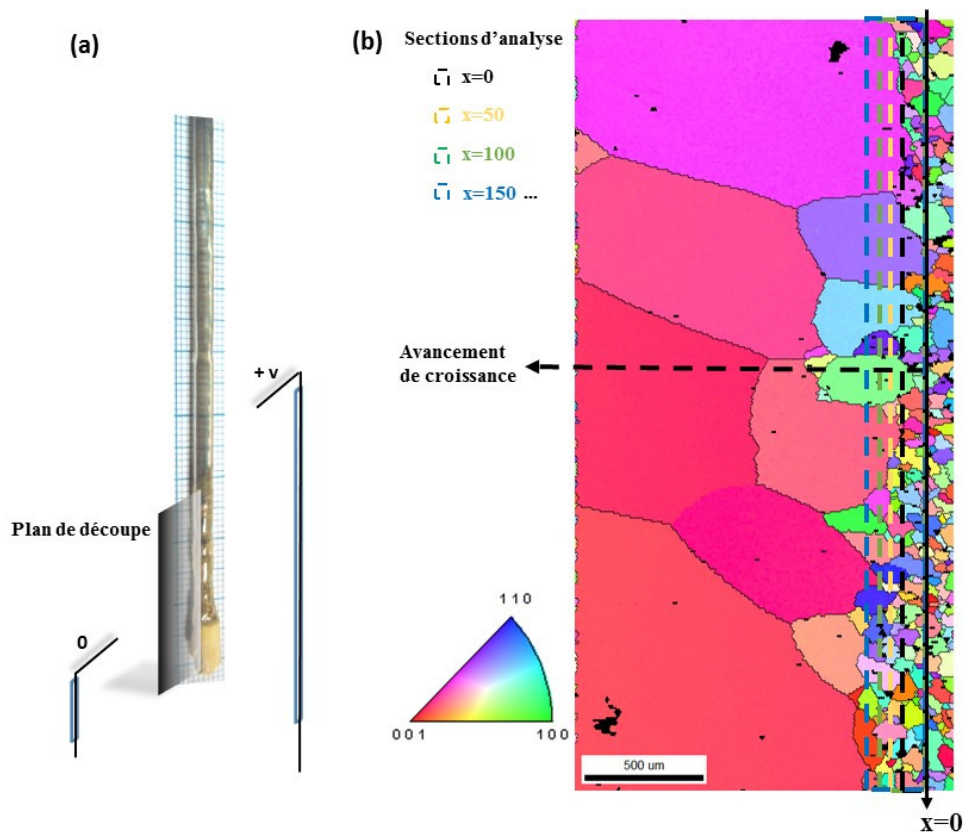
formés en l'absence ou en présence du champ électrique. L'utilisation de la technique EBSD représente une approche encore très peu utilisée dans les domaines de recherche portant sur la croissance d'oxydes fonctionnels. Couramment utilisée en métallurgie, où les matériaux étudiés sont généralement polycristallins et présentent des propriétés mécaniques intéressantes corrélées à la texture du matériau, la technique EBSD est un module d'analyse des orientations cristallographiques couplé à de la Microscopie Electronique à Balayage. Le microscope envoie un faisceau d'électrons qui interagissent avec la matière de plusieurs manières si bien que certains d'entre eux sont diffractés par le réseau cristallin en suivant la loi de Bragg. Les électrons diffractés sont collectés grâce à un écran de phosphore et permettent d'établir, grâce au logiciel OIM<sup>TM</sup>, une cartographie de l'orientation cristalline de la matière sondée avec la résolution du microscope (**Fig. 83**). La technique permet donc de visualiser la microstructure d'un matériau polycristallin en isolant les grains par un critère de correspondance d'orientation des plans diffractants dans la limite d'une tolérance de 5°. On révèle alors l'orientation des grains en fonction d'un repère choisi. Ici, on révèle les orientations de grains parallèles à l'axe d'avancement de croissance (**Fig. 84b**).



*Fig. 83 : Technique d'analyse EBSD*

L'analyse de la dynamique de croissance des matériaux a été menée par quantification de la densité surfacique de grains (nombre de grains/unité de surface) et son évolution le long de l'axe de croissance. La densité surfacique de grains est normalisée par rapport à celle de la céramique support et traduit l'influence des paramètres de croissance sur les conditions de croissance et de sélection des grains. Son évolution est analysée par extension de la fenêtre d'analyse de la cartographie EBSD dans le sens de la croissance, sur les premiers mm ou cm d'avancement, en conservant la même origine ( $x = 0$ ) d'une fenêtre d'analyse à l'autre (**Fig. 84b**). L'extension de la fenêtre initiale d'analyse, dans la direction de croissance, au contraire d'analyses individuelles successives à différents avancement, permet de prendre en compte le

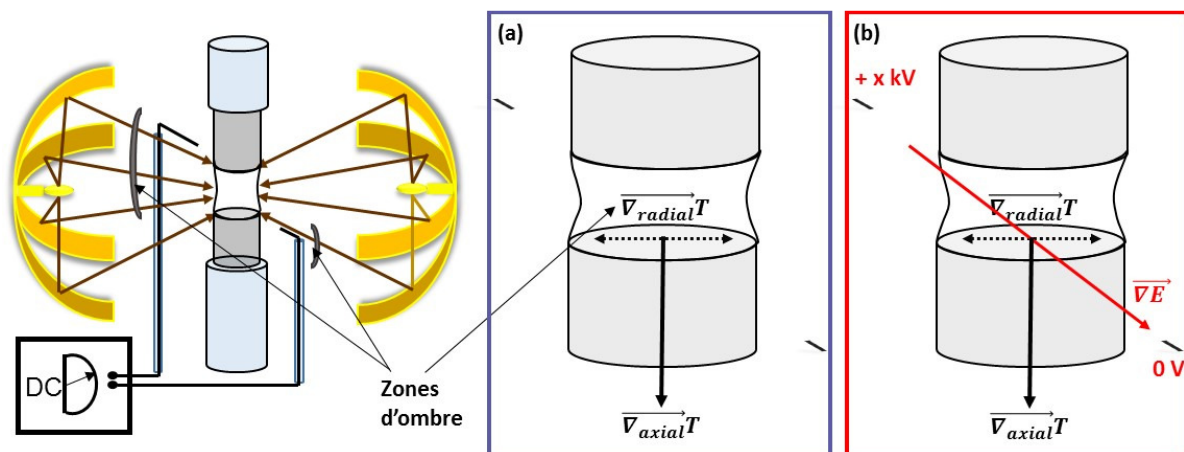
grossissement des grains, i.e. de ne pas les comptabiliser à plusieurs reprises. Néanmoins, lorsque la ligne de contact où le processus de solidification est initié, est difficile à définir, un critère de taille de grains permet de discriminer les grains de la céramique support de ceux issus du processus de croissance. L'orientation des grains constitue le second axe d'analyse de la dynamique de croissance. Dans la mesure où le champ électrique pourrait avoir une incidence sur les conditions de croissance, l'orientation cristallographique des grains cristallisés renseigne sur un éventuel effet de polarisation ou encore, sur les mécanismes de transfert de chaleur en présence du champ électrique. La cartographie EBSD utilise un code couleur apparenté aux différentes orientations cristallines et permet de visualiser si une orientation préférentielle se dégage. Une analyse plus quantitative permet ensuite d'estimer si le champ électrique influence ou non la mise en ordre du matériau.



**Fig. 84** : Méthode d'analyse de la dynamique de croissance avec (a) le plan de découpe d'un cristal TiO<sub>2</sub> et (b) la cartographie EBSD correspondante où l'élargissement de la fenêtre d'analyse est schématisée à partir de l'origine  $x = 0$  et où le code couleur révèle les orientations des grains dans la direction d'analyse correspondant à la direction d'avancement de croissance

Il convient ici d'introduire une considération importante vis-à-vis des analyses à venir de l'orientation de croissance des grains. En effet, les cartographies EBSD permettent de mettre en évidence l'orientation cristallographique de la matière, en fonction d'un axe d'observation.

Ce dernier est défini comme étant l'axe de translation imposé au cristal lors des expériences de croissance. Dans une configuration hypothétique où le volume chaud produit par les lampes serait parfaitement homogène, l'axe de translation est, en toute rigueur, colinéaire au gradient thermique axial de solidification. Cependant, notons ici que la présence des zones d'ombre imposées par la présence du dispositif de champ électrique externe (c.f. chapitre 2.2.1.) produisent très certainement un gradient thermique radial qui peut affecter la direction de croissance des grains (**Fig. 85a**). En addition à l'inhomogénéité thermique, la présence du champ électrique externe impose une contrainte supplémentaire aux milieux (**Fig. 85a**), ce qui implique une direction de croissance qui peut dévier plus ou moins fortement de l'axe de translation. Ainsi, l'analyse des orientations des grains par cartographies EBSD, particulièrement celles dans le plan de découpe des cristaux, ne peuvent permettre de définir avec précision l'orientation de croissance de ces derniers. Ainsi, un angle de tolérance plus ou moins important sera défini de manière à observer des tendances d'orientations de croissance.

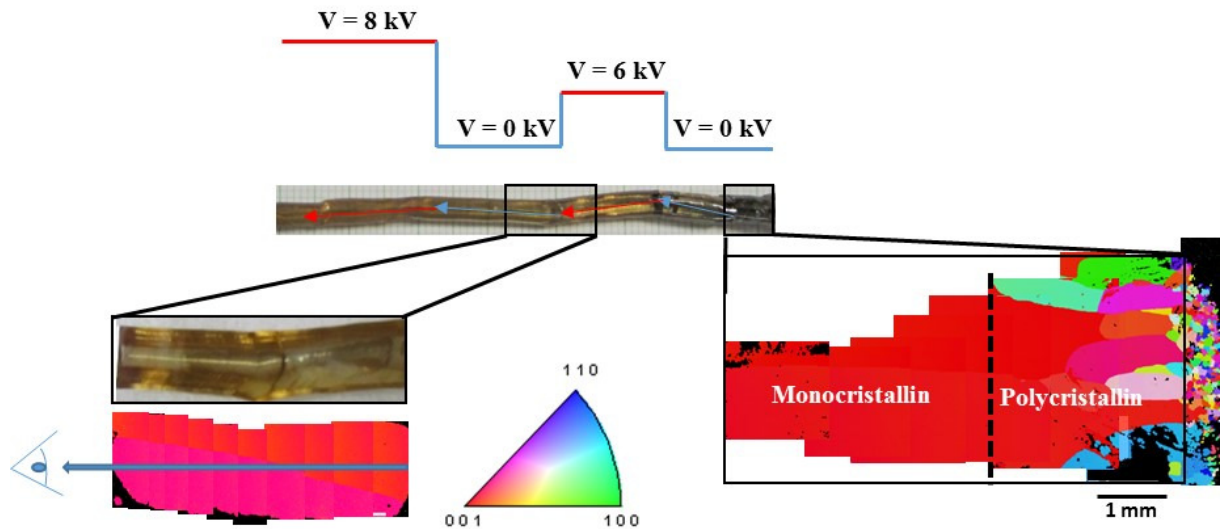


**Fig. 85 :** (a) Contrainte thermique due aux zones d'ombres et (b) contrainte électrostatique due à l'application du champ électrique externe



### 5.2.2. Etude de la dynamique de croissance de $\text{TiO}_2$ sous champ électrique

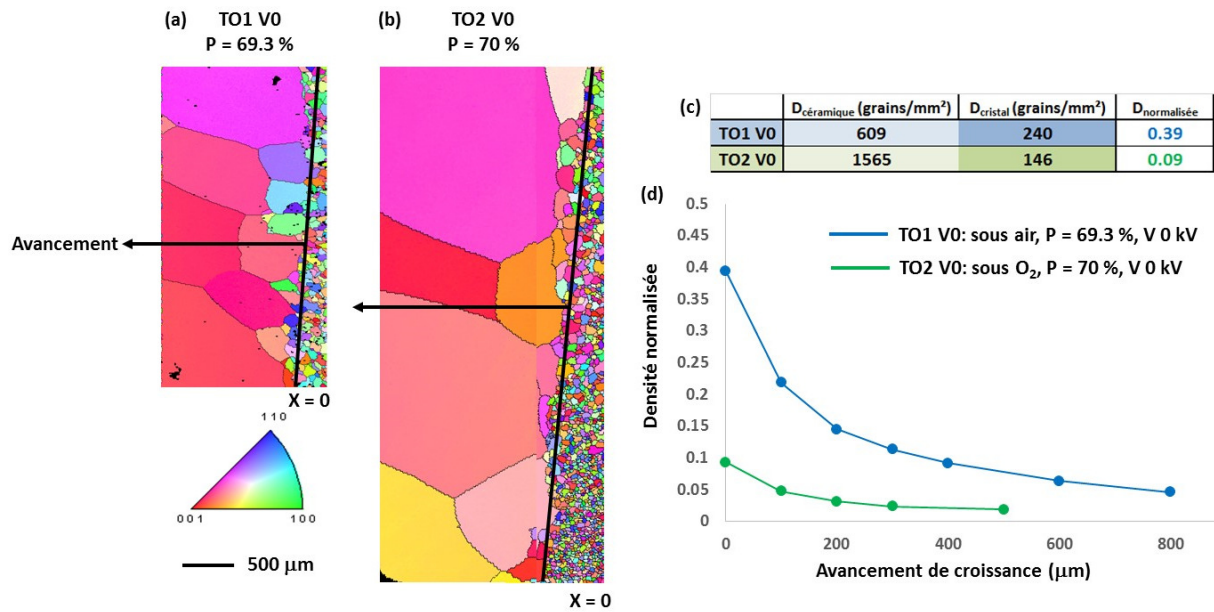
Dans le cas de la croissance de  $\text{TiO}_2$ , pur ou dopé, l'état monocristallin est généralement atteint après quelques mm voire un premier cm de croissance, comme en témoigne la **figure 86**. Les mécanismes relatifs à la dynamique de croissance sont donc principalement sur les premières centaines de  $\mu\text{m}$  d'avancement. Pour l'ensemble des croissances on obtient, indifféremment de la condition de champ électrique, une orientation finale (à l'état monocristallin) correspondant à la direction c. Par ailleurs, une alternance du champ électrique au cours de la croissance cristalline ne perturbe pas l'état monocristallin atteint auparavant bien que l'équilibre liquide-solide soit modifié. On note toutefois que l'axe de croissance s'incline lors de l'application du champ électrique sans pour autant induire un changement d'orientation (**Fig. 86**). En effet, on constate sur la cartographie EBSD d'une coupe du cristal centrée sur le passage V6-V0, une variation de couleur qui révèle un angle entre l'orientation [001] du cristal et l'axe d'analyse. Cette observation met en évidence une direction inclinée de l'orientation de croissance [001] du cristal en présence du champ électrique externe.



**Fig. 86 :** Orientation et directions de croissance de  $\text{TiO}_2$  sans (V0) et sous (V6) champ électrique

### *Etudes de la dynamique de croissance des échantillons TO1 et TO2*

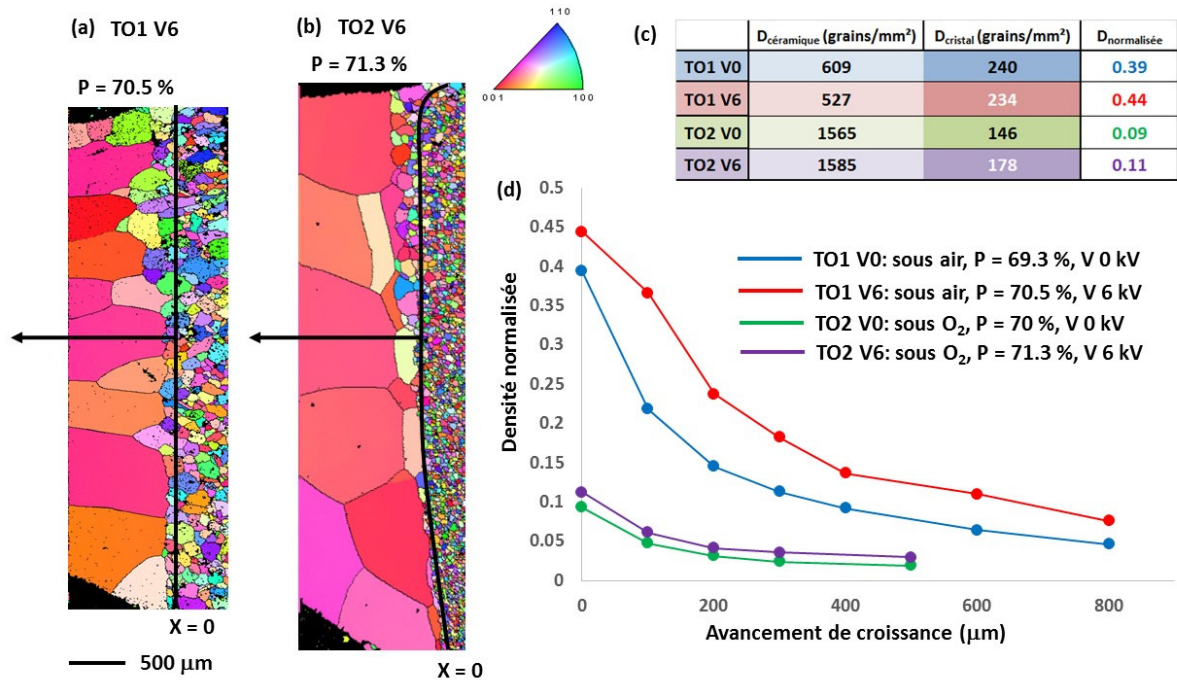
Les analyses EBSD des deux croissances menées en l'absence de champ électrique (nommées TO1 V0 et TO2 V0) révèlent un front de croissance légèrement incliné vis-à-vis de l'axe de translation (**Fig. 87a et b**). On remarque en effet une variation de la taille des grains le long de la largeur de l'interface. Cette légère asymétrie est vraisemblablement due au gradient thermique radial. La ligne de contact entre la céramique et le cristal n'est donc pas évidente à déterminer si bien que l'on relève le nombre de grains dans une fenêtre d'une largeur de 100  $\mu\text{m}$ , adjacente à la ligne définie comme la frontière de contact entre la zone liquide et le support (**Fig. 87a et b**,  $x = 0$ ), en amont et en aval de l'avancement de croissance, afin de calculer les densités de grain respectives de la céramique support et du cristal formé (**Fig. 87c**). On distingue de nettes différences de densité des céramiques supports d'un échantillon à l'autre, où les surfaces moyennes des grains adjacents à la ligne de contact,  $S_{V0}(TO1) \approx 6000 \mu\text{m}^2$  et  $S_{V0}(TO2) \approx 1500 \mu\text{m}^2$ , témoignent de l'importance des conditions de préparation des céramiques ainsi que du déroulement des expériences de croissance. En effet, des conditions de broyage aux traitements thermiques subis, jusque dans le four à image au cours de la période de chauffe menant à la fusion du barreau, la granulométrie initiale des poudres utilisées est amenée à varier en amont des expériences de croissance et il est, de fait, indispensable d'extraire les densités de grain normalisées dans le but d'étudier la dynamique de croissance des différents échantillons (**Fig. 87c**). Ici, les calculs révèlent des densités normalisées bien différentes des échantillons TO1 et TO2, qui témoignent de l'impact de la température de travail sur la dynamique de croissance. En effet, on constate à plus haute température, i.e. un sous-refroidissement moins important, que la densité de grains est très faible (10% de la densité de la céramique support) en comparaison à ce que l'on observe à plus faible température (40% de la densité de la céramique support). Par ailleurs, l'évolution des densités normalisées (**Fig. 87d**) renseigne sur la vitesse de grossissement et de sélection des grains. On observe des comportements similaires entre les deux échantillons, à savoir, une diminution rapide sur les premières centaines de  $\mu\text{m}$  de croissance bien que l'on puisse distinguer sur les cartographies une croissance latérale qui semble plus importante à plus haute température avec certains grains qui grossissent plus rapidement dans le plan de l'interface que dans la direction de translation.



**Fig. 87** : Cartographies EBSD de (a) TO1 V0, (b) TO2 V0 où le début ( $x = 0$ ) et l'avancement de croissance sont schématisés avec (c) les calculs de densités de grains et densités normalisées et (d) l'évolution des densités normalisées en fonction de l'avancement de croissance

Ces résultats suggèrent qu'à plus haute température de travail, le sous-refroidissement axial est moindre si bien que la croissance axiale est inhibée vis-à-vis d'une situation de plus grand sous-refroidissement. Il en résulte alors une dynamique de croissance latérale plus importante et donc, une plus grande sélectivité de grains vis-à-vis de la microstructure de la céramique support.

Dans un second temps, les cartographies des croissances menées sous champ électrique révèlent la présence de grains plus petits en plus grand nombre (**Fig. 88a et b**). Les calculs de densité de grains par unité de surface (**Fig. 88c**) montrent que les céramiques ne sont, a priori, que peu affectées par la présence du champ électrique au cours de la période de chauffe. On retrouve en effet des valeurs quasi-identiques des surfaces moyennes des céramiques supports d'un couple d'échantillons à l'autre :  $S_{V6}(TO1) \approx S_{V0}(TO1) \approx 7000 \mu m^2$  et  $S_{V6}(TO2) \approx S_{V0}(TO2) \approx 1500 \mu m^2$ . Les calculs des densités normalisées révèlent des valeurs plus importantes lorsque les croissances sont menées en présence du champ électrique externe (**Fig. 88d**). Ces résultats suggèrent la croissance d'un ensemble de grains plus important sous champ électrique, ce qui traduit une moins bonne sélectivité des sites de croissance lorsque la solidification est menée en présence du champ électrique externe. Par ailleurs, remarquons que l'effet de champ énoncé est plus prononcé dans le cas des échantillons TO1 qui se distinguent du second couple par une température de travail légèrement plus faible.



*Fig. 88 : Cartographies EBSD des échantillons (a) TO1 V6, (b) TO2 V6 avec (c) les calculs de densités de grains et (d) l'évolution des densités normalisées en fonction de l'avancement de croissance*

**La baisse de sélectivité de croissance des grains en présence du champ électrique externe** met en évidence un effet de ce dernier sur les propriétés de surface des grains au contact du milieu liquide, en début d'expérience. En effet, exposée lors de l'étude de la germination sous champ électrique externe, la polarisation des grains en surface de la céramique support qui s'accompagne d'une structuration particulière de la double couche électrique en leur voisinage fait intervenir une densité surfacique de charge qui peut grandement affecter la tension de surface S/L. Ainsi, on suppose ici que les énergies d'activation d'incorporation des espèces (c.f. chapitre 1.2.1.) sont affectés par la présence du champ électrique externe de telle sorte qu'**un plus grand nombre de grains support sont susceptibles de croître**. En effet, une diminution de la tension de surface produit un abaissement de l'énergie d'activation de croissance, menant à la situation où le nombre de sites favorables à la croissance augmente. On observe alors la formation de grains plus petits, en plus grand nombre, du fait d'une expansion latérale limitée par la croissance simultanée de sites voisins. Cependant, la vitesse de croissance ne semble pas être affectée outre mesure par la présence du champ électrique. En effet, les profils d'évolution des densités normalisées en fonction de l'avancement de croissance sont similaires d'une expérience menée en l'absence à celle menée en présence du champ électrique, ce qui laisse à penser que la vitesse de croissance des grains est dominée par le sous-refroidissement. Par ailleurs, remarquons la même tendance d'une croissance latérale favorisée, lorsque la température de travail est plus importante, qui accentue le processus de sélection de grains.

**S'agissant des orientations de croissance**, les cartographies EBSD des couples d'échantillons TO1 et TO2 ne révèlent pas de différence notable d'un échantillon à l'autre. On remarque la formation de grains d'orientations proches [001], en accord avec ce que l'on observe à l'état monocristallin. Toutefois, ces observations ne permettent pas d'exclure un effet possible du champ électrique sur l'orientation de croissance des grains. En effet, dans la mesure où la direction cristallographique [001] du matériau révèle l'anisotropie de polarisation de ce dernier avec une valeur de constante diélectrique (193) bien supérieure à celle d'une céramique non texturée (89), et que les conditions expérimentales employées ici mettent en évidence une tendance naturelle du matériau à croître suivant cette même direction, on ne peut conclure quant à une orientation préférentielle due à un mécanisme de polarisation in situ ou encore une influence du champ local en surface des grains sur leur direction de croissance.

#### *Etudes de germination-croissance des échantillons TO3*

Les expériences de croissance révèlent un effet plus important du champ électrique dans le cas de  $\text{TiO}_2$  dopé à 100 ppm de  $\text{Cr}^{3+}$ . Tout d'abord, en dépit d'une température de travail plus élevée favorisant le grossissement des grains de la céramique support au cours de la période de chauffe, ces derniers sont en moyenne plus petits :  $S_{V6}(TO3) \approx 2400 \mu\text{m}^2 < S_{V0}(TO3) \approx 5000 \mu\text{m}^2$ . Néanmoins, dans la mesure où le grossissement des grains est dû à une migration des espèces aux joints de grains grâce à l'apport de l'énergie thermique, on ne retient aucune explication liée au champ électrique qui puisse expliquer un grossissement inhibé des grains de la céramique support lors de la croissance sous champ électrique. Il est possible qu'une position de ce dernier légèrement plus éloignée de la zone chaude du four à image au cours de la période de chauffe, puisse être la raison des différences observées. Cependant, remarquons un effet majeur du champ électrique sur la dynamique de croissance. On visualise sur les cartographies EBSD (**Fig. 89a et b**), la formation d'un nombre de grains beaucoup plus important en présence du champ électrique. On atteint alors une densité de germination de l'ordre de 90% de celle de la céramique et un écart de 30% vis-à-vis de la croissance menée en l'absence de champ électrique (**Fig. 89d**). Cet écart important se visualise très bien sur les cartographies où l'on constate, dans le cas de l'échantillon TO3 V0, un grossissement rapide des grains assez conforme aux observations précédentes où ces derniers s'étendent à la fois longitudinalement et transversalement à la direction de translation. En revanche, la croissance latérale est fortement inhibée dans le cas de l'échantillon TO3 V6 pour lequel on remarque des grains de

forme allongée dans la direction de translation avec toutefois une diminution rapide de la densité normalisée, soit une sélection rapide des grains au cours de l'avancement de croissance (Fig. 89c).

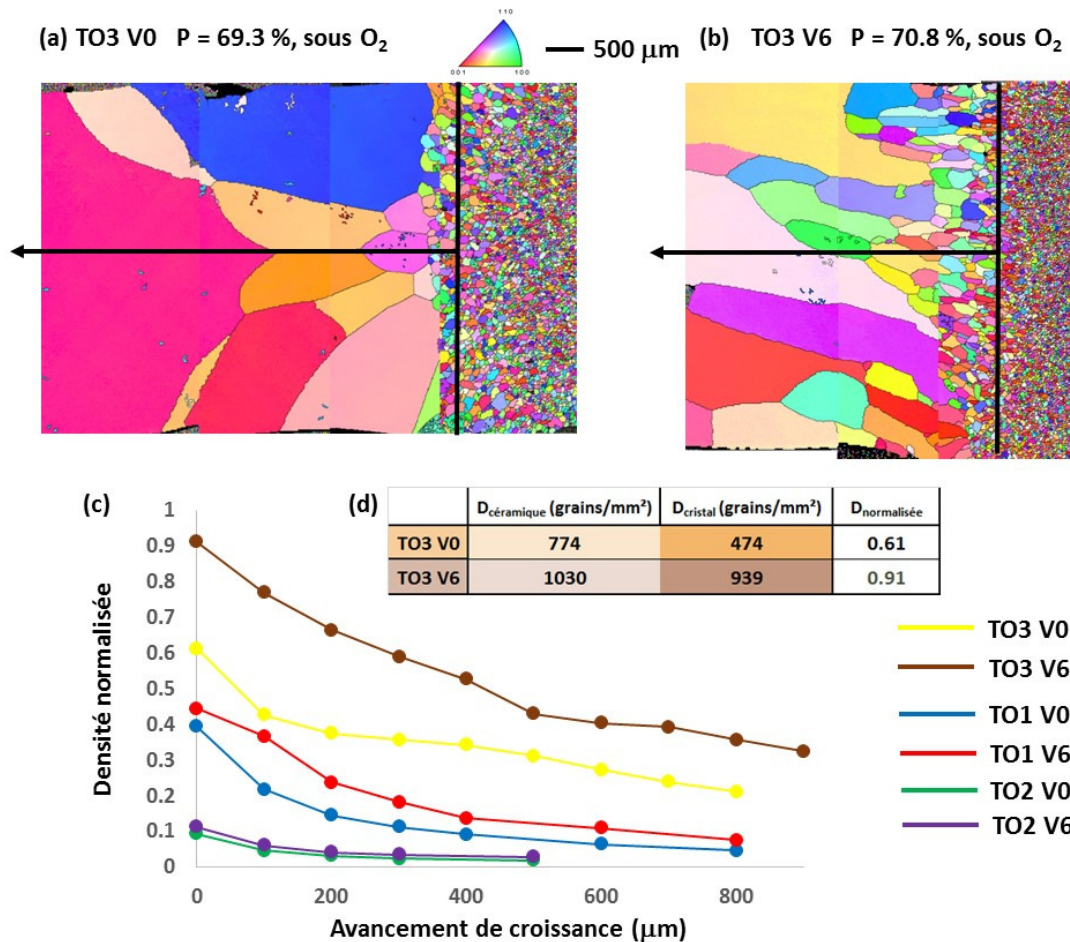


Fig. 89 : Cartographies EBSD des échantillons (a) TO3 V0, (b) TO3 V6 avec (c) l'évolution des densités normalisées et (d) les calculs de densités de grains à l'interface

A l'instar de la discussion portant sur les composés TiO<sub>2</sub> pur, on observe une sélectivité des sites de croissance très nettement affaiblie sous l'effet du champ électrique. En effet, on montre une forte influence de la présence du champ électrique sur la taille des plus petits grains qui se forment (Fig. 90a et b). Alors qu'en l'absence du champ électrique les grains de la céramique support se distinguent de ceux du cristal par un critère de taille de 130 μm, ce même critère est réduit à 85 μm dans le cas de l'échantillon TO3 V6, ce qui atteste d'une croissance latérale inhibée.

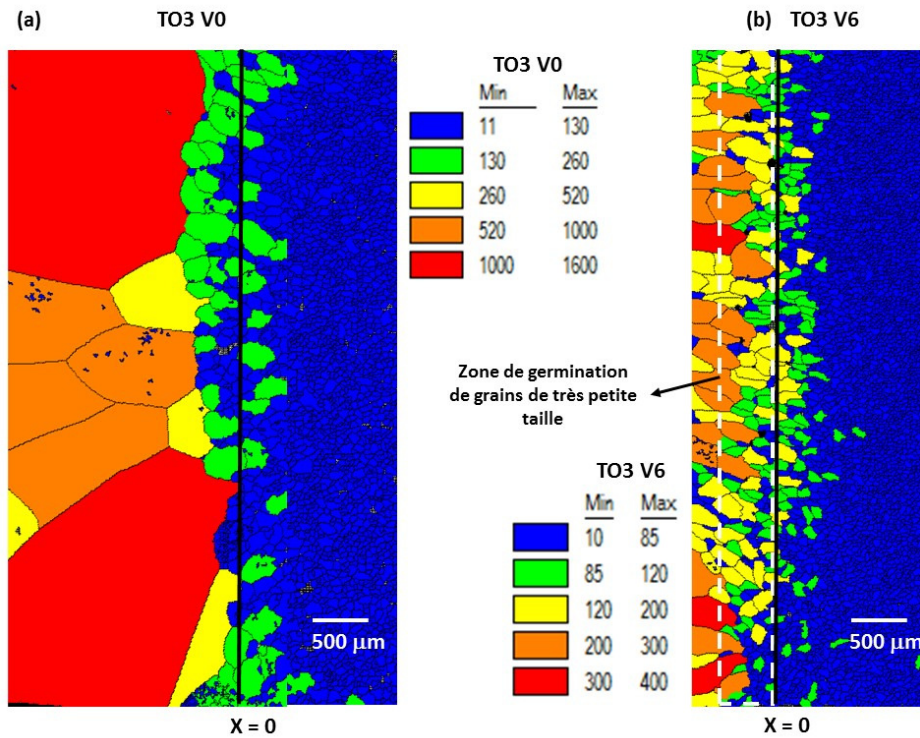
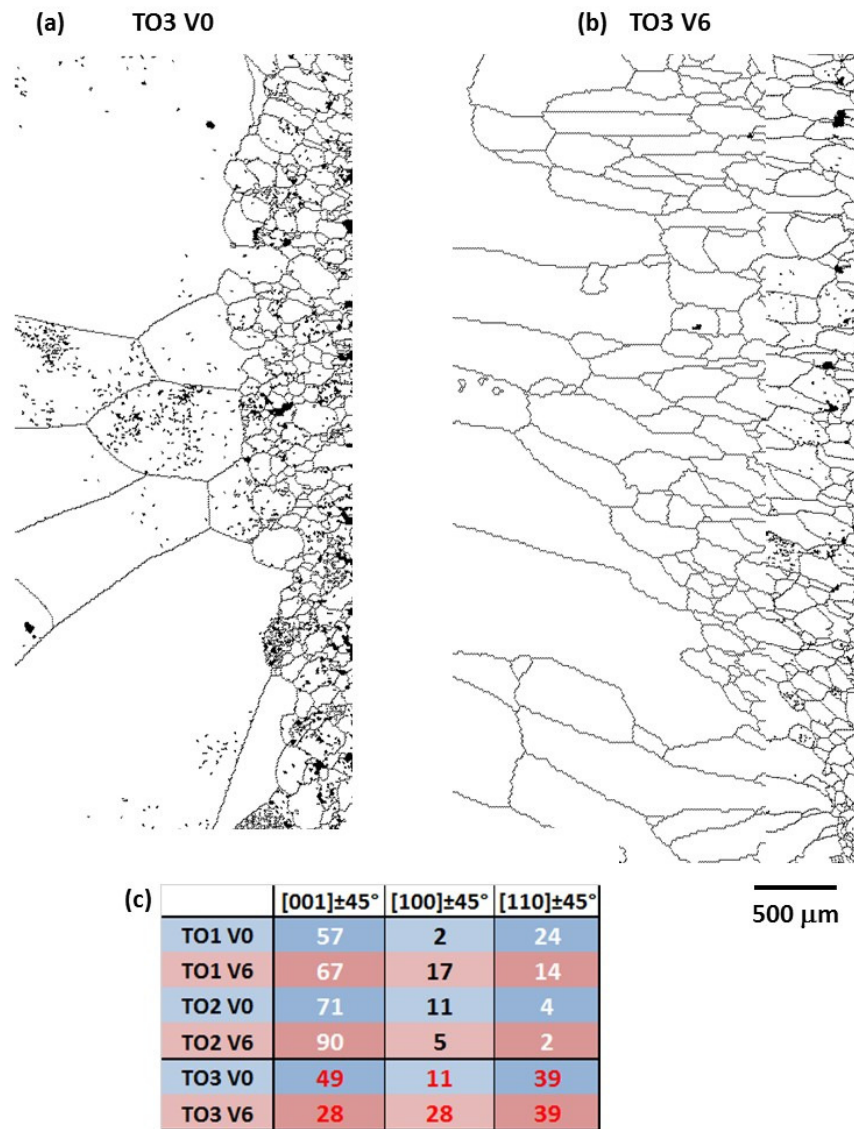


Fig. 90 : Cartographies en tailles de grains (valeurs en  $\mu\text{m}$ ) des échantillons (a) TO3 V0 et (b) TO3 V6

Par ailleurs, on envisage ici une dépendance accrue de la tension de surface liquide-solide vis-à-vis du champ électrique externe, en raison de la composition chimique du matériau. En effet, le dopage introduit des cations dont le coefficient de partage à l'interface solide-liquide diffère vraisemblablement de l'unité. Or, nous verrons par la suite qu'un partage non équivalent d'espèces ioniques entre les phases liquide et solide génère une différence de potentiel électrique qui agit sur les conditions d'équilibre. De plus, sous l'effet du champ électrique externe, un équilibre électrostatique différent s'établit avec une densité de charges à l'interface qui augmente en toute logique. Ainsi, une influence particulière sur le coefficient de partage du  $\text{Cr}^{3+}$  est attendu. En outre, rappelons (c.f. chapitre 2.4.1.) que les énergies de surface dépendent du potentiel de charge nul porté par la paroi solide qui, lui-même, est déterminé par l'équilibre électrochimique avec les ions présents dans le milieu liquide. De fait, le terme électrostatique  $\gamma_e = -\frac{1}{2}\sigma\Delta\phi$  est le pendant en phase solide du terme électrochimique  $Fz_i\phi$  des ions présents en solution (c.f. chapitre 3.1.1.) et, par définition, la cristallisation à l'équilibre thermodynamique signifie une égalité des termes à travers l'établissement de la valeur du potentiel électrique porté par les phases. On comprend donc que l'effet du champ électrique peut se révéler d'autant plus important pour des systèmes dopés où des défauts de charges liés à la stœchiométrie locale sont facilement envisageables. Ainsi, un champ local d'autant plus intense est attendu en surface des grains de la céramique support.

Par ailleurs, remarquons ici que les orientations de croissance sont majoritairement proches de la direction [001] dans le cas de l'échantillon TO3 V0 alors que la situation est plus confuse dans le cas de l'échantillon TO3 V6 (**Fig. 89a et b**) bien que l'on ne distingue pas une orientation privilégiée. Les orientations de croissance ont de fait été analysées sur la base de critères grossiers permettant de mettre en lumière des tendances. Trois orientations sont étudiées, vis-à-vis de la direction de translation : [100], [110] et [001] où une tolérance de 45° permet d'attribuer, pour chaque grain, une tendance d'orientations. Alors que l'on distingue des orientations [001]  $\pm 45^\circ$  largement majoritaires pour les échantillons TO1 et TO2, favorisés en présence du champ électrique externe, la situation change dans le cas de l'échantillon TO3. En l'absence de champ électrique (TO3 V0), les orientations [001]  $\pm 45^\circ$  demeurent majoritaires bien que les orientations [110]  $\pm 45^\circ$  représentent une grande part de celles recueillies. Dans le cas du cristal V6, ces mêmes orientations [110]  $\pm 45^\circ$  représentent la majorité des orientations de grains (**Fig. 91c**). Par ailleurs, la forme des grains cristallisés sous champ électrique interpelle : ces derniers, beaucoup plus allongés dans la direction de translation (**Fig. 91a et b**), laissent à penser que la présence du champ électrique encourage la croissance et donc le flux de chaleur latente, principalement dans la direction normale à l'interface des grains avec le milieu liquide. De fait, ces observations amènent à s'interroger sur le rôle du champ local vis-à-vis de la direction de croissance. En effet, si l'on se réfère aux travaux mettant en lumière la possibilité d'un alignement de croissance sous champ électrique, les lignes de champ localisée à l'interface déterminent l'avancement de croissance. Par ailleurs, si l'on se réfère à la croissance électrochimique, il existe une couche de Debye à l'interface de croissance où le potentiel électrique n'est pas neutre. Cette structure d'interface à charge d'espace est particulièrement influente car elle induit des écoulements de matière plus ou moins complexes à définir. Ainsi, on peut généralement observer, lors de croissances par électrodéposition, la formation de branches qui relèvent directement des écoulements induits avec une accumulation de charges aux pointes et des régions inter-branches vidées de leurs ions. Dès lors, la pointe croît plus rapidement quand la croissance latérale est, elle, limitée (25). La formation de grains particulièrement allongés laisse donc à penser qu'une accumulation de charges à la pointe des grains menant à la formation d'un champ local normal à la paroi solide soit un mécanisme particulièrement influent dans la dynamique de croissance des grains. Par ailleurs, la dynamique de croissance d'oxydes au four à image fait intervenir un ensemble de mouvements de convection (c.f. chapitre 1.2.2.) qui déterminent les écoulements de matière. Ainsi, les tendances d'orientations de croissance relevées révèlent probablement la complexité des écoulements de matière en présence du champ électrique.



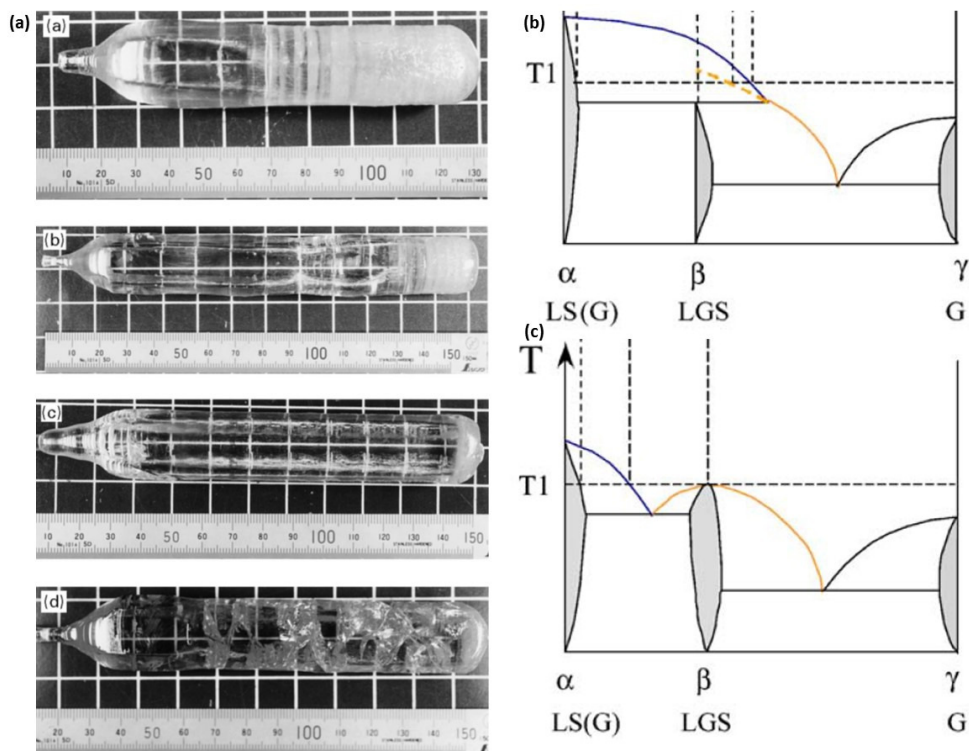


**Fig. 91** : Cartographies des joints de grain des échantillons (a) TO3 V0 et (b) TO3 V6 et (c) pourcentages d'orientations proches [001] ( $[001] \pm 45^\circ$ ), [100] ( $[100] \pm 45^\circ$ ) et [110] ( $[110] \pm 45^\circ$ ) des grains cristallisés

### 5.2.3. Etude de la dynamique de croissance du matériau $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ (LGS)

LGS est un matériau appartenant à la famille des langasites. Ces derniers sont particulièrement intéressants car ils possèdent de nombreuses propriétés utiles aux applications électroniques, telle que la piézoélectricité dans le cas de LGS (184). Les propriétés des matériaux étant intimement liées à la structure cristalline et la qualité de cristallisation, la famille des langasites est particulièrement prisée car les matériaux ne présentent ni point de Curie, ni transition de phase jusqu'à la fusion (1470°C pour LGS, symétrie hexagonale  $P321$ ,  $a = b = 8.1674 \text{ \AA}$  et  $c = 5.0964 \text{ \AA}$  (185)) si bien qu'il est possible d'exploiter leurs propriétés à haute température. Néanmoins, la cristallisation du composé LGS n'est pas aisée car des défauts se forment

facilement et l'on observe dans de nombreux cas la formation de fissures au sein du cristal, ce qui impose une vitesse de croissance relativement lente (entre 1 et 3 mm/h). Généralement considéré comme un matériau à fusion congruente, la présence d'un équilibre avec des solutions solides où le rapport Ga/Si est susceptible de varier est responsable de la difficulté à faire croître le matériau tout en évitant des variations de composition du milieu liquide menant inévitablement à la formation de solutions solides et l'apparition des fissures (186). A cet effet, il est généralement suggéré de contrôler l'atmosphère de croissance en limitant la quantité d'oxygène à 1 ou 2% afin de limiter l'évaporation de gallium (185), (187), (188), (189), (190), (191), d'appliquer un gradient thermique conséquent afin d'éviter le développement d'une interface de croissance facettée où la température du front de cristallisation est susceptible de varier périodiquement (185) et/ou encore de moduler la composition du milieu liquide avec un rapport Ga/Si = 5.20 (186) (**Fig. 92a**). Malgré tout, on peut s'interroger sur la pertinence d'une condition d'atmosphère appauvrie en O<sub>2</sub> dans la mesure où le composé volatile susceptible de s'évaporer est le Ga<sub>2</sub>O qui aurait plutôt tendance à se former en atmosphère réductrice. Par ailleurs, Uda et al. (192) démontrent le comportement incongruent à la fusion du composé LGS stœchiométrique (**Fig. 92b**) et suggèrent qu'une légère surfusion permettrait d'obtenir une croissance congruente du matériau (193). Ce résultat est en accord avec l'existence de solutions solides pour des températures de solidification proches de la température de fusion responsables d'une dégradation polycristalline inévitable (194).

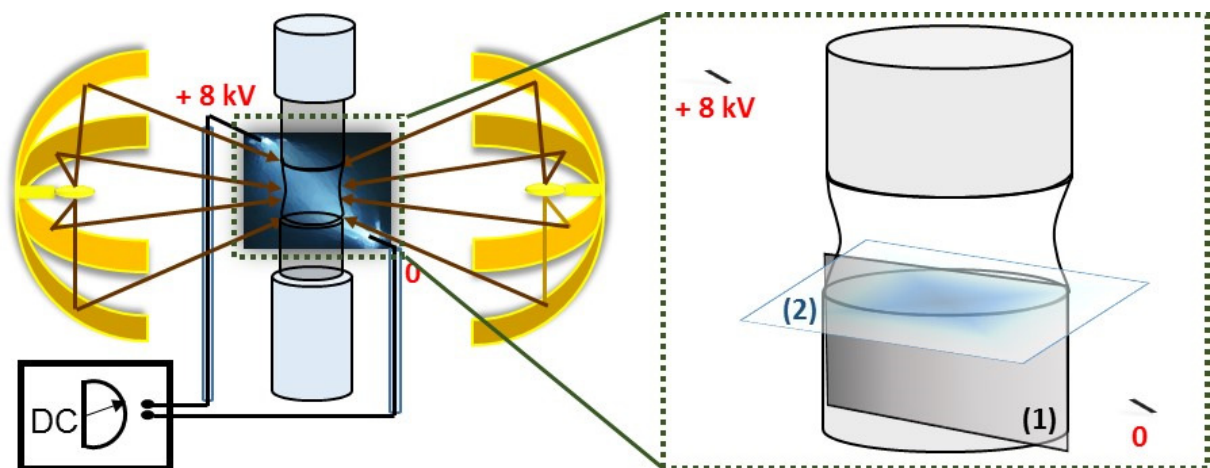


**Fig. 92 :** (a) Croissances cristallines de LGS par tirage Czochralski où, de haut en bas, la composition du bain liquide est ajustée selon des rapports Ga/Si de 4.80, 5.00, 5.20 et 5.40 (186) et (b) le diagramme de phase LGS en fonction de la teneur en Gallium et (c) le digramme de phase en présence du champ électrique de 600 V/cm, nécessaire à la croissance congruente de LGS stoechiométrique proposée par Uda et al. (193) où LS(G) est la phase  $La_{14}Ga_xSi_{9-x}O_{36-x/2}$  et G, du  $Ga_2O_3$

Enoncé précédemment (c.f. chapitre 4.1), Uda et al. (93) suggèrent que l'application d'un champ électrique externe d'une amplitude de 600 V/cm serait susceptible de transformer la fusion incongruente du composé stœchiométrique en fusion congruente, à une température intermédiaire entre celle du palier péritectique et celle du liquidus (**Fig. 92c**). Notons tout de même que l'expérience est menée en champ alternatif (500 Hz), ce qui permet de limiter les effets de diffusion, qui, dans notre expérience, justifieraient la présence du champ seuil. L'étude de la croissance sous champ électrique de ce matériau suscite donc un intérêt particulier.

#### Conditions de croissance

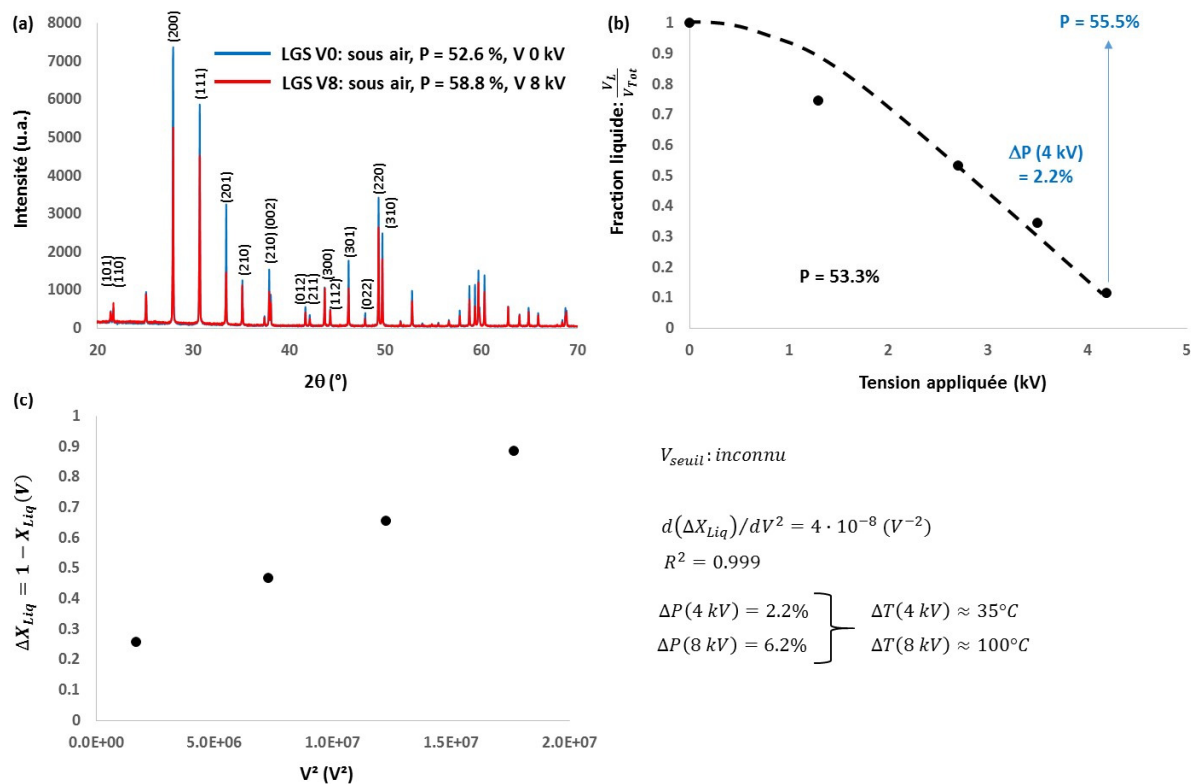
L'étude de la dynamique de croissance sous champ électrique du matériau LGS est menée sur deux couples d'expériences afin d'analyser la microstructure dans l'axe de translation (axe longitudinal) et dans son plan perpendiculaire (axe transversal) après approximativement 1 mm de croissance (**Fig. 93**, plans (1) et (2)). Les premiers sont nommés  $LGS_{long}$  (V0 et V8) et les seconds  $LGS_{Trans}$  (V0 et V8). Les conditions de croissance sont les mêmes pour les deux couples d'échantillons, soit une vitesse de translation de 3 mm/h, sans rotation du cristal et sous air.



**Fig. 93 :** Plans de découpe des échantillons (1)  $LGS_{Long}$  (V0 et V8) et (2)  $LGS_{Trans}$  (V0 et V8)

Notons que de nombreuses croissances visant à obtenir un monocristal ont été menées (différentes vitesses de translation, de rotation du barreau et du germe, atmosphères de croissance) mais, due à l'évaporation systématique du gallium, aucune n'a pu aboutir. Des

analyses structurales par diffraction des rayons X (**Fig. 94a**) mettent en évidence l'absence de phase parasite suite à la croissance au four à image et des paramètres de mailles identiques des échantillons V0 et V8. Par ailleurs, le « refroidissement » sous champ électrique a également été étudié. Dans le cas de LGS, en raison de la décomposition péritectique, il est compliqué de se placer au point de fusion dans la mesure où ce dernier s'obtient empiriquement par élévation de la puissance de chauffe jusqu'à formation d'une zone liquide de taille adéquate selon le jugement de l'opérateur. Ainsi, l'étude de la solidification est initiée à la puissance de 53.3% et l'effet du champ est très important (**Fig. 94b** et **c**).

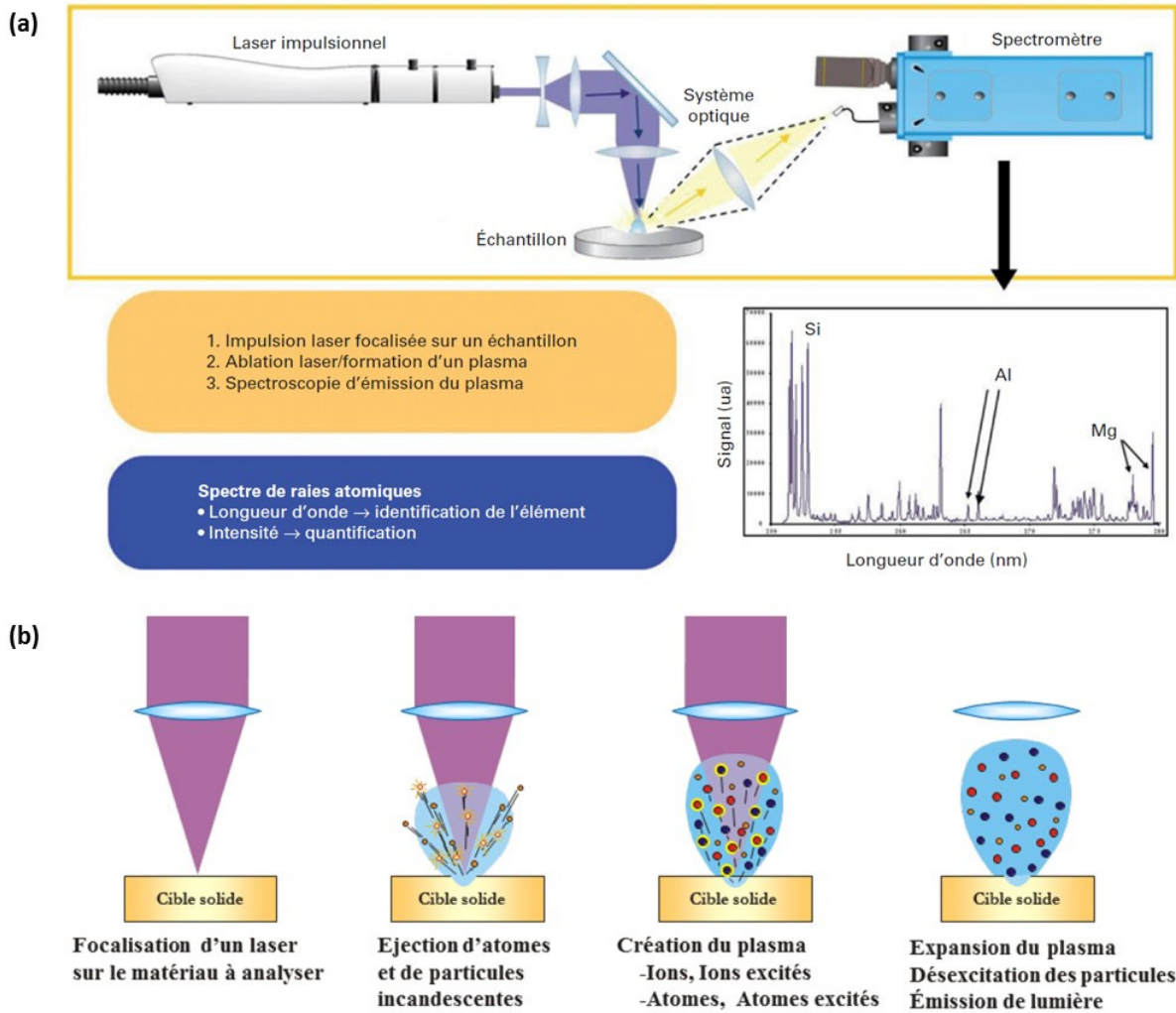


**Fig. 94** : (a) Diffractogrammes des croissances de LGS sans (V0) et sous (V8) champ électrique et (b) expérience de solidification induite avec (c) analyse de la pente de solidification

Lors de l'étude de solidification, on ne constate pas de champ seuil dans la mesure de la sensibilité du générateur et une solidification quasi-totale pour une tension de 4 kV. On note alors une variation de la puissance de chauffe de 2.2% pour retrouver l'état liquide initial, soit une différence de 35°C d'après la modélisation de Koohpayeh et al. (144) et une pente de solidification plus importante ( $4 \cdot 10^{-8} \text{ V}^{-2}$ ) que dans le cas des composés précédemment étudiés. Néanmoins, on constate que la puissance initiale (53.3%) correspond à une température (environ 1620°C) bien supérieure à la température de fusion du matériau (1470°C), ce qui nous indique un déplacement important dans le diagramme de phase du composé. Lors des

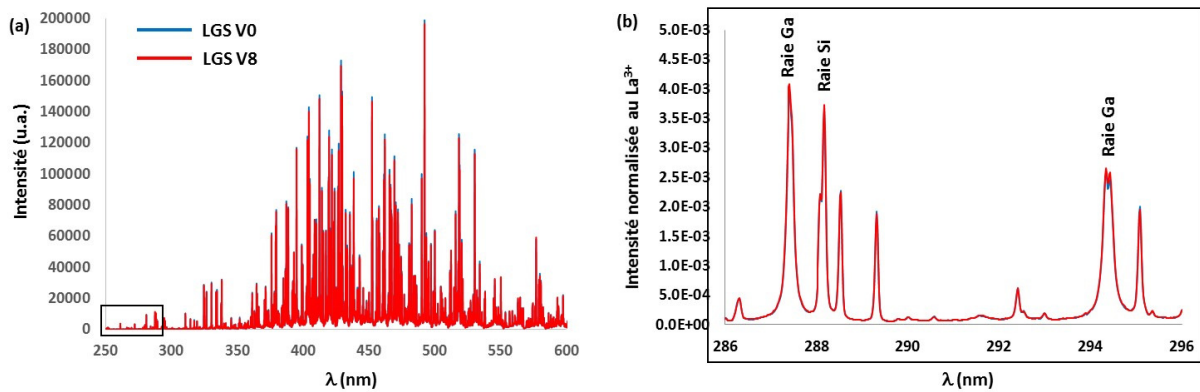
expériences de croissance, on note une différence de température estimée à 100°C avec la présence du champ électrique. Une telle variation fictive de température induite sous champ électrique laisse supposer qu'une variation de composition sous l'effet du champ serait en partie à l'origine de la différence de stabilité thermodynamique. C'est pourquoi, dans le but de détecter de faibles variations de la teneur en Ga ou en Si, nous avons choisi de procéder à des analyses de type LIBS (*Laser-Induced Breakdown Spectroscopy*), en collaboration avec le CEA de Saclay.

La technique LIBS (**Fig. 95a**), dont le principe est né dans les années 1960, repose sur l'analyse élémentaire du spectre d'émission d'un plasma induit par des tirs laser sur la surface de l'échantillon (195), (162). Les impulsions laser (de 5 à 10 ns) permettent de vaporiser la surface d'un échantillon sous forme d'un plasma (**Fig. 95b**). Lors de la relaxation de ce dernier, les éléments contenus émettent un rayonnement caractéristique de leurs transitions électroniques. On note que la vaporisation laser peut s'étendre à quelques  $\mu\text{m}$  de profondeur de l'échantillon, en fonction de ses caractéristiques physico-chimiques mais aussi de la puissance des tirs. L'enregistrement du spectre émis permet de déterminer les éléments présents. En fonction du spectromètre utilisé mais aussi des éléments analysés, la sensibilité de la mesure peut atteindre la ppm. Par ailleurs, la technique LIBS permet d'analyser des solides, liquides ou gaz ainsi que des aérosols, et présente l'avantage d'une mesure à distance. Ainsi, le succès de cette technique d'analyse s'illustre par le développement, au CEA, de l'instrument ChemCam, embarqué dans le Rover Curiosity, destiné à analyser la composition élémentaire des roches martiennes. L'utilisation de la LIBS, au cours de ce travail de thèse, relève d'une collaboration visant à créer un nouvel outil de suivi in situ de la composition des phases, au cours de la croissance cristalline au four à image. Elle représente une méthode d'analyse innovante et se révèle être très performante pour la quantification de la composition chimique des cristaux.



*Fig. 95: (a) Principe de fonctionnement de la technique LIBS (196) et (b) Principe de formation du plasma par tir laser (195)*

Dans le cas de LGS, le spectre enregistré est extrêmement dense en raies d'émission (**Fig. 96a**). On sélectionne donc une fenêtre d'analyse où les raies du Ga et du Si apparaissent sans recouvrement avec celles d'autres éléments. Les spectres des échantillons V0 et V8 sont ensuite normalisés vis-à-vis des raies du La et l'on obtient alors deux spectres finalement quasi identiques qui témoignent d'une composition chimique équivalente, dans la mesure de l'erreur expérimentale liée à la microstructure des échantillons (**Fig. 96b**).

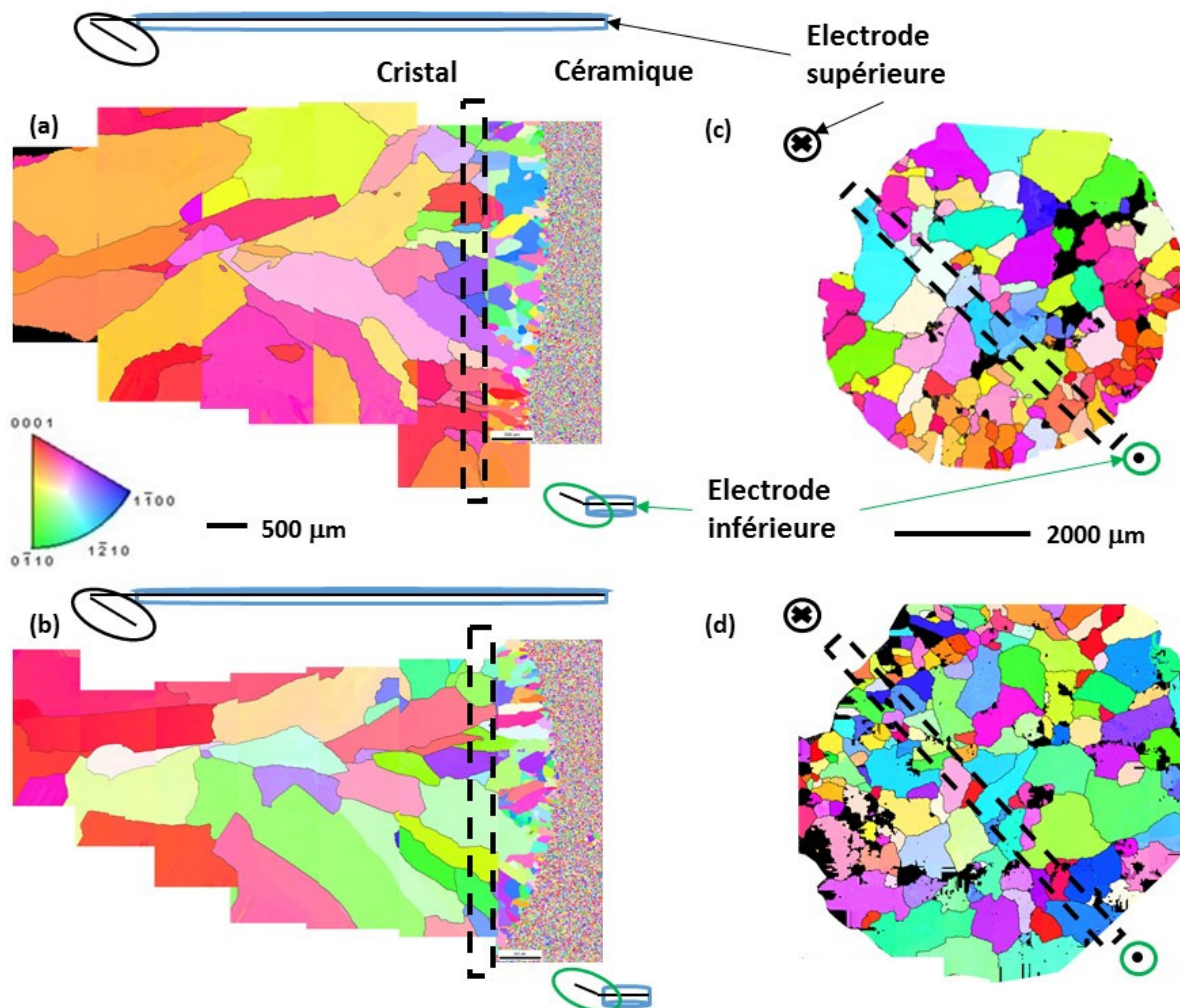


**Fig. 96 :** (a) Analyse LIBS des composés LGS V0 et V8 et (b) quantification, par la normalisation au La, des éléments Ga et Si

Les analyses LIBS montrent donc que les solides cristallisés en l'absence (V0, P52.6%) et en présence (V8, P58.8%) du champ électrique sont de même composition chimique. On peut en déduire que les paramètres de croissance utilisés n'ont, du moins, pas permis de se placer dans les conditions thermodynamiques décrites par Uda, permettant d'obtenir une fusion congruente sous champ électrique. En effet, si l'on se réfère aux digrammes de phase (**Fig. 92b et c**), on s'aperçoit que la température de fusion congruente, sous champ électrique, se situe en-dessous de la température du liquidus, ce qui est opposé à la température de croissance imposée dans le cas de nos expériences. Néanmoins, la grande sensibilité de l'équilibre liquide-solide de LGS vis-à-vis du champ électrique laisse penser qu'un impact sur la microstructure du matériau est à prévoir.

#### *Etude de la dynamique de croissance de LGS sous champ électrique*

Comme énoncé précédemment, deux couples d'échantillons LGS V0 et LGS V8 sont étudiés par analyses EBSD. D'une part, une coupe le long de l'axe de translation, dans le plan des électrodes révèle l'évolution de la microstructure au cours de la croissance (**Fig. 97a et b**). D'autre part, une coupe transverse à l'axe de translation révèle la microstructure de l'ensemble de l'interface de croissance après 1 mm (**Fig. 97c et d**).

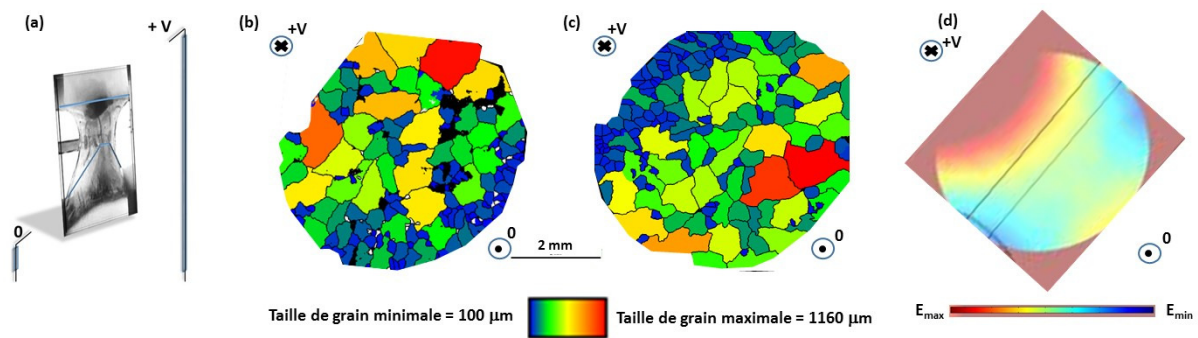


**Fig. 97** : Cartographies EBSD des échantillons (a)  $LGS_{Long} V0$ , (b)  $LGS_{Long} V8$ , (c)  $LGS_{Trans} V0$  et (d)  $LGS_{Trans} V8$  où est représentée la position des électrodes haute et basse vis-à-vis des échantillons au cours de la croissance ainsi que la fraction d'interface analysée en configuration longitudinale par rapport à la coupe transverse (encadré en pointillé) et les échelles d'analyse dans les deux configurations étudiées et le code couleur d'orientations cristallographiques

Les cartographies EBSD des échantillons  $LGS_{Long} V0$  et  $V8$  illustrent un effet important du champ électrique sur l'interface de croissance qui s'observe lors de l'expérience au four à image (**Fig. 98a**). Contrairement au composé  $TiO_2$  pour lequel la déformation de l'interface sous champ électrique n'apparaît qu'après plusieurs cm de croissance, l'effet est immédiat dans le cas de LGS. On observe ici une interface convexe vers le milieu liquide (côté cristal après solidification) révélant un effet particulièrement intense sur l'isotherme de cristallisation. Par ailleurs, on remarque grâce aux cartographies des échantillons  $LGS_{Trans} V0$  et  $V8$  que l'écart à la planéité des interfaces révèle une distribution de tailles de grains opposée vis-à-vis du plan des électrodes du composé  $V0$  au composé  $V8$  (**Fig. 98c** et **d**). Les cartographies des tailles des grains montrent en effet de plus petits grains au bord de l'interface faisant face au potentiel



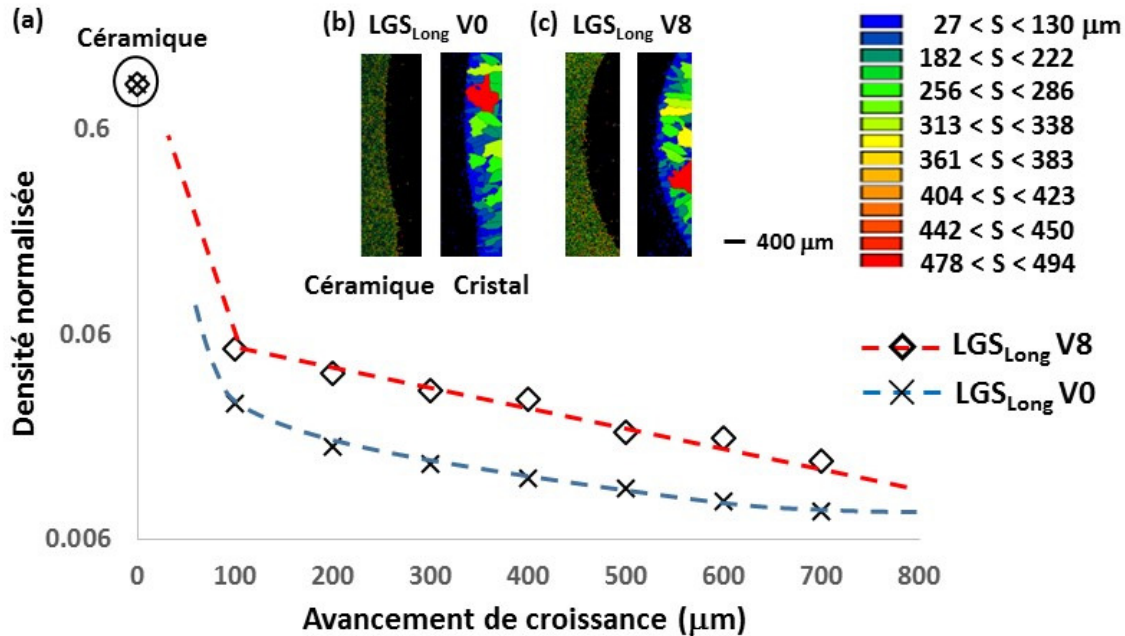
électrique (électrode supérieure) dans le cas de l'échantillon LGS<sub>Trans</sub> V8 tandis qu'ils apparaissent au bord opposé (côté électrode inférieure) dans le cas d'échantillon LGS<sub>Trans</sub> V0 (**Fig. 98b** et **c**). Dans le cas de la croissance en l'absence de champ électrique, on attribue la déformation de l'interface à la présence de zones d'ombres dues à la présence du dispositif, donnant lieu à un gradient thermique latéral. L'électrode supérieure étant plus éloignée de l'interface de cristallisation, la zone d'ombre est logiquement localisée du côté de l'électrode inférieure. Dans le cas de la cristallisation sous champ électrique, on suppose que la distribution des tailles de grain est issue d'un compromis entre le gradient thermique latéral et la distribution des valeurs de champ électrique à l'interface (**Fig. 98d**).



**Fig. 98** : (a) Photo prise au cours de la germination-croissance de LGS sous champ électrique où est représentée l'interface de croissance ainsi que la disposition des électrodes, cartographies des tailles de grain des échantillons (b) LGS<sub>Trans</sub> V0, (c) LGS<sub>Trans</sub> V8 et (d) modélisation des valeurs de champ électrique à l'interface de croissance (c.f. chapitre 2.2.1.)

La déformation de l'interface complexifie l'analyse des densités de grains au cours de la croissance. De fait, pour analyser les grains formés au cours de l'expérience, on utilise un critère de taille (27  $\mu\text{m}$ ) permettant de distinguer les grains de la céramique (<27  $\mu\text{m}$ ) des grains cristallisés par solidification (>27  $\mu\text{m}$ ). Ce critère permet de bien distinguer la céramique du cristal, révèle les formes d'interface (**Fig. 99b** et **c**) et montre qu'en l'absence du champ électrique, l'interface n'est pas tout à fait plane, certainement à cause de la présence du dispositif, comme énoncé dans le cas des expériences menées sur TiO<sub>2</sub>. En raison de la courbure de l'interface, il n'est pas possible de calculer la densité de grains au niveau même de la jonction entre la céramique et le cristal. On procède donc à l'analyse des densités normalisées après un avancement de 100  $\mu\text{m}$  (**Fig. 99a**). Les calculs révèlent une grande différence de taille entre les grains de la céramique et ceux du cristal et donc une chute brutale des densités normalisées. La raison de cette grande différence provient d'une précaution particulière prise en amont de la croissance. Dans le but d'obtenir une démarcation précise entre la céramique et le cristal, la céramique support est maintenue quelques mm en dessous de la zone chaude, le temps de la

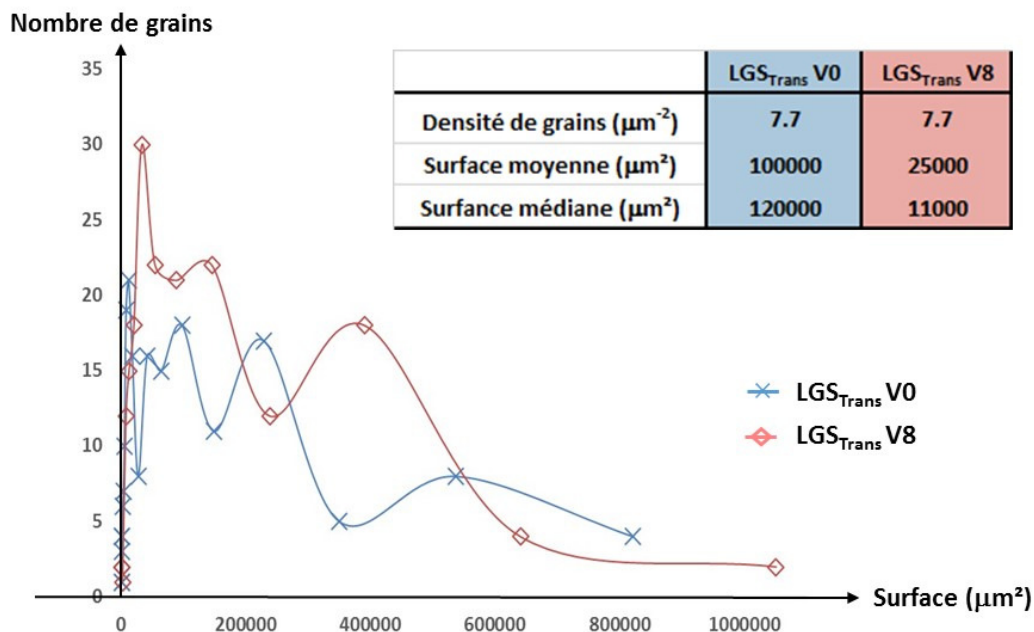
rampe de chauffe menant à la fusion du barreau, afin d'éviter une fusion en surface de cette dernière, si bien que l'on distingue des surfaces moyennes de grains des céramiques supports ( $S_{V0}(\text{Céramique LGS}) \approx S_{V8}(\text{Céramique LGS}) \approx 200 \mu\text{m}^2$ ) bien différentes de celles du cristal ( $S_{V0}(\text{Cristal LGS}) \approx 10000 \mu\text{m}^2$  et  $S_{V8}(\text{Cristal LGS}) \approx 8000 \mu\text{m}^2$ ).



**Fig. 99 :** (a) Evolution des densités de grain normalisées des échantillons  $\text{LGS}_{\text{Long}}$  (V0 et V8) calculées à l'aide (b) et (c) d'un critère de taille ( $27\mu\text{m}$ ) permettant de distinguer la céramique du cristal

Les calculs de densités témoignent de la tendance observée précédemment d'une diminution de la sélectivité des sites de croissance sous l'effet du champ électrique. L'évolution des densités normalisées en fonction de l'avancement de croissance suggère une dynamique de sélection de grains plus rapide sous champ électrique externe, à mesure que le nombre de grains diminue. Cette tendance est confirmée par le calcul des densités surfaciques des échantillons  $\text{LGS}_{\text{Trans}}$  où l'on obtient une valeur identique de 7.7 grains/ $\text{mm}^2$  qui révèlent la microstructure après environ 1 mm de croissance. En raison du fort déplacement de l'équilibre liquide-solide, on remarque que la présence du champ électrique modifie grandement la différence d'énergie libre associée au processus de solidification, i.e. la force motrice de cristallisation. La condition de sous-refroidissement est modifiée de telle sorte que les dynamiques de croissance ne coïncident pas. Par ailleurs, la déformation importante de l'interface atteste d'un impact important du champ électrique sur les tensions de surface auquel est associé la distribution des tailles de grains observée sur les échantillons  $\text{LGS}_{\text{Trans}}$ . En effet, on distingue une distribution de tailles plus importante s'agissant de l'échantillon  $\text{LGS}_{\text{Trans}}$  V8 pour lequel on compte des surfaces de grain moyennes et médianes plus faibles en raison d'un ensemble important de grains de petite taille

localisés en périphérie de l'interface, proche du potentiel extérieur (**Fig. 98**). Cette statistique traduit une disparité plus importante en termes de tailles de grains (**Fig. 100**) et révèle une sensibilité particulière de la dynamique de croissance vis-à-vis de l'effet du champ électrique sur les surfaces libres du milieu liquide. Dans la mesure où les plus petits grains observés lors de l'analyse de l'échantillon LGS<sub>Trans</sub> V0 se situent à l'autre bord de l'interface et témoignent du gradient thermique radial associé aux zones d'ombres, on relève, ici, l'impact du champ électrique sur la convection Marangoni comme cause probable de la microstructure particulière obtenue en périphérie de l'interface de croissance dans le cas de l'échantillon LGS<sub>Trans</sub> V8 car elle associe les mouvements de matière en fonction de la dépendance de la tension de surface vis-à-vis de la température à la surface libre du milieu liquide.

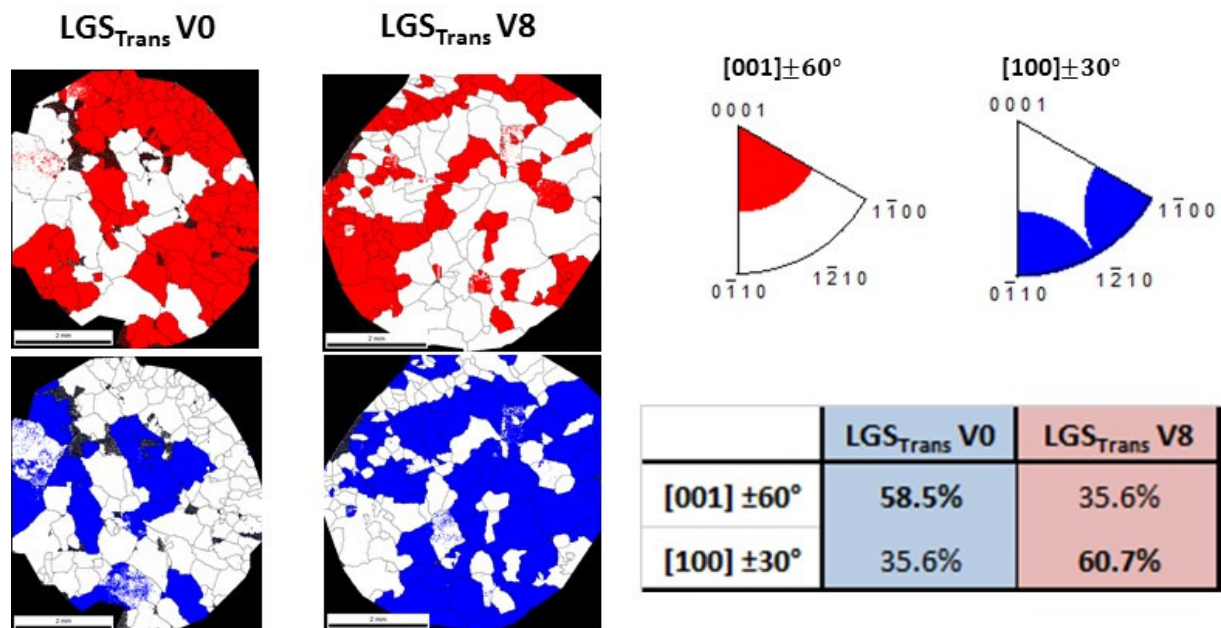


**Fig. 100** : Distribution des tailles de grain des échantillons LGS<sub>Trans</sub> (V0 et V8)

A travers les résultats de microstructure, on constate que l'effet du champ est intense dans le cas de la croissance de LGS. Malgré une température de travail supérieure de 100°C connue pour favoriser le grossissement des grains, la croissance sous champ électrique donne lieu à des grains de plus petites tailles. Les analyses LIBS cumulées à la diffraction des rayons X révélant la formation d'un même matériau, très certainement une solution solide appauvrie en Ga<sup>3+</sup>, on en déduit une sélectivité des sites de croissance affaiblie et une dynamique de croissance, elle, relevant d'une différence singulière d'énergie libre associée au couple de paramètre (T,E). Par ailleurs, on constate également un impact important du champ électrique sur la forme de l'interface qui peut être associé à la dépendance de la tension de surface liquide-air vis-à-vis du champ électrique externe. Une variation significative de la convection Marangoni en présence

du champ pourrait être à l'origine de la distribution de tailles de grains observée entre la périphérie et le cœur de l'interface de croissance.

Enfin, les cartographies EBSD révèlent une fois encore la formation de matériau non texturé. Bien que les orientations de croissance relevées après plusieurs mm de croissance révèlent une orientation [001] légèrement désaxée vis-à-vis de l'axe de translation (également axe d'analyse des orientations), les grains formés au début de croissance ne témoignent pas d'une orientation privilégiée de croissance (**Fig. 97a et b**). Néanmoins, à partir de la mesure d'une analyse grossière des orientations de croissance des échantillons LGS<sub>Trans</sub>, on constate des orientations de croissance plus proches de la direction [001] ( $[001] \pm 60^\circ$ ) dans le cas de la croissance V0 et proches de [100] ( $[100] \pm 30^\circ$ ) dans le cas de la croissance V8 (**Fig. 101**). Les tendances d'orientations de croissance révèlent encore une fois l'importance du champ local vis-à-vis du mécanisme de solidification auquel peut être inclus une dimension hydrodynamique importante, i.e. la convection Marangoni, dans la mesure où les transferts de chaleur sont également dépendant des flux de matière associés à l'expérience.



**Fig. 101** : Cartographies d'orientations et pourcentages de grains orientés  $[001] \pm 60^\circ$  et  $[100] \pm 30^\circ$  des échantillons LGS<sub>Trans</sub> V0 et V8

Les études de dynamique de croissance sous champ électrique externe, menées sur différents matériaux,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$  dopé  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  et  $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ , ont révélé un effet systématique du champ électrique vis-à-vis de la sélectivité des sites de croissance. En effet, pour l'ensemble des composés étudiés, les calculs de densités de grain normalisées révèlent, pour une surface de cristallisation donnée, un ensemble plus important de grains, de plus petites tailles. L'effet du champ électrique est décrit à travers l'établissement de la double couche électrique à l'interface liquide-solide de chaque grain. Des densités surfaciques de charges sont attendues et une variation conséquente des tensions de surfaces liquide-solide pourrait être à l'origine d'une augmentation du nombre de sites favorables à la croissance. Par ailleurs, le champ local associé à la distribution de charges à l'interface liquide-solide influe sur la dynamique de croissance des grains. Normal à la surface des grains, ce dernier aurait tendance à induire une vitesse de croissance axial plus prononcée, au détriment de la croissance latérale. Des grains allongés dans la direction de solidification sont obtenus, ce qui peut également se traduire, à l'image de la cristallisation de la glace, par l'impact du champ électrique sur les tensions de surface. Néanmoins, le champ local, de nature à provoquer l'électrodifusion de matière, n'est pas nécessairement aligné sur la direction de translation si bien que les directions de croissance deviennent plus hétérogènes en présence du champ électrique externe. On observe alors, notamment dans le cas des matériaux  $\text{TiO}_2$  dopé  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  et LGS, une dispersion d'orientations due à la dispersion des directions de croissance qui sont la résultante des forces motrices de croissance de nature électrostatique et thermique. Enfin, s'agissant de la croissance de LGS, l'analyse des microstructures témoigne d'un effet particulier du champ électrique sur la forme de l'interface où les bords semblent plus « froids ». D'une part l'effet de zones d'ombres mettant en jeu un gradient thermique radial qui modifie la forme de l'isotherme associée à l'interface de croissance. Cependant, la situation est d'autant plus problématique en présence du champ électrique où l'on peut observer une interface d'autant plus courbée avec, en périphérie, côté potentiel électrique, un ensemble important de grains de petite taille qui se forment au cours des expériences. A ce titre, une dépendance de la convection Marangoni vis-à-vis du champ électrique externe semble s'établir, modifiant conséquemment les flux de matière et de chaleur à la surface libre du milieu liquide.

## 6. Potentiel d'interface et courants thermoélectriques

---

Les résultats obtenus jusqu'à présent nous indiquent qu'à chaque nouvelle condition de tension externe, un nouvel équilibre s'obtient après une élévation de la température. Néanmoins, les températures d'équilibre sous champ électrique varient énormément, ce qui laisse à penser qu'un ensemble de mécanismes sont sous-jacents au déplacement de l'équilibre thermodynamique. Alors que la polarisation implique davantage le volume des milieux, les conditions d'équilibre électrostatique à l'interface impliquent une redistribution de charges. On envisage donc une compétition vis-à-vis de la température de fusion du milieu liquide à travers les forces Coulombiennes s'exerçant à l'interface, d'autant plus grandes que la densité surfacique de charge est importante, qui abaissent de manière significative la tension de surface liquide-solide. Par ailleurs, le temps du rétablissement de l'équilibre électrostatique, un effet Peltier transitoire serait susceptible d'être un mécanisme supplémentaire au « refroidissement » observé. Nous verrons, ici, que la présence d'une différence de potentiel électrique à l'interface est un phénomène spontané dû à la redistribution des charges à travers les phases liquide et solide et qu'un effet thermoélectrique Seebeck, inverse de l'effet Peltier, se manifeste également spontanément en raison du gradient thermique, inhérent aux dispositifs de croissance, appliqué à des phases conductrices de différentes natures.

Ce chapitre s'articule en 4 parties : les deux premières, bibliographiques, justifient l'existence d'une force électromotrice (FEM) intrinsèque à la croissance cristalline d'une part, et l'existence d'effets thermoélectriques d'autre part. Les paragraphes suivants présenteront les données expérimentales obtenues.

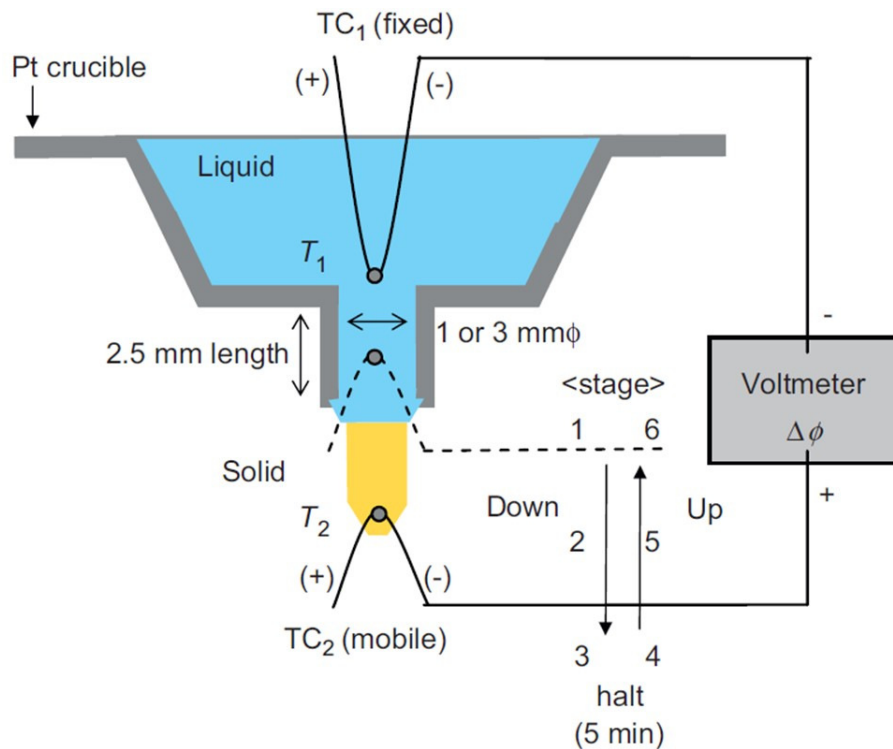
### 6.1. Une FEM intrinsèque à la croissance cristalline

---

Les croissances cristallines par  $\mu$ -PD (*micro Pulling-Down*) ou LHPG (*Laser Heated Pedestal Growth*) ont mis en lumière la présence de courants thermoélectriques Seebeck associés à la méthode de cristallisation grâce à des mesures de potentiel électrique aux interfaces liquide-solide lors de la fusion et de la cristallisation (**Fig. 102**). Ces méthodes de croissance mettent en jeu une zone liquide restreinte ainsi qu'un gradient de refroidissement très grand à l'interface de cristallisation. Or, dans le cas d'alliages semi-conducteurs ou encore d'oxydes, les phases en

présence sont des milieux conducteurs dont les coefficients thermoélectriques diffèrent de l'état liquide à l'état solide. Par conséquent, en présence d'un gradient thermique, une différence de potentiel électrique apparaît à l'interface de cristallisation :

$$\Delta\phi = \alpha_L(T_{liq} - T_{interface}) + \alpha_S(T_{interface} - T_S) \text{ avec } \alpha_L \text{ et } \alpha_S \text{ les coefficients Seebeck respectifs des phases liquide et solide}$$



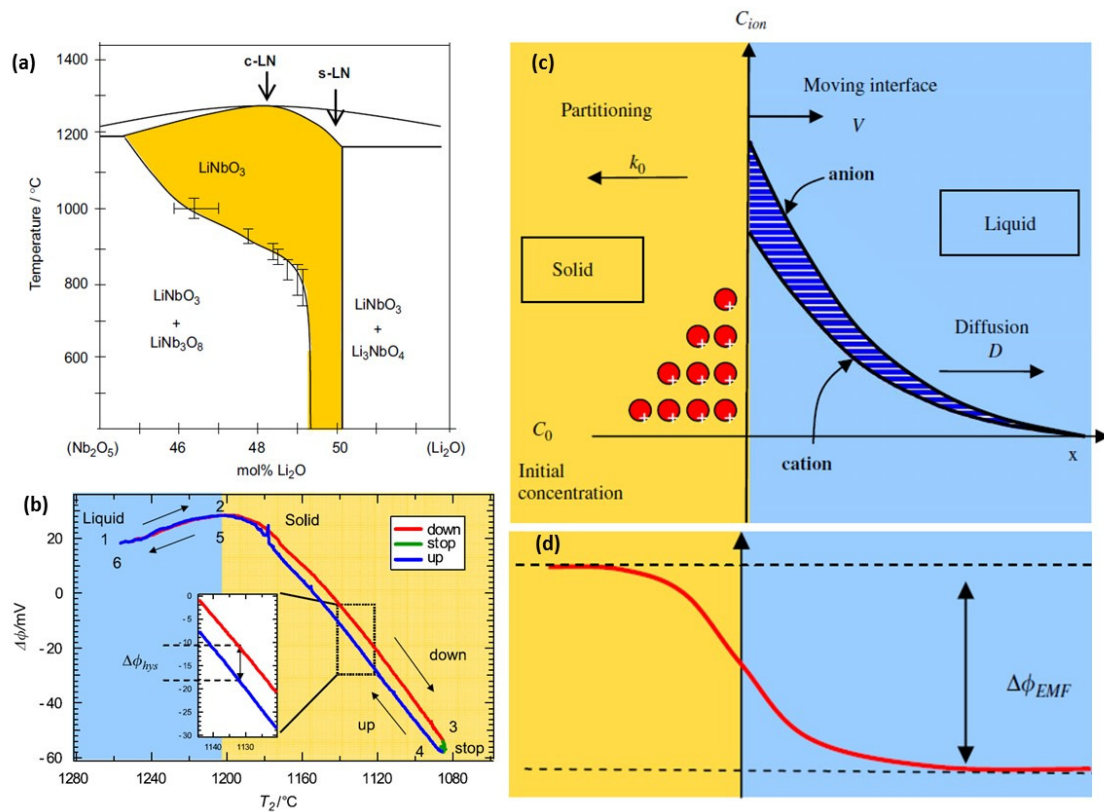
**Fig. 102** : Dispositif expérimental de mesure de la différence de potentiel aux interfaces de solidification (étapes 1 à 3) et lors de la fusion (étapes 4 à 6) grâce à un voltmètre couplé aux thermocouples TC1 et TC2 (197)

D'Yakov (198) fut le premier à observer expérimentalement l'effet Seebeck au cours de la croissance de LiNbO<sub>3</sub>. On remarque tout de même que les coefficients thermoélectriques étant de l'ordre de 10<sup>-4</sup> V/K, le champ électrique obtenu au sein d'un gradient de l'ordre de 10<sup>4</sup> K/cm est de quelques V/cm. On constate que la différence de potentiel induite par effet Seebeck est relativement faible et ne constitue donc pas une source de forte perturbation à elle seule. Néanmoins, une différence de potentiel additionnelle due à la répartition des espèces chargées entre les phases solide et liquide est également observée lors de la croissance d'oxydes en particulier lorsque le coefficient de partage de certaines espèces diffère de l'unité (199), (200). Uda et ses collaborateurs (197) illustrent la formation de la force électromotrice de cristallisation créée par un potentiel électrique d'interface en mesurant, dans le cas de la croissance par la fusion de LiNbO<sub>3</sub>, un matériau dont la composition de fusion congruente est légèrement déficitaire en Li<sup>+</sup> vis-à-vis de la composition stœchiométrique (**Fig. 103a**). Les

auteurs procèdent à des mesures de potentiel électrique et observent l'apparition d'un potentiel d'hystérésis entre la fusion et la cristallisation (**Fig. 103b**). Ils attribuent la différence de potentiel observée à la fusion incongruente menant à un partage non égal des espèces ioniques entre les phases liquide et solide (**Fig. 103c**) qui entraîne une différence de potentiel électrique à l'interface (**Fig. 103d**) où l'accumulation de cations ou anions d'un côté de l'interface provoque une accumulation de charges opposées de l'autre. Le potentiel d'hystérésis est ainsi défini :

$$\Delta\phi_{Hys} = (T_{interface}^{fusion} - T_{interface}^{croissance})(\alpha_L - \alpha_S) + (\Delta\phi_{FEM}^{croissance} - \Delta\phi_{FEM}^{fusion})$$

où le second terme correspond au potentiel créé par le déséquilibre de charges à l'interface issu du partage non égal des espèces entre les phases liquide et solide. Ce dernier constitue la force électromotrice de cristallisation (FEM ou *EMF* : *Electromotive Force*).

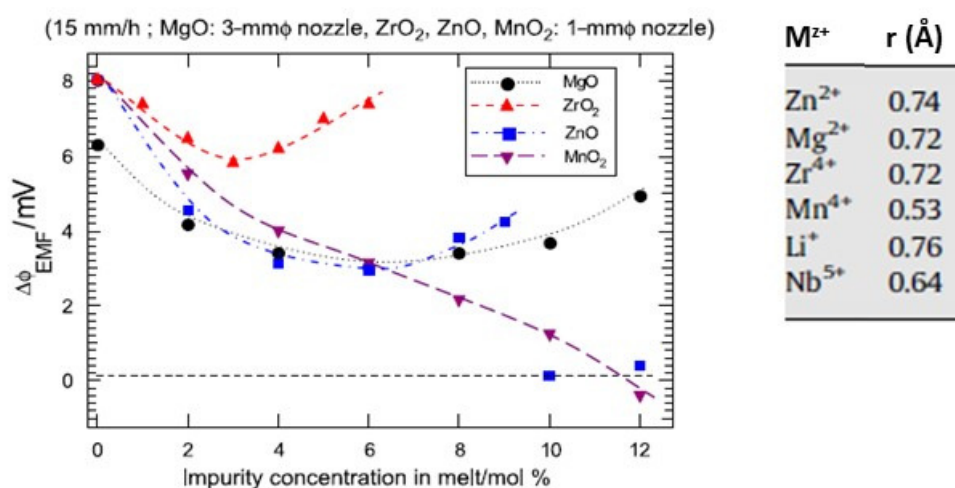


**Fig. 103 :** (a) Diagramme de phase de  $\text{LiNbO}_3$  où c-LN est la composition congruente et s-LN la composition stœchiométrique, (b) potentiel d'hystérésis mesuré entre le parcours de cristallisation (1 à 3) et celui de fusion (4 à 6) où (c) est représenté le partage des espèces anioniques et cationiques à l'interface menant (d) à la formation d'une force électromotrice de cristallisation (197)

Les auteurs confirment le mécanisme de ségrégation d'ions dans la formation du potentiel d'interface en procédant à des mesures de potentiel électrique d'interface pour différentes



concentrations en différents dopants (ZnO, ZrO<sub>2</sub> et MnO<sub>2</sub>), à une même vitesse de croissance. Les résultats obtenus montrent que le potentiel électrochimique n'est pas tant dû au dopant en lui-même et à la charge qu'il porte mais bien à la répartition des espèces dans les conditions d'équilibre chimique atteint. En effet, des dopages en ZnO, ZrO<sub>2</sub> et MnO<sub>2</sub> témoignent à la fois d'influences similaires et différentes. Les dopages en ZnO et ZrO<sub>2</sub> ont pour conséquence une même évolution du potentiel d'interface en fonction de leur concentration (**Fig. 104**) : une diminution jusqu'à atteindre un minimum pour des concentrations équivalentes, puis une augmentation. Dans le cas de MnO<sub>2</sub>, on note uniquement une diminution progressive du potentiel d'interface avec l'ajout en dopant (**Fig. 104**). Or, les coefficients de partage des différents dopants ( $k_0^{MgO}, k_0^{ZnO} > 1$ ;  $k_0^{ZrO_2}, k_0^{MnO_2} < 1$ ) mettent en avant une absence de concordance entre ces derniers et l'évolution du potentiel d'interface. Ainsi, la FEM n'est pas tant fonction du dopage mais bien d'un changement du taux d'occupation à l'interface de croissance des espèces chargées du type Li<sup>+</sup>, OLi<sup>-</sup>, Nb<sub>2</sub>O<sub>4</sub>V<sub>O</sub><sup>2+</sup> ou O<sup>2-</sup>, ce qui est mis en avant par l'évolution singulière du potentiel électrochimique d'interface avec l'augmentation en ions Mn<sup>4+</sup> qui, contrairement aux autres dopants, ne peut occuper le site du Li<sup>+</sup> car sa taille le mène à occuper préférentiellement le site du Nb<sup>5+</sup> (**Fig. 99**). Les autres dopants occupent en premier lieu le site du Li<sup>+</sup>, causant une diminution du potentiel d'interface puis, à plus forte concentration, une occupation du site du Nb<sup>5+</sup> causant une augmentation du potentiel d'interface.



**Fig. 104** : Evolution du potentiel d'interface en fonction de la concentration en dopants dont les rayons ioniques sont donnés (197)

Les effets thermoélectriques cumulés au potentiel d'interface dû à la répartition des ions entre la phase liquide et la phase solide créent un champ électrique à l'interface  $E = E_{EMF} + E_{th}$ . Le transport de masse entre les deux phases en est donc affecté :

$V(1 - k_0^{i,j})C_L^{i,j} = -D^{i,j} \frac{\partial C_L^{i,j}}{\partial x} + \frac{D^{i,j} z^{i,j} e E}{k_B T} C_L^{i,j}$  en  $x = 0$  où  $V$  est la vitesse de croissance,  $k_0^{i,j}$  le coefficient de partage,  $D^{i,j}$  le coefficient de diffusion et  $C_L^{i,j}$  la concentration dans la phase liquide des espèces  $i$  et  $j$  respectivement positives et négatives.

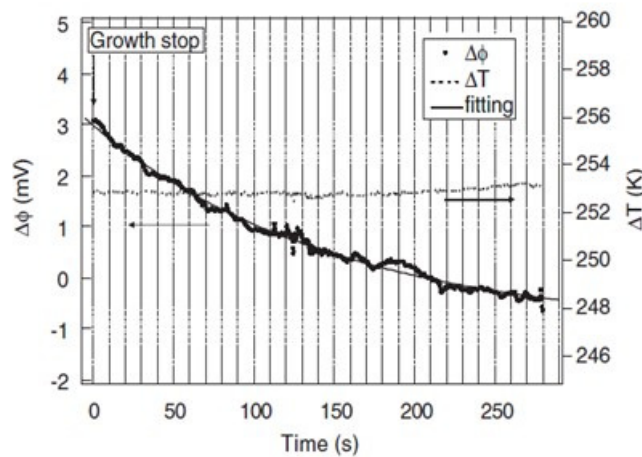
On peut donc écrire la vitesse de transition de phase effective des espèces  $i$  et  $j$  en présence du champ électrique :

$$V_{E:cry}^{i,j} (1 - k_0^{i,j}) C_L^{i,j} = -D^{i,j} \frac{\partial C_L^{i,j}}{\partial x} \text{ en considérant } V_{E:cry}^{i,j} = V - \frac{D^{i,j} z^{i,j} e E}{k_B T} C_L^{i,j}$$

On obtient alors le coefficient de partage en présence du champ électrique intrinsèque :

$$k_{E0}^{i,j} = k_0^{i,j} V / V_{E:cry}^{i,j}$$

Lorsque  $V_{E:cry}$  est positive alors la variation de la concentration par rapport à la distance à l'interface est négative avec une pente d'autant plus forte que la différence de potentiel  $\Delta\phi_{EMF}$  est grande. C'est en effet le cas lors de la cristallisation. En revanche, lors de la fusion du cristal, la variation est inverse. Par ailleurs, les auteurs observent une relaxation de la force électromotrice de cristallisation après arrêt de la croissance correspondant au temps de diffusion des espèces pour assurer une électroneutralité de l'interface (**Fig. 105**).



**Fig. 105** : Relaxation du potentiel d'interface suite à l'arrêt de la croissance

En remarque, dans la configuration  $\mu$ -PD, les flux convectifs ont peu d'effet et la distribution du potentiel peut s'établir à une dimension telle que :

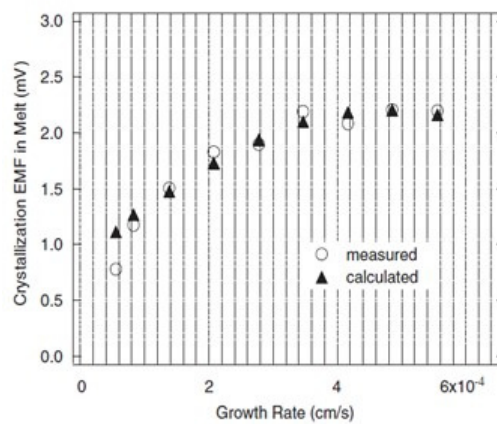
$$\frac{d^2\phi}{dx^2} = -\frac{ze}{\varepsilon}(C_L^i - C_L^j) \text{ où } \varepsilon \text{ est la permittivité diélectrique du liquide et } z^i = z^j = z$$

Par la suite, les profils de concentration des espèces  $i$  et  $j$  étant complexes vis-à-vis de  $x$ , la distribution du potentiel l'est tout autant. La force électromotrice de cristallisation s'obtient en considérant une répartition égale de ce même potentiel entre les phases solides et liquides :

$\frac{\Delta\phi_{EMF}}{2} = \phi_1$  en  $x = 0$ . Cette dernière est donc une fonction des coefficients de partage des espèces  $i$  et  $j$  ainsi que leurs coefficients de diffusion et leur potentiels de cristallisation :

$$\frac{\Delta\phi_{EMF}}{2} = -\frac{zeC_0}{\varepsilon} * f(k_{E0}^i, k_{E0}^j, D^i, D^j, V_{E:cry}^i, V_{E:cry}^j)$$

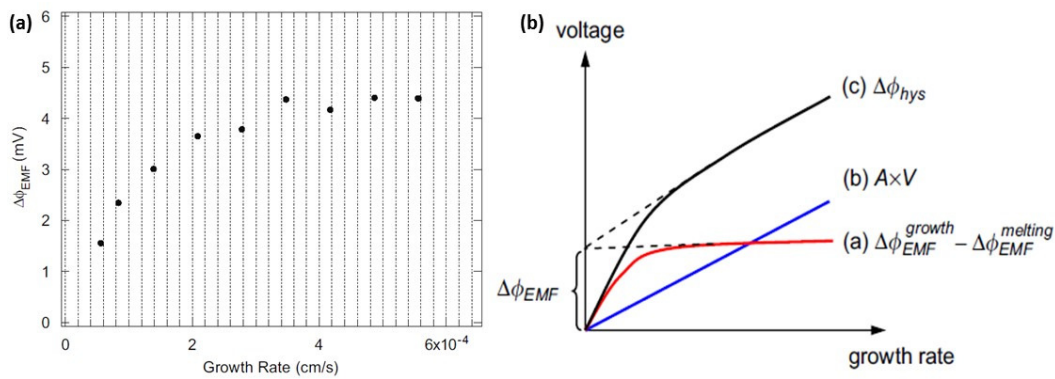
Le champ électrique d'interface qui en résulte s'écrit donc  $E = E_{EMF} + E_{th} = \frac{\Delta\phi_{EMF}}{2\Delta x} + \alpha_L G_L$  où  $G_L$  est le gradient thermique appliqué au milieu liquide et  $\Delta x$  la distance à l'interface où le potentiel diminue d'un facteur 2. La solution exacte nécessite d'exprimer  $E_{EMF}$  à travers l'équation de Poisson du potentiel  $\Delta\phi_{EMF}$  tel que  $E_{EMF} = \frac{ze}{\varepsilon} \int (C_{L(x)}^i - C_{L(x)}^j) dx$ . Néanmoins, il ne résulte pas de forme analytique simple de cette expression. De ce fait, en faisant l'hypothèse d'un champ constant ajusté aux données expérimentales, on peut décrire l'influence de la vitesse de croissance sur la FEM sous la forme :  $\frac{\Delta\phi_{EMF}}{2} = \beta_{EMF} * g(k_0^i, k_0^j, D^i, D^j, V, E)$  où  $\beta_{EMF}$  est une constante incluant la permittivité diélectrique du liquide et la concentration  $C_0$  des espèces chargées  $i$  et  $j$  au sein du volume liquide. Les auteurs obtiennent alors une bonne concordance entre les valeurs mesurées et le modèle qui décrit l'évolution du potentiel d'interface en fonction de la vitesse de croissance (**Fig. 106**).



**Fig. 106** : Evolution du potentiel d'interface en fonction de la vitesse de croissance (201)

Ces résultats montrent une augmentation de la FEM jusqu'à saturation, puis un début de chute lorsque la vitesse de croissance dépasse les  $4,86 \cdot 10^{-4}$  cm/s. La diminution s'explique par un rétrécissement de la distribution de charge à grande vitesse de croissance. Enfin, le modèle permet d'extraire la constante  $\beta_{EMF} = -(eC_0/\varepsilon) - 0.28$  et, prenant  $C_0 \sim 10$  mol% ( $C_0^{Li^+} = 5.35$  mol% et  $C_0^{Nb_2O_4^{2+}} = 5.44$  mol%), la constante diélectrique du milieu liquide est estimée à  $\sim 10^5$  (F/m), traduisant un milieu liquide à très forte conduction ionique autour du point de fusion. En outre, le potentiel d'interface peut également apparaître lors de la croissance d'objet neutre électriquement par orientations de dipôles.

La présence du champ électrique à l'interface modifiant les vitesses de diffusion des espèces ainsi que le profil de concentration, les auteurs mettent logiquement en évidence l'influence des conditions de croissance sur le potentiel d'hystérésis (**Fig. 107a**). D'une part, avec une augmentation de la vitesse de croissance, la surfusion à l'interface augmente et, par conséquent, la différence de potentiel liée au courant thermoélectrique croît continuellement (**Fig. 107b** (b)). D'autre part, d'après la loi BPS, le coefficient de partage des espèces dépend également de la vitesse de croissance dans la limite où le terme  $\exp(-V\delta/D)$  tend vers 0 à grande vitesse et un coefficient de partage qui tend vers l'unité, donc une répartition égale des espèces à l'interface et une saturation du potentiel d'interface (**Fig. 107b** (a)).



**Fig. 107** : Evolution (a) du potentiel d'hystérésis (201) et (b) des différentes contributions au potentiel d'hystérésis avec (a) le potentiel d'interface et (b) le potentiel par effet Seebeck (197)

Les paramètres de croissance sont donc directement responsables du champ électrique d'interface qui peut s'établir et, par conséquent, des conditions d'équilibre thermodynamique mises en jeu (202), (203), (204). Le profil de concentration obtenu est corrélé au champ électrique d'interface à travers une nouvelle condition d'équilibre thermodynamique décrite par des potentiels électrochimiques  $\eta$  des espèces  $j$  dans la phase  $\beta$  qui substituent les potentiels

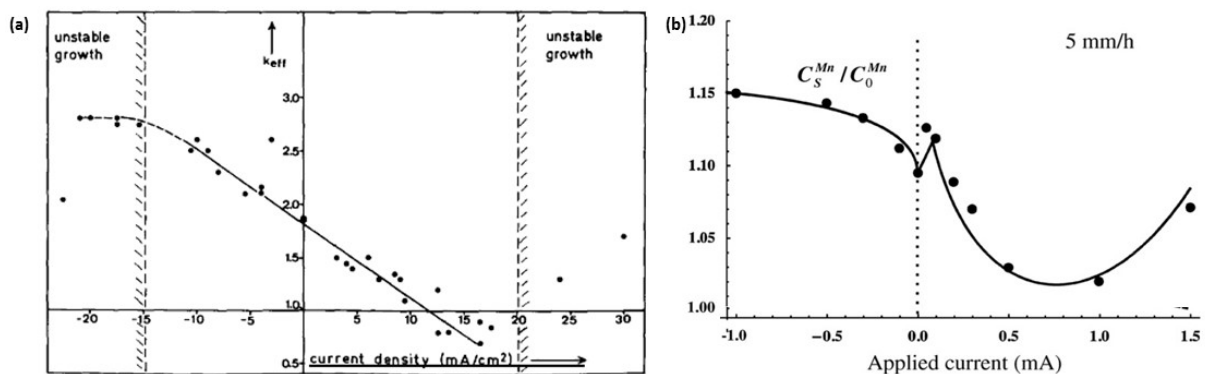
chimiques  $\mu$  qui sont également ceux à prendre en compte avec l'application d'un champ électrique externe (205):

$$\eta_{\beta}^j = \mu_{0\beta}^j + kT \ln(\gamma_{\beta}^j C_{\beta}^j) + q_{\beta}^j \phi_{\beta} + \frac{\partial \varepsilon_{\beta}}{\partial C_{\beta}^j} \frac{E_{\beta}^2}{2}$$

Par conséquent, le champ électrique présent à l'interface modifie l'équilibre traditionnel et détermine un nouveau point eutectique ainsi que les conditions de diffusion des espèces entre les phases solides à l'équilibre et les conditions de surfusion chimique. Tiller et Yen (206) démontrent l'importance du champ électrique d'interface résultant de ces effets conjoints. A travers la croissance par LHPG de compositions eutectiques à base d'oxyde de titane :  $\text{TiO}_2$ - $[\text{SiO}_2, \text{CaO}, \text{MnO}, \text{MgO}, \text{Al}_2\text{O}_3, \text{Fe}_2\text{O}_3]$ , les auteurs mettent en avant l'importance du potentiel d'interface sur l'ensemble des paramètres thermodynamiques et hydrodynamiques de croissance, à savoir les coefficients de partage, les compositions et températures d'équilibre des eutectiques ou péritectiques, les coefficients de diffusion à l'état solide, le degré de surfusion chimique ainsi que la stabilité des phases en présence. Parallèlement, le profil de concentration au sein du cristal peut être clairement modifié lorsque le critère suivant est satisfait :  $(D_S C_S / kT) q_S E_S \gg V k_0 C_L(0)$  où  $D_S$  est le coefficient de diffusion et  $C_S$  la concentration en soluté,  $q_S$  la charge électrique et  $E_S$  le champ électrique dans la phase solide et  $V$  la vitesse de croissance,  $k_0$  le coefficient de partage et  $C_L(0)$  la concentration en soluté dans le milieu liquide à l'interface de croissance. En outre, les auteurs mettent en avant un impact sur la convection en surface du milieu liquide. L'effet électrocapillaire s'additionne ou se soustrait à la convection Marangoni en fonction du signe des coefficients Seebeck, et explique l'élargissement du diamètre d'interface observé au gré de la solidification (207).

## 6.2. Effets thermoélectriques par injection de courant

A la vue des résultats énoncés, il semble évident de pouvoir influencer la composition chimique ainsi que la microstructure de croissance. Pfann et Wagner en 1962 s'essayent à décrire le coefficient de partage effectif de la loi BPS, sous courant électrique (208). Ils obtiennent un modèle, satisfaisant d'un point de vue qualitatif uniquement, où les impuretés peuvent être rejetées ou accumulées dans la couche de diffusion en fonction du signe du champ électrique. Plusieurs auteurs essaieront eux aussi de modéliser le coefficient de partage sous courant électrique sans pour autant obtenir un meilleur résultat (209), (210). Le défaut de concordance est mis en avant par des travaux de croissance menés sous injection de courant révélant un désaccord entre les valeurs théoriques et expérimentales. Feisst et Raüber en 1983 (31) ainsi que Nalbandyan en 1989 (211) montrent que les coefficients de partage du  $\text{Cr}^{3+}$  à différentes vitesses de croissance de  $\text{LiNbO}_3$  sont dépendants de l'application d'un courant électrique (**Fig. 108a**) par la formation d'un profil de diffusion particulier produit par l'électromigration. Feisst et Raüber émettent néanmoins l'hypothèse selon laquelle des forces d'adsorption ou de désorption induites par l'injection de courant pourraient être à l'origine du phénomène observé. C'est, en substance, l'interprétation faite par Uda et Tsubota (92) où le coefficient de partage sous courant électrique dépend à la fois du profil de concentration qui en résulte et des forces de Coulomb qui provoquent soit une accumulation soit un rejet de l'impureté chargée. Ainsi, les auteurs obtiennent une très bonne concordance entre un modèle devenu beaucoup plus complexe et les mesures expérimentales du taux de  $\text{Mn}^{2+}$  lors de la croissance de  $\text{LiNbO}_3$  (**Fig. 108b**).



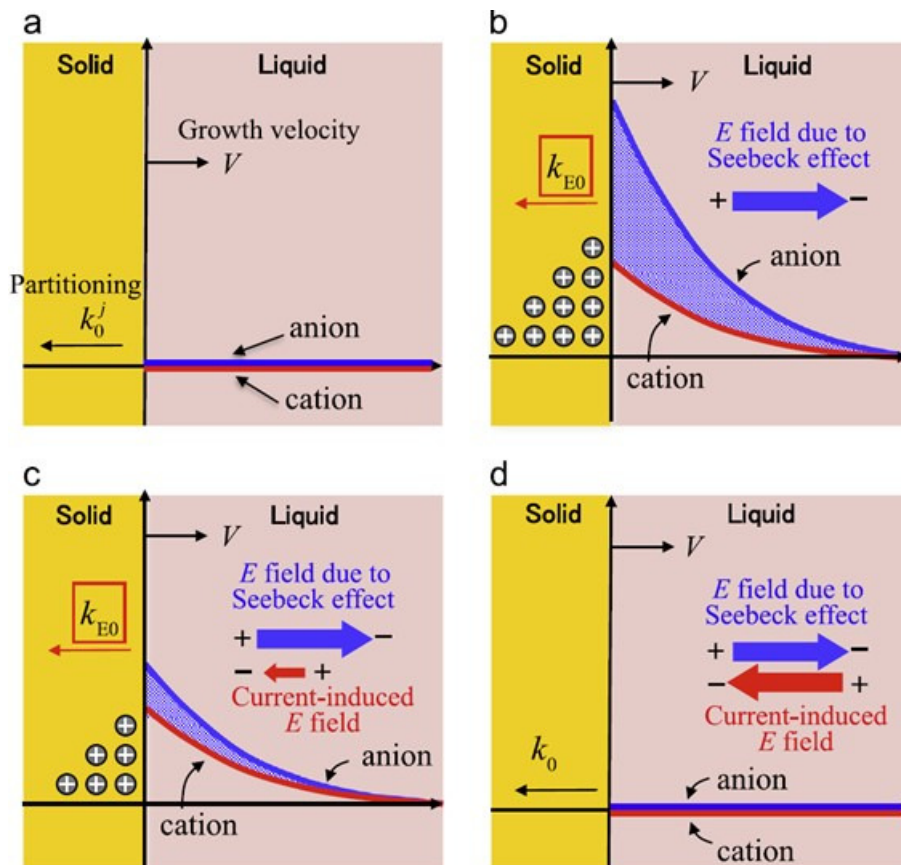
**Fig. 108** : Evolution (a) du coefficient de partage du  $\text{Cr}^{3+}$  (31) et (b) du  $\text{Mn}^{2+}$  dans  $\text{LiNbO}_3$  en fonction du courant appliqué (92)

L'injection de courant engendre une variation complexe du coefficient de partage car le potentiel d'interface ainsi établi devient une somme de termes qui peuvent soit être en addition,

soit en soustraction du potentiel intrinsèque lié aux effets Seebeck et au partage des espèces imposé par les conditions thermodynamiques (212) :

$$\Delta\phi = \alpha_L(T_{liq} - T_{interface}) + \alpha_S(T_{interface} - T_S) + \Delta\phi_{EMF} + \Delta\phi_{courant}^L + \Delta\phi_{courant}^S$$

où  $\Delta\phi_{courant}^L$  et  $\Delta\phi_{courant}^S$  sont les différences de potentiel dans les milieux liquides et solides induites par injection de courant tel que  $\Delta\phi_{courant}^S = I\rho_\beta l_\beta$  où  $I$  est le courant électrique,  $\rho_\beta$  la résistivité de la phase  $\beta$  et  $l_\beta$  la distance entre l'électrode au niveau de la phase  $\beta$  et l'interface. Dans le cas de la croissance de  $\text{LiNbO}_3$  dopé  $\text{MgO}$  de composition stœchiométrique et congruente, une répartition égale des espèces est attendue en l'absence de gradient thermique (**Fig. 109a**). Lorsque le gradient thermique est introduit, l'effet Seebeck provoque une répartition non égale des espèces et donc un potentiel électrique à l'interface (**Fig. 109b**). Dans ce cas, une injection de courant en sens opposé à l'effet Seebeck peut atténuer (**Fig. 109c**) voir annuler (**Fig. 109d**) l'effet Seebeck sur la répartition des ions à l'interface.

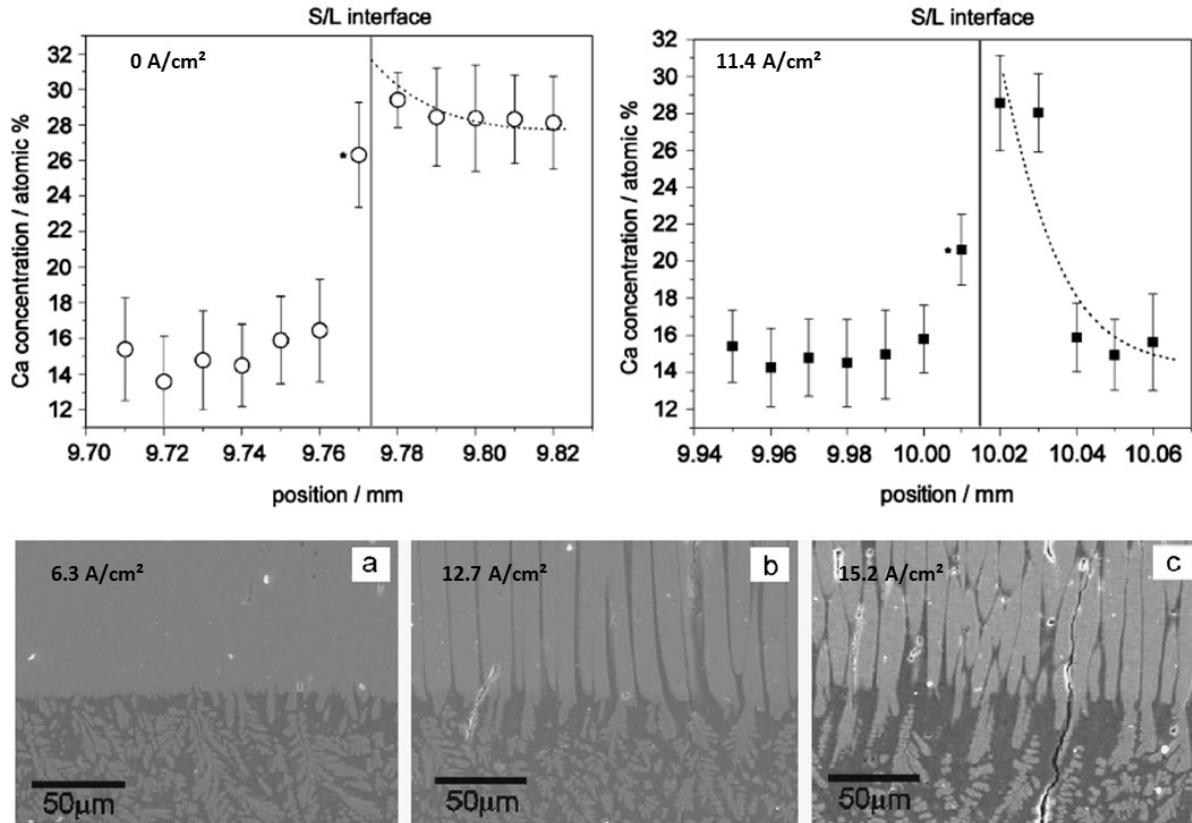


**Fig. 109** : Représentation de la répartition des espèces à l'interface dans le cas de  $\text{MgO-csLN}$  où (a) pas de gradient thermique, croissance stœchiométrique, (b) composition stœchiométrique sous gradient thermique, (c) composition stœchiométrique sous gradient thermique avec injection de courant (d) injection de courant qui contrebalance totalement l'effet Seebeck (212)

### 6.2.1. *Contrôle du coefficient de partage par injection de courant*

Nous voyons ici que le sens du courant électrique est important. Ceci est illustré par les travaux de Carrasco et al. (213) où la croissance de fibres  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_4\text{O}_{11}$  par EALFZ (*Electrical Assisted Laser Floating Zone*) peut être totalement influencée par un courant électrique et son sens. Les coefficients de partage des espèces sont très nettement modifiés sous courant électrique et l'équilibre des phases l'est tout autant avec un effet de raffinement de la microstructure dû à une germination et une croissance longitudinale exacerbées. Néanmoins, les auteurs observent avec l'inversion de la polarité du courant une répartition différente des espèces et la formation de phases différentes où les dendrites habituelles laissent place à une morphologie sphérique. Les effets observés sont en substance ceux obtenus par Silva et al. (173) lors de la croissance de fibres  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  par LHFZ (*Laser Heated Floating Zone*). Le coefficient de partage du  $\text{Ca}^{2+}$  est grandement influencé par le courant électrique (**Fig. 110**) où, d'une valeur initiale de 0.6 en l'absence de courant, il atteint l'unité pour une densité proche de 11 A/cm<sup>2</sup>. Dans le même temps, par effet de surfusion chimique l'interface S/L est perturbée par la présence d'une phase liquide dont la température est inférieure à sa température de fusion (**Fig. 110**). On a alors apparition de branches solides vers le liquide (l'interface plane devient cellulaire) puis apparition de dendrites (cellulaire vers dendritique) afin de minimiser l'énergie d'interface. Enfin, lorsque le courant augmente les auteurs observent également une diminution de moitié de l'écart entre les cellules. Ils attribuent cet effet aux changements des transferts de chaleur et de matière notamment par effets Joule-Thomson ayant pour conséquence une augmentation de la température aux extrémités des grains, empêchant leur croissance et stimulant l'apparition de nouvelles pointes.



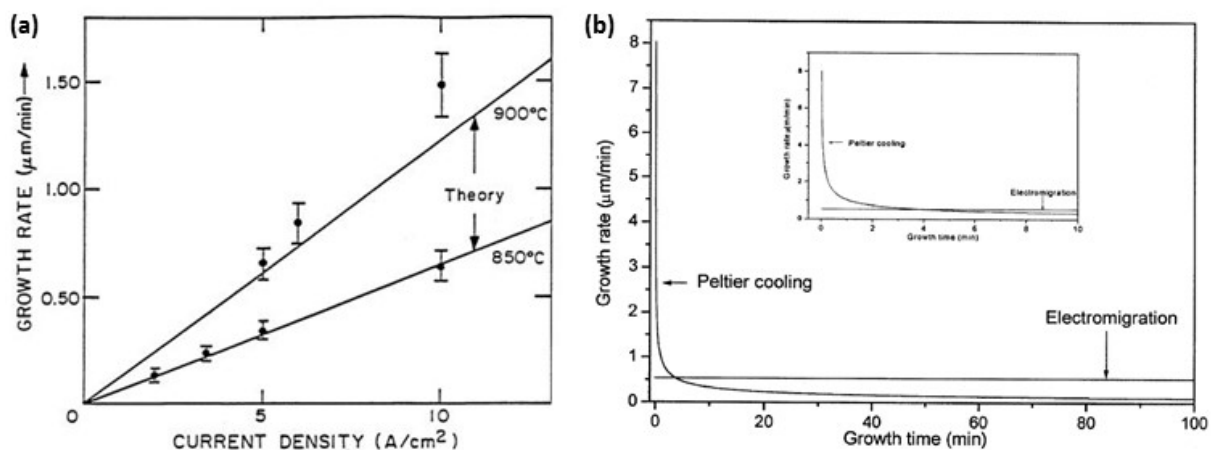


*Fig. 110: Répartition de  $Ca^{2+}$  à l'interface de croissance sans et sous courant électrique (11 A/cm<sup>2</sup>) et évolution de la microstructure en fonction du courant appliqué (173)*

### *6.2.2. Contrôle des flux de chaleur par injection de courant*

L'application d'un courant électrique provoque également des effets importants sur la cristallisation d'objets métalliques ou alliages par production (effet Joule) ou par transfert de chaleur entre les phases (effet Peltier ou effet Thomson). L'effet Peltier peut jouer un rôle important sur la cinétique de croissance (214). Des conséquences microstructurales ont été rapportées à maintes reprises avec un enjeu particulier vis-à-vis des eutectiques notamment (215). L'utilisation de forces additionnelles telles que celles issues d'un champ magnétique ou électrique modifie les conditions de transport des espèces à l'interface et donc les conditions de surfusion chimique. Néanmoins, des effets électrocapillaires sont également à prendre en compte lorsque les conditions expérimentales de croissance incluent une dimension hydrodynamique importante. S'agissant de la production de chaleur par effet Joule, l'intérêt est de pouvoir contrôler la morphologie d'une interface eutectique où la production de chaleur aux pointes empêche leur croissance et produit une interface plane. La modification de la cinétique de croissance altère les conditions de surfusion chimique et donc le point de fusion de l'interface

avec la possibilité d'une génération ou d'une dissipation importante de chaleur par effet Peltier avec une incidence particulière sur les transitions eutectique-dendrite ou encore la symétrie des formes de croissance (216). L'effet Peltier mais également l'effet Thomson sont particulièrement importants lorsque les phases liquide et solide possèdent des conductivités électriques très différentes (217). En effet, par effet Peltier, les porteurs de charge gagnent ou perdent en entropie en fonction du milieu conducteur qu'ils traversent. On remarque une réaction exothermique lorsque le sens de circulation provoque une annulation des charges. En présence d'un champ électrique, les milieux conducteurs adoptent un potentiel électrique qui dépend de leur conductivité. On a donc la possibilité d'observer un courant électrique aux interfaces des milieux où les charges sont portées par les ions. L'effet Peltier est notamment responsable de la croissance par électro épitaxie. Les travaux de Bryskiewicz, Gatos et leurs collaborateurs (218) ont montré entre autres que la vitesse de croissance de cristaux GaAs peut être exacerbée par l'application d'un courant électrique (**Fig. 111a**). Ce dernier produit d'une part une électromigration des ions de la zone liquide provoquant un flux continu des espèces à l'interface de cristallisation et d'autre part, l'effet Peltier provoque le gradient thermique nécessaire à la solidification. L'effet Peltier est particulièrement dominant au cours d'un régime transitoire qui tend à rétablir l'équilibre thermique. Par la suite c'est notamment l'électromigration soutenue par le courant électrique qui permet de maintenir une condition de sursaturation propice à la croissance (219) (**Fig. 111b**).



**Fig. 111 :** (a) Evolution de la vitesse de croissance de GaAs en fonction de la densité de courant appliqué (218) et (b) Effets Peltier et d'électromigration sur la croissance sous injection de courant (219)

On note par ailleurs que le sens du courant électrique est très important puisque l'effet Peltier inverse provoque la dissolution des espèces par production de chaleur (220).

S'agissant de la croissance en phase liquide, dans le cas de la croissance des semi-conducteurs par Cz sous courant électrique, l'effet Peltier peut être utilisé afin de contrôler le diamètre de croissance (221). En utilisant un sens de courant du solide vers le liquide, l'effet Peltier engendré provoque une réduction instantanée du diamètre de cristallisation jusqu'à obtention d'un nouveau régime stationnaire. Le contrôle du diamètre de cristallisation s'effectue donc par une modification des conditions de courant électrique ou de température pour lesquels le système liquide-solide rétablit un équilibre par la variation du diamètre de cristallisation tel que :  $Q_P = \alpha T_f J_P$  où  $I_P = J_P \pi r^2$  avec  $Q_P$  la chaleur produite ou soustraite,  $\alpha$  la différence des coefficients Seebeck des phases,  $T_f$  la température de fusion,  $J_P$  la densité du courant Peltier  $I_P$  à travers l'interface de rayon  $r$ . On remarque ici l'apparition d'un phénomène transitoire dû à un effet thermoélectrique engendré par l'application d'un courant électrique.

Les conditions d'échange de chaleur par effet Peltier ont également une incidence sur les conditions hydrodynamiques de croissance. On remarque, lors de la croissance Cz sous courant électrique de Si dopé Ge, une homogénéisation chimique du cristal par effet Peltier. Ce dernier provoque des flux de convection en-deçà de l'interface responsable de la destruction de la couche de diffusion à l'origine de la surfusion chimique. Or, nous avons vu, s'agissant de l'usage de champs magnétiques, que la couche de diffusion est responsable des fluctuations de la vitesse de croissance et donc de l'inhomogénéité d'incorporation des impuretés dans le cristal (222).

L'application d'un courant électrique et notamment de pulses électriques de haute intensité a une incidence particulière sur la germination et la microstructure de croissance. Par ailleurs, le rôle du courant électrique sur la polarisation in situ est un phénomène d'un intérêt particulier que nous souhaitons explorer sous effet d'un champ externe. Ces phénomènes seront décrits dans la suite du manuscrit au travers des expériences menées visant à décrire l'impact d'un champ électrique externe appliqué à la croissance d'oxydes au four à image.

### **Conclusion bibliographique**

Dans le cas du champ externe appliqué dans les conditions du four à image, on s'attend à une importance particulière du terme électrostatique (rouge) sur les potentiels thermochimiques des espèces présentes avec une variation à l'interface de croissance plus en moins forte en fonction de la variation de la permittivité diélectrique dépendante de la composition chimique

intrinsèque aux oxydes utilisés conjuguée à une importance plus ou moins grande des conditions thermodynamiques (gradient thermique et champ électrique) sur le partage des espèces à l'interface et la possibilité d'une condition de surfusion chimique. Ce même partage des espèces, conjugué à l'effet Seebeck inhérent au gradient thermique, est responsable du potentiel d'interface qui détermine une énergie potentielle électrique portée par les ions (bleu). Ce dernier est amené à évoluer sous l'effet d'un courant électrique car, au passage entre les milieux solide et liquide caractérisés par une valeur propre de conductivité électrique, une différence de potentiel est générée menant à une évolution de la répartition des espèces ioniques.

$$\eta_{\beta}^j = \mu_{0\beta}^j + kT \ln(\gamma_{\beta}^j C_{\beta}^j) + q_{\beta}^j \phi_{\beta} + \frac{\partial \varepsilon_{\beta}}{\partial C_{\beta}^j} \frac{E_{\beta}^2}{2}$$

S'agissant d'un champ électrique externe, la formation d'une double couche électrique portant un champ local très important est attendue aux interfaces, notamment à l'interface de croissance. Ainsi, les espèces à l'état solide et liquide subissent également une différenciation d'énergie libre par établissement d'un potentiel électrochimique. Par ailleurs, l'induction électrique présente au sein de la double couche électrique détermine l'amplitude de cette variation d'énergie libre. La différence majeure se situe au niveau du profil de concentration des espèces de l'interface vers le volume du milieu fondu. Sous courant électrique, un profil de diffusion est établi par la différence de potentiel entre les bornes du milieu. Sous champ externe, il est plus difficile de juger cette situation car les milieux présents étant conducteurs, il s'établit en toute logique une équipotentielle dans ces derniers. Dans le cas des métaux, elle est fonction uniquement de la conductivité électrique. Ici, les oxydes fondus ou solides à haute température sont conducteurs mais fortement polarisables. On s'attend donc à ce que la permittivité diélectrique détermine également le profil du potentiel électrique à travers le milieu fondu et donc que l'électromigration prenne de l'importance.

Vis-à-vis de l'ensemble des phénomènes thermoélectriques susceptibles d'avoir lieu, le mécanisme de solidification induite sous champ électrique externe ainsi que l'impact sur la microstructure de croissance semblent complexes à décrire. On imagine qu'un potentiel d'interface particulier s'établit à chaque nouvelle condition de tension extérieure modifiant le potentiel chimique des espèces, de par un mécanisme de polarisation des phases, mais, plus généralement, le potentiel électrochimique des ions à cause d'une distribution particulière des charges à l'interface de croissance. L'énergie de polarisation est difficile à appréhender dans le

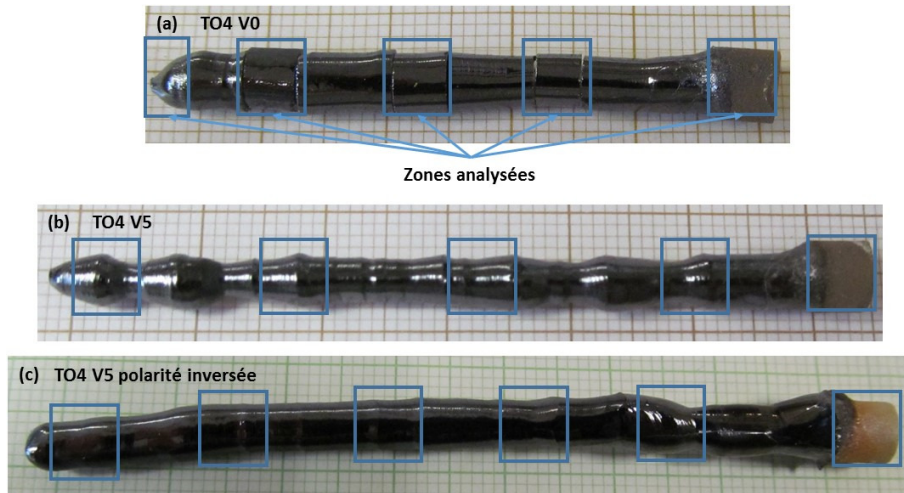
cas de la croissance cristalline d'oxydes car les ions en phase liquide sont libres de se mouvoir et l'on exclut de fait les modes de polarisation d'orientation ou de polarisation ionique. Cependant, l'organisation quasi-cristalline du milieu liquide à courte distance (c.f. chapitre 2.3.) laisse penser qu'il est possible d'envisager une polarisation des structures polyédriques. Ainsi, on appréhende la polarisation au sein du volume, plutôt qu'à l'interface, là où l'on estime une constante diélectrique plus importante (c.f. chapitre 2.4.1.). Le terme énergétique associé faisant intervenir le volume d'intégration de l'induction électrique, il est raisonnable de considérer la polarisation uniquement à l'extérieur de l'interface de cristallisation. Le front de cristallisation est, quant à lui, davantage dépendant du terme d'énergie coulombienne des charges présentes au sein d'une différence de potentiel. En effet, dans la mesure où la formation d'une double couche électrique crée une distribution de charges permettant d'égaliser le niveau de Fermi de la paroi solide au potentiel électrochimique des ions en solutions, ces derniers subissent le champ électrique local qui peut être très grand. Ainsi, sous champ électrique externe, c'est à travers une électromigration que le système rétablit un équilibre électrostatique qui nécessite un apport de charges conséquent à l'interface. On suppose par conséquent que les potentiels électrochimiques variant, les énergies chimiques portées par les ions sont modifiées, ce qui entraîne un déplacement de l'équilibre thermodynamique initial et des réactions d'oxydoréduction peuvent se produire telle que la formation de défauts  $Ti^{3+}$  au sein du cristal en croissance. Ces transferts de charge entre les phases sont susceptibles de provoquer des courants thermoélectriques transitoires, dont notamment un courant de refroidissement Peltier, le temps du rétablissement de l'équilibre électrostatique, ce qui permet d'expliquer, par superposition des différentes contributions, l'écart de température important nécessaire à maintenir la fusion sous champ électrique externe. Par ailleurs, la redistribution des charges à l'interface aurait comme conséquence d'influer sur le coefficient de partage des espèces, notamment lorsque des solutions solides stables sont susceptibles de cristalliser. De fait, une surfusion chimique pourrait être induite sous champ électrique externe, ce qui aurait un impact sur la stabilité d'incorporation d'impuretés au sein du cristal ou encore sur la microstructure de croissance des matériaux.

## 6.3. Effet du champ électrique externe sur le coefficient de partage du $\text{Cr}^{3+}$ dans $\text{TiO}_2$

---

### 6.3.1. Conditions de croissance

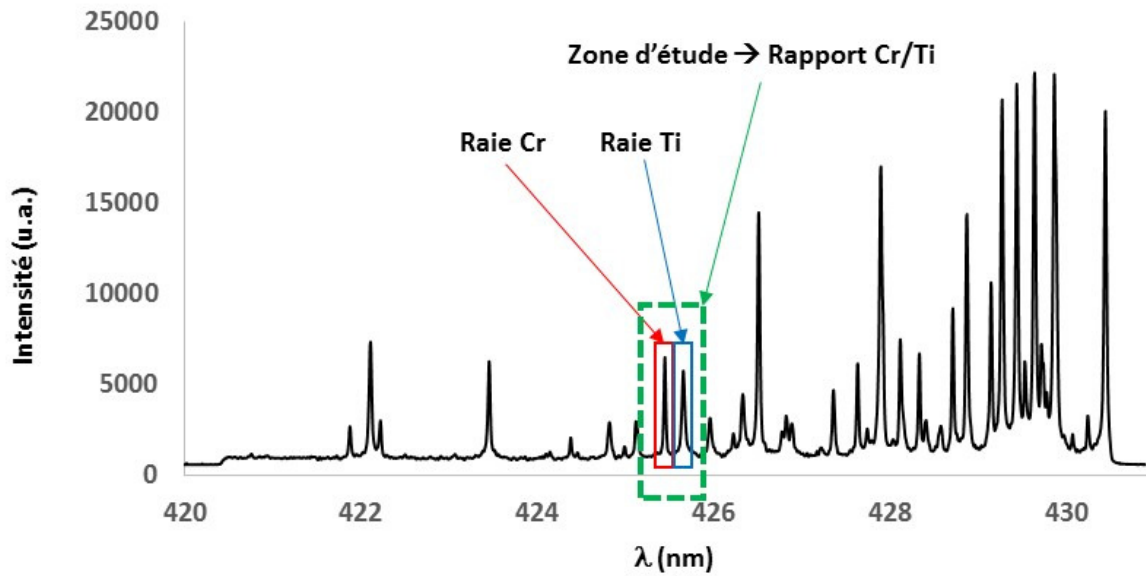
Alors qu'il est possible de contrôler le partage des espèces à l'aide d'un courant électrique, les interrogations quant à la capacité d'un champ électrique externe à agir de même sont soulevées. Pour y répondre, le matériau  $\text{TiO}_2$  a été choisi comme matrice de croissance de composés dopés en raison de sa faculté à croître facilement à des vitesses de translation élevées (jusqu'à 15 mm/h). L'étude du coefficient de partage porte sur l'évolution de la concentration en  $\text{Cr}^{3+}$  le long des cristaux formés, l'un sans ( $\text{TOCr}_{0.1} \text{V}0$ ) et l'autre sous ( $\text{TOCr}_{0.1} \text{V}5$ ) champ électrique, à partir d'un barreau de concentration nominale 0.1% mol. Les croissances ont toutes deux été menées à une vitesse de translation de 7.5 mm/h avec rotation du barreau (6.5 rpm) et du cristal (3.5 rpm). En l'absence de champ électrique, la croissance du matériau est stable avec une puissance de chauffe de 68.5% et l'on obtient un cristal de 5 cm au diamètre constant (**Fig. 112a**). Lors de la croissance sous champ électrique, un rétrécissement continu de la zone liquide, accompagné d'une variation du diamètre de cristallisation (**Fig. 112b**) oblige à une augmentation continue de la puissance de chauffe (de 70.3% à 79.7%) afin de maintenir un volume relativement constant du milieu liquide permettant l'obtention d'un cristal de 6 cm. Enfin, dans la mesure où l'influence du champ électrique sur le coefficient de partage serait due à une variation prononcée de la convection Marangoni, une même croissance a été menée sous champ électrique avec inversion de la polarité des électrodes (potentiel porté par l'électrode inférieure et la masse à l'électrode supérieure). On observe alors une fusion stable à plus haute température ( $P = 72.6\%$ ) avec, encore une fois, une variation de taille de la zone liquide qui oblige à une hausse continue de la puissance de chauffe (de 72.6% à 79%) et l'obtention d'un cristal de 6 cm avec un diamètre variant au cours de la croissance (**Fig. 112c**).



**Fig. 112** : Cristaux formés (a) sans champ, (b) sous 5 kV, (c) sous 5 kV avec inversion de la polarité des électrodes

### 6.3.2. Analyses chimiques locales

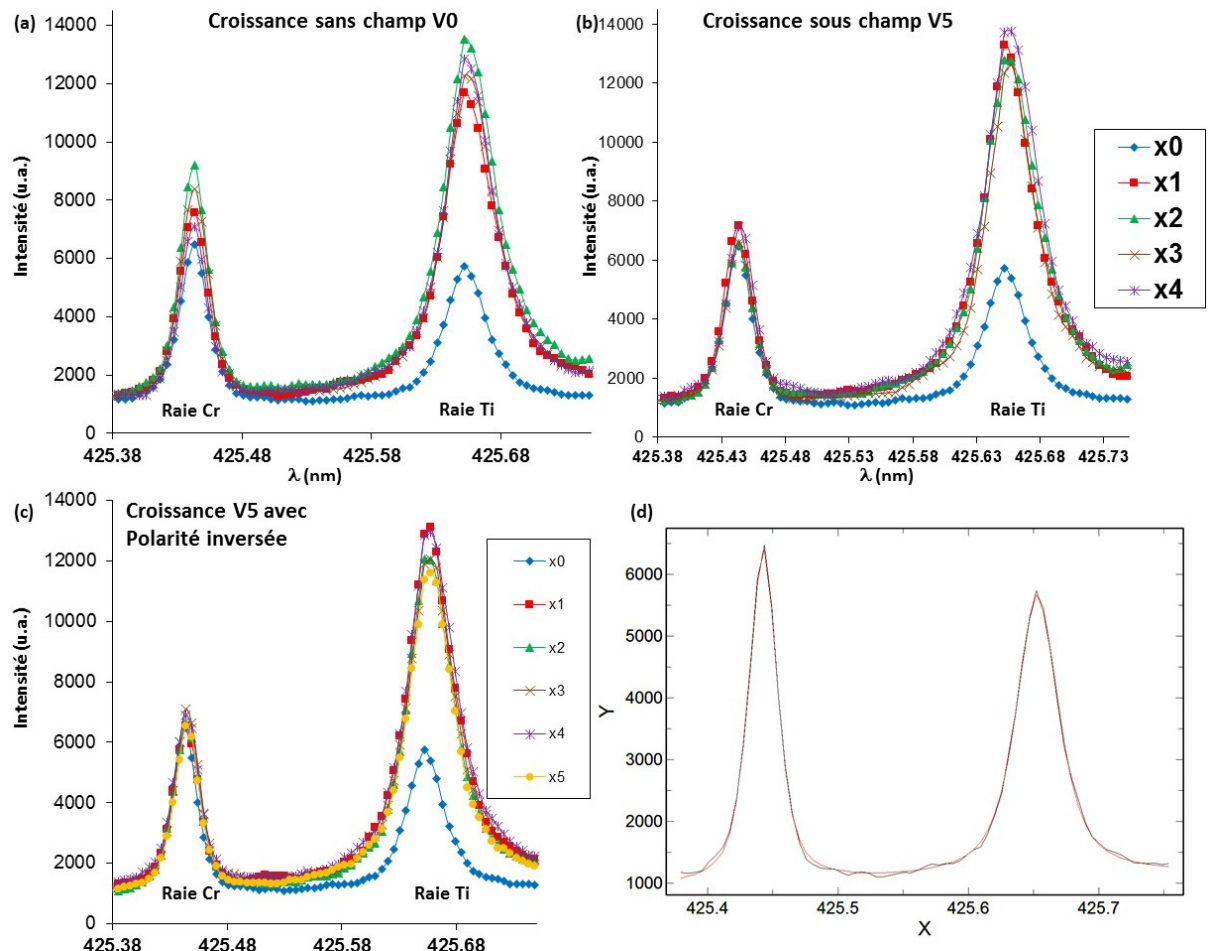
Les analyses élémentaires des teneurs en  $\text{Cr}^{3+}$  ont été menées en collaboration avec le CEA de Saclay et l'utilisation de la LIBS, technique décrite auparavant (c.f. chapitre 4.2.3.). Afin d'obtenir une quantification de bonne qualité, on enregistre 100 spectres sur la surface de chaque morceau de cristal découpé à différents avancements de croissance (x). La moyenne des spectres permet d'atténuer au maximum le bruit de fond et d'extraire au mieux les raies du Cr. On choisit ensuite deux raies : celle du Ti ( $\lambda = 425.66 \text{ nm}$ ) et du Cr ( $\lambda = 425.44 \text{ nm}$ ), côte à côte, sans recouvrement spectral (**Fig. 113**), dans le but de quantifier le rapport Cr/Ti. En effet, une quantification précise de chaque élément nécessite un étalonnage précis en amont de l'interprétation des spectres obtenus. Un tel étalonnage nécessitant de découpler le nombre d'analyses, on se base sur le rapport Cr/Ti qui, dans la mesure où la concentration en Ti serait identique d'une analyse à l'autre, i.e. d'un endroit à l'autre des cristaux, permet d'obtenir une quantification du coefficient de partage du  $\text{Cr}^{3+}$  dans  $\text{TiO}_2$  sans et sous champ électrique.



**Fig. 113** : Spectre d'émission des échantillons  $\text{TiO}_2$  dopé au  $\text{Cr}_2\text{O}_3$

Les spectres enregistrés sur les différentes coupes des cristaux (**Fig. 114a, b et c**) mettent en évidence une diminution relative de la bande du Cr par rapport à celle du Ti. On peut notamment constater un fort contraste d'intensités entre la céramique support (mesure en  $x = 0$ ) et les différents points de croissance. Un *FIT* des raies avec l'utilisation du logiciel DATLAB (**Fig. 114d**) permet d'extraire leurs amplitudes et l'on procède alors à la détermination du rapport  $\text{Cr}^{3+}/\text{Ti}^{4+}$  aux différents avancements de croissance ( $x$ ).





*Fig. 114 : Spectres d'émission du Cr et du Ti des échantillons (a) V0, (b) V5 et (c) V5 avec inversion de la polarité d'électrodes aux différents avancements x de croissance avec (d) FIT DATLAB permettant de calculer les amplitudes des raies d'émission*

Par la suite, les rapports  $\text{Cr}^{3+}/\text{Ti}^{4+}$  des analyses du cristal sont normalisés vis-à-vis du rapport obtenu au niveau de la céramique support où la concentration est supposée être la concentration nominale du mélange des poudres (soit 0.1% mol) et l'on obtient ainsi l'évolution de la concentration en  $\text{Cr}^{3+}$  au cours des différentes croissances (Fig. 115).

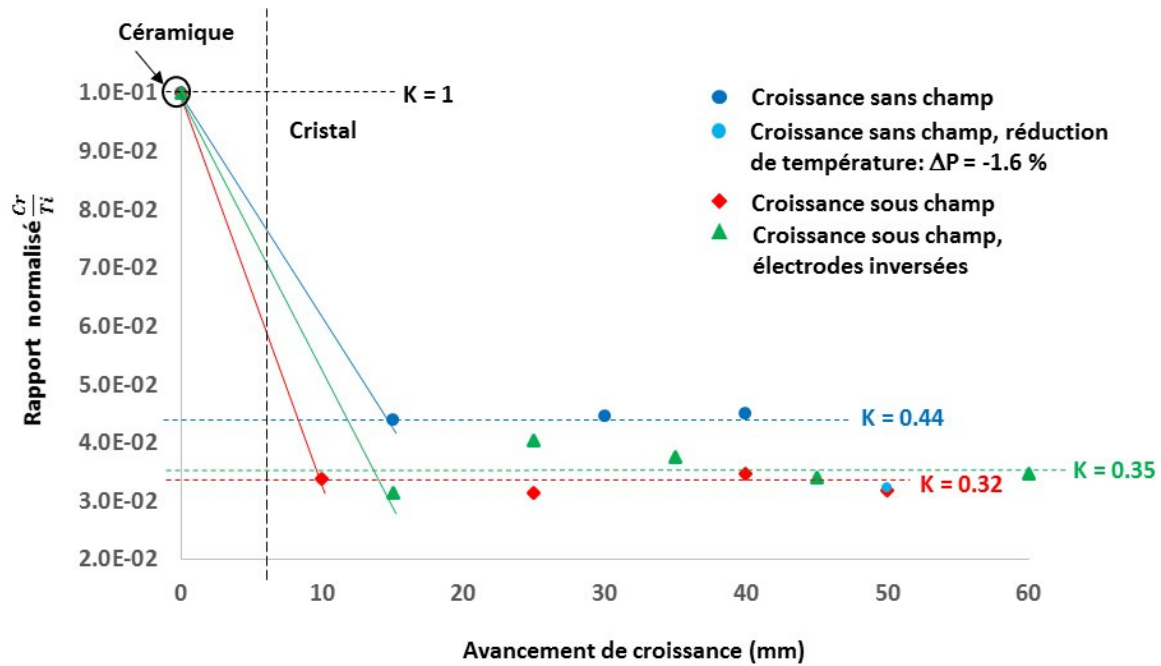


Fig. 115 : Rapports  $Cr^{3+}/Ti^{4+}$  calculés à partir des spectres enregistrés

Afin de quantifier avec grande précision le coefficient de partage du  $Cr^{3+}$  dans  $TiO_2$  selon les conditions expérimentales de croissance, il conviendrait en toute rigueur de procéder à des étalonnages sur des céramiques ainsi que des monocristaux. En effet, l'intensité des raies d'émission plasma dépend de nombreux facteurs qui peuvent sensiblement influencer sur le spectre enregistré. D'une part, selon les conditions d'analyse (nombre de tirs, puissance des tirs, temps d'ouverture de la fenêtre d'analyse,... ou encore température extérieure), l'intensité des raies est amenée à varier et un étalonnage de concentrations connues permet de quantifier avec grande précision les concentrations d'ions. D'autre part, les propriétés physico-chimiques de la surface analysée (granulométrie, dureté, capacités d'absorption du faisceau laser, température du plasma...) sont également à prendre en compte et contraignent les comparaisons spectrales entre une surface céramique et une surface monocristalline. Toutefois, vis-à-vis de l'impossibilité à décupler le nombre d'analyses, on estime ici une estimation du coefficient de partage du  $Cr^{3+}$  dans  $TiO_2$  au cours de la croissance cristalline à travers une normalisation vis-à-vis du rapport obtenu sur la céramique. On remarque alors que le coefficient de partage obtenu lors de la croissance sous champ électrique ( $K = 0.35$ ) est inférieur à celui obtenu en son absence ( $K = 0.44$ ). Ainsi, sous l'effet du champ externe, les ions  $Cr^{3+}$  s'incorporent moins dans le cristal, ce qui pourrait s'expliquer, de manière intuitive, par le fait que le rapport charge/taille, dit pouvoir polarisant, des ions  $Cr^{3+}$  est moins important que celui des ions  $Ti^{4+}$ . Ces ions  $Cr^{3+}$  sont donc, à priori, moins mobiles et peuvent donc être rejetés de la double couche électrique au profit des ions  $Ti^{4+}$ . Cette explication, très simpliste, rend tout de même compte, certes de

manière superficielle, de l'importance de la mobilité électrique vis-à-vis de l'effet du champ électrique sur le coefficient de partage. Cités précédemment, les travaux de Tiller et Yen (206) mettent en évidence que le profil de concentration au sein du cristal peut être clairement modifié lorsque le critère suivant est satisfait :  $(D_S C_S / kT) q_S E_S \gg V k_0 C_L(0)$ . Or, Uda et Tiller (200) montrent expérimentalement, par élévation du gradient thermique appliqué au milieu liquide, que le champ électrique généré à l'interface par l'effet Seebeck conjoint au partage des espèces de la matrice  $\text{LiNbO}_3$ , est suffisant à modifier les conditions d'incorporation du  $\text{Cr}^{3+}$  dans  $\text{LiNbO}_3$  (**Fig. 116a**). Les auteurs expliquent le phénomène à travers les conditions de migration des ions  $\text{Cr}^{3+}$  au sein des phases solide et liquide sous l'effet du champ électrique, de sorte que le coefficient de partage s'exprime ainsi :  $K_{E0}^j = K_0^j V_{ES}^j / V_{EL}^j$  où  $K_0^j$  est le coefficient de partage en régime statique (sans champ électrique car sans gradient thermique) et  $V_{ES}^j$  et  $V_{EL}^j$  sont les vitesses de migration de l'ion  $j$  ( $\text{Cr}^{3+}$ ) sous l'effet du champ électrique, respectivement au sein des phases solide et liquide tel que  $V_{E\varphi}^j = V - \frac{D_\varphi^j z_\varphi^j e (E_{c\varphi} + E_{S\varphi})}{kT}$  où  $V$  est la vitesse de croissance (vitesse de translation),  $D_\varphi^j$  le coefficient de diffusion et  $z_\varphi^j$  la valence de l'ion  $j$  dans la phase  $\varphi$ ,  $e$  la charge élémentaire et  $E_{c\varphi}$  et  $E_{S\varphi}$  les champ électriques au sein des phases  $\varphi$ , respectivement dus aux séparations de charges à l'interface et à l'effet Seebeck tels que  $E_{c\varphi} = \Delta\phi_{FEM} / \delta_c$  où  $\delta_c$  est l'épaisseur de la couche de diffusion et  $E_{S\varphi} = \alpha_\varphi G_\varphi$ . Ainsi, lorsque le champ électrique agit sur les ions de manière à induire des migrations différentes entre les phases solide et liquide, le coefficient de partage de ces ions s'en trouve modifié. Bien que l'effet Seebeck appliqué au milieu liquide tende à enrichir le solide, celui agissant sur le milieu liquide tend, au contraire, à entraîner les ions vers la zone fondue. La somme des termes montre que lorsque  $D_L^{Cr} \gg D_S^{Cr}$  alors les ions subissent une force qui les entraîne de l'interface vers le milieu liquide et une région d'appauvrissement en  $\text{Cr}^{3+}$  située entre l'interface de cristallisation et quelques  $\mu\text{m}$  en profondeur du cristal se forme (**Fig. 116b**) dont l'épaisseur dépend du coefficient de diffusion du  $\text{Cr}^{3+}$  dans la phase solide.

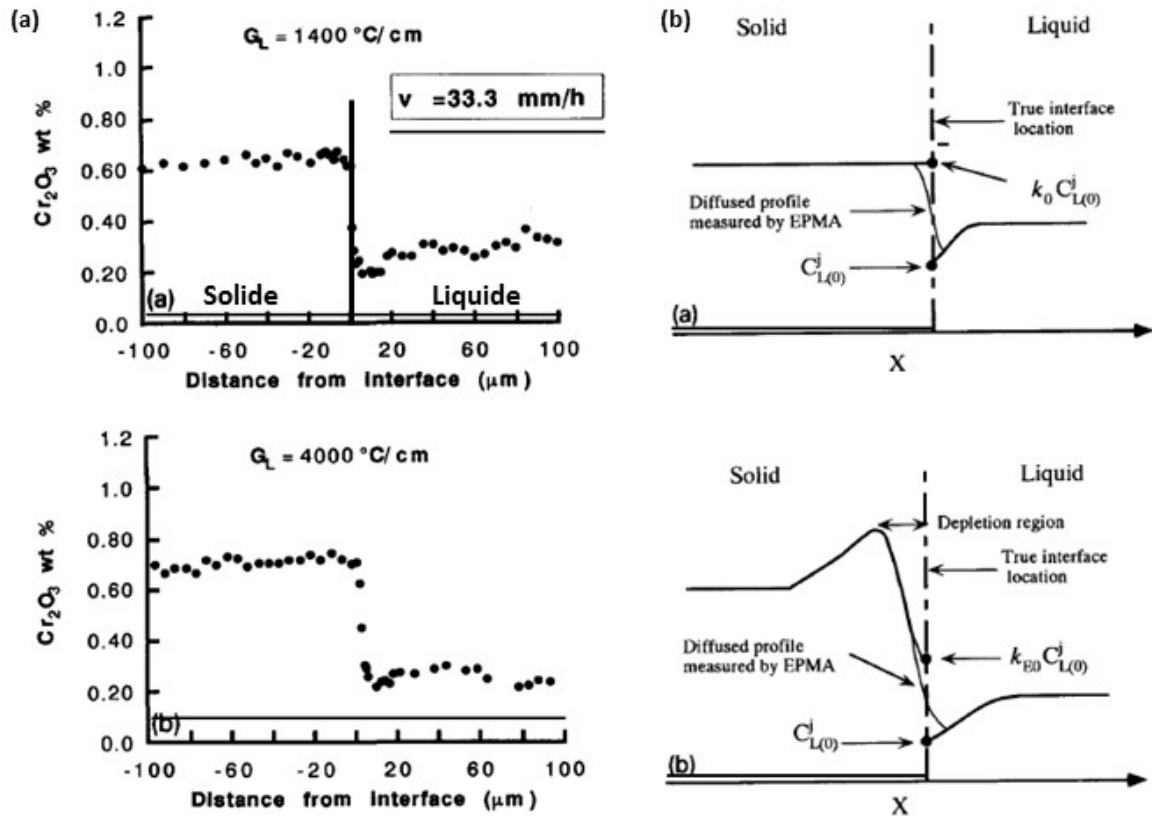


Fig. 116 : (a) Variation de la teneur en  $\text{Cr}^{3+}$  dans  $\text{LiNbO}_3$  avec une augmentation du gradient thermique appliqué au milieu liquide; (b) formation sous l'effet du champ électrique intrinsèque d'une région d'appauvrissement en  $\text{Cr}^{3+}$  (200)

Remarquons toutefois une incohérence des profils de concentration obtenus vis-à-vis du modèle de Pfann décrit au chapitre 1.2.2. En effet, la méthode de purification de zone impose un retour progressif à l'état stationnaire où le coefficient de partage atteint l'unité du fait de l'enrichissement ou l'appauvrissement du milieu liquide en impureté. Or, les expériences de croissance menées sur  $\text{TiO}_2$  dopé  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  révèlent un profil constant de concentration. On suppose ici qu'un phénomène d'évaporation est à l'origine du profil de concentration obtenu. En effet, dans la mesure où une perte régulière de  $\text{Cr}^{3+}$  au sein de la zone fondue aurait lieu, l'enrichissement attendu du fait d'un coefficient de partage inférieur à 1 ne peut être obtenu.



## 6.4. Une ouverture vers les conditions Electrohydrodynamiques de croissance

---

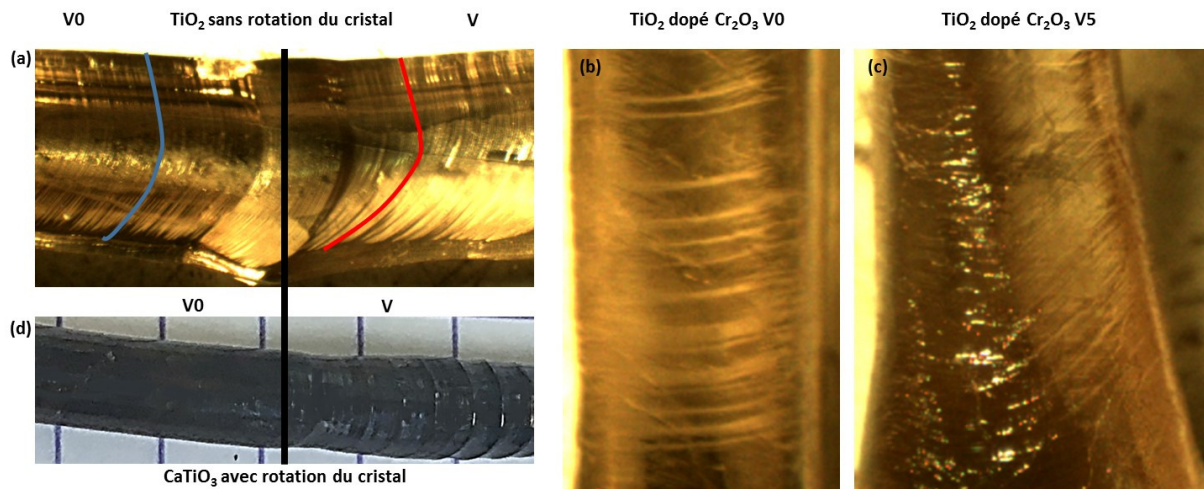
Bien que très rarement abordées dans les études de croissance des matériaux, les conditions hydrodynamiques sont d'une grande importance car elles déterminent les conditions de stabilité des transferts de chaleur et de matière (c.f. chapitres 1.2.2. et 1.2.3.). La problématique majeure des conditions hydrodynamiques de croissance concerne l'incorporation ou la ségrégation des impuretés. C'est pourquoi les principales études hydrodynamiques appliquées à la croissance cristalline ont porté sur la croissance de matériaux semi-conducteurs, notamment le silicium ou les alliages GaAs, produits en grandes quantités dans le cadre d'applications industrielles, dont les propriétés sont fortement dépendantes de la pureté du cristal. La conséquence principale d'un régime hydrodynamique instable est une fluctuation spatiale et temporelle de l'isotherme de cristallisation qui impacte la forme de l'interface ainsi que l'incorporation dans le réseau cristallin d'impuretés dont les stries de croissance sont un témoin macroscopique. Par ailleurs, une dépression ou une accumulation d'espèces à l'interface modifie leur profil diffusionnel au voisinage de celle-ci, susceptible d'engendrer une condition de surfusion chimique qui peut impacter la microstructure de croissance. Avec comme outil de croissance le four à image, les paramètres expérimentaux permettant un certain contrôle des conditions hydrodynamiques sont les vitesses de translation, les vitesses de rotation ou, dans une certaine limite, la température de travail. Ceux-ci mettent en jeu des conditions de migration des espèces modélisées par des nombres sans dimension qui tiennent compte des caractéristiques physiques de l'expérience et des propriétés physico-chimiques des fluides mis en jeu (c.f. chapitre 1.2.3.). Ainsi, à travers une modélisation du système faisant notamment appel à la mécanique des fluides, il serait possible de calculer le profil de vitesse du fluide et les échanges de chaleur conséquents aux mouvements de convection. La modélisation de l'apport d'un champ magnétique met en évidence un nombre de Hartmann supplémentaire ainsi que des forces de Lorentz, prompts à modifier le profil de convection avec une influence sur la stabilité des isothermes de croissance qui s'est révélée être d'une grande utilité dans le but de contrôler l'incorporation d'impuretés (c.f. chapitre 3.2.1.). Dans le cas du champ électrique, les conditions EHD ont principalement été étudiées dans les systèmes liquide-gaz et il n'existe que très peu d'études concernant les transitions liquide-solide (117), encore moins s'agissant de la croissance cristalline, et aucune concernant la croissance cristalline d'oxydes au four à image. Relevons tout de même les problématiques d'électromigration énoncées précédemment qui produisent des courants

thermoélectriques influant sur la dynamique de croissance mais également sur le coefficient de partage et la stabilité de l'interface de croissance, notamment lorsque les phases en équilibre présentent des conductivités électriques bien différentes (223). Par ailleurs, la présence du champ électrique modifie la densité surfacique de charges aux limites de la double couche et induit des contraintes à l'interface (224) qui sont autant de sources de déformation et d'instabilités de l'interface. Nous nous sommes intéressés en dernier lieu aux effets observables du champ électrique externe sur les stries de croissance ainsi que sur les microstructures de cristallisation du système eutectique YAG-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>:Y dans le but d'identifier quelques conséquences hydrodynamiques de la présence du champ électrique.

#### 6.4.1. *Stries de croissance*

Relevé précédemment, la forme de l'interface de croissance est particulièrement sensible à la présence du champ électrique. Lors des croissances de TiO<sub>2</sub> (pur ou dopé), on observe systématiquement une interface qui évolue après avoir atteint l'état monocristallin, lorsque la croissance est menée sans rotation du cristal. La formation d'une pointe accompagne une inclinaison du front de croissance et les stries de croissance subissent la même déformation (**Fig. 117a**). Par ailleurs, on remarque généralement la formation d'un ensemble de stries plus complexe en présence du champ électrique. Alors que les croissances sans champ électrique révèlent des stries larges dont la fréquence est assez régulière, les croissances menées sous champ électrique révèlent un ensemble de larges stries et d'autres plus fines (**Fig. 117b et c**). Enfin, dans le cas des croissances de CaTiO<sub>3</sub>, on observe également l'effet du champ où, en condition de rotation, aucune strie n'apparaît en l'absence du champ tandis qu'elles apparaissent en sa présence (**Fig. 117d**). Les stries de grande épaisseur sont associées à de la macro-ségrégation d'impuretés qui résulte des mouvements de convection tandis que les stries plus fines sont le résultat d'une variation de la dynamique de croissance à l'interface. Ainsi, l'inclinaison des stries de grande épaisseur, révélatrice de la forme de l'isotherme de croissance, dont la courbure se situe en périphérie du front de croissance, témoigne très certainement d'une évolution de la convection Marangoni (c.f. chapitres 1.2.3. et 2.1.2. **Fig. 17**). L'apparition d'un ensemble de stries plus complexe, sous l'effet du champ électrique, révèle une variation de la dynamique de croissance, très probablement liée à un compromis entre la vitesse de translation (vitesse de solidification) et l'électromigration à travers l'interface où la double couche

électrique et la couche de diffusion se recouvrent et donne lieu à un profil de concentration particulier des espèces.



**Fig. 117 :** (a) Croissance sans (V0) et sous (V) champ électrique de TiO<sub>2</sub> où sont schématisées les stries de croissance (b) croissance sans et (c) croissance sous champ électrique de TiO<sub>2</sub> dopé Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et (d) croissance de CaTiO<sub>3</sub> sans (V0) et sous (V) champ électrique

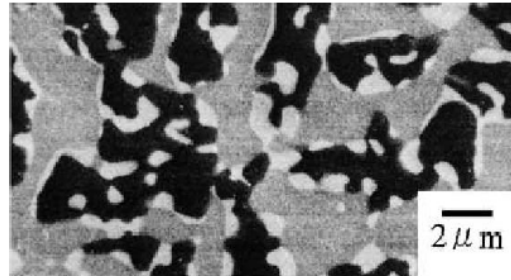
Une étude plus approfondie des effets du champ électrique sur les stries de croissance en relation avec les autres paramètres expérimentaux de croissance (vitesses de rotation du barreau et du cristal, vitesses de translation du cristal ou encore puissance de chauffe) ainsi que des analyses élémentaires permettant d'extraire des concentrations d'impuretés permettraient très certainement d'appréhender les effets du champ électrique sur les mouvements de migration avec, en particulier, les effets sur la convection Marangoni. On envisage alors que l'utilisation du champ électrique externe permettrait, à terme, d'améliorer la qualité des cristaux formés. Néanmoins, afin d'aboutir au contrôle des conditions hydrodynamiques de croissance par le biais d'un champ électrique externe, des études de modélisation, analogues de celles réalisées s'agissant des effets d'un champ magnétique, sont nécessaires afin d'anticiper quelles géométries, valeurs et fréquence du champ et ajustement conséquent des autres paramètres permettent d'obtenir le schéma électrohydrodynamique voulu.



#### 6.4.2. Croissance de l'eutectique YAG-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>:Y

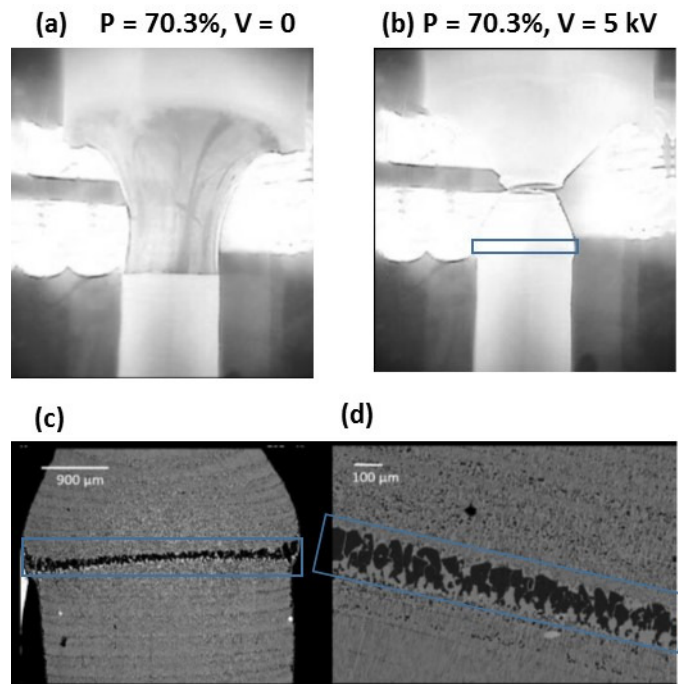
A l'image des résultats de Tiller et Yen (206) décrits précédemment (c.f. chapitre 5.1.), les paramètres expérimentaux peuvent avoir une grande incidence sur la croissance d'eutectiques où les conditions électrostatiques sous-jacentes jouent un rôle important vis-à-vis du transport des espèces entre les phases. Les vitesses de migration, associées aux champs électriques intrinsèques aux interfaces affectent les coefficients de partage ainsi que le profil de concentration entre les fronts de croissance et le milieu liquide. Or, les conditions thermodynamiques d'équilibre d'un système eutectique étant très strictes (variance nulle, sauf dans le cas d'une croissance sous champ électrique où ce dernier agissant comme un nouveau paramètre thermodynamique,  $v = 1$ ), des changements de composition induisent nécessairement des modifications de température d'équilibre et peuvent induire des effets importants sur la microstructure de croissance. L'étude de la croissance d'eutectique sous champ électrique externe pourrait dès lors amener beaucoup d'éléments de réponse quant aux mécanismes d'influence de ce dernier sur les conditions de croissance. Ici, nous avons étudié le système Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-YAG-ZrO<sub>2</sub>:Y (16% mol Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 19% mol ZrO<sub>2</sub>) dans le cadre d'une collaboration avec le laboratoire SIMAP, et les résultats obtenus suggèrent que l'ensemble des mécanismes d'influence, supposés jusqu'ici, agissent bel et bien sur les conditions de cristallisation.

Les céramiques eutectiques présentent généralement des propriétés mécaniques intéressantes grâce à leur microstructure aux morphologies particulières. Ici, nous avons travaillé sur le système Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-YAG-ZrO<sub>2</sub>:Y qui constitue une alternative à l'usage des superalliages monocristallins à base de nickel pour le développement d'aubes de turbine à haute température. La grande stabilité thermique et mécanique du matériau, jusqu'à 1700°C provient de sa morphologie dite *Chinese Script* (**Fig. 118**) où des lamelles irrégulières des phases majoritaires YAG (phase grise), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> corindon (phase noire) et ZrO<sub>2</sub>: Y (phase blanche) s'enchevêtrent les unes les autres. Cette dernière est très fortement influencée par les conditions de croissance, i.e. les vitesses de croissance, gradients thermiques ou encore la composition initiale (225).



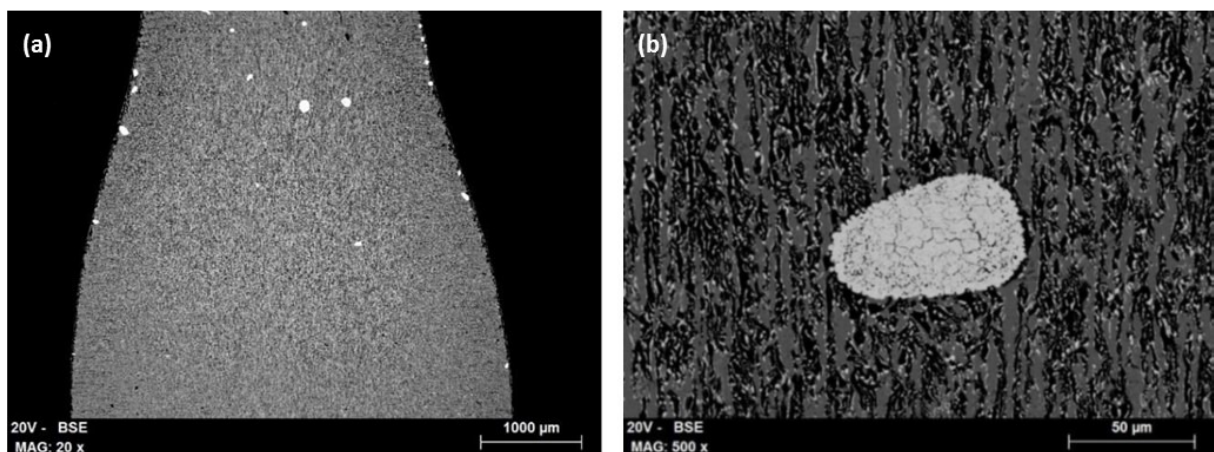
**Fig. 118** : Morphologie Chinese Script de l'eutectique  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (phase noire)-YAG (phase grise)- $\text{ZrO}_2\text{:Y}$  (phase blanche) (225)

Une première étude visant à déterminer les paramètres expérimentaux de croissance sous champ électrique révèle un effet intense du champ électrique après avoir atteint une tension externe de 5kV (**Fig. 119a et b**). On constate, au-delà de cette tension, une solidification totale de la zone liquide et une nouvelle température de fusion inatteignable. Lorsque la tension externe est supprimée, le milieu ne fond de nouveau qu'après une hausse de 20% de la puissance des lampes (de 70% à 90%). La translation au préalable d'une partie de la zone solidifiée (**Fig. 119b**) sous l'effet du champ externe permet de l'isoler avant de retrouver la fusion et un régime de croissance « normal ». L'analyse MEB de la partie isolée (**Fig. 119c et d**) révèle un changement abrupt de la composition chimique à l'interface sous l'effet du champ électrique. On remarque la formation d'une couche de YAG puis d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  et l'absence de la phase  $\text{ZrO}_2\text{:Y}$  qui explique la variation si importante de la température de fusion.



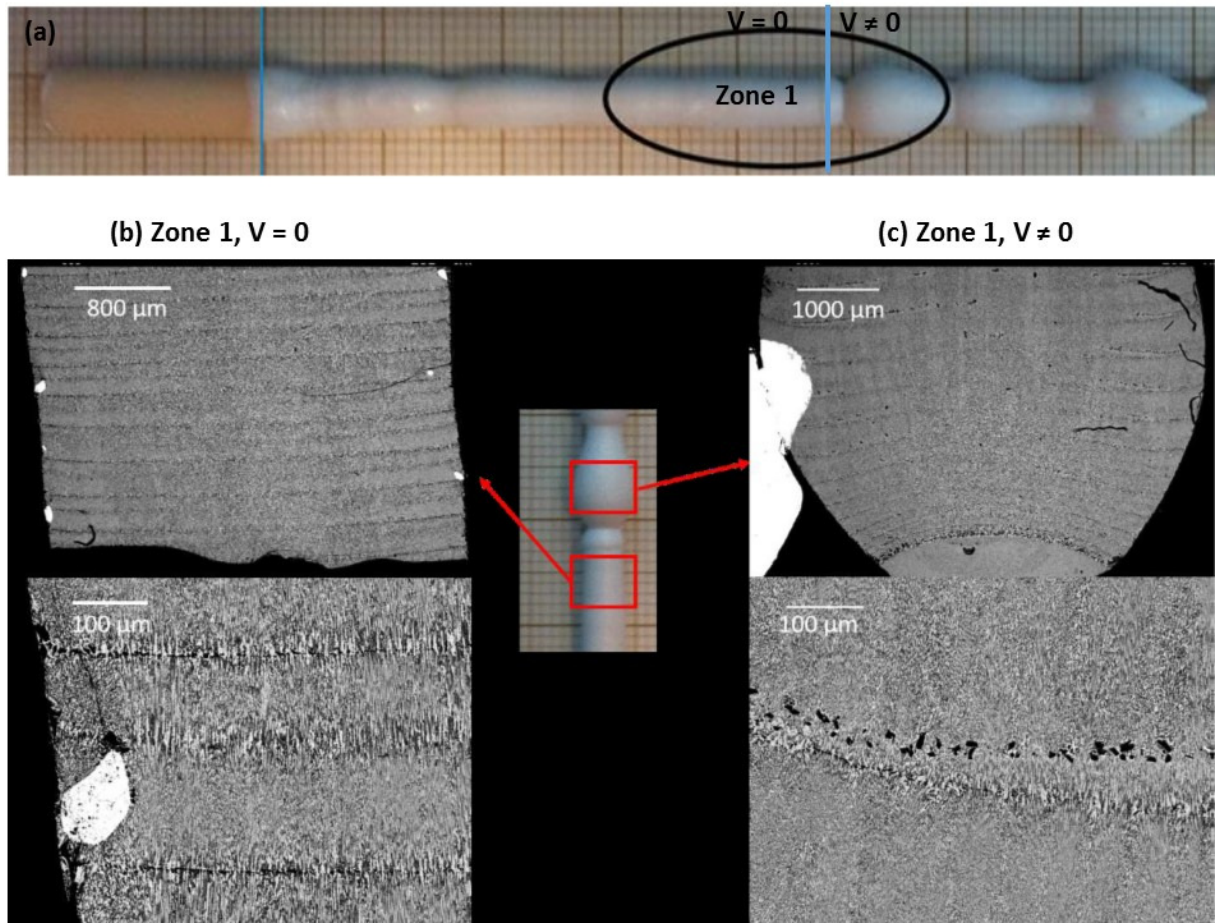
**Fig. 119** : (a) et (b) Solidification induite sous champ électrique et (c) analyse MEB de la zone isolée avec (d) son agrandissement (225)

Par ailleurs, des croissances menées à différentes vitesses de translation avec alternance du champ électrique montrent d'une part que la tension maximale applicable dépend de la vitesse de translation telle qu'elle varie de 1 à 1.5 puis à 4.8 kV pour des vitesses augmentant de 1 à 20 puis à 60 mm/h. Cette observation fait écho à celles présentées au chapitre 2.2. où l'on remarque que la tension maximale applicable dépend des matériaux présents entre les électrodes. Ces observations attestent très certainement du lien entre le champ électrostatique applicable et les propriétés électriques des milieux présents. En effet, une variation de la vitesse de croissance entraîne une diminution de la couche limite de diffusion. Or, cette couche étant étroitement liée à la double couche électrique, on peut supposer qu'une diminution de l'épaisseur de la couche de diffusion entraîne la même variation de la double couche électrique et donc, du champ électrostatique local à l'interface, soit une plus grande faculté du champ externe à traverser l'interface et une tension applicable (tension sans courants de fuite) plus importante. Remarquons également un effet extrêmement prononcé du champ externe sur le diamètre de cristallisation (**Fig. 120a**). On observe des variations continues du diamètre de cristallisation, notamment à plus grande vitesse de translation (60 mm/h). Ces variations mettent en avant une instabilité hydrodynamique des conditions de croissance où une action du champ électrique sur la convection, notamment la convection Marangoni, agit sur la couche limite de diffusion et donc la ségrégation des espèces à l'interface. On explique alors que lors de l'application du champ électrique, on remarque l'absence de la phase  $ZrO_2 : Y$  jusqu'à la formation de précipités en fin de croissance (**Fig. 120**).



*Fig. 120 : (a) Formation des précipités  $ZrO_2 : Y$  en fin de croissance sous champ électrique avec (b) un agrandissement d'un précipité (225)*

Enfin, remarquons également que les stries de croissance, rectilignes en l'absence de champ électrique, se dédoublent avec la formation d'un liseré de cristaux d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  (phase noire) et se déforiment malgré la rotation du cristal, sous l'effet du champ externe (**Fig. 121b** et **c**).



**Fig. 121** : (a) Croissance à 60 mm/h en l'absence puis en présence du champ électrique où apparaissent les variations du diamètre de cristallisation et (b) analyse MEB de la zone sélectionnée sans et (c) sous champ électrique (225)

Les résultats de croissance d'eutectiques sous champ électrique mettent en avant la dimension électrohydrodynamique de croissance en présence du champ électrique externe. On montre ici, à l'image des observations sur les stries de croissance, un effet important du champ électrique sur la forme des isothermes de cristallisation, et donc la forme de l'interface. Les variations de composition chimique attestent du couplage entre couche limite de diffusion et double couche électrique où une nouvelle répartition des ions, de manière à rétablir l'équilibre électrostatique, provoque une variation de la composition chimique de cristallisation qui, dans le cas des systèmes eutectiques, affecte la microstructure de croissance.



## Conclusions générales

La mise en place d'une forte différence de potentiel (plusieurs dizaines de kV) au sein d'un four de croissance cristalline (four à image) a permis l'élaboration inédite de monocristaux d'oxydes sous champ électrique intense. Au cours de ce travail de thèse, l'ensemble des résultats obtenus, après analyses structurales et microstructurales, tend à démontrer la grande complexité scientifique sous-jacente à ce nouvel outil de croissance cristalline. Plusieurs domaines de la physicochimie (mécanique des fluides, dynamique de croissance, électromigration, thermoélectricité, effet Marangoni, potentiels chimiques, double couche électrique, énergie de surface...) entrent en jeu simultanément. En choisissant plusieurs oxydes de référence, nous avons pu mettre en évidence les effets d'un champ électrique intense appliqué pendant l'élaboration de matériaux, dans les grands thèmes discutés en croissance cristalline : nucléation, croissance volumique, coefficient de partage des espèces, lecture/modification des diagrammes d'équilibre solide-liquide. Les travaux menés nous amènent à penser que le champ électrique est un paramètre externe influant sur la qualité cristalline, l'orientation des domaines ou encore la répartition des espèces (dopant chimique). En ce sens, le développement technique réalisé nous a permis d'élaborer un nouvel outil pour la conception de nouveaux matériaux.

D'après les connaissances théoriques des interfaces solide-électrolyte, il est certain que la formation d'une double couche électrique au front de croissance est un facteur prédominant aux effets de champ observés. De par la nature électrique des milieux en contact, mais aussi du fait de la présence de forts gradients thermiques et de la ségrégation d'ions lors du régime de croissance, les parois solide et liquide de l'interface se chargent et une différence de potentiel est créée. Il devient alors plus approprié de décrire thermodynamiquement l'énergie portée par les ions par l'emploi de l'expression de potentiels électrochimiques plutôt que des potentiels chimiques où seules les grandeurs intensives de température, pression et composition chimique déterminent l'énergie portée par les espèces présentes. Les ions au sein d'une différence de potentiel électrique voient leur énergie se modifier, ce qui engage un nouvel équilibre thermodynamique. Généralement, on s'accommode facilement de l'absence du terme d'énergie coulombienne dans la description des stabilités ou des évolutions des équilibres thermodynamiques. Néanmoins, nous avons pu voir qu'en régime dynamique, les conséquences des phénomènes électrostatiques à l'interface de croissance peuvent être significatives. Par ailleurs, au-delà d'une valeur seuil de potentiel électrique externe, l'apport du champ électrique exalte la dimension électrostatique de l'interface, et modifie les conditions de stabilité des

équilibres de phases mises en jeu. La présence du champ seuil couche rend compte d'une importance capitale de la dimension électrostatique sur les conditions de cristallisation. En effet, la double couche électrique assure finalement une atténuation rapide (sur quelques couches atomiques) du champ électrique local produit par la distribution de charges à l'interface ; ce qui permet de considérer un régime où les effets électrostatiques ne se répercutent pas sur la stabilité des phases. Tout juste est pris en compte le problème des profils de diffusion d'espèces qui peuvent, dans certains cas, provoquer la formation d'une surfusion chimique, responsable de phénomènes de ségrégation ; contraignante vis-à-vis de la stabilité de l'interface. Malgré tout, l'existence de la double couche est physiquement limitée dans l'espace et l'on ne peut pas apporter une quantité infinie de charges à l'interface, si bien qu'un champ externe important finit par s'étendre en volume. On observe alors un mécanisme de polarisation qui s'étend aux volumes des milieux solide et liquide dont le travail de séparation des pôles se traduit par la variation de l'énergie libre du volume qui réagit. Ainsi, on remarque un déplacement du domaine de stabilité des équilibres de phases et le déplacement du domaine de stabilité des phases liquides mises en jeu vers de plus hautes températures. Cette déstabilisation se répercute notamment sur les conditions de germination des cristaux, i.e. l'énergie d'activation des germes. Néanmoins, au vu des grandes variations de température nécessaires pour maintenir la fusion sous champ électrique, on envisage difficilement la polarisation des phases comme unique origine des variations d'énergie libre. Par conséquent, ce phénomène de volume apparaît comme l'une des contributions d'un ensemble important de variables où le terme d'interaction coulombienne des ions pris au sein d'une différence de potentiel électrique devient important, du fait d'un accroissement des densités surfaciques de charges aux parois de la double couche sous l'effet du champ externe. En effet, un impact, parfois important, de la présence du champ externe sur les microstructures de croissance met en lumière le rôle du champ électrique local comme force motrice de cristallisation. La dynamique de croissance est affectée par ce champ local à l'interface qui agit sur les tensions de surface et les transferts de masses de telle sorte qu'une diminution de la sélectivité des sites de croissance et une problématique de directions de croissance sont observés. Il apparaît en effet que la direction de croissance macroscopique du cristal (exemple de  $\text{TiO}_2$ ) résulte d'un compromis entre la direction de la force électrique imposée avec celle de la direction liée au gradient thermique (selon  $z$  dans le four à fusion de zone dite 'verticale'). Ceci est particulièrement vrai s'agissant des orientations de croissance de LGS sous champ électrique où des effets d'orientations cristallographiques préférentielles par mécanisme de polarisation seraient également susceptibles d'avoir lieu sous champ externe. Par ailleurs, les effets observés du champ électrique, particulièrement importants dans le cas

notamment de systèmes multiphasés où apparaissent de nombreuses interfaces, toutes susceptibles de développer une structure électrostatique de double couche, témoignent du rôle prépondérant du champ local vis-à-vis des conditions de croissance. De fait, la différence de potentiel établit à l'interface, amplifiée sous l'effet du champ externe, modifie l'énergie électrostatique coulombienne portée par les ions, et détermine un nouveau partage de ces derniers qui révèle un certain contrôle de la ségrégation par la structure de la double couche selon sa stabilité en régime dynamique. Ce point est très important car nous avons montré, au cours de ce travail de thèse, que le régime dynamique de croissance est soumis à la perturbation du champ externe. En effet, dans la mesure où la perturbation en cause dessine une nouvelle distribution d'ions de manière à maintenir l'équilibre électrostatique, des courants transitoires apparaissent et ces derniers sont fortement susceptibles d'influencer les conditions de croissance. Des courants thermoélectriques Peltier transitoires peuvent refroidir l'interface et contribuer à cet effet de solidification induite sous champ. Ces derniers sont très certainement co-responsables, par effet cumulé aux mouvements de migration (diffusion et convections) d'une part et aux interactions coulombiennes d'autre part, de la forme de l'interface, notamment des variations observées au cours de certaines croissances, tel que la fréquence d'apparition des stries de croissance ou encore la précipitation de certaines phases.

Par ailleurs, la création d'un dispositif de haute tension électrostatique au sein d'un four à image soulève de nombreuses difficultés techniques dues à la complexité des interactions entre la matière portée à haute température et un champ électrostatique. En effet, nous avons observé et modélisé que, du fait de la nature conductrice des surfaces des milieux, il est difficilement envisageable de soumettre la cristallisation à un champ homogène créé par deux électrodes de forme axisymétrique dont l'axe de symétrie serait confondu avec l'axe de translation du cristal et du barreau. Ceci soulève plus globalement la question de la pénétration du champ et de l'homogénéité des valeurs de champs dans les milieux. De plus, les contraintes thermiques et optiques nécessitent l'emploi de matériaux isolants à haute température et haute tension électrique et leur mise en forme nécessite de respecter les contraintes propres au four à image. Le prototype créé au cours de ce travail a été régulièrement revisité au cours de la thèse afin d'améliorer l'ensemble des conditions citées bien que la géométrie adoptée ne simplifie pas l'étude des mécanismes sous-jacents à la présence du champ électrique externe. Toutefois, les mécanismes envisagés permettent de justifier les effets observés et mettent en lumière les potentiels de l'utilisation d'un champ électrostatique comme nouveau paramètre associé à la croissance cristalline d'oxydes.





## Perspectives

L'ensemble des mécanismes d'influence envisagés au cours de ce travail de thèse relèvent à l'heure actuelle d'hypothèses quant aux effets du champ électrique externe. Cependant, la répétabilité de certains des effets observés laissent penser que des études approfondies permettraient très certainement d'extraire le ou les mécanismes prépondérants et les apports en terme de contrôle de la croissance cristalline que le champ électrostatique est susceptible de promouvoir. Des études de la microstructure de croissance de  $\text{TiO}_2$  dopé à différentes teneurs en  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , conjointes à une compréhension aboutie de la variation du coefficient de partage en fonction du champ électrostatique, à différentes conditions thermodynamiques de température et dans différentes conditions dynamiques de vitesses de translations et de rotations permettraient très certainement de comprendre le lien entre l'influence des conditions électrostatiques à l'interface qui déterminent le partage des ions et l'effet du champ sur la dynamique de croissance. Ceci soulève également la question des stries de croissance qui sont très certainement soumises au compromis entre profil de concentration régi par la diffusion d'un côté et sous l'influence de la structure de double couche adoptée par l'interface d'un autre côté. Par ailleurs, une poursuite des études de microstructures d'eutectiques sous champ électrostatique permettrait de révéler les mécanismes impactant la microstructure, notamment dans le cas d'un système faisant intervenir deux phases aux polarisabilités électriques bien différentes. Ceci nous mène au but final de ce nouveau sujet de recherche qui porte notamment sur la polarisation in situ et l'orientation de domaines ferro ou piezoélectriques. Au cours de ce travail de thèse, ce sujet n'a été que très peu abordé mais les études portant sur les orientations de croissance sous champ électrique nous indiquent qu'une force électrique tend à entrer en compétition avec la force motrice de cristallisation, i.e. le gradient thermique du four à image. Dans le cas où les contraintes techniques décrites précédemment pourraient être surmontées, une géométrie d'électrodes qui nous permettrait de créer un champ électrique colinéaire au gradient thermique pourrait permettre de privilégier une direction de croissance correspondant à un axe polaire du matériau lors de sa croissance. De plus, la faculté du champ électrique à modifier les densités surfaciques de charges aux interfaces laissent penser qu'une polarisation in situ à la croissance serait possible, à l'image des travaux portant sur l'apport d'un courant électrique où l'accumulation de charges au front de croissance permet de polariser le matériau au cours de sa formation. Ainsi, la croissance sous champ électrique de matériaux possédant un ordre piézoélectrique ou ferroélectrique à température très proche de la fusion renseignerait très

certainement sur la faisabilité d'un *poling* in situ qui n'existe, à l'heure actuelle, qu'en post-traitement thermique.

Enfin, de nouvelles géométries d'électrodes pourraient être conçues, grâce à l'apport préalable de la modélisation électrostatique, dans le but d'optimiser la pénétration du champ électrique à l'interface de croissance ainsi que l'homogénéité des valeurs de champ dans les milieux. Ceci nécessite néanmoins une connaissance approfondie de la nature électrique du milieu liquide qui, à ce jour, est très mal connue et des mesures sur les matériaux solides portés à très haute température. De fait, les mouvements d'électromigration pourraient alors être anticipés et couplés aux paramètres de modélisation des mouvements hydrodynamiques en condition de croissance, ce qui permettrait d'anticiper au mieux à travers quels ajustements de paramètres on pourrait optimiser le contrôle des ségrégations d'espèces et la stabilité du front de croissance soumis au champ électrostatique. Ce dernier axe, conjugué aux précédents, constituerait alors l'aboutissement du développement d'un nouvel outil de croissance cristalline.

# Annexes

Annexe 1 : Effets du champ électrique sur la texture de solidification des gouttes

$\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_2\text{V}_2\text{O}_8$

Annexe 2 : Solidification induite des composés  $\text{TiO}_2 : \text{Cr}_2\text{O}_3$

Annexe 3 : Etude de l'eutectique NiO-CaO

Annexe 4 : Quelques observations complémentaires



# Annexe 1 : Effets du champ électrique sur la texture de solidification des gouttes $Ba_{1-x}Sr_xCo_2V_2O_8$

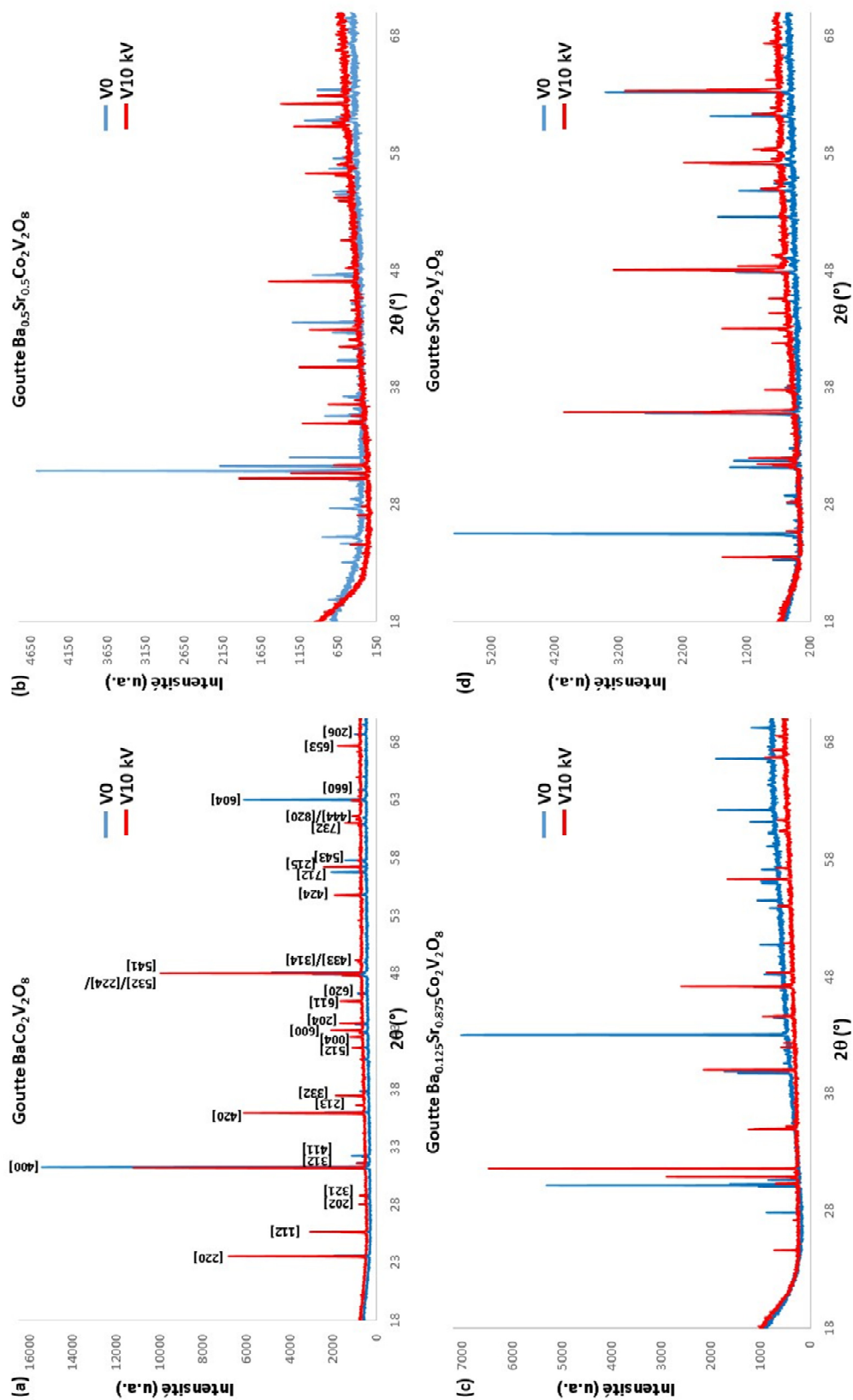


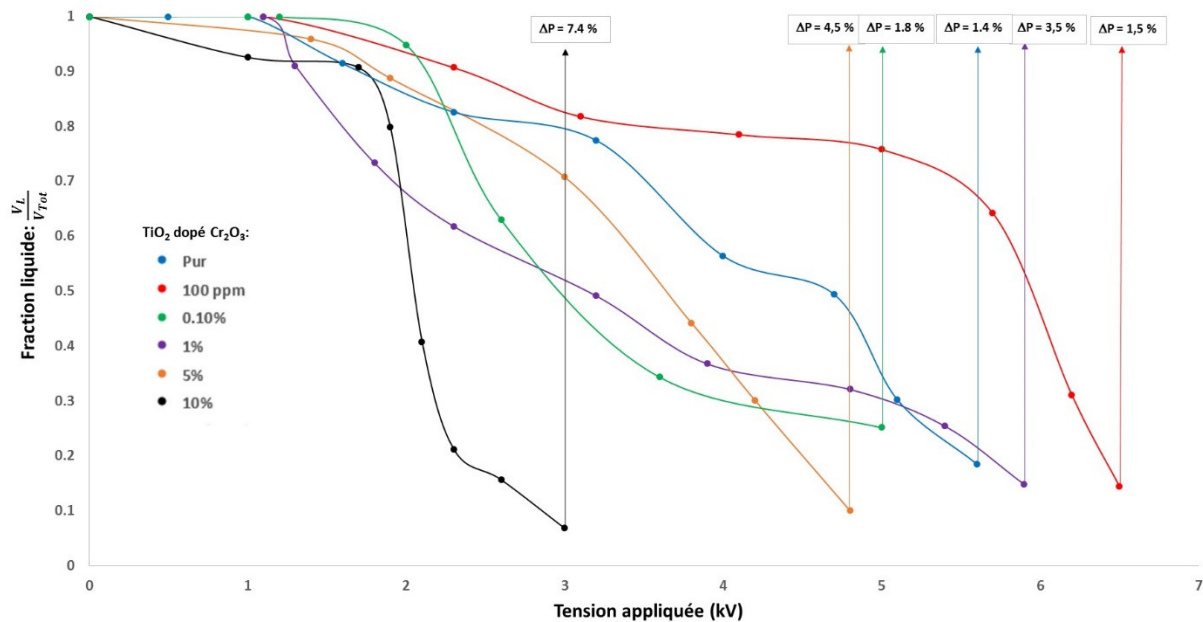
Fig. A1 : Diffractogrammes (en mode spinner) des gouttes  $Ba_{1-x}Sr_xCo_2V_2O_8$  solidifiées en l'absence (V0) et en présence (VX où X = tension appliquée) du champ électrique



## Annexe 2 : Solidification induite des composés

### TiO<sub>2</sub> :Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Les expériences de solidification induite des composés TiO<sub>2</sub> pur et dopé à 100 ppm, 0.1%, 1%, 5% et 10% mol en Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> révèlent des comportements différents sous l'effet du champ électrique (**Fig. A2-1**) qui traduisent très certainement **un ensemble de mécanismes d'influence menant à la solidification**.



**Fig. A2-1** : Courbes des solidifications induites sous champ électrique des composés TiO<sub>2</sub> pur et TiO<sub>2</sub> dopé à 100 ppm, 0.1%, 1%, 5% et 10% mol en Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

De fait, si l'on reporte l'augmentation de la fraction solidifiée en fonction de la tension appliquée, on obtient des courbes qui ne sont pas toutes homogènes à  $V^2$  (**Fig. A2-2**). Néanmoins, reporté **Fig. 80d**, on constate que le champ seuil ainsi que la variation de puissance nécessaire au retour de la zone liquide sont en accord et témoignent d'un effet d'autant plus important du champ électrique à mesure que la teneur en Cr<sup>3+</sup> augmente. On peut donc supposer que, dans le cas de TiO<sub>2</sub> pur, le mécanisme prédominant est la polarisation des milieux tandis qu'à valeur croissante en Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, des effets de diffusion de charges au sein de la double couche électrique modifient la différence de potentiel d'interface qui, à valeur croissante, induit une augmentation de l'énergie électrochimique des espèces chargées et peut, dans le même temps, mener à une condition de surfusion chimique.



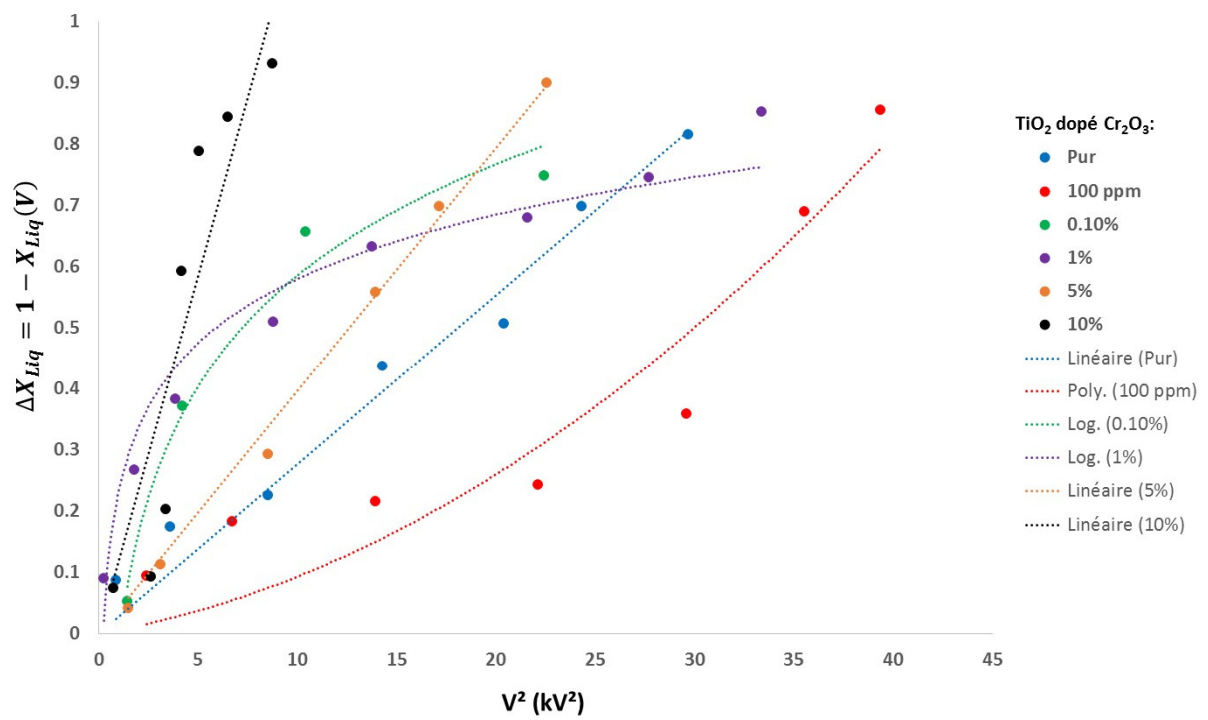
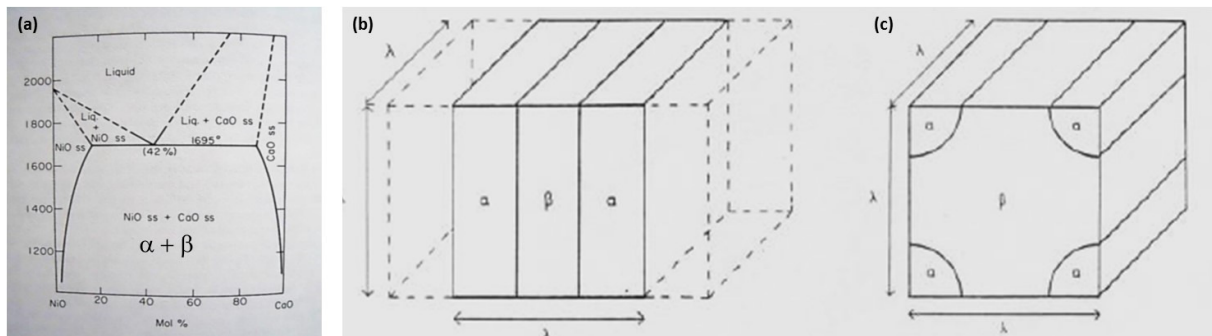


Fig. A2-2 : Fraction de liquide restant en fonction de  $V^2$  appliqué

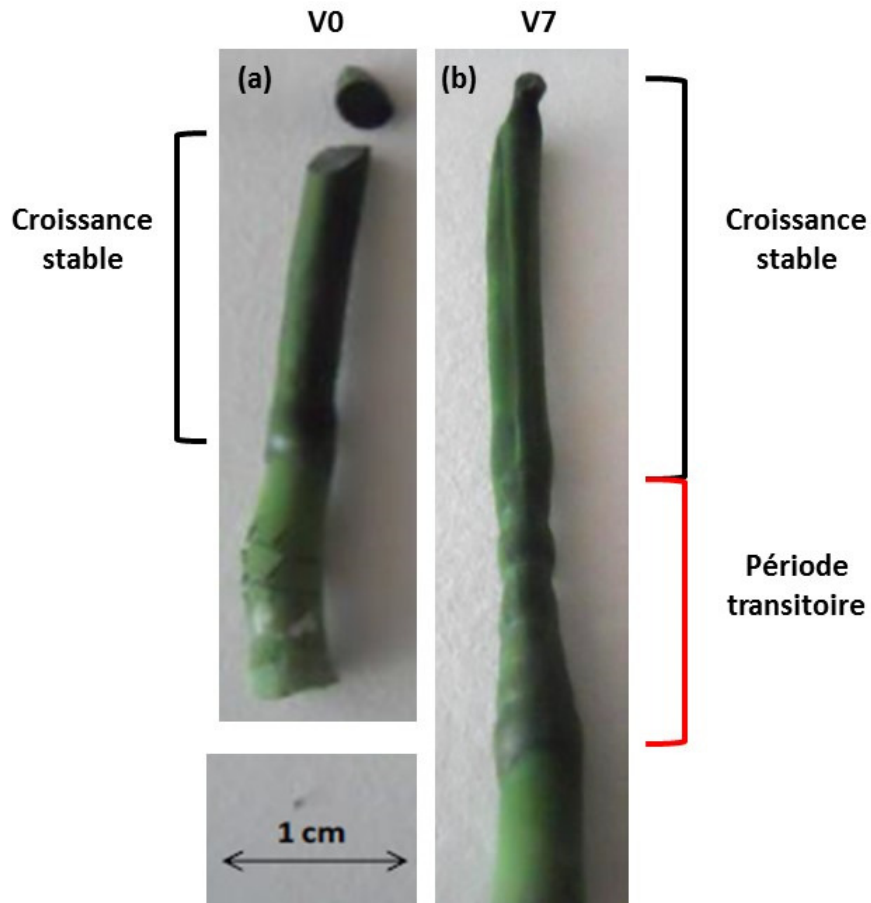
## Annexe 3 : Etude de l'Eutectique NiO-CaO

Le système eutectique  $\text{NiO}_{0.58}\text{CaO}_{0.42}$  présente une température d'équilibre à  $1695^\circ\text{C}$  entre deux solutions solides  $\alpha$  et  $\beta$  respectivement riches en NiO et CaO (**Fig. A3-1a**). La microstructure associée à cet équilibre dépend des fractions volumiques des phases qui déterminent un équilibre entre la formation de lamelles et la formation de fibres (**Fig. A3-1b**). Lorsque la phase minoritaire occupe au moins 30% du volume de cristallisation, alors les solutions solides forment des lamelles alors que des fibres se forment lorsque l'une des phases occupe une fraction inférieure à 30% du volume cristallisé (226), (227).



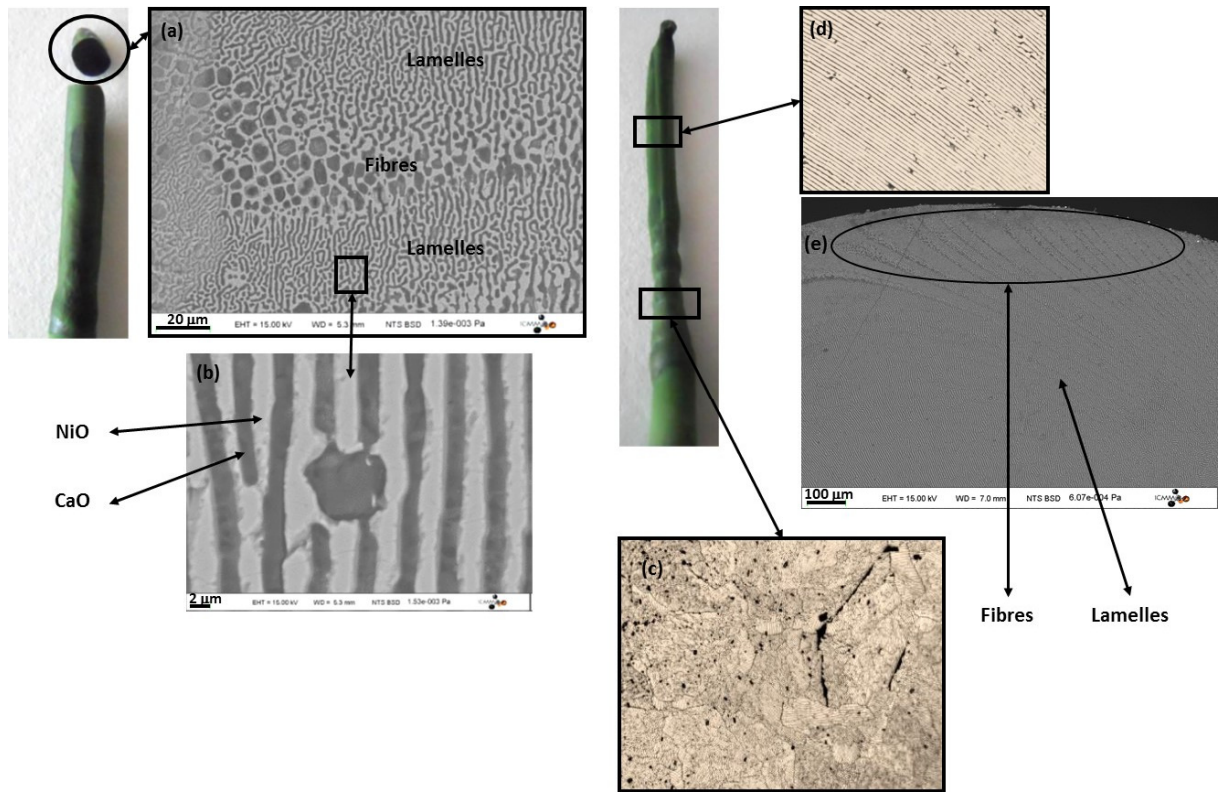
**Fig. A3-1 :** (a) Diagramme de phase du système NiO-CaO dont les microstructures de croissance peuvent donner lieu à (b) la formation de lamelles et (c) la formation de fibres (226)

Les croissances sans et sous champ électrique ont été menées à la puissance de chauffe ( $P = 60\%$ ), avec rotation du cristal et à la vitesse de translation de 10 mm/h. Alors que l'on observe une croissance très stable en l'absence de champ (**Fig. A3-2a**), celle menée sous champ électrique ( $V = 7$  kV) subit une période transitoire, sur une longueur de croissance d'environ 2 cm, durant laquelle on observe une variation périodique de l'équilibre liquide-solide avec une oscillation du diamètre de cristallisation, avant l'obtention d'un régime stable de croissance où le diamètre de cristallisation ne varie plus (**Fig. A3-2b**).



**Fig. A3-2** : Croissances d'eutectique  $\text{NiO}_{0.58}\text{CaO}_{0.42}$  (a) sans et (b) sous champ électrique

Les analyses MEB des microstructures de croissance révèlent un effet notable du champ sur une compétition lamelles-fibres. En effet, l'analyse de la microstructure du cristal V0 témoigne de la formation d'un ensemble de lamelles et de fibres (**Fig. A3-3a**) tandis que, sous champ électrique, cet ensemble n'apparaît qu'au cours de la période transitoire de croissance (**Fig. A3-3c**). Lorsque le régime stationnaire est atteint, on ne distingue pratiquement plus que des lamelles (**Fig. A3-3d**) avec quelques fibres en périphérie du cristal (**Fig. A3-3e**).



**Fig. A3-3 :** (a) Analyses MEB de la microstructure de croissance sans champ électrique avec (b) un cliché des solutions solides riches en NiO et CaO et analyses en microscopie optique de (c) la période transitoire de croissance et (d) le régime stable de croissance sous champ électrique avec (e) cliché MEB de la section périphérique du cristal où apparaissent les fibres

Le régime transitoire sous l'effet du champ électrique externe témoigne très certainement d'une variation au cours du temps du profil de concentration des espèces  $\text{Ni}^{2+}$  et  $\text{Ca}^{2+}$ . En effet, dans la mesure où un grand nombre d'interfaces (entre solutions solides  $\alpha$  et  $\beta$ ) sont présentes au front de croissance de l'eutectique, une réorganisation des charges est donc attendue sous l'effet du champ électrique. On imagine la formation de doubles couches électriques à l'interface des phases de conductivités électriques différentes où des migrations d'ions sont attendues afin d'établir un équilibre électrostatique en tout point du front de croissance. Dès lors, la circulation des charges engendre des courants thermoélectriques qui affectent les transferts de chaleur par convection. On observe alors une interface dont le diamètre varie jusqu'à atteindre l'équilibre électrostatique, de manière analogue aux observations de Yen, Nason et Tiller s'agissant de l'élargissement de l'interface de croissance d'eutectiques à base de  $\text{TiO}_2$  dû à des courants Seebeck influençant les modes de convection Marangoni (207). Enfin, une fois l'équilibre

électrostatique atteint, on obtient un profil de concentration des espèces  $\text{Ni}^{2+}$  et  $\text{Ca}^{2+}$  qui favorise les conditions de formation des lamelles, soit une répartition équilibrée, au moins au centre du front de croissance, où les solutions solide  $\alpha$  et  $\beta$  occupent chacune au moins 30% du volume de cristallisation.

## Annexe 4 : Quelques observations complémentaires

---

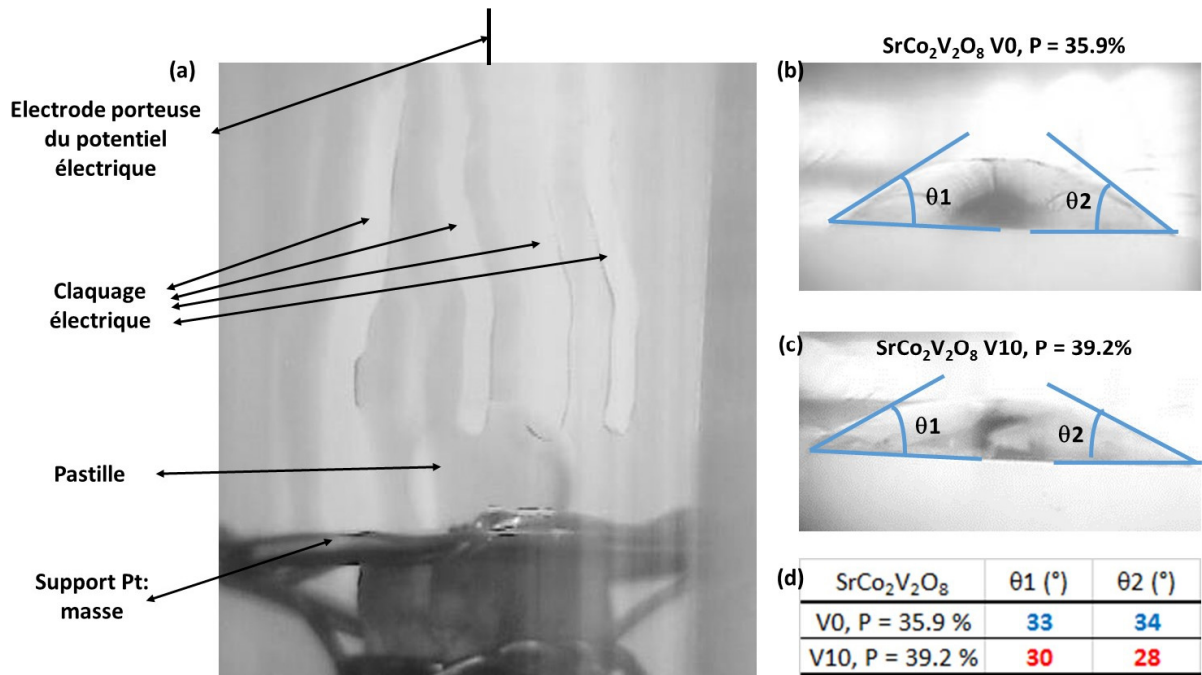
### 4.1. Effet du champ électrique sur l'angle de mouillage

---

Enoncé au chapitre 4.1.3., une expérience spécifique a été menée pour évaluer l'impact du champ électrique sur les tensions de surface. Ici, l'expérience est menée avec une pastille du matériau  $\text{SrCo}_2\text{V}_2\text{O}_8$  posée sur une plaque en platine reliée à la masse du générateur. L'électrode porteuse du potentiel électrique est placée au-dessus de la pastille de manière à obtenir un champ électrique normal à l'interface liquide (pastille fondue)-solide (support en platine) (**Fig. A4-1a**). Deux conditions, sans (V0) et sous (V10 kV à l'électrode supérieure) champ électrique sont appliquée pendant durant la période de chauffe et pendant la fusion du matériau. Lorsque le matériau fond intégralement, le liquide s'étale sur la surface du support en platine et l'on capture alors l'image de la goutte (**Fig. A4-1b et c**). La fusion apparaît, en toute logique d'après les résultats obtenus au cours de ces travaux de thèse, à une puissance plus élevée dans le cas de la pastille chauffée en présence du champ électrique (10 kV).

On peut constater sur les images que l'angle de contact est plus faible dans le cas de la goutte fondue sous champ électrique. Grâce au logiciel ImageJ, on calcule les deux angles de contact par approximation de la courbure de la goutte sur la ligne de contact avec le support en platine. Les résultats (**Fig. A4-1d**) nous indiquent une variation de quelques degrés des angles de contact  $\theta_1$  et  $\theta_2$ , ce qui témoigne d'un effet du champ électrique externe sur les tensions de surface. On rappelle ici la relation qui relie la valeur de l'angle de contact aux tensions de surface :  $\cos\theta = \left(\frac{\gamma_{GL}-\gamma_{SG}}{\gamma_{SL}}\right)$

D'après cette équation, on peut en juger que, soit la différence  $\gamma_{GL} - \gamma_{SG}$  augmente sous champ électrique, soit il s'agit d'une diminution de  $\gamma_{SL}$ , ce qui serait un facteur d'exacerbation du phénomène de germination des cristaux



*Fig. A4-1 : (a) Dispositif expérimental, (b) image de la goutte V0 et (c) de la goutte sous 10 kV et (d) calculs des angles de contact*

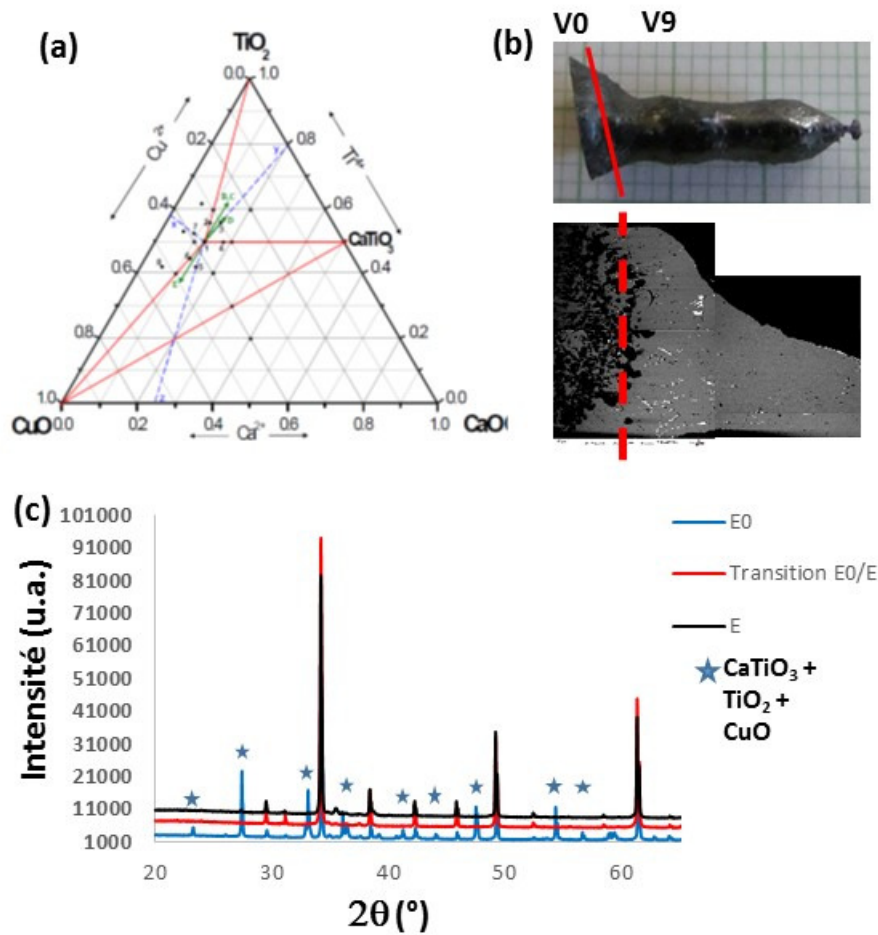
On note malgré tout que les expériences étant menées à différentes températures, en raison du déplacement de l'équilibre liquide-solide sous champ électrique, on pourrait également attribuer la variation de l'angle de contact à la hausse de température. A ce titre, une expérience sans champ électrique a été menée à plus haute température afin d'évaluer le seul impact du champ électrique. Malheureusement, lorsque l'on dépasse la puissance de chauffe de 37%, la goutte s'étale intégralement et il n'est donc plus possible de mesurer les angles de contact.

## 4.2. Effet du champ sur la décomposition péritectique de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$

---

A travers l'ensemble des résultats d'expérience, nous avons pu constater une influence particulière du champ électrique vis-à-vis de la température d'équilibre liquide-solide. Notons ici que la compétition entre énergie électrostatique et énergie thermique ne dépend pas de la polarité du champ électrique externe. En effet, les mêmes expériences de solidification induite ont été menées avec une inversion de la polarité des électrodes (potentiel à l'électrode inférieure) et les résultats obtenus sont identiques aux précédents, si bien que la compétition thermodynamique est indépendante du sens du champ électrique. Par ailleurs, des essais de croissance menés sur le composé  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  (CCTO) qui présente une fusion incongruente à  $1350^\circ\text{C}$  et un palier de décomposition très large (de  $900$  à  $1350^\circ\text{C}$ ) avec les phases  $\text{CaTiO}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  et  $\text{CuO}$  en équilibre (**Fig. A4-2a**) ont mis en évidence la possibilité de modifier les équilibre de phase. En effet, en l'absence de champ électrique, la croissance est chaotique avec de grandes variations de composition des phases liquide et solide et une instabilité permanente de la température de cristallisation. Or, lorsque la puissance de travail est stabilisée à 34%, l'apport d'une tension externe de 9 kV permet d'obtenir une croissance stable de quelques cm (**Fig. A4-2b**). Les analyses par diffraction des rayons X confirment les observations MEB, à savoir, la cristallisation de CCTO pur sur quelques cm. Au-delà, les instabilités reprennent dû à la décomposition du barreau d'alimentation en amont de son arrivée translation dans la zone chaude, à cause du palier de décomposition qui commence plusieurs centaines de degrés Celsius en-dessous de la température de fusion. Ces résultats mettent en avant la faculté du champ électrique externe à agir comme nouveau paramètre thermodynamique de croissance et pourrait se révéler particulièrement utile dans le cas des croissances de systèmes incongruents.

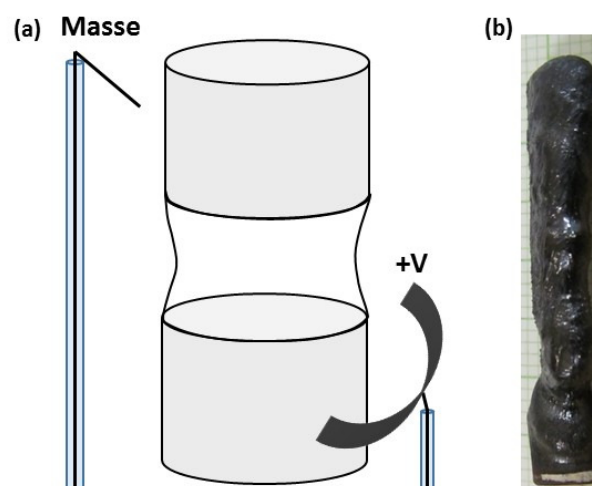




*Fig. A4-2 : (a) Diagramme de phase à 900°C de CCTO, (b) croissance sans (V0) et sous (V9) champ électrique à la puissance de travail de 34% et (c) analyses DRX des différents tronçons de croissance*

### 4.3. Effet de la géométrie d'électrode sur la forme de l'interface lors de la croissance de $\text{BiFeO}_3$

La forme de l'électrode a également été modifiée dans le but d'accroître l'homogénéité du champ électrique à l'interface de croissance. Pour cela, l'électrode inférieure est non plus une pointe métallique mais une languette en platine arrondie dans le but de former un arc de demi-cercle entourant la moitié de l'interface de croissance. L'électrode supérieure est maintenue sous forme de pointe mais porte la masse (**Fig. A4-3a**). On montre alors que la forme de l'interface est en étroite corrélation avec la forme de l'électrode. En effet, initialement destinée à observer une éventuelle incidence du champ électrique sur l'équilibre thermodynamique à la cristallisation de  $\text{BiFeO}_3$ , l'électrode large a été conçue dans le but d'homogénéiser la distribution des valeurs de champ électrique à l'interface. En effet, les résultats prometteurs obtenus sur le composé CCTO laissent à penser que le comportement incongruent à la fusion de  $\text{BiFeO}_3$  pourrait être rendu congruent sous l'effet du champ. Malheureusement, l'expérience n'est pas concluante et le système présente les phases  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  et  $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$  de l'équilibre péritectique. Néanmoins, un effet majeur a pu être constaté sur la forme de l'interface où la géométrie circulaire du support laisse rapidement place à une section ovale, reflet de la forme de l'électrode porteuse du potentiel électrique (**Fig. A4-3b**). On apporte ici une nouvelle preuve de l'impact hydrodynamique du champ électrique et les conséquences possibles quant aux transferts de chaleur qui influent sur la microstructure de croissance.



**Fig. A4-3 :** (a) Schéma du dispositif avec modification de la forme d'électrode et (b) croissance de  $\text{BiFeO}_3$



## Références bibliographiques

---

1. **Brice, J.C.** *The Growth of crystals from the melt*, 1965, Vol. 5, North Holland Publishing, Amsterdam
2. **Pamplin, B.R.** *Progress in Crystal Growth*, 1977, Vol. 1, 5-22
3. **Scheel, H.J.** *Journal of Crystal Growth*, 2000, Vol. 211, 1-12
4. **Zharikov, E.V.** *Journal of Crystal Growth*, 2012, Vol. 360, 146-154
5. **H.P. Utech, M.C. Flemings** *Progress for Making Solids and Products Thereof*, 1966, Vol. 464, 812
6. **P.S. Ravishankar, T.T. Braggins, R.N. Thomas** *Journal of Crystal Growth*, 1990, Vol. 104, 617-628
7. **M. Vegad, N.M. Bhatt** *Procedia Technology*, 2014, 438-446
8. **W.Von Ammon, Y. Gelfgat, L. Gorbunov, A. Mühlbauer, A. Muiznieks, Y. Makarov, J. Virbulis, G. Müller** *Conference on fundamental and applied MHD, 15<sup>th</sup> Riga & 6<sup>th</sup> Pamir, Lettonie, 2005*
9. **B.H. Dennis, G.S. Dulikravich** *Magnetic Field Suppression of Melt Flow in Crystal Growth, International Centre for Heat and Mass Transfer, Advances in Computational Heat Transfer II, Proceedings of a Second Symposium, Queensland, Australia, 2001, 1145-1152*
10. **A. Kao, G. Djambazov, K. Pericleous, V. Voller** *Proceedings in Applied Mathematics and Mechanics*, 2007, Vol. 7, 15-16
11. **Hoshikawa, K.** *Japanese Journal of Applied Physics*, 1982, Vol. 21, 545-547
12. **H. Hirata, K. Hoshikawa** *Journal of Crystal Growth*, 1989, Vol. 98, 777-781
13. **Kobayachi, S.** *Journal of Crystal Growth*, 1986, Vol. 75, 301-308
14. **A.N. Danilewsky, P. Dold, K.W. Benz** *Journal of Crystal Growth*, 1992, Vol. 121, 305-314
15. **D.T.F. Hurle, R.W. Series** *Journal of Crystal Growth*, 1985, Vol. 73, 1-9
16. **S.M. Koohpayeh, D. Fort, J.S. Abell** *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*, 2008, Vol. 54, 121-137
17. **K. Li, W.R. Hu** *Journal of Crystal Growth*, 2001, Vol. 230, 125-134
18. **P. Dold, A. Cröll, K.W. Benz** *Journal of Crystal Growth*, 1998, Vol. 183, 545-553
19. **P. Dold, A. Cröll, M. Lichtensteiger, Th. Kaiser, K.W. Benz** *Journal of Crystal Growth*, 2001, Vol. 231, 95-106
20. **Garandet, J.P.** *Croissance cristalline en phase liquide: éléments théoriques*, 2003, 1-33, <http://sfo.edpsciences.org>
21. **V.L. Tassev, D. Bliss** *Journal of Crystal Growth*, 2008, Vol. 310, 4209-4216
22. **Cormier, L.** *Cours général: Au-delà de la théorie classique de la nucléation, Ecole thématique "Du verre au cristal: Nucléation et cristallisation des matériaux vitreux, Oléron, 2013, www.ustverre.fr*
23. **M. Volmer, A. Weber** *Physikal Chemie*, 1925, Vol. 119, 277-301

24. **Roskosz, M.** *Approche thermodynamique de la nucléation, GDR Verres 3338, Atelier "Nucléation, hétérogénéité, démixtion", Paris, 2011, <http://gdrverres.univ-lille1.fr>*
25. **Pelcé, P.** *Théorie des formes de croissance, EDP Sciences, 2000*
26. **E. Yokoyama, R.F. Sekerka.** *Journal of Crystal Growth, 1992, Vol. 125, 389-403*
27. **H. Vincent, S. Kuo** *Removal and Separation of Particles by Crystallization, Thèse de l'Université de Southern California, Los Angeles, USA, 1973*
28. **Cahn, J.W.** *Acta Metallurgica, 1960, Vol. 8, 554-562*
29. **Wilcox, W.R** *Journal of Crystal Growth, 1970, Vol. 7, 203-208*
30. **D.T.J. Hurle, P. Rudolph** *Journal of Crystal Growth, 2004, Vol. 264, 550-564*
31. **A. Feisst, A. Räuber** *Journal of Crystal Growth, 1983, Vol. 63, 337-342*
32. **Pfann, W.G.** *Transactions of the American Institute of Mining and Metallurgical Engineers, 1952, Vols 194, 757-753*
33. **G. Dhalenne, J-C. Rouchaud, G. Revei, A. Revcolevschi, R. Collongues** *Compte-Rendus de l'Académie des Sciences de Paris, 1971, Vols 272, 538-540*
34. **W.A. Tiller, K.A. Jackson, J.W. Rutter, B. Chalmers** *Acta Metallurgica, 1953, Vol. 1, 428-437*
35. **Bauser, E** *Festkörperprobleme, 1983, Vol. 23, 141-164*
36. **H.J. Scheel, T. Fukuda** *Crystal Growth Technology, 2003, 68-91*
37. **Beckermann, C.** *International Materials Reviews, 2002, Vol. 47, 243-261*
38. **L. Vandenbulcke, G. Vuillard** *Journal of Crystal Growth, 1972, Vol. 12, 145-152*
39. **Lan, C.W** *Journal of Crystal Growth, 2003, Vol. 247, 597-612*
40. **Müller, G.** *Advances in Space Research, 1983, Vol. 5, 51-60*
41. **Cröll, A.** *Journal of the Japan Society of Microgravity Application, 1992, Vol. 9, 3-14*
42. **Zulehner, W** *Materials Science and Engineering B, 1989, Vol. 4, 1-10*
43. **L. Kahouadji, L. Martin Witkowski, F.S. Walker** *18ème congrès français de mécanique, S24 Transferts convectifs de chaleur et de masse, AFM Maison de la Mécanique, Grenoble 2007, <http://hdl.handle.net/2042/16653>*
44. **Y. Kamotani, J. Kim** *Journal of Crystal Growth, 1988, Vol. 87, 62-68*
45. **I.L. Shul'pina, I.A. Prokhorov, Yu. A. Serebryakov, I. Zh. Bezbakh** *International Union of Crystallography, 2016, Vol. 3, 200-210*
46. **Müller, G** *Advances in Space Research, 1983, Vol. 3, 51-60*
47. **C.W. Lan, C.H.I. Tsai** *Journal of Crystal Growth, 1997, Vol. 173, 561-573*
48. **G. Dhanaraj, K. Byrappa, V. Prasad, M. Dudley** *Springer Handbook of Crystal Growth, Springer Science & Business Media, 2010. Part B, p. 376*

49. **H.A. Dabkowska, A.B. Dabkowski** *Handbook of Crystal Growth: Bulk Crystal Growth*, Elsevier, 2015, 2nd edition, Chp. 8, 281-329
50. **A.L. Frischknecht, D.O. Halligan, M.L. Parks** *The Journal of Chemical Physics*, 2014, Vol. 141, 054708-1-054708-11
51. **S. Uda, S. Koh, X. Huang** *Journal of Crystal Growth*, 2006, Vol. 292, 1-4
52. **Bourdreux, S.** *Etude Macroscopique de la polarisation P du champ électrique E et du vecteur D dans les milieux diélectriques*, Cours de préparation à l'agrégation de l'Université de Clermont-Ferrand, [www.lerepairedessciences.fr](http://www.lerepairedessciences.fr), 2003, p. 15
53. **Janz, G.J.** *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 1988, Vol. 17, Sup. 2, 1-309
54. **Sviatoslav, A. Kirillov** *Journal of Molecular Liquide*, 1998, Vol. 76, 35-95
55. **V. Ghetta, J. Fouletier, P. Taxil** *Sels fondus à haute température*, Chp. 5, Aussois, Presses Polytechniques et Universitaires Romandes (PPUR), 2009, EAN13 : 9782880748326
56. **Y. Waseda, J. Toguri** *The structure and Properties of Oxide Melts*, World Scientific, 1998, Chp. 5, 107-158
57. **M. Salanne, P.A. Madden** *Molecular Physics*, 2011, Vol. 109, 2299-2315
58. **S. Matsunaga, S. Tamaki** *EPJ Web of Conferences*, 2011, Vol. 15, 1-6, <http://www.epj-conferences.org>
59. **T. Bryk, I. Mryglod** *Chemical Physics Letters*, 2008, Vol. 466, 56-60
60. **Guérard, J.-P.** *Propriétés et caractérisation des surfaces et interfaces*, CEFRACOR, [www.cefracor.org/doc/cours-02](http://www.cefracor.org/doc/cours-02)
61. **A.D. Graves, D. Inman** *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 1970, Vol. 25, 357-372
62. **K.R. Painter, P. Ballone, M.P. Tosi, P.F. Grout, N.H. March** *Surface Science*, 1983, Vol. 133, 89-100
63. **E.A. Ukshe, N.G. Bukun, D.I. Leikis, A.N. Frumkin** *Electrochimica Acta*, 1964, Vol. 9, 431-439
64. **Kisza, A.** *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2002, Vol. 534, 99-106
65. **Kisza, A.** *Electrochimica Acta*, 2006, Vol. 51, 2315-2321
66. **Conway, B.E.** *Encyclopedia of Surface and Colloid Science*, 2015, 6729-6751
67. **N. Gavish, K. Promislow** *Physical Review E*, 2016, Vol. 94, 012611-1-012611-7
68. **V. Lockett, M. Horne, R. Sedev, T. Rodopoulos, J. Ralston** *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2010, Vol. 12, 12499-12512
69. **S. Matsunaga, T. Koishi, M. Saito, S. Tamaki** *Dielectric Screening Properties and Many Body Effects in Molten Salts*, [www.intechopen.com](http://www.intechopen.com)
70. **A. Fasolino, M. Parrinello, M.P. Tosi** *Physics Letters A*, 1978, Vol. 66, 119-121
71. **M. Aniya, H. Okazaki, M. Kobayashi** *Physical Review Letters*, 1990, Vol. 65, 1474-1477

72. **P.D. Mitev, M. Saito, Y. Waseda** *Science and Technology of Advanced Materials*, 2002, Vols. 3, 59-65
73. **S. Matsunaga, M. Saito, T. Koishi, S. Tamaki** *Journal of Alloys and Compounds*, 2008, Vol. 452, 182-187
74. **S. Lamperski, J. Kos** *Journal of Chemical Physics*, 2008, Vol. 129, 164503-1-164503-7
75. **T. Ohno, S. Nagata, H. Sato** *Solid State Ionics*, 1983, Vol. 9-10, 1001-1007
76. **H. Kamata, Y. Yonemura, J. Mizusaki, H. Tagawa, K. Narava, T. Sasamoto** *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 1995, Vol. 56, 943-950
77. **T. Bak, J. Nowotny, M. Rekas, C.C. Sorrell** *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2003, Vol. 64, 1057-1067
78. **Gerischer, H.** *Electrochimica Acta*, 1990, Vol. 35, 1677-1699
79. **Rajeshwar, K.** *Fundamentals of Semiconductor Electrochemistry and Photoelectrochemistry*
80. **L.G. Parent, S.G. Davison** *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2014, Vol. 163, 23-30
81. **E.G. Tsvetkov, V.I. Tyurikov** *Journal of Crystal Growth*, 2000, Vol. 217, 138-144
82. **G. Han, H. Wang** *Fluid Phase Equilibria*, 2013, Vol. 338, 269-273
83. **Wakanyama, N.I.** *Journal of Crystal Growth*, 1998, Vol. 191, 199-205
84. **Koch, C.C** *Materials Science and Engineering A*, 2000, Vol. 287, 213-218
85. **M. Yamaguchi, I. Yamamoto, F. Ishikawa, T. Goto, S. Miura** *Journal of Alloys and Compounds*, 1997, Vols. 253-254, 191-194
86. **S.I. Bosko, V.D. Buchelnikov, T. Takagi** *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2004, Vols. 272-276, 2102-2103
87. **X.J. Liu, Y.M. Fang, C.P. Wang, Y.Q. Ma, D.L. Peng** *Journal of Alloys and Compounds*, 2008, Vol. 459, 169-173
88. **F. Honda, G. Oomi, P. Svoboda, A. Syschenko, V. Sechovsky, S. Khmelevski, M. Divis, A.V. Andreev, N. Takeshita, N. Mōri, A.A. Menovsky** *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2001, Vols. 226-230, 585-587
89. **Z.H.I. Sun, M. Guo, J. Vleugels, O. Van der Biest, B. Blanpain** *Current Opinion in Solid State Materials Science*, 2012, Vol. 16, 254-267
90. **X. Huang, S. Uda, S. Koh** *Journal of Crystal Growth*, 2007, Vol. 307, 432-439
91. **R. Simura, K. Nakamura, S. Uda** *Journal of Crystal Growth*, 2008, Vol. 310, 3873-3877
92. **S. Uda, T. Tsubota** *Journal of Crystal Growth*, 2010, Vol. 310, 3650-3657
93. **S. Uda, X. Huang, S. Koh** *Journal of Crystal Growth*, 2005, Vol. 281, 481-491
94. **Kaschiev, D.** *Journal of Crystal Growth*, 1972, Vols. 13-14, 128-130
95. **Isard, J.O.** *Philosophical Magazine*, 1977, Vol. 35, 817-819
96. **H. Koizumi, S. Uda, K. Fujiwara, J. Nozawa** *Journal of Crystal Growth*, 2010, Vol. 312, 3503-3508

97. **Evans, G.J.** *Materials Letters*, 1984, Vol. 2, 420-423
98. **V.D. Aleksandrov, V.A. Postnikov** *Inorganic Materials*, 2003, Vol. 39, 1324-1325
99. **Z. Hammadi, S. Veessler** *Progress in Biophysics and Molecular Biology*, 2009, Vol. 101, 38-44
100. **M. Taleb, C. Didierjean, C. Jelsh, J.P. Mangeot, B. Capelle, A. Aubry** *Journal of Crystal Growth*, 1999, Vol. 200, 575-582
101. **C.N. Nanev, A. Penkova** *Colloids and Surfaces A*, 2002, Vol. 209, 139-145
102. **H. Koizumi, Y. Tomita, S. Uda, K. Fujiwara, J. Nozawa** *Journal of Crystal Growth*, 2012, Vol. 352, 155-157
103. **Verigi, A.** *Journal of Molecular Liquids*, 2004, Vol. 112, 107-116
104. **S. Wei, X. Xiaobin, Z. Hong, X. Chuanxiang** *Cryobiology*, 2008, Vol. 56, 93-99
105. **E. Xanthakis, M. Havet, S. Chevalier, J. Abadie, A. Le-Bail** *Innovative Food Science and Emerging Technologies*, 2013, Vol. 20, 115-120
106. **M. Orlowska, M. Havet, A. Le-Bail** *Food Research International*, 2009, Vol. 42, 879-884
107. **J.L. Aragonés, L.G. MacDowell, J.I. Siepmann, C. Vega** *Physical Review Letters*, 2011, Vol. 107, 155702-1-155702-4
108. **A. Ziabicki, L. Jarecki** *Macromolecular Symposia*, 1996, Vol. 104, 65-87
109. **G.S. Dulikravich, S.R. Lynn** *International Journal of Non-Linear Mechanics*, 1997, Vol. 35, 923-932
110. **Sazaki, G.** *Progress in Biophysics and Molecular Biology*, 2009, Vol. 101, 45-55
111. **M. Sueda, A. Katsuki, Y. Fujiwara, Y. Tanimoto** *Science Technology of Advanced Materials*, 2006, Vol. 7, 380-384
112. **X. Li, J. Wang, D. Du, Y. Zhang, Y. Fautrelle, H. Nguyen-Thi, A. Gagnoud, Z. Ren, R. Moreau** *Materials Letters*, 2015, Vol. 161, 595-600
113. **B.H. Dennis, G.S. Dulikravich** *International Journal of Heat and Mass Fluid Flow*, 2002, Vol. 23, 269-277
114. **G. Dulikravich, M.J. Colaço** *Journal of Enhanced Heat Transfer*, 2006, Vol. 13(2), 139-155
115. **H. Aminfar, M. Mohammadpourfard, R. Maroofiazar** *Experimental Thermal and Fluid Science*, 2014, Vol. 58, 156-169
116. **S. Laohalertdecha, P. Naphon, S. Wongwises** *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2007, Vol. 11, 858-876
117. **Nakhla, D.** *An Enhanced Latent Heat Thermal Storage System Using Electrohydrodynamics (EHD)* Thèse, 2013, <http://hdl.handle.net/11375/15311>
118. **P. Di Marco, R. Kurimoto, G. Saccone, K. Hayashi, A. Tomiyana** *Thermal and Fluid Science*, 2013, Vol. 49, 160-168
119. **Y.C. Kweon, M.H. Kim** *International Journal of Multiphase Flow*, 2000, Vol. 26, 1351-1368



120. **D.S. Parmar, A.K. Jalaluddin** *Physics Letters A*, 1973, Vol. 42, 497-498
121. **M.H. Saidi, A. Moradian** *International Communications in Heat and Mass Transfer*, 2002, Vol. 29, 853-865
122. **V.S. Vorob'ev, S.P. Malysenko** *Applied Physics Letters*, 2002, Vol. 80, 371-373
123. **X.J. Quan, G. Chen, P. Cheng** *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2013, Vol. 65, 308-313
124. **S. Siedel, S. Cioulachtjian, A.J. Robinson, J. Bonjour** *Experimental Thermal and Fluid Science*, 2011, Vol. 35, 762-771
125. **M. Gao, P. Cheng, X. Quan** *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2013, Vol. 67, 984-991
126. **M.K. Bologa, V.P. Korovkin, I. Savin** *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 1995, Vol. 38, 175-182
127. **J.J. Lopez-Garcia, J. Horno, C. Grosse** *Journal of Colloid and Interface Science*, 2013, Vol. 405, 336-343
128. **V. Bermudez, P.S. Dutta, M.D. Serrano, E. Diéguez** *Journal of Applied Physics*, 1977, Vols. 81(2) 862-864
129. **K. Hoshikawa, H. Kohda, H. Hirata** *Japanese Journal of Applied Physics*, 1984, Vol. 23, 37-39
130. **K. Terashima, T. Fukuda** *Journal of Crystal Growth*, 1983, Vol. 63, 423-425
131. **Kakutani, T.** *Journal of the Physical Society of Japan*, 1962, Vol. 17, 1496-1506
132. **C.W. Lan, B.C. Yeh** *Journal of Crystal Growth*, 2004, Vol. 262, 59-71
133. **Lan, C.W.** *Chemical Engineering Science*, 2004, Vol. 49, 1437-1457
134. **M. Vegad, N.M. Bhatt** *Procedia Technology*, 2014, Vol. 14, 438-446
135. **H. Kimura, M.F. Harvey, D.J. O'Connor, G.D. Robertson, G.C. Valley** *Journal of Crystal Growth*, 1983, Vol. 62, 523-531
136. **G.D. Robertson, Jr. O'Connor, D. O'Connor** *Journal of Crystal Growth*, 1986, Vol. 76, 100-110
137. **A. Cröll, K.W. Benz** *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*, 1999, 133-159
138. **Y. Liu, F. Ai, X.H. Pan, Y. Zhang, Y.F. Zhou, C.D. Feng** *Journal of Crystal Growth*, 2010, Vol. 312, 1622-1626
139. **M. Hainke, J. Friedrich, D. Vizman, G. Müller** *Modelling of Electromagnetic Processing, International Scientific Colloquium*, 2003, 73-78
140. **Z. He, D. Fu, T. Kyômen, T. Taniyama, M. Itoh** *Chemistry of Materials*, 2005, Vols. 17, 2924-2926
141. **A.K. Bera, B. Lake, W.-D. Stein, S. Zander** *Physical Review B*, 2014, Vols. 89, 094402-1-094402-13
142. **P. Lejay, E. Canevet, S.K. Srivastava, B. Grenier, M. Klanjsek, C. Berthier** *Journal of Crystal Growth*, 2011, Vol. 317, 128-131

143. **P. Hicher, R. Haumont, R. Saint-Martin, X. Mininger, P. Berthet, A. Revcolevschi** *Journal of Crystal Growth*, 2015, Vol. 409, 23-26
144. **W.K. Jones, R.A. Olmedo, Z.Q. Hu, G. Larkins** *Transactions on Magnetism*, 1991, Vol. 27, 1619-1621
144. **S.M. Koochpayeh, D. Fort, A. Bradshaw, J.S. Abell** *Journal of Crystal Growth*, 2009, Vol. 311, 2513-2518
145. **J.-B. Jorcin, M.E. Orazem, N. Pébère, B. Tribollet** *Electrochimica Acta*, 2006, Vols. 51, 1473-1479
146. **L.D. Landau, E.M. Lifshitz** *Electrodynamics of Continuous Media*, Pergamon Oxford, 1960, 45-47
147. **A. Dobrev, I. Gutzow** *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1997, Vol. 220, 235-242
148. **Belfiore, L.A** *Polymer*, 2007, Vol. 48, 5049-5058
149. **S. Reich, J.M. Gordon** *Polymer Physics*, 1979, Vol. 17, 371-378
150. **V.G. Karpov, Y.A. Kryukov, S.D. Savransky, I.V. Karpov** *Applied Physics Letters*, 2001, Vol. 90, 1-3
151. **R. Dhanasekaran, P. Ramasamy** *Journal of Crystal Growth*, 1986, Vol. 79, 993-996
152. **V.S. Dronov, L.S. Gorbatenko** *Fizika*, 1972, Vol. 7, 151-152
153. **W.A. Tiller, T. Takahashi** *Acta Metallurgica*, 1969, Vol. 17, 483-496
154. **E. Budevski, G. Staikov, W.J. Lorenz** *Electrochimica Acta*, 2000, Vol. 45, 2559-2574
155. **B. Bostanov, E. Mladenova, D. Kashchiev** *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2000, Vol. 481, 7-12
156. **Conrad, H.** *Materials Science and Engineering A*, 2000, Vol. 287, 205-212
157. **X.B. Li, F.G. Lu, H.C. Cui, X.H. Tang** *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2014, Vol. 24, 192-198
158. **J. Li, J. Ma, Y. Gao, Q. Zhai** *Materials Science and Engineering A*, 2008, Vol. 490, 452-456
159. **Y.Z. Zhou, W. Zhang, B.Q. Wang, G.H. He, J.D. Guo** *Materials Research*, 2002, Vol. 17, 2105-2111
160. **W. Dai, X. Wang, L. Zhao, J. Yu** *Materials Transactions*, 2011, Vol. 5211, 2022-2026
161. **N. Nardone, V.G. Karpov, D.C.S. Jackson, I.V. Karpov** *Applied Physics Letters*, 2009, Vol. 94, 103509(1)-103509(3)
162. **A. Ural, Y. Li, H. Dai** *Applied Physics Letters*, 2002, Vols. 81 (18), 3464-3466
163. **E. Joselevich, C.M. Lieber** *Nano Letters*, 2002, Vols. 2 (10), 1137-1141
164. **Y.-T. Jang, J.-H. Ahn, B.-K. Ju, Y.-H. Lee** *Solid State Communications*, 2003, Vol. 126, 305-308
165. **O. Englander, D. Christensen, J. Kim, S.J.S. Morris** *Nano Letters*, 2005, Vols. 5(4), 705-708
166. **X. Tian, L. Wang, J. Wei, S. Yang, W. Wang, Z. Xu, X. Bai** *Nano Research*, 2014, Vols. 7(7), 1065-1072

167. **N. Parkansky, G. Shalev, B. Alterkop, S. Goldsmith, R.L. Bowman, Z. Barkay, L. Glikman, H. Wulff, M. Quaas** *Surface & Coatings Technology*, 2006, Vol. 201, 2844-2848
168. **S.Q. Li, Y.X. Liang, T.L. Guo, Z.X. Lin, T.H. Wang**: *Materials Letters*, 2006, Vol. 60, 1492-1495
169. **K. Kotsuki, S. Obata, K. Saiki** *Langmuir*, 2016, Vol. 32, 644-649
170. **Z.Z. He, J. Liu** *Journal of Biomechanical Engineering*, 2009, Vol. 131, 074502(1)-074502(3)
171. **K.G. Libbrecht, V.M. Tanusheva** *Physical Review Letters*, 1998, Vols. 81(1), 176-179
172. **K.G. Libbrecht, V.M. Tanusheva** *Physical Review E*, 1999, Vols. 59(3), 3253-3261
173. **R.A. Silva, F.M. Costa, R.F. Silva, J.P. Andreetta, A.C. Hernandez** *Journal of Crystal Growth*, 2008, Vol. 310, 3568-3572
174. **M.F. Carrasco, V.S. Amaral, R.F. Silva, F.M. Costa** *Applied Surface Science*, 2011, Vol. 257, 5283-5286
175. **F. Li, L.L. Regel, W.R. Wilcox** *Journal of Crystal Growth*, 2001, Vol. 223, 251-264
176. **T.C. Lu, S.Y. Wu, L.B. Lin, W.C. Zheng** *Physica B*, 2001, Vol. 304, 147-151
177. **F.M. Hossain, G.E. Murch, L. Sheppard, J. Nowotny** *Defect and Diffusion Forum*, 2006, Vols. 251-252, 1-12
178. **Diebold, U.** *Surface Science Reports*, 2003, Vol. 48, 53-229
179. **M. Cancarevic, M. Zinkevich, F. Aldinger** *Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry*, 2007, Vol. 31, 330-342
180. **J.K. Park, K.H. Kim, I. Tanaka, K.B. Shim** *Journal of Crystal Growth*, 2004, Vol. 268, 103-107
181. **S.M. Koohpayeh, D. Fort, J.S. Abell** *Journal of Crystal Growth*, 2005, Vol. 282, 190-198
182. **B. Choudhury, A. Choudhury** *Physica E*, 2014, Vol. 56, 364-371
183. **T. Bak, D. Chu, A.R. Francis, W. Li, J. Nowotny** *Catalysis Today*, 2014, Vol. 224, 200-208
184. **I.A. Kaurova, G.M. Kuz'micheva, V.B. Rybakov, A. Cousson, O. Zaharko, E.N. Domoroshchina** *Journal of Materials*, 2013, 26-32
185. **H. Ohsato, T. Iwataki, H. Morikoshi** *Transactions on Electrical and Electronic Materials*, 2012, Vol. 13, 51-59
186. **F. Takeda, S. Shimamura, V.I. Chani, T. Fukuda** *Journal of Crystal Growth*, 1999, Vol. 197, 204-209
187. **I.H. Jung, K.H. Auh** *Materials Letters*, 1999, Vol. 41, 241-246
188. **K. Shimamura, H. Takeda, T. Kohno, T. Fukuda** *Journal of Crystal Growth*, 1996, Vol. 163, 388-392
189. **Z. Wang, D. Yuan, X. Shi, X. Cheng, D. Xu, M. Lv, L. Pan, S. Guo** *Journal of Crystal Growth*, 2003, Vol. 257, 141-145
190. **J. Wang, X. Yin, R. Han, S. Zhang, H. Kong, H. Zhang, X. Hu, M. Jiang** *Optical Materials*, 2003, Vol. 23, 393-397

191. **Z. Wang, D. Yuan, L. Pan, X. Cheng, Y. Lv, X. Wang, S. Guo, X. Duan, J. Wang, D. Xu, M. Lv** *Applied Physics A*, 2003, Vol. 77, 683-685
192. **S.Q. Wang, S. Uda** *Journal of Crystal Growth*, 2003, Vol. 250, 463-470
193. **S. Uda, S.Q. Wang, N. Konishi, H. Inaba, J. Harada** *Journal of Crystal Growth*, 2005, Vol. 275, 251-258
194. **S. Uda, S.Q. Wang, N. Konishi, H. Inaba, J. Harada** *Journal of Crystal Growth*, 2002, Vols. 237-239, 707-713
195. **CEA La LIBS: Les applications d'un laser d'analyse, des systèmes nucléaires à l'exploration spatiale**, 2014, [www.cea.fr](http://www.cea.fr)
196. **D. L'Hermite, J.-B. Sirven** *Techniques de l'ingénieur*, 2015, P2870
197. **H. Kimura, S. Uda** *Journal of Crystal Growth*, 2009, Vol. 311, 4094-4101
198. **V.A. D'yakov, D.P. Shumov, L.N. Rashkovich, A.L. Aleksandrovskii** *Seriya Fisicheskaya*, 1985, Vol. 49, 2418-2420
199. **S. Uda, W.A. Tiller** *Journal of Crystal Growth*, 1992, Vol. 121, 93-110
200. **S. Uda, W.A. Tiller** *Journal of Crystal Growth*, 1993, Vol. 126, 396-412
201. **S. Koh, S. Uda, M. Nishida, X. Huang** *Journal of Crystal Growth*, 2006, Vol. 297, 247-258
202. **W.A. Tiller, S. Uda** *Journal of Crystal Growth*, 1993, Vol. 129, 328-340
203. **W.A. Tiller, S. Uda** *Journal of Crystal Growth*, 1993, Vol. 129, 341-361
204. **S. Uda, K. Shimamura, T. Fukuda** *Journal of Crystal Growth*, 1995, Vol. 155, 229-239
205. **W.A. Tiller, K.-S. Ahn** *Journal of Crystal Growth*, 1980, Vol. 49, 483-501
206. **W.A. Tiller, C.T. Yen** *Journal of Crystal Growth*, 1991, Vol. 109, 120-126
207. **C.T. Yen, D.O. Nason, W.A. Tiller** *Journal of Material Research*, 1992, Vol. 7, 980-991
208. **W.G. Pfann, R.S. Wagner** *Transactions of the AIME*, 1962, Vol. 224, 1139
209. **D.R. Hay, E. Scala** *Transactions of the AIME*, 1965, Vol. 223, 1153
210. **Verhoeven, J.D.** *Transactions of the AIME*, 1965, Vol. 223, 1156
211. **Nalbandyan, H.G.** *Journal of Crystal Growth*, 1989, Vol. 98, 739-745
212. **J. Nozawa, S. Iida, C. Konyama, M. Maeda, F. Fujiwara, H. Koizumi, S. Uda** *Journal of Crystal Growth*, 2014, Vol. 406, 78-84
213. **M.F. Carrasco, R.F. Silva, J.M. Vieira, F.M. Costa** *Superconductor Science and Technology*, 2004, Vol. 17, 612-619
214. **M.J. Wargo, A.F. Witt** *Journal of Crystal Growth*, 1984, Vol. 66, 541-546
215. **Warner, J.C.** *Effect of electrotransport on the solidification of some tin-bismuth and tin-lead alloys. Retrospective Theses and Dissertations Paper*, 1972, 5873
216. **L.N. Brush, B.T. Murray** *Journal of Crystal Growth*, 2003, Vol. 250, 170-173

217. **S.R. Coriell, G.B. McFadden, A.A. Wheeler, D.T.J. Hurle** *Journal of Crystal Growth*, 1989, Vol. 94, 334-336
218. **T. Bryskiewicz, C. Boucher, J. Lagowski, H.C. Gatos** *Journal of Crystal Growth*, 1987, Vol. 82, 279-288
219. **D. Mouleeswaran, R. Dhanasekaran** *Indian Journal of Engineering and Materials Science*, 2006, Vol. 13, 231-237
220. **R.S.Q. Fareed, R. Dhanasekaran, P. Ramasamy** *Journal of Crystal Growth*, 1994, Vol. 140, 28-32
221. **S. Vojdani, A.E. Dabiri, H. Ashoori** *Journal of Crystal Growth*, 1974, Vol. 24/25, 374-375
222. **E.S. Octavino, L.M. Alves, J.P. Andreeta** *Effect of an Electrical Field Applied During Czochralski Crystal Growth- Applications to Growth of Oxides Materials (LiNbO<sub>3</sub>:Cr<sup>3+</sup>) and Silicon Alloys*, <https://lucamaximoalves.files.wordpress.com/2009/09/octavino-lucas.doc>
223. **A.A. Wheeler, S.R. Coriell, G.B. McFadden, D.T.J. Hurle** *Journal of Crystal Growth*, 1988, Vol. 88, 1-15
224. **Cade, R.** *Journal of Mathematical Physics*, 1982, Vol. 23, 2585-2594
225. **Cherif, M.** *Croissance eutectique de la céramique Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> -YAG-ZrO<sub>2</sub>:Y*. Thèse de l'Université Grenoble Alpes, 2016
226. **A. Revcolevschi, G. Dhalenne** *Advanced Materials*, 1993, Vol. 9, 657-662
227. **G. Dhalenne, A. Revcolevschi** *Materials Research Bulletin*, 1972, Vol. 7, 1385-1392
228. **G.S. Dulikravich, B. Kosovic** *Solidification of variable property metals under the influence of low gravity magnetic fields and electric fields*, 30th Aerospace Sciences Meeting & Exhibit, 1992, Reno, USA



**Titre :** Croissance cristalline d'oxydes sous champ électrique

**Mots clés :** Thermodynamique, Electrostatique, Germination-croissance, Microstructure

**Résumé :** Le sujet de thèse portant sur la croissance cristalline d'oxydes sous champ électrique consiste en la mise en œuvre d'une nouvelle voie de synthèse de monocristaux aux propriétés remarquables. A travers l'utilisation d'un champ électrique intense au cours du processus de solidification, nous souhaitons agir sur les équilibres thermodynamiques propres à la cristallisation ainsi que moduler les conditions cinétiques de formation des cristaux dans le but d'obtenir des phases nouvelles, des structures particulières et ainsi obtenir des matériaux aux propriétés nouvelles, exacerbées ou contrôlées. Un travail bibliographique sur les interactions entre champ électrostatique et matière révèle la grande complexité du problème associé à la croissance cristalline d'oxydes sous champ électrique externe. Des études de modélisation, des observations *in situ* et des analyses de la microstructure ont été menées en vue d'appréhender les mécanismes d'influence du champ électrique sur les conditions de croissance des matériaux.

Ainsi, nous mettons en évidence l'importance de la formation de doubles couches électriques aux différentes interfaces et les conséquences associées à la création d'un champ local. Les résultats associés nous permettent de conclure que le champ électrostatique est un paramètre thermodynamique intensif qui permet un degré de liberté supplémentaire aux équilibres mis en jeu. Par ailleurs, les analyses microstructurales révèlent un effet de champ sur les conditions de germination-croissance des cristaux. Enfin, nous relevons également la possibilité de modifier les conditions de ségrégation d'espèces grâce à l'utilisation d'un champ électrique externe. Ce dernier agit comme une force motrice de cristallisation qui peut substantiellement modifier les conditions de stabilité de formation des cristaux. En outre, les travaux présentés dans ce manuscrit laissent à penser qu'une polarisation *in situ* de matériaux piézo ou ferroélectriques serait un objectif atteignable à terme.

**Title :** The growth of oxide crystals under electric field

**Keywords :** Thermodynamics, Electrostatics, Nucleation and Growth process, Microstructure

**Abstract :** The research on growth of oxide crystals under electric field aims to develop a new way of single crystals synthesis that exhibit properties of interest. Through the use of an external electric field during the growth of crystals, we wish to act upon the thermodynamic equilibria and the kinetic conditions of crystals' formation. Herein, the purpose is to obtain new phases and particular crystalline structures that would lead to the formation of materials exhibiting new or enhanced properties. From a bibliographic study of interactions between a static electric field and matter, the great complexity associated with the use of an electric field during the growth of crystals.

The formation of an electric double layer at interfaces between different media plays a prominent role on the growth conditions. Moreover, modeling work, *in situ* observations as well as analysis of the growth microstructures reveal that an external electric field is a thermodynamic intensive parameter that acts upon equilibria and plays the role of a crystallization driving force, meaning new kinetic conditions of nucleation and growth when working under electric field. The growth segregation of species is also influenced. Finally, from all results obtained, it is suggested that *in situ* polarization of piezo or ferroelectric materials might be achieved through application of the external electric field during growth.