



HAL
open science

Elaboration de ferroélectriques/ferroélastiques sous champ électrique intense : cas des pérovskites CaTiO_3 et BaTiO_3

Marion Pellen

► **To cite this version:**

Marion Pellen. Elaboration de ferroélectriques/ferroélastiques sous champ électrique intense : cas des pérovskites CaTiO_3 et BaTiO_3 . Matériaux. Université Paris Saclay (COMUE), 2018. Français. NNT : 2018SACLS489 . tel-02020286

HAL Id: tel-02020286

<https://theses.hal.science/tel-02020286>

Submitted on 15 Feb 2019

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.

Elaboration de ferroélectriques/ferroélastiques sous champ électrique intense : cas des pérovskites CaTiO_3 et BaTiO_3

Thèse de doctorat de l'Université Paris-Saclay
préparée à l'Université Paris-Sud

École doctorale n°571 Sciences chimiques : molécules,
matériaux, instrumentation et biosystèmes (2MIB)

Spécialité de doctorat : Chimie

Thèse présentée et soutenue à Orsay le 14 Décembre 2018 par :

Marion PELLEN

Composition du Jury :

Pr. Pierre-Eymeric Janolin Professeur, CentraleSupélec Paris, Laboratoire Structure, Propriétés et Modélisation des Solides,	Président
Pr. Laurent Lebrun Professeur, INSA de Lyon, Laboratoire de Génie électrique et ferroélectricité	Rapporteur
Pr. Léo Mazerolles Directeur de recherche, Institut de Chimie et des Matériaux de Paris-Est, Laboratoire Métaux et Céramiques à Microstructures contrôlées	Rapporteur
Dr. Raphaël Haumont Maître de Conférences, Université Paris Saclay, Institut de Chimie Moléculaire et des Matériaux d'Orsay	Directeur de thèse
Dr. Nicholas Barrett Directeur de recherche, CEA Saclay, Institut Rayonnement Matière de Saclay	Invité



« Fais de ta vie un rêve, et d'un rêve, une réalité. »

Antoine de Saint-Exupéry

Remerciements

Cette thèse a été réalisée au sein de l'équipe Synthèse, Propriétés et Modélisation des Matériaux (SP2M) de l'Institut des Sciences Moléculaires et des Matériaux d'Orsay (ICMMO) à l'Université Paris-Sud.

A l'issue de la rédaction de cette thèse qui représente la conclusion de ces trois années de travail, je suis maintenant convaincue et consciente que ce travail n'aurait pas pu aboutir sans le soutien et la présence de nombreuses personnes.

J'exprime ma reconnaissance à mon directeur de thèse Raphaël Haumont de m'avoir proposée de travailler sur ce sujet. Je te remercie pour les connaissances que tu m'as apportées ainsi que de m'avoir donné l'opportunité de participer aux congrès et formations qui m'ont permis de découvrir des pays tels que la République Tchèque ou le Japon.

J'exprime toute ma gratitude à Monsieur Laurent Lebrun, Professeur à l'INSA de Lyon et Monsieur Léo Mazerolles, directeur de Recherche à l'Institut de Chimie et des Matériaux de Paris-Est d'avoir accepté d'être rapporteur et d'avoir consacré de votre temps pour lire et analyser mon travail.

Je remercie Monsieur Pierre-Eymeric Janolin, Professeur à Centrale Supélec Paris d'avoir présidé mon jury de thèse mais également d'avoir examiné et jugé mon travail.

Je tiens à témoigner ma satisfaction d'avoir collaboré avec Monsieur Nick Barrett et Monsieur Qiang Wu. Je vous suis reconnaissante de m'avoir apporté votre savoir-faire ainsi que vos connaissances. Je vous remercie pour le travail que nous avons accompli ensemble qui a fait l'objet d'une publication. Merci à vous Monsieur Nick Barrett pour le temps que vous avez accordé à la lecture et la relecture de mon manuscrit ainsi que d'avoir participé au jury de soutenance.

Je tiens à te remercier Patrick pour m'avoir formé et pris de ton temps pour m'expliquer en détail le déroulé des croissances cristallines et surtout sur le module du champ électrique. Sans toi le début de thèse aurait été plus compliqué. Merci pour toutes les connaissances que tu m'as transmises je t'en suis très reconnaissante.

Mes remerciements se tournent également vers l'ensemble des membres de l'équipe Synthèse, Propriétés et Modélisation des Matériaux qui ont contribué à me faire progresser que ce soit sur le plan

scientifique ou personnel. Vous m'avez donné des conseils précieux et égayé ma vie au sein du laboratoire pendant ma thèse. J'exprime ma gratitude à Romuald Saint-Martin et Claudia Decorse. Merci également à Monsieur Bertrand Poumellec pour votre soutien et votre bonne humeur quotidienne.

Je suis également reconnaissante envers Emilie Brun, David Bérardan et Chloée Bournaud avec qui j'ai eu l'occasion d'enseigner pour la première fois à l'Université Paris-Sud. Je vous remercie pour tous vos précieux conseils et encouragements pour le travail réalisé avec les étudiants lors de TP et TD. J'ai pu ainsi découvrir un autre domaine hors recherche très enrichissant qui a pu m'aider à vaincre ma timidité et partager mes connaissances. J'en garde un excellent souvenir durant ces trois années.

Je tiens tout particulièrement à remercier J.H qui se reconnaîtra. Je te remercie pour ta bonne humeur de tous les jours et ton dynamisme. Grâce à toi les pauses midi et pauses café ne se sont jamais ressemblées, merci à toutes tes énigmes, devinettes et histoires loufoques. Je te remercie également pour le cadeau que tu m'as fait, cela m'a vraiment touchée. Tu m'as également aidé à maintes reprises pour la préparation et le polissage de mes nombreux échantillons. Tes idées et ton savoir-faire m'ont été d'une très grande utilité.

Je tiens également à remercier François Brisset, pour les mesures MEB-EBSD, Diana Dragoé pour les nombreuses heures passées à réaliser des mesures XPS ainsi que les interprétations des divers spectres obtenus. Je souhaite remercier Sandra Mazerat pour les topographies par AFM.

Je remercie Madame Christine Bogicevic pour m'avoir permis de réaliser divers frittages dans son laboratoire à Centrale Paris.

Je tiens également à remercier les stagiaires que j'ai pu superviser au cours de ces trois années de thèse, Anissa et Alison. Merci à toi Rossen, tu m'as bien aidé au cours de ton stage et nous avons pu obtenir des résultats très intéressants. Merci également pour ta bonne humeur et grâce à toi j'ai pu découvrir le restaurant de sushi à volonté à Antony qui est devenu ma cantine personnelle :D.

Merci également à Nelly Le Cœur et Mansoura pour leur accueil et leurs bonnes humeurs.

Je ne peux pas finir ces remerciements sans nommer tous les doctorants et non permanents du labo qui ont permis tous à leur manière de rendre cette thèse très agréable et d'avoir une très bonne ambiance chaque jour. Merci à Dr Sebi d'avoir mouvementé toutes nos discussions, toi et moi réunis est toujours un grand moment : de mignonnes disputes ou moqueries pour rester dans la politesse :-p. En tout cas ne change pas et j'espère pouvoir venir assister à ta soutenance. Faza pour mon seul soutien féminin parmi tous ces

hommes qui nous ont menés la vie dure ! Merci pour tous les blabla que nous avons pu avoir notamment dans la salle de polissage. Maxime, Kévin, Antoine, Julien, Paul, Elodie, Frank vous avez tous réussi à égayer les pauses café et bien d'autres moments. Nous nous sommes soutenu à travers les différentes étapes de la thèse jusqu'aux derniers instants de l'écriture du manuscrit. Au-delà de la vie au sein du labo, nous sommes partis en week-end plusieurs fois ensemble et nous avons encore passé de très bons moments. J'ai hâte du prochain !!!

Merci également à ceux qui ont partagé mon bureau, Jean-Marc pour ton soutien, Dalila pour ta bonne humeur, ton sourire et ton rire communicateur, Juan pour les nombreuses discussions que nous avons pu avoir dans le domaine de la muscu et barres protéinées !!, ça a été agréable de faire des mini pauses entre deux paragraphes d'écriture du manuscrit. Désolée David, j'espère que nous ne t'avons pas trop embêté pendant ces longues conversations 😊. Tu es le nouvel arrivant et je te souhaite un bon courage.

I would like to thank you Arun. You were an engineer when I arrived at the lab. You made me discover your country through photos and different stories. It was very interesting because I only knew India with news or TV. Maybe my next trip will be in India ;-). Thank you for the meal you prepared for me. It was very good even if it was a little bit spicy but apparently, you divided the quantities in chilli by 2 or 3. Poor little french girl who I am, was not used to 😊. Since your invitation, I often go to Indian restaurant.

Tous les moments agréables passés à l'ICMMO sont en grande partie grâce à vous tous.

J'espère sincèrement n'avoir oublié personne, si c'est le cas je m'en excuse par avance et que les absents ne m'en veuillent pas. Je remercie tous les membres du laboratoire SP2M mais également ceux des différents départements que j'ai pu côtoyer. Cela a été un réel plaisir pour moi.

Je dédie cette thèse à ma grand-mère qui m'a malheureusement quitté au cours de ma deuxième année de thèse. Tu seras toujours dans mon cœur et mes pensées et j'espère que tu aurais été fière de moi.

Je remercie mes beaux-parents, vous avez toujours été enthousiastes et chaleureux. Merci d'avoir toujours cru en moi et de m'avoir accueillie dans votre famille avec tant d'affection.

Je tiens grandement à remercier mes parents pour leur soutien indéfectible de tous les instants, pour leur aide, leur encouragement, leur confiance inconditionnelle. Vous m'avez inculquée de vraies valeurs qui m'ont permises de devenir la personne que je suis aujourd'hui. Merci de m'avoir poussé sans cesse et d'avoir

été présents pour me relever lorsque je tombais. Sans vous je n'en serai pas là et je vous suis reconnaissante pour tout ce que vous avez fait.

A une personne unique au monde dans ma vie, Loïc mon chéri. Tu as été mon plus grand soutien durant ces trois années. C'est toi qui a suivi dans les moindres détails l'avancement de mes travaux. Tu as été témoin des bons moments et surtout des moins bons. Tu as toujours été là pour moi dans les moments difficiles, à me rassurer, me changer les idées. Je n'ai pas de mots pour te montrer ma gratitude et reconnaissance. Malgré certains jours (ou plus hein !) de mauvaises humeurs, tu n'as cessé de me couvrir de tendresse et de ton amour. Tu es quelqu'un d'exceptionnel et je suis très chanceuse de t'avoir dans ma vie depuis maintenant presque cinq ans.

Table des matières

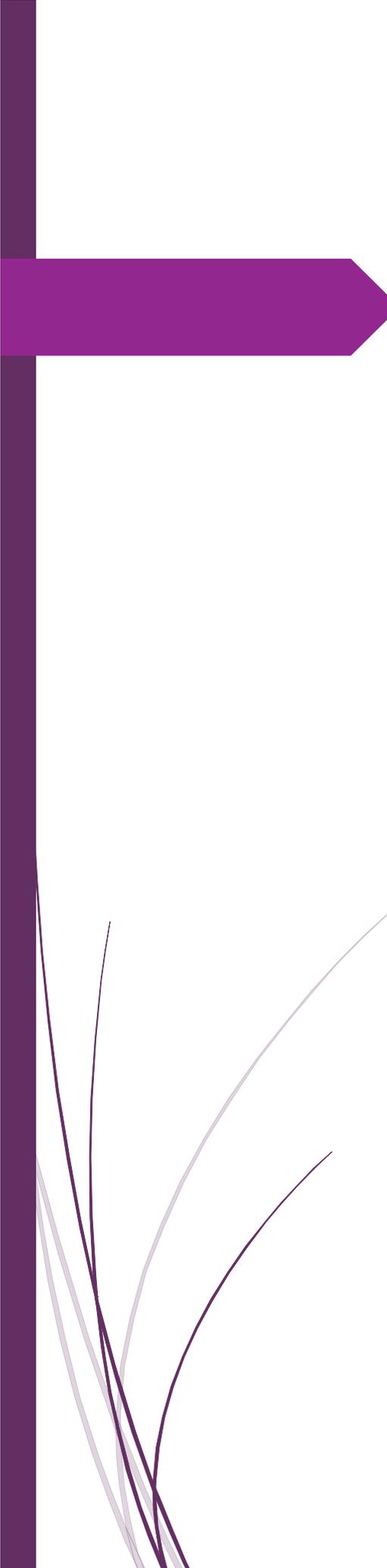
Introduction générale.....	13
Chapitre I : Contexte:Elaboration de matériaux ferroïques sous champ électriques	19
.....	
I.1 Enjeux : contexte général.....	20
I.2 Objectifs de la thèse.....	22
I.2.a. Choix du sujet	22
I.2.b. Choix des matériaux	23
I.3 Matériaux ferroïques à structures pérovskite.....	25
I.3.a. La structure pérovskite	25
I.3.b. Matériaux ferroïques : Définitions	27
I.3.c. La pérovskite Titanate de Calcium, CaTiO_3	28
I.3.c.i. CaTiO_3 , matériau ferroélastique.....	28
I.3.c.ii. CaTiO_3 : Structure, stabilité, transitions de phase.....	30
I.3.d. La pérovskite Titanate de Baryum BaTiO_3	32
I.4 Notions de domaines et parois de domaines.....	35
I.4.a. Observation et taille des parois de domaines	35
I.4.b. Polarité des parois de domaines dans le ferroélastique CaTiO_3	38
I.5 Croissance cristalline.....	41
I.5.a. Avantages et inconvénients des différentes techniques.....	41
I.5.b. Description théorique de la nucléation	45
I.5.c. Cinétique de croissance.....	49
I.5.d. Stries de croissance	50
I.5.e. Croissance cristalline sous champs externes.....	53
I.5.e.i. Croissances sous champ électrique.....	53
I.5.e.ii. Croissance sous champ magnétique.....	59
Chapitre II : Techniques expérimentales : Elaboration cristalline et caractérisation	69
.....	
II.1 Synthèse de céramiques : la synthèse par voie solide.....	70
II.1.a. Etapes de la synthèse par voie solide	70
II.1.b. Préparation des barreaux d'alimentation	73
II.1.c. Préparation du germe	75
II.1.d. Préparation des échantillons en vue d'analyses de surface	75

II.2	Croissance cristalline par la méthode de la zone flottante.....	76
II.2.a.	Description du four à image/principe de la technique	76
II.2.b.	Paramètres de croissance.....	80
II.2.b.i.	Puissance des lampes.....	80
II.2.b.ii.	Vitesse de croissance.....	81
II.2.b.iii.	Rotation des cannes.....	82
II.2.b.iv.	Atmosphère de croissance.....	83
II.2.c.	Dispositif du champ électrique.....	85
II.3	Techniques de caractérisation.....	89
II.3.a.	Analyse structurale par diffraction des rayons X.....	89
II.3.a.i.	La diffraction des rayons X sur poudres.....	89
II.3.a.ii.	La méthode de Laue.....	90
II.3.b.	Microscopie à Force Atomique (AFM).....	92
II.3.c.	Microscopie Electronique à Balayage (MEB).....	93
II.3.d.	Spectrométrie Photoélectronique X (XPS).....	94
II.3.e.	Microscopie à électrons lents (LEEM)	97
Chapitre III	: Croissance de CaTiO₃ sous champ électrique.....	103
III.1	Croissance cristalline sans l'influence d'un champ électrique.....	104
III.2	Croissances cristallines sous champ électrique.....	105
III.2.a.	Effet sur la température de fusion	105
III.2.b.	Observation de la déviation du cristal.....	107
III.2.c.	Identification des phases par diffraction de rayons X	107
III.2.d.	Détermination de la qualité cristalline par microscopie en lumière polarisée.....	108
III.2.e.	Observation macroscopique du cristal et diffraction de rayons X par la méthode de Laue	110
III.2.f.	Compétition entre la force électrique et la force motrice de cristallisation	112
III.2.g.	Croissance cristalline sous champ électrique : augmentation progressive de la vitesse de croissance.....	116
III.2.h.	Vers une modulation des domaines	118
III.2.h.i.	Augmentation du champ électrique par palier.....	118
III.2.h.ii.	Application d'un champ créneau.....	121
III.2.h.iii.	Modulation des domaines : cas du ferroélectrique BaTiO ₃	123
III.3	Observation de défauts lors de l'application du champ électrique.....	125
III.3.a.	Observations de fissures lors de croissances à des vitesses élevées.....	125
III.3.b.	Stries de croissance	126
III.4	Conclusion.....	132

Chapitre IV : Analyses locales.....	137
IV.1 Mesures par Spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (XPS).....	138
IV.2 Etat en domaine.....	147
IV.3 Approche microscopique par imagerie de surface.....	150
IV.3.a. Montage expérimental.....	150
IV.3.b. Transition MEM-LEEM.....	152
IV.3.c. Mirror Electron Microscopy.....	153
IV.3.d. Préparation des échantillons.....	155
IV.3.e. Résultats.....	159
IV.3.e.i. Analyses en « Under et Over focus ».....	159
IV.3.e.ii. Transition MEM-LEEM.....	162
IV.3.e.iii. Etude de CaTiO ₃ (001).....	162
IV.3.e.iv. Etude de CaTiO ₃ (111).....	164
IV.3.f. Charge de l'échantillon de CaTiO ₃	166
IV.3.g. Etude de l'activation thermique des parois.....	170
IV.4. Conclusion.....	173
Conclusion générale et perspectives.....	177
Annexes.....	179
Annexe 1 : Les débuts de la cristallogénèse.....	181
Annexe 2: Champ électrique dans la matière, aspect théorique.....	185
Annexe 3 : Tableau récapitulatif des cristaux de CaTiO₃ obtenus.....	192
Références.....	197



Introduction générale



Marion PELLEN

UNIVERSITE PARIS SACLAY – INSTITUT DE CHIMIE MOLECULAIRE
ET DES MATERIAUX D'ORSAY

Introduction générale

Les oxydes pérovskites à propriétés remarquables sont de plus en plus étudiés en chimie des solides et science des matériaux. Ces composés présentent des propriétés physiques diverses (magnétiques, électriques, optiques...), et sont, de ce fait, au cœur de nombreuses applications industrielles (dispositifs optiques, condensateurs, amplificateurs...). En particulier, les composés dits ferroïques, sont capables de répondre à des sollicitations extérieures telles qu'un stress mécanique, un champ électrique et/ou magnétique. Leurs propriétés remarquables sont dues à des compétitions chimiques locales (chimiques, polaires, magnétiques) mais également à la configuration micro et macroscopique de domaines. Que ce soit en recherche fondamentale ou en R&D industrielle, les enjeux à ce jour sont de pouvoir concevoir des matériaux de plus en plus performants, tout en respectant l'environnement. Les matériaux à base de plomb par exemple (les PZT ou PMN-PT) sont très largement employés pour leurs propriétés piézoélectriques et leurs facteurs de couplages électromécaniques très élevés. Ces matériaux ont également ouvert de nouvelles voies sur le stockage et la récupération d'énergie. Sous l'action d'une contrainte mécanique, ces matériaux peuvent se polariser électriquement. Cette propriété a trouvé de nombreuses applications dans les domaines industriels ou dans la vie quotidienne. Cependant, étant constitués de plomb, de nouvelles recherches doivent être entreprises afin d'élaborer de nouveaux composés possédant des propriétés équivalentes. Deux possibilités s'offrent alors : (i) élaborer de nouvelles formules chimiques (ex : solutions solides) dont les composés présenteraient des coefficients de couplage électromécaniques équivalents ou même supérieurs au PZT ; (ii) Optimiser la synthèse de matériaux connus (type BaTiO_3 , LiNbO_3 etc...) en vue d'exacerber la configuration en domaines et la polarisation des matériaux. C'est dans cette deuxième piste que se place ce sujet de thèse.

En effet, depuis quelques années, le laboratoire a développé un nouveau procédé de croissance cristalline par la méthode de fusion de zone verticale. Des travaux récents (**Hicher, 2016**) ont montré qu'un champ électrique intense ($> 10 \text{ kV.cm}^{-1}$) appliqué *in-situ*, pendant la croissance de matériaux ferroïques, modifiait les processus cinétiques et thermodynamiques mis en jeu (nucléation, croissance, sélection des domaines). Ce champ externe agit comme une force extérieure supplémentaire en compétition avec l'énergie thermique. De plus, les potentiels chimiques des phases liquides et solides sont modifiés sous la forte différence de potentiel électrique, ce qui induit un nouvel équilibre thermodynamique à l'interface de croissance solide-liquide.

Le postulat de départ de ce travail de thèse est le suivant : appliquer un champ électrique pendant la croissance de composés piézoélectriques devrait constituer un nouveau paramètre d'action pour optimiser et

moduler les propriétés de ces matériaux. L'utilisation d'un tel champ externe doit permettre de pouvoir jouer sur la répartition des domaines, la direction de polarisation et la possibilité d'amplifier la valeur de polarisation en exacerbant les déplacements ioniques sous l'effet d'un champ électrique intense. L'idée ultime est de pouvoir sélectionner l'orientation cristalline et polariser des monocristaux piézoélectriques, en temps réel, pendant leur croissance cristalline. Ce projet a été retenu par l'ANR, dans un programme JCJC RECIPE (2015-2018) « Recyclage d'Énergie par Cristallogenèse Innovante de PiézoÉlectrique ». Ce travail de thèse s'inscrit dans ce projet de recherche.

Dans le cadre de cette thèse de doctorat, nous avons choisi de focaliser notre attention sur l'influence du champ électrique sur des matériaux ferroélastiques et ferroélectriques, CaTiO_3 et BaTiO_3 . Nous avons organisé ce manuscrit en quatre chapitres.

Dans le chapitre I, nous présentons les propriétés des matériaux ferroïques en mettant un accent sur l'observation des domaines et parois de domaine dans de tels matériaux. Nous décrivons également de manière non exhaustive les principales techniques de cristallisation. Nous verrons ainsi l'intérêt particulier d'apporter un champ électrique à travers la technique de fusion de zone dans un four à image.

Le chapitre II sera consacré à toutes les techniques expérimentales que nous avons utilisées ; la croissance cristalline par la méthode de fusion de zone verticale ainsi que les techniques de caractérisations structurales mises en œuvre au cours de ce travail de thèse.

Dans le chapitre III, nous avons étudié l'influence du champ électrique sur le matériau CaTiO_3 et BaTiO_3 pendant la croissance cristalline. Les résultats expérimentaux nous permettent d'affirmer que ce champ externe agit comme un nouveau paramètre de croissance. Les différents paramètres de croissances employés (vitesse de croissance V_{ge} , différence de potentiel électrique V) nous amènent à discuter d'une compétition entre la force électrique *imposée* et la force motrice *naturelle* de cristallisation.

Dans le chapitre IV, nous observerons et analyserons les cristaux obtenus à l'échelle microscopique. Suivant la valeur du champ électrique appliqué, la densité des parois de domaines peut varier et ainsi modifier les propriétés du matériau. Des analyses de surface en XPS permettront d'obtenir des informations qualitatives et quantitatives sur la composition chimique à la surface des échantillons de CaTiO_3 . Nous étudierons également ce composé à travers des mesures par LEEM (Low Energy Electron Microscopy). Cette technique nous a permis d'étudier l'influence du champ électrique sur les domaines et parois de domaines de ce matériau en mesurant la distribution du potentiel de surface de CaTiO_3 . La méthode LEEM est une technique pour l'imagerie de surface ayant pour résolution 10 à 20 nm.



Chapitre I :

Contexte : Elaboration de matériaux
ferroïques sous champ électrique



Marion PELLEN

UNIVERSITE PARIS SACLAY – INSTITUT DE CHIMIE MOLECULAIRE
ET DES MATERIAUX D'ORSAY

Table des matières

Chapitre I :Contexte: Elaboration de matériaux ferroïques sous champ électrique	19
I.1 Enjeux : contexte général	20
I.2 Objectifs de la thèse	22
I.2.a. Choix du sujet	22
I.2.b. Choix des matériaux	23
I.3 Matériaux ferroïques à structures pérovskites	25
I.3.a. La structure pérovskite	25
I.3.b. Matériaux ferroïques : Définitions	27
I.3.c. La pérovskite Titanate de Calcium, CaTiO_3	28
I.3.c.i. CaTiO_3 , matériau ferroélastique	28
I.3.c.ii. CaTiO_3 : Structure, stabilité, transitions de phase	30
I.3.d. La pérovskite Titanate de Baryum BaTiO_3	32
I.4 Notions de domaines et parois de domaines	35
I.4.a. Observation et taille des parois de domaines	35
I.4.b. Polarité des parois de domaines : ferroélastiques	38
I.5 Croissance cristalline	41
I.5.a. Avantages et inconvénients des différentes techniques	41
I.5.b. Description théorique de la nucléation	45
I.5.c. Cinétique de croissance	49
I.5.d. Stries de croissance	50
I.5.e. Croissance cristalline sous champs externes	53
I.5.e.i. Croissances sous champ électrique	53
I.5.e.ii. Croissance sous champ magnétique	59

Chapitre I

Contexte : Elaboration de matériaux ferroïques sous champ électrique

Le but de ce premier chapitre est de présenter les notions de bases afin de permettre une meilleure compréhension du manuscrit. La première partie présente les objectifs de la thèse avec les propriétés des matériaux étudiés : la ferroélectricité et la ferroélasticité. Nous détaillerons plus particulièrement les composés qui seront au centre de notre étude, les pérovskites CaTiO_3 et BaTiO_3 . Enfin, ce chapitre comprend également une étude bibliographique sur l'aspect thermodynamique de la croissance cristalline ainsi que les travaux de recherches qui ont déjà été réalisés sur les croissances cristallines sous champ électrique externe.

I.1 Enjeux : contexte général

Lavoisier énonça « Rien ne se perd rien ne se crée, tout se transforme », mais nous gaspillons chaque jour des milliards de kW qui s'évaporent et se perdent dans la nature. Les systèmes de stockage d'énergie à partir de sources externes sont basés sur la récupération et la transformation de ces énergies en vecteurs énergétiques (hydrogène, chaleur, électricité...). Des procédés existent déjà depuis et sont désormais bien connus, nous pouvons par exemple citer les panneaux solaires, les éoliennes... C'est dans cette perspective que la recherche sur les matériaux pour le stockage et la récupération d'énergie rencontre un intérêt grandissant dans les domaines technologiques et industriels. Cette étude fait l'objet d'un nouveau thème de recherche dans lequel de meilleurs matériaux ayant des propriétés de conversion élevées doivent être élaborés afin de répondre à ce genre de demande. Leur but est d'obtenir des matériaux avec des coefficients de transfert de plus en plus élevés. Pour ce faire, ils modulent la mise en forme (monocristaux, polycristaux, céramiques orientées...) et/ou la formule chimique de matériaux déjà existants afin de créer des nouvelles énergies « propres ».

L'effet piézoélectrique a fait l'objet de nombreuses recherches notamment lors de la première guerre mondiale (1916-1917). Paul Langevin a mis au point le générateur d'ondes ultrasonores pour la mesure et la détection sous-marine en utilisant le quartz. Parmi tous les matériaux qui possèdent cette propriété, nous trouvons les Titano-Zirconate de Plomb $Pb(Zr, Ti)O_3$, ou PZT, découvert dans les années 1950. Ces matériaux sont très intéressants d'un point de vue de leurs coefficients piézoélectriques très élevés. Le **Tableau 1** met en évidence les caractéristiques de certains matériaux piézoélectriques. De nombreuses industries utilisent ce type de matériaux afin de produire de l'énergie à partir d'énergie mécanique. Ce « recyclage » a permis notamment de produire de l'électricité à partir de la pression exercée par les piétons dans une station de métro à Tokyo depuis quelques années par exemple. Ce type de dispositif qui a fait maintenant ses preuves a ouvert la voie à d'autres nombreuses idées qui peuvent aider dans le quotidien. Des matériaux piézoélectriques présents dans les semelles de chaussures peuvent transformer l'énergie produite par la marche et ainsi recharger un téléphone portable (**Jeon 2005**). De nombreux autres domaines d'utilisation pourraient être bien sur cités mais le but de tous ces dispositifs est de trouver le composé adéquat pour chaque utilisation.

Tableau 1 | Caractéristiques piézoélectriques de quelques matériaux (Boucher 2002)

	Monocristaux			Céramique polymère	
	Quartz	LiNbO ₃	LaTiO ₃	PZT	PVDF
Température de Curie T _c (°C)	573	1210	655	< 350	180
Constante diélectrique ε _r	4,5	29	45	200 - 4000	12
constante de charge d ₃₃ 10 ⁻¹² (C/N)	2	6	8	40 – 750	20
Coefficient de couplage k ₃₃ (%)	10	23	45	40 - 70	14

Les PZT, sont à l'heure actuelle les matériaux piézoélectriques les plus utilisés et sont les plus prometteurs. Cependant ils sont constitués de plomb ; leur toxicité bien connue impose des conditions d'utilisation, de recyclage et de sécurités particulières. De ce fait le développement durable et la protection de l'environnement impliquent la recherche de matériaux alternatifs sans plomb et tout aussi performants. En effet, l'Union Européenne, dans les années 2000, a mis en place diverses directives telles que WEEE ((Waste Electrical and Electronic Equipment) permettant un meilleur recyclage des produits électriques et électroniques qui contiennent des substances dangereuses (mercure, plomb, arsenic...). L'usage du plomb pour certaines applications domestiques et industrielles a été limité à une concentration massique de 0,1 %. En 2012, le règlement REACH (Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of CHemicals) a rajouté les PZT à sa liste de produits potentiellement dangereux (**European Commission 2012**). L'usage du plomb est donc toléré mais des matériaux alternatifs sont à l'étude. Dès lors qu'un matériau présentant les mêmes propriétés que les PZT sera identifié, il les remplacera peu à peu dans ces différents dispositifs et les PZT risquent d'être interdits. Dans un contexte international, la recherche de matériaux sans plomb ayant des propriétés proches des PZT est un enjeu devenu majeur dans de nombreux projets de recherches.

I.2 Objectifs de la thèse

I.2.a. Choix du sujet

Ce travail de thèse s'oriente sur un nouveau sujet de recherche, la croissance cristalline où nous venons appliquer un champ électrique élevé (jusqu'à 10 kV.cm^{-1}) grâce à la méthode de fusion de zone verticale dans un four à image. L'application d'un champ électrique pendant l'élaboration même du matériau va constituer un nouveau paramètre de croissance que nous allons devoir prendre en considération. Le champ électrique va influencer les phénomènes cinétiques et thermodynamiques lors de la croissance. Les composés auxquels nous allons nous intéresser sont des oxydes fonctionnels sans plomb à propriétés remarquables, des diélectriques/ferroélectriques/ferroélastiques. Ces matériaux ont des propriétés intéressantes et pourraient à terme concurrencer les PZT si leurs propriétés étaient améliorées.

Nous verrons dans la suite de ce chapitre que l'application d'un tel champ peut améliorer et/ou influencer la croissance en jouant sur certains paramètres. Nous nous attendons à avoir une modification de la taille des domaines, une orientation préférentielle et un déplacement des frontières dans les diagrammes de phase. De plus, utiliser un tel champ comme nouvel outil de croissance devrait permettre de créer de nouvelles structures chimiques et des matériaux aux propriétés exacerbées ou nouvelles. Lors de croissance, la zone fondue qui se crée va faire apparaître la coexistence d'espèces chargées, à l'interface solide-liquide. La stabilité de cette interface va être primordiale puisque c'est elle qui va déterminer la qualité du futur cristal formé. Ces espèces chargées vont avoir tendance à migrer dans la zone liquide et donc à subir le champ électrique. L'interaction entre toutes ces espèces pourrait avoir un impact sur la microstructure et sur les conditions d'équilibre de formation des cristaux. Le champ pourrait agir comme une force qui rentrerait en compétition avec la force motrice de cristallisation et les conditions de stabilité de formation des cristaux pourraient en être modifiées. A terme, l'objectif de telles croissances va être de pouvoir agir pendant l'élaboration même du composé sur la répartition des domaines, leur polarisation in-situ. Comme nous le verrons dans la partie **I.5.e** des cristallisations ont déjà été observées sous champ notamment dans le domaine de la biologie. L'application d'un tel paramètre extérieur a pu modifier l'équilibre de formation des cristaux, la modification de la microstructure ainsi que sur la nucléation. Le but est de ce fait d'améliorer, contrôler et moduler les propriétés physiques des différents composés étudiés. Les composés que nous avons choisis d'étudier sont des matériaux ferroïques à structures pérovskite tels que CaTiO_3 et BaTiO_3 .

I.2.b. Choix des matériaux

CaTiO₃ est un matériau ferroélastique. Ce composé est assez connu dans la littérature et de nombreuses recherches ont été réalisées à son sujet, ses propriétés sont donc connues. De plus il est utilisé dans de nombreuses applications industrielles et de recherches. Il est employé comme :

- Résonateurs diélectriques ou filtres : avec une permittivité élevée aux hyperfréquences (2-20 GHz), il est utilisé à l'état pur ou comme dopant et est souvent mélangé avec MgTiO₃ afin de réduire la perte diélectrique. Globalement il peut être utilisé dans des applications fonctionnant aux fréquences micro-ondes (**K.Wakino 1989**) (**A. Pashkin 2003**)
- Application lasers : si le praséodyme est dopé avec du CaTiO₃, il peut être excité avec de la lumière dans la région des UV. C'est un matériau idéal en raison de sa faible rémanence et de sa grande stabilité chimique à température ambiante. (**Boutinaud 2005**) (**Pan 2003**) (**Zhu 2011**)
- Semi-conducteurs transparents : le dopage de CaTiO₃ avec des ions 3+ ou 5+ change sa conductivité. Il passe de propriétés isolantes à des propriétés de semi-conducteurs et peut même montrer un comportement métallique. (**Wang 2002**) (**Boutinaud 2005**) (**Pan 2003**)
- Composante de Synroc (de SYNthetic ROCK) une roche synthétique employée dans l'immobilisation des déchets nucléaires. (**Weller 1994**)

Les détails des propriétés de ce composé seront explicités dans la partie **I.3.c**. L'élaboration du cristal de CaTiO₃ est relativement simple par la méthode de fusion de zone verticale à pression atmosphérique. Il présente de larges domaines ferroélastiques qui pourraient en être modifiés sous l'impact du champ électrique. De plus, récemment la polarité des parois entre les domaines ferroélastiques a été mise en évidence.

BaTiO₃ est le composé sans plomb le plus étudié et le plus connu. C'est le premier matériau ferroélectrique et piézoélectrique à avoir été développé à grande échelle sous forme de céramique. Il est très employé dans l'industrie pour ses propriétés en tant que thermistances CTP (Coefficient de Température Positif), condensateurs céramiques ou dans l'optique non linéaire (**Tian 2009**). Ce composé a été étudié en fin de thèse où nous avons pu obtenir des résultats similaires à ceux de CaTiO₃.

Les propriétés de ces composés seront données plus en détails dans le paragraphe n°**I.3** de ce chapitre. En effet l'application d'un champ électrique durant l'élaboration d'un matériau ferroélectrique pourrait avoir un impact sur ses domaines piézoélectriques. De plus, une polarisation « in-situ » serait éventuellement envisageable pour des matériaux dont la température de Curie est proche de la température de fusion. Il est important de remarquer que la température de Curie de BaTiO₃ est très inférieure à sa température de fusion ($T_c = 120\text{ °C}$ et $T_f = 1625\text{ °C}$) ce qui n'est pas le cas pour un matériau tel que LiNbO₃ où $T_c = 1150\text{ °C}$ est assez

proche de $T_f = 1250^\circ\text{C}$. Il serait donc intéressant pour ce dernier d'observer l'interface de solidification et de mesurer l'état de polarisation de ces deux composés pour lesquels la zone de travail du four à image se limite à un gradient thermique de $400^\circ\text{C}\cdot\text{cm}^{-1}$ pour la technique de fusion de zone verticale (**Figure 1**). Malheureusement, ce matériau a été très difficile à élaborer et l'obtention d'un monocristal a été impossible avec la méthode de fusion de zone.

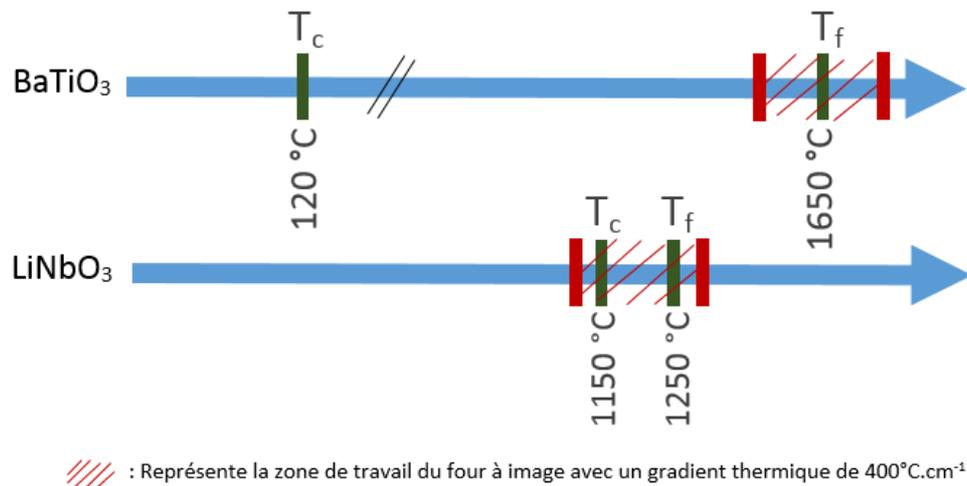


Figure 1 | Zone de travail du four à image lors de la croissance des composés LiNbO_3 et BaTiO_3

Ces nouveaux matériaux non toxiques et peu coûteux présentent cependant des caractéristiques piézoélectriques nettement inférieures au PZT (**Tableau 1**). D'un point de vue d'un industriel, les différentes étapes restent assez complexes. Leur principal travail va être de jouer sur la mise en forme de ces composés (céramiques), puis dans une seconde étape de les refroidir sous un champ électrique externe en vue de les polariser ou de modifier/sélectionner leur état en domaine. A la fin de ces étapes, ces composés sont utilisés dans divers systèmes de conversion d'énergie mécanique-électrique. C'est ainsi que notre projet vise à trouver des solutions alternatives pour simplifier ces étapes d'élaboration. C'est dans ces objectifs que nous souhaitons polariser les matériaux « in situ » lors de leur élaboration en appliquant un champ électrique pendant la croissance cristalline. Le challenge est donc de comprendre et d'étudier le rôle de ce champ électrique dans la sélection, l'orientation et la répartition des domaines.

I.3 Matériaux ferroïques à structures pérovskite

Le titanate de calcium ainsi que le titanate de baryum font partie de la famille des pérovskites. Les matériaux à structure «pérovskite » suscitent depuis de nombreuses années un très grand intérêt pour la recherche scientifique. Du fait de leurs très grandes variétés structurales et compositions chimiques, ils possèdent des propriétés très variées qui les rendent très intéressantes. Toutes ces variétés font des structures pérovskites d'excellents matériaux multifonctionnels. On les retrouve dans plusieurs domaines d'applications dans les milieux industriels, l'aérospatiale, l'automobile, l'optique, les mémoires...

I.3.a. La structure pérovskite

Le nom « Pérovskite » dérive d'un minéral naturel, le titanate de calcium (CaTiO_3). Il a été découvert par le géologue russe Gustav Rose qui l'a nommé en l'honneur d'un grand ministre et minéralogiste russe L.A. Perovski en 1839. De manière plus générale, le nom « pérovskite » a donné son nom aux oxydes ayant pour formule ABO_3 (**Figure 2**). Généralement, le cation A possède un rayon ionique situé entre 1,2 – 1,6 Å et sa valence varie de +1 à +3 (ex : Na^+ , Bi^{3+} , Ca^{2+} ...). Le cation B quant à lui a un rayon ionique plus faible, de l'ordre de 0,6 à 0,7 Å et de valence +3 à +6 (ex : Ti^{4+} , Zr^{4+} , Nb^{5+} ...).

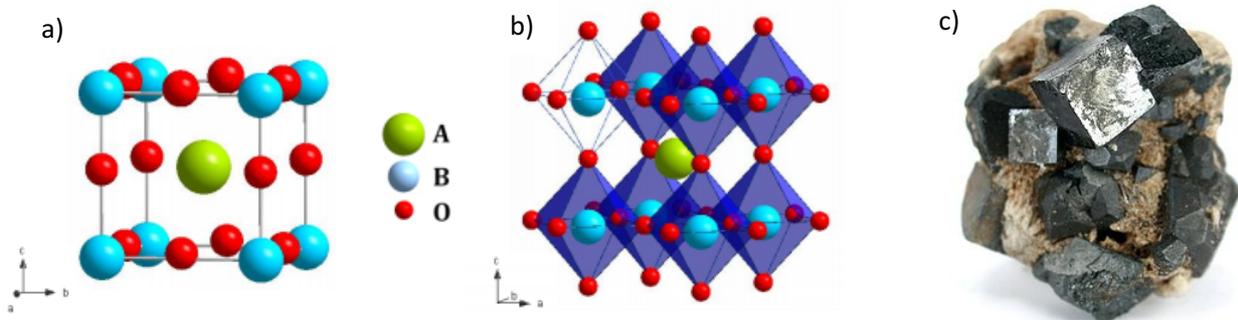


Figure 2 | Structure Pérovskite (a) Représentation de la structure pérovskite ABO_3 idéale, (b) arrangement des octaèdres d'oxygène ABO_6 dans la structure pérovskite, (c) CaTiO_3 à l'état naturel (**Bayart 2014**).

La structure pérovskite idéale correspond à une structure centrosymétrique et présente une maille cubique simple dans le groupe $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$. Dans cette symétrie les pérovskites sont non polaires. Ils ne présentent pas de défauts chargés et sont donc des isolants. Les structures non idéales et polaires sont définies par de légères déformations : distorsion et rotation des octaèdres BO_6 dans leurs mailles élémentaires (de type quadratiques, rhomboédriques ou orthorhombiques) ou des décalages des ions A et B par rapport à leur positions idéales. Pour le cas de CaSnO_3 et CaTiO_3 , par exemple, la maille est distordue mais la structure est non polaire. Ceci vient de la déformation des octaèdres d'oxygène BO_6 avec un décentrage de l'ion B.

Suivant la nature des atomes composant la structure de la pérovskite, la symétrie cubique peut être modifiée. La stabilité de la structure idéale dépend donc de la taille des rayons ioniques des cations et des anions ainsi que de la différence d'électronégativité entre eux. Deux facteurs influent essentiellement sur la stabilité de la structure pérovskite : l'ionicité des liaisons anion-cation et le facteur de tolérance de Goldschmidt (**Liu 2009**).

La ionicité des liaisons qui caractérise la structure va rendre la structure plus stable thermiquement, elle est basée sur la différence d'électronégativité entre les différents ions. Elle est donnée par la formule suivante :

$$\bar{\chi} = \frac{\chi_{A-O} + \chi_{B-O}}{2} \quad \text{Équation 1}$$

Où χ_{A-O} et χ_{B-O} sont les différences d'électronégativité entre les cations A et B et les oxygènes.

L'existence de distorsion au sein de la structure va dépendre de la taille des cations A et B. afin de caractériser cette notion, Goldschmidt a défini en 1927 un critère appelé facteur de tolérance t qui prend en compte la taille des ions de la structure pour décrire toutes les structures qui peuvent dériver de la pérovskite :

$$t = \frac{(R_A + R_O)}{\sqrt{2} (R_B + R_O)} \quad \text{Équation 2}$$

Ce facteur permet de quantifier et d'expliquer la stabilité et l'existence des distorsions dans la structure pérovskite. En fonction de la valeur obtenue de t, diverses structures sont valables pour la pérovskite. La pérovskite est une structure dont l'empilement des cations et des anions sont tangents entre eux, dans cette perspective, le cas idéal serait un t égal à 1 pour une géométrie cubique.

D'un point de vue expérimental, la structure pérovskite est stable pour $0.75 < t < 1.06$ (**Philipp 2003**). Cette observation nous donne une idée sur le nombre de substitutions différentes qui peuvent avoir lieu sur les sites A et B et donc sur la grande variété de composés qui peuvent exister. Pour un $t > 1$, cette situation fait apparaître une structure non centrosymétrique. Une polarisation peut ainsi se créer au sein du composé et induire un moment dipolaire. Ce phénomène est appelé la ferroélectricité. C'est le cas pour BaTiO_3 ($t = 1,063$) et PbTiO_3 ($t = 1,001$) par exemple à température ambiante. Pour $t < 1$, des symétries plus basses sont observées, des distorsions de type orthorhombiques ou rhomboédriques sont favorisées.

Ce facteur permet de décrire si la structure sera déformée ou non. Cependant ce facteur n'est qu'un indicateur et ne permet pas de connaître avec exactitude la structure de la pérovskite. Seules les expériences et les techniques d'analyses peuvent nous renseigner sur la géométrie du composé.

I.3.b. Matériaux ferroïques : Définitions

L'origine du radical « ferro » remonte à Pierre Weiss dans les années 1900, il a observé que le fer et certains métaux sont composés de « domaines » minuscules rassemblant un certain nombre d'atomes. Ce terme s'est par la suite démocratisé pour tous les matériaux constitués de domaines.

Les matériaux ferroïques sont d'une grande importance en physique fondamentale mais également dans le milieu industriel. Nous les retrouverons notamment dans le domaine du stockage d'information, les mémoires ferroélectriques Fe-RAM (Ferroelectric Random Access Memory), la fabrication des détecteurs pyroélectriques IR par exemple.

Ces matériaux ont la particularité d'afficher une rupture de symétrie spontanée qui peut être renversée sous l'effet d'une simulation externe suivant la nature du ferroïque (**Figure 3**). Nous pouvons trouver des matériaux ferromagnétiques, ferroélectriques, ferroélastiques et ferrotoroïdiques. Ils présentent tous un cycle d'hystérésis ainsi qu'un paramètre d'ordre (aimantation spontanée, polarisation spontanée, déformation spontanée ou organisation des moments toroïdaux en vortex). Cette quantité physique correspond à un changement de symétrie durant les différentes transitions de phase du matériau. Celui-ci peut être renversé sous l'application d'une force qui peut être due à l'application d'un champ magnétique, d'un champ électrique, d'une contrainte mécanique ou d'un champ électromagnétique. Donc pour une valeur déterminée de l'aimantation, du champ électrique ou d'une contrainte, deux états thermodynamiquement stables existent.

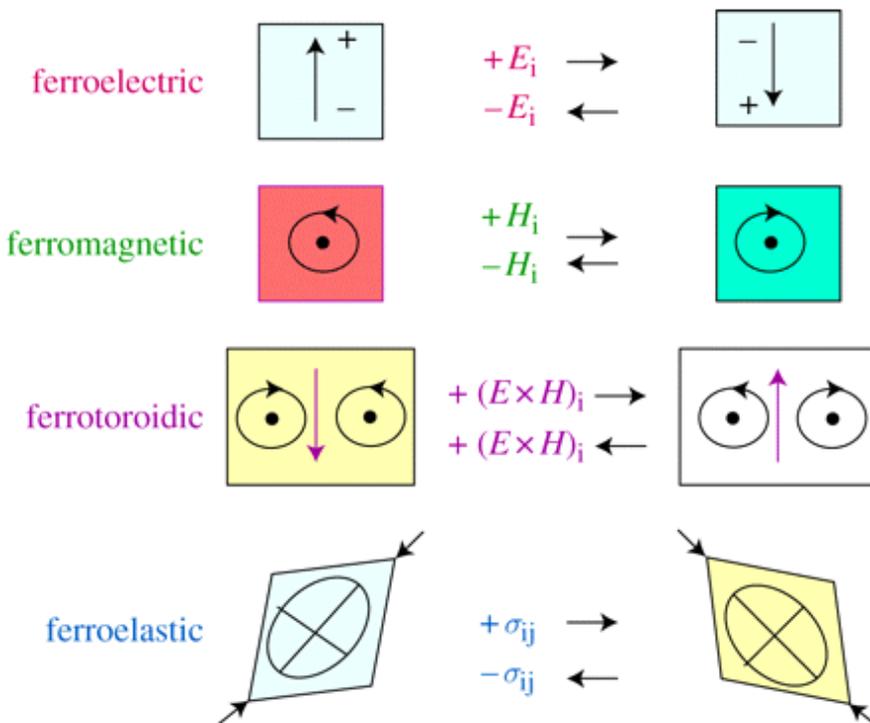


Figure 3 | Schéma des ordres ferroïques (Velev 2011)

Lors d'une transition de phase d'un matériau, le paramètre d'ordre passe d'une valeur nulle à haute température à une valeur non nulle à basses températures. Certaines symétries vont être brisées et des « domaines » vont apparaître simultanément. Ce sont des divisions spontanément en petites régions de polarités différentes. Les interfaces entre les domaines adjacents sont appelées, « parois de domaines ». Une paroi de domaine n'est pas une interruption de l'ordre au sein d'une cristallite, il s'agit tout au plus d'une zone où le réseau est distordu. La **Figure 4** met en évidence les domaines pour le cas d'un matériau ferroélectrique. Les moments dipolaires dans les domaines sont orientés de façon unidirectionnelle. Dans ce modèle, les parois présentent un angle de 90° . Dans cette région nous apercevons une rotation effectuée par les moments dipolaires sans s'annuler complètement. Ces parois sont des régions électriquement perturbées.

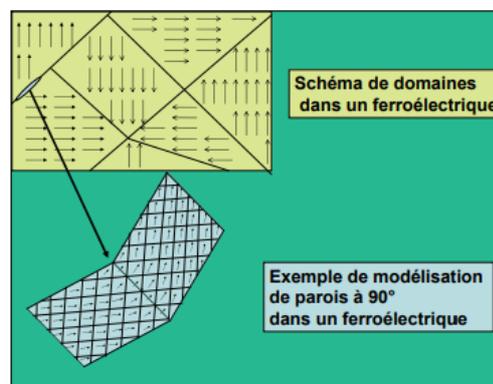


Figure 4| Exemple de domaines et de parois dans un ferroélectrique. Modèle de W. Cao et L.E. Cross. (Cao 1991)

Dans cette thèse nous nous intéressons uniquement à des matériaux ferroélectriques (BaTiO_3) et ferroélastiques (CaTiO_3). Nous décrivons donc ci-dessous ces deux ordres ferroïques.

1.3.c. La pérovskite Titanate de Calcium, CaTiO_3

1.3.c.i. CaTiO_3 , matériau ferroélastique

Le titanate de calcium est un matériau dit ferroélastique. K. Aizu a introduit la notion de ferroélasticité en 1969 (**Aizu 1969**). Un matériau est dit ferroélastique si sous l'action d'une contrainte mécanique, le matériau va subir une transformation. En d'autres termes, un matériau est ferroélastique s'il possède au minimum deux états stables (à l'échelle microscopique), ayant des énergies équivalentes et lors de l'application d'une contrainte mécanique il peut passer d'un état stable à un autre (**Toledano 1974**). Ces composés présentent également un cycle d'hystérèse de la déformation mécanique en fonction de la contrainte.

Nous avons illustré ce phénomène dans la **Figure 5**. Lorsque nous appliquons une contrainte sur un cristal ayant pour paramètre de maille a , il va se « transformer » en un cristal quadratique de paramètre de maille $a \times a \times c$. Cependant, l'obtention de ce nouveau cristal peut s'effectuer suivant les trois directions de l'espace X, Y ou Z du référentiel initial. Ce cristal nouvellement formé va avoir plusieurs orientations possibles. Ce phénomène entraîne la création de domaines dans le cristal qui correspondront chacun à une orientation possible du réseau cristallin.

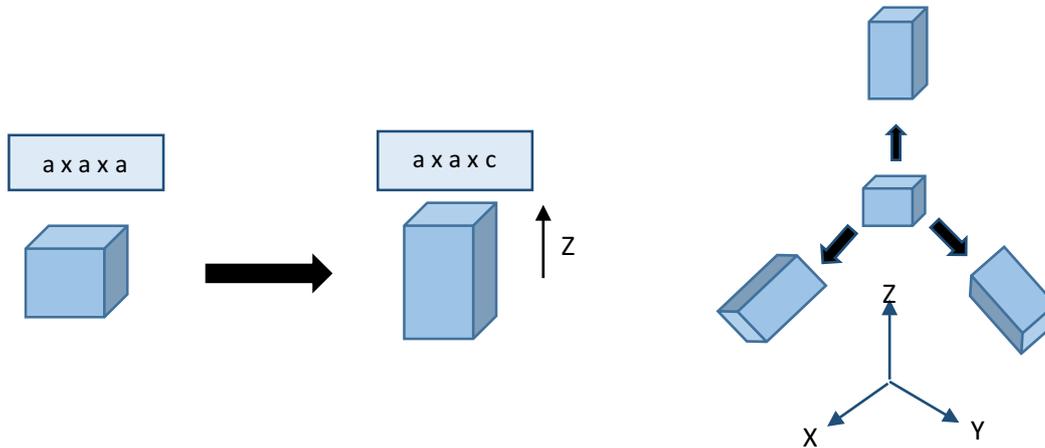


Figure 5 | Schéma de principe de déformation d'un matériau ferroélastique

Le cycle d'hystérésis en **Figure 6** est typique pour un ferroélastique. Ce cycle représente la variation de la déformation en fonction de la contrainte mécanique. Les segments AB et CD correspondent à deux états possibles. Les segments BB' et DD' représentent quant à eux les transitions entre ces états. Ces variations ont lieu en dessous d'une certaine température appelée température ferroélastique de Curie T_c .

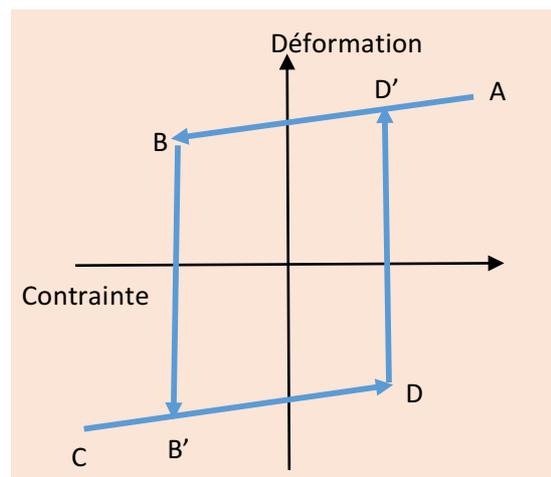


Figure 6 | Courbe d'hystérésis typique d'un cristal ferroélastique

Au-delà de cette température, un seul état est possible lors d'une contrainte. C'est le domaine paraélastique. Toutes les transitions ferroélastiques/paraélastiques se produisent nécessairement avec un changement du système cristallin. Aizu et al (**Aizu 1969**) ont répertorié toutes les transformations possibles.

1.3.c.ii. CaTiO₃ : Structure, stabilité, transitions de phase

La structure la plus simple et la plus stable pour CaTiO₃ est sa phase cubique. De plus, de hautes pressions ont été appliquées sur ce matériau dans le but d'étudier sa stabilité. Guennou et al (**Guennou 2010**) ont montré que pour des pressions de 60 GPa et 55 GPa, la structure orthorhombique de CaTiO₃ demeurait stable. Les octaèdres TiO₆ présentent un angle de 90° et ont six liaisons identiques entre les Ti et les O à 1,95 Å. Cette structure subit plusieurs transitions de phases qui vont dépendre des conditions de températures et de pressions (**Yamanaka, 2002**). Elle présente une distorsion orthorhombique de groupe d'espace Pbnm qui influence ses propriétés diélectriques. Cette transition est énergétiquement favorable à température ambiante (**Woodward, 1997**) due à son facteur de tolérance de $t \approx 0,95$. Sa permittivité diélectrique est d'environ 168 à température ambiante et de 331 à très basses températures (vers 4,2 K). Il a été classé dans la catégorie des paraélectriques quantiques à l'instar de SrTiO₃ et KTaO₃. Cependant des études (**Lemanov 1999**) ont été réalisées et montrent que la constante diélectrique augmente lorsque la température diminue et sature à de très basses températures. Lemanov et al ont montré qu'à de très basses températures, la constante diélectrique atteint une valeur de 331, (**Figure 7**). Suivant ce comportement, CaTiO₃ a été classé dans la catégorie des matériaux qui ont une « tendance » à la ferroélectricité et dans la catégorie des paraélectriques quantiques similaire à SrTiO₃, KTaO₃ et TiO₂. Des études spectroscopiques ont été effectuées sur un cristal de CaTiO₃ couvrant une large plage spectrale (statique à 10 THz) et impliquant des mesures diélectriques, infrarouges et Raman. Une extrapolation a été réalisée à la suite de ces mesures et CaTiO₃ posséderait une transition ferroélectrique pour une température d'environ -111 K (**Lemanov 1999**)(**Zelezny, 2002**). Plus tard, Eklund et al (**Eklund, 2009**) ont montré que lorsque CaTiO₃ subissait une contrainte de 1,5% en traction, une transition ferroélectrique vers une structure orthorhombique pouvait avoir lieu.

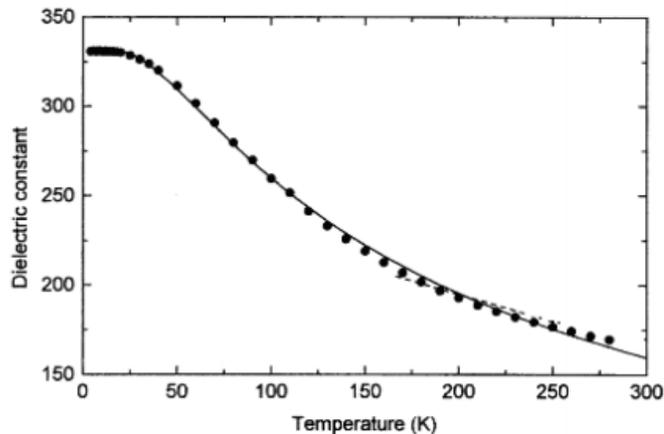


Figure 7 | Variation de la constante diélectrique de CaTiO_3 en fonction de la température (Lemanov, 1999)

Sous l'application d'un champ électrique, il peut présenter une polarisation induite importante. Des déplacements de charges positives peuvent avoir lieu suivant le sens du champ et les charges négatives dans un sens opposé. Un dipôle électrique est ainsi créé proportionnel et parallèle au champ. Par contre, lors de l'annulation du champ, les charges déplacées retournent à la position initiale et la polarisation s'annule, contrairement aux matériaux ferroélectriques, il n'y a pas d'hystérésis.

Les paramètres de maille de CaTiO_3 orthorhombiques de la phase Pbnm ont été déterminés expérimentalement avec $a = 7.64\text{\AA}$, $b = 5.44\text{\AA}$, $c = 5.38\text{\AA}$ avec un paramètre de maille dans sa forme pseudocubique de $a = 3.82\text{\AA}$ (Lemanov, 1999). La Figure 8 montre la structure cristalline de CaTiO_3 suivant les différentes rotations que les octaèdres peuvent prendre en fonction des conditions de pression et de température du matériau. Les rotations des octaèdres peuvent être soit en phase soit en opposition de phase avec la même amplitude de rotation et dévient le long des directions [001] et [010]. Ces rotations ont été décrites par Glazer qui a mis en évidence 23 modes possibles de rotation en attribuant une notation a, b et c suivant l'axe de rotation (Glazer, 1972). Si des rotations sont identiques, le symbole se répète trois fois (ex : (a a a)). Des exposants sont apportés aux différents symboles suivant le type de rotation. « 0 » signifie qu'il n'y a aucune rotation, « + » lorsque les octaèdres de la couche n tournent ou pivotent en phase et « - » en opposition de phase par rapport à la couche n+1. Pour CaTiO_3 , la structure cristalline est définie selon la notation de Glazer par $(a^-b^+a^-)$.

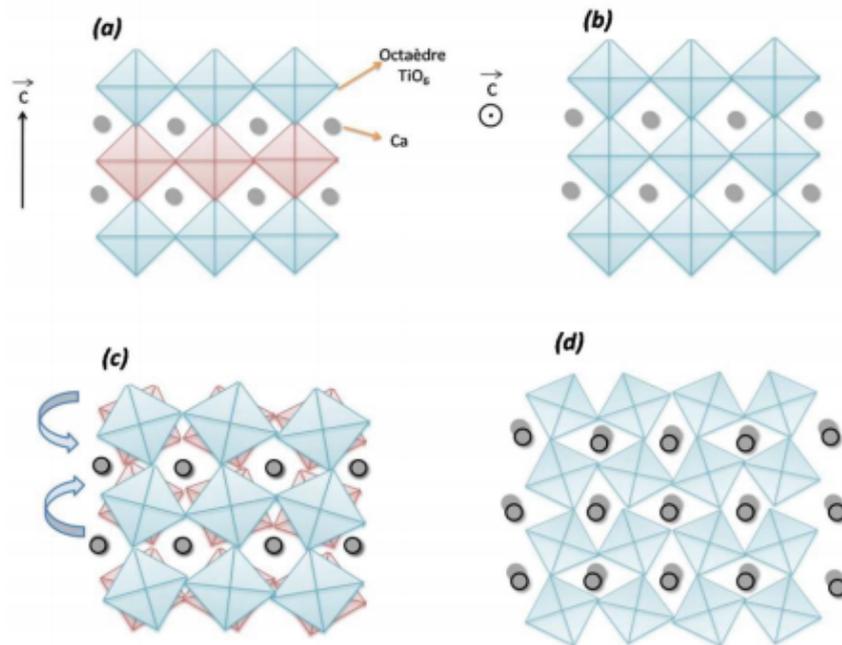
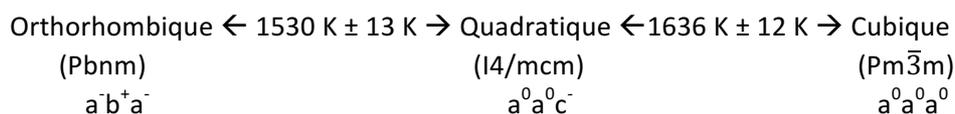


Figure 8 | Enchainement d'octaèdres non déformés selon l'axe c a) dans le plan b) perpendiculaire au plan. Enchainement d'octaèdres déformés c) projection suivant la direction [100] où les octaèdres pivotent en antiphase d) projection suivant [001] où les octaèdres pivotent en phase (figure reproduite de **Roukos, 2015**)

Les transitions de phase de ce composé ont longtemps été étudiées et les valeurs obtenues furent par la suite confirmées par d'autres auteurs. La stabilité de la structure dépend des tailles des ions Ca^{2+} , Ti^{4+} et O^{2-} , ils peuvent varier en fonction de la pression ou de la température appliquée (à basse ou haute température). Les études réalisées par Ali et al (**Ali, 2005**), par l'intermédiaire d'un affinement de Rietveld (calcul des déplacements des ions et angles de rotation des octaèdres) à partir des diagrammes de diffraction de rayons X et de diffraction des neutrons, montrent que CaTiO_3 passe par plusieurs transitions. Les transitions de phases apparaissent à 1530 K vers une structure cubique $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$ (**Parlinskia, 2001**) (**Kersch, 2009**) (**Yashima, 2009**). CaTiO_3 passe d'une structure orthorhombique (Pbnm) en une phase quadratique (I4/mcm) à 1530 K puis pour une température supérieure à 1636 K en structure cubique. Nous pouvons résumer ses transitions de phases de la manière suivante :



I.3.d. La pérovskite Titanate de Baryum BaTiO_3

Le titanate de Baryum fait partie de la catégorie des matériaux ferroélectriques.

Les cristaux ferroélectriques présentent une polarisation spontanée en l'absence de champ électrique. Sous l'application d'un champ, cette polarisation peut être renversée $\pm P$ (Schmid 1994). Il existe une température appelée température de Curie au-dessus de laquelle la polarisation spontanée s'annule, le matériau devient paraélectrique. Sous l'application d'un champ électrique extérieur, les matériaux ferroélectriques présentent un cycle d'hystérésis de la polarisation électrique $P(E)$.

La ferroélectricité d'un matériau est liée à sa symétrie, la structure cristalline doit être nécessairement non centro-symétrique. Certains ions dans la structure se déplacent les uns par rapport aux autres. Ceci se traduit par une déformation et un abaissement de symétrie de la maille. Les barycentres des charges positives et négatives ne sont alors plus confondus. Des dipôles électriques apparaissent entre les centres de charges positives/négatives. La **Figure 9** met en évidence la structure de BaTiO_3 sans champ et sous champ électrique.

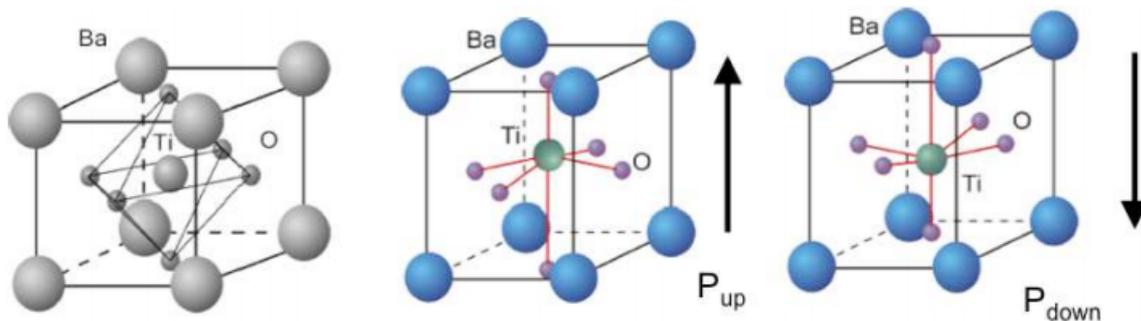


Figure 9 | Structure de BaTiO_3 , sans champ puis lorsqu'un champ est appliqué (Hatnean 2012)

BaTiO_3 est le ferroélectrique le plus étudié en raison de sa structure moins compliquée que celle de nombreux autres matériaux tel que LiNbO_3 . La polarisation spontanée d'un monocristal de BaTiO_3 à température ambiante se situe entre $0,15 \text{ C/m}^2$ (Von Hippel 1950) et $0,26 \text{ C/m}^2$ (Shieh 2009). Il offre ainsi une meilleure approche des phénomènes et fait l'objet de nombreuses applications industrielles. La structure de BaTiO_3 à haute température est cubique. Au fur et à mesure que la température décroît, ce composé subit une série de transitions de phase suivante (Nayak 2014) (Spanier 2006) :

rhomboédrique $\leftarrow 183 \text{ K} \pm 10 \text{ K} \rightarrow$ orthorhombique $\leftarrow 273 \text{ K} \pm 10 \text{ K} \rightarrow$ quadratique $\leftarrow 393 \text{ K} \pm 10 \text{ K} \rightarrow$ Cubique
 (R3m) (Amm2) (P4mm) (Pm-3m)

De plus une déformation de la structure est observée. Les cations Ti^{4+} et Ba^{2+} sont décalés de leur position initiale. L'hybridation des orbitales métalliques 3d pointent vers les orbitales 2p (des oxygènes), ce qui mène à la déformation des octaèdres TiO_6 (**Figure 9**).

La polarisation dans les matériaux ferroélectriques n'est pas orientée de façon uniforme dans le cristal. Chaque domaine ferroélectrique présente des dipôles qui vont être orientés dans la même direction (polarisation spontanée). Suivant les conditions de croissance et les contraintes extérieures, la forme et le nombre de ces domaines peuvent varier. Lors du frittage de céramique, la polarisation des différents domaines a tendance à s'orienter de manière aléatoire, le matériau ne possède alors aucun moment dipolaire électrique d'un point de vue macroscopique. Afin d'orienter ces domaines, l'application d'un champ électrique est nécessaire. Les parois de domaines vont ainsi se déplacer afin que les domaines s'orientent dans le sens du champ au détriment des autres orientations (**Figure 10**). Si nous supprimons le champ, les parois de domaines ne reviennent pas à leur position initiale.

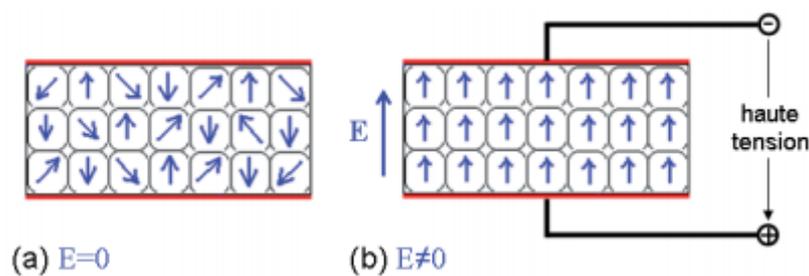


Figure 10| Représentation schématique de la polarisation diélectrique P d'une céramique (a) non polarisée, (b) d'une céramique polarisée pendant l'application d'un champ électrique externe E (**Albino 2013**).

D'après Tsuboi et al (**Tsuboi, 2009**), l'application du champ électrique lors de la croissance modifierait les potentiels électrochimiques à l'interface du liquide et du solide et pourrait ainsi réguler la croissance.

La méthode Czochralski fait partie d'une des deux méthodes les plus employées pour la synthèse de matériaux ferroïques tels que BaTiO_3 ou LiNbO_3 . Pour ce dernier composé, cette technique a pour inconvénient de ne pas produire de cristaux stœchiométriques avec un taux de niobium de 10% légèrement en excès par rapport à celui du lithium. Ceci révèle donc des défauts intrinsèques dans sa structure. La deuxième méthode est une déposition en phase gazeuse des éléments qui donne des échantillons parfaitement stœchiométriques (**Wernberg, 1993**).

Suite à plusieurs essais de croissance, nous avons obtenu seulement 1,5 cm de cristal de LiNbO_3 . Malgré le balayage d'oxygène et l'excès en lithium dans la composition, la zone liquide n'est pas restée stable et plusieurs coulées ont été observées. La **Figure 11a** montre le cristal que nous avons obtenu après l'avoir coupé et poli. Le champ électrique a été appliqué au bout de 1 cm de croissance cependant le peu de cristal qui a été synthétisé ne nous permet pas de réaliser des analyses sur l'influence du champ dans le cristal de LiNbO_3 . Des mesures par la diffraction de rayons X par la méthode de Laue ont été effectuées sur toutes la longueur de l'échantillon afin de vérifier l'orientation cristallographique de ce matériau et si nous avons bien

obtenu un monocristal. La **Figure 11b** nous montre les résultats obtenus. D'autres images ont été enregistrées et révèlent le même profil qui confirme bien que nous avons un monocristal. L'une des cristallites possède une direction proche de [012].

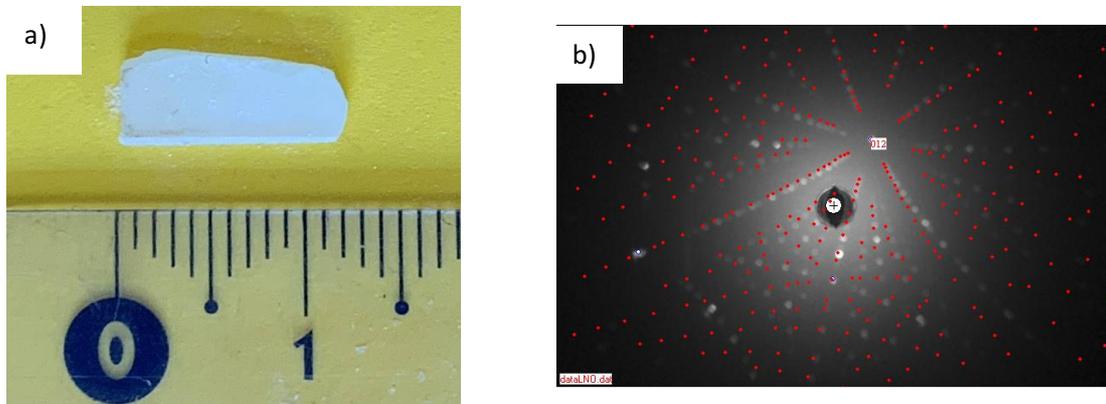


Figure 11 | Cristal de LiNbO₃ a) photographie du cristal obtenu b) Image de la diffraction de rayons X par la méthode de Laue

I.4 Notions de domaines et parois de domaines

I.4.a. Observation et taille des parois de domaines

Dans tous les matériaux ferroïques, l'existence, la taille et le nombre de domaines dépendent des composés. La taille des domaines est déterminée par la concurrence entre l'énergie surfacique du domaine et la pénalité d'énergie nécessaire pour créer les parois de domaines. Le coût en énergie des parois de domaines augmente linéairement avec le nombre des parois dans l'échantillon. Dans les ferroélectriques, les domaines plus petits ont des énergies dépolarisantes et élastiques plus faibles, mais le gain d'énergie dû à la réduction de la taille du domaine est compensé par le nombre croissant de parois de domaines. Un matériau est dans son état d'équilibre lorsque son énergie totale est minimisée. Un certain nombre de domaines peut subsister tant que son énergie est inférieure à l'énergie des parois de domaines. La densité d'énergie des domaines est de ce fait proportionnelle à la taille des domaines :

$$E = Uw$$

Où U est la densité de volume d'énergie du domaine et w est la largeur du domaine (**Catalan 2012**)

Les parois de domaines ont une épaisseur qui peut être négligeable par rapport à la largeur des domaines, cependant ces parois ont une épaisseur finie qui dépend de certaines constantes. Pour chaque matériau donné, nous pouvons écrire (**Catalan, 2007**):

$$G = w^2/\delta d$$

Avec G un paramètre sans dimension, δ l'épaisseur de la paroi de domaine et d la longueur de la paroi.

Cette équation est utilisée afin d'estimer l'épaisseur de la paroi de domaine de tout ferroïque et ainsi de les comparer. Dans la plupart des matériaux, nous pouvons noter que les domaines sont de taille microscopique allant de 10^{-4} à 10^{-6} m. Ces domaines ferroélastiques et ferroélectriques ont donc généralement une taille suffisamment grande permettant l'observation à l'aide d'un microscope optique. La taille des domaines est une notion assez importante vu qu'elles influencent les propriétés physiques des ferroélastiques et des ferroélectriques. De plus, pour des applications industrielles, La densité de stockage est plus élevée si les parois de domaines sont plus étroites.

De nombreuses techniques expérimentales ont été mises au point au fil des années permettant l'observation des domaines ainsi que les parois qui les séparent. Dans notre cas, nous avons pu observer ces domaines dans le matériau CaTiO_3 à l'aide d'un microscope optique et par AFM. Des observations par AFM ont déjà été réalisées par Shilo et al (**Shilo, 2004**). L'effet du champ électrique sur les domaines a également été discuté. Les images obtenues seront présentées dans le **chap III** de ce manuscrit.

Les domaines, ainsi que les parois, sont facilement localisables et apparaissent comme des fines lignes droites au microscope optique (**Salje 2012**). Certains matériaux présentant des domaines à 180° ne peuvent pas être observés avec un simple microscope optique et nécessite d'autres techniques tel que la génération de seconde harmonique (SHG). Le signal SHG apparait seulement pour des matériaux dont la structure est non-centrosymétrique et dépend de la susceptibilité électrique de second ordre. Le SHG est un phénomène d'optique non linéaire dans lequel deux photons ayant la même fréquence interagissent avec un matériau non linéaire, ils sont donc « combinés » et génèrent un nouveau photon avec deux fois plus d'énergie que le photon initial. A proximité des parois de domaines, le signal SHG est amélioré et peut être utilisé afin d'obtenir des profils en 3D de ces parois. (**Kampfe 2014**). LiNbO_3 est très sensible à cette technique comme nous pouvons l'observer sur la **Figure 12**.

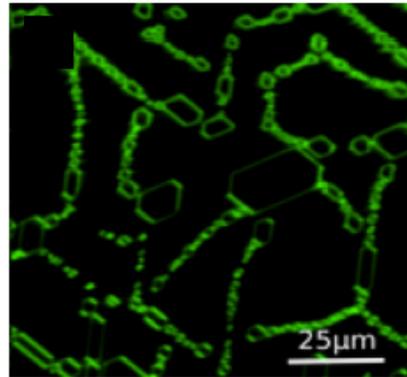


Figure 12 | Observation des parois de domaines de LiNbO_3 avec le signal SHG (Kampfe 2014)

La résolution spatiale du SHG est limitée par la diffraction optique, le signal observé aux parois de domaines est souvent mélangé aux signaux des domaines environnants. Sur cette image, les parois de domaines apparaissent en vert, par contre les domaines apparaissent en noir du fait d'une intensité trop faible. Une autre technique permet de mettre en évidence les parois de domaines, il s'agit de la méthode TEM. Cette méthode permet d'obtenir une mesure directe de l'épaisseur des parois de domaine. C'est une technique dans laquelle un faisceau d'électrons est transmis à travers un échantillon très mince. Les effets des interactions entre l'échantillon et les électrons donnent une image de résolution 0,08 nm. Les images obtenues par TEM montrent des espacements interatomiques avec un contraste légèrement différent dû à la faible désorientation des plans cristallographiques dans la paroi du domaine (Jia, 2008) .

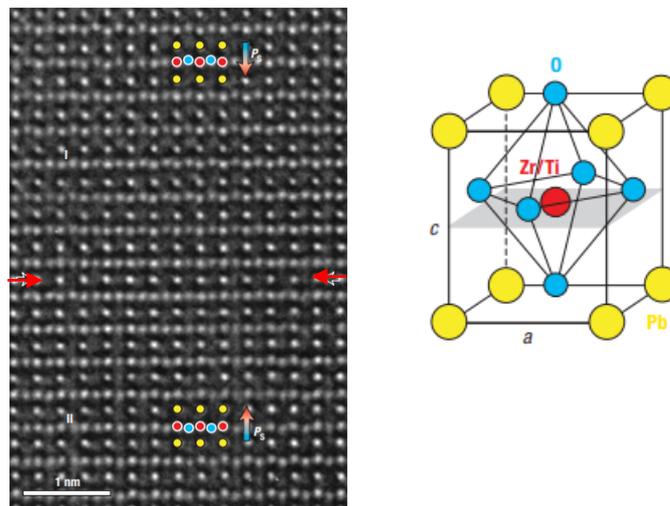


Figure 13 | Image d'une paroi de domaine longitudinal pour le composé $\text{PbZr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_3$ suivant la direction $[-110]$ (Jia 2008)

La **Figure 13** montre une image prise par TEM du composé $\text{PbZr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_3$. L'interface est marquée par deux flèches rouges horizontales. L'arrangement des atomes de la structure n'est pas parfaitement aligné et met en évidence une structure non centrosymétrique du composé.

I.4.b. Polarité des parois de domaines dans le ferroélastique CaTiO_3

Dans les matériaux à structure pérovskite, et comme nous l'avons vu précédemment, la structure idéale est une structure à géométrie cubique. Nous avons donc une structure centrosymétrique. Pour des matériaux ferroélastiques, les octaèdres formés par les oxygènes présentent une rotation dans la structure et s'en trouvent désaxés. Malgré ce phénomène, le matériau ne peut pas induire une polarisation car son atome central n'a pas subi de déplacements. Dans deux domaines ferroélastiques adjacents, les octaèdres subissent des rotations dans des directions opposées (**Figure 14**). Théoriquement, afin d'obtenir une polarisation, l'atome B devrait être décentré. Janovec et al (**Janovec 2006**) avaient relevé que normalement toutes les parois de domaines dans les ferroélastiques devraient être polaires par symétrie et pourraient donc supporter une polarisation électrique.

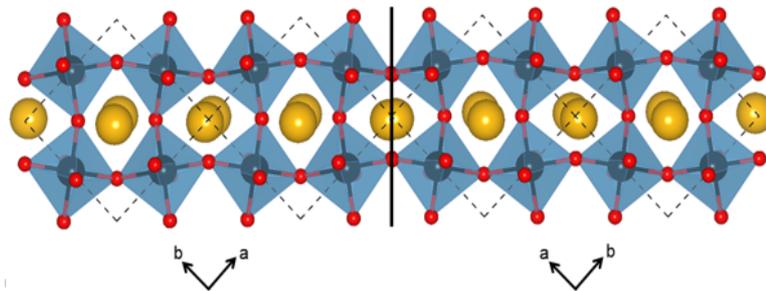


Figure 14 | Rotation des octaèdres dans un matériau ferroélastique (Nataf 2018)

Plus tard des expériences ont été réalisées afin de prouver la polarité locale des domaines de certains composés ferroélastiques. Le composé CaTiO_3 est connu pour ne pas être un matériau polaire, cependant des recherches récentes ont prouvé la polarité des parois de domaines dans ce matériau. Yokota et al (**Yokota, 2014**) ont mis en évidence le caractère polaire des parois de domaine dans CaTiO_3 avec le signal SHG (**Figure 15**).

L'image de la **Figure 15a** prise par microscopie optique met en évidence les domaines et parois de domaines à la surface du matériau. Le zoom de cette image est présenté en haut à droite. Ce zoom révèle des domaines alignés parallèlement dans une direction spécifique. Le SHG a été mené sur cette région spécifique du matériau.

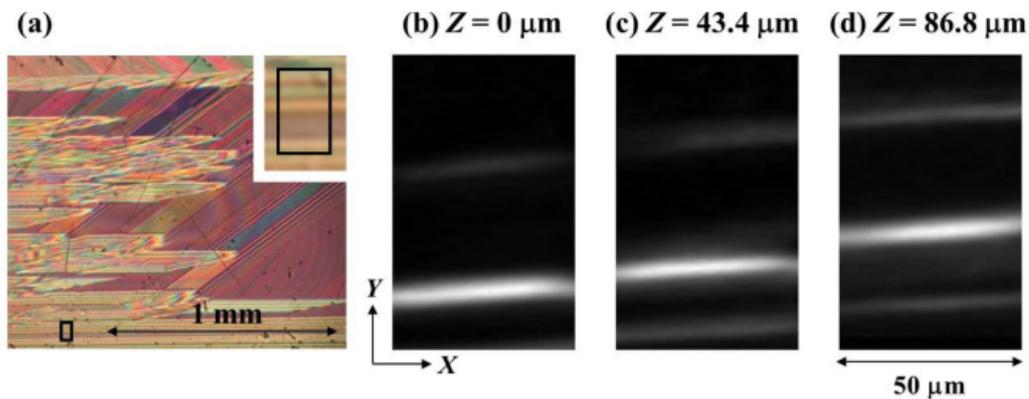


Figure 15 | Signal SHG des parois de domaines dans CaTiO_3 a) image prise par un microscope optique polarisé de CaTiO_3
b)-d) Images prises par SHG à différentes profondeurs de la surface (**Yokota 2014**)

Comme nous l'avons vu précédemment, le signal SHG se produit seulement lorsque la susceptibilité électrique de second ordre est différente de 0. Ce cas est possible pour des structures non-centrosymétriques et donc des composés polaires. La **Figure 15** met en évidence un composé ayant une forte densité en domaines, les images SHG ont été prises à différentes profondeurs de l'échantillon dans le plan parallèle à la surface. Nous pouvons voir que les parois de domaines apparaissent blanches alors que les domaines restent noirs puisque CaTiO_3 est une structure non polaire.

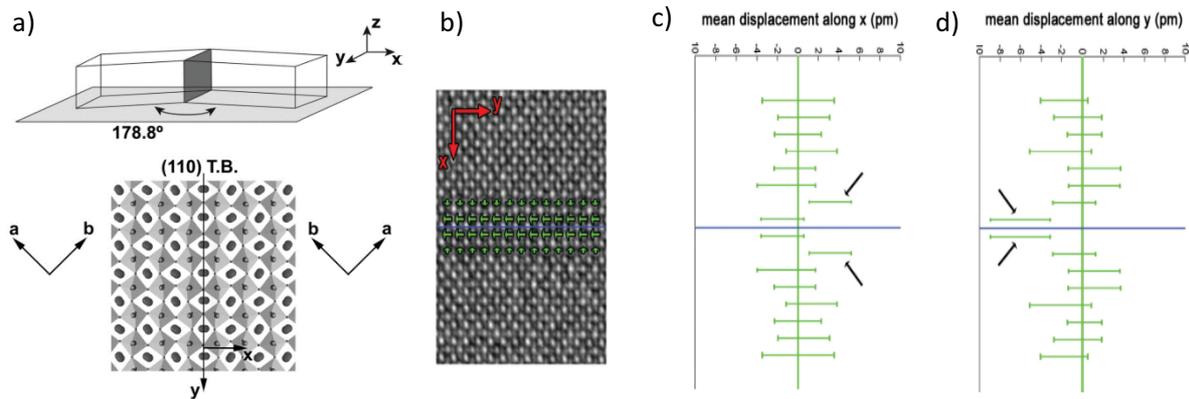


Figure 16 | Mesures réalisées par TEM a) Schéma d'une paroi de domaine indiqué par un plan gris avec comme référence (x, y, z) pour les mesures de déplacements. Les Ca sont représentés par des larges cercles pleins, Ti par des cercles hachurés de taille moyenne et O par des petits cercles. b) Estimation des positions atomiques au voisinage des parois de domaines c) et d) Déplacement des atomes de Ti dans les directions x et y. (Van Aert, 2012)

Une deuxième mise en évidence de la polarité des parois de domaines a été réalisée par aberration-correcting TEM. CaTiO_3 (110) de forme orthorhombique Pnma a été imagé suivant l'axe [001].

La **Figure 16** montre les images obtenues par TEM avec une résolution de 0.8 \AA et un angle entre les domaines de $178,8^\circ$. Les distances inter atomiques ont été déterminées entre Ca-Ca et Ti-Ti. Les déplacements des positions des Ca sont trop petits pour pouvoir être déterminés. Par contre les distances Ti-Ti au voisinage des parois ont clairement été observées. Un déplacement de $3,1 \text{ pm}$ a été observé dans la direction x (perpendiculaire à la paroi de domaine). Un plus grand déplacement dans la direction y (parallèle à la paroi) est de $6,1 \text{ pm}$. Tout ceci correspond à une polarisation de $0,004$ à $0,02 \text{ C/m}^2$. Cette valeur est comparable à la polarisation spontanée du titanate de baryum ($0,24 \text{ C/m}^2$). Malgré les études qui ont montré la polarité des parois de domaines dans CaTiO_3 , la polarisation de ce matériau reste relativement faible. La volonté initiale de ce sujet de thèse est donc d'amplifier la valeur de polarisation en exacerbant les déplacements ioniques au voisinage de la paroi de domaines sous l'effet d'un champ électrique intense. Augmenter ces déplacements augmenterait également ses propriétés physiques. Afin de réaliser ceci, nous allons appliquer un champ électrique pendant la croissance du matériau c'est-à-dire pendant son élaboration. Nous espérons qu'en appliquant un tel champ pendant la croissance, le matériau se polariserait in-situ.

I.5 Croissance cristalline

I.5.a. Avantages et inconvénients des différentes techniques

Un des pionniers de la technologie de fabrication des cristaux est A. Verneuil en 1902 qui met au point un procédé de synthèse des monocristaux d'alumine dopés. Son but était de synthétiser les premiers monocristaux de rubis et saphir (**Verneuil 1904**) pour la joaillerie par une technique de croissance par fusion à la flamme, qui porte désormais son nom. Il a réussi à contrôler la nucléation et le diamètre des monocristaux avec des températures de fusion allant jusqu'à 2000°C. Un bref historique de la cristallogénèse a été énoncé dans **l'annexe 1**. L'intérêt de plus en plus croissant des cristaux dans le domaine de la recherche depuis les années 50 va voir apparaître de plus en plus de nouvelles techniques différentes inspirées directement du procédé de Verneuil. Ainsi, de nouveaux travaux vont se développer afin de créer des matériaux qui n'existent pas dans la nature..

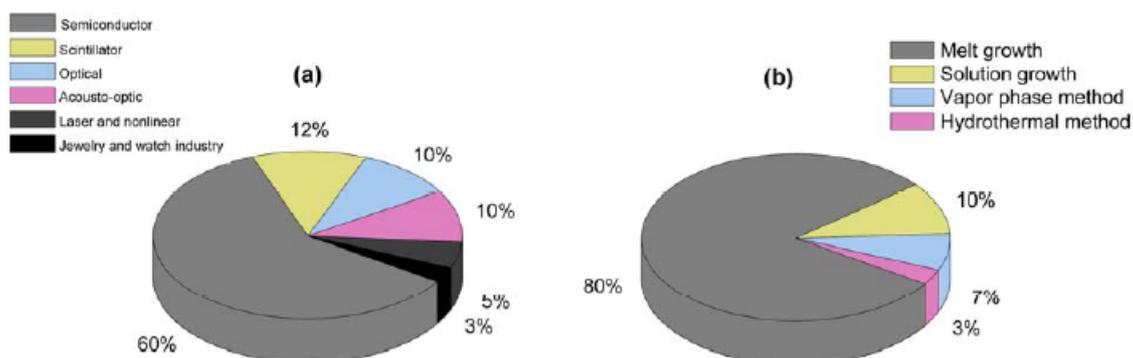


Figure 17 | Répartition a) de la production mondiale des cristaux b) des méthodes de croissance (Scheel 2000)

De nos jours, dans le milieu industriel et en laboratoire, la synthèse des monocristaux se réalise à 80% par cristallisation à l'état fondu (**Figure 17**) et la production mondiale est estimée à plus de 20 000 tonnes par an, dont 60 % pour l'élaboration de semi-conducteurs.

Les méthodes les plus souvent employées et les plus connues sont les méthodes de Czochralski, Bridgman, Kyropoulos ou encore la méthode de la zone flottante. C'est en 1950 que les laboratoires Bell aux Etats-Unis font la découverte du transistor. Cette découverte va permettre d'effectuer la première croissance cristalline dans le milieu industriel par la méthode de Czochralski pour le germanium (**Little, 1950**).

Les nombreux travaux sur la croissance cristalline vont apporter de grandes avancées techniques notamment dans le domaine de l'électronique et de l'optique. Au cours de ces 60 dernières années jusqu'à aujourd'hui, ces différentes technologies ont vu leur coût continuellement diminuer.

L'existence de ces différentes méthodes réside dans le fait que de nombreuses recherches continuent d'être effectuées afin de trouver la méthode idéale qui va permettre de limiter la formation de dislocations et défauts chimiques ou structuraux qui sont liés aux transferts de chaleur et de matière. La présence de gradients thermiques plus ou moins importants suivant la méthode utilisée va avoir des incidences sur la qualité du cristal, sa forme et notamment des stries de croissance et la présence d'éventuelles bulles d'air. La technologie de croissance des cristaux est devenue très importante notamment pour l'élaboration du silicium. En effet l'industrie du photovoltaïque en est de nos jours le principal consommateur et une croissance substantielle est attendue dans ce domaine pour la prochaine décennie. En raison de cette forte demande pour obtenir du silicium de très haute qualité à faible coût deux techniques différentes le Czochralski et la méthode de croissance de la zone flottante semblent bien établies pour la croissance de cristaux sans dislocations.

Czochralski est la méthode la plus utilisée dans le milieu industriel notamment pour des applications optiques et électroniques (**Hurle, 1993**), elle représente plus de 95% de production totale. Elle est également utilisée pour la croissance cristalline du germanium. C'est une technique très adaptée pour l'élaboration d'oxydes tels que le rubis ou encore le YAG ($Y_3Al_5O_{12}$). A la différence des méthodes de Bridgman et Kyropoulos, l'interface liquide/solide ne migre pas mais les monocristaux sont obtenus par tirage à partir d'un bain fondu et sont de grandes dimensions, plusieurs centimètres. Les procédés de solidification sont dirigés suivant la force motrice principale qui se trouve être le gradient thermique. Suivant les techniques utilisées, ces gradients diffèrent, à 10-30°C/cm pour Czochralski et Bridgman mais peuvent être réduits à 1°C/cm en croissance en flux. Par la technique de la fusion de zone des gradients ont été mesurés jusqu'à 160°C/cm dans $Ba_2LaFeNb_4O_{15}$ (**Velazquez, 2015**). Le principal avantage de cette technique est la possibilité de faire croître des monocristaux de très grandes tailles (diamètres pouvant aller jusqu'à 46 cm) et de grande qualité assez rapidement. Cependant l'utilisation de creusets limite très sérieusement l'application de certains matériaux. Les creusets en platine par exemple peuvent être utilisés pour des croissances allant jusqu'à 1500°C et l'iridium jusqu'à 2100°C. Pour des croissances à de plus hautes températures, l'utilisation de ZrO_2 est requise, ce creuset peut résister à des procédés de cristallisation jusqu'à 2200°C. Les gradients thermiques radiaux et verticaux qui existent lors de la croissance par la méthode de Czochralski sont significativement plus faibles que ceux de la méthode à fusion de zone. Cela permet d'obtenir des cristaux ayant des densités de défauts plus faibles. Le taux de croissance des cristaux est de l'ordre de plusieurs millimètres par heure pour de simples oxydes et moins d'un millimètre par heure pour des oxydes complexes et dopés. Ce taux de croissance est limité par le taux de diffusion de :

- Ces composants à l'interface cristal/liquide,
- Les dopants intentionnellement introduits et les impuretés qui peuvent s'introduire ou apparaître lors de la croissance.

Un autre inconvénient est une homogénéité comparativement faible de la concentration de dopants axial et radial dans le cristal provoquée par des oscillations dans la masse fondue pendant la croissance cristalline. La répartition non uniforme des impuretés dans la zone liquide va conduire à l'apparition des striations dans le cristal (**Ghernaout, 2014**). Cela va donc rendre difficile l'obtention d'un cristal à haute résistance ohmique ayant une résistivité supérieure à 100 ohm.cm. Ces convections naturelles sont généralement provoquées par les forces de volume qui sont induites par le gradient thermique ou par les forces de surface qui sont causées par la variation de la tension superficielle. Dans le bain fondu, à la surface, du fait du gradient thermique, l'écoulement du liquide dû à de faibles tensions superficielles entraîne l'écoulement aux régions à fortes tensions superficielles également, c'est la convection de Marangoni (également nommée convection thermocapillaire). Plusieurs études ont été réalisées sur ce phénomène puisqu'il entraîne plusieurs effets sur la qualité des cristaux produits (**Ben Hadid, 1992**) (**Kumar, 2003**). Dans le but de contrôler ces mouvements convectifs et d'éliminer les différentes instabilités, des recherches ont été réalisées sur l'application d'un champ magnétique. Celui-ci peut retarder ces oscillations et améliorer l'homogénéité des dopants dans la cuve. Les recherches qui ont déjà été réalisées sur les effets d'un champ externe seront explicitées dans ce chapitre paragraphe **I.5.e**.

Une technologie de semi-conducteurs cruciale a vu le jour grâce à un ingénieur américain William G. Pfann en 1952 aux laboratoires Bell. Il a inventé un procédé afin de purifier le germanium, le procédé à fusion de zone (**Figure 18**). Avec sa technique, il obtenait des échantillons assez purs avec un taux d'impuretés extrêmement faible. En effet en 1947, La technologie des transistors a commencé à émerger et le besoin pour les matériaux semi-conducteurs tels que le germanium ou le silicium a augmenté. Le procédé de Pfann impliquait une fusion localisée par induction en chauffant un lingot de germanium, positionné horizontalement et supporté dans un creuset. En déplaçant le dispositif de chauffage le long du tube, la zone fondue se déplace faisant fondre le solide et le cristallisant. Pfann a fait fondre des portions de germanium et leur a permis de cristalliser. Le matériau obtenu était plus pur que ce qu'il était auparavant.

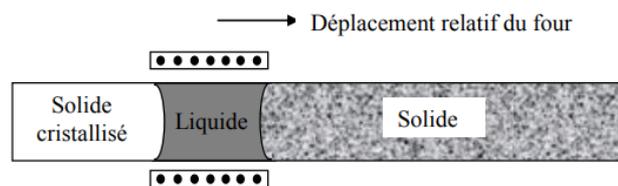


Figure 18 | Schéma de la méthode par fusion de zone (reproduit de (Pfann 1952))

Malheureusement alors que la méthode de Pfann a bien fonctionnée pour purifier le germanium pour une température de fusion de 937°C, il n'a pas fonctionné pour le silicium qui avait une température de fusion supérieure de 1414°C. En effet aucun matériau servant de support n'a été trouvé pour résister à de telles températures sans prendre le risque de contaminer la zone fondue. Ce problème a été par la suite résolu en 1953 par un métallurgiste Henry C. Theuerer des laboratoires Bell qui a développé la méthode de la zone flottante. Cette méthode dérive de la méthode de fusion de zone. Henry C. Theuerer a élaboré une méthode capable de créer une zone fondue du silicium dans une position verticale et de le déplacer par rapport à l'élément chauffant. Dans cette position, la tension superficielle de la zone fondue du silicium était suffisante afin d'empêcher l'écoulement. Le premier cristal à être élaboré avec cette technique est le silicium. La rotation du cristal en train de croître a permis d'élaborer des cristaux cylindriques avec un diamètre allant jusqu'à 10 mm. Jusqu'à la fin des années 50, le diamètre du cristal n'a pas excédé 20 mm alors que plus tard des cristaux ayant un diamètre de 50 mm à 75 mm ont été élaborés. Depuis cette période de nombreuses modifications de cette méthode basique ont été proposées telles que la procédé EFG, la technique du micro-pulling down and d'autres, toutes basées sur l'utilisation des forces capillaires dans le but de maintenir une stabilité dans la forme du liquide

Contrairement à la méthode Czochralski, la méthode de la zone flottante permet des croissances cristallines d'une très grande gamme de matériaux. C'est la méthode que nous avons utilisée pendant ces travaux de thèse. Nous verrons dans le **chap II** de plus amples détails de cette technique. De plus c'est une méthode qui ne nécessite aucun creuset, les croissances cristallines peuvent donc être réalisées à des températures plus élevées. Le problème de réaction entre la masse fondue et le creuset sont alors évités. Le futur cristal contiendra une concentration très basse en impuretés, en particulier la concentration en oxygène et en carbone est beaucoup plus faible due à l'absence d'un creuset en quartz ou en graphite. De plus, si des dopages sont réalisés, le cristal sera plus homogène. Par rapport à la méthode Czochralski. La cristallisation peut se mener sous atmosphère à hautes pressions comme l'oxygène, l'argon ou même sous air. Suivant le matériau à faire croître, l'atmosphère sera un paramètre important à prendre en compte dans le but d'éviter des dissociations lors de la fusion. C'est un outil de croissance caractérisé par la présence de gradients thermiques très importants, cela va limiter le volume de la zone liquide. Cette méthode permet d'obtenir des monocristaux de taille centimétrique avec une très grande qualité cristalline. De plus, le diamètre est inférieur à 6-7 mm. Avec cette méthode l'état d'équilibre est atteint assez rapidement après avoir démarré le processus. La zone liquide est maintenue par des forces capillaires, origine de la tension superficielle. Le volume du liquide varie en fonction de l'énergie correspondante reçue. Avec une énergie trop importante, la zone liquide commence à grossir et les forces de tension superficielles n'arrivent plus à contenir le liquide, la zone se met à couler. Cette méthode ne sera pas adéquate pour des matériaux ayant de hautes pressions de vapeur et une tension superficielle faible vu que c'est sur ce dernier point que repose principalement cette technique. De

plus, les matériaux qui subissent une phase de transition durant le refroidissement, pourrait voir apparaître de nombreuses craquelures.

De nombreux progrès sont réalisés chaque année sur les différentes techniques par une utilisation fructueuse des formalismes de la thermodynamique et de la mécanique des milieux continus. Tous ces concepts ont permis une meilleure approche et une meilleure compréhension des éventuels problèmes qui peuvent subvenir lors de croissances, des problèmes de stabilités et de cinétiques lors de changement de phase. Le recours à la simulation numérique a également permis de mieux appréhender les phénomènes. Le choix de tel ou tel procédé dépend de la nature du matériau que nous voulons synthétiser et de l'utilisation des monocristaux. Par exemple, pour l'élaboration d'un cristal de chlorure de sodium, la méthode par évaporation d'une solution salée à température ambiante est suffisante. Par contre afin d'obtenir des pierres précieuses tel que le rubis, une méthode de fusion à hautes températures sera obligatoire. Un autre paramètre qui rentrera également en jeu est la qualité du monocristal obtenu. Pour une simple utilisation en joaillerie, le procédé Verneuil semble être une bonne méthode par contre pour des applications en optique de pointe, les méthodes de Czochralski ou par fusion de zone seront valorisées. Malgré toutes ces évolutions et tous ces choix d'élaboration de monocristaux, les processus de croissance cristalline ne peuvent pas être globalement automatisés.

1.5.b. Description théorique de la nucléation

Afin de comprendre les mécanismes théoriques de la croissance cristalline, nous allons nous intéresser dans un premier temps à la complexité de la formation de cristaux à partir d'un état liquide, à la théorie de la nucléation. La thermodynamique est un des nombreux outils permettant de comprendre au mieux la croissance cristalline. Lors d'une transition de phase, une nouvelle phase va apparaître, qui sera thermodynamiquement la plus stable. Cette « apparition » se réalise dans certaines régions de l'espace, ce sont ce que nous allons appeler les nuclei, et continue jusqu'à ce que l'équilibre thermodynamique soit atteint. C'est ce phénomène que nous appelons nucléation. La cristallisation est un changement d'état, une barrière énergétique est à franchir pour que le soluté cristallise.

La cristallisation va commencer par la formation d'un nucléus de la phase stable qui va libérer de l'énergie puisqu'il va nécessiter la création d'une interface entre le solide et le liquide. Les nuclei atteignant un rayon critique seront les seuls à survivre, les plus petits ayant un rapport surface sur volume important vont quant à eux avoir tendance à disparaître. Dans la théorie classique de la nucléation, le processus met en jeu une énergie ΔG , l'énergie libre d'activation de la nucléation. La force thermodynamique conduisant à la cristallisation augmente l'énergie de surface du système et correspond à la différence d'enthalpie libre du cristal et du liquide par unité de volume de cristal :

$$\Delta G(P, T, n) = G_{\text{cristal}} - G_{\text{liquide}} = \Delta H_V - T\Delta S_V \quad \text{Équation 3}$$

La cristallisation se déclenche lorsque la température T est inférieure à la température de fusion T_f du composé. La force motrice de cristallisation augmente avec la surfusion et entraîne la formation d'une interface Liquide/Solide, ce phénomène est appelé nucléation. Ce dernier est traduit par un changement d'énergie qui est issu d'une diminution de l'énergie libre volumique et d'une augmentation de l'énergie de surface. Si la nucléation intervient sans particules extérieures ou sans interaction avec une surface extérieure, nous obtenons donc :

$$\Delta G_{\text{homogène}} = \Delta G_V \times \frac{4}{3} \pi r^3 + 4\pi r^2 \gamma_{SL} \quad \text{pour une nucléation dite homogène} \quad \text{Équation 4}$$

Avec γ_{SL} qui correspond à la tension de surface solide-liquide et est toujours positif. Ce terme va être un frein dans le processus de solidification. r correspond au rayon du nucleus qui va se former si on prend en compte qu'il est de forme sphérique. Lors de la nucléation, cette valeur de l'enthalpie sera négative, la transition de phase est induite par une plus grande stabilité d'un point de vue thermodynamique de la phase solide. Nous aurons donc deux termes en compétition, un terme de surface positif en r^2 et un terme de volume négatif en r^3

Cette dernière équation prend en compte le rayon du nucléus dont la variation de l'enthalpie $\Delta G_{\text{nucléation}}$ va dépendre pour une température $T < T_f$ donnée. Ce résultat est schématisé en **Figure 19**.

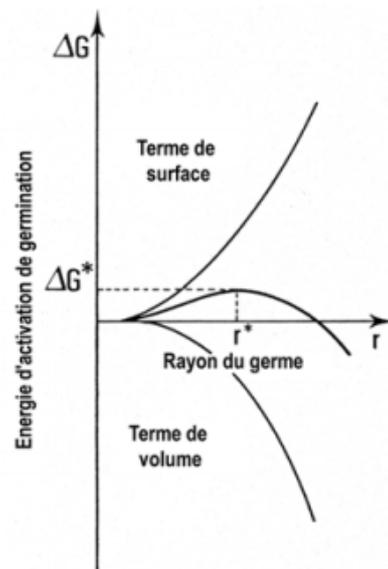


Figure 19 | variation de l'enthalpie libre en fonction du rayon du nuclei (Roskosz 2011)

Ce schéma met en évidence l'importance des termes de volume et de surface dans l'équation et met en évidence l'évolution de l'enthalpie libre en fonction du rayon du nucleus. Il montre que pour de faibles valeurs, le terme de surface en r^2 est élevé, ce qui se traduit par une augmentation de l'enthalpie libre de notre

système. Par contre pour des valeurs plus élevées le terme de volume en r^3 devient plus important ce qui entraîne une diminution de l'enthalpie. Ce phénomène met en évidence la barrière énergétique ΔG^* qui correspond à un nucleus ayant un rayon critique r^* . Cette valeur critique est une valeur maximale à franchir. En effet le système va chercher à minimiser son énergie, ce qui explique qu'à cet instant, le nucleus soit en équilibre instable. Si $r < r^*$, l'enthalpie augmente si r augmente, le nucleus est instable et se dissout. Par contre si $r > r^*$, l'enthalpie diminue et le nucleus croit. Cette croissance entraîne une diminution de l'énergie libre du système. Dans ces deux cas le processus se réalise avec un gain d'énergie, il est spontané. Le rayon pour lequel ΔG est maximum soit pour $\frac{d\Delta G}{dr} = 0$ est appelé rayon critique, il est donné par l'équation de Gibbs Thomson Freundlich suivante :

$$r^* = \frac{-2 \gamma_{SL}}{\Delta G_v} \quad \text{Équation 5}$$

De plus, la hauteur de la barrière de nucléation est donnée par :

$$\Delta G^* = \frac{16\pi \gamma_{SL}^3}{3 \Delta G_v^2} \quad \text{Équation 6}$$

Cette barrière met en évidence que pour des valeurs de nucleus ayant un rayon inférieur au rayon critique, ces particules ne vont pas réussir à croître et vont se dissoudre dû à un accroissement de l'énergie libre. Cependant, lorsqu'un nucleus se rapproche de la valeur du rayon critique, sa croissance va être favorisée d'un point de vue thermodynamique.

Dans notre cas, les croissances cristallines que nous allons réaliser (par fusion) font intervenir une interface liquide-solide mais également une interface liquide-gaz avec l'atmosphère de croissance. Nous trouvons donc également une interface liquide-gaz et solide-gaz. Nous considérons donc dans ce cas précis que la nucléation sera hétérogène. Il faudra prendre en compte les diverses surfaces en présence, dans notre cas, solide-liquide, germe-solide, germe-liquide et les tensions d'interfaces associées. Suivant l'angle de mouillage (angle de contact entre le nucleus et surface hétérogène), la nucléation peut être favorisée. Une surface complètement mouillée va favoriser la nucléation, c'est-à-dire pour des angles assez petits (**Figure 20a**).

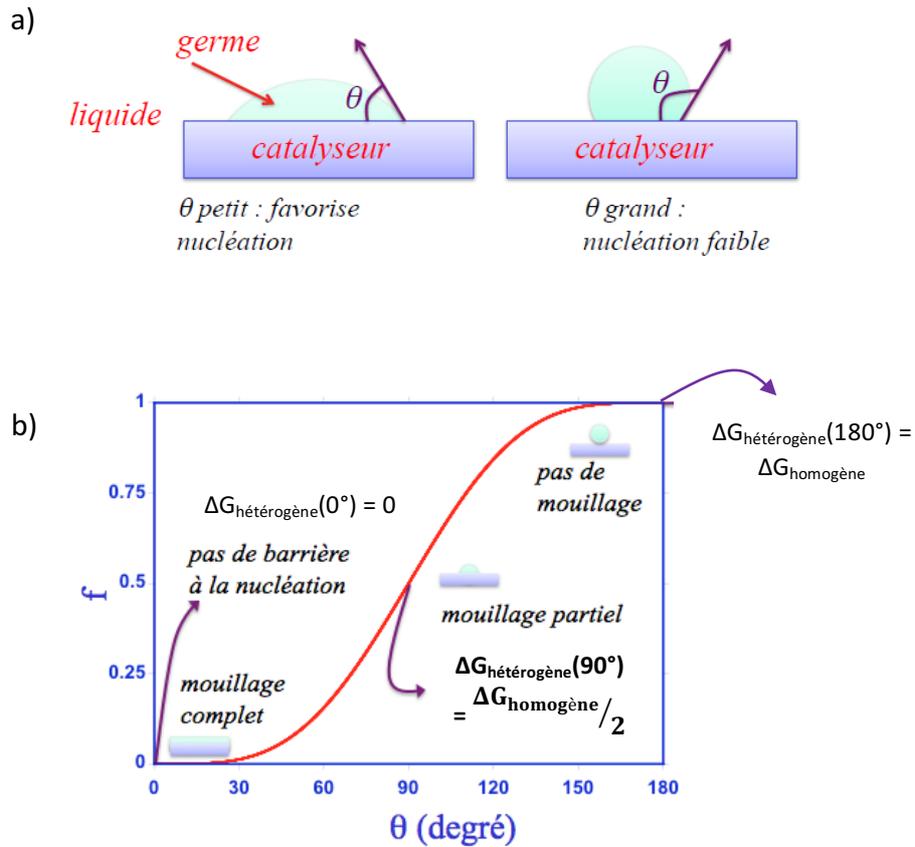


Figure 20 | Nucléation hétérogène a) angle de mouillage pour une configuration de nucléation hétérogène b) Evolution du facteur multiplicatif en fonction de l’angle de contact (**Cormier 2013**)

Comme pour la nucléation homogène, l'énergie du cristal sera dépendante de la somme de deux contributions, de volume et surface en prenant en compte les termes d'énergie de surface correspondant à toutes les interfaces (**ParisTech 2018**):

$$\Delta G_{\text{hétérogène}} = \left[\Delta G_V \times \frac{4}{3} \pi r^3 + 4\pi r^2 \gamma_{SL} \right] f(\theta) \tag{Équation 7}$$

Avec θ , l’angle de contact et $f(\theta) = \frac{(2 + \cos \theta)(1 - \cos \theta)^2}{4} \leq 1$

f est un facteur multiplicatif dans l’expression de $\Delta G_{\text{hétérogène}}$. Ce terme sera toujours inférieur ou égal à 1 pour toute valeur d'angles θ . Il peut prendre des valeurs très nettement inférieures à 1 si l’angle de mouillage est faible (**Figure 20b**). Dans le cas où $\theta = 180^\circ$, nous ne trouvons pas de mouillage, f est égal à 1, nous nous retrouvons dans le cas d’une nucléation homogène. La réduction de la barrière énergétique va permettre une augmentation de la nucléation hétérogène.

I.5.c. Cinétique de croissance

L'aspect cinétique de la nucléation est une approche permettant de comprendre la fréquence à laquelle les nuclei apparaissent, par unité de temps et de volume. L'approche théorique a été réalisée par Chernov (**Chernov 1984**) et Markov (**Markov 1995.**) Par contre les premières expériences ont été apportées par (**Volmer 1926**). L'apparition d'un nucleus stable est encore aujourd'hui assez difficile à expliquer d'un point de vue cinétique, c'est un phénomène qui reste stochastique et le seul moyen de l'exprimer est en utilisant des statistiques. La nucléation des cristaux dans notre cas, ne vient pas de la collision de deux germes mais bien de croissance à partir d'un germe. Le germe vient de la transformation d'un petit volume de réactant en produit auquel va s'ajouter un autre puis un autre et ainsi de suite jusqu'à l'obtention d'un germe qui sera suffisamment gros pour devenir un nucleus. Afin de décrire la fréquence de nucléation J , nous pouvons utiliser une loi cinétique du type loi d'Arrhenius. Cette fréquence de nucléation dépend du nombre de germes ayant nucléé par unité de temps et par unité de volume, nous obtenons :

$$J = K_0 \exp\left(\frac{\Delta G^*}{kT}\right) \quad \text{Équation 8}$$

Avec K_0 le facteur cinétique caractéristique d'un couple solide/liquide, k la constante de Boltzman

La fréquence de nucléation va donc dépendre de paramètres fixes tel que l'interaction du solide avec le liquide (γ_{sl}) et d'autres paramètres qui eux vont varier, la sursaturation et la température. Avec une forte sursaturation et une forte température, la fréquence de nucléation sera élevée. De plus la cinétique de nucléation va être influencée par des champs extérieurs. (Paragraphe **I.5.e**)

Un autre facteur influençant la nucléation est la surfusion à prendre également en compte. C'est un des paramètres le plus important car c'est la force motrice de la nucléation. Il est défini suivant :

$$\Delta\mu_i = kT \ln \beta \quad \text{Équation 9}$$

Avec $\Delta\mu_i = \mu_i^L - \mu_i^S$ la différence de potentiels chimiques des espèces constituant la substance à cristalliser et β la sursaturation

La surfusion correspond à un état hors équilibre thermodynamique qui constitue la force motrice de la nucléation. La cristallisation est le résultat d'un retour à l'équilibre qui conduit à la formation de nouveaux cristaux et dont l'interface va dépendre de la vitesse de croissance. En effet, afin de réaliser des croissances dans de bonnes conditions, les vitesses de croissances correspondent à des surfusions très faibles. Selon la structure de notre composé à faire croître, cette vitesse contrôle le mode de transport du solide et par la suite la ségrégation chimique dans l'échantillon. Une vitesse mal contrôlée entraîne des contraintes mécaniques et de densités et de défauts cristallins liés à l'existence de gradients de concentrations. Sur nos cristaux obtenus

par la méthode de la zone flottante, plusieurs contiennent ce que nous pouvons nommer des interfaces facettées. Elles sont souvent dues à des défauts de structures tels que des « marches ». Ce sont des rugosités qui jouent le rôle de sites d'incorporations préférentiels.

Ces défauts dirigent la cinétique de solidification et nous pouvons avoir l'impression que la croissance se réalise couche par couche. De ce fait, la croissance a lieu latéralement, le long de la direction parallèle à l'interface (**Figure 21**). La distance « l » correspond à la distance entre les sites d'incorporation préférentiels et « a » la taille de l'unité structurale qui sont dépendantes de la vitesse de solidification. Les croissances cristallines se réalisant en présence d'un fort gradient thermique dans la méthode de fusion de zone, nous ne pouvons pas avoir d'équilibre thermodynamique ce qui peut expliquer ces défauts dans la structure. Ces défauts ont tendance à diminuer avec un fort gradient thermique.

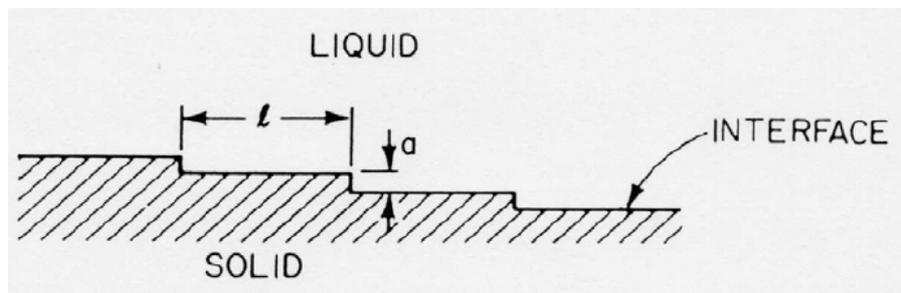


Figure 21 | Croissance le long d'une direction parallèle à l'interface (Garandet 2003)

I.5.d. Stries de croissance

Un autre problème lié aux variations de compositions et aux probables instabilités des conditions de solidification sont les stries de croissance. Ces stries sont des instabilités liées à la convection thermique, des inhomogénéités de zone ou dans notre cas peuvent être liées au champ électrique appliqué durant la croissance. Les composés tels que Al_2O_3 ou SiO_2 sont souvent dopés et des striations très prononcées sont observées. Les stries apparaissent en couche parallèles entre elles par rapport au front de croissance. La périodicité des stries varie d'une croissance à une autre et il peut être intéressant de les mesurer (**chap III**). Certaines stries peuvent être visibles à l'œil nu et d'autres, l'utilisation d'un microscope optique peut être nécessaire. Lors de croissances, les fluctuations liées à la vitesse de croissance, la vitesse de tirage ou à la rotation du cristal peuvent conduire à des fluctuations qui vont ainsi par la suite induire des inhomogénéités de concentration dans le matériau (**Smolsky 2002**). Ce phénomène a déjà été observé à plusieurs reprises. Des calculs ainsi que des simulations numériques ont été réalisés permettant de prévenir ces stries et d'avoir une meilleure compréhension des mécanismes physiques (**Jung 1997**), cependant ces notions restent difficiles à comprendre. Les couches peuvent être assez larges pour produire des dislocations qui peuvent dégrader la

qualité optique des cristaux. (**Smolsky 2002**). Du fait de ces problèmes de stries de croissance, de nombreux matériaux qui semblaient prometteurs à la base n'ont pas pu être développés et notamment pour des applications dans l'optique linéaire ou l'électro optique (**Scheel 1985**) ou encore des substrats pour des appareils optoélectroniques (**Nakajima 1992**). Les stries sont donc définies comme des inhomogénéités induites par la croissance dans le cristal et sont alignées le long de la surface de croissance. Lors de croissances qui font apparaître des facettes, les stries s'alignent le long des macrostep (des marches). Ces inhomogénéités périodiques sont causées par les taux de croissance qui fluctuent avec le temps ou par des différences de taux de croissance latérale le long de l'interface de croissance (**Figure 22a**).

L'apparence des imperfections dans les cristaux subissant couche par couche la croissance peut être causée non seulement par des conditions externes changeantes, mais aussi par des facteurs internes, y compris principalement un changement spontané de la structure de dislocation de cristal. Le principal mécanisme de formation des imperfections zonales est la redistribution des étapes de croissance sur la surface des cristaux. Ainsi, la meilleure méthode pour augmenter la perfection peut être d'augmenter la pureté des solutions de croissance. Dans ce cas, les stries proviennent donc de variations de compositions qui ont pour origine une instabilité des conditions de solidification. Certaines instabilités proviennent de la méthode utilisée pour la croissance. Dans notre cas les « cannes » de translation et rotation qui entraîne des vibrations lors de l'expérience.

Deux origines de stries ont été relevées dues aux variations temporelles de la température et vitesse de croissance. Tout d'abord la première origine de stries a été nommée stries thermiques ou axiales (**Figure 22b**) qui dépendent de la fluctuation en température. Dans la technique de tirage des cristaux par la méthode de Czochralski les stries sont souvent liées au taux de rotation du cristal. Ces fluctuations à la surface du cristal en train de croître vont perturber le système qui va donner lieu à une macro-ségrégation des espèces. La seconde origine des stries est causée par une différence des taux de croissance, ce sont des stries que nous nommons stries cinétiques ou radiales. Les vitesses de croissance variant le long de l'interface de croissance créent des macrostep (identiques à des marches). Ces différences dans les taux de croissance provoquent des différences dans le taux d'incorporation des impuretés ou de dopants dans le cas de matériaux dopés. Ce cas conduit donc aux stries qui marquent des macrosteps.

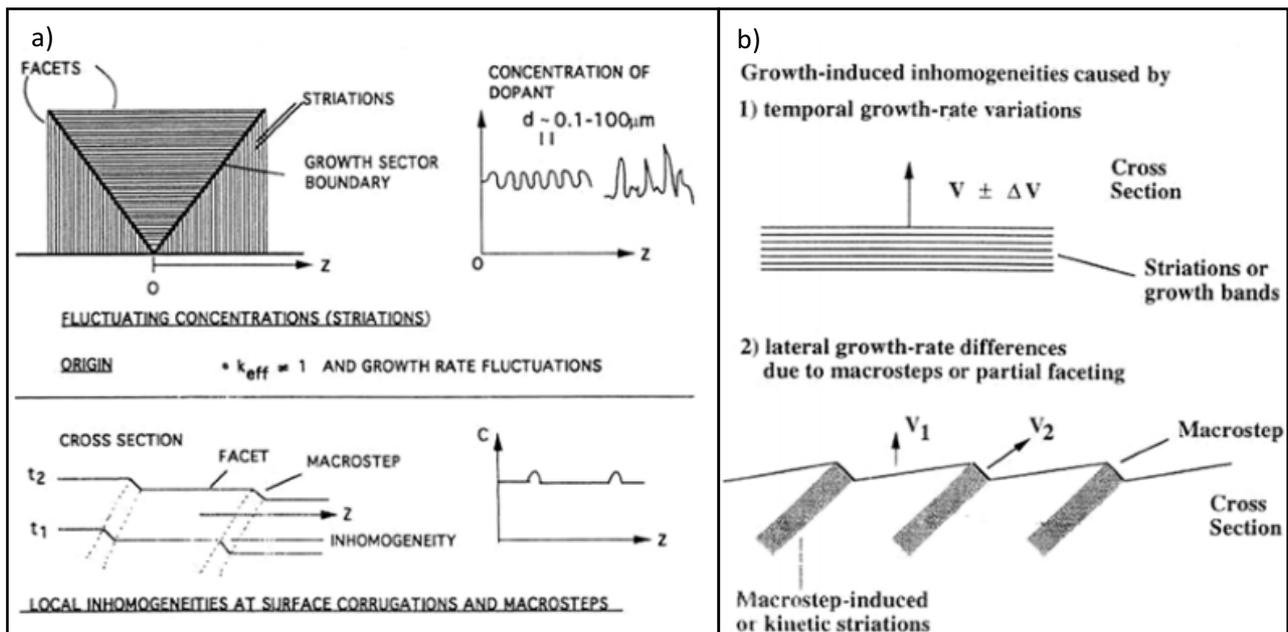


Figure 22 | Formation des stries de croissance a) Fluctuation périodique des stries de croissance le long de la direction de croissance b) Deux types de stries dues aux taux de variations temporelles des fluctuations de températures et causées par les macrosteps, les stries cinétiques (Elwell 1975)

Certaines inhomogénéités périodiques ne peuvent pas être détectées par des techniques analytiques, de plus elles peuvent ne pas altérer le composé dans un certains domaines d'applications ; le terme « striations free » est alors utilisé pour ce type d'inhomogénéités. Lors d'une croissance nous avons des constituants solides et liquides. Leur concentration va différer suivant l'état du composé, ce phénomène est connu comme étant un phénomène de ségrégation. Lorsque nous sommes à un point d'équilibre ou à des taux de croissance assez faibles, le rapport de concentration de notre composé A à l'état solide sur l'état liquide est appelé coefficient de distribution : $k(A)_0 = C(A)_{solide}/C(A)_{liquide}$ où $k(A)_0$ est le coefficient de distribution à l'équilibre thermodynamique et $C(A)_{solide}$ et $C(A)_{liquide}$ les concentrations d'un composé A dans sa phase solide et liquide. Ainsi une grande différence de concentration en phase solide et liquide modifie le coefficient de diffusion et influe sur le gradient de concentration qui impose la distribution des impuretés.

Pendant des années la meilleure approche afin de réduire les stries était de réduire la convection thermique, d'appliquer une microgravité ou dans le cas des semi-conducteurs, d'appliquer un champ magnétique.

I.5.e. Croissance cristalline sous champs externes

Les matériaux d'intérêts pour nos croissances sont les matériaux diélectriques (isolants électriques). Ces matériaux ne disposent pas de charges électriques libres mobiles, ces milieux se révèlent néanmoins intéressants lorsque nous les soumettons à un champ électrique. Le champ pénètre à l'intérieur du matériau et va agir sur les porteurs de charge de la matière. En effet le champ électrique ne pénètre pas dans les matériaux conducteurs, le champ qui a été créé par ces charges externes est annulé due à la densité surfacique de charges libres. L'introduction d'un matériau diélectrique dans un milieu où un champ électrique est appliqué va modifier la répartition des charges libres portées par les conducteurs dans son voisinage. Les barycentres des charges positives et négatives qui étaient initialement confondues vont se séparer et former un dipôle électrique, on parle de moment dipolaire $d\vec{p}$. Nous avons détaillé l'aspect théorique de l'effet du champ électrique dans la matière dans **l'annexe 2**.

L'application d'un champ électrique lors de croissance cristalline est un sujet très peu discuté dans la littérature. Cependant quelques travaux ont été réalisés sur le sujet notamment sur l'impact d'un champ électrique ou magnétique sur la nucléation en solution. La nucléation est un phénomène assez complexe et c'est un sujet qui a son importance essentiellement dans l'industrie pharmaceutique. Le contrôle de l'apparition d'une nouvelle phase dans le temps et dans l'espace est un sujet en plein expansion. L'idée d'employer un champ électrique ou magnétique avait pour but de mieux contrôler la nucléation en solution, la taille des cristaux ainsi que leur orientation ou encore leur pureté. Cependant nous verrons que l'utilisation d'un champ électrique lors de croissance d'oxydes peut être un nouvel outil de contrôle pendant la croissance.

Nous verrons dans ce paragraphe que des résultats ont pu être trouvés même si le domaine d'étude reste relativement peu exploré dans la littérature. L'influence d'un champ électrique sur les énergies de transitions de phases a été étudiée dans les domaines de croissances de métaux, d'oxydes ou encore de molécules biologiques. Même s'il est difficile de créer un lien entre ces différents domaines, des travaux menés par Uda, Huang et Koh (**Uda 2005**) ainsi que des études théoriques ont pu créer un lien entre l'aimantation et la polarisation des phases sous l'influence d'un champ extérieur.

1.5.e.i. Croissances sous champ électrique

- **Composés biologiques**

Taleb et al (**Taleb 1999**) ont étudié la cristallisation des protéines et notamment le lysozyme sous un champ électrique externe de 5000 V à température ambiante avec une distance entre les électrodes de 2,5 cm. le champ électrique a eu un effet sur le taux de nucléation du lysozyme, il a diminué le nombre de cristaux obtenu et par conséquent leur taille a augmenté. La question sur la qualité des cristaux obtenus s'est alors

posée. Plus tard, Taleb et al ont réalisé une seconde publication sur le sujet (**Taleb 2001**). Dans cet article, les variations de concentration et les cinétiques de cristallisation dues au champ électrique ont été étudiées. Sous champ, le processus de nucléation est plus rapide, ceci peut avoir des conséquences positives sur le vieillissement des protéines et donc sur la qualité des cristaux. En effet, certaines molécules ne sont stables que très peu de temps.

Ce phénomène a été confirmé par (**Nanev 2001**). De plus une orientation préférentielle a été observée sous champ électrique mais seulement à de faibles températures. Les hautes températures influencent et dérangent l'orientation des molécules. Pour des températures de 0°C à 18°C, le champ a beaucoup d'influences sur la nucléation, le temps d'induction, la taille et le nombre de cristaux. A 0°C par exemple, tous les cristaux semblent s'orienter suivant l'axe C. De plus, la précipitation d'une phase a tendance à être localisée près de la cathode.

D'autres travaux ont été menés et ne présentent pas tous une influence positive, Mirkin et al (**Mirkin 2004**) suite à leurs travaux sur le lysozyme et la thaumatine, observent que le champ électrique n'a aucun effet sur la qualité des cristaux, ou sur leur structure. Donc le champ électrique a-t-il un réel intérêt sur la cristallisation des protéines et surtout le champ a-t-il la même influence sur tous les composés ? Penkova et al (**Penkova 2005**) ont essayé de répondre à ces questions en étudiant cette fois-ci la ferritine et l'apoferritine. Ces deux composés sont sensibles à l'application du champ électrique mais pas de la même manière. Contrairement au lysozyme qui est sensible dès l'application du champ quel que soit sa valeur et dont les cristaux ont tendance à s'orienter, la ferritine et l'apoferritine sont sensibles seulement à partir d'une certaine valeur, aux alentours de 5 kV.cm⁻¹ et ne présentent pas d'orientations préférentielles.

Dans un sujet de recherche de (**Revalor 2009**) qui a fait l'objet d'une thèse, l'application d'un champ électrique a dans ce cas été utilisée dans le but de provoquer la nucléation d'un germe cristallin en solution. Dans des conditions normales, sans l'influence d'un champ, la nucléation peut être très lente, difficile ou ce composé peut ne pas nucléer dû à l'apparition d'autres phase solide, liquide ou indésirables. L'idée a donc été d'apporter de l'énergie au système afin de l'aider à franchir la barrière énergétique ΔG^* et de provoquer la nucléation. Appliquer un champ de manière localisée dans le temps et l'espace a permis d'observer la nucléation et de mieux comprendre le mécanisme d'apparition du premier cristal.

Trois milieux sont observés, le premier autour de la cathode, le second dans la solution et le troisième à l'anode. Les vitesses de croissance de ces cristaux ne sont pas les mêmes suivant la région dans laquelle ils se trouvent (**Figure 23**). L'influence du champ électrique inhibe la croissance des cristaux autour de la cathode par contre ceux proche de l'anode ont une croissance très favorisée.

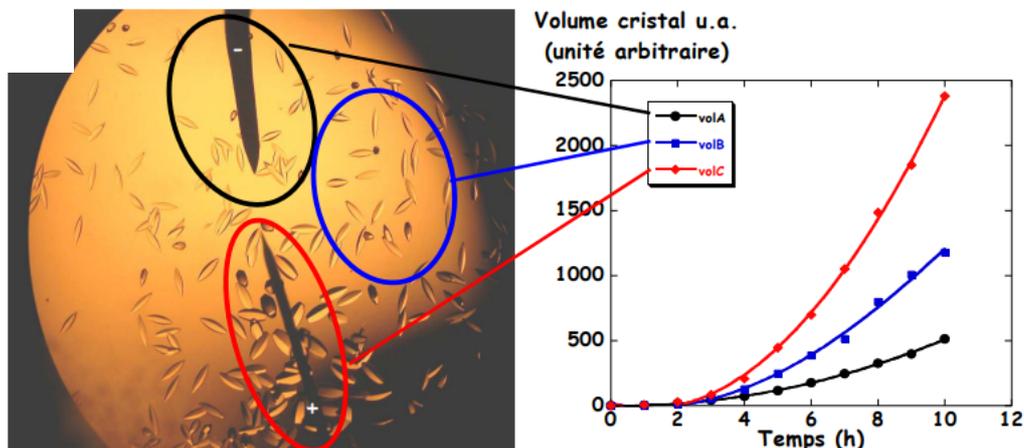


Figure 23 | Effet du champ électrique sur la croissance de cristaux de l'Inhibiteur Pancréatique Bovin de Trypsine (BPTI) dans une solution à 20 mg/ml pH = 4,5. Application d'une tension électrique de 0,785 V a) Observation par microscopie optique de la croissance des cristaux b) diagramme qualitatif des vitesses de croissance en fonction du volume des cristaux dans le milieu (Revalor 2009)

- **Oxydes et composés inorganiques**

D'autres travaux ont été menés, notamment (**Kanno, 2005**) qui a étudié avec son équipe l'effet du champ électrique sur la croissance du Silicium amorphe sur un substrat de quartz avec une intensité de champ comprises entre 0 et 4000 V/cm. La distance entre l'anode et la cathode varie de 40 et 6000 μm et un courant continu est ainsi appliqué. Un traitement thermique a été effectué à 525°C pendant 25h sous champ électrique de 33, 333 et 2500 V/cm.

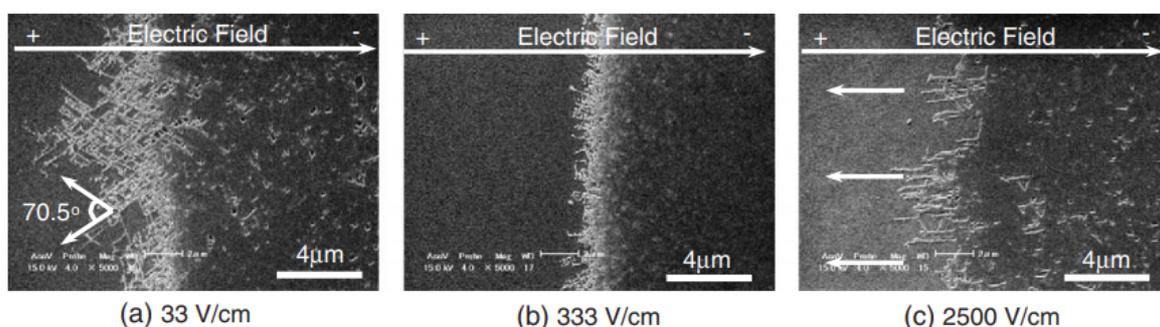


Figure 24 | Images MEB du front de croissance après traitement thermique (525°C, 25h) sous différentes intensités de champ électrique a) 33 V/cm b) 333 V/cm c) 2500 V/cm (Kanno 2005)

Les résultats (**Figure 24**) ont montré que sous un champ de 33 V/cm, un réseau d'aiguilles apparait sur la structure, lors d'une augmentation du champ à 333 V/cm, ces aiguilles deviennent plus difficiles à observer alors que sous un champ supérieur à 2000 V/cm, les aiguilles du cristal se propagent en ligne droite en s'alignant suivant la direction du champ électrique. Il a été démontré dans cet article que l'application d'un champ électrique modifie l'électro migration. Dans cet article, les électrodes sont en contact avec le film de silicium, lors de cette thèse et comme il est décrit dans le **chap II**, nos électrodes ne sont pas en contact avec le liquide afin d'éviter toute réaction électrolytique, seuls les effets de migration d'espèces sont étudiés.

L'application d'un champ électrique pendant la croissance joue un rôle sur les conditions thermodynamiques. Les diagrammes d'équilibre des phases et le potentiel chimique peuvent en être modifiés. Le potentiel chimique d'une espèce j dans une phase liquide L est donné par l'expression suivante :

$$\eta_L^j = \mu_{0L}^j + kT \ln (\gamma_L^j C_L^j) + z_L^j eV + \frac{\partial}{\partial C_L^j} \left[\frac{1}{2} \left(\varepsilon_L E^2 + m_L H^2 + \frac{1}{c_L} \sigma^2 + \dots \right) \right] \quad \text{Équation 10}$$

Où μ_{0L}^j est le potentiel chimique standard, γ_L^j le coefficient de l'activité chimique, C_L^j la concentration, z_L^j la charge, V le potentiel, ε_L la permittivité diélectrique, E le champ électrique, m_L la perméabilité magnétique, H le champ magnétique, c_L la constante élastique et σ un champ de contrainte.

Les quatre derniers termes de cette équation (m_L , H , c_L et σ) peuvent être ajoutés seulement si ces paramètres rentrent en jeu pendant la croissance. Nous pouvons noter que la grandeur du champ électrique est liée à l'énergie thermique kT dans l'équation 10. C'est ainsi que si le champ électrique atteint une certaine valeur, il peut rentrer en compétition avec le terme thermique. Un matériau qui possède une fusion incongruente pourrait donc éventuellement devenir congruent si un champ électrique était appliqué. Une fusion est congruente si le potentiel chimique de la phase liquide est équivalent avec celui de la phase solide.

C'est ainsi qu'outre l'application d'un champ électrique pour des applications dans le domaine de la biologie, nous pouvons trouver Uda, Huang et Wang qui ont réalisé des croissances cristallines d'oxydes sous champ électrique (**Uda 2005**). S. Uda a mis en évidence des caractéristiques assez particulières de l'effet thermodynamique et de l'effet d'un champ externe appliqué à la croissance à partir de la zone fondue. Ses résultats montrent que l'énergie libre de Gibbs dépend de la force du champ électrique appliqué. Lors de l'application d'un champ faible de 500 V.cm⁻¹ sur la croissance de la langasite La₃Ga₅SiO₁₄ (LGS), les frontières des domaines de stabilité des différentes phases en compétition dans le diagramme étaient fortement déplacées (**Figure 25**). Bien que la langasite soit un matériau incongruent lors de croissance sans champ électrique, le déplacement possible de la phase primaire du langasite montre que le composé LGS devenait de plus en plus congruent. Cependant cet état n'a pas été totalement atteint car un champ électrique de 500 V.cm⁻¹ s'est avéré être insuffisant. D'après des calculs réalisés, le champ électrique devrait atteindre une valeur de 50 kV.cm⁻¹ pour obtenir un composé à fusion congruente

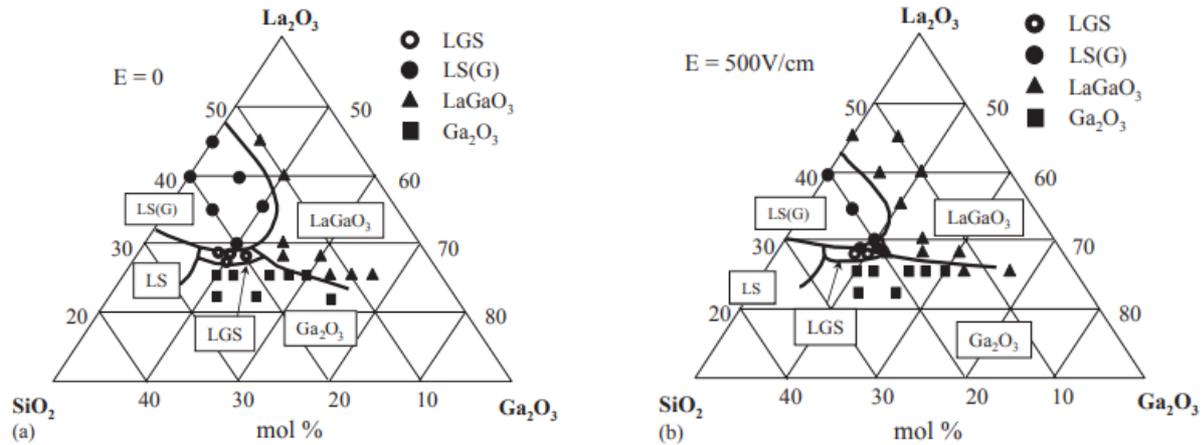


Figure 25 | Diagramme de phase du système LGS a) sans champ b) sous champ électrique de 500 V/cm (Uda 2005)

Le champ électrique est alors considéré comme un paramètre externe au même titre que la pression permettant de modifier l'interface de solidification et déplacer ainsi les frontières des diagrammes d'équilibre de phases..

D'autres auteurs ont procédé à des croissances cristallines par la fusion sous l'influence d'un courant électrique. En effet, Silva et al (Silva 2008) ont réalisé des croissances de fibres d'oxydes à base de manganèse $\text{La}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{MnO}_3$ sous l'injection du courant électrique par la technique LHFZ (Laser Heated Floating Zone). Un courant électrique a été appliqué dans le but de contrôler la morphologie de la solidification. Une densité de courant dans l'intervalle $0 - 15,2 \text{ A.cm}^{-2}$ a été appliquée. Les premiers effets observés ont montré que la morphologie de l'interface de croissance était modifiée suivant la densité de courant appliqué. En l'absence de courant électrique et jusqu'à $10,8 \text{ A.cm}^{-2}$, l'interface Solide/Liquide est plane (Figure 26a). Lors de l'application d'une densité de courant d'environ $11,4 \text{ A.cm}^{-2}$, une perturbation de la stabilité de l'interface Solide/Liquide se produit (Figure 26b), une morphologie cellulaire apparaît puis dendritique à $15,2 \text{ A.cm}^{-2}$ (Figure 26c). Les auteurs montrent ainsi les phénomènes de migration des espèces liés à un courant lors du passage par l'état liquide et solide de telle sorte que la température de solidification à l'équilibre est modifiée. Ceci entraîne une variation de la morphologie de croissance. Par effet de surfusion lié au courant électrique l'interface Solide/Liquide est perturbée. la température est inférieure à la température de fusion ce qui entraîne le développement de branches solides dans la zone liquide dans le but de minimiser l'énergie d'interface. Lorsqu'un courant passe à travers l'interface Solide/Liquide, les distributions thermiques et des espèces sont modifiées dues à l'effet Joule et à l'effet Thomson. Chang et al (Chang 2000) avaient proposé qu'une augmentation de la température au niveau des pointes des dendrites était due à la différence de

conductivité électrique entre le solide et le liquide. Cet effet empêchait leur croissance mais favorisait l'apparition de nouvelles.

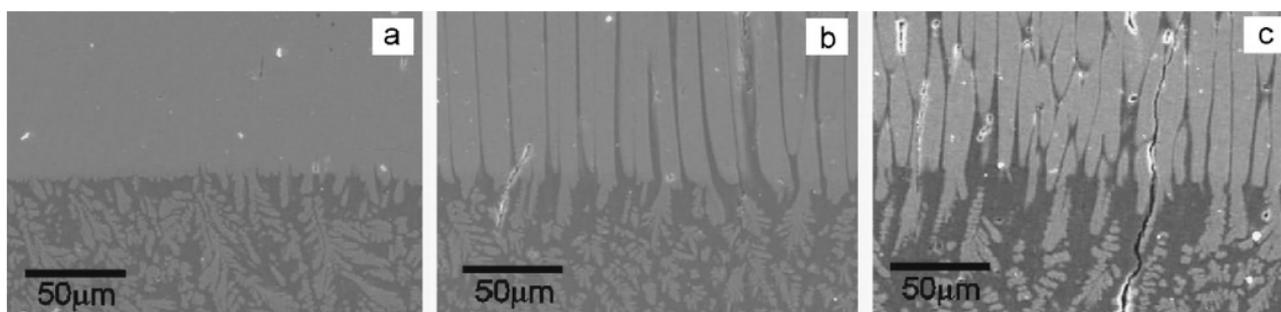


Figure 26| Images MEB de l'évolution de l'interface S/L en fonction de la densité de courant a) 6,3 A.cm⁻² b) 12,7 A/cm⁻² c) 15,2 A.cm⁻² (Silva 2008)

Les auteurs ont donc par la suite montré que le coefficient de partage du Ca²⁺ avait été très influencé sous l'effet d'un courant électrique. Les Figure 27a et b présentent les profils de concentrations en Ca²⁺ à l'interface Solide/Liquide des fibres élaboré sans et sous une intensité de 11,4 A.cm⁻². Le coefficient de partage du Ca²⁺ possède une valeur de 0,6 lorsque la densité de courant est nulle et atteint une valeur de 1 pour un courant électrique de 15,2 A.cm⁻²

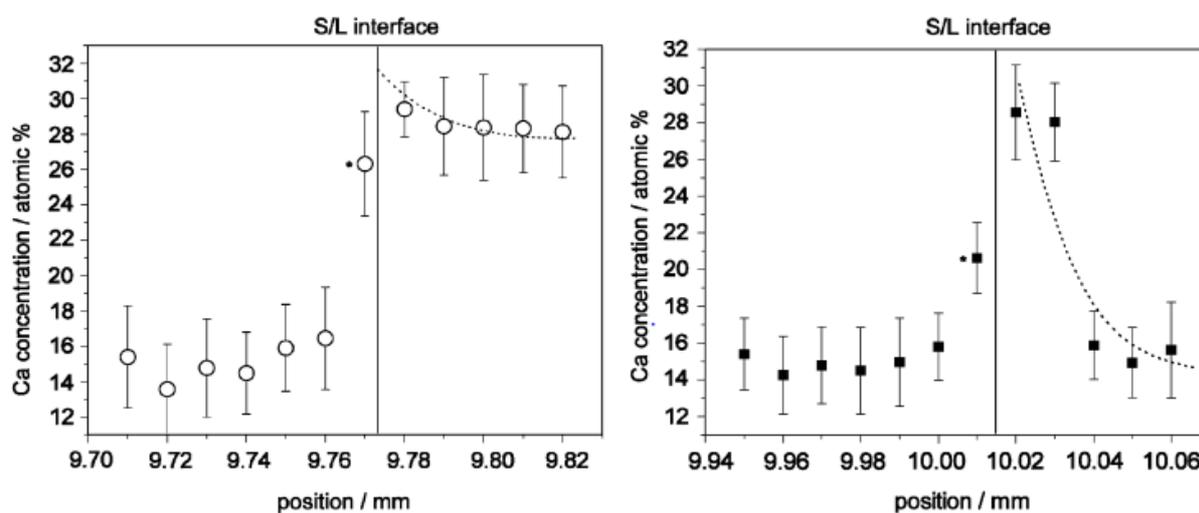


Figure 27| Concentration de Ca²⁺ à l'interface de croissance a) sans l'application d'un courant électrique b) sous l'application d'un courant électrique de 11,4 A.cm⁻² (Silva 2008)

L'application d'un champ électrique externe sur des composés biologiques ou sur des oxydes montre bien qu'un mécanisme de polarisation peut avoir une très grande influence sur la stabilité thermodynamique des différentes phases présentes lors de la croissance. Ce paramètre externe peut contribuer soit à améliorer soit à modifier la qualité cristalline suivant les composés étudiés. Dans le cas des matériaux ferroélectriques, nous pouvons imaginer que les domaines puissent être orientés malgré une température de cristallisation supérieure à la température de Curie. Ce phénomène d'orientation peut suivre un axe de polarisation privilégié ou encore des courants thermoélectriques, induits par la présence du champ électrique.

Le champ électrique aura une très grande influence sur la nucléation seulement si la différence entre les constantes diélectriques de la solution et du cristal sera grande. Une fréquence de germination plus importante et un rayon critique plus petit est alors attendu. Koizumi et al (**Koizumi 2010**) ont montré que l'évolution de l'énergie de cristallisation dépendait de la variation des constantes diélectriques à travers la composition des différents milieux. A champ variable, la nucléation peut soit être stimulée soit être inhibée en fonction de la permittivité diélectrique des milieux. La polarisation peut donc grandement affecter la stabilité thermodynamique des différentes phases présentes. Dans de tels systèmes, les cations et les anions se séparent en deux couches distinctes. Par contre concernant les oxydes, les milieux liquides et solides sont des bons conducteurs dans les conditions de croissance que nous imposerons dans le four à image. D'autres études ont été menées sur des croissances par la méthode de Czochralski sous champ magnétique.

1.5.e.ii. Croissance sous champ magnétique

Après avoir étudié l'influence d'un champ électrique sur la nucléation, l'influence d'un champ magnétique a également été observée. Dans le domaine de la biologie, le champ magnétique a surtout été étudié afin de comparer l'orientation et la qualité des cristaux après qu'ils aient nucléés. Ceci peut être très intéressant pour orienter les macromolécules ou les chaînes de polymères car les protéines ont des propriétés diamagnétiques dues à leurs liaisons peptidiques et aux empilements des cycles aromatiques. Les études réalisées ne sont pas toutes d'accord sur les effets du champ magnétiques. Pour certains le champ magnétique diminuerait le taux de croissance (**Yanagiya, 2000**) pour d'autres il ne présente aucune influence (**Wakayama, 1997**). De même que pour les propriétés des cristaux et leur structure.

Outre l'application dans le milieu biologique, l'utilisation du champ magnétique est souvent employée dans les croissances d'alliages des semi-conducteurs. Le champ magnétique a pour but de mieux contrôler la convection dans le liquide lors de la solidification et donc de réduire la micro-ségrégation (la vitesse d'incorporation d'impuretés ou dopants) et la macro-ségrégation (une fluctuation de la température). Suivant le domaine d'utilisation des composés à faire croître, divers champs peuvent être utilisés :

- Le champ magnétique statique, pour supprimer les fluctuations et pour atténuer la convection thermique dans le liquide. Par contre une ségrégation chimique a été observée pour des croissances avec la technique Bridgman vertical. Afin de pouvoir supprimer complètement la convection, des champs magnétiques d'intensité de 30 T environ doivent être appliqués.
- Champ magnétique tournant, ce procédé a été utilisé pour la première fois par (Mullin 1958). Son utilisation a permis une meilleure homogénéisation des liquides, de pouvoir contrôler la forme de l'interface lors de la croissance (par ex : diminuer sa concavité) et de réduire les fluctuations thermiques et les stries de croissance. L'utilisation d'un champ tournant permet d'appliquer des champs moins puissants.

Les stries de croissance sont des dislocations dans le matériau et peuvent entraîner une diminution dans les propriétés du matériau concerné (paragraphe 1.5.d). Le champ magnétique lors de croissance a été introduit dans le but de réduire ces stries d'une puissance qui peut aller de quelques milliteslas à plusieurs centaines de milliteslas. Différentes géométries du champ magnétique peuvent être appliquées dans un four, une géométrie axiale (parallèle à la direction de croissance) et transversale (perpendiculaire à la direction de croissance) (Figure 28).

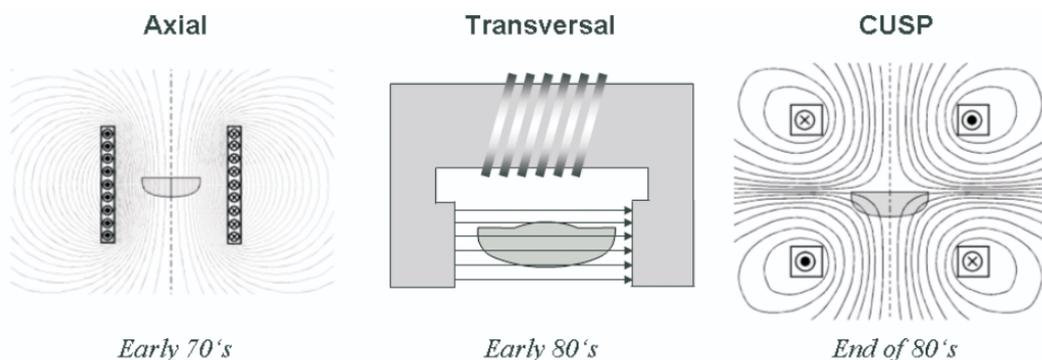


Figure 28 | Différentes configurations d'application du champ magnétique dans la technique de croissance cristalline par Czokralski (Von Ammon 2005)

La croissance cristalline de métaux pour des applications dans la bijouterie ou l'industrie sidérurgique par exemple, entraîne des mouvements de convection qui va altérer la plupart du temps la qualité des cristaux. Dans la zone fondue la répartition des impuretés reste non uniforme ce qui entraîne l'apparition de stries. Dans la zone liquide où nous trouvons un gradient de température, les forces de tension superficielle entraînent l'écoulement des zones où la tension superficielle est plus faible aux régions où elle est plus forte, c'est la convection de Marangoni (dite aussi thermocapillaire). Afin de contrôler les mouvements convectifs et éliminer les instabilités, l'application d'un champ magnétique peut être une bonne solution. L'application d'un champ axial permet de conserver un homogénéité dans la température, cependant elle s'est avérée plutôt

défavorable en raison d'instabilités de la convection de la zone liquide. L'apport des dopants ou impuretés est resté très inhomogène. De ce fait cette géométrie est très rarement utilisée. Le champ transversal s'oppose au mouvement du fluide (**Series 1991**). En conséquence, une variation temporelle et périodique de la vitesse de croissance est observée ce qui entraîne des stries circulaires sur l'interface du matériau (**Oshima 1994**). La forme de l'interface de cristallisation a tendance à prendre une forme elliptique, à s'allonger et à s'orienter suivant l'axe perpendiculaire à la direction du champ magnétique. La géométrie la plus employée est le champ transverse. Cependant, le schéma de convection global semble être plutôt complexe. En raison de l'asymétrie du champ, des simulations par ordinateur ont été réalisées de l'écoulement à l'état fondu. Cette simulation numérique a été réalisée par Atia et al (**Atia 2015**) afin de comprendre la stabilité magnétique de la convection de Marangoni qui se déroule lors d'une croissance cristalline sous champ magnétique. Les résultats qui ont été obtenus dans cette publication montrent que le champ magnétique appliqué (selon la direction axiale) a une influence sur la structure de l'écoulement et le transfert de chaleur. Nous observons une stabilisation de la convection de Marangoni. Malheureusement d'autres simulations ont été réalisées et donne des résultats insatisfaisants et la convection à l'état fondu n'est donc que faiblement comprise.

Le champ magnétique, tel qu'il est appliqué aujourd'hui et ce dès la fin des années 80, la combinaison des deux géométries, axiale et transverse a été réalisée (**Figure 28**) et influence seulement la convection thermique dans la méthode de Czokralski. Les stries ont de ce fait tendance à être plus régulières et à diminuer au fur et à mesure de la croissance.

Un champ magnétique permet donc une meilleure qualité de croissance avec l'apparition d'orientations préférentielles ou d'une modification de la vitesse de croissance. Koch et al (**Koch 2000**) ont montré un effet significatif sur les diagrammes de phases de matériaux ferromagnétiques. Les résultats expérimentaux ont mis en évidence que l'application d'un champ magnétique pendant la croissance de phases pouvait entraîner un alignement avec le champ et ainsi optimiser la microstructure pour certaines propriétés. L'application d'un champ électrique a également été testé et a montré que la distribution des espèces pouvait être améliorée et que ce champ pouvait augmenter les constantes diélectriques des matériaux et notamment des métaux. De nombreux résultats obtenus par divers auteurs (**Liu 2008**) (**Bosko 2004**) (**Honda 2001**) (**Sun 2012**) montrent l'importance du champ magnétique sur la microstructure, l'alignement et la taille des grains formés. Les déplacements d'équilibre entre les phases sont rapportés pour des diagrammes de phase Solide/Solide. Pendant le traitement de métaux liquides tels que des alliages à base de Fer (Fe-Ni par exemple (**Nicholson 2004**)), le champ magnétique externe impose une énergie magnétique supplémentaire au système qui influence la thermodynamique et la cinétique de solidification. Le diagramme de phase peut ainsi être modifié du à la différence de susceptibilité magnétique des espèces.

Le champ magnétique est très employé dans les procédés d'élaborations des matériaux métalliques. Sun et al (**Sun 2012**) ont observé trois différentes conséquences de l'application de ce champ externe. (1) un

champ magnétique homogène entraîne un alignement magnétique (**Figure 29**) mais le matériau doit présenter une anisotropie magnétique forte **(2)** un champ magnétique à gradient élevé favorise la ségrégation de particules solides dans le milieu liquide. Le métal liquide et les particules solides doivent avoir une très grande différence de susceptibilité **(3)** les propriétés physiques d'un métal sont améliorées lors de l'application d'un champ magnétique statique et un courant ou force de Lorentz. Cependant le champ magnétique doit être assez fort.

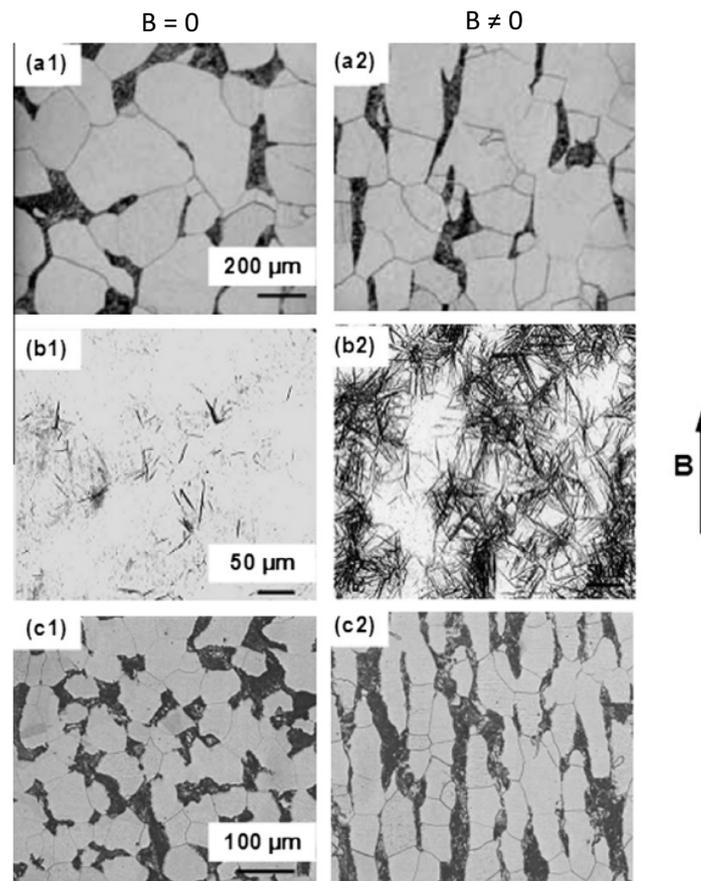


Figure 29 | Effet d'un champ magnétique intense sur la morphologie des alliages à base de fer. (a1 et a2) alignement de la perlite (colonies noires) ; (b1 et b2) accélération de la formation de la bainite (aiguilles) et (c1 et c2) alignement de la ferrite durant sa transformation austenite/ferrite (**Sun 2012**)

Il est également possible d'obtenir une texture pour des cristaux magnétiquement anisotropes pour des métaux qui ne sont pas ferromagnétiques. Une valeur critique doit être atteinte pour la taille du germe pendant la solidification. Si dans l'axe c du cristal l'énergie magnétique reçue est faible, un alignement uniaxial peut être formé. Dans d'autres cas un champ magnétique rotatif peut être employé. Lors de la solidification et d'une transition de phase, le champ magnétique peut influencer les processus thermodynamiques mais également cinétiques. Pour les matériaux ferromagnétiques, les températures des transitions de phases

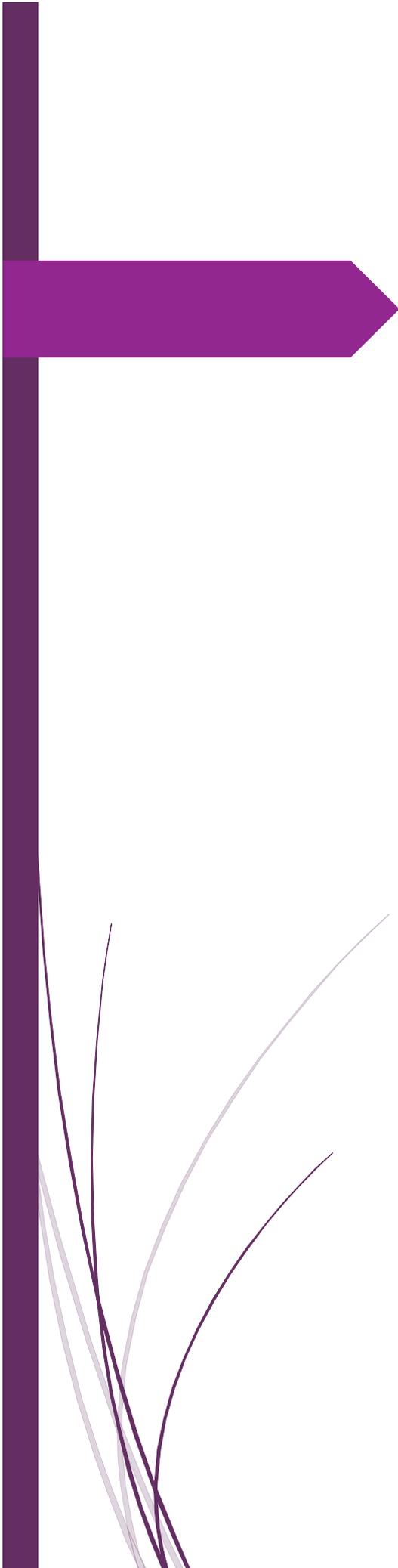
peuvent augmenter sous l'effet d'un champ magnétique. Pour les non ferromagnétiques, les effets thermodynamiques deviennent moins importants. Les interfaces Liquide/Solide sont également modifiées mais un traitement plus long avec $B = 30 \text{ T}$ est requis pour observer des modifications. Pour les perlites, des aiguilles plus fines sont obtenues.

Nous avons donc pu voir dans ce paragraphe l'importance de l'application d'un champ magnétique lors de croissances de divers composés. Les diverses expériences réalisées ont montré que le champ magnétique avait pour but de mieux contrôler la convection dans le liquide lors de la solidification et ainsi de réduire la micro-ségrégation. Différentes configurations d'application du champ magnétique dans la technique de croissance cristalline par la méthode de Czokralski ont pu être mises en évidence. L'utilisation d'un champ magnétique tournant permet de contrôler la forme de l'interface ainsi que d'appliquer des champs moins puissants. Peu de travaux ont été réalisés sur la croissance cristalline sous champ électrique. Ces derniers relatent principalement les effets du champ sur le phénomène de la nucléation, sujet encore complexe de nos jours. Nous avons décidé de traiter le sujet des croissances sous champ électrique afin de compléter nos connaissances sur un sujet qui a très peu été abordé, notamment l'impact du champ sur les oxydes.



Chapitre II :

Techniques expérimentales :
Elaboration cristalline et
caractérisations



Marion PELLEN

UNIVERSITE PARIS SACLAY – INSTITUT DE CHIMIE MOLECULAIRE
ET DES MATERIAUX D'ORSAY

Table des matières

Chapitre II : Techniques expérimentales : Elaboration cristalline et caractérisations.....	69
II.1 Synthèse de céramiques : la synthèse par voie solide.....	70
II.1.a. Etapes de la synthèse par voie solide.....	70
II.1.b. Préparation des barreaux d'alimentation	73
II.1.c. Préparation du germe	75
II.1.d. Préparation des échantillons en vue d'analyses de surface	75
II.2 Croissance cristalline par la méthode de la zone flottante.....	76
II.2.a. Description du four à image/principe de la technique	76
II.2.b. Paramètres de croissance.....	80
II.2.b.i. Puissance des lampes.....	80
II.2.b.ii. Vitesse de croissance.....	81
II.2.b.iii. Rotation des cannes.....	82
II.2.b.iv. Atmosphère de croissance.....	83
II.2.c. Dispositif du champ électrique.....	85
II.3 Techniques de caractérisation.....	89
II.3.a. Analyse structurale par diffraction des rayons X.....	89
II.3.a.i. La diffraction des rayons X sur poudres.....	89
II.3.a.ii. La méthode de Laue.....	90
II.3.b. Microscopie à Force Atomique (AFM).....	92
II.3.c. Microscopie Electronique à Balayage (MEB).....	93
II.3.d. Spectrométrie Photoélectronique X (XPS).....	94
II.3.e. Microscopie à électrons lents (LEEM)	97

Chapitre II

Techniques expérimentales : Elaboration cristalline et caractérisations

Dans ce chapitre, nous détaillerons les différentes techniques expérimentales ainsi que les méthodes de caractérisation mises en œuvre durant cette thèse. Pour l'élaboration cristalline, nous présenterons les étapes de préparation des céramiques par voie solide, étape très importante afin de mener à bien les futures croissances sous champ électrique. La méthode d'élaboration des monocristaux est réalisée par la méthode de la zone flottante dans un four à image. Nous verrons par la suite les différents paramètres (vitesse de croissance, rotation des barreaux et champ électrique) que nous pourrions faire varier lors d'une croissance. La particularité de cette thèse est l'application d'un champ électrique durant la synthèse même du matériau dans le but de le polariser in-situ. Nous décrirons le dispositif-prototype utilisé. Enfin, nous présenterons les différentes techniques de caractérisations physico-chimiques employées.

II.1 Synthèse de céramiques : la synthèse par voie solide

Afin d'élaborer des monocristaux, nous devons obtenir des barreaux polycristallins. La première étape consiste à préparer les composés à faire croître sous forme de poudre. Lors de la croissance cristalline, nous devons avoir un contrôle total de la composition de notre matériau. La phase doit être la plus pure possible. Dans le cas inverse, lors de la fusion du barreau, une phase secondaire, (c'est-à-dire une phase parasite due à un problème dans la composition de notre poudre de départ) pourrait se former. La qualité du cristal, pourrait de ce fait, en être dégradée à cause de ces inhomogénéités.

Les réactifs utilisés pour la synthèse de nos matériaux sont d'origine commerciale présentés avec une pureté de $\approx 99,99\%$.

II.1.a. Etapes de la synthèse par voie solide

La synthèse des échantillons polycristallins a été réalisée par réaction à l'état solide entre les précurseurs et fait intervenir quatre étapes principales (**Figure 30**) :

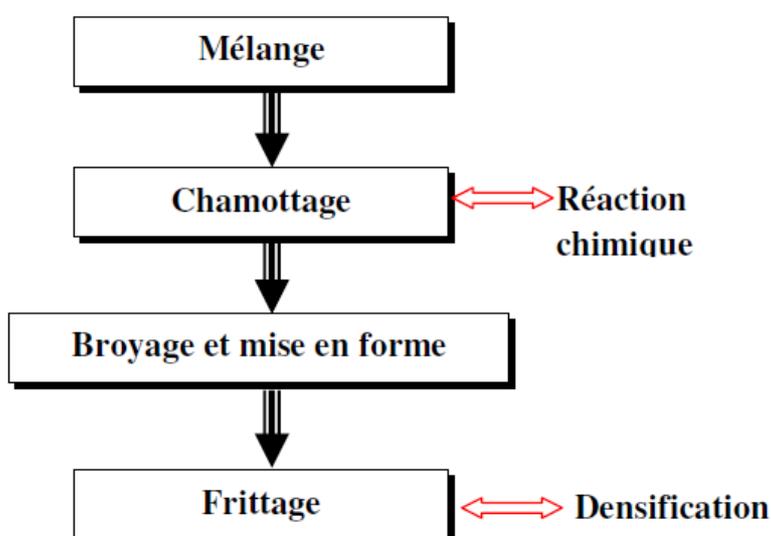


Figure 30 | Etapes de synthèse des céramiques par voie solide

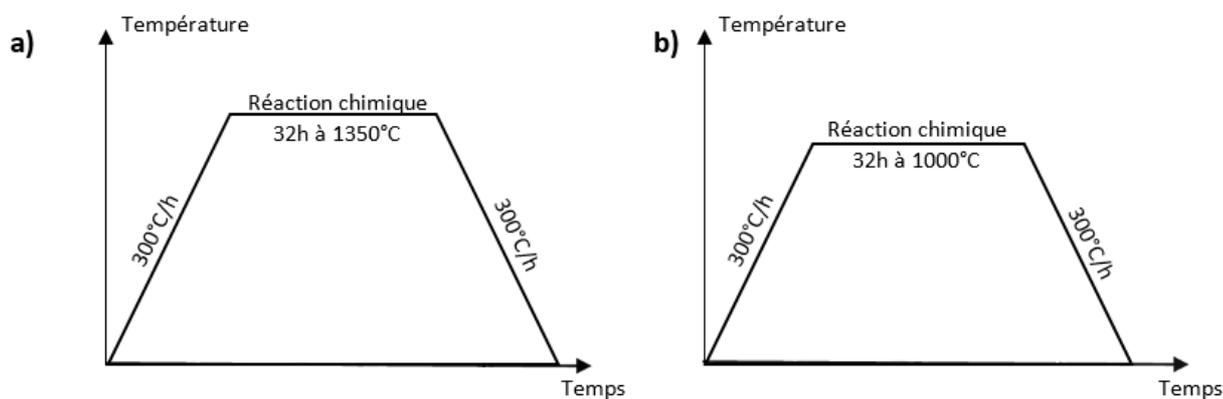
Cette voie de synthèse est un procédé simple et rapide. Ce procédé consiste à peser et mélanger dans les proportions stœchiométriques de poudres d'oxydes et/ou de carbonates afin d'obtenir les composés désirés. Le mélange est ensuite porté à haute température afin de favoriser la réaction.

Les composés de CaTiO_3 et BaTiO_3 ont été élaborés à partir des équations suivantes :



Afin d'éliminer toute trace d'humidité, les carbonates ont été préalablement séchés dans une étuve à 100°C pendant 48h. Par la suite ces précurseurs ont été pesés dans des proportions stœchiométriques, mélangés afin d'homogénéiser le mélange réactionnel et finement broyés dans un mortier en agate pendant plusieurs minutes.

Nous procédons par la suite au chamottage : la poudre obtenue est calcinée à hautes températures pendant 32h dans une nacelle en alumine afin de permettre la réaction chimique. Les principaux paramètres du chamottage sont la vitesse programmée de montée en température, la durée du palier thermique, la rampe de refroidissement ainsi que la composition de l'atmosphère du four. Pour CaTiO_3 (Gralik, 2014) et BaTiO_3 , les synthèses ont été réalisées sous air. La **Figure 31** expose les traitements thermiques réalisés pour nos composés.



Suite à ce premier traitement thermique, la pureté des composés est contrôlée par diffraction des rayons X afin de vérifier que la phase souhaitée soit pure et ne contienne aucune phase parasite. Lors de la croissance, ces phases peuvent entraîner une instabilité thermodynamique lors de la fusion ainsi qu'un changement de la zone fondue. Une fois l'obtention de la phase recherchée, certains précurseurs n'ont pas totalement réagi.

Les poudres sont rebroyées quelques minutes afin d'homogénéiser le mélange, diminuer la taille des agglomérats formés au cours du traitement thermique. Ces poudres subissent un deuxième traitement thermique (la synthèse sera donc totale).

Toutes les poudres que nous avons synthétisées ont donc été analysées entre chaque traitement thermique. La **Figure 32** montre des exemples de diffractogrammes obtenus sur une poudre de CaTiO_3 traitée à 800°C , une deuxième fois à 1300°C puis un dernier traitement thermique sur la poudre issue du barreau d'alimentation fritté. Entre chaque traitement, la poudre est soigneusement rebroyée et mélangée dans un mortier en agate. Cette dernière analyse est importante afin de s'assurer qu'aucune phase parasite n'est présente dans le barreau d'alimentation.

L'acquisition des diffractogrammes a été réalisée sur un intervalle de 2θ compris entre 20° et 90° dans le cas de recherche de phase avec un pas de $0,016^\circ$ et un temps d'acquisition de 2 secondes par pas sur une durée totale de 25 min. Les échantillons, sous forme de poudres, sont disposés sur un porte-échantillon (une plaque en aluminium). Les résultats obtenus sont ensuite comparés à ceux de CaTiO_3 existant dans les fiches JCPDS-ICDD (Joint Committee on Powder Diffraction Standards - International Centre for Diffraction Data). L'analyse des différents diffractogrammes nous montre que les compositions des poudres synthétisées ont bien cristallisé et présentent une structure pérovskite. Aucune phase secondaire/phase parasite n'a été observée. Les pics identifiés appartiennent à la phase orthorhombique de CaTiO_3 . Il convient de souligner que les poudres issues du premier traitement thermique à 800°C n'ont pas totalement réagi.

Le diagramme DRX révèle sur la **Figure 32** la présence des précurseurs de départ. La présence de réactifs sur le premier diagramme nous montre l'importance de réaliser un deuxième traitement thermique à plus haute température 1300°C pour former un composé pur et sans résidus des précurseurs. En effet, une calcination directe du mélange de poudre à 1300°C entraîne l'évaporation de Ca conduisant donc à un excès de TiO_2 détectable par DRX. Cette température est trop élevée par rapport aux températures de fusion du réactif CaCO_3 ($T_f = 825^\circ\text{C}$). La double calcination est donc indispensable afin d'obtenir un composé pur avec une quantité faible de précurseurs. L'évolution de la composition des poudres montre la diminution de la quantité des précurseurs tout au long du processus de traitements thermique. Ces pics ont été indiqués par des astérisques (*) et ont été identifiés comme étant des pics de TiO_2 rutile. Le 3^{ème} diffractogramme montre qu'après frittage du futur barreau d'alimentation, aucune phase parasite n'est apparue et que les précurseurs ont presque tous réagi. Ceci étant dit, la synthèse totale n'est jamais vraiment atteinte car cela demande des temps de traitement thermique très long. Même si des précurseurs sont toujours présents dans la céramique

mais en faibles quantités, lors de la fusion pendant les croissances cristallines, il est possible d'obtenir un cristal dont la composition désirée ne contient plus aucune impureté.

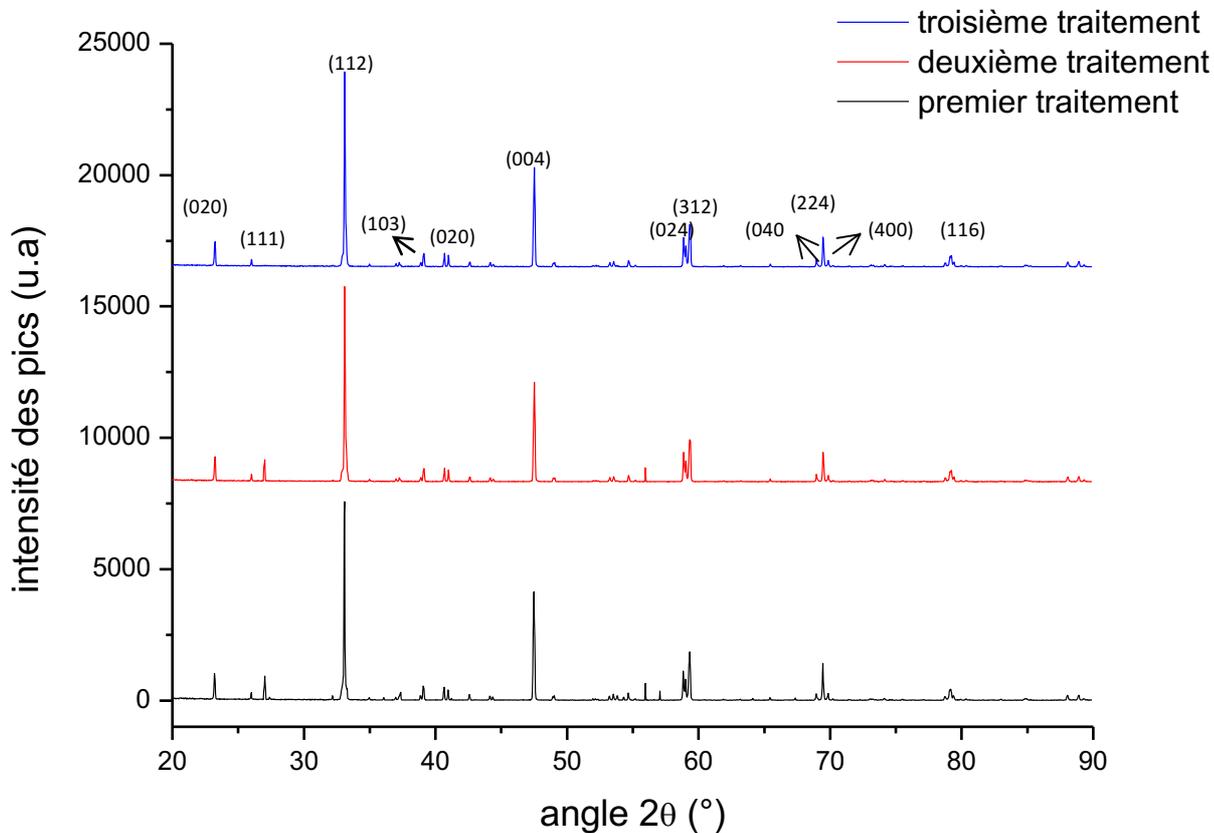


Figure 32 | Diffractogramme des rayons X à température ambiante des poudres de CaTiO_3

II.1.b. Préparation des barreaux d'alimentation

Cette étape de préparation est une étape très importante pour la suite des expériences. En effet, l'homogénéité ainsi que la densité du barreau vont être des facteurs déterminants pour la future croissance. La moindre différence dans la composition chimique entraînerait une modification de la température de fusion de la zone liquide ainsi que sa composition chimique. Cela affecterait la composition du solide cristallisé. Si la densité est trop faible, le liquide remonterait dans le barreau d'alimentation par capillarité, le volume de la zone liquide diminuerait et l'état stationnaire de la croissance serait perturbé. Il est donc important que le barreau présente une densité élevée. Si la porosité venait à être trop importante, cela pourrait gêner la croissance. Les bulles d'air ainsi formées s'aggloméreraient au risque de rendre la zone liquide instable. Le liquide de la zone fondue pourrait également s'immiscer par capillarité dans le barreau d'alimentation dû à une trop faible densité du barreau.

Lorsque nous avons réussi à obtenir la phase pure désirée, le matériau est une fois de plus broyé afin d'obtenir une poudre plus fine. La mise en forme d'un barreau nécessite 10 à 15 g de poudre. Afin de réaliser des croissances dans le four à image, nous devons compacter les poudres sous forme de barreaux à l'aide d'une presse isostatique à froid sous hautes pressions (jusqu'à 2000 bar). Pour cela nous disposons les poudres dans des gaines en caoutchouc (**Figure 33a**) de forme cylindrique de diamètre 50 mm et de longueur 9-10 cm mis dans un porte tube métallique (**Figure 33b**) relié à une pompe à vide afin de faciliter le remplissage. Nous fermons les gaines hermétiquement avec un petit morceau de coton ainsi qu'un bouchon. Le vide est ensuite réalisé afin de réduire l'espace entre les grains et d'éviter que le barreau ne s'effrite lors d'une pression trop importante.

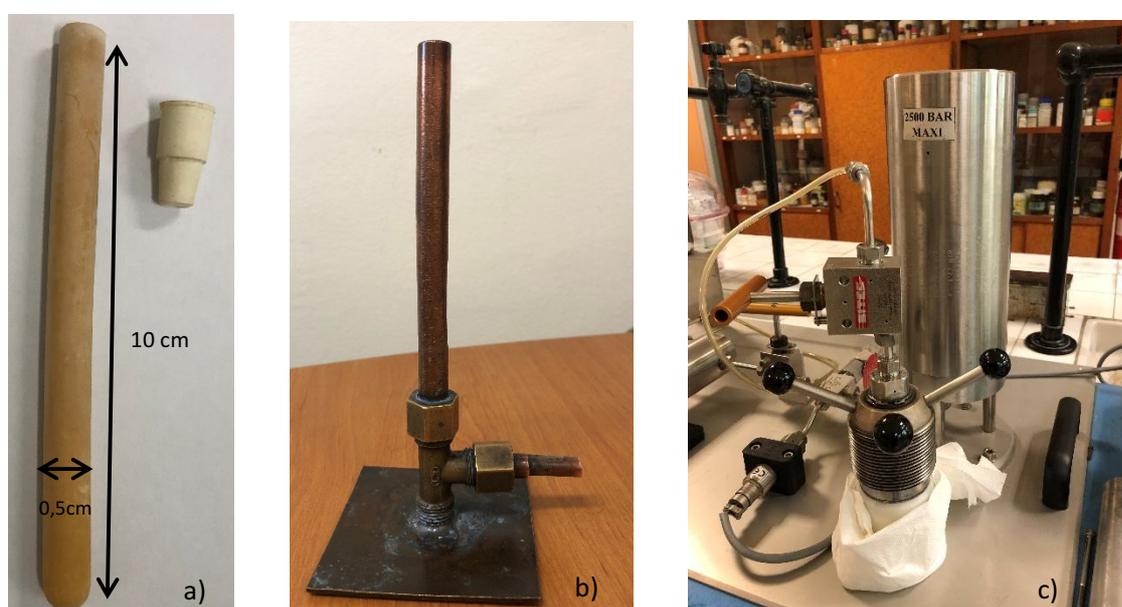


Figure 33 | Matériel utilisé pour la préparation des barreaux d'alimentation a) gaine en caoutchouc et bouchon en silicone b) porte tube métallique pouvant être relié à une pompe à vide c) presse isostatique

La gaine est placée dans une enceinte remplie d'eau (**Figure 33c**). La compression effectuée peut aller jusqu'à 2000 bars. Cette méthode est assez délicate et nécessite plusieurs tentatives pour obtenir des barreaux intacts. Dans certains cas, il nous a été impossible de comprimer les barreaux sous forme cylindrique habituelle, nous avons donc décidé de les préparer à l'aide d'un moule d'une forme parallélépipédique.

Les barreaux compactés sont ensuite frittés en réalisant un traitement thermique proche de la température de fusion dans le but de les densifier. C'est une étape fondamentale car ce traitement thermique va jouer sur la microstructure de notre matériau, taille des grains, homogénéités, joints de grains, porosité... Les grains vont ainsi croître et diminuer ainsi la porosité par une diminution de l'énergie de surface. Généralement, les paramètres du frittage sont similaires à ceux du chamottage.

II.1.c. Préparation du germe

Le germe utilisé pour réaliser des croissances est de petite taille (1-2 cm). Il est composé du même matériau à faire croître et est généralement d'un diamètre plus petit que le barreau d'alimentation, ceci dans le but d'obtenir un cristal assez fin. Il est issu d'une coupe réalisée sur le barreau d'alimentation précédemment préparé. Le germe a le rôle de support sur lequel le solide va cristalliser. Lorsque nous démarrons la croissance, la première étape va être la nucléation. A l'interface entre le germe et la zone liquide, un certain nombre de germes va commencer à cristalliser. Des grains vont grandir, fusionner avec d'autres grains et d'autres disparaître jusqu'à atteindre l'état monocristallin. Suivant les composés et les conditions expérimentales durant la croissance, l'état monocristallin peut prendre du temps avant de se former.

Nous choisirons de préférence un monocristal dont nous connaissons déjà l'orientation. Cela favorise l'obtention de l'état monocristallin plus rapidement. En d'autres termes, Le cristal « final » sera orienté de manière préférentielle selon la contrainte imposée par le germe.

II.1.d. Préparation des échantillons en vue d'analyses de surface

Dans le but de procéder à diverses analyses, les échantillons ont été tout d'abord soigneusement découpés en fines rondelles de 2-3 mm d'épaisseur à l'aide d'une scie circulaire diamantée dans la direction perpendiculaire à l'axe de croissance. La découpe a été réalisée dans des zones qui correspondent à différentes étapes de la croissance. Les monocristaux étant trop petits pour être manipulés, ils ont dû être enrobés dans une résine *Epoxy Mecarpex* du fournisseur *Presi*, la face d'intérêt du cristal restant exposée facilitant le polissage. D'autres techniques en plus de la microscopie optique à lumière polarisée telle le LEEM (technique explicitée dans le **chap IV**) nécessitent une surface de l'échantillon qui doit être régulière et uniforme sans altération de la matière telles que des rayures.

Le polissage commence en général par un polissage mécanique avec des disques de papier abrasif de carbure de silicium (SiC) ayant une taille de grain 15, 9 puis 6 μm dans le but d'obtenir une surface plane. Chaque étape a un temps de polissage de 15 min en utilisant un lubrifiant anhydre ou dans notre cas juste de l'eau afin de minimiser la charge du papier abrasif et le frottement. Pour des observations telles que de simples images MEB ou pour la diffraction par la méthode de Laue, un polissage mécanique est suffisant. La procédure s'effectuera ensuite de manière progressive sur des papiers à grain plus fins. Nous utilisons dans un second temps l'utilisation d'un spray diamanté contenant des particules en suspension de 3, 1 puis 1/4 μm de diamètre dispersées dans une solution anhydre. Le temps de polissage est plus long, 45 min pour chaque étape voire plus si nécessaire. Entre les différentes étapes de polissage, nous suivons son évolution à l'aide d'un microscope optique. Le but est d'obtenir un « poli miroir », c'est à dire une surface n'ayant aucun défaut ni de

rayures qui peut être visible au microscope optique. La finition se termine généralement par de la silice colloïdale.

II.2 Croissance cristalline par la méthode de la zone flottante

La méthode de la zone flottante permet d'élaborer toute sorte de monocristaux (**Gu, 1993**) et notamment des oxydes fonctionnels (matériaux ayant des propriétés électriques, magnétiques, optiques...). C'est la technique utilisée dans notre laboratoire au cours de cette thèse. Plusieurs types de fours à image existent, nous pouvons trouver des fours équipés de deux ou quatre miroirs.

II.2.a. Description du four à image/principe de la technique

Nous avons à notre disposition un four à image NEC SC-N15HD constitué d'un dispositif optique à deux miroirs et deux lampes. Le four à image n'utilise pas de creuset ce qui évite toute contamination et réactions entre le composé à faire fondre et le creuset (**cf. chap I**). Dans la croissance de monocristaux par cette méthode, la zone fondue est soutenue par le barreau d'alimentation à travers la tension superficielle. Par conséquent, la qualité du barreau d'alimentation est très importante et a une forte influence sur la stabilité et la formation de la zone fondue.

Ainsi, beaucoup d'efforts doivent être fournis pour créer un barreau droit et de diamètre uniforme. La géométrie du système de chauffe du four est également importante, une interface convexe lors de la croissance se forme automatiquement. Des conditions de températures stables et uniformes doivent donc être maintenues tout au long de la croissance cristalline afin de conserver la forme de l'interface. Le four avec deux miroirs ellipsoïdaux atteint en effet ces conditions de températures et peut ainsi produire des cristaux de grande qualité dû à l'homogénéité du volume de chauffe. Un gradient thermique très important permet de limiter la distribution de température dans la zone chaude et donc dans la zone liquide. Cette géométrie permet néanmoins de favoriser la formation de fissures dans le cristal dues à ces contraintes thermiques d'où l'intérêt de trouver les paramètres optimaux lors d'une croissance afin de les éviter.

Le four à image est composé de deux parties distinctes. Une partie où nous allons pouvoir gérer les différents paramètres de croissance et la partie four (**Figure 34**).



Figure 34 | Four à image NEC

Le système optique est composé de deux miroirs ellipsoïdaux. Une lampe halogène est placée au foyer objet de chaque miroir qui va permettre de concentrer toute la puissance lumineuse autour d'un point fixe (le foyer image des miroirs). Le principe va donc résider sur la focalisation de la lumière en un seul point focal grâce aux miroirs, ce sera le point le plus chaud du four à image. (**Gu 1993**). Ce système implique un gradient de température très important, avec au centre une petite zone où celle-ci est très élevée. En s'éloignant de ce point, la température diminue progressivement. Nous avons un gradient thermique de l'ordre de 400 °C.cm^{-1} . Ce dispositif est schématisé sur la **Figure 35**.

Les lampes halogènes que nous disposons dans le laboratoire ont une puissance chacune de 1000 W ce qui nous permet d'atteindre des températures allant jusqu'à 2200 °C . La température du four à image sera donc contrôlée par la puissance des lampes. Les températures que nous avons appliquées pour les croissances sont des températures programmées.

Le four est constitué de deux cannes métalliques. La canne supérieure permet d'accrocher le barreau d'alimentation correspondant à notre matériau à faire fondre. Le barreau a été préalablement fritté. Il doit être long, de préférence au minimum 8 cm et dense. Le germe, quant à lui est fixé sur la canne inférieure du four. Le germe est constitué de préférence du même matériau, il peut être soit monocristallin soit polycristallin il va servir de base au cristal qui va croître. Les extrémités du barreau ainsi que le germe seront positionnés en début de croissance sur le point chaud.

Tout le dispositif est entouré d'un tube en quartz. Ce tube va pouvoir protéger les miroirs et les lampes d'éventuelles évaporation et projection qui pourraient se passer lors de la croissance et lors de la fusion des composés. La présence du tube va également permettre d'effectuer des croissances sous balayage de différents flux gazeux et notamment sous oxygène. Le four que nous allons utiliser ne nous permet pas de réaliser des croissances sous pressions, nous le verrons par la suite, la présence du dispositif du champ électrique ne rend pas le four hermétique.

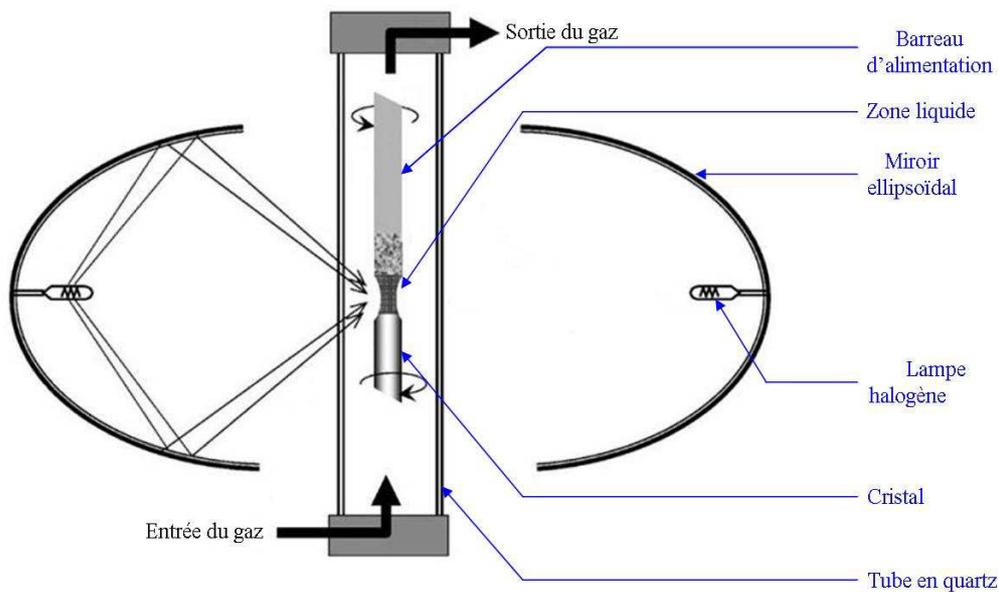


Figure 35 | Schéma du système optique du four à image (Denis, 2014)

Les croissances les plus simples sont celles des composés dont la fusion est congruente. Dans ce cas, afin d'initier une croissance, la température du four est augmentée progressivement jusqu'à atteindre la température de fusion du matériau (par exemple 1950°C pour CaTiO_3). Si la puissance lumineuse est suffisamment importante, les extrémités du barreau d'alimentation et du germe commencent à fondre. Lorsque les gouttes commencent à se former à leurs extrémités, le germe est mis en contact avec le barreau d'alimentation. Cette zone fondue est maintenue par les seules forces de tension superficielle. Les rotations en sens opposé du barreau d'alimentation et du germe vont permettre d'homogénéiser la phase liquide. Lorsque l'équilibre thermique est atteint, que la température du four a bien été réglée et que l'interface de cristallisation entre le germe et le liquide est plane, la croissance peut commencer. La croissance débute en effectuant une translation vers le bas à vitesse constante des cannes supérieures et inférieures. En fonction du matériau que nous voulons faire croître, la vitesse de translation peut varier de 0,1 à 10 mm/h. Une vitesse

trop élevée nuirait à la qualité du cristal. Le diamètre du cristal va pouvoir être modifié en augmentant ou diminuant la vitesse du barreau d'alimentation (i.e. l'apport de matière dans la zone chaude) :

$$V_{\text{alim}} = \frac{S \cdot V_{\text{croissance}}}{\pi \cdot r_{\text{alim}}^2}$$

Avec S : la section du front de cristallisation en prenant $\rho_{\text{alim}} = \rho_{\text{cristal}}$

Afin de pouvoir gérer la croissance, nous pouvons modifier à tout moment les paramètres suivants :

- la puissance des lampes,
- la vitesse de translation de la canne supérieure et inférieure,
- la vitesse de rotation du barreau d'alimentation et du support,
- L'atmosphère de croissance

Ces paramètres seront explicités dans le paragraphe suivant. Ces paramètres vont nous permettre de contrôler la croissance et surtout la stabilité de la zone liquide qui va assurer la qualité du cristal élaboré. A ces paramètres, nous allons ajouter une différence de potentiel V (i.e. le champ électrique). Il est nécessaire de surveiller la croissance en permanence. Pour cela nous disposons d'une caméra, qui va nous permettre de suivre la croissance. La **Figure 36** montre un exemple de croissance.

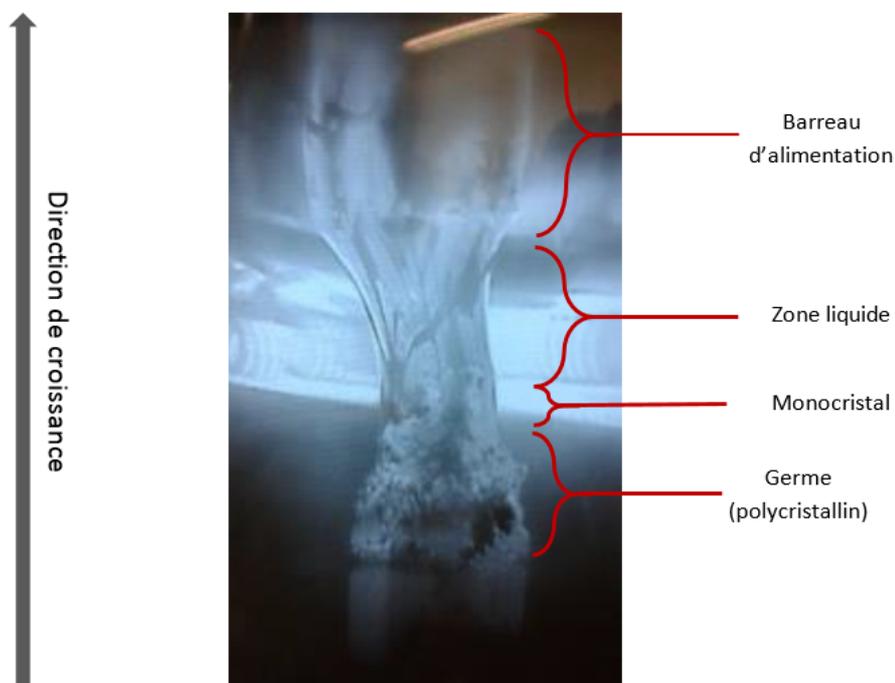


Figure 36 | Image de la zone liquide. Les filaments des lampes correspondent aux traits lumineux

II.2.b. Paramètres de croissance

II.2.b.i. Puissance des lampes

Lors de la croissance il faut prêter attention à la forme de la zone liquide, qui nous renseigne sur son bon déroulement. Une température trop élevée ou un apport de matière trop important peut entraîner des coulées et une augmentation du diamètre du cristal (**Figure 37a**). Ce phénomène peut perturber la suite de la croissance. En effet, des variations de diamètre ou des coulées sur le solide déjà cristallisé entraînent la formation de nouvelles cristallites puisque le liquide ne sera pas dans les mêmes conditions de refroidissement. La solution à ce phénomène sera une diminution de la puissance des lampes ou une diminution de l'apport de matière dans la zone liquide. Dans le cas, au contraire, d'une température trop faible ou d'un trop faible apport de matière, le diamètre de la zone liquide va diminuer (**Figure 37b**). Ce phénomène risque d'entraîner une rupture de la zone liquide et cette instabilité entraîne une perturbation dans l'obtention d'un monocristal. Un apport de matière plus important ou une augmentation de la température permet d'éviter ce problème. Un cas de croissance idéal est une zone liquide de forme légèrement concave (**Figure 37c**).

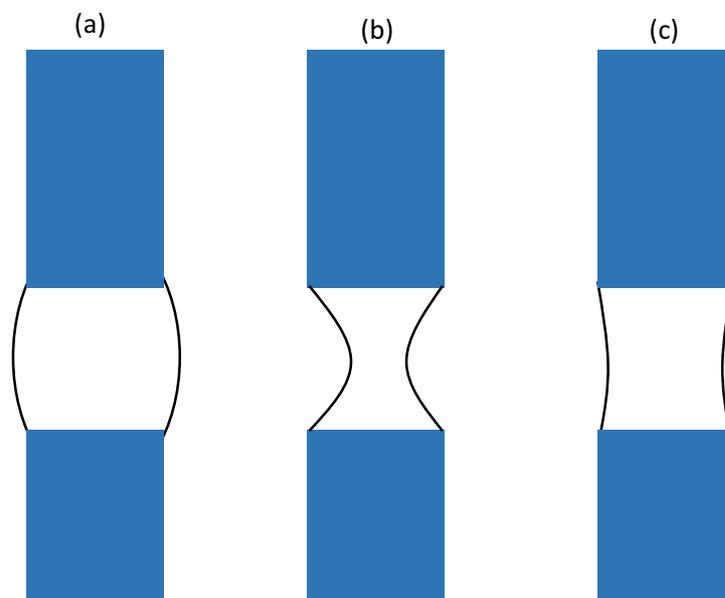


Figure 37 | Trois formes possibles de la zone liquide lors d'une croissance cristalline a) zone liquide plus large que le barreau d'alimentation b) diamètre de la zone liquide trop faible c) forme légèrement concave idéale

II.2.b.ii. Vitesse de croissance

Les vitesses de croissance utilisées dans la technique de la zone flottante sont de l'ordre de quelques millimètres par heure. Les vitesses que nous imposerons lors de nos croissances vont être de 1 mm/h à 10 mm/h. Le réglage de la vitesse de croissance est un paramètre déterminant pour la croissance cristalline. Certains composés vont avoir besoin d'une vitesse très rapide afin de ne pas contenir de défauts, par contre d'autres vont devoir croître très lentement. Dans le four à image, la vitesse de croissance est imposée par la vitesse de translation des cannes sur lesquelles sont attachés le barreau d'alimentation et le germe. La vitesse de translation de la canne supportant le barreau d'alimentation correspond à la vitesse d'apport de matière et la canne inférieure supportant le germe à la vitesse de cristallisation. Suivant le déroulement de la croissance, la vitesse de la canne du barreau d'alimentation pourra être supérieure à la vitesse de la canne du germe si la zone liquide venait à devenir trop fine et la croissance instable. Une vitesse inférieure au contraire permettrait d'affiner le diamètre de notre cristal et ainsi limiter les imperfections, les fissures et les bulles d'air. Ces conditions de croissance dépendent très fortement du matériau étudié.

Certains matériaux comme les composés dopés par exemple nécessitent une vitesse de croissance très lente dans le but de favoriser une meilleure distribution des différentes espèces provenant de la fusion du barreau vers le solide cristallisé.

Le but étant d'obtenir la plus grande qualité cristalline possible dans le matériau. D'autres matériaux sont très sensibles aux variations de températures lors de leur refroidissement. C'est le cas pour LiNbO_3 ou LaTiO_3 . D'un point de vue plus général, aucune règle n'existe pour chaque matériau. La solution la plus simple est d'expérimenter des croissances à diverses vitesses et d'observer par la suite, quel cristal aura été de meilleure qualité. Par exemple, CaTiO_3 est un cristal qui pousse très facilement à hautes vitesses, jusqu'à 10 mm/h. Il atteint l'état monocristallin assez rapidement et comporte très peu de défauts et de fissures.

Pour des matériaux dont la fusion est non congruente, le processus de cristallisation est plus lent et il est nécessaire d'utiliser des barreaux d'alimentation très long (au minimum 10 cm). Après l'obtention d'une phase liquide stationnaire, le solide qui a cristallisé ne correspond pas à la phase désirée et doit encore évoluer vers un état monocristallin. La technique d'utilisation d'une zone solvante peut alors être employée afin d'obtenir la phase stationnaire plus rapidement. Une pastille de solvant est synthétisée et sa composition va dépendre du système étudié. Elle sera positionnée sur le support (qui contient normalement le germe) et est amenée à la hauteur des lampes halogènes puis portée jusqu'à la température de fusion. La fusion de la pastille va modifier la composition du liquide et va tendre vers la composition de cette dernière. La zone liquide est alors formée et la croissance a atteint son état stationnaire. Le solide qui est alors synthétisé possède directement la composition désirée. Afin d'obtenir des cristaux de bonne qualité, des vitesses de translation très faibles sont requises et varient typiquement entre 0,1 à 1 mm/h.

II.2.b.iii. Rotation des cannes

La rotation mécanique du barreau d'alimentation ainsi que du germe/cristal va être également un facteur important lors de la croissance cristalline. Nous appliquons des rotations dans des sens opposés. Suivant la vitesse appliquée (choisie en fonction du matériau), nous pouvons homogénéiser la zone liquide, et jouer sur la distribution de température et du champ électrique. Ainsi, ceci réduit les fluctuations de température et par exemple limiter l'apparition de stries. La rotation mécanique va également être l'un des paramètres importants qui va permettre de maintenir une interface Liquide/Solide stable et plane.

Il a été montré également qu'avec des vitesses de rotation plus élevées, le nombre de bulles d'air piégées diminuait entraînant une modification de l'interface mais également du diamètre du cristal. La **Figure 38** nous montre un exemple pour le composé de $\text{Na}_{0.75}\text{CoO}_2$, (**Sekar, 2011**) qui a été élaboré à différentes vitesses de rotation mais en conservant les autres paramètres constant (vitesse de croissance et taux d'oxygène). Comme nous pouvons le voir, la forme et la quantité des impuretés diminuent avec l'augmentation du taux de rotation. Par contre, il est difficile, voire impossible, de réaliser des croissances à des taux de rotation supérieurs à 30 tr/min.

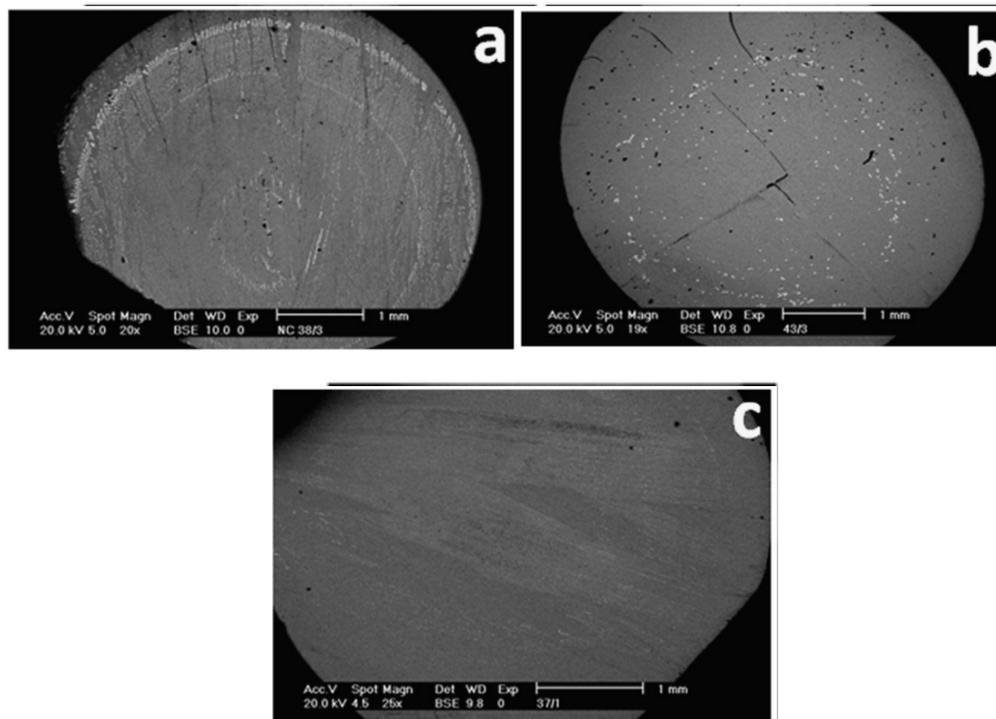


Figure 38| Images MEB du composé $\text{Na}_{0.75}\text{CoO}_2$. vitesse de rotation de a) 15 tr/min, b) 20 Tr/min et c) 30 Tr/min sous une atmosphère d'oxygène (Sekar, 2011)

Il est également possible d'arrêter la rotation du barreau d'alimentation ainsi que celle du cristal si ces derniers ne tournent pas dans le même axe. Cependant ce type de croissance ne doit être réalisé qu'à de faibles vitesses. En effet, à des vitesses de croissances élevées ($> 6 \text{ mm/h}$), L'état monocristallin peut ne jamais être atteint et des inhomogénéités peuvent être observées dans le composé. Nous pouvons par exemple citer des différences de couleurs, d'interface ou des fissures qui peuvent apparaître au sein du cristal. Par contre pour des vitesses plus faibles, un état monocristallin peut être obtenu suivant le composé choisi au bout de 4 cm environ mais contenant également de nombreux défauts.

II.2.b.iv. Atmosphère de croissance

Les croissances de nos matériaux sont en général réalisées sous air notamment pour CaTiO_3 . Cependant nous nous sommes également intéressées à mener nos expériences sous oxygène afin de contrôler éventuellement la stœchiométrie en oxygène de ce composé et de combler les lacunes qui pourraient subvenir. Une différence de couleur du cristal peut apparaître suivant l'atmosphère de croissance appliquée.

(Yokota, 2013) et al ont étudié la croissance de $\text{Ca}_3\text{NbGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ (CNGS) par la méthode de micro pulling et la méthode de Czochralski. La **Figure 39** met en évidence le résultat de leur croissance, sous air, sous argon avec 3% d'oxygène et sous argon pur. Ces trois cristaux apparaissent avec trois couleurs différentes. Ces différences de couleur du cristal ont le potentiel d'affecter les propriétés piézoélectriques et électriques du matériau (Wang, 2004). Ceci est dû soit à un excès d'oxygène soit à des défauts d'oxygène qui affectent la stœchiométrie et les propriétés physiques du matériau.

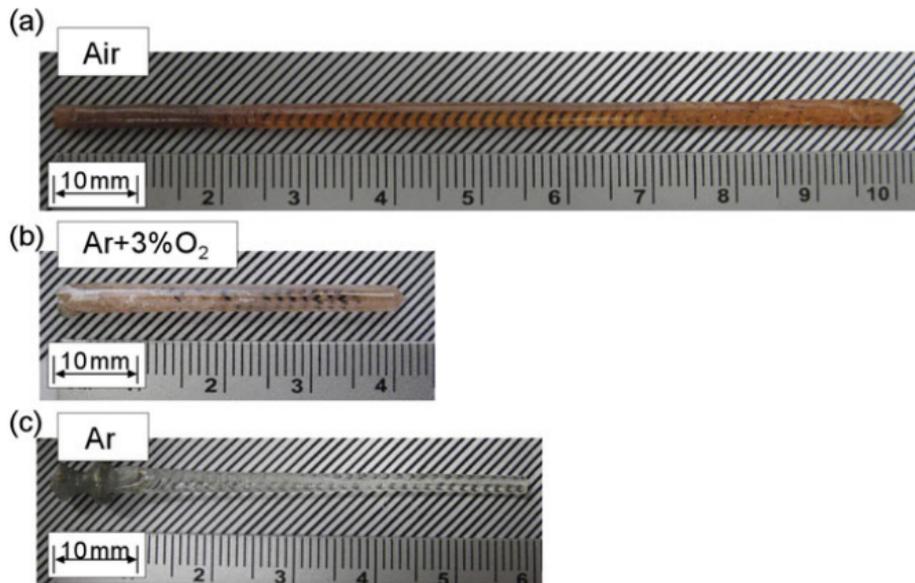


Figure 39| Croissance de CNGS par la méthode de micro pulling down a) sous air b) sous argon + 3%O₂ c) sous argon d'après (Yokota, 2013)

Nous verrons plus loin dans le **chap III**, les diverses croissances menées en faisant varier des paramètres différents. La présence du dispositif doté d'électrodes dans le four à image, ne permet pas de clore totalement l'environnement de croissance malgré la présence du tube en quartz. Nous ne pouvons ainsi pas appliquer une pression mais seulement un faible balayage. Pour nos croissances, ceci est largement suffisant, la fusion est de ce fait plus homogène. Un balayage d'oxygène a tendance à refroidir de quelques degrés la température à l'intérieur du four à image. Il faudra donc faire attention à bien réajuster la température de fusion ainsi que certains paramètres du four afin de rétablir une certaine stabilité de la zone liquide.

II.2.c. Dispositif du champ électrique

Le choix de réaliser des croissances sous champ électrique va nécessiter une mise en place particulière dans le four à image de notre laboratoire. La géométrie de notre four permet d'insérer un dispositif comportant des électrodes. Le but est de pouvoir connecter deux électrodes placées de part et d'autre de la zone liquide qui seront connectées à un générateur. Ce dernier pourra être manipulé afin de régler la puissance du champ électrique. Afin que le champ électrique traverse bien la zone fondue, il faudra avoir une attention particulière au placement des électrodes avant de débiter une croissance. Le dispositif a été réalisé au sein du laboratoire par P. Hicher lors de sa thèse (**Hicher, 2016**).

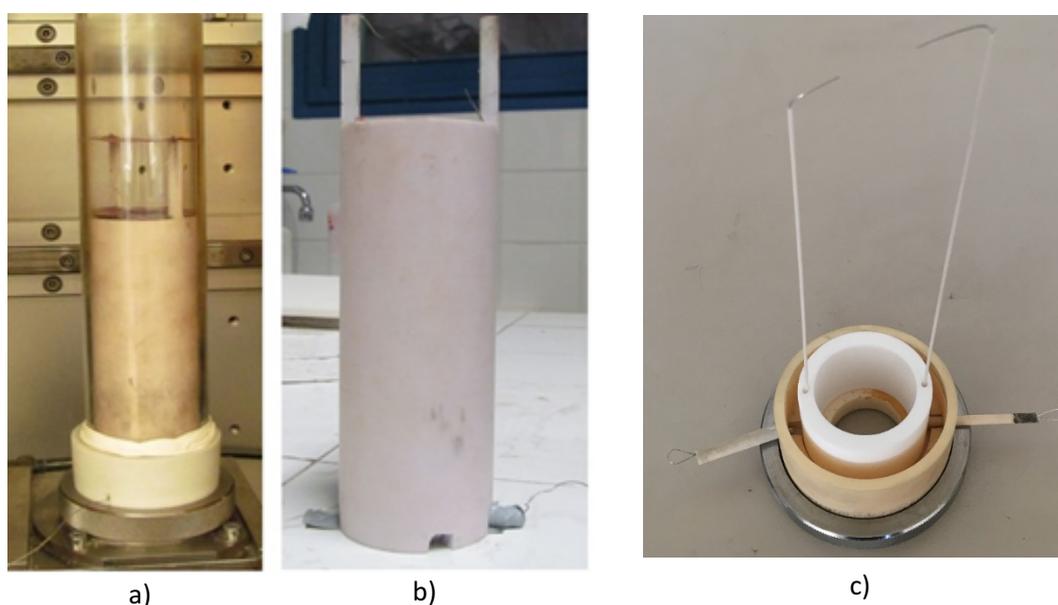


Figure 40| Différents dispositifs de champ électrique élaborés lors de la thèse de M P.Hicher (2016), a) Schéma du dispositif avec des électrodes circulaires b) dispositifs avec électrodes c) dispositif actuel

Plusieurs dispositifs ont été élaborés pendant la thèse de M.Hicher (**Figure 40**) mais le choix s'est porté sur la réalisation d'un socle et de tiges en alumines permettant l'isolation électrique et thermique afin d'éviter des fuites de courant (**Figure 40b**). Ces tiges sont parcourues par des fils constitués d'un alliage Nickel-Chrome pouvant résister à températures jusqu'à 1200°C. Malgré l'utilisation de ce dispositif, le socle demeure trop imposant et les tiges trop épaisses. Les zones d'ombres sont moins importantes mais continuent à gêner les croissances. Le dispositif utilisé lors de cette thèse a été revu et remodelé (**Figure 40c**). Nous disposons d'un socle et de tiges plus fins qui permettront de limiter les zones d'ombres le plus possible. L'ensemble du four à image est dans son intégralité métallique. Nous voulons appliquer lors des croissances une différence de

potentiel électrique élevé (1-10 kV) de plus les matériaux étudiés ont des températures de fusion très importantes (jusqu'à 1950 °C pour CaTiO_3). Afin de bien isoler les électrodes, le choix s'est porté sur un enrobage en alumine, matériau qui a une très grande résistivité électrique ($>10^{14}$ Ohm.cm à 20°C) et une très bonne tenue à des températures élevées (conductivité thermique = 20-30 W/m.K). Les tiges ont des tailles différentes, l'une se trouvant au-dessus de l'autre, permettant de traverser une plus grande surface de la zone liquide. La distance entre les électrodes reste fixe pour chaque croissance de 3 cm. Cette distance va imposer la valeur du champ et elle a été réglée en fonction du champ électrique maximum que nous allons vouloir imposer. En effet, avec des champs intenses, des « claquages électriques » sont possibles. L'angle que forment les électrodes est approximativement de 40°.

La présence du dispositif dans le four à image ne permettra pas de clore l'environnement, en effet avec le tube en quartz, un petit espace va demeurer ce qui empêchera de réaliser des croissances sous atmosphère contrôlée.

La **Figure 41** montre un schéma de croissance sous champ électrique.

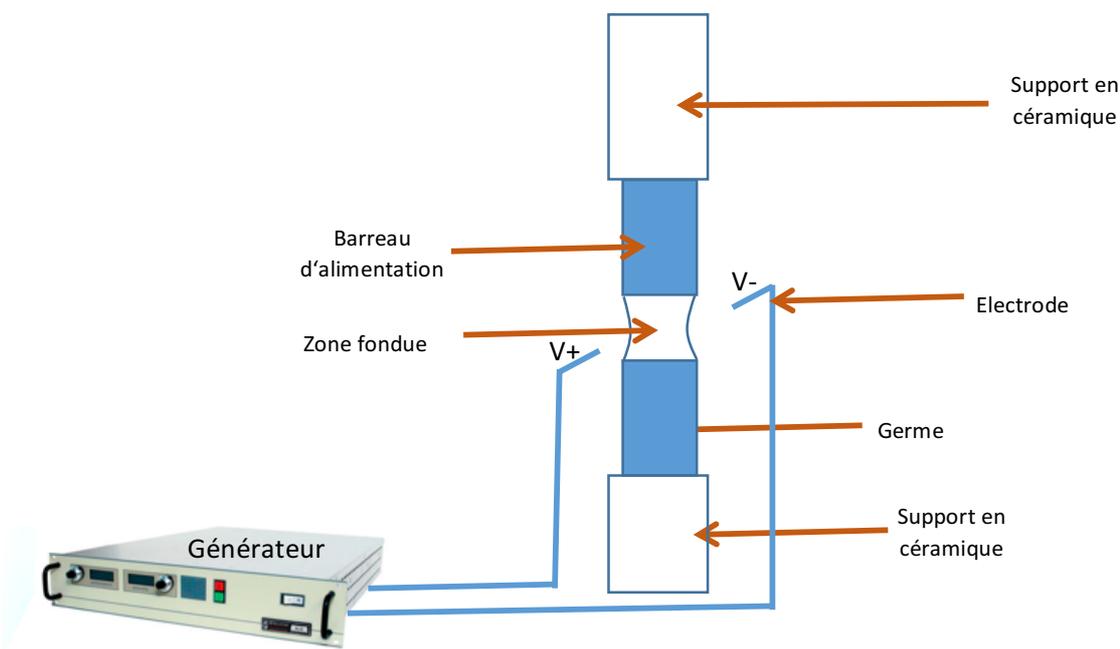


Figure 41 | générateur et schéma d'une croissance sous champ électrique

Le générateur dont nous disposons est un générateur à haute tension, faible intensité et faible puissance, Spellman SL10, 10W. Nous pouvons obtenir une tension électrique pouvant aller jusqu'à 100 kV tout en injectant un courant de faible intensité (de l'ordre du microampère pouvant aller jusqu'à 100 μ A).

Pour toute croissance sous champ électrique, le choix du support pour le barreau d'alimentation ainsi que celui du germe vont être très importants. Le support est une base sur laquelle le solide cristallisé va reposer tout au long de la croissance. Le support doit être à la fois isolant thermiquement et électriquement. Un support en alumine reste un bon choix. L'alumine possède une faible conductivité thermique (20-30 W/m.K) et une constante diélectrique élevée (10,6) par rapport aux autres matériaux, de plus le coût de fabrication de l' Al_2O_3 est faible.

Un petit morceau du barreau d'alimentation sera découpé et collé sur la tige en alumine et servira donc de germe pour amorcer la cristallisation. Les cannes de translation supérieure et inférieure étant métallique, le tube en alumine qui servira de support pour le barreau d'alimentation et pour le germe devra être suffisamment long afin d'éviter toute fuite électrique entre les électrodes ; la canne métallique et les fils métalliques d'attache. Lors de la mise en place du dispositif, avant de démarrer une croissance, une vérification est nécessaire afin de confirmer l'absence de fuites aux électrodes.

Par ionisation de l'air entre les pointes des électrodes, il est alors possible de voir apparaître les lignes de champ créées par le dispositif à température ambiante du four à image. Les lignes de champ observées sur la **Figure 42** permettent de confirmer l'absence de fuites.

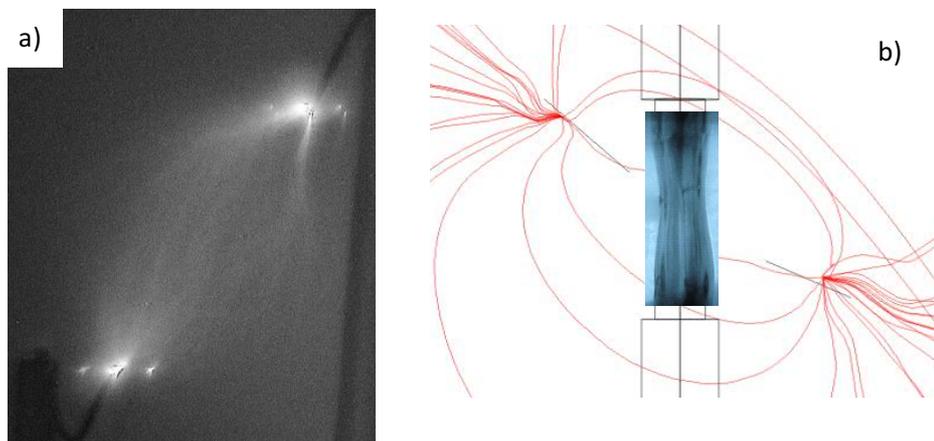


Figure 42| Observation des lignes de champ a) photographie b) schéma (Simulation Comsol Multiphysic, Hicher 2016)

Afin de favoriser les phénomènes de migration des espèces ioniques dans la zone fondue et de pouvoir observer l'orientation des cristallites, seule la rotation du barreau d'alimentation sera appliquée afin de ne pas annuler l'effet du champ électrique. En effet, le champ électrique en un point est défini comme une force par unité de charge telle que $\vec{E} = \vec{F}/q$ avec $q > 0$ et est donc une grandeur vectorielle. Tout comme la force de Coulomb, le champ électrique a une contribution radiale.

Afin d'obtenir un monocristal plus rapidement, une solution qui semble intéressante est d'utiliser un monocristal de la même composition que le barreau d'alimentation en tant que germe. Il est ainsi possible d'obtenir un cristal ayant la même orientation préférentielle que le germe avant l'application d'un champ électrique.

Un autre paramètre va rentrer en jeu, c'est la température de chauffe du four. En effet, à température ambiante lors de la vérification et de la mise en place du dispositif, la tension maximale appliquée peut aller jusqu'à une trentaine de kilo-volt, c'est-à-dire la tension de claquage de l'air. Cette vérification est réalisée dans le four avec les lampes éteintes et l'absence du barreau d'alimentation et du germe. Cependant lors de la mise en marche de la puissance des lampes, plus la température sera élevée plus la tension appliquée va diminuer. Si des croissances sont réalisées à très hautes températures, nous aurons une limite dans la tension que l'on va pouvoir appliquer.

Un travail préliminaire a été réalisé et nous montre les conditions dans lesquelles nous pouvons réaliser des croissances. Un travail préliminaire (Hicher, 2016) a été réalisé afin de mettre en évidence l'évolution de la tension maximale que nous pouvons appliquer lors d'une croissance en fonction de la température dans le four à image (Figure 43). La température est ici exprimée en pourcentage de la puissance maximale des lampes. Pour donner un exemple, des croissances avec CaTiO_3 qui a une température de fusion de 1950°C , nous travaillerons à une puissance approximative de 75% et à une tension qui plafonnera à 10 kV.

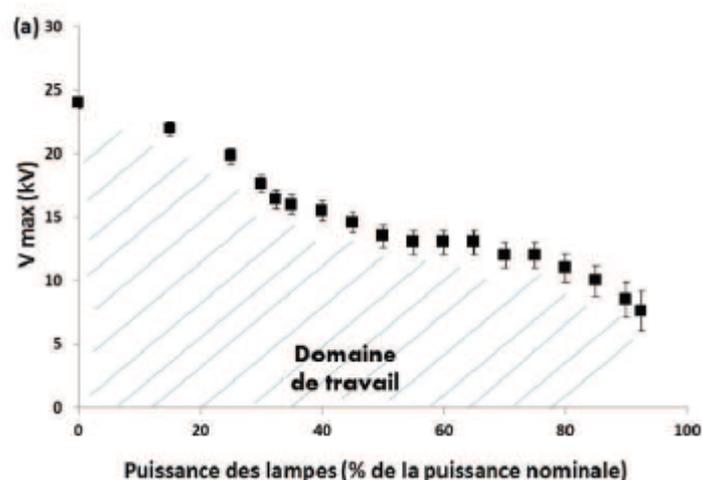


Figure 43| Tension maximale pouvant être appliquée en fonction de l'alimentation des lampes exprimée en pourcentage de la puissance nominale (Hicher, 2016)

Nous pouvons noter que la présence ou l'absence de la zone flottante va faire fluctuer la tension que nous pourrions appliquer. Elle diminue lorsque cette zone est retirée. La tension appliquée n'est pas non plus identique lors de la présence de la zone flottante, d'un monocristal ou d'une céramique. Ces fluctuations sont probablement dues aux différentes propriétés électriques des matériaux. Ces derniers apportent donc une instabilité lors de la croissance. Lorsque les croissances sont réalisées sous oxygène, nous pouvons réaliser des croissances avec une tension légèrement plus élevée que sous air. La présence d'un gaz va éliminer les éventuelles impuretés volatiles qui pourraient créer des fuites de tension. Le nettoyage ou le changement de manière régulière des électrodes est donc nécessaire afin de limiter ces impuretés.

La présence du dispositif du champ électrique crée des zones d'ombres au sein du four à image. Ce phénomène perturbe l'homogénéité de la zone liquide dans la distribution de température ce qui a pour conséquence de modifier l'interface Liquide/Solide.

Un gradient thermique apparaît alors autour des électrodes et est responsable des instabilités au cours de la croissance. La solution réside à maintenir la rotation mécanique du barreau d'alimentation à une vitesse élevée ainsi que réduire le diamètre de cristallisation.

II.3 Techniques de caractérisation

II.3.a. Analyse structurale par diffraction des rayons X

II.3.a.i. La diffraction des rayons X sur poudres

Après la synthèse, la densification des matériaux et la croissance cristalline, nos composés sont caractérisés par la diffraction des rayons X. Ces analyses permettent de vérifier l'état d'avancement de la réaction, de détecter l'éventuelle présence d'impuretés et si la phase attendue a bien été obtenue. Dans le laboratoire nous avons à disposition un diffractomètre spécialisé dans l'analyse de poudres, de type Panalytical X'pert Pro (θ - 2θ). Le tube à rayons X est une partie assez lourde du dispositif, il va donc rester fixe pendant toute la durée de l'acquisition, seuls l'échantillon et le détecteur bougeront. D'où le montage appelé « θ - 2θ ». Il possède une anticathode de cuivre ayant pour rayonnement $K\alpha$ ($\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$) avec une tension d'accélération de 40 kV et un courant de 30 mA (**Figure 44a**).

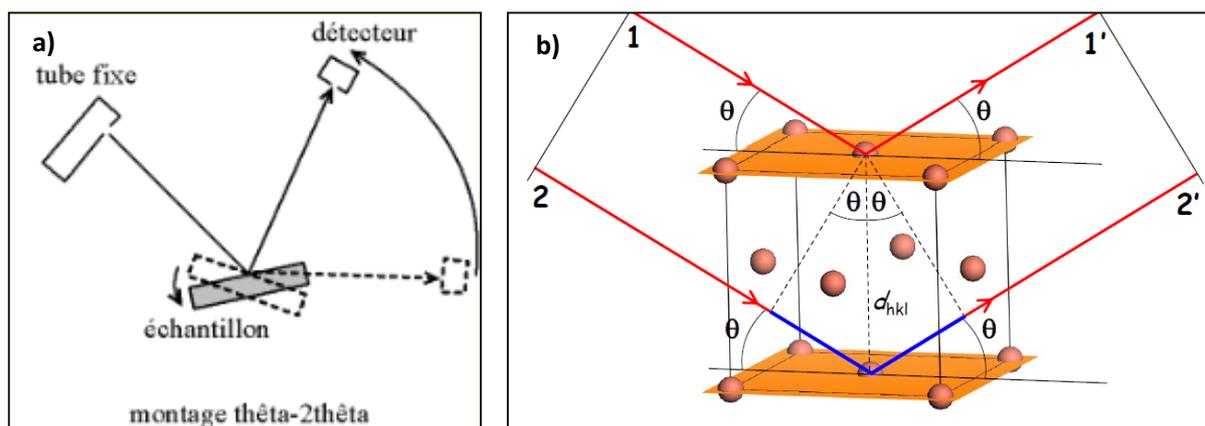


Figure 44 | Diffractomètre PANalytical X'Pert a) en θ - 2θ b) réflexion des rayons X par une famille de plans réticulaires séparés par une distance d_{hkl}

La diffraction de rayons X sur poudres est une technique qui ne s'applique qu'à des milieux cristallins où tous les motifs sont répartis de façon ordonnée en plans réticulaires (hkl). La méthode consiste donc à bombarder un échantillon par un faisceau de rayons X monochromatiques et à regarder l'intensité de rayons X qui est diffusée selon l'orientation des grains dans l'espace. Le faisceau qui frappe un cristal est diffracté dans une direction donnée par chacun des plans réticulaires de l'échantillon et respecte la loi de Bragg : $n\lambda = 2d\sin(\theta)$ (**Figure 44b**). Nous enregistrons donc l'intensité détectée en fonction de l'angle de déviation, ici 2θ variant entre 10 et 80°. On obtient ainsi des diffractogrammes $I=f(2\theta)$. Le faisceau incident est diffracté seulement sur les plans qui vérifient la relation de Bragg. Chaque composé cristallin possède un diffractogramme unique, qui peut être considéré comme une sorte de signature. Les diagrammes sont comparés à ceux contenus dans notre base de données mise à jour par une organisation internationale appelée « Joint Committee for Powder Diffraction Standards » (JCPDS).

II.3.a.ii. La méthode de Laue

La diffraction des rayons X sur cristaux est réalisée par la méthode de Laue. Un tube à anode de tungstène de type Panalytical PW2214/20, couplé à un générateur Philips PW1729. Cette méthode s'applique aux monocristaux et dans nos analyses, va essentiellement servir à regarder leur orientation cristallographique ainsi que la déviation de cette direction sous l'effet du champ électrique.

La méthode consiste à envoyer un faisceau de rayons X polychromatique sur le cristal qui reste immobile. Le cristal diffracte seulement les ondes pour lesquelles la loi de Bragg est vérifiée. Les diagrammes Laue sont caractérisés par une image constituée de taches de diffraction correspondant à des familles de plans

réticulaires (hkl) du cristal (**Figure 45a**). Par contre si nous analysons une poudre, nous apercevons un très grand nombre de tâches groupés en cercles du fait des nombreuses orientations des petits cristaux (**Figure 45b**).

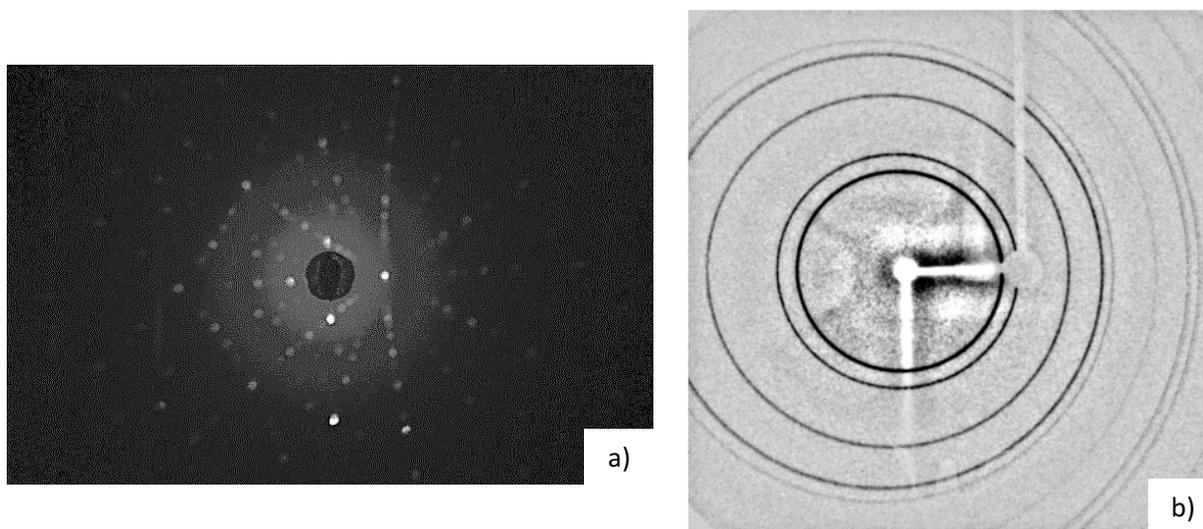


Figure 45 | Image Laue a) d'un monocristal b) d'un polycristal (Aronica, 2009)

Le dispositif expérimental est constitué d'une tête goniométrique sur laquelle on vient fixer notre échantillon à l'aide de pâte à modeler par exemple. Un tube à anode de tungstène de type Panalytical PW2214/20, couplé à un générateur Philips PW1729 est utilisé pour générer les rayons X. Le générateur est utilisé à une puissance de 500 W (en moyenne 25 kV - 20 mA). Les clichés sont enregistrés en retour sur une camera CCD Photonic Science (**Figure 46**). La direction du faisceau incident va rester fixe par rapport à l'échantillon durant toute la mesure. Ainsi le faisceau ne traverse pas le cristal, le phénomène d'absorption est évité, l'analyse de cristaux plus massif est donc possible. Par contre pour des cristaux plus petits et peu absorbants, la méthode de Laue en transmission serait utilisée. Le film serait cette fois ci placé derrière le monocristal.

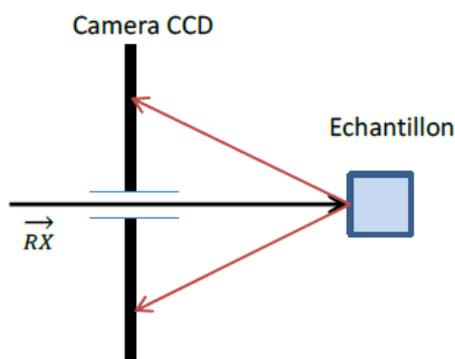


Figure 46 | Dispositif Laue en retour

L'indexation des diagrammes de Laue s'est réalisé avec le logiciel « Orient Express » développé par J. Laugier et B. Bochu du Laboratoire des Matériaux et du Génie Physique de l'Ecole Supérieure de Physique (LMGP) de Grenoble. Pour ces analyses nous avons besoin d'introduire les données cristallographiques du cristal, les données géométriques de l'installation (distance entre l'échantillon et la caméra, dimension du cliché...).

II.3.b. Microscopie à Force Atomique (AFM)

Le microscope à force atomique (AFM) est très utilisé pour l'analyse de la topographie de la surface d'un échantillon à l'échelle nanométrique. Elle nous a permis d'observer les domaines ferroélastiques et de mesurer les angles entre chaque paroi pour le composé de CaTiO_3 .

C'est une technique de microscopie à champ proche non destructive, elle permet d'obtenir une image en trois dimensions d'une surface. L'AFM permet d'observer des matériaux isolants contrairement au microscope à effet tunnel (STM). Elle repose sur un principe général, une sonde positionnée à l'extrémité d'un levier flexible (avec une constante de raideur connue) à la pointe extrêmement fine va balayer la surface de l'échantillon point par point. Cette microscopie va enregistrer les interactions entre les atomes qui constituent la pointe de la sonde et les atomes de la surface de l'échantillon à analyser. Ces forces, appelées force de Van der Waals sont exercées lorsque la pointe va se trouver à proximité de la surface (**Ohnesorge, 1993**). Elles vont provoquer le déplacement de la pointe, le levier va ainsi subir une déviation qui sera par la suite enregistrée par ordinateur. Cette déviation est mesurée à l'aide d'un rayon laser qui analyse le parcours exact de la pointe (**Bacle, 2016**). Un schéma simplifié d'un microscope à force atomique est représenté en **Figure 47**.

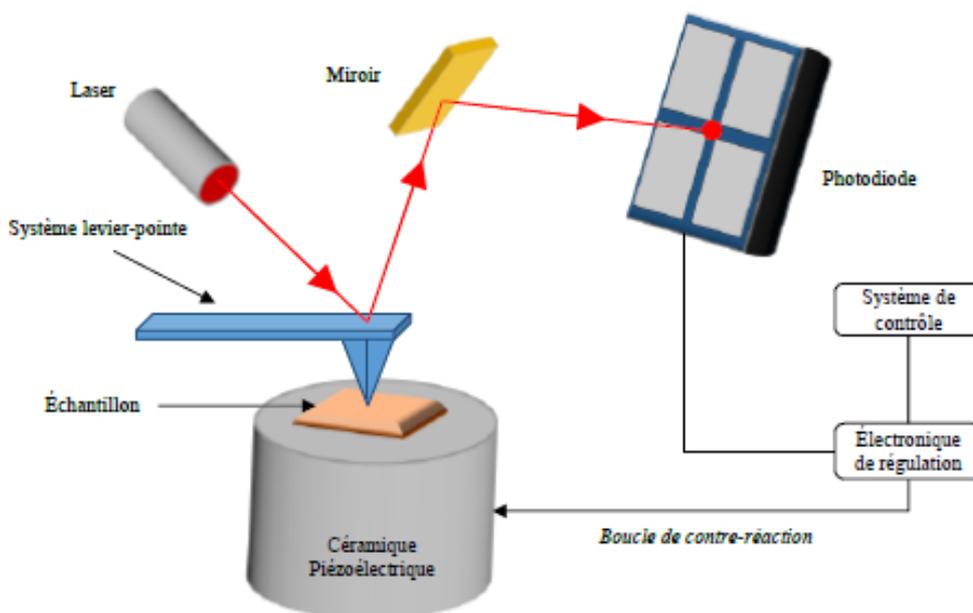


Figure 47 | Principaux éléments d'un microscope à force atomique

Cette technique est très largement employée pour les recherches tribologiques mais également dans le milieu de la biologie ou la chimie afin d'étudier *in vitro* l'ADN ou des molécules en milieu liquide. L'AFM possède trois principaux modes :

- Le mode contact
- Le mode contact intermittent ou mode Tapping
- Le mode non contact

Pour nos mesures, les échantillons ont été caractérisés en mode Tapping.

Pour plus de détails sur cette technique AFM avec tous ses autres modes d'analyses sont présentés dans deux manuscrits de thèse (Ferri, 2008) (Shao, 2010).

II.3.c. Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique très largement employée en chimie du solide. Cette technique permet d'obtenir des images en haute résolution de la surface d'un échantillon entre 0,4 nm et 20 nm. Elle repose sur le principe des interactions électrons-matière (Figure 48).

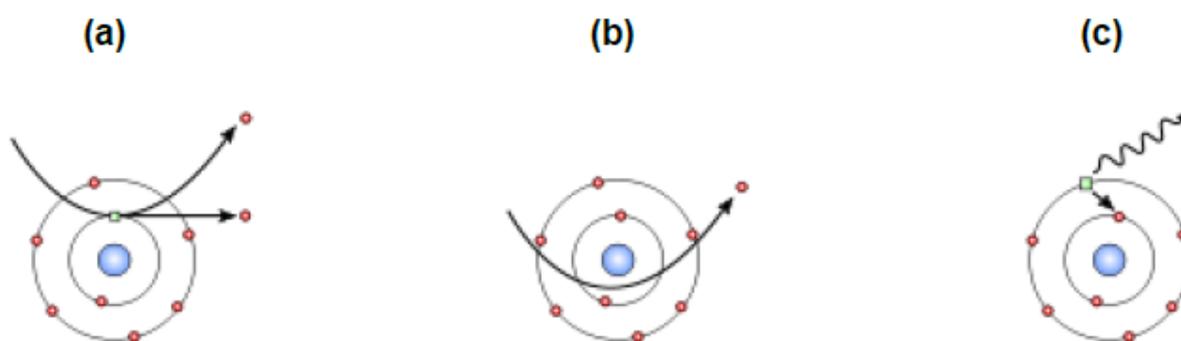


Figure 48| Interactions électrons-matière : (a) électrons secondaires, (b) électrons rétrodiffusés, et (c) rayons X

Le MEB est équipé d'une micro sonde qui émet un faisceau d'électrons en balayant la surface de l'échantillon. L'interaction entre le faisceau et l'échantillon va provoquer l'émission de particules ou rayonnements : électrons secondaires, électrons rétrodiffusés, électrons Auger ou rayons X de basse énergie. Ceci va permettre d'obtenir différentes informations telles que la composition chimique et la topographie de la surface.

Les échantillons observés au MEB ont dû être minutieusement préparés. En effet la qualité des images va dépendre de la qualité de l'échantillon. Les échantillons de CaTiO_3 et BaTiO_3 ont dû subir un travail préalable de découpe et de polissage. Leur taille doit être de l'ordre de 2 cm d'épaisseur, être absolument propre afin d'éviter de voir des particules parasites et d'être le plus plat possible. Nos échantillons sont des matériaux isolants, ils nécessitent donc d'utiliser un faisceau d'électrons de plus basse énergie afin d'éviter de charger l'échantillon et donc d'obtenir une image plus faible en résolution.

II.3.d. Spectrométrie Photoélectronique X (XPS)

La spectroscopie des photoélectrons X est une technique permettant d'analyser la composition chimique d'un matériau à sa surface. Elle permet également de nous renseigner sur l'état d'oxydation des éléments ainsi que la nature des liaisons. Pour notre étude, cette technique nous a permis de suivre les éventuelles modifications chimiques de surface de nos échantillons qui a subi ou non l'effet du champ électrique.

Cette technique nous renseigne sur l'environnement chimique des éléments (exception pour l'hydrogène et l'hélium) et de quantifier les espèces en termes de proportions atomiques sur quelques nanomètres de profondeur (≈ 1 à 10 premiers nanomètres de la surface).

Le principe est basé sur l'effet photoélectrique. Des photons ($Al\ k_{\alpha}$ ou $Mg\ K_{\alpha}$) d'énergie connue sont envoyés sur la surface de l'échantillon à analyser dans une enceinte sous ultra vide (de l'ordre de 10^{-6} Pa). Lorsque les photons bombardent l'échantillon, ils vont interagir avec les atomes de l'échantillon, ce qui entraîne l'éjection d'électrons de cœur ou de valence (**Figure 49**). Un analyseur va collecter les électrons quittant la surface et va mesurer leur énergie cinétique. La relation de conservation de l'énergie va permettre par la suite de déterminer l'énergie de liaison des électrons émis par la relation $E_{\text{liaison}} = hv - E_{\text{cinétique}}$.

L'appareil que nous avons utilisé est le système Thermo Scientific K-Alpha du constructeur ThermoFisher. Le faisceau X généré est monochromaté avec une source lumineuse d'aluminium dont la raie K_{α} a été sélectionnée (1486,6 eV).

Un spectre général appelé survey, va tout d'abord être obtenu en collectant et en comptant les électrons émis en fonction de leur énergie cinétique dans la gamme d'énergie de liaison située entre 0 et hv . Le spectre obtenu fait apparaître des pics photoélectriques qui vont permettre d'identifier les éléments présents à la surface de l'échantillon. L'intensité des pics (I) varie et dépend de plusieurs facteurs : la concentration en atome (C), l'intensité incidente en photon (I_0), la section efficace de photoionisation (σ), le libre parcours moyen inélastique (λ) et la fonction de transmission du détecteur (τ). L'intensité totale émise par les atomes du matériau est alors :

$$I = I_0 \cdot C \cdot \sigma \cdot \lambda \cdot \tau \quad \text{Équation 11}$$

La section efficace de photoionisation est la probabilité d'ionisation au niveau de cœur considéré. Le libre parcours moyen inélastique est la distance parcourue par les photoélectrons émis dans le matériau sans perte d'énergie cinétique due à la collision inélastique provoquée par les interactions répulsives avec les nuages électroniques des atomes voisins.

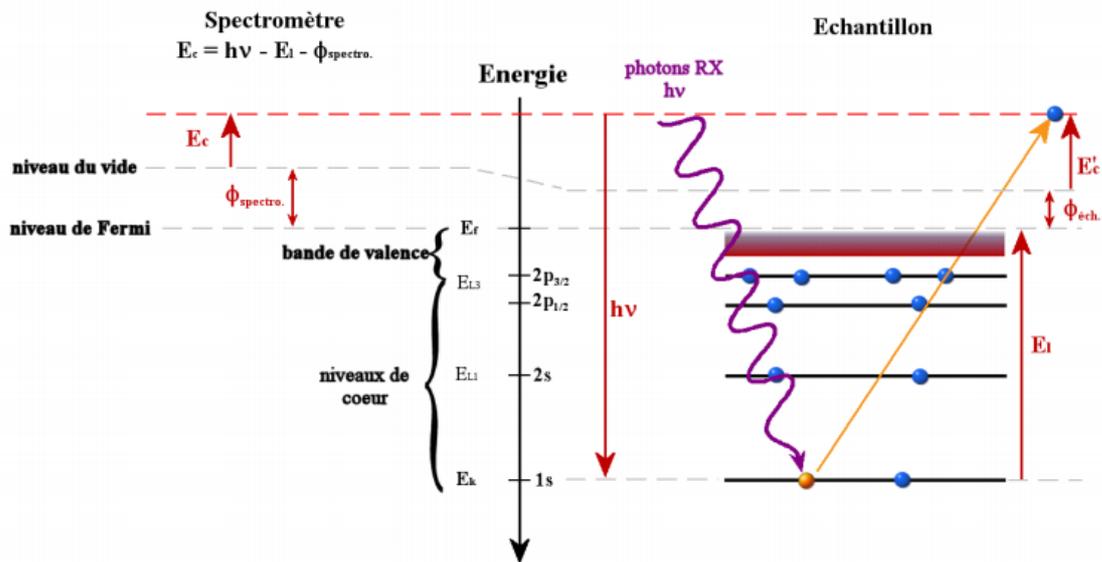


Figure 49| Principe de la photoémission : schéma des niveaux d'énergie dans l'échantillon et le spectromètre.

Les électrons de cœur sont sensibles à leur environnement chimique. Les énergies de liaisons varient en fonction des liaisons chimiques et entraîneront alors des énergies de photoélectrons différentes. Ces déplacements chimiques vont permettre d'extraire diverses informations, le degré d'oxydation, la valence, la charge. Afin d'obtenir une estimation de ces valeurs, les pics des spectres sont décomposés et « fittés » en utilisant un bruit de fond de type *Shirley*. Cet algorithme est une méthode du calcul du bruit de fond à partir des aires de pics mesurées et des intensités aux pieds de ces pics. Les bruits de fond des spectres XPS obtenus sont constitués des photoélectrons émis avec une énergie cinétique plus faibles qui sont liés aux chocs inélastiques subis pendant leur trajet à travers le composé. Les caractéristiques essentielles de l'algorithme de *Shirley* est la détermination d'un bruit de fond en utilisant les zones marquées A_1 et A_2 dans la **Figure 50**. Pour un double pic, que nous nommerons pic 1 et pic 2, nous pouvons calculer l'intensité du bruit de fond à l'énergie de liaison E de la manière suivante :

$$S(E) = I_2 + \kappa \frac{A_2(E)}{(A_1(E) + A_2(E))} \quad \text{Équation 12}$$

Où κ définit le pas du bruit de fond et est typiquement égal à $(I_1 - I_2)$ la différence d'intensité entre le pic 1 et le pic 2

$A_1(E)$ et $A_2(E)$ l'aire des pics 1 et 2

I_2 l'intensité du pic 2

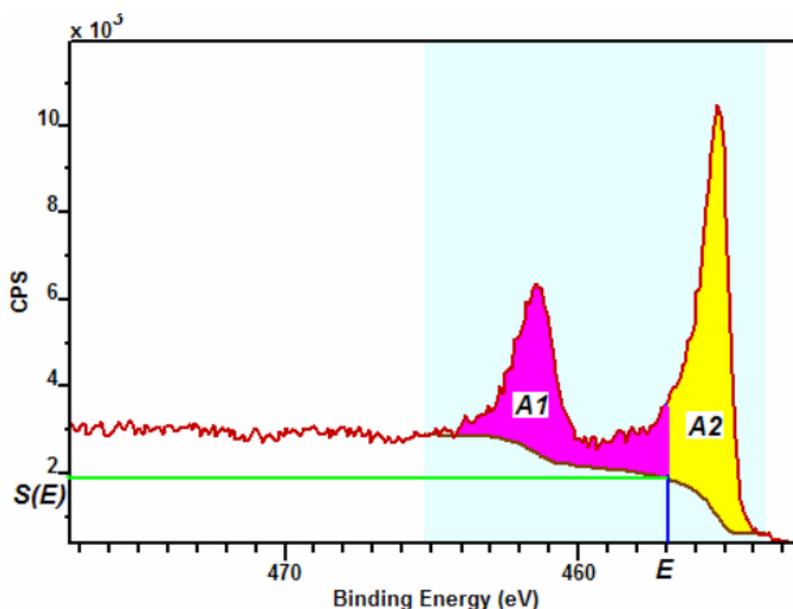


Figure 50| Exemple d'un bruit de fond de Shirley modélisé à partir d'un spectre de Ti 2p (Peak Fitting in XPS, 2006)

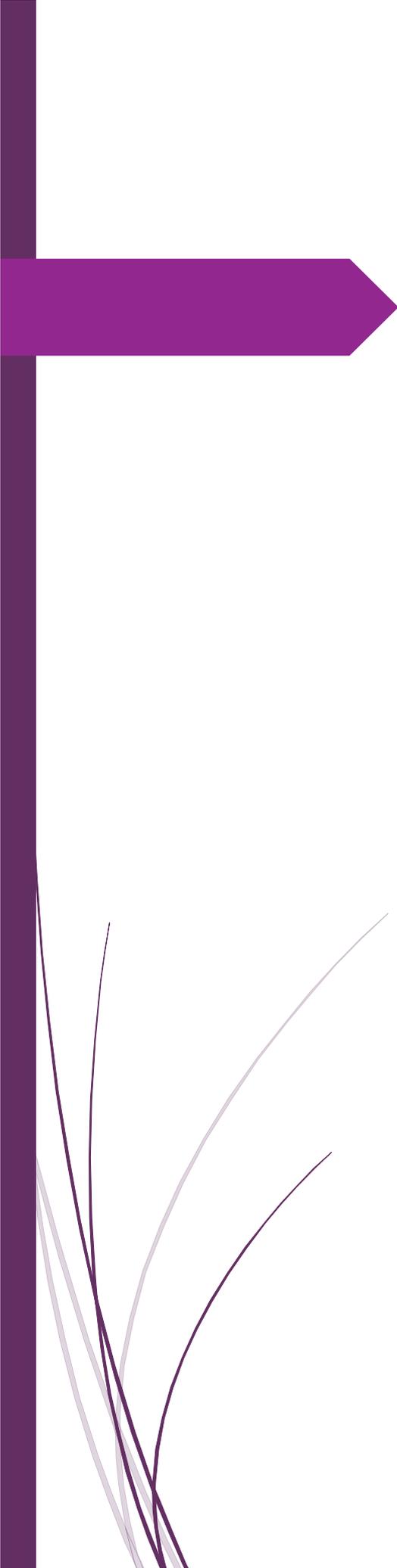
II.3.e. Microscopie à électrons lents (LEEM)

Dans le but d'étudier la surface du monocristal CaTiO_3 , le LEEM (L \ddot{o} w Ennery Electron Microscopie) est une technique d'analyse de surface qui a permis de mesurer la distribution du potentiel de surface de notre échantillon avec une résolution nanométrique sous ultra vide. C'est une technique assez similaire à la microscopie électronique à transmission mais avec des électrons qui vont être réfléchis à partir de l'échantillon. La technique utilise des électrons de basse énergie qui sont rétrodiffusés de manière élastique, elle permet d'obtenir des informations sur la morphologie de la surface mais également sur la structure électronique et cristalline du monocristal. Elle peut également être utilisée pour identifier différents domaines polaires à la surface d'un matériau ferroélectrique. Les détails de cette technique seront explicités dans le **Chap IV** qui sera dédié à l'analyse de CaTiO_3 par cette méthode.



Chapitre III

Croissance de CaTiO_3 sous champ
électrique



Marion PELLEN

UNIVERSITE PARIS SACLAY – INSTITUT DE CHIMIE MOLECULAIRE
ET DES MATERIAUX D'ORSAY

Table des matières

Chapitre III : Croissance de CaTiO_3 sous champ électrique.....	103
III.1 Croissance cristalline sans l'influence d'un champ électrique.....	104
III.2 Croissances cristallines sous champ électrique.....	105
III.2.a. Effet sur la température de fusion	105
III.2.b. Observation de la déviation du cristal.....	107
III.2.c. Identification des phases par diffraction de rayons X	107
III.2.d. Détermination de la qualité cristalline par microscopie en lumière polarisée.....	108
III.2.e. Observation macroscopique du cristal et diffraction de rayons X par la méthode de Laue	110
III.2.f. Compétition entre la force électrique et la force motrice de cristallisation	112
III.2.g. Croissance cristalline sous champ électrique : augmentation progressive de la vitesse de croissance.....	116
III.2.h. Vers une modulation des domaines.....	118
III.2.h.i. Augmentation du champ électrique par palier.....	118
III.2.h.ii. Application d'un champ créneau.....	121
III.2.h.iii. Modulation des domaines : cas du ferroélectrique BaTiO_3	123
III.3 Observation de défauts lors de l'application du champ électrique.....	125
III.3.a. Observations de fissures lors de croissances à des vitesses élevées.....	125
III.3.b. Stries de croissance	126
III.4 Conclusion.....	132

Chapitre III

Croissance de CaTiO₃ sous champ électrique

Le **chap I** a mis en évidence l'importance des matériaux aux propriétés remarquables, les ferroïques. Afin de pouvoir étudier l'effet du champ électrique pendant les croissances cristallines, nous avons choisi d'étudier le ferroélastique CaTiO₃. Ce chapitre présentera les avancées obtenues au cours de ce travail sur la croissance sous champ électrique de ce composé. Un parallèle sera réalisé avec le composé BaTiO₃ que nous avons étudié en fin de thèse. D'après de récents travaux, le champ électrique devrait agir sur les processus cinétiques et thermodynamiques durant la croissance. Nous avons focalisé notre attention sur ce ferroélastique, CaTiO₃, c'est un composé qui a été très largement étudié pour ses propriétés. Récemment, des simulations (**Goncalves-Ferreira, 2008**) (**Barone, 2014**) ainsi que des expériences (**Yokota, 2014**) ont été réalisées et ont montré l'existence des parois de domaines ferroélastiques polaires. Ceci montre qu'il existe une polarisation aux parois de domaines. L'application d'un champ électrique pendant l'élaboration de ce matériau pourrait avoir un impact sur la croissance de ces domaines et fortement les modifier. Salje et al (**Salje, 2015**) ont effectué des simulations sur les parois de domaines influencés par un champ électrique. Le champ a été appliqué perpendiculairement par rapport aux parois de domaines. Ils ont noté que pour un champ supérieur à 5 mV/nm, la densité de polarisation augmentait avec le champ.

Le but de ce chapitre est d'étudier l'effet du champ électrique sur ce composé ferroélastique en appliquant différents paramètres de croissance (la vitesse de croissance, V_{ge} et le champ électrique V). Dans la première partie de ce chapitre, nous montrerons que le champ électrique entre en compétition avec la force motrice de cristallisation. Des résultats similaires ont été retrouvés pour le matériau BaTiO₃. Enfin, dans un dernier temps, nous avons observé les défauts qui peuvent apparaître à la surface extérieure ou à l'intérieur de la structure du cristal.

III.1 Croissance cristalline sans l'influence d'un champ électrique

La croissance du composé CaTiO_3 a été dans un premier temps étudié sans l'application d'un champ électrique externe. La vitesse de croissance typique abordée dans ce paragraphe est à peu près de 3-5 mm/h et Lors de la croissance sans champ, la rotation du barreau d'alimentation appliquée est de 8 tr/min et celle du cristal à peu près de 4 tr/min. CaTiO_3 croit très facilement à cette vitesse et l'état stationnaire est atteint au bout de quelques millimètres de cristal. Le diamètre du cristal en cours d'élaboration n'excédera pas les 5 mm. Les interfaces de fusion et solidification obtenues sont régulières et l'homogénéisation est satisfaisante avec les paramètres de croissance décrits précédemment. Toutes les croissances qui vont suivre dans ce paragraphe ont été réalisées sous air, les croissances sous un flux d'oxygène étant étudiées dans le paragraphe III.3.b Des mesures par XPS ont été réalisées afin de comparer les croissances sous/sans champ électrique à différentes atmosphères (cf. **chap IV**).

La nature cristallographique des phases formées ont été analysées par diffraction des rayons X sur poudres. En fin de croissance, un morceau de cristal a été prélevé et broyé afin de réaliser les analyses. La **Figure 51** nous montre un exemple de cristal obtenu lorsque la zone fondue a été instable tout au long de la croissance. Nous pouvons observer une variation du diamètre sur toute la longueur du cristal. Ce phénomène est une conséquence des nombreux changements appliqués dans le but de conserver une zone liquide stable, c'est-à-dire une modification de la vitesse d'apport de matière ou encore la modification de la puissance des lampes. Si la composition du barreau d'alimentation présente des différences dans sa composition chimique, la température de fusion de la zone liquide ainsi que sa composition peut varier.



Figure 51 | Cristal de CaTiO_3 obtenu selon des conditions instables de croissance

Par contre, la **Figure 52** met en évidence un cristal dont l'état de stabilité de la zone liquide a été atteint au bout de 2h de croissance. Une fois que nous observons une zone liquide stable, c'est-à-dire un état stationnaire, aucune modification des paramètres de croissance n'a été réalisé, le diamètre n'a pas varié ou très peu. Cette situation favorise l'apparition de l'état monocristallin. Cet état apparait au bout d'1 cm de croissance et n'est pas perturbé dû à des changements de paramètres.

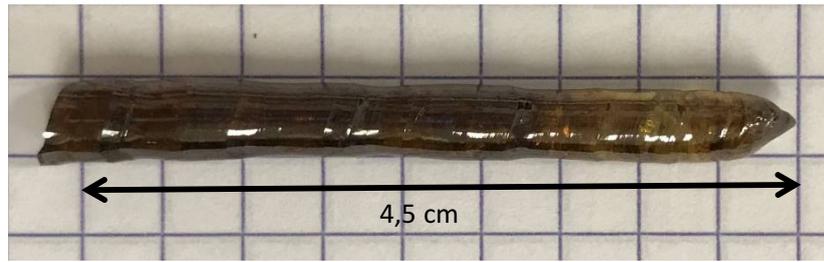


Figure 52 | Cristal de CaTiO_3 obtenu selon des conditions stables de croissance

III.2 Croissances cristallines sous champ électrique

Le but de la suite de ce chapitre est d'observer les effets de l'application du champ électrique sur le composé CaTiO_3 . Nous avons choisi dans un premier temps de réaliser les croissances sous air et de ne pas appliquer le champ au tout début de croissance dans le but de pouvoir comparer son effet lors d'une même expérience. Le champ électrique pouvant modifier la vitesse de cristallisation de la zone liquide, l'état stationnaire de croissance doit avoir été atteint avant de l'appliquer. Les croissances ont été initiées dans un premier temps sans appliquer le champ sous air avec une vitesse de $V_{ge} = 3 \text{ mm/h}$.

Afin d'atteindre l'état monocristallin plus rapidement, un monocristal du composé souhaité peut être employé en tant que germe. De plus, l'utilisation d'un tel germe amène la possibilité d'obtenir un cristal ayant la même orientation que celui-ci et l'état monocristallin peut être atteint plus rapidement. Lorsque le cristal formé atteint une taille de 2-3 cm, le champ électrique est alors appliqué par une augmentation progressive du potentiel. Comme P.Hicher l'avait déjà observé pour une croissance de $\text{BaCo}_2\text{V}_2\text{O}_3$ (Hicher, 2014), l'application d'une telle différence de potentiel électrique entraîne une transformation Liquide/Solide rapide ainsi qu'une zone où le liquide et le solide coexistent. A mesure que la tension électrique est augmentée, la forme de la zone liquide diminue petit à petit. La température à l'intérieur du four à image doit alors être réajustée. Une augmentation de la puissance des lampes de 2% est généralement suffisante afin de retrouver une forme de la zone liquide identique qu'en début de croissance.

III.2.a. Effet sur la température de fusion

En l'absence du champ électrique, la croissance du composé est stable avec une puissance des lampes de 78,2 %. Dès que l'état stationnaire a été atteint, la croissance se poursuit et lorsque nous obtenons 3-4 cm de cristal, nous appliquons une tension électrique par augmentation progressive du potentiel jusqu'à appliquer une différence de potentiel de 7 kV. La forme de l'interface peut être modifiée en présence du champ. De plus,

Les expériences de croissance sous champ ont été menées en l'absence de rotation du cristal. En effet, sans la rotation du cristal, nous pourrions mettre en évidence l'effet anisotrope du champ électrique sur les conditions thermodynamiques et hydrodynamiques de croissance. A partir d'une certaine valeur de potentiel (3 kV), une solidification partielle est observée dans la zone liquide à l'interface du liquide et du cristal en train de croître. Cette solidification est de plus en plus importante à mesure que nous augmentons la force du champ. La présence du champ électrique modifie ainsi l'équilibre énergétique des différentes phases présentes. Le champ va alors modifier l'énergie libre du milieu liquide. Cet effet sera plus important aux interfaces Liquide/solide à cause de la double couche électrique provoquant la formation d'un champ interne intense. En effet, cette théorie met en évidence la structure qui apparaît à la surface d'un liquide en contact avec les charges négatives d'un milieu solide due à une différence de potentiel. La double couche formée est de faible épaisseur, de l'ordre de quelques nanomètres. Plusieurs modèles ont décrit ce phénomène comme une variation de la différence de potentiel aux interfaces Liquide/Solide. Les premiers modèles ont été expliqués par Helmholtz (1879), Gouy (1910) et Chapman (1913) (**Oldham, 2008**). Helmholtz montre que des charges opposées compensent les charges à la surface du solide. Dans la zone liquide la somme des charges est électriquement neutre. Gouy et Chapman ont décrit la nouvelle couche formée comme une « couche diffuse » due à une agitation thermique et ont caractérisé la longueur de cette couche par la longueur de Debye (**Figure 53**). La différence de potentiel électrique varie donc en fonction de la distance par rapport à l'interface. Cependant, le modèle de Gouy-Chapman n'est plus valable pour des doubles couches fortement chargées. Plus tard en 1925, Stern vient combiner tous les modèles de Gouy-Chapman à celui de Helmholtz afin de pallier ce problème. Il nomme la couche dense de Helmholtz, assimilé à un condensateur, « couche de Stern ».

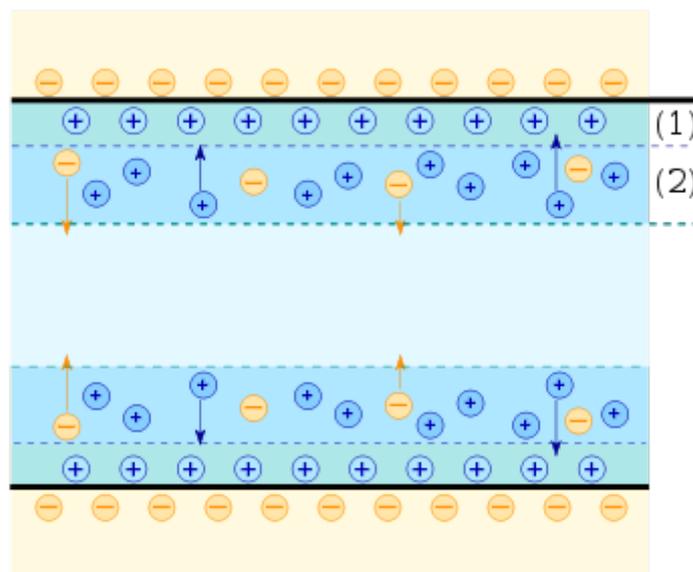


Figure 53: Schéma de la double couche électrique. (1) couche de Stern (2) couche de Gouy-Chapman (Academic, 2010)

Lors de la croissance, le diamètre de la zone liquide commençant à diminuer nous oblige à augmenter en continue la puissance des lampes de 5% (de 78,2% à 83,2%) afin de maintenir l'état stationnaire et de retrouver le volume initial du milieu fondu. Les modélisations de Koohpayeh (Koohpayeh, 2009) nous permettent d'estimer les variations de températures en fonction de la puissance des lampes. Une augmentation de 5% correspondrait à 120°C. L'augmentation de la puissance de chauffe des lampes et donc une augmentation de la température de fusion entraîne un phénomène d'évaporation, visible par le dépôt de couleur verte sur le tube en quartz. Cette poudre condensée sur le tube en quartz lors de la cristallogenèse a été analysée par DRX et correspond à du Chrome, composé constituant les électrodes. Malgré l'évaporation de ce composé, ces impuretés n'ont pas été relevées dans le cristal.

III.2.b. Observation de la déviation du cristal

Lors de la croissance, la taille de la zone chaude demeurant constante, le monocristal en train de croître ne sera pas perturbé. Le cristal que nous obtenons a une taille de 5 cm avec un diamètre constant de 5 mm (Figure 54). L'existence de facettes visibles sur presque toute la longueur du cristal et même dans la zone où le champ électrique a été appliqué montre que l'orientation des grains est identique et laisse présager que nous avons bien obtenu un monocristal. L'application du champ électrique ne perturbe pas l'état monocristallin précédemment atteint même si l'équilibre Liquide/Solide a été modifié. Ces informations seront par la suite confirmées grâce à l'observation du cristal par microscopie en lumière polarisée et diffraction de rayons X par la méthode de Laue. Ces méthodes nous permettront de se renseigner sur l'homogénéité et la qualité cristalline. Nous pouvons de plus noter qu'une déviation du cristal apparait lors de l'application du champ.

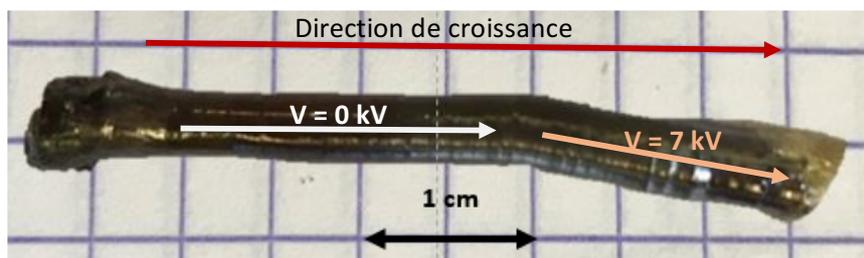


Figure 54 | cristal de CaTiO_3 avec $V_{ge} = 3 \text{ mm/h}$

III.2.c. Identification des phases par diffraction de rayons X

Dans plusieurs régions du cristal, deux petits morceaux ont été découpés, un dans la zone du cristal sans champ et un deuxième dans la zone avec champ. Ces derniers ont été finement broyés afin de pouvoir

vérifier la composition du cristal synthétisé par diffraction de rayons X. Les diffractogrammes de la **Figure 55** sont comparés à ceux obtenus en chap **II.1.a** et montre que le passage à l'état fondu a permis de purifier le composé. A l'issue de la croissance, nous obtenons bien des cristaux monophasés de phase unique CaTiO_3 dans les deux cas (sans champ et avec champ). L'indexation des diagrammes de poudres des cristaux CaTiO_3 révèle que toutes les raies sont celles de sa phase orthorhombique (groupe d'espace Pbnm). L'apport d'une tension externe de 7 kV a permis d'obtenir un cristal de CaTiO_3 sans la présence d'autres phases. Les pics sont mieux définis sur le diffractogramme obtenu pour l'échantillon avec champ électrique par rapport à celui sans champ du début de croissance. Cette première observation met en évidence la faculté du champ électrique à agir comme un nouveau paramètre pendant la croissance d'un composé et de limiter la formation d'autres phases.

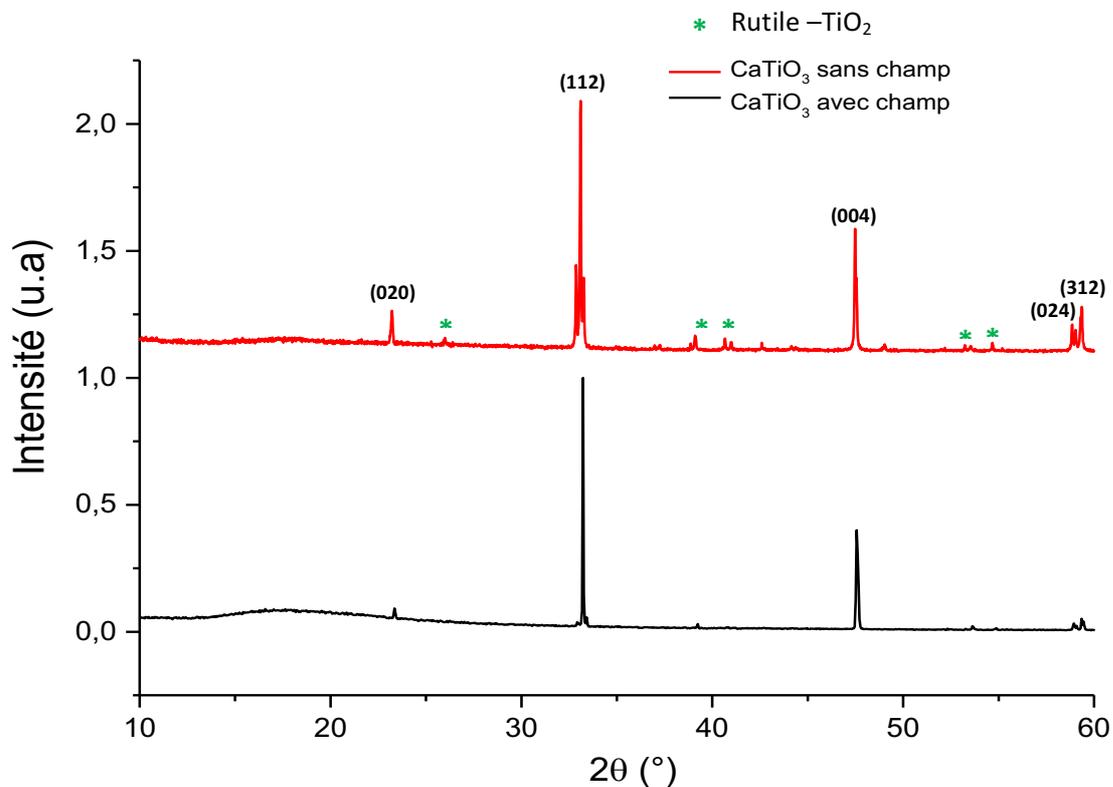


Figure 55 | Diffraction des rayons X du cristal de CaTiO_3 sans champ et avec champ électrique

III.2.d. Détermination de la qualité cristalline par microscopie en lumière polarisée

Les surfaces des échantillons obtenus sans et sous l'influence du champ électrique ont été observées à l'aide d'un microscope optique à lumière polarisée afin d'examiner leur microstructure. Cette technique nous

permet de vérifier la qualité cristalline des échantillons (si le cristal synthétisé est bien mono domaine) en observant la manière dont la lumière réfléchit la surface. Le contraste entre des domaines de compositions différentes peut être amélioré par l'utilisation de la lumière polarisée. Si l'échantillon présente une uniformité dans son orientation cristalline, la lumière polarisée observée sera homogène sur toute la surface. Par contre si notre échantillon n'est pas monocristallin, la lumière aura une polarisation différente d'une zone à une autre du cristal et le nombre de cristallites présentes dans cette surface pourra être déterminé.

Les échantillons obtenus après les différentes étapes de polissage (cf. **Chap II.1.d**) sont observés à l'aide d'un microscope polarisant Olympus de modèle BHSP. La **Figure 56** montre un exemple de ce qu'il est possible d'observer grâce à un microscope à lumière polarisée. L'image en **Figure 56c** met en évidence une coupe de l'échantillon dans sa phase polycristalline, différents contrastes de la surface donc des orientations cristallines différentes sont observés.

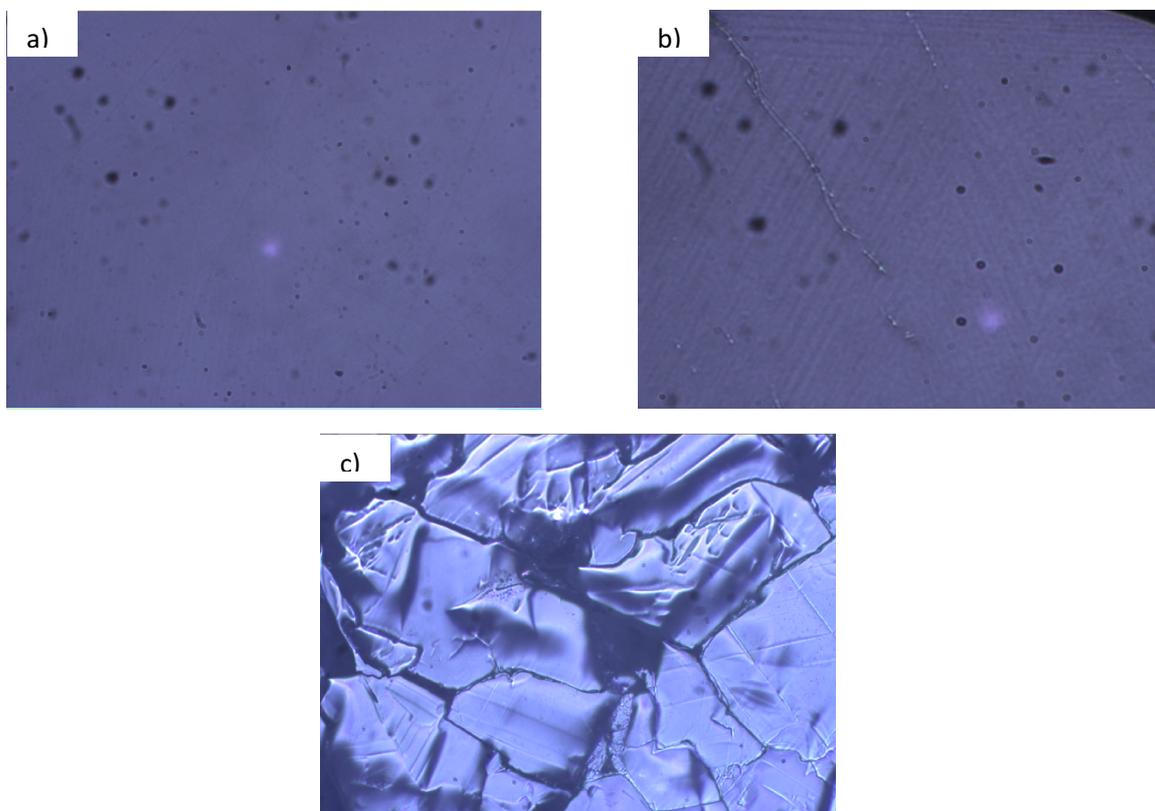


Figure 56| Images obtenues au microscope à lumière polarisée sur trois coupes polies de CaTiO_3 . monocristal a) sans champ b) avec champ c) polycristal en début de croissance. les rayures et inhomogénéités topographiques observées à la surface des échantillons résultent du polissage du cristal

En revanche, Les deux images présentées en **Figure 56a et b** nous montre une absence de contraste sur la surface de l'échantillon sans et avec champ électrique du cristal présenté en **Figure 54**. Les deux cristaux

sont alors considérés comme monocristallin et donc homogène sur toute la surface. Un grandissement plus important a été par la suite réalisé et nous a permis de vérifier qu'il n'existe aucun autre contraste sur la surface. L'application du champ électrique durant la croissance du composé ne vient donc pas perturber l'état monocristallin. Les rayures présentes à la surface des échantillons sont dues au polissage et les inhomogénéités sous forme de « tâches noires » sont des petites poussières qui n'ont pas été enlevées suite au nettoyage.

III.2.e. Observation macroscopique du cristal et diffraction de rayons X par la méthode de Laue

Dans le cas où le cristal pousse sans l'influence du champ électrique, celui-ci atteint l'état monocristallin après quelques millimètres comme nous pouvons l'apercevoir sur la **Figure 54**. Pour l'ensemble des croissances réalisées et dont certaines seront présentées dans le prochain paragraphe **III.2.f**, l'apparition de l'état monocristallin peut varier suivant les paramètres de croissance. Le cristal pousse suivant la direction naturelle de croissance sur 3 cm. Cependant, nous remarquons que l'axe de croissance du cristal obtenu en **Figure 54a** subit une déviation lorsque celui-ci est soumis à un champ électrique. Une contrainte apparaît donc avec la tension électrique extérieure. Le cristal est alors dévié par rapport à l'axe de translation et donc par rapport à l'axe de croissance naturelle du composé. Nous avons mesuré un angle de déviation 8° par rapport à l'axe de croissance. Dans le but de vérifier si un changement d'orientation du cristal a eu lieu au cours de la croissance, plusieurs zones du cristal synthétisé (**Figure 54a**) ont été analysées. Des tranches de 2 mm d'épaisseur ont été découpées dans le cristal afin d'étudier la direction de croissance par la diffraction des rayons X par la méthode de Laue. Deux tranches ont été découpées dans le plan perpendiculaire à la direction de croissance dont une tranche sans champ électrique et l'autre avec champ électrique. La troisième tranche a été découpée perpendiculairement à la direction de croissance comme nous pouvons le voir sur la **Figure 57**. Cette figure montre le cliché de diffraction des rayons X par la méthode de Laue des différentes coupes de cristaux obtenues. L'identification des taches de diffraction dans l'espace réciproques s'est faite par simulation à l'aide du logiciel *OrientExpress*. Le calcul a été réalisé dans le groupe d'espace Pbnm avec les paramètres de maille $a=5,388 \text{ \AA}$, $b=5,447 \text{ \AA}$ et $c=7,654 \text{ \AA}$. Après indexation, l'orientation [-10-1] est identifiée. Les surfaces observées sont donc perpendiculaires à l'axe [-10-1]. Nous pouvons en conclure que l'orientation du cristal demeure inchangée malgré l'application du champ électrique.

La tâche de diffraction de la première tranche (1) de l'échantillon est centrée par rapport à l'axe de la source. La tâche de diffraction de la deuxième coupe (2) du cristal est différente par rapport aux autres clichés réalisés. Elle se trouve décalée horizontalement d'un angle de 5° et d'un angle vertical de 9° par rapport à l'axe de la source. Cette valeur est en accord avec l'angle θ que nous avons mesuré sur le cristal (**Figure 57**).

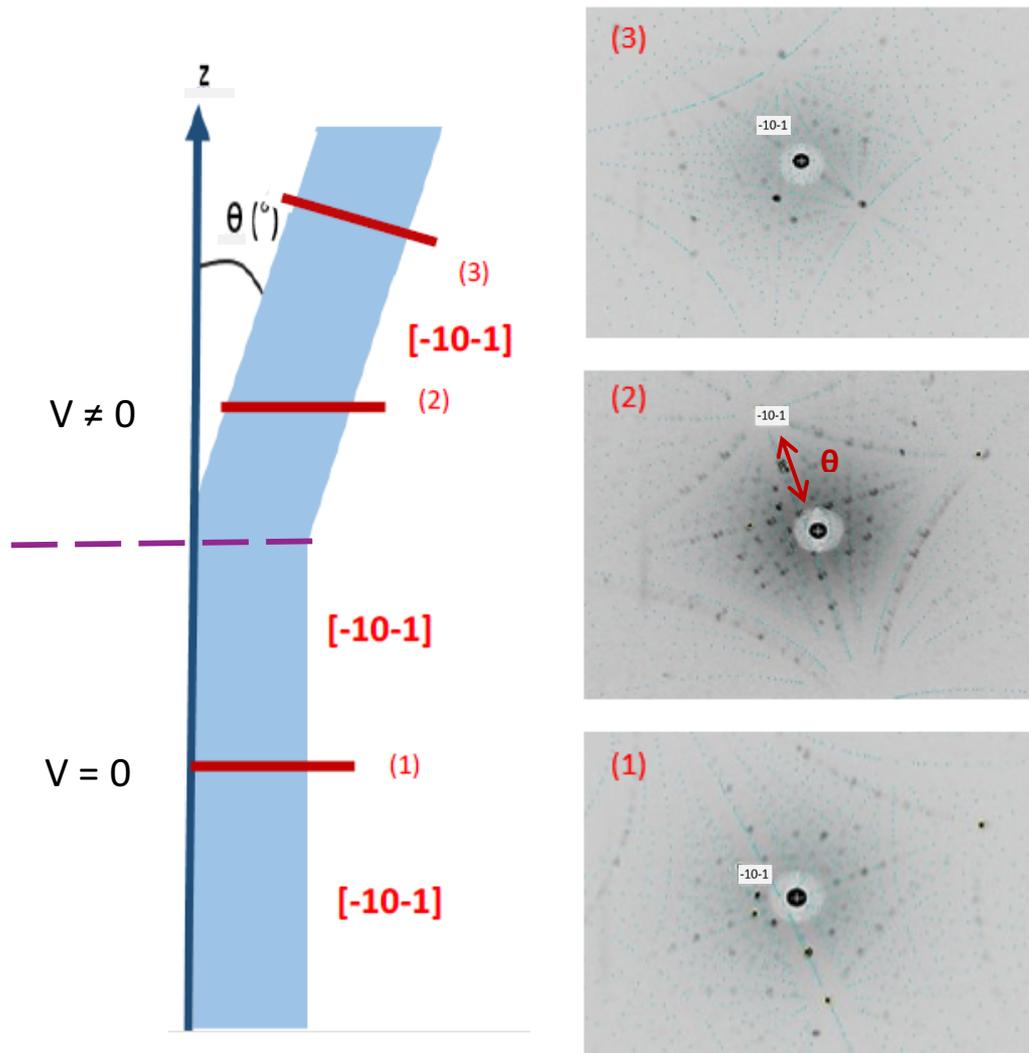


Figure 57 | Différentes coupes du cristal et clichés Laue

L'analyse par la méthode de Laue montre que la direction de croissance de l'échantillon de la troisième coupe (3) est identique à celui identifié sur le premier cliché de Laue, c'est-à-dire en début de croissance sans l'influence du champ électrique. Ces deux clichés sont superposables et apportent une deuxième preuve que le cristal de CaTiO_3 analysé est bien monocristallin. D'un point de vue macroscopique, nous pouvons considérer ce phénomène sous champ électrique comme une compétition entre la force naturelle de croissance du cristal et une force supplémentaire due au champ externe. Par contre, le champ électrique semble dévier macroscopiquement le cristal.

Suite à ces premières observations des questions peuvent se poser : Y a-t-il des limites à l'angle de déviation du cristal ? Pouvons-nous augmenter l'angle de déviation en augmentant la différence de de

potentiel électrique ? Est-il possible de le contrôler ? Quelles sont les conséquences sur les parois de domaines ?

Pour répondre à ces questions, il est nécessaire de procéder à d'autres expériences de croissance cristallines en faisant varier les paramètres de vitesse et la différence de potentiel électrique. Par la suite, des techniques expérimentales sensibles à la composition chimique du matériau et des techniques à hautes résolutions spatiales seront employées (cf. **chap IV**).

III.2.f. Compétition entre la force électrique et la force motrice de cristallisation

Afin de pouvoir évaluer cette compétition entre la force naturelle de croissance du cristal et la force exercée par l'application du champ électrique, nous avons réalisé plusieurs expériences de croissance cristalline. Dans le but de confirmer ces observations, cinq types de croissances cristallines différentes ont été menées en modifiant deux paramètres : la vitesse de croissance (V_{ge}) et la différence de potentiel électrique (V). **L'annexe 3** présente l'ensemble des cristaux que nous avons obtenus. La **Figure 58** met en évidence plusieurs cristaux que nous avons obtenus pour une vitesse de croissance constante à 7 mm/h. Nous pouvons noter que pour un champ électrique de plus en plus élevé, l'angle de déviation du cristal est plus important. Les autres paramètres de croissance tels que la vitesse de rotation du barreau d'alimentation a été fixée à 8 tr/min et aucune rotation n'a été appliquée au cristal pour chaque croissance. Les croissances ont toutes été réalisées sous air.

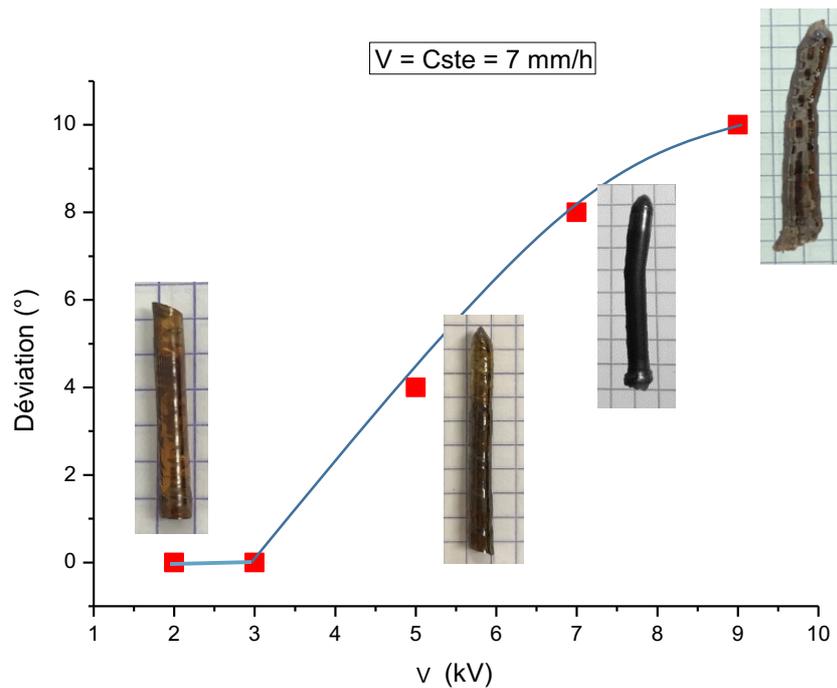


Figure 58| Evolution de l'interface du cristal en fonction de la différence de potentiel électrique pour une vitesse de croissance constante à 7mm/h

La **Figure 59** nous montre l'évolution de l'inflexion du cristal en fonction de l'intensité du champ électrique et de la vitesse de croissance. Les résultats montrent que la zone liquide de CaTiO_3 est très sensible au champ électrique mais également à la vitesse de croissance. Trois régions ont été mises en évidence sur les différents graphes de la **Figure 59** :

- Nous remarquons que dans la région I pour chaque cristal une tension seuil de 3 kV. En deçà de cette valeur de tension, et d'un point de vue macroscopique aucune inflexion du cristal n'est observée. Le champ appliqué est trop faible et négligeable contre la force naturelle de cristallisation. Ce phénomène ne se produit donc que lorsque le cristal est soumis à des champs suffisamment intenses. P.Hicher (**Hicher, 2014**) avait également noté qu'en dessous d'une certaine valeur du champ électrique, entre 1.5 et 2 $\text{kV}\cdot\text{cm}^{-1}$ pour le composé $\text{BaCo}_2\text{V}_2\text{O}_8$ aucun phénomène ne pouvait être observé. Par contre pour des valeurs plus élevées, une solidification partielle à l'interface Cristal/Liquide se produisait dès l'application du champ. De plus des mesures EDX avaient révélées une solidification plus ou moins homogène de $\text{BaCo}_2\text{V}_2\text{O}_8$ dû à la présence d'inclusions riches en Ba^{2+} et V^{5+} et Co^{2+} . Ces inclusions avaient tendance à disparaître pour des vitesses de croissance très lentes proches de 1 mm/h.
- Dans la région II, lorsque la force du champ électrique est supérieure à 3 kV, le cristal subit une déviation progressive avec V. Cette inflexion peut atteindre un angle de $\theta = 10$ à 11° pour une

tension allant jusqu'à 9 kV. L'angle de déviation semble évoluer avec l'intensité croissante du champ électrique.

- Dans la région III, un angle seuil est atteint, nous obtenons une saturation de l'angle d'inflexion du cristal. Une augmentation de la tension électrique au-delà de 9 kV ne modifie plus l'interface du cristal lorsque l'équilibre est atteint. L'angle de déviation semble saturer vers 11° , le cristal essaie de s'aligner le long des lignes de champ (angle des électrodes : 40°). Toutefois, une force de rappel (due à la symétrie verticale du four à image) empêche une plus grande inflexion.

En outre, la vitesse de croissance du cristal modifie l'amplitude de ces différentes régions sauf pour la région I. Nous avons vu qu'une valeur trop faible, en-dessous de 3 kV (et pour l'ensemble des croissances que nous avons testées), la tension électrique n'était pas assez élevée pour modifier l'interface du cristal quel que soit la vitesse de croissance. Au-delà de cette valeur, avec une vitesse de croissance faible, l'angle seuil est atteint plus rapidement. Par exemple, pour une vitesse de croissance de $V_{ge} = 1$ mm/h, le seuil est atteint lorsque le champ électrique a une différence de potentiel de 5 kV. Pour des valeurs de vitesse de croissance plus élevées, $V_{ge} = 10$ mm/h par exemple, l'angle seuil du cristal est atteint pour une tension électrique appliquée de 7 kV. Cet autre paramètre influence l'interface de croissance et ces résultats prouvent la compétition entre la force naturelle de cristallisation et la force électrique. Pour de faibles vitesses de croissance, la matière « a le temps » de s'adapter à la force électrique. Par conséquent la déviation maximale est atteinte pour des tensions faibles. En revanche, une vitesse de croissance élevée induit une force de cristallisation verticale élevée à l'interface, ce qui peut facilement compenser la force électrique. Ainsi, la déviation macroscopique du cristal est observée seulement si la différence de potentiel électrique V est importante. Cela explique pourquoi avec l'augmentation de la vitesse de croissance, la limite entre les régions II et III est décalée vers une tension plus élevée.

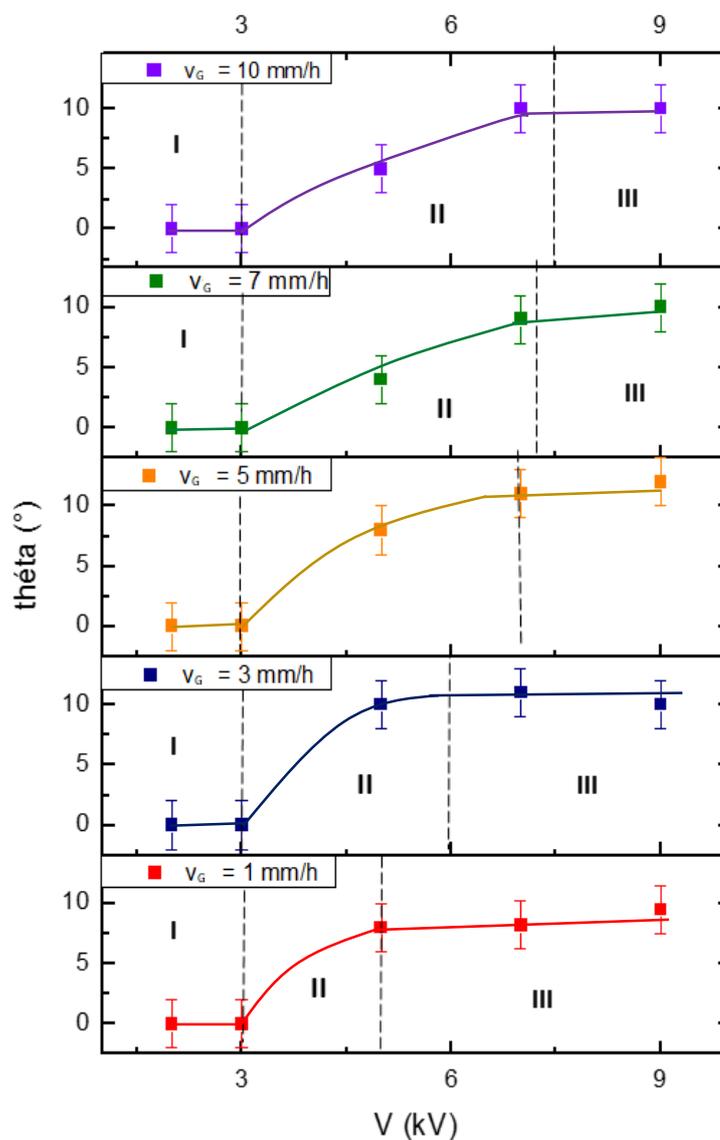


Figure 59 | Evolution de l'interface du cristal en fonction de la force de la tension électrique et de la vitesse de croissance

La croissance réalisée sous champ électrique nous a montré que ce dernier a un impact sur la formation des cristaux. Lors de la croissance, les charges (cations et anions) présentes dans le milieu liquide ont très probablement réagi avec le champ électrique ce qui entraîne des modifications des conditions d'équilibres lors de la formation des cristaux. Un impact sur la microstructure et sur la composition chimique serait très probable et ont été étudiés dans le chap IV. De tels résultats pourraient permettre à terme de moduler certaines propriétés du cristal. Les expériences menées en modifiant la vitesse de croissance (V_{ge})

et la différence de potentiel électrique (V) ont montré que le phénomène de déviation du cristal était dû à une compétition entre le champ électrique et la vitesse de croissance (Figure 60).

La force de croissance ($F_{\text{croissance}}$) dépend de la vitesse de croissance (V_{ge}). A des vitesses élevées nous pouvons noter que le champ électrique a moins d'impact sur le cristal en train de croître. A des vitesses plus faibles, la force électrique ($F_{\text{électrique}}$) l'emporte sur la force motrice de cristallisation.

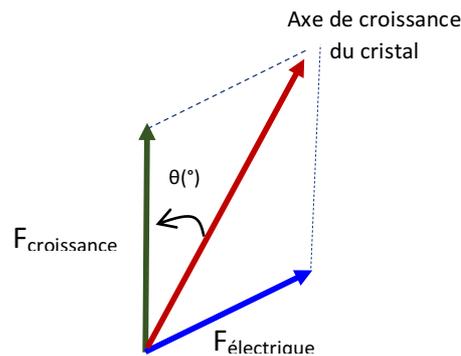


Figure 60 | Schéma mettant en évidence la compétition entre la force électrique ($F_{\text{électrique}}$) et la force motrice de cristallisation ($F_{\text{croissance}}$)

Nous allons par la suite continuer à montrer que le champ électrique est un paramètre supplémentaire lors de croissances cristallines et qu'il rentre en compétition avec la vitesse de croissance. Les expériences mises en évidence dans les prochains paragraphes décriront des croissances avec, dans un premier temps, une augmentation progressive de la vitesse ; puis dans un second temps, une augmentation du champ électrique par palier.

III.2.g. Croissance cristalline sous champ électrique : augmentation progressive de la vitesse de croissance

La **Figure 61a** met en évidence l'évolution de la déviation du cristal en fonction de la vitesse de croissance. Nous avons appliqué dès le début de la croissance un champ électrique d'une tension de 4 kV et nous avons fait varier la vitesse de croissance de 1 mm/h à 10 mm/h. Le cristal en train de croître est sensible à l'application du champ électrique dès l'initiation de la croissance. Nous relevons un angle de déviation de 5.3° .

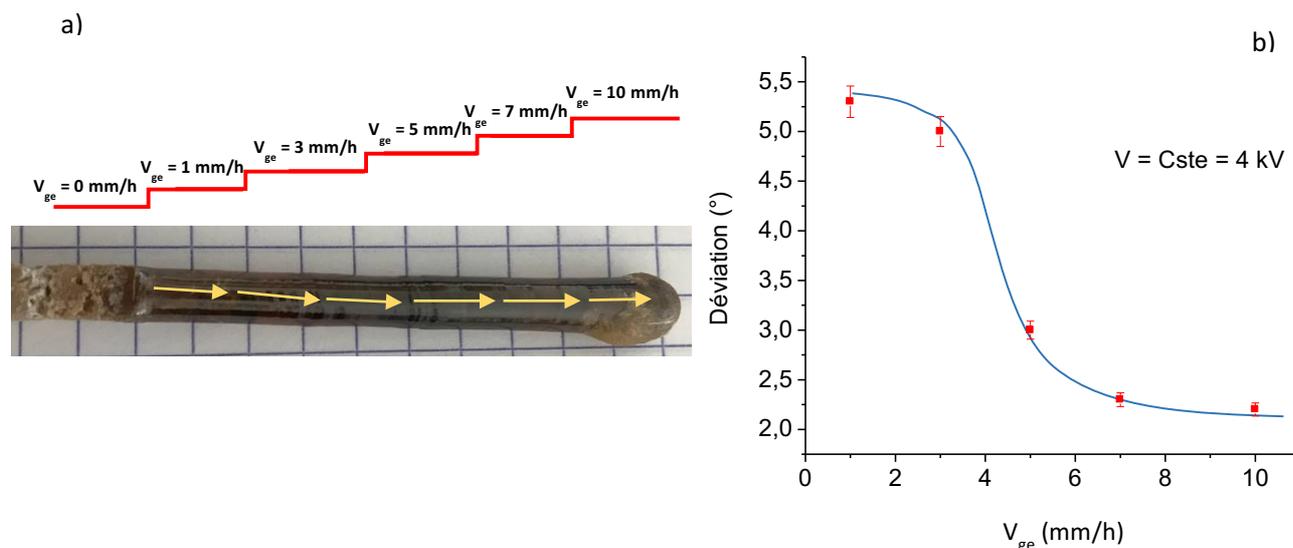


Figure 61| CaTiO_3 avec variations de la vitesse de croissance a) Cristal de CaTiO_3 obtenus avec différentes vitesses de croissance b) Evolution de l'angle de déviation du cristal en fonction de la vitesse de croissance pour une tension électrique constante de 4 kV

Après l'obtention de 1 cm de cristal la vitesse de croissance est augmentée à 3 mm/h. La déviation du cristal se poursuit mais avec un angle plus petit. Les résultats de cette croissance sont résumés sur le graphique de la **Figure 61b** qui met en évidence l'évolution de l'angle de déviation du cristal en fonction de la vitesse de croissance pour une tension électrique constante de 4 kV. Pour des vitesses de croissance supérieures à 3 mm/h l'angle de déviation du cristal diminue et celui-ci a tendance à pousser en suivant l'axe naturel de croissance imposé par la géométrie du four à image. A de plus grandes vitesses et d'un point de vue macroscopique, le cristal est plus sensible à la vitesse de croissance qu'au champ électrique appliqué pendant la croissance. Cette observation traduit la compétition entre les deux forces de croissance, la force électrique et la force naturelle de cristallisation. Ces observations confirment bien le modèle proposé en **Figure 60**.

A la suite de chaque croissance et donc à chaque cristal obtenu, des coupes ont été réalisées. Une coupe où le cristal n'a pas subi de champ électrique et une autre coupe de cristal où le champ a été appliqué. Ces coupes ont été analysées par diffraction de rayons X par la méthode de Laue. Ces mesures nous ont permis de confirmer que pour n'importe quel paramètre de croissance l'orientation des cristaux demeure inchangée malgré l'application du champ électrique. Les clichés Laue que nous avons obtenus sur tous les clichés présentent tous un décalage par rapport à l'axe de la source pour les échantillons sous champ. Ces angles sont en adéquation avec les angles

que nous avons mesurés sur le cristal. Les clichés de Laue montrent que la direction de croissance n'est pas identique pour tous les cristaux, des plans de $[-10-1]$ et $[111]$ ont également été identifiés.

III.2.h. Vers une modulation des domaines

Nous avons observé que l'inflexion des cristaux dépendait des différents paramètres appliqués lors de la croissance, c'est-à-dire la vitesse de cristallisation et l'intensité du champ électrique. Nous proposons qu'il existerait une compétition entre la force naturelle de cristallisation et la force du champ électrique. D'autres expériences ont été menées en maintenant une vitesse de croissance constante et en faisant varier la puissance du champ électrique pendant une croissance.

III.2.h.i. *Augmentation du champ électrique par palier*

La première expérience réalisée a été menée avec une augmentation progressive du champ électrique au cours de la croissance (**Figure 62**). La croissance a été initiée avec une tension électrique de 3 kV et une vitesse de 7 mm/h. la vitesse de rotation du cristal est nulle et la vitesse du barreau d'alimentation a été maintenue à 9 tr/min. l'état monocristallin est atteint après un premier centimètre de croissance comme en témoigne la **Figure 62a** Comme nous l'avons observé précédemment, l'axe de croissance s'incline dès l'application du champ extérieur. Tous les centimètres de croissance nous avons augmenté la valeur de la différence de potentiel électrique de 1 kV jusqu'à atteindre 6 kV en fin de croissance. Les mesures des angles d'inflexion révèlent l'impact du champ électrique sur le processus de croissance du cristal et plus précisément sur la compétition qui existe avec la force naturelle de cristallisation. Les croissances précédemment menées étaient initiées sans l'application du champ électrique. Ces dernières étaient réalisées en deux temps : l'observation du cristal sur 2-3 cm sans l'influence du champ électrique puis nous allumons le générateur jusqu'à atteindre la tension désirée pour l'expérience. Dans ce cas-ci une tension électrique de 3 kV ne modifiait pas l'interface des cristaux (**Figure 59**) où très légèrement pour de faibles vitesses de croissance.

Dans cette expérience, le champ électrique a été appliqué dès le début de la croissance comme nous pouvons voir le cristal qui en résulte sur la **Figure 62a**. Cette croissance n'est pas similaire aux précédentes et l'application du champ électrique dès le début de la croissance a un impact sur l'évolution de l'interface du cristal. Nous avons mesuré une inflexion de 9° par rapport à l'axe de translation qui est plus importante par rapport aux précédentes croissances. L'application d'un champ électrique de plus en plus élevé au cours de la croissance n'accroît pas l'inflexion du cristal au cours de la croissance. Nous observons l'effet inverse, l'angle de déviation a tendance à diminuer pour se stabiliser à un angle de 7° en fin de croissance (**Figure 62b**). L'orientation du cristal a été analysée à chaque étape de la croissance, c'est-à-dire à chaque modification de la tension électrique. L'orientation du cristal est restée inchangée comme nous pouvons le remarquer sur les

clichés de Laue (**Figure 62c**). Nous pouvons relever qu'une des cristallites possède une direction de croissance de (-10-1) sur l'ensemble des clichés. Les taches de diffraction des différents plans sont décalées par rapport à l'axe de la source. Les valeurs de ces angles de décalages correspondent bien aux valeurs mesurées des angles de déviation du cristal. Ces expériences révèlent un effet plus important du champ électrique lorsque celui-ci est appliqué dès l'initiation de la croissance. Une augmentation de son intensité ne modifiera pas l'interface du cristal. Ce phénomène est reproductible pour des valeurs de champs supérieurs ou égales à 3 kV et a été également observé pour de faibles vitesses de croissance (< 5 mm/h).

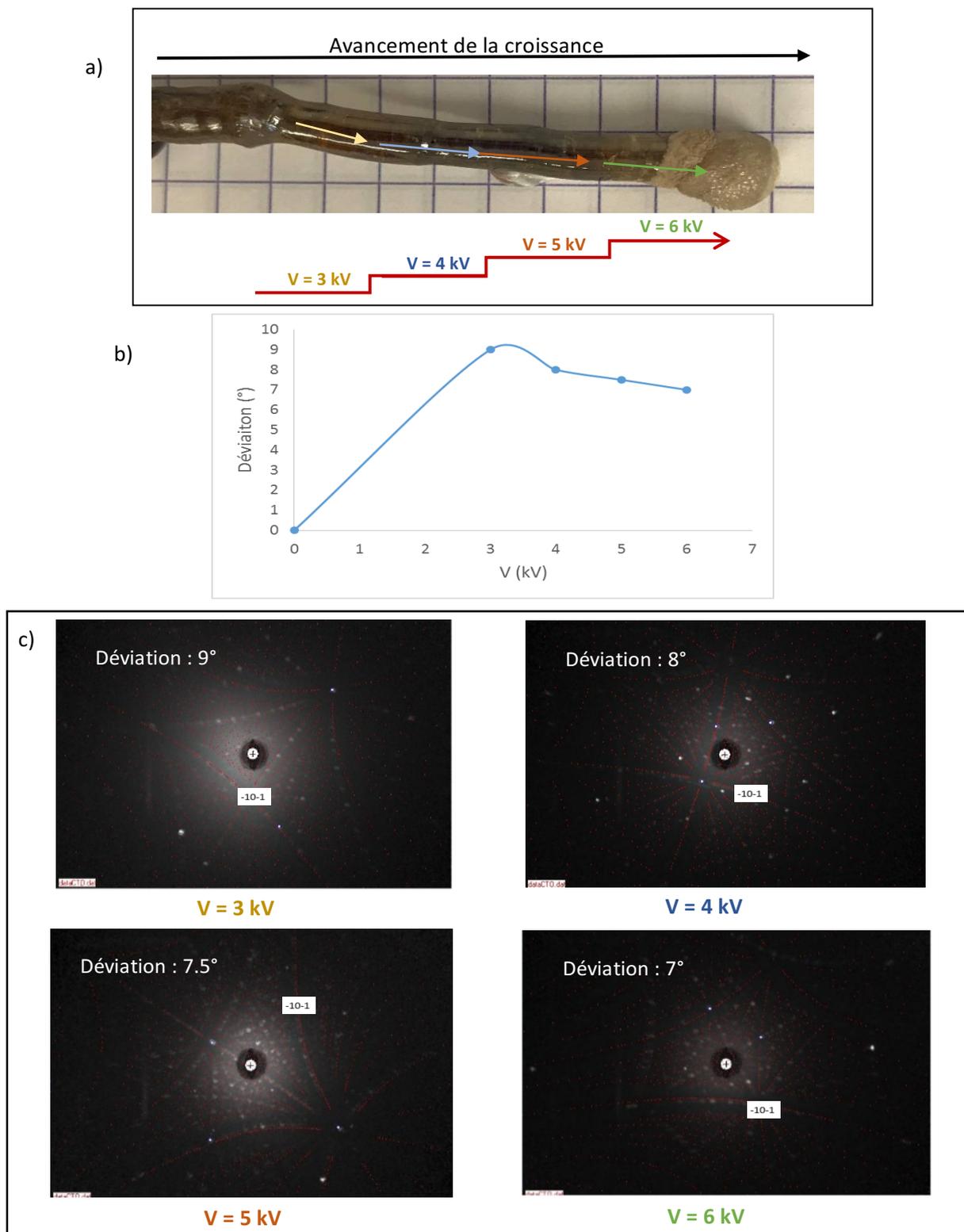


Figure 62| Augmentation du champ électrique par palier a) Croissance de CaTiO₃ pour une vitesse $V_{ge} = 7 \text{ mm/h} = \text{Cste}$ et une augmentation progressive de la tension électrique tous les centimètres de croissance. b) Evolution de la déviation du cristal en fonction de l'intensité du champ électrique appliqué c) Analyses par la méthode de Laue des sections du cristal réalisées à chaque modification du champ électrique pendant la croissance.

Le cristal semble dans ce cas-là plus sensible à une variation de la différence de potentiel électrique plutôt qu'à une valeur de potentiel. Contrairement aux croissances précédentes qui ont été initiées pendant 2-3 cm sans l'influence d'un champ électrique, ce dernier a été appliqué dès le début de la croissance à une différence de potentiel de 3 kV. Le champ électrique semble avoir un impact quasi instantané sur la forme du cristal en train de croître puisqu'une déviation est observée dès son application. A mesure que la différence de potentiel est augmentée jusqu'à 6 kV, la déviation du cristal atteint un angle seuil.

III.2.h.ii. Application d'un champ créneau

Après avoir observé les effets du champ électrique avec une augmentation progressive de la tension électrique au cours de la croissance, nous nous sommes intéressés à l'influence d'un champ électrique créneau. Afin d'étudier les effets du champ, la croissance a été initiée en l'absence du champ électrique à une vitesse de translation de 10 mm/h, sans rotation du cristal et sous air. La vitesse étant élevée, l'état monocristallin n'est atteint qu'au bout de 1,5 cm de croissance. Après l'obtention du premier centimètre de monocristal, nous allumons le générateur et appliquons une différence de potentiel électrique élevée, 9 kV. Nous pouvons noter une variation de la puissance de chauffe de 2% afin de retrouver l'état initial de la zone liquide. Ce pourcentage de lampes correspond à 43°C d'après les modélisations de Koohpayeh (Koohpayeh, 2009). La température appliquée se trouve être nettement supérieure à la température de fusion du matériau, ce qui présage un déplacement dans le diagramme de phase du composé ainsi qu'une variation de composition sous l'effet du champ. C'est pourquoi des analyses XPS (cf **chap IV**) ont été réalisées afin de détecter les variations de concentrations des différents atomes présents dans le cristal dans la partie sans champ et avec champ.

Dès que la zone liquide est rétablie suite à l'augmentation de la température au sein du four à image, nous pouvons observer au bout de quelques millimètres de croissance que le cristal subit une déviation par rapport à l'axe de translation. Suite à l'application d'une différence de potentiel électrique très intense, 9 kV, un angle de 10° est mesuré et correspond à la valeur d'angle seuil que nous avons observés dans le paragraphe **III.2.f** Cette valeur d'angle est la valeur maximale que nous avons pu observer au cours de toutes les croissances réalisées due à la force motrice de cristallisation. Après la croissance de CaTiO₃ sur 1,5 cm sous champ, nous avons éteint le générateur. Le cristal n'est plus sous l'influence d'un champ extérieur, et n'est donc soumis qu'à la force naturelle de cristallisation. Au bout de quelques millimètres de croissance, le cristal recommence à pousser suivant l'axe de translation du four. Après l'application d'une tension électrique de 9 kV après 1,5 cm de croissance, le cristal subit une deuxième déviation d'un angle de 11° environ. Le cristal dévit

en suivant le plan des électrodes, toujours dans la même direction donc de l'anode vers la cathode (**Figure 63a**).

A chaque étape de la croissance, des tranches du cristal ont été prélevées dans le plan perpendiculaire à l'axe de croissance. L'orientation de ces échantillons a été analysée par la méthode de Laue (**Figure 63b**). d'après ces clichés de Laue, l'une des cristallites possède une direction de croissance proche de $[101]$ comme pour le cristal étudié précédemment (**Figure 62a**). Nous observons donc une orientation privilégiée pour CaTiO_3 qui n'est pas modifiée lors de l'application du champ électrique. Dans le cas de la croissance menée sans champ électrique, nous observons un alignement presque parfait entre la source et la direction de croissance du solide cristallisé. Sous l'influence d'un champ externe, la tache de diffraction de ce plan se retrouve décalée horizontalement de 5° et verticalement de 9° par rapport à l'axe de la source pour le premier échantillon. Sur le cliché du deuxième échantillon sous champ, le décalage de la tâche est de 8° horizontalement et de 11° verticalement. Ces valeurs sont en accord avec les angles mesurés à l'interface du cristal.

Afin de pouvoir observer le phénomène de déviation du cristal sous l'influence du champ électrique, la valeur de la tension doit être supérieure à 3 kV. La différence de potentiel électrique à l'interface de cristallisation est liée à la présence du champ électrique et induit l'électromigration d'ions dans le milieu liquide en influant la dynamique de croissance mais également le coefficient de partage et la stabilité de l'interface de croissance (**Wheeler, 1988**). Avec l'application d'un champ créneau lors d'une croissance de tels matériaux, nous allons donc pouvoir jouer sur les domaines ferroélastiques.

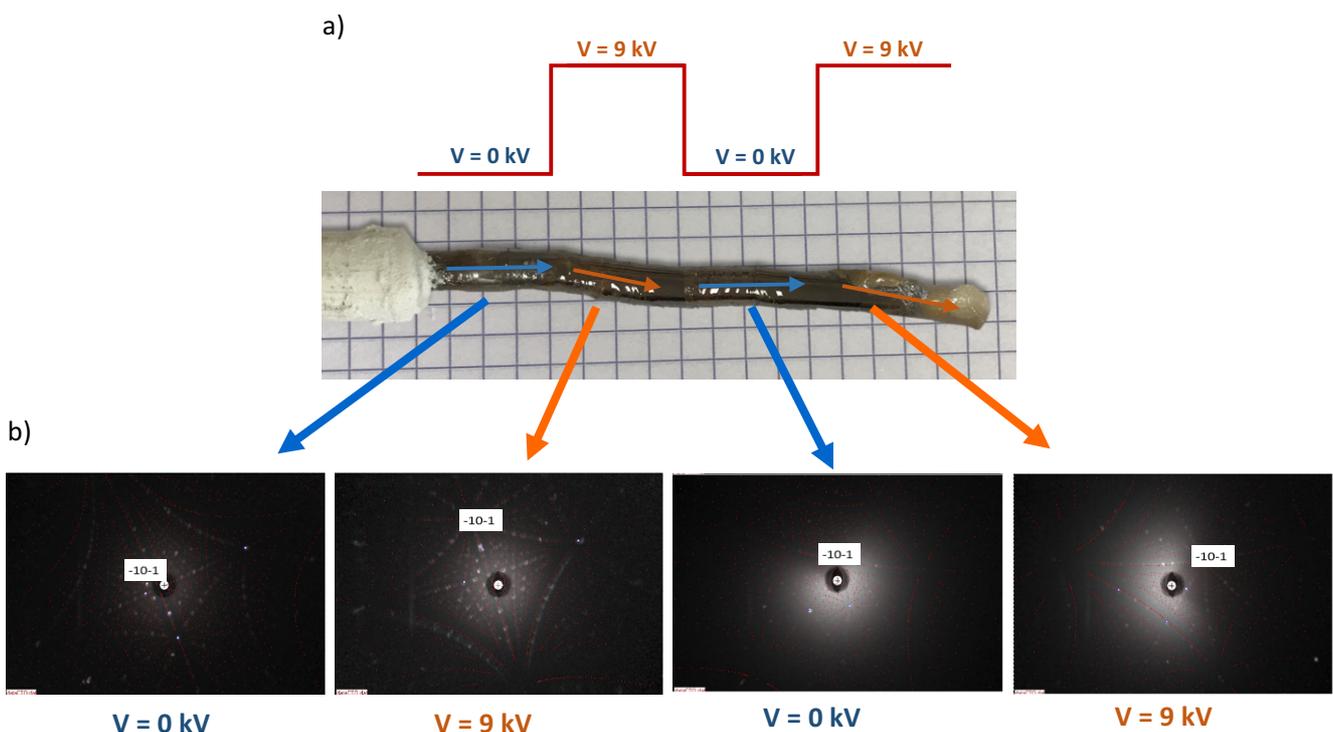


Figure 63 | Croissance de CaTiO_3 lors d'un signal créneau a) pour une vitesse $V_{ge} = 10 \text{ mm/h} = \text{Cste}$ et une tension électrique alternative tous les centimètres de croissance. b) Analyses par la méthode de Laue des sections du cristal réalisées à chaque modification du champ électrique pendant la croissance.

III.2.h.iii. Modulation des domaines : cas du ferroélectrique BaTiO_3

D'autres essais de croissances cristallines ont été réalisés avec BaTiO_3 en fin de thèse. L'application d'un champ électrique durant la croissance de BaTiO_3 aurait des influences sur la stabilité thermodynamique du liquidus et pourrait modifier l'équilibre solide/liquide. Le principal objectif serait de vérifier à terme si un tel champ électrique peut polariser « in-situ » le composé et ainsi optimiser ses propriétés piézoélectriques.

Des croissances analogues à celles menées sur CaTiO_3 ont été réalisées avec BaTiO_3 . Le but de ces croissances ont été de montrer qu'il est également possible de moduler la morphologie et la microstructure d'un matériau ferroélectrique/piézoélectrique en appliquant un champ électrique externe pendant son élaboration. Les premières observations (**Figure 64**) montrent un changement de couleur du cristal du gris au jaune lorsque le champ électrique est appliqué et que la croissance est réalisée sous un flux d'oxygène. Ce point sera traité au **chap IV** où nous avons réalisé des analyses XPS.

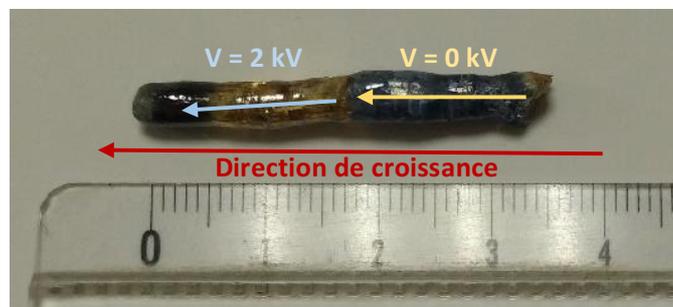


Figure 64 | cristal de BaTiO_3 cristallisé sans et sous champ électrique de 2 kV à une vitesse de croissance $V_{ge} = 5 \text{ mm/h}$ sous O_2

Nous avons par la suite procédé à une seconde croissance de BaTiO_3 . Dans le but d'évaluer l'impact du champ électrique sur un tel matériau, ce composé a subi pendant sa croissance un champ électrique en créneau à une vitesse $V_{ge} = 5 \text{ mm/h}$ pour une différence de potentiel électrique de 2 kV sous air. La **Figure 65** montre le cristal de BaTiO_3 que nous avons obtenu. Une analyse par diffraction de rayons X a permis de confirmer que nous avons obtenu la phase de BaTiO_3 de structure hexagonale. Aucune autre phase n'a été détectée.



Figure 65 | cristal de BaTiO_3 . Sans champ électrique aux zones 1, 3, 5 et sous champ électrique aux zones 2 et 4 sous air

Suites aux croissances sous air, nous obtenons les mêmes observations que pour le matériau CaTiO_3 . Nous pouvons noter que le cristal élaboré sous un champ électrique présente une coloration noire très intense probablement dues à la présence de défauts Ti^{3+} . En effet nous pensons que cette coloration est liée à ces défauts puisqu'un recuit mené sous un balayage d'oxygène est suffisant pour que le cristal recouvre sa couleur jaune-orangée transparent (caractéristique de ce matériau).

A chaque étape de la croissance, des tranches du cristal ont été prélevées dans le plan perpendiculaire de la croissance afin de pouvoir analyser ces échantillons par diffraction de rayons par la méthode de Laue. D'après les clichés de Laue de la **Figure 66**, l'une des taches de diffraction a été indexée suivant le plan (00-1)

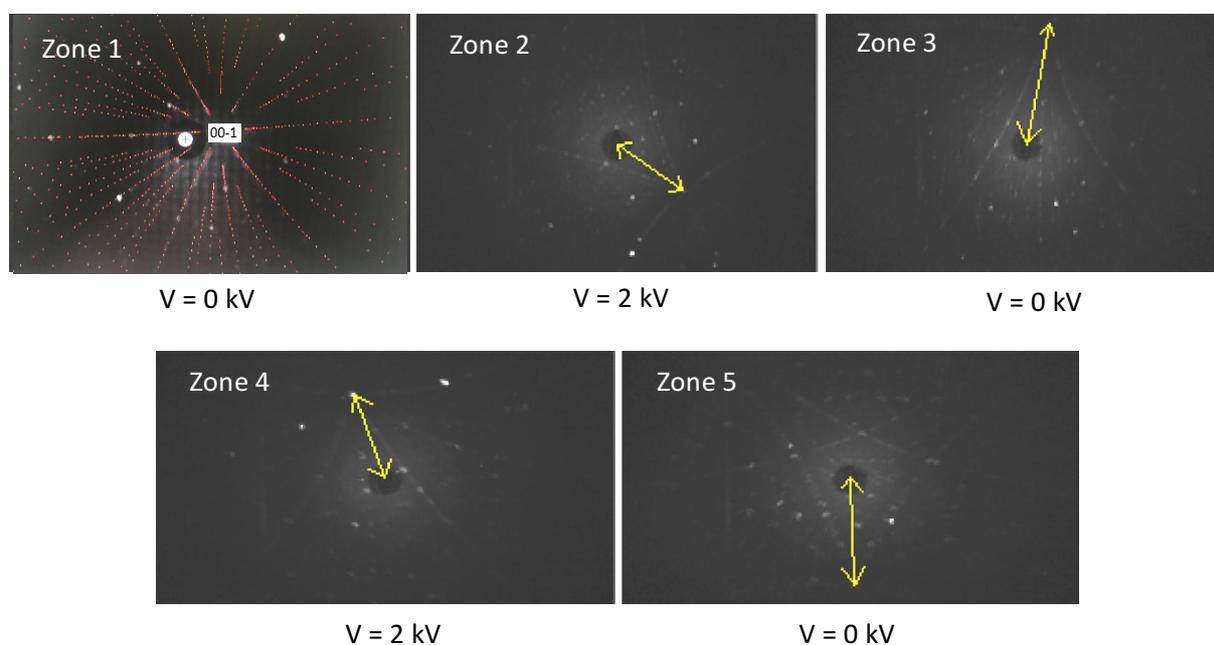


Figure 66 | Analyses par la méthode de Laue du cristal de BaTiO_3 dopé au Cr^{3+} . Synthétisé sans champ électrique : zone 1,3, 5 et sous champ électrique : zone 2 et 4

Les clichés montrent une configuration identique des taches de diffraction sur tous les échantillons analysés, nous avons donc bien un monocristal. La présence des tâches de diffraction indique une symétrie d'ordre 3) qui est en accord avec la structure hexagonale détectée par DRX. Les clichés montrent une variation de la position de la tache de diffraction par rapport à l'axe central de la source. Ces points sont désaxés par rapport au centre. La zone 3 montre les mêmes caractéristiques que la zone 2 mais la tache de diffraction a subi un écart, par rapport à celle de la zone 2, d'une valeur de 5° à 10° environ. La zone 4 montre que la tache de diffraction se situe à la même position que celle de la zone 2 par rapport à l'axe de la source.

Ainsi nous pouvons noter une analogie avec les croissances qui ont été réalisées sur l'échantillon CaTiO_3 . Lorsque le champ électrique est appliqué au cours d'une croissance, nous pouvons noter un décalage de la tache de diffraction du plan (00-1) par rapport à l'axe de la source. Que ce soit pour CaTiO_3 ou BaTiO_3 , l'application d'un champ électrique externe peut donc modifier l'orientation macroscopique du cristal.

III.3 Observation de défauts lors de l'application du champ électrique

Suivant les paramètres appliqués lors de croissance cristalline, nous pouvons être amenés à observer divers défauts et anomalies dans la structure du cristal, des défauts microscopiques et macroscopiques.

III.3.a. Observations de fissures lors de croissances à des vitesses élevées

Nous présentons dans cette partie les résultats obtenus pour les croissances de CaTiO_3 qui ont été réalisées à des vitesses et des tensions électriques élevées (> 8 mm/h et > 8 kV).

CaTiO_3 pousse généralement assez facilement à pression atmosphérique et à des vitesses élevées mais suivant les paramètres de croissance, des fissures ou autres défauts peuvent apparaître. A l'interface, le cristal ($V_{ge} = 8$ mm/h et $V = 8$ kV) est lisse et ne présente aucune strie de croissance ni de fissures. Deux coupes transverses du cristal ont été réalisées, une coupe où le cristal a poussé sans l'influence du champ et une autre coupe où le champ électrique a été appliqué. La troisième coupe a été réalisée en fin de croissance et montre une absence de défaut. L'analyse des images de microscopie optique (**Figure 67**) réalisées sur ces trois coupes met en évidence l'apparition de fissures principalement au niveau des bordures de l'échantillon dès qu'il est soumis à un champ électrique. Dès l'application du champ électrique, nous constatons un effet de refroidissement de la zone liquide. Les paramètres de croissance sont donc réajustés (puissance de chauffe des lampes et vitesse du barreau d'alimentation) afin de retrouver une stabilité dans la zone liquide. Ces défauts n'ont pas été observés pour des vitesses de croissance plus faibles (< 6 mm/h). En effet, sous l'influence d'un champ électrique, ces fissures sont probablement liées aux conditions expérimentales de croissance qui conduisent à de fortes contraintes thermomécaniques, le gradient thermique axial étant très élevé. Afin de

pouvoir réaliser des croissances sous champ électrique et d'obtenir des cristaux ayant une bonne qualité optique, les vitesses de translation du barreau et du germe devront être abaissées. Des vitesses trop rapides créent des contraintes avec le champ qui apparaissent dans le cristal au cours du refroidissement.

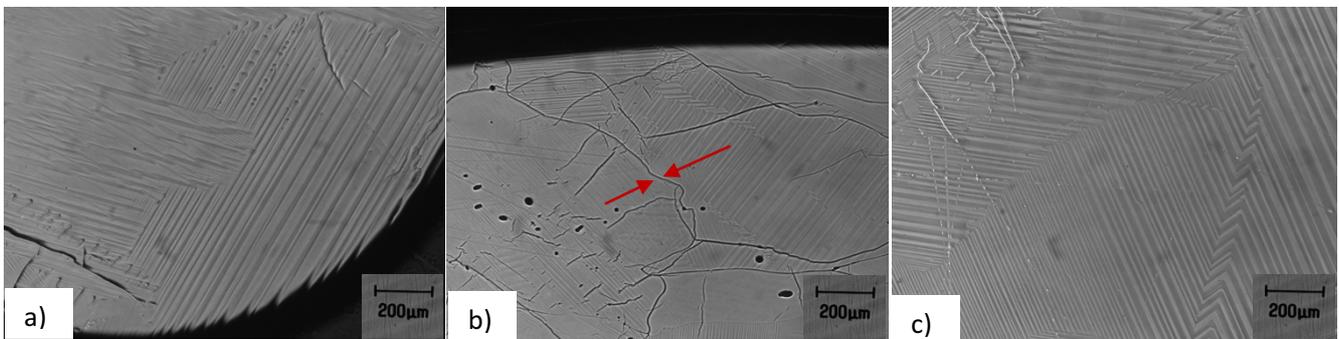


Figure 67 | Images par microscopie optique de la surface de CaTiO_3 a) sans champ b) avec champ c) en fin de croissance sous champ

III.3.b. Stries de croissance

Comme nous avons pu le voir et l'expliquer dans le **Chap I**, lors de croissances, le champ électrique induit une différence de potentiel lorsque les parois solide-liquide de l'interface se chargent, des ségrégations axiales d'ions vont se créer. De plus l'augmentation de la puissance des lampes due à la solidification partielle de la zone fondue dès l'application du champ entraîne des fluctuations périodiques de température qui donnent naissance à des stries. Le champ électrique entraîne une instabilité, qui peut se traduire par des vibrations, sur les conditions de solidification du cristal. Les stries ne sont pas dues à la courbure de l'interface, la rotation du cristal ayant été stoppée. Nous avons déjà observé des stries de croissance sur CaTiO_3 en l'absence du champ électrique cependant ces stries sont généralement grossières et ne présentent pas de régularités dans leur périodicité. La variation cyclique de température due à la rotation du cristal induit une variation temporelle de la vitesse de croissance ce qui explique la formation des stries de croissance.

Lorsque le champ électrique est présent pendant la croissance du composé, les stries que nous pouvons observer sur le cristal formé sont plus régulières et leur fréquence diminue. Ce phénomène a déjà été observé par H. Kimura et al (**Kimura, 1983**) qui ont étudié l'effet d'un champ magnétique de 1800 G transverse sur la croissance du silicium dopé au gallium par la méthode de la zone flottante. Les auteurs ont montré des stries de plus en plus irrégulières lorsque la vitesse de rotation du cristal augmente mais dès l'application du champ magnétique les stries apparaissent de façon plus périodique. Le champ magnétique provoque une augmentation effective de la viscosité du fluide perpendiculaire à la direction du champ qui permettent de réduire les mouvements du fluide et donc les fluctuations.

Nous avons pu observer lors de croissance que la forme et la périodicité des stries étaient particulièrement sensibles à l'intensité du champ électrique et à la vitesse de cristallisation. La **Figure 68a** nous montre les résultats d'une croissance réalisée à une vitesse faible $V_{ge} = 3 \text{ mm/h}$. Lors de cette croissance menée avec rotation du cristal nous n'observons aucune strie jusqu'à l'application d'une tension électrique de 3 kV. La **Figure 68b** nous montre les stries de ce même cristal de CaTiO_3 lors d'une prise de vue latérale. La forme des stries apparaissent toutes avec une inclinaison de 45° . Nous rappelons que l'angle entre les électrodes est de 40° par rapport à l'axe de croissance. Ceci suggère que le front de croissance à l'interface Liquide/Solide suit la direction du champ électrique. La croissance menée dans de telles conditions révèle des stries assez larges avec une fréquence régulière. Nous pouvons dénombrer au moins neuf stries par centimètre et une moyenne de $\epsilon = 1,3 \text{ mm}$ qui séparent deux stries consécutives (**Figure 68c**). L'apparition de ses stries assez complexes témoignent d'une variation de la dynamique de croissance liée à l'application du champ électrique et à la vitesse de solidification. D'après Elwell et Scheel (**Elwell, 1975**), les stries seraient probablement à l'origine d'un profil de concentration particulier des espèces chimiques présentes dans la zone fondue et à l'électromigration à travers l'interface Liquide/Solide.

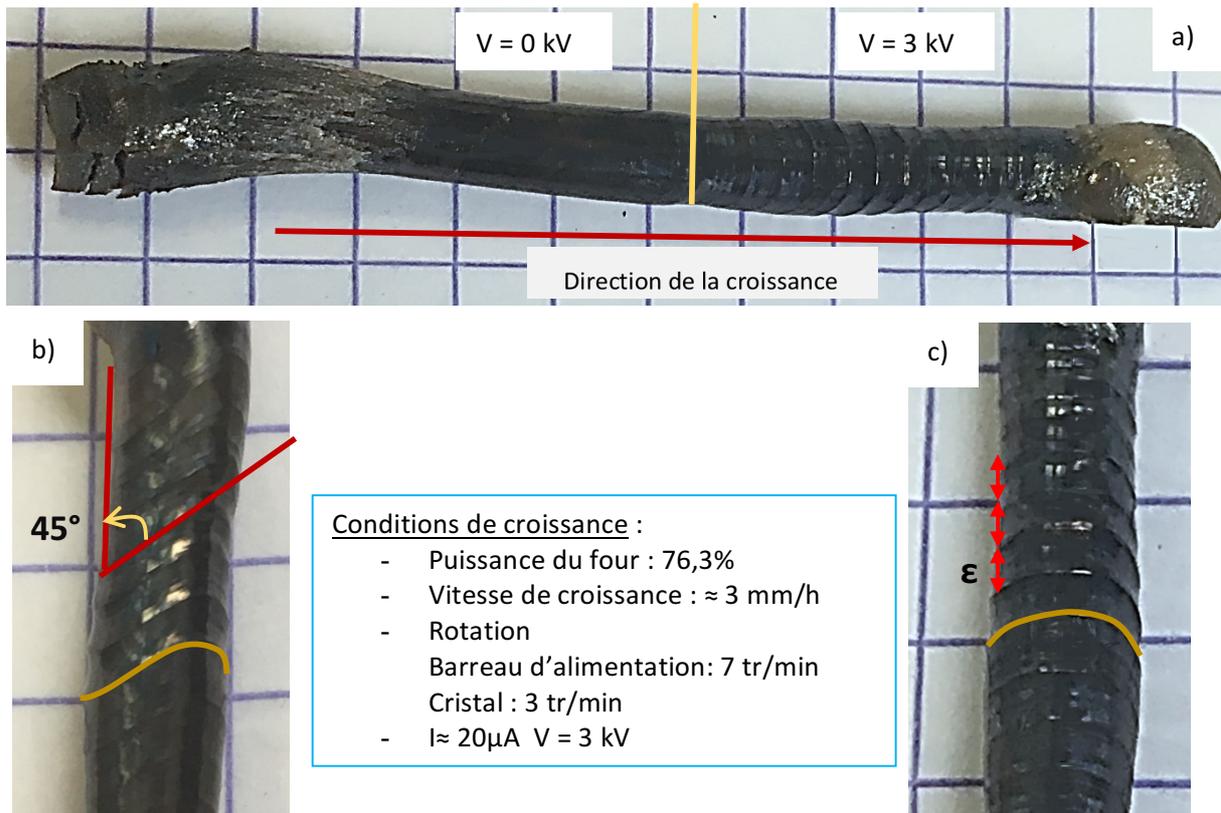


Figure 68 | Stries de croissance a) Croissance de CaTiO_3 pour $V_{ge} = 3$ mm/h et $V = 3$ kV ; b) Vue latérale de CaTiO_3 sous champ où sont mis en évidence une strie et son angle par rapport à l'axe de croissance ; c) Vue de face de CaTiO_3 sous champ

Lorsque de faibles vitesses de croissance sont appliquées avec des tensions électriques élevées, les stries de croissance ne sont pas systématiquement visibles à l'œil nu. La **Figure 69a** montre un cristal de CaTiO_3 qui a été synthétisé à une vitesse de croissance $V_{ge} = 1$ mm/h et où une différence de potentiel électrique de 7 kV a été appliquée dès le début de l'expérience. Cette croissance a été menée sous oxygène en l'absence de rotation du cristal. Nous verrons dans le **chap IV** l'importance d'un flux d'oxygène lors de la croissance de CaTiO_3 . La force du champ électrique est plus importante que la croissance présentée en **Figure 68**. Afin d'optimiser la qualité cristalline, le cristal doit présenter le moins de défauts chimiques ainsi que de stries de croissance dans le but d'utilisation de ces matériaux dans des applications optiques. Le cristal de la **Figure 69** doit être observé par microscopie optique afin de pouvoir observer les stries de croissance **Figure 69b**. Les mouvements de convections naturelles donnant lieu à des macros ségrégations sont nettement amoindries et des stries beaucoup plus fines apparaissent. Nous pouvons dénombrer à peu près sept stries par millimètre. Ces stries sont le résultat d'une variation de la dynamique de croissance à l'interface qui se traduit par l'électromigration à travers l'interface.

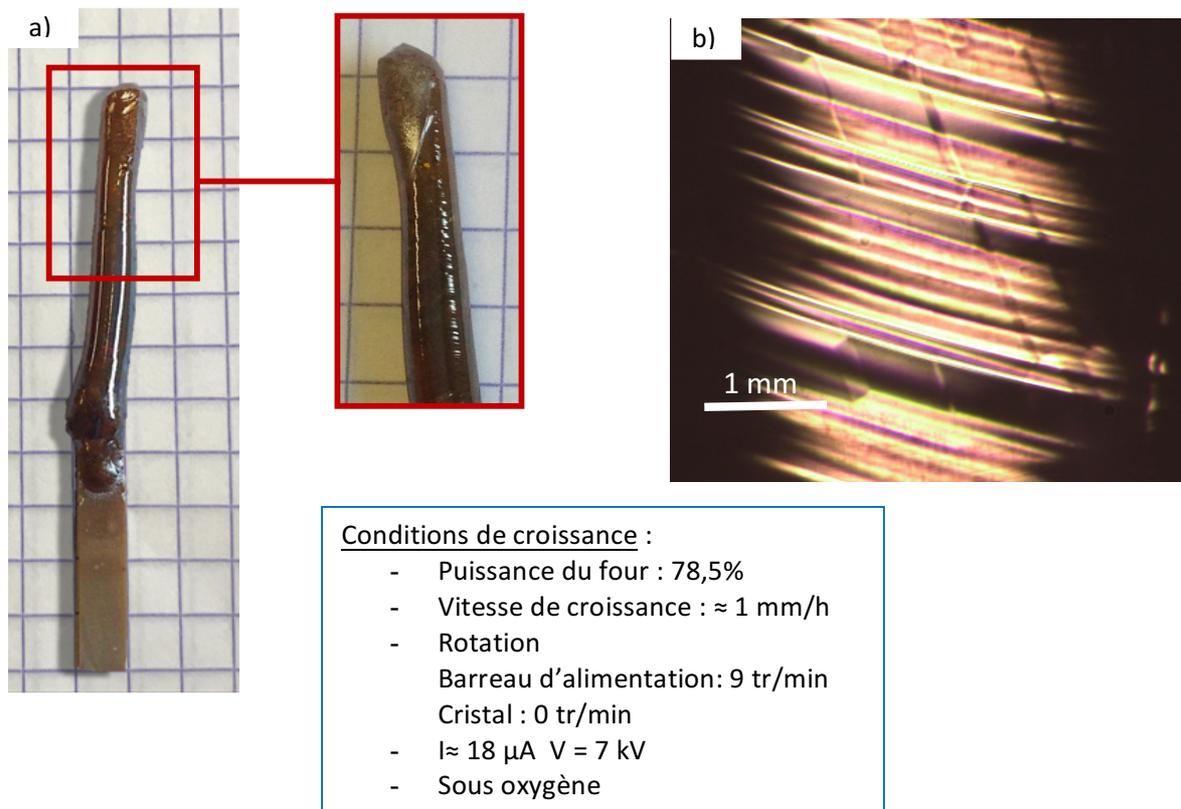


Figure 69 | Stries de croissance a) Cristal de CaTiO_3 pour une vitesse de croissance de $V_{ge} = 1$ mm/h et une tension électrique de $V = 7$ kV b) image par microscopie optique de l'interface du cristal

D'autres essais de croissance ont été menés durant lesquelles nous appliquons une différence de potentiel électrique plus élevée (9 kV) et une vitesse de croissance de 1 mm/h. L'observation des stries n'est plus possible avec un simple microscope optique. En effet, l'image de la **Figure 70a** réalisée par Microscopie Electronique à Balayage (MEB) met en évidence les stries de croissance plus fines sur l'interface de CaTiO_3 dès que nous avons appliqué le champ (9 kV). Par contre l'interface du cristal prélevée en fin de croissance sur la **Figure 70b** ne présente plus aucune strie. Par rapport aux observations sur les interfaces des cristaux précédents, les stries se sont atténuées en présence d'un champ électrique plus élevé jusqu'à disparaître en fin de croissance. Le champ électrique a été appliqué dès l'initiation de la croissance. Une variation temporelle de la température ainsi qu'un changement de vitesse de rotation du barreau d'alimentation n'a donc pas eu lieu et n'a donc pas créé d'instabilités. Il est assez difficile pour ce cas de croissance de dénombrer les stries de croissance et de savoir quelle distance les sépare, cependant elles semblent périodiques. Le champ électrique semble limiter la diffusion permettant ainsi de réduire les fluctuations de concentration pendant la croissance liée à l'apparition des stries de croissance.

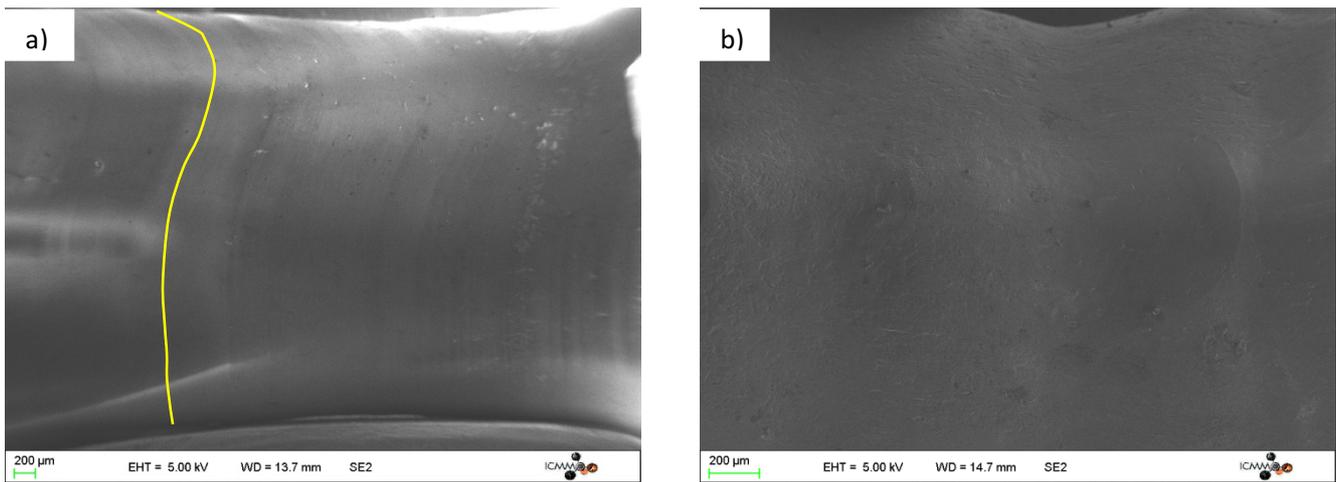


Figure 70 | Image prises par microscopie Electronique à Balayage d'un cristal de CaTiO_3 a) dès l'application d'un potentiel électrique de 9 kV b) en fin de croissance

Les ségrégations chimiques faisant apparaître les stries de croissance sont dues aux mouvements de convections dans la zone fondue. Suivant les paramètres imposés pendant la croissance et suivant les propriétés physico/chimique du fluide, cette ségrégation chimique sera plus ou moins importante (**Zulehner, 1989**). La rotation du barreau d'alimentation à une vitesse plus ou moins élevée devrait permettre de pouvoir homogénéiser la zone liquide ainsi que la distribution de température donc permettre de diminuer la fréquence des stries. Pour certains composés une augmentation de la vitesse de rotation augmente le nombre de stries (**Kamotani, 1988**). Pour les expériences que nous avons réalisées, nous avons noté une influence avec la variation de la vitesse de croissance. Nous avons observé une valeur critique de la vitesse de croissance au-delà de laquelle les stries tendaient à diminuer voire à ne pas du tout apparaître. Pour le composé de CaTiO_3 , l'apparition des stries de croissance n'a eu lieu seulement pour des vitesses de croissance faibles ($< 5\text{ mm/h}$). Nous avons réalisé plusieurs expériences de croissances avec des vitesses de croissance élevées et en appliquant une tension électrique de 1 kV à 9 kV. Le **Tableau 2** récapitule les conditions de croissance qui diffèrent pour chaque expérience. Nous pouvons trouver un tableau récapitulatif de tous les cristaux obtenus en **annexe 3**. La rotation du barreau d'alimentation a été maintenue à une valeur entre 9 et 10 tr/min. Le réajustement de cette vitesse a été nécessaire afin de maintenir un état stable de la zone fondue. Nous pouvons noter que tous les cristaux obtenus à des vitesses de croissance supérieures à 5 mm/h ne présentent aucune strie lors des observations de l'interface à l'œil nu ou par MEB. Nous pourrions supposer qu'avec une vitesse de croissance élevée la ségrégation chimique est limitée et le champ électrique n'a aucun impact sur l'apparition des stries de croissance. Dans ce modèle-ci la force naturelle de cristallisation l'emporte sur la force électrique.

Tableau 2 | Récapitulatif des croissances cristallines de CaTiO₃ réalisées au cours de cette thèse

	Croissance n°1	Croissance n°2	Croissance n°3	Croissance n°4	Croissance n°5
V _{ge} (mm/h)	1	1	1	1	1
V (kV)	2	3	5	7	9

	Croissance n°6	Croissance n°7	Croissance n°8	Croissance n°9	Croissance n°10
V _{ge} (mm/h)	3	3	3	3	3
V (kV)	2	3	5	7	9

	Croissance n°11	Croissance n°12	Croissance n°13	Croissance n°14	Croissance n°15
V _{ge} (mm/h)	5	5	5	5	5
V (kV)	2	3	5	7	9

	Croissance n°16	Croissance n°17	Croissance n°18	Croissance n°19	Croissance n°20
V _{ge} (mm/h)	7	7	7	7	7
V (kV)	2	3	5	7	9

	Croissance n°21	Croissance n°22	Croissance n°23	Croissance n°24	Croissance n°25
V _{ge} (mm/h)	10	10	10	10	10
V (kV)	2	3	5	7	9

La fréquence et la taille des stries de croissance sont sûrement liées à une concentration d'impuretés plus ou moins élevée qui influe la qualité des cristaux synthétisés. Outre l'influence de la vitesse de croissance où à une vitesse élevée aucune strie n'apparaissent, nous avons pu voir dans le paragraphe n° III.3.a que des fissures pouvaient apparaître au sein du cristal et donc altérer ses propriétés. **A une vitesse plus faible l'utilisation d'un champ électrique externe semble atténuer la présence des stries à l'interface du cristal et à terme celui-ci pourrait en améliorer sa qualité pour l'utilisation dans divers domaines tel que l'optique par exemple. Nous pourrions ainsi envisager que l'application d'un champ électrique lors de la croissance d'oxydes permettrait d'atténuer les stries de croissance pour des matériaux possédants d'autres propriétés (ferroélectrique/ferromagnétique).** Une étude permettant de quantifier les concentrations en impuretés ainsi que d'autres paramètres tels que la géométrie des électrodes et la fréquence du champ permettrait d'enrichir nos connaissances sur ses effets sur les mouvements de migration des espèces.

III.4 Conclusion

A travers ce chapitre, nous avons pu mettre en évidence l'effet du champ électrique à travers diverses expériences, d'un point de vue macroscopique dans une première approche, puis d'un point de vue microscopique dans une deuxième. L'équilibre à l'interface Liquide/solide est modifié dès que nous appliquons le champ électrique durant la croissance de CaTiO_3 , les espèces présentes en équilibre possédant des permittivités diélectriques différentes. L'effet du champ électrique sur la croissance dépend également de la vitesse de translation du cristal. Ainsi, nous avons pu noter qu'il existe un champ seuil de 3 kV en dessous duquel aucun phénomène de déviation du cristal n'est observé. Le champ n'est pas assez intense pour induire des modifications dans la zone liquide. Un champ local très intense s'oppose ainsi au champ électrique appliqué qui a été formé par le déplacement des charges au sein de la double couche électrique. Si la tension électrique est augmentée au-delà de cette valeur, 3 kV, une déviation du cristal est observée suivant les lignes de champ. Nous rappelons que l'angle formé par les électrodes est de 40° approximativement.

Pour des champs intenses (5 à 9 kV) nous avons pu mesurer un angle de déviation allant jusqu'à 11° , valeur qui a été vérifiée par des images prises par la méthode de Laue. Pour des vitesses élevées ($V_{ge} > 5 \text{ mm/h}$), la force naturelle de cristallisation l'emporte sur la force de la tension électrique. Une augmentation du champ n'a alors pas d'impact sur l'interface du cristal lorsque nous sommes dans ces conditions. L'application du champ électrique ne modifie pas l'orientation du cristal au cours de la croissance comme nous avons pu le voir par la diffraction de rayons X par la méthode de Laue. Des observations similaires ont pu être notées pour BaTiO_3 .

Nous avons pu également observer des stries de croissance sur les parois des cristaux. Les stries sont considérées comme une incorporation d'impuretés au sein du cristal dû à un régime hydrodynamique instable ainsi qu'à une fluctuation spatiale et temporelle des espèces à l'interface de la zone Liquide/Solide. Le champ électrique aurait tendance à diminuer la fréquence des stries de croissance et dans certains cas (vitesses élevées) à les faire disparaître. Ceci pourrait de ce fait améliorer la qualité optique des cristaux.



Chapitre IV

Analyses locales



Marion PELLEN

UNIVERSITE PARIS SACLAY – INSTITUT DE CHIMIE MOLECULAIRE
ET DES MATERIAUX D'ORSAY

Table des matières

Chapitre IV : Analyses locales.....	137
IV.1 Mesures par Spectrométrie photoélectronique X (XPS).....	138
IV.2 Etat en domaine.....	147
IV.3 Approche microscopique pour l'imagerie de surface.....	150
IV.3.a. Montage expérimental.....	150
IV.3.b. Transition MEM-LEEM.....	152
IV.3.c. Mirror Electron Microscopy.....	153
IV.3.d. Préparation des échantillons.....	155
IV.3.e. Résultats.....	159
IV.3.e.i. Analyses en « Under et Over focus ».....	159
IV.3.e.ii. Transition MEM-LEEM.....	162
IV.3.e.iii. Etude de CaTiO ₃ (001).....	162
IV.3.e.iv. Etude de CaTiO ₃ (111).....	164
IV.3.f. Charge de l'échantillon de CaTiO ₃	166
IV.3.g. Etude de l'activation thermique des parois.....	170
IV.4. Conclusion.....	173

Chapitre IV

Analyses locales

En plus des analyses macroscopiques des cristaux de CaTiO_3 issus de différents modes de croissances cristallines, des analyses physico-chimiques à l'échelle locale ont été menées. Dans ce chapitre, nous avons utilisé la technique de spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (XPS – X-Ray Photoelectron Spectroscopy) afin d'obtenir des informations qualitatives et quantitatives sur les compositions chimiques à la surface des échantillons de CaTiO_3 . La microscopie optique ainsi que la technique de microscopie à électrons lents (LEEM) ont permis d'analyser les domaines et parois de domaines de ce matériau, mesurant les charges de polarisation à proximité des parois.

IV.1 Mesures par Spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (XPS)

Les croissances de CaTiO_3 ont été réalisées sans champ électrique et sous champ électrique. En plus des effets d'orientations induites sous champ électrique, nous avons pu remarquer une différence dans la qualité optique des cristaux suivant les conditions de croissance. Nous pouvons constater que la couleur de ceux-ci peut varier de l'orange foncé au noir. En effet, les zones des cristaux synthétisés sous champ apparaissent avec une couleur plus sombre. De plus, au sein d'un même échantillon qui a subi un champ électrique, sa couleur n'est pas homogène au centre et sur les bordures. Nous supposons que cet effet est lié à la présence des ions Ti^{3+} . Suite à un traitement thermique de 24h sous un balayage d'oxygène, le cristal reprend à nouveau sa couleur orange pâle. Suite ces observations, les croissances ont été menées sous flux d'oxygène afin de limiter ces défauts. Le four à image ne permettant pas de rendre la zone de travail étanche aux gaz, il nous est impossible d'appliquer une pression durant une croissance. Cependant un simple balayage d'oxygène est suffisant et nous permet d'obtenir des cristaux d'une qualité suffisante en vue d'application dans les milieux industriels (**Park, 2004**). Il existe également d'autres défauts qui peuvent venir altérer la qualité des cristaux tels que les inclusions, les fissures, la variation de la composition, les zones de croissances... (**Assoud, 2006**). La couleur n'étant pas homogène sur l'ensemble des échantillons, nous avons étudié les surfaces par spectrométrie photoélectronique X (XPS).

La spectroscopie XPS est connue pour être une importante technique analytique pour étudier la composition chimique à la surface des matériaux. Les résultats de ces mesures donnent des informations sur l'environnement chimique, les énergies de liaisons et l'état d'oxydation des éléments contenus à la surface de l'échantillon. Les éventuels éléments qui peuvent contaminer les surface (ex : le carbone) peut également être détecté si sa concentration est supérieure à 1%.

Cette technique a été utilisée afin d'essayer de quantifier et d'identifier tous les éléments chimiques présents à la surface des cristaux ayant été sans et sous l'influence d'un champ électrique durant la croissance. Deux couples d'échantillons ont été analysés sans et sous champ électrique. Ces derniers se distinguent par l'atmosphère de croissance employée, sous air et sous oxygène. Les cristaux obtenus sont présentés en **Figure 71a et b**. Les mesures par XPS ont été réalisées par la suite sur des échantillons qui ont été soigneusement nettoyés avec de l'éthanol sous ultrason à trois reprises afin de limiter et d'éviter la contamination en surface.

Plusieurs questions peuvent se poser pour nos échantillons de CaTiO_3 par rapport à nos observations précédentes :

① Le titane est-il présent dans son état d'oxydation maximal ou présente-t-il un état d'oxydation inférieur ?
l'existence des lacunes d'oxygène est-elle quantifiable ?

② La surface de CaTiO_3 présente-t-elle des contaminations de Ca(OH)_2 ou CaCO_3 dû à la nature hygroscopique de Ca ? Ou encore des contaminations d'atomes étrangers ?

③ Avons-nous une stœchiométrie idéale pour Ca/Ti dans la composition de CaTiO_3 ?

Dans un premier temps, les échantillons subissent un balayage global (Survey) en énergie, le spectre obtenu occupe une fenêtre large entre 0 et 1350 eV (**Figure 71**). Le survey met en évidence les éléments présents à la surface de nos cristaux, nous pouvons également vérifier la présence du carbone en surface. Un taux de carbone trop élevé entraînerait une diminution des signaux et pourrait ainsi fausser les résultats. Des mesures préliminaires ont été réalisées par XPS sur les poudres de CaCO_3 , CaO et TiO_2 . Ces résultats ont ensuite été comparés avec la littérature et nous ont par la suite servis de référence. De plus, les données de CaTiO_3 sans champ et avec champ relevées par XPS ont été également comparées avec les valeurs de la littérature. Toutes ces valeurs sont regroupées dans le **Tableau 3**.

Tableau 3 | Comparaison des valeurs provenant de la littérature avec nos valeurs expérimentales pour les énergies de liaisons de Ca, Ti, O dans les composés CaO, TiO_2 et CaTiO_3

Composés	Ca 2p3/2 (eV)		Ti 2p3/2 (eV)		O 1s (eV)	
	Littérature	Notre valeur	Littérature	Notre valeur	Littérature	Notre valeur
TiO_2			459,00 ¹ 458,80 ²	458,75		
CaO	346,60 ³ 347,20 ²	346,72			531,20 ³	531,35
CaCO_3	347,10 ⁵	347,66			531,30 ⁵	531,80
Ca(OH)_2	346,70 ⁵	/			532,5 ⁶	/
CaTiO_3 (monocristal)	346,60 ² 347,60 ⁴	346,32	458,6 ¹ 458,4 ²	458,32	531,3 ⁴	531,05

^{1.} (Murata, 1975) ; ^{2.} (Hanawa, 1993) ; ^{3.} (Demri, 1995) ; ^{4.} (Asami, 2005) ; ^{5.} (X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) Reference Pages, 2009) ; ^{6.} (Matsushita, 1993)

Le « survey » (**Figure 71c et d**) nous montre les pics correspondant à Ca 2s, Ca 2p, O 1s et Ti 2p. Les spectres XPS ne montrent aucune différence dans la composition chimique de CaTiO_3 sous une différence de

potentiel de $V = 9$ kV et sans champ électrique quel que soit l'atmosphère pendant une croissance avec $V_{ge} = 10$ mm/h.

Malgré l'évaporation du chrome provenant de l'alliage des électrodes NiCr dans le four à image, celui-ci n'est pas détecté et n'est donc pas présent dans nos échantillons ou seulement en très faibles quantités ($< 1\%$). De plus, le pic correspondant au carbone étant négligeable, la contamination en carbonates à la surface est donc relativement faible.

Nous pouvons remarquer que le pic correspondant à Ti 2p possède un doublet dû au couplage spin-orbite Ti $2p_{1/2}$ et Ti $2p_{3/2}$. Les pics révèlent l'existence de Ti^{4+} de TiO_2 . Malgré l'hypothèse de la présence du composé Ti^{3+} , ce pic n'est pas détecté avec l'XPS que ce soit pour l'échantillon avec champ ou sans champ. La supposée faible teneur en ions Ti^{3+} à la surface de l'échantillon ne permet pas à la technique XPS de le détecter. Le **Tableau 4** met en évidence le pourcentage atomique ainsi que les rapports en oxygène pour $CaTiO_3$ ($V_{ge} = 10$ mm/h et $V = 9$ kV) sous air. Des valeurs similaires ont été retrouvées pour les autres échantillons. D'après ces valeurs en rapport O/Ti et O/Ca ainsi que les observations sur le survey, nous pouvons noter que l'oxygène est présent en quantité assez importante. Ceci peut s'expliquer par la présence de carbonates à la surface des échantillons caractérisés par un pic sur le spectre C 1s à l'énergie de liaison de 290 eV (**Figure 72e et f**). Le taux d'oxygène varie également en présence ou non du champ électrique extérieur.

Tableau 4 | Exemple de pourcentage et rapport atomique de O 1s, Ti 2p et Ca 2p sur la bordure et le centre de l'échantillon $CaTiO_3$ ($V_{ge} = 10$ mm/h et $V = 9$ kV sous air)

		Pourcentage atomique (%)	Rapport O/Ti	Rapport O/Ca
Bordure	O 1s	56		
	Ti 2p	12	4,9	
	Ca 2p	21		2,7
centre	O 1s	58		
	Ti 2p	14	4,3	
	Ca 2p	22		2,7

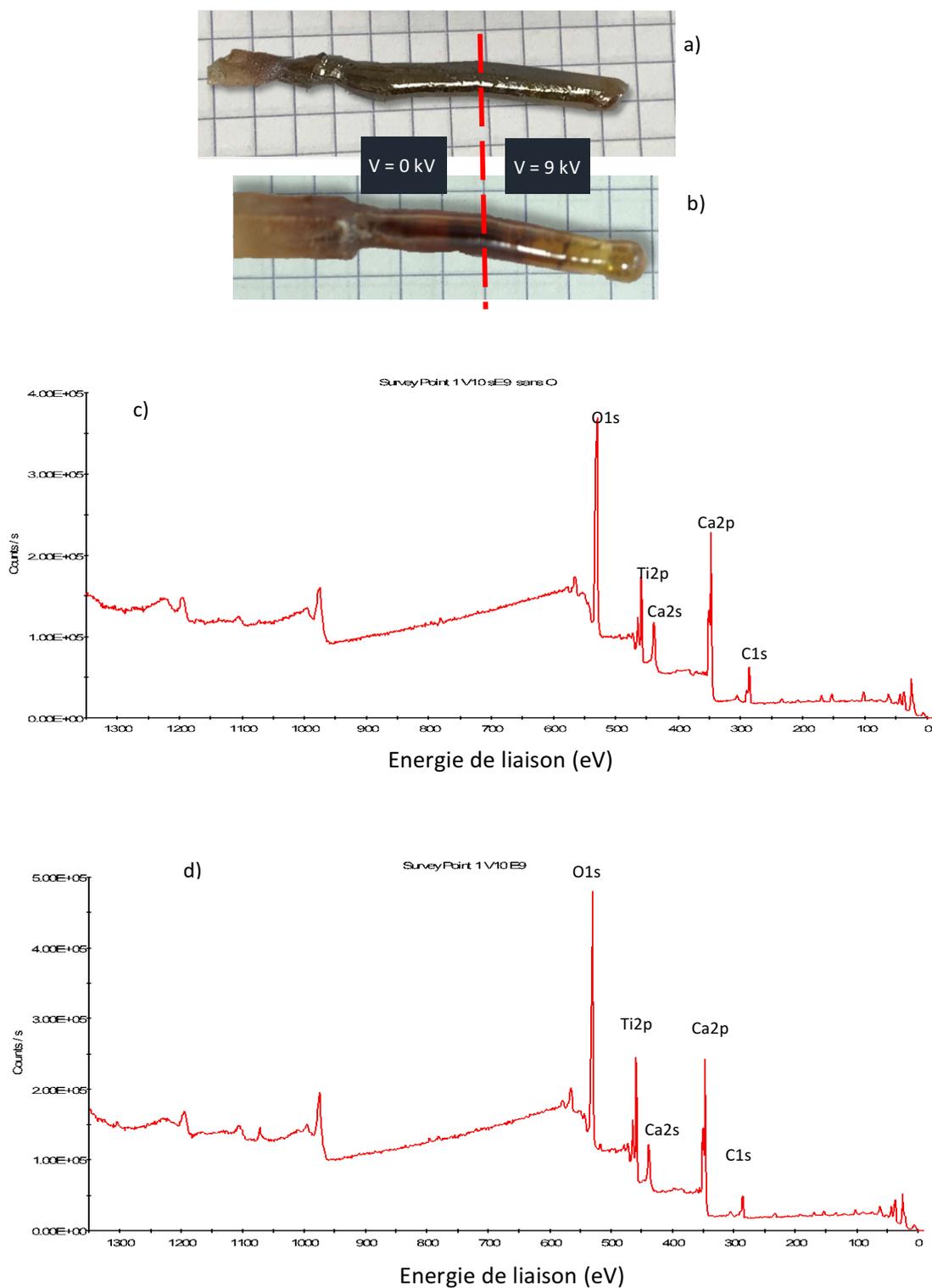


Figure 71 | cristaux de CaTiO_3 synthétisés a) sous air et b) sous balayage d'oxygène ; Survey en énergie du composé CaTiO_3 c) sans champ d) avec champ sur la bordure de l'échantillon

La seconde croissance de CaTiO_3 menée sous un balayage d'oxygène a été comparée avec la croissance menée sous air. Sous oxygène le cristal apparaît avec une couleur Jaune-orangée par rapport au cristal synthétisé sous air qui présentait une couleur assez sombre. Les premières observations montrent que l'application du champ électrique durant la croissance apporte une coloration de plus en plus claire. Un aperçu des niveaux d'énergie de CaTiO_3 dans une fenêtre de 200 eV à 600 eV regroupe les différentes énergies de liaisons de Ti, Ca, O et C dans les **Figure 72 et 73**. Les analyses ont été réalisées au centre et sur les bordures des cristaux. Les résultats XPS de ces deux croissances (sous et sans balayage d'oxygène) révèle des rapports atomiques Ca/Ti proches de 1, donc des concentrations quasi identiques. Ces analyses révèlent également une variation de la largeur à mi-hauteur des pics de Ca 2p et Ti 2p. Plusieurs paramètres peuvent provoquer cet élargissement (**Torrisi, 1996**). Cette évolution des largeurs à mi-hauteur des différents pics serait due à la nature des liaisons des atomes ou dans notre cas, des traces de carbonates ou une contamination à la surface des échantillons seraient plus probables.

Les niveaux de cœurs des Ti 2p (**Figure 72a et b**) dans chaque échantillon révèlent un grand pic Ti^{4+} provenant du précurseur TiO_2 . Si le composé Ti^{3+} était présent un deuxième doublet aurait été identifiable à 1,4 eV vers de plus basses énergies, ce qui n'est pas le cas ici. La séparation d'énergie entre les deux composants spin-orbitales Ti $2p_{3/2}$ et Ti $2p_{5/2}$ de 5,6 eV indiquent également la présence de Ti dans l'état d'oxydation Ti^{4+} (**Moulder, 1992**)**Source spécifiée non valide.. Les spectres XPS des échantillons avec et sans champ quel que soit la zone de l'analyse à la surface (bordures ou centres) ne révèlent pas de différences. La concentration ainsi que l'état d'oxydation en Ti sont globalement identiques.**

Les spectres XPS des énergies de liaisons pour le doublet de Ca (Ca $2p_{3/2}$ et Ca $2p_{1/2}$) sont donnés dans les **Figure 72c et d**. Les doublets de Ca 2p de CaTiO_3 à 346,32 et 350,2 eV peuvent être assimilés à la liaison Ca-O dans CaO ou $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Les énergies de liaisons de Ca dans CaTiO_3 correspondent aux résultats obtenus dans la littérature (**Tableau 3**). **Les spectres XPS des échantillons avec et sans champ ne révèlent pas de différences. De même que pour Ti, la concentration en Ca est globalement identique.**

Lorsque nous comparons l'ensemble des spectres XPS des niveaux de cœurs de Ca 2p et Ti 2p des échantillons élaborés dans des différentes conditions de croissance avec/sans champ électrique ainsi que sous air et sous oxygène, ces derniers apparaissent identiques ou avec un très léger décalage. **Nous pouvons en déduire que la stœchiométrie de ces composés est bien respectée puisque nous avons un rapport égal à 1.**

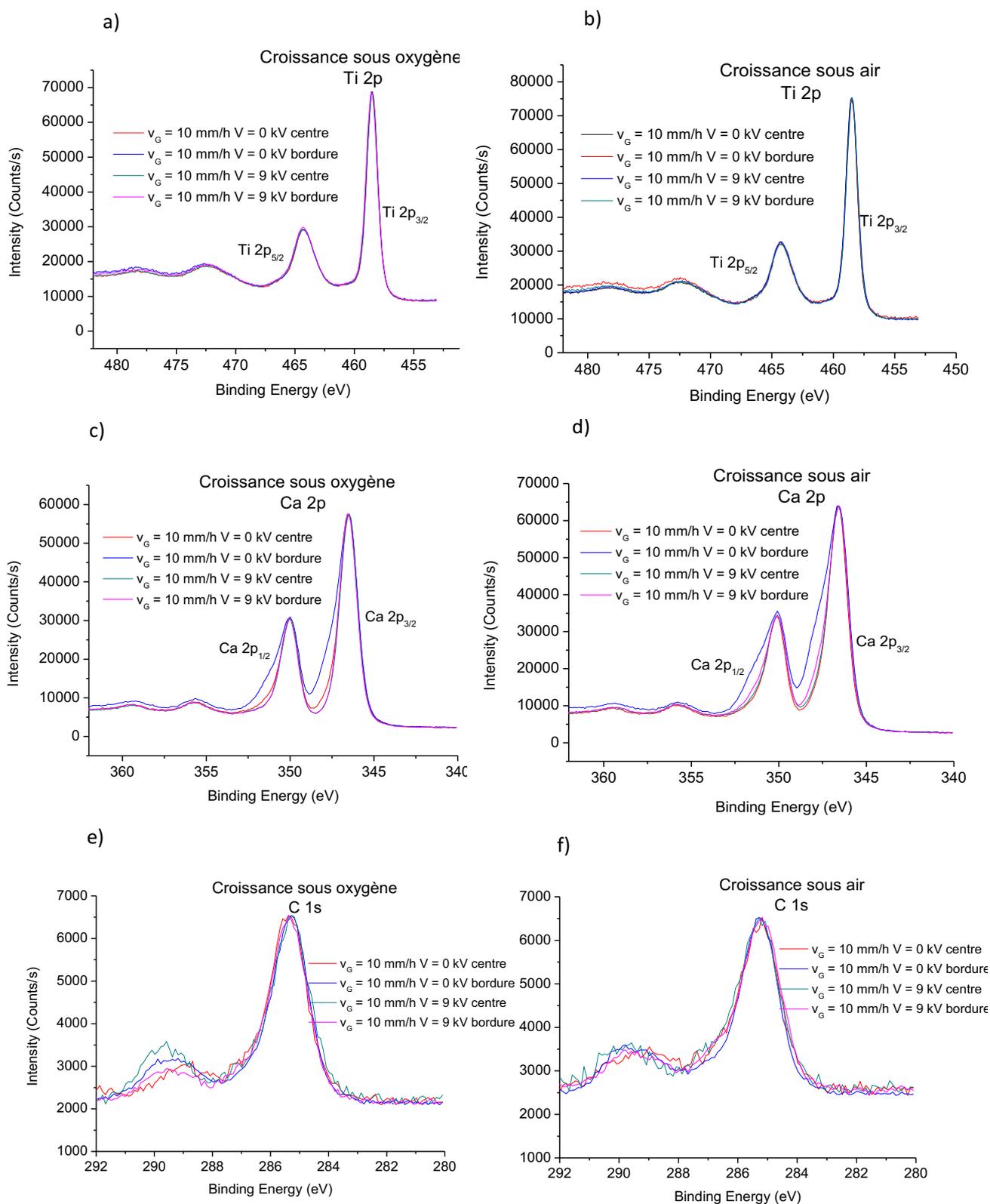


Figure 72 | Spectres des niveaux d'énergie a) Ti 2p sous oxygène b) Ti 2p sous air c) Ca 2p sous oxygène d) Ca 2p sous air et e) C 1s sous oxygène f) C 1s sous air

L'application du champ électrique ou un balayage d'oxygène durant la croissance ne modifie donc pas la structure chimique en Ca ou Ti des échantillons. Les mesures XPS montrent que le rapport Ca/Ti présente des valeurs identiques égales à 1, la stœchiométrie est donc respectée.

Nous remarquons néanmoins que seule la composition en oxygène varie d'un échantillon à un autre suivant la zone de la surface qui été analysée. Des variations en oxygène ont été notées sur certaines surfaces d'échantillons. Nous nous sommes donc intéressés aux spectres des niveaux O 1s (**Figure 73**). Les acquisitions de ces spectres ont été réalisées sur deux zones des cristaux. Une mesure au centre du cristal et une deuxième sur une bordure. Les **Figure 73a et b** mettent en évidence les spectres XPS des niveaux de O provenant d'une croissance de CaTiO₃ sous balayage d'oxygène. Les **Figure 73c et d** représentent les spectres XPS des niveaux de O provenant d'une croissance de CaTiO₃ sous air. **Nous remarquons que les analyses qui ont été réalisées au centre des échantillons ne présentent pas une différence significative sous champ et sans champ électrique. La composition chimique en oxygène reste inchangée quel que soit l'atmosphère de croissance.** Cependant les analyses réalisées sur les bordures des échantillons affichent une nette variation. Le plus grand pic à 530 eV représente le niveau O 1s et le plus petite à 532,5 eV les défauts présents à la surface de l'échantillon. Ces défauts peuvent provenir de la pollution de la poudre de départ ou lors de la croissance, des carbonates provenant de l'air ou du précurseurs CaCO₃. Ces défauts peuvent également provenir d'un changement de symétrie du composé. Ces pics de défauts apparaissent sur tous les spectres XPS de la **Figure 73** mais avec des intensités différentes. Au centre des échantillons, les taux sont relativement faibles contrairement aux bordures. Lors de croissances sous air, la concentration est relativement élevée, cependant dès l'application de champ électrique les défauts ont tendance à diminuer. Les croissances menées sous un balayage d'oxygène limitent la formation de carbonates et donc de défauts d'où une coloration plus claire sur le cristal par rapport au cristal poussé sous air (**Figure 71**). L'application du champ électrique dans ces conditions semble soustraire les défauts qui ont pu se former avant son application pendant la croissance de CaTiO₃. Nous pouvons en effet observer une variation de coloration liée à la tension électrique qui tend vers le jaune (**Figure 71b**).

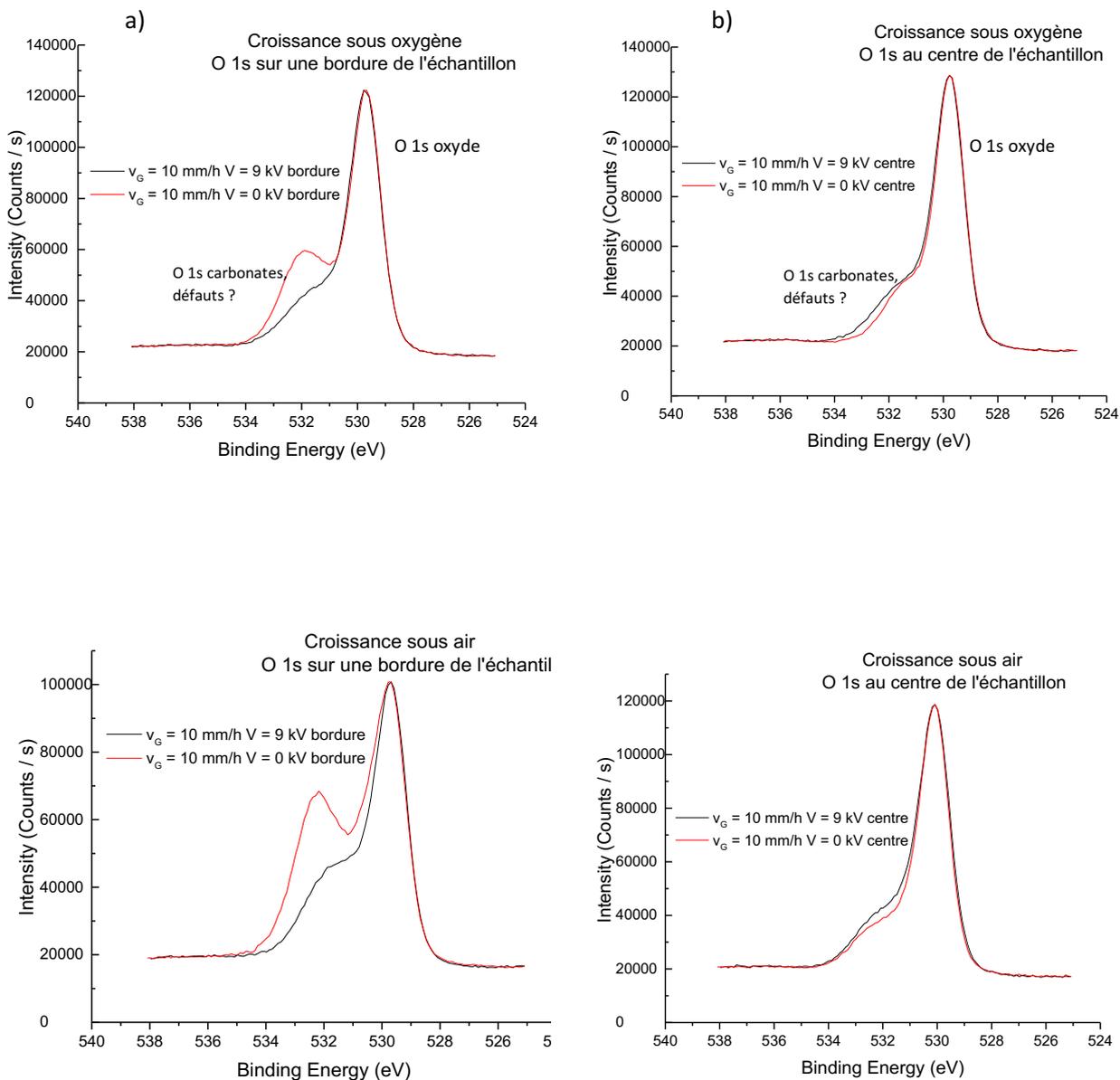


Figure 73 | Comparaison des spectres des niveaux O 1s pour les échantillons sans champ et sous champ électrique dans le cas de deux croissances différentes, sous et sans balayage d'oxygène

Ces observations nous montrent dans un premier temps l'importance de réaliser des croissances sous oxygène afin de limiter les défauts. Dans un second temps le champ électrique semble avoir un impact sur les bordures des échantillons et limiter les défauts dans la composition chimique du matériau CaTiO_3 . Ce phénomène peut être mis en parallèle à la théorie de la double couche électrique (cf. **chap III.2.b.i**)

En effet, l'utilisation d'un champ électrique va modifier la mobilité des espèces chargées dans la double couche électrique ; il va donc induire des dipôles dans la zone liquide du matériau. La création d'excès de charges dans la zone liquide va induire un écart à la neutralité électrique qui va modifier la tension électrique, et former ainsi une double couche électrique. Le champ induit sera inhomogène dans le matériau ce qui peut expliquer la différence de composition chimique aux interfaces et aux centres des échantillons. La présence des charges dans les matériaux diélectriques influence de manière très importante la distribution du champ électrique. Le champ électrique induit va pouvoir alors être déterminé à partir de l'équation de Poisson : $\nabla \cdot E = \rho/\epsilon$ avec ρ la densité totale de charges et ϵ la permittivité du matériau qui permet d'exprimer la répartition des charges libres (les ions). Dans notre cas, où les électrodes sont proches du milieu liquide, des charges positives apparaissent près de la cathode et les charges négatives près de l'anode. Les ions vont avoir tendance à s'accumuler à l'interface lorsque leur concentration augmente. A une tension électrique assez élevée, les espèces chargées ne peuvent migrer qu'après un certain temps en direction des électrodes qui possèdent un signe opposé. Au voisinage des électrodes, la formation des couches chargées électriquement est impossible. Les ions ressentent donc le champ électrique plus intensément aux interfaces qu'au centre de l'échantillon. Nous sommes donc dans le cas dit des hétéro-charges, le champ électrique est plus fort à l'interface et plus faible en volume.

Suites à ces analyses réalisées par XPS sur des monocristaux élaborés sous et sans champ électrique sous différentes atmosphères de croissance, nous pourrions nous questionner de l'impact de ce champ dans toute la zone liquide lors de la croissance. En effet, des différences entre les cristaux sans et avec champ électrique lors de la croissance ont été observées seulement aux bordures des échantillons. Les échantillons sous champ présentent une inhomogénéité sur les bords et non au centre.

IV.2 Etat en domaine

Des études par microscopie optique et par AFM ont été réalisées sur les coupes provenant du cristal de CaTiO_3 présenté en **Figure 74a**. Une coupe a été réalisée dans la zone du cristal où celui-ci n'a pas été sous l'influence du champ électrique et une seconde coupe sous champ. Les **Figure 74 b, c, d et e** montrent les images topographiques AFM et par microscopie optique de la surface des échantillons. Nous pouvons observer que la morphologie diffère selon les conditions de croissance du composé. Sur **la Figure 74b**, l'image prise par microscopie optique nous met en évidence les domaines ferroélastiques de CaTiO_3 . Nous pouvons observer des domaines assez larges, réguliers et parallèles entre eux. Nous avons mesuré une moyenne de $30 \mu\text{m}$ pour la taille des domaines. Dès l'application du champ électrique pendant la croissance, nous pouvons observer un rétrécissement de la taille des domaines à $15 \mu\text{m}$ ainsi qu'une augmentation de leur nombre. Les domaines sont toujours parallèles entre eux exceptés pour ceux se situant sur une bordure de l'échantillon. Cette zone de l'échantillon correspond à la présence de l'électrode durant la croissance. Les domaines apparaissent en désordre, plus petits et quelques fissures sont identifiables. Les images AFM ont été enregistrées sur la bordure des échantillons **Figure 74d et e**. Notons que ce type d'observation est obtenu pour l'ensemble des cristaux de CaTiO_3 que nous avons synthétisés pour lesquelles les images par microscopie optique et topographiques AFM enregistrées sont similaires. Seule une évolution de la taille des domaines et le nombre de domaines peuvent être constatés en fonction des paramètres de croissance appliqués. Aucune corrélation n'a pu être faite entre la force du champ électrique et la taille des domaines.

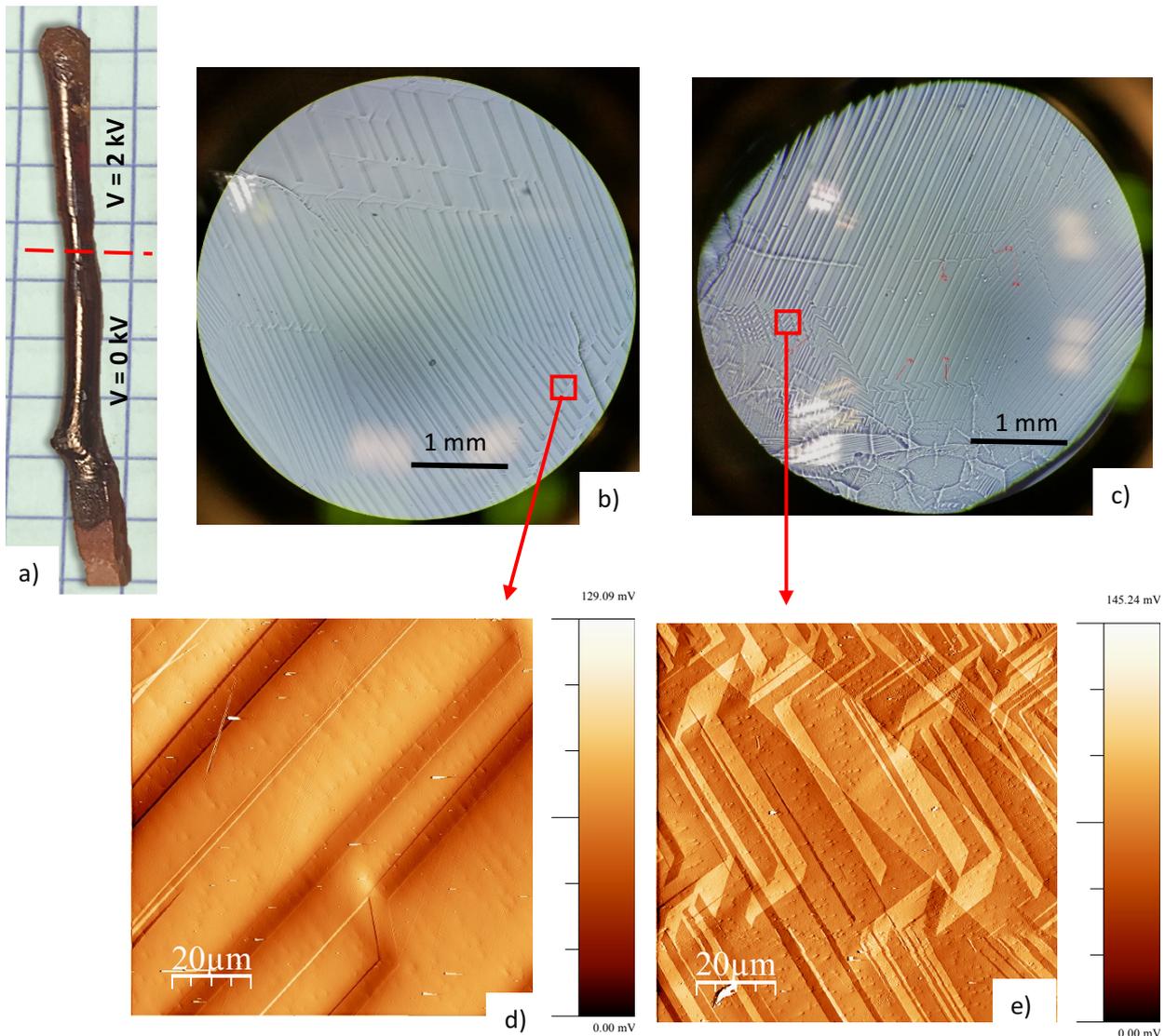


Figure 74 | Observation des domaines ferroélastiques a) Cristal de CaTiO_3 synthétisé à 5 mm/h ; **Mise en évidence des domaines ferroélastiques de CaTiO_3 par microscopie optique** b) sans champ c) sous champ électrique 2 kV ; **Images AFM de la surface de de CaTiO_3** d) sans champ e) sous champ

Ce phénomène a déjà été observé pour des ferroélectriques tels que LiTaO_3 et LiNbO_3 . D'après V.Shur (Shur, 2006) le processus de formation des domaines se déroule en trois étapes. La première étape est la nucléation des domaines, la formation d'un domaine peut être favorable grâce à la présence de défauts ponctuels ou d'inhomogénéités à la surface du composé. La présence d'un champ électrique peut diminuer l'énergie d'activation et permet de favoriser la nucléation. La deuxième étape est la croissance verticale des domaines : les domaines nucléés se développent et s'étendent à travers l'échantillon, le domaine crée sous

champ électrique minimise son énergie en s'allongeant dans la direction du champ. La troisième étape, la croissance latérale des domaines, représente l'expansion des domaines par déplacement des parois. (Shur, 2006) énonce une quatrième étape, celle où les domaines fusionnent créant ainsi une progression des parois de domaines. Sous l'application d'un champ électrique, la formation des domaines est gouvernée par la compétition entre les processus de la nucléation. Chaque nucleus représente un domaine minimum possédant une orientation préférentielle avec une polarisation spontanée déterminée par la direction du champ électrique local. La probabilité de la nucléation dépend donc de cette force locale c'est-à-dire la force motrice de tous les processus de nucléation. Molotskii (Molotskii, 2003) a observé l'évolution de la formation des domaines sous l'influence d'un champ électrique crée par une pointe d'un microscope à force atomique (AFM). La forme des domaines dépend des paramètres et des propriétés du ferroélectrique mais également du champ appliqué. Sous de faibles tensions, la longueur et le diamètre des domaines n'évoluent pas. Par contre sous une tension plus intense, le rapport entre la longueur et le diamètre augmente. Les domaines sont plus nombreux. Molotskii a donc montré qu'un champ électrique agissait comme un centre de nucléation sans que le matériau possède de défauts. Les domaines apparaissent plus fins avec une polarisation spontanée élevée. La formation des domaines est donc lié à une certaine probabilité de nucléation, $p \propto (-E_{ac}/E_{loc})$ déterminée par le champ d'activation E_{ac} et le champ électrique local appliqué E_{loc} au niveau du site de nucléation (V.Shur, 2006). Dans les expériences de Merz et Miller, la polarisation dans les ferroélectriques peut être renversée lors de l'application d'une tension électrique quelque soit sa valeur à condition que nous le maintenons suffisamment longtemps (Merz, 1954) (Miller, 1958)).

Dans le cas de CaTiO_3 , sous l'influence du champ électrique, les domaines apparaissent plus fins et plus nombreux. Dans le paragraphe n° IV.3, le LEEM a été employé pour caractériser les parois de domaines à la surface des échantillons du ferroélastique. Des travaux ayant prouvés la polarité des parois de domaine de CaTiO_3 , nous avons étudié l'influence du champ électrique sur ces parois (densité et orientation).

IV.3 Approche microscopique par imagerie de surface

Dans la partie précédente nous avons étudié CaTiO_3 à l'échelle macroscopique afin d'identifier l'influence du champ électrique sur la croissance du cristal. Le but de ce paragraphe va donc maintenant être l'étude microscopique suite à une collaboration avec le CEA de Saclay.

Les parois de domaines dans le composé CaTiO_3 sont polaires par symétrie. Comme nous l'avons vu dans le chap I, diverses expériences ont prouvées leur polarité. Suivant la valeur du champ électrique appliqué pendant la synthèse même du matériau, la densité des parois des domaines ferroélastiques pourraient en être modifiée et ainsi améliorer ses propriétés au sein des parois de domaines. L'approche microscopique a été basée sur la technique de la microscopie à électrons lents (LEEM). Cette technique permet d'imager la topographie physique et électrique de régions microscopiques de surface avec une résolution latérale de 10-20 nm. Dans cette partie nous avons mesuré la distribution du potentiel de surface de CaTiO_3 lors d'une même croissance sans champ et avec champ électrique. Une introduction des principes de la technique suivie de nos résultats seront présentés dans ce paragraphe.

IV.3.a. Montage expérimental

En collaboration avec le Commissariat d'énergie atomique de Saclay (CEA), nous avons utilisé la technique de la microscopie à électrons lents (L \ddot{o} w Ennery Electron Microscopie ou LEEM) dans le but d'étudier la surface du cristal CaTiO_3 synthétisé sous et sans champ électrique par la méthode de fusion de zone verticale. Les expériences ont permis de mesurer la charge de polarisation à la surface proches des parois de domaines, son évolution avec la température et ainsi étudier l'interaction des parois polaires de domaines avec les électrons à faibles énergie. CaTiO_3 est un composé isolant, de ce fait l'échantillon peut se charger sous irradiation des électrons rendant ainsi l'imagerie impossible. Pour éviter les problèmes de charge, nous avons travaillé en mode miroir (MEM). Les électrons sont réfléchis avant de pénétrer la surface de l'échantillon de plus, les monocristaux sont recuits sous ultravide contrôlé. Le but est de générer des lacunes d'oxygène (V_O) suffisantes afin d'augmenter la conductivité. Les V_O agissent comme des défauts de type « donneurs ». Ces défauts fournissent un dopage électronique et apportent une conductivité au matériau en évitant les effets de charges (Cai, 2005).

En MEM les électrons sont réfléchis par le potentiel de surface, il alors est extrêmement sensible à la contamination de la surface. C'est pour cette raison que les mesures sont réalisées sous ultra vide 10^{-9} mbar).

Le LEEM utilisé est un Elmitec III, nous retrouvons un schéma en et une description ci-dessous (**Figure 75**) (Elmitec, 1995).

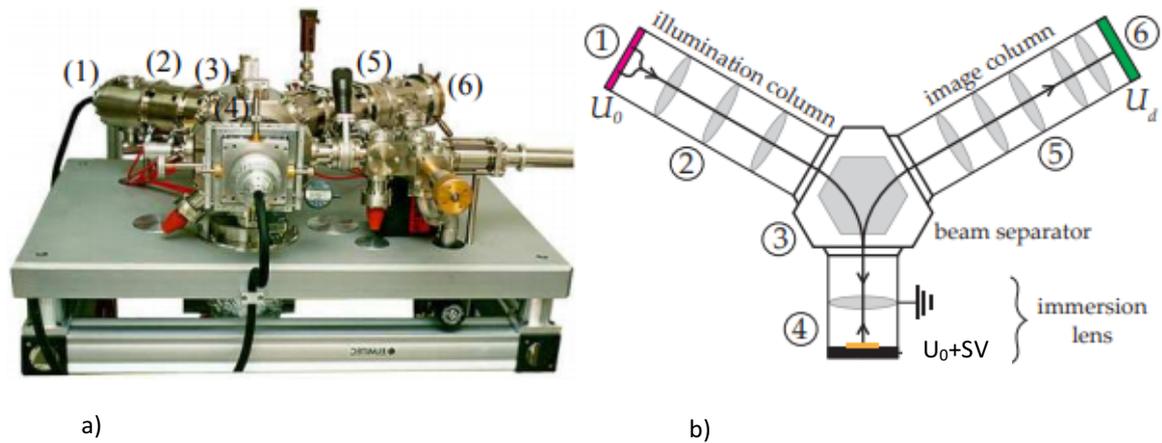


Figure 75| a) photographie et b) schéma de l'appareil LEEM Elmitec III ① canon à électrons thermoionique LaB_6 ② lentilles à condensateurs magnétiques ③ secteur magnétiques ④ lentille objectif ⑤ colonne image ⑥ écran avec une caméra CCD. Les descriptions des différentes parties numérotées de ① à ⑥ sont expliquées plus en détails dans le texte (reproduit depuis (Dionot, 2015)(Barrett, 2013))

Des électrons à hautes énergie, $U_0 = -20 \text{ kV}$, (① dans **Figure 75**) sont émis par un canon à électrons (constitué d'une cathode d'hexaborure de lanthane (LaB_6)). Les électrons sont focalisés par un ensemble de lentilles à condensateurs magnétiques (② dans **Figure 75**). Un secteur magnétique (③ dans **Figure 75**) dévie les électrons produits vers la partie anodique de la lentille d'immersion c'est-à-dire à travers la lentille objectif puis vers la surface de l'échantillon (④ dans **Figure 75**). L'échantillon est quant à lui soumis à une tension de $U_0 + \text{SV}$ où SV correspond à « Start Voltage », l'énergie des électrons incidents. La tension électrique de l'échantillon sera donc supérieure à celle du canon à électrons. Dans une telle configuration les électrons incidents qui vont s'approcher de la surface de l'échantillon seront décélérés jusqu'à atteindre la valeur SV , typiquement de quelques volts. Les électrons de faibles énergies sont réfléchis ou rétrodiffusés et sont par la suite accélérés à travers la lentille objectif puis déviés par le séparateur de faisceau magnétique avant d'être envoyés vers la colonne image (⑤ dans **Figure 75**). La colonne image regroupe un ensemble de lentilles projectives : lentille de transfert, lentille de champs et lentille intermédiaire. Elles ont pour but de construire une image agrandie des électrons collectés qui ont interagi avec la surface de l'échantillon. L'image est projetée sur un écran et enregistrée par une caméra CCD (⑥ dans **Figure 75**).

IV.3.b. Transition MEM-LEEM

La taille du faisceau incident est de l'ordre de $100 \mu\text{m}$ et nous aurons un champ de vue typique de 10 à $100 \mu\text{m}$. En augmentant SV ($V \approx 1 \text{ V}$ à 10 V), nous augmentons l'énergie cinétique des électrons incidents, ils pénètrent donc la surface dans les premiers nanomètres et sont ensuite rétrodiffusés élastiquement sans transfert d'énergie à l'échantillon, c'est le mode LEEM.

En utilisant la transition entre réflexion et rétrodiffusion élastique des électrons, c'est-à-dire la transition MEM-LEEM, nous allons pouvoir mesurer la distribution relative du potentiel électrostatique à la surface de notre échantillon. L'intensité électronique sur l'écran par rapport à l'énergie cinétique (ou « Start Voltage ») des électrons est souvent appelée courbe de réflectivité. Lors de la transition entre MEM et LEEM, nous remarquons une diminution de la réflectivité alors que SV augmente. En effet l'énergie des électrons est devenue suffisamment élevée pour surmonter la barrière du potentiel de surface et pénétrer la surface. Cette transition MEM-LEEM peut donc être utilisée pour mesurer le potentiel de surface des régions d'intérêt sur l'échantillon.

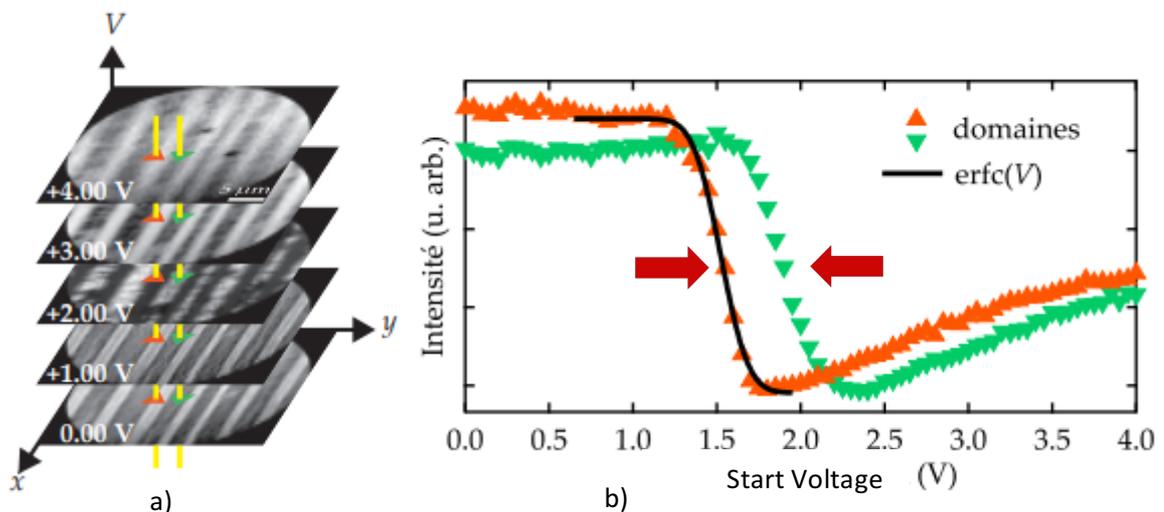


Figure 76 | Transition MEM-LEEM a) images MEM à différentes intensités b) Transition MEM-LEEM à deux points de la surface de l'échantillon (Dionot, 2015)

La transition MEM-LEEM est illustrée en **Figure 76a**, nous observons cinq images acquises en fonction du « Start Voltage » SV . Ces images correspondant à un échantillon de BaTiO_3 , matériau ferroélectrique. Les domaines ferroélectriques sont clairement visibles sur les différentes images à $SV = 0 \text{ V}$ et apparaissent avec des contrastes différents pour des « start voltage » de plus en plus élevés. Ces contrastes en forme de stries correspondent à des domaines possédant une polarisation en surface opposée, une polarisation P_{up} et P_{down} , elles définissent la densité surfacique de charge. Lorsque le « start voltage » augmente, nous observons une inversion de contraste en raison des différentes valeurs de transition MEM-LEEM entre les deux types de

domaines. La **Figure 76b** montre les courbes de réflectivité de 0 V à 4 V correspondants à deux domaines voisins avec polarisations opposées. A la transition MEM-LEEM, c'est-à-dire à la transition entre réflexion et rétrodiffusion, les électrons incidents ont une énergie assez élevée afin de surmonter le potentiel de la barrière de surface et de pénétrer la surface de l'échantillon, l'intensité mesurée diminue. Lorsque la réflectivité des domaines diminue à un faible « start voltage », ceci se traduit par un potentiel de surface faible correspondant à la présence de charges de surface positives, c'est-à-dire une polarisation P_{up} (**Rault, 2012**) (**Krug, 2010**). Lorsque cette transition s'opère avec une énergie cinétique des électrons incidents élevée, le potentiel de surface est d'autant plus grand traduisant des charges de surface négatives. La transition MEM-LEEM est décalée car la charge de surface est différente entre chaque domaine. Cette différence d'énergie (SV) entre les deux points d'inflexion illustrés par des flèches met en évidence la différence de potentiel à la surface de l'échantillon entre deux domaines. La ligne en noir correspond au fit de la transition MEM-LEEM qui a été calculé suivant la fonction d'erreur complémentaire (erfc) suivante : (**Gadzik, 1973**).

$$I(V) = I_0 + A \cdot \text{erfc} \left(\frac{V - V_t}{\sqrt{2}\sigma} \right) \quad \text{Équation 13}$$

Avec I_0 l'intensité de fond, A l'amplitude et σ la largeur de la fonction du fit. V_t est la tension de la transition MEM-LEEM. Cette expression est originaire de la convolution de la bande passante de la source d'électrons à la sortie (fonction gaussienne) avec la forme supposée de la barrière de potentiel de surface lors de la transition MEM-LEEM (fonction de Heaviside).

IV.3.c. Mirror Electron Microscopie

Si nous appliquons une énergie cinétique très faible ($V \sim 0$ V), les électrons incidents seront réfléchis sans pénétrer la surface de l'échantillon. Les modulations de la réflexion des électrons incidents sont donc dues au potentiel de surface $\varphi(x,y)$ avec une fonction de travail à la source d'électrons constante. Ce mode d'utilisation est appelé MEM (Mirror Electron Microscopie). A SV plus élevé, les électrons pénètrent la surface et interagissent élastiquement avec les premières couches atomiques de l'échantillon. Ils sont alors rétrodiffusés vers la lentille objective, c'est le mode LEEM.

La microscopie électronique à miroir est une méthode très sensible aux micro-champs et à la rugosité à la surface des échantillons. Une différence de topographie peut entraîner une modification des champs électriques locaux et modifier la trajectoire des électrons ce qui a pour conséquence un changement de contraste (**Nepijko, 2001**) (**Nepijko, 1997**). Nepijko et al ont observé un échantillon de BaTiO_3 sur lequel se trouve une bande avec des aspérités à la surface de tailles variables $H = 7.2, 14.3$ et 28.6 \AA . Le calcul de la densité de courant sur l'écran en fonction de la densité initiale de courant en l'absence de rugosité a été réalisé. Sur l'écran, l'image apparaît avec une bande plus large par rapport à la réalité et cette largeur augmente avec la

taille H. La zone de l'échantillon apparaît en tant que bande sombre. Autour de cette bande, une double ligne sur l'écran: une ligne sombre large et faiblement définie et une ligne lumineuse plus étroite.

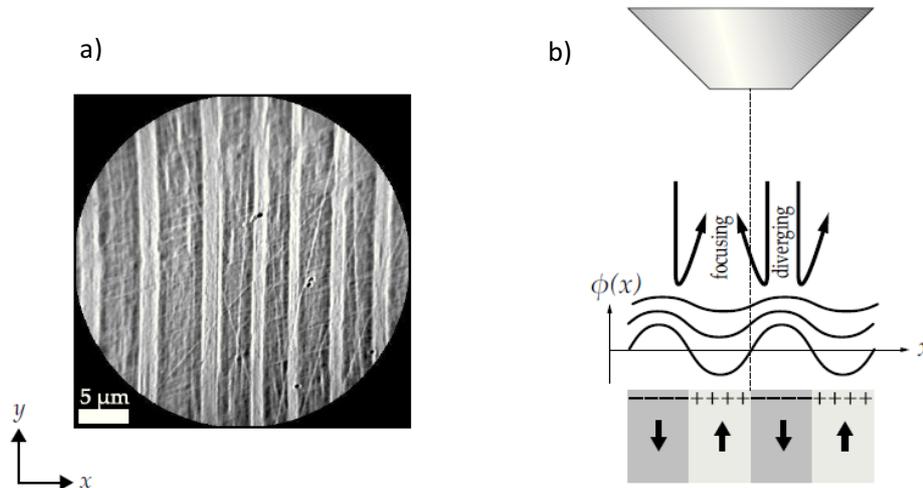


Figure 77 | Technique MEM (Mirror Electron Microscopie) a) Image MEM du ferroélectrique BaTiO₃ acquise à V = 1.45V et à température ambiante b) Schéma de la modulation de la réflexion des électrons à partir de la distribution de charges en surface

Nous pouvons observer en **Figure 77a** la surface du ferroélectrique BaTiO₃ obtenue avec la technique MEM. Nous remarquons des lignes parallèles dans la direction « y » sombres et claires qui représentent les domaines. La différence de coloration est due à une densité de charge de polarisation qui module localement le potentiel à la surface de l'échantillon. Ce phénomène est schématisé en **Figure 77b** où nous pouvons observer une alternance de domaines up/down suivant l'axe x (schématisé par des flèches droites). Les oscillations représentent la distribution périodique des charges à la surface qui provient des domaines polarisés induisant donc des modulations potentielles de la surface. Lorsque nous sommes à un « start voltage » constant, les électrons incidents vont venir interagir avec le potentiel de surface de sorte que les régions de charges positives attirent les électrons vers l'intérieur tandis que les régions de charges négatives balayent les électrons vers l'extérieur. Le contraste observé sur les images MEM varie en fonction du SV. Nous pourrions ainsi distinguer deux conditions de « focus » : « under focus » et « over focus ». Les contrastes des deux images obtenues par MEM seront alors inversés. Les contrastes qui apparaissent clairs en « under focus » apparaîtront en sombres en « over focus » et inversement. (Pang, 2013) (Nepijko, 2001). Avec une distance trop grande, le potentiel de surface dû à la charge de surface diminue et nous observons un contraste plus faible. De plus dans le microscope, la présence d'une ou plusieurs lentilles convergentes va modifier le contraste des images. Pour un nombre pair de lentilles convergentes, les régions chargées négativement vont apparaître sombre alors que pour un nombre impair elles apparaîtront claires sur les images MEM.

IV.3.d. Préparation des échantillons

Nous avons réalisé deux croissances de CaTiO_3 sous air. Les deux croissances ont été menées en deux temps : les premiers centimètres de cristal obtenu, aucun champ électrique n'a été appliqué puis les croissances se sont poursuivies sous son influence en ne modifiant aucun autre paramètre (vitesse de tirage, rotation des barreaux...). Nous nous sommes donc intéressés à quatre échantillons de CaTiO_3 synthétisés sans et sous champ électrique (cf. chap III). Les cristaux issus de ces deux croissances révèlent deux orientations différentes, (001) et (111). Ils possèdent tous un diamètre de 4 mm pour une épaisseur ne dépassant pas 1 mm. Les composés ont été polis jusqu'au diamant et à la silice colloïdale afin d'atteindre une rugosité inférieure à 5 nm. Les échantillons ont par la suite été nettoyés avec de l'éthanol sous ultrason à trois reprises pendant 3 min. Une dernière étape de nettoyage dans de l'eau chaude à trois reprises pendant 2 min afin de retirer un maximum le reste de silice colloïdale a été nécessaire. La **Figure 78** met en évidence la surface polie des échantillons de CaTiO_3 (001) et (111) élaborés sous champ et sans champ électrique pendant la croissance par mesures AFM. Les points blancs représentent des contaminations à la surface due à la silice colloïdale. Nous pouvons observer que la rugosité est à une moyenne de 2 nm. L'échantillon (001) a subi un traitement thermique à 1350°C pendant 32h sous un flux d'oxygène mais pas de tels traitements pour celui dont l'orientation est (111). En effet de tels traitements à hautes températures entraînent des transitions de phase de CaTiO_3 dans sa phase cubique (cf. chap I.3.d). En effet dans cette phase, le composé ne présente qu'un état unique de déformation, il ne peut donc pas être ferroélastique. Nous rappelons que l'étude de ce matériau est intéressante car il présente une structure non-centrosymétrique. De plus des travaux récents (**H. Yokota, 2014**)(cf. Chap I.4) ont montré que les parois de domaine de CaTiO_3 étaient polaires. Il est donc intéressant d'observer l'influence du champ électrique sur les déplacements ioniques au voisinage des parois.

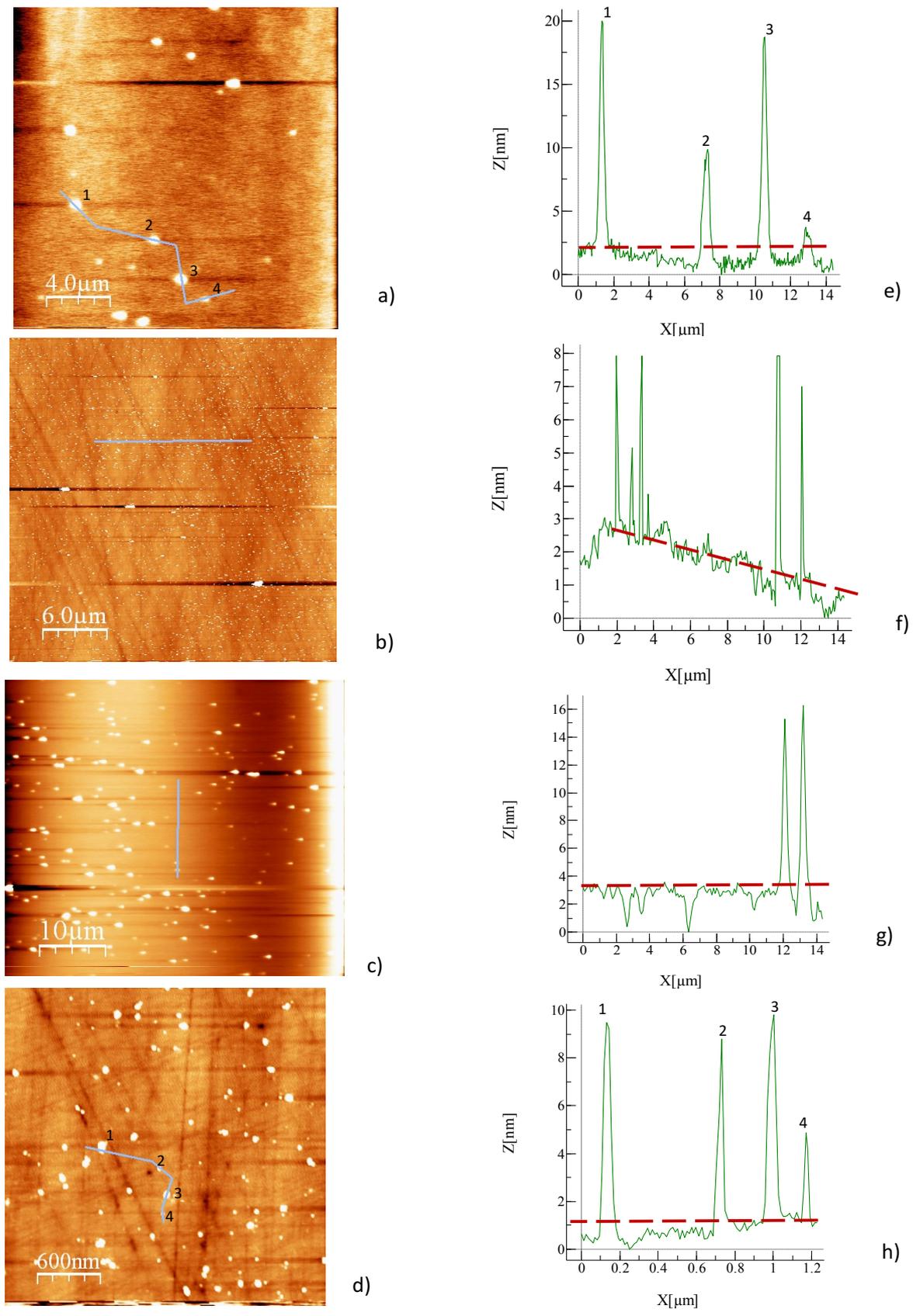


Figure 78 | Topographie de CaTiO₃. Image AFM de la surface de CaTiO₃ a) (001) sans champ b) (001) avec champ c) (111) sans champ d) (111) avec champ ; Rugosité de la surface d'intérêt de l'échantillon e) CaTiO₃ (001) sans champ f) CaTiO₃ (001) avec champ g) CaTiO₃ (111) sans champ h) CaTiO₃ (111) avec champ

La technique LEEM permet de mesurer la distribution du potentiel de surface, elle est donc sensible aux topographies électriques mais également physiques. Afin de pouvoir distinguer la différence entre ces deux topographies, nous avons réalisé des mesures AFM. L'analyse de la topographie des échantillons par AFM nous a également permis de mesurer les angles entre deux domaines voisins sur les différents échantillons de CaTiO_3 pour les orientations (001) et (111). La **Figure 79** met en évidence la topographie de ces échantillons. Les domaines et parois de domaine sont facilement identifiables sur cette image. Ces derniers seront étudiés par la suite par les techniques LEEM et MEM. Nous pouvons relever trois profils différents qui montrent les profils de hauteurs le long des lignes horizontales illustrés par des lignes vertes rouges et noires. Pour le composé $\text{CaTiO}_3(111)$ synthétisés sous champ électrique, les profils rouges et verts affichent tous deux un angle de $179,2^\circ$ mais avec des angles opposés et les domaines schématisés en noirs présentent un angle de $179,1^\circ$. Pour les autres échantillons $\text{CaTiO}_3(001)$ et (111), d'autres angles ont été mesurés compris dans l'intervalle $178,5-178,9^\circ$ pour les composés synthétisés sans champ électrique et $178,7-179,2^\circ$ pour ceux sous champ électrique.

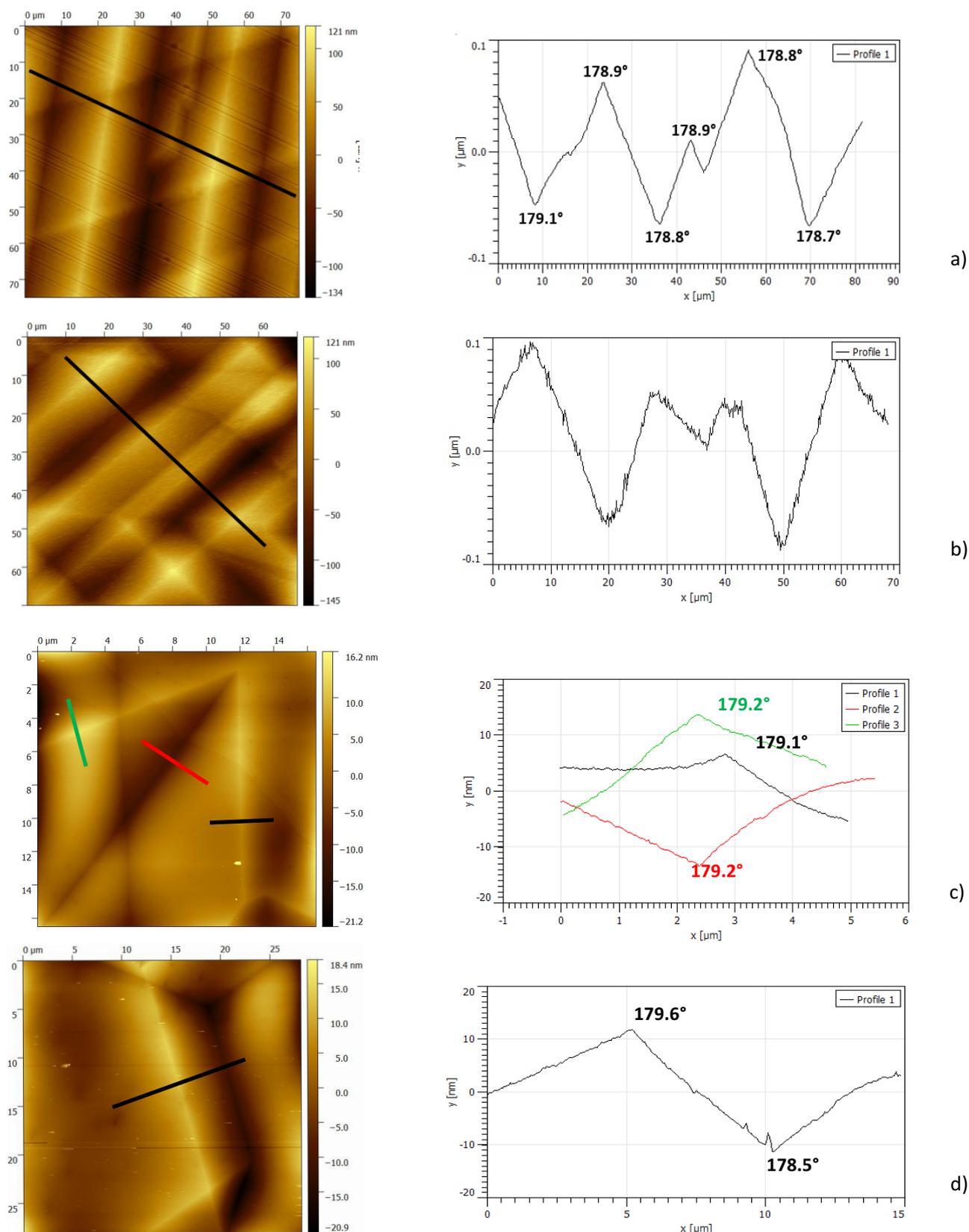


Figure 79 | Mesure des angles entre deux domaines par AFM. Echantillon CaTiO_3 a) (001) synthétisé sous champ électrique b) (001) synthétisé sans champ électrique c) (111) synthétisé sous champ électrique d) (111) synthétisé sans champ électrique.

IV.3.e. Résultats

IV.3.e.i. Analyses en « Under et Over focus »

Lorsque nous sommes à un « start voltage » assez faible, c'est-à-dire bien avant la transition MEM-LEEM, nous avons une homogénéité sur toute la surface de l'échantillon, aucun contraste ne peut être détecté. A des « start voltage » se rapprochant de la transition MEM-LEEM, les électrons sont sensibles aux variations locales du potentiel de surface dues aux charges à la surface négatives et positives et donc aux parois polaires de domaines. Des contrastes peuvent alors être observés suivant le nombre de lentilles que nous ajoutons. Une zone creuse ou une région chargée positivement focalisera les électrons réfléchis et apparaîtra donc claire pour un nombre pair de lentilles convergentes, cela sera le contraire pour une aspérité ou une région chargée négativement.

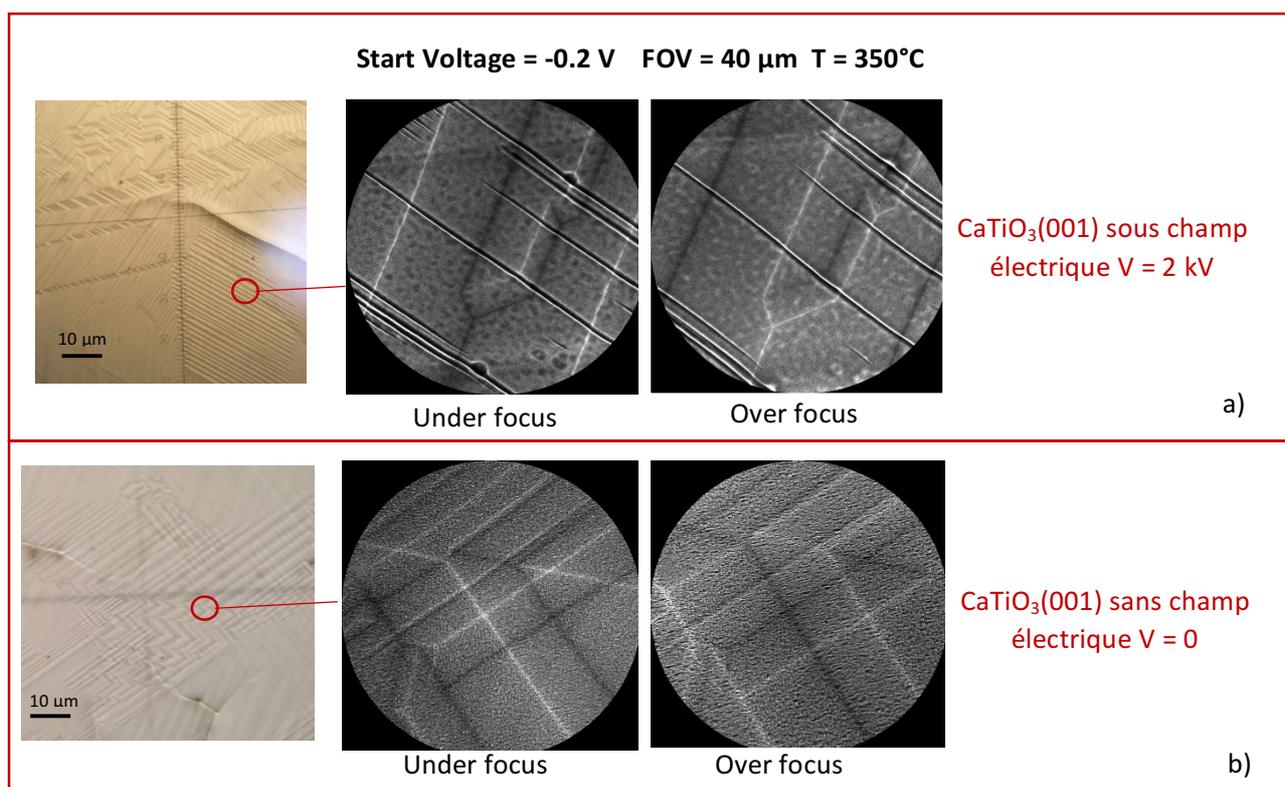


Figure 80 | Images Under and Over focus pour les échantillons de CaTiO₃(001). a) sous champ électrique V = 2kV et b) sans champ électrique

Nous avons donc étudié le contraste des images pour des échantillons de CaTiO₃(001) sans et avec champ électrique en modifiant les valeurs de mise au point, c'est-à-dire en changeant la taille et le nombre de lentilles. Nous passons ainsi de « under focus » à « over focus ». Les différences relatives alors observées de

l'évolution de l'intensité à la surface des échantillons en fonction du « start voltage » des domaines et parois de domaines viennent à s'inverser lorsque la focalisation passe de « under » à « over focus ». Changer les lentilles modifie alors la trajectoire des électrons à la surface des échantillons. Les images de la transition MEM-LEEM des **Figure 80** ont été étudiées à un « start voltage » constant de -0,2 V avec un champ de vue de 40 μm pour deux conditions de focalisation. Plusieurs parois de domaine sont identifiables sur les deux images représentées par des lignes droites claires et sombres. Etudier les images MEM-LEEM à différentes mises au point permet d'apporter des informations supplémentaires. Nous avons donc étudié le contraste de l'intensité sur les images. Lorsque nous sommes dans le mode « under focus », les parois de domaines qui possèdent une polarisation P_{down} apparaissent alors de couleurs blanches alors que ceux dont la polarisation est P_{up} , deviennent sombres. Si la valeur de la mise au point augmente, nous observons alors que les parois de domaines dont la polarisation est P_{down} deviennent plus sombres et les parois de domaines P_{up} plus claires. Ces différences de contraste passent alors de valeurs négatives à positives. C'est de ce fait la signature d'une charge de surface positive. Nous pouvons de plus noter que sur la **Figure 80a**, des points noirs se trouvent sur la surface en mode « under focus » représentant une contamination de la surface sûrement due aux solvants utilisés lors du polissage. Ces points deviennent blancs lors du passage en mode « over focus ». Comme nous avons pu la voir dans la **Figure 78**, la taille de ces différents « points » à la surface ne dépassent pas les 18 nm, ils restent donc assez petits mais peuvent réellement modifier le travail de sortie et donc la réflectivité.

Nataf et al (**Nataf, 2016**) ont observé que la taille des domaines augmentait suivant la mise au point employée, lors du passage de « under » à « over focus » pour le ferroélectrique LiNbO_3 . Ils ont montré que la taille des domaines à la surface de ce composé changeait linéairement en fonction de leur polarisation. Pour une polarisation P_{up} , la taille diminuait et pour une polarisation P_{down} , elle augmentait. Ils ont de plus noté que l'intensité dans le domaine P_{down} diminuait lorsque sa taille augmentait, le nombre d'électrons présents à la surface étant alors répartis sur une plus grande zone. Plus la différence de potentiel de surface est grande et plus la distorsion de l'image est forte. La technique LEEM est donc une technique pertinente afin de caractériser la polarisation dans les domaines et parois de domaine. Pour CaTiO_3 , nous n'avons pas noté une modification dans la taille des domaines, ce qui représente une preuve de plus que ce composé est un matériau non polaire. Cependant une légère modification de la taille des parois de domaine est observée. Les lignes sombres deviennent plus fines lors du passage du mode « under focus » à « over focus » et inversement pour les lignes claires. Cette variation est trop faible pour noter une grande différence de polarisation dans le matériau.

Le passage de « under » à « over focus » modifie en effet le contraste d'intensité à la surface de l'échantillon dans les parois de domaine. Cela n'influe par ailleurs en aucun cas la transition MEM-LEEM. Cette notion a été prouvée par Nataf et al (**Nataf, 2016**). Ils ont enregistré une série d'image en fonction du « start voltage » avec des valeurs de focus insuffisantes et excessives. Dans chaque cas ils ont trouvé que le potentiel

de surface est toujours inférieur dans les domaines pour des valeurs de polarisation P_{up} par rapport à P_{down} quel que soit la valeur de la focalisation.

Start voltage = -0,2 V FOV = 40 μm T = 350°C

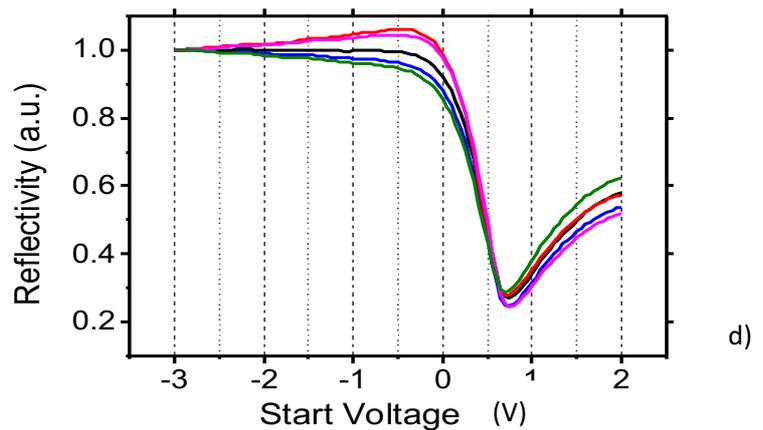
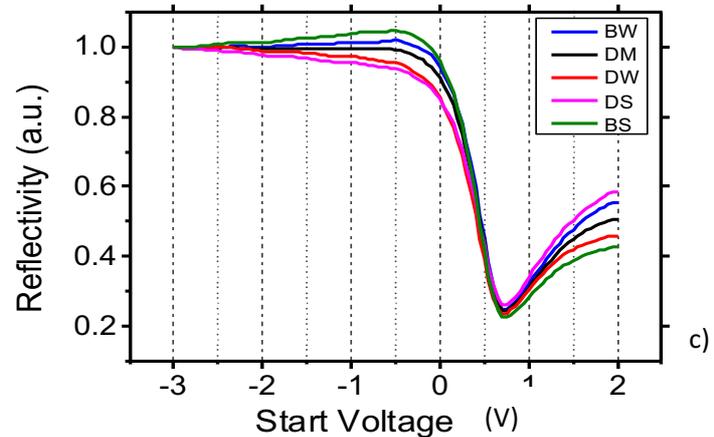
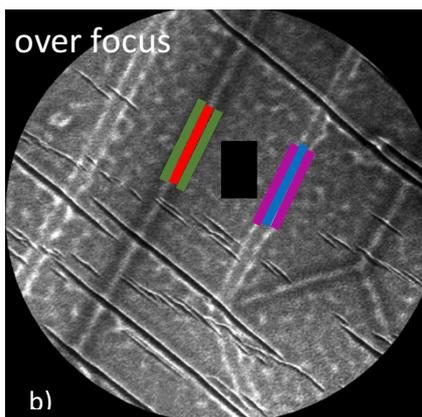
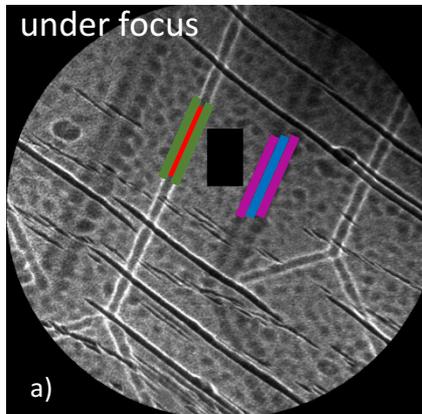


Figure 81 | Images LEEM de $\text{CaTiO}_3(001)$ sous champ électrique. a) Image à "under focus" b) Image à "over focus" c) Courbe MEM-LEEM correspondant à "under focus" d) à "over focus"

La **Figure 81** montre la surface de $\text{CaTiO}_3(001)$ sous champ électrique à « Over » et « Under focus ». Des fissures sont observées sur chacune des images LEEM, elles sont sûrement dues à la pression exercée lors du polissage mécanique. Une fois de plus nous remarquons que le potentiel de surface est le même pour tous les domaines observables sur ces images comme prévu pour une surface non polaire. Nous observons une inversion du potentiel de surface lorsque nous passons des conditions de « under focus » à « over focus ». Sur les profils des courbes MEM-LEEM, les courbes sont inversées lorsque nous changeons de mode. Nous remarquons également sur les **Figure 81c et d** que les courbes entre « under » et « over focus » sont inversées. Les parois de domaines représentées en verts par exemple apparaissent de couleurs claires en mode « under focus ». La transition MEM-LEEM se produit à un « start voltage » plus élevé dans ces conditions que dans les conditions de

« over focus ». Réciproquement, les parois de domaine apparaissant sombres, la transition MEM-LEEM se produit à un « start voltage » inférieur dans les conditions de « under focus ». Si la transition ne se produit pas au même moment selon les conditions de focalisation, cela montre une variation du potentiel de surface aux parois de domaine. Cependant l'évolution de la réflectivité dans le domaine est identique quel que soit la focalisation. Ces phénomènes ont également été observés pour les autres échantillons avec une orientation différente (111) et sans champ électrique.

IV.3.e.ii. Transition MEM-LEEM

Le potentiel de surface a été mesuré pour quatre échantillons de CaTiO_3 . Les quatre échantillons sont issus de deux croissances différentes. Les deux premiers échantillons sont issus d'une croissance à $V_{ge} = 5$ mm/h. La croissance a été initiée sans l'influence d'un champ électrique externe. Après l'obtention de 4 cm de cristal, un champ électrique de 2 kV a été appliqué. Deux coupes dans le cristal suivant le plan (001) ont été effectuées. Nous obtenons donc deux échantillons de CaTiO_3 , un échantillon élaboré sous champ électrique et un deuxième sans champ. Une deuxième croissance a été par la suite menée à une vitesse plus élevées de $V_{ge} = 7$ mm/h. Après l'obtention de 3 cm de cristal, un champ électrique de 5 kV a été appliqué. Deux coupes équivalentes aux échantillons précédents ont été réalisées dans le cristal suivant le plan (111). Le détail de ces croissances a été étudié dans le **chap III**.

IV.3.e.iii. Etude de CaTiO_3 (001)

Les **Figure 82a et b** mettent en évidence des images LEEM prises à un « start voltage » de -0.2 V et à une température de 350°C pour minimiser les effets de charge. Les domaines et parois de domaines sont clairement observables. Comme nous pouvons le voir sur la **Figure 82c**, pour l'échantillon qui a été synthétisé sous champ électrique, la différence dans l'évolution de la réflectivité avec le « start voltage » des domaines et parois de domaines survient principalement avant la transition MEM-LEEM, c'est-à-dire avant la diminution de la réflectivité. Ceci n'est pas le cas pour le composé sans champ électrique où le potentiel de surface reste identique tout au long de la transition à des valeurs de « start voltage » basses, la réflectivité est maximisée, par conséquent, tous les électrons sont réfléchis avant d'atteindre la surface de l'échantillon. La réflectivité diminue d'abord pour des domaines et parois de domaines où leur potentiel de surface est assez bas dû à la présence des charges de surface qui sont positives, P_{up} . Les électrons pénètrent la surface de l'échantillon plus facilement dans les domaines et parois de domaines qui possèdent une polarisation de type P_{up} due à l'interaction coulombienne.

Pour des valeurs au-dessus de -0.3 V pour l'échantillon avec champ et -0.8 V pour celui sans champ, l'intensité commence à diminuer à mesure que les électrons incidents ont suffisamment d'énergie pour surmonter la barrière de potentiel de surface et pénétrer dans la surface de l'échantillon.

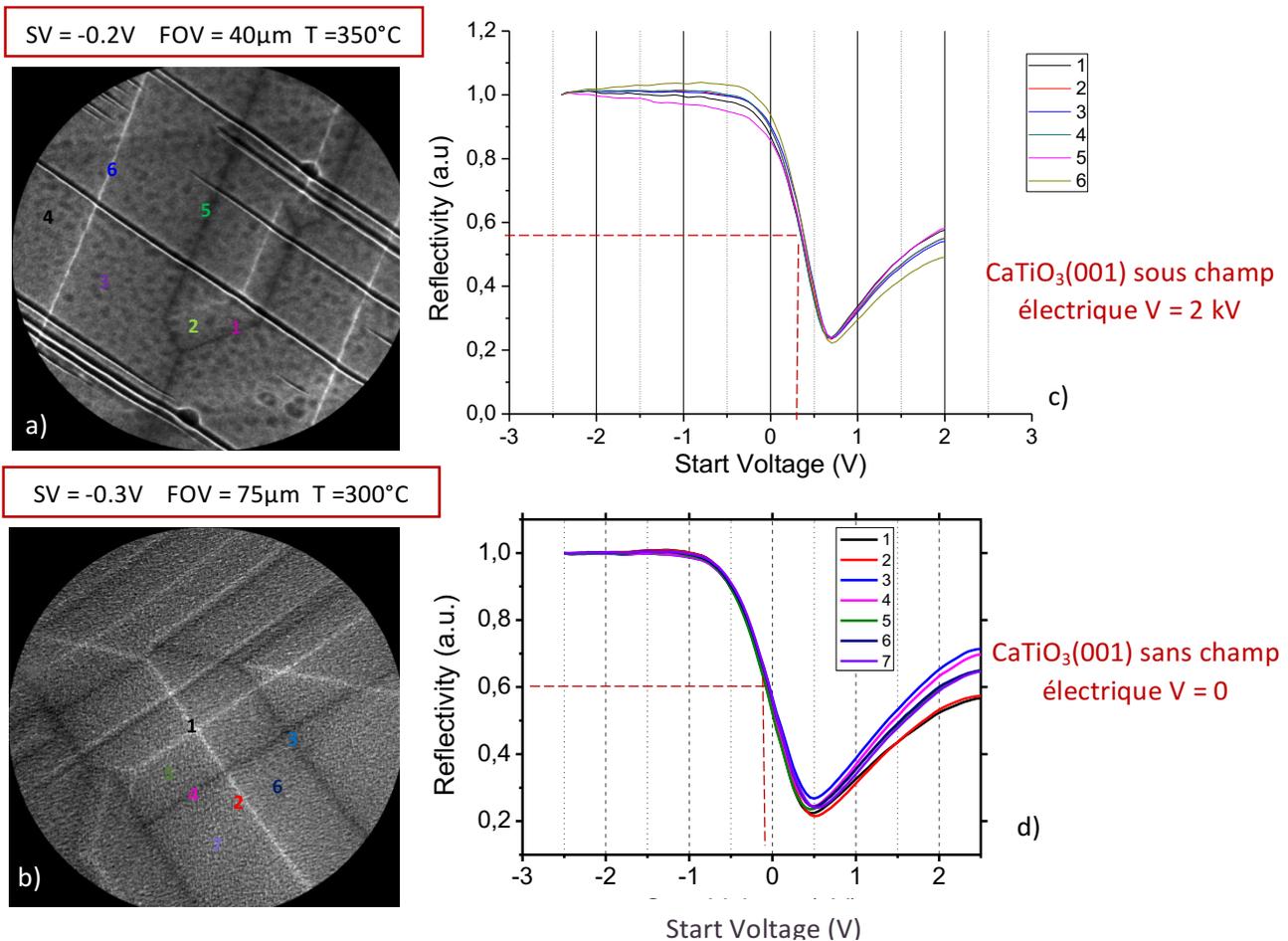


Figure 82 | Polarisation dans les domaines et parois de domaines dans CaTiO₃(001). Images LEEM pour a) CaTiO₃ sous champ électrique b) sans champ électrique pendant la croissance. Courbe de la réflectivité extraite des domaines et parois de domaines pour CaTiO₃ c) sous champ d) sans champ

Lorsque nous comparons les deux courbes de réflectivités issues des deux échantillons, nous remarquons un décalage dans la transition MEM-LEEM entre les différents domaines et parois de domaines. L'échantillon sous champ électrique présente une différence de potentiel de surface de 0,4 V par rapport à celui sans champ. Cette différence peut s'expliquer par des points de contamination présents à la surface de l'échantillon sous champ. Ces défauts présents à la surface se manifestent par des tâches noires, comme nous pouvons les observer sur la **Figure 82a** et non sur la **Figure 82b**. Ces derniers, suivant leur nature peuvent influencer les résultats en apportant des charges électriques libres et mobiles à la surface du matériau en modulant le potentiel de surface. De plus un traitement thermique à 1350°C pendant 32h sous un flux d'oxygène a été réalisé sur CaTiO₃(001). Or ce ferroélastique au-dessus de 1250°C n'est plus orthorhombique mais subit une série de transition de phase de cubique à tétragonale perdant ainsi ses propriétés ferroélastiques. La comparaison de ces deux échantillons reste donc très incertaine en raison de ces deux points. Afin de pouvoir confirmer ces mesures d'autres expériences devront être réalisées. Si ce décalage de 0,4 V est lié à la présence du champ électrique lors de la croissance de CaTiO₃, celui-ci pourrait affecter l'alignement des bandes d'énergie

dans le matériau (bande interdite de CaTiO_3 de 3,38eV (Jang, 2011) et il serait fort probable qu'il modifie de manière significative la conductivité de la paroi du domaine. Schaab et al (Schaab, 2014) ont montré qu'une différence de l'ordre de 1eV pouvait modifier de manière significative la conductivité par rapport à celle des autres domaines dans le composé ErMnO_3 (bande interdite de 2,5 eV).

IV.3.e.iv. Etude de $\text{CaTiO}_3(111)$

Les **Figure 83a et b** montrent des images de $\text{CaTiO}_3(111)$ prises à la transition MEM-LEEM à 0 V. Les électrons à faibles énergies sont ensuite injectés dans la surface de la région d'intérêt du composé écrantant les parois de domaines avec des charges de surface positives. Lors de l'analyse, la température dans le microscope LEEM est stabilisée à 300°C afin de recouvrir toutes les charges à la surface. Aucun traitement thermique préalable n'a été réalisé sur les échantillons sans champ et avec champ de $\text{CaTiO}_3(111)$. L'échantillon dont l'orientation est (111) a subi une différence de potentiel électrique plus élevée $V = 5$ kV par rapport à celui dont l'orientation est (001). Dans le cas de l'échantillon avec champ électrique, nous pouvons apercevoir des larges domaines ainsi que l'apparition de domaines beaucoup plus fins que nous avons nommés « mini domain » sur la **Figure 83a**. Ce cas-ci n'a pas été observé pour des composés de CaTiO_3 sans champ électrique.

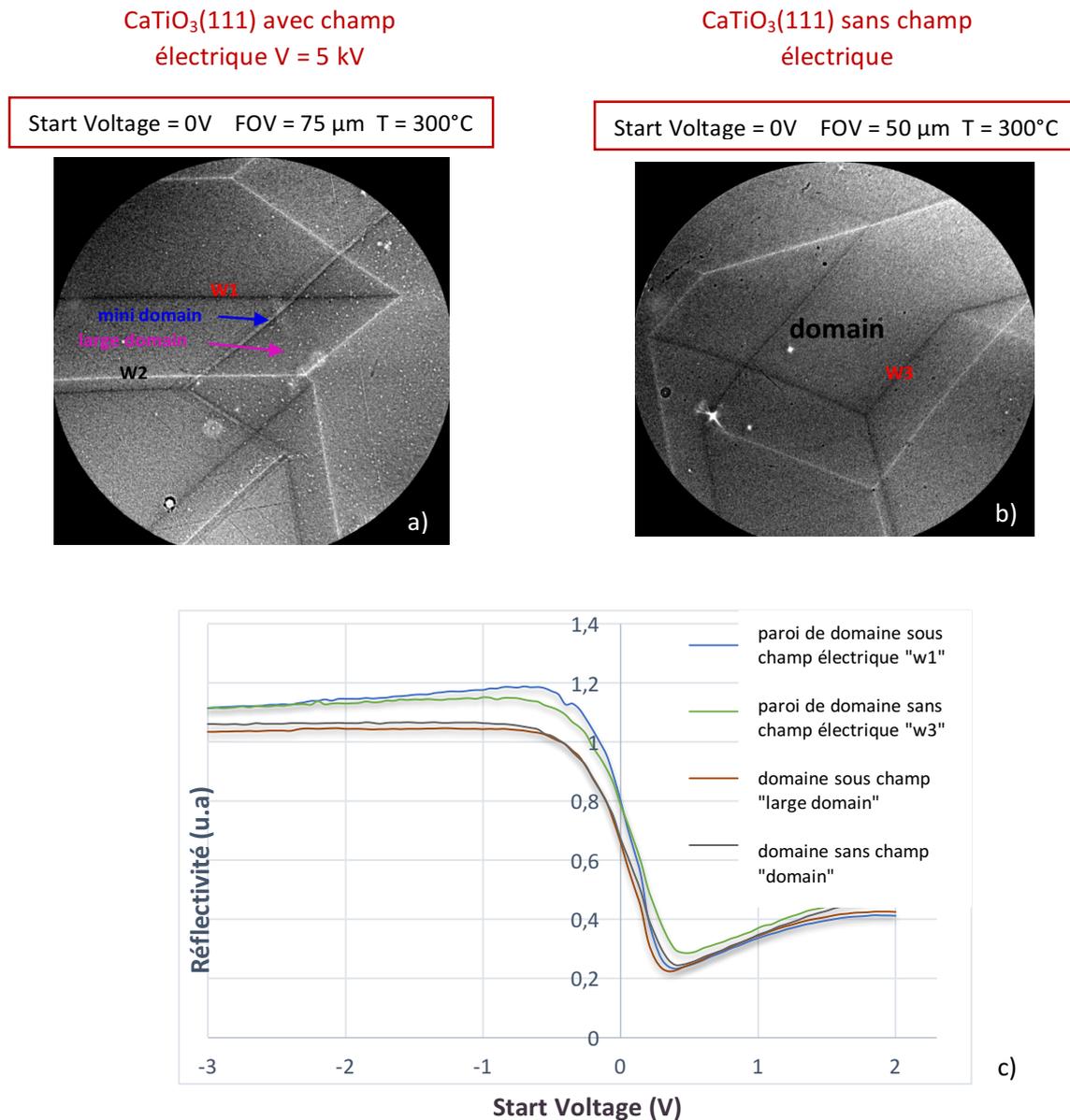
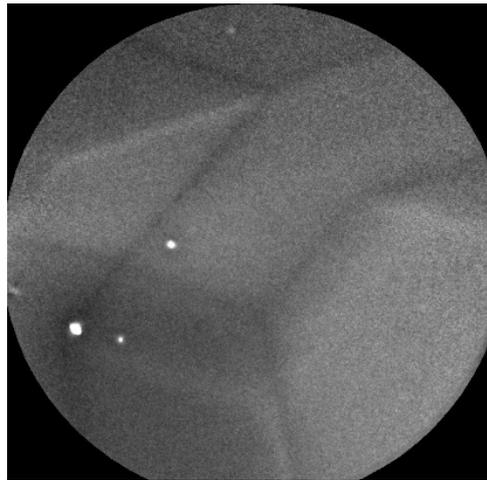


Figure 83 | Polarisation dans les domaines et parois de domaines dans CaTiO₃(111). Images LEEM pour a) CaTiO₃ sous champ électrique b) sans champ électrique pendant la croissance. c) Courbe de la réflectivité extraite des domaines et parois de domaines pour CaTiO₃ sans champ et avec champ

A la transition MEM-LEEM, nous pouvons observer dans les deux cas que l'intensité des électrons est identique de part et d'autre des parois de domaines ce qui se traduit par une homogénéité dans le potentiel de surface. Contrairement à CaTiO₃(001) que nous avons analysé dans le chapitre précédent, les surfaces des deux échantillons (avec et sans champ) présentent très peu de particules/poussières (se traduisant par des points noirs et blancs sur la surface) qui pourraient les contaminer. Les données ne seront donc pas influencées par ces défauts. Les parois de domaines apparaissent avec deux types de contrastes sur les deux images avec des lignes claires et d'autres foncées. Cette observation confirme la polarité des parois de domaines. L'observation des

parois de domaines n'est possible que pour des valeurs de « start voltage » supérieures à 0 V. En dessous de cette valeur, le contraste entre les domaines et parois sont très faibles et nous pouvons à peine les distinguer car les électrons sont presque complètement réfléchis. La **Figure 84** montre un exemple pour $\text{CaTiO}_3(111)$ élaborés sans champ électrique lors de sa croissance. Au-dessus de 0 V, les contrastes apparaissent, les électrons possèdent alors assez d'énergie pour se rapprocher de la surface et la traverser, ils sont de ce fait plus sensibles aux variations locale du potentiel de surface



FOV = 50 μm
 Start voltage = 0V à
 T = Température
 ambiante

Figure 84 | Image LEEM pour $\text{CaTiO}_3(111)$ élaborés sans l'influence d'un champ électrique

La **Figure 83c** met en évidence l'évolution de la réflectivité, c'est-à-dire l'intensité des électrons dans les domaines et parois de domaines en fonction du « start voltage ». La transition MEM-LEEM se produit à des « start voltage » différents pour les domaines et parois de domaines sans champ et sous champ. Les transitions MEM-LEEM pour les domaines se produisent vers -0.2 V. De même pour les transitions MEM-LEEM pour les parois de domaines sans champ et sous champ vers 0 V. Nous pouvons donc noter que la transition MEM-LEEM se produit à une valeur de « start voltage » inférieure pour les domaines des échantillons sans champ et avec champ par rapport aux parois.

IV.3.f. Charge de l'échantillon de CaTiO_3

Nous nous sommes intéressés à l'échantillon de $\text{CaTiO}_3(001)$ qui a été synthétisé sous champ électrique. En effet, nous avons remarqué une région où deux domaines voisins n'étaient pas à 180° l'un par rapport à l'autre. Nous pouvons observer cette région particulière sur le zoom de la **Figure 85b**. Ce domaine a une forme parallépipédique, nous avons pu déjà observer ce type de domaines sur la **Figure 80b**. Comme nous avons pu le noter sur les **Figure 82**, la transition MEM-LEEM se produit à un « start voltage » de 0,4 V. Dans le but de

charger l'échantillon en électrons, le « start voltage » doit avoir une valeur largement supérieure à celle de la transition MEM-LEEM. Le composé $\text{CaTiO}_3(001)$ a été exposé à des électrons pour des « start voltage » de 9 V pendant 250 s. Nous montrons dans les **Figure 85a et b**, deux images MEM acquises à $SV = 9$ V avant exposition puis après 200 secondes d'exposition respectivement. Au début de l'exposition aux électrons, le contraste entre les parois de domaines est assez faible. Avec un « start voltage » élevé, davantage d'électrons vont alors pénétrer la surface. La densité de charges augmente alors. Nous pouvons remarquer que l'intensité en électrons pour les parois de domaines notés de 4 à 10 sur la **Figure 85b** reste constante pendant toute l'exposition. Après 10 s d'exposition l'intensité varie pour le domaine et paroi de domaine en forme de parallélépipède (noté 1 à 3). La réflectivité diminue pour ses parois de domaine (noté 1 et 2) jusqu'à tendre vers 0 tandis que le domaine (noté 3) augmente. Le nombre d'électrons injectés dans ces parois de domaines diminue donc au cours du temps tandis que dans le domaine il augmente. Ce phénomène est la signature d'une conductivité accrue dans les parois de domaines avec donc moins d'effets de charge. Cependant comme nous pouvons le voir sur la **Figure 82a**, au-dessus de 0,6 V la réflectivité augmente de façon linéaire, cette observation montre que l'échantillon est en train de charger. Le libre parcours moyen inélastique pour des électrons dont l'énergie est faible (< 10 eV) diminue lorsque l'énergie cinétique augmente (**Cazaux, 2012**). Les électrons s'accumulent donc à la surface et par conséquent la réflectivité augmente.

SV = 9 V à T = 40 °C dans la condition « under focus » FOV = 75 μm

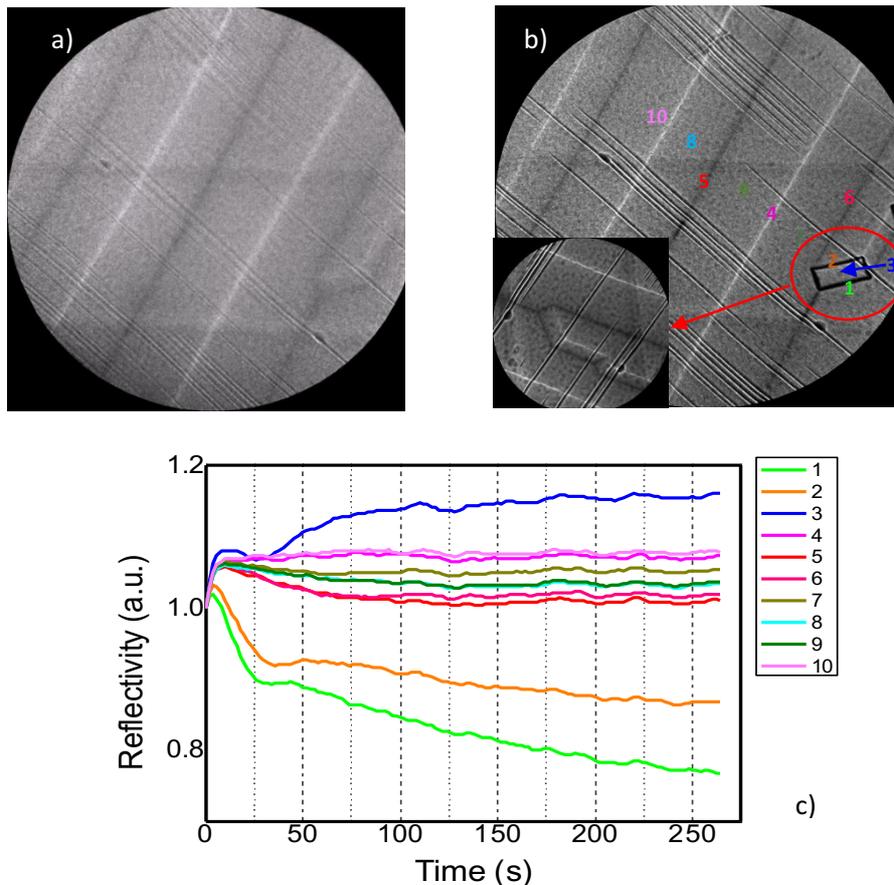
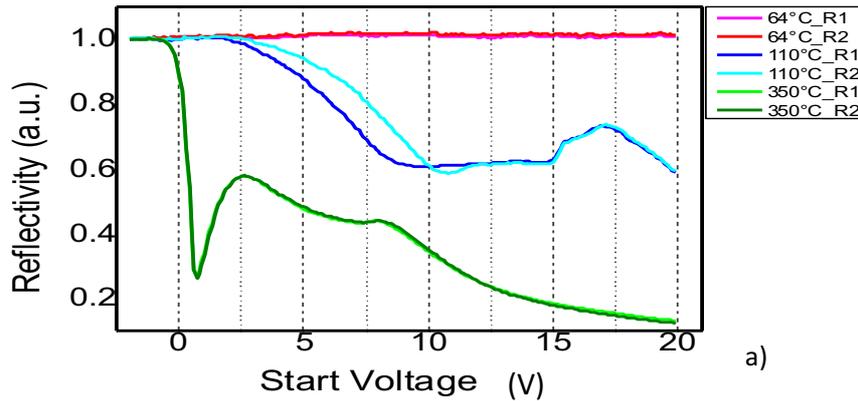


Figure 85 | Chargement de l'échantillon CaTiO_3 sous champ. Images LEEM prises à SV = 9 V à une température de 40 °C a) avant exposition b) après une exposition de 200 s c) Evolution de la réflectivité en fonction du temps d'exposition

Nous avons par la suite soumis cet échantillon à des variations de températures afin d'étudier son chargement en électrons. La région d'intérêt choisie est celle où le domaine parallélépipédique apparaît pour l'échantillon de CaTiO_3 avec champ électrique. Les **Figure 86b, c, d** montrent des images LEEM acquises à un « start voltage » de 9 eV à différentes températures dans les mêmes régions. Au début de l'expérience, à une faible température de 64°C, peu d'effets de charges sont observés dû à un temps d'irradiation court, le contraste entre les domaines et parois de domaine sont donc très nettes, les domaines R1 et R2 se distinguent clairement. Nous pouvons observer sur la **Figure 86a** l'évolution de l'intensité en électron en fonction du « start voltage » et de la température pour les régions R1 et R2. A la température de 64°C le contraste reste globalement constant et aucun changement de réflectivité n'est observé. Au-dessus de cette température, une nette évolution commence avec une perte de contraste sur la **Figure 86c** à T = 110°C due à la libération des dipôles à la surface. La réflectivité diminue dans les deux domaines à partir d'un « start voltage » de 2 V. Cependant son évolution n'est pas la même dans les deux cas. La réflectivité diminue plus rapidement pour le domaine R1 que pour R2 avec des valeurs constantes pour les deux entre 10 et 15 V. Au-dessus de 350°C, le contraste complet réapparaît

et les domaines et parois de domaines sont à nouveau discernables et la transition MEM-LEEM est à nouveau observable. A hautes températures l'évolution de la réflectivité est la même dans les deux domaines voisins. Nous pouvons noter une transition MEM-LEEM à 0,3V. Après la transition, la réflectivité augmente linéairement jusqu'à un « start voltage » de 2,5 V. Au-delà de cette valeur, la réflectivité diminue jusqu'à tendre vers 0. La réflectivité des deux domaines est confondue pour toutes les valeurs de « start voltage » à T = 350°C.



Charge à 9eV, T=40°C, FOV= 40µm

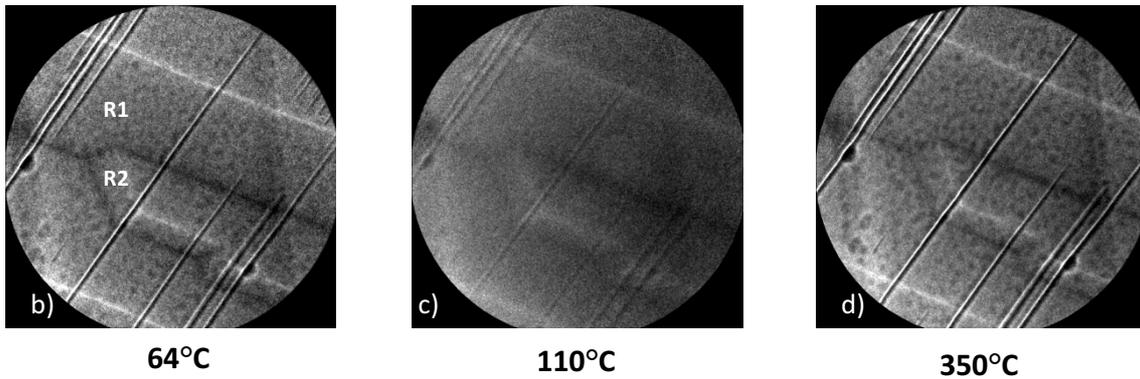


Figure 86| Charge d'électrons en fonction de la température. a) Evolution de l'intensité des électrons en fonction du "start voltage" et de la température. Images LEEM à b) 64°C c) 110°C d) 350°C

Une augmentation à hautes températures montre que l'écrantage dans le contraste des domaines et parois de domaines est réalisé par l'arrivée des électrons à la surface de l'échantillon autour des parois dont la polarisation est positive. Le passage d'une température de 110°C à 350°C a montré sur les images une récupération de contraste, ceci a indiqué que les charges présentes autour des domaines et parois de domaines dont la polarité est positive ont été dissipées par activation thermique. Ce phénomène a été observé par Biancoli et al (Biancoli, 2014) pour des courant qui ont été stimulés thermiquement dans le composé (Ba,Sr)TiO₃.

IV.3.g. Etude de l'activation thermique des parois

Une autre expérience a été menée dans le but d'observer le mouvement des parois de domaines lorsque nous faisons varier la température. Cette étude a été réalisée sur l'échantillon de $\text{CaTiO}_3(111)$ synthétisé sous champ électrique. La séquence d'images présentes sur la **Figure 87** sont des images LEEM dont l'acquisition a été réalisée à un « start voltage » de 0 V. Un zoom ($30\ \mu\text{m}$) a été réalisé sur la surface de l'échantillon où nous pouvons voir des parois de domaines apparaissant sombres et d'autres claires. Un « mini domaine » est de plus identifiable entre deux parois parallèles de polarités opposées. Les deux flèches jaunes représentées sur l'ensemble des images mettent en évidence ce « mini domaine ». Ces domaines apparaissent en présence d'un champ électrique et plus nombreux contrairement aux monocristaux de $\text{CaTiO}_3(111)$ synthétisé sans l'application d'un champ électrique. Les trois points noirs présents à la surface du composé sont présents sur la totalité des images et représentent des contaminations à la surface. Ces points noirs vont être utilisés comme point de repère afin de pouvoir observer les changements pouvant avoir lieu sur l'échantillon.

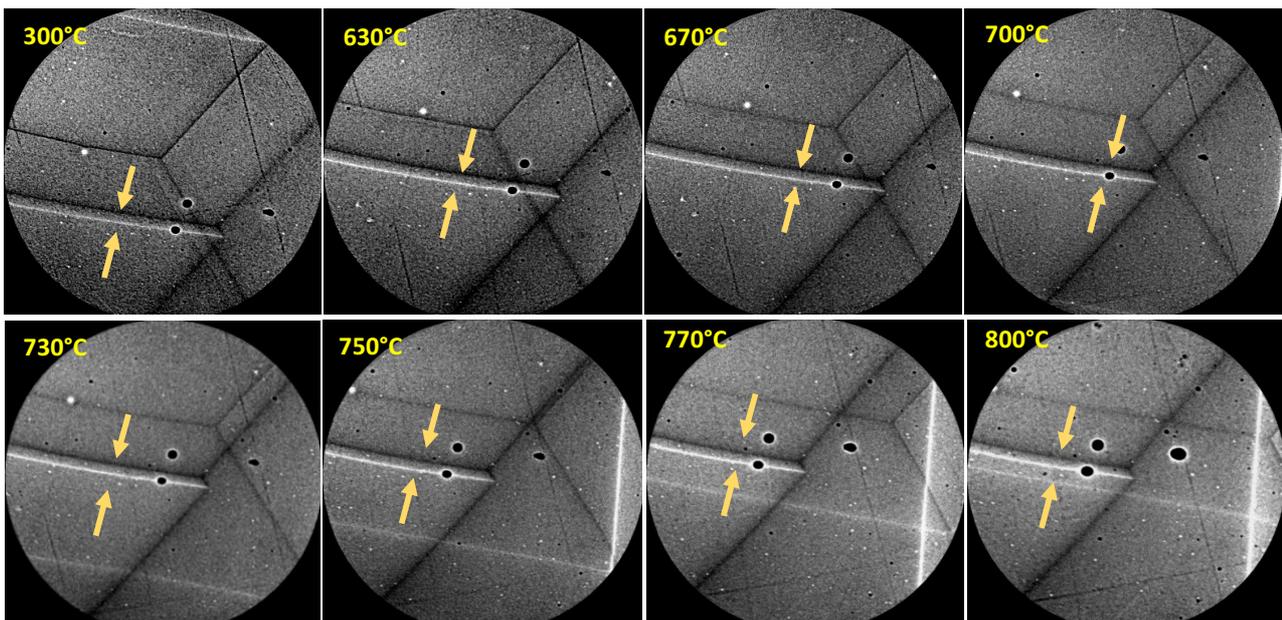


Figure 87 | Evolution des parois de domaines en fonction de la température. FOV = $30\ \mu\text{m}$

Nous pouvons observer pour une température supérieure à 600°C que les parois de domaines ont tendance à entrer en mouvement et à se déformer. Une hausse de la température désépingle les parois de domaine et les permet de migrer. En conséquence, les domaines voient leur volume changer. Le mouvement des parois peut se faire à travers des barrières d'énergie d'activation différentes au sein du cristal. Ce phénomène a déjà été observé dans des matériaux ferromagnétiques lorsque ces composés sont soumis à un

champ magnétique extérieur. Dans notre cas, l'augmentation de la température augmente localement l'énergie stockée dans les parois, cette énergie correspond à l'énergie interne nécessaire pour modifier la taille des parois. A température nulle ou jusqu'à un certain seuil (ici 600°C), les parois sont immobiles. Leur mouvement ne s'est produit uniquement au-delà d'un seuil critique, l'activation thermique permet donc aux parois de se déplacer grâce aux variations d'énergie des parois. Leur vitesse est basée sur une loi de type Arrhenius $v \approx e^{-\Delta E/k_B T}$, où ΔE est la barrière de l'énergie d'activation et $k_B T$, l'énergie d'activation thermique. La mise en mouvement d'une paroi à 90° nécessite moins d'énergie pour la déplacer sur de longues distances contrairement à une paroi à 180°, il faut alors franchir une barrière plus importante pour la mettre en mouvement (**Soultan, 2002**).

Une dernière expérience a été réalisée avec l'échantillon de $\text{CaTiO}_3(001)$ qui n'a pas été synthétisé sous champ électrique. Le contraste des domaines a également été observé en fonction des variations de la température. Une image LEEM de la surface de cet échantillon a été enregistrée (**Figure 88a**) à un « start voltage de 0,25 V. Nous pouvons noter une différence de contraste à la surface de cet échantillon qui met en évidence les domaines et parois de domaine. Le contraste observé est dû à la polarité des parois de domaine. La séquence d'image LEEM en **Figure 88b** met en évidence l'évolution du contraste des parois en fonction de la température. Ces images représentent un « zoom » de l'image en **Figure 88a**. A faibles températures, à 130°C, le contraste est très faible et les parois ne sont pas détectées, les électrons étant présents sur toute la surface du composé. A partir de 200°C jusqu'à 300°C les domaines sont à nouveau observables. A plus hautes températures, le contraste redevient à nouveau de plus en plus flou. Ceci s'explique par une libération des dipôles électrostatiques à hautes températures. Comme nous l'avons observé précédemment dans le paragraphe **IV.3.f**, plus la température augmente et plus le domaine de couleur « sombre » a tendance à rétrécir.

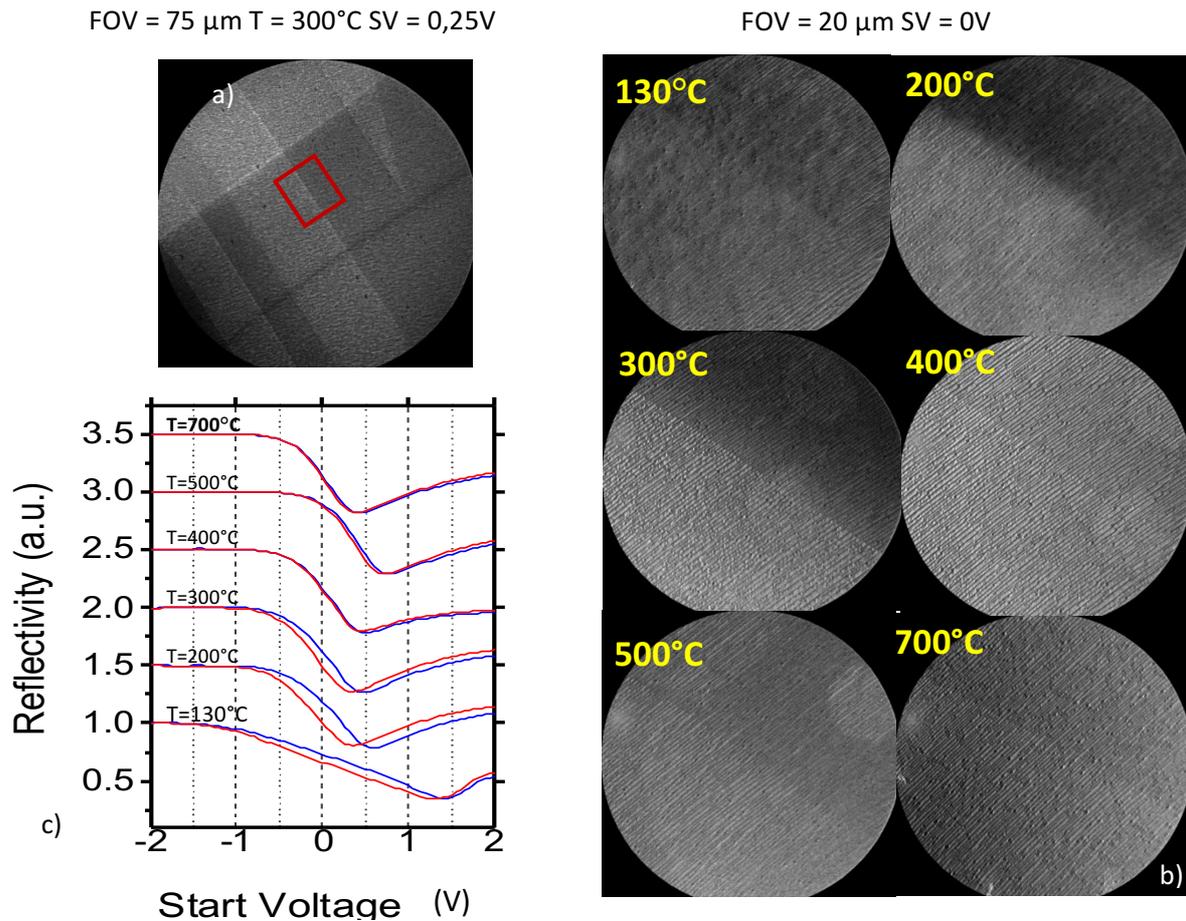


Figure 88: Influence de la température pour $\text{CaTiO}_3(001)$ sans champ électrique. a) Image LEEM acquise à SV = 0,25V b) séquence d'image LEEM de la surface de CaTiO_3 soumise à diverses températures c) Evolution de la réflectivité en fonction du "start voltage" et de la température

Nous avons mesuré l'évolution de la réflectivité en fonction du « start voltage » et de la température (**Figure 88c**). Nous pouvons remarquer qu'à faibles températures (130°C), la transition MEM-LEEM n'est pas détectable contrairement à des valeurs de températures plus élevées. A 200°C et 300°C, la transition MEM-LEEM ne se produit pas aux mêmes valeurs pour les deux domaines. Le domaine pour lequel l'intensité diminue à un « start voltage » plus faible possède un potentiel de surface plus faible et correspond donc à une présence de charges positives à la surface (polarisation P_{up}). Pour le domaine sombre la transition se produit vers -0.2 V et pour le clair à -0.1 V à 200°C, d'où un écart de -0,1 V. A mesure que nous augmentons la température, cet écart va diminuer jusqu'à disparaître à partir de T = 400°C, température où le contraste entre les domaines s'atténue et où la transition se produit à 0 V. Sur la **Figure 86**, la transition MEM-LEEM se produisait aux alentours de 0,3 V pour l'échantillon CaTiO_3 synthétisé sous champ électrique à 350°C. Nous avons donc une différence de 0,3 V entre l'échantillon sans champ et sous champ. Cette valeur reste relativement faible.

IV.4. Conclusion

Comme nous avons pu le montrer à travers diverses images LEEM, nous avons observé les domaines et parois de domaines de CaTiO_3 . Suivant le mode de focalisation employé, « under » ou « over focus », deux contrastes à la surface des échantillons ont pu être mis en évidence. Ce contraste n'est pas seulement dû à la topographie de l'échantillon mais à la charge de surface induite par polarisation des parois de domaines. Lors de l'utilisation dans le MEM, la présence d'une aspérité va provoquer une déviation des électrons incidents et réfléchis. Cette déviation va dépendre de la taille de cette aspérité. Les électrons injectés dans les parois de domaine représentent des charges négatives qui vont être attirées par les charges positives des parois de domaine. Le contraste ne sera ainsi pas identique entre ces parois.

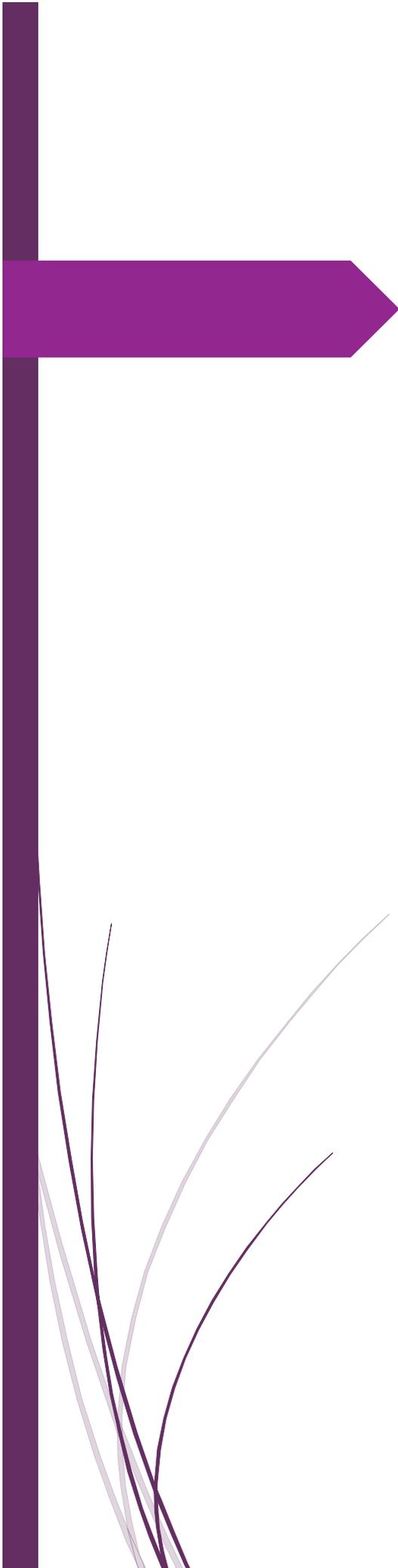
Les domaines adjacents, quant à eux, ne présentent pas de contrastes significatifs, preuve que le ferroélastique CaTiO_3 est un matériau non polaire. Par contre l'observation des variations de charges associées à la polarisation des parois de domaines peut questionner sur une possible propriété ferroélectrique de ces parois. Pour ces parois, des lignes claires et foncées apparaissent sur les images LEEM montrent que la polarisation pourrait peut-être être modifiée. Ces mesures ne sont pas suffisantes pour prouver la ferroélectricité de ce composé, des analyses complémentaires devront être effectuées afin d'apporter une conclusion plus détaillée à ce sujet. Les analyses réalisées sur deux types d'échantillons, CaTiO_3 synthétisés sans et sous champ électrique ne révèlent pas une grande différence dans la distribution des charges à la surface. Ces mesures ont été réalisées au centre du composé, le LEEM ne permettant pas de pouvoir sonder les bords du composé dû au porte-échantillon qui en génère les résultats. En effet, les résultats XPS présentés en paragraphe **IV.1** révèlent que le champ électrique a des effets sur les bordures de l'échantillon et non en son centre, nous pourrions donc nous questionner si le champ électrique traverse bien la zone liquide lors de la croissance. Les résultats que nous avons obtenus en LEEM pourraient donc apporter une seconde observation que le champ électrique altère peu les propriétés du matériau sur en son centre. Cependant nous avons pu observer l'apparition de « mini domaines » ainsi que des domaines adjacents dont l'angle entre les deux étaient différent de 180° pour des échantillons sous champ. Nous avons pu voir que le contraste de la surface évoluait en fonction de l'irradiation électronique et thermique. La récupération du contraste après augmentation de la température montre qu'autour des parois de domaines dont la polarisation est positive la charge est dissipée par activation thermique.

Suites aux analyses réalisées par XPS, nous pourrions nous questionner sur l'impact du champ électrique dans toute la zone liquide lors de la croissance. En effet des différences entre les cristaux élaborés sans et sous champ électrique lors de la croissance ont été observées seulement aux bordures des échantillons. Les échantillons sans champ présentent une inhomogénéité sur les bords et non au centre. Les observations par microscopie optique ou AFM démontrent un plus grand nombre de domaines ferroélastiques également sur les

bordures. Le champ électrique extérieur va faire se déplacer les charges au sein de la zone fondue par mécanisme de polarisation jusqu'à pouvoir créer un champ interne local qui va s'opposer au champ électrique (**Annexe 2**) Le champ électrique ainsi observé va alors décroître et suivant sa valeur s'annuler.



Conclusion générale et perspectives



Marion PELLEN

UNIVERSITE PARIS SACLAY – INSTITUT DE CHIMIE MOLECULAIRE
ET DES MATERIAUX D'ORSAY

Conclusion générale et perspectives

Au cours de ce travail de thèse, l'objectif était d'étudier l'élaboration de matériaux ferroélastiques et ferroélectriques sous l'influence d'un champ électrique intense. Nous avons travaillé dans un four à image équipé d'un module prototype et inédit permettant de délivrer plusieurs kV par cm à l'interface de cristallisation. Nous avons choisi des composés prototypes CaTiO_3 et BaTiO_3 . L'ensemble des résultats obtenus nous a permis de montrer que l'application d'un champ électrique pendant la croissance cristalline était un paramètre influant sur la microstructure et l'orientation des domaines. Les résultats obtenus nous montrent que le champ électrique constitue donc un nouveau paramètre pour l'élaboration et le design de matériaux à propriétés remarquables.

En utilisant la méthode de la zone flottante avec l'application d'un champ électrique, nous avons mis en évidence qu'en modifiant deux paramètres lors de la croissance, la valeur du champ électrique et la vitesse de croissance, nous obtenions des cristaux possédant des morphologies différentes. En effet, ces études ont révélé l'existence d'une différence de potentiel seuil vers 3 kV ainsi qu'un angle seuil de déviation du cristal dépendant de la vitesse de croissance. L'orientation du cristal peut dévier par rapport à l'axe naturel de croissance suivant la valeur de la différence de potentiel électrique jusqu'à atteindre 10° . En dessous de 3 kV, le champ électrique n'a pas d'effet sur la forme du cristal, aucun changement n'a été remarqué. Cependant, au-dessus de cette valeur, nous pouvons considérer que le champ électrique est un nouveau paramètre pendant la croissance d'un cristal qui rentre en compétition avec la vitesse de croissance. Le champ électrique est donc un nouvel outil pour la modulation des domaines. Nos études ont mis en évidence que suivant les valeurs du couple (V_{ge}, V) nous pouvons contrôler l'angle de déviation du cristal (i.e. orientation cristalline macroscopique) par rapport à la direction verticale de croissance. De ce fait, en appliquant un champ électrique en créneaux ou en augmentant au fur et à mesure le champ électrique, nous pouvons jouer sur la distribution des domaines ferroélastiques du matériau CaTiO_3 , et donc les moduler. Des résultats similaires ont pu être obtenus avec le ferroélectrique BaTiO_3 . Ces résultats ouvrent une nouvelle route pour écrire des données, contrôler la polarisation durant la croissance de matériaux à propriétés remarquables et jouer sur la distribution des domaines ferroélectrique et ferroélastiques.

Concernant le dispositif expérimental, il est prévu de modifier la géométrie des électrodes, et également de tester des inversions de potentiels. Ceci pourrait permettre de tester plusieurs configurations d'électrodes et d'optimiser l'influence du champ électrique à l'interface de croissance et ainsi que son homogénéité dans le milieu liquide. Aussi, dans le but d'effectuer des croissances sous une pression de gaz et sous champ électrique, il serait intéressant d'optimiser le four à image en rendant l'environnement clos. Ceci

permettrait d'étudier la compétition entre la force électrique et la pression dans l'expression du potentiel thermodynamique des espèces chimiques.

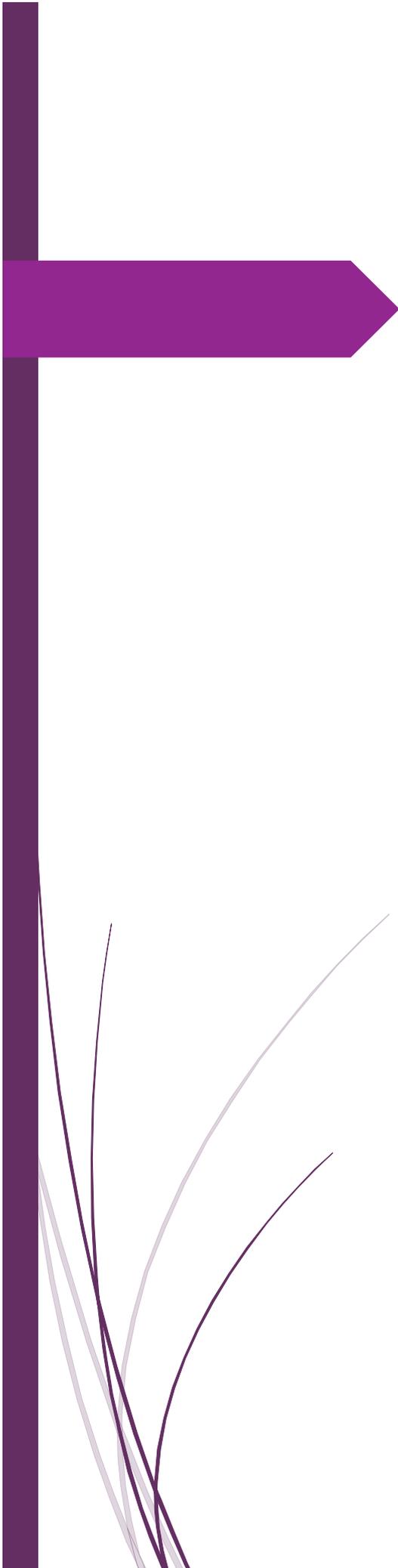
Des analyses XPS ont révélé une inhomogénéité dans la composition chimique de CaTiO_3 durant sa croissance sans et sous champ électrique sur les bords de l'échantillon et non en son centre. Nous avons pu observer que lors de croissances sous air, les défauts (CaCO_3 , Ca(OH)_2 ...) étaient relativement élevés. Cependant dès l'application du champ électrique ils avaient tendance à diminuer. Les croissances menées sous un balayage d'oxygène et sous champ électrique limitent la formation de carbonates et donc de défauts d'où une coloration plus claire sur le cristal par rapport au cristal poussé sous air. L'application du champ électrique dans ces conditions semble soustraire les défauts qui ont pu se former avant son application pendant la croissance de CaTiO_3 .

Nous avons également étudié à travers des images LEEM et MEM, les domaines et parois de domaines dans le matériau CaTiO_3 à travers des analyses LEEM et MEM. En effet, des études récentes ont prouvé que les parois de domaine de ce matériau étaient polaires. L'application d'un champ électrique pendant l'élaboration même du matériau avait pour objectif de modifier la densité des parois et d'augmenter la polarisation en augmentant le déplacement des atomes à son voisinage. Les images LEEM ont été réalisées au centre des échantillons de CaTiO_3 sans champ et sous champ électrique lors de sa croissance. Les analyses effectuées sur ces deux échantillons révèlent une différence dans la distribution de charges très minimes. Nous avons également relevé que le contraste du potentiel de surface aux parois de domaines était inversé lorsque nous changions les conditions de « focus », de « under » à « over focus ». Ce contraste peut également être modifié lors de l'injection d'électrons via un effet d'écrantage des charges de polarisation aux parois de domaines. Des charges négatives se retrouvent donc à la surface du composé et viennent écranter les charges de polarisation positives. Les charges de polarisation négatives ne sont pas affectées. Les charges de polarisation positives et négatives proviennent de la polarité des parois de domaines. Un traitement thermique au-dessus de 200°C permet de retrouver le contraste de départ avant l'injection d'électrons. Ces différents contrastes que nous avons obtenus permettraient éventuellement de modifier le potentiel de surface dans le matériau CaTiO_3 aux parois de domaine.

Parce que le gradient thermique au sein du four à image est particulièrement fort ($> 300\text{-}400^\circ\text{C.cm}^{-1}$), le champ électrique appliqué à l'interface solide-liquide (i.e. Température de fusion) pourrait, en plus de modifier l'équilibre thermodynamique, polariser le matériau pendant son refroidissement. Pour cela, il faut que la température de Curie (T_c) soit proche de l'interface de cristallisation (où règne la température de fusion T_f). Des mesures de polarisation et cyclages piézoélectriques sur BaTiO_3 ($T_c \ll T_f$) et LiNbO_3 ($T_c \sim T_f$) devraient permettre de démontrer si le dispositif utilisé permet effectivement de modifier les propriétés physiques in-situ.



Annexes



Marion PELLEN

UNIVERSITE PARIS SACLAY – INSTITUT DE CHIMIE MOLECULAIRE
ET DES MATERIAUX D'ORSAY

Annexe 1 : Les débuts de la cristallogénèse

L'art de la croissance cristalline remonte très loin dans notre histoire. Nous pouvons par exemple citer une des plus anciennes méthodes de transformation des matériaux, la cristallisation du sel dans l'eau de mer par évaporation. Cette technique était déjà réalisée par les hommes à l'époque de la préhistoire et est considérée comme l'une des plus anciennes. D'autres documents ont été découverts sur des procédures de cristallisation datant de l'ère Chrétienne. Le romain Pline par exemple avait mentionné la cristallisation de certains sels comme le vitriol dans son livre « Naturalis historia ». À travers les âges, Les cristaux ont fasciné autant par leur aspect que par leur forme facettée, les êtres humains leur ont même attribué des symboles particuliers suivant la forme et les couleurs de ces « cailloux ». Pendant de nombreuses années, l'homme a seulement pu admirer des cristaux à l'échelle macroscopique. De nombreuses techniques dans le but de transformer des matériaux se succédèrent au cours des siècles, Birringuccio en 1540 pour sa purification du salpêtre par recristallisation ou encore le Saxon Agricola en 1556 dans son travail « De re metallica » pour la production d'aluns et autres sels. La beauté de ces formes et pierres précieuses a très vite inspiré des mathématiciens, des géomètres ou même architectes (Vinci, Dürer...). Cependant ce sont les minéralogistes et leur passion pour les sciences naturelles que les bases de la cristallographie telle que nous la connaissons aujourd'hui vont apparaître. En effet à cette époque, les cristaux étaient exclusivement d'origine naturelle. De nombreuses questions se succédèrent sur l'aspect si particulier des cristaux et sur le fait qu'ils soient ordonnés car leurs propriétés physiques en découlaient.

Le mot « cristal » n'était à l'époque pas encore employé, il a fallu attendre le 17^{ème} siècle pour que la dénotation de « cristallisation » puisse apparaître. Lorsqu'un flocon de neige vint se déposer sur la manche de J. Kepler en 1611, il en conclut que ces cristaux de neige répondaient à un arrangement de particules sphériques assemblées de manière régulière et ordonnée. Cette particularité a été également observée dans d'autres matériaux spécifiques tels que le sucre, l'alun ou le vitriol dont certaines caractéristiques étaient identiques. Tous ces travaux ont été 100 ans plus tard observés par Romé de l'Isle (1772), considéré comme l'un des fondateurs de la cristallographie moderne. Les mesures qu'il réalise avec l'aide de Carangeot permettent de mesurer les angles dièdres des faces cristallines. Ces mesures les amènent à décrire l'ensemble des cristaux d'un point de vue géométrique. C'est Haüy qui va découvrir peu de temps après qu'un cristal peut être décrit comme un empilement de molécules semblables qui forme un solide homogène. Lors du clivage d'un cristal de calcite, les morceaux qu'il obtenait ressemblaient rigoureusement à la forme du cristal initial. De ces observations, il en découle une loi qui décrit qu'un cristal peut être repéré dans l'espace par trois nombres entiers. Ces travaux vont être par la suite repris par Weiss qui va définir qu'il est possible

d'appliquer une opération de symétrie afin de passer d'une face à l'autre d'un cristal. Ces cristaux ne sont pas nécessairement de formes cubiques ou parallélépipédiques. En effet, en 1849, les travaux de Bravais vont être très importants. Il découvre qu'en plus de ces formes en cubes et en parallélépipèdes, il existe 5 autres « formes » (rhomboédriques, hexagonales, monocliniques, quadratiques et tricliniques). Il les regroupe donc suivant une certaine classification, suivant leur symétrie et leur périodicité dans les trois directions de l'espace. Il obtient ainsi 32 classes de symétrie qui sont réparties en 14 types de réseaux de translation que nous connaissons aujourd'hui sous le nom de réseaux de Bravais, décrivant la périodicité dans les trois directions de l'espace. Tous les cristaux que nous rencontrerons seront uniquement constitués de l'assemblage de l'une de ces 7 « formes ». Les travaux de Bravais ont ouvert d'autres sujets de recherches sur la cristallographie, notamment l'application de cette notion à la science physique grâce à Pierre Curie avec son principe de symétrie qui énonce : « Lorsque certaines causes produisent certains effets, les éléments de symétrie des causes doivent se retrouver dans les effets produits ». Cependant afin d'avoir une preuve irréfutable de ces observations, il faut attendre le 20^{ème} siècle pour que Max Von Laue en 1912 puisse observer que les rayons X sont diffractés par un cristal. Ces observations prouvent l'empilement régulier des molécules dans le cristal.

Max Von Laue, avec ces découvertes marque le début de la cristallisation moderne telle que nous la connaissons aujourd'hui et lui valent un prix Nobel en 1914. Peu de temps après les travaux de Von Laue, les Bragg père et fils reçoivent ensemble un prix Nobel en 1915 pour leur loi sur la diffraction des rayons X qui démontre la relation entre la figure de diffraction, la forme et la taille du volume élémentaire. L'allure des diffractogrammes ainsi obtenus donne des informations sur le type d'empilement ainsi que la nature des atomes. De nos jours, la diffraction des rayons X et la cristallographie sont devenus indissociables. Ces deux notions sont applicables dans de nombreux domaines qui s'intéressent à l'organisation des atomes à l'état solide et à leur structure : la biologie pour les protéines ou encore la métallurgie pour les alliages par exemple.

Suite à une meilleure compréhension de la structure des cristaux avec ces différentes techniques découvertes, ce ne sont plus les cristaux naturels qui vont être au centre de nouvelles recherches, mais le développement de méthodes de synthèse.

Un matériau peut être transformé en monocristal par transformation lente et progressive à partir de la fusion, de la dissolution ou de la phase vapeur. Ce phénomène est la cristallisation, le passage d'un état désordonné à un état ordonné solide. L'élaboration d'un cristal se déroule sous le contrôle de différents facteurs tels que la pression et la température.

Les matériaux polycristallins sont constitués d'un très grand nombre de petits cristaux alors qu'un matériau monocristallin est quant à lui constitué d'un seul cristal. Suivant les techniques utilisées

pour leur élaboration ou alors en milieu naturel, nous pouvons trouver des cristaux à des tailles différentes allant du millimètre à plusieurs mètres. C'est le cas par exemple des cristaux naturels de gypse ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) dans les mines de Naïca au Mexique qui atteignent 11,4 m de longueur et 1,2m de diamètre. Même si les cristaux sont très employés en tant que bijoux et divers autres ornements, nous les retrouvons également dans le milieu industriel, dans les hautes technologies telles que le silicium pour l'électronique ou dans les cellules photovoltaïques. Le rubis par exemple est très utilisé dans les lasers, comme simples pointeurs ou des lasers à plus grandes puissances. Leur domaine d'utilisation est ainsi très varié. Contrairement aux céramiques, c'est-à-dire les matériaux polycristallins, les monocristaux vont posséder des propriétés optiques, mécaniques ou encore électroniques. Nous pouvons trouver généralement une grande quantité de monocristaux dans la nature (pierres précieuses, quartz, etc....) mais la plupart du temps ils possèdent des dommages et de plus le processus de croissance est excessivement long de plusieurs milliers ou millions d'années. C'est pour ces différentes raisons que de nombreuses techniques de synthèses ont été mises en place notamment depuis le début du XX^{ème} siècle. Selon la technique ou le matériau, l'élaboration d'un monocristal peut durer de quelques heures à plusieurs mois. Cela va dépendre de la vitesse de croissance qui peut varier de dizaine de microns à un centimètre par heure. Plusieurs techniques existent afin d'obtenir des monocristaux artificiels et sont applicables particulièrement aux oxydes :

- A partir d'une solution sursaturée du composé
- A partir du composé en fusion
- Par dépôt de vapeur chimique.

Les techniques peuvent différer si le matériau à faire croître est à fusion congruente ou non congruente. La croissance de matériaux à fusion non congruente est un processus assez complexe voire impossible dans certains cas d'un point de vue thermodynamique ou même technologique. Elles sont souvent effectuées à des températures assez élevées depuis des solutions sursaturées. En effet, ce type de matériau présente des températures de décomposition élevées. Et la technique de la croissance en flux est souvent envisagée. Dans notre cas, les matériaux étudiés sont à fusion congruente et ne poseront pas ce genre de problèmes.

Annexe 2: Champ électrique dans la matière, aspect théorique

Les matériaux d'intérêts au sein de ce travail de thèse sont les matériaux diélectriques (isolants électriques). Le champ pénètre à l'intérieur du matériau et va agir sur les porteurs de charge de la matière. En effet le champ électrique ne pénètre pas dans les matériaux conducteurs, le champ qui a été créé par ces charges externes est annulé due à la densité surfacique de charges libres. L'introduction d'un matériau diélectrique dans un milieu où un champ électrique est appliqué va modifier la répartition des charges libres portées par les conducteurs dans son voisinage. Sous l'effet d'un champ électrique dans tout le volume $\Delta\tau$, les barycentres des charges positives et négatives qui étaient initialement confondues vont se séparer et former un dipôle électrique, on parle de moment dipolaire $d\vec{p}$. Le champ électrique appliqué est uniforme et va donc induire un vecteur de polarisation \vec{P} qui sera uniforme. Ceci est dû à une rupture de l'équilibre électrique qui existait avant qu'un champ électrique soit appliqué. La direction du champ et du vecteur \vec{P} sera identique. Par définition, nous obtenons : $d\vec{p} = \vec{P}(\vec{r})d\tau$ avec $\vec{P}(\vec{r})$ la polarisation par unité de volume. Le but d'étudier et de réaliser des croissances sous champ électrique va permettre au matériau de se polariser dans le champ. Sous l'action de ce champ électrique externe \vec{E} que nous appliquons, le champ de polarisation \vec{P} va créer au sein du diélectrique un nouveau champ électrique \vec{E}_p . nous obtiendrons ainsi un champ total à l'intérieur du dispositif :

$$\vec{E}_{total} = \vec{E} + \vec{E}_p \quad \text{Équation 14}$$

De plus une relation linéaire locale entre la polarisation volumique \vec{P} du milieu et le champ électrique appliqué \vec{E} est décrit par : $\vec{P} = \chi_e \epsilon_0 \vec{E}_{total}$ où χ_e est la susceptibilité diélectrique.

Dans cette équation, $\epsilon = \epsilon_0 \epsilon_r$ avec $\epsilon_r = 1 + \chi_e$, la permittivité relative du matériau et ϵ sa permittivité absolue. Le

Tableau 5 donne des exemples de valeurs de la susceptibilité diélectrique et permittivité relative à travers différents milieux.

Tableau 5 | Valeurs de la susceptibilité diélectrique dans différents milieux

Matériau	Phase	χ_e
Air	Gaz	0,0057
H ₂	Gaz	0,228
O ₂	Gaz	0,507
H ₂ O	Liquide polaire	80
Benzène	Liquide non polaire	2,8
NaCl	Solide cristallin	5,8
BaTiO ₃	Solide cristallin	1760 à 12°C

Afin de décrire le passage du champ électrique à travers différents milieux, et dans notre cas le passage du champ électrique dans l'air puis dans un milieu liquide, on introduit l'induction électrique \vec{D} , qui prendra en compte les propriétés de l'ensemble des milieux. \vec{D} est décrit suivant la relation :

$$\vec{D} = \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P} \quad \text{Équation 15}$$

Nous observons un champ normal aux interfaces air/liquide pour des valeurs de permittivités diélectriques du milieu liquide importantes. Ceci est dû à une grande différence de permittivité diélectrique entre les deux milieux. En effet, plus nous aurons un rapport $\epsilon_{\text{air}}/\epsilon_{\text{liquide}}$ qui tend vers 0 plus le champ sera normal à l'interface.

Cependant le calcul de χ_e ou de ϵ des milieux considérés reste difficile et demande une très grande connaissance de la structure de la matière. Faraday a fait la découverte, qu'un diélectrique soumis à un champ électrique modifiait son orientation et son intensité ainsi que la répartition des charges libres portées par conducteurs autour de lui. Dans son expérience, un condensateur plan à air, de capacité $C_0 = \frac{\epsilon_0 S}{e}$ est relié à un générateur qui débite une tension constante V. Entre les armatures du condensateur il y a introduit un diélectrique qui en modifie sa capacité. La symétrie des armatures rend le champ \vec{E} uniforme de même que le champ de polarisation du matériau diélectrique qui est créé. Comme nous pouvons le voir sur la **Figure 89**, la polarisation \vec{P} est créée par les petites charges liées du diélectrique dûes au champ \vec{E} appliqué. Le champ de polarisation \vec{E}_p est opposé au champ extérieur \vec{E} .

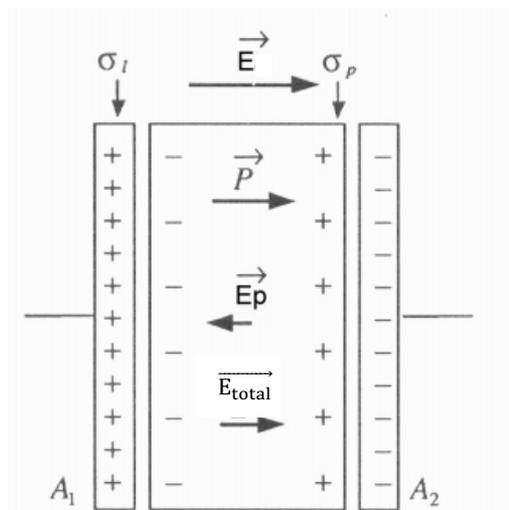


Figure 89 | Polarisation au sein d'un condensateur dans l'expérience de Faraday (Bourdreaux 2003)

Sur chacune des deux faces A_1 et A_2 de la lame diélectrique, il existe une densité surfacique de charges de polarisation σ_p et surfaciques libres σ_l alors que dans le condensateur la somme des charges demeure électriquement neutre. Cette expérience nous montre et justifie que lorsque nous appliquons un champ électrique pendant une croissance au sein de la zone liquide, le champ diminue. De plus, nous remarquons que, toutes les charges étant liées, le volume du condensateur demeure électriquement neutre ce qui n'est pas le cas de chaque faces A_1 et A_2 . Les matériaux étudiés possèdent des permittivités relatives très élevées qui en font des matériaux très polarisables. Les charges liées de polarisation σ_p et surfacique libres des électrodes σ_l s'accroissent à la surface du matériau. Les équations de Maxwell-Gauss conduisent à :

$$\sigma_p = \left(1 - \frac{1}{\epsilon_r}\right) \sigma_l \quad \text{Équation 16}$$

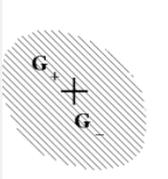
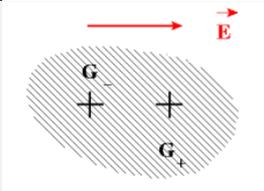
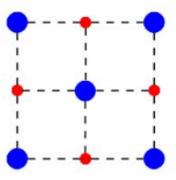
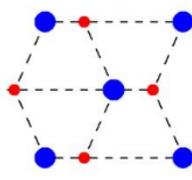
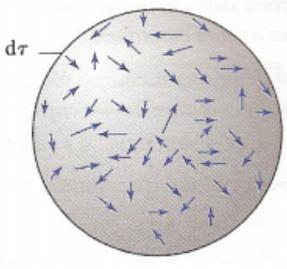
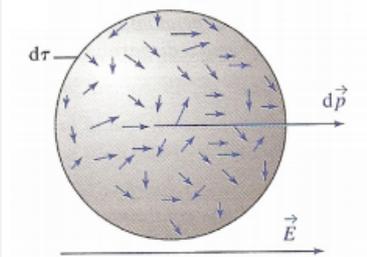
Si nous avons des milieux dilués peu polarisables, $\epsilon_r \approx 1$ et $\sigma_p \ll \sigma_l$ mais pour des milieux denses très polarisables, $\epsilon_r \gg 1$ et $\sigma_p \approx \sigma_l$. Dans ces derniers types de matériaux, sous l'effet d'un champ il produira une grande quantité de charges.

D'un point de vue microscopique et suivant le matériau étudié, il existe différents types de phénomènes qui interviennent sous l'effet d'un champ électrique (**Tableau 6**) :

- la polarisation électronique (ou atomique). Le moment dipolaire électrique permanent d'un atome isolé (dans un matériau isolant) sera nul dans son état fondamental puisque le centre de gravité du nuage électronique moyen G est confondu avec celui du noyau G_+ (principe de Curie). Par contre lorsqu'un champ électrique extérieur va être appliqué, G_+ va se décaler et induire un moment dipolaire.

- la polarisation ionique. dans un champ électrique, un cristal ionique va se déformer et un moment dipolaire va apparaître.
- la polarisation d'orientation. Cette polarisation concerne les matériaux possédant un moment dipolaire électrique permanent. Sans champ électrique, les dipôles se répartissent avec une orientation aléatoire. Sous l'action du champ électrique, ces dipôles vont s'orienter dans le sens du champ dans le but de minimiser leur énergie potentielle $E_p = - \vec{p} \cdot \vec{E}$.

Tableau 6 | Différents mécanismes de polarisation (Reproduit de (Prymak 2008))

TYPE DE POLARISATION	$\vec{E} = 0$	$\vec{E} \neq 0$
ELECTRONIQUE		 <p style="text-align: center;">G+- : barycentre des charges + et -</p>
IONIQUE		
PAR ORIENTATION		

La polarisation d'orientation donne lieu à des permittivités relatives très élevées (de l'ordre de 80 pour l'eau par exemple). Une étude en thermodynamique statistique nous montre que la tendance naturelle du dipôle à s'aligner selon la direction du champ électrique appliqué va être contrariée par l'agitation thermique. Cette agitation va répartir les orientations au hasard. A de très hautes températures, l'agitation thermique est plus forte et la polarisation plus faible.

La polarisation d'orientation dépend très fortement de la température suivant l'expression de la polarisabilité d'orientation α_{orient} suivant :

$$\alpha_{\text{orient}} = \frac{\vec{p}}{\vec{E}} = \frac{p^2}{3\varepsilon_0 k_B T} \quad \text{Équation 17}$$

Avec k_B , la constante de Boltzmann

Lors de croissance, la température est augmentée jusqu'à atteindre la température de fusion du matériau. A ces températures, nous pouvons nous questionner sur la nature de ces diélectriques, en effet ces derniers possèdent des charges libres qui donnent lieu à des déplacements électriques. Vu ces phénomènes, du moins en surface, nous pouvons difficilement qualifier ces matériaux d'isolants à hautes températures.

Les premières études sur la cristallisation sous champ externe font référence aux travaux de Kashchiev en 1972 (Kashchiev 1972). Lors de l'application du champ électrique lors de croissance, Le champ électrique influence l'expression thermodynamique de l'énergie libre de Gibbs en introduisant un paramètre supplémentaire. En prenant en compte la théorie classique de la nucléation vue dans le Chap **I.5.b**, nous obtenons l'équation suivante :

$$\Delta G(r) = \Delta G_0(r) + \Delta W_E(r) \quad \text{Équation 18}$$

Avec $\Delta G_0(r)$ l'énergie libre en l'absence de champ électrique et $\Delta W_E(r) = W_2 - W_1$ l'énergie libre due au champ.

Cette équation a été proposée par (**Kashchiev, 1972**). L'énergie libre du champ électrique avant la formation d'une nouvelle phase et après formation sera respectivement :

$$W_1 = \frac{\varepsilon_m}{8\pi} \int_{\Omega_m} E^2 dv \quad \text{Équation 19}$$

$$W_2 = \frac{\varepsilon_c}{8\pi} \int_{\Omega_c} E_c^2 dv + \frac{\varepsilon_m}{8\pi} \int_{\Omega_m - \Omega_c} E_m^2 dv \quad \text{Équation 20}$$

Avec ε_c et ε_m les constantes diélectriques de la nouvelle et de la phase de départ,

E_c et E_m les champs électriques à l'intérieur et à l'extérieur du germe

et Ω_c et Ω_m les volumes occupés par le germe et par le système.

Kashchiev et al (**Kashchiev, 1972**) ont considéré ici que le système ainsi que le germe étaient de formes sphériques, donc :

$$\Delta W_E = -k_B T c E^2 n \quad \text{Équation 21}$$

Avec k_B la constante de Boltzmann,

n , le nombre de molécules dans le germe

et $c = \epsilon_m f(\lambda) v_c / 8\pi k_B T$ est une constante avec $f(\lambda) = (1-\lambda)/(2+\lambda)$, $\lambda = \epsilon_c / \epsilon_m v_c$, le volume moyen du germe

L'équation de l'énergie libre $\Delta G(r)$ en présence d'un champ est donc

$$\Delta G(r) = -k_B T s n + a \sigma n^{2/3} \quad \text{Équation 22}$$

Avec σ l'énergie de surface spécifique

et $a = (4\pi)^{1/3} (3v_0)^{2/3}$ est une constante

La sursaturation intervient lors de la formation du germe et en présence d'un champ électrique cela donne :

$$s = s_0 + s_E \quad \text{Équation 23}$$

Avec $s_0 = \ln(p/p_e)$, la sursaturation sans champ

s_E est la sursaturation induite par le champ électrique et p_e étant la pression à l'équilibre

Comme nous avons pu voir dans le Chap **1.5.b** avec la définition de l'enthalpie libre, nous pouvons compléter l'expression n°9 en rajoutant le terme lié au champ.

$$\Delta G^* = \left[\frac{2a\sigma}{k_B T (s_0 + cE^2)} \right]^3 \quad \text{Équation 24}$$

$$J = \left[\frac{\left(\frac{-d^2 \Delta G}{dn^2} \right)}{2\pi k_B T} \right]^{1/2} D_k N \exp\left(\frac{-\Delta G^*}{k_B T} \right) \quad \text{Équation 25}$$

Avec N le nombre total de molécules dans le système et D_k est donné par : $D_k = \alpha n^{2/3}$

En simplifiant l'équation précédente nous obtenons :

$$J = A \exp\left[\frac{-B}{(s_0 + cE^2)^2} \right] \quad \text{Équation 26}$$

Avec A le facteur pré-exponentiel de J (Equation 25)

et $B = 4a^3 \sigma^3 / (3k_B T)^3$ une constante.

Pour $c > 0$ (c'est-à-dire pour $\epsilon_c < \epsilon_m$), la valeur de J va augmenter, le champ électrique va donc favoriser la nucléation. Par contre à $c < 0$ (c'est-à-dire pour $\epsilon_c > \epsilon_m$), le champ inhibe le processus, J diminue avec l'augmentation du champ.

Plus tard, une étude approfondie a été réalisée par (**Saban, 2002**) sur le coefficient c de Kashchiev. L'influence d'un champ électrique sur la nucléation d'un cristal dans une solution saturée a été étudiée théoriquement et expérimentalement. Pour une nucléation de cristal dans une goutte sphérique en présence d'un champ électrique externe le coefficient « c » est de :

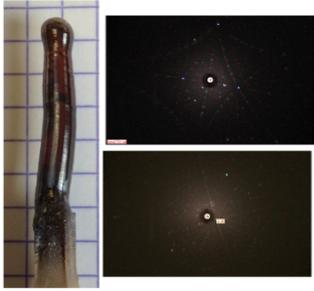
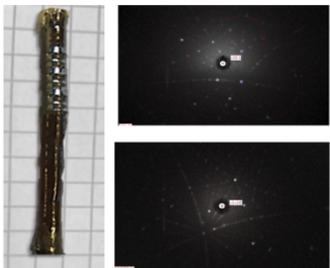
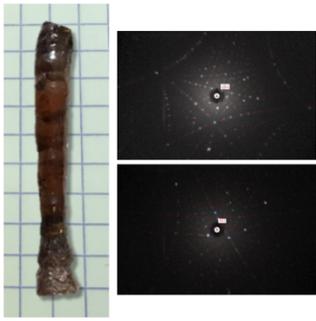
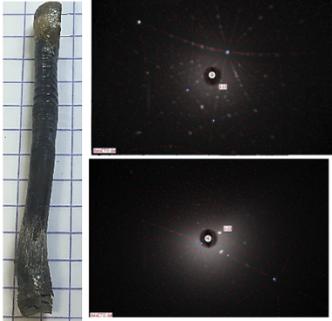
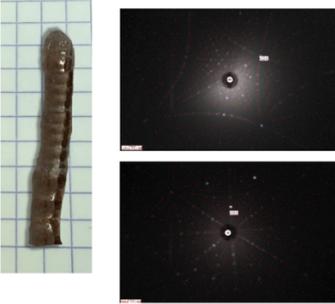
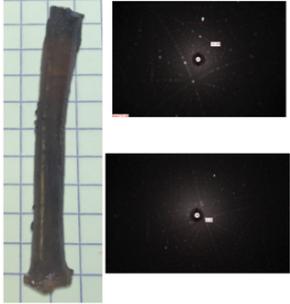
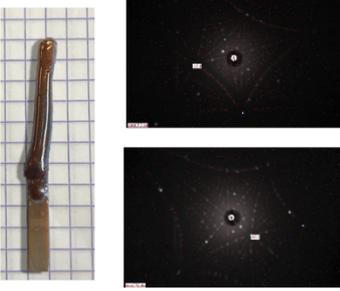
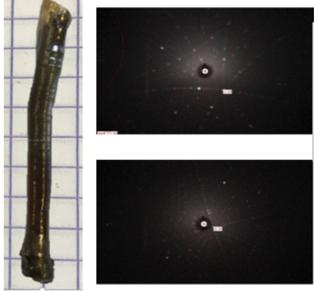
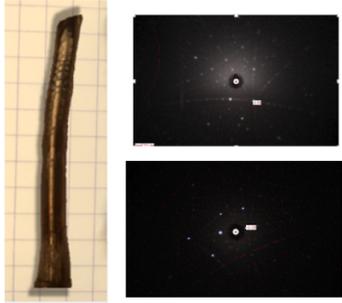
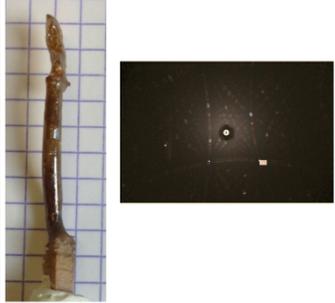
$$c = \frac{9\epsilon_0\Omega_c\epsilon_m(\epsilon_m - \epsilon_c)}{2k_B T(\epsilon_c + 2\epsilon_m)(2 + \epsilon_m)^2} \quad \text{Équation 27}$$

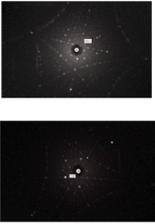
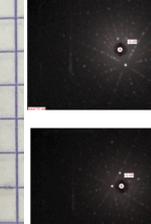
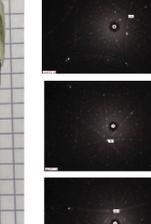
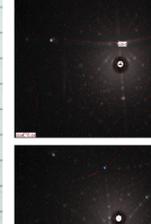
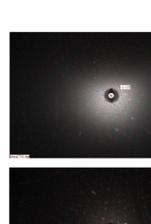
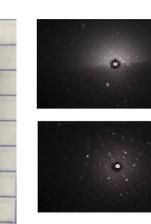
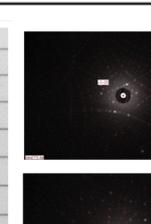
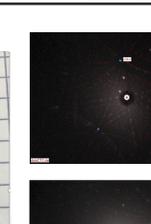
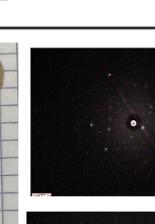
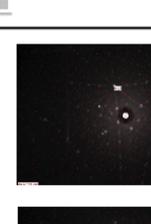
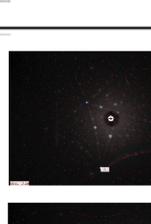
Avec ϵ_0 la permittivité électrique de l'air.

Bibliographie

- [Bourdreux 2003] S. Bourdreux, «Etude macroscopique de la polarisation, du champ électrique E et du vecteur D dans les milieux diélectriques.» Université Blaise Pascal, 2003.
- [Prymak 2008] J. Prymak, M. Randall, P. Blais, B. Long. «Why that 47 μF capacitor drops to 37 μF , 30 μF , or lower.» *28th Symposium for passive electronics*. Newport Beach, 2008. 1-14.
- [Saban 2002] K. V.Saban, J. Thomas, P. A. Varughese, G. Varghese. «Thermodynamics of Crystal Nucleation in an External Electric Field.» *Crystal Research and Technology* 37, n° 11 (2002): 1188-1199.
- [Kashchiev 1972] D. Kashchiev, «Nucleation in an external electric field.» *Journal of crystal growth* 13/14 (1972): 128-130.

Annexe 3 : Tableau récapitulatif des cristaux de CaTiO₃ obtenus

v_G (mm/h) V (kV)	1	3
2	 <p>stries déviation: 4° Laué : 5°</p>	 <p>stries déviation: 2° Laué : 0</p>
3	 <p>stries déviation: 1,25° Laué : 0</p>	 <p>stries déviation: 5° Laué : 7°</p>
5	 <p>stries déviation: 8° Laué : 10°</p>	 <p>stries déviation: 10° Laué : 14°</p>
7	 <p>stries déviation: 7° Laué : 6°</p>	 <p>stries déviation: 12° Laué : 15°</p>
9	 <p>stries déviation: 9,5° Laué : 12°</p>	 <p>stries déviation: 10° Laué : 11°</p>

5	7	10
  <p>lisse déviation: 2,5° Laué : 3°</p>	  <p>lisse déviation: 0 Laué : 0</p>	  <p>lisse déviation: 4-6° Laué :</p>
  <p>lisse déviation: 2,5° Laué : 3°</p>	  <p>lisse déviation: 0 Laué : 0</p>	  <p>lisse déviation: 0 Laué : 2°</p>
  <p>lisse déviation: 8° Laué : 14°</p>	  <p>lisse déviation: 4° Laué : 2°</p>	  <p>lisse déviation: 18° Laué : 14°</p>
  <p>lisse déviation: 10° Laué : 13°</p>	  <p>lisse déviation: 8° Laué :</p>	  <p>lisse déviation : 6° Laué: 10°</p>
  <p>lisse déviation: 12° Laué : 14°</p>	  <p>lisse déviation: 10° Laué : 8°</p>	  <p>lisse déviation : 10° Laué : 14°</p>



Références



Marion PELLEN

UNIVERSITE PARIS SACLAY – INSTITUT DE CHIMIE MOLECULAIRE
ET DES MATERIAUX D'ORSAY

Références

A

- [Academy 2010] Academic, Fr. *Double couche électrique*. 2010. <http://fracademic.com/dic.nsf/frwiki/534812>.
- [Aizu 1969] Aizu. «Possible species of ferroelastic crystals and of simultaneously ferroelectric and ferroelastic crystals.» *Journal of the Physical Society of Japan* 27, n° 2 (1969): 387-396.
- [Albino 2013] Albino. *Synthèse et caractérisation structurale et diélectrique de céramiques et de monocristaux relaxeurs de structure TTB*. Université de Bordeaux: thèse de doctorat, 2013.
- [Ali 2005] Ali, M.Yashima. «Space group and crystal structure of the Perovskite CaTiO₃ from 296 to 1720 K.» *Journal of Solid State Chemistry* 178 (2005): 2867-2872.
- [Aronica 2009] Aronica, E. Jeanneau. *Diffraction des rayons X : Techniques et études des structures cristallines*. 28 10 2009. <http://culturesciencesphysique.ens-lyon.fr/ressource/Diffraction-rayons-X-techniques-determination-structure.xml>.
- [Asami 2005] Asami, N.Ohtsu, K.Saito, T.Hanawa. «CaTiO₃ films sputter-deposited under simultaneous Ti-ion implantation on Ti-substrate.» *Surface and Coatings Technology* 200, n° 1-4 (2005): 1005-1008.
- [Assoud 2006] Assoud. *Minéralisation et usinabilité des matériaux de la famille des langasites*. Université de Franche-Comté et Université Hassan II Mohammedia: Thèse de doctorat, 2006.
- [Atia 2015] Atia, S.Bouabdallah, B.Ghernaout, A.Benchatti. «Stabilité Magnétique de la Convection de Marangoni lors de la Croissance Cristalline par la Technique de Czochralski.» *Revue des Sciences et Sciences de l'Ingénieur* 5, n° 1 (2015): 24-30.

B

- [Bacle 2016] Bacle, L. Henry et C. Rossil-Gendron. «La Microscopie à Force Atomique pour l'observation de molécules avec une résolution atomique.» *édusol - ENS*, 2016.
- [Ballman 1965] Ballman, «Growth of Piezoelectric and Ferroelectric Materials by the Czochralski Technique.» *Journal of the American Ceramic Society* 48, n° 2 (1965): 112.
- [Barone 2014] Barone, D.Di Sante and S.Picozzi. «Improper origin of polar displacements at CaTiO₃ and CaMnO₃ twin walls.» *Physical Review B* 89, n° 14 (2014): 144104.
- [Barrett 2013] Barrett, J E Rault, J L Wang, C Mathieu, A Locatelli, and T O Mentès. «Full field electron spectromicroscopy applied to ferroelectric materials.» *Journal of Applied Physics* 113 (2013): 187217.
-

- [Baudin 2008] Baudin, A.-L. Helbert, dans, M. Repoux, J. Ruste, F. Grillon, F. Robaut, F. Brisset. *Microscopie électronique à balayage et Microanalyses*. EDP Sciences, 2008.
- [Bayart 2014] Bayart. *Synthèse, caractérisations structurales et propriétés d'oxydes multifonctionnels A₂B₂O₇ (A = lanthanide ; B = Ti, Zr) sous forme massive et en couches minces*. Université d'Artois: thèse de doctorat, 2014.
- [Ben Hadid 1992] Ben Hadid, B. Roux,. «Buoyancy- and thermocapillary- driven flows in differentially heated cavities for low-Prandtl-number fluids.» *Journal of Fluid Mechanics* 235 (1992): 1-36.
- [Biancoli 2014] Biancoli, C.M.Fancher, J.L.Jones, D.Damjanovic. «Breaking of macroscopic centric symmetry in paraelectric phases of ferroelectric materials and implications for flexoelectricity.» *Nature Materials* 14, n° 2 (2014): 224-229.
- [Bosko 2004] Bosko, V.D.Buchelnikov, T.Takagi. «The investigations of phase transitions in Ni–Mn–Ga under external magnetic field.» *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 272-276, n° 3 (2004): 2102-2103.
- [Boucher 2002] Boucher. *Elaboration et caractérisation de céramiques PZT bi-substituées et modélisation non-linéaire de leur comportement en contrainte et en champ électrique*. INSA de Lyon: Thèse de doctorat, 2002.
- [Bourdreux 2003] Bourdreux, S. «Etude macroscopique de la polarisation, du champ électrique E et du vecteur D dans les milieux diélectriques.» Université Blaise Pascal, 2003.
- [Boutinaud 2005] Boutinaud, E.Pinel, M.Dubois, A.P.Vink, R.Mahiou. «UV-to-red relaxation pathways in CaTiO₃:Pr³⁺.» *Journal of Luminescence* 111, n° 1-2 (2005): 69-80.

C

- [Cai 2005] Cai, Y-J. Zhang, Z.Yin and M-S.Zhang. «First principles study of structural and electronic properties of BaTiO₃(001) oxygen vacancy.» *Physical Review B* 72, n° 7 (2005): 1634-1638.
- [Cao 1991] Cao, L.E. Cross. «Theory of tetragonal twin structures in ferroelectric perovskites with a first-order phase transition.» *Physical Review B*, 1991: 5-12.
- [Catalan 2007] Catalan, J F Scott, A Schilling and J M Gregg. «Wall thickness dependence of the scaling law for ferroic stripe domains.» *Journal of Physics: Condensed Matter* 19 (2007): 022201.
- [Catalan 2012] Catalan, J. Seidel, R. Ramesh, J. F. Scott. «Domain wall nanoelectronics.» *Review of Modern Physics* 84, n° 1 (2012): 119-156.
- [Cazaux 2012] Cazaux. «Reflectivity of very low energy electrons (< 10 eV) from solid surfaces: Physical and instrumental aspects.» *Journal of Applied Physics* 111, n° 6 (2012): 064903.

- [Chang 2000] Chang, Z.D.Yuan, C.J.Wu, X.H.Wang, H.Q.Hu. «Effect of Electric Current on Stability of Solidification Interface Morphology.» *Transactions of Nonferrous Metals Society of China* 10, n° 4 (2000): 445-448.
- [Chetnov 1984] Chernov. *Modern crystallography III*. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 1984.
- [Cormier 2013] Cormier, L. «La théorie classique de la nucléation.» *UST Verre*. 2013.
<https://www.ustverre.fr/site/ustv/Oleron2013/Cormier.pdf>.

D

- [Demri 1995] Demri, D.Muster. «XPS study of some calcium compounds.» *Journal of Materials Processing Technology* 55, n° 3-4 (1995): 311-314.
- [Denis 2014] Denis. *Cristallogénèse et caractérisations physico-chimiques des solutions solides supraconductrices La_{2-x}Sr_xCuO₄ et La_{1,6-x}Nd_{0,4}Sr_xCuO₄*. Université Paris Sud: Thèse de Doctorat, 2014.

E

- [Eklund 2009] Eklund, C.J. Fennie, and K.M. Rabe. «Strain-induced ferroelectricity in orthorhombic CaTiO₃ from first principles.» *Physical Review B* 79 (2009): 220101.
- [Elmitec 1995] Elmitec. 1995. <https://elmitec.de/Leem.php?Bereich=Highlights>.
- [Elwell 1975] Elwell, H.J. Scheel. *Crystal growth from high-temperature solutions*. Londres: Academic Press, 1975.
- [European Commission 2012] European Commission. *Commission regularisation*. 18 Septembre 2012.
<https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?uri=CELEX:32012R0836>.

F

- [Ferri 2008] Ferri. *Caractérisation à l'échelle nanométrique de couches minces ferroélectriques de PMN-PT et de PLZT par microscopie à force piézoélectrique*. Université d'Artois: Thèse de doctorat, 2008.

G

- [Garandet 2003] Garandet, J-P. «Élaboration et caractérisation des cristaux massifs et en couches minces pour l'optique.» *EDP Sciences*, 2003: 1-33.
- [Ghernaout 2014] Ghernaout, S. Bouabdallah, A. Benchatti, R.Bessaïh. «Effect of the buoyancy ratio on oscillatory double-diffusive convection in binary mixture.» *Numerical Heat Transfer* 66, n° 8 (2014): 928-946.

- [Glazer 1972] Glazer. «The Classification of Tilted Octahedra in Perovskites.» *Acta Crystallographica Section B Structural Crystallography and Crystal Chemistry* 28, n° 11 (1972): 3384-3392.
- [Goncalves-Ferreira 2008] Goncalves-Ferreira, S.A.T.Redfern, E.Artacho, and E.K.H.Salje. «Ferrielectric Twin Walls in CaTiO₃.» *Physical Review Letters* 101, n° 9 (2008): 097602.
- [Gralik 2014] Gralik, C. Zanelli, F. Raupp-Pereira, M. Dondi, J.A Labrincha, D. Hotza. «Formation and quantification of calcium titanate with the perovskite structure from alternative sources of titanium.» *21^e CBECIMAT - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais*. Cuiabá, Brasil, 2014.
- [Gu 1993] Gu, K. Takamuku, N. Koshizuka and S. Tanaka. «Large single crystal Bi-2212 along the c-axis prepared by floating zone method.» *Journal of Crystal Growth* 130 (1993): 325-329.
- [Guennou 2010] Guennou, P.Bouvier, B.Krikler, J.Kreisel, R.Haumont, G.Garbarino. «High-pressure investigations of CaTiO₃ up to 60 GPa using X-ray diffraction and Raman spectroscopy.» *Physical Review* 82 (2010): 134101.

H

- [Hanawa 1993] Hanawa, H.Ukai, K.Murakami. «X-ray photoelectron spectroscopy of calcium-ion-implanted titanium.» *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* 63, n° 4 (1993): 347-354.
- [Hatnean 2012] Hatnean, M. Ciomaga. *Synthèse et étude de composés Ga₂-xFexO₃*. Université Paris Sud: thèse de doctorat, 2012.
- [Hicher 2016] Hicher. *Croissance cristalline d'oxydes sous champ électrique*. Université Paris Sud: thèse de Doctorat, 2016.
- [Hicher 2014] Hicher, R. Haumont, R. Saint-Martin, X. Mininger, P. Berthet, A. Revcolevschi. «Experimental evidence that a high electric field acts as an efficient external parameter during crystalline growth of bulk oxide.» *Journal of Crystal Growth* 409 (2014): 23-26.
- [Honda 2001] Honda, G.Oomi, P.Svoboda, A.Syshchenko, V.Sechovsky, S. Khmelevski, M. Divis, A.V.Andreev, N.Takeshita, N.Mori, A.A.Menovsky. «Magnetic phase diagram of UNi₂Si₂ under magnetic field and high-pressure.» *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 226-230, n° 1 (2001): 585-587.
- [Hurle 1993] Hurle. *Crystal pulling from the melt*. Berlin: Springer-Verlag, 1993.

J

- [Jang 2011] Jang, P. H. Borse, J. S. Lee, K. T. Lim, O.-S. Jung, E. D. Jeong, J. S. Bae, and H. G. Kim. «Photocatalytic Hydrogen Production in Water-Methanol Mixture over Iron-doped CaTiO₃.» *Photocatalytic Hydrogen Production in Water-Methanol Mixture* 32 (2011): 95-99.
- [Janovec 2006] Janovec, T. Hahn, H. Klapper. *International Tables for Crystallography, physical properties of crystals*. 2006.
- [Jelinkova 2004] Jelínková, J Šulc, P Koranda, M Němec, M Čech, M Jelínek and V Škoda. «LiNbO₃ Pockels cell for Q-switch of Er:YAG laser.» *Laser Physics Letters* 1, n° 2 (2004): 59-64.
- [Jeon 2005] Jeon, J-H. Jeong, S-G. Kim, R. Sood,. «MEMS power generator with transverse mode thin film PZT.» *Sensors and Actuators A* 122, n° 1 (2005): 16-22.
- [Jia 2008] Jia, S-B. Mi, K. Uraban, I. Vrejoiu, M. Alexe, D. Hesse. «Atomic-scale study of electric dipoles near charged and uncharged domain walls in ferroelectric films.» *Nature Materials* 7 (2008): 57-61.
- [Jung 1997] Jung, G.Müller. «Amplitudes of doping striations: comparison of numerical calculations and analytical approaches.» *Journal of crystal growth* 171, n° 3-4 (1997): 373-379.

K

- [Kamotani 1988] Kamotani, J.Kim. «Effect of zone rotation on oscillatory thermocapillary flow in simulated floating zone.» *Journal of Crystal Growth* 87, n° 1 (1988): 62-68.
- [Kampfe 2014] Kampfe, P. Reichenbach, M. Schroder, A. Haußmann, and L. M. Eng. «Optical three-dimensional profiling of charged domain walls in ferroelectrics by Cherenkov second-harmonic generation.» *Physical Review B* 89, n° 3 (2014): 035314.
- [Kanno 2005] Kanno, A. Kenjo, T. Sadoh, M. Miyao. «Electric field-dependent Ni-mediated lateral crystallization of a-Si on SiO₂.» *Thin Solid Films* 508 (2005): 40-43.
- [Kashchiev 1972] Kashchiev, D. «Nucleation in an external electric field.» *Journal of crystal growth* 13/14 (1972): 128-130.
- [Kersch 2009] Kersch, D.Fischer. «Phase stability and dielectric constant of ABO₃ perovskites from first principles.» *Journal of Applied Physics* 106, n° 1 (2009): 014105.
- [Kimura 1983] Kimura, M.F.Harvey, D.J. O'Connor, G.D.Robertson and G.C.Valley. «Magnetic field effects on float-zone Si Crystal growth.» *Journal of Crystal Growth* 62 (1983): 523-531.
- [Koch 2000] Koch. «Experimental evidence for magnetic or electric field effects on phase transformations.» *Materials Science and Engineering : A* 287, n° 2 (2000): 213-218.

- [Koizumi 2010] Koizumi, S.Uda, K.Fujiwara, J.Nozawa,. «Effect of various precipitants on the nucleation rate of tetragonal hen egg-white lysozyme crystals in an AC external electric field.» *Journal of Crystal Growth* 312 (2010): 3503-3508.
- [Koochpayeh 2009] Koochpayeh, D. Fort, A. Bradshaw, J.S. Abell. «Thermal characterization of an optical floating zone furnace: A direct link with controllable growth parameters.» *Journal of Crystal Growth* 311, n° 8 (2009): 2513-2518.
- [Krug 2010] Krug, N. Barrett, A. Petraru, A. Locatelli, T. O. Montes, M. A. Niño, K. Rahmanizadeh, G. Bihlmayer, and C. M. Schneider. «Extrinsic screening of ferroelectric domains in Pb(Zr_{0.48}Ti_{0.52})O₃.» *Applied Physics Letters* 97 (2010): 222903.
- [Kumar 2003] Kumar, G. Biswas, G. Brenner, F. Durst. «Effect of thermocapillary convection in an industrial Czochralski crucible: numerical simulation.» *Int. J. Heat and Mass Transfer* 46, n° 9 (2003): 1641-1652.

L

- [Lemanov 1999] Lemanov, A.V.Sotnikov, E.P.Smirnova, M.Weihnacht, R.Kunze. «Perovskite CaTiO₃ as an incipient ferroelectric.» *Solid State Communications* 110, n° 11 (1999): 611-614.
- [Little 1950] Little, G.R.Teal. «Growth of germanium single crystals.» *Physic Review* 78 (1950): 647.
- [Liu 2009] Liu, R.Hong, CTian. «Tolerance factor and the stability discussion of ABO₃-type ilmenite.» *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* 20 (2009): 323-327.
- [Liu 2008] Liu, Y.M.Fang, C.P.Wang, Y.Q.Ma, D.L.Peng. «Effect of external magnetic field on thermodynamic properties and phase transitions in Fe-based alloys.» *Journal of Alloys and Compounds* 459, n° 1-2 (2008): 169-173.

M

- [Markov 1995] Markov. *Crystal Growth for Beginners: fundamentals of nucleation, crystal growth, and epitaxy*. Singapore: World Scientific, 1995.
- [Merz 1954] Merz. «Domain formation and domain wall motions in ferroelectric BaTiO₃ single crystals.» *Physical Review* 95, n° 3 (1954): 690-698.
- [Miller 1958] Miller, A.Savage. «Velocity of sidewise 180° domain-wall motion in BaTiO₃ as a function of the applied electric field.» *Physical Review* 112 (1958): 755-762.
- [Mirkin 2004] Mirkin, B.A.Frontana-Urbe, A.Rodríguez-Romero, A.Hernández-Santoyo, A.Moreno. «The influence of an internal electric field upon protein crystallization using the gel-acupuncture method.» *Acta Crystallographica Section D* 59, n° 9 (2004): 1533-1538.
- [Molotskii 2003] Molotskii. «Generation of ferroelectric domains in atomic force microscope.» *Journal of applied physics* 93, n° 10 (2003): 62346237.
- [Moulder 1992] Moulder, W.F.Stickle, P.E.Sobol, and K.D.Bomben. «Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy.» *Perkin-Elmer Cooperation*, 1992.

- [Mullin 1958] Mullin, K-F.Hulme. *The use of electromagnetic stirring in zone refining*. Vol. 4. 1958.
- [Murata 1975] Murata, K.Wakino, S.Ikeda. «X-ray photoelectron spectroscopic study of perovskite titanates and related compounds: An example of the effect of polarization on chemical shifts.» *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* 6, n° 5 (1975): 459-464.

N

- [Nakajima 1992] Nakajima. «Calculation of the region for the compositional variation-slope of $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}$ grown from In-Ga-As solution with GaAs source material.» *Journal of crystal growth* 125, n° 1-2 (1992): 127-134.
- [Nanev 2001] Nanev, A.Penkova. «Nucleation of lysozyme crystals under external electric and ultrasonic fields.» *Journal of Crystal Growth* 232, n° 1-4 (2001): 285-293.
- [Nataf 2016] Nataf. *New approaches to understand conductive and polar domain walls by Raman spectroscopy and low energy electron microscopy*. Université Paris-Saclay: Thèse de doctorat, 2016.
- [Nataf 2018] Nataf, M. Guennou, J. Kreisel, P. Hicher, R. Haumont, O. Aktas, E.K.H. Salje, L. Tortech, C. Mathieu, D. Martinotti, N. Barrett. «Control of surface potential at polar domain walls in a nonpolar oxide.» *Physical Review Materials* 1 (2018): 74410.
- [Nataf, Grysan 2016] Nataf, P.Grysan, M.Guennou, J.Kreisel, D. Martinotti, C.L.Rountree, C. Mathieu, N. Barrett. «Low energy electron imaging of domains and domain walls in magnesium-doped lithium niobate.» *Scientific Reports* 6 (2016): 33098.
- [Nayak 2014] Nayak, B.Sahoo, T.K.Chaki and D.Khastgir. «Facile preparation of uniform barium titanate (BaTiO_3) multipods with high permittivity: impedance and temperature dependent dielectric behavior.» *Royal Society Of Chemistry* 4, n° 3 (2014): 1212-1224.
- [Nepijko 1997] Nepijko, N.N.Sedov. «Aspects of Mirror Electron Microscopy.» *Advances in imaging and electron physics* 102 (1997): 273-323.
- [Nepijko 2001] Nepijko, N.N.Sedov, O.Schmidt, G.Schönhense, X.Bao and W.Huang. «Imaging of three-dimensional objects in emission electron microscopy.» *Journal of microscopy* 202 (2001): 480-487.
- [Nicholson 2004] Nicholson, R. A. Kisner, G. M. Ludtka, C. J. Sparks, L. Petit, Roger Jaramillo, G. Mackiewicz-Ludtka, and J. B. Wilgen. «The effect of high magnetic field on phase stability in Fe-Ni.» *Journal Of Applied Physics* 95, n° 11 (2004): 6580-6582.

O

- [Ohnesorge 1993] Ohnesorge, G. Binnig. «True Atomic Resolution by Atomic Force Microscopy Through Repulsive and Attractive Forces.» *Science* 260, n° 5113 (1993): 1451-1456.
- [Oldham 2008] Oldham. «A Gouy–Chapman–Stern model of the double layer at a (metal)/(ionic liquid) interface.» *Journal of Electroanalytical Chemistry* 613, n° 2 (2008): 131-138.
- [Oshima 1994] Oshima, N. Taniguchi, T. Kobayashi. «Numerical investigation of three-dimensional melt convection with the magnetic Czochralski method.» *Journal of Crystal Growth* 137, n° 1-2 (1994): 48-53.

P

- [Pang 2013] Pang, A. Pavlovska, L. Däweritz, A. Locatelli, E. Bauer, and M. S. Altman. «LEEM image phase contrast of MnAs stripes.» *Ultramicroscopy* 130 (2013): 7-12.
- [ParisTech 2018] ParisTech, IMT Mines Albi ~ Mines Saint-Étienne ~ Mines. *Les Fondamentaux de la Cristallisation et de la Précipitation*. 8 Mars 2018. <http://nte.mines-albi.fr/CristalGemme/co/CristalGemme.html>.
- [Park 2004] Park, K.H. Kim, I. Tanaka, K.B. Shim. «Characteristics of rutile single crystals grown under two different oxygen partial pressures.» *Journal of crystal growth* 268, n° 1-2 (2004): 103-107.
- [Parlinskia 2001] Parlinskia, Y. Kawazoe, and Y. Waseda. «Ab initio studies of phonons in CaTiO₃.» *Journal of chemical physics* 114 (2001): 5.
- [Pashkin 2003] Pashkin, S. Kamba, M. Berta, J. Petzelt, G. D. C. Csete de Györgyfalva, H. Zheng, H. Bagshaw, and I. M. Reaney. «High frequency dielectric properties of CaTiO₃-based microwave ceramics.» *Journal of Physics D: Applied Physics* 38 (2003): 741-748.
- [Peak Fitting in XPS 2006] *Peak Fitting in XPS*. 2006.
http://www.casaxps.com/help_manual/manual_updates/peak_fitting_in_xps.pdf.
- [Penkovaa 2005] Penkovaa, O. Gliko, I.L. Dimitrova, F.V. Hodjaoglua, C. Nanev, P.G. Vekilov. «Enhancement and suppression of protein crystal nucleation due to electrically driven convection.» *Journal of Crystal Growth* 275 (2005): 1527-1532.
- [Pfann 1952] Pfann, W.G. «Principles of Zone-Melting.» *Journal of metals* 4, n° 7 (1952): 747-753.
- [Philipp 2003] Philipp, P. Majewski, L. Alff, A. Erb and R. Gross. «Structural and doping effects in the half-metallic double perovskite A₂CrWO₆ (A=Sr, Ba, and Ca).» *Physical Review* 68 (2003): 144431.
- [Prymak 2008] Prymak, M. Randall, P. Blais, B. Long. «Why that 47 μ F capacitor drops to 37 μ F, 30 μ F, or lower.» *28th Symposium for passive electronics*. Newport Beach, 2008. 1-14.

R

- [Rault 2012] Rault, W. Ren, S. Prosandeev, S. Lisenkov, D. Sando, S. Fusil, M. Bibes, A. Barthélémy, L. Bellaïche, and N. Barrett. «Thickness-Dependent Polarization of Strained BiFeO₃ Films with Constant Tetragonality.» *Physical review letters* 109 (2012): 267601.
- [Revalor 2009] Revalor. *Nucléation en présence de champs externes : Application aux principes actifs pharmaceutiques*. Université Paul Cézanne Aix-Marseille III: Thèse de doctorat, 2009.
- [Roskosz 2011] Roskosz. «Approche thermodynamique de la nucléation.» Lille: Université Lille 1, 2011. 1-40.
- [Roukos 2015] Roukos. *Transitions de phases dans des oxydes complexes de structure pérovskite : cas du système (1-x)Na_{0,5}Bi_{0,5}TiO₃ - xCaTiO₃*. Université de Bourgogne/Franche-Comté: Thèse de doctorat, 2015.

S

- [Saban 2002] Saban, J. Thomas, P. A. Varughese, G. Varghese. «Thermodynamics of Crystal Nucleation in an External Electric Field.» *Crystal Research and Technology* 37, n° 11 (2002): 1188-1199.
- [Salje 2012] Salje. «Ferroelastic Materials.» *Annual Review of Materials Research* 42 (2012): 265-283.
- [Salje 2015] Salje, S.Li, Z.Zhao, P.Gumbsch and X.Ding. «Polar twin boundaries and nonconventional ferroelectric switching.» *Applied Physics Letters* 106 (2015): 212907.
- [Schaab 2014] Schaab, I. P. Krug, F. Nickel, D. M. Gottlob, H. Doganay, A. Cano, M. Hentschel, Z. Yan, E. Bourret, C. M. Schneider, R. Ramesh and D. Meier. «Imaging and characterization of conducting ferroelectric domain walls by photoemission electron microscopy.» *Applied Physics Letters* 104, n° 23 (2014): 232904.
- [Scheel 2000] Scheel. «Historical aspects of crystal growth technology.» *Journal of crystal growth* 211, n° 1-4 (2000): 1-12.
- [Scheel 1985] Scheel, P.Günter,. «Crystal Growth and Electro-Optic Properties of Oxide Solid Solutions.» Dans *Crystal Growth of Electronic Materials*, de D. Elwell and H.J. Scheel, 149-157. Amsterdam: Elsevier, 1985.
- [Schmid 1994] Schmid. «Multi-ferroic magnetoelectrics.» Dans *Ferroelectrics*, vol 162, 317-338. 1994.
- [Schmidt 2012] Schmidt, S.Sanna and. «Ferroelectric Phase Transition in LiNbO₃ : Insights From Molecular Dynamics.» *IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control* 59, n° 9 (2012): 1925-1928.
- [Sekar 2011] Sekar, S. Paulraj, P. Kanchana, B. Schüpp-Niewa, R. Klingeler, G. Krabbes, B. Büchner. «Effect of rotation of feed and seed rods on the quality of Na_{0.75}CoO₂ single crystal grown by traveling solvent floating zone method.» *Materials Research Bulletin* 46, n° 5 (2011): 675-681.

- [Series 1991] Series, D.T.J.Hurle. «The use of magnetic fields in semiconductor crystal growth.» *Journal of Crystal Growth* 113, n° 1-2 (1991): 305-328.
- [Shao 2010] Shao. *Les nouveaux systèmes ferroélectriques (La_{1-x}Ln_x)₂Ti₂O₇ (Ln = Pr, Nd, Sm) : synthèse, caractérisations structurales et mesures électriques sur céramiques et couches minces*. Université Lille 1: Thèse de doctorat, 2010.
- [Shieh 2009] Shieh, J.H.Yeh, Y.C.Shu, J.H.Yen. «Hysteresis behaviors of barium titanate single crystals based on the operation of multiple 90° switching systems.» *Materials science & engineering. B, Advanced functional solid-state materials* 161, n° 1-3 (2009): 50-54.
- [Shilo 2004] Shilo, G. Ravichandran, K. Bhattacharya. «Investigation of twin-wall structure at the nanometre scale using atomic force microscopy.» *Nature Materials* 3 (2004): 453-457.
- [Shur 2006] Shur. «Kinetics of ferroelectric domains: Application of general approach to LiNbO₃ and LiTaO₃.» *Journal of materials science* 41, n° 1 (2006): 199-210.
- [Silva 2008] Silva, F.M.Costa, R.F.Silva, J.P.Andreeta, A.C.Hernandes. «Electric field-modified segregation in crystal fibers of colossal magnetoresistive La_{0.7}Ca_{0.3}MnO₃.» *Journal of Crystal Growth* 310 (2008): 3568-3572.
- [Smolsky 2002] Smolsky, A. E. Voloshin, E. B. Rudneva, N. P. Zaitseva, and J. De Yoreo. *Vibrational Control of Czochralski Crystal Growth*. Vol. 21. Springer Science, 2002.
- [Spannier 2006] Spanier, A.M. Kolpak, J.J. Urban, I. Grinberg, L. Ouyang, W.S. Yun, A.M. Rappe and H. Park. «Ferroelectric Phase Transition in Individual Single-Crystalline BaTiO₃ Nanowires.» *Nano Letters* 6, n° 4 (2006): 735-739.
- [Sun 2012] Sun, M.Guo, J.Vleugels, O.Van der Biest, B.Blanpain. «Strong static magnetic field processing of metallic materials: A review.» *Current Opinion in Solid State and Materials Science* 16, n° 5 (2012): 254-267.

T

- [Taleb 2001] Taleb, C. Didierjean, C. Jelsch, J.P. Mangeot, A. Aubry. «Equilibrium kinetics of lysozyme crystallization under an external electric field.» *Journal of Crystal Growth* 232, n° 1-4 (2001): 250-255.
- [Taleb 1999] Taleb, C. Didierjean, C. Jelsch, J.P. Mangeot, B. Capelle, A. Aubry. «Crystallization of proteins under an external electric field.» *Journal of Crystal Growth* 200, n° 3-4 (1999): 575-582.
- [Tian 2009] Tian, X.Wang, L.Shu, T.Wang, T-H.Song,Z.Gui and L.Li. «Preparation of Nano BaTiO₃-Based Ceramics for Multilayer Ceramic Capacitor Application by Chemical Coating Method.» *The American Ceramic Society* 92, n° 4 (2009): 830-833.
- [Toledano 1974] Toledano, J-C. «la ferrélasticité.» *Annales des télécommunications*, 1974: 249-270.

- [Torrise 1996] Torrasi, A.Licciardello, V.Ancarani, M.Cantiano, O.Puglisi. «Ion versus neutral irradiation of thin films of amorphous SiO₂: an in situ X-ray photoelectron spectroscopy study.» *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research* 16, n° 1-4 (1996): 342-346.

U

- [Uda 2005] Uda, X.Huang, S-Q.Wang. «The effect of an external electric field on the growth of incongruent-melting material.» *Journal of Crystal Growth* 275, n° 1-2 (2005): 1513-1519.

V

- [Van Aert 2012] Van Aert, S. Turner, R. Delville, D. Schryvers, G. Van Tendeloo, E. K. H. Salje. «Direct observation of ferroelectricity at ferroelastic domain boundaries in CaTiO₃ by electron microscopy.» *Advanced Materials* 24, n° 4 (2012): 523-527.
- [Velev 2011] Velev, S. S. Jaswal, E. Y. Tsymlal. «Multi-ferroic and magnetoelectric materials and interfaces.» *Philosophical Transactions of The Royal Society A* 369 (2011): 3069-3097.
- [Verneuil 1904] Verneuil. *Annales de Chimie et de Physique 8e série III*. Vol. 20. 1904.
- [Volmer 1926] Volmer, A.Weber,. *Zeitschrift für physikalisch Chemie* 119 (1926): 277-301.
- [Von Ammon 2005] Von Ammon, Yu. Gelfgat, L. Gorbunov, A. Mühlbauer, A. Muiznieks, Y. Makarov, J. Virbulis, G. Müller. «Application of magnetic fields in industrial growth of silicon single crystals.» *The 15th Riga and 6th PAMIR Conference on Fundamental and Applied MHD*. Lettonie, 2005. 1-54.
- [Von Hippel 1950] Von-Hippel. «Ferroelectricity, Domain Structure, and Phase Transitions of Barium Titanate.» *Reviews of Modern Physics* 22, n° 3 (1950): 221-237.

W

- [Wakayama 1997] Wakayama, M.Ataka, H.Abe. «Effect of a magnetic field gradient on the crystallization of hen lysozyme.» *Journal of Crystal Growth* 178 (1997): 653-656.
- [Wakino 1989] Wakino. «Recent development of dielectric resonator materials and filters in Japan.» *Ferroelectrics* 91, n° 1 (1989): 69-86.
- [Wang 2002] Wang, C.J.Tao. «Nb-doped CaTiO₃ transparent semiconductor thin films.» *Journal of Crystal Growth* 245, n° 1-2 (2002): 63-66.
- [Wang 2004] Wang, D. Yuan, D. Xu, M. Lu, X. Shi, W. Su, M. Zhao, J. Wang, and L. Pan. «Growth and dielectric properties of Ca₃NbGa₃Si₂O₁₄ crystals.» *Journal of Alloys and Compounds* 370, n° 1-2 (2004): 291-295.
- [Weller 1994] Weller. *Inorganic Materials Chemistry*. Oxford University Press, 1994.

- [Wernberg 1993] Wernberg, H.J.Gysling, A.J.Filo and T.N.Blanton. «Epitaxial growth of lithium niobate thin films from a single-source organometallic precursor using metalorganic chemical vapor deposition.» *Applied Physics Letters* 62, n° 9 (1993): 946-948.
- [Wheeler 1988] Wheeler, S.R.Coriell, G.B.McFadden, D.T.J.Hurle. «The effect of an electric field on the morphological stability of the crystal-melt interface of a binary alloy.» *Journal of Crystal Growth* 88, n° 1 (1988): 1-15.
- [Woodward 1997] Woodward. «Octahedral tilting in perovskites. II. structure stabilizing forces.» *Acta Crystallographica Section B Structural Science* 53 (1997): 44-66.

Y

- [Yamanaka 2002] Yamanaka, N.Hirai, Y.Komatsu. «Structure change of $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ perovskite with composition and pressure.» *American Mineralogist* 87, n° 8-9 (2002): 1183-1189.
- [Yanagiya 2000] Yanagiya, G.Sazaki, S.D.Durbin, S.Miyashita. «Effects of a magnetic field on the growth rate of tetragonal lysozyme crystals.» *Journal of Crystal Growth* 208, n° 1 (2000): 645-650.
- [Yang 2010] Yang, Y. Ohishi, K. Kurosaki, H. Muta, S. Yamanaka. «Thermomechanical properties of calcium series perovskite-type oxides.» *Journal of Alloys and Compounds* 504, n° 1 (2010): 201-204.
- [Yashima 2009] Yashima, R.Ali. «Structural phase transition and octahedral tilting in the calcium titanate perovskite CaTiO_3 .» *Solid State Ionics* 180, n° 2-3 (2009): 120-126.
- [Yokota 2014] Yokota, H. Usami, R. Haumont, P. Hicher, J. Kaneshiro, E. K. H. Salje, Y. Uesu,. «Direct evidence of polar nature of ferroelastic twin boundaries in CaTiO_3 obtained by second harmonic generation microscope.» *Phys. Rev* 89 (2014): 144109.
- [Yokota 2013] Yokota, M. Sato, K. Tota, S. Kurosawa, K. Onodera, A. Yoshikawa. «Effects of Growth Atmosphere on Crystal Growth and Optical Properties for $\text{Ca}_3\text{NbGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ Single Crystals, ferroelectrics.» *Ferroelectrics* 449, n° 1 (2013): 147-153.

Z

- [Zelezny 2002] Zelezny, E.Cockayne, J.Petzelt, M.F.Limonov. «Temperature dependence of infrared-active phonons in CaTiO_3 : a combined spectroscopic and first-principles study.» *Physical Review B* 66 (2002): 224303.
- [Zhu 2011] Zhu, J.Wang, D.Zhao, Y.Du. «Native defects and Pr impurities in orthorhombic CaTiO_3 by first-principles calculations.» *Physica B: Condensed Matter* 406, n° 13 (2011): 2697-2702.
- [Zulehner 1989] Zulehner, W. «Status and Future of Silicon Crystal Growth.» *Materials Science and Engineering B* 4, n° 1-4 (1989): 1-10.

Titre : Elaboration de ferroélectriques/ferroélastiques sous champ électrique intense : cas des pérovskites CaTiO_3 et BaTiO_3

Mots clés : ferroélastique, ferroélectrique, CaTiO_3 , BaTiO_3 , croissance cristalline, champ électrique

Résumé : Durant ce travail de thèse, nous avons étudié l'effet d'un champ électrique intense ($>3 \text{ kV.cm}^{-1}$) sur des matériaux à structures pérovskites, le ferroélastique CaTiO_3 et le ferroélectrique BaTiO_3 . Un tel champ agit comme une force extérieure dans la sélection, l'orientation et la distribution des domaines. Son application durant la croissance modifie la nucléation, le coefficient de partage des espèces et la possible modification du diagramme de phase du matériau considéré. En effet les ions dans un champ électrique voient leur énergie changer ce qui implique un nouvel équilibre thermodynamique.

La première partie est dédiée à la croissance cristalline de CaTiO_3 lorsque plusieurs paramètres de croissance sont modifiés (vitesse de croissance v_G et potentiel électrique V).

En faisant varier ces paramètres, nous montrons que nous pouvons contrôler la morphologie du cristal et ainsi altérer l'orientation cristalline des domaines. Des résultats similaires sont retrouvés avec BaTiO_3 .

Plusieurs techniques expérimentales ont été employées dans le but d'étudier la microstructure des composés notamment la microscopie électronique miroir (MEM) et la microscopie électronique à faible énergie (LEEM) afin de caractériser les domaines et parois de domaines à la surface du titanate de calcium. La polarité de ces parois ayant été récemment prouvée, nous avons étudié et comparé le potentiel de surface entre les échantillons qui ont été élaborés sous et sans champ électrique.

Title : Development of ferroelectrics/ferroelastics under high electric field : the case of perovskite CaTiO_3 and BaTiO_3

Keywords : ferroelectric, ferroelastic, CaTiO_3 et BaTiO_3 cristal growth, electric field

Abstract : In this work, we investigate electric field effect ($>3 \text{ kV.cm}^{-1}$) on perovskite compound, CaTiO_3 (ferroelastic) and BaTiO_3 (ferroelectric). This electric field acts like an external force in selection, orientation and distribution of piezoelectric/ferroelastic domains. The electric field can act on nucleation, the partition coefficient of species and the possible modification phases diagrams of a material during its growth. Indeed ions within an electric field see their energy changing which implies a new thermodynamic equilibrium.

In the first part, we discuss about crystal growth of CaTiO_3 with different growth parameters (velocity of cristal growth v_G , electric potential

V). By varying this parameters, we can control crystal shape and can alter the crystalline orientation of domains. Same results are found with BaTiO_3 .

In a second step, we used Mirror Electron Microscopy (MEM) and Low Energy Electron Microscopy (LEEM) to characterize domains walls at the surface of calcium titanate. Polarity of domains walls have been proved recently, and so we have investigated surface potential between samples grown under or without electric field.

