



HAL
open science

Croissance Czochralski, comportement et propriétés mécaniques de cristaux massifs de Li_2MoO_4 pour bolomètres scintillants

Abdelmounaim Ahmine

► **To cite this version:**

Abdelmounaim Ahmine. Croissance Czochralski, comportement et propriétés mécaniques de cristaux massifs de Li_2MoO_4 pour bolomètres scintillants. Physique mathématique [math-ph]. Université Grenoble Alpes [2020-..], 2021. Français. NNT : 2021GRALI042 . tel-03274711

HAL Id: tel-03274711

<https://theses.hal.science/tel-03274711>

Submitted on 30 Jun 2021

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.

THÈSE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE GRENOBLE ALPES

Spécialité : **Matériaux, Mécanique, Génie Civil, Electrochimie**

Arrêté ministériel : 25 mai 2016

Présentée par

Abdelmounaim AHMINE

Thèse dirigée par **Thierry DUFFAR** et
codirigée par **Matias VELAZQUEZ**

préparée au sein du **laboratoire SIMaP-EPM**
dans l'**École Doctorale I-MEP2**

Croissance Czochralski, comportement et propriétés mécaniques de cristaux massifs de Li_2MoO_4 pour bolomètres scintillants

Thèse soutenue publiquement le **31 mars 2021**,
devant le jury composé de :

Mme. Elisabeth DJURADO

Professeur à Grenoble-INP, Présidente

M. Kheirreddine LEBBOU

Directeur de recherche CNRS à ILM-Lyon, Rapporteur

M. Marc HUGER

Professeur à l'université de Limoges, Rapporteur

Mme. Claudia DECORSE

Maitre de conférences à l'université Paris-Saclay, Examinatrice

Thierry DUFFAR

Professeure émérite à Grenoble-INP, Directeur de thèse

M. Matias VELAZQUEZ

Chargé de recherches CNRS à SIMaP-Grenoble, Co-directeur de thèse



Table des matières

Introduction générale.....	1
Chapitre I Etat de l'art.....	3
I-1. Détection des évènements rares en astrophysique.....	3
I-1-1. La course à la détection des évènements rares.....	3
I-1-2. Bolomètre scintillant.....	5
I-1-3. Cristaux de Li_2MoO_4 pour la détection des évènements rares.....	7
I-2. Cristaux de Li_2MoO_4	10
I-2-1. Structure cristalline.....	10
I-2-2. Propriétés physiques.....	12
I-2-3. Applications de Li_2MoO_4	14
I-2-4. Croissance des cristaux de Li_2MoO_4	15
I-3. Conclusion et objectifs.....	23
Chapitre II Synthèse, croissance Czochralski et caractérisation des cristaux de LMO.....	25
II-1. Purification des poudres primaires.....	25
II-1-1. Objectifs de la purification.....	25
II-1-2. Purification de MoO_3	26
II-1-3. Purification de Li_2CO_3	31
II-2. Synthèse de LMO.....	35
II-3. Croissance Czochralski des cristaux de LMO.....	38
II-3-1. Dispositif de croissance.....	38
II-3-2. Etapes d'un tirage Czochralski.....	42
II-3-3. Monocristaux de LMO et paramètres de croissance.....	47
II-4 Caractérisation des cristaux.....	56
II-4-1. Orientation et usinage des monocristaux de LMO.....	56
II-4-2. Caractérisation de la densité des dislocations.....	60
II-4-3. Mesures bolométriques.....	66
II-5 Conclusions.....	67
Chapitre III Propriétés mécaniques des monocristaux de LMO.....	71
III-1. Propriétés élastiques de LMO.....	71
III-1-1. Introduction.....	71
III-1-2. Tenseur de rigidité de LMO.....	72
III-1-3. Approche numérique de détermination des constantes élastiques (DFT).....	73
III-1-4. Diffusion Brillouin.....	73
III-2. Nanoindentation.....	88

III-2-1. Principe de la nanoindentation	88
III-2-2. Essais de nanoindentation	89
III-3. Essais de compression uniaxiale	97
III-3-1. Description des essais.....	97
III-3-2. Préparation des échantillons.....	98
III-3-2. Paramètres des essais et résultats	99
III-3-3. Analyse de la densité des dislocations	107
III-4. Conclusions	109
Chapitre IV Modélisation et simulation numérique du tirage.....	111
IV-1. Méthode des éléments finis (MEF).....	111
IV-1-1. Introduction.....	111
IV-1-2. Principe de la MEF et son implémentation dans COMSOL Multiphysics	112
IV-2. Modèle physique du procédé de croissance Cz de monocristaux de LMO	115
IV-2-1. Chauffage inductif (source d'énergie)	116
IV-2-2. Transfert de chaleur (champ de température)	117
IV-2-3. Convection dans le bain liquide (champ de vitesses de convection)	120
IV-2-4. Contraintes thermoélastiques	122
IV-3. Résultats des calculs.....	122
IV-3-1. Calcul global en 2D axisymétrique.....	122
IV-3-2. Calcul des contraintes thermoélastiques en 3D.....	128
IV-4. Conclusions.....	130
Conclusions et perspectives	133
Bibliographie.....	135
ANNEXE 1	150
ANNEXE 2	153
Nomenclature	154

Introduction générale

La compréhension de l'origine de la masse du neutrino et la détection directe de la matière noire de notre galaxie figurent parmi les moteurs scientifiques les plus passionnants de la physique des astroparticules contemporaine. Des expériences cruciales dans ces domaines nécessitent de détecter des événements extrêmement rares, tels que la double désintégration bêta sans émission de neutrinos ($2\beta 0\nu$). Les implications de telles détections seraient d'une grande portée en physique fondamentale, allant de la compréhension de l'origine de la masse des particules élémentaires à l'explication de la domination de la matière sur l'antimatière dans l'univers. Les détecteurs de particules à haute résolution énergétique (bolomètres scintillants) contenant du Mo ont un potentiel énorme dans la détection de décroissances $2\beta 0\nu$, et plus particulièrement ceux à base de monocristaux de Li_2MoO_4 (LMO) purs capables de discriminer les signaux des différents événements.

Ce travail de thèse s'inscrit dans le cadre du projet ANR [CLYMENE](#) (Czochralski growth of Li_2MoO_4 crystals for the scintillating bolometers used in the rare Events searches). Le but principal de ce projet est de mettre en place les bases de bolomètres scintillants polyvalents, à base de cristaux de LMO, capables de détecter des désintégrations $2\beta 0\nu$, et d'ouvrir la voie au développement d'un spectromètre transportable de neutrons rapides. Les partenaires en sont l'ICMC-Bordeaux, qui fournit les procédés initiaux de purification et de tirage par la méthode Czochralski, L'ILM-Lyon pour la mesure des propriétés optiques, en particulier l'absorption, le CSNSM-Orsay pour la réalisation et le test de bolomètres. Notre part de travail dans ce projet est l'optimisation de la croissance, par la méthode Czochralski, de monocristaux massifs de LMO qui remplissent le cahier de charge en termes de radio-pureté, de masse et de qualité cristalline.

Ce manuscrit se divise en quatre parties. Dans le premier chapitre, nous commençons par introduire la recherche des événements rares en astrophysique puis expliquons le principe de fonctionnement d'un bolomètre scintillant et l'intérêt des cristaux de Li_2MoO_4 (LMO) dans ce domaine. Nous présentons aussi dans ce chapitre les propriétés physiques de LMO qui se trouvent dans la littérature, les différentes applications de ces cristaux dans divers domaines technologiques, et discutons des différentes méthodes utilisées pour la croissance des cristaux massifs de LMO.

Dans le deuxième chapitre, nous présentons les expériences de purification des poudres primaires, le trioxyde de molybdène (MoO_3) et le carbonate de lithium (Li_2CO_3), utilisées dans la synthèse de LMO qui est aussi décrite. Dans ce même chapitre, nous décrivons d'une manière exhaustive le dispositif de croissance Czochralski utilisé pour le tirage de tous nos cristaux ainsi que leurs caractérisations, et plus particulièrement la caractérisation de la densité des dislocations.

Les mesures des constantes élastiques de LMO à haute température en utilisant la spectroscopie Brillouin sont présentées dans le troisième chapitre de ce manuscrit, qui contient aussi les expériences de nano-indentation et les essais de compression uniaxiale à haute température sur des monocristaux de LMO.

Le dernier chapitre de ce manuscrit est réservé à la modélisation et aux calculs numériques du champ de température et des contraintes thermomécaniques dans le cristal de LMO pendant le procédé de tirage Czochralski.

Chapitre I Etat de l'art

I-1. Détection des évènements rares en astrophysique

I-1-1. La course à la détection des évènements rares

La désintégration double bêta sans émission de neutrino « $2\beta 0\nu$ » est l'un des 3 modes de la double désintégration bêta (2β). « 2β » est défini comme tout processus de désintégration nucléaire par lequel le nombre de masse (A) du noyau reste le même et le numéro atomique (Z) augmente de deux. La double désintégration bêta a été prédite par la lauréate du prix Nobel Maria Goeppert-Mayer [**Goeppert-Mayer 1935**] à l'Université Johns Hopkins. La première observation d'une double désintégration bêta a été faite à l'Université de Californie à Irvine en 1987 dans un échantillon de ^{82}Se enrichi [**Elliott 1986, 1987**] [**Moe 1986**]. Les trois modes principaux de 2β sont :

$$(A, Z) \longrightarrow (A, Z + 2) + 2e^- + 2\tilde{\nu} \quad (1)$$

$$(A, Z) \longrightarrow (A, Z + 2) + 2e^- + \chi^0 (+\chi^0) \quad (2)$$

$$(A, Z) \longrightarrow (A, Z + 2) + 2e^- \quad (3)$$

Où A est le nombre atomique, Z est la charge du noyau, $\tilde{\nu}$ est l'antineutrino et χ^0 est le Majoron.

La double désintégration bêta avec émission de deux neutrinos (mode (1)) est autorisée par toutes les lois de conservation (le modèle standard). La détection de ce mode permet la détermination expérimentale des éléments de la matrice nucléaire impliqués dans les processus de désintégration, ce qui est crucial pour l'étude de la masse et des propriétés du neutrino. A présent, ce mode a été observé pour 11 noyaux (^{48}Ca , ^{76}Ge , ^{82}Se , ^{96}Zr , ^{100}Mo , ^{116}Cd , ^{128}Te , ^{130}Te , ^{136}Xe , ^{150}Nd et ^{238}U) [**NNDC-BNL 2018**].

La double désintégration bêta avec émission de Majoron (mode (2)) nécessite l'existence de ce dernier. La détection d'un tel processus pourrait jouer un rôle important dans l'histoire de l'Univers primitif et dans l'évolution des étoiles. À ce jour, ce mode n'a pas encore été détecté, alors qu'une limite de détection aussi grande que $2.6 \cdot 10^{24}$ ait déjà été obtenue par Gando et al. [**Gando 2012**].

Le troisième mode de la double désintégration bêta est $2\beta 0\nu$ (mode (3)). Au-delà du modèle standard, il existe la possibilité que le neutrino puisse être sa propre antiparticule, appelée particule de Majorana. Selon cette théorie, si le neutrino possède une masse au repos,

et qu'il est sa propre antiparticule, un neutrino émis dans une désintégration bêta pourrait être réabsorbé dans la deuxième désintégration bêta entraînant une double désintégration bêta dans laquelle aucun neutrino n'est émis. La détection de $2\beta 0\nu$ est importante, elle confirmerait et mesurerait la masse du neutrino car seule une particule avec une masse au repos définie peut osciller d'une forme à une autre. Le prix Nobel de physique 2015 a été décerné conjointement à Takaaki Kajita et Arthur B. McDonald pour la découverte des oscillations de neutrinos, ce qui prouve que les neutrinos ont une masse. La recherche et la détection de $2\beta 0\nu$, actuellement en cours, permettraient de mesurer la masse effective des neutrinos et de définir l'échelle de masse absolue des neutrinos comme décrite par Maneschg [Maneschg 2015].

De nombreuses recherches, dans de nombreux laboratoires, sont en cours à travers le monde, en vue de l'application potentielle de bolomètres scintillants à base de cristaux inorganiques à la détection et la mesure de $2\beta 0\nu$, qui est énergétiquement autorisée pour 35 noyaux [Tretyak 2002], notamment :

1. ^{106}Cd et ^{116}Cd dans des cristaux CdWO_4 [Sisiti 2016] [Belli 2010] [Bardelli 2006] [Danevich 2003, 2005a, 2006].
2. ^{48}Ca dans CaF_2 et CaWO_4 [Iida 2016] [Sisti 2016] [Maneschg 2015] [Umehara 2015] [Yoshida 2005, 2009] [Ogawa 2003, 2004].
3. ^{64}Zn , ^{180}W et ^{186}W dans ZnWO_4 [Danevich 2014] [Krutyak 2013] [Belli 2008, 2009].
4. ^{150}Nd dans du grenat d'yttrium aluminium dopé au néodyme YAG:Nd [Danevich 2005b].
5. ^{82}Se et ^{100}Mo dans ZnSe et ZnMoO_4 [Maneschg 2015].
6. ^{160}Gd dans $\text{Gd}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}$ [Kobayashi 2012].
7. ^{100}Mo dans Li_2MoO_4 , ZnMoO_4 et CaMoO_4 [Velazquez 2017] [Giuliani 2014] [Jiang 2018].

Parmi les isotopes mentionnés ci-dessus, ^{100}Mo est l'un des favoris pour la détection de $2\beta 0\nu$, à cause de sa relativement grande abondance naturelle, $\delta = 9,82\%$, qui peut être augmentée par la méthode de centrifugation relativement peu coûteuse. De plus, ^{100}Mo possède une énergie de transition élevée $Q_{\beta\beta} = 3,034\text{ MeV}$. D'un point de vue expérimental, une $Q_{\beta\beta}$ supérieure à l'énergie de la radioactivité gamma naturelle est préférable, car elle assure un faible bruit de fond, permettant de discriminer le signal recherché. Les détecteurs de particules à haute résolution énergétique (bolomètres scintillants) contenant du Mo ont un potentiel énorme en physique fondamentale des neutrinos, notamment dans la détection de $2\beta 0\nu$, surtout si les

détecteurs peuvent être fabriqués avec une teneur extrêmement faible en impuretés radioactives, et s'ils sont capables de discriminer les signaux des différents événements.

I-1-2. Bolomètre scintillant

Les bolomètres scintillants, appelés aussi « détecteurs actifs », permettent simultanément de générer un événement nucléaire rare et de l'enregistrer dans le même cristal. Ils ont été proposés la première fois en 1989 [Gonzalez-Mestres 1992] et ont bien mûri depuis. Ils fonctionnent à très basse température (25 mK) et mesurent un dégagement d'énergie dans un monocristal, qui constitue le cœur de ces bolomètres, sous forme d'impulsions de chaleur et de lumière, résultantes du même événement nucléaire. La complémentarité de ces deux impulsions permet souvent d'établir la nature de la particule émise et par conséquent de rejeter le bruit de fond de la radioactivité, ce qui est obligatoire lorsque le débit du signal est très faible. Comparés aux détecteurs à base de liquides nobles qui exploitent l'auto-blindage pour rejeter le bruit de fond, les bolomètres scintillants s'appuient sur leur résolution énergétique et leur pouvoir de discrimination supérieurs.

Un bolomètre scintillant se compose d'un cristal scintillant, situé au cœur, connecté à une thermistance qui mesure l'augmentation de la température dans le cristal due à l'absorption du rayonnement émis. Une deuxième thermistance est connectée à un deuxième bolomètre qui est souvent un film de Ge de $\approx 100 \mu\text{m}$ d'épaisseur et mesure l'énergie de la lumière, scintillée par le cristal et absorbée par le film de Ge sous forme d'augmentation de la température de ce dernier.

Prenons comme exemple le bolomètre au germanium conçu par Ortigoza et al. [Ortigoza 2011, 2013]. Le principe d'opération, en accord avec le schéma illustré sur la **Figure I.1**, est comme suit. Un cristal scintillateur est situé dans la cavité réfléchissante en cuivre revêtue d'argent. Le cristal est connecté à une thermistance de type Ge-NTD (Germanium dopé par transmutation neutronique) qui mesure le signal de chaleur générée dans le cristal par l'absorption d'une particule incidente. Le deuxième bolomètre est tel que décrit au paragraphe précédent. Le cristal et le détecteur optique sont tous deux liés thermiquement à une chambre réfrigérée à 20 mK. Une fibre optique en polymère permet l'alimentation périodique des bolomètres en impulsions lumineuses ($\lambda=820 \text{ nm}$), pour surveiller la stabilité du bolomètre et la correction des dérives de gain. Une source intérieure de rayons X, du ^{55}Fe , peut être placée à

l'arrière du bolomètre optique Ge pour calibrer l'énergie absorbée. Lorsqu'une particule émet son énergie dans le cristal scintillateur, la majeure partie de cette énergie sera convertie en chaleur. L'énergie restante est rayonnée sous forme de lumière de scintillation, qui est également convertie en chaleur dans le détecteur optique. Les signaux thermiques du cristal scintillateur et des capteurs optiques Ge sont mesurés par leurs thermistances respectives.

Le cristal scintillateur et le détecteur optique en Ge doivent être couplés à une source de température constante au moyen d'une liaison thermique. Comme décrit dans [Arnaboldi 2011a, 2011b], la variation de température induite par la libération d'énergie dans l'absorbeur, le cristal et le détecteur optique dans notre cas, est inversement proportionnelle à la capacité calorifique de ce dernier :

$$\Delta T = \frac{E}{C}. \quad (\text{I. 1})$$

La chaleur accumulée se dissipe via la connexion thermique, et l'absorbeur revient à sa température de base avec une constante de temps $\tau = \frac{C}{G}$ où G est la conductivité thermique de la connexion :

$$\Delta T(t) \approx \frac{E}{C} e^{-\frac{t}{\tau}}. \quad (\text{I. 2})$$

Pour obtenir une élévation de température mesurable, la capacité calorifique de l'absorbeur doit être très faible. Ainsi, les bolomètres doivent fonctionner à des températures cryogéniques de l'ordre de 10-100 mK.

L'amplitude d'impulsion du signal provenant du cristal scintillateur est enregistrée en tant que signal thermique et l'amplitude d'impulsion du détecteur optique est enregistrée en tant que signal lumineux. Les intensités des signaux lumineux et thermique, ou les rendements de scintillation (les sorties lumineuses), diffèrent selon le type de particules absorbées dans le scintillateur à une énergie donnée. Par exemple, les rapports d'amplitude lumière/chaleur pour un cristal scintillateur CaWO_4 ont été mesurés : 1 pour les événements de recul nucléaire induits par les neutrons, 2,5 pour les événements α et 10 pour les événements β/γ [Cébrion 2003, 2005]. Donc, la mesure instantanée des signaux lumineux et des signaux thermiques, dans le bolomètre, nous permet de discriminer les différentes particules émises.

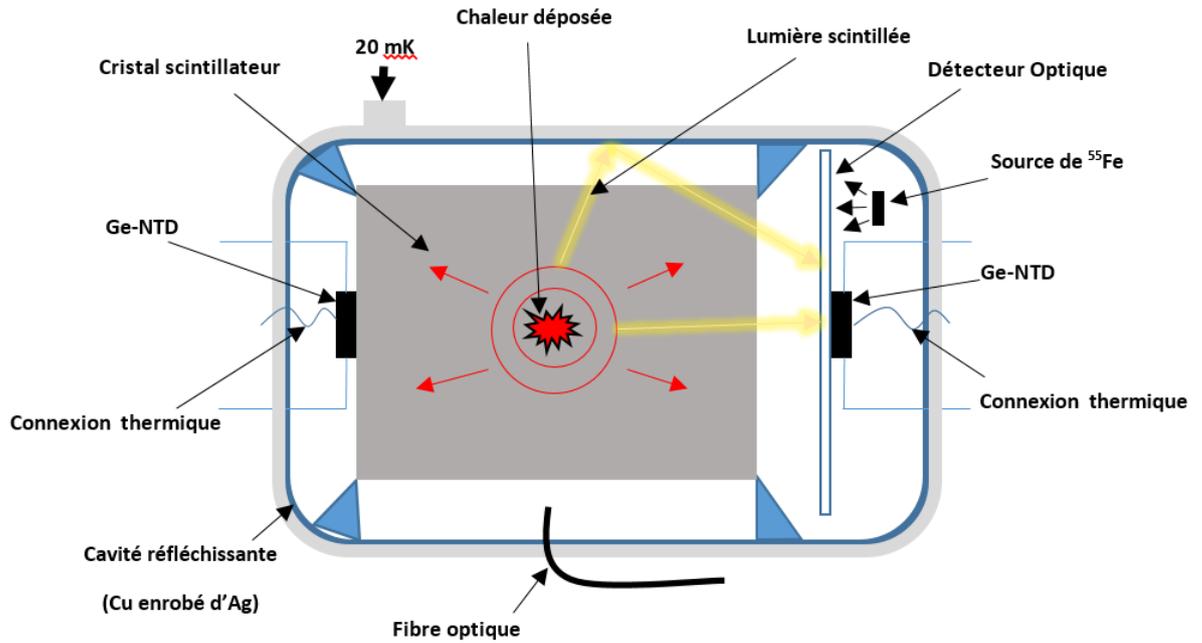


Figure I.1 Représentation schématique de la configuration d'un bolomètre scintillant.

I-1-3. Cristaux de Li_2MoO_4 pour la détection des évènements rares

Le cristal « idéal » pour des bolomètres scintillants, utilisé dans la recherche de la désintégration $2\beta 0\nu$ du ^{100}Mo , devrait avoir une masse ne dépassant pas 350 à 500 g afin de maintenir une amplitude suffisamment élevée des signaux de chaleur, tout en évitant d'avoir des cristaux trop petits, ce qui obligerait à développer de grands réseaux lorsqu'une masse active totale élevée est requise (comme dans le bolomètre CUPID [Wang 2015]). De plus, le cristal devrait contenir la plus grande teneur possible en Mo, avoir une grande énergie de gap optique (pour un maximum de transparence dans le visible), être incolore (minimum d'impuretés), avoir un bon rendement de scintillation et être dépourvu d'isotopes radioactifs dans sa composition chimique. Il existe plusieurs cristaux scintillateurs contenant du molybdène qui peuvent être utilisés, en principe, comme bolomètre scintillant pour la détection de la désintégration $2\beta 0\nu$ du ^{100}Mo . Les plus prometteurs d'entre eux sont : CaMoO_4 [Annenkov 2008], CdMoO_4 [Mikhailik 2006] [Pirro 2006], PbMoO_4 [Zdesenko 1996], $\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{MoO}_4)_3$ cité dans [Barinova 2010], ZnMoO_4 [Ivleva 2008] [Nagornaya 2009]. Cependant, tous ces cristaux présentent des désavantages : CaMoO_4 contient l'isotope ^{48}Ca (abondance naturelle $\delta=0.187\%$ [Bohlke 2005]) émetteur de $2\beta 2\nu$, ce qui crée un bruit de fond à l'énergie $Q_{\beta\beta}$ du ^{100}Mo

[**Annenkov 2008**]. CdMoO_4 contient l'isotope actif ^{113}Cd ($\delta=12.22\%$ [**Bohlke 2005**]). PbMoO_4 possède un Z élevé qui provoque de fortes interactions avec le rayonnement γ du bruit de fond, et contient du ^{210}Pb radioactif. $\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{MoO}_4)_3$ possède un faible rendement de scintillation. Les ZnMoO_4 développés récemment [**Giuliani 2014**] sont légèrement colorés ce qui entraîne une réabsorption de la lumière scintillée.

Les monocristaux scintillateurs de LMO s'avèrent prometteurs, non seulement dans la recherche de $2\beta 0\nu$, mais aussi dans d'autres applications de la physique fondamentale et appliquée, à savoir : la détection des flux de neutrons à travers leur capture par ^6Li , la recherche de la matière noire et des axions solaires (nécessitant ^7Li). Les avantages du LMO sont : une forte teneur massique (55%) en Mo (contrairement par exemple aux 27% de PbMoO_4), l'absence d'isotopes radioactifs à longue durée de vie (comme ^{48}Ca et ^{113}Cd), un bon rendement de scintillation à basse température [**Velazquez 2017**], et aussi la possibilité d'être enrichi en isotopes ^{100}Mo , ^6Li ou ^7Li , pour un coût relativement faible (ces isotopes s'obtenant par centrifugation).

Conformément à notre compréhension contemporaine des observations astronomiques, la matière usuelle qu'on connaît (baryonique) ne représente que 4% de l'Univers, tandis que les principaux composants sont la matière noire (23%) et l'énergie noire (73%) [**Bertone 2005**] [**Feng 2010**]. Un grand nombre de candidats ont été proposés pour le rôle de particules massives à interaction faible (WIMP) dont la matière noire pourrait être composée. L'une des approches pour découvrir ces particules est de détecter leur diffusion par les noyaux dans des détecteurs sensibles (bolomètres scintillants) placés profondément sous terre dans des conditions de faible bruit de fond. Les bolomètres scintillants à base de LMO, de haute radio-pureté, avec un faible seuil d'énergie, capables de discriminer les signaux des différentes particules (β/γ , α , bruits de fond, etc.), sont des outils très prometteurs dans ce domaine.

Le Li naturel, contenu dans LMO, possède deux isotopes stables, ^6Li et ^7Li . Les bolomètres scintillants de LMO pourraient aussi être utilisés dans la recherche des axions solaires du ^7Li . L'axion est une particule hypothétique qui a été proposée pour résoudre le problème de violation de CP (la parité de charge) dans les interactions fortes [**Yeche 2003**]. Le Soleil pourrait être une source intense de ces particules si elles existent. Les transitions M1, à partir du premier niveau excité de ^7Li avec $E_{\text{ext}} = 477,6 \text{ keV}$ dans le noyau solaire, pourraient être une source d'axions quasi monochromatiques. Ce niveau excité est peuplé dans la chaîne pp des réactions de fusion nucléaire à l'intérieur du soleil. En arrivant sur Terre, ces axions pourraient être capturés de manière résonnante par les noyaux ^7Li dans certaines cibles

contenant du Li. Jusqu'à présent, des détecteurs au Ge et des cibles externes de Li [Barinova 2009] ont été utilisés pour rechercher des quanta de désexcitation avec une énergie de 477,6 keV. L'efficacité de détection est limitée à quelques %. L'utilisation de gros bolomètres à base de LMO augmenterait l'efficacité de détection, et donc la sensibilité à ces particules hypothétiques.

De plus, une autre application potentielle de bolomètres scintillants à base de LMO pourrait se trouver dans la détection, voire la spectroscopie, de neutrons rapides et extrêmement rares, qui non seulement aident à comprendre le bruit de fond des sites souterrains de détection directe de la matière noire, mais sont en soi un domaine de recherche exploratoire prometteur pour des questions environnementales.

L'isotope ${}^6\text{Li}$ a la capacité de réagir avec les neutrons à travers la réaction nucléaire suivante :



qui a une section efficace d'absorption relativement élevée $\sigma = (940 \pm 4) 10^{-24} \text{ cm}^2$. Après absorption du neutron par ${}^6\text{Li}$, il y a émission d'un noyau ${}^3\text{He}$ et d'un noyau α . L'énergie cinétique des produits de la réaction atteint 4.78 MeV plus l'énergie des neutrons. Un bolomètre scintillant de LMO contenant du ${}^6\text{Li}$ s'avère être efficace pour la détection des neutrons grâce à sa capacité à discriminer les neutrons des événements β/γ et des événements α .

La **Figure I.2** montre un diagramme de discrimination chaleur-lumière, obtenu avec un bolomètre scintillant monté avec un cristal de LMO de $\approx 158 \text{ g}$, testé pendant 130.3 h au niveau de la mer [Velazquez 2017]. Ce diagramme présente une bande très peuplée contenant des événements β , γ et des muons cosmiques. Le rendement lumineux collecté lié à cette bande est de $\approx 0,95 \text{ keV/MeV}$ à l'énergie d'intérêt pour la désintégration $2\beta 0\nu$, soit $\approx 3 \text{ MeV}$. Une deuxième caractéristique saillante du diagramme se trouve dans l'ensemble de points avec une émission de lumière beaucoup plus faible par rapport à la bande précédente. Cette classe d'événements est due à l'absorption de neutrons par ${}^6\text{Li}$ naturellement présent dans le cristal LMO testé. Le rendement lumineux recueilli au pic est de $\approx 0,23 \text{ keV / MeV}$. Le facteur d'extinction correspondant aux événements α -tritium par rapport aux événements β/γ est d'environ 0,24. Une autre structure observable dans le diagramme de discrimination est la bande modestement peuplée à basse énergie, dont les événements sont dus à des reculs nucléaires induits par la diffusion rapide de neutrons sur la composition élémentaire du LMO. Les événements induits par les neutrons, détectés par le bolomètre utilisé, constituent le bruit de

fond environnemental ultime. Aucune source de neutrons n'a été utilisée dans ces mesures. Le potentiel des bolomètres scintillants contenant du Li pour la détection thermique et rapide des neutrons est évident.

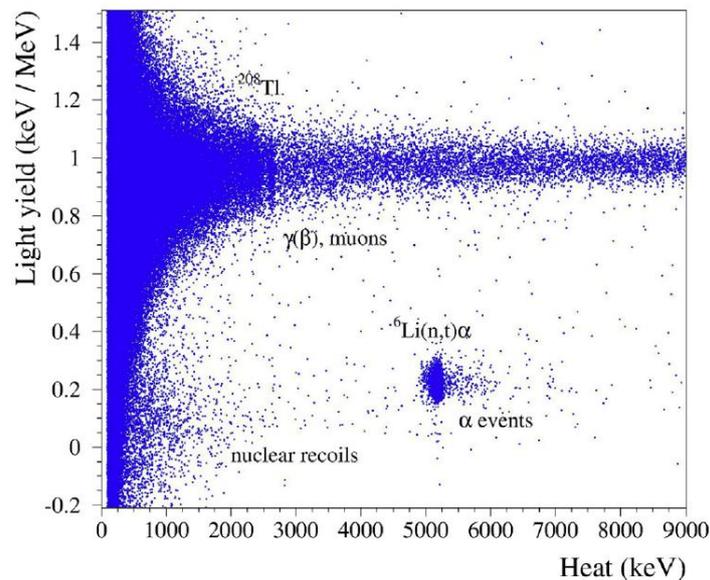


Figure I.2 Diagramme de discrimination chaleur-scintillation d'un cristal Li_2MoO_4 de ≈ 158 g testé pendant 130.3 h comme bolomètre scintillant à basse température au niveau de la mer [Velazquez 2017].

I-2. Cristaux de Li_2MoO_4

I-2-1. Structure cristalline

La structure du LMO a été déterminée par Zachariasen en 1926 [Zachariasen 1926], et a été confirmée 75 ans après [Kolitsch 2001] sur monocristal à l'aide d'un diffractomètre 4 cercles.

LMO cristallise dans la structure phénacite (Be_2SiO_4), et appartient au groupe d'espace trigonal $R\bar{3}$ avec des paramètres de maille $a = 14.34 \text{ \AA}$ et $c = 9.593 \text{ \AA}$ [Velazquez 2017] et une multiplicité $Z = 2$. D'autres cristaux inorganiques partagent la même structure que LMO, tel que la willimite (Zn_2SiO_4) et Li_2WO_4 . L'arrangement atomique est basé sur un réseau tridimensionnel, dessiné sur la **Figure I.3**, de tétraèdres LiO_4 et MoO_4 liés par les sommets. Le

réseau contient un canal ouvert de 5 Å de diamètre le long de l'axe c. Chacun des quatre atomes d'oxygène représente le sommet commun de deux tétraèdres LiO_4 et MoO_4 . Le déplacement maximal des atomes d'oxygène est dans la direction perpendiculaire aux parois du canal. La distance des liaisons Li-O et l'angle des liaisons O-Li-O varient de 1.965 Å à 1.967 Å et de 104° à 114° , respectivement, pour les deux LiO_4 tétraédriques, démontrant une distorsion de ces derniers. Le tétraèdre MoO_4 est considérablement moins déformé, avec une distance des liaisons Mo-O allant de 1.7586 Å à 1.7690 Å [Kolitsch 2001] et un angle des liaisons O-Mo-O qui varie entre 107.20° et 111.71° [Kolitsch 2001].

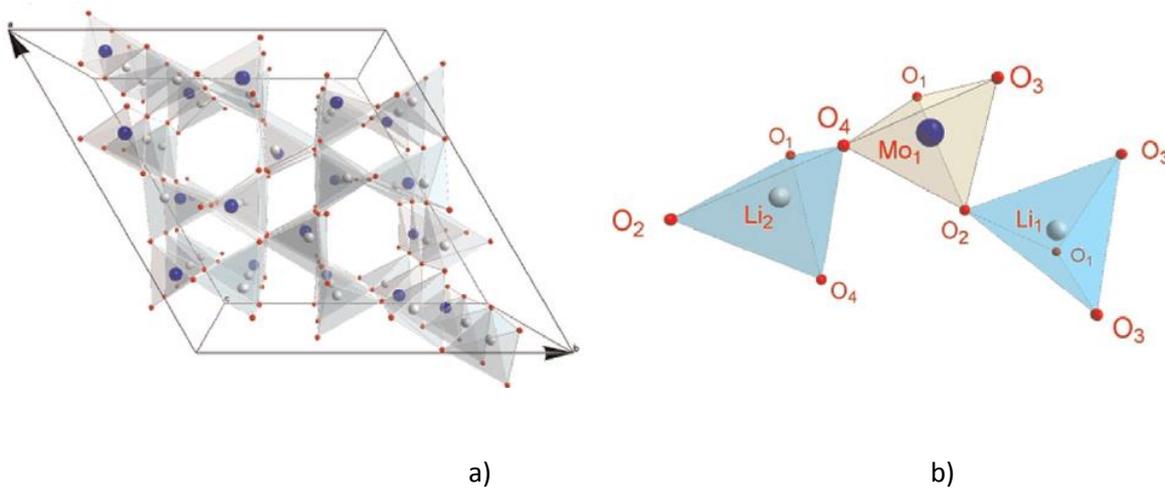


Figure I.3 Structure cristalline de Li_2MoO_4 [Spassky 2015]. **a)** Projection de la maille hexagonale multiple sur le plan (0001), **b)** Organisation des atomes de la molécule Li_2MoO_4 .

Dans les conditions normales de pression, LMO ne présente pas de transition de phase en fonction de la température. Par contre, Liebertz a observé qu'en appliquant simultanément une haute pression et une haute température, une transition de phase avec un changement de structure phénacite-spinelle se produit [Liebertz 1967]. Le diagramme P-T du LMO est présenté sur la **Figure 1.4**.

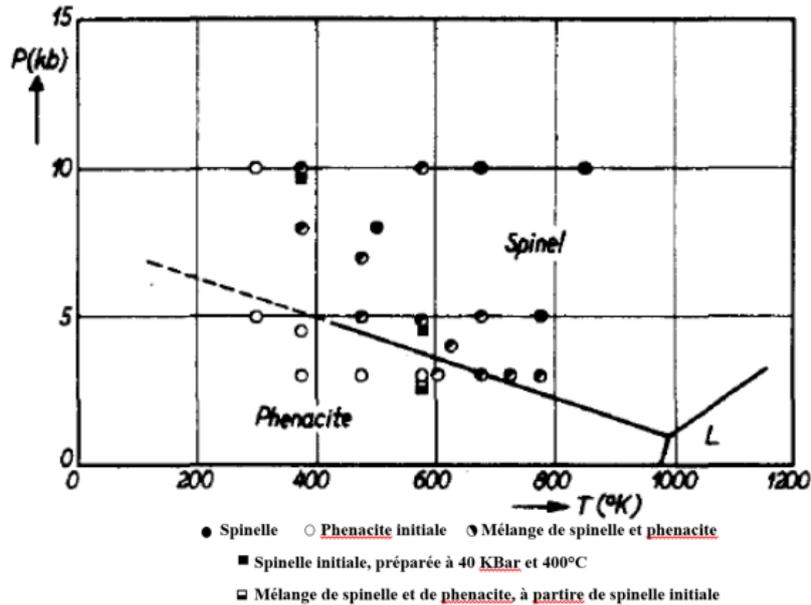


Figure I.4 Diagramme P-T de Li_2MoO_4 [Liebertz, 1967].

I-2-2. Propriétés physiques

Du point de vue de l'application de LMO aux bolomètres scintillants, et pour un fonctionnement optimal, le cristal doit avoir, aux températures cryogéniques, la plus petite chaleur spécifique, la plus grande conductivité thermique, une grande température de Debye (>500K), l'absence de thermoluminescence et une forte émission dans le domaine du visible.

Les propriétés optiques et de luminescence de LMO ont fait l'objet de plusieurs études [Barinova 2014] [Velazquez 2017] [Grigorieva 2019] [Spassky 2015]. La transparence de plusieurs cristaux incolores de LMO, tirés par la méthode Czochralski, est supérieure à 90% dans le domaine spectral 400-1100 nm [Barinova 2014] [Spassky 2015]. Cette transparence dans le domaine spectral du visible s'explique par l'énergie de gap de LMO relativement importante, qui peut atteindre 4.9 eV [Spassky 2017] à très basse température. La biréfringence du cristal n'a jamais été étudiée.

Une équation de type Sellmeier entre l'indice optique et la longueur d'onde a été obtenu dans [Velazquez 2017] :

$$n^2 = 1 + \frac{0.0002 \lambda^2}{(\lambda^2 - 165392.32836)} + \frac{1.8677 \lambda^2}{(\lambda^2 - 17613.65559)} \quad (\text{I.4})$$

En utilisant les valeurs de cet indice pour effectuer les corrections dues aux réflexions de Fresnel, le coefficient d'absorption d'un monocristal de LMO incolore a été estimé à 0.05 cm^{-1} à $\lambda = 550 \text{ nm}$, et il diminue jusqu'à 0.035 cm^{-1} à $\lambda = 670 \text{ nm}$ [Velazquez 2017], ce qui s'avère satisfaisant pour un premier cahier des charges de l'expérience CUPID-Mo [Wang 2015]. Les parois des cristaux de LMO ont tendance à devenir opaques après quelques jours de contact avec l'humidité de l'air, dû à leur hygroscopicité, ce qui réduit de 60% leur transparence [Barinova 2014].

La luminescence d'un monocristal de LMO en fonction de la température a été étudiée, entre 22 et 350 K, sous excitation d'un faisceau laser de 355 nm [Chen 2018]. Le cristal possède un large pic de luminescence autour de 550 nm (Figure I.5), qui s'explique par la luminescence intrinsèque des groupements MoO_4^{2-} tétraédriques. L'intensité de la luminescence est très faible à la température ambiante et augmente avec le refroidissement, jusqu'à atteindre son maximum à 22 K.

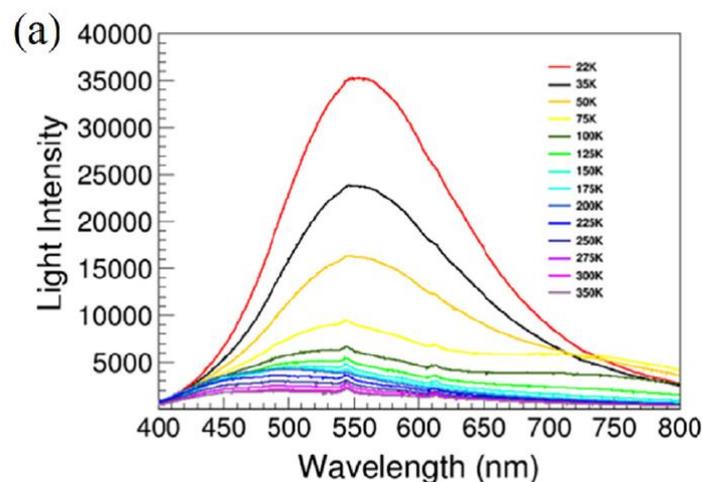


Figure I.5 Spectre de luminescence de Li_2MoO_4 [Chen 2018].

Le diagramme de phase du système $\text{Li}_2\text{O}-\text{MoO}_3$ est représenté sur la Figure I.6 [Moser 2008]. La fusion de LMO est congruente, à $T_f = 975 \pm 1 \text{ K}$ [Velazquez 2017], ce qui le rend intéressant par rapport au risque de volatilisation du MoO_3 . La chaleur spécifique de LMO a été mesurée dans le domaine de température 6 - 310 K par calorimétrie adiabatique [Musikhin 2015], sa valeur à 6 K est suffisamment faible ($0.1256 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\text{K}^{-1}$) pour l'application bolométrique. La température de Debye est $\Theta_D = 759.1 \text{ K}$ [Velazquez 2017].

D'autres propriétés physiques de LMO ont été mesurées et publiées dans la littérature, et sont regroupées dans le tableau I.1. Les propriétés mécaniques de LMO n'ont jamais été étudiées, hormis des calculs DFT des coefficients élastiques [Wan 2017].

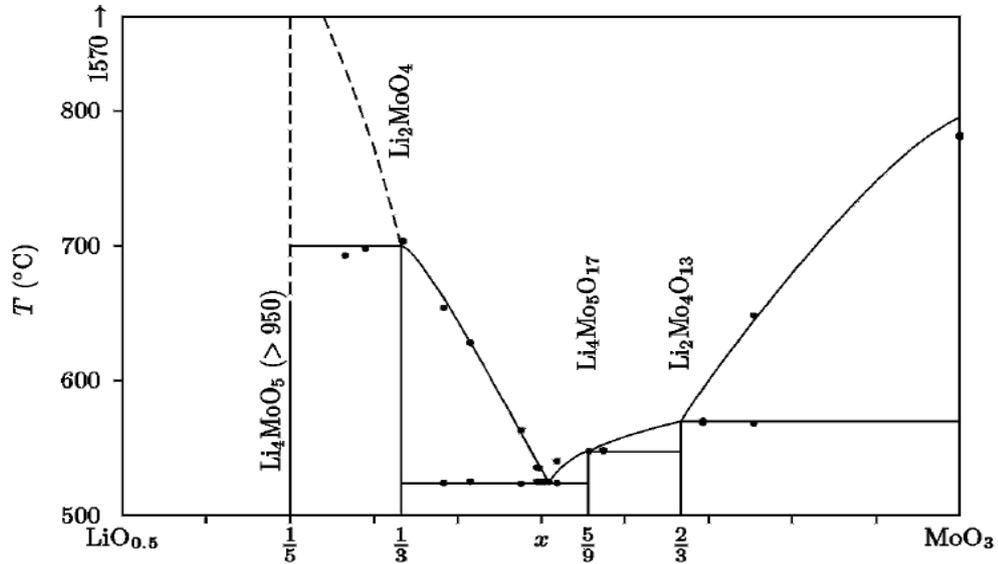


Figure I.6 Diagramme de phase $\text{Li}_2\text{O}-\text{MoO}_3$ [Moser 2008].

Propriété	T (K)	Etat	Valeur
Densité volumique (Kg.m^{-3})	293	LMO (S)	3070 [Spitsyn 1951]
	975	LMO (L)	2660 [Spitsyn1951]
Conductance ($\Omega^{-1}.\text{cm}^{-1}$)	1063	LMO(L)	4.017 [Morris 1963]
	970	LMO(S)	12 [Lal 1989]
Chaleur latente de fusion (kJ.mol^{-1})	975	LMO	49.66 ± 1.99 [Velazquez 2017]
Entropie de fusion	975	LMO	$(6.13 \pm 0.25) R$ [Velazquez 2017]
Chaleur latente de vaporisation (kJ.mol^{-1})	1400	LMO	242 ± 41 [Yamdagni1970]
Chaleur latente de sublimation (kJ.mol^{-1})	298	LMO	406 ± 37 [Kazenas 1999]
Viscosité dynamique (cP)	996	LMO(L)	7.48 [Gossink 1971]
Conductivité thermique ($\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$)	293	LMO(S)	1.1 [Panasyuk 1974]
Coefficient d'expansion thermique (K^{-1})	293	LMO(S)	$14 \cdot 10^{-5}$ [Velazquez 2017]

Tableau I.1 Propriétés physiques du Li_2MoO_4 .

I-2-3. Applications de Li_2MoO_4

Outre son utilisation comme cœur de bolomètres scintillants pour la recherche de $2\beta 0\nu$, LMO trouve d'autres applications dans divers domaines technologiques. Il a été utilisé comme

solvant dans la croissance en solution de certains cristaux oxydes comme Zn_2SiO_4 [Watanabe 1991], dû à sa température de fusion relativement faible. Un monocristal de LMO, tiré par la méthode Czochralski, associé à un monocristal de $CaMoO_4$, a été utilisé pour l'élaboration d'un capteur d'humidité capable de détecter jusqu'à 8000 ppm d'eau, et cela, grâce à sa propriété d'hygroscopicité.

A cause de sa grande capacité réversible, qui peut atteindre 610 mAh.g^{-1} [Zhao 2014], Li_2MoO_4 a été élaboré par différentes méthodes : synthèse électrochimique [Yan 2017], procédé sol-gel [Zhao 2014], pour être utilisé comme matériau anodique pour les batteries lithium-ion, utilisées dans les appareils électroniques portables et dans les applications de stockage d'énergie à grande échelle, en raison de leur haute densité énergétique et de leur stabilité de cyclage.

Les dispositifs de communication mobiles sont omniprésents et exigent des performances en constante augmentation dans un volume limité. Les céramiques diélectriques hyperfréquences présentent une permittivité élevée qui permet la miniaturisation des composants tels que les antennes, les résonateurs et les filtres. L'une de ces céramiques est LMO, qui présente une permittivité relative de 5,5, une valeur de perte diélectrique de 0,00028 à 13,051 GHz et qui peut être densifié à la température ambiante [Kähäri 2016].

I-2-4. Croissance des cristaux de Li_2MoO_4

Comme présentées précédemment, les applications des cristaux de LMO, et plus spécifiquement les applications bolométriques, nécessitent des cristaux de bonne qualité cristalline à moindre coût de production.

a) Méthode Czochralski

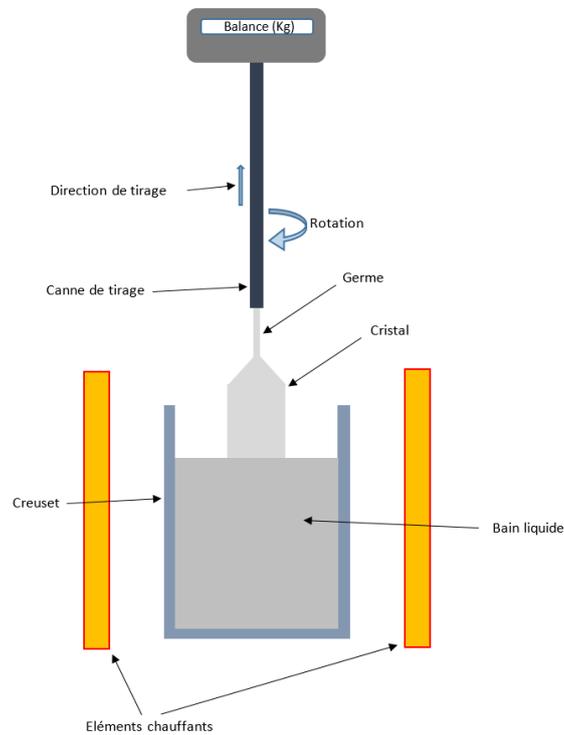


Figure I.7 Représentation schématique d'un tirage CZ.

Aujourd'hui, la technique la plus utilisée pour tirer des cristaux massifs de LMO est Czochralski (CZ), avec différentes configurations thermiques. La méthode CZ consiste en une croissance dirigée sur un germe monocristallin, à partir d'un bain liquide contenu dans un creuset. La **Figure I.7** représente un schéma de la configuration CZ. Un germe monocristallin, attaché à la canne de tirage en rotation, est plongé dans le bain liquide du matériau maintenu à une température légèrement supérieure à la température de fusion. Le germe est ensuite tiré vers le haut et un cristal commence à se former sous l'effet des gradients de température. Simultanément, le cristal est mis en rotation pour homogénéiser les températures et le bain liquide. La canne de tirage est attachée à une balance qui permet de contrôler le diamètre du cristal en faisant varier la puissance électrique des éléments chauffants et/ou la vitesse de tirage. La méthode CZ reste toutefois délicate car elle requiert une grande attention de la part de l'expérimentateur. Le contrôle de la température doit être précis car on doit la régler au plus près de la température de fusion du matériau : une température trop élevée provoquerait la

fusion du germe qui serait perdu. De plus, les gradients de température, souvent importants dans les procédés CZ classiques, génèrent des contraintes thermomécaniques dans le cristal pouvant être à l'origine de dislocations et de la fracture des cristaux. La difficulté de mise en œuvre de ce procédé est compensée par la qualité des cristaux qu'il génère, ce qui en fait l'une des meilleures méthodes de cristallogénèse.

Déjà, en 1974 [Tretyak 1974], des petits monocristaux de LMO, de 17 g au maximum, avaient été tirés par la méthode CZ dans le but de caractériser leurs propriétés physiques. Ce n'est que récemment, avec la montée de la demande de cristaux scintillateurs massifs pour les bolomètres, que le tirage de cristaux de LMO de plus grande taille a été effectué, allant de 34 g [Barinova 2009] à plus de 700 g [Grigorieva 2017].

b) Méthode Bridgman verticale

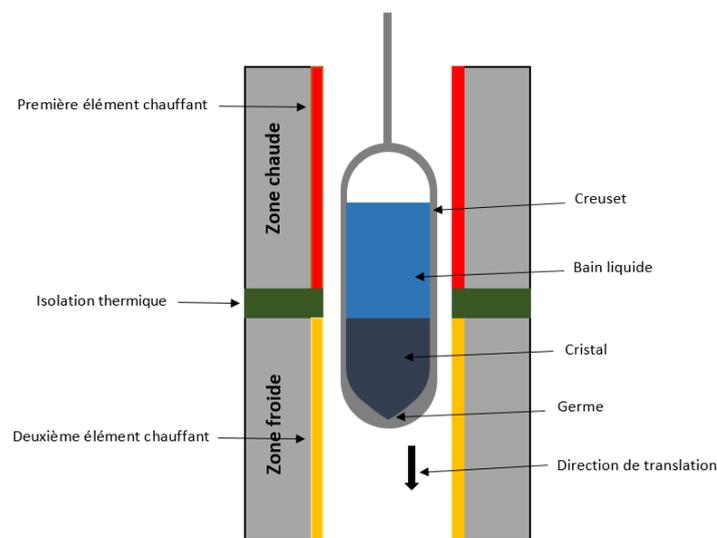


Figure I.8 Représentation schématique de la méthode Bridgman verticale.

Récemment, des cristaux massifs de LMO ont été tirés par la méthode Bridgman verticale [Chen 2018a, 2018b]. Elle consiste en une solidification dirigée dans un creuset, par translation verticale du bain liquide de la zone chaude à la zone froide du four. Un four Bridgman, schématisé sur la **Figure I.8**, contient trois zones de température : une zone supérieure avec des températures au-dessus de la température de fusion du matériau, une zone inférieure avec des températures en dessous de la température de fusion, et une zone adiabatique

entre les deux. Le matériau, rempli dans le creuset, est fondu entièrement dans la zone chaude, jusqu'au germe placé en bas du creuset. Le creuset est alors translaté doucement vers la zone froide du four, ce qui provoquera une croissance du cristal à partir du germe. L'avantage de cette méthode est la possibilité de tirer des cristaux de différentes formes (le cristal prend la forme du creuset). En même temps, l'inconvénient principal de la méthode Bridgman est le contact entre le creuset et le cristal durant tout le procédé de croissance, ce qui peut être une source de contamination, de contraintes thermiques dans les cristaux et de contraintes de dilatation différentielle.

Les cristaux tirés par Chen et al. [Chen 2018a, 2018b] sont de mauvaise qualité. Ils sont colorés, certains contiennent des couches de ségrégation poly-cristalline et des inclusions, d'autres sont fracturés. La reproductibilité de production et la qualité cristalline des cristaux restent à améliorer.

c) Croissance en solution activée par oscillations à basse fréquence

La possibilité d'obtenir des cristaux de LMO à partir de solutions aqueuses activées par oscillations à basse fréquence d'un corps chimiquement inerte est examinée dans [Barinova 2015], le but étant d'étudier la possibilité de se passer des méthodes de croissance à partir de bain liquide. Il est bien connu que les solutions aqueuses de LMO possèdent une densité ($1,4897 \text{ g.cm}^{-3}$) et une viscosité ($12,285 \text{ MPa.s}$) élevées, conséquence de la formation d'amas complexes en phase liquide [Yamdagni 1970], ce qui entrave un transfert de masse efficace pendant la croissance des cristaux à partir de la solution. Une étude de la structure de la phase liquide de composition chimique complexe a montré [Sadovskiy 2015] que la formation de flux vibrationnels induits au moyen de la technique des vibrations axiales à basse fréquence (ALV) de quelques dizaines de Hz permet de modifier efficacement la structure d'un liquide, détruisant les amas complexes, améliorant le transfert de masse dans le bain liquide et accélérant le processus de croissance du cristal par cristallisation dirigée [Avetissov 2012] [Sadovskiy 2011].

La configuration pour la croissance en solution des cristaux de Li_2MoO_4 avec activation ALV (Figure I.9) comprenait un récipient en verre cylindrique résistant à la chaleur avec un couvercle fermé, chauffé par un four résistif cylindrique. Un disque en Téflon est immergé dans le liquide afin de générer des oscillations axiales. Le germe était placé dans le cristalliseur, en dessous ou en dessus. La température de croissance est relativement basse ($T \approx 40^\circ\text{C}$).

Des cristaux millimétriques ont pu être obtenus, présentant des facettes caractéristiques de la structure rhomboédrique de LMO. Cette technologie est prometteuse pour la croissance à basse consommation d'énergie de cristaux de LMO avec une pureté adéquate pour une utilisation dans les bolomètres scintillants dans la recherche de $2\beta_0v$.

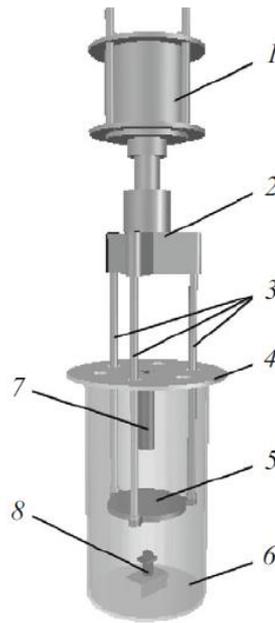


Figure I.9 Schéma du système de la croissance de LMO à partir de solution aqueuse activée par oscillations à basse fréquence : 1) système vibrationnel, 2) support des guides, 3) guides, 4) couvercle avec ouvertures, 5) disque vibrant, 6) cristalliseur, 7) porte germe supérieur, 8) porte germe inférieur [Barinova2015].

d) Méthode Czochralski à faible gradient de température

Plusieurs cristaux massifs de LMO, notamment enrichis en ^{100}Mo , ont été tirés par la méthode Czochralski à faible gradient de température (CZ-FGT) [Grigorieva 2017, 2019] [Shlegel 2017]. Les meilleurs résultats bolométriques, en ce qui concerne la recherche de $2\beta_0v$, ont été obtenus avec des cristaux tirés par cette méthode (CZ-FGT) [Armengaud 2017].

Selon Galalshov [Galalshov 2010], la croissance des cristaux ayant la formule $\text{Me}^{2+}[(\text{W},\text{Mo})\text{O}^4]^{2-}$ présente certaines difficultés. La première cause de difficulté se trouve dans la tendance des cristaux à fissurer sous contraintes thermomécaniques. Cette fissuration est due à la présence d'un plan de clivage dans la structure de ces cristaux. De plus, la tendance des composants du bain liquide à se volatiliser durant le processus de croissance risque de déséquilibrer sa stœchiométrie. Une autre difficulté est que les molybdates et les tungstates se

réduisent facilement à haute température, ce qui crée des défauts ponctuels (lacunes d'oxygène) et d'autres déformations locales de la structure. La présence de lacunes d'oxygène dans des cristaux de LMO a été suggérée par [Spassky 2015] et sera discutée davantage dans un prochain paragraphe. Une autre caractéristique de ces cristaux est l'inclusion isomorphe des métaux du groupe du fer dans la maille cristalline, c'est la raison pour laquelle la recristallisation s'avère inefficace pour l'amélioration de la qualité cristalline [Limarenko 2000]. Ce qui est en contradiction avec le travail de [Grigorieva 2017] où un cristal massif de LMO, de bonne qualité cristalline, a été recristallisé à partir des parties supérieures de deux cristaux de LMO, qui contenaient moins de potassium que les parties inférieures (coefficient de partage < 1).

CZ-FGT serait la méthode la plus adaptée pour le tirage de cristaux massifs de LMO de bonne qualité cristalline. Le plus grand avantage de cette méthode se trouve dans les faibles gradients de température, qui ne dépasseraient pas 1 K.cm^{-1} selon plusieurs praticiens de la méthode [Grigorieva 2017, 2019] [Galalshov 2010] [Shlegel 2017], contrairement au CZ conventionnel, où les gradients de température peuvent atteindre jusqu'à 100 K.cm^{-1} , lorsque cela s'avère nécessaire. Ces faibles gradients de température diminuent considérablement les contraintes thermiques, et évitent au cristal un choc thermique lors de son extraction à la fin du tirage.

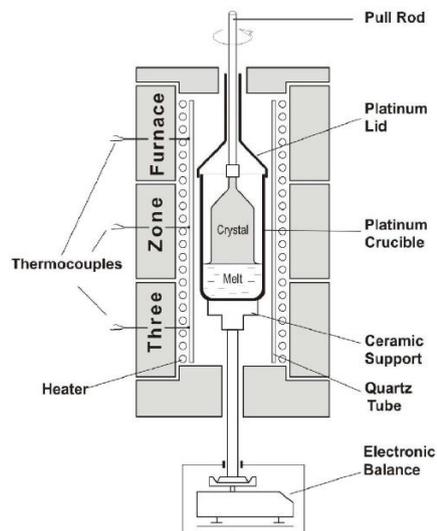


Figure I.10 Représentation schématique d'un four de tirage CZ-FGT [Grigorieva 2017].

La **Figure I.10** schématise un four de CZ-FGT, où les faibles gradients de température sont assurés par les 3 zones de chauffage indépendantes. Un autre avantage de CZ-FGT est la faible volatilisation, voire aucune [Grigorieva 2019], des composants du bain liquide grâce au confinement dans le creuset platine couvert. Enfin, les rendements massiques de cristallisation peuvent atteindre 80 % [Shlegel 2014].

Une étude comparative entre deux cristaux de LMO [Spassky 2015], l'un tiré par la méthode CZ conventionnelle, et l'autre par la méthode CZ-FGT, suggère que ce dernier est de meilleure qualité cristalline. Pour le premier cristal (CZ), un minimum de transmission à 370 nm est observé sur le spectre de transmission, correspondant à une bande d'absorption dans la zone de transparence. Ce minimum est beaucoup moins prononcé pour le deuxième cristal (CZ-FGT). L'origine de cette bande d'absorption dans la région spectrale du visible a été attribuée à la présence de lacunes d'oxygène dans le cristal. Donc, la densité de ces défauts ponctuels serait plus importante dans le cristal tiré par CZ, que dans le cristal tiré par CZ-FGT, et démontrerait un avantage de cette dernière (CZ-FGT).

Cependant, la méthode CZ-FGT en croissance de cristaux massifs de LMO présente aussi des inconvénients qui sont pour le moins non négligeables. Le plus grand inconvénient de cette méthode, en ce qui concerne la croissance de LMO, réside dans les faibles vitesses de tirage ($< 1\text{ mm}\cdot\text{h}^{-1}$). En effet, selon [Grigorieva 2017], pour obtenir un cristal de LMO de bonne qualité (**Figure I.11**), tiré dans le four de la **Figure I.10**, la vitesse de tirage doit être de $0,7\text{ mm}\cdot\text{h}^{-1}$, qui est une conséquence des faibles gradients de température. Un cristal de LMO, tiré avec une vitesse de tirage supérieure à $1\text{ mm}\cdot\text{h}^{-1}$, présente une interface de croissance (**Figure I.12 (b)**), constituée de parties rondes et de facettes appartenant aux familles $\{101\}$, $\{110\}$ et $\{001\}$. Le cristal est de mauvaise qualité et contient des inclusions, plus denses dans la partie inférieure du cristal (**Figure I.12 (a)**). Ceci peut être expliqué par la capture d'inclusions et la formation de défauts dans les joints entre la partie facettée et la partie rugueuse de l'interface de solidification. Le facteur de Jackson [Jackson 1967], calculé sur la base des valeurs mesurées de l'enthalpie et de la température de fusion ($34\text{ KJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ et 974 K , respectivement), est approximativement 4.2 ce qui favorise le mécanisme de croissance latérale (interface facettée). Les cristaux avec de grands facteurs de Jackson ($\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ [Alenkov 2017], ZnWO_4 [Artusa 2014], CdWO_4 [Vergados 2016]) sont tirés, par CZ-FGT, avec une grande vitesse (3-12 mm/h), de façon à avoir une interface de croissance complètement facettée et exclure la formation de parties rugueuses. Cette méthode n'est pas adaptée à la croissance de LMO, due à la présence de plusieurs familles de facettes avec des valeurs de distance inter-

réticulaire similaires, ce qui conduit à une croissance simultanée de facettes divergentes sur l'interface de croissance et donc à des cristaux de mauvaise qualité.

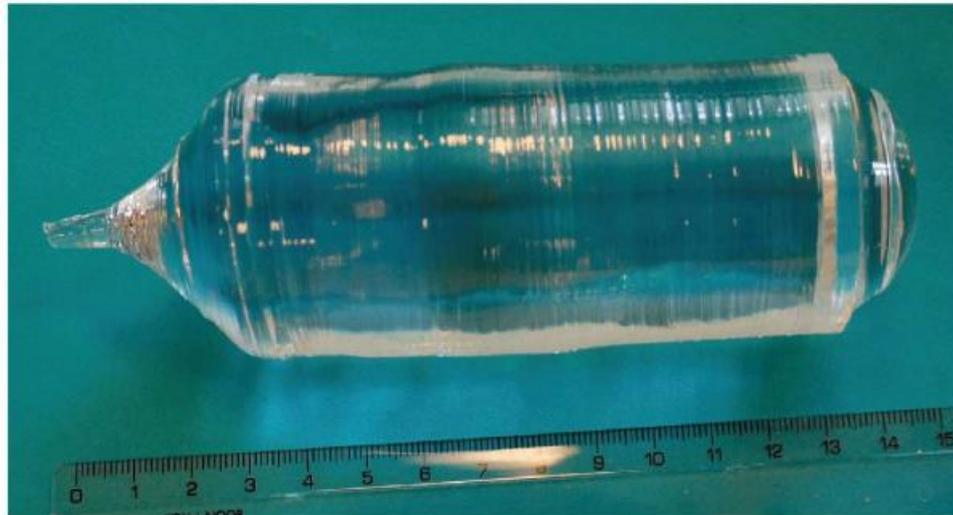


Figure I.11 Cristal de LMO tiré à 0.5 mm/h avec la méthode CZ-FGT [Grigorieva 2017].

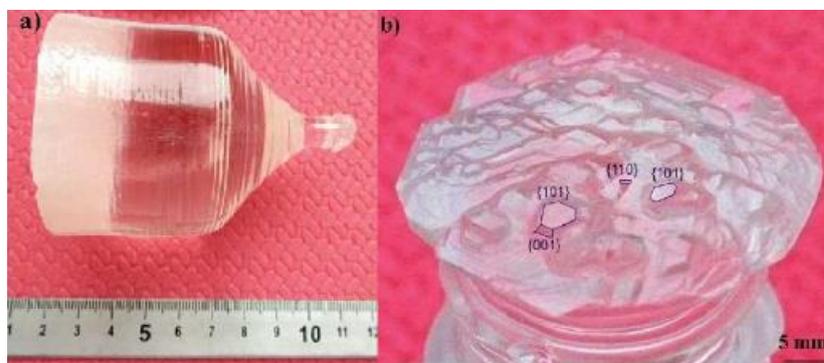


Figure I.12 Cristal de LMO tiré à 1 mm/h (a) et son interface de croissance (b) [Grigorieva 2017].

La croissance des cristaux de LMO, à partir de bain liquide, se fait dans des creusets en platine. En effet, un creuset en Al_2O_3 a été utilisé pour le tirage CZ de cristaux de LMO [Avetissov 2013]. À cause de l'interaction entre MoO_3 et Al_2O_3 , les cristaux de LMO contenaient des inclusions orange de $\text{LiAl}(\text{MoO}_3)_2$. Comme les tirages des cristaux se font sous air, les creusets en iridium risquent de se dégrader rapidement et ne sont donc pas adaptés aux

tirages de LMO. Le creuset platine utilisé dans la configuration CZ-FGT (**Figure I.10**) est plus grand et plus complexe que le creuset simple utilisé en CZ, et donc plus cher à la production, ce qui constitue un autre inconvénient de CZ-FGT. D'autant plus que les propriétés mécaniques et la pureté des creusets platine se dégradent au fil des tirages (grossissement de grains, inclusion d'impureté dans les joints de grains), ce qui oblige à changer périodiquement les creusets.

Un autre inconvénient de CZ-FGT est la difficulté de contrôler la croissance des cristaux. Sur la configuration de la **Figure I.10**, il n'est pas possible de visualiser les cristaux durant tout le processus de tirage car le creuset en platine est fermé. En plus, le contrôle des trois éléments chauffants indépendants est difficile [Grigorieva 2017], ce qui rend le processus moins reproductible, et pas forcément le mieux adapté pour une production de masse comparé au CZ conventionnel.

I-3. Conclusion et objectifs

Dans ce premier chapitre, nous avons vu l'intérêt et les avantages des cristaux de LMO dans la recherche de $2\beta 0\nu$ du ^{100}Mo . Ce travail de thèse qui s'inscrit dans le cadre du projet ANR [CLYMENE](#) consiste à faire croître par la méthode CZ classique des cristaux massifs (~ 500 g) de LMO de bonne qualité cristalline et contenant le moins d'impuretés radioactives (^{40}K , ^{238}U , ^{228}Th).

Les différentes méthodes de croissance des cristaux massifs de LMO (CZ, Bridgman verticale, croissance en solution) ont été décrites et discutées dans ce chapitre I. Nous avons choisi d'utiliser la méthode CZ pour la croissance de nos cristaux. Notre objectif est de démontrer qu'on peut tirer des cristaux massifs de LMO de bonne qualité cristalline avec une méthode qui est plus rapide et moins chère que la méthode CZ-FGT. La croissance CZ et les caractérisations des cristaux de LMO sont traitées dans le chapitre II de ce manuscrit.

Les propriétés du LMO, et plus spécifiquement celles qui sont importantes pour les applications bolométriques (conductivité thermique, température de Debye, chaleur spécifique, coefficient d'absorption, rendement de scintillation, pour l'essentiel), ont été présentées dans ce chapitre. Les propriétés mécaniques des cristaux de LMO n'ont jamais été étudiées. Ces propriétés sont en liaison directe avec la génération des dislocations dans les cristaux soumis à des contraintes thermomécaniques pendant les processus de croissance et d'usinage, ce qui

résulte en des contraintes résiduelles susceptibles d'être à l'origine de la fracturation des cristaux. C'est pour cette raison que nous avons décidé d'étudier les propriétés élastiques (coefficients d'élasticité, limite élastique) et plastiques des cristaux de LMO, notamment après que des fractures à l'usinage de ces derniers aient été rapportées dans la littérature [**Stelian 2020**] [**Chen 2018b**]. Notre travail sur les propriétés mécaniques est présenté dans le chapitre III.

Toujours dans la logique d'étudier le risque de fissuration du LMO pendant l'élaboration, nous avons développé un modèle de calcul des champs de température et des contraintes thermomécaniques dans le cristal pendant le tirage CZ. Notre objectif est de mettre en lien la méthode utilisée pour le tirage des cristaux de LMO, en l'occurrence CZ, et leurs propriétés mécaniques. Le modèle et les résultats de calcul sont présentés dans le chapitre IV.

Chapitre II Synthèse, croissance Czochralski et caractérisation des cristaux de LMO

Dans ce deuxième chapitre, nous commençons par présenter les expériences de purification des poudres primaires, le trioxyde de molybdène (MoO_3) et le carbonate de lithium (Li_2CO_3), utilisées dans la synthèse de LMO, ainsi que les résultats des caractérisations des poudres obtenues. Nous présentons ensuite la méthode de synthèse de la charge primaire de LMO, à partir d'un mélange stœchiométrique des poudres, ainsi que les deux charges de LMO synthétisées et utilisées pour le tirage Czochralski des monocristaux.

Dans la troisième partie de ce chapitre, nous décrivons d'une manière exhaustive le dispositif de croissance Czochralski utilisé pour le tirage de tous nos cristaux et les étapes du processus de tirage. Les résultats des caractérisations de la densité des dislocations des cristaux de LMO élaborés sont présentés dans la quatrième partie.

II-1. Purification des poudres primaires

II-1-1. Objectifs de la purification

Les cristaux de LMO, élaborés dans le cadre du projet CLYMENE, serviront comme cœur de bolomètre scintillant pour la détection des désintégrations $2\beta 0\nu$ de l'isotope ^{100}Mo . Le bruit de fond de détection dépend en grande partie de la pureté de ces cristaux et notamment de la teneur en isotopes radioactifs, émetteurs de rayonnement γ , qui sont principalement : ^{40}K ($32 \text{ Bq}\cdot\text{g}^{-1}$), ^{238}U ($1.24 \cdot 10^4 \text{ Bq}\cdot\text{g}^{-1}$), ^{232}Th ($4.10 \cdot 10^3 \text{ Bq}\cdot\text{g}^{-1}$) et ^{226}Ra ($3.66 \cdot 10^{10} \text{ Bq}\cdot\text{g}^{-1}$) qui fait partie de la chaîne de désintégration de l' ^{238}U . La première source de ces contaminants dans les cristaux de LMO se trouve dans les poudres primaires utilisées pour la synthèse de LMO, à savoir, le trioxyde de molybdène (MoO_3) et le carbonate de lithium (Li_2CO_3). L'objectif fixé par le projet CLYMENE est la réalisation de cristaux de LMO avec une radioactivité inférieure à $1 \text{ (Bq}\cdot\text{g}^{-1})$ pour le ^{40}K et $0,01 \text{ (Bq}\cdot\text{g}^{-1})$ pour l' ^{238}U , le ^{232}Th et le ^{226}Ra .

Au début de la thèse, les processus de purification des poudres primaires ont été développés et optimisés à l'ICMCB de Bordeaux. Ensuite, les dispositifs de purification ont été transférés à la plateforme industrielle CristalInnov de Montmélian (73), dans une salle voisine de la salle de tirage des cristaux afin d'éviter le transport de la poudre et diminuer ainsi le risque

de contamination. Cependant, il est important de noter que, malgré tous les efforts fournis pour le nettoyage de l'environnement de travail à CristalInnov, ce dernier reste largement insuffisant pour y conduire une purification suffisante (parcelle multidisciplinaire partagée par plusieurs personnes, courants d'air importants...).

II-1-2. Purification de MoO₃

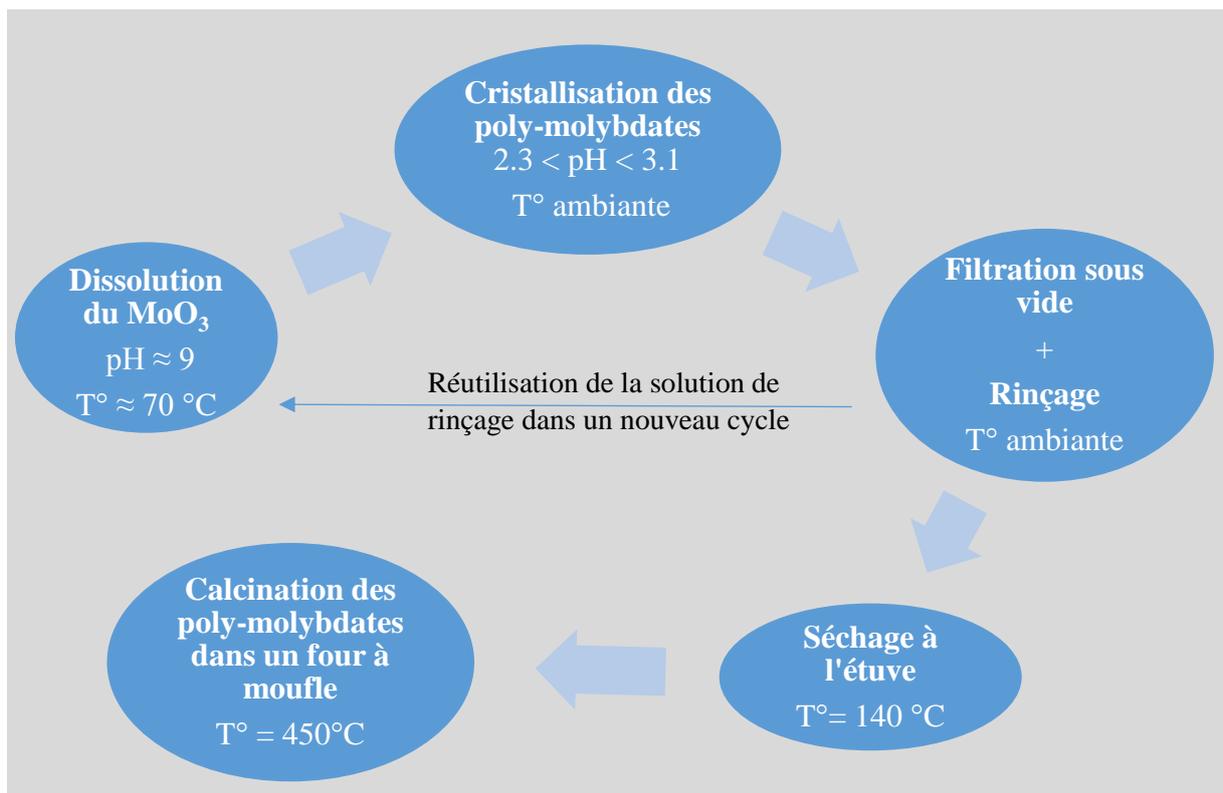


Figure II.1 Cycle de purification de MoO₃.

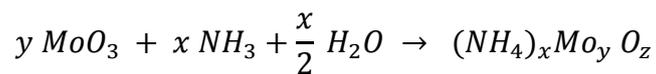
La méthode de purification du MoO₃ a été inspirée de [Vanderpool 1968]. La poudre primaire utilisée dans le processus de purification est une poudre synthétique de haute pureté (5N5), d'une couleur vert jaunâtre, fournis par Alfa Aesar. La masse de MoO₃ purifiée par cycle de purification est de 60 g pour des raisons de facilité de contrôle des paramètres de la purification. La **Figure II.1** présente les étapes d'un cycle de purification. Le principe est basé sur la dépendance de la composition des poly-molybdates en fonction du pH de la solution. La phase que nous cherchons à obtenir est (NH₄)₂Mo₄O₁₃, qui se forme pour un pH entre 2,3 et 3,1 où les molybdates des impuretés ne précipitent pas. Les cristallisoirs, les couvercles, les filtres et les spatules utilisés sont en PTFE et fournis par Servilab.

Etape 1 (dissolution de la poudre) :

Soixante grammes de poudre de MoO₃ et de l'eau milli-Q sont versés dans un cristalliseur à raison de 1 ml d'eau pour 1 g de poudre. 78 ml d'ammoniaque sont rajoutés à la solution (1.3 ml d'ammoniaque pour 1 ml d'eau) pour avoir un pH ≈ 9. La solution est chauffée jusqu'à 70°C (au-dessus de 70 °C, NH₃ se volatilise et le pH diminue) sur une plaque chauffante et mélangée à l'aide d'un agitateur magnétique. La dissolution totale de la poudre MoO₃ dure 1 heure au maximum.

Etape 2 (cristallisation) :

Après dissolution complète de la poudre et obtention d'une solution transparente, le chauffage de la solution est arrêté et du HCl, concentré à 35%, est rajouté goutte à goutte (le pH diminue très rapidement) à la solution jusqu'à un pH compris entre 2,3 et 3,1. A la fin de la deuxième étape, une suspension liquide blanche et visqueuse est obtenue, contenant les poly-molybdates souhaités, cristallisés à pH acide selon l'équation globale :



La cristallisation totale des poly-molybdates dure 18 - 20 heures. Pour des pH inférieurs à 2,3, nous avons identifié par DRX la formation de la phase (NH₄)_{0.944}H_{3.304}Mo_{5.292}O₁₈ qui contient un taux important de métaux lourds. Pour un pH > 3,1, plusieurs poly-molybdates apparaissent, tel que (NH₄)₆Mo₇O₂₄, (NH₄)₄Mo₅O₁₇ ou (NH₄)₂Mo₂O₇.

Etape 3 (filtration + rinçage) :

Les poly-molybdates en suspension dans le liquide, obtenus à l'issue de la deuxième étape, sont séparés de la solution à l'aide d'un appareil de filtration sous vide. La suspension est versée dans la partie haute du système, alors que la partie basse est connectée à une pompe primaire. La mise en route de cette pompe aspire la suspension à travers une membrane en PTFE (diamètre des pores ≈ 0.2 μm) séparant les deux parties de l'appareil. L'opération est répétée trois fois avec rinçage avec une solution acide (même pH que la suspension liquide) à chaque fois.

La solution issue de la filtration est utilisée une deuxième fois dans un nouveau cycle de 60g, dans le but de récupérer les poly-molybdates qui n'auraient pas précipité ou n'auraient pas été filtrés. La solution de filtration est réutilisée pour 3 cycles maximum. Il avait été vérifié

antérieurement à l'ICMCB, qu'au-delà, la solution devient saturée en contaminants et risque de contaminer la poudre à purifier.

Etape 4 (séchage) :

Les poly-molybdates obtenus après filtration sont séchés dans une étuve sous air à 140°C pendant 3 heures.

Etape 5 (calcination) :

Après séchage, les poly-molybdates sont versés dans un creuset en alumine dense couvert (Degussit AL23), et calcinés dans un four à moufle à une température de 450°C pendant 12 heures. Nous obtenons MoO₃ selon la réaction suivante :



Le rendement massique après 3 cycles de purification est $\eta_{MoO_3} = 96\%$. Un bon rendement est important d'un point de vue économique et écologique, surtout s'il est envisagé ultérieurement de purifier de la poudre MoO₃ enrichie en ¹⁰⁰Mo, très onéreuse (~ 70 US\$/g).

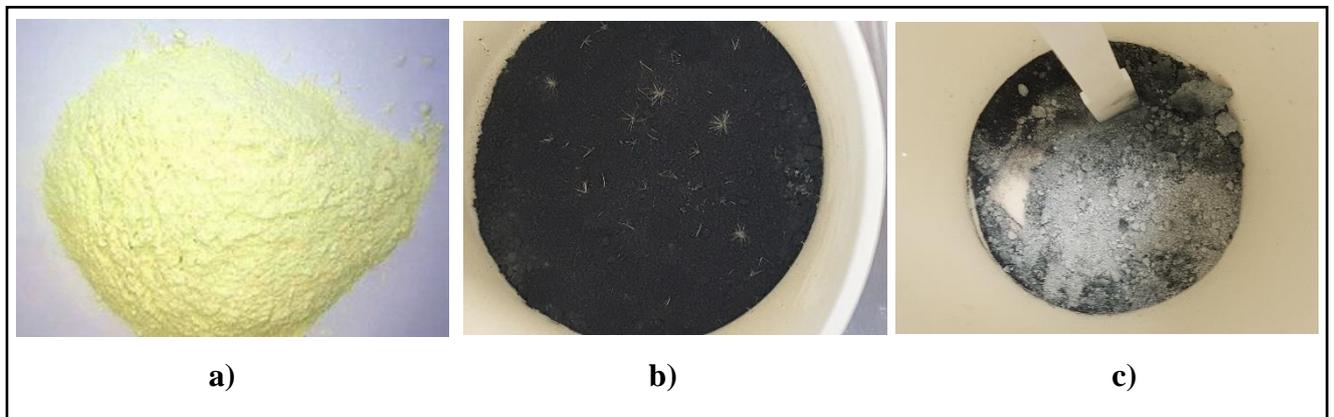


Figure II.2 Apparence de la poudre MoO₃ avant et après purification. **a)** poudre primaire ; **b)** Surface de la poudre après calcination ; **c)** intérieur de la poudre après calcination.

La **Figure II.2** montre la poudre de MoO₃ avant et après purification. La couleur noire et grise du produit obtenu est différente de la couleur vert jaunâtre du produit primaire. L'analyse DRX de la poudre purifiée ne montre que les pics de diffraction du MoO₃, sauf pour

un seul lot où il reste quelques pics, de faible intensité et difficilement indexables mais qui peuvent appartenir aux pics de diffraction de MoO_2 (**Figure II.3**).

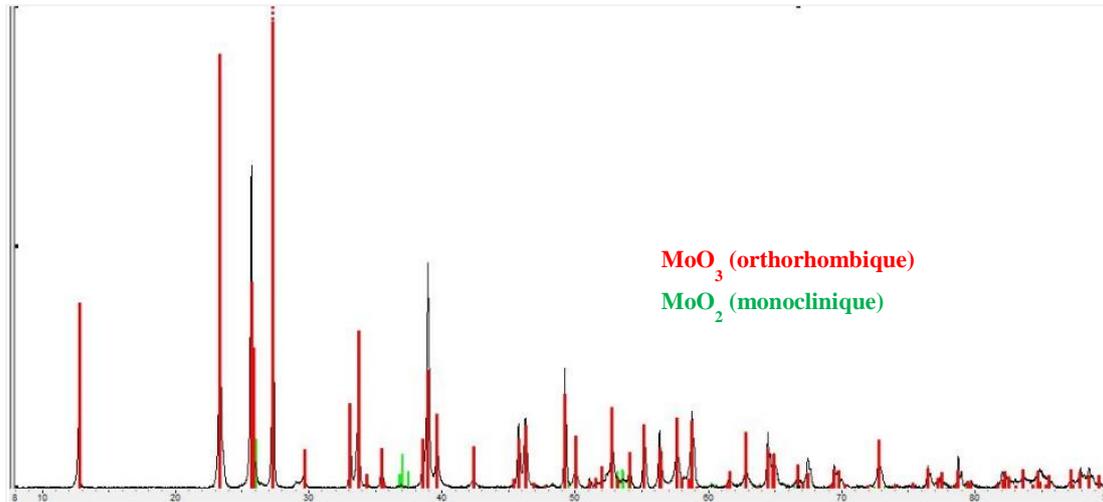


Figure II.3 Analyse DRX de la poudre MoO_3 purifiée.

Nous observons sur les images MEB (Microscope Electronique à Balayage) des deux poudres, présentées sur la **Figure II.4-a**, que les grains de la poudre purifiée sont nettement plus gros ($> 10 \mu\text{m}$) que les grains de la poudre primaire (quelques μm). Ce grossissement de grains est dû au traitement thermique subi par la poudre purifiée lors de la calcination des polymolybdates. Les analyses EDS (spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie) des deux poudres (**Figure II.4-b**) nous révèlent les mêmes éléments chimiques, à savoir le molybdène et l'oxygène. Les surfaces des échantillons analysés sont recouvertes d'une couche nanométrique de carbone par pulvérisation cathodique, dans le but d'augmenter la conductivité électrique de la surface et d'y éviter l'accumulation d'électrons, posant problème pour l'obtention d'une bonne image MEB. Ce qui fait que la concentration en carbone des deux poudres ne peut pas être analysée. D'autre part, la limite de détection d'EDS est estimée au mieux à 0,1% de concentration.

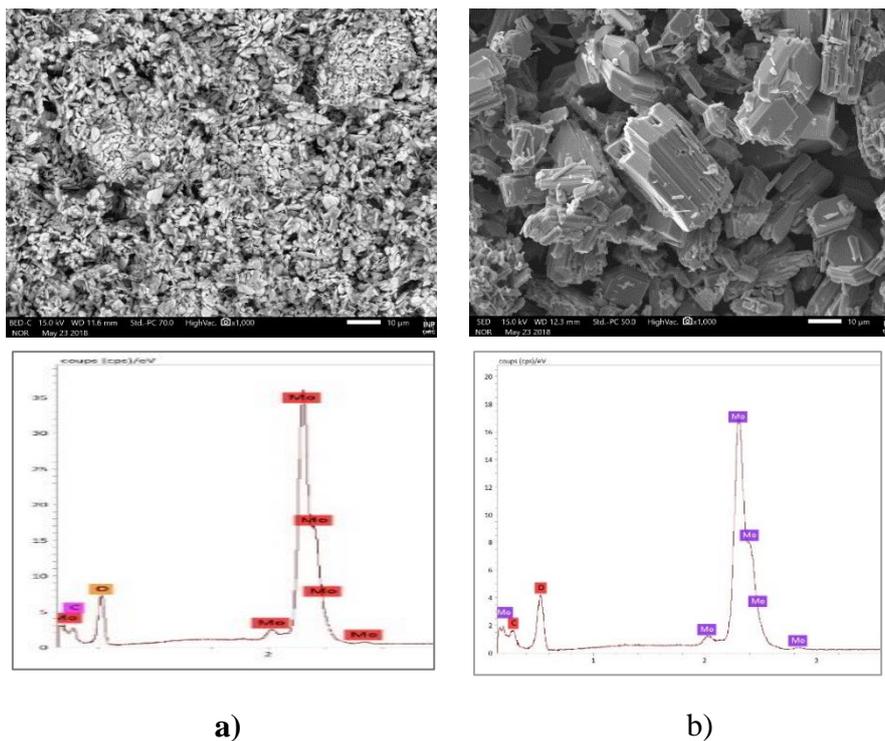


Figure II.4 Images MEB et analyses EDS de MoO₃,

a) avant purification ; **b)** après purification.

Dans [Tsz-Wai 2013], du MoO₃ noir, qui présente des performances photo-catalytiques intéressantes, a été préparé à partir d'un MoO₃ de couleur vert jaunâtre par un recuit de 1 heure à 300 °C sous ultravide (10⁻⁶ Torr). Le changement de couleur s'accompagne de l'introduction de niveaux d'énergie électroniques à l'intérieur de la bande interdite. Dans notre cas, il se peut que l'étape de calcination des poly-molybdates à 450°C pendant 12 heures dans un creuset couvert soit à l'origine de la couleur noire du MoO₃.

Le **Tableau II.1** présente les résultats des analyses GDMS (spectrométrie de masse à décharge lumineuse) des deux poudres. Les analyses ont été effectuées dans le laboratoire privé EAG. Nous avons réussi à diminuer la teneur en potassium de 24 ppm dans la poudre primaire à 1.4 ppm dans la poudre purifiée. La teneur en tungstène a elle aussi diminué de moitié. Par contre nous avons contaminé la poudre primaire en fer, augmentant sa teneur de 0.5 ppm à 7.9 ppm mais comme ce n'est pas un émetteur gamma, il ne constitue pas de problème de radio-pureté vis-à-vis de l'application finale des cristaux de LMO, seulement une légère modification des propriétés optiques. Les teneurs en thorium, uranium et radium des deux

poudres (avant et après purification) ne sont pas comparables, dû à la limite de détection de la GDMS qui est bien inférieure aux teneurs de ces trois éléments, de l'ordre de la ppb. Le **Tableau II.1** présente aussi les résultats d'analyse GDMS d'une troisième poudre de MoO₃ fournie par American Elements qui s'avère plus pure, surtout en termes de teneur en potassium, que la poudre purifiée. C'est cette poudre-là qui sera utilisée lors de la synthèse de la charge de LMO pour la croissance des cristaux.

Eléments	MoO ₃ (Alfa Aesar) avant purification (ppm)	MoO ₃ après purification (ppm)	MoO ₃ (American Elements) (ppm)
Na	1,5	2,2	3,6
Al	0,44	7,9	7,9
K	24	1.4*	0.92*
Ca	1,5	3,8	3,6
Ti	≤ 15	≤ 5.3**	≤ 6.6**
Mn	0,04	0,13	0,03
Fe	0,5	7,9	7,3
Co	0,03	0.19*	0.22*
Ni	0.07	0,08	0,09
Rb	0.21	0.10*	0.07*
Sr	0.08	0.79*	1.2*
Cs	≤ 3.6	≤ 0.28*	≤ 0.07*
Ba	≤ 2.5	≤ 0.15*	≤ 0.06*
W	120	58	60
Tl	0.26	0.56*	0.57*
Pb	0.11	0.05*	0.13*
Bi	0,07	0.08*	0.02*
Th	≤ 0.005*	≤ 0.0007*	≤ 0.0005*
U	≤ 0.02*	≤ 0.003*	≤ 0.003*
Ra	≤ 0.006*	≤ 0.005*	≤ 0.006*

Tableau II.1 Résultats des analyses GDMS des différentes poudres de MoO₃.

-* : limite ultime -** : interférence possible

II-1-3. Purification de Li₂CO₃

Le cycle de purification de Li₂CO₃ est schématisé sur la **Figure II.5**. La masse de la poudre purifiée est de 60 g par cycle. La poudre primaire utilisée pour la purification, d'une pureté de 99.999 % et de couleur blanche, est fournie par Alfa Aesar.

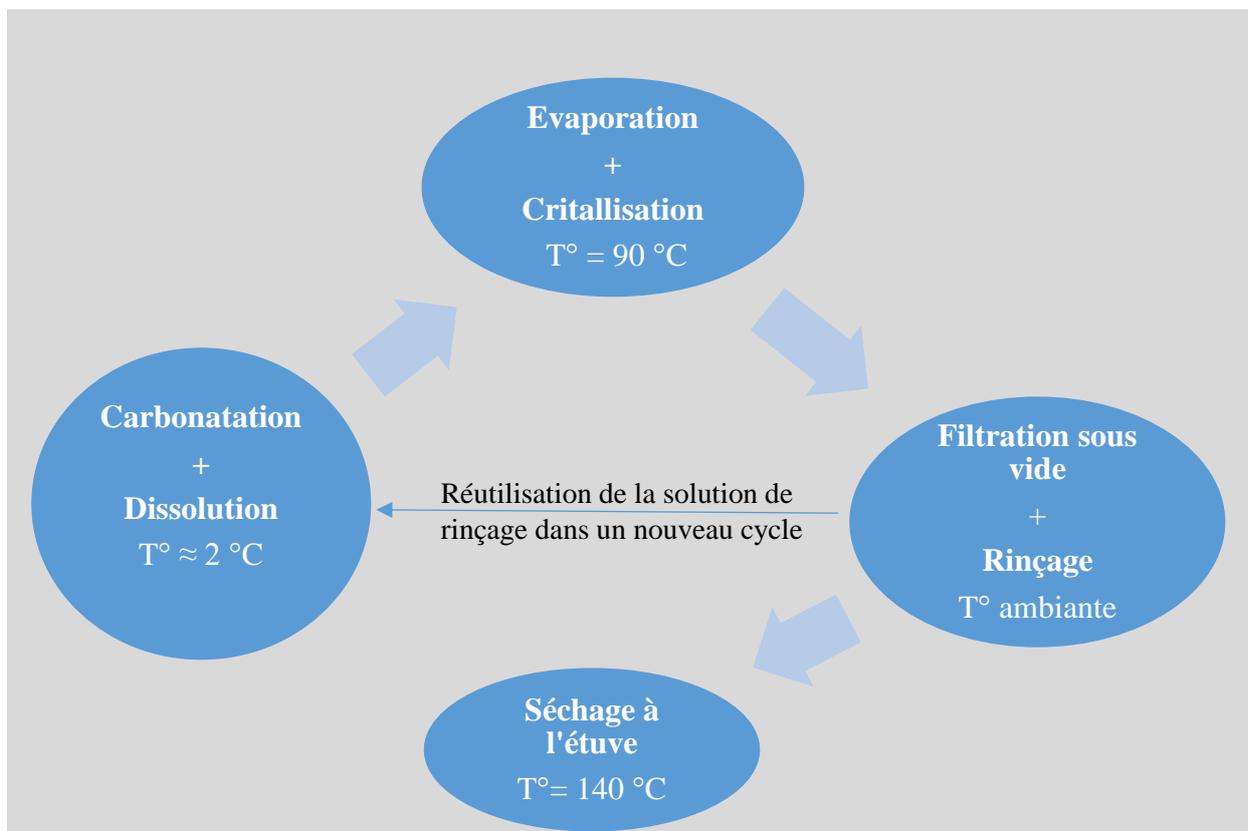
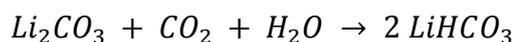


Figure II.5 Cycle de purification de Li_2CO_3 .

Étape 1 (carbonatation + dissolution) :

60 g de Li_2CO_3 et 600 ml d'eau milli-Q sont versés dans un ballon tricol en Pyrex, refroidi dans un cristalliseur rempli de glace pilée. La température de la solution est de 2 °C à 3 °C. Du CO_2 pur, provenant d'une bouteille, est injecté dans la solution à travers l'un des trois cols de la bouteille dans le but de former l'hydrogénocarbonate de lithium comme suit :



L'hydrogénocarbonate de lithium est plus soluble que le carbonate de lithium comme le montre la **Figure II.6**. La dissolution totale de la poudre dure 3 heures.

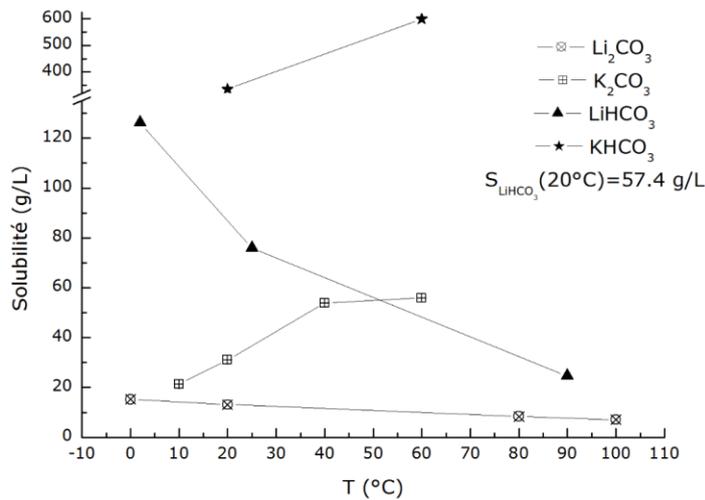


Figure II.6 Limite de solubilité des composés MCO₃ en fonction de la température. M = Li₂, K₂, LiH, KH [Lide 2009].

Etape 2 (évaporation + cristallisation) :

La solution transparente obtenue à l'issue de l'étape précédente est versée dans un cristallisateur, chauffée à 90 °C à l'aide d'une plaque chauffante et mélangée par un agitateur magnétique. Le chauffage est arrêté après que 83 % à 90 % du volume total de la solution se soit volatilisé. Nous obtenons à la fin une suspension liquide blanche contenant le Li₂CO₃ cristallisé (partie solide) dont la solubilité est faible à haute température contrairement aux contaminants que nous cherchons à éliminer et qui restent dissous dans la partie liquide de la suspension.

Etape 3 (Filtration + rinçage) :

Le Li₂CO₃ et le liquide constituant la suspension sont séparés à l'aide du même appareil de filtration sous vide utilisé pour le MoO₃. L'opération est refaite 3 fois avec des rinçages avec de l'eau milli-Q chaude (≈ 90°C) précédant chaque filtration. Comme dans le processus de purification du MoO₃, la solution de filtration est réutilisée deux fois dans de nouveaux cycles de purification.

Etape 4 (séchage) :

Le précipité visqueux et humide de Li₂CO₃ est transféré dans un cristallisateur en PTFE et mis à sécher dans une étuve à 140°C pendant 3 heures. Nous obtenons une poudre bien blanche de la même couleur que la poudre primaire. Les analyses DRX ne révèlent que les pics

appartenant au Li_2CO_3 . Le rendement massique de trois cycles de purification est $\eta_{\text{Li}_2\text{CO}_3} = 95 \%$.

La **Tableau II.2** présente les analyses GDMS de la poudre Li_2CO_3 avant et après un cycle de purification. Nous constatons que nous contaminons la poudre primaire en potassium au lieu de la purifier, sans pouvoir émettre d'hypothèse sur l'origine de cette pollution. La teneur reste néanmoins faible (~ 0.23 ppm). Pour la synthèse de LMO, nous avons décidé d'utiliser la poudre de Li_2CO_3 telle quelle, sans purification préalable.

Eléments	Li_2CO_3 (Alfa Aesar) avant purification (ppm)	Li_2CO_3 après purification (ppm)
Na	0,50	0,40
Al	0,68	0,56
K	0.09*	0.23*
Ca	2,3	2,9
Ti	0,02	0,03
Mn	< 0.05	< 0.05
Fe	0,50	0,29
Co	< 0.01	< 0.01
Ni	< 0.05	< 0.05
Rb	< 0.05	< 0.05
Sr	< 0.1	< 0.1
Cs	< 50	< 50
Ba	$\leq 12^{**}$	< 5
W	< 0.05	< 0.05
Tl	< 0.01	< 0.01
Pb	0.03*	0.03*
Bi	< 0.01	< 0.01
Th	$\leq 0.005^*$	$\leq 0.009^*$
U	$\leq 0.004^*$	$\leq 0.005^*$
Ra	$\leq 0.03^*$	$\leq 0.01^*$

Tableau II.2 Résultats des Analyses GDMS de Li_2CO_3 avant et après purification.

-* : limite ultime, -** : interférence possible

II-2. Synthèse de LMO

Pour les synthèses de LMO, les poudres primaires seront donc utilisées sans purification préalable. Les synthèses de LMO ont été menées à la plateforme CristalInnov dans la même salle contenant le four de tirage Czochralski utilisé pour la croissance de tous nos cristaux. Les étapes de la synthèse de LMO par voie solide à partir des poudres primaires MoO_3 et Li_2CO_3 sont présentées sur la **Figure II.7**.

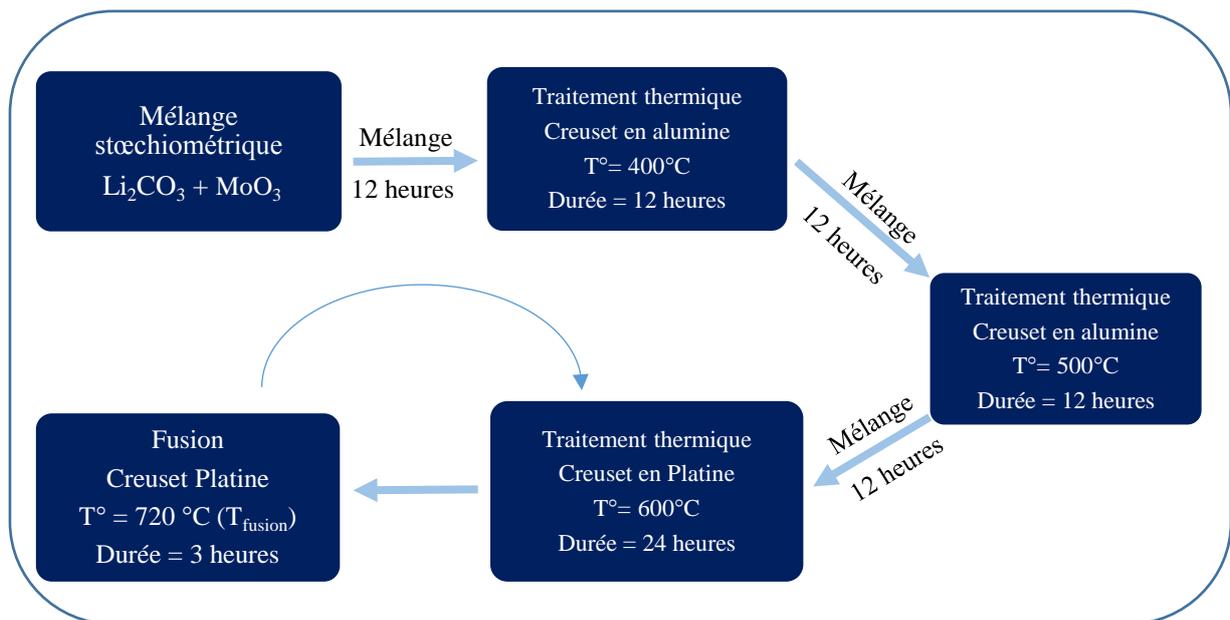


Figure II.7 synthèse de LMO à partir des produits primaires Li_2CO_3 et MoO_3 .

Un mélange stœchiométrique de MoO_3 et de Li_2CO_3 ($\frac{m_{\text{MoO}_3}}{m_{\text{Li}_2\text{O}_3}} \approx 1.948$) est chauffé dans un four à moufle, à 400°C puis 500°C pendant 12 heures et à 600°C pour une durée de 24 heures. L'intérêt de ces traitements thermiques progressifs est d'éviter une éventuelle volatilisation de l'oxyde de molybdène, ce qui changerait la stœchiométrie du mélange. Pour les deux premiers traitements thermiques (400°C , 500°C), les creusets contenant le mélange sont en alumine dense (Degussit AL23) et de forme conique afin de faciliter l'extraction du mélange (légèrement fritté à 500°C). Pour le dernier traitement thermique, le mélange est versé dans le même creuset en platine utilisé pour le tirage des cristaux de LMO à cause du fort frittage du mélange à 600°C qui rend son extraction très difficile. La quantité de LMO dans le creuset en platine est faible, car la masse volumique du produit obtenu à 500°C est bien inférieure à celle du LMO solide. Une fusion du LMO obtenu est nécessaire après le traitement

thermique à 600°C afin de le rendre plus compact et pouvoir continuer à remplir le creuset avec du produit traité à 500°C. Les deux dernières étapes de la synthèse (chauffage à 600 °C + fusion) sont refaites jusqu'au traitement de l'intégralité du mélange. Avant chaque traitement thermique, le mélange de poudres est introduit dans des bouteilles en Nalgene et agité à l'aide d'un Turbula pendant 12 heures pour augmenter son homogénéité.

Le **Tableau II.3** présente les synthèses de LMO réalisées dans le cadre de ce travail. La charge issue de la synthèse n°1 est utilisée pour la croissance du premier cristal de LMO destiné au montage d'un bolomètre scintillant. L'autre synthèse était destinée aux tirages des cristaux de LMO fournissant les échantillons nécessaires pour les différentes caractérisations réalisées dans le cadre de ce travail de thèse.

	Poudres primaires	Pureté	Fournisseur	Quantité de LMO synthétisée
Synthèse n°1	MoO ₃	5N	American Elements	1158 g
	Li ₂ CO ₃	5N	Fox-Chemicals	
Synthèse n°2	MoO ₃	5N5	Alfa Aesar	1773 g
	Li ₂ CO ₃	5N	Fox-Chemicals	

Tableau II.3 Synthèses de LMO réalisées dans le cadre de ce travail de thèse.

Synthèse n°1 :

C'était la première synthèse réalisée dans le cadre de la thèse. Pour son traitement thermique à 600 °C, le mélange de poudre était contenu dans un grand creuset en alumine et non pas dans le creuset en platine. Le mélange a fortement fritté sous l'effet de la chaleur ce qui a rendu son extraction du creuset très difficile entraînant la cassure de ce dernier. De plus, le diamètre du fritté était supérieur à celui du creuset en platine censé l'accueillir, ce qui nous a obligé à le découper en deux avec une scie à disque et à le broyer dans un mortier en agate (SiO₂).

Synthèse n°2 :

Toutes les étapes de la synthèse se sont déroulées sans incident. La seule observation qui a été faite concernant la charge de LMO après son traitement thermique à 600°C est qu'elle

présentait des taches de couleur jaune (**Figure II.8**). Il faut noter qu'au moment de cette synthèse, le creuset en platine avait déjà beaucoup servi pour plusieurs expériences de croissance de cristaux LMO de différentes puretés et notamment du LMO impur (3N). Même s'il a été rigoureusement nettoyé avec des bains d'acide chlorhydrique chauds, ce peut être l'origine de ces grains jaunes.

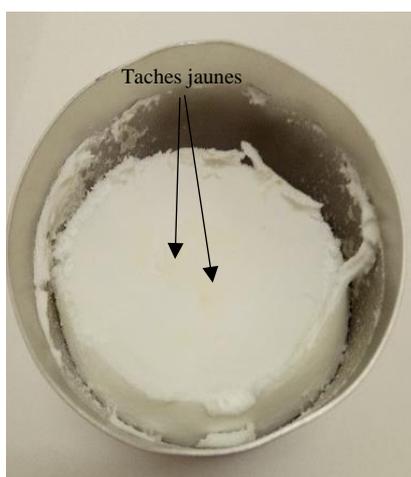


Figure II.8 Charge de LMO issue de la synthèse n°2.

	Après traitement thermique à 400 °C	Après traitement thermique à 500 °C	Après traitement thermique à 600 °C et avant fusion
Synthèse n°1	Li ₂ MoO ₄ (PQ), Li ₄ Mo ₅ O ₁₇ (PQ) MoO ₃ (PQ) Li ₂ CO ₃ (GQ) Li ₂ Mo ₄ O ₁₃ (IQ)	Li ₂ MoO ₄ (GQ) Li ₄ Mo ₅ O ₁₇ (PQ) MoO ₃ (PQ), Li ₂ Mo ₄ O ₁₃ (IQ),	Li ₂ MoO ₄
Synthèse n°2	Li ₂ MoO ₄ (GQ) Li ₄ Mo ₅ O ₁₇ (PQ) MoO ₃ (GQ) Li ₂ CO ₃ (GQ)	Li ₂ MoO ₄ (GQ) Li ₄ Mo ₅ O ₁₇ (PQ) MoO ₃ (IQ)	Li ₂ MoO ₄

Tableau II.4 Analyses DRX de l'évolution du mélange stœchiométrique (MoO₃ + Li₂CO₃) après chaque traitement thermique durant les deux synthèses de LMO.

PQ : petite quantité GQ : grande quantité IQ : quantité infime

Nous avons étudié par DRX l'évolution de la composition du mélange stœchiométrique des poudres MoO_3 et Li_2CO_3 après chaque traitement thermique subi durant les deux synthèses de LMO. Les résultats sont présentés sur le **Tableau II.4** avec les proportions qualitatives de chaque phase. Après le traitement thermique à 400°C , Les phases Li_2MoO_4 et $\text{Li}_4\text{Mo}_5\text{O}_{17}$ se sont formées en petite proportion, avec la formation aussi de la phase $\text{Li}_2\text{Mo}_4\text{O}_{13}$ en infime proportion durant la synthèse n°1. La quasi-totalité de MoO_3 et de Li_2CO_3 a réagi après le traitement thermique à 500°C , le mélange est composé alors principalement de Li_2MoO_4 et de $\text{Li}_4\text{Mo}_5\text{O}_{17}$. A la fin des deux synthèses, nous n'observons que du Li_2MoO_4 pour les deux charges obtenues.

II-3. Croissance Czochralski des cristaux de LMO

II-3-1. Dispositif de croissance

Avant le début de cette thèse, la croissance des cristaux de LMO dans le cadre du projet CLYMENE se faisait à l'ICMCB de Bordeaux. Le dispositif de tirage utilisé est présenté sur la **Figure II.9-a**. L'enceinte du four et la tête de tirage (incluant la balance) sont fabriquées par Cyberstar. Le chauffage est inductif avec couplage direct sur le creuset en platine ($60 \times 60 \text{ mm}^2$) qui est l'élément chauffant du dispositif. L'isolation thermique de la zone chaude (zone de croissance) est assurée essentiellement par des tubes en zircone poreuse. Le contrôle des paramètres de tirage, à savoir la puissance de chauffage, la vitesse de croissance et la vitesse de rotation de la canne de tirage se fait manuellement par l'intermédiaire de l'unité de contrôle Cyberstar. Plusieurs cristaux de LMO ont été obtenus dans cette configuration [Velazquez 2017] dont le plus gros pesait $\sim 230 \text{ g}$ avec un diamètre de $\sim 40 \text{ mm}$ (**Figure II.9-b**). Néanmoins, la reproductibilité des tirages était impossible. En effet, des problèmes d'instabilité de l'interface de solidification se sont produits dans plusieurs expériences de tirage, provoquant une croissance radiale et axiale très rapide (quelques minutes) du cristal jusqu'à ce que ce dernier touche les bords du creuset dans certains cas ou le fond du creuset dans d'autres. Ainsi, une cristallisation du bain liquide par le bas s'est produite dans plusieurs tirages. Ces problèmes empêchaient l'obtention de cristaux plus massifs avec une bonne reproductibilité de production.

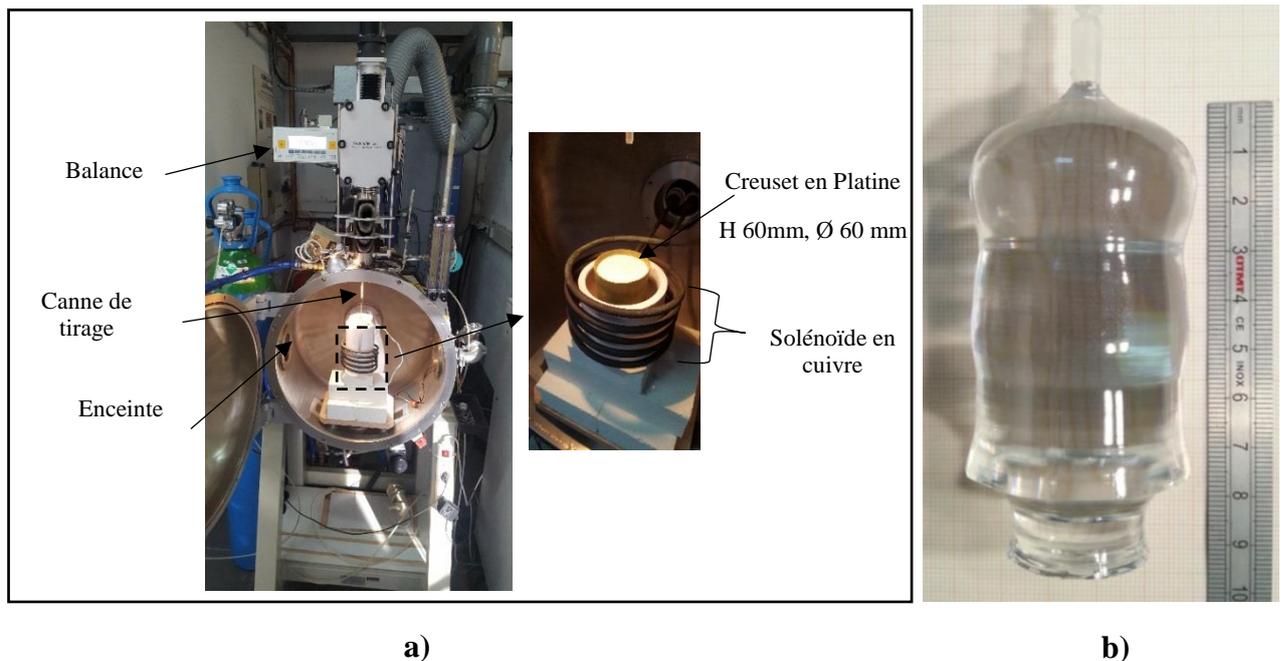


Figure II.9 Croissance Czochralski de LMO à l'ICMCB.
a) Dispositif de croissance ; **b)** Monocristal de LMO de 230 g.

La **Figure II.10** présente le dispositif de tirage Czochralski de la plateforme CrisallInnov, nommé « TIROX », utilisé pour la croissance de tous les cristaux dans le cadre de la thèse. L'enceinte du four de croissance est composée de deux parties amovibles superposées, qui facilitent les manipulations faites dans l'enceinte, à savoir la mise en place et le centrage du montage thermique. La partie supérieure contient une cavité au travers de laquelle passe la canne de tirage et une lentille permettant d'observer la croissance des cristaux. La canne de tirage en alumine est liée à une canne métallique rotative accrochée à une balance de la marque Cyberstar et dont la précision de mesure est 0.001 g. L'ensemble composé de la balance, la canne et le système de rotation, appelé « tête de tirage », peut être monté ou descendu verticalement. Le chauffage du four est inductif, le solénoïde en cuivre creux est alimenté en courant alternatif par un générateur de courant de la marque Five Celes. Le générateur et le solénoïde sont reliés via un boîtier contenant des condensateurs de façon à former un circuit RLC. L'enceinte du four et le solénoïde sont refroidis par circuit d'eau fermé contenant un thermostat de façon à garder la température de l'eau de refroidissement à environ 28 °C. Si la température de l'eau dépasse 28 °C, le circuit de refroidissement bascule alors sur une source d'eau de ville.

Les paramètres de tirage, tels que la vitesse de translation et de rotation et la puissance de chauffage, sont contrôlés à l'aide de la centrale de commande de la marque Cyberstar. L'avantage de cette centrale, par rapport à celle du dispositif de tirage à l'ICMCB, est qu'elle dispose du logiciel de tirage en forme Cyberstar qui, moyennant un bon réglage des paramètres PID, permet le contrôle de la dérivée de la masse (g.h^{-1}), en régulant la puissance de chauffage, jusqu'à ce qu'elle soit égale à la vitesse de consigne.

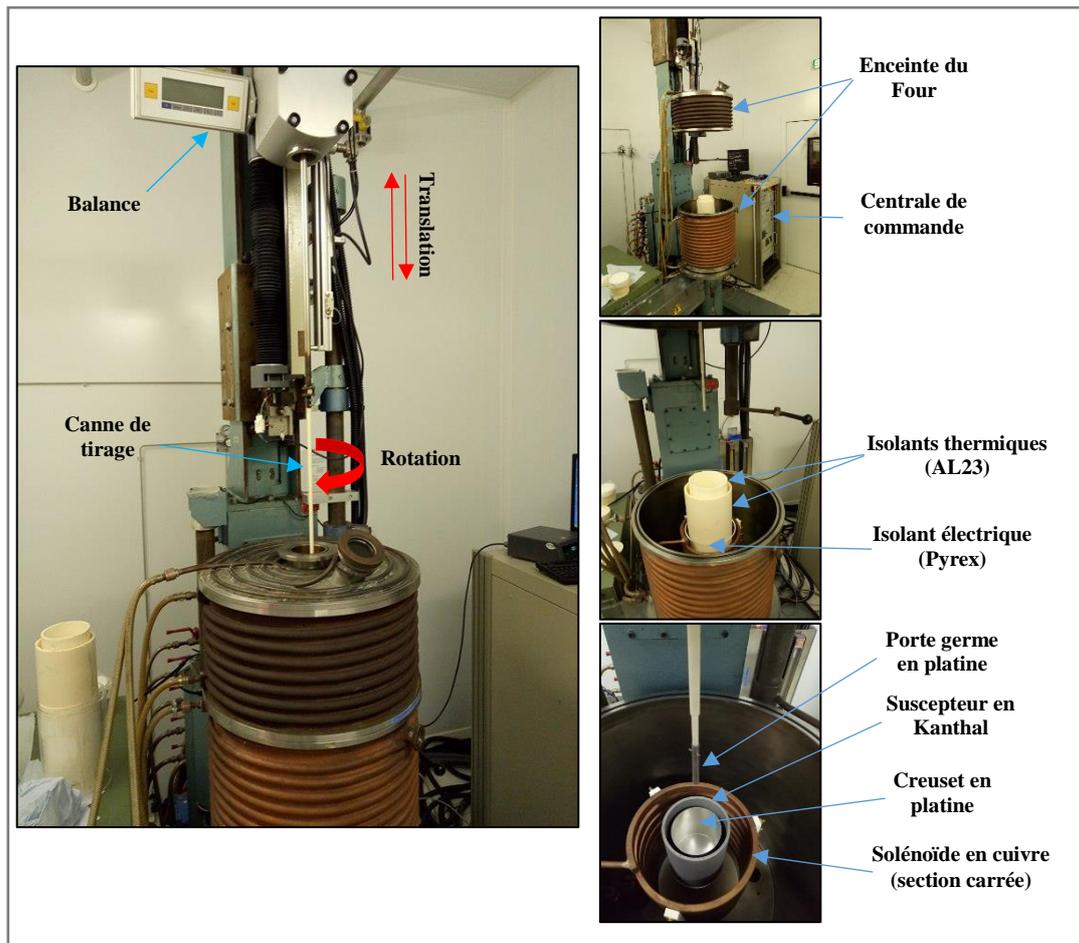


Figure II.10 Dispositif de tirage Czochralski « TIROX » à CristalInnov.

Le montage thermique de croissance, schématisé sur la **Figure II.11**, a été optimisé par simulation numérique [Stelian 2018] à partir du montage thermique du four de l'ICMCB (**Figure II.9-a**). Les objectifs étaient d'éviter une surchauffe de la surface du liquide pour limiter l'évaporation ; d'obtenir une interface légèrement convexe et d'éviter la solidification au fond du creuset. L'élément chauffant du montage est le suscepteur en Kanthal (alliage fer-chrome-aluminium) très résistant à haute température sous air. L'utilisation d'un suscepteur

comme élément chauffant, contrairement à la configuration de l'ICMCB où le couplage magnétique se faisait directement sur le creuset, permet un meilleur contrôle du champ de température dans le bain liquide et donc une interface de solidification plus stable tout au long de la croissance du cristal. La position du solénoïde par rapport à l'élément chauffant, à savoir le suscepteur en Kanthal dans notre configuration de tirage, a été abaissée de quelques centimètres de façon à chauffer davantage le bas du creuset que le haut et éviter la solidification à partir du fond du creuset, pendant la croissance. Les écrans thermiques et le support du montage thermique sont des tubes en alumine dense (AL23), qui est certes un matériau moins isolant thermiquement que la zircone ou une alumine moins dense, mais de meilleure pureté et donc plus adapté au tirage des cristaux de LMO de haute pureté.

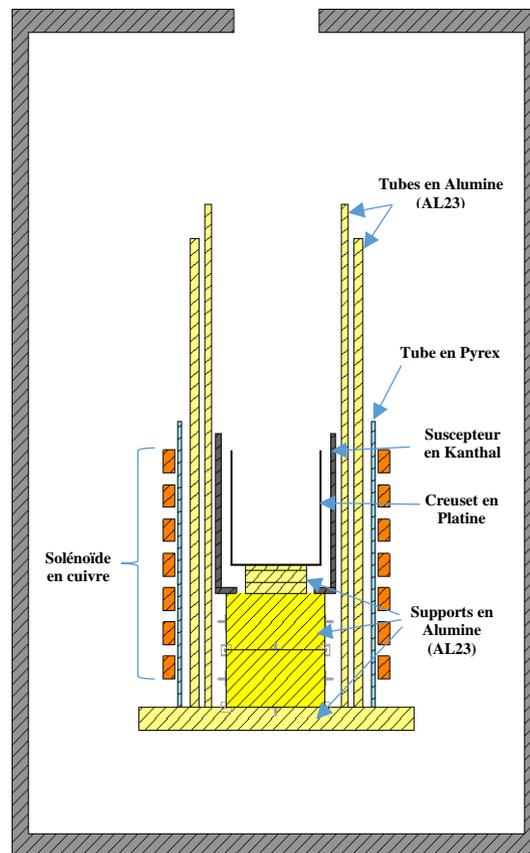


Figure II.11 Schéma du montage thermique du tirage Czochralski des cristaux de LMO.

Le creuset en platine, dont les dimensions (diamètre = 80 mm, hauteur = 100 mm) ont été optimisées par simulation pour le tirage de cristaux de LMO de 50 mm de diamètre, est

présenté sur la **Figure II.12**. Après quelques essais de chauffe, les grains du creuset ont considérablement grossi, le rendant plus fragile aux contraintes thermomécaniques. Cela est lié à sa haute pureté de 99,99 %. En fait, nous avons compris par la suite que le fournisseur préconise du platine 99.9 % pour des applications à haute température (comme la nôtre) et dont les grains grossissent beaucoup moins vite.



Figure II.12 Creuset en platine (Ø80 mm) à 99,99 % après quelques essais de chauffe jusqu'à ~800 °C.

II-3-2. Etapes d'un tirage Czochralski

Les étapes principales des expériences de tirage de tous nos cristaux dans le dispositif présenté précédemment (**Figure II.10**) sont résumées sur la **Figure II.13**.

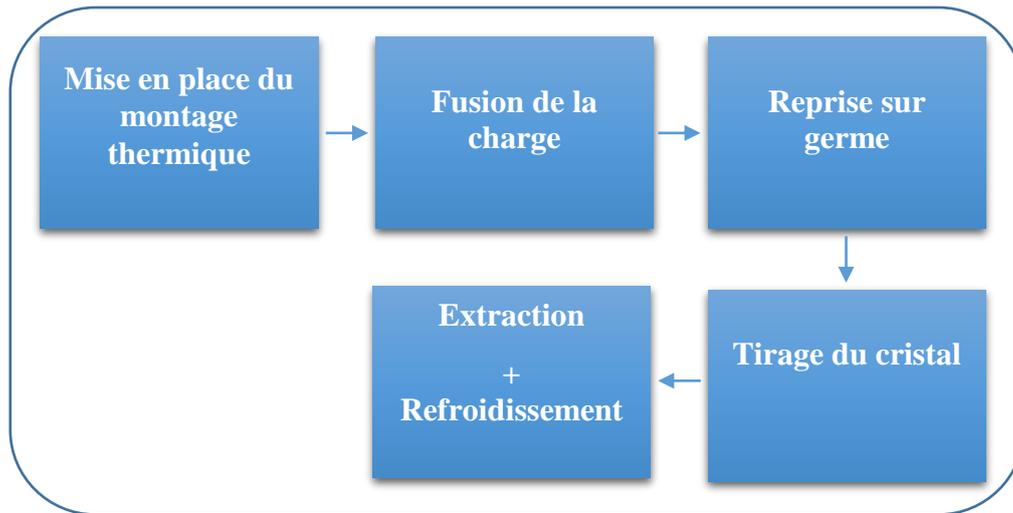


Figure II.13 Les étapes d'une expérience de croissance Czochralski des monocristaux de LMO.

Etape 1 : Mise en place du montage

Le germe monocristallin utilisé pour le tirage est usiné de façon à le fixer verticalement dans le porte-germe en platine, qui est fixé à son tour sur la canne de tirage en alumine dense. Les dimensions de cette dernière ont été définies pour faire en sorte que la canne métallique (qui s'oxyde à haute température) sur laquelle elle est fixée reste toujours en dehors de l'enceinte du four pendant tout le tirage. Le montage thermique avec la charge de LMO contenue dans le creuset est mis en place dans l'enceinte du four en faisant attention à ce que tous les éléments (creuset, suscepteur, support, isolants et solénoïde) soient centrés autour de l'axe de tirage (axe de la canne de tirage).

Etape 2 : Fusion de la charge

Après la mise en place du montage et la fermeture du four, le générateur est allumé et le four est chauffé lentement (~12 heures) jusqu'à la fusion totale de la charge qui correspond à une puissance de générateur égale à 26-27 % de la puissance maximale, et une température à la surface du bain d'environ 730 °C (mesurée par pyromètre optique). Le four est maintenu à cette température pendant au minimum 24 heures, jusqu'à ce que le liquide soit complètement fondu et transparent. La **Figure II.14** présente un exemple de bain de LMO qui n'a pas complètement fondu.

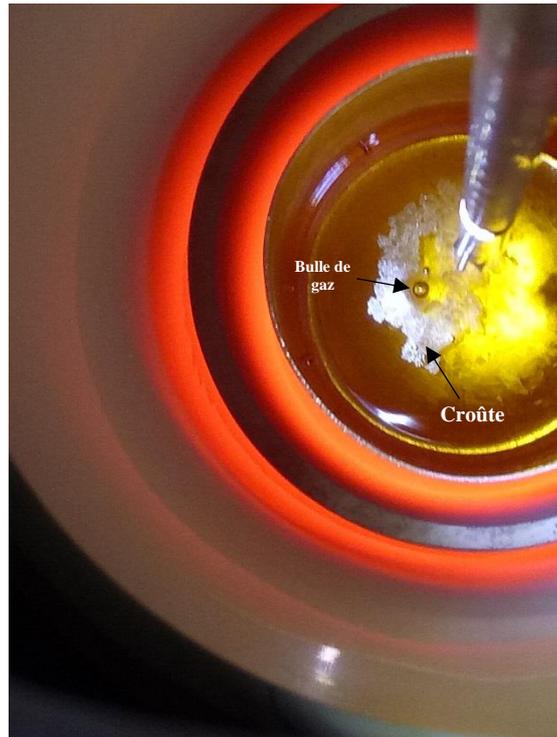


Figure II.14 Bain de LMO liquide avec une petite croûte solide flottant à la surface.

Etape 3 : Reprise sur germe

Après que le bain liquide de LMO soit complètement fondu, la puissance est diminuée de 0.5 – 0.8 % et le germe est descendu tout doucement en faisant des petites pauses de quelques minutes après chaque millimètre parcouru afin d'éviter de tremper un germe trop froid, ce qui provoquerait une cristallisation très rapide du liquide autour du germe et obligerait à surchauffer le four pour pouvoir la refondre. Au contact du germe avec la surface du liquide, la masse pesée par la balance augmente de ~ 0.1 – 0.2 g selon le diamètre du germe, du aux forces de tension superficielle exercées par la surface du bain liquide sur le germe. Le germe est ensuite abaissé de quelques millimètres afin de faire fondre sa partie basse, qui a subi l'usinage, et démarrer la croissance sur une surface plus propre. En abaissant le germe, la masse pesée par la balance diminue à cause de la poussée d'Archimède qui est opposée aux forces de tension superficielle.

Avant de démarrer le tirage, la puissance du chauffage (du générateur) est optimisée de façon à avoir :

- L'isotherme de solidification ($\sim T_f$ de LMO) à la surface du bain liquide ;

- Une masse pesée par la balance soit stable (il n'y a ni fusion du germe ni cristallisation du bain), soit en diminution lente ce qui permettra de démarrer la croissance avec un diamètre de cristal en diminution et faire ce qu'on appelle un « necking » comme le montre la **Figure II.15**. Le necking permet de se débarrasser d'une partie des dislocations qui se trouvent dans le germe car leur glissement et leur multiplication s'arrêtent sur la surface du necking.



Figure II.15 la partie du necking sur un cristal de LMO tiré par Czochralski.

Etape 4 : Tirage du cristal

Le contrôle des paramètres de tirage, à savoir la vitesse de croissance, la vitesse de rotation et la puissance du générateur, est assuré par un logiciel développé par Cyberstar pour la méthode Czochralski. La programmation d'une expérience de tirage sur ce logiciel se fait sur les trois fenêtres présentées sur la **Figure II.16**.

La première fenêtre (**Figure II.16-a**) permet de définir les dimensions des différentes parties du cristal et du creuset ainsi que les masses volumiques du cristal solide et du bain liquide. La première partie est une extension du germe qui peut être découpée du cristal final et utilisée comme germe de départ dans une autre expérience de croissance. La deuxième partie est l'épaule du cristal (« shoulder » en anglais) qui a la géométrie d'un cône, où le diamètre du cristal tiré (en réalité le taux de croissance en $g.h^{-1}$) est augmenté progressivement en baissant la puissance du générateur jusqu'à atteindre le diamètre de la partie cylindrique du cristal. Avant l'extraction du cristal du bain liquide, afin de diminuer l'effet du choc thermique qui s'ensuivra

dans le cristal (proportionnel au diamètre du cristal), ce dernier est diminué progressivement jusqu'à un diamètre quatre fois plus petit, ce qui forme la queue du cristal (« tail » en anglais).

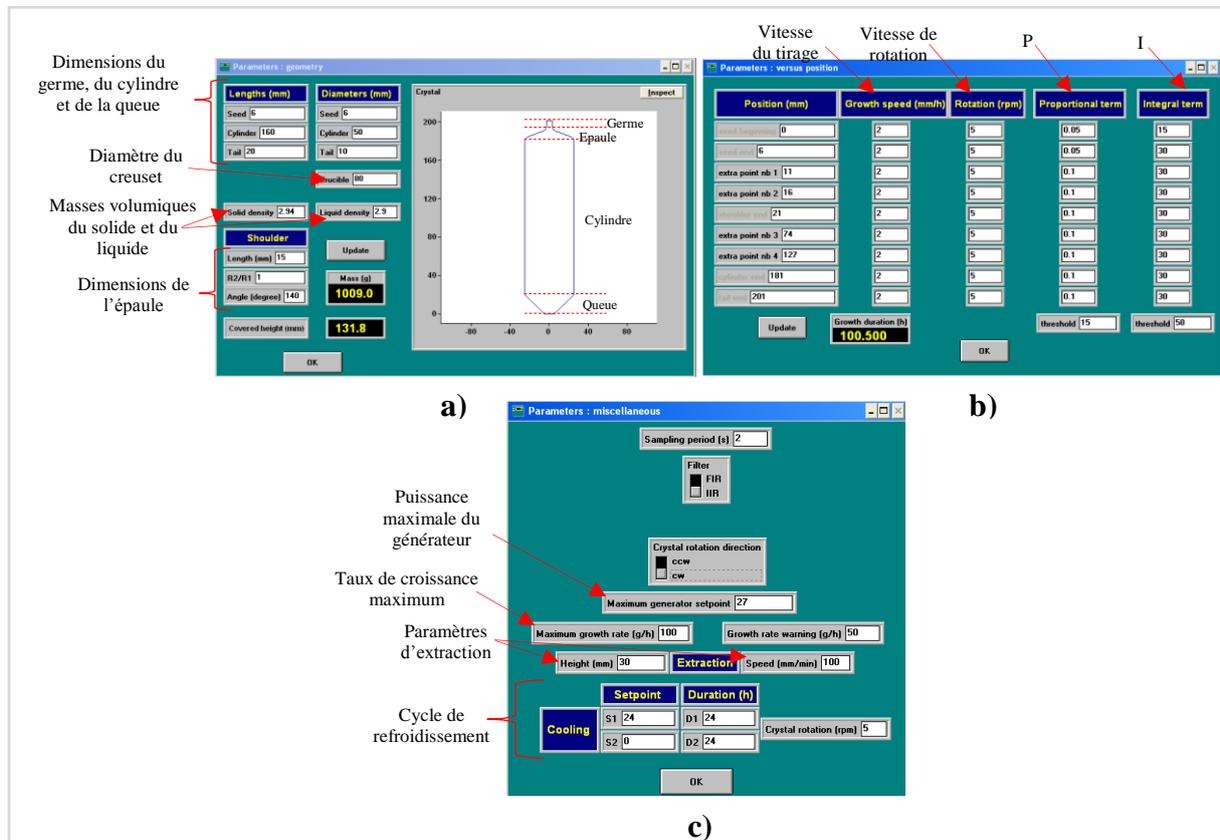


Figure II.16 Programmation du logiciel de tirage en forme développé par Cyberstar pour un tirage CZ. **a)** Géométrie et dimensions du cristal ; **b)** Paramètres de tirage ; **c)** Paramètres d'extraction et de refroidissement.

La deuxième fenêtre (**Figure II.16-b**) permet de prédéfinir la vitesse de croissance, la vitesse de rotation et les paramètres de régulation P (proportionnel) et I (intégral) à différents stades de la croissance. La vitesse de croissance n'est pas égale à la vitesse de tirage (vitesse de la translation de la canne de tirage) car elle prend en compte la diminution du niveau du bain liquide au fur et à mesure du tirage du cristal, d'où la nécessité de définir les masses volumiques du cristal solide et du bain liquide ainsi que le diamètre du creuset utilisé, sur la première fenêtre du logiciel. Dans toutes nos expériences de tirage, les vitesses de croissance ($0.5 - 2 \text{ mm.h}^{-1}$) et de rotation (5 tr.min^{-1}) sont maintenues stables tout le tirage. Les paramètres P et I déterminent la régulation de la puissance du générateur en fonction de l'erreur ε définie comme la différence entre le taux de croissance consigné et le taux de croissance réel ($\frac{\text{Gain en masse}}{\text{temps}}$). Une fois le tirage démarré et le logiciel activé, nous avons la possibilité de changer les

paramètres P et I ou de reprendre le contrôle manuel du tirage à n'importe quel moment. Au début du tirage (Germe + début de l'épaulement), quand le diamètre du cristal est petit, les paramètres P et I sont optimisés pour rendre la régulation de la puissance du générateur plus réactive afin d'éviter une diminution trop importante du diamètre du cristal ce qui provoquerait son décrochage du bain liquide et l'arrêt du tirage.

Sur la troisième fenêtre (**Figure II.16-c**), nous avons la possibilité de définir les paramètres d'extraction et du cycle de refroidissement à la fin du tirage, ainsi que la puissance maximale du générateur et le taux de croissance maximum. Si ces deux derniers sont atteints pendant le tirage, pour des raisons de sécurité, le cristal est extrait du bain liquide et le cycle de refroidissement est lancé.

Etape 5 : Extraction et refroidissement

À la fin du tirage, même si le logiciel de tirage nous offre la possibilité de prédéfinir les paramètres d'extraction du cristal, tous nos cristaux ont été extraits manuellement (après avoir désactivé le logiciel) afin de pouvoir arrêter l'extraction dès que le cristal se décroche du bain liquide et éviter de faire subir au cristal un choc thermique plus important en le tirant trop rapidement vers le haut (vers la zone froide). La vitesse d'extraction est de 30 mm.h⁻¹.

Après l'extraction du cristal, le cycle de refroidissement du four est lancé manuellement. Ce cycle consiste en une diminution linéaire en 24 heures de la puissance du générateur jusqu'à une puissance nulle.

II-3-3. Monocristaux de LMO et paramètres de croissance

Plusieurs monocristaux de LMO ont été tirés par la méthode Czochralski dans le dispositif présenté précédemment (**Figure II.10**). La description et les paramètres de croissance de chaque monocristal sont rapportés sur le **Tableau II.5**. Les germes monocristallins de LMO utilisés pour le tirage des trois premiers cristaux ont été découpés dans un cristal tiré à l'ICMCB et sont orientés approximativement $[11\bar{2}0]$. Pour les deux derniers tirages, les germes utilisés ont été découpés dans LMO-3N-2 et orientés $[0001]$, qui est l'orientation de tirage la plus commune dans les publications scientifiques. Les méthodes d'orientation et de découpe sont présentées dans la quatrième partie de ce chapitre. Les analyses DRX sur des échantillons découpés dans tous les cristaux ne révèlent que les pics de diffraction de la phase LMO

rhomboédrique ($R\bar{3}$). Le premier cristal « LMO-5N-1 » a été tiré dans le but d'être utilisé pour le montage d'un bolomètre scintillant dans le cadre du projet CLYMENE. Les quatre autres cristaux ont été tirés afin de fournir les échantillons nécessaires pour les différentes caractérisations réalisées dans ce travail de thèse.

Cristal	Poids (g)	Diamètre (mm)	Charge	Orientation du germe	Creuset en platine utilisé Diamètre (mm)/Hauteur (mm)	Vitesse de croissance (mm.h ⁻¹)	Vitesse de rotation (tr.min ⁻¹)	Rendement de cristallisation
LMO-5N-1	820	~50	Synthèse 1	[11 $\bar{2}$ 0]	80/100	2	5	~74 %
LMO-3N-1	366	~40	LMO 3N (Sigma Aldrich)	[11 $\bar{2}$ 0]	60/60	2	5	~91 %
LMO-3N-2	316	~40	LMO 3N (Sigma Aldrich) + Synthèse 1	[11 $\bar{2}$ 0]	80/100	0.5	5	~58 %
LMO-5N-2	967	~50	Synthèse 2	[0001]	80/100	2	5	~81.4 %
LMO-5N-3	532	~50	Synthèse 2	[0001]	80/100	2	5	~66 %

Tableau II.5 Monocristaux de LMO tirés par la méthode Czochralski et paramètres de tirages correspondants.

LMO-5N-1 :

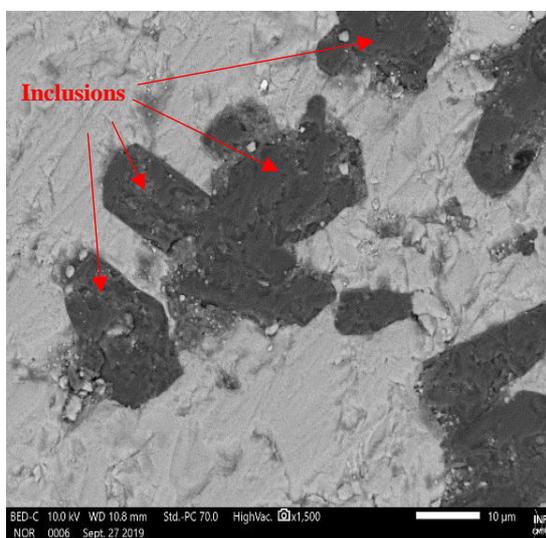
Le cristal est transparent mais contient des inclusions centimétriques bien blanches sous forme de flocons de neige dans sa partie supérieure, la partie inférieure ne contient pas d'inclusion (**Figure II.17**).

LMO-5N-1 a été envoyé au laboratoire CSNSM pour le montage d'un bolomètre scintillant. Nous avons pu récupérer la partie contenant les inclusions et les analyser au MEB et par EDS (**Figure II.18**). Les analyses révèlent la présence de silicium et d'aluminium en quantités considérables, ce qui n'est pas étonnant sachant que, pendant la synthèse, le creuset d'alumine s'est cassé avec le LMO dedans, et que ce dernier a été ensuite broyé dans un creuset en agate (SiO₂). Comme le montre la **Figure II.19**, après plus de 50 heures à ~730 °C, ces inclusions n'avaient pas fondu durant l'étape de fusion de la charge et flottaient sur le bain liquide à cause des hautes températures de fusion des oxydes de silicium (~ 1710 °C) et

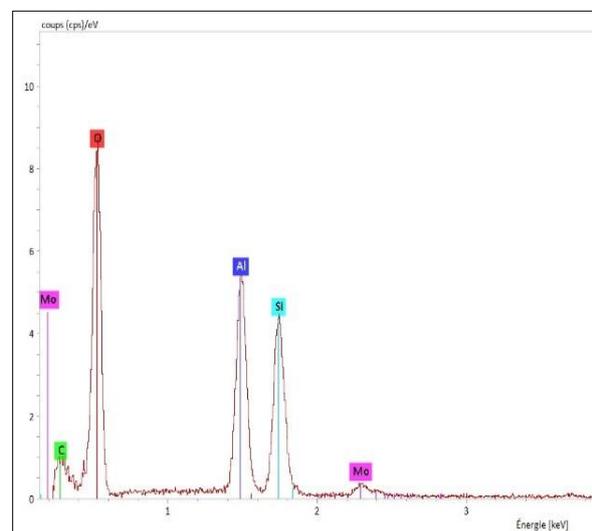
d'aluminium (~ 2050 °C). Ce phénomène nous incite à penser que SiO_2 et Al_2O_3 sont peu solubles dans LMO.



Figure II.17 Monocristal de LMO « LMO-5N-1 » tiré par la méthode Czochralski.



a)



b)

Figure II.18 Analyse des inclusions dans LMO-5N-1.

a) Images MEB, b) Analyse EDS.

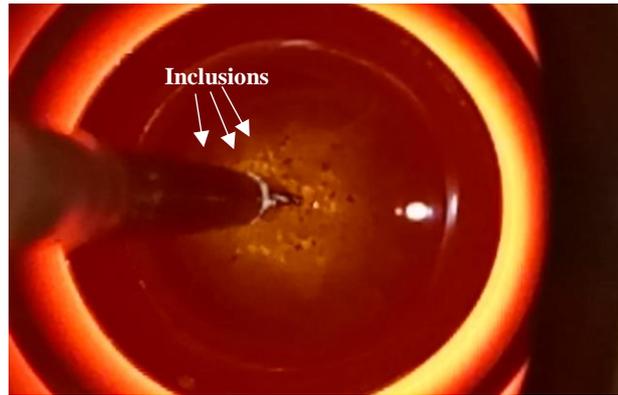


Figure II.19 Bain liquide avant tirage de LMO-5N-1, après 50 heures à $\sim 730^{\circ}\text{C}$.

Pour vider le creuset, le résidu de LMO restant a été refondu et entièrement enlevé par tirage Czochralski d'un poly-cristal (il ne restait qu'une fine croûte au fond du creuset). Le poly-cristal ainsi obtenu a été analysé par DRX. Sa partie supérieure, comme le montre la **Figure II.20**, est constituée à 100% de LMO et sera réutilisée comme charge pour le tirage de LMO-3N-2. La partie inférieure est constituée de LMO et de $\text{Li}_4\text{Mo}_5\text{O}_{17}$.

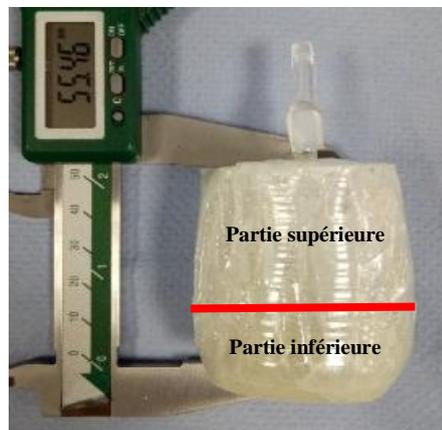


Figure II.20 Poly-cristal tiré à partir du résidu post-tirage de LMO-5N-1.

LMO-3N-1 :

Comme le LMO-3N-1 était destiné à fournir des échantillons pour les caractérisations des propriétés mécaniques de LMO, qui n'exigent pas des cristaux de haute pureté, nous avons choisi comme charge une poudre de LMO pure à 99.9 % (3N) fournie par Sigma-Aldrich et qui

coûte 3 fois moins cher que le LMO synthétisé à partir des poudres primaires très pures (5N). Pour ne pas polluer le creuset en platine utilisé pour le tirage de LMO-5N-1, nous avons utilisé un vieux creuset en platine qui avait servi pour plusieurs tirages de LMO à l'ICMCB.

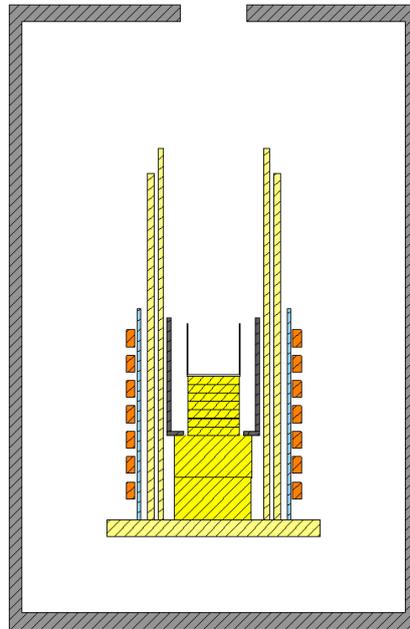


Figure II.21 Montage thermique utilisé pour le tirage de LMO-3N-1.

Comme le vieux creuset est plus petit, nous avons dû adapter la configuration du montage thermique, schématisée sur la **Figure II.11**, en rajoutant plus de disques supports en dessous du creuset comme le montre la **Figure II.21**.

Comme le montre la **Figure II.22-a**, LMO-3N-1 est fracturé dans sa partie supérieure avec un plan de fracture orienté [0001] (déterminé par la méthode de Laue). Nous avons observé, pendant le tirage, que cette fracture s'est produite durant la croissance, bien avant l'extraction du cristal. Le cristal est de couleur jaune et contient des inclusions le rendant moins transparent que LMO-5N-1, dont la densité augmente en allant vers le bas du cristal. Les inclusions sont beaucoup plus petites et de forme différente que celles du LMO-5N-1 comme le montre l'image prise au microscope optique dans le volume de LMO-3N-1 (**Figure II.22-b**).

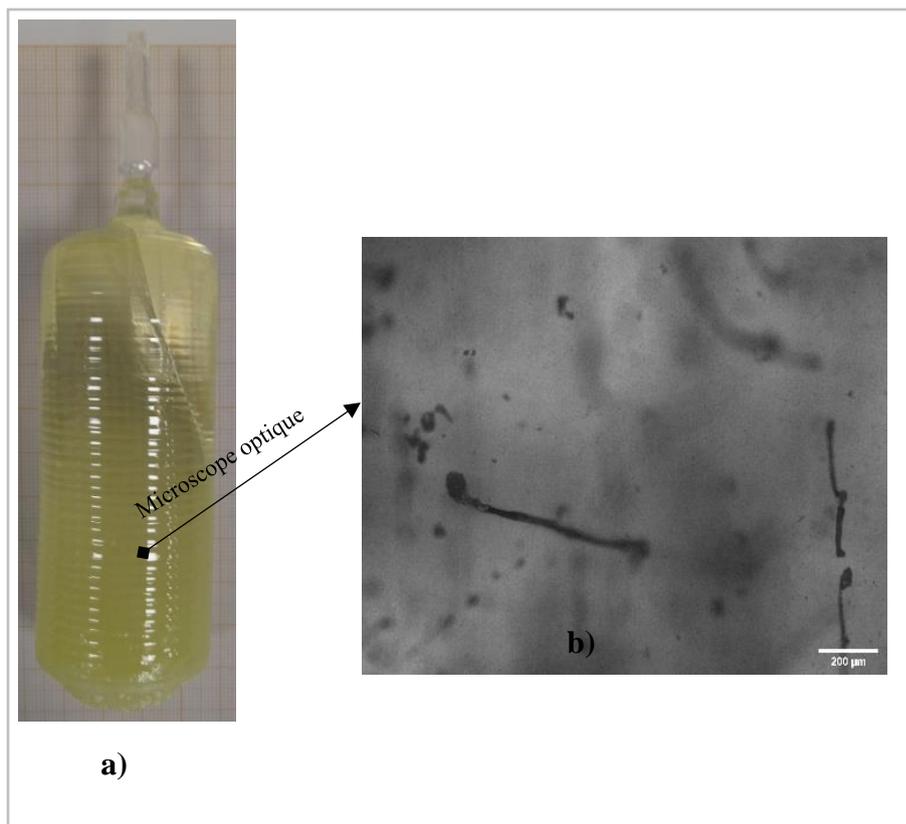


Figure II.22 a) LMO-3N-1, Ø 40 mm ; b) Image au microscope optique des inclusions.

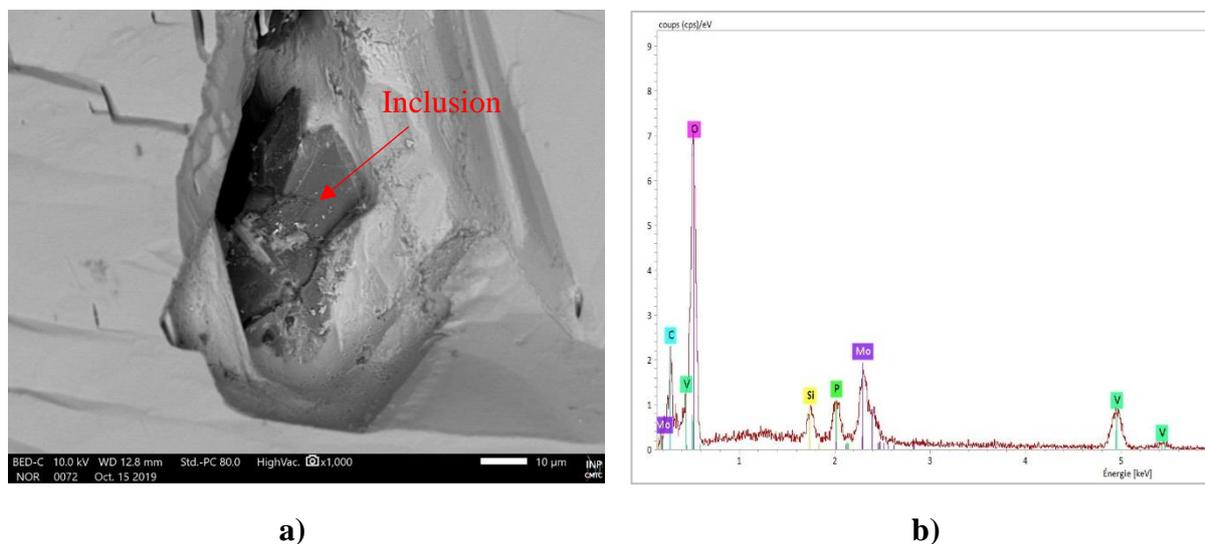


Figure II.23 Analyses des inclusions dans LMO-3N-1.

a) Image MEB ; b) Analyse EDS.

Les analyses EDS des inclusions ont révélé la présence de silicium, de phosphore et de vanadium. Les images MEB et les analyses EDS des inclusions sont présentées sur la **Figure II.23**. La poudre primaire de LMO utilisée pour le tirage de LMO-3N-1 a été analysée par GDMS. Les teneurs en phosphore, en silicium et en vanadium sont respectivement 4.7 ppm, 31 ppm et inférieure à 0.1 ppm. Ces teneurs peuvent, peut-être, expliquer la présence du phosphore et du silicium dans le cristal même si elles ne sont pas très élevées, mais la teneur en vanadium est trop faible pour que la poudre primaire soit la source de ce contaminant dans le cristal. Le vieux creuset en platine utilisé est probablement la source de ces contaminants.

LMO-3N-2 :

LMO-3N-2 a été tiré dans le même montage thermique utilisé pour le tirage de LMO-5N-1 (**Figure II.11**). La charge primaire était constituée du résidu restant dans le petit creuset en platine après le tirage du LMO-3N-1 et qui a été transférée dans le grand creuset en platine ainsi que de la poudre 3N pour un total de 384 g, de 50 g de la poudre restante de la synthèse 1 et de la partie supérieure du poly-cristal (116 g) obtenu après le tirage du LMO-5N-1, pour un total de 550 g de LMO.



Figure II.24 Monocristal de LMO « LMO-3N-2 » tiré par la méthode Czochralski.

Comme le montre la **Figure II.24**, LMO-3N-2 est aussi de couleur jaune mais plus transparent et contient beaucoup moins d'inclusions que LMO-3N-1. La forme du cristal est légèrement vrillée. Cela est dû au fait que le creuset a tourné pendant tirage à cause de son fond qui s'est légèrement déformé (**Figure II.25**) après le tirage du premier cristal (LMO-5N-1).



Figure II.25 Creuset en platine bombé après le tirage de LMO-5N-1.

LMO-5N-2 :

Avec sa masse de 967 g, son diamètre de ~50 mm et sa hauteur de plus de 170 mm, LMO-5N-2 est plus gros que les monocristaux de LMO jamais rapportés dans la littérature. La charge utilisée pour le tirage, d'une masse de 1188 g, est celle préparée par la synthèse 2. Comme le montre la **Figure II.26**, LMO-5N-2 est transparent et ne contient pas d'inclusion. Sa couleur ressemble à celle de la poudre de MoO_3 , vert jaunâtre. Le cristal présente des traces de facettes de croissance qui s'étendent sur toute sa longueur, signe de bonne qualité cristalline.



Figure II.26 Monocristal de LMO « LMO-5N-2 » de diamètre 50mm, tiré par la méthode Czochralski.

LMO-5N-3 :

La charge utilisée pour le tirage de LMO-5N-3 est constituée du résidu restant dans le creuset après le tirage de LMO-5N-2, auquel nous avons rajouté le reste de la poudre préparée par la synthèse 2, pour une masse totale de 810 g. Comme le montre la **Figure II.27**, le cristal ressemble au cristal précédent à l'exception que LMO-5N-3 contient des bulles de gaz dans sa partie supérieure. Pour des raisons de disponibilité de l'équipement, le tirage du cristal a été démarré deux heures après la fusion totale de la charge, contrairement à 24 heures minimum pour les autres tirages, ce qui n'était pas suffisant pour l'évacuation de tous les gaz issus de la fusion de LMO. Aucune trace de facette de croissance n'est observée sur le cristal.

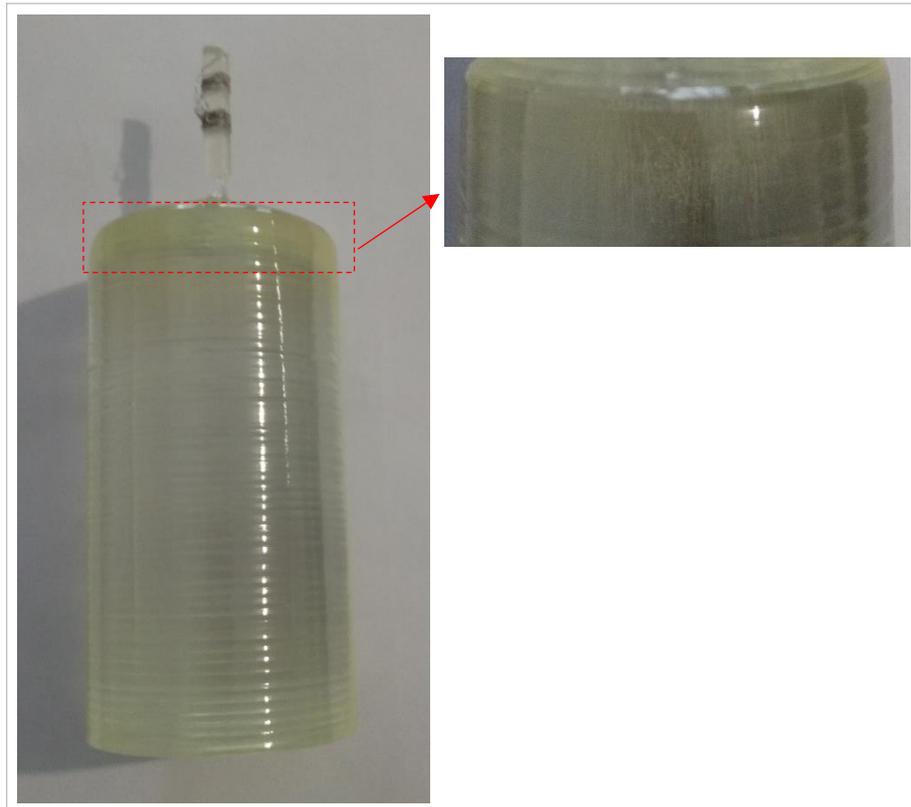


Figure II.27 Monocristal de LMO « LMO-5N-3 » tiré par la méthode Czochralski.

II-4 Caractérisation des cristaux

II-4-1. Orientation et usinage des monocristaux de LMO

III-4-1-1. Orientation des monocristaux de LMO

Tous nos monocristaux de LMO, à savoir les germes utilisés dans les expériences de croissance et les échantillons utilisés pour réaliser les différentes caractérisations, ont été orientés avec la méthode de Laue qui est un procédé de diffractométrie des rayons X où un faisceau polychromatique est diffracté par le monocristal étudié. L'orientation cristalline de ce monocristal est obtenue en indexant les taches de diffraction recueillies sur le cliché de diffraction qui est perpendiculaire au faisceau incident. Chaque tâche (faisceau) de diffraction correspond à un plan cristallographique d'indices (hkl) dont le facteur de structure est non nul.

Les expériences de diffraction ont été réalisées avec le diffractomètre « PHILIPS PW1730 » du Consortium des Moyens Technologiques Communs (CMTC) qui est la

plateforme de caractérisation des matériaux de Grenoble INP. Les rayons X sont produits par un tube à cathode de tungstène. Comme le montre la **Figure III.28**, la géométrie de diffraction est en réflexion, c'est-à-dire que les faisceaux sont diffractés vers l'arrière, à l'opposé du faisceau incident. Ils sont collectés sur une plaque photographique (cliché de diffraction) placée entre la source de rayons X et le monocristal étudié. Le faisceau incident passe à travers un trou se trouvant au milieu de la plaque photographique. Cette géométrie de diffraction en réflexion est plus adaptée aux cristaux volumineux, ou fortement absorbants, car elle ne nécessite pas l'amincissement de l'échantillon étudié contrairement à la géométrie de diffraction en transmission. L'échantillon est collé avec de la cire chaude sur une tête goniométrique, pivotante sur 3 axes ($\varphi_x = \pm 30^\circ, \varphi_y = \pm 30^\circ, \varphi_z = \pm 180^\circ$), et placé à 5 cm de la plaque photographique. Le temps d'acquisition est de 12 min pour une puissance d'accélération des rayons X qui est la plus faible autorisée par le diffractomètre (20 kV, 10 mA), afin d'obtenir le meilleur contraste.

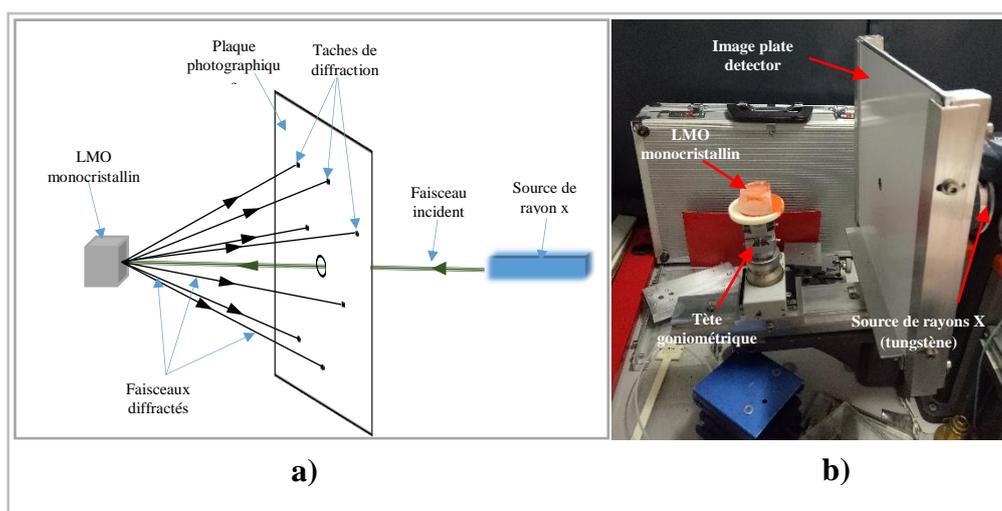


Figure II.28 Méthode de Laue pour l'orientation des monocristaux de LMO
a) schéma du montage en réflexion ; **b)** montage en réflexion du diffractomètre « PHILIPS PW1730 » au CMTC.

La plaque photographique (image plate detector) portant les tâches de diffraction est scannée. Un exemple de cliché de diffraction d'un monocristal de LMO est présenté sur la **Figure II.29-a**. Comme le faisceau incident est polychromatique (plusieurs longueurs d'onde λ), les taches de diffraction appartiennent à une projection d'une famille de sphère d'Ewald de rayon $\frac{2\pi}{\lambda}$. Les taches de diffraction sont indexées à l'aide du logiciel OrientExpress développé

au sein de l'Institut Polytechnique de Grenoble [**OrientExpress**]. Ce logiciel permet de calculer, grâce au groupe d'espace et aux paramètres de maille, les positions des tâches de diffraction dans les mêmes conditions expérimentales que l'expérience de diffraction réalisée et d'indexer les tâches du cliché de diffraction scanné (**Figure II.29-b**). Ce logiciel permet aussi de calculer les angles à appliquer ($\varphi_x, \varphi_y, \varphi_z$) pour obtenir une orientation cristalline souhaitée, par exemple en vue de la découpe, d'où l'intérêt de la tête goniométrique.

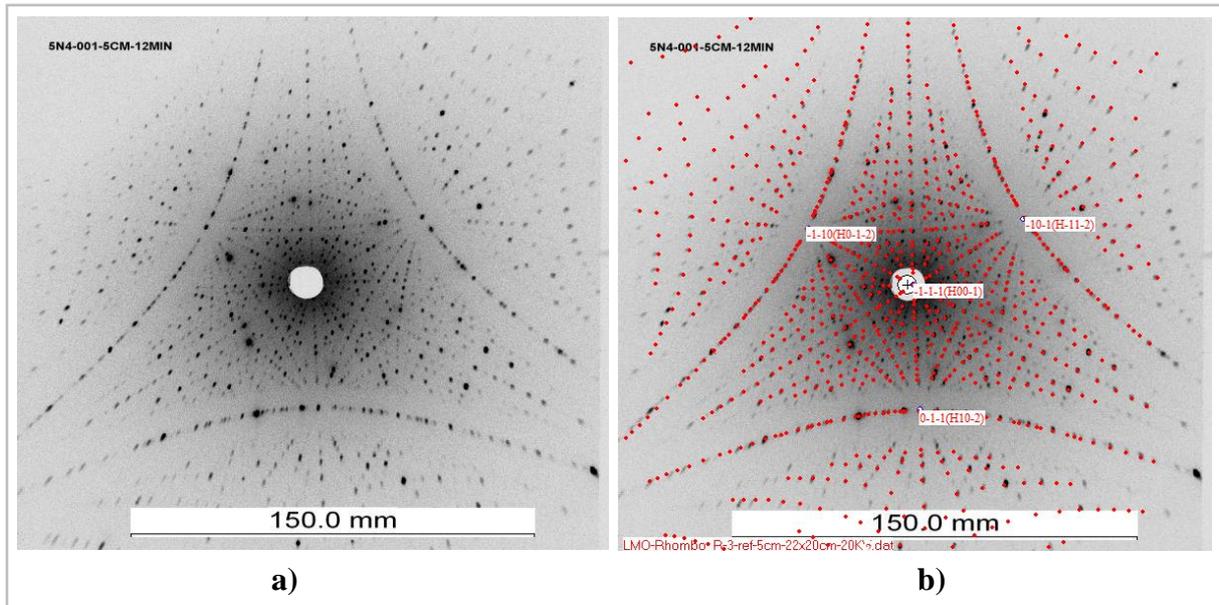


Figure II.29 Indexions des taches de diffraction avec le logiciel OrientExpress.

a) Cliché de diffraction sur un monocristal de LMO. **b)** Indexation des taches de diffraction (les tâches simulées sont en rouge, les indices précédés de H correspondent à la maille hexagonale)

À noter que l'alignement des diverses pièces du montage de diffraction (cristal, plaque, source de RX...) se fait manuellement. L'erreur d'orientation est estimée inférieure à 5°.

II-4-1-2. Découpe et polissage des monocristaux de LMO

Après l'indexation de l'orientation du cristal, la tête goniométrique sur laquelle il est collé est démontée du diffractomètre et placée telle quelle sur la scie afin de diminuer l'erreur d'orientation. Les angles de correction sont appliqués à l'aide de la tête goniométrique afin de positionner le cristal pour le couper suivant l'orientation cristallographique souhaitée. Deux

types de scie sont utilisés, une scie à disque pour les découpes dans les échantillons volumineux et une scie à fil avec un fil en diamant de 0.6 mm pour les découpes de finition ou dans des échantillons fins. Comme le LMO est hygroscopique, nous utilisons de l'éthanol à 99.9 % pour la lubrification et le refroidissement de la scie et de l'échantillon.

Le polissage des échantillons de LMO est fait manuellement à l'aide d'une machine de polissage contenant un plateau tournant sur lequel nous collons le papier abrasif au carbure de silicium. Le polissage se fait toujours en partant du papier le plus rugueux (P1200) au papier le plus lisse (P4000) et en finissant avec une suspension de diamant dans l'alcool dont le diamètre moyen des grains est $\sim 1 \mu\text{m}$. LMO se poli facilement et ne nécessite que quelques dizaines de secondes pour chaque papier. La lubrification est toujours assurée à l'éthanol pur. Pour maintenir une pression de polissage constante, conserver un même plan de polissage en passant d'un papier à un autre, et assurer le parallélisme des faces opposées d'un échantillon, nous avons usiné l'outil schématisé sur la **Figure II.30**. L'échantillon est posé sur le papier abrasif et est maintenu au milieu de l'anneau inférieur (en acier inoxydable) en utilisant des cales, ensuite le cylindre supérieur (laiton ou alliage d'aluminium) est rentré dans l'anneau et posé sur l'échantillon, la masse du cylindre supérieur fournissant la force de polissage. Tous les composants du système ont été usinés avec une tolérance permettant de garder des plans de polissage parallèles à $\pm 10 \mu\text{m}$ d'un côté de l'échantillon à l'autre.

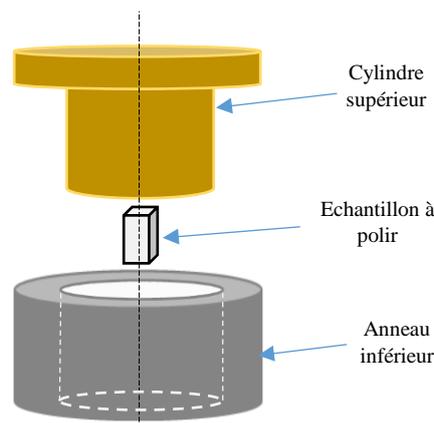


Figure III.30 Outil de polissage manuel.

II-4-1-3. Mesure de la Rugosité de surface

La rugosité de surface d'un échantillon de LMO, découpé dans LMO-5N-3 et poli comme décrit précédemment, a été mesurée à l'aide d'un microscope à force atomique (AFM). L'AFM utilisé est installée sur l'équipement UNHT de la firme Anton PAAR et qui appartient au laboratoire SIMaP. La **Figure II.31** présente un exemple d'une image AFM obtenue pour une surface de $400 \mu\text{m}^2$. La rugosité moyenne mesurée est de $0.15 \mu\text{m}$.

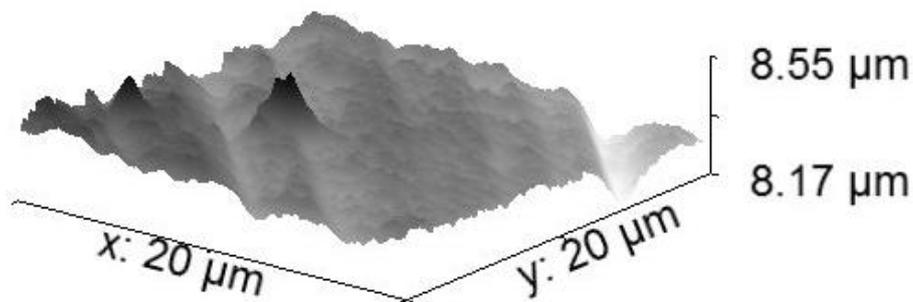


Figure II.31 Image AFM de la surface d'un échantillon de LMO poli.

II-4-2. Caractérisation de la densité des dislocations

II-4-2-1. Introduction

Dans la réalité, un cristal n'est jamais parfait et contient toujours des défauts qui sont regroupés en trois catégories. Les défauts ponctuels comme les lacunes d'oxygène, les défauts linéaires qui sont principalement les dislocations, et les défauts surfaciques comme les joints de macles et les joints de grain en ce qui concerne les polycristaux. Les dislocations jouent un rôle important dans la déformation plastique des cristaux soumis à des contraintes, et cela en glissant et en se multipliant suivant des systèmes de glissement « (plan de glissement)[direction de glissement] » énergétiquement favorables. Ainsi, la densité des dislocations influe sur le

comportement mécanique d'un cristal soumis à des contraintes et sur les valeurs de limite élastique et de la limite à la rupture de ce dernier.

Les origines des dislocations durant la croissance d'un cristal peuvent être multiples. Elles peuvent provenir du germe en se propageant dans le volume du cristal d'où l'intérêt du necking présenté précédemment (**Figure II.15**). Les précipités et les inclusions provenant des impuretés dans le bain peuvent aussi être à l'origine des dislocations dans leurs alentours comme nous le verrons un peu plus loin dans notre cristal LMO-3N-1 contenant des inclusions. Dans d'autres méthodes de croissance où le cristal est en contact avec le creuset, comme la méthode de Bridgman, l'adhésion entre le cristal et le creuset peut être aussi à l'origine des dislocations dans le cristal final. Enfin, les contraintes thermomécaniques dans le cristal sont plutôt responsables des multiplications des dislocations.

Comme les dislocations sont des défauts linéiques, une méthode de caractérisation directe de la densité de ces défauts consisterait à mesurer et à additionner les longueurs de ligne de chaque dislocation et à diviser le total par le volume de l'échantillon caractérisé. Une telle méthode est compliquée à mettre en œuvre et nécessiterait l'examen de l'échantillon en trois dimensions en utilisant un Microscope Electronique à Transmission par exemple.

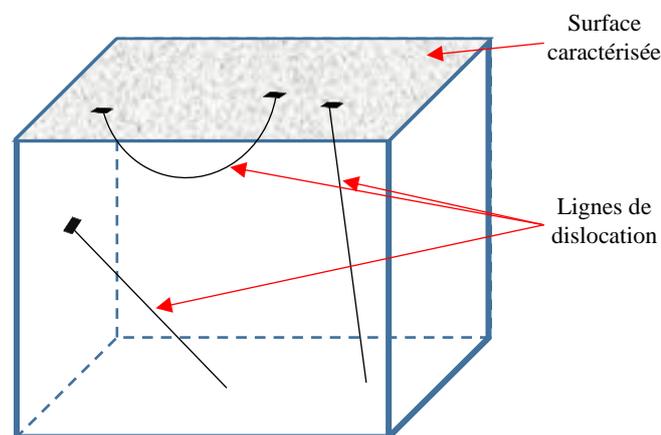


Figure II.32 Représentation des dislocations doublement comptées et des dislocations non comptées par la méthode de caractérisation surfacique.

La méthode de caractérisation que nous avons choisie est plus simple et consiste à mesurer, non pas la longueur totale des lignes des dislocations, mais le nombre des dislocations qui traversent la surface caractérisée en les révélant par attaque chimique. Nous obtenons une

densité surfacique en m^{-2} ce qui est équivalent à une longueur en m par unité de volume en m^3 . Cette méthode est plus facile à mettre en œuvre, à condition de connaître la solution d'attaque chimique appropriée. Mais, comme le montre **la Figure II.32**, toutes les dislocations dans le volume de l'échantillon ne sont pas comptées, d'autres sont comptées deux fois.

II-4-2-2. Caractérisation de la densité des dislocations dans LMO

Avant de faire une attaque chimique sur la surface de l'échantillon caractérisée, cette dernière est polie et nettoyée dans un bain à ultrasons d'acétone. Comme nous n'avons pas trouvé de références sur le sujet, la solution d'attaque pour nos échantillons de LMO que nous avons choisie en premier, et qui s'est révélée efficace, est tout simplement de l'eau. Les images présentées sur la **Figure II.33 (a et b)** montrent la surface orientée $[11\bar{2}0]$ d'un échantillon découpé dans LMO-5N-1 (dans la partie qui ne contient pas d'inclusions). Cette surface a été trempée pendant 20 secondes dans de l'eau (du robinet). Les trous noirs sous forme de losange, appelés en anglais « etch pits », qu'on observe sur les figures d'attaque, sont provoqués par l'attaque chimique et représentent une dislocation chacun. Donc, la densité (surfacique) des dislocations est égale au nombre de ces etch pits divisé par la surface caractérisée.

La détermination du nombre des etch pits (dislocations) peut se faire tout simplement en les comptant un par un, ce qui représente un travail fastidieux. La méthode que nous avons choisie consiste à utiliser la fonction « analyse des particules » du logiciel ImageJ. Pour cela, nous choisissons une dizaine de petites parties (représentée par des rectangles rouges sur la **Figure II.33-a**) de l'image totale en essayant d'exclure les parties mal usinées (les bords et les parties rayées) ainsi que les parties contenant les inclusions (pour le cristal LMO-3N-1). La petite image (**Figure II.33-b**) qui est soit en échelle de gris soit en couleur est transformée en image binaire (noir et blanc) en utilisant ImageJ. Nous obtenons l'image de la **Figure II.33-c**. La fonction « analyse des particules » d'ImageJ permet ensuite de compter les etch pits comme le montre la **Figure II.33-d**. Au final, après le traitement de quelques dizaines de petites images, la densité des dislocations de l'échantillon étudié est égale à la moyenne arithmétique des densités de ces dernières ($0.8 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-2}$). Pour cet exemple, la densité des dislocations obtenue en utilisant ImageJ est presque la même que celle obtenue par la méthode de comptage manuel, plus précise. Pour d'autres images de figures d'attaque plus compliquées à analyser, la

différence peut aller jusqu'à $0.1 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-2}$, ce qui ne change pas les ordres de grandeur des densités obtenues.

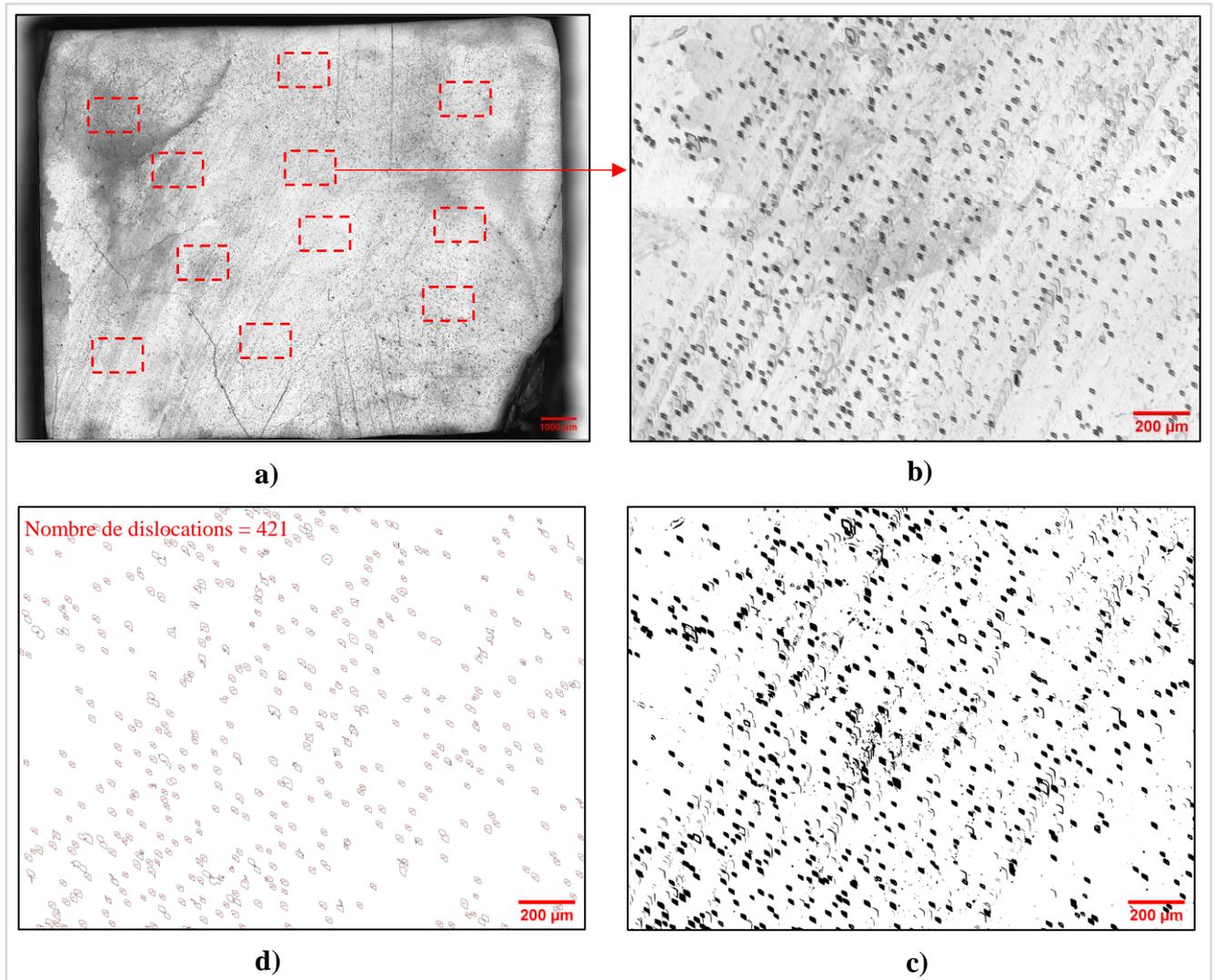


Figure II.33 Méthode de comptage de la densité de dislocation en utilisant le logiciel ImageJ. **a)** surface complète, **b)** une surface analysée, **c)** Image binaire, **d)** comptage des figures d'attaque.

II-4-2-3. Système de glissement des dislocations

Les cristaux de symétrie rhomboédrique (LMO) et hexagonale possèdent plusieurs systèmes de glissement des dislocations [De Bresser 1993] [Wang 2019] comme le système basal $(0001)[11\bar{2}0]$, prismatique $(1\bar{1}00)[11\bar{2}0]$, pyramidal (a) $(10\bar{1}1)[11\bar{2}0]$ et pyramidal

(c+a) $(11\bar{2}2)[11\bar{2}3]$. Parmi ces systèmes, généralement c'est le glissement basal qui est le plus énergétiquement favorable au glissement des dislocations, Autrement dit, il possède la plus faible énergie d'activation de la vitesse des dislocations. Pour vérifier cela dans LMO, nous avons orienté et découpé un échantillon cubique dans LMO-3N-1 de façon à avoir deux faces du cube orientées respectivement $[0001]$ et $[11\bar{2}0]$. Les deux facettes ont été polies, nettoyées et plongées dans l'eau pendant 40 secondes pour la première et 20 secondes pour la deuxième. La **Figure II.34** présente les images des figures d'attaque des deux faces. Sur la face orientée $[11\bar{2}0]$ (**Figure II.34-b**), nous pouvons facilement distinguer les etch pits sous forme de losange contrairement à la face orientée $[0001]$ (**Figure II.34-a**), où nous n'observons pas de etch pit malgré une plus longue attaque chimique (40 s au lieu de 20 s). A noter que les nuances de gris sur l'image sont plutôt des défauts de surfaces (rugosité, inclusions). Ces résultats nous indiquent que la majorité des lignes des dislocations présentes dans LMO sont orientées $[11\bar{2}0]$ et contenues dans le plan (0001) d'où la difficulté de les observer au microscope optique sur ce dernier plan (la largeur d'une ligne de dislocations est celle d'un plan atomique $\sim \text{\AA}$), ce qui confirme que le système basal est bel et bien le système de glissement principal dans LMO.

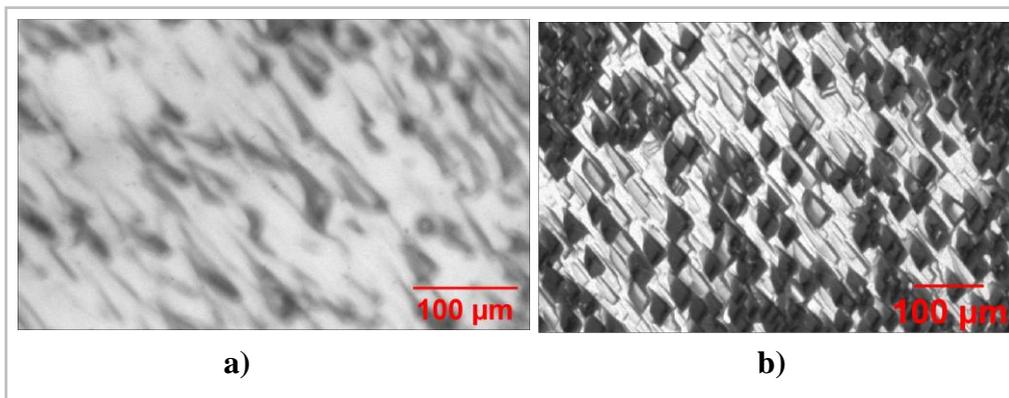


Figure II.34 Figures d'attaque sur les deux faces d'un échantillon de LMO découpé dans LMO-3N-1. **a)** Face orientée $[0001]$, **b)** face orientée $[11\bar{2}0]$.

II-4-2-4. Densité des dislocations de nos cristaux de LMO

Quatre échantillons orientés $[0001]$ de LMO ont été découpés respectivement dans LMO-3N-1, LMO-3N-2, LMO-5N-1 et LMO-5N-3. Les faces caractérisées ont été polies, nettoyées dans un bain à ultrason d'acétone et plongées pendant 20 secondes dans de l'eau. Les

figures d'attaque des quatre échantillons sont présentées sur la **Figure II.35**. Sur la **Figure II.35-a**, nous observons la densification des dislocations autour des inclusions qui peuvent être l'une de leurs origines comme mentionné précédemment. Les densités des dislocations D mesurées sont les suivantes :

$$D_{LMO-3N-1} = (2.8 \pm 0.1) 10^4 \text{ cm}^{-2}$$

$$D_{LMO-3N-2} = (1.7 \pm 0.1) 10^4 \text{ cm}^{-2}$$

$$D_{LMO-5N-1} = (0.8 \pm 0.1) 10^4 \text{ cm}^{-2}$$

$$D_{LMO-5N-3} = (1.4 \pm 0.1) 10^4 \text{ cm}^{-2}$$

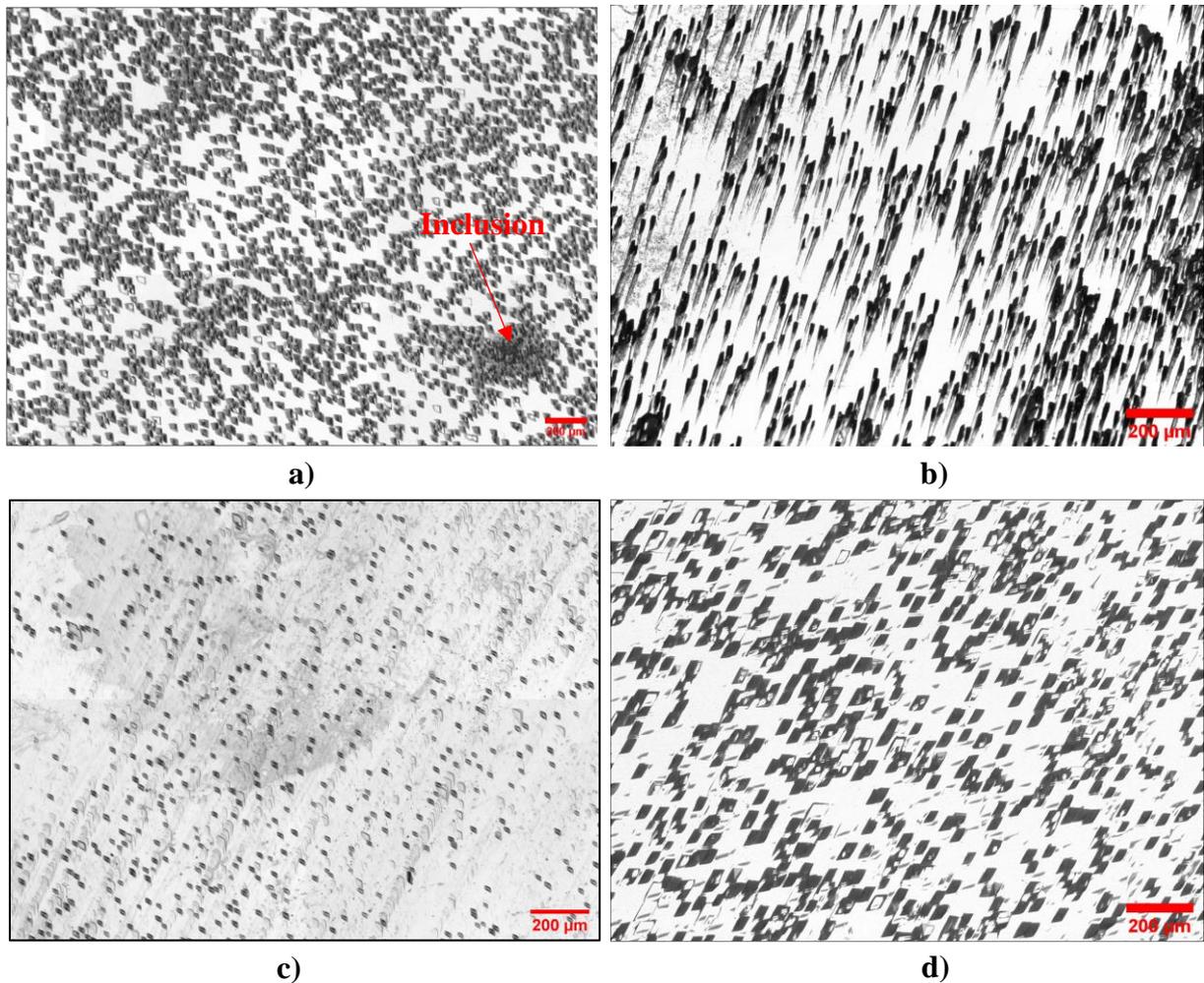


Figure II.35 Figures d'attaque des quatre échantillons de LMO découpés dans les cristaux massifs. **a)** LMO-3N-1, **b)** LMO-3N-2, **c)** LMO-5N-1, **d)** LMO-5N-3.

Même si la densité de dislocations augmente pour les cristaux les moins purs, elle est faible (de l'ordre de 10^4 cm^{-2}). Ce résultat suggère que la plasticité n'est pas significativement activée pendant le tirage de ces cristaux.

II-4-3. Mesures bolométriques

Le cristal LMO-5N-1 a été envoyé au laboratoire CSNSM à Orsay. La partie inférieure du cristal dépourvue d'inclusions a été découpée, polie et montée dans un bolomètre scintillant comme expliqué au § I-1-1. Une photo du cristal calé dans sa monture en cuivre est présentée sur la **Figure II.36**. Pour effectuer les mesures bolométriques dans des conditions optimales (le plus petit bruit de fond possible), le bolomètre a été envoyé au Laboratoire Souterrain du Canfranc (LSC) qui a été construit dans le tunnel du Somport en Espagne. Les mesures sont en cours.

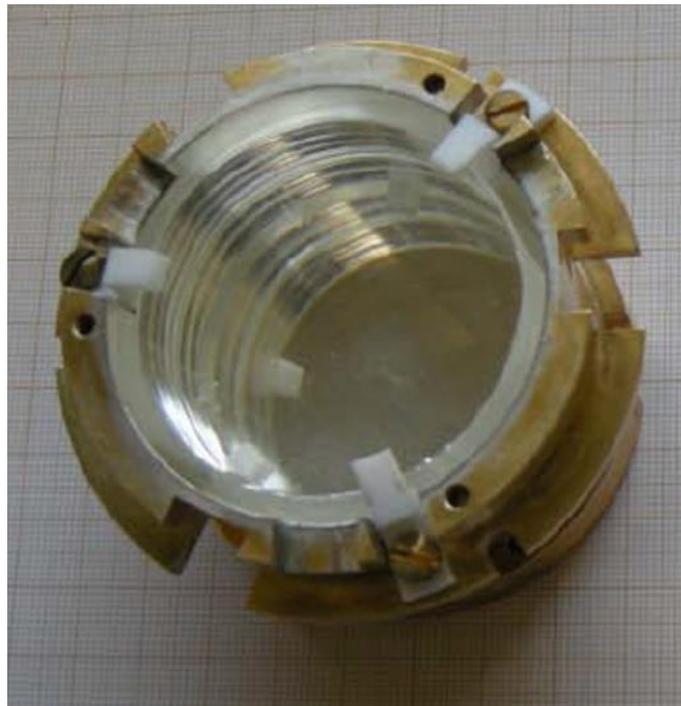


Figure II.36 Cristal LMO-5N-1 (partie inférieure) calé dans une monture en cuivre pour être monté dans un bolomètre scintillant au CSNSM à Orsay.

II-5 Conclusions

L'environnement expérimental dans lequel nous avons mené nos expériences de purification des poudres primaires MoO_3 et Li_2CO_3 n'était pas optimal, du point de vue de la propreté, pour atteindre les niveaux de pureté exigés par le cahier des charges des bolomètres à scintillation. Néanmoins, nous avons réussi à purifier le MoO_3 et à diviser la teneur en potassium par plus de 17, et même si nous n'avons pas réussi à purifier le Li_2CO_3 qui était déjà très pur (0.09 ppm de K), sa teneur en potassium après un cycle de purification reste relativement faible (0.24 ppm). Les processus de purification présentés dans ce chapitre, même dans des conditions expérimentales qui ne sont pas optimales, restent prometteurs pour la purification de poudres Li_2CO_3 et MoO_3 de puretés moyennes (4N, 3N) et qui coûtent beaucoup moins chers que les poudres de haute pureté (5N). Aussi, les rendements massiques des expériences de purification de MoO_3 et de Li_2CO_3 sont respectivement 96 % et 95%. De tels rendements sont très intéressants d'un point de vue environnemental et économique, surtout quand il s'agit de purifier des poudres enrichies en isotopes (^{100}Mo ou ^6Li), qui coûtent très cher.

Nous avons réussi à synthétiser près de 3 Kg de LMO à partir d'un mélange stœchiométrique de poudres primaires Li_2CO_3 et MoO_3 très pures ($\geq 5\text{N}$). Les problèmes (à cause du frittage de la charge) rencontrés pendant la première expérience de synthèse nous ont permis d'optimiser le procédé de synthèse qui a suivi, en choisissant des creusets en alumine avec une meilleure géométrie et, pour le dernier traitement thermique à 600°C , en versant les mélanges de poudres directement dans le creuset en platine, ultérieurement utilisé pour les tirages des cristaux.

La configuration du dispositif de tirage Czochralski qui se trouve à CrisallInnov, a été optimisée par calcul numérique [Stelian 2018], et les résultats montrent l'intérêt d'une telle approche : les problèmes précédents (solidification en bas du creuset, contrôle de température à la reprise sur germe, perte du diamètre du cristal ...) n'ont pas du tout été rencontrés. Il est à noter que nous n'avons jamais observé de volatilisation et de dépôt de MoO_x . La machine TIROX dispose du logiciel de tirage en forme développé par Cyberstar et nous a permis de tirer des monocristaux de LMO de différentes puretés, orientations cristallines et tailles, avec une bonne reproductibilité des tirages, dont un cristal « LMO-5N-2 » qui est le plus gros cristal jamais rapporté à ce jour avec une masse de presque 1 Kg et un diamètre de ~ 50 mm.

La densité surfacique des dislocations (densité des etch pits) a été mesurée pour les différents cristaux de LMO tirés (sauf LMO-3N-2), et elle est remarquablement faible ($\sim 10^4 \text{ cm}^{-2}$), même si elle augmente légèrement dans les cristaux les moins purs et contenant des inclusions comme dans LMO-3N-1 ($2.8 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-2}$) par rapport aux cristaux plus purs et dépourvus d'inclusions comme la partie inférieure du LMO-5N-1 ($0.8 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-2}$).

Le procédé CZ-FGT fait actuellement référence pour la production de monocristaux de LMO pour les bolomètres. Ses avantages et inconvénients ont été décrits en détail au chapitre I. Les résultats que nous avons obtenus permettent d'effectuer une comparaison des deux procédés. Concernant les avantages de la méthode CZ-FGT mis en avant par l'équipe russe, il y a :

- Le rendement de solidification est de 80%. Avec le cristal LMO-5N-2 nous avons obtenu un rendement de 81,4%. C'est une valeur minimale dans la mesure où le tirage a volontairement été arrêté avant la fin.
- La masse la plus importante publiée était d'environ 750g. Toutefois, d'après M. Velazquez, ils auraient fourni des cristaux plus gros. Ce même cristal LMO-5N-2 pesait 967 grammes, là aussi il s'agit d'une valeur minimale.
- Le faible taux d'évaporation lié à la configuration confinée dans un assemblage Pt fermé. Ils signalent toutefois une perte de poids de 0,5 ou 0,6 %. De notre côté, nous n'avons jamais observé de dépôt dans le four après tirage.
- Les cristaux CZ-FGT présentent moins de lacunes d'oxygène que d'autres cristaux russes produits par une méthode CZ classique. Vraisemblablement aussi à cause de l'atmosphère confinée. Des résultats préliminaires de mesures en cours sur nos cristaux à l'Université de Tartu semblent montrer que nos cristaux sont semblables à ces cristaux CZ, donc de moins bonne qualité que les cristaux CZ-FGT.
- De très faibles gradients produisant peu de contraintes et donc peu de dislocations. Nous avons vu que nos cristaux présentent une densité faible de dislocations.
- Un rapport diamètre cristal/diamètre creuset de l'ordre de 0,7. Pour notre part, le rapport obtenu est de 66% pour le cristal LMO-3N-1. Mais il s'agit d'un paramètre que nous n'avons pas cherché à optimiser.

D'autre part la méthode CZ-FGT présente des inconvénients :

- Une vitesse de tirage au mieux de $0,7 \text{ mm.h}^{-1}$. Nous avons tiré des cristaux à 2 mm.h^{-1} , sans tenter d'optimiser ce paramètre. Des essais ultérieurs devraient permettre de l'augmenter.
- Un creuset en platine complexe, nécessairement beaucoup plus onéreux que le nôtre.
- La puissance des trois zones chauffantes est difficile à contrôler car elles échangent de la chaleur entre elles. De plus, le creuset Pt étant complètement fermé, il est impossible de voir le cristal en cours de tirage, ce qui complique singulièrement la conduite du procédé.
- Les faibles gradients de température entraînent parfois des germinations parasites sur les parois du creuset.

En conclusion, nous pouvons affirmer que notre procédé, moins onéreux et plus simple à contrôler, permet d'obtenir des cristaux d'aussi bonne qualité, de taille similaire et plus rapidement. Il reste à confirmer qu'il y a plus de lacunes d'oxygène dans nos cristaux mais, le cas échéant, des solutions simples peuvent être envisagées (tirage sous O_2 par exemple).

Cependant, le cristal LMO-3N-1 contient une fracture dans sa partie supérieure qui s'est produite pendant le processus de croissance Czochralski. Pour mieux comprendre les causes de cette fracture, nous souhaitons connaître les contraintes thermoélastiques dans le cristal de LMO durant son tirage. Le modèle physique et numérique et les résultats des calculs de champs de température et de contrainte sont présentés dans le chapitre IV. Auparavant, il a été nécessaire de mesurer les coefficients d'élasticité de LMO, utilisés dans le calcul des contraintes thermomécaniques, et sa contrainte à la rupture à haute température. Ces mesures sont présentées dans le chapitre III.

Chapitre III Propriétés mécaniques des monocristaux de LMO

Dans ce troisième chapitre, nous commençons par présenter les expériences de spectroscopie Brillouin sur des échantillons orientés de LMO à température ambiante et à haute température, qui nous ont permis d'obtenir la quasi-totalité des coefficients d'élasticité du LMO. Nous présentons ensuite des expériences de nanoindentation que nous avons réalisées sur des échantillons de LMO et qui nous ont permis de mesurer la dureté Berkovich et la dureté Vickers de nos cristaux. Enfin, dans le but d'étudier le comportement mécanique des monocristaux de LMO soumis à des contraintes jusqu'à la rupture, nous avons réalisé des essais de compression uniaxiale à différentes températures qui sont présentés à la fin de ce chapitre.

III-1. Propriétés élastiques de LMO

III-1-1. Introduction

La connaissance des valeurs des constantes élastiques est cruciale pour une bonne compréhension des propriétés mécaniques d'un matériau. Parmi les applications les plus évidentes et directes, on trouve l'évaluation des déformations et des énergies élastiques dans les matériaux soumis à des contraintes de différentes origines : externe, interne ou d'origine thermique. Les constantes élastiques peuvent également fournir des informations sur la rigidité et l'anisotropie d'un matériau, et sont indispensables pour étudier la propagation des ondes élastiques ou des vibrations.

Dans ce travail de thèse, les constantes élastiques sont nécessaires pour alimenter les calculs des champs de contrainte et de déformation dans le cristal de LMO pendant sa croissance par la méthode Czochralski (CZ). Ces calculs sont présentés dans le chapitre IV. De plus, il était intéressant de déterminer les valeurs, jusqu'ici inconnues, des constantes élastiques du LMO, dans la perspective d'études ou d'applications futures encore inconnues elles aussi.

III-1-2. Tenseur de rigidité de LMO

La loi de Hooke stipule que la déformation élastique d'un matériau donné est une fonction linéaire des contraintes appliquées sur ce matériau. L'expression de la loi de Hooke généralisée aux matériaux anisotropes s'écrit :

$$\sigma_{ij} = C_{ijkl}\varepsilon_{kl} \quad i, j, k, l = 1, 2, 3. \quad (\text{III.1})$$

σ_{ij} et ε_{kl} sont respectivement le tenseur des contraintes et le tenseur des déformations. C_{ijkl} est le tenseur de rigidité (appelé aussi tenseur d'élasticité). Dans le repère trigonal à maille hexagonale ($\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$, $a = b \neq c$, $\alpha = \beta = 90^\circ$ et $\gamma = 120^\circ$), le tenseur de rigidité (C) contient 7 constantes élastiques indépendantes (groupe d'espace $R\bar{3}$) et se présente comme [Malgrange et al. 2011] :

$$C_{(a,b,c)} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & C_{14} & -C_{25} & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{13} & -C_{14} & C_{25} & 0 \\ C_{13} & C_{13} & C_{33} & 0 & 0 & 0 \\ C_{14} & -C_{14} & 0 & C_{44} & 0 & C_{25} \\ -C_{25} & C_{25} & 0 & 0 & C_{44} & C_{14} \\ 0 & 0 & 0 & C_{25} & C_{14} & C_{66} = \frac{(C_{11}-C_{12})}{2} \end{pmatrix}. \quad (\text{III.2})$$

La notation utilisée pour les coefficients élastiques est la notation de Voigt (**Tableau III.1**), où les axes de compression/traction (indices 11, 22 et 33) et les axes de cisaillement (indices 23, 13 et 12) sont numérotés de 1 à 3 et de 4 à 6 respectivement.

<i>ij ou kl</i>	<i>11</i>	<i>22</i>	<i>33</i>	<i>23 ou 32</i>	<i>31 ou 13</i>	<i>12 ou 21</i>
<i>n ou m</i>	<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>	<i>5</i>	<i>6</i>

Tableau III.1 Passage de la notation à 4 indices C_{ijkl} à la notation de Voigt à deux indices C_{nm} .

III-1-3. Approche numérique de détermination des constantes élastiques (DFT)

La première approche pour étudier les propriétés élastiques de LMO consiste à calculer les constantes élastiques par la méthode DFT (« théorie de la fonctionnelle de la densité »). Les 7 constantes élastiques ont été calculées par le professeur Philippe DJEMIA du laboratoire LSPM à Villetaneuse, en utilisant le logiciel VASP ("Vienna Ab initio Simulation Package") et la fonctionnelle d'échange et de corrélation GGA-PBE, avec une énergie de coupure d'onde plane de 500 eV. La convergence des itérations électroniques est de 10^{-6} eV en utilisant l'algorithme Normal (Davidson bloqué) et les opérateurs de projection spatiale réels. Les résultats des calculs sont présentés sur le **Tableau III.2**. Les deux constantes élastiques C_{14} et C_{25} sont 20 à 100 fois plus faibles que les autres et n'ont pas d'intérêt pratique, elles seront négligées dans la suite du travail. Le tenseur de rigidité est alors similaire à celui d'un cristal de symétrie hexagonale (5 constantes indépendantes) [Malgrange et al. 2011].

C_{11}	C_{12}	C_{13}	C_{14}	C_{25}	C_{33}	C_{44}
71.8	36.6	28.3	0.4	0.7	86.2	15.5

Tableau III.2 Constantes d'élasticité de LMO calculées par la méthode DFT (en GPa) avec une précision de calcul estimée à 10 %.

III-1-4. Diffusion Brillouin

III-1-4-1 Définition de la diffusion Brillouin

L'interaction entre les particules d'un milieu condensé, qui dans les cristaux les lie en un réseau spatial ordonné, font qu'elles ne peuvent pas se déplacer indépendamment les unes des autres. Toute perturbation de la position d'une d'entre elles se propage dans le milieu sous forme d'onde élastique. Cependant, à toute température supérieure au zéro absolu, les particules sont agitées thermiquement. Par conséquent, des ondes acoustiques de différentes fréquences se propagent spontanément et en permanence dans le milieu, dans toutes les directions. La superposition de ces ondes provoque l'apparition de fluctuations de densité du milieu (petits

écarts locaux de la densité et de l'indice optique par rapport à leurs valeurs moyennes) qui diffusent la lumière incidente.

La diffusion Brillouin, prédite en 1922 par Léon Brillouin [**Brillouin 1922**], est la diffusion inélastique de la lumière incidente par les ondes acoustiques qui se propagent naturellement dans un matériau donné. La physique du phénomène est facile à imaginer dans le cas des cristaux, dans lesquels des ondes élastiques de même fréquence mais voyageant dans des directions opposées (création ou annihilation d'un phonon) participent aux processus de diffusion anti-Stokes (gain d'énergie) ou Stokes (perte d'énergie) de l'onde lumineuse. L'écart en fréquence, appelé aussi fréquence Brillouin, entre la lumière incidente et la lumière diffusée est égale à la fréquence de l'onde élastique. Plusieurs expériences de diffusion Brillouin nous ont permis d'observer et d'étudier les ondes acoustiques de volume qui se propagent dans le LMO, et donc d'avoir accès aux propriétés élastiques du matériau.

Il ne faut pas confondre la diffusion Brillouin avec la diffusion Rayleigh ou la diffusion Raman. La diffusion Rayleigh, à l'instar de la diffusion Brillouin, est due aux fluctuations locales de la densité dans le matériau, mais liées aux fluctuations de composition ou d'orientation des molécules. La diffusion de Rayleigh n'implique que les fluctuations thermiques aléatoires et incohérentes, contrairement aux fluctuations périodiques corrélées (phonons) qui provoquent la diffusion de Brillouin. De plus, la diffusion Rayleigh est élastique car aucune énergie n'est perdue ou gagnée (pas de changement de fréquence).

La diffusion Raman est un autre phénomène qui implique une diffusion inélastique de la lumière causée par les propriétés vibrationnelles de la matière. Les décalages de fréquence détectés par la spectroscopie Raman sont supérieurs (jusqu'à des dizaines de THz) à ceux de la diffusion Brillouin (un maximum de 300 GHz). En diffusion Raman, les photons sont diffusés par l'effet des transitions vibrationnelles et rotationnelles dans les liaisons entre les atomes voisins de premier ordre, tandis qu'en diffusion Brillouin, la diffusion des photons est provoquée par des phonons de basse fréquence à grande échelle. Les deux phénomènes fournissent des informations très différentes sur l'échantillon : la spectroscopie Raman peut être utilisée pour déterminer la composition chimique et la structure moléculaire du milieu émetteur, tandis que la diffusion Brillouin peut être utilisée pour mesurer les propriétés du matériau à plus grande échelle, comme son comportement élastique. Les décalages de fréquence de la diffusion Brillouin, une technique connue sous le nom de spectroscopie Brillouin, sont détectés avec un interféromètre tandis que la spectroscopie Raman utilise soit un interféromètre soit un spectromètre dispersif (réseau).

La spectroscopie Brillouin se révèle être une technique très efficace pour obtenir une caractérisation complète des propriétés élastiques, que ce soit pour des monocristaux orientés transparents, ou pour des films minces et des structures multicouches [Djemia 2009].

III-1-4-2 Spectroscopie Brillouin à température ambiante

Dans une expérience de diffusion Brillouin, un faisceau laser monochromatique est utilisé pour sonder les ondes acoustiques naturellement présentes dans le milieu étudié.

La **Figure III.1** représente la configuration de mesure utilisée. La source lumineuse est un laser YAG solide monomode d'une longueur d'onde de 532 nm (vert). Près de 120 mW d'une lumière naturellement polarisée p (verticale) est focalisée dans le volume de l'échantillon. La lumière rétrodiffusée, parallèlement à la lumière incidente, est analysée au moyen d'un interféromètre Fabry-Perot permettant de mesurer des écarts de fréquence ($f_{incident} - f_{rétrodiffusée}$) de l'ordre de 10^6 fois plus faibles que la fréquence de référence ($f_{incident}$).

Dans les interactions photon-phonon (Lumière-onde acoustique), les vecteurs d'onde sont conservés :

$$\mathbf{k}_B = \pm(\mathbf{k}_i - \mathbf{k}_d), \quad (\text{III. 3})$$

\mathbf{k}_B , \mathbf{k}_i et \mathbf{k}_d sont, respectivement, le vecteur d'onde de l'onde acoustique diffusante, le vecteur d'onde de la lumière incidente et le vecteur d'onde de la lumière rétrodiffusée.

La longueur d'onde des ondes acoustiques, $\lambda_B = \frac{2\pi}{|\mathbf{k}_B|}$, est du même ordre de grandeur que celle de la lumière λ , et elle est beaucoup plus grande que les distances interatomiques, de sorte que le matériau peut être décrit comme un milieu continu.

La fréquence de l'onde acoustique, appelée aussi la fréquence Brillouin, est égale à l'écart de fréquence entre la lumière incidente et la lumière diffusée :

$$f_B = \pm(f_i - f_d) \text{ (Hz)}, \quad (\text{III. 4})$$

f_B , f_i et f_d sont, respectivement, la fréquence de l'onde acoustique, la fréquence de la lumière incidente et la fréquence de la lumière rétrodiffusée.

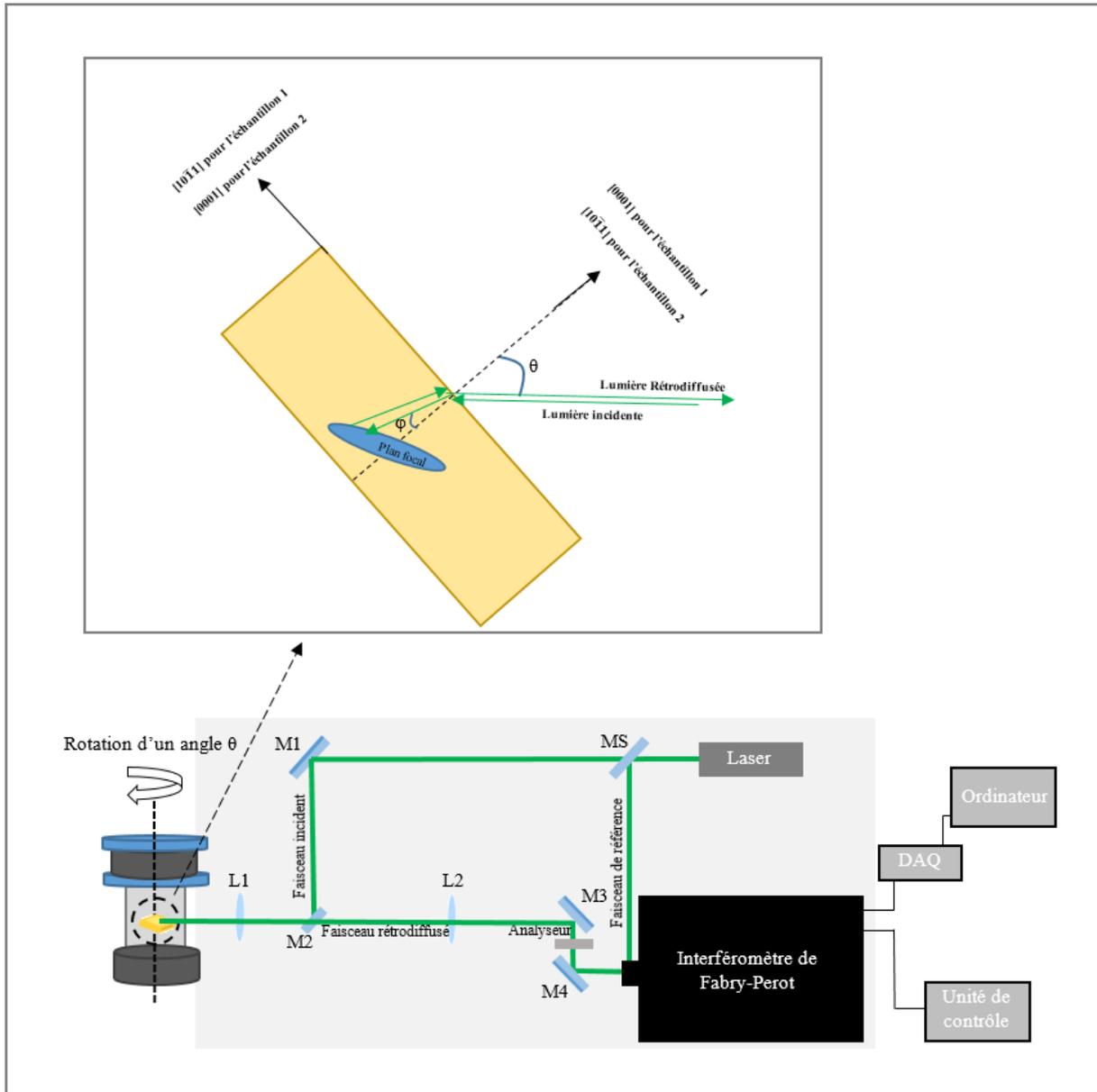


Figure III.1 Dispositif de diffusion Brillouin dans la géométrie de rétrodiffusion montrant les chemins optiques.

M : Miroir, **L** : Lentille, **MS** : Miroir semi-réfléchissant

Dans une géométrie de rétrodiffusion, les vecteurs de l'onde incidente et de l'onde rétrodiffusée sont opposés :

$$\mathbf{k}_i = -\mathbf{k}_d . \quad (\text{III. 5})$$

La fréquence f_B est très faible (quelques dizaines de GHz) par rapport à f_i et f_d (de l'ordre de $10^{15} Hz$), nous avons donc :

$$|\mathbf{k}_d| \approx |\mathbf{k}_i| . \quad (\text{III. 6})$$

Dans le milieu de propagation de l'onde acoustique (notre matériau) :

$$|k_B| = 2|k_i| = 2n \left(\frac{2\pi}{\lambda} \right), \quad (\text{III. 7})$$

n étant l'indice de réfraction (indice optique) égal à 1.73 pour une longueur d'onde $\lambda = 532 \text{ nm}$ (I.4) [Velázquez 2017]. Faute de mesure d'anisotropie, nous avons supposé que l'effet de la biréfringence sur l'indice de réfraction pouvait être négligé.

La vitesse de l'onde acoustique s'écrit :

$$v_B = \frac{\omega_B}{|k_B|} = \frac{f_B \lambda}{2n}, \quad (\text{III. 8})$$

$\omega_B = 2\pi f_B$ est la fréquence angulaire de l'onde acoustique. La vitesse de l'onde acoustique permet de trouver les constantes élastiques en fonction de l'orientation, grâce aux équations de Christoffel. L'exploitation détaillée des résultats sera présentée au § III-2-4-5.

III-1-4-3 Echantillons utilisés

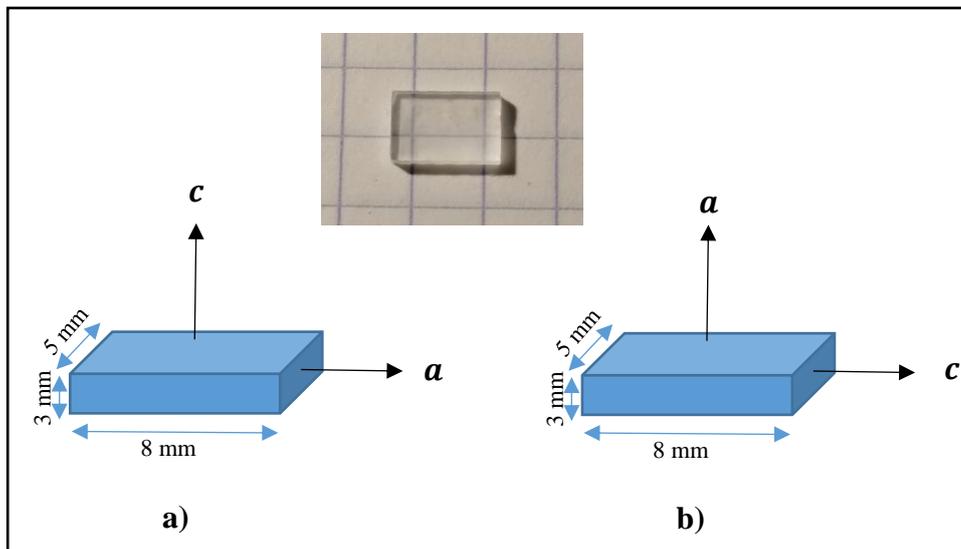


Figure III.2 Monocristaux de LMO utilisés pour les expériences de spectroscopie Brillouin. **a)** échantillon 1, **b)** échantillon 2.

Nous avons préparé deux monocristaux orientés de LMO. Les échantillons sont découpés dans le cristal LMO-5N4, polis miroir et nettoyés dans un bain ultrasonique

d'acétone. Comme le montre la **Figure III.2**, les deux échantillons sont orientés \mathbf{c} ($[0001]$) et \mathbf{a} ($[10\bar{1}0]$) pour la grande face, \mathbf{a} et \mathbf{c} pour la petite face, respectivement.

III-1-4-4 Mesures et résultats à température ambiante

Les mesures ont été réalisées à température ambiante et sous air. Nous avons fait plusieurs acquisitions, d'une durée de quelques minutes pour chacune, avec différents angles d'incidence θ (**Figure III.1**) par rapport à la normale de réfraction de l'échantillon, qui est \mathbf{c} pour l'échantillon 1 et \mathbf{a} pour l'échantillon 2. θ varie de 0° à 90° avec un pas de 10° et est toujours dans le plan (\mathbf{a}, \mathbf{c}) .

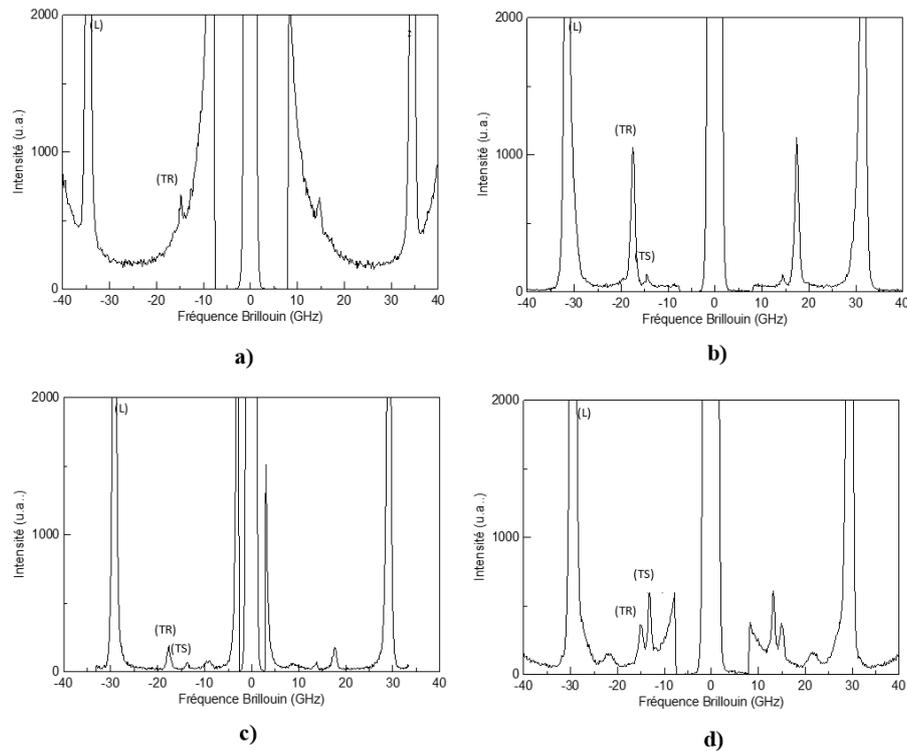


Figure III.3 Spectres Brillouin obtenus pour les deux échantillons de LMO. **a)** // à l'axe \mathbf{c} de l'échantillon 1. **b)** $\theta = 70^\circ$ par rapport à l'axe \mathbf{c} de l'échantillon 1. **c)** // à l'axe \mathbf{a} de l'échantillon 2. **c)** $\theta = 60^\circ$ par rapport à l'axe \mathbf{a} de l'échantillon 2.

La **Figure III.3** illustre des exemples de spectres Brillouin obtenus pour différentes directions de propagation dont chacune correspond à un angle θ donné. Nous observons en

général trois modes de propagation des ondes acoustiques dans le volume, dont les polarisations (vibrations) sont toujours perpendiculaires entre elles :

- Quasi-longitudinal (L) qui est le plus rapide des trois.
- Quasi-transverse rapide (TR) avec une fréquence plus faible que le premier.
- Quasi-transverse lent (TL) avec la plus faible fréquence des trois.

Les autres pics éventuellement visibles sur les spectres sont relatifs à des répliques des rayonnements mesurés (*ghosts*).

Les résultats de toutes nos mesures pour les échantillons 1 et 2 sont présentés dans le **Tableau III.3** et dans le **Tableau III.4** respectivement. Pour certains angles d'incidence, nous n'avons pas pu observer les pics de fréquence pour tous les modes de propagations, ce qui est représenté par des cases barrées dans le tableau.

En fait, comme la diffusion de la lumière incidente se fait dans le volume de l'échantillon et non pas à la surface, l'angle d'incidence réel est l'angle de réfraction φ (**Figure III.1**). Selon la loi de Snell-Descartes :

$$\sin \varphi = \frac{\sin \theta}{n}. \quad (\text{III. 9})$$

Les angles d'incidences φ couverts sont de 0° à 34.3° par rapport l'axe c de l'échantillon 1, et de 55.3° à 90° par rapport à l'axe c de l'échantillon 2.

Angle d'incidence θ ($^\circ$)	Angle de réfraction par rapport à l'axe c ($^\circ$)	Angle de réfraction φ par rapport à l'axe a ($^\circ$)	Fréquence du mode longitudinal f_L (GHz)	Fréquence du mode transversal rapide f_{TR} (GHz)	Fréquence du mode transversal lent f_{TL} (GHz)	Vitesse du mode longitudinal v_L ($m \cdot s^{-1}$)	Vitesse du mode transversal rapide v_{TR} ($m \cdot s^{-1}$)	Vitesse du mode transversal lent v_{TL} ($m \cdot s^{-1}$)
0	0	90	34.6	14.7	14.7	5313	2259	2259
10	5.8	84.2	34.4	14.9		5294	2296	
20	11.4	78.6	34.1	15.2		5240	2332	
30	16.8	73.2	33.6	15.6		5170	2392	
40	21.8	68.2	33.1	16.3	14.9	5081	2501	2284
50	26.3	64.7	32.5	16.7	14.6	4991	2574	2247
60	30	60	31.9	17.2	14.5	4909	2646	2235
70	32.9	57.1	31.5	17.4	14.5	4847	2682	2223
80	34.7	55.3	31.3	17.6	14.3	4806	2707	2199
90	90	0	29.5	13	15	4536	2307	2029

Tableau III.3 Résultats des mesures de spectroscopie Brillouin sur l'échantillon 1

Angle d'incidence θ (°)	Angle de réfraction φ par rapport à l'axe a (°)	Fréquence du mode longitudinal f_L (GHz)	Fréquence du mode transversal rapide f_{TR} (GHz)	Fréquence du mode transversal lent f_{TL} (GHz)	Vitesse du mode longitudinal v_L (m.s ⁻¹)	Vitesse du mode transversal rapide v_{TR} (m.s ⁻¹)	Vitesse du mode transversal lent v_{TL} (m.s ⁻¹)
0	0	29.50	15.01	13.20	4536	2308	2030
10	5.8	29.56	15.15	13.07	4545	2330	2011
20	11.4	29.42	15.40	13.39	4524	2369	2059
30	16.8	29.26	15.97	13.27	4499	2459	2040
40	21.8		17.02			2618	0
50	26.3	29.15	17.35	13.64	4482	2668	2098
60	30	29.19	17.66	13.77	4489	2717	2117
70	32.9	29.25	17.98	13.83	4498	2765	2127
80	34.7		17.87	13.77		2748	2117
90	90	34.2	14.9	14.7	5258	2290	

Tableau III.4 Résultats des mesures de spectroscopie Brillouin sur l'échantillon 2

III-1-4-5 Equations de Christoffel

Dans un milieu continu, la première loi de conservation de Newton est :

$$\text{div}(\sigma) + F = 0, \quad (\text{III. 10})$$

σ et F sont, respectivement, le tenseur des contraintes et la force volumique (N.m⁻³).

La seule force volumique active est la force d'inertie :

$$F = -\rho \frac{\partial^2 \vec{u}}{\partial t^2}, \quad (\text{III. 11})$$

ρ est la masse volumique, et \vec{u} est le vecteur de déplacement. Pour une onde plane qui se propage dans un milieu continu :

$$\vec{u} = \vec{u}_0 e^{i(\vec{k}\vec{r} - \omega t)}, \quad (\text{III. 12})$$

$\vec{k} (k_1, k_2, k_3)$ est le vecteur d'onde, $\vec{r} (x_1 \vec{e}_1 + x_2 \vec{e}_2 + x_3 \vec{e}_3)$ est le vecteur de position. Selon la loi de Hooke généralisée aux matériaux anisotropes, et en utilisant la notation d'Einstein (somme des indices répétés) :

$$\sigma_{ij} = C_{ijkl} \varepsilon_{kl}, \quad (\text{III. 13})$$

avec $\varepsilon_{kl} = \frac{1}{2}(u_{k,l} + u_{l,k})$. En combinant les trois dernières équations avec l'équation **(III.10)**, nous obtenons les équations de Christoffel :

$$C_{ijkl}k_jk_lu_k = \rho v^2 u_i. \quad \text{(III. 14)}$$

Rappelons que $v = \frac{\omega}{k}$ est la vitesse de propagation de l'onde. Pour un vecteur d'onde donné, ρv^2 représente une valeur propre de la matrice $\Gamma_{ik} = C_{ijkl}k_jk_l$, appelée matrice dynamique ou matrice de Christoffel, pour laquelle \vec{u} est un vecteur propre. Pour que l'équation **(III.14)** n'ait pas de solution triviale, le déterminant associé doit être nul :

$$|\Gamma_{ik} - \rho v^2 \delta_{ik}| = 0, \quad \text{(III. 15)}$$

δ_{ik} est le symbole de Kronecker.

Nos mesures de spectroscopie Brillouin, présentées précédemment, ont été réalisées dans le plan (\mathbf{a}, \mathbf{c}) . En faisant un changement de repère avec une rotation de 90° autour de l'axe \mathbf{a} , pour que $(\mathbf{a}, \mathbf{c}, \mathbf{a} \wedge \mathbf{c})$ définisse le nouveau repère orthonormé, le nouveau tenseur d'élasticité s'écrit :

$$C_{(\mathbf{a}, \mathbf{c}, \mathbf{a} \wedge \mathbf{c})} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{13} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{13} & C_{33} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{13} & C_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{66} = \frac{(C_{11} - C_{12})}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} \end{pmatrix} \quad \text{(III.16)}$$

Avec le vecteur d'onde $\vec{k} (k \cos \varphi, k \sin \varphi, 0)$, l'équation **(III.15)** accepte trois solutions :

- Vitesse quasi-longitudinale : $\rho v_L^2 = \frac{b + \sqrt{b^2 - 4c}}{2}$ **(III. 16)**
- Vitesse quasi-transversale lente : $\rho v_{TL}^2 = \frac{b - \sqrt{b^2 - 4c}}{2}$ **(III. 17)**
- Vitesse quasi-transversale rapide : $\rho v_{TR}^2 = \left(\frac{C_{11} - C_{12}}{2} \right) \cos^2 \varphi + C_{44} \sin^2 \varphi$ **(III. 18)**

Avec :

$$b = (C_{44} + C_{11})\cos^2 \varphi + (C_{44} + C_{33})\sin^2 \varphi \quad \text{(III. 19)}$$

$$c = -[(C_{44} + C_{13})\cos \varphi \sin \varphi]^2 + (C_{11}\cos^2 \varphi + C_{44}\sin^2 \varphi)(C_{44}\cos^2 \varphi + C_{33}\sin^2 \varphi) \quad \text{(III. 20)}$$

En utilisant les vitesses (v_L, v_{TR}, v_{TL}), mesurées pour différents angles réfractés φ et présentées dans les **Tableaux (III.3)** et **(III.4)**, nous avons pu obtenir les 5 coefficients d'élasticité indépendants (erreur de mesure estimée à 1%) :

$$C_{11} = 63 \text{ GPa} \quad C_{33} = 87 \text{ GPa} \quad C_{44} = 16 \text{ GPa}$$

$$C_{12} = 38 \text{ GPa} \quad C_{13} = 24 \text{ GPa}$$

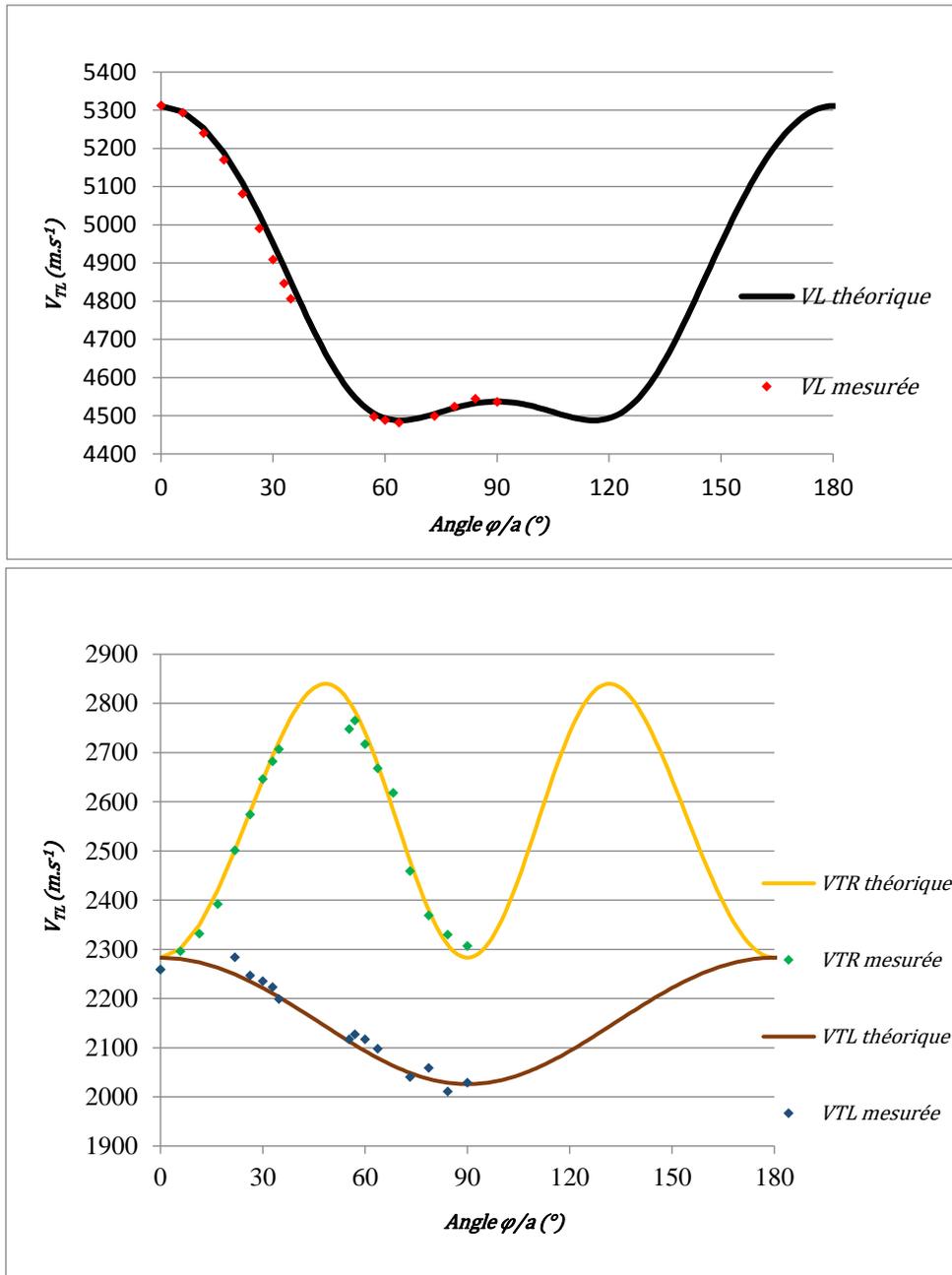


Figure III.4 Meilleure ajustement des vitesses en fonction de l'angle d'incidence φ pour les trois ondes acoustiques de volume dans LMO.

Le tenseur d'élasticité s'écrit alors (dans le repère hexagonal) :

$$C_{(a,b,c)} = \begin{pmatrix} 63 & 38 & 24 & 0 & 0 & 0 \\ 38 & 63 & 24 & 0 & 0 & 0 \\ 24 & 24 & 87 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 16 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 16 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 12.6 \end{pmatrix} \quad (\text{III.21})$$

Sur la **Figure III.4**, en utilisant les coefficients élastiques obtenus, nous avons tracé le meilleur ajustement des courbes de vitesse en fonction de l'angle réfracté (φ) pour les trois modes de propagations. Les vitesses mesurées par la spectroscopie Brillouin rentrent bien dans les trois courbes.

À noter que les coefficients élastiques obtenus par spectroscopie Brillouin sont en bon accord, compte-tenu des erreurs, avec ceux calculés par la méthode DFT (**Tableau III.2**).

III-1-4-6 Estimation des modules de dureté par approximations de Voigt-Reuss-Hill

Pour comparer ces résultats avec des propriétés mécaniques plus habituelles, nous avons utilisé les approximations de Voigt-Reuss-Hill [**Hill 1952**] qui permettent de convertir les constantes élastiques d'un matériau anisotrope (C_{nm}) en modules élastiques d'un polycristal isotrope qui serait équivalent, à savoir : le module d'Young E , le module de Cisaillement G , le coefficient de Poisson ν et le module d'incompressibilité B (Bulk modulus).

Pour un cristal du groupe d'espace trigonal $R\bar{3}$, les limites supérieures (les bornes de Voigt) du module d'incompressibilité et du module de Cisaillement sont :

$$B_V = \frac{1}{9}(2C_{11} + C_{33} + 2C_{12} + 4C_{13}) \quad (\text{III. 22})$$

$$G_V = \frac{1}{30}(7C_{11} + 2C_{33} - 5C_{12} - 4C_{13} + 12C_{44}) \quad (\text{III. 23})$$

Les limites inférieures (les bornes de Reuss) des deux modules sont :

$$B_R = \frac{1}{2S_{11} + S_{33} + 2S_{12} + 4S_{13}} \quad (\text{III. 24})$$

$$G_R = \frac{30}{19S_{11} + 8S_{33} - 11S_{12} - 16S_{13} + 12S_{44}} \quad (\text{III. 25})$$

Les S_{nm} sont les constantes du tenseur de compliance :

$$\varepsilon_{kl} = S_{klj} \sigma_{ij} \quad (\text{III.26})$$

Pour LMO, les relations entre les C_{ij} et S_{ij} s'écrivent comme suit :

$$\begin{aligned} S_{11} &= \frac{1}{2} \left(\frac{C_{33}}{C_{33}(C_{11}+C_{12})-2C_{13}^2} + \frac{1}{C_{11}-C_{12}} \right) = 0.026 \text{ (GPa}^{-1}\text{)} \\ S_{12} &= \frac{C_{33}}{C_{33}(C_{11}+C_{12})-2C_{13}^2} - S_{11} = -0.014 \text{ (GPa}^{-1}\text{)} \\ S_{13} &= -\frac{C_{13}}{C_{33}(C_{11}+C_{12})-2C_{13}^2} = -0.003 \text{ (GPa}^{-1}\text{)} \\ S_{33} &= \frac{C_{11}+C_{12}}{C_{33}(C_{11}+C_{12})-2C_{13}^2} = 0.013 \text{ (GPa}^{-1}\text{)} \\ S_{44} &= \frac{1}{C_{44}} = 0.0625 \text{ (GPa}^{-1}\text{)} \end{aligned} \quad (\text{III.27})$$

Selon l'approximation de Hill, le module de cisaillement et le module d'incompressibilité sont exprimés comme suit :

$$B = \frac{1}{2} (B_R + B_V) = 43 \text{ (GPa)} \quad (\text{III.28})$$

$$G = \frac{1}{2} (G_R + G_v) = 18 \text{ (GPa)} \quad (\text{III.29})$$

Les modules d'Young et de Poisson sont calculés à partir des modules précédents comme suit :

$$E = \frac{9BG}{3B + G} = 48 \text{ (GPa)} \quad (\text{III.30})$$

$$\nu = \frac{3B - 2G}{6B + 2G} = 0.31 \quad (\text{III.31})$$

Le module d'incompressibilité B de LMO (42 GPa) est relativement faible, comparé à d'autres cristaux ioniques durs comme le saphir ($B \approx 300 \text{ GPa}$ [Sato et Akimoto 1979]). Les deux modules E (48 GPa) et G (18 GPa), caractérisant la rigidité de LMO, sont relativement faibles ($E_{\text{Saphir}} \sim 400 \text{ GPa}$ ([Juodkazis 2006])), ce qui suggère que LMO est un matériau de faible dureté. Le coefficient de Poisson ν , comprise entre 0 et 0.5, est défini comme le rapport entre la déformation transverse et la déformation longitudinale.

Pour mesurer le degré d'anisotropie des propriétés élastiques de LMO, nous avons calculé le facteur d'anisotropie universel (A_a), proposé par [Starzewski et Ranganathan 2008], comme suit :

$$A_a = 5 \frac{G_V}{G_R} + \frac{B_V}{B_R} - 6 = 0.51, \quad (\text{III. 32})$$

A_a est nul pour un matériau isotrope. Plus le matériau est anisotrope, plus A_a s'éloigne de 0. LMO présente une anisotropie des constantes élastiques dans la gamme rencontrée pour des matériaux présentant une symétrie hexagonale, comme *Mg* ($A = 0.04$), *Cd* ($A = 1.19$) ou *Zn* ($A = 11.82$) [Starzewski et Ranganathan 2008]. Les modules et les facteurs calculés précédemment sont résumés sur le **Tableau III.5**.

B (GPa)	G (GPa)	E (GPa)	ν	A_a
43	18	48	0,31	0,51

Tableau III.5 Modules élastiques isotropes équivalents de LMO

III-1-4-7 Mesures et résultats à haute température

Les mesures de spectroscopie Brillouin à haute température ont été réalisées sur les deux échantillons représentés sur la **Figure III.2**, avec les mêmes appareils (laser, interféromètre) et dans la même géométrie optique utilisée pour les mesures à température ambiante (**Figure III.1**). Le seul élément qui est différent est le porte échantillon qui contient une plaque chauffante en dessous de l'échantillon. Ce porte échantillon ne permet d'effectuer des mesures que selon deux angles d'incidence, $\theta = 0^\circ$ ($\varphi = 0^\circ$) et $\theta = 60^\circ$ ($\varphi = 30^\circ$), nous avons ainsi accès à quatre directions différentes dans le plan (\mathbf{a}, \mathbf{c}).

Nous avons effectué des mesures à plusieurs températures : 50 °C, 155 °C, 280 °C, 380 °C, 515 °C, 590 °C, 650°C. Les masses volumiques de LMO qui correspondent à ces températures ont été obtenues par [Velázquez 2017]. Les constantes élastiques mesurées en fonction de la température sont présentées sur la **Figure III.5**. En faisant des interpolations

linéaires, nous obtenons les expressions des coefficients élastiques en fonction de la température :

$$\begin{aligned}
 C_{11} &= -0,024 T (^{\circ}C) + 64.4 \text{ (GPa)} \\
 C_{33} &= -0,031 T (^{\circ}C) + 87.5 \text{ (GPa)} \\
 C_{13} &= -0,007 T (^{\circ}C) + 24.7 \text{ (GPa)} \\
 C_{12} &= -0,016 T (^{\circ}C) + 38.8 \text{ (GPa)} \\
 C_{44} &= -0,004 T (^{\circ}C) + 16.1 \text{ (GPa)}
 \end{aligned}
 \tag{III. 33}$$

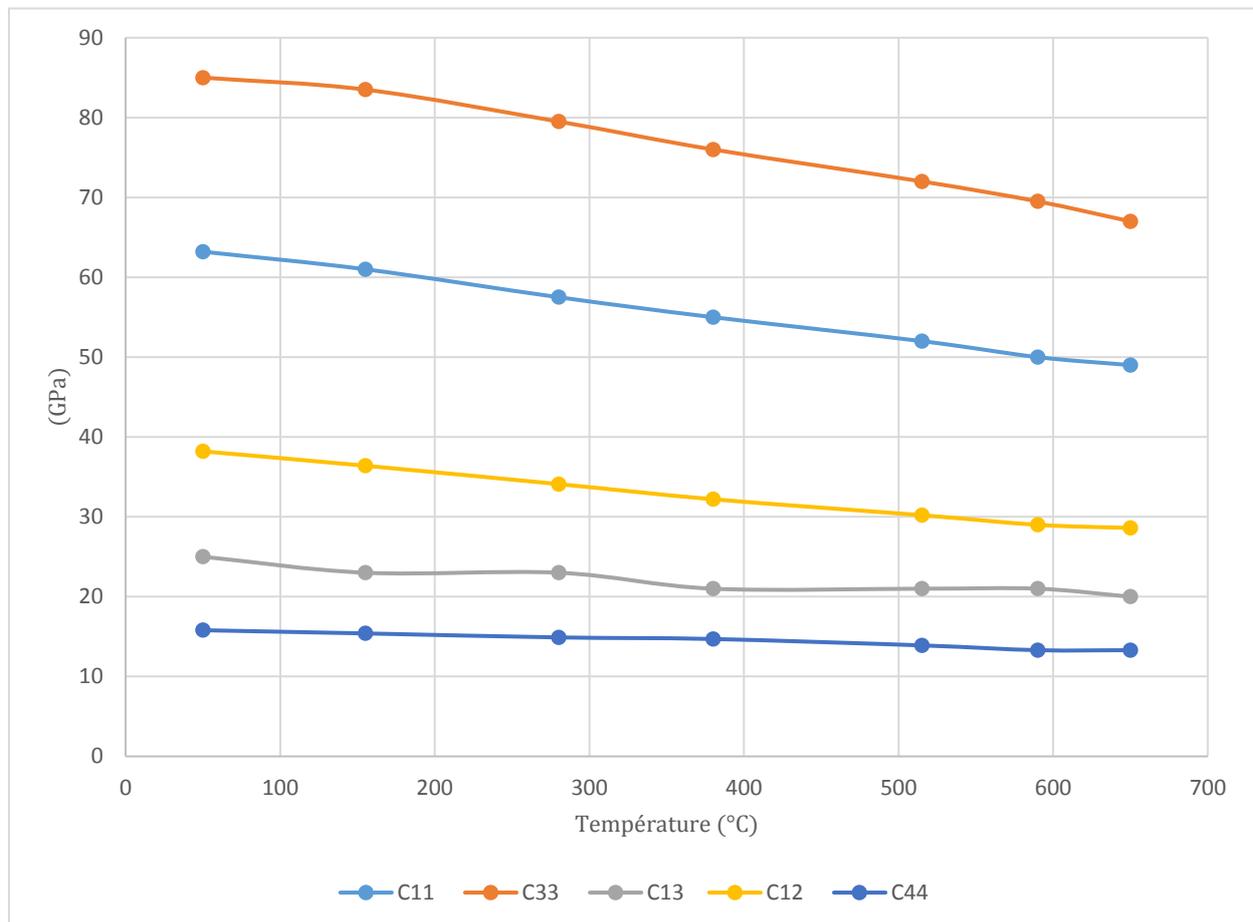


Figure III.5 Constantes élastiques de LMO obtenues par spectroscopie Brillouin en fonction de la température

La **Figure III.6** présente les modules d'élasticité B , E et G , obtenus à partir des coefficients élastiques. La diminution de ces trois valeurs laisse penser que la dureté de LMO diminue à haute température. À noter que le coefficient de Poisson ne change pratiquement pas en fonction de la température.

Par interpolation linéaire, les expressions de E et de G en fonction de la température sont :

$$E = -0,0154 T (^{\circ}C) + 48.7 \text{ (GPa)}$$

(III. 34)

$$G = -0,006 T (^{\circ}C) + 18.5 \text{ (GPa)}$$

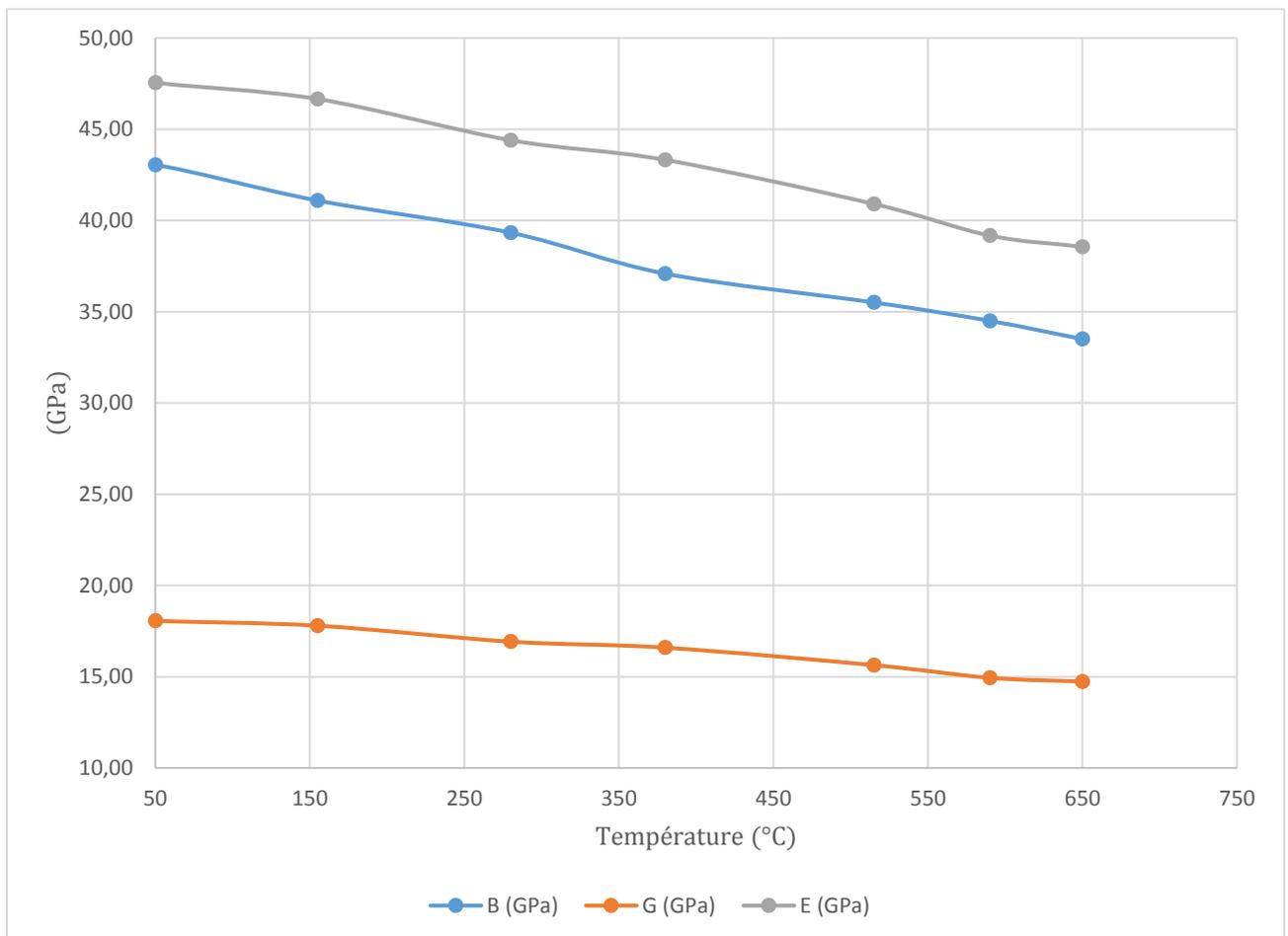


Figure III.6 Constantes élastiques de LMO à hautes températures obtenues par spectroscopie Brillouin.

III-2. Nanoindentation

III-2-1. Principe de la nanoindentation [Fischer-Cripps 2002]

La nanoindentation, ou indentation instrumentée, est une technique de caractérisation des propriétés mécaniques des matériaux à une échelle locale, telles que la dureté, le module d'Young ou encore l'érouissage pour certains matériaux (notamment les monocristaux). À l'instar des techniques d'indentation conventionnelles (essais de dureté), le principe de la nanoindentation consiste à faire pénétrer un indenteur (phase de charge), qui est fait généralement en diamant ou en saphir et dont la géométrie est connue, dans la surface d'un matériau en appliquant une force F connue, puis à le retirer (phase de décharge) après un certain temps, laissant une empreinte résiduelle gravée dans le matériau. La dureté conventionnelle H est calculée comme suit :

$$H = \frac{F_m}{A} \quad (\text{III. 34})$$

F_m est la force maximale appliquée pendant la pénétration, A_c est l'aire de contact développée (aire de l'empreinte) déterminée en mesurant les diagonales de l'empreinte (le diamètre dans le cas d'une empreinte sphérique) observée au microscope optique.

Dans les années 1980, la nanoindentation a été développée pour la caractérisation des propriétés mécaniques des films minces, requérant des pénétrations à faibles profondeurs, sans avoir recours à l'imagerie optique. La nanoindentation présente des gammes de forces et de profondeur de pénétration qui sont beaucoup plus faibles que lors des essais de dureté conventionnels, pouvant atteindre jusqu'à quelques dizaines de mN pour la force, et de l'ordre du nanomètre pour la profondeur de pénétration. De plus, la spécificité d'un essai de nanoindentation est que la force appliquée F et la profondeur de pénétration h sont mesurées dynamiquement lors du cycle charge-décharge. La courbe force-profondeur de pénétration résultante est schématisée sur la **Figure III.7** où F_m , h_m et h_r sont, respectivement, la force maximale, la profondeur d'indentation (pénétration) maximale et la profondeur résiduelle (profondeur de l'empreinte).

La détermination de la dureté H (III.34) nécessite le calcul de l'aire de contact A_c , qui dépend de la géométrie de l'indenteur (fonction d'aire), pour chaque profondeur d'indentation h . Pour cela, les méthodes d'analyse de la courbe les plus utilisées sont : Doerner et Nix

[Doerner et Nix 1986], Field et Swain [Field et Swain 1993], Oliver et Pharr [Oliver et Pharr 1992]. La méthode d'Oliver & Pharr sera exposée en détail lors de l'interprétation des résultats. Un module d'élasticité global (ou résiduel) E_r peut aussi être calculé à partir de la courbe de la **Figure III.7** en utilisant l'une des méthodes d'analyse citées ci-dessus.

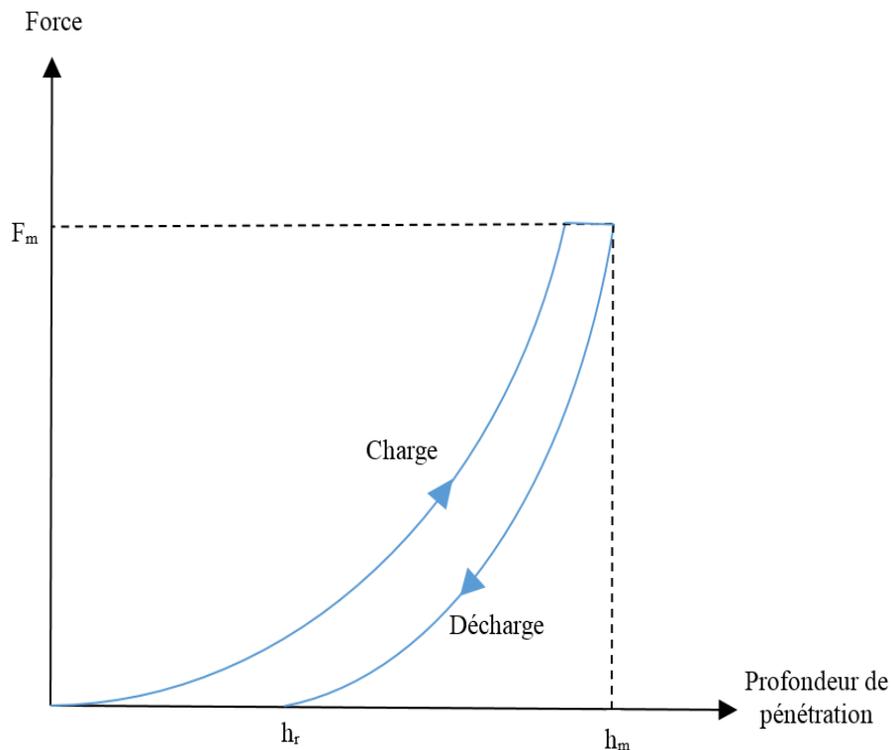


Figure III.7 Exemple typique d'une courbe de nanoindentation

III-2-2. Essais de nanoindentation

III-2-2-1. Préparation des échantillons

Nous avons préparé deux échantillons de LMO qui ont été découpés respectivement dans LMO-5N-2 (sans inclusions visibles) et LMO-3N-1 (qui présente beaucoup d'inclusions, cf. § II-3-3). Les échantillons ont été polis miroir, en commençant avec du papier abrasif et en finissant avec une suspension diamantée à base d'alcool (diamètre des grains $\approx 1 \mu m$), et nettoyés dans un bain ultrasonique d'acétone. Les deux échantillons sont orientés m $[11\bar{2}0]$ sur une face et c $[0001]$ sur la deuxième face comme le montre la **Figure III.8**.

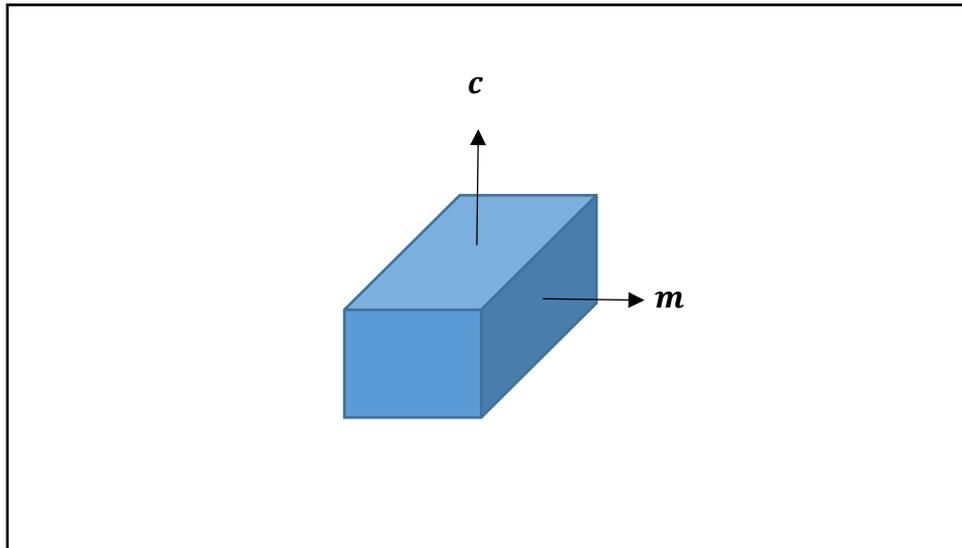


Figure III.8 Orientations des monocristaux de LMO utilisées pour les essais de nano-indentation.

III-2-2-2. Indenteur utilisé

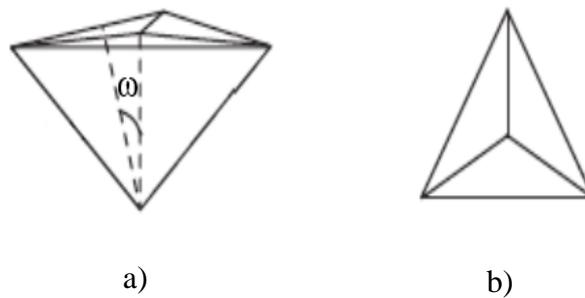


Figure III.9 Indenteur de type Berkovich.

a) Géométrie, b) Empreinte

L'indenteur en diamant utilisé est de type Berkovich dont la géométrie est une pyramide à base triangulaire (**Figure III.9**). L'angle ω entre l'axe de la pyramide et chacune des trois faces est égale à 65.3° .

III-2-2-3. Dispositif des essais

Les essais de nanoindentation ont été réalisés avec la machine UNHT de la firme Anton PAAR qui se compose d'une première partie pour l'indentation, d'une deuxième partie pour des essais de rayures et d'une troisième partie qui est un AFM (Microscope à Force Atomique). Le dispositif contient aussi un microscope optique, relié à une caméra, permettant l'observation des empreintes d'indentation.

Pour chaque échantillon, 35 essais de nano dureté ont été réalisés pour chacune des deux faces orientées. Comme on le voit sur l'agrandissement de la **Figure III.10-a**, l'indenteur est soumis à une charge sinusoïdale de pulsation constante lors de son enfoncement dans l'échantillon (fréquence = 5 Hz, amplitude = 1 mN), ce qui permet de s'affranchir de l'effet du fluage puisqu'il n'est pas nécessaire d'utiliser le début de la décharge où ce problème peut être rencontré. La vitesse de chargement est de $1.25 \text{ mN} \cdot \text{s}^{-1}$, et la force maximale atteinte est égale à 25 mN. Après une pause de 10s, l'indenteur est retiré avec une vitesse de $2000 \text{ nm} \cdot \text{min}^{-1}$.

III-2-2-4. Courbes et empreintes d'indentation

La **Figure III.10** présente quelques courbes d'indentation obtenues pour les quatre faces étudiées. Les résultats sont reproductibles pour la quasi-totalité des 35 essais pour chaque face. Néanmoins, comme la dureté est plutôt une grandeur conventionnelle qu'une propriété intrinsèque du matériau, dépendant de l'état de la surface de mesure, des petits décalages en termes de profondeur de pénétration sont observés d'un essai à l'autre.

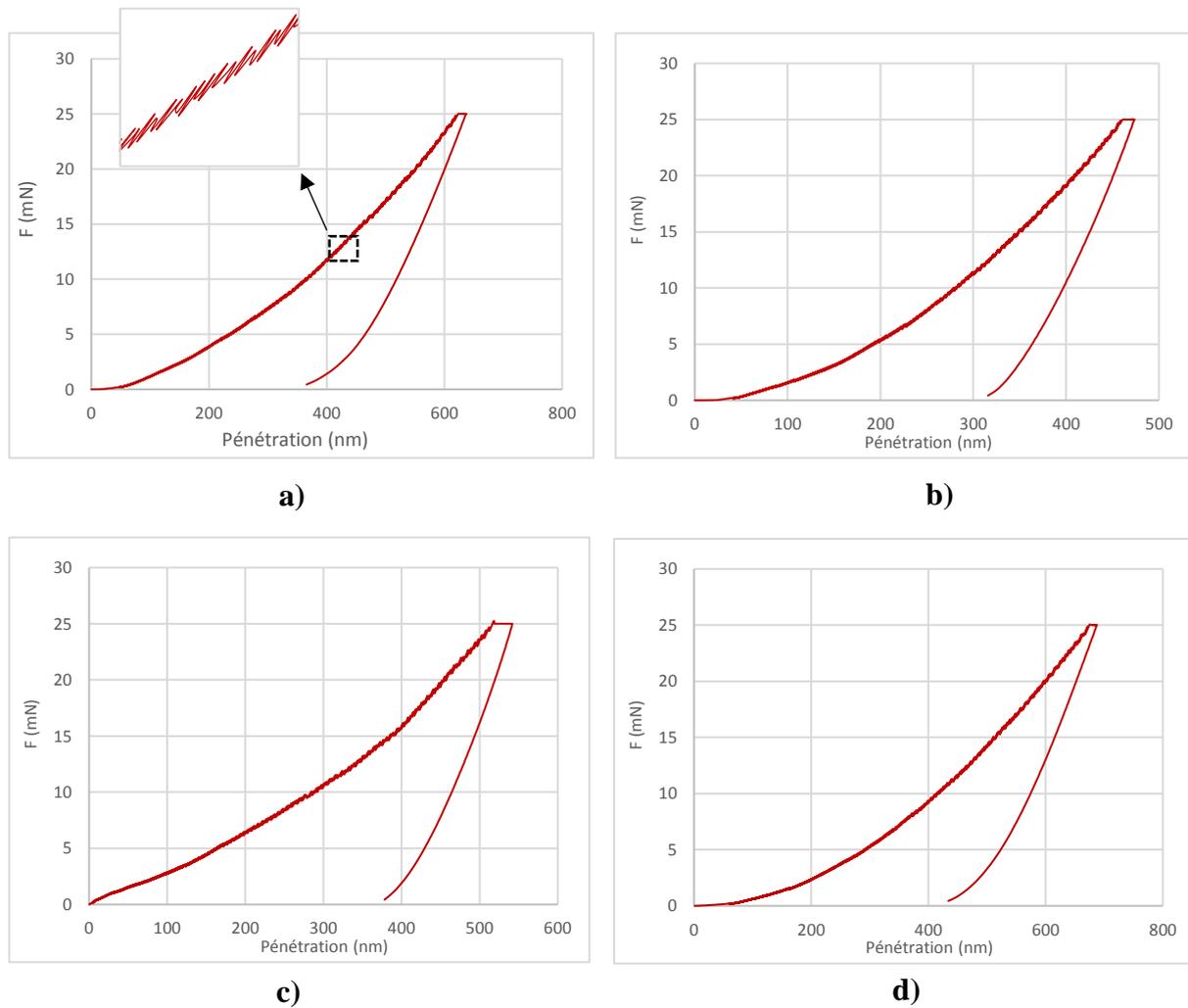


Figure III.10 Courbes d'indentation sur des monocristaux de LMO.

a) échantillon 1 – face *c*, **b)** échantillon 1 – face *m*, **c)** échantillon 2 – face *c*, **d)** échantillon 2 – face *m*

La **Figure III.11** présente une image au microscope optique des empreintes d'indentation sur la face *c* de l'échantillon 1. Malgré la faible vitesse de chargement utilisée, les fragments observés autour des empreintes témoignent de la fragilité de LMO. La base de l'empreinte n'est pas parfaitement triangulaire comme représentée sur la **Figure III.9**. Cela est dû à un phénomène appelé « sink-in » où la surface du matériau a tendance à s'enfoncer autour de l'indenteur sous l'effet des champs de déplacement élastiques. Dans ce cas, l'aire de contact indenteur-matériau est inférieure à la section de l'indenteur à la profondeur considérée. Le phénomène inverse est le « pile-up » où le volume de matière déplacée par l'indenteur forme un bourrelet autour de ce dernier dû à la plasticité au voisinage de la pointe (agglomération des

dislocations), et l'aire de contact est supérieure à la section de l'indenteur. Les deux phénomènes sont schématisés sur la **Figure III.12**.

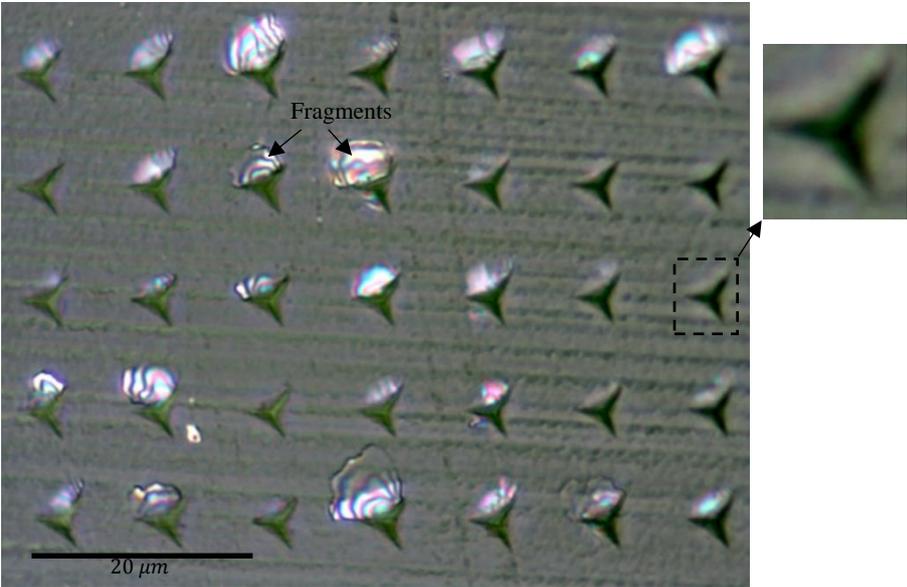


Figure III.11 Image au microscope optique des empreintes d'indentation sur l'échantillon 1 – face c

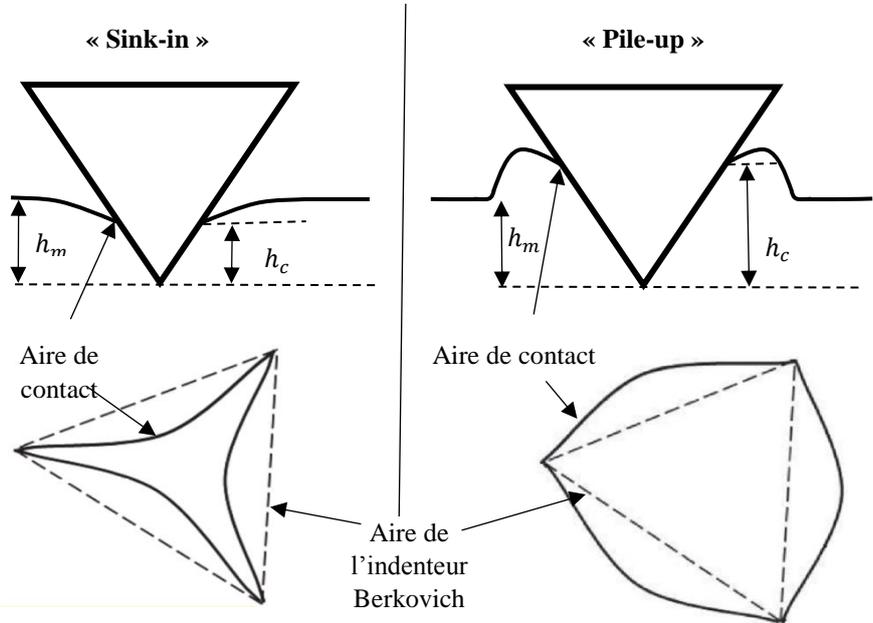


Figure III.12 les deux phénomènes surfaciques pouvant se produire durant l'indentation.

Bolshakov et Pharr [Bolshakov et Pharr 1998] ont conclu que l'apparition des phénomènes « sink-in » ou « pile-up » dépendait du rapport $\frac{h_r}{h_m}$. Pour un $\frac{h_r}{h_m} > 0.7$, la propension au « pile-up » des matériaux plastiques est forte. Dans le cas contraire, où $\frac{h_r}{h_m} < 0.7$, et que le matériau est plutôt fragile, c'est le phénomène « sink-in » qui apparaît. Le rapport $\frac{h_r}{h_m}$ de tous nos tests est compris entre 0.6 et 0.74.

III-2-2-5. Analyses des courbes d'indentation

La méthode choisie pour l'analyse des courbes d'indentation obtenues est celle d'Oliver et Pharr [Oliver et Pharr 1992], qui est la plus utilisée des trois méthodes citées précédemment. L'aire de contact, considérée dans cette méthode, est exprimée en fonction de la profondeur de contact entre l'indenteur et l'échantillon h_c comme le montre **Figure III.13** : h_e et h_s sont respectivement la profondeur de pénétration élastique et la déflexion élastique.

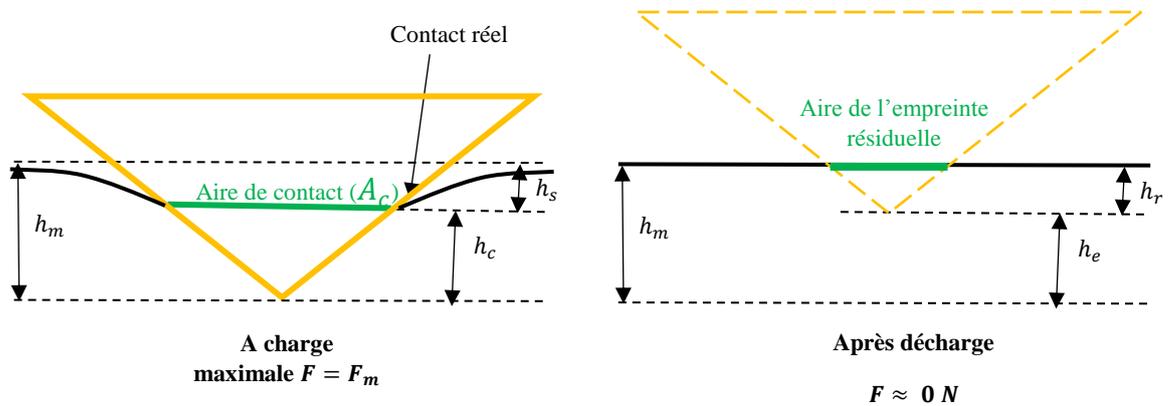


Figure III.13 représentation schématique du processus d'indentation (indenteur pointu)

Le module d'élasticité globale E_r est la somme de l'élasticité de l'échantillon et de celle de l'indenteur utilisé, et s'écrit comme suit :

$$\frac{1}{E_r} = \frac{1 - \nu_i^2}{E_i} + \frac{1 - \nu_e^2}{E_e}, \quad (\text{III. 35})$$

Où E_i et ν_i sont, respectivement, les modules d'Young et le coefficient de Poisson de l'indenteur, qui sont généralement bien connus. Si le coefficient de Poisson ν_e de l'échantillon

est connu, il est possible de remonter au module d'Young de l'échantillon E_e , appelé plus rigoureusement « module d'indentation » du fait de son caractère local.

Le module d'élasticité globale E_r est calculé à partir de la courbe de décharge qui est considérée comme complètement élastique. La courbe de décharge non linéaire est décrite par une loi de puissance :

$$F = B_{OP}(h - h_r)^{m_{OP}}, \quad (\text{III. 36})$$

B_{OP} est une constante qui se calcule classiquement en théorie de la nano-indentation. Le paramètre m_{OP} est obtenu en ajustant l'équation à la courbe de décharge.

Dans la méthode d'Oliver et Pharr, E_r s'écrit :

$$E_r = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \frac{S}{\sqrt{A}}, \quad (\text{III. 37})$$

Où S est la raideur de la courbe à la charge maximale ($F = F_m$) :

$$S = \left(\frac{dF}{dh} \right)_{h=h_m} = m_{OP} B_{OP} (h_m - h_r)^{m_{OP}-1} = \varepsilon_{indent} \frac{F_m}{h_m - h_c}, \quad (\text{III. 38})$$

ε_{indent} est un coefficient lié à la géométrie de l'indenteur (0.75 pour un Berkovich).

Nous obtenons au final h_c qui nous permet de calculer l'aire de contact A_c , dans le cas d'un indenteur Berkovich, comme suit :

$$A_c = 3\sqrt{3}h^2 \tan^2 \omega = 24,5 h^2. \quad (\text{III. 39})$$

Nous obtenons ainsi le module de dureté H (III.34) et le module d'indentation E_e .

Un indenteur Vickers possède le même rapport $\frac{A_c}{\text{profondeur de pénétration}}$ qu'un indenteur Berkovich, ce qui nous permet d'obtenir la dureté Vickers H_V à partir de la dureté Berkovich H_B comme suit :

$$H_V = 0,0926 H_B. \quad (\text{III. 40})$$

Les résultats des calculs sont présentés sur le **Tableau III.6**. La faible dureté de LMO ($H_B < 4200 \text{ MPa}$) suggère que LMO est un matériau mou, ce qui est cohérent avec les faibles modules d'Young et de cisaillement obtenus par spectroscopie Brillouin. Les modules d'indentation ($48 \text{ (GPa)} < E_e < 64 \text{ (GPa)}$) sont en bon accord avec le module d'Young isotrope obtenus par spectroscopie Brillouin (48.24 (GPa)) dans la limite des erreurs de mesure et de calcul, mais nous ne pouvons rien conclure sur l'effet de l'orientation cristalline ni des inclusions sur les duretés et les modules d'indentation obtenus. En effet, ces valeurs dépendent

fortement de l'état de surface du matériau, et les quatre faces des deux échantillons de LMO ne présentent pas les mêmes rugosités ni les mêmes homogénéités de surface à cause des difficultés de préparation évoquées dans le Chapitre II de ce manuscrit.

face de mesure Grandeurs mesurées		Echantillon 1 – face <i>c</i>	Echantillon 1 – face <i>m</i>	Echantillon 2 – face <i>c</i>	Echantillon 2 – face <i>m</i>
		Dureté Berkovich H_B (MPa)	Moyenne	4196	3522
Minimum	3759		2520	2229	3267
Maximum	4945		4313	4532	5031
Dureté Vickers H_V (MPa)	Moyenne	389	326	295	354
	Minimum	348	233	206	303
	Maximum	458	399	393	440
Module d'indentation E_e (GPa)	Moyenne	49	64	64	48
	Minimum	46	55	51	44
	Maximum	53	71	76	57
Profondeur de pénétration h_c (nm)	Moyenne	504	551	578	528
	Minimum	464	497	480	460
	Maximum	531	646	686	569

Tableau III.6 Dureté Berkovich, dureté Vickers et module d'indentation obtenus par nanoindentation Berkovich

III-3. Essais de compression uniaxiale

III-3-1. Description des essais

Des essais de compression uniaxiale ont tout d'abord été réalisés sur la machine de traction/compression (MTS 4/M) en température (jusqu'à 450°C) du laboratoire SIMaP-GPM2. Ces premiers essais nous ont permis de nous faire une première idée sur le comportement mécanique de nos cristaux de LMO. Cependant, malgré de nombreux efforts pour en améliorer le fonctionnement, nous n'avons pas pu obtenir de résultats probants. La machine était limitée en température et ne nous permettait pas de réaliser des essais près de la température de fusion de LMO (702 °C). Aussi, cette machine de compression n'est pas adaptée aux essais sur des matériaux fragiles dont les gammes des contraintes et des déformations sont relativement faibles. Finalement, des essais ont été effectués au Centre Technique des Matériaux Naturels de Construction (CTMNC) à Clamart, en utilisant la machine de compression à chaud Z050 de chez Zwick Roell présentée sur la **Figure III.14**. La machine se compose d'une partie supérieure mobile qui se déplace verticalement vers le bas (compression) et vers le haut (traction), d'une partie inférieure fixe sur laquelle sont montées deux cellules de force de 2.5 KN et 50 KN (nous avons utilisé celle de 2.5 KN précise à partir de 5N), et un four résistif (jusqu'à 1000 ° C) contenant trois parties chauffantes. L'échantillon est posé entre un mors emboîté sur la partie supérieure de façon à ce qu'il puisse bouger légèrement afin d'assurer un contact plat avec la face supérieure de l'échantillon, et un mors posé sur la partie inférieure. Les deux mors sont en carbure de silicium. Un palpeur en alumine qui sert de référence pour la mesure de la déformation est mis en contact avec la face inférieure du mors inférieur (n'apparaît pas sur la **Figure III.14**). Deux autres palpeurs en alumine en contact avec la pièce qui soutient le mors supérieur permettent de mesurer la déformation de la partie supérieure et de la soustraire de la déformation globale. La déformation du mors inférieur en SiC, qui est un matériau très dur (module d'Young $\approx 420 \text{ GPa}$ [Ashby et Jones 2020]), est négligeable par rapport à la déformation de l'échantillon dans la gamme de force appliquée ($< 400 \text{ N}$). La précision de mesure du déplacement de la partie supérieure de la machine est inférieure à $0.15 \mu\text{m}$.

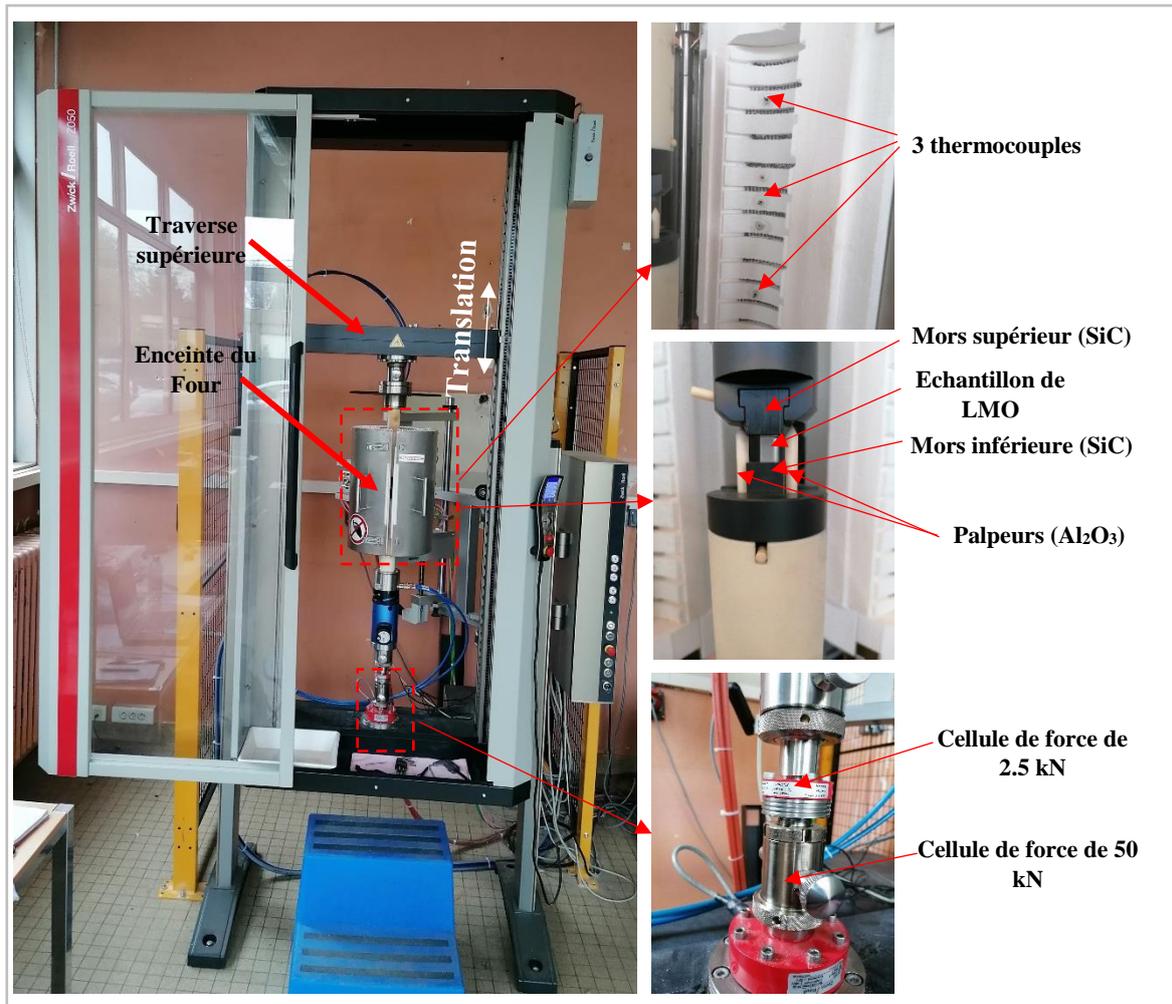


Figure III.14 Machine de compression à chaud fabriquée par Zwick Roell.

III-3-2. Préparation des échantillons

Les échantillons en forme de parallélépipède ont été découpés dans le cristal LMO-5N-3 de façon à ce que le plan basal, qui est le plan principal de glissement des dislocations comme nous l'avons montré au chapitre II, et la direction de glissement principale $[11\bar{2}0]$, soient tous les deux inclinés de 45° par rapport à l'axe de compression. La hauteur des échantillons (10 – 11 mm) est ~ 2 fois plus grande que la dimension de l'arête (5 – 6 mm).

La contrainte de cisaillement τ dans le plan basal et dans la direction de glissement $[11\bar{2}0]$, responsable d'éventuels glissement et multiplication de dislocations dans ce plan, est définie comme suit :

$$\tau = \sigma_c \cos\Omega \cos\phi, \quad (\text{III. 41})$$

$\sigma_c = \frac{F \text{ (Force de compression)}}{s \text{ (surface de la face de contact)}}$ est la contrainte totale appliquée sur l'échantillon, Ω

est l'angle entre l'axe de compression et la normale du plan [0001], ϕ est l'angle entre l'axe de compression et la direction de glissement des dislocations [11 $\bar{2}$ 0]. Le terme « $\cos\Omega \cos\phi$ » est appelé facteur de Schmid, et, pour nos échantillons, est égal à sa valeur maximale 0,5.

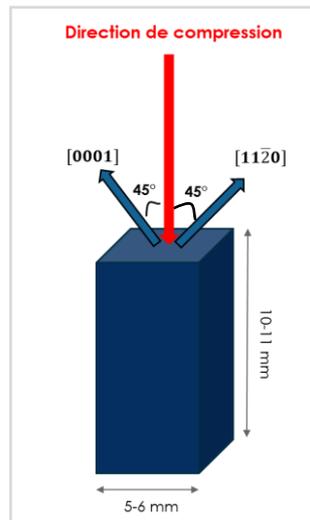


Figure III.15 Echantillon de LMO préparé pour les essais de compression.

III-3-2. Paramètres des essais et résultats

Les essais de compression uniaxiale ont été réalisés à trois températures : ambiante, 450°C et 650°C. La vitesse de déformation était constante, égale à 10^{-5} s^{-1} car c'est la plus petite permise par la machine, en référence au fait que les déformations sont extrêmement lentes lors d'un tirage de cristal. Le contrôle des différents paramètres d'essai (vitesse de déformation, chauffage et refroidissement...) est assuré par un logiciel spécifique à la machine de compression qui nous donne en temps réel l'évolution de la force appliquée F en fonction de la contraction de l'échantillon $\Delta h = h_0 - h$, où h_0 est la hauteur initiale de l'échantillon et h est la hauteur instantanée.

Avant le début de la compression, l'échantillon est posé au milieu du mors inférieur. Le mors supérieur est ensuite descendu jusqu'à ce qu'il soit en contact avec la face supérieure de l'échantillon avec une force de 5N. Pour les essais à haute température, l'enceinte du four est fermée et le chauffage est lancé avec une vitesse de $15 \text{ }^\circ\text{C}.\text{min}^{-1}$ jusqu'à 450 °C, et

20 °C.min⁻¹ jusqu'à 650 °C. Le four est maintenu pendant 15 minutes à ces températures (450 °C et 650 °C) avant d'effectuer la compression, ceci afin d'assurer une bonne homogénéité et stabilité thermique des éléments chauds. Les essais de compression réalisés sont résumés sur le **Tableau III.7**. Des cycles de charge-décharge progressive ont été appliqués sur les échantillons afin d'étudier le comportement élastique de l'échantillon pendant la décharge et encadrer la contrainte à la rupture. Les valeurs de contraintes pour ces cycles ont été choisies en fonction de l'expérience acquise lors des essais préliminaires de compression au SIMaP. Les valeurs de contraintes pour les deuxièmes essais à 450 °C et 650 °C ont été définies suite aux résultats des premiers essais.

Essai N°	T (° C)	Echantillon n°	Dimensions h ₀ (mm) × s ₀ (mm ²)	Cycles de charge-décharge programmés	Contraintes appliquées à chaque cycle σ _c (MPa)
1	Ambiante	1	9.49 × 30.71	2	10, 18
2	450	2	9.86 × 26.68	10	1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10
3	450	3	9.69 × 26.11	2	1, 2.5
4	650	4	9.53 × 26.56	8	1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 7.6
5	650	5	9.96 × 26.26	3	1, 2, 3

Tableau III.7 Paramètres des essais de compression uniaxiale réalisés sur les échantillons de LMO.

Comme le montre la **Figure III.16**, qui représente l'exemple des résultats d'un essai de compression uniaxiale à température ambiante réalisé sur un échantillon en acier inoxydable qui a les mêmes dimensions que les échantillons de LMO utilisés, la courbe contrainte-déformation est calculée à partir de la courbe force-contraction. La contrainte dite rationnelle ou vraie σ_{cr} est calculée à partir de la force mesurée F comme suit :

$$\sigma_{cr} = \frac{F}{s} = \frac{F}{s_0} \left(1 - 2\nu \frac{\Delta h}{h_0}\right), \quad (\text{III. 42})$$

s est la surface de contact mors-échantillon réelle qui augmente au fur et à mesure de la compression, s₀ est la surface de contact initiale et ν est le module de Poisson.

La déformation rationnelle ε_v est calculée à partir de la contraction $\frac{\Delta h}{h_0}$ comme suit :

$$\varepsilon_v = -\ln\left(1 - \frac{\Delta h}{h_0}\right). \quad (\text{III. 43})$$

À noter que pour de faibles déformations, les contraintes et les déformations rationnelles sont très proches des contraintes et déformations conventionnelles qui sont :

$$\sigma_{cc} = \frac{F}{S_0}, \quad (\text{III. 44})$$

$$\varepsilon_c = \frac{\Delta h}{h_0}. \quad (\text{III. 45})$$

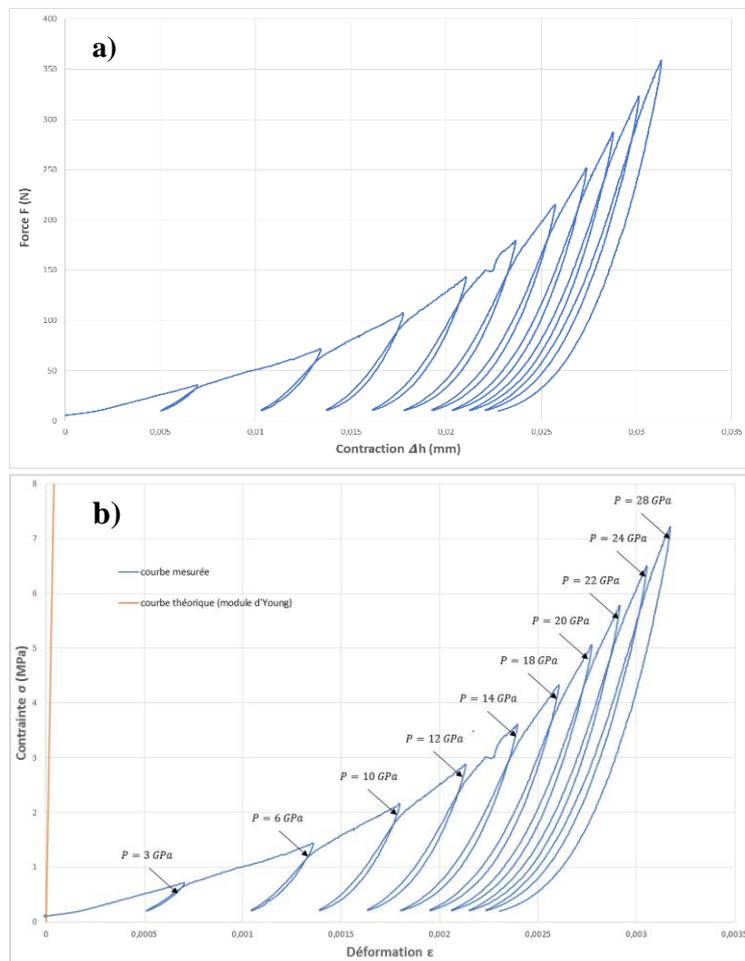


Figure III.16 Résultats d'un essai de compression uniaxiale avec vitesse de déformation constante sur un échantillon d'acier inoxydable. **a)** force-contraction, **b)** Contraincte-déformation (P est la pente de la courbe de décharge). La ligne orange présente une pente égale au module d'Young de l'acier.

Les courbes de la **Figure III.16** sont dans le domaine élastique puisque la limite élastique des aciers inoxydables est loin d'être atteinte ($\sim 200 \text{ MPa}$ [Gay et Gambelin 1999]). Pourtant elles ne sont pas linéaires. Les pentes mesurées pour chaque décharge augmentent de 3 GPa à $\sigma = 0.7 \text{ MPa}$ jusqu'à 28 GPa à $\sigma = 7.2 \text{ MPa}$. Comme la décharge est supposée être complètement élastique, la pente devrait atteindre la valeur du module d'Young typique d'un acier inoxydable (200 GPa [Gay et Gambelin 1999]), au moins pour les plus fortes contraintes. Ce comportement non linéaire pourrait être expliqué par un contact qui ne serait pas parfaitement plat au tout début, ainsi la surface de contact réelle augmenterait au fur et à mesure de la compression jusqu'à couvrir toute la surface de l'échantillon. La non linéarité de la courbe dans cette gamme de force pourrait aussi être liée aux jeux des serrages des différents composants de la machine de compression. Toujours est-il qu'on ne peut pas se fier à la machine pour des mesures précises de propriétés mécaniques, comme le module d'Young par exemple. Dans la suite nous nous servirons seulement des mesures de la cellule de force, pour estimer la contrainte à la rupture.

Essai à température ambiante :

A température ambiante, avec l'enceinte du four ouverte afin de pouvoir visualiser l'échantillon de LMO pendant l'essai de compression, nous avons réalisé deux cycles de charge-décharge successives, jusqu'à 10 MPa pour le premier cycle et 18 MPa pour le deuxième. Une photo de l'échantillon fissuré, la fin de la compression et la courbe contrainte-déformation résultante sont présentées respectivement sur la **Figure III.17** et la **Figure III.18**. L'échantillon a commencé à se fissurer à une contrainte de $\sim 1.4 \text{ MPa}$ ($F = 43 \text{ N}$) qui correspond à une déformation de ~ 0.0018 . Nous avons pu observer que l'échantillon a continué à se fissurer au fur et à mesure de la compression jusqu'à ce qu'un morceau de l'échantillon tombe, vers 18 MPa . L'allure de la courbe contrainte-déformation obtenue est similaire à celle de l'essai sur acier (**Figure III.16**), la pente de la décharge est inférieure au module d'Young de LMO.

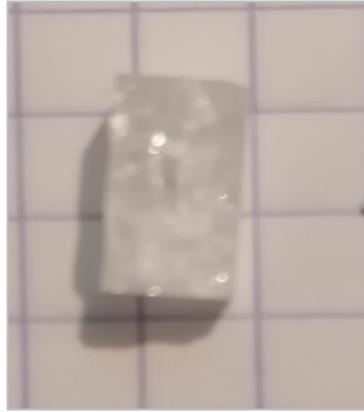


Figure III.17 Monocristal de LMO après l'essai de compression uniaxiale à 20 °C.

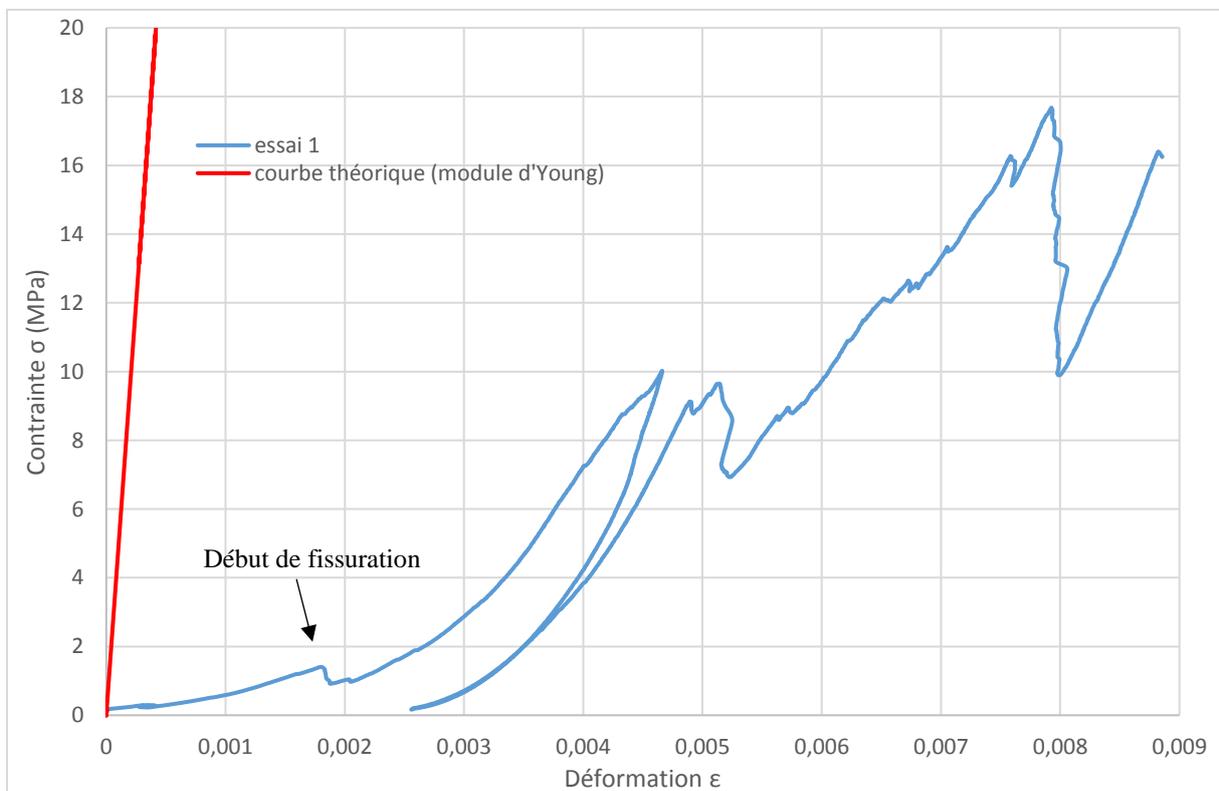


Figure III.18 Courbe contrainte-déformation d'un essai de compression uniaxiale à vitesse de déformation constante et à température ambiante sur un échantillon de LMO monocristallin.

Essai à 450 °C (~74% T_f) :

Deux essais de compression uniaxiale ont été réalisés avec des cycles de charge-décharge allant de 1 MPa à 10 MPa pour le premier essai, et de 1 MPa à ~2.5 MPa pour le deuxième essai. Les courbes contrainte-déformation sont présentées sur la **Figure III.19**.

Comme le montre la **Figure III.20**, durant le premier essai (jusqu'à 10 MPa), la partie supérieure de l'échantillon a fissuré, même si aucun accident n'est observé sur la courbe. La partie fissurée n'est pas tombée durant l'essai de compression mais seulement après avoir sorti l'échantillon de la machine, ce qui expliquerait pourquoi la contrainte n'a pas chuté, car la surface de contact effective mors-échantillon a peu changé. L'échantillon du deuxième essai (jusqu'à ~2.5 MPa) n'a, quant à lui, pas fracturé. Les petites perturbations observées sur la courbe contrainte-déformation résultante sont vraisemblablement liées aux instruments de mesures. L'allure des deux courbes est similaire à la courbe de la **Figure III.16** avec une charge non linéaire et les pentes de décharge inférieures au module de Young. Nous n'avons pu observer de domaine plastique sur la courbe.

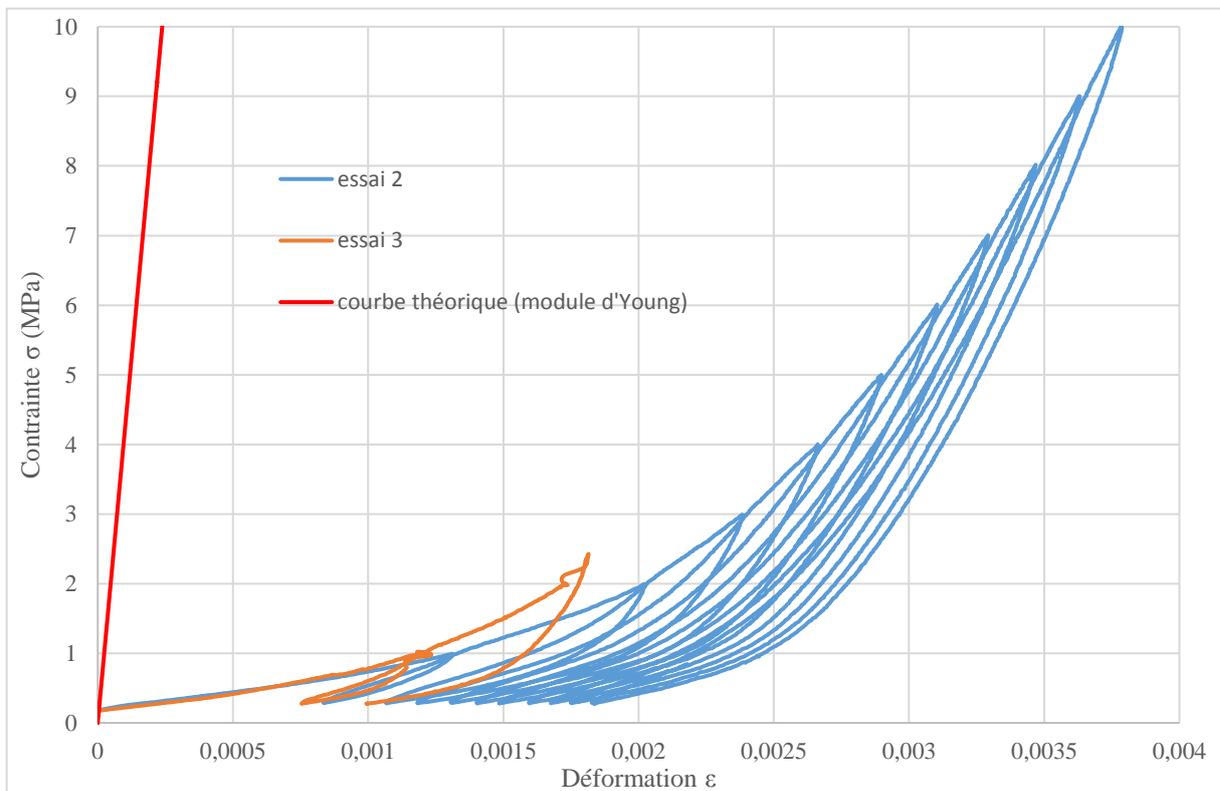


Figure III.19 Courbes contrainte-déformation des essais de compression uniaxiale à vitesse de déformation constante sur des échantillons de LMO monocristallin, $T^{\circ} = 450^{\circ}\text{C}$.

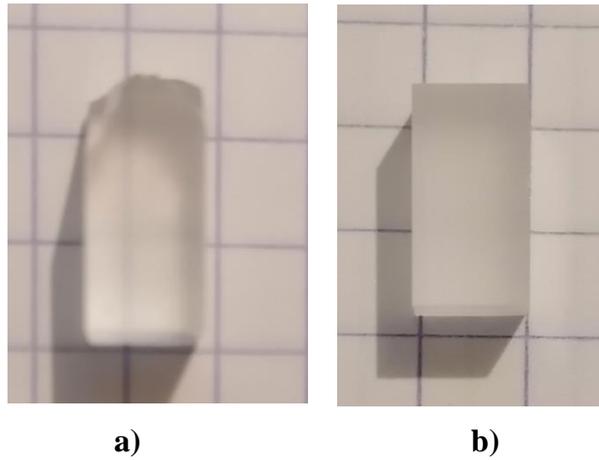


Figure III-20 Monocristaux de LMO après les essais de compression uniaxiale à 450°C.

a) après le premier essai ; b) après le deuxième essai.

Essais à 650 °C (~95% T_f) :

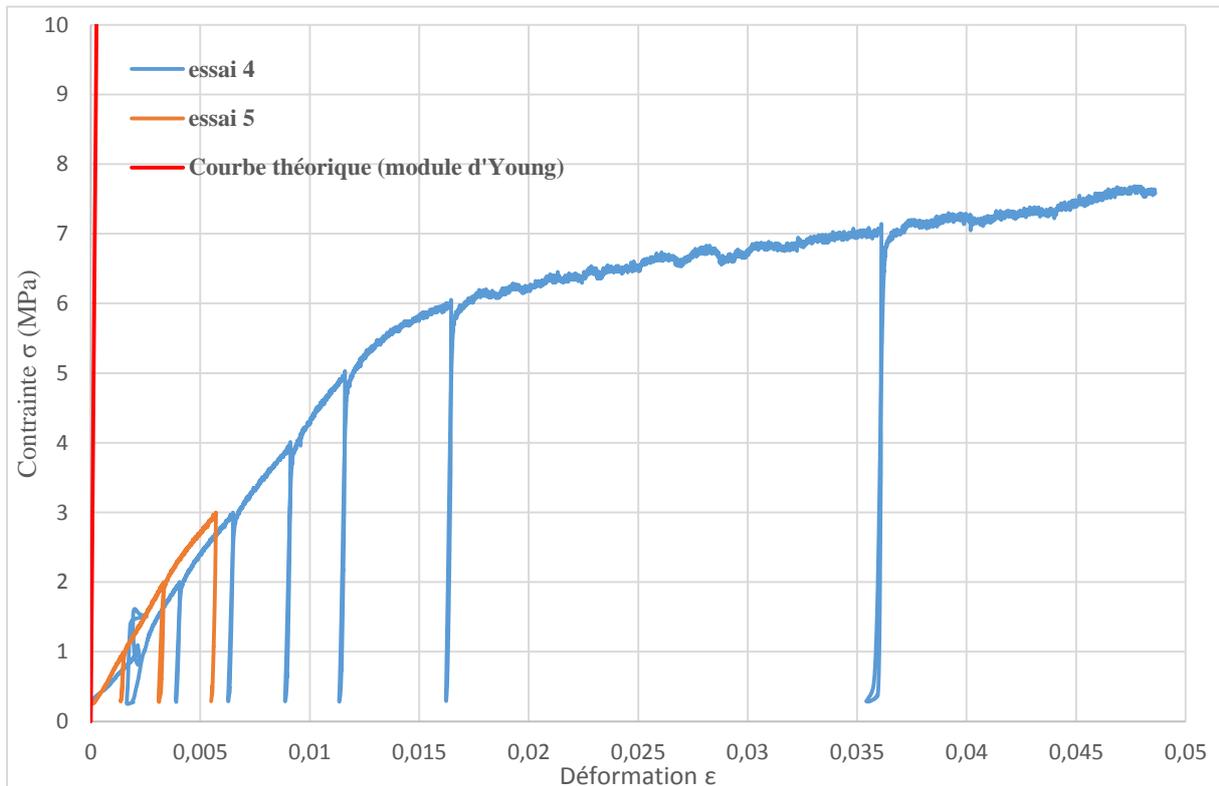


Figure III.21 Courbes contrainte-déformation des essais de compression uniaxiale à vitesse de déformation constante sur des échantillons de LMO monocristallin, $T = 650^{\circ}\text{C}$.

À 650 °C, deux essais de compression uniaxiale ont été réalisés avec des cycles de charge-décharge allant de 1 MPa jusqu'à ~7.5 MPa pour le premier essai, et de 1 MPa jusqu'à 2 MPa pour le deuxième. La **Figure III.21** et la **Figure III.22** représentent respectivement les courbes contrainte-déformation résultant des deux essais et les photos des deux échantillons correspondant. Sur la courbe bleue (essai 2), vers 1 MPa, nous observons un sursaut de la contrainte mesurée qui pourrait être expliqué par la présence d'une imperfection de surface entre le mors et la surface de contact de l'échantillon et qui aurait été écrasée brutalement durant la compression. Nous observons qu'à partir de 5 MPa, la pente de la courbe bleue diminue et la déformation ε atteint une valeur relativement élevée de ~0.048 pour une contrainte de 7.5 MPa, sans aucune chute de contrainte. L'échantillon résultant du premier essai contient des fissures qui sont plus nombreuses sur les parties inférieure et supérieure de l'échantillon, et comme pour l'échantillon résultant du premier essai à 450 °C, les parties fissurées ne se sont pas détachées de l'échantillon durant l'essai ce qui n'a pas (ou qui a peu) changé la surface du contact mors-échantillon. L'échantillon issu du deuxième essai de compression n'a, quant à lui, pas fissuré.

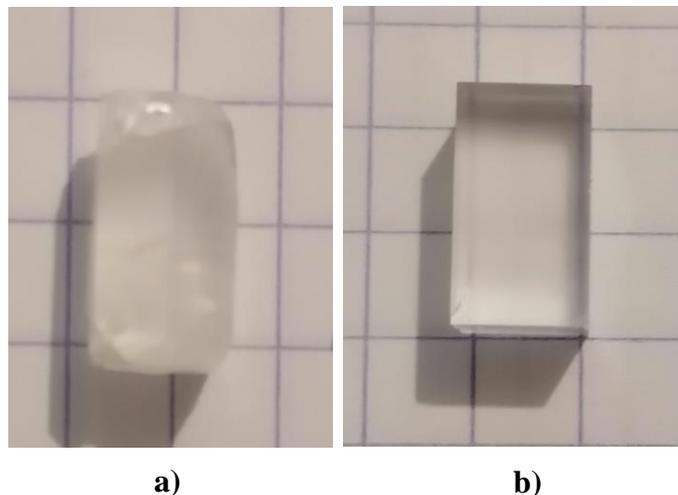


Figure III.22 Monocristaux de LMO après les essais de compression uniaxiale à 650°C.

a) après le premier essai ; **b)** après le deuxième essai.

III-3-3. Analyse de la densité des dislocations

Le glissement et la multiplication des dislocations, ainsi que le maclage, constituent les principaux mécanismes de déformation plastique des monocristaux, en particulier ioniques [Laurent 1958] [Sprackling 1976]. Dans le but d'étudier une éventuelle déformation plastique des échantillons de LMO durant les essais de compression uniaxiale présentés précédemment, nous avons mesuré la densité des dislocations de l'échantillon n°2, de l'échantillon n°3, de l'échantillon n°4 et de l'échantillon n°5, issus respectivement des essais de compression uniaxiale à 450 °C jusqu'à 10 MPa, à 450 °C jusqu'à ~2.5 MPa, à 650 °C jusqu'à 7.6 MPa et à 650 °C jusqu'à 2 MPa. Pour cela, nous avons découpé des lamelles (épaisseur ≈ 2 mm) orientées $[11\bar{2}0]$ dans ces échantillons de LMO. Une cinquième lamelle orientée $[11\bar{2}0]$ a été découpée dans un échantillon de LMO utilisé comme référence (n'ayant pas subi d'essai de compression) et qui a été découpé en série avec les trois échantillons précédents. Les surfaces des quatre lamelles ont été polies, nettoyées dans un bain d'acétone et trempées dans de l'eau pendant 20 secondes (30 secondes pour l'échantillon de référence). Les images au microscope optique des surfaces des cinq lamelles sont présentées sur la **Figure III.23**. La méthode de comptage des densités des dislocations est présentée dans le chapitre II de ce manuscrit.

Les densités des dislocations des quatre échantillons, estimées à $(2 \pm 0.1) 10^4 \text{ cm}^{-2}$, sont sensiblement les mêmes. Aucune multiplication des dislocations n'a pu être observée dans les quatre échantillons issus des essais de compression. Nous n'avons pas non plus observé de plan de maclage sur les quatre surfaces étudiées. En effet, le maclage dans les cristaux rhomboédriques ou hexagonaux s'effectue selon les plans prismatiques et aurait dû se manifester par des lignes parallèles sur les photos de la **Figure III-23**. En ce qui concerne l'échantillon 4 (650°C, 7,6 MPa), la rupture de pente, qui aurait pu signifier un comportement plastique, est donc liée à d'autres phénomènes, peut-être l'écrasement de l'échantillon présentant des fissures non débouchantes.

Ces résultats suggèrent l'absence de déformation plastique, sous forme de glissement et multiplication des dislocations ou sous forme de maclage, dans les échantillons de LMO soumis à des compressions uniaxiales à hautes températures (450 °C et 650 °C) jusqu'aux contraintes maximales subies par les échantillons, c'est-à-dire jusqu'à leur rupture.

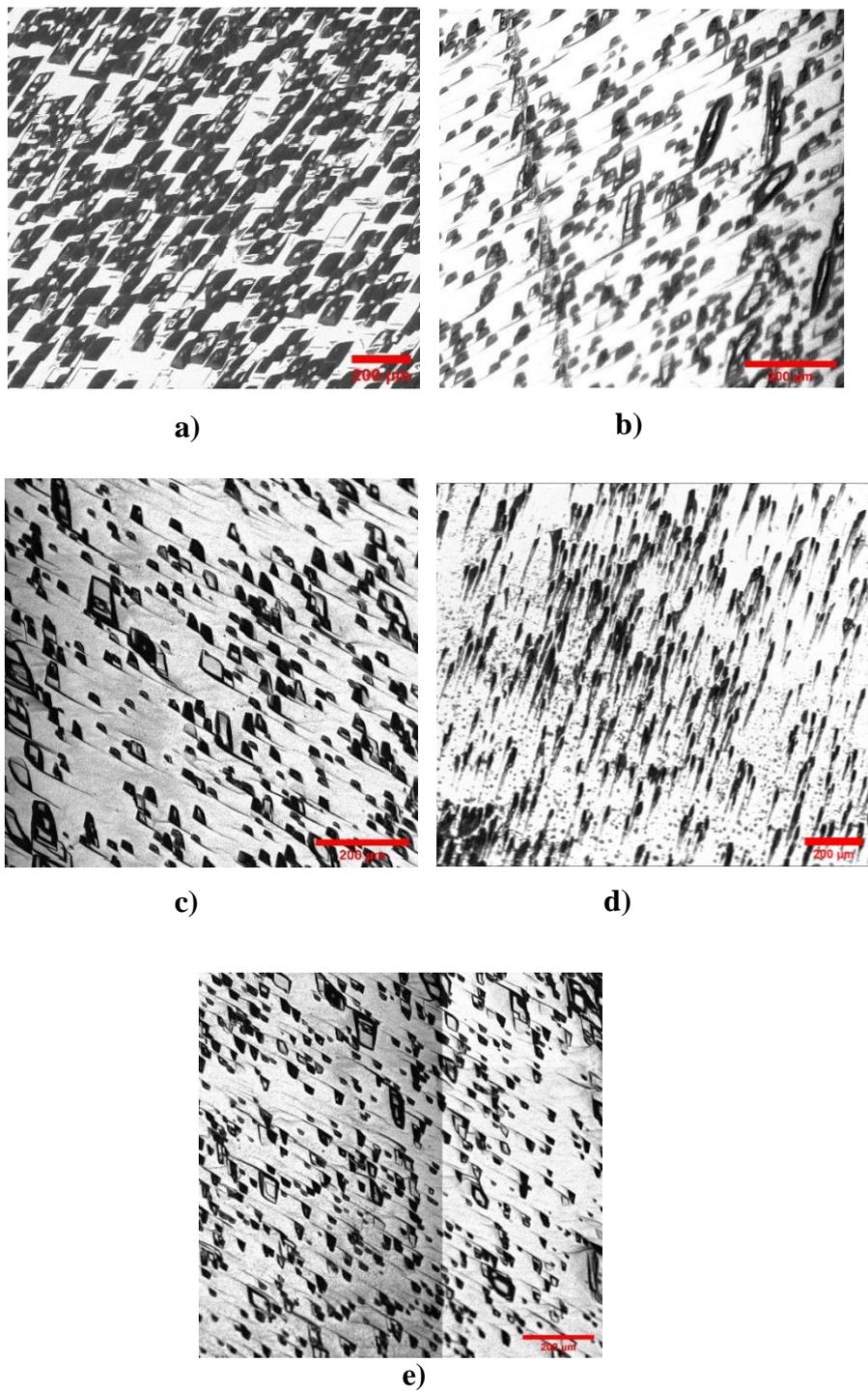


Figure III.23 Figures d'attaque chimique sur des échantillons de LMO orientés $[11\bar{2}0]$. **a)** Echantillon de référence, **b)** échantillon n°2, **c)** échantillon n°3, **d)** échantillon n°4, **e)** échantillon n°5

III-4. Conclusions

Nous avons réalisé plusieurs expériences de spectroscopie Brillouin, à température ambiante et à hautes températures, avec différents angles d'incidence, sur des échantillons de LMO découpés dans le cristal LMO-5N-3 et orientés avec la méthode de Laue. Ces expériences nous ont permis d'obtenir les coefficients d'élasticité de LMO, jamais rapportés auparavant, qui constitueront une référence pour d'éventuelles futures études. Ces coefficients permettront, au chapitre IV, de calculer les contraintes thermoélastiques exercées sur le cristal durant son tirage par la méthode Czochralski. Le calcul des modules d'élasticité isotropes équivalents, à savoir le module d'Young E (48 GPa), le module de cisaillement G (18 GPa) et le module de compressibilité B (42 GPa), en utilisant les approximations de Voigt-Reuss-Hill, nous ont permis de mieux comprendre les propriétés mécaniques des cristaux de LMO. Les valeurs relativement faibles de ces modules sont proches de celles de la calcite (groupe d'espace $R\bar{3}m$) réputée être un matériau peu dur ($B \approx 60 GPa$ [Pavese 1996], $E \approx 55 GPa$ [Sevcik 2018]).

Plusieurs expériences de nanoindentation (70 en tout) à température ambiante ont été réalisées sur des échantillons de LMO, découpés dans LMO-5N-3 et dans LMO-3N-1, et orientés au Laue. La dureté Berkovich mesurée est égale en moyenne à 3,7 GPa , ce qui est relativement faible comparées à celles d'autres cristaux ionique durs comme le saphir (22 GPa [Chudoba 2006]) et s'approche plus de celle de la calcite (3 GPa [Sevcik 2018]). Nous n'avons pas pu conclure sur les effets de l'orientation cristalline et des inclusions dans LMO-3-1 sur les duretés mesurées à cause du caractère local (dépendant de l'état de surface) de ces dernières. Les fragments observés autour des empreintes d'indentation et l'apparition du phénomène de « Sink-in » témoignent de la fragilité de LMO et de l'absence (ou très faible occurrence) de déformation plastique, ce qui est cohérent avec le faible nombre de dislocations dans les cristaux et avec les résultats des essais de compression uniaxiale.

Nous avons réalisé des essais de compression uniaxiale à vitesse de déformation constante ($10^{-5} s^{-1}$), à différentes températures (ambiante, 450 °C, 650 °C), sur des échantillons de LMO orientés de façon à maximiser la contrainte de cisaillement dans le plan de base (plan principal de glissement des dislocations) et dans la direction de glissement $[11\bar{2}0]$. Ces essais nous ont permis d'obtenir des limites inférieures (3 MPa à 650 °C) de la contrainte de fissuration des échantillons à haute température. L'absence de manifestation structurale d'une déformation plastique, à savoir la multiplication des dislocations ou le maclage, à température ambiante et à hautes températures, suggère le caractère fragile de la rupture (fissuration) de LMO. Ce résultat est peu commun, comparé à ce

qui a été rapporté sur les déformations du saphir [**Savrun 1999**] [**Castaing 1997**], des cristaux de Bismuth [**Yanaka 2017**] et de magnésium [**Liu 2017**] qui présentent une structure cristalline hexagonale, et même des cristaux de calcite [**Parlangeau 2019**] [**De Bresser 1993**]. De manière générale, à notre connaissance, tous les matériaux cristallins présentent une déformation plastique quand ils sont soumis à des contraintes de compression, au moins lorsqu'on s'approche de la température de fusion.

Chapitre IV Modélisation et simulation numérique du tirage

Dans ce dernier chapitre, nous présentons le travail de modélisation et de calcul des contraintes thermoélastiques dans le cristal de LMO durant son tirage CZ. Nous commençons par introduire la méthode d'analyse numérique aux éléments finis que nous avons utilisée pour nos calculs grâce au logiciel COMSOL Multiphysics version 5.3. Nous présentons ensuite le modèle physique complet constitué des équations aux dérivées partielles correspondant aux différents phénomènes physiques qui se produisent pendant un tirage CZ. Dans la troisième partie de ce chapitre, nous présentons les résultats des calculs stationnaires. Tout d'abord, le champ magnétique, le champ de température dans le cristal et dans le reste de la configuration thermique, et le champ de vitesse de convection dans le bain liquide sont calculés en deux dimensions axisymétrique. Le champ de contraintes thermoélastiques tridimensionnel dans le cristal est ensuite calculé à partir de ces résultats. Ceci nous permet finalement de conclure quant au risque de fracture du cristal pendant son élaboration.

IV-1. Méthode des éléments finis (MEF)

IV-1-1. Introduction

La Méthode d'Eléments Finis (MEF) [**Zienkiewicz 1967**] est une méthode d'analyse numérique utilisée pour résoudre des Equations aux Dérivées Partielles (EDP) souvent trop compliquées à résoudre algébriquement. Comme la plupart des phénomènes physiques, tels que le transfert de chaleur ou le comportement thermoélastique, sont exprimés mathématiquement par des EDP et des conditions aux limites, la MEF s'avère souvent être la meilleure méthode d'analyse de ces phénomènes. Il en existe d'autres, comme la méthode des volumes finis ou celle des différences finies. A l'instar de COMSOL Multiphysics, que nous utiliserons dans ce travail et qui est présenté en **Annexe 1**, plusieurs logiciels commerciaux de simulation numériques utilisent la MEF comme ANSYS et ABAQUS. Il existe aussi de très nombreux logiciels libres, souvent orientés vers la résolution de problèmes particuliers.

La MEF peut être utilisée pour une grande variété de problèmes d'ingénierie, y compris ceux qui présentent des géométries très complexes. Toutefois, la solution obtenue (les valeurs des variables) par la MEF reste une solution approximative avec des erreurs de calcul qui sont

inhérentes au modèle numérique. Il se peut aussi que le résultat obtenu, en apparence raisonnable, ne corresponde pas à la distribution effective des variables. D'où l'importance de valider les résultats des calculs avec des mesures réelles (mesure de la température, mesure du courant électrique...) quand cela est possible.

IV-1-2. Principe de la MEF et son implémentation dans COMSOL Multiphysics

Les étapes principales de la MEF sont présentées sur la **Figure IV.1**. La première étape consiste à obtenir la formulation faible qui est une autre manière d'énoncer un problème physique régi par des EDP's, lesquelles constituent la formulation forte. La formulation faible est obtenue en multipliant les EDP's par des fonctions indéfiniment dérivables, appelées fonctions tests, et de les intégrer sur tout le domaine de modélisation en utilisant la méthode d'intégration par partie si besoin. L'intérêt de la formulation faible (des intégrales) est qu'elle est moins contrainte que la formulation forte (EDP's). Prenons comme exemple le système d'EDP de la loi de Fourier, définis en stationnaire ($\frac{\partial}{\partial t} = 0$) sur un domaine Ω comme suit :

$$\nabla \cdot (-k\nabla T) = g(T, \mathbf{r}), \quad (\text{IV. 1})$$

$g(T, \mathbf{r})$ est la source de chaleur, k est la conductivité thermique, T est la température et \mathbf{r} est le vecteur position (x, y, z). La formulation faible du système d'équation précédent (**IV. 1**) s'écrit comme suit :

$$\int_{\Omega} \nabla \cdot (-k\nabla T) \tilde{U} dV = \int_{\Omega} g(T, \mathbf{r}) \tilde{U} dV, \quad (\text{IV. 2})$$

\tilde{U} étant la fonction test. La deuxième étape de la MEF est la discrétisation qui consiste à découper le domaine Ω en plusieurs éléments (morceaux de la structure) connectés entre eux aux «nœuds» de façon à former le maillage sur lequel les calculs seront effectués. Cette étape requiert de trouver pour chaque température aux nœuds une solution approximative $T_n \approx T$ qui se présente comme suit :

$$T_n(x) = \sum_i T_i \psi_i(x), \quad (\text{IV. 3})$$

et le système d'équation (**IV. 2**) devient :

$$\sum_i T_i \int_{\Omega} k \nabla \psi_i \cdot \nabla \psi_j \tilde{U} dV + \sum_i \int_{\Omega} (-k T_i \nabla \psi_i) \cdot n \psi_j dS = \int_{\Omega} g \left(\sum_i T_i \psi_i \right) \psi_j dV \quad (\text{IV.4})$$

$\psi_{i,j}(x)$ sont appelées les fonctions de base. Les coefficients T_i sont devenus les inconnues du système d'équation **(IV.4)** dont la dimension est égale au nombre des équations de base. Les températures définies sur chaque nœud sont reliées entre elles par interpolation polynomiale par morceaux. En reliant les éléments entre eux, le champ de température devient interpolé sur tout le domaine Ω . La méthode de discrétisation utilisée par COMSOL Multiphysics est la méthode de Galerkin qui consiste à choisir des fonctions de bases qui sont les mêmes que les fonctions tests utilisées pour l'obtention de la formulation faible.

En rajoutant les conditions aux limites au système d'équation **(IV.4)**, nous obtenons un système de la forme suivante :

$$AY = b, \quad (\text{IV.5})$$

Y est le vecteur des inconnues T_i de dimension n . A est appelée la matrice de rigidité de dimension $(n \times n)$ et qui contient les inconnues T_i dans chaque équation j de ses composants A_{ji} . b est un vecteur qui peut être une fonction linéaire ou non linéaire de T_i et dont la dimension varie de 1 à n . Si le système **(IV.5)** est linéaire (b est linéaire), COMSOL Multiphysics le résout en utilisant des méthodes de résolution directes qui sont toutes basées sur la méthode de décomposition matricielle LU. Les solveurs (logiciels) directs utilisés par COMSOL Multiphysics sont : MUMPS, PARADISO, SPOLES. Dans le cas où le système **(IV.5)** n'est pas linéaire, COMSOL Multiphysics utilise des méthodes itératives comme la méthode de Newton, la Méthode du gradient conjugué et la méthode résiduelle minimale généralisée. Pour les systèmes multiphysiques, le logiciel offre le choix à l'utilisateur entre deux approches de résolution ; la première « l'approche complètement couplée » est de résoudre tout le système couplé à la fois pour chaque itération; la deuxième « l'approche séparée » consiste à résoudre, pour chaque itération, une première physique (par exemple le champ de températures) en partant d'une condition initiale définie, puis la deuxième physique (par exemple le champ de vitesses des fluides) en utilisant les résultats de la première physique et ainsi de suite jusqu'à résoudre la dernière physique et passer à l'itération suivante. La deuxième approche converge plus facilement que la première pour certains systèmes mais elle est plus lente.

COMSOL Multiphysics offre la possibilité à l'utilisateur de choisir les critères de convergence de la solution, en spécifiant la tolérance de l'erreur de calcul. L'erreur réelle de calcul est :

$$e = \text{solution exacte (algébrique)} - \text{solution calculée (numérique)}, \quad (\text{IV. 6})$$

mais elle ne peut être obtenue. Deux autres erreurs de calcul sont définies par Comsol. L'erreur résiduelle est définie comme la norme du vecteur résiduel suivant :

$$[\text{vecteur résiduel}] = AY - b \quad (\text{IV. 7})$$

La deuxième erreur est égale à la différence entre la solution de l'itération actuelle $[y]_i$ et la solution obtenue à l'itération précédente $[y]_{i-1}$.

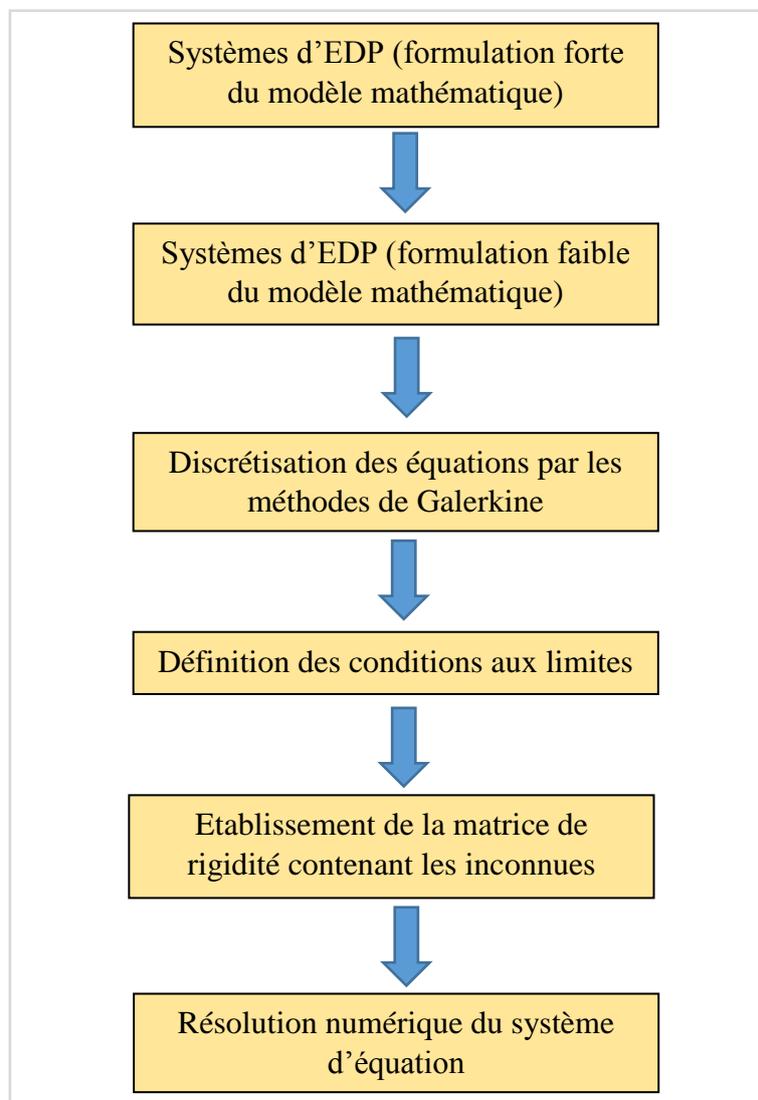


Figure IV.1 Etapes de la MEF pour la résolution numérique d'un système d'EDP

Pour les modèles transitoires, COMSOL Multiphysics n'utilise la MEF que pour la discrétisation des dérivées partielles en fonctions de l'espace. Les dérivées partielles en fonction du temps dans les modèles transitoires sont discrétisées en utilisant des méthodes de différences finies implicites comme la formule de différenciation descendante (BDF) ou la méthode alpha généralisée, ou explicites comme les méthodes de Runge-Kutta. L'intérêt est d'éviter de trop alourdir le calcul.

IV-2. Modèle physique du procédé de croissance Cz de monocristaux de LMO

Notre calcul est divisé en deux étapes. Un premier calcul global du champ de température dans toute la configuration de tirage est réalisé en deux dimensions (2D) axisymétrique ; le champ de température obtenu dans le cristal solide est ensuite utilisé dans un deuxième calcul local en trois dimensions (3D) des contraintes thermoélastiques dans le cristal, et cela pour prendre en compte l'anisotropie du tenseur d'élasticité et de la dilatation thermique de LMO. Le cristal est tiré suivant l'axe cristallin **[0001]** qui correspond à l'axe **z** des coordonnées polaires du modèle axisymétrique, et à l'axe **z** des coordonnées cartésiennes du modèle tridimensionnel.

Dans le premier calcul global, la géométrie de la configuration (**Figure IV.2**) de tirage Cz est considérée comme étant axisymétrique, car toutes les pièces du montage le sont et un alignement précis est effectué avant chaque tirage.

Le modèle est constitué de plusieurs « physiques » qui sont : le chauffage inductif reposant sur l'induction électromagnétique, le transfert de chaleur avec ses différents mécanismes, les différentes sources de convections du bain liquide. Le modèle du deuxième calcul en 3D est constitué d'une seule physique qui est la génération des contraintes thermoélastiques dans le cristal sous l'effet du gradient de température. Nos deux modèles de calcul sont stationnaires ($\frac{\partial}{\partial t} = 0$). Les gradients en fonction du temps sont négligés car la cinétique des échanges de chaleur et de convection du bain liquide est beaucoup plus rapide que la vitesse du tirage (2 mm. h^{-1}) et de variation de la puissance de chauffage, en plus l'élasticité du cristal est quasi-immédiate (les contraintes thermoélastiques se déplacent à la vitesse du son).

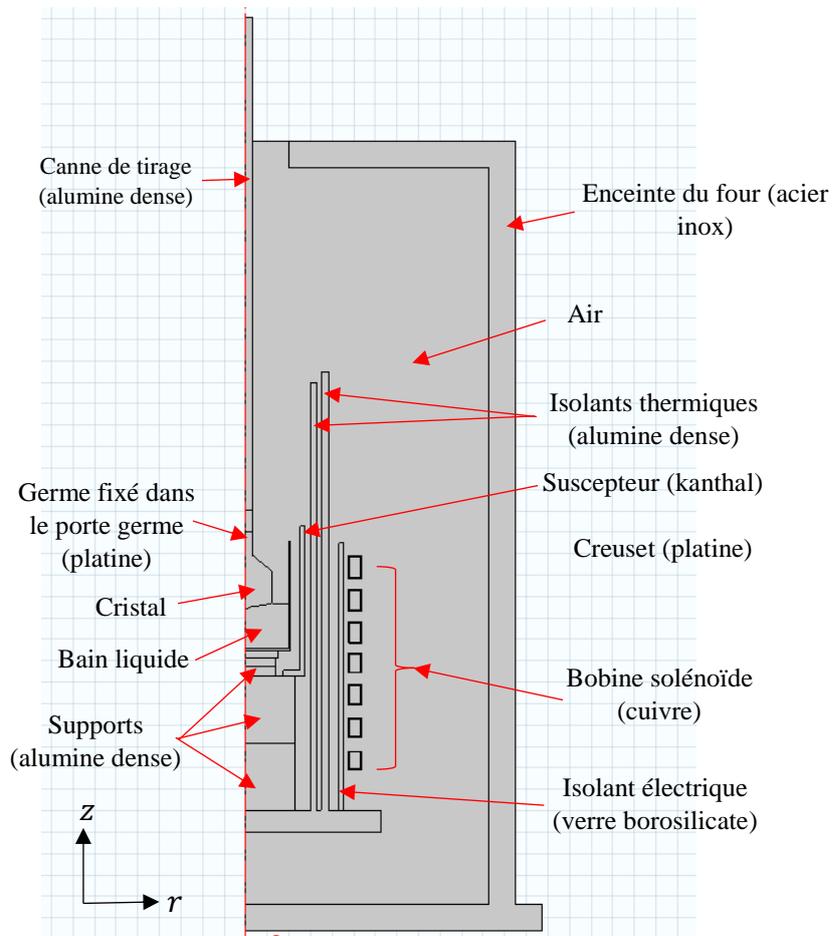


Figure IV.2 Géométrie axisymétrique du modèle de calcul réalisé sur COMSOL Multiphysics 5.3.

IV-2-1. Chauffage inductif (source d'énergie)

Le chauffage inductif est parmi les techniques de chauffage les plus utilisées dans l'industrie de la croissance cristalline aujourd'hui, car il permet de chauffer les matériaux sans contact jusqu'à de très hautes températures. Le solénoïde en cuivre parcouru par un courant électrique alternatif produit un champ magnétique autour de lui mais surtout en son centre, dont la force dépend de l'intensité du courant (de l'ordre de 220 A dans nos expériences). Ce champ va exercer une force, appelée force de Lorentz, sur les électrons libres présents dans le suscepteur en kanthal, ce qui génère un courant électrique appelé courant de Foucault. L'énergie se dissipe alors à l'intérieur du suscepteur sous forme de chaleur. Les équations de Maxwell

régissant le chauffage inductif, et qui sont intégrées dans le module « champ magnétique » de COMSOL Multiphysics 5.3, sont comme suit :

$$\nabla \times \mathbf{H} = \mathbf{J}, \quad (\text{IV. 8})$$

$$\mathbf{B} = \nabla \times \mathbf{A}, \quad (\text{IV. 9})$$

$$\mathbf{J} = \sigma \mathbf{E} + j\omega \mathbf{D} + \sigma \mathbf{v} \times \mathbf{B} \text{ (loi de Maxwell – Ampère)}, \quad (\text{IV. 10})$$

$$\mathbf{E} = -j\omega \mathbf{A}, \quad (\text{IV. 11})$$

\mathbf{H} est l'intensité du flux magnétique (Wb), \mathbf{J} densité du courant ($A.m^{-2}$), \mathbf{B} est la densité du flux magnétique (T), \mathbf{A} est Le potentiel vecteur du champ magnétique ($Kg.C^{-1}.m.s^{-1}$), \mathbf{E} est l'intensité du champ électrique ($N.C^{-1}$), σ_e est la conductivité électrique ($S.m^{-1}$), ω est la fréquence (Hz), \mathbf{D} est la densité du flux électrique ($A.m^{-2}$), \mathbf{v} est la vitesse du conducteur qui est le suscepteur dans notre cas. \mathbf{B} et \mathbf{D} se calculent comme suit :

$$\mathbf{D} = \varepsilon_r \varepsilon_0 \mathbf{E}, \quad (\text{IV. 12})$$

$$\mathbf{B} = \mu_r \mu_0 \mathbf{H}, \quad (\text{IV. 13})$$

ε_0 et ε_r sont respectivement la permittivité électrique du vide et la permittivité électrique relative du conducteur. μ_0 et μ_r sont respectivement la perméabilité électromagnétique du vide et la perméabilité électromagnétique relative du conducteur. La force de Lorentz \mathbf{F}_L est définie comme suit :

$$\mathbf{F}_L = \mathbf{J} \times \mathbf{B}, \quad (\text{IV. 14})$$

La condition aux limites est donnée par l'isolation magnétique sur la paroi extérieure de l'enceinte du four qui se traduit par :

$$\mathbf{n}_s \times \mathbf{A} = 0, \quad (\text{IV. 15})$$

\mathbf{n}_s est le vecteur normal à la surface.

IV-2-2. Transfert de chaleur (champ de température)

Les différents mécanismes de transfert de chaleur durant le tirage Cz d'un cristal de LMO sont représentés sur la **Figure IV.3**. Des phénomènes similaires de conduction et rayonnement se produisent dans les autres parties du four. Il est à noter que les échanges de

chaleur par convection du gaz ambiant (l'air dans notre cas) sont négligeables dans les procédés de croissance cristalline [Barat 1995].

Le transfert de chaleur est gouverné par la première loi de la thermodynamique (conservation de l'énergie), qui est intégrée dans le module « transfert de chaleur dans les solides », lequel traite aussi le transfert de chaleur dans les fluides. En stationnaire, l'équation de transfert s'écrit :

$$\rho C_p \mathbf{v} \cdot \nabla T + \nabla \cdot \mathbf{q}_c = Q + Q_r, \quad (\text{IV.16})$$

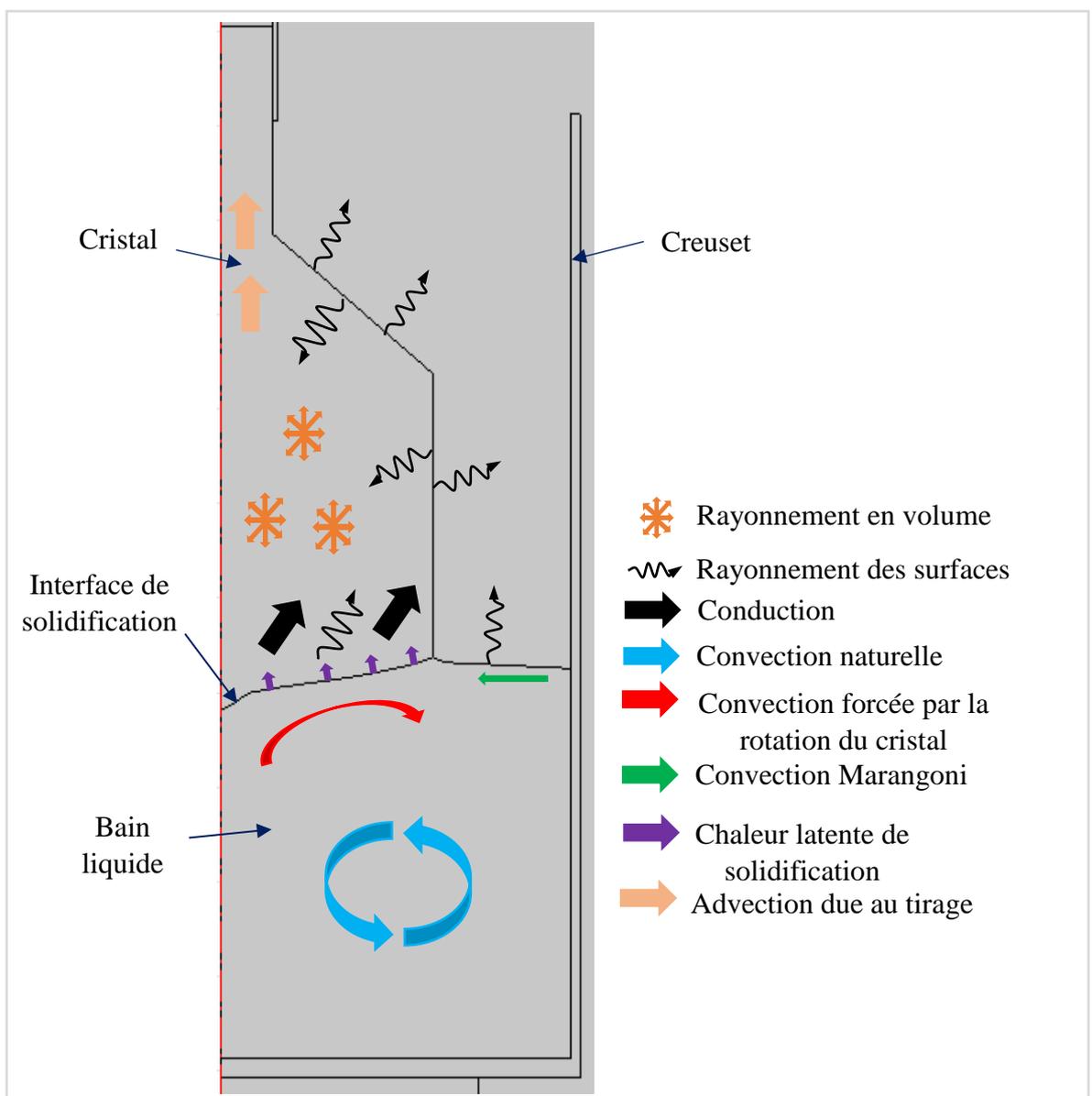


Figure IV.3 Les mécanismes physiques de transfert de chaleur durant une expérience de tirage Cz de LMO (semi transparent).

Le premier terme ($\rho C_p \mathbf{v} \cdot \nabla T$) traduit le transfert de chaleur par convection dans les liquides et par advection dans les solides. \mathbf{v} est la vitesse de convection en ce qui concerne le bain liquide, qui est calculée par les équations de Navier-Stokes (variable de couplage entre les deux physiques) présentées dans le prochain paragraphe. Pour le cristal, le germe, le porte germe et la canne de tirage, \mathbf{v} se présente comme suit :

$$\mathbf{v} = (v_r, v_{phi}, v_z) = (0, 0, v_{tir}), \quad (\text{IV. 17})$$

$v_{tir} = 2 \text{ mm} \cdot \text{h}^{-1}$ est la vitesse de tirage. Le deuxième terme de l'équation (IV. 16) traduit le transfert de chaleur par conduction où \mathbf{q} est le flux de chaleur par conduction calculé par la loi de Fourier comme suit :

$$\mathbf{q}_c = -k \nabla T, \quad (\text{IV. 18})$$

Où k est la conductivité thermique.

Q représente une source d'énergie volumique égale, pour notre modèle, à l'énergie dissipée par les courants de Foucault au niveau du suscepteur, calculée dans le module présenté au paragraphe précédent (variable de couplage). Q_r traduit le rayonnement à l'intérieur du cristal qui est considéré comme une source d'énergie dans la mesure où le matériau est participatif. En faisant l'hypothèse que LMO est un corps gris et que le rayonnement à l'intérieur du cristal est diffus (dans toutes les directions de l'espace), le système d'équations correspondant est :

$$Q_r = \kappa(G - 4\pi I_b), \quad (\text{IV. 19})$$

κ est le coefficient d'émissivité de LMO. I_b est la densité du flux d'énergie (émittance énergétique) émis par un corps noir qui est énoncée par la loi de Stefan-Boltzmann:

$$I_b = n^2 \sigma_b T^4, \quad (\text{IV. 20})$$

σ_b et n sont respectivement la constante de Stefan Boltzmann et l'indice de réfraction (indice optique ≈ 1.7) de LMO. G_{in} est la densité du flux d'énergie incidente, calculée selon la méthode d'approximation P1 [Backofen 2004] comme suit :

$$\nabla \cdot (D_{P1} \nabla G) + \kappa(G - 4\pi I_b) = 0, \quad (\text{IV. 21})$$

D_{P1} est le coefficient de diffusion de la méthode P1 :

$$D_{P1} = \frac{1}{3(\alpha + \sigma_s)} \quad (\text{IV. 22})$$

α et σ_s sont respectivement le coefficient d'absorption et le coefficient de réflexion.

Le flux de chaleur \mathbf{q}_r échangé par rayonnement entre les surfaces opaques de la configuration thermique, considérées toutes comme des corps gris, est calculé comme suit :

$$-\mathbf{n} \cdot \mathbf{q}_r = \varepsilon (G - I_b) \quad (\text{IV. 23})$$

\mathbf{n}_s est le vecteur normal à la surface. La densité du flux d'énergie incidente à la surface est G .

Les conditions aux limites du modèle sont une température fixée à 300 K sur la paroi extérieure de l'enceinte du four, et un flux d'énergie sur la surface intérieure de la bobine \mathbf{q}_{bobine} , qui est refroidie par l'eau de refroidissement, égale à :

$$\mathbf{q}_{bobine} = h_{eau} S (T - T_{eau}), \quad (\text{IV. 24})$$

h_{eau} est le coefficient de convection thermique de l'eau, S est la surface, T_{eau} est la température de l'eau qui est égale à 300 K. Au niveau de l'interface de solidification, le flux de chaleur latente générée par la solidification est égal à :

$$\mathbf{q}_l = \rho_s h_{latente} v_{tir}, \quad (\text{IV. 25})$$

$h_{latente} = 285.7 \text{ [J.Kg}^{-1}\text{]}$ est la chaleur latente de fusion de LMO, ρ_s est la masse volumique du solide et v_{tir} est la vitesse de tirage.

IV-2-3. Convection dans le bain liquide (champ de vitesses de convection)

Les gradients de température dans le bain liquide sont à l'origine de gradients de masse volumique qui provoquent l'écoulement du liquide sous l'effet de la gravité, ce phénomène est appelé la convection naturelle. Le régime de convection du bain liquide est considéré comme étant laminaire à cause du faible nombre de Grashof correspondant, qui se présente comme suit :

$$\text{Gr} = \frac{g_{grav} \alpha_l \nabla T R^3 \rho_l^2}{\mu^2} \approx 4.10^5 \text{ (pour } \nabla T \approx 30 \text{ K)}, \quad (\text{IV. 26})$$

R est une longueur caractéristique prise égale au rayon du cristal, μ est la viscosité dynamique de LMO et ρ_l est la masse volumique de LMO liquide. Le nombre de Reynolds lié à la convection forcée est très faible, ~ 15 .

Le champ de vitesses de convection du bain liquide est gouverné par le système d'équations de Navier-Stokes et de conservation de la masse, intégrés dans le module « flux laminaire » de COMSOL Multiphysics. Pour un fluide incompressible (volume constant) et Newtonien (viscosité constante), le système d'équations stationnaires s'écrit comme suit :

$$\rho(\mathbf{v} \cdot \nabla)\mathbf{v} = -\nabla p + \mu \nabla^2 \mathbf{v} + \mathbf{F}, \quad (\text{IV. 27})$$

$$\rho \nabla \cdot (\mathbf{u}) = 0 \quad (\text{IV. 28})$$

μ est la viscosité dynamique, p est la pression, ρ est la masse volumique et \mathbf{F} est la force volumique. L'approximation de Boussinesq suppose que ρ est constante dans les équations IV.25 et IV.26, mais que ses variations engendrent néanmoins des forces volumiques qui sont écrites comme suit :

$$\mathbf{F} = (F_r, F_{phi}, F_z) = (0, 0, g_{grav} \rho \alpha_l (T - T_{ref})), \quad (\text{IV. 29})$$

g_{grav} est la gravité terrestre. La température de référence est prise égale à la température de fusion de LMO (975 K).

En plus de la convection naturelle, il y a un autre écoulement du bain liquide au voisinage de l'interface de solidification, engendré par la rotation du cristal et qui est appelé convection forcée. Le vecteur de vitesse est exprimé comme suit :

$$\mathbf{v} = (v_r, v_{phi}, v_z) = (0, \omega_{rot} r, 0), \quad (\text{IV. 30})$$

ω_{rot} est la vitesse angulaire qui est de 5 tr. min^{-1} dans notre modèle (0.523599 s^{-1}).

Sur la surface libre du bain liquide (interface liquide/air), un écoulement transversal à la surface est engendré par le gradient de tension de surface. Ce phénomène est appelé effet Marangoni. La vitesse d'écoulement sur la surface libre du bain liquide est exprimée comme suit :

$$v_n = 0, \quad (\text{IV. 31})$$

$$\mu \frac{\partial v_s}{\partial n} = \gamma \frac{\partial T}{\partial s}, \quad (\text{IV. 32})$$

v_n et v_s sont respectivement la composante normale et la composante transversale du vecteur de vitesse \mathbf{v} . γ est le coefficient de variation thermique de la tension de surface.

Les conditions aux limites de notre modèle sont une vitesse nulle au niveau des parois du creuset.

IV-2-4. Contraintes thermoélastiques

En 3D, les degrés de liberté (les variables du modèle) sont les composantes u , v et w du vecteur de déplacement global \mathbf{u} dans les directions de l'espace cartésien x , y et z . La physique est régie par la loi de Duhamel-Hooke, intégrée dans le module « mécanique du solide » proposé par COMSOL Multiphysics. Cette loi relie le tenseur de contraintes $\boldsymbol{\sigma}$ au tenseur de déformation $\boldsymbol{\varepsilon}$ et à la température T comme suit :

$$\boldsymbol{\sigma} = \boldsymbol{\sigma}_0 + \mathbf{C} : \left(\boldsymbol{\varepsilon} - \boldsymbol{\varepsilon}_0 - \boldsymbol{\alpha}(T - T_{ref}) \right), \quad (\text{IV. 33})$$

\mathbf{C} est le tenseur des constantes élastiques de LMO mesurées en fonction de la température dans le § III-1-4, $\boldsymbol{\sigma}_0$ et $\boldsymbol{\varepsilon}_0$ sont respectivement le tenseur de contraintes et le tenseur de déformation initiaux. « : » est le produit tensoriel doublement contracté et $\boldsymbol{\alpha}$ est la matrice diagonale des coefficients de dilatation thermique qui s'écrit dans les coordonnées cartésiennes avec l'axe \mathbf{z} qui correspond à l'orientation cristalline du tirage $[0001]$ comme suit :

$$\begin{bmatrix} \alpha_a & 0 & 0 \\ 0 & \alpha_a & 0 \\ 0 & 0 & \alpha_c \end{bmatrix}, \quad (\text{IV. 34})$$

α_a et α_c sont respectivement les coefficients de dilatation thermique de LMO suivant l'axe \mathbf{a} $[10\bar{1}0]$ et l'axe \mathbf{c} $[0001]$ de la maille hexagonale. Les valeurs des deux coefficients ont été prises dans [Velazquez 2017]. Les conditions aux limites imposées sont un vecteur de déplacement nul au centre de la surface supérieure du germe.

Toutes les propriétés des différents matériaux de la configuration du tirage (LMO solide, LMO liquide, platine ...), utilisées comme paramètres d'entrée du modèle, sont résumées en **Annexe 2**.

IV-3. Résultats des calculs

IV-3-1. Calcul global en 2D axisymétrique

Le maillage du modèle en 2D axisymétrique est présenté sur la **Figure IV.4**. Le maillage est raffiné (diminution de la taille des éléments) là où les gradients sont élevés comme au point

triple (intersection cristal/bain/air) et au niveau du suscepteur. Les éléments du maillage sont de forme triangulaire sauf dans les couches limites de convection dans le bain où nous avons utilisé des mailles rectangulaires dont la plus fine (en contact avec les parois) fait $50 \mu m$.

Les paramètres d'entrée, comme la vitesse de tirage et de rotation et la masse de la charge initiale, sont ceux de l'expérience de tirage de LMO-5N-3. Nous avons réalisé des calculs stationnaires à 3 étapes du tirage : à la fin du tirage du cône « calcul_shoulder », après le tirage de 3 cm de la partie cylindrique « calcul_3cm » et juste avant l'extraction du cristal (la fin du tirage) « calcul_fin ». Pour chaque calcul, la puissance de chauffage est définie par le courant électrique traversant le solénoïde. Ce dernier est optimisé de façon à avoir la température au point triple égale à la température de fusion de LMO.

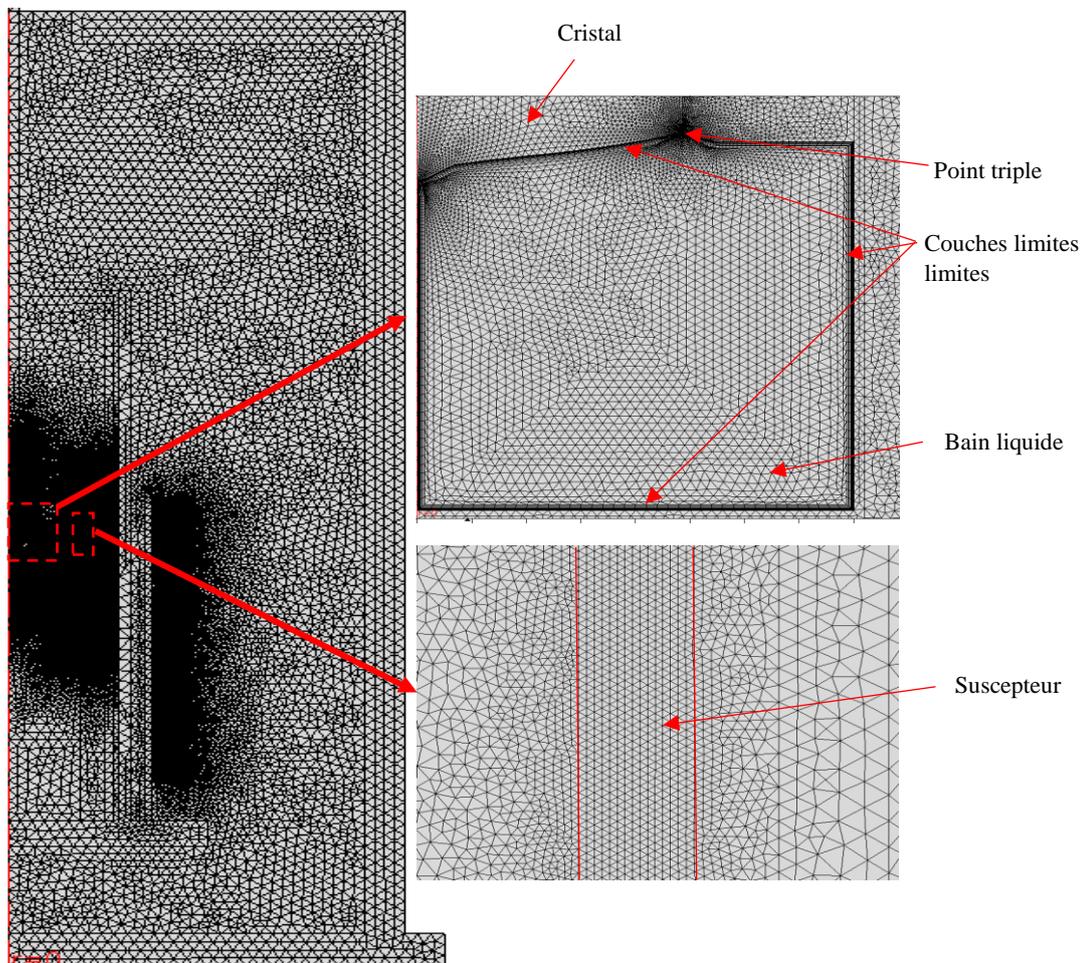


Figure IV.4 Maillage du modèle en 2 dimensions

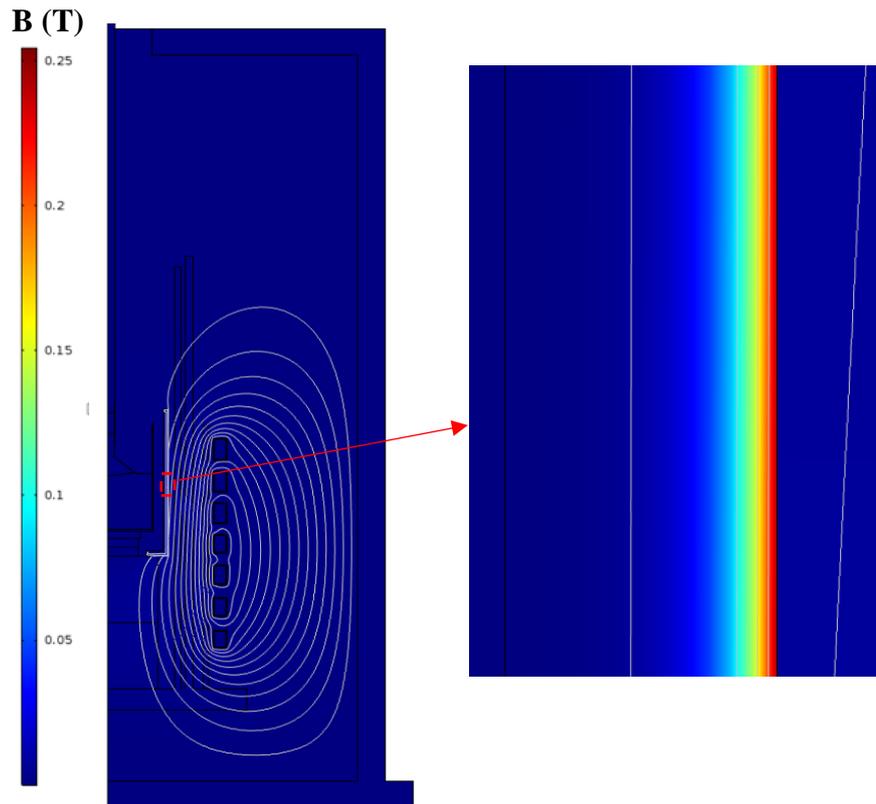


Figure IV.5 Norme et lignes du champ magnétique
(calcul_shoulder)

Les lignes de champ magnétique résultant de calcul_shoulder ainsi que sa norme sont représentées sur la **Figure IV.5**. Nous observons que les lignes du champ magnétique ne se propagent pas au-delà du suscepteur (jusqu'au creuset par exemple) car l'épaisseur de peau magnétique dans le suscepteur ne dépasse pas 2 mm . La norme du champ magnétique est plus forte en bas du suscepteur avec un maximum de 0.25 T et diminue en montant vers le haut du suscepteur comme le montre la **Figure IV.6**. Comme la puissance de chauffage définie par le courant électrique traversant le solénoïde est sensiblement la même pour les trois calculs (216 A , 217 A et 217.5 A respectivement), le champ magnétique ne varie presque pas d'un calcul à un autre.

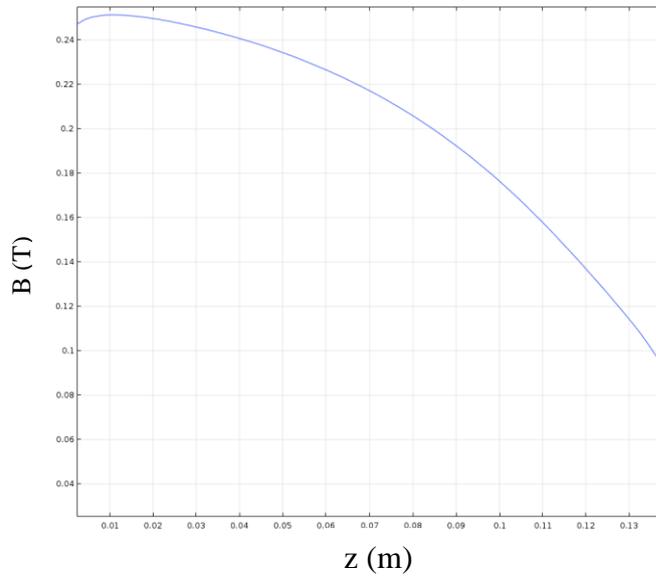


Figure IV.6 Distribution de la norme du champ magnétique B dans le suscepteur tout au long de z.

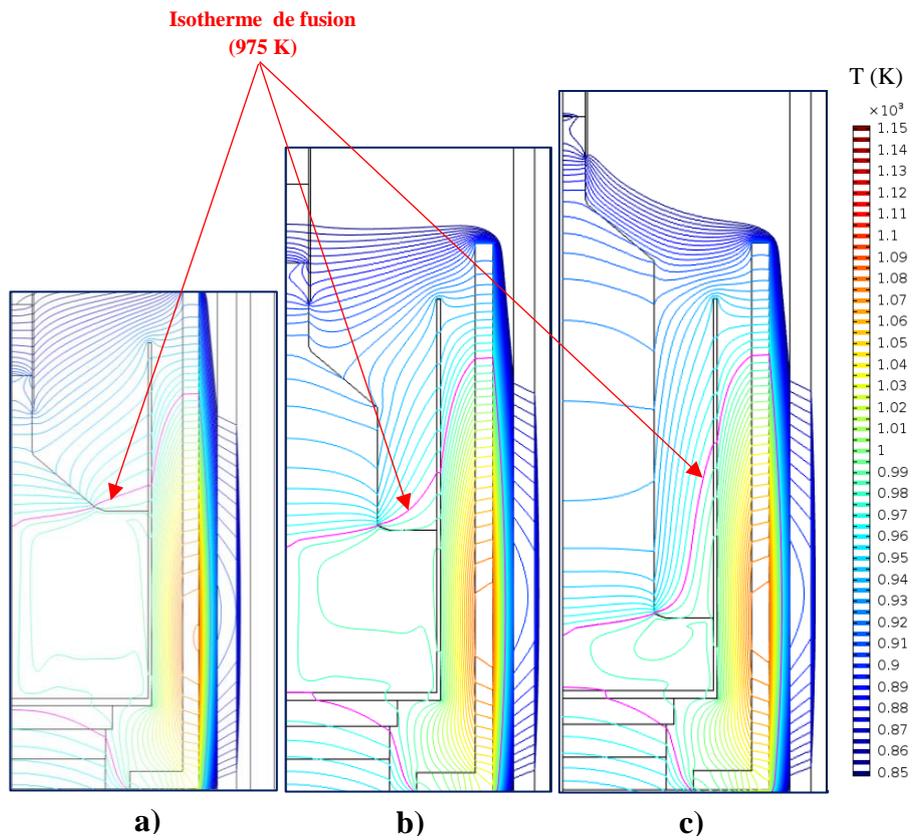


Figure IV.7 Isothermes du champ de températures. **a)** calcul_shoulder, **b)** calcul_3cm, **c)** calcul_final.

Les isothermes du champ de températures des trois calculs sont présentées sur la **Figure IV.7**. L'interface de solidification a été ajustée dans la géométrie de façon à ce qu'elle épouse l'isotherme de fusion représentée en rose sur la figure. La forme de l'interface de solidification n'a pratiquement pas changé entre les différents stades du tirage de LMO, et sa déflexion ($\sim 4 \text{ mm}$) est comparable à celle du cristal LMO-5N-3 (3.65 mm).

Dans le but de valider notre modèle de calcul, nous avons mesuré les températures de trois points différents de la configuration thermique, sous le creuset (P_1) et sur le suscepteur (P_2 , P_3) pendant le tirage de LMO-5N-3. Les positions des trois points de mesure sont représentées sur la **Figure IV.8**. Les mesures ont été effectuées à l'aide de thermocouples de type K branchés à une station de mesure. Comme le montre le **Tableau IV.1**, les températures mesurées et calculées des trois points sont comparables dans la limite des erreurs de calcul et de mesure.

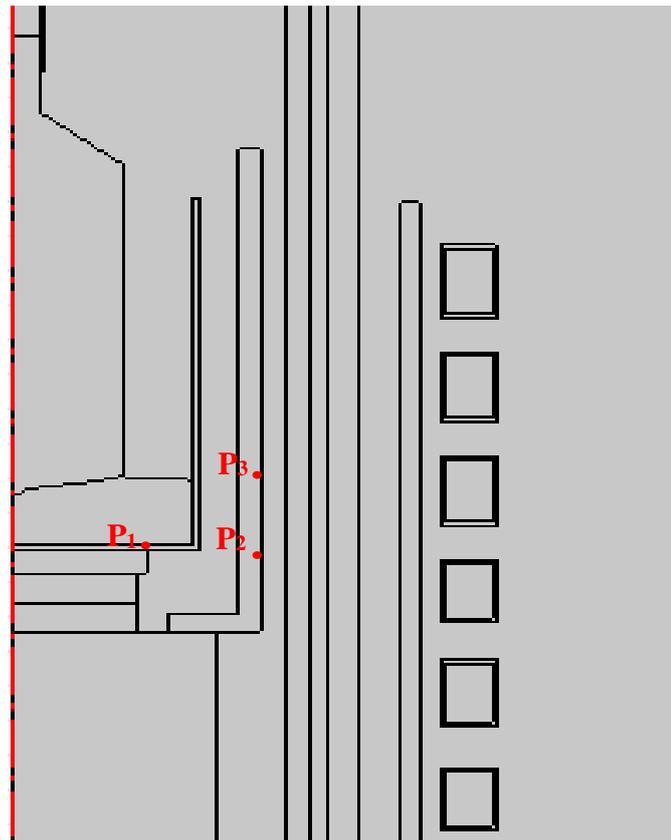


Figure IV.8 Points des mesures de température pendant le tirage de LMO-5N-3.

	P ₁	P ₂	P ₃
Température mesurée (K)	1002	1094	1100
Température calculée (K)	984	1073	1082

Tableau IV.1 Comparaison entre les températures mesurées et les températures calculées pour les trois points P₁, P₂ et P₃.

Les champs de vitesse de convection résultant des trois calculs sont présentés sur la **Figure IV.9**. Un seul vortex est observé dans le bain avec un centre du vortex qui se trouve dans la partie supérieure du bain. La vitesse maximale de convection calculée est de $0.015 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ pour le calcul_shoulder près de l'axe de symétrie et en dessous de l'interface de croissance. Au fil du tirage, la vitesse maximale de convection diminue car le volume du liquide est plus faible et le freinage aux parois plus sensible. Elle atteint $0.011 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ et sa localisation se déplace vers le point triple.

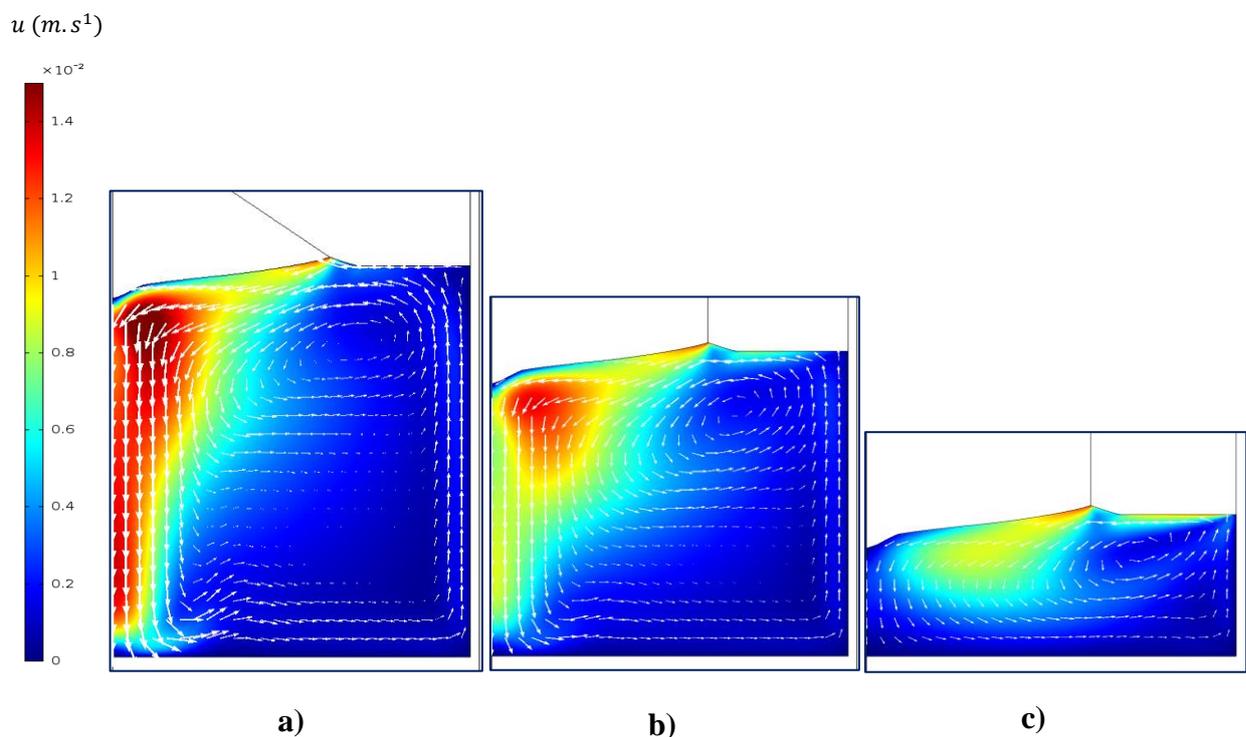


Figure IV.9 Champ de vitesse de convection et sa norme. **a)** calcul_shoulder, **b)** calcul_3cm, **c)** calcul_final.

IV-3-2. Calcul des contraintes thermoélastiques en 3D

Le maillage du modèle en 3D est présenté sur la **Figure IV.10**. Le maillage est raffiné au niveau de l'interface triple (cristal/bain liquide/air). Les éléments du maillage sont des pyramides à base triangulaire dont le diamètre moyen est $\sim 2,5 \text{ mm}$ pour les plus gros, et $\sim 0.1 \text{ mm}$ pour les plus petits.

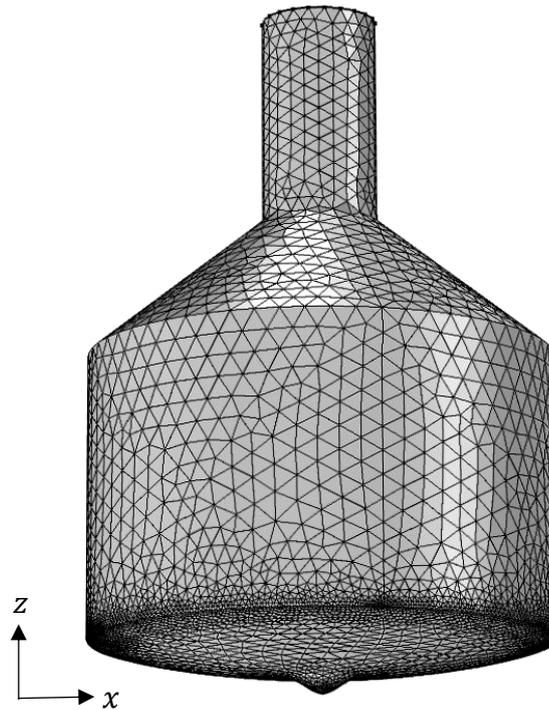


Figure IV.10 Maillage du modèle en 3D

Afin de pouvoir comparer les contraintes thermoélastiques calculées aux limites à la rupture mesurées dans les essais de compression uniaxiale (**chapitre III**), nous utilisons le critère de von Mises pour représenter les contraintes équivalentes. Les contraintes de von Mises se présentent en fonction des σ_{ij} de la matrice des contraintes comme suit :

$$\sigma_{von\ Mises} = \frac{1}{\sqrt{2}} \sqrt{(\sigma_{11} - \sigma_{22})^2 + (\sigma_{22} - \sigma_{33})^2 + (\sigma_{33} - \sigma_{11})^2 + 6(\sigma_{12}^2 + \sigma_{13}^2 + \sigma_{23}^2)}. \quad (\text{IV. 35})$$

Les contraintes de von Mises dans le plan xz du cristal, calculées à partir des trois champs de contraintes thermoélastiques obtenues à l'issue des trois calculs en 3D sont présentées sur la **Figure IV.11**. l'axe z et l'axe x correspondent aux orientations cristallographiques $[0001]$ et $[10\bar{1}0]$ respectivement. Les valeurs maximales des contraintes

sont respectivement 1, 2 et 2.5 MPa pour les champs calculés par calcul_shoulder, calcul_3cm et calcul_final. Ces valeurs sont plus faibles que les limites inférieures à la fracture de LMO obtenues par les essais de compression uniaxiale (3 MPa). Les contraintes sont plus fortes au voisinage de l'interface cristal/bain/air pour le premier stade de calcul (shoulder) et deviennent plus fortes au milieu de l'interface de croissance pour le deuxième et le dernier stade de tirage.

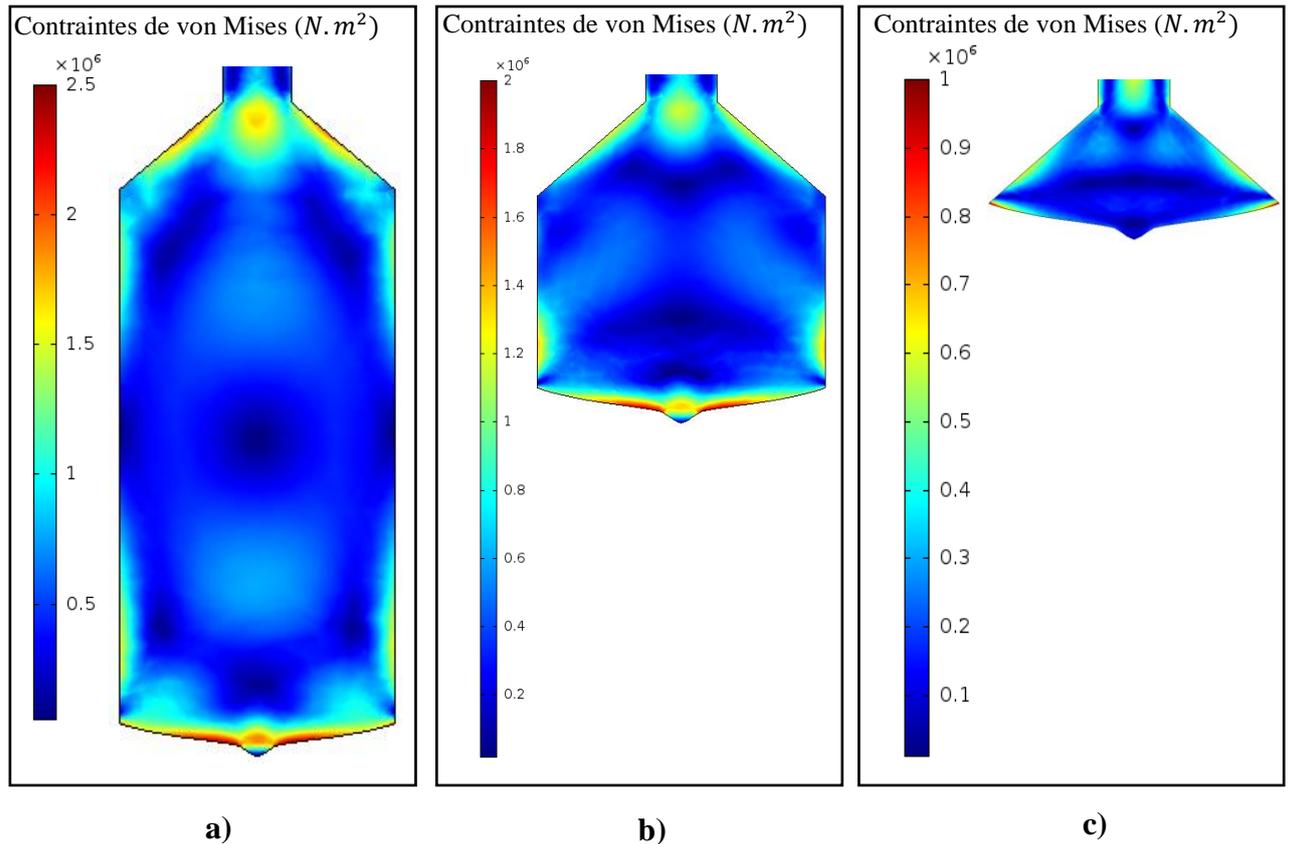


Figure IV.11 Champ de contraintes thermoélastiques de von Mises dans le plan xz du cristal LMO-5N-3. **a)** calcul_final, **b)** calcul_3cm, **c)** calcul_shoulder.

De la même façon, nous avons calculé les contraintes thermoélastiques dans le cristal LMO-3N-1 qui a fissuré pendant son tirage. Nous rappelons que nous avons utilisé un plus petit creuset en platine pour le tirage de LMO-3N-1 et la configuration thermique n'était pas celle optimisée comme présentée sur la **Figure II.21** (§ II-3-3). Les contraintes de von Mises dans le plan xz du cristal a différents stades du tirage sont présentées sur la Figure IV.12. Comme pour LMO-5N-3, le maximum des contraintes de von Mises calculées dans LMO-3N-1 augmentent de ~ 1.4 MPa à la fin du tirage de la partie conique du cristal à ~ 2.5 MPa à la fin du

tirage du cristal, ces contraintes restent toujours inférieures aux limites à la fracture de LMO (3 MPa à 650°C). Ces résultats suggèrent que les contraintes thermoélastiques ne sont pas à l'origine de la fracture de LMO-3N-1, d'autant que cette fracture est apparue bien avant la fin du tirage. Il est possible que les inclusions contenues dans ce cristal en aient favorisé la rupture. Dans la mesure où la fracture semble partir du germe (**Figure II-22**) il est également possible qu'elle soit due à une vibration accidentelle de la canne de tirage.

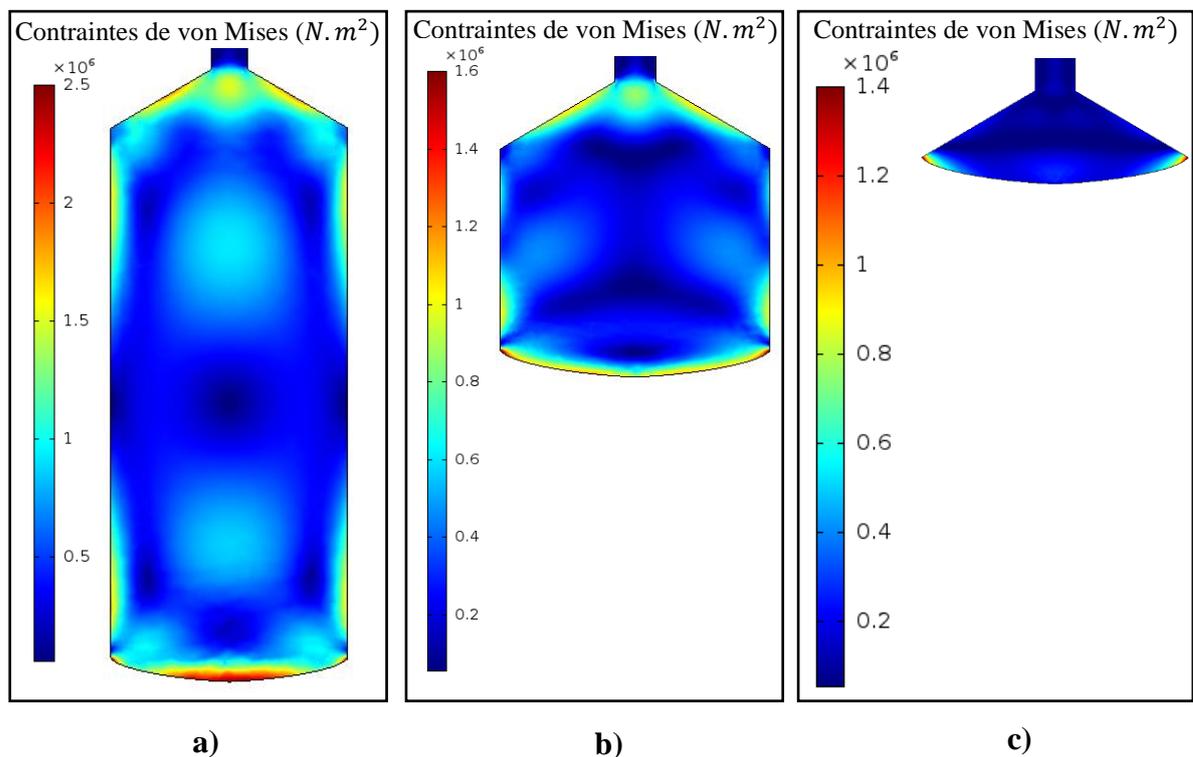


Figure IV.12 Champ de contraintes thermoélastiques de von Mises dans le plan xz du cristal LMO-3N-1. **a)** partie conique, **b)** partie cylindrique (3cm), **c)** partie cylindrique (9cm).

IV-4. Conclusions

Le logiciel COMSOL Multiphysics (version 5.3) basé sur la MEF s'est avéré efficace dans la résolution des systèmes d'EDP régissant les phénomènes physiques lors d'un tirage CZ. A savoir l'induction magnétique, le transfert de chaleur avec ses différents mécanismes, les différents types de convection dans le bain liquide et les contraintes thermoélastiques. Les

résultats numériques concernant les températures et la forme de l'interface sont en accord très raisonnable avec les valeurs expérimentales.

Nous avons réussi à calculer le champ de température à différents stades du tirage (fin du cône, partie cylindrique, à la fin du tirage) de LMO-5N-3 et de LMO-3N-1 (cristal fissuré). Le maximum du gradient de température est de $\sim 30 \text{ K.cm}^{-1}$ au voisinage du point triple, et diminue dans le volume du cristal. Dans le bain liquide, les gradients de température sont inférieurs aux gradients dans le cristal à cause de la convection du liquide. La forme de l'interface de solidification reste sensiblement constante tout au long du tirage, ce qui indique une bonne stabilité thermique de la configuration de tirage. Sa déflexion est faible ($< 4 \text{ mm}$) à cause des vitesses de convection dans le bain qui sont également faibles ($\sim 0.015 \text{ m.s}^{-1}$) tout au long du tirage CZ.

En utilisant le champ de température calculé dans le cristal de LMO, nous avons calculé les contraintes thermoélastiques subies par les deux cristaux (LMO-5N-3 et LMO-3N-1) pendant le tirage. Les contraintes de von Mises deviennent de plus en plus fortes au fur et à mesure du tirage et ne dépassent pas 2.5 MPa à la fin du tirage là où le cristal est le plus contraint. Cette valeur est plus faible que les limites inférieures de fracture (3 MPa à 650°C) obtenues par essais de compression uniaxiale sur des échantillons de LMO. Ces résultats suggèrent que les contraintes thermoélastiques dans le cristal LMO-3N-1 ne sont pas responsables de la fissuration de ce dernier qui peut avoir d'autres origines comme les inclusions (LMO-3N-1 en contient beaucoup) ou de fortes vibrations externes de la configuration de tirage. De fait le cristal LMO-3N-1 a cassé soit à partir du germe lorsque la moitié du cristal avait été tiré, soit à partir de l'interface (point triple) à mi-tirage. Cela ne correspond pas aux endroits où les contraintes thermoélastiques sont maximales.

Finalement, nous concluons que tout en étant proches, les contraintes thermoélastiques dans le cristal restent inférieures aux contraintes à la rupture et que la fissuration observée est plutôt liée à un accident.

Conclusions et perspectives

Ce travail de thèse consistait à mettre en œuvre un procédé de tirage Czochralski permettant le tirage de cristaux massifs de LMO de bonne qualité cristalline et respectant le cahier des charges du projet CLYMENE. Nous nous sommes aussi intéressés aux propriétés mécaniques des cristaux de LMO, ce qui n'avait jamais été étudié, et qui sont en liaison directe avec la génération des dislocations dans les cristaux soumis à des contraintes thermomécaniques pendant les processus de croissance et d'usinage. Ces contraintes thermomécaniques sont susceptibles d'être à l'origine de la fissuration d'un de nos cristaux tirés.

Dans ce manuscrit de thèse nous avons vu et discuté l'intérêt et les avantages des cristaux de LMO dans la recherche de décroissances $2\beta_0v$ du ^{100}Mo , et les différentes méthodes de croissance des cristaux massifs de LMO (CZ, Bridgman vertical, croissance en solution). Nous avons réussi à purifier la poudre MoO_3 et à diviser la teneur en potassium par plus de 17, même si l'environnement expérimental dans lequel nous avons mené nos expériences de purification des poudres primaires MoO_3 et Li_2CO_3 n'était pas optimal pour atteindre les niveaux de pureté exigés par le cahier des charges des bolomètres à scintillation. Néanmoins, les processus de purification présentés dans ce chapitre restent prometteurs pour la purification de poudres Li_2CO_3 et MoO_3 de puretés moyennes (4N, 3N) et qui coûtent beaucoup moins chers que les poudres de haute pureté (5N). Aussi, les rendements massiques atteints dans ces expériences de purification sont supérieurs à 95%. De tels rendements sont très intéressants d'un point de vue environnemental et économique, surtout quand il s'agit de purifier des poudres enrichies en isotopes (^{100}Mo ou ^6Li), particulièrement onéreuses.

Nous avons réussi à tirer, par la méthode CZ, le plus gros monocristal de LMO jamais publié à ce jour avec une masse de presque 1 Kg et un diamètre de ~50 mm, ainsi que plusieurs autres monocristaux de différentes puretés, orientations cristallines et dimensions. Ces cristaux contiennent peu de dislocations, d'autant qu'il n'y a pas eu d'optimisation du procédé dans ce sens. La configuration du dispositif de tirage Czochralski utilisé dans ce travail a été optimisée par calcul numérique. La reproductibilité des tirages et la stabilité thermique de la configuration démontre l'intérêt d'une telle approche d'optimisation. Nous avons ainsi pu démontrer qu'il était possible de tirer des cristaux massifs de LMO de bonne qualité cristalline avec une méthode qui est plus rapide, moins onéreuse et plus simple à contrôler que la méthode CZ-FGT.

Les essais de nano-indentation nous ont révélé le caractère fragile des cristaux de LMO dont la dureté Berkovich moyenne ne dépasse pas 4 *GPa*. La fragilité du LMO est confirmée par l'absence de déformation plastique dans des cristaux de LMO soumis à des essais de compression uniaxiale réalisés à haute température jusqu'à rupture. A notre connaissance, il s'agirait du seul matériau cristallin qui ne présente pas de plasticité, quelle que soit la température.

Une étude fine de courbes contrainte-déformation fiables et reproductibles serait nécessaire pour confirmer ces conclusions. En effet, notre étude de la compression des cristaux de LMO n'est pas exhaustive et nécessite davantage de caractérisations avec différentes approches et utilisant un matériel plus adapté aux cristaux fragiles tel que le LMO.

Le tenseur des coefficients élastiques du LMO, inconnu jusqu'à présent, a été obtenu, en fonction de la température, par une méthode de spectroscopie Brillouin, ce qui pourrait constituer une référence pour d'éventuelles futures études. Ce tenseur nous a permis de calculer les contraintes thermoélastiques dans le cristal de LMO durant le processus de tirage CZ, en définissant un modèle physique avec les bons paramètres d'entrée et les bonnes conditions aux limites, et qui a été résolu numériquement avec le logiciel COMSOL Multiphysics **5.3**. La comparaison entre les contraintes thermoélastiques calculées et les limites à la rupture obtenues par les essais de compression uniaxiale nous a permis de mieux comprendre l'origine de la fissuration de notre cristal de LMO, qui ne serait pas d'origine thermique mais plutôt accidentelle.

Il apparaît donc que le procédé de cristallogénèse développé dans le cadre de ce travail constitue une base prometteuse en vue de la production des très nombreux cristaux qui sont envisagés pour la réalisation des expériences cruciales en physique des astroparticules.

Bibliographie

- **[Alenkov 2017]** V. Alenkov, P. Aryal, J. Beyer, R.S. Boiko, K. Boonin, O. Buzanov, N. Chanthima, M.K. Cheoun D.M. Chernyak, J. Choi, S. Choi, F.A. Danevich, M. Djamal, D. Drung, C. Enss, A. Fleischmann, A.M. Gangapshv, L. Gastaldo, Yu.M. Gavriljuk, A.M. Gezhaev, V.I. Gurentsov, D.H Ha, I.S. Hahn, J.H. Jang, E.J. Jeon, H.S. Jo, H. Joo, J. Kaewkhao, C.S. Kang, S.J. Kang, W.G Kang, S. Karki, V.V. Kazalov, N. Khanbekov, G.B. Kim, H.J. Kim, H.L. Kim, H.O. Kim, I. Kim, J.H. Kim, K. Kim, S.K. Kim, S.R. Kim, Y.D. Kim, Y.H. Kim, K. Kirdsiri, V.V. Kobychhev, V. Kornoukhov, V.V. Kuzminov, H.J. Lee, H.S. Lee, J.H. Lee, J.M. Lee, J.Y. Lee, K.B. Lee, M.H. Lee, M.K. Lee, D.S. Leonard, J. Li, J. Li, Y.J. Li, P. Limkitjaroenporn, K.J. Ma, O.V. Mineev, V.M. Mokina, S.L. Olsen, S.I. Panasenkov, I. Pandey, H.K. Park, H.S. Park, K.S. Park, D.V. Poda, O.G. Polischuk, P. Polozov, H. Prihtiadi, S.J. Ra, S.S. Ratkevich, G. Rooh, K. Siyeon, N. Srisittipokakun, J.H. So, J.K. Son, J.A. Tekueva, V.I. Tretyak, A.V. Veresnikova, R. Wirawan, S.P. Yakimenko, N.V. Yershov, W.S. Yoon, Y.S. Yoon, Q. Yue, 2017. Technical design report for the AMoRE $0\nu\beta\beta$ decay search experiment. arXiv:1512.05957v1 [physics.ins-det].
- **[Annenkov 2008]** A.N. Annenkov, O.A. Buzanov, F.A. Danevich, A. Sh. Georgadze, S.K. Kim, H.J. Kim, Y.D. Kim, V.V. Kobychhev, V.N. Kornoukhov, M. Korzhik, J.I. Lee, O. Missevitch, V.M. Mokina, S.S. Nagorny, A.S. Nikolaiko, D.V. Poda, R.B. Podvianuk, D.J. Sedlak, O.G. Shkulkova, J.H. So, I.M. Solsky, V.I. Tretyak, S.S. Yurchenko, 2008. Development of CaMoO₄ crystal scintillators for double beta decay experiment with 100-Mo. Nucl. Instr. and Meth. A584, 334.
- **[Armengaud 2017]** E. Armengaud, E. Armengaud, C. Augier, A.S. Barabash, J.W. Beeman, T.B. Bekker, F. Bellini, A. Benoît, L. Bergé, T. Bergmann, J. Billard, R.S. Boiko, A. Broniatowski, V. Brudanin, P. Camus, S. Capelli, L. Cardani, N. Casali, A. Cazes, M. Chapellier, F. Charlieux, D.M. Chernyak, M. de Combarieu, N. Coron, F.A. Danevich, I. Dafinei, M. De Jesus, L. Devoyon, S. Di Domizio, L. Dumoulin, K. Eitel, C. Enss, F. Ferroni, A. Fleischmann, N. Foerster, J. Gascon, L. Gastaldo, L. Gironi, A. Giuliani, V.D. Grigorieva, M. Gros, L. Hehn, S. Hervé, V. Humbert, N.V. Ivannikova, I.M. Ivanov, Y. Jin, A. Juillard, M. Kleifges, V.V. Kobychhev, S.I. Konovalov, F. Koskas, V. Kozlov, H. Kraus, V.A. Kudryavtsev, M. Laubenstein, H. Le Sueur, M. Loidl, P. Magnier, E.P. Makarov, M. Mancuso, P. de Marcillac, S. Marnieros, C.

Marrache-Kikuchi, S. Nagorny, X-F. Navick, M.O. Nikolaichuk, C. Nones, V. Novati, E. Olivieri, L. Pagnanini, P. Pari, L. Pattavina, M. Pavan, B. Paul, Y. Penichot, G. Pessina, G. Piperno, S. Pirro, O. Plantevin, D.V. Poda, E. Queguiner, T. Redon, M. Rodrigues, S. Rozov, C. Rusconi, V. Sanglard, K. Schäffner, S. Scorza, V.N. Shlegel, B. Siebenborn, O. Strazzer, D. Tcherniakhovski, C. Tomei, V.I. Tretyak, V.I. Umatov, L. Vagneron, Ya.V. Vasiliev, M. Velazquez, M. Vignati, M. Weber, 2017. Development of ^{100}Mo -containing scintillating bolometers for a high-sensitivity neutrinoless double-beta decay search. *Eur. Phys. J. C* 77, 785.

- **[Arnaboldi 2011a]** C. Arnaboldi, S. Capelli, O. Cremonesi, L. Gironi, M. Pavana, G. Pessina, S. Pirro 2011. Characterization of ZnSe scintillating bolometers for double beta decay. *Astropart. Phys.* 34, 344-353.
- **[Arnaboldi 2011b]** C. Arnaboldi, C. Brofferio, O. Cremonesi, L. Gironi, M. Pavan, G. Pessina, S. Pirro, E. Previtalia, 2011. A novel technique of particle identification with bolometric detectors. *Astropart. Phys.* 34, 797-804.
- **[Artusa 2014]** D. R. Artusa, F. T. Avignone III, O. Azzolini, M. Balata, T. I. Banks, G. Bari, J. Beeman, F. Bellini, A. Bersani, M. Biassoni, C. Brofferio, C. Bucci, X. Z. Cai, A. Camacho, L. Canonica, X. G. Cao, S. Capelli, L. Carbone, L. Cardani, M. Carrettoni, N. Casali, D. Chiesa, N. Chott, M. Clemenza, C. Cosmelli, O. Cremonesi, R. J. Creswick, I. Dafinei, A. Dally, V. Datskov, A. De Biasi, M. M. Deninno, S. Di Domizio, M. L. Di Vacri, L. Ejzak, D. Q. Fang, H. A. Farach, M. Faverzani, G. Fernandes, E. Ferri, F. Ferroni, E. Fiorini, M. A. Franceschi, S. J. Freedman, B. K. Fujikawa, A. Giachero, L. Gironi, A. Giuliani, J. Goett, P. Gorla, C. Gotti, T. D. Gutierrez, E. E. Haller, K. Han, K. M. Heeger, R. Hennings-Yeomans, H. Z. Huang, R. Kadel, K. Kazkaz, G. Keppel, Yu. G. Kolomensky, Y. L. Li, C. Ligi, X. Liu, Y. G. Ma, C. Maiano, M. Maino, M. Martinez, R. H. Maruyama, Y. Mei, N. Moggi, S. Morganti, T. Napolitano, S. Nisi, C. Nones, E. B. Norman, A. Nucciotti, T. O'Donnell, F. Orio, D. Orlandi, J. L. Ouellet, M. Pallavicini, V. Palmieri, L. Pattavina, M. Pavan, M. Pedretti, G. Pessina, V. Pettinacci, G. Piperno, C. Pira, S. Pirro, E. Previtali, V. Rampazzo, C. Rosenfeld, C. Rusconi, E. Sala, S. Sangiorgio, N. D. Scielzo, M. Sisti, A. R. Smith, L. Taffarello, M. Tenconi, F. Terranova, W. D. Tian, C. Tomei, S. Trentalange, G. Ventura, M. Vignati, B. S. Wang, H. W. Wang, L. Wielgus, J. Wilson, L. A. Winslow, T. Wise, A. Woodcraft, L. Zanotti, C. Zarra, B. X. Zhu & S. Zucchelli, 2014. Exploring

the neutrinoless double beta decay in the inverted Neutrino Hierarchy with bolometric detectors. Eur. Phys. J. C 74, 3096.

- **[Ashby et Jones 2020]** Michael F. Ashby, David R. H. Jones, 2020. *Matériaux : I. Propriétés et applications*. Edition. Dunod. Chapitre 3 Les constantes d'élasticité.
- **[Avetissov 2012]** I. Ch. Avetissov, A. P. Sadovskiy E. A. Sukhanova, G. Yu. Orlova, I. A. Belogorokhov, E. V. Zharikova, 2012. Perfection of NaNO₃ single crystals grown by axial vibrational control technique in Czochralski configuration. J. Cryst. Growth. 360, 167 – 171.
- **[Avetissov 2013]** I. Ch. Avetissov, O. Barinova, S. Kirsanova, A. P. Sadovskiy, 2013. Czochralski grown large diameter Li₂MoO₄ single crystals. 17th International Conference on Crystal Growth and Epitaxy - ICCGE-17. Du 11 au 17 aout 2013 à Warszawa, Pologne.
- **[Backofen 2004]** Rainer Backofen, Thomas Bilz, Angel Ribalta, Axel Voigt, 2004. SP_N-approximations of internal radiation in crystal growth of optical materials . Journal of Crystal Growth, 266, pages 264–270.
- **[Barat 1995]** Catherine BARAT, 1995. Origines thermiques et convectives des ségrégations solutales dans les alliages semiconducteurs solidifiés directionnellement, Doctorat de l'Université de Rennes I.
- **[Bardelli 2006]** L. Bardelli, M.Bini, P. G. Bizzeti, L. Carraresi, F. A. Danevich, T. F. Fazzini, B. V. Grinyov, N. V. Ivannikova, V. V. Kobychyev, B. N. Kropivnyansky, P. R. Maurenzig, L. L. Nagornay, S. S. Nagorny, A. S. Nikolaiko, A. A. Pavlyuk, D. V. Poda, I. M. Solsky, M. V. Sopinsky, Yu. G. Stenin, F. Taccetti, V. I. Tretyak, Ya. V. Vasiliev S. S. Yurchenkob, 2006. Further study of CdWO₄ crystal scintillators as detectors for high sensitivity 2β experiments: scintillation properties and pulse-shape discrimination. Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A 569, 743-753.
- **[Barinova 2009]** O. P. Barinova, F. capelal, R. Cerulli, F.A. Danevich; S.V. Kirsanova, V.V. Kobychyev, M. Laubenstein, S.S. Nagorny, F. Nozzoli, V.I. Tretyak, 2009. Intrinsic radiopurity of a Li₂MoO₄ crystal. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A, 607, 573–575.
- **[Barinova 2014]** O. Barinova, S. kirsanova, A. Sadovskiy, I. Avetissov, 2014. Properties of Li₂MoO₄ single crystals grown by Czochralski technique. Journal of Crystal Growth. 401, 853–856.

- **[Barinova 2015]** O.P. Barinova, I.M. Ermochenkova, Z.S. Kuchuk, S.K. Kirsanova, S.D. Belov, A.P. Sadovskii, E.N. Mozhevitina, A.V. Khomyakov, I. K. Avetissov, 2015. Growth of Li_2MoO_4 crystals from activated water solutions. *Glass and Ceramics*. 72, 11–12.
- **[Belli 2008]** P. Belli, R. Bernabei, F. Cappell, R. Cerulli, C. J. Dai, F. A. Danevich, B. V. Grinyov, A. Incicchitti, V. V. Kobychyev, L. L. Nagornaya, S. S. Nagorny, F. Nozzoli, D. V. Poda, D. Prospero, V. I. Tretyak, S. S. Yurchenko, 2008. Search for 2β processes in ^{64}Zn with the help of ZnWO_4 crystal scintillator. *Phys. Lett. B* 658, 193-197.
- **[Belli 2009]** P. Belli, R. Bernabei, F. Cappella, R. Cerulli, F. A. Danevich, B. V. Grinyov, A. Incicchitti, V. V. Kobychyev, V. M. Mokina, S. S. Nagorny, L. L. Nagornaya, S. Nisi, F. Nozzoli, D. V. Poda, D. Prospero, V. I. Tretyak, S. S. Yurchenko, 2009. Search for double beta decay of zinc and Analysis tungsten with low background ZnWO_4 crystal scintillators. *Nucl. Phys. A* 826, 256-273.
- **[Belli 2010]** P. Belli, R. Bernabei, R. S. Boiko, V. B. Brudanin, N. Bukilic, R. Cerulli, D. M. Chernyak, F. A. Danevich, S. d'Angelo, V. Ya. Degoda, A. E. Dossovitskiy, E. N. Galashov, Yu. A. Hyzhnyi, S. V. Ildyakov, A. Incicchitti, V. V. Kobychyev, O. S. Kolesnyk, G. P. Kovtun, V. M. Kudovbenko, J. R. de Laeter, A. L. Mikhlin, S. S. Nagorny, S. G. Nedilko, A. S. Nikolaiko, S. Nisi, D. V. Poda, R. B. Podviyanuk, O. G. Polischuk, D. Prospero, A. P. Shcherban, V. P. Shcherbatskyi, V. N. Shlegel, D. A. Solopikhin, Yu. G. Stenin, V. I. Tretyak, Ya. V. Vasiliev, V. D. Virichk, 2010. Development of enriched $^{106}\text{CdWO}_4$ crystal scintillators to search for double β decay processes in ^{106}Cd . *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A* 615, 301-306.
- **[Bertone 2005]** G. Bertone, D. Hooper and J. Silk, 2005. Particle dark matter: Evidence, candidates and constraints. *Phys. Rept.* 405, page 279.
- **[Bohlke 2005]** J.K. Bohlke, J. R. de Laeter, P. De Bièvre, H. Hidaka, H. S. Peiser, K. J. R. Rosman, P. D. P. Taylor, 2005. *Isotopic Compositions of the Elements, 2001*. *J. Phys. Chem.* 34, pages 57.
- **[Bolshakov et Pharr 1998]** A. Bolshakov, G.M. Pharr, 1998. Influences of pileup on the measurement of mechanical properties by load and depth sensing indentation techniques. *Journal of Materials Research*, 17, 1049-1058.

- **[Brillouin 1922]** Léon Brillouin, 1922. Diffusion de la lumière et des rayons X par un corps transparent homogène. Ann. Phys. Volume 9, numéro 17, Pages 88 – 122.
- **[Castaing 1997]** J. Castaing, A. Mufioz, D. Gomez Garcia, A. Dominguez Rodriguez, 1997. Basal slip in sapphire (α -Al₂O₃). Materials Science and Engineering, A233, pages 121-125.
- **[Cébrían 2003]** S. Cebrian, N. Coron, G. Dambier, P. de Marcillac, E. García, I. G. Irastorza, J. Leblanc, A. Morales, J. Morales, A. Ortiz de Solórzano, J. Puimedón, M. L. Sarsa, J. A. Villara, 2003. First underground light versus heat discrimination for dark matter search. Phys. Lett. B 563, 48-52.
- **[Cébrían 2005]** S. Cebrián, N. Coron, G. Dambier, P. de Marcillac, E. García, I. G. Irastorza, J. Leblanc, A. Morales, J. Morales, A. Ortiz de Solórzano, J. Puimedón, M. L. Sarsa, J. A. Villar, 2005. ROSEBUD-II. Light-heat discrimination with scintillating bolometers underground. Nucl. Phys. B 138, 519-521. **[Chen 2018a]** P. Chen, L. Jiang, Y. Chen, H. Chen, M. Xue, Y. Zhang, Z. Xu, 2018. Bridgman growth and luminescence properties of Li₂MoO₄ single crystal. Materials Letters. 215, 225–228.
- **[Chen 2018b]** P. Chen, R. Wei, L. Jiang, S. Yang, Y. Chen, Z. Wang, H. Yu, H. Chen, 2018. Crystal defects of Li₂MoO₄ scintillators grown by Bridgman method. Journal of Crystal Growth. 500, 80-84.
- **[Chudoba 2006]** T. Chudoba, P. Schwaller, R. Rabe, J.-M. Breguet et J. Michler, 2006. Comparison of nanoindentation results obtained with Berkovich and cube-corner indenters. Philosophical Magazine, 86, pages 33–35.
- **[Danevich 2003]** F. A. Danevich, A. Sh Georgadze, V. V. Kobychiev, A. S. Nikolaiko, O. A. Ponkratenko, V. I. Tretyak, S. Yu. Zdesenko, Yu. G. Zdesenko, P. G. Bizzeti, T. F. Fazzini, P. R. Maurenzig, 2003. Two-neutrino 2β decay of ¹¹⁶Cd and new half-life limits on 2β decay of ¹⁸⁰W and ¹⁸⁶W. Nucl. Phys. A 717, 129-145.
- **[Danevich 2005a]** F. A. Danevich, P. G. Bizzeti, T. F. Fazzini, A. Sh. Georgadze, V. V. Kobychiev, B. N. Kropivyansky, P. R. Maurenzig, A. S. Nikolaiko, V. I. Tretyak, S. Yu. Zdesenko, Yu. G. Zdesenko, 2005a. Double β decay of ¹¹⁶Cd. Final results of the Solotvina experiment and CAMEO project. Nucl. Phys. B 138, 230-232.

- **[Danevich 2005b]** F. A. Danevich, V. V. Kobychhev, S. S. Nagorny, V. I. Tretyak, 2005b. YAG:Nd crystals as possible detector to search for 2β and a decay of neodymium. Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A 541, 583-589.
- **[Danevich 2006]** F. A. Danevich, A. Sh. Georgadze, V. V. Kobychhev, B. N. Kropivyansky, S. S. Nagorny, A. S. Nikolaiko, D. V. Poda, V. I. Tretyak, I. M. Vyshnevskiy, S. S. Yurchenko, B. V. Grinyov, L. L. Nagornaya, E. N. Pirogov, V. D. Ryzhikov, V. B. Brudanin, T. Vylov, A. Fedorov, M. Korzhik, A. Lobko, O. Missevitch, 2006. Application of PbWO₄ crystal scintillators in experiment to search for 2β decay of ¹¹⁶Cd. Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A 556, 259-265.
- **[Danevich 2014]** F. A. Danevich, R. V. Kobychheva, V. V. Kobychhev, H. Kraus, V. B. Mikhailik, V. M. Mokina, 2014. Optimization of light collection from crystal scintillators for cryogenic experiments. Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A 744, 41-47.
- **[De Bresser 1993]** J. H. P. De Bresser et C. J. Spiers, 1993. Slip Systems in Calcite Single Crystals Deformed at 300-800 °C. JOURNAL OF GEOPHYSICAL RESEARCH Journal Of Geophysical Research, 98, B4, pages 6397-6409.
- **[De Bresser 1993]** J. H. P. DE BRESSER et C. J. SPIERS, 1993. Slip systems in calcite Single crystals deformed at 300-800 °C. Journal of Geophysical Research, 98, pages 6397-6409.
- **[Djemia 2009]** Philippe Djemia. 2009. Livre instrumentation, mesure, métrologie, pages 11-35. Edition : Hermès.
- **[Doerner et Nix 1986]** M.F. Doerner, W.D. Nix, 1986. A method for interpreting the data from depth-sensing indentation instruments. Journal of Materials Research, 1, pages 601-609.
- **[Elliott 1986]** Elliott, S.R., Hahn, A.A., Moe, M.K., 1986. Experimental investigation of double-beta decay in ⁸²Se. Phys. Rev. Lett. 56, 2582-2585.
- **[Elliott 1987]** Elliott, S.R., Hahn, A.A., Moe, M.K., 1987. Direct evidence for two neutrino double-beta decay in ⁸²Se. Phys. Rev. Lett. 59, 2020-2023.
- **[Feng 2010]** J.L. Feng, 2010. Dark Matter Candidates from Particle Physics and Methods of Detection. Ann. Rev. Astron. Astrophys. 48, 495.

- **[Field et Swain 1993]** J.S. Field, M.V. Swain, 1993. A simple predictive model for spherical indentation. *Journal of Materials Research*, 8, pages 297-306.
- **[Fischer-Cripps 2002]** AC Fischer-Cripps, 2002. Nanoindentation- Mechanical Engineering Series. *Springer-Verlag, New York*. 197 pp. ISBN 0-387-95394-9.
- **[Galalshov 2010]** E.N. Galalshov, T.M. Denisova, I.M. Ivanov, E.P. Makarov, V.N. Mamontov, V.N. Schlegel, Y.G. Stenin, Y.V. Vasiliev, V.N. Zhdankov, 2010. Growing of $^{106}\text{CdWO}_4$, ZnWO_4 , and ZnMoO_4 scintillation crystals for rare events search by low thermal gradient Czochralski technique. *Functional Materials*, 17, No. 4, 504.
- **[Gay et Gambelin 1999]** Daniel GAY et Jacques GAMBELIN, 1999. Dimensionnement des structures. Edition Hermès.
- **[Giuliani 2014]** A. Giuliani, I. M. Ivanov, A. S. Barabash, D. M. Chernyak, F. A. Danevich, E. P. Makarov, M. Mancuso, S. Marnieros, S. G. Nasonov, C. Nones, E. Olivieri, G. Pessina, D.V. Poda, V. N. Shlegel, M. Tenconi, V.I. Tretyak, Ya. V. Vasiliev, M. Velazquez, V. N. Zhdankov, 2014. Enriched $\text{Zn}^{100}\text{MoO}_4$ scintillating bolometers to search for $0\nu 2\beta$ decay of ^{100}Mo with the LUMINEU experiment. *Eur. Phys. J. C*, 74, page 3133.
- **[Goeppert-Mayer 1935]** M. Goeppert-Mayer, 1935. Double-beta disintegration. *Phys. Rev.* 48, 512-516.
- **[Gonzalez-Mestres 1992]** L. Gonzalez-Mestres, 1992. Proceedings of the 2nd international workshop on theoretical and phenomenological aspects of underground physics. *Nucl. Phys. B Proc. Suppl.* 28A, 478-481.
- **[Gossink 1971]** R. G. Gossink, J. M. Stevels, 1971. Viscosity of molten alkali molybdates, Tungstates, and sulfates. *Inorganic Chemistry*. Vol 11, No. 9.
- **[Grigorieva 2017]** V. Grigorieva, V. Shlegel, T. Bekker, N. Ivannikova, A. Giuliani, P. de Marcillac, S. Marnieros, V. Novati, E. Olivieri, D. Poda, C. Nones, A. Zolotarova, F. Danevich, 2017. Li_2MoO_4 crystals grown by the low-thermal-gradient Czochralski technique. *Journal of Materials Science and Engineering*. B 7, 63-70.
- **[Grigorieva 2019]** V. Grigorieva, V. Shlegel, Y. Borovlev, A. Ryadun, T.B. Bekker, 2019. Bolometric molybdate crystals grown by low-thermal-gradient Czochralski technique. *Journal of Crystal Growth*. 523, 125-144.

- **[Hill 1952]** R. Hill, 1952. The Elastic Behaviour of a Crystalline Aggregate. Proc. Phys. Soc. A **65** 349.
- **[Hyvarien 2015]** J. Hyvarinen, J. Suhonen, 2015. Nuclear matrix elements for $0\nu\beta\beta$ decays with light or heavy Majorana-neutrino exchange. Phys. Rev. C. 2015, 91-024613
- **[Iida 2016]** T. Iida, T. Kishimoto, M. Nomachi, S. Ajimura, S. Umehara, K. Nakajima, K. Ichimura, S. Yoshida, K. Suzuki, H. Kakubata, W. Wang, W. M. Chan, V. T. T. Trang, M. Doihara, T. Ishikawa, D. Tanaka, M. Tanaka, T. Maeda, K. Okadag, 2016. The CANDLES experiment for the study of Ca-48 double beta decay. Nucl. Part. Phys. Proc. 273-275, 2633-2635.
- **[Ivleva 2008]** L. I. Ivleva, I. S. Voronina, L. Yu. Berezovskaya, P. A. Lykov, V. V. Osiko & L. D. Iskhakova, 2008. Crystallography Reports. 53, 1087.
- **[Jackson 1967]** K. A. Jackson, D. R. Uhlmann, J. D. Hunt, 1967. On the nature of crystal growth from the melt. Journal of Crystal Growth. 1, 1-36.
- **[Jiang 2018]** Linwen Jiang, Zhenhai Wang, Hongbing Chen, Yaping Chen, Peng Chen, Zizong Xu, 2018. Thermal annealing effects on the luminescence and scintillation properties of CaMoO₄ single crystal grown by Bridgman method. J. Alloy. Comp. 734, 179-187.
- **[Kähäri 2016]** H. Kähäri, P. Ramachandran, J. Juuti, H. Jantunen, 2016. Room-temperature-densified Li₂MoO₄ ceramic patch antenna and the effect of humidity. Int J. Appl. Ceram. Technol. 14, 50–55.
- **[Kazenas 1999]** E. K. Kazenas, I.O. Samoilova, G.K. Asthakova, O.A. Ovchinnikova, 1999. Mass-Spectrometric Data on the thermodynamics of lithium molybdates evaporation. Russian Metallurgy (Metally). 1, 41-45.
- **[Kobayashi 2012]** Masaaki Kobayashi, Yoichi Tamagawa, Shougo Tomita, Akihiro Yamamoto, Izumi Ogawa, Yoshiyuki Usuki, 2012. Significantly different pulse shapes for g- and a-rays in Gd₃Al₂Ga₃O₁₂:Ce³⁺ scintillating crystals. Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A 694, 91-94.
- **[Kolitsch 2001]** U. Kolitsch, 2001. The crystal structures of phenacite-type Li₂(MoO₄), and scheelite-type LiY(MoO₄)₂ and LiNd(MoO₄)₂. Z. Kristallogr. 216, 449-454.

- **[Krutyak 2013]** N. R. Krutyak, V. V. Mikhailina, A. N. Vasilev, D. A. Spassky, I. A. Tupitsyna, A. M. Dubovik, E. N. Galashov, V. N. Shlegel, A. N. Belsky, 2013. The features of energy transfer to the emission centers in ZnWO₄ and ZnWO₄:Mo. *J. Lumin.* 144, 105-111.
- **[Lal 1989]** H. B. Lal, K. Gaur, A.J. Pathak, 1989. Electronic and ionic conduction in some simple lithium salts. *J. Materials Science.* 24, 1159-1164.
- **[Laurent 1958]** J.F. Laurent, 1958. La déformation plastique dans les cristaux ioniques . *J. Phys. Radium*, 19, page 6.
- **[Lide 2009]** David R. Lide, 2019. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 90th Edition.
- **[Liebertz 1967]** J. Liebertz, C.J.M. Rooymans, 1967. Phase behaviour of Li₂MoO₄ at high pressures and temperatures. *Solid state communications.* 5, 405-409.
- **[Limarenko 2000]** L. N. Limarenko, Yu. V. Zorenko, M. M. Batenchuk, Z. T. Moroz, M. V. Pashkovskii et I. V. Konstankevich, 2000. Role of intrinsic defects and impurities in forming the optical characteristics fo ZnWO₄ and CdWO₄ crystals. *J. Appl. Spectr.* 67, 287.
- **[Liu 2017]** Qiang Liu, Anish Roy, Vadim V. Silberschmidt, 2017. Temperature-dependent crystal-plasticity model for magnesium: A bottom-up approach. *Mechanics of Materials*, 113, pages 44–56.
- **[Malgrange et al. 2011]** Cécile Malgrange, Christian Ricolleau et Françoise Lefauchaux, 2011. *Symétrie et propriétés physiques des cristaux*, EDP Sciences, *Savoirs Actuels Series*, ISBN 978 2 7598 0499 3.
- **[Maneschg 2015]** W. Maneschg, 2015. Review of neutrinoless double beta decay experiments: present status and near future. *Nucl. Part. Phys. Proc.* 260, 188-193[Maneschg, 2015] : Maneschg, W., 2015. Review of neutrinoless double beta decay experiments: present status and near future. .
- **[Mikhailik 2006]** V.B. Mikhailik, et al., 2006. Titre *J. Phys. D Appl. Phys.* 39, 118.
- **[Moe 1986]** M. K. Moe, 1986. Double-beta decay in ⁸²Se, ¹²⁸Te, and ¹³⁰Te. *AIP Conf. Proc.* 150, 1012e1016
- **[Morris 1963]** K. B. Morris, P. L. Robinson, 1963. Electrical conductance and density in molten molybdenum. *The journal of Physical Chemistry.* 68, N 5, 1194-1205.

- **[Moser 2008]** M. Moser, D. Klimm, S. Ganshow, A. Kwasniewski, K. Jacobs, 2008. Re-determination of the pseudobinary system $\text{Li}_2\text{O} - \text{MoO}_3$. *Cryst. Res. Technol.* 43, No. 4, 350-354.
- **[Musikhin 2015]** A.E. Musikhin, V.N. Naumov, M.A. Bespyatov, N.V. Ivannikova, 2015. The heat capacity of Li_2MoO_4 in the temperature range 6–310 K. *Journal of Alloys and Compounds.* 639, 145–148.
- **[Nagornaya 2009]** L.L. Nagornaya, F. A. Danevich, A. M. Dubovik, B. V. Grinyov, S. Henry, V. Kapustyanyk, H. Kraus, D. V. Poda, V. B. Mikhailik, M. Panasyuk, O. G. Polischuk, V. Rudyk, V. Tsybul'skyi, I. A. Tupitsyna, Yu. Ya. Vostretsov, V. M. Kudovbenko, 2009. Tungstate and Molybdate Scintillators to Search for Dark Matter and Double Beta Decay. *Nucl. Sci.* Volume 56, issue 4, page 2513.
- **[NNDC-BNL 2018]** NNDC-BNL, 2018. Double Beta ($\beta\beta$) Decay Data. National Nuclear Data Center, Brookhaven National Laboratory. <http://www.nndc.bnl.gov/bbdecay/>.
- **[Ogawa 2003]** I. Ogawa, R. Hazama, H. Miyawaki, S. Shiomi, N. Suzuki, Y. Ishikawa, G. Kunitomi, Y. Tanaka, M. Itamura, K. Matsuoka, S. Ajimura, T. Kishimoto, H. Ejiri, N. Kudomi, K. Kume, H. Ohsumi, K. Fushimi, 2003. Double beta decay study of ^{48}Ca by CaF_2 scintillator. *Nucl. Phys. A* 721, 525c-528c.
- **[Ogawa 2004]** I. Ogawa, R. Hazama, H. Miyawaki, S. Shiomi, N. Suzuki, Y. Ishikawa, G. Kunitomi, Y. Tanaka, M. Itamura, K. Matsuoka, S. Ajimura, T. Kishimoto, H. Ejiri, N. Kudomi, K. Kume, H. Ohsumi, K. Fushimi, 2004. Search for neutrino-less double beta decay of ^{48}Ca by CaF_2 scintillator. *Nucl. Phys. A* 730, 215-223.
- **[Oliver et Pharr 1992]** W.C. Oliver, G.M. Pharr, 1992. An improved technique for determining hardness and elastic modulus. *Journal of Materials Research*, 7, 1564-1583.
- **[Ortigoza 2011]** Y. Ortigoza, N. Coron, C. Cuesta, E. García, C. Ginestra, J. Gironnet, P. de Marcillac, M. Martínez, C. Pobes, J. Puimedón, T. Redon, M. L. Sarsa, L. Torres, J. A. Villara, 2011. Energy partition in sapphire and BGO scintillating bolometers. *Astropart. Phys.* 34, 603-607.
- **[Ortigoza 2013]** Y. Ortigoza, L. Torres, N. Coron, C. Cuesta, E. García, C. Ginestra, J. Gironnet, P. de Marcillac, M. Martínez, A. Ortiz de Solórzano, C. Pobes, J. Puimedón,

T. Redon, M. L. Sarsa, J. A. Villara, 2013. Light Relative Efficiency Factors for ions in BGO and Al₂O₃ at 20 mK. *Astropart. Phys.* 50e52, 11-17.

- **[Panasyuk 1974]** P. V. Panasyuk, I. D. Tretyak. 1974. Thermal conductivity and thermal expansion of lithium molybdate single crystals, *Sov. Phys. Solid State.* 15(12), 2442.
- **[Parlangeau 2019]** Camille Parlangeau, Alexandre Dimanov, Olivier Lacombe, Simon Hallais et Jean-Marc Daniel, 2019. Uniaxial compression of calcite single crystals at room temperature: insights into twinning activation and development. *Solid Earth*, 10, pages 307–316.
- **[Pavese 1996]** A. Pavese, M. Catti, S.C. Parker, A. Wall, 1996. Modelling of the thermal dependence of structural and elastic properties of calcite, CaCO₃. *Phys Chem Minerals*, 23, pages 89-93.
- **[Pirro 2006]** S. Pirro, J. W. Beeman, S. Capelli, M. Pavan, E. Previtali et P. Gorla, 2006. Scintillating double- β -decay bolometers. *Phys. Atom. Nucl.* 69, page 2109.
- **[Pugh 1954]** S.F. Pugh, 1954. Relations between the elastic moduli and the plastic properties of polycrystalline pure metals. *Philosophical Magazine*, volume 45, pages 823-843.
- **[Ride 2009]** David R. Lide, 2009. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 90th Edition.
- **[Sadovskiy 2015]** Andrey Sadovskiy, Ekaterina Sukhanova, Stanislav Belov, Vladimir Kostikov, Marina Zykova, Maxim Artyushenko, Evgeny Zharikov, Igor Avetissov, 2015. Axial vibration control of melt structure of sodium nitrate in crystal growth process. *J. Cryst. Growth.* 417, 16 – 24.
- **[Sadovskiy 2011]** I. Ch. Avetissov, A. P. Sadovskiy, E. A. Sukhanova, G. Yu. Orlova, I. A. Belogorokhov, E. V. Zharikova, 2011. Perfection of NaNO₃ single crystals grown by axial vibrational control technique in Czochralski configuration. *J. Cryst. Growth.* 318, 979 – 982.
- **[Sato et Akimoto 1979]** Y. Sato and Syun-iti Akimoto, 1979. Reduction of the energy gap pressure coefficient of GaN due to the constraining presence of the sapphire substrate. *J. Appl. Phys.* 50, 5285.

- **[Savrun 1999]** Ender Savrun, Cetin Toy, William D. Scott, Daniel C. Harris, 1999. Is Sapphire Inherently Weak in Compression at High Temperatures? . Proc. SPIE 3705, Window and Dome Technologies and Materials VI.
- **[Sevcik 2018]** Radek Sevcik, Petr Sasek, Alberto Viani, 2018. Physical and nanomechanical properties of the synthetic anhydrous crystalline CaCO₃ polymorphs: vaterite, aragonite and calcite. Journal of Materials science, 53, pages 4022–4033
- **[Shlegel 2014]** V. N. Shlegel, et al., 2014. Purification of molybdenum oxide, growth and characterization of medium size zinc molybdate crystals for the LUMINEU program. EPJ Web of Conferences. 65, 03001.
- **[Shlegel 2017]** V.N. Shlegel, Y. Borolev, D.N. Grigoriev, V.D. Grigorieva, F.A. danevich, N.V. Ivannikova, A.G. Postupaeva, Y.V. Vasiliev, 2017. Recent progress in oxide scintillation crystals development by low-thermal gradient Czochralski technique for particle physics experiments. Int. Conf. Instrumentation for Colliding Beam Physics. Novosibirsk, Russia, 27th February -3rd March 2017. J. Instrumentation, 12, C08011.
- **[Sisiti 2016]** M. Sisti, G. Baldazzi, V. Bonvicini, R. Campana, S. Capelli, Y. Evangelista, M. Feroci, F. Fuschinob, L. Gironi, C. Labanti, M. Marisaldi, E. Previtali, L. Rignanese, A. Rachevsky, A. Vacchi, G. Zampa, N. Zampa, M.Zuffab, 2016. FLARES: A flexible scintillation light apparatus for rare event searches. Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A 824, 661-664.
- **[Spassky 2015]** D.A. Spassky, V. Nagirnyi, A.E Savon, I.A. Kamenskikh, O.P. Barinova, S.V. Kirsanova, V.D. Grigorieva, N.V. Ivannikova, V.N. Shlegel, E. Aleksanyan, A.P. Yelisseyev, A. Belsky, 2015. Low temperature luminescence and charge carrier trapping in a cryogenic scintillator Li₂MoO₄. Journal of Luminescence. 166, 195–202.
- **[Spassky 2017]** D.A. Spassky, N.S. Kozlova, V. Nagirnyi, A.E. Savon, Y.A. Hizhnyi, S.G. Nedilko, 2017. Excitation energy transfer to luminescence centers in M^{II}MoO₄ (M^{II} = Ca, Sr, Zn, Pb) and Li₂MoO₄. Journal of Luminescence 186, 229–237.
- **[Spitsyn 1951]** V. I. Spitsyn, I. M. Kuleshov, 1951. An investigation of the thermal stability and volatility of normal molybdates of the alkali metals. Journal of General Chemistry of the USSR. 21, 445-448.
- **[Sprackling 1976]** Michael Thomas Sprackling, 1976. The Plastic Deformation of Simple Ionic Crystals. Academic Press.

- **[Starzewski et Ranganathan 2008]** Shivakumar I. Ranganathan et Martin Ostoj-Starzewski, 2008. Universal Elastic Anisotropy Index. PHYSICAL REVIEW LETTERS. 101, 055504.
- **[Stelian 2018]** Carmen Stelian, Matias Velázquez, Philippe Veber, Abdelmounaim Ahmine, Jean-Baptiste Sand, Gabriel Buşe, Hugues Cabane, Thierry Duffar, 2018. Numerical modeling of Czochralski growth of Li_2MoO_4 crystals for heat-scintillation cryogenic bolometers. Journal of Crystal Growth, 492, 6–12.
- **[Stelian 2020]** C. Stelian, M. Velazquez, P. Veber, A. Ahmine, T. Duffar, P. de Marcillac, A. Giuliani, D.V. Poda, S. Marnieros, C. Nones, V. Novati, E. Olivieri, A.S. Zolotarova, H. Cabane, T. Redon, 2020. Experimental and numerical investigations of the Czochralski growth of Li_2MoO_4 crystals for heat-scintillation cryogenic bolometers. Journal of Crystal Growth. 531, 125385.
- **[Tenconi 2015]** M. Tenconi, 2015. LUMINEU: A Pilot Scintillating Bolometer Experiment for Neutrinoless Double Beta Decay Search. Phys. Procedia 61 782-786.
- **[Tretyak 1974]** I. D. Tretyak, B.F. Bilien’kii, M.V. Markiv, P.V. Pansyuk, 1974. Growth, symmetry, lattice parameters, and optical properties of lithium molybdate single crystals. Kristallografiya. 19, 876-877.
- **[Tretyak 2002]** V.I. Tretyak, Y.G. Zdesenko, 2002 At. Data Nucl. Data Tables 80, 83
- **[Tsz-Wai 2013]** Tsz-Wai Ng, Qing-Dan Yang, Hin-Wai Mo, Ming-Fai Lo, Wen-Jun Zhang and Chun-Sing Lee, 2013. Wide-Spectral Photoresponse of Black Molybdenum Oxide Photodetector via Sub-Bandgap Electronic Transition. Adv. Optical Mater, 1, 699–702.
- **[Umehara 2015]** S. Umehara, 2015. Search for neutrino-less double beta decay with CANDLES. Phys. Proc. 61, 283-288.
- **[Vanderpool 1968]** Clarence D. Vanderpool, Vincent Chiola, Towanda, 1968. Process for purifying molybdenum trioxide. United States Patent Office 3, 393,971.
- **[Velazquez 2017]** M. Velazquez, P. Veber, M. Moutatouia, P. de Marcillac, A. Giuliani, P. Loaiza, D. Denux, R. Decourt, H. El Hafid, M. Laubenstein, S. Marnieros, C. Nones, V. Novati, E. Olivieri, D.V. Poda, A.S. Zolotarova, 2017. Exploratory growth in the $\text{Li}_2\text{MoO}_4\text{-MoO}_3$ system for the next crystal generation of heat-scintillation cryogenic bolometers. Solid State Sciences, 65, 41-51.

- **[Vergados 2016]** J. D. Vergados, H. Ejiri and F. Šimkovic, 2016. Neutrinoless double beta decay and neutrino mass. *Int. J. Mod. Phys. E* 25, Article ID 1630007, P59.
- **[Wan 2017]** X. Wan, 2017. Investigations of mechanical and thermodynamic properties of Li₂MoO₄ single crystals. Rapport de PFE, Institut Franco-Chinois de l’Energie Nucléaire, Sun-Yat-Sen University, Chine.
- **[Wang 2015]** G. Wang, C. Nones, A. Cazes, M. De Jesus, 2015. R&D towards CUPID (CUORE Upgrade with Particle IDentification); physics.ins-det, arXiv:1504.03612.
- **[Wang 2019]** Wen Wang, Jinxing Liu, Ai Kah Soh, 2019. Crystal plasticity modeling of strain rate and temperature sensitivities in magnesium. *Acta Mech*, 230, pages 2071–2086.
- **[Watanabe 1991]** K. Watanabe, 1991. Growth of willemite, Zn₂SiO₄, single crystals from a Li₂MoO₄ solvent. *Journal of Crystal Growth*. 114, 373-379.
- **[Yamdagni 1970]** R. Yamdagni, C. Pupp, R.F. Porter, 1970. Mass spectrometric study of the evaporation of lithium and sodium molybdates and tungstates. *J. Inorg, Nucl. Chem.* 32, 3509-3523.
- **[Yan 2017]** Guoping Yan, Shu Huang, Min Zhou, Kangli Wang, Shijie Cheng, Kai Jiang, 2017. Electrochemical synthesis of Li-Mo-O compounds as novel and high performance anode materials for lithium-ion batteries. *Journal of Alloys and Compounds*. 712, 555-559.
- **[Yanaka 2017]** Yuichi Yanaka, Yoshiharu Kariya, Hirochiko Watanabe, Hiroaki hokazono, 2017. Influence of Temperature on Plastic Deformation Behavior and Mechanism of Bismuth Single Crystals. *Journal of ELECTRONIC MATERIALS*, 47, pages 594-603.
- **[Yeche 2003]** Christophe Yeche, 2003. La violation de CP dans tous ses états ». presente et soutenu publiquement le 6 Juin 2003 pour l'obtention de l'Habilitation et Diriger des Recherches de L’Université Pierre et Marie Curie. CERN Document Server.
- **[Yoshida 2005]** S. Yoshida, T. Kishimoto, I. Ogawa, R. Hazama, S. Umehara, K. Matsuoka, D. Yokoyama, K. Mukaida, K. Ichihara, Y. Tatewaki, 2005. CANDLES project for double beta decay of ⁴⁸Ca. *Nucl. Phys. B* 138, 214-216.
- **[Yoshida 2009]** S. Yoshida, T. Kishimoto, I. Ogawa, R. Hazama, S. Umehara, K. Matsuoka, D. Yokoyama, K. Ichihara, Y. Tatewaki, 2009. Ultraviolet wavelength shift

for undoped CaF₂ scintillation detector by two phase of liquid scintillator system in CANDLES. Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A 601, 282-293.

- **[Zachariasen 1926]** W. Zachariasen, 1926. Notiz über die Kristallstruktur von Phenakit, Willemit und verwandten Verbindungen. Mineralogisches Institut der Universität Oslo.
- **[Zdesenko 1996]** Y.G. Zdesenko, A. S.Y Georgadze, F.A. Danevich, V. N. Kuts, V. V. Kobychiev, B. N. Kropivnyanski, V. V. Muzalevski, A. S. Nikolaiko, O. A. Ponkratenko, V. I. Tretyak, S. F. Burachas, V. D. Ryzhikov, A. S. Sai, 1996. Cadmium tungstate scintillators of large volume. Instr. Exp. Techn. Volume 39, page 364.
- **[Zhao 2014]** Yanming Zhao, Xudong Liu, Yingchun Lyu, Zhihua Zhang, Hong Li, Yong-sheng Hu, ZhaoXiang Wang, Quan Kuang, Youzhong Dong, Zhiyong Liang, Qinghua Fana et Liquan Chenb, 2014. Nanotube Li₂MoO₄: a novel and high-capacity material as a lithium-ion battery anode. Nanoscale. 6, 13660.
- **[Zienkiewicz 1967]** O. C. Zienkiewicz, Y. K. Cheung, 1967. The Finite Element Method in Structural and Continuum Mechanics: Numerical Solution of Problems in Structural and Continuum. McGraw-Hill.

ANNEXE 1

COMSOL Multiphysics

Comsol Multiphysics est un logiciel de simulation et de calcul numériques créé par la société COMSOL AB (fait partie aujourd'hui du Groupe COMSOL) fondée en 1986 par Farhad Saeidi et Svante Littmarck, qui étaient à l'époque des étudiants à l'institut royal de technologie (KTH) à Stockholm en Suède. La première version de COMSOL Multiphysics, qui s'appelait FEMLAB jusqu'en 2005, est apparue pour la première fois en 1998.

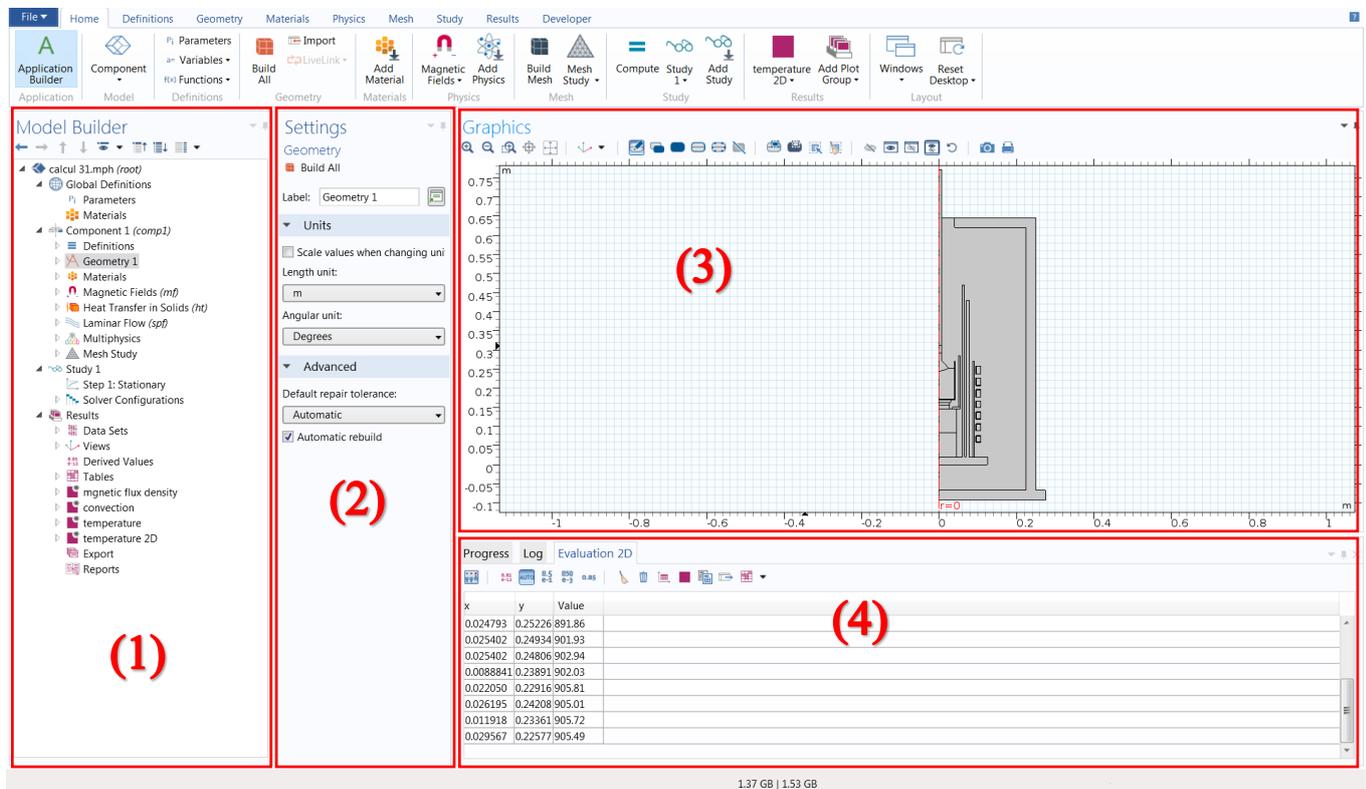


Figure A1.1 Interface du logiciel COMSOL Multiphysics 5.3 d'un modèle de calcul du champ de températures et du champ magnétique dans un Four Cz chauffé par induction ainsi que du champ de vitesses de convection dans le bain liquide.

Comsol Multiphysics est basé sur la méthode des éléments finis qui est présentée dans le paragraphe § IV-1-1. De nombreuses configurations physiques et applications peuvent être simulées par ce logiciel, et plus particulièrement celles constituées de plusieurs phénomènes

couplés entre eux d'où l'appellation « Multiphysics ». Ces simulations permettent de résoudre divers problèmes scientifiques et techniques. La **Figure A1.1** présente l'interface de travail de la version 5.3 de COMSOL Multiphysics, qui est la version utilisée pour nos calculs, du modèle de calcul du champ de température et du champ magnétique dans un four Cz chauffé par induction ainsi que du champ de vitesses de convection dans le bain liquide. L'interface est séparée en quatre parties.

La partie (1), qui se trouve tout à gauche de l'interface et dans laquelle est définie le modèle étudié, est appelée Model Builder. Dans cette partie est défini l'espace dimensionnel qui peut être un point (0D), 1D, 1D axisymétrique, 2D, 2D axisymétrique et 3D. Notre modèle est en 2D axisymétrique. Dans le Model Builder sont définies aussi les différentes étapes de la modélisation ainsi que les options d'affichage des résultats. Les étapes de la modélisation sont :

- 1) La définition de la géométrie à l'aide du logiciel CAO (Conception Assistée par Ordinateur) intégré dans l'interface.

- 2) Le choix des matériaux associés à chaque élément de la géométrie. En plus d'une large gamme de matériaux prédéfinis, l'interface du logiciel offre le choix de définir de nouveaux matériaux.

- 3) Choisir les équations physiques liées aux phénomènes étudiés et qui peuvent être couplés entre eux ou pas. Pour cela, plusieurs « physiques » sont prédéfinies dans des modules spécifiques qui peuvent être sélectionnés dans le Model Builder. Cette version 5.3 du logiciel offre des modules d'électromagnétisme, d'acoustique, de transport d'espèces chimiques, d'écoulement de fluide, de transfert de chaleur et de mécanique de structure, ainsi que des modules multiphysiques qui permettent de coupler entre deux ou plusieurs modules. En plus des modules cités, COMSOL Multiphysics 5.3 offre la possibilité aux utilisateurs de définir leurs propres systèmes d'équations aux dérivées partielles (EDP) et de pouvoir les coupler avec des équations aux dérivées ordinaires (EDO) et des équations algèbro-différentiels (EAD).

- 4) La construction du maillage qui consiste, pour la méthode des éléments finies, à découper l'espace de modélisation (géométrie) en plusieurs éléments (d'où le nom de la méthode) qui peuvent être de forme triangulaire ou rectangulaire et qui contiennent un certain nombre de nœuds selon le type d'éléments (3 nœuds pour les éléments triangulaires de premier ordre). Comsol Multiphysics offre la possibilité à l'utilisateur de choisir de laisser le logiciel élaborer le maillage d'une façon automatique ou de le faire manuellement en déterminant la forme, la taille et la densité des éléments du maillage pour chaque

composant de la géométrie. Le maillage est un facteur qui affecte directement le temps de calcul, la quantité de mémoire nécessaire pour le calcul, la façon dont la solution est interpolée d'un nœud à un autre et la précision de la solution du calcul.

5) Le choix du type de calcul ou d'étude à réaliser. COMSOL Multiphysics offre une large gamme de type d'études prédéfinies qui varient en fonction des modules physiques choisis, comme par exemple l'étude stationnaire, transitoire ou fréquentielle. L'utilisateur a aussi la possibilité de paramétrer ses propres études.

La colonne de la partie (2) permet de spécifier les différents paramètres et données relatifs au modèle construit dans la partie (1), comme par exemple les dimensions géométriques, les propriétés des matériaux (lorsqu'elles ne sont pas prédéfinies) et le paramétrage des « physiques » choisies.

La partie (3) est l'interface d'affichage graphique qui permet la visualisation de la géométrie, du maillage et des différents résultats de calcul. La partie (4), au-dessous, permet de suivre la progression des calculs pendant leur exécution et d'afficher les messages d'erreur, l'historique des opérations effectuées ainsi que l'évaluation numérique des résultats calculés.

ANNEXE 2

Propriétés des matériaux utilisées comme paramètres d'entrée dans les calculs numériques présentés au chapitre IV

	C_p ($J.kg^{-1}.K^{-1}$)	ρ ($Kg.m^{-3}$)	k ($W.m^{-1}.K^{-1}$)	σ_e ($S.m^{-1}$)	μ_r	ϵ_r	κ
LMO solide	1085	2940	1,1	$1,00 \cdot 10^{-20}$	1	1	0.25
LMO liquide	1112	2900	1,1	$1,00 \cdot 10^{-20}$	1	1	0.25
Kanthal	710	7100	25	$6,90 \cdot 10^{-5}$	36.7	1	0.7
Air	520	0,1	0,1	0	1	1	/
Platine	155	20900	80	$2,50 \cdot 10^6$	1	1	0.2
Alumine (AL23)	900	3900	9,1	$1,00 \cdot 10^{-8}$	1	10	0.3
Verre borosilicate	703	2203	1,38	$1,00 \cdot 10^{-14}$	1	2,09	0.9
Acier inoxydable (four)	500	8700	20	$1,30 \cdot 10^6$	1	1	0.9
Cuivre	385	8700	400	$6,00 \cdot 10^7$	1	1	0.2
Eau	4200	997	0.6	$5,50 \cdot 10^{-6}$	1	80	/

	α (K^{-1})	C_T ($N.m^{-1}.K^{-1}$)	μ ($Pa.s$)	α_a (m^{-1})	n
LMO solide	$\alpha_a = 5.85 \cdot 10^{-6}$ $\alpha_c = 1.28 \cdot 10^{-5}$	/	/	5	1.7
LMO liquide	0.00014	-0.000128	0.008	/	/

Nomenclature

A_a	Facteur d'anisotropie universel
A_c	Aire de contact dans les essais de dureté (m)
B_{OP}	Constante qui se calcule classiquement en théorie de la nanoindentation
C_T	Coefficient de thermo-capillarité ($N \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$)
C_{ijkl}	Constantes du tenseur de rigidité (tenseur d'élasticité) (Pa)
C_{nm}	Constantes du tenseur de rigidité en notation de Voigt (Pa)
C_p	Capacité calorifique ($J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$)
D_{P1}	Coefficient de diffusion de la méthode P1
E_e	Module d'Young de l'échantillon dans un essai d'indentation (Pa)
E_i	Module d'Young de l'indenteur dans un essai d'indentation (Pa)
E_r	Module d'élasticité globale dans un essai d'indentation (Pa)
F_m	Force maximale appliquée pendant la pénétration dans les essais de dureté (N)
G_{in}	Densité du flux d'énergie incidente ($W \cdot m^{-2}$)
H_B	Dureté Berkovich (Pa)
h_c	Profondeur de contact entre l'indenteur et l'échantillon dans un essai d'indentation (m)
h_e	Profondeur de pénétration élastique dans un essai d'indentation (m)
h_{eau}	Coefficient de convection thermique de l'eau
$h_{latente}$	Chaleur latente de solidification
h_m	Profondeur d'indentation (pénétration) maximale (m)
h_r	Profondeur résiduelle (profondeur de l'empreinte) après un essai d'indentation (m)
h_s	Déflexion élastique dans un essai d'indentation (m)
H_V	Dureté Vickers (Pa)
I_b	Densité du flux d'énergie (émittance énergétique) émis par un corps noir ($W \cdot m^{-2}$)
Q_r	Source d'énergie par rayonnement à l'intérieur du cristal ($W \cdot m^{-3}$)
S_{klij}	Constantes du tenseur de compliance (Pa^{-1})
S_{nm}	Constantes du tenseur de compliance (notation de Voigt) (Pa^{-1})

T_f	Température de fusion (K)
\tilde{U}	Fonctions test
e^-	Electron
f_B	Fréquence de l'onde acoustique (Hz)
f_d	Fréquence de la lumière rétrodiffusée (Hz)
f_i	Fréquence de la lumière incidente (Hz)
g_{grav}	Force de gravité (N)
m_{OP}	Paramètre qui est obtenu de la courbe de décharge dans un essai d'indentation
v_B	Vitesse de l'onde acoustique ($m. s^{-1}$)
v_L	Vitesse quasi-longitudinale de propagation de l'onde acoustique ($m. s^{-1}$)
v_{TL}	Vitesse quasi-transversale lente de propagation de l'onde acoustique ($m. s^{-1}$)
v_{TR}	Vitesse quasi-transversale rapide de propagation de l'onde acoustique ($m. s^{-1}$)
v_{tir}	Vitesse de tirage dans une expérience de croissance Czochralski ($m. s^{-1}$)
F_L	Force de Lorentz (N)
k_B	Vecteur d'onde de l'onde acoustique diffusante
k_d	Vecteur d'onde de la lumière rétrodiffusée
k_i	Vecteur d'onde de la lumière incidente
n_s	Vecteur normal à la surface
q_{bobine}	Flux d'énergie échangé entre l'eau de refroidissement et la surface intérieure de la bobine (solénoïde) (W)
q_c	Flux de chaleur par conduction (W)
q_l	Flux de chaleur latente au niveau d'interface de solidification (W)
q_r	Flux de chaleur échangé par rayonnement entre les surfaces opaques (W)
$\frac{\Delta h}{h_0}$	Contraction de l'échantillon lors d'un essai de compression uniaxiale
α_a	Coefficient d'absorption optique (m^{-1})
α_l	Coefficient de dilatation thermique de la phase liquide (K^{-1})
δ_{ik}	Symbole de Kronecker
ϵ_0	Permittivité électrique du vide ($F. m^{-1}$)
ϵ_c	Déformation conventionnelle dans un essai de compression
ϵ_{indent}	Coefficient lié à la géométrie de l'indenteur dans un essai d'indentation
ϵ_{kl}	Constantes du tenseur des déformations

ε_v	Déformation rationnelle dans un essai de compression uniaxiale
ε_r	Permittivité électrique relative du conducteur
λ_B	Longueur d'onde des ondes acoustiques (m)
μ_0	Permiabilité électromagnétique du vide ($H.m^{-1}$)
μ_r	Permiabilité électromagnétique relative du conducteur
$\tilde{\nu}$	Antineutrino
ν_e	Coefficient de Poisson de l'échantillon dans un essai d'indentation
ν_i	Coefficient de Poisson de l'indenteur dans un essai d'indentation
ρ_l	Masse volumique de la phase liquide ($Kg.m^{-3}$)
ρ_s	Masse volumique de la phase solide ($Kg.m^{-3}$)
σ_b	Constante de Stefan Boltzmann ($W.m^{-2}.K^{-4}$)
σ_c	Contrainte totale appliquée sur l'échantillon dans un essai de compression uniaxiale (Pa)
σ_{cc}	Contrainte conventionnelle dans un essai de compression (Pa)
σ_{cr}	Contrainte dite rationnelle ou vraie (Pa)
σ_{ij}	Constantes du tenseur des contraintes (Pa)
σ_s	Coefficient de réflexion
$\sigma_{von Mises}$	Contraintes de von Mises (Pa)
χ^0	Majoron
$\psi_{i,j}(x)$	Fonctions de base
ω_B	Fréquence angulaire de l'onde acoustique ($radian.Hz$)
ω_{rot}	Vitesse angulaire (s^{-1})
$\boldsymbol{\varepsilon}_0$	Tenseur des déformations initiales
$\boldsymbol{\sigma}_0$	Tenseur des contraintes initiales (Pa)
Gr	Nombre de Grashof
η	Rendement massique
A	Matrice de rigidité
B	Module d'incompressibilité (Pa)
E	Module d'Young (Pa)
G	Module de Cisaillement (Pa)
H	Dureté
I	Paramètre de régulation intégrale du logiciel de tirage en forme
P	Paramètre de régulation proportionnelle du logiciel de tirage en forme

Q	Source d'énergie volumique ($W. m^{-3}$)
S	Raideur de la courbe d'indentation à la charge maximale dans un essai d'indentation ($N. m^{-1}$)
T	Température (K)
Z	Charge du noyau
e	Erreur réelle de calcul par la méthode MEF
$g(T, \mathbf{r})$	Source de chaleur ($W. m^{-3}$)
k	Conductivité thermique ($W. m^{-1}. K^{-1}$)
n	Indice de réfraction
s	Surface de contact mors-échantillon dans un essai de compression (m^2)
A	Potentiel vecteur du champ magnétique ($Kg. C^{-1}. m. s^{-1}$)
B	Densité du flux magnétique (T)
C	Tenseur des constantes élastiques (Pa)
D	Densité du flux électrique ($A. m^{-2}$)
E	Intensité du champ électrique ($N. C^{-1}$)
F	Force volumique ($N. m^{-3}$)
H	Intensité du flux magnétique (Wb)
J	Densité du courant ($A. m^{-2}$)
k	Vecteur d'onde
\mathbf{r}	Vecteur de position
\mathbf{u}	Vecteur de déplacement
\mathbf{v}	Vitesse de convection ($m. s^{-1}$)
Ω	Angle entre l'axe de compression et la normale du plan dans un essai de compression uniaxiale (rad)
Ω	Domaine de calcul
∇T	Gradient de température (K)
γ	Coefficient de variation thermique de la tension de surface ($N. m^{-1}$)
θ	Angle d'incidence dans une expérience de spectroscopie Brillouin (rad)
κ	Coefficient d'émissivité de LMO
λ	Longueur d'onde de la lumière (m)
μ	Viscosité dynamique ($Pa. s$)
ν	Coefficient de Poisson
ρ	Masse volumique ($kg. m^{-3}$)

σ_e	Conductivité électrique ($S.m^{-1}$)
τ	Contrainte de cisaillement dans l'échantillon lors d'un essai de compression uniaxiale (Pa)
φ	Angle de réfraction dans une expérience de spectroscopie Brillouin (rad)
ω	Fréquence angulaire ($rad.Hz$)
ϕ	Angle entre l'axe de compression et la direction de glissement des dislocations dans un essai de compression uniaxiale (rad)
α	Matrice diagonale des coefficients de dilatation thermique

Résumé

La compréhension de l'origine de la masse du neutrino et la détection directe de la matière noire de notre galaxie figurent parmi les moteurs scientifiques les plus passionnants de la physique des astroparticules d'aujourd'hui. Les expériences cruciales dans ces domaines nécessitent de détecter des événements extrêmement rares, tels que la double désintégration bêta sans émission de neutrinos ($2\beta 0\nu$). Parmi les détecteurs les plus performants de cette désintégration se trouvent les bolomètres scintillants qui permettent simultanément de générer un événement nucléaire et de l'enregistrer dans un même cristal, qui constitue le cœur de ces bolomètres. Le cristal le plus prometteur en ce sens est le molybdate de lithium, Li_2MoO_4 (LMO).

Nous avons réussi, dans le cadre de ce travail de thèse, à faire croître par la méthode Czochralski (CZ) plusieurs cristaux massifs (jusqu'à 1 Kg) de LMO de bonne qualité cristalline, dont un a été utilisé pour réaliser un bolomètre scintillant au sein du laboratoire CSNSM à Orsay.

L'un des cristaux que nous avons élaborés a fracturé durant son tirage, tandis qu'un autre s'était fissuré auparavant lors de l'usinage pour la réalisation d'un bolomètre. Ceci nous a amené à nous intéresser aux propriétés mécaniques des cristaux de LMO, jusqu'ici jamais étudiées, afin d'appréhender le comportement mécanique des cristaux lors de leur croissance.

Dans le but d'obtenir les coefficients élastiques de LMO à différentes températures, qui nous sont indispensables pour le calcul des contraintes thermomécaniques dans le cristal pendant son tirage par la méthode Czochralski, nous avons réalisé des expériences de diffusion Brillouin à température ambiante et à haute température sur des échantillons de différentes orientations cristallines. Ensuite, des essais de compression uniaxiale ont été réalisés à hautes températures sur des échantillons de LMO monocristallins orientés, ce qui nous a permis d'étudier le comportement plastique et la rupture du matériau.

Toujours dans la logique d'estimer le risque de fissuration du LMO, nous avons développé un modèle de calcul par éléments finis des champs de température et des contraintes thermomécaniques dans le cristal pendant le tirage Czochralski. Nous discutons par conséquent des contraintes mécaniques en lien avec le risque de fissuration des cristaux de LMO lors de leur tirage.

Abstract

Understanding the origin of neutrino mass and the direct detection of dark matter in our galaxy stands among the most exciting scientific drivers in today's astroparticles physics. Crucial experiments in these fields require the detection of extremely rare events, such as neutrinoless double beta decay ($2\beta 0\nu$). Among the most powerful detectors of this decay are the scintillating bolometers that simultaneously generate a nuclear event and record it in the same crystal that constitutes the core of these bolometers. The most promising crystal to achieve this goal is lithium molybdate Li_2MoO_4 (LMO).

In the frame of this thesis work, we succeeded, using the Czochralski (CZ) method, in growing several massive LMO crystals (up to 1 Kg) of good crystal quality, one of which was used to realize a scintillating bolometer in the CSNSM laboratory in Orsay.

One of the crystals that we developed fractured during its pulling, while another had previously cracked during the machining for the realization of a bolometer. This led us to focus on the mechanical properties of LMO crystals, never studied before, in order to understand the mechanical behavior of the crystals during their growth.

In order to obtain the elastic coefficients of LMO at different temperatures, which are most needed for the calculation of the thermoelastic stresses in the crystal during its pulling by the Czochralski method, we performed Brillouin scattering experiments at ambient and high temperatures on samples of different crystal orientations. Uniaxial compression tests on oriented single-crystal LMO samples were performed at high temperatures, which allowed us to study the plastic behavior and fracture of the material.

In order to assess the fracture potential of LMO crystals, we have developed a finite element calculation model of the temperature fields and thermoelastic stresses in the crystal during the Czochralski pulling.

We discuss in this work the mechanical stresses related to the risk of cracking of LMO crystals during the Czochralski growth.