



HAL
open science

Etude expérimentale de l'influence du champ électromagnétique sur la diffusion de surface lors du chauffage d'oxyde de zinc.

Arnaud Ducoulombier

► **To cite this version:**

Arnaud Ducoulombier. Etude expérimentale de l'influence du champ électromagnétique sur la diffusion de surface lors du chauffage d'oxyde de zinc.. Autre. Université de Lyon, 2019. Français. NNT : 2019LYSEM010 . tel-03536999

HAL Id: tel-03536999

<https://theses.hal.science/tel-03536999>

Submitted on 20 Jan 2022

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



N°d'ordre NNT : 2019LYSEM010

THESE de DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE LYON

opérée au sein de
MINES Saint-Etienne

Ecole Doctorale N° 488
Sciences, Ingénierie, Santé

Spécialité de doctorat : SCIENCES ET GENIE DES MATERIAUX

Soutenue publiquement le 25/04/2019, par :
Arnaud DUCOULOMBIER

Etude expérimentale de l'influence du champ électromagnétique sur la diffusion de surface lors du chauffage d'oxyde de zinc

Devant le jury composé de :

Rapporteurs :

Marinel Sylvain, Professeur, Université de Caen, Caen

Monchoux Jean-Philippe, Professeur, Université de Toulouse, Toulouse

Examineur :

Huger Marc, Professeur, Ecole Nationale Supérieure de Céramique Industrielle, Limoges

Co-directeurs :

Bruchon Julien, Professeur, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint Etienne, Saint Etienne

Valdivieso François, Professeur, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint Etienne, Saint Etienne

Co-encadrant

Ganster Patrick, Chargé de Recherche, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint Etienne, Saint Etienne

Spécialités doctorales	Responsables :	Spécialités doctorales	Responsables
SCIENCES ET GENIE DES MATERIAUX	K. Wolski Directeur de recherche	MATHEMATIQUES APPLIQUEES	O. Roustant, Maître-assistant
MECANIQUE ET INGENIERIE	S. Drapier, professeur	INFORMATIQUE	O. Boissier, Professeur
GENIE DES PROCÉDES	F. Gruy, Maître de recherche	SCIENCES DES IMAGES ET DES FORMES	JC. Pinoli, Professeur
SCIENCES DE LA TERRE	B. Guy, Directeur de recherche	GENIE INDUSTRIEL	N. Absi, Maître de recherche
SCIENCES ET GENIE DE L'ENVIRONNEMENT	D. Graillet, Directeur de recherche	MICROELECTRONIQUE	Ph. Lalevée, Professeur

EMSE : Enseignants-chercheurs et chercheurs autorisés à diriger des thèses de doctorat (titulaires d'un doctorat d'Etat ou d'une HDR)

ABSI	Nabil	MR	Génie industriel	CMP
AUGUSTO	Vincent	CR	Image, Vision, Signal	CIS
AVRIL	Stéphane	PR2	Mécanique et ingénierie	CIS
BADEL	Pierre	MA(MDC)	Mécanique et ingénierie	CIS
BALBO	Flavien	PR2	Informatique	FAYOL
BASSEREAU	Jean-François	PR	Sciences et génie des matériaux	SMS
BATTON-HUBERT	Mireille	PR2	Sciences et génie de l'environnement	FAYOL
BEIGBEDER	Michel	MA(MDC)	Informatique	FAYOL
BLAYAC	Sylvain	MA(MDC)	Microélectronique	CMP
BOISSIER	Olivier	PR1	Informatique	FAYOL
BONNEFOY	Olivier	PR	Génie des Procédés	SPIN
BORBELY	Andras	MR(DR2)	Sciences et génie des matériaux	SMS
BOUCHER	Xavier	PR2	Génie Industriel	FAYOL
BRODHAG	Christian	DR	Sciences et génie de l'environnement	FAYOL
BRUCHON	Julien	MA(MDC)	Mécanique et ingénierie	SMS
CAMEIRAO	Ana	MA(MDC)	Génie des Procédés	SPIN
CHRISTIE	Frédérie	PR	Science et génie des matériaux	SMS
DAUZERE-PERES	Stéphane	PR1	Génie Industriel	CMP
DEBAYLE	Johan	MR	Sciences des Images et des Formes	SPIN
DEGEORGE	Jean-Michel	MA(MDC)	Génie industriel	Fayol
DELAFOSSÉ	David	PR0	Sciences et génie des matériaux	SMS
DELORME	Xavier	MA(MDC)	Génie industriel	FAYOL
DESRAYAUD	Christophe	PR1	Mécanique et ingénierie	SMS
DJENIZIAN	Thierry	PR	Science et génie des matériaux	CMP
BERGER-DOUCE	Sandrine	PR1	Sciences de gestion	FAYOL
DRAPIER	Sylvain	PR1	Mécanique et ingénierie	SMS
DUTERTRE	Jean-Max	MA(MDC)		CMP
EL MRABET	Nadia	MA(MDC)		CMP
FAUCHEU	Jenny	MA(MDC)	Sciences et génie des matériaux	SMS
FAVERGEON	Loïc	CR	Génie des Procédés	SPIN
FEILLET	Dominique	PR1	Génie Industriel	CMP
FOREST	Valérie	MA(MDC)	Génie des Procédés	CIS
FRACZKIEWICZ	Anna	DR	Sciences et génie des matériaux	SMS
GARCIA	Daniel	MR(DR2)	Sciences de la Terre	SPIN
GAVET	Yann	MA(MDC)	Sciences des Images et des Formes	SPIN
GERINGER	Jean	MA(MDC)	Sciences et génie des matériaux	CIS
GOEURIOT	Dominique	DR	Sciences et génie des matériaux	SMS
GONDRAN	Natacha	MA(MDC)	Sciences et génie de l'environnement	FAYOL
GONZALEZ-FELIU	Jesus	MA(MDC)	Sciences économiques	FAYOL
GRAILLOT	Didier	DR	Sciences et génie de l'environnement	SPIN
GROSSEAU	Philippe	DR	Génie des Procédés	SPIN
GRUY	Frédérie	PR1	Génie des Procédés	SPIN
HAN	Woo-Suck	MR	Mécanique et ingénierie	SMS
HERRI	Jean Michel	PR1	Génie des Procédés	SPIN
KERMOUCHE	Guillaume	PR2	Mécanique et Ingénierie	SMS
KLOCKER	Helmut	DR	Sciences et génie des matériaux	SMS
LAFORÉST	Valérie	MR(DR2)	Sciences et génie de l'environnement	FAYOL
LERICHE	Rodolphe	CR	Mécanique et ingénierie	FAYOL
MALLIARAS	Georges	PR1	Microélectronique	CMP
MOLIMARD	Jérôme	PR2	Mécanique et ingénierie	CIS
MOUTTE	Jacques	CR	Génie des Procédés	SPIN
NAVARRO	Laurent	CR		CIS
NEUBERT	Gilles			FAYOL
NIKOLOVSKI	Jean-Pierre	Ingénieur de recherche	Mécanique et ingénierie	CMP
NORTIER	Patrice	PR1	Génie des Procédés	SPIN
O'CONNOR	Rodney Philip	MA(MDC)	Microélectronique	CMP
PICARD	Gauthier	MA(MDC)	Informatique	FAYOL
PINOLI	Jean Charles	PR0	Sciences des Images et des Formes	SPIN
POURCHEZ	Jérémy	MR	Génie des Procédés	CIS
ROUSSY	Agnès	MA(MDC)	Microélectronique	CMP
ROUSTANT	Olivier	MA(MDC)	Mathématiques appliquées	FAYOL
SANAUR	Sébastien	MA(MDC)	Microélectronique	CMP
SERRIS	Eric	IRD		FAYOL
STOLARZ	Jacques	CR	Sciences et génie des matériaux	SMS
TRIA	Assia	Ingénieur de recherche	Microélectronique	CMP
VALDIVIESO	François	PR2	Sciences et génie des matériaux	SMS
VIRICELLE	Jean Paul	DR	Génie des Procédés	SPIN
WOLSKI	Krzysztof	DR	Sciences et génie des matériaux	SMS
XIE	Xiaolan	PR0	Génie industriel	CIS
YUGMA	Gallian	CR	Génie industriel	CMP

Sommaire

INTRODUCTION	1
CHAPITRE A : ETAT DE L'ART : FRITTAGE CONVENTIONNEL ET MICRO-ONDES DE L'OXYDE DE ZINC	3
1. LE FRITTAGE	5
1.1. <i>Définition</i>	5
1.2. <i>Origine du frittage</i>	5
1.2.a. Force motrice du frittage	5
1.2.b. Influence des courbures sur la concentration de défauts.....	6
1.2.c. Transport de matière et cinétiques de croissance des ponts.	7
1.3. <i>Phénoménologie du frittage en phase solide</i>	10
1.3.a. Stade initial : construction et croissance des ponts	11
1.3.b. Stade intermédiaire: élimination de la porosité ouverte.....	11
1.3.c. Stade final : élimination de la porosité fermée.....	11
2. LE CHAUFFAGE MICRO-ONDES	11
2.1. <i>Spectre électromagnétique</i>	12
2.2. <i>Dispositif de chauffage par micro-ondes</i>	13
2.2.a. Générateur et cavité micro-ondes.....	13
2.2.b. Propagation guidée	13
2.2.c. Les différents types d'applicateurs micro-ondes.....	14
2.3. <i>Interactions ondes EM / matière</i>	15
2.3.a. Permittivité diélectrique et pertes diélectriques	15
2.3.b. Puissance dissipée et profondeur de pénétration.....	18
2.3.c. Interactions champ EM/matière	19
2.4. <i>Effets liés aux micro-ondes</i>	20
2.4.a. Effet thermique des micro-ondes	21
2.4.b. Effet athermique des micro-ondes.....	21
3. FRITTAGE DE L'OXYDE DE ZINC	23
3.1. <i>Structure et Propriétés de l'oxyde de zinc</i>	23
3.1.a. Structure cristallographique	23
3.1.b. Propriétés diélectriques de ZnO	24
3.2. <i>Frittage conventionnel de l'oxyde de zinc</i>	25
3.3. <i>Frittage micro-ondes de l'oxyde de zinc</i>	27
3.3.a. « Effet micro-ondes »	27
4. LISSAGE D'UNE SURFACE	31
4.1. <i>Modèle de Mullins</i>	32
4.1.a. Equation d'Herring.....	32
4.1.b. Hypothèses du modèle de Mullins	32
4.1.c. Transport de matière par diffusion superficielle	33

5.	CONCLUSION	34
CHAPITRE B : DEVELOPPEMENT D'UN PROTOCOLE EXPERIMENTAL		
LIE A L'ETUDE DU TRANSPORT DE MATIERE AU COURS DU CHAUFFAGE		
MICRO-ONDES..... 37		
1.	PREPARATION DES ECHANTILLONS POUR LE SUIVI DE L'EVOLUTION	
	MORPHOLOGIQUE DE SILLONS	39
1.1.	<i>Choix de la poudre et mise en forme.....</i>	39
1.2.	<i>Frittage des échantillons pour le suivi des cinétiques d'évolutions de sillons</i>	41
	1.2.a. Influence du pressage sur les densités en crues et finales	41
	1.2.b. Influence de la durée du palier de frittage sur le grossissement granulaire	43
2.	REALISATION DES SILLONS	44
2.1.	<i>Polissage des échantillons</i>	44
2.2.	<i>Elaboration des sillons par FIB.....</i>	45
3.	CARACTERISATION DES SILLONS ET DE LEURS EVOLUTIONS	48
3.1.	<i>Analyse des Sillons par AFM</i>	48
	3.1.a. Principe de l'AFM.....	48
	3.1.b. Choix de la pointe	49
3.2.	<i>Acquisition des images et précision des mesures.....</i>	50
3.3.	<i>Application du modèle de Mullins.....</i>	51
4.	TRAITEMENT DES DONNEES	52
4.1.	<i>Prétraitement des données</i>	53
4.2.	<i>Méthodes de segmentation d'images.....</i>	54
	4.2.a. Méthode M0	54
	4.2.b. Etape M1 : Détermination des maxima locaux	55
4.3.	<i>Extraction des caractéristiques géométriques du sillon</i>	56
5.	REALISATION DES ECHANTILLONS POUR L'APPLICATION DE LA MSC	57
5.1.	<i>Principe</i>	57
5.2.	<i>Application de la méthode.....</i>	58
5.3.	<i>Mesures dilatométriques d'échantillons de ZnO</i>	59
	5.3.a. Frittage Micro-ondes	60
	5.3.b. Frittage conventionnel.....	61
CHAPITRE C : DEVELOPPEMENT ET INSTRUMENTATION D'UN		
DISPOSITIF DE CHAUFFAGE MICRO-ONDES A 5,8 GHZ..... 63		
1.	DISPOSITIF EXPERIMENTAL.....	65
1.1.	<i>Eléments de la cavité micro-ondes.....</i>	65
1.2.	<i>Répartition du champ électrique dans la cavité.....</i>	67

1.2.a. Mode de chauffage utilisé : TE ₁₀₅	67
1.2.b. Influence de la distance L et optimisation de l'ouverture de l'iris	68
2. INSTRUMENTATION DE LA CELLULE DE CHAUFFAGE	70
2.1. <i>Suivi dilatométrique par caméra CCD</i>	70
2.2. <i>Mesure de la température par pyrométrie et estimation de l'erreur en température</i>	71
2.2.a. Mesures par pyrométrie	71
2.2.b. Calibration	74
2.3. <i>Interface de contrôle</i>	75
CHAPITRE D : RESULTATS EXPERIMENTAUX ET NUMERIQUES	77
1. ETUDE DE LA DENSIFICATION PAR LA METHODE MASTER SINTERING CURVES	79
1.1.a. Présentation des résultats	79
2. ETUDES DU LISSAGE DE SILLONS	83
2.1. <i>Vérification des conditions de Mullins</i>	83
2.2. <i>Lissage des sillons à 650°C</i>	85
2.2.a. Comparaison des profils des sillons après recuits sous chauffage conventionnel et micro-ondes	85
2.2.b. Mécanisme de diffusion	87
2.3. <i>Lissage des sillons à 1000°C</i>	90
2.3.a. Comparaison des profils des sillons dans le temps	90
2.3.b. Mécanisme de diffusion	94
2.4. <i>Analyse des résultats</i>	97
3. SIMULATION DE L'EVOLUTION D'UN SILLON : UTILISATION D'UN MODELE NUMERIQUE BASE SUR LA METHODE LEVEL-SET	98
3.1. <i>Introduction</i>	98
3.2. <i>Modèle physique</i>	98
3.3. <i>Stratégie numérique</i>	101
3.3.a. Domaine de calcul et maillage éléments finis	101
3.3.b. La fonction Level-Set	102
3.3.c. Equation de transport	103
3.4. <i>Stratégie de calcul</i>	104
3.5. <i>Résultat des simulations</i>	105
3.5.a. Recalage et comparaison avec les résultats expérimentaux	106
3.5.b. Cas du chauffage conventionnel	107
3.5.c. Cas du chauffage par micro-ondes	107
CONCLUSION ET PERSPECTIVES	111
BIBLIOGRAPHIE	117
ANNEXE 1	123

Remerciements

« Labor omnia vincit improbus »

Toute chose a une fin... Ces trois années de thèse auront été l'occasion de découvrir, apprendre, réfléchir, cohabiter, et surmonter les embûches qui parsèment la vie du commun des mortels. Aujourd'hui cette expérience enrichissante m'aura permis de soutenir devant mes encadrants, mon jury de thèse, mes collègues et camarades, ainsi que devant ma famille. Mes remerciements sont multiples, et iront à mes encadrants de thèse : François, Julien, Patrick, Christophe, Sébastien, que je remercie pour le suivi et les conseils prodigués tout au long de ces années de thèse. Je remercierai également toutes les personnes du laboratoire George Friedel avec qui j'ai pu travailler, et qui m'auront transmis un savoir-faire, à savoir Yohan Garnier et Vincent Barnier (AFM), Gilles Blanc (polissage), Mathieu Lenci (FIB). Je remercie également l'Atelier, Gilles, Marc, Bernard, et Albert pour toutes les pièces que je vous ai demandées de réaliser (heureusement que vous étiez là !!!). Je remercierai de plus les nombreux permanents du département MPE que j'ai pu côtoyer tout au long de ces dernières années : Nicolas, Pierre-Jacques, Nathalie, Maud,

Je tiens également à glisser un mot de remerciement aux post-doctorants / doctorants / stagiaires que j'ai pu rencontrer. Car l'efficacité au travail dépend aussi du milieu dans lequel on baigne, et c'est donc aussi grâce à vous que j'ai pu réussir cette thèse... merci donc à vous tous pour la bonne humeur, ces blagues douteuses, les fous-rires, les discussions enflammées, cet ensemble d'échanges et de réflexions philosophiques qui nous permettent de sortir et réfléchir sur d'autres sujets que ceux en lien avec le travail.

Plus spécifiquement, j'ai une pensée pour K4, un étage incontournable dans la vie de thésard en raison de la grande animation présente. Pour ne citer que quelques uns en raison du grand nombre d'éléments, je remercierai ainsi Mathieu R., Robin.Z, Sébastien.R, Jolan.B, Justin.F, Julia.O, Cindy.P et beaucoup d'autres encore.

En bâtiment J, je remercierai également certains thésards et stagiaires avec qui j'ai pu partager de bon moments, et trouvé du soutien pendant certaines périodes plus difficiles. Merci à vous, Greg.K, Koloina.A, Loïc.C, Laure.B, membres du quinté infernal de thésards (y compris moi-même) arrivés en même temps. Notre équipe de course du midi me manque même si vers la fin de thèse, il nous était plus difficile de trouver le temps de courir. Merci également à tous les autres, Salima, Bastien, Daniela, Carolina, Océane, Inès, Monica, Maxime. Je voudrais aussi remercier plus particulièrement quelques personnes : Mathieu, Baptiste et Jérémy. Vous êtes tous trois des personnes exceptionnelles qui m'ont aidé, soutenu et motivé au cours de

cette expérience unique de thèse. Nous avons également passé de très bon moments ensemble et noué des amitiés exceptionnelles, qui je ne doute pas, continueront de perdurer.

Enfin, je voudrai remercier également ma mère, mon père et mon frère pour leur soutien indéfectible et qui m'auront permis d'en arriver là aujourd'hui malgré les épreuves traversées. Mes derniers remerciements iront à toi, Doris. Malgré la distance tu as toujours été présente, et tes encouragements ainsi que la confiance que tu me portes m'ont beaucoup aidé.

Merci à tous,

Arnaud Ducoulombier

Introduction

La production de pièces céramiques, techniques ou traditionnelles, est généralement réalisée par l'utilisation de fours conventionnels. Cependant dans un contexte industriel où il est crucial de produire plus rapidement tout en consommant moins d'énergie, d'autres technologies se sont vues accorder un intérêt accru ces dernières décennies. Parmi celles-ci, on peut citer la technique SPS (Spark Plasma Sintering) qui consiste à appliquer un fort courant électrique dans le matériau placé dans une matrice. Bien que cette technique se révèle coûteuse en énergie, elle permet l'accès à des vitesses de chauffe rapides et a montré des effets bénéfiques sur la densification.

Une autre technique qui fait l'objet de ce travail thèse est l'utilisation des micro-ondes[1]. Cette méthode de chauffage se distingue des méthodes dites « traditionnelles » car elle permet un chauffage volumique du matériau. De par l'interaction des ondes électromagnétiques avec la matière, la chaleur est alors produite au sein même du matériau, ce qui conduit à un flux de chaleur du matériau vers l'extérieur. Le chauffage micro-ondes fait l'objet de nombreuses études en raison de la possibilité d'atteindre des vitesses de chauffe élevées, qui se traduit par une économie d'énergie. Parmi ses application on l'utilise pour des traitements thermiques de composites [2] , l'assainissement de déchets [3], ou encore pour le frittage de céramiques [4].

Plusieurs études suggèrent que le champ électromagnétique aurait une influence sur les cinétiques de densification [5]. Des paliers de frittage plus courts à des températures plus faibles peuvent être réalisés conduisant à déduire des énergies d'activations apparentes associées au cycle de frittage plus faibles en frittage micro-ondes par rapport à un frittage conventionnel [6–8]. Certains aspects négatifs du chauffage micro-ondes sont cependant remarqués comme certains emballements thermiques (plasma) ou une non-uniformité du chauffage [9].

Un « effet micro-onde » est souvent évoqué afin de rendre compte des différences observées par rapport à un chauffage conventionnel. Il existerait un effet thermique lié au gradient de température au sein du matériau [10, 11], ou un effet athermique lié à l'action du champ électromagnétique sur le transport de matière au niveau des défauts (joints de grains, porosités) [12, 13].

Ce travail de thèse propose de comparer les différences entre chauffage micro-onde et chauffage conventionnel à partir de l'étude du frittage et de la diffusion à la surface de l'oxyde de zinc, matériau qui présente un bon couplage au champ électromagnétique.

Pour cela, un dispositif de chauffage micro-onde (cavité monomode 5.8 GHz) a été élaboré et instrumenté afin de réaliser des cycles thermiques. Une partie de l'étude a concerné le suivi de l'évolution de sillons gravés par FIB (faisceau d'ions focalisés) à la surface d'échantillons. Le modèle de Mullins [14, 15], qui décrit le lissage de sillons, est alors utilisé afin de rendre compte du type de mécanisme de diffusion, mais aussi pour extraire les coefficients de diffusion correspondants. A partir des données obtenues, la description de l'évolution d'un

sillon est réalisée à partir d'un modèle numérique (éléments finis) qui permet de décrire la diffusion de surface.

Afin de comparer l'effet du mode de chauffage, une autre partie de l'étude présente la réalisation de cycles de frittages en cavité 2.45 GHz multimodes, dans la cavité 5.8 GHz monomode et en four conventionnel. A partir des cinétiques de densifications, l'utilisation de la théorie MSC (Master Sintering Curve) est appliquée afin de déduire l'énergie d'activation apparente le long des différents cycles thermiques.

Ce manuscrit de thèse est structuré en cinq parties. Le premier chapitre présente l'état de l'art sur le frittage et le chauffage par micro-ondes. Dans ce chapitre, le frittage de l'oxyde de zinc et les phénomènes observés lors du chauffage micro-ondes seront développés.

Le deuxième chapitre présente le protocole expérimental développé et les différents outils utilisés pour comparer les effets liés au type de chauffage utilisé sur la diffusion. Dans ce chapitre, la préparation des échantillons, son optimisation, mais aussi les différentes techniques utilisées pour réaliser et suivre l'évolution des sillons sont présentées. La théorie MSC où il est nécessaire de suivre la densification au cours de cycles de frittage est décrite dans cette partie.

Le développement et l'instrumentation d'un dispositif de chauffage micro-ondes 5,8 GHz fait l'objet du troisième chapitre. Il présente les différents éléments qui constituent le dispositif de chauffage, les outils de mesures qui ont été utilisés, ainsi que leurs calibrations.

Le chapitre 4 présente l'ensemble des résultats obtenus, ainsi qu'une discussion sur ces derniers. La comparaison entre chauffage micro-ondes et chauffage conventionnel est d'abord réalisée à travers l'application de la méthode MSC qui permet de déduire une énergie d'activation apparentes au cours du frittage. L'évolution de sillons sur des échantillons recuits à 650°C et 1000°C est ensuite présentée. A partir de l'application du modèle de Mullins, les propriétés de diffusion lors du lissage des sillons sont déduites et comparées. Ce chapitre se termine par la mise en œuvre de simulation par éléments finis de l'évolution de sillons. Pour cela, les données expérimentales sont utilisées. La confrontation du modèle avec les résultats expérimentaux permettent de discuter des mécanismes de diffusion.

Enfin, des conclusions et des perspectives à ce travail seront proposées dans le dernier chapitre.

Chapitre A

Etat de l'art : frittage conventionnel et micro-ondes de l'oxyde de zinc

1. Le Frittage

1.1. Définition

L'élaboration des céramiques se décompose en trois étapes : la synthèse de la poudre, sa mise en forme et la densification à hautes températures. Cette dernière étape correspond au frittage. Le traitement thermique est primordial car il conditionne la microstructure finale de la céramique dont découleront les propriétés d'usage.

Une définition du frittage des matériaux céramiques est donnée par l'Ecole Nationale Supérieure de Céramique Industrielle de Sèvres en 1968 [16]:

« Le frittage est la consolidation/densification par action de la chaleur d'un agglomérat granulaire plus ou moins compact, avec ou sans fusion d'un ou de plusieurs de ses constituants ».

Dans ce travail de thèse, on considérera uniquement le frittage en phase solide.

1.2. Origine du frittage

1.2.a. Force motrice du frittage

Le frittage est un procédé permettant à un système d'évoluer vers un équilibre thermodynamique. Cet équilibre est obtenu par réduction de l'excès d'énergie de surface, qui constitue la force motrice du frittage.

Pour un compact pulvérulent en phase solide, la variation d'énergie libre du système ΔG est donnée par l'équation A-1:

$$\Delta G = \gamma_{SG}\Delta A_{SG} + \gamma_{SS}\Delta A_{SS} + P\Delta V \quad (\text{A-1})$$

où γ_{SG} et γ_{SS} représentent respectivement les tensions de surface des interfaces solide-gaz et solide-solide (joints de grains), ΔA_{SG} et ΔA_{SS} les variations des aires des interfaces solide-gaz et solide-solide pendant le frittage, P la pression dans le solide, et V le volume du matériau pulvérulent [17].

Dans le cadre d'un compact pulvérulent, la tension de surface la plus faible est celle d'une interface solide-solide, c'est à dire les joints de grains. Afin de réduire l'énergie globale du système, deux chemins sont possibles et représentés en figure A-1:

- Cas 1 : la diminution de l'aire globale des interfaces solide-gaz par la diminution du nombre de grains, ce qui correspond à un grossissement moyen des grains appelé mûrissement d'Ostwald,

- Cas 2 : la diminution de l'aire des interfaces solide-gaz (fortement énergétiques) au profit des interfaces solide-solide par la soudure des grains, aboutissant à la formation des joints de grains. Cette soudure conduit à une augmentation de la cohésion.

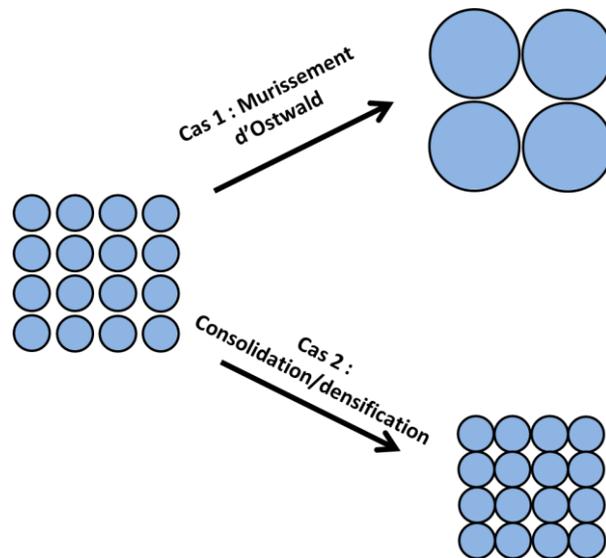


Figure A-1 : Illustration des 2 mécanismes permettant la réduction de l'énergie libre pour un compact granulaire

Dans le premier cas on parle de grossissement de grains alors que dans le deuxième cas on parle de densification. Ces deux phénomènes coexistent au sein du frittage, mais la force motrice du frittage reste la courbure des interfaces qui génère des gradients de contraintes au niveau des zones de contact entre les grains.

1.2.b. Influence des courbures sur la concentration de défauts

Considérons deux grains sphériques identiques de rayon r , la pression à l'intérieur de la phase solide est donnée par la relation de Laplace (équation A-2):

$$P_S = P_G + \frac{2\gamma}{r} \quad \text{A-2}$$

Avec P_S et P_G respectivement la pression dans le solide et dans la phase gazeuse, γ l'énergie interfaciale et r le rayon de courbure local de la surface solide-gaz.

Lorsque deux grains sont en contact, on peut représenter ces derniers par deux sphères identiques de rayon r , liées entre elles par un tore cylindrique caractérisé par ses deux rayons de courbure x et α . Kuczynski [18] considère que trois zones d'états de contraintes différents représenté sur la figure A-2.

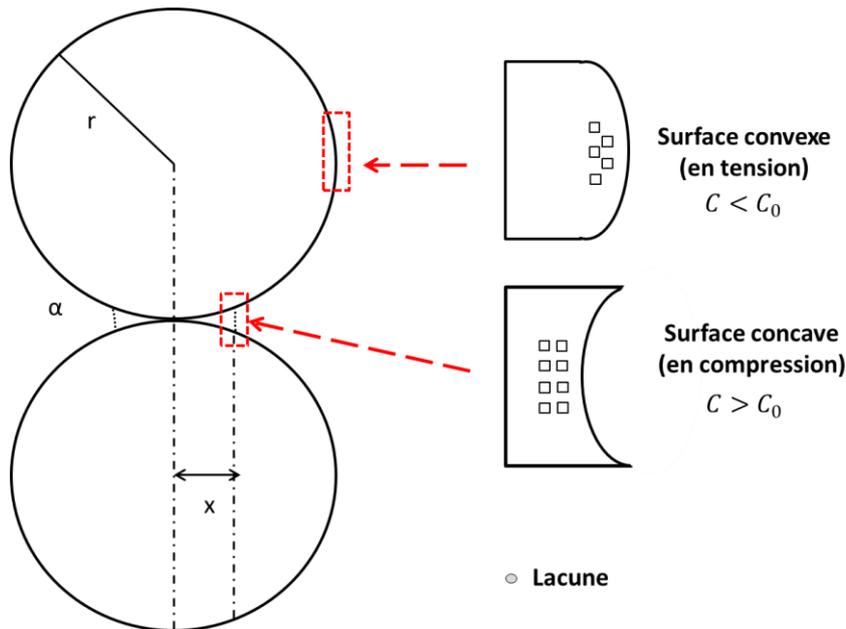


Figure A-2 : Gradients de concentrations de lacunes au voisinage d'une surface dans le cas de deux grains en contact

Dans ces zones, la concentration de défauts ponctuels C (par exemple lacunes) sera différente par rapport à la concentration d'équilibre C_0 .

- sous la surface extérieure convexe des grains, en tension, la concentration en défauts ponctuels est inférieure à la concentration d'équilibre.
- sous l'interface (grain-gaz) au niveau du cou, en compression, la concentration en défauts ponctuels sous la surface concave du joint de grain est supérieure à la concentration d'équilibre. Cette interface se caractérise par deux rayons de courbure α et x .
- au niveau de l'interface solide-solide, ou joints de grains, la concentration en défauts ponctuels est celle de l'équilibre.

Dans le cas où l'un des deux grains est plus petit que l'autre, la loi de Laplace impose un flux de matière du plus petit grain (en compression) vers le gros grain (en tension).

1.2.c. Transport de matière et cinétiques de croissance des ponts.

La présence de ces différentes courbures introduit des gradients de contraintes au sein du solide et des gradients de pression dans la phase gazeuse. Ils sont à l'origine de flux de matière entre la surface des grains, le joint de grains, et le cou.

Ces flux de matière empruntent différents chemins de diffusion représentés en figure A-3.

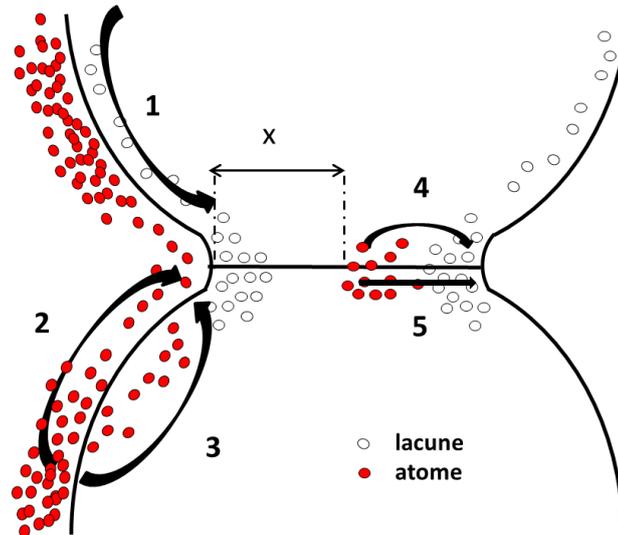


Figure A-3 : Mécanismes de diffusion du frittage par voie solide

On peut classer ces mécanismes en deux catégories [16]:

- Les mécanismes consolidants (noté 1, 2, et 3 sur la figure A-3). La matière provenant de la surface peut diffuser par la surface elle-même (1), par évaporation-condensation (2) et par diffusion volumique (3). Ces mécanismes contribuent uniquement à la formation et l'accroissement des ponts entre les grains.
- Les mécanismes densifiants (notés 4 et 5). La source de matière provient du centre du joint de grains. Ces mécanismes conduisent à la fusion des deux grains. Deux chemins de diffusion sont possibles: la diffusion en volume (4) et la diffusion au joint de grains (5).

Ainsi l'évolution microstructurale dépendra de l'intensité relative des différents flux de matière. Chaque mécanisme de diffusion pris indépendamment est caractérisé par un coefficient de diffusion :

$$D_i = D_{0,i} e^{-E_i/RT} \quad \text{A-3}$$

Avec $D_{0,i}$ le facteur pré-exponentiel et E_i l'énergie d'activation du mécanisme considéré.

La vitesse de croissance des ponts associée à ces phénomènes de diffusion est exprimée par l'évolution du rapport $\frac{x}{r}$, qui correspond à l'avancement du frittage. La loi de croissance des ponts s'exprime ainsi de la manière suivante:

$$\left(\frac{x}{r}\right)^n = k_i \frac{D_i}{r^m} t \quad \text{A-4}$$

où k_i correspond à une constante qui dépend du volume molaire du solide, de la température et de la tension superficielle. m et n sont des constantes qui définissent différents régimes, respectivement de croissance de grains et de consolidation/densification listés dans le tableau A-1.

Tableau A-1: Caractéristiques des différents mécanismes de diffusion au cours du frittage en phase solide

Mécanisme	Type	Source de matière	m	n
Diffusion superficielle	1	Surface des grains	4	7
Evaporation-condensation	2	Surface des grains	3	5
Diffusion en volume	3	Surface des grains	3	5
Diffusion en volume	4	Joint de grains	3	4
Diffusion aux joints de grains	5	Joint de grains	4	6

Il est difficile d'évaluer la part des différents mécanismes sur la cinétique de frittage du fait que ceux-ci peuvent intervenir de façon concomitante. La vitesse de croissance du pont s'écrit de la manière suivante :

$$\left(\frac{d\lambda}{dt}\right)_{total} = \sum_{i=1}^6 \left(\frac{d\lambda}{dt}\right)_i \quad \text{A-5}$$

avec $\lambda = \frac{x}{r}$

Si l'une des vitesses est plus grande qu'une autre, on parle alors de processus prédominant. La taille des grains et la température déterminent la prédominance d'un mécanisme par rapport aux autres.

Influence de la granulométrie et de la température

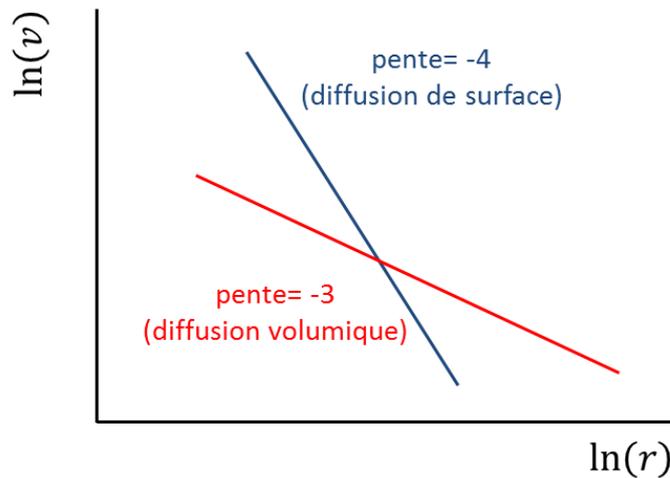


Figure A-4 : Influence de la granulométrie sur les cinétiques de croissance des ponts.

La cinétique du frittage dépend de la granulométrie. Les cinétiques de croissance du pont dépendent de la valeur de m . Des grandes valeurs de m correspondront à de la diffusion préférentielle au niveau de la surface des grains ou des joints de grains ($m = 4$). Le graphique A-4 montre l'évolution des vitesses de croissance du pont en fonction du rayon des grains, à une température et un avancement fixés, et pour deux mécanismes de transport de matière.

avec : $\ln(\text{vitesse}) = \ln\left(\frac{d}{dt}\left(\left(\frac{x}{r}\right)^n\right)\right) = -m \times \ln(r) + Cste$

La pente de -4 correspond à une diffusion superficielle (mécanisme non-densifiant) qui prédomine pour des faibles granulométries. Au-delà d'une certaine taille de grain, la diffusion volumique, caractérisée par une pente de coefficient -3 (mécanisme densifiant) devient prédominante.

Les mécanismes de diffusion sont caractérisés par des énergies d'activation. Les mécanismes non-densifiant sont prédominants aux basses températures (diffusion surfacique, faible énergie d'activation), tandis que les mécanismes densifiant sont prédominants aux hautes températures (diffusion aux joints de grains et volumique, énergies d'activation plus élevées). Les choix de la température de frittage et de la granulométrie de la poudre sont donc déterminants pour l'évolution microstructurale.

1.3. Phénoménologie du frittage en phase solide

On distingue trois étapes au cours du frittage présentés en figure A-5 : le stade initial qui voit la création et croissance des ponts entre les grains, puis le stade intermédiaire et le stade final qui se caractérisent par l'élimination des porosités ouvertes puis fermées.

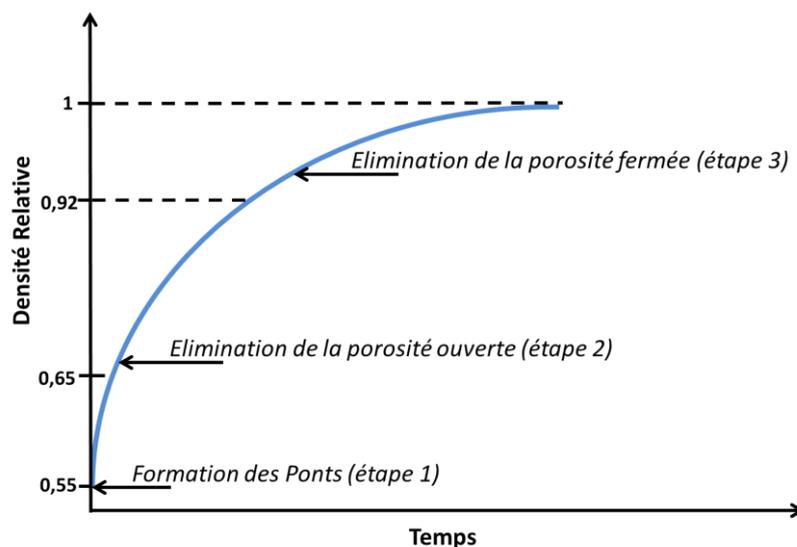


Figure A-5: Evolution de la densité relative au cours des étapes du frittage

1.3.a. Stade initial : construction et croissance des ponts

Le stade initial correspond à la formation des ponts entre les grains, accompagnée d'une croissance relativement rapide des ponts par le biais d'un transport de matière sous l'action des différents mécanismes de diffusion. Cette étape s'accompagne d'une réduction de l'énergie superficielle du système jusqu'à une densité relative de l'ordre de 65% de la densité théorique. Le compact forme alors un assemblage solide de faible tenue mécanique contenant essentiellement de la porosité ouverte.

1.3.b. Stade intermédiaire: élimination de la porosité ouverte

L'édification des ponts étant réalisée, les grains ont alors une forme supposée polyédrique. La porosité est distribuée le long des arêtes des grains. La densification se poursuit par une réduction de la section des canaux poreux présents le long des arêtes des grains. Pendant ce stade, la porosité ouverte est éliminée, aboutissant à la création de porosités fermées. Le stade intermédiaire du frittage est l'étape la plus longue du frittage et se termine à une densité relative entre 90 et 92% de la densité théorique. Cette élimination de la porosité s'accompagne d'un grossissement granulaire plus ou moins important (distribution granulométrique, cycle thermique).

1.3.c. Stade final : élimination de la porosité fermée

En fin de frittage, de la porosité résiduelle, et fermée, subsiste. Les pores sont soit localisés aux joints de grains, soit dans le volume des grains. Durant ce stade, cette porosité est éliminée, et un grossissement granulaire plus important que dans le stade intermédiaire est observé. Selon les traitements thermiques, on peut constater une dédensification en fin de frittage pour certains matériaux céramiques comme l'oxyde de zinc [19], et/ou un grossissement anormal des grains.

2. Le chauffage Micro-ondes

Le chauffage micro-ondes diffère des procédés de chauffage conventionnels dans la mesure où le matériau est lui-même la source de chaleur. Celui-ci permet d'accéder à des vitesses de chauffe plus élevées avec une économie d'énergie par rapport au chauffage conventionnel en raison de la réduction du temps de traitement [20]. Des modifications des cinétiques de densifications ainsi que des microstructures plus fines [21], avec moins de porosités et des propriétés fonctionnelles améliorées sont constatées dans le cadre des céramiques [15, 16]. Les différences constatées entre chauffage micro-ondes et conventionnel introduisent la notion d'« effet micro-ondes » [5, 12]. La partie suivante présente le principe du chauffage micro-ondes, les interactions du champ électromagnétique (EM) avec la matière, et une discussion de l'« effet micro-ondes ».

2.1. Spectre électromagnétique

Les micro-ondes, appelées aussi hyperfréquences, couvrent une gamme de longueur d'ondes λ de 1 mm à 1 m (figure A-6). Largement utilisée dans le domaine des communications (Wifi, téléphonie mobile, GPS), leur utilisation et les fréquences utilisables sont réglementées en France par l'Agence Nationale des Fréquences (ANFR). Cet organisme définit chaque bande de fréquences à des applications spécifiques dans les domaines militaire, de la santé, scientifique, et du médical en évitant toutes interférences entre elles. Ainsi, la fréquence la plus couramment utilisée dans la majorité des applications est de 2,45 GHz. Les fréquences de 915 MHz et 5,8 GHz sont moins répandues mais également exploitables dans le cadre du chauffage de la matière. Une fréquence de 5,8 GHz a été choisie pour cette étude en cavité monomode, et celle de 2.45 GHz pour une autre étude en cavité multimodes.

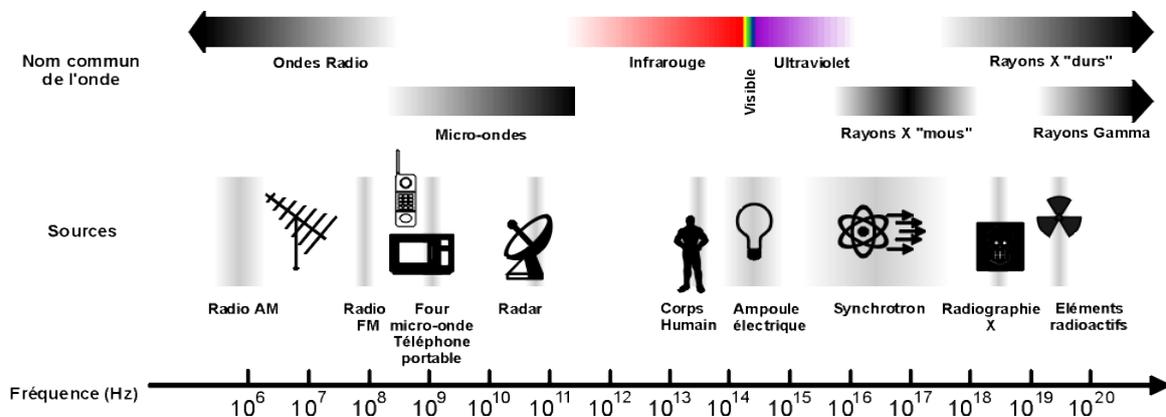


Figure A-6 : Spectre électromagnétique et principales applications selon la fréquence

Les ondes EM se caractérisent par une propagation libre ou guidée d'un champ électrique \vec{E} (V/m) et d'un champ magnétique transverse \vec{B} (A/m) (figure A-7) suivant une direction de propagation définie par le vecteur d'onde \vec{k} avec la norme du vecteur d'onde $\|\vec{k}\| = 2\pi/\lambda$.

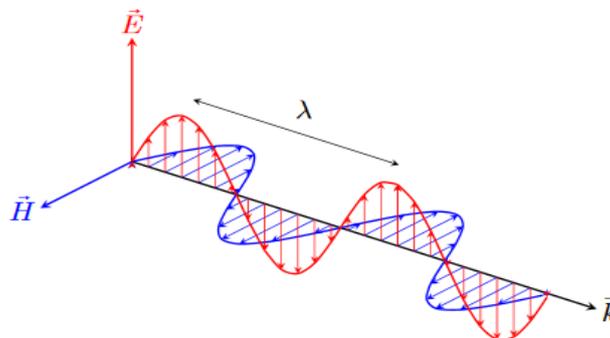


Figure A-7: Représentation des composantes du champ électromagnétique

2.2. Dispositif de chauffage par micro-ondes

2.2.a. Générateur et cavité micro-ondes

La production d'ondes électromagnétiques est assurée par un magnétron. Celui-ci est un tube à vide composé d'une cathode centrale cerclée d'un filament en spirale et d'une anode massive et concentrique dans laquelle sont creusées plusieurs cavités résonnantes (figure A-9). Une différence de potentiels de l'ordre de plusieurs kV est appliquée entre la cathode et l'anode. Des électrons sont émis par la cathode et entraînés par le champ électrique. A ce champ électrique se superpose un champ magnétique généré par des aimants permanents disposés aux extrémités du tube qui vont modifier la trajectoire des électrons. Ces derniers suivent une trajectoire hélicoïdale et ils polarisent les parois de l'anode, ce qui induit des courants de surface dans les différentes cavités résonnantes. Ces courants génèrent alors le champ électromagnétique. Cette dernière est acheminée vers le guide d'onde à partir d'une antenne de guidage.

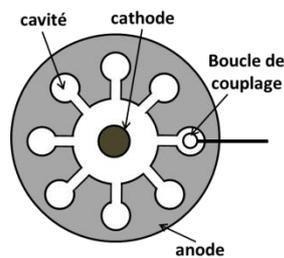


Figure A-8: schéma d'un magnétron

2.2.b. Propagation guidée

La propagation des ondes électromagnétiques dans un guide d'onde est définie par les équations de Maxwell et les conditions limites associées qui sont imposées aux champs par le guide[23]. Ces conditions imposent qu'uniquement certaines longueurs d'ondes pourront se propager dans un guide de dimension donnée. Il existe alors une longueur de coupure à partir de laquelle les ondes ne peuvent se propager. En dessous de la valeur de cette longueur d'onde de coupure, les ondes électromagnétiques peuvent se propager et il apparaît alors la notion de mode qui permet de définir la répartition spatiale des champs [23].

Pour des guides de section rectangulaire, la longueur de coupure est définie par la relation suivante :

$$\lambda_c = \frac{2}{\sqrt{\left(\frac{m}{a}\right)^2 + \left(\frac{n}{b}\right)^2}} \quad \text{A-6}$$

où a , b correspond aux dimensions de la section rectangulaire, m et n des entiers qui définissent le mode propagé.

Ainsi, pour un guide d'onde type WR-159 où $a = 40,386$ mm et $b = 20,193$ mm, l'utilisation d'une onde 5,8 GHz, soit $L = 5,17$ cm impose que seul le mode TE_{10} peut se propager. La section du guide impose également une longueur d'onde guidée qui est donnée par la relation suivante :

$$\lambda_g = \frac{\lambda_0}{\sqrt{1 - \left(\frac{\lambda_0}{2a}\right)^2}} \quad A-7$$

Cette longueur d'onde guidée correspond à une onde qui se compose par superposition de l'onde issue du générateur et qui subit des réflexions multiples à l'intérieur du guide.

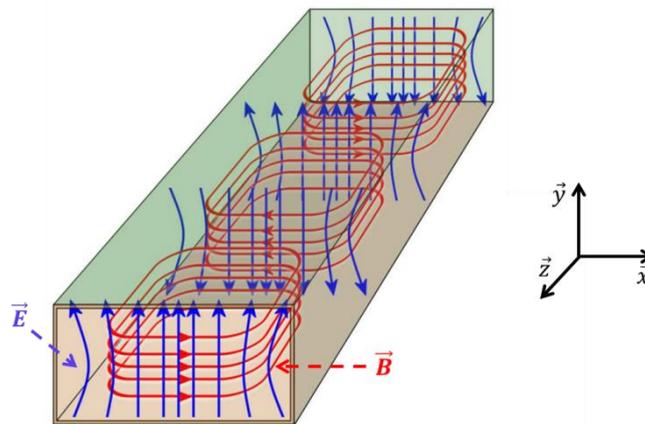


Figure A-9: Propagation du champ électrique et du champ magnétique dans un guide d'onde selon le mode TE_{10}

Le mode TE_{10} se caractérise par un champ électrique normal au sens de propagation, mais aussi à la plus grande section du guide. Le champ magnétique associé apparaît alors comme « tournant » alors autour de E. La figure A-9 représente les champs du mode TE_{10} dans un guide rectangulaire.

2.2.c. Les différents types d'applicateurs micro-ondes

Le chauffage micro-ondes se caractérise par l'utilisation d'un applicateur (cavité). Il existe deux types d'applicateurs : multimodes et monomode.

Les **applicateurs multi-modes** sont utilisés pour des pièces de grandes dimensions (visée industrielle). Leurs dimensions sont très supérieures à celles du guide d'onde. Les ondes se propagent dans toutes les directions dans la cavité et se réfléchissent sur les parois métalliques conduisant à la superposition d'ondes stationnaires. Elles correspondent à plusieurs modes de type TE_{mn} et TM_{mn} . De manière à homogénéiser la répartition des ondes dans ce type de cavité, un brasseur d'ondes est utilisé afin d'obtenir un chauffage homogène.

Les **applicateurs monomodes** sont généralement utilisés pour la recherche et le développement avec des échantillons de petites dimensions. Ce type de dispositif permet d'avoir une onde stationnaire bien définie et de se positionner précisément sous un champ

électrique et/ou magnétique. Ce type d'applicateur se compose d'un guide d'onde limité à ses extrémités par une paroi conductrice réfléchissante (le piston de court-circuit) et d'un iris. Cet iris est une plaque métallique ouverte par une fente par lequel s'introduisent les ondes EM. Par rapport à une cavité monomode vide, la présence d'un matériau (creuset, pièces à fritter,...) perturbe la distribution du champ dans cette cavité.

2.3. Interactions ondes EM / matière

Lorsque qu'une onde électromagnétique pénètre dans la matière, les champs électrique et magnétique induisent des mouvements de charges qui vont dépendre de la fréquence et de l'intensité de l'onde EM. La nature des charges déplacées dépendent de la nature du matériau, et donc de la nature des liaisons atomiques (gaz d'électrons pour un métal, liaisons covalentes pour un isolant ou un semi-conducteur, ions d'un cristal ionique, défauts chargés, trou dans la bande valence d'un semi-conducteur, ...). Ces déplacements de charge dépendent de la fréquence de l'onde appliquée, pouvant entraîner l'échauffement du matériau. La permittivité électrique relative ϵ_r et la perméabilité magnétique relative μ_r permettent de rendre compte des interactions entre ondes électromagnétiques et la matière

Sous l'effet de la composante électrique du champ EM, certains mécanismes peuvent intervenir :

- le mécanisme de polarisation diélectrique correspondant aux déplacements de faible amplitude des charges localisés,
- le mécanisme de conduction électrique d'origine ionique ou électronique correspondant aux déplacements des charges libres sous l'action du champ électrique.

Enfin, sous l'action du champ magnétique deux mécanismes sont identifiables :

- la polarisation magnétique,
- la formation de courants induits.

2.3.a. Permittivité diélectrique et pertes diélectriques

La réponse diélectrique d'un matériau soumis à un champ électrique \vec{E} est caractérisée par le vecteur de déplacement électrique \vec{D} qui s'exprime de la façon suivante :

$$\vec{D} = \epsilon^* \vec{E} = \epsilon_0 \vec{E} + \epsilon_0 \chi \vec{E} = \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P} \quad \text{A-8}$$

Ce déplacement dépend du champ appliqué \vec{E} , et de la polarisation \vec{P} induite. Cette dernière est caractérisée par la susceptibilité électrique χ .

2.3.a.i. Phénomènes de polarisation

Sous l'action du champ électrique, les mouvements de charges qui vont polariser le milieu sont à l'origine des pertes diélectriques [24–26]. En fonction de la nature du milieu,

cette polarisation peut être de différentes natures et opère à différentes échelles de temps et d'espace (figure A-10).

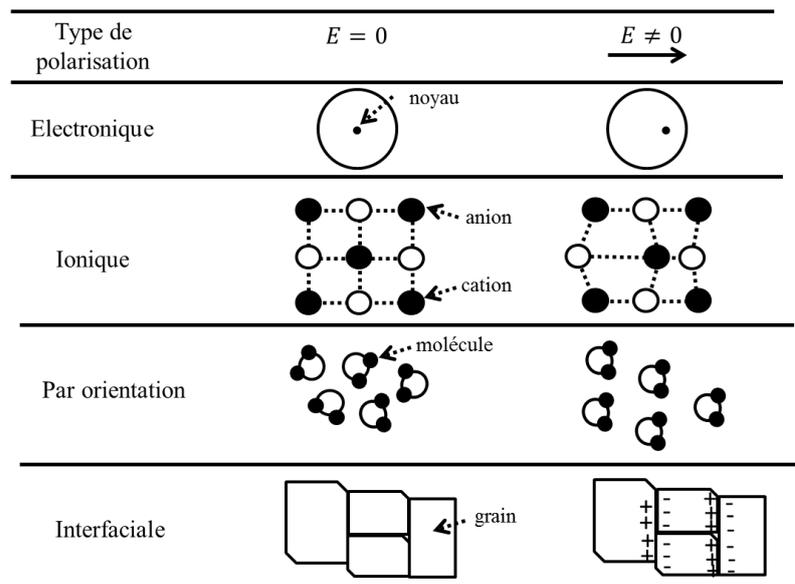


Figure A-10: Actions des différents types de polarisations électriques

La **polarisation électronique** est liée à la déformation du nuage électronique, ce qui induit un moment dipolaire atomique. Son effet intervient dès les basses fréquences et domine vers 10^{14} Hz. Ce type de polarisation est présent pour tous les diélectriques. On note que cette dernière s'établit en 10^{-15} s.

La **polarisation ionique** (ou atomique) est un phénomène analogue au précédent, à la différence que les charges mobiles sont des anions et des cations. Ce type de polarisation est présent dans la plupart des diélectriques solides non-organiques et s'établit en 10^{-13} s. Elle se rencontre dans la plupart des matériaux céramiques.

La **polarisation d'orientation (ou dipolaire)** conduit à l'orientation de molécules polaires (liquide) en réponse au champ électrique. Ce dernier induit sur les molécules polaires un couple qui tend à aligner les dipôles (et donc les molécules) parallèlement au champ électrique. Ce type de polarisation domine aux basses fréquences.

Au sein d'un matériau les joints de grains constituent des interfaces. L'application d'un champ électrique peut conduire à l'accumulation de charges de part et d'autre cette interface donnant lieu à une **polarisation interfaciale**.

Aux basses fréquences ($< 10^8$ Hz), tous les types de polarisation peuvent intervenir sous l'action d'un champ électrique, l'échauffement généré est faible. Aux hyperfréquences ($> 10^{10}$ Hz), le temps de réponse des dipôles est trop lent pour suivre le mouvement oscillatoire du champ électrique, aucun échauffement est généré.

Aux fréquences micro-ondes (10^8 à 10^{10} Hz), le temps de réponse des dipôles est déphasé par rapport au champ électrique, ce qui conduit à l'échauffement du matériau.

2.3.a.ii. Permittivité relative : capacité à se polariser et dissipation de l'énergie.

Un matériau diélectrique est caractérisé par sa permittivité relative ou constante diélectrique notée ε^* qu'on exprime :

$$\varepsilon(\omega)^* = \varepsilon(\omega)' - j\varepsilon(\omega)'' = \varepsilon_0(\varepsilon'_r(\omega) - j\varepsilon''_r(\omega)) \quad \text{A-9}$$

Avec ε_0 la permittivité électrique du vide, ε' et ε'' respectivement la partie réelle et imaginaire de la permittivité diélectrique et ε'_r et ε''_r respectivement la partie réelle et imaginaire de la permittivité relative.

La permittivité diélectrique traduit la réponse d'un milieu donné à un champ électrique appliqué. Le terme ε' exprime la capacité du matériau à se polariser sous l'action du champ électrique et ε'' , la dissipation du champ dans le matériau diélectrique.

Les pertes diélectriques définissent la capacité d'un matériau à convertir l'énergie micro-ondes en chaleur. On définit ainsi le facteur de pertes diélectriques $\tan(\delta)$:

$$\tan(\delta) = \frac{\varepsilon''_r}{\varepsilon'_r} = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} \quad \text{A-10}$$

Plus ce terme augmente, plus le matériau absorbe l'énergie du champ et la dissipe en chaleur. La puissance dissipée s'exprime alors dans le cas d'un matériau purement diélectrique :

$$P_d = (2\pi f \varepsilon' \tan(\delta)) \times E^2 \quad \text{A-11}$$

Il est à noter que les pertes par conduction peuvent également contribuer à l'échauffement du matériau, correspondant à l'effet Joule [27].

La composante imaginaire de la permittivité relative ε''_r s'exprime alors de la façon suivante :

$$\varepsilon''_{eff} = \varepsilon_r'' + \frac{\sigma}{\omega} \quad \text{A-12}$$

avec ω la pulsation du champ électrique.

On peut alors définir la conductivité effective électrique σ_{eff} :

$$\sigma_{eff} = \omega \left(\varepsilon_r'' + \frac{\sigma}{\omega} \right) \quad \text{A-13}$$

Dès lors, le facteur de pertes diélectriques $\tan(\delta)$ s'exprime par la relation suivante :

$$\tan(\delta) = \frac{\varepsilon_r''(\omega) + (\sigma/\omega\varepsilon_0)}{\varepsilon_r'(\omega)} \quad \text{A-14}$$

La figure A-11 représente les dépendances en fréquence de ε' , ε'' et $\tan(\delta)$ [17]. Aux fréquences micro-ondes (encadré rouge), toutes les polarisations peuvent intervenir dans l'échauffement du matériau. Il est à noter que les pertes diélectriques dépendent également de

la température. En général ces pertes sont d'autant plus importantes que la température est élevée.

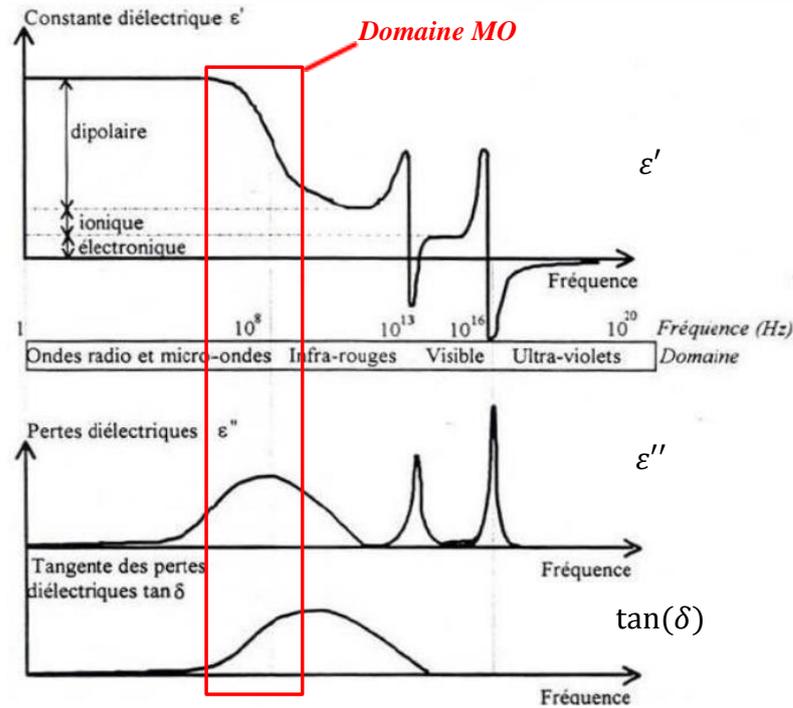


Figure A-11 : Variation de ϵ' , ϵ'' , et $\tan(\delta)$ en fonction de la fréquence [17]

De manière analogue aux propriétés diélectriques, l'échauffement des matériaux peut être réalisé sous l'action du champ magnétique. Dans ce cas, la perméabilité magnétique (μ' , μ'') du matériau conditionne la dissipation d'énergie. Ces pertes sont importantes pour les matériaux ferromagnétiques. Pour la plupart des matériaux non-magnétiques, ces pertes sont négligeables.

2.3.b. Puissance dissipée et profondeur de pénétration

La puissance dissipée dans un matériau diélectrique de conductivité σ non-nulle exposé à un champ électrique s'exprime de la façon suivante :

$$P_d = (2\pi f \epsilon' \tan(\delta)) \times E^2 + \sigma E^2 \quad \text{A-15}$$

Le premier terme correspond à la puissance dissipée par pertes diélectriques tandis que le deuxième terme correspond à la puissance dissipée par effet Joule. On peut remarquer que la puissance dissipée dépend de l'intensité du champ électrique.

D'autre part, l'amortissement de l'onde dans le matériau conduit à définir une profondeur de pénétration D_p défini par [28]:

$$D_p = \frac{\lambda_0}{2\pi\sqrt{2\epsilon'}} \left(\sqrt{1 + (\tan(\delta))^2} - 1 \right)^{-1/2} \quad \text{A-16}$$

Pour de faibles pertes diélectriques ($\tan(\delta) \ll 1$), la profondeur de pénétration devient :

$$D_p = \frac{\lambda_0 \sqrt{\epsilon'}}{2\pi\epsilon''} \quad \text{A-17}$$

Lorsque le matériau à hautes températures présente des pertes par effet Joules non-négligeable par rapport aux pertes diélectriques, alors la profondeur de pénétration devient :

$$D_p = \frac{2}{\sigma} \sqrt{\frac{\epsilon'}{\mu'}} \quad \text{A-18}$$

Les matériaux très conducteurs comme les métaux verront une profondeur de pénétration déterminée par leur conductivité électrique (A-26). Les matériaux diélectriques verront la profondeur de pénétration déterminée par la tangente de perte (A-25). Dans un cas général, la profondeur de pénétration sera conditionnée par $\tan(\delta)$ et σ .

2.3.c. Interactions champ EM/matière

Selon, les propriétés électriques et diélectriques, un matériau peut être opaque, transparent, ou absorbant aux micro-ondes (figure A-12) [20].

Un matériau **opaque** est caractérisé par une conductivité électrique ($\sigma > 10^3 \text{ S.m}^{-1}$) élevée. Plus σ est élevée, plus le matériau aura tendance à réfléchir l'onde EM. C'est le cas des conducteurs métalliques comme l'argent, le cuivre, l'or (dont la profondeur de pénétration sous chauffage MO 2.45GHz est par exemple de $1.5 \mu\text{m}$ [29]).

Dans le cas des matériaux **transparents**, l'atténuation de l'onde est considérée comme faible. Ils se caractérisent par de faibles pertes diélectriques et une conductivité faible ($< 10^{-4} \text{ S.m}^{-1}$). C'est le cas d'une grande partie des isolants à température ambiante comme l'alumine ou la silice qu'on nomme matériaux isolants.

Les matériaux **absorbants** correspondent au cas intermédiaire où l'onde EM pénètre suffisamment dans la matière pour dissiper son énergie en chaleur. Le matériau se caractérise par des pertes diélectriques et magnétiques relativement élevées. C'est le cas de matériaux comme l'oxyde de zinc ou de la zircone dont la conductivité de ces matériaux se situe entre 10^{-5} et 10^{-2} S.m^{-1} .

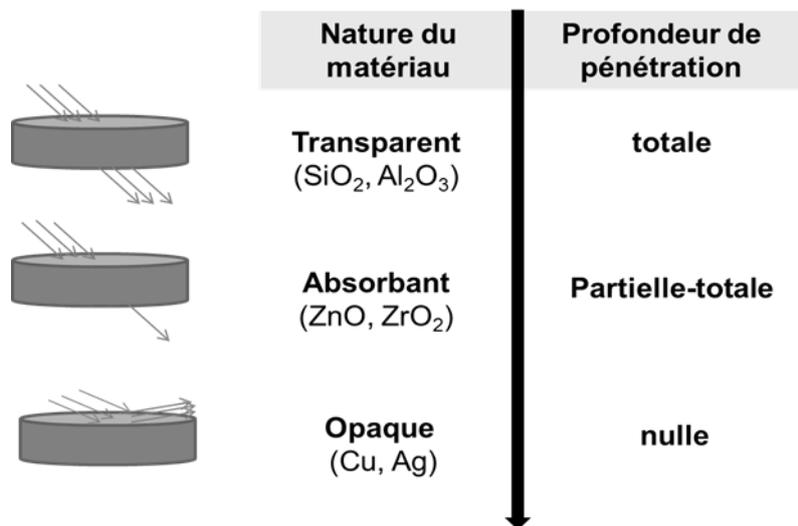


Figure A-12 : Différents comportements du champ électromagnétique avec la matière à température ambiante.

Le comportement des matériaux varie en fonction de la température et de la fréquence. Certains matériaux peuvent passer d'un comportement transparent à absorbant (comme l'alumine) ou d'absorbant à opaque lorsque la température augmente.

Dans le cas des matériaux dit « absorbants » le chauffage est considéré comme « direct » car le matériau s'échauffe par lui-même. Le chauffage de certains matériaux transparents comme l'alumine nécessite l'utilisation de suscepteurs. Celui-ci est un matériau de type absorbant (SiC par exemple), qui disposé à proximité de l'échantillon à fritter permet de l'échauffer.

Si le matériau à chauffer ne présente pas d'évolutions significatives de ses propriétés diélectriques, l'utilisation de suscepteurs correspond à un chauffage de type « conventionnel ». Le suscepteur joue le rôle de résistance électrique.

Lorsque les propriétés diélectriques du matériau à chauffer évoluent en fonction de la température, le suscepteur joue alors le rôle d'« amorce thermique ». Ces deux cas correspondent à ce qu'on appelle le chauffage « hybride ».

2.4. Effets liés aux micro-ondes

Parmi les avantages constatés concernant l'« effet micro-ondes », on peut citer la capacité de chauffer plus rapidement, un chauffage volumique et sélectif, ainsi que l'abaissement de la température de frittage.

Deux hypothèses sont proposées dans le but d'expliquer ces observations : l'une thermique et l'autre non-thermique.

2.4.a. Effet thermique des micro-ondes

Un des premiers effets du chauffage micro-ondes est lié au chauffage volumique et rapide qui occasionne des gradients thermiques qui vont du cœur vers la surface de l'échantillon. Ces gradients sont inversés par rapport à un chauffage de type conventionnel.

Les cinétiques de chauffe sont telles que des contraintes thermoélastiques [30], ou des phénomènes de diffusion chimique dus à des gradients thermiques peuvent apparaître [31, 32].

Des gradients thermiques à l'échelle microscopique seraient susceptibles d'être générés au niveau des joints de grains. Selon Meek *et al.* [11], ces derniers se caractériseraient par des propriétés d'absorption du champ EM plus grande par rapport au volume, ce qui est remis en question par d'autres auteurs [12, 33, 34]. Ces derniers démontrent en effet que les écarts de température à l'échelle des grains entre le volume et les joints de grain sont négligeables.

Pour Sorrell *et al.*, le chauffage micro-ondes produirait un gradient thermique entre le cœur et la surface du matériau et sans pour autant modifier la température de frittage. Ainsi seule une vitesse de chauffe plus rapide serait caractéristique du chauffage micro-ondes [35].

Ce désaccord entre les auteurs peut provenir de l'utilisation de méthodes différentes pour la mesure de température. En effet, l'utilisation de thermocouples engendre des perturbations du champ EM [36] et la mesure par pyrométrie de la température de surface implique la connaissance de l'émissivité du matériau dans les conditions de chauffage.

De plus, selon Johnson *et al* [34] ces gradients thermiques au niveau des joints de grains ne seraient pas suffisants pour être à l'origine de l'amélioration du transport de matière par chauffage micro-ondes.

2.4.b. Effet athermique des micro-ondes

2.4.b.i. Effets constatés

Certains auteurs proposent que le transport de matière soit influencé par le chauffage micro-ondes [5, 6, 37–40]. Différentes observations expérimentales basées sur la mesure des énergies d'activation apparente tendent à vérifier l'hypothèse d'une influence des micro-ondes sur le transport de masse.

L'étude de Janey [38] a consisté à mesurer la diffusion de l'isotope ^{18}O de l'oxygène dans un échantillon d'alumine soumis à un chauffage conventionnel ou micro-ondes à une fréquence de 28 GHz. Il est ainsi montré que l'énergie d'activation apparente de diffusion est réduite de 40% par rapport à celle mesurée dans le cadre d'un chauffage conventionnel. Cet abaissement des énergies d'activation des processus de diffusion est aussi observé dans le cadre du frittage de l'alumine [6, 37]. Cette tendance n'est cependant pas systématique, on peut en effet observer le résultat inverse pour d'autres matériaux comme pour le frittage de InGaAs [40].

Une étude réalisée par Bykov *et al.* [39] a consisté à réaliser une corrélation entre le taux de densification de poudre céramiques (ZrO_2 et SiO_3) et la puissance absorbée en faisant varier les vitesses de chauffe. Ces résultats ont montré que le retrait dépend de la puissance micro-

ondes absorbée. Les résultats de Wroe et Rowly [5] rejoignent ces observations. D'autre part, Binner *et al.* ont montré que la densité finale pour un cycle thermique équivalent était améliorée d'autant plus que la puissance injectée était forte. Cet effet serait exacerbé dans le cas de matériaux à fortes pertes diélectriques [13, 41].

L'étude comparative du lissage de fissures réalisées par micro-indentation sur un polycristal d'alumine sous chauffage conventionnel ou micro-ondes a été réalisée par Wilson *et al.* pour déterminer les coefficients de diffusion [42]. Il a été démontré que le lissage des sillons était d'autant plus rapide que la puissance micro-ondes injectée était grande. De plus, le coefficient de diffusion associé au transport de matière déterminé était 3 à 4 fois plus grand sous chauffage micro-ondes qu'en chauffage conventionnel. Dans ce cas, l'énergie d'activation du mécanisme de diffusion est plus importante en micro-ondes qu'en conventionnel.

D'autres effets sont également observés concernant l'influence d champ électrique sur la diffusion aux joints de grains [43, 44], ainsi que la croissance granulaire [45, 46]. L'étude de Whittaker [43] a montré une anisotropie de la diffusion qui dépend de l'orientation du champ électrique. Les propriétés de diffusion sont améliorées lorsque le champ électrique est parallèle à la surface de l'échantillon. Une étude de Demirskyi *et al.* [47] a évalué l'évolution du grossissement du « cou » entre deux grains et montré un grossissement anormal de celui-ci sous chauffage micro-ondes. Les auteurs en déduisent que ce résultat serait caractéristique d'un effet non-thermique.

Bykov-Egorov [8] ont démontré que l'évolution de la taille de porosités fermées au sein d'une membrane diminue fortement sous champ micro-ondes en comparaison avec un chauffage conventionnel dans les mêmes conditions expérimentales. Il en conclue que cet effet non-thermique serait dépendant de l'influence d'une force motrice associée au transport de matière qui s'ajoute au processus thermiquement activé (diffusion chimique).

2.4.b.ii. Modèle de la Force pondéromotrice

Rybakov et Semenov [48] ont proposé un modèle en considérant que des interactions du champ EM sont prépondérantes au niveau des interfaces (porosités, défauts, joint de grains, surface). La répartition de ces interfaces étant inhomogène dans le volume, on parle alors de force pondéromotrice (FPM) ce que l'on retrouve dans le domaine des plasmas [49]. Cette force (FPM) permettrait de générer plus de défauts ponctuels à l'origine de l'augmentation des cinétiques de transport de matière lors du frittage. Booske et Cooper [50] ont validé numériquement ce modèle en montrant l'existence d'une force pondéromotrice s'exerçant sur les espèces ioniques présentes dans un solide et d'où en découle une augmentation du phénomène de diffusion.

Ce phénomène serait dépendant de l'intensité du champ électrique et de la conductivité ionique du matériau (mobilité des lacunes). Enfin, cette force pondéromotrice serait favorisée pendant le stade intermédiaire du frittage. Les conséquences de la PMF impacteraient les mécanismes de diffusion surfacique et aux joints de grains et dans une moindre mesure la diffusion volumique.

Pour conclure sur l'« effet micro-ondes », le chauffage micro-ondes permet d'accéder à des vitesses de chauffe importantes. Toutefois, les résultats montrent la complexité du chauffage micro-ondes où il est nécessaire de prendre en compte de multiples paramètres (propriétés diélectriques du matériau, température, intensité du champ EM, fréquence, type et mode de chauffage, géométrie du matériau, atmosphère, ...). Sur ce point, la littérature est assez contradictoire et des interrogations se posent sur la véracité de l'existence d'un « effet micro-ondes ».

3. Frittage de l'oxyde de zinc

3.1. Structure et Propriétés de l'oxyde de zinc

L'oxyde de zinc (ZnO) est un semi-conducteur possédant des propriétés électriques et optiques intéressantes [51, 52]. Il est également utilisé dans certaines applications pour sa résistance aux chocs thermiques et aux courants de surtension [53, 54]. On le retrouve ainsi dans certains produits comme dans les verres optiques et certains composants électroniques, comme par exemple les varistances pour la protection contre les surtensions. Son utilisation dans l'industrie pharmaceutique est également largement répandue puisqu'il participe à la formulation de certaines crèmes, écrans solaires ou autres cosmétiques.

En raison de ses propriétés semi-conductrices et diélectriques, qui permettent une bonne conversion de l'énergie électromagnétique en chaleur, l'oxyde de zinc a été choisi comme matériau d'étude [55].

3.1.a. Structure cristallographique

L'oxyde de zinc est présent sous trois formes cristallographiques selon les conditions d'élaboration [56]:

- Une structure de type Blende stabilisée uniquement par croissance sur un substrat lui aussi cristallisé en zinc Blende ,
- Une structure de type NaCl (« Rocksalt ») qui est stabilisée à haute pression, instable sous des conditions de température et de pression normales,
- Une structure de type Würtzite dans les conditions normales de pression et de température (figure A-13) jusqu'à son point de fusion ($T=1975^{\circ}\text{C}$).

L'oxyde de zinc de type Würtzite a une masse volumique de $5,605 \text{ g.cm}^{-3}$ qui correspond à une structure hexagonale. Chaque atome de zinc est entouré de quatre atomes d'oxygène situés aux sommets d'un tétraèdre.

Les paramètres de maille de cette structure sont : $a = b = 3,2495 \text{ \AA}$ et $c = 5,2069 \text{ \AA}$ [44].

Le ZnO sous la forme Würtzite est généralement non-stœchiométrique, ce qui se traduit par un excès de zinc et la présence de nombreux défauts ponctuels (en sites interstitiels). De

nombreux dopants (Al, Nb, Bi, La) peuvent être intégrés à ZnO dans l'optique d'améliorer les propriétés diélectriques du matériau [57–59].

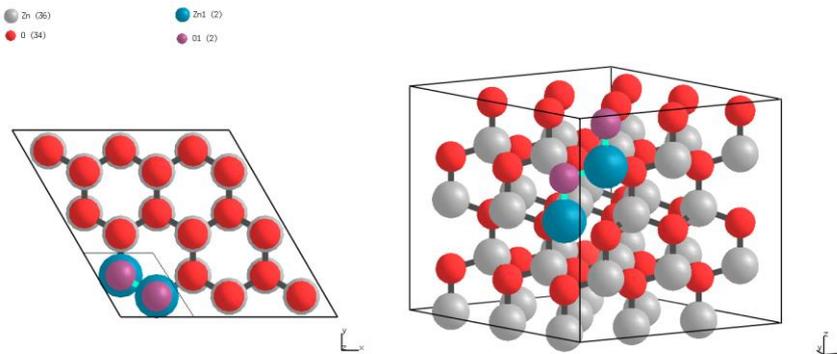


Figure A-13 : Structure Wurtzite de ZnO : en rouge les atomes d'oxygène et en blanc les atomes de zinc

3.1.b. Propriétés diélectriques de ZnO

Dans cette partie les propriétés diélectriques de ZnO sont abordées. L'oxyde de zinc présente en effet de fortes pertes diélectriques aux fréquences micro-ondes. Il est en effet rapidement chauffé lorsqu'il est soumis à l'application du champ électrique [60].

3.1.b.i. Phénomène de polarisation de l'oxyde de zinc.

L'oxyde de zinc de structure Wurtzite développe une polarisation importante lors de l'application d'un champ électrique en raison de sa structure non-centrosymétrique [61]. Cette structure se caractérise par la présence de lacunes d'oxygènes. Cette configuration serait à l'origine du comportement ferroélectrique de ZnO, c'est-à-dire que ce matériau possède une polarisation électrique à l'état spontanée, polarisation influencée par le champ électrique extérieur appliqué. Ceci se traduit par une polarisation macroscopique où les moments dipolaires des différentes mailles s'ordonnent [62]. Kurniawan *et al.* [63] constatent d'une part que la susceptibilité électronique χ augmente avec la température, et d'autre part que cette augmentation est amplifiée sous l'effet du champ électrique. L'évolution de la densité d'électrons excités depuis la bande de valence vers la bande de conduction serait à l'origine de ces observations. L'agitation thermique contribuerait également à faciliter la capacité du matériau à se polariser.

3.1.b.ii. Permittivité relative de ZnO

Birnboim [64] a mesuré la permittivité relative dans le cas d'un chauffage MO 2.45 GHz. Les valeurs de ϵ' et ϵ'' déterminées sont présentées en figure A-14.

Les mesures ont été réalisées sur des matériaux en cours de densification. Les résultats montrent que ϵ' et ϵ'' sont relativement constantes jusqu'à 700°C, au-delà elles augmentent drastiquement. L'augmentation importante de ϵ'' à partir de 700°C traduit une plus grande

absorption de l'énergie EM par le matériau ce qui facilite l'échauffement de l'échantillon et sa propension à densifier.

Il est à noter que dans cette étude deux effets se superposent : l'évolution de la permittivité va en effet dépendre de deux paramètres, la microstructure (densification) et la température.

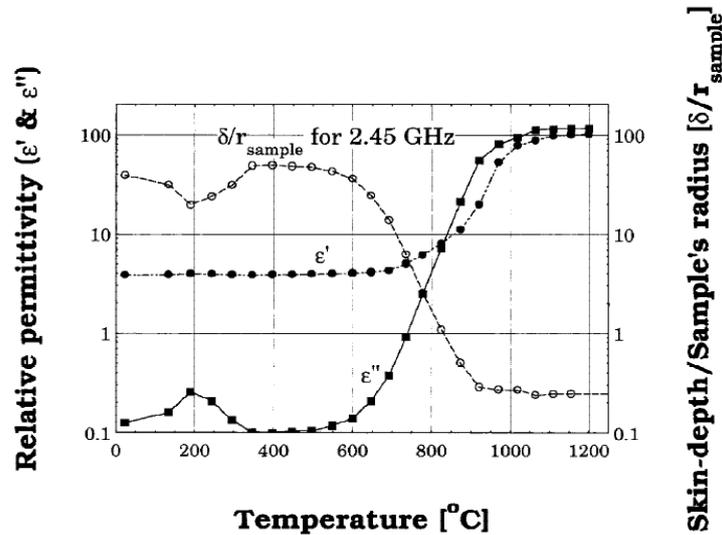


Figure A-14: Mesures de la permittivité relative réelle et imaginaire de ZnO en fonction de la température au cours d'un chauffage micro-ondes 2.45GHz [64]

La profondeur de pénétration δ est de l'ordre du cm jusqu'à 800°C. Au-delà, celle-ci diminue fortement. Il en résulte un chauffage volumique en dessous de 800°C et limité à la surface de l'échantillon au-delà de cette température. Les auteurs par le biais de mesures expérimentales et de simulations déterminent une expression de la permittivité relative de ZnO exprimé par l'équation A-19. On soulignera par ailleurs le fait que ϵ' et ϵ'' seront d'autant plus grand que la fréquence est faible.

$$(f, T) = \epsilon(2.45 \text{ GHz}, T) \times \{1 - 0.55 \log[f(\text{GHz})/2.45]\} \quad \text{A-19}$$

On notera que l'oxyde de zinc se caractérise par une valeur de ϵ'' relativement élevée proche de 0,1 aux faibles températures. En comparaison la valeur ϵ'' de l'alumine est proche de 0,0001 [64]. Cette différence entre les deux matériaux se traduit par une capacité plus importante de ZnO à s'échauffer sous champ électromagnétique dès les basses températures.

Après avoir présenté les propriétés diélectriques de ZnO, le comportement du frittage de celui-ci fera l'objet de la section suivante.

3.2. Frittage conventionnel de l'oxyde de zinc

Plusieurs paramètres influencent la cinétique de frittage : les vitesses de chauffe [7], les températures de paliers, l'environnement (atmosphère), la composition chimique (dopage), la morphologie et la granulométrie des poudres [65, 66]. Ces différents paramètres ont tous un rôle sur la microstructure et donc sur les propriétés. Par exemple Bernik *et al.* [67] rapporte

que la tension de claquage de varistances à base d'oxyde de zinc dépend de la densité de joints de grains et donc la taille des grains.

Plusieurs chemins de diffusions de Zn et O interviennent au cours du frittage de ZnO [56, 68–70]. Ces différents chemins interviennent à la fois lors de la densification et le grossissement granulaire. Une énergie d'activation est associée à chacun de ces chemins de diffusion. Le tableau A-2 présente les valeurs de ces énergies obtenues par différents auteurs. Concernant la densification, une diminution de la taille des grains se traduit par une augmentation de l'énergie d'activation. Concernant la croissance granulaire, les résultats sont disparates, l'énergie d'activation correspondante est d'environ 276 kJ/mol.

Tableau A-2: valeurs d'énergies d'activation apparentes de ZnO.

Granulométrie poudre (nm)	Domaine étudié	Energie d'activation apparente (kJ/mol)	Références
60	Grossissement granulaire	363	Lin [46]
--	Grossissement granulaire	276	Gupta [66]
5-100	Grossissement granulaire	275	Hynes [19]
10-30	ensemble du frittage	275	Qin [71]
60	ensemble du frittage	214	Zuo [7]

Pendant le stade initial du frittage, plusieurs auteurs ont montré que la diffusion de surface était le mécanisme prédominant, préférentiellement activé de par la présence nombreuse de porosités au sein du système [65, 68, 72]. La diffusion surfacique est prédominante jusqu'à l'amorce de la densification qui est variable selon les granulométries des poudres utilisées. Hynes *et al.* montre que des poudres nanocristallines de ZnO (<100nm) permettent d'abaisser la température de frittage en comparaison avec les poudres de type micrométrique, avec en contrepartie une croissance granulaire exagérée découlant de problèmes d'agglomération de la poudre [19]. Ainsi, pour des poudres nanométriques de 20 nm, l'amorce du frittage débute à 400°C contre 650°C pour des poudres de granulométrie de l'ordre de 60 nm [7, 19].

A partir de l'étape intermédiaire, le mécanisme de diffusion aux joints de grains est majoritairement responsable de la densification. D'autre part, une diffusion par évaporation serait un autre chemin possible de diffusion et apparaîtrait à partir de 900°C [61, 68, 71–75]. Il en découle une dédensification en fin de frittage à haute températures. Ce phénomène serait dû à une réduction de ZnO à partir de cette température ce qui conduirait à l'évaporation de Zn [68]. Cette dédensification est également observée par Badev et Heuguet [55] ou encore par Gunnewiek *et al.* [77]. Pour ces auteurs, outre l'évaporation d'excès de zinc, cette

dédensification découlerait d'une mobilité accrue des joints de grains à haute température conduisant à la formation de macroporosités.

3.3. Frittage micro-ondes de l'oxyde de zinc

Dans cette section, différentes études relatives au chauffage micro-ondes de l'oxyde de zinc pur sont présentées. Les études de la densification et du grossissement granulaire liées à ce type de chauffage permettent à certains auteurs de caractériser l'effet des micro-ondes.

3.3.a. « Effet micro-ondes »

3.3.a.i. Influence du champ sur la densification et sur le grossissement granulaire

Wang et Binner [13, 41] ont réalisé un frittage micro-ondes hybride en cavité multimodes 2.45 GHz de plusieurs matériaux absorbants plus ou moins bien les micro-ondes, dont ZnO. Cette cavité permet un contrôle des cycles thermiques par l'utilisation des micro-ondes (puissance variable entre 0 à 1200 W) couplé à un chauffage par effet Joules (conventionnel). Deux types de poudres sont utilisés dont les granulométries sont respectivement de l'ordre du 0,15 μm (submicronique) et 0,92 μm (micronique). Des essais de frittage ont été réalisés pour étudier l'influence du champ électromagnétique sur la densification de l'oxyde de zinc en comparaison avec le frittage conventionnel.

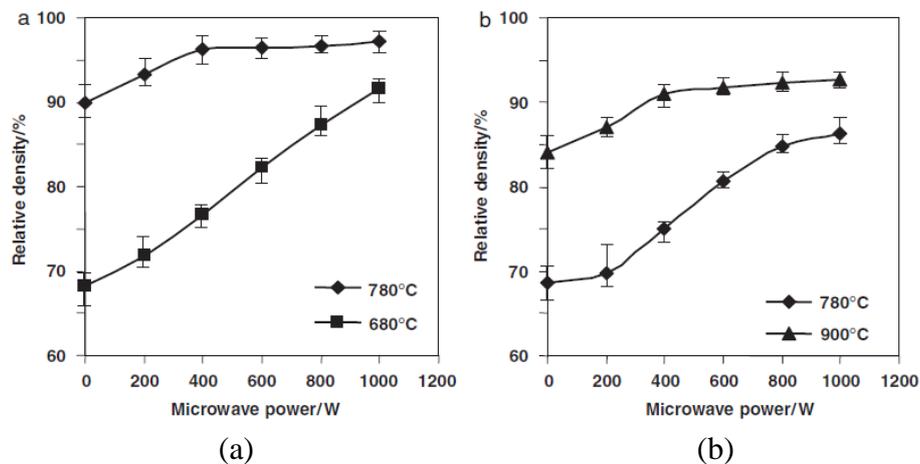


Figure A-15: Courbes de densifications (a) frittage hybride de l'oxyde de zinc type « submicron » à 680°C et 780°C et (b) de l'oxyde de zinc type « micron » à 780 et 900°C. [41]

Les figures A-15(a) et (b) présentent d'une part l'évolution de la densification en fonction de la puissance injectée à différentes températures et pour les deux types de poudre. Les résultats montrent que plus la puissance micro-ondes injectée est importante, plus le taux de densification sera élevé quelle que soit la température de l'isotherme. D'autre part, des poudres submicroniques permettent un meilleur taux de densification.

La figure A-16(a) présente l'évolution de la densité en conventionnel ou sous chauffage hybride micro-ondes (puissance micro-ondes injectée fixée à 1000 W) à différentes

températures. La figure A-16(b) présente l'influence de la puissance micro-ondes injectée sur la taille des grains finales des échantillons après traitement thermique [13].

En A-16(a) les courbes de la figure attestent d'un avancement du frittage vers les plus basses températures lors du chauffage hybride. Cet effet semble d'autant plus accentué au stade intermédiaire du frittage (avec 23% de densification supplémentaire en chauffage micro-ondes par rapport au chauffage conventionnel) mais tend à s'atténuer avec l'augmentation de la densification.

D'autre part la figure A-16(b) permet d'observer une croissance linéaire de la taille des grains avec la densification dans le domaine d'étude de la densification.

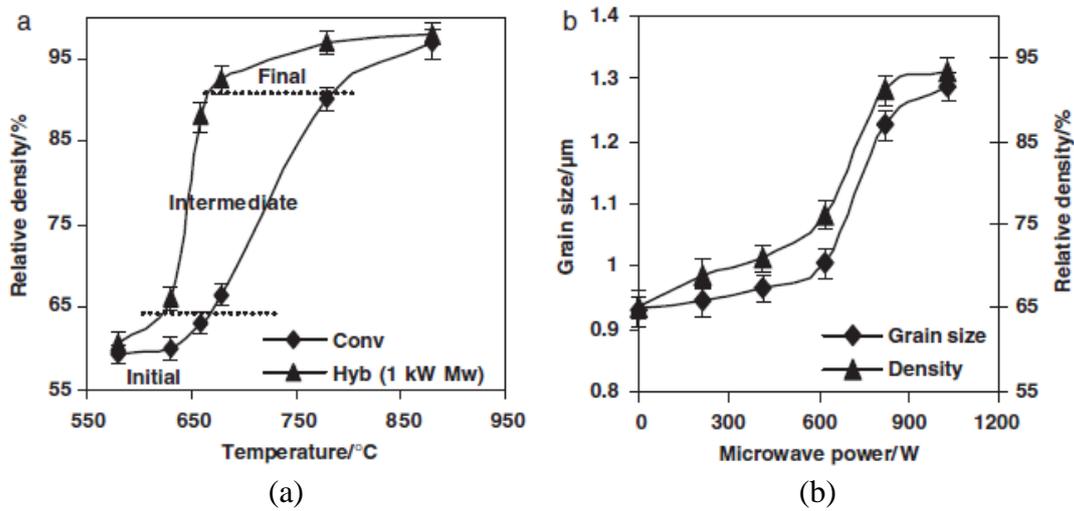


Figure A-16: Courbes de densification en fonction de la température (a) et évolution de la granulométrie selon la puissance injectée pour une température de chauffage de 680°C (b)

Les auteurs considèrent que les gradients thermiques mesurés entre la surface et le centre de l'échantillon sont trop faibles pour rendre compte de ces observations, et interprètent ces résultats comme étant représentatif de l' « effet non-thermique » des micro-ondes [49]. Ce dernier dépend de la puissance absorbée par l'échantillon, et serait plus important à partir des étapes initiale et intermédiaire du frittage.

On nuancera cependant leurs conclusions concernant la minimalisation des gradients thermique. En effet, en dépit du montage couplant thermocouples et caméra thermique, rien ne montre que la mesure de température par thermocouple n'est pas impactée par le champ EM.

3.3.a.ii. Energies d'activation apparentes et mécanismes de diffusion

Plusieurs études ont permis de déterminer des énergies d'activation apparente obtenues au cours du frittage (densification et grossissement de grains) de manière à comparer ces valeurs à celles obtenues lors du frittage conventionnel.

Zuo *et al.* [7] ont réalisé une analyse comparative du frittage micro-ondes en cavité multimode hybride 2,45 GHz et en conventionnel des matériaux ZnO et Al₂O₃. L'estimation des énergies d'activation apparente est réalisée selon deux méthodes : la méthode Constant

Heating Rate(CHR [78]) et la méthode Master Sintering Curves (MSC [34]). Le tableau A-3 présente ces résultats.

Tableau A-3 : Valeurs des énergies d'activation apparentes obtenues par chauffage micro-ondes et conventionnel pour l'alumine et l'oxyde de zinc (CHR: Constant heating Rates, MSC: Master Sintering Curves)

Type de chauffage	Méthode	E _a Alumine (kJ/mol)	E _a Oxyde de zinc (kJ/mol)
Conventionnel	CHR	528	221
	MSC	538	214
Micro-ondes	CHR	440	307
	MSC	434	289

Les résultats montrent que l'énergie d'activation apparente est plus importante sous chauffage micro-ondes (307 kJ/mol) que sous chauffage conventionnel (221 kJ/mol) pour la densification de ZnO. Ce comportement est différent des résultats obtenus dans le cadre du frittage de l'alumine où l'énergie d'activation obtenue sous chauffage micro-ondes est nettement plus faible.

L'auteur interprète ces différences de résultats comme étant la conséquence de plusieurs mécanismes de diffusion (volumique et aux joints de grains) pouvant intervenir pendant le frittage de ZnO contrairement au frittage de l'alumine. Pour le cas de l'alumine, un seul type de diffusion (diffusion aux joints de grains) serait prédominant et favorisé sous chauffage micro-ondes. La trajectoire de frittage semble de plus être indépendante de son histoire thermique (type de chauffage, et vitesse de chauffe) dans le domaine de densification depuis l'état initial jusqu'à un temps de densification de 95% pour Al₂O₃ et ZnO.

Les résultats de Lin *et al.* [46] diffèrent de ceux de Zuo *et al.* où une énergie d'activation plus faible sous chauffage micro-ondes est trouvée. Néanmoins, des dopants sont adjoints à ZnO (Bi₂O₃, Sb₂O₃) qui modifient les propriétés de ZnO, les cinétiques de frittage et le grossissement granulaire [57, 59, 79, 80]. Cette étude ne permet pas, de par la présence de dopants d'en déduire une influence directe des micro-ondes sur la cinétique du frittage de ZnO uniquement. Elle montre cependant que le champ micro-ondes a un effet sur la diffusion car un grossissement granulaire plus marqué est observé.

Ce résultat est confirmé par d'autres études [53, 81] qui montrent une amélioration de la densification et du grossissement granulaire sous champ micro-ondes. La concentration de défauts ponctuels étant reliée à la concentration en dopants, les interactions du matériau avec le champ EM seraient dans ce cas plus importantes, et favoriseraient le transport de matière.

Les études précédentes illustrent le fait que les contributions des différents chemins de diffusion activés pendant le frittage sont modifiées par les micro-ondes en comparaison avec le chauffage conventionnel, ce qui peut conduire à modifier l'état de densification et de la microstructure finale.

3.3.a.iii. Influence du champ électrique ou magnétique sur le frittage

Plusieurs auteurs ont tenté d'évaluer la contribution du champ électrique ou magnétique sur le frittage par l'utilisation de cavités monomode.

Cheng *et al.* [60] ont réalisé plusieurs expériences en introduisant des compacts dans une cavité monomode 2.45 GHz. Deux échantillons sont positionnés dans la cavité, l'un sous champ magnétique, l'autre sous champ électrique (figure A-17a). A puissance constante, une croissance exponentielle de la température bien plus marquée sous champ électrique que sous champ magnétique est constatée (figure A-17b). En effet, l'échantillon sous champ électrique atteint en moins de deux minutes la température de 1000°C alors que l'échantillon sous champ magnétique peine à chauffer. Cette étude montre que ZnO est plus sensible au champ électrique.

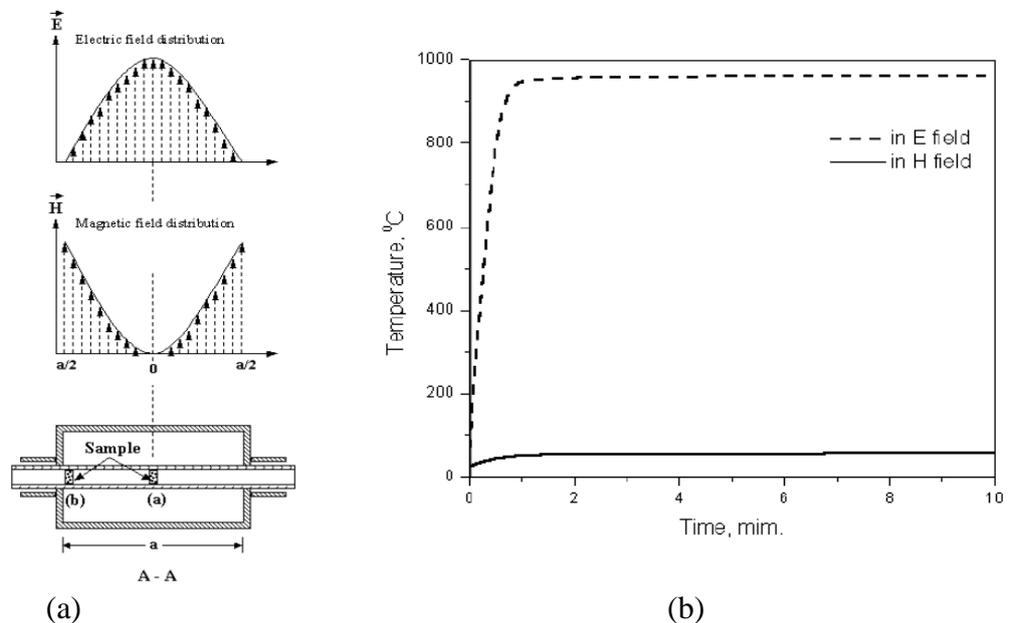


Figure A-17 : Distribution du champ électrique et magnétique de la section du guide d'onde (a), et évolution de la température lors d'un chauffage à puissance constante [60]

Badev *et al.* [55, 81] montrent cependant dans le cas de ZnO des résultats différents où le champ magnétique permet de mieux chauffer que sous champ électrique.

Dans le cas d'une poudre pure de ZnO de taille nanométrique [55], les principaux résultats montrent une meilleure densification et des microstructures plus uniformes obtenues sous champ magnétique que sous champ électrique. Dans ce cas, la contribution des forces de Laplace serait à l'origine de ces résultats.

Badev *et al.* ont de plus réalisé une étude sur du ZnO dopé afin d'améliorer les propriétés diélectriques de varistances [81]. Dans cette étude, l'influence du champ électrique et magnétique est étudiée. L'énergie d'activation apparente associée au grossissement granulaire montre une prédominance d'un mécanisme de diffusion volumique sous champ électrique.

Sous champ magnétique, ce mécanisme de diffusion volumique, qui reste prédominant, est accompagné de diffusion surfacique. De plus, les dopants étant localisés au niveau des interfaces, un meilleur couplage serait favorisé sous champ \vec{H} ayant pour conséquence d'améliorer la densification et le grossissement granulaire.

Ces différentes études montrent une diversité des résultats concernant l'évolution des microstructures et de la densification sous chauffage micro-ondes qui peuvent être parfois contradictoires. Toutefois, il semblerait que le champ EM influence les mécanismes de diffusion. Le chauffage micro-ondes affecterait préférentiellement les phénomènes de transport de matière aux interfaces. La partie suivante présente un modèle qui permet d'identifier le type de diffusion à partir de l'analyse de l'évolution d'une surface lors d'un traitement thermique. Dans le cadre de ce travail de thèse, ce modèle est utilisé afin de déduire les types de mécanisme de diffusion aux interfaces selon le mode de chauffage utilisé.

4. Lissage d'une surface

A une température donnée, à la surface d'un matériau polycristallin, les joints de grains vont avoir tendance à se creuser afin de minimiser l'énergie libre du système. Mullins a proposé un modèle pour modéliser les phénomènes de transfert de matière contribuant à l'évolution d'une surface (figure A-18) : la diffusion en volume, la diffusion superficielle, et l'évaporation-condensation.

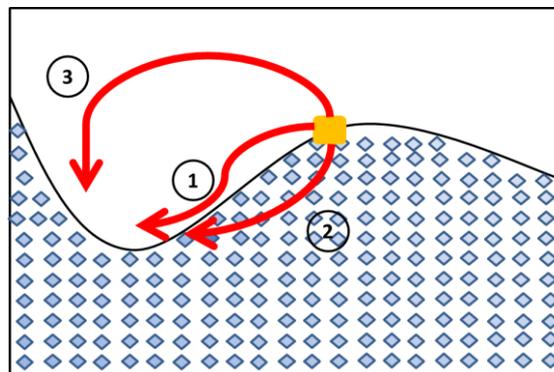


Figure A-18: Différents types de transport de matière au voisinage d'une surface : (1) diffusion en surface, (2) diffusion en volume et (3) diffusion par évaporation-condensation (sous vide ou sous atmosphère)

4.1. Modèle de Mullins

Les équations associées au transport de matière permettent de décrire l'évolution d'une surface courbée, ce qui peut être appliqué au lissage d'une surface en présence d'un sillon isolé.

Ce modèle a été développé en 1957 par W.W Mullins à partir des équations de Herring pour décrire le gravage thermique des joints de grains [14]. Ce modèle a été étendu par la suite au cas du lissage de sillons isolés [15]. Ce modèle permet de décrire les cinétiques d'évolution de sillons auxquelles sont associées différents mécanismes de diffusion. Les différents coefficients de diffusion associés peuvent être alors être déduits de celui-ci.

4.1.a. Equation d'Herring

Le modèle de Mullins repose sur le fait que le transport de matière se produit de façon à réduire l'enthalpie libre du système.

Le long d'une surface présentant une tension de surface γ_s , la variation du potentiel chimique est donné par la relation de Herring suivante [82] :

$$\mu = \mu_a - \mu_l = \mu_0 + \Omega \left\{ \gamma_s \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) + \frac{1}{R_1} \frac{\delta^2 \gamma_s}{\delta n_1^2} + \frac{1}{R_2} \frac{\delta^2 \gamma_s}{\delta n_2^2} \right\} \quad \text{A-20}$$

Avec $\mu_a - \mu_l$ la différence des potentiels chimiques entre atomes et lacunes dans une couche superficielle, R_1 et R_2 les rayons de courbures principaux, $\delta^2 \gamma_s / \delta n_i^2$ les dérivées secondes de γ_s suivant les directions des plans de courbure principaux et Ω le volume atomique.

Cette équation traduit le fait que dans les régions de courbure positive ($\mu - \mu_0 > 0$) ou négative ($\mu - \mu_0 < 0$), il existe un gradient de potentiel chimique à la surface qui conduit à un flux d'atomes. Cette équation traduit le fait que les gradients de courbure constituent la force motrice à l'origine de la diffusion surfacique.

4.1.b. Hypothèses du modèle de Mullins

Ce modèle macroscopique repose sur la description de la courbure d'une surface. En considérant des gradients de potentiels chimiques pour chacun des mécanismes de transport de matière, il est possible de décrire l'évolution du profil de la surface. Pour cela, Mullins fait plusieurs hypothèses [83] :

- Mullins suppose que la courbure de la surface $\frac{1}{R}$ est faible. Celle-ci s'écrit de la manière suivante avec $z(x, t)$ le profil de la surface:

$$\frac{1}{R} = - \frac{\frac{\partial^2 z}{\partial x^2}}{\left[1 + \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)^2 \right]^{\frac{3}{2}}} \approx \frac{\partial^2 z}{\partial x^2} \quad \text{A-21}$$

- la concentration en défauts ponctuels peut être considérée comme constante,
- la tension de surface et les coefficients de diffusion sont indépendants de l'orientation cristalline de la surface (surface isotrope),
- le système est considéré fermé, en équilibre, sans réaction chimique,
- les mécanismes de transport de matière sont indépendants les uns des autres.

4.1.c. Transport de matière par diffusion superficielle

En considérant que la tension de surface est isotrope (dérivée seconde nulle dans l'équation A-20) et compte tenu de la définition de la courbure (équation A-21), la relation de Herring s'écrit :

$$\mu_a - \mu_l = \mu_0 + \frac{\Omega\gamma_s}{R} = \mu_0 - \Omega\gamma_s \frac{\partial^2 z}{\partial x^2} \quad \text{A-22}$$

Si la surface est à équilibre thermique ($T=\text{constante}$) les gradients de potentiel chimique génèrent un flux d'atomes J_a en surface.

Ce flux d'atomes est donné par l'équation suivante :

$$J_a = -\frac{D_s}{\Omega kT} \cdot \frac{\partial}{\partial x} (\mu_a - \mu_l) \quad \text{A-23}$$

Soit à partir des équations A-22 et A-23 :

$$J_a = \frac{D_s\gamma_s}{kT} \cdot \frac{\partial^3 z}{\partial x^3} \quad \text{A-24}$$

L'équation de conservation de matière au cours de la diffusion de surface à travers une surface d'épaisseur δ permet de définir une vitesse de déplacement de cette surface :

$$\frac{\partial z}{\partial t} = -\Omega\delta \frac{\partial J_a}{\partial x} \quad \text{A-25}$$

En combinant l'équation A-24 avec cette vitesse d'avancement (équation A-25), on obtient une équation différentielle qui décrit l'évolution du profil de la surface au cours du temps.

Lorsque la diffusion de surface est le seul mécanisme, on peut alors écrire :

$$\frac{\partial z(x, t)}{\partial t} = -B \cdot \frac{\partial^4 z(x, t)}{\partial x^4} \quad \text{avec } B = \frac{\delta D_s \Omega \gamma_s}{k \cdot T} \quad \text{A-26}$$

L'équation A-26 permet de déduire l'évolution de la largeur d'un sillon en fonction du temps qui est telle que $W = 6,90(B \cdot t)^{1/4}$. La représentation de cette largeur sur un graphique avec une échelle log-log, présente un coefficient directeur de 1/4.

L'équation A-26 différera selon le type de mécanisme considéré (surface, volume, évaporation-condensation). Sa résolution permet de définir les expressions de l'évolution temporelle de la largeur et de la profondeur d'une interface (solide-gaz) : les joints de grains [14], sillons isolés et périodiques [15, 84].

Dans le cas de sillons isolés, le tableau A-4 présente ainsi les solutions des équations en considérant les différents mécanismes de transport de matière.

Tableau A-4: Expression de la largeur et la profondeur selon les mécanismes de transport de matière obtenues à partir du modèle de Mullins.

Mécanisme de transport de matière	Volume	Surface	Evaporation-condensation (atmosphère gazeuse)
Exposant n caractéristique de la cinétique	1/3	1/4	1/3
Coefficient associé au type de diffusion	$C = \frac{D_v \Omega \gamma_s}{k.T}$	$B = \frac{n_s \gamma_s D_s \Omega^2}{k.T}$	$A = \frac{n_g \gamma_s D_g \Omega^2}{k.T}$
Largeur du sillon W	$W = 6,22(C.t)^{1/3}$	$W = 6,90(B.t)^{1/4}$	$W = 6,22(A.t)^{1/3}$
Profondeur du sillon d	$d_v = 0,053\alpha(Ct)^{-1}$	$d_s = 0,0487\alpha(Bt)^{-\frac{3}{4}}$	--

avec Ω : volume molaire, γ_s ; tension superficielle, n_s le nombre d'atomes par unité de surface, n_g le nombre d'atomes par unité de volume de gaz au-dessus d'une surface plane, D_g , D_s , D_v respectivement les coefficients de diffusion de diffusion dans les gaz, en surface et en volume.

L'application du modèle de Mullins pour décrire le lissage d'un sillon isolé a été employée principalement dans le cas des métaux (or [85], alliage base nickel [86], platine [87]). Dans le cas des céramiques, peu d'études ont été réalisées. Elles concernent uniquement le cas du gravage thermique pour des échantillons à base de zircone lors de recuits effectués par un chauffage conventionnel [88], mais aussi pour le cas de matériaux à base d'alumine [89] recuits par chauffage conventionnel et micro-ondes.

5. Conclusion

La revue bibliographique de ce chapitre montre que de nombreux doutes persistent sur la compréhension des mécanismes rentrant en jeu pendant le frittage micro-ondes en comparaison avec le frittage conventionnel. Cette incompréhension des phénomènes provient de nombreux paramètres : évolution des propriétés diélectriques des matériaux, profondeur de pénétration, influence du type de champ (électrique ou magnétique). Deux théories s'opposent concernant la compréhension de l'effet micro-ondes : l'une thermique et l'autre non thermique mettant en jeu la notion d'un transport de matière accéléré par une force appelée «force pondéromotrice».

Le modèle de Mullins présente l'avantage de permettre de distinguer quel type de transport de matière (surface, volume, évaporation-condensation) est mis en jeu lors du lissage thermique d'une surface. Il sera utilisé dans le chapitre D pour l'exploitation de nos résultats visant à comparer l'effet du chauffage micro-ondes avec le chauffage conventionnel. D'autre part, une comparaison des résultats expérimentaux avec des résultats obtenus par simulation numérique de la diffusion surfacique sera réalisée.

Les chapitres suivants (B et C) sont consacrés aux outils développés et à la méthodologie expérimentale mise en place dans le cadre de ce travail de thèse.

Chapitre B

Développement d'un protocole expérimental lié à l'étude du transport de matière au cours du chauffage micro- ondes

Ce chapitre présente les méthodes de préparation des échantillons et les différents outils qui sont mis en œuvre afin de comparer l'influence du type de chauffage, conventionnel vs. micro-ondes.

La première partie de ce chapitre est dédiée à l'élaboration des échantillons de ZnO utilisés pour le suivi par AFM de l'évolution morphologique de sillons réalisés par FIB. La caractérisation de ces derniers par AFM est ensuite présentée. Les méthodes de traitement des données issues des analyses AFM clôtureront cette partie. Une deuxième partie concerne également la réalisation d'échantillons pour un suivi dilatométrique dont nous présenterons la méthode utilisée (Master Sintering Curves).

1. Préparation des échantillons pour le suivi de l'évolution morphologique de sillons

Pour appliquer le modèle de Mullins à l'évolution de sillons isolés et étudier la diffusion de surface, il est nécessaire de disposer d'échantillons denses avec des grains de taille suffisamment grande. Il faut en effet pouvoir réaliser des sillons par gravage FIB à partir d'échantillons polis à distance suffisante des joints de grains pour s'affranchir de la contribution de la diffusion aux joints de grain sur le lissage thermique de ces sillons.

1.1. Choix de la poudre et mise en forme

L'oxyde de Zinc a été choisi dans le cadre de ces travaux car ce dernier se caractérise par un comportement absorbant sous champ micro-ondes (cf. §A-3.1). La poudre d'oxyde de zinc utilisée est celle de Fluka (Sigma-Aldrich) et se caractérise par une pureté supérieure à 99,99 %. Celle-ci présente des traces de cadmium, d'arsenic, et de fer de l'ordre du ppm. Sa masse molaire est de $81,39 \text{ g.mol}^{-1}$ et sa densité est de 5,606.

La figure B-1 présente l'observation par MEB de la poudre dont la granulométrie est de l'ordre de 100 nm.

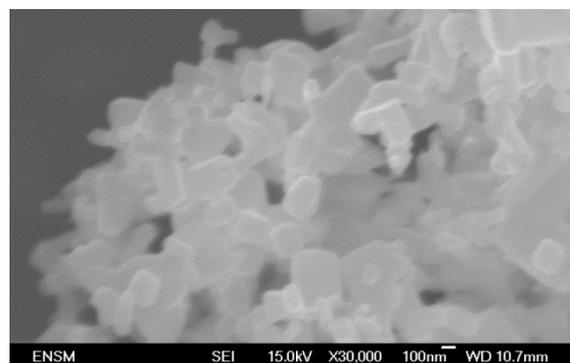


Figure B-1: Image MEB de la poudre de ZnO utilisé

Une suspension aqueuse dont la composition est donnée dans le tableau B-1 est réalisée de manière à améliorer la tenue et la cohésion du compact lors du pressage. Cette suspension se

compose d'environ 97 % de ZnO et à 3% de divers additifs (dispersant, plastifiant, liant). Celle-ci est par la suite mise sous étuve pour être séchée, broyée puis tamisée à 200 μm .

Tableau B-1: Composition de la suspension réalisée à base d'oxyde de zinc

Produit	Pourcentage massique final (%)
Zinc oxide-Fluka	96,6
Dispersant (PAA Darvan C)	0,5
Plastifiant (PEG 1500)	1,7
Liant (PVA)	1,2

Mise en forme des échantillons

La compression uniaxiale et la compression isostatique sont deux techniques pouvant être utilisées en voie sèche afin de mettre en forme les poudres. Ces deux techniques sont schématisées en figure B-2. Au cours du pressage uniaxial, la poudre est comprimée entre deux pistons dans une matrice carbure. Dans notre cas, un pressage simple est réalisé avec des pressions de 100 MPa ou 300 MPa (tableau B-2a). Généralement, le pressage uniaxial est à l'origine de forces de frottement entre la poudre et la paroi de la matrice entraînant à terme l'introduction de gradients de densité dans la pièce en cru. Pour limiter ces gradients, une compaction isostatique est appliquée après l'étape de compression uniaxiale.

La poudre (ou compact) est introduite dans un sachet étanche, plongée dans de l'huile, et mise sous pression (figure B-2b). Le fluide exerce une pression isotrope sur l'ensemble de la surface de l'échantillon permettant ainsi d'obtenir des structures plus homogènes.

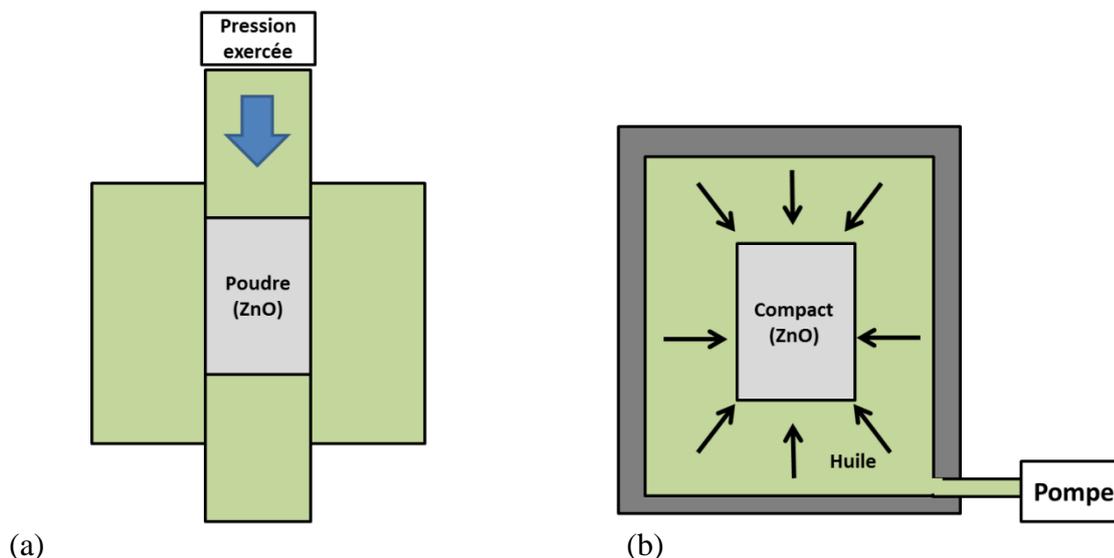


Figure B-2: Représentation schématique des techniques de pressage uniaxial (a) et isostatique (b)

La mesure de la masse volumique des échantillons est déterminée par deux méthodes.

La méthode géométrique

La masse volumique ρ ($g.cm^{-3}$) d'un échantillon cylindrique est défini par la mesure de sa masse et de ses dimensions :

$$\rho = \frac{m}{\pi r^2 e} \quad \text{B-1}$$

avec m la masse de l'échantillon, r le rayon et e l'épaisseur.

Cette mesure rapide à mettre en œuvre permet d'avoir une estimation relativement fiable de la densité. En effet, certaines imprécisions de mesures sont susceptibles d'être introduites en présence d'irrégularités dans la géométrie de l'échantillon.

La méthode de la double pesée

La mesure repose sur le principe d'Archimède. La densité est obtenue par deux pesées consécutives à une température ambiante de :

- la masse sèche m de l'échantillon
- la masse immergée notée m_{imm} de l'échantillon dans un liquide de masse volumique ρ_{liq} connue à température ambiante (éthanol dans notre cas)

La masse volumique est ainsi déterminée :

$$\rho = \rho_{liq} \times \frac{m}{m_{imm}} \quad \text{B-2}$$

Cette méthode permet d'obtenir une meilleure précision de la densité. Cependant, celle-ci ne s'applique que pour des échantillons de densités élevées à porosité fermée.

1.2. Frittage des échantillons pour le suivi des cinétiques d'évolutions de sillons

Une étape de déliantage est réalisée afin d'éliminer les additifs organiques présents lors de la fabrication de la suspension. Cette étape est réalisée dans un four conventionnel sous air avec une montée en température de 2°C/min jusqu'à 500°C et un maintien d'une heure.

Pour optimiser la densification lors du frittage, deux paramètres en lien avec nos besoins ont été étudiés : La pression de mise en forme des échantillons pour son effet sur les densités initiales et finales, ainsi que le temps de palier pour son effet sur le grossissement granulaire.

1.2.a. Influence du pressage sur les densités en crues et finales

Nous avons donc cherché dans un premier temps à réaliser des compacts de ZnO les plus denses possibles en cru. Les dimensions des échantillons cylindriques (3 mm d'épaisseur pour 7,7 mm de diamètre après frittage) sont adaptées à la taille de la cavité micro-ondes.

Les échantillons subissent un pressage uniaxial seul, ou un pressage uniaxial suivi d'un pressage isostatique. Afin de pouvoir comparer l'influence des conditions de pressage sur la densité finale, un cycle de frittage identique est réalisé pour chacun des cas. Ce cycle est composé d'une vitesse de rampe en montée de 5°C/min pour un palier en température fixé à 1200°C pendant 6h, puis d'une vitesse de refroidissement à 10°C/min.

Le tableau B-2 présente les densités relatives moyennes en cru obtenues par la méthode géométrique et après frittage des échantillons par la méthode de double pesée.

Tableau B-2: densités relatives moyennes d'échantillons d'oxyde de zinc en cru avant et après frittage à 1200°C pendant 6h à une vitesse de rampe de 5°C/min

	Pressage uniaxial		Pressage Uniaxial (100 MPa) et isostatique (300 MPa)
Pression (MPa)	100	200	--
Densité relative en cru (%)	61,6	63,7	67,5
Densité relative après frittage (%)	94,9	94,5	95,6

L'application d'un pressage uniaxial unique à 100 MPa ou 200 MPa influence peu la densité relative en crue et après frittage. La réalisation d'un pressage isostatique après l'étape de pressage uniaxial permet d'augmenter la densité relative en crue de 5%. Après frittage, l'état initial n'a pas d'impact sur la densité relative finale des matériaux (1% de différence).

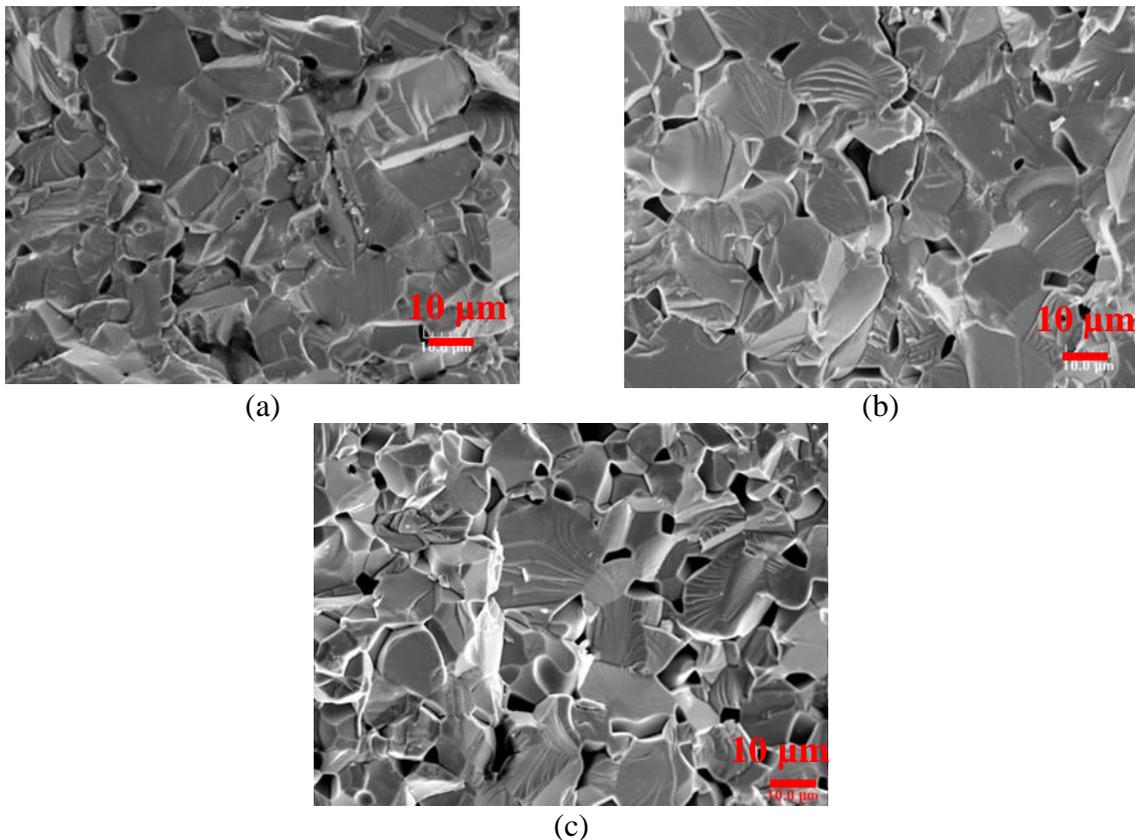


Figure B-3 : Observations MEB de faciès de rupture (Grossissement 1000) d'échantillons de ZnO frittés à 1200°C avec un palier de 6h pour un pressage uniaxial à 100MPa (a), 200MPa (b), et uniaxial (100 MPa) + isostatique (300 MPa) (c).

La figure B-3 présente les faciès de rupture des échantillons frittés. Peu de différences sont constatées entre les trois microstructures. Il est à noter la présence de porosités moins nombreuses et de tailles plus importantes dans le cas d'un pressage uniaxial à 200 MPa (figure B-3b) et pour un pressage accompagnée d'une compression isotatique (figure B-3c). La taille des grains est estimée supérieure à $10\mu\text{m}$ quel que soit cas de mise en forme. A partir de ces résultats, nous avons ainsi fait le choix de réaliser nos échantillons par pressage uniaxial suivi d'un pressage isostatique.

1.2.b. Influence de la durée du palier de frittage sur le grossissement granulaire

Afin d'optimiser la microstructure des échantillons, des durées de palier de 1 h, 4 h et 8 h ont été appliquées après une rampe de température de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ jusqu'à 1100°C .

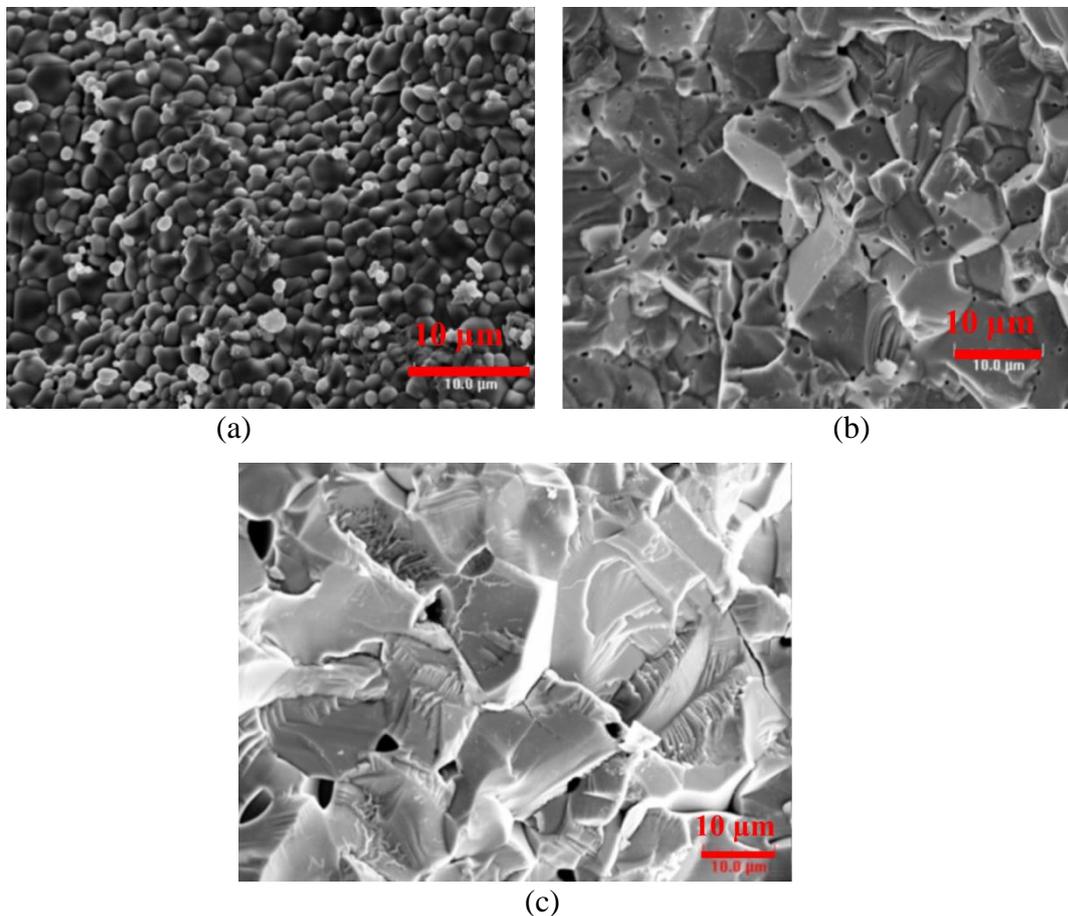


Figure B-4 : Photographies par microscopie électronique à balayage (MEB) de faciès de rupture d'échantillons de ZnO frittés à 1100°C au bout d'1h (a), 4 h (b), 8 h (c)

Au bout d'une heure de palier (Figure B-4a), la microstructure présente des grains de taille inférieure à $1\mu\text{m}$, après 4 h de palier, la microstructure présente une porosité relativement importante inter- et intra-granulaire avec une taille de grains de l'ordre de $10\mu\text{m}$ tandis qu'au bout de 8h de palier la taille des grains est supérieure à $10\mu\text{m}$ (Figure B-4b). Après 8 h de

palier de frittage, la coalescence de la porosité est observée. Les pores se situent aux points triples. On observe une taille de grain bien supérieure à 10 μm (Figure B-4c).

Ces observations sont en accord les résultats des études de Badev et Hynes [19, 90] qui montrent une dédensification à partir de 900°C associé à la formation de macroporosités, d'où une difficulté à obtenir des matériaux complètement denses.

A partir de ces résultats, une durée de palier fixée à 8 h à 1100°C permet de garantir l'obtention de grains de diamètres suffisamment élevés pour le gravage de sillons par FIB.

Les conditions de mise en forme et le traitement thermique réalisé permettent l'obtention d'échantillons d'oxyde de zinc répondant aux exigences souhaitées, à savoir :

- Un taux de densification optimisé : $97,5 \pm 0,5 \%$
- Une taille de grains supérieure à 10 μm permettant à terme de réaliser les sillons dans une surface stable.

2. Réalisation des sillons

2.1. Polissage des échantillons

Le gravage des sillons de profondeur de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres nécessitent un état de surface plan et de faible rugosité. Ainsi, après frittage des échantillons, ces derniers subissent un polissage qui permet également de révéler la microstructure.

Pour cela, les échantillons sont insérés dans un masque métallique permettant le polissage de plusieurs échantillons. Une masse de 1,4 kg est répartie sur l'ensemble des échantillons durant les étapes de polissage. Le polissage se déroule ensuite selon l'utilisation successives de toiles imprégnées de suspensions diamantées dont la taille des particules en suspension varie jusqu'au quart de micron. La gamme de disques de polissage utilisée est décrite dans le Tableau B-3. Entre chaque étape de polissage, les échantillons sont rincés à l'eau et l'éthanol dans un bac à ultrason pendant quelques minutes de manière à retirer les particules diamantées indésirables.

Tableau B-3 : Etapes de polissage des échantillons d'oxyde de zinc

Toiles pour céramiques							
Type	Suspension diamantées dans une solution aqueuse						
Taille grains	5 μm	15 μm	9 μm	6 μm	3 μm	1 μm	1/4 μm
Temps (mins)	5	5	5	5	5	5	3

La figure B-5 présente l'observation optique de la microstructure à l'issue de l'étape de polissage. Une analyse d'image par l'utilisation de différents filtres excluant le pourcentage de la surface représenté par les porosités nous permet d'estimer une densité relative similaire à celle calculée par la méthode de double pesée. Elle est de l'ordre de 96 à 97 %. La taille des grains est de l'ordre de la dizaine de microns.

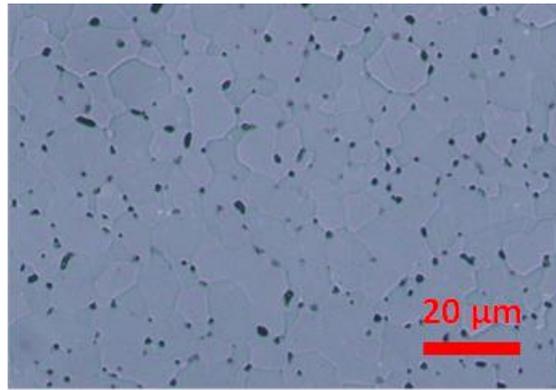


Figure B-5 : Microstructure après polissage à $1/4 \mu\text{m}$ d'un échantillon d'oxyde de zinc

La figure B-6 représente une image AFM de la surface d'un grain qui permet d'évaluer la rugosité moyenne. En figure B-6a, la zone hachurée présente l'aire analysée en surface d'un grain qui permet d'extraire plusieurs lignes de profil. La figure B-6b montre le profil moyen de cette aire qui atteste de la planéité de la surface. Le coefficient de rugosité R_a est de l'ordre de 3 nm.

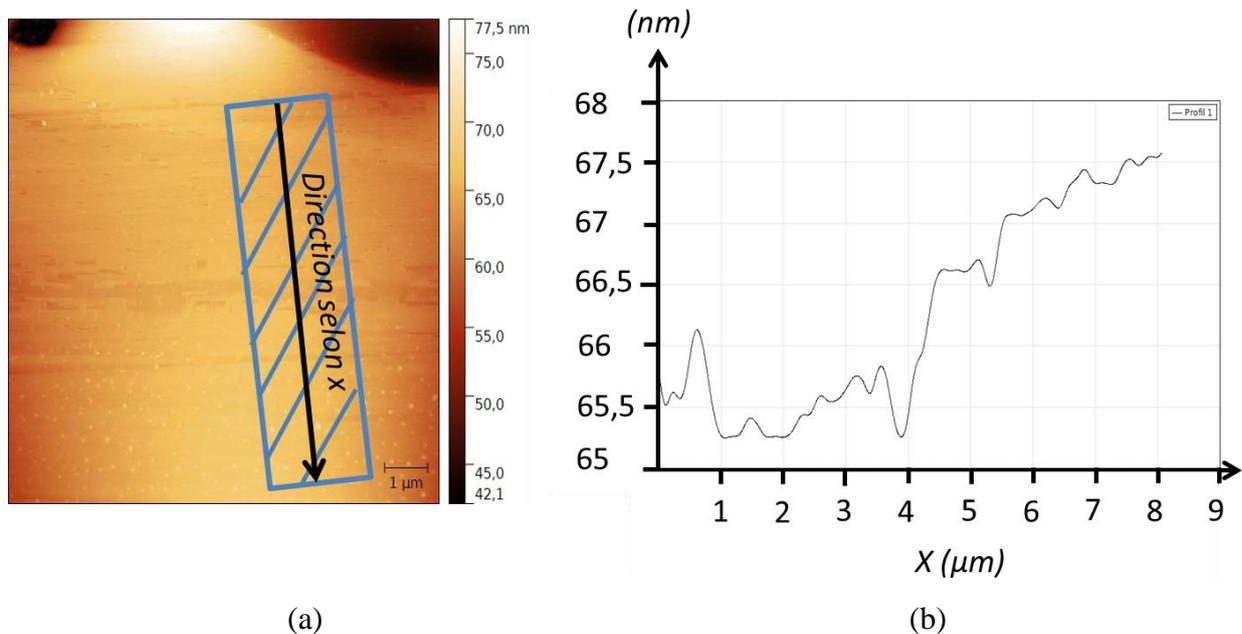


Figure B-6: Image AFM de la surface d'un grain de ZnO après polissage (a) et analyse de la surface plane (b)

2.2. Elaboration des sillons par FIB

Le FIB-MEB (FIB= Focused Ion Beam) est un équipement composé d'une colonne MEB associé à un canon FEG (Field Emission Gun) et d'une colonne ionique. La figure B-7 présente ainsi son principe de fonctionnement. Ce dispositif permet d'abréser la matière localement à l'échelle du micromètre ou du nanomètre tout en visualisant au MEB la zone usinée.

Des ions Ga^+ sont accélérés sous la forme d'un faisceau ionique entre 1kV et 30kV qui est focalisé sur la zone à abraser. L'abrasion ionique correspond à l'éjection d'atomes ou d'ions de l'échantillon résultant de chocs entre les ions gallium et le solide. Cette interaction conduit également à l'émission d'électrons secondaires, et d'ions secondaires ou d'atomes neutres qui se redéposent en surface. Les ions gallium peuvent ainsi s'implanter dans la matière et modifier la structure cristalline de l'échantillon sur une certaine épaisseur, pouvant ainsi conduire à une amorphisation et contaminer la surface.

Le FIB a été ainsi utilisé pour la réalisation des sillons à la surface des échantillons. La figure B-8a montre trois sillons distincts gravés à l'intérieur d'un grain. Ils sont parallèles entre eux et suffisamment éloignés les uns des autres. Leur longueur est de 4,9 μm . Les dimensions caractéristiques d'un sillon sont évaluées après une nouvelle abrasion au milieu d'un sillon « test » afin de pouvoir distinguer la largeur et la profondeur des sillons initiaux (figure B-8b). Les paramètres de gravage établis permettent de réaliser des sillons d'une profondeur et d'une largeur moyenne respectivement de 60 à 100 nm et de 450 nm.

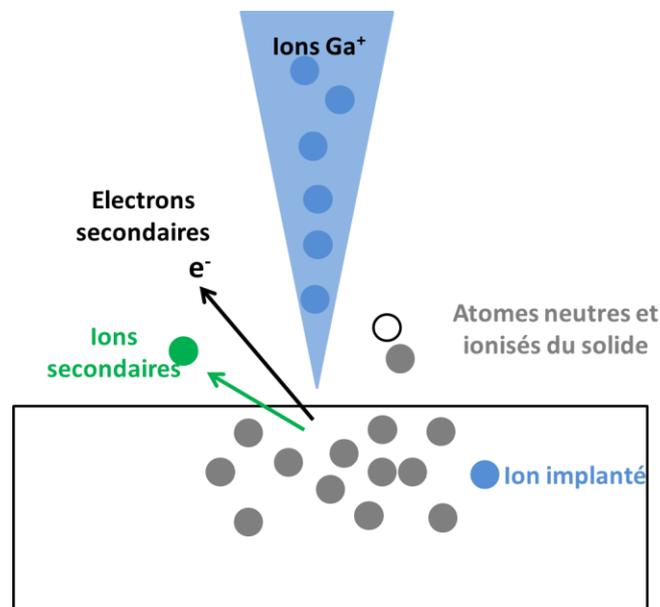


Figure B-7: Principe de l'abrasion de la matière par utilisation du FIB

Les sillons sont positionnés suffisamment loin des joints de grains et porosités afin de s'affranchir du transport de matière intervenant au niveau de ces interfaces. Le ratio profondeur/largeur des sillons garantit une courbure suffisamment petite qui permet de respecter les conditions d'utilisation du modèle de Mullins.

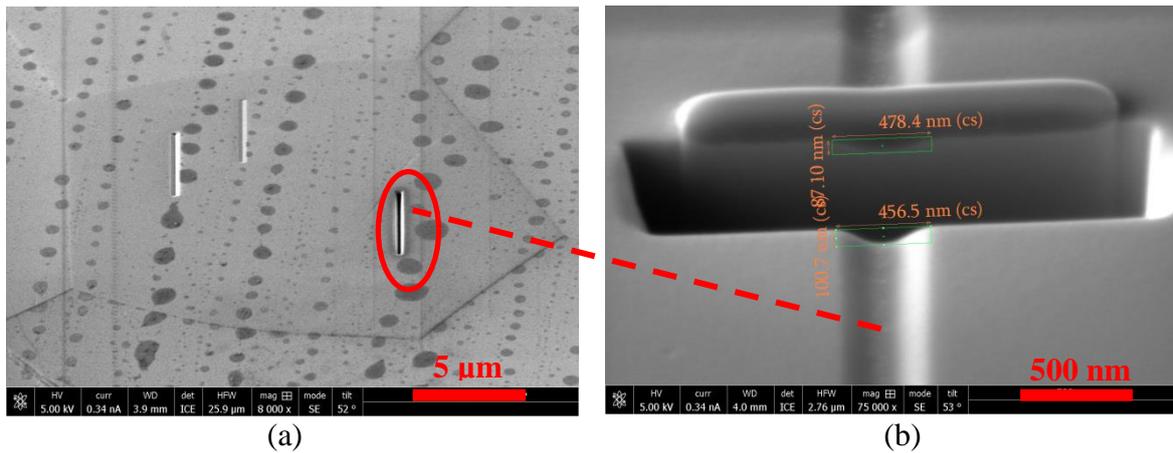


Figure B-8: Observations MEB de trois sillons dans un grain (a) et géométrie du sillon (b)

De manière à avoir une bonne représentation statistique, quinze sillons sont répartis équitablement dans cinq grains différents pour chaque échantillon. Autour des sillons, un motif est réalisé afin de faciliter leur repérage pour la caractérisation par AFM (microscope à force atomique). La Figure B-9 montre la répartition de ces sillons dans la zone d'intérêt.

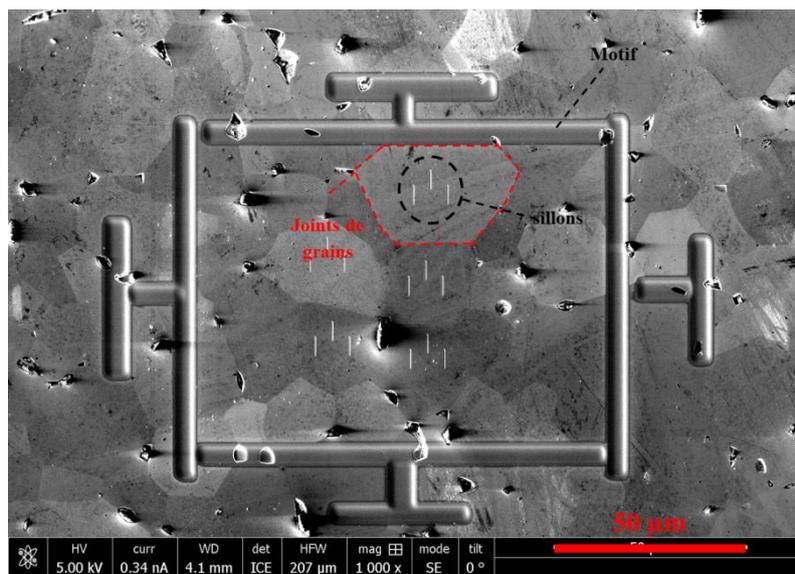


Figure B-9: Configuration expérimentale finale : 15 sillons répartis dans 5 grains avec zone de repérage

Il est à noter que l'utilisation du FIB pour le gravage est à l'origine d'une implantation d'ion Ga qui pourrait ainsi influencer les cinétiques de diffusion lors des recuits [57]. On considérera que l'implantation du gallium est identique pour tous les échantillons, et que son influence sur l'évolution des profils sera la même en chauffage conventionnel et micro-ondes.

La démarche associée à l'élaboration de nos échantillons et des sillons ayant été présentée, la partie suivante est consacrée à la méthodologie mise en œuvre pour l'analyse du suivi des sillons, ainsi que les paramètres rentrant en jeu lors du recuit de ces derniers (température, type de chauffage).

3. Caractérisation des sillons et de leurs évolutions

Du fait des dimensions nanométriques de nos sillons, l'AFM est un outil permettant par son pouvoir de résolution d'observer des détails compris entre quelques dixièmes de nanomètres et une dizaine de micromètres. Le principe de fonctionnement de l'AFM sera présenté ainsi que le protocole expérimental mis en place.

3.1. Analyse des Sillons par AFM

3.1.a. Principe de l'AFM

La figure B-10 illustre le principe de fonctionnement de l'AFM. L'AFM permet d'analyser la topographie d'une surface par un balayage d'une sonde. Celle-ci est une pointe extrêmement fine, de l'ordre du nm, positionnée à l'extrémité d'un micro-levier flexible, et amenée à une distance de quelques angströms de la surface.

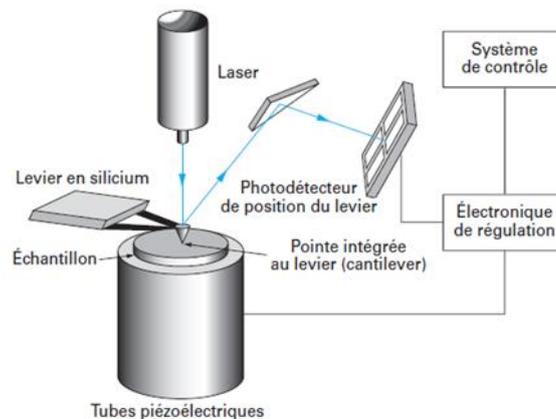


Figure B-10: Schéma d'un dispositif AFM [91]

La pointe vient balayer la surface et mesure les variations de forces d'interactions attractives ou répulsives entre celle-ci et la surface. Ces forces peuvent être de type de Van der Waals, magnétiques, électrostatiques ou capillaires selon l'échantillon analysé. Lors du déplacement de la pointe au voisinage d'une surface, les forces d'interactions entre la pointe et l'échantillon engendrent des déformations au niveau du micro-levier. L'analyse de la déviation du micro-levier est réalisée à l'aide d'un laser et d'un photo-détecteur, ce qui permet d'accéder à la topologie de la surface.

Les différents modes d'utilisation de l'AFM sont représentés en figure B-11. Ils sont utilisés en fonction des informations recherchées et de la nature du matériau [91] :

- Le mode « contact » (figure B-11a) pour lequel la pointe est continuellement appuyée sur l'échantillon. Ce mode permet d'obtenir la topographie haute résolution de surface de l'échantillon et il est adapté aux matériaux non-conducteurs.

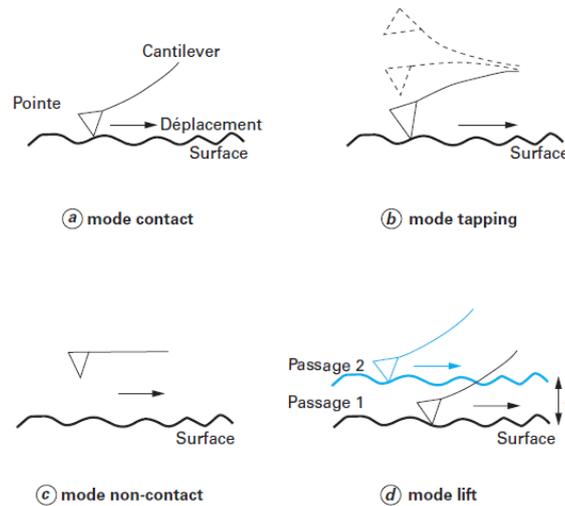


Figure B-11 : différents modes utilisés en AFM [91]

- Le mode « tapping (figure B-11b) qui utilise une sonde en vibration permanente de telle sorte que la pointe entre en contact avec la surface de façon discontinue en la « tapotant ». La majeure partie du temps, la pointe ne touche pas la surface. Ainsi, ce mode permet d'éviter la torsion du micro-levier sans dégrader la pointe. Ce mode permet de donner une image de la topographie et de la composition chimique de surface.
- Le mode « non-contact vibrant » (figure B-11c) où la pointe se déplace à une distance supérieure à 10 nm de la surface. Ce mode permet un balayage rapide de surfaces planes et évite la dégradation de la pointe et de l'échantillon.
- Le mode « lift » (figure B-11d) consistant à effectuer un premier passage en mode contact et le second sans contact.

Dans ce travail de thèse le mode « tapping » a été utilisé. Dans cet objectif il a été nécessaire de choisir une pointe adaptée à ce mode et à nos géométries étudiées.

3.1.b. Choix de la pointe

Deux types de pointes ont été testés :

- une pointe EBD-HAR (fournisseur Nanoandmore): de forme conique caractérisée par un rayon de courbure de 7 nm et d'angle de cône de 8° , avec un revêtement DLC (Diamond Like Carbon) sur l'embout.
- une pointe Al/BS-NSC15 (fournisseur MikroMarsch): de rayon de courbure de 8 nm et d'angle de cône de 40° . La pointe est faite de silicium de type n.

La pointe EBD-HAR présente un revêtement DLC bien adapté à la caractérisation de matériaux durs, comme l'oxyde de zinc. Ce revêtement permet de garantir une durée d'utilisation plus longue de la pointe.

Une comparaison entre les deux types de pointe est effectuée à l'aide d'une grille étalon en oxyde de silicium de dimensions connues dont les caractéristiques sont données en figure B-12a).

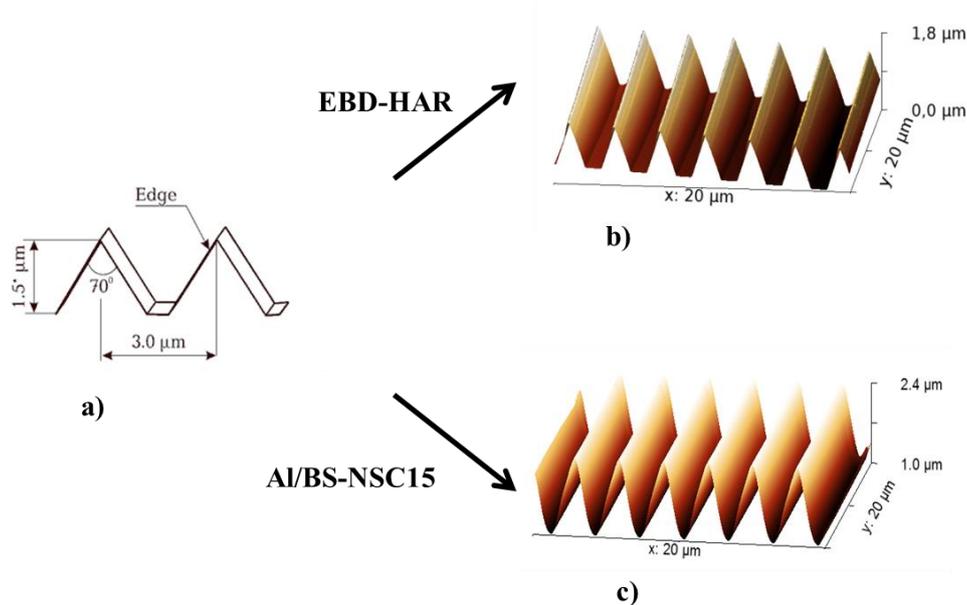


Figure B-12 : Comparaison de deux types de pointes EBD-HAR (en haut) et Al/BS-NSC15 (en bas)

Les figures B-12b et B-12c représentent les profils de cette grille étalon selon les deux types de pointe. La pointe EBD-HAR permet de retrouver des résultats plus fidèles aux géométries du motif analysé que l'autre pointe. Du fait de ces observations, nous avons réalisé la suite de nos expériences avec la pointe EBD-HAR.

3.2. Acquisition des images et précision des mesures

L'acquisition se fait selon le protocole suivant :

- un microscope optique intégré à l'AFM permet dans un premier temps de repérer la zone d'intérêt.
- une première acquisition sur une fenêtre d'analyse de 30 μm × 30 μm permet dans un second temps d'identifier chaque grain et les sillons associés à chaque grain. Une comparaison entre chaque image AFM obtenue est réalisée avec les images MEB des échantillons après passage au FIB. Cette première étape est importante car elle permet de distinguer de manière rigoureuse les grains analysés et les sillons.
- chaque sillon est ensuite indépendamment analysé selon une fenêtre d'analyse d'ouverture plus réduite (4 μm × 6 μm).

La résolution instrumentale latérale est de l'ordre de la taille du rayon de contact de la pointe, soit ici de 7 nm. La résolution verticale est généralement considérée de l'ordre de quelques angströms. D'autre part, nous avons effectué l'acquisition des images de chaque sillon avec toujours la même vitesse de déplacement de la pointe.

3.3. Application du modèle de Mullins

De manière à appliquer le modèle de Mullins, l'évolution des profils des sillons (donnés par l'analyse AFM) au cours du chauffage est caractérisé par les grandeurs géométriques suivantes : la largeur du sillon notée W , la profondeur du sillon notée d , l'angle d'ouverture du sillon notée ψ .

L'évolution des profils sous chauffage micro-ondes ou conventionnel est affecté par deux paramètres, la température de recuit T_j et le temps de recuit t_n .

Le choix des températures de recuits est effectué de manière à être dans des conditions où le transfert de matière en surface est prédominant. La diffusion surfacique est active tout au long du frittage (cf §A-3) mais prédomine aux basses températures pendant l'étape initiale du frittage jusqu'au début de l'étape intermédiaire. Ainsi, pour un système présentant un taux de densification élevé, et stable (gros grains), la réalisation de recuits en dessous de la température de frittage devraient générer uniquement des transports de matière en surface des grains. Les températures de 650°C et 1000°C ont été ainsi sélectionnées dans le cadre de cette étude.

A 650°C, les recuits ont été réalisés pour des durées de 10, 30, 60 et 100 h. A 1000°C, les temps de recuits sont sélectionnés afin de tenir compte de l'évolution en loi de puissance de la largeur des sillons (équation B-3) soit 4, 20, 60 et 165 min. A cette température, les temps de recuits sélectionnés sont plus courts pour tenir compte d'une cinétique de diffusion plus importante.

$$W = K \times (Cst \times t)^{1/n} \quad \text{B-3}$$

Le four conventionnel utilisé dans le cadre des recuits est le même que celui employé pour l'élaboration des échantillons présentés en partie B-1. La cavité micro-ondes utilisée et son instrumentation seront présentés dans la partie C.

Un protocole expérimental a été développé, il présente la manière dont est mesurée l'ensemble des données pour appliquer le modèle de Mullins : profondeur d , largeur W , et angle d'ouverture des sillons ψ à une température et un mode de chauffage donné. Ce protocole est présenté ci-dessous :

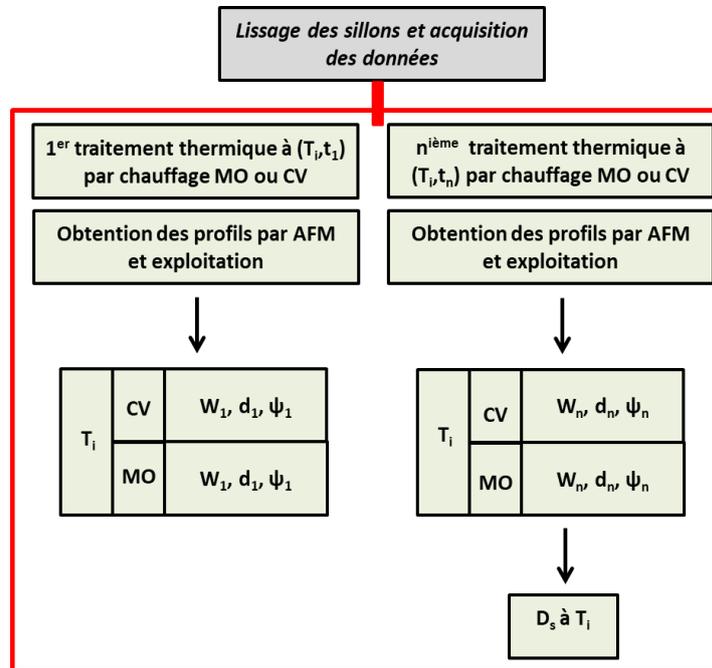


Figure B-13 : Protocole expérimental de cette étude

Pour chaque température et type de chauffage, les sillons sont caractérisés par AFM après chaque recuit. L'évolution des différents paramètres géométriques des sillons permettront de déterminer le type de transport et l'influence du type de chauffage.

L'exploitation des données AFM a nécessité le développement d'outils d'analyse sous le logiciel Matlab. Ils sont présentés dans la section suivante.

4. Traitement des données

Une image AFM correspond à une représentation 2D de données acquises par le microscope, la valeur des pixels représente ainsi les hauteurs selon l'axe z mesurées dans le plan (x, y) . Le traitement des images a été réalisé avec le logiciel Matlab¹ afin de traiter un grand nombre d'images et réaliser une analyse identique pour chacune d'elle. Pour cela, les données de l'AFM sont au préalable exportées sous format ASCII par le logiciel Gwyddion².

L'analyse d'un sillon à partir d'une image correspond à déterminer sa largeur moyenne et sa profondeur moyenne sur toute sa longueur. Pour cela, il est nécessaire de réaliser des

¹ <https://fr.mathworks.com/>

² : <http://gwyddion.net/>

opérations de segmentation de l'image. Cette segmentation consiste à isoler un objet (sillon) de l'ensemble de l'image afin d'en déterminer ses caractéristiques (largeurs, profondeurs).

4.1. Prétraitement des données

Correction de l'inclinaison de la surface

A l'échelle de la mesure (nanomètre), le polissage et/ou la fixation de l'échantillon sur le support du microscope ne permettent pas d'avoir une surface parfaitement horizontale. Le rendu de l'image brute présente alors une surface inclinée qu'il faut corriger avant analyse.

La première étape du prétraitement consiste donc à rechercher le plan qui approximera au mieux la surface de l'échantillon (figure B-14). Cette opération exclue la présence de particules fines et/ou de porosité de surface, et le sillon.

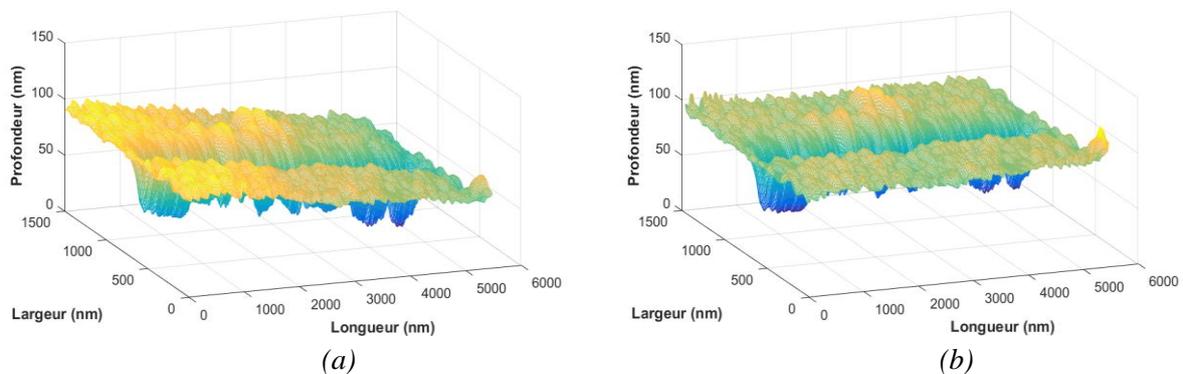


Figure B-14: Image brute du sillon (a) et après correction de l'inclinaison de la surface (b)

Alignement du sillon dans le plan (x, y)

Pour réaliser l'analyse des images, le sillon doit être orienté de manière à ce qu'il soit parallèle à l'axe des x (choix arbitraire). Pour cela, un seuillage « grossier » est effectué sur l'image avec un seuil fixé entre le minimum de l'image (fond du sillon) et le niveau moyen du plan déterminé lors du prétraitement n°1.

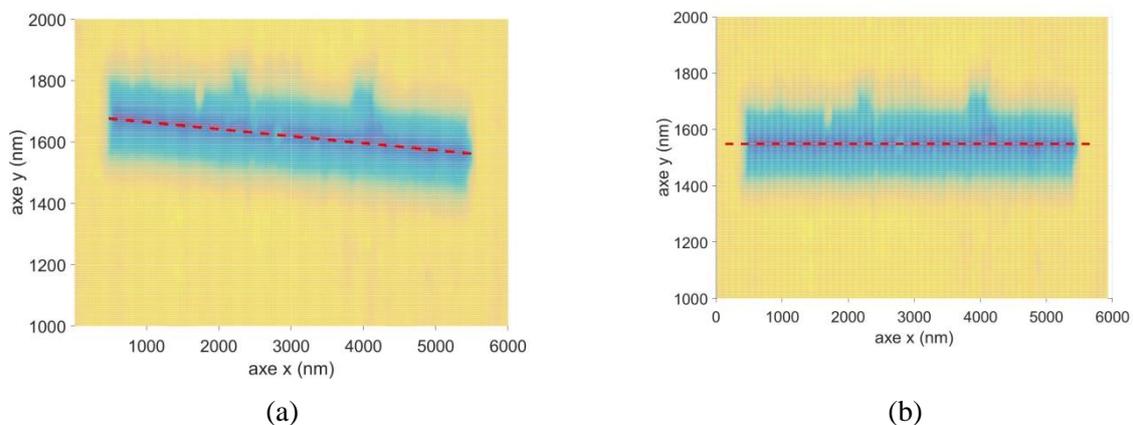


Figure B-15 : Orientation du sillon avant (a) et après traitement (b)

Sur les points situés sous ce seuil (« fond » du sillon), une droite de régression linéaire est estimée et permet de déterminer l'angle entre cette droite de régression et l'axe O_x . L'application de la rotation inverse permet de « redresser » l'image et d'aligner le sillon à l'horizontal selon O_x (figure B-15).

4.2. Méthodes de segmentation d'images

La segmentation de l'image permet de séparer celle-ci en deux régions distinctes : la « surface » de l'échantillon et le « sillon » que l'on cherche à caractériser.

Plusieurs méthodes de segmentation ont été testées. Après prétraitement de l'image brute, la méthode de segmentation suit deux étapes consécutives :

- Segmentation par détection de contours (étape M0) et détermination de maxima locaux (étape M1).

ou

- Segmentation par détection de contours (étape M0) et détection de la surface (étape M2)

L'étape M1 vient déterminer les maxima encadrant le sillon de manière à calculer par la suite la largeur. La méthode M2 quant à elle considère le plan moyen de la surface dont les intersections autour du sillon viennent définir la largeur. L'étape M1 étant la moins sensible aux imperfections de surface (porosités, impuretés), c'est celle-ci qui est mise en œuvre et qui est détaillée dans la partie suivante. Une comparaison des étapes M1 et M2 est donnée en Annexe 1.

4.2.a. Méthode M0

Cette méthode utilise le modèle de détection de contours actifs proposée par F.Chan et A.Vese [92]. . L'idée de cette méthode est de déplacer les points pour les rapprocher des zones de fort gradient tout en conservant des caractéristiques comme la courbure du contour ou la répartition des points sur le contour. L'algorithme va tenter à chaque itération de trouver un

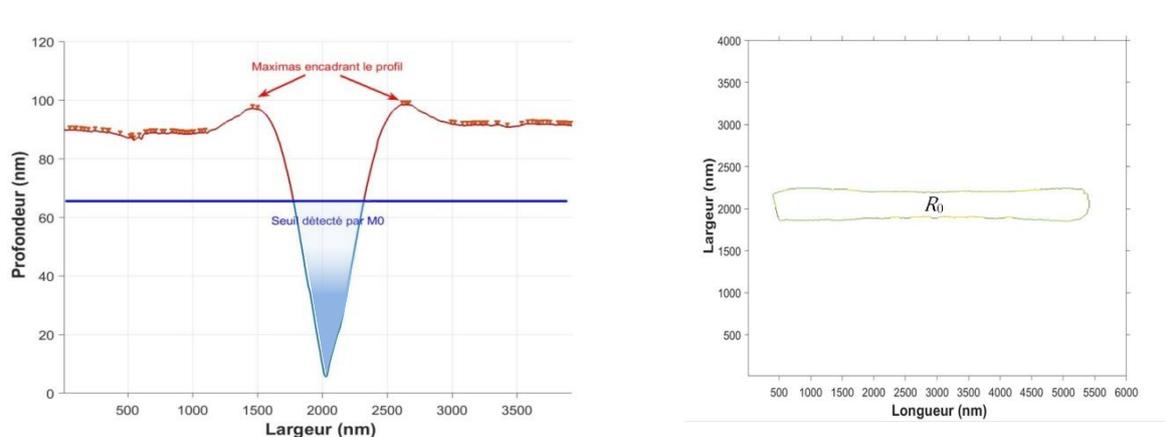


Figure B-16 : Résultat d'une segmentation de type Chan and Vase avec la région définie par la méthode M0

meilleur positionnement pour le contour de manière à épouser au mieux les formes de l'objet d'intérêt (ici le sillon). L'hypothèse sous-jacente à cette segmentation est que les deux régions doivent suivre une distribution normale de niveaux. Cependant, les images AFM présentent des imperfections ne respectant complètement cette hypothèse. En effet si la région « plane » est bien définie, la région « sillon » reste assez peu homogène et ne suit pas une distribution normale. D'autre part, des impuretés sont présentes dans le sillon ou en surface, ce qui peut biaiser les résultats de la segmentation.

La figure B-16a présente ainsi les contours de la région R_0 définissant le sillon (étape M0), ainsi que le résultat de la segmentation pour une ligne de profil donnée (figure B-16b). Compte tenu des caractéristiques des échantillons analysés, on constate que cette méthode a tendance à sous-estimer la région R_0 qui couvre le sillon, le bord de celui-ci n'étant presque jamais atteint. Cette méthode **a donc été complétée par une seconde étape M1**.

4.2.b. Etape M1 : Détermination des maxima locaux

Tout d'abord, un filtrage est réalisé sur la région R_0 (méthode M0) qui permet d'exclure certains profils aberrants de cette région dont les caractéristiques (largeurs, hauteurs) sont trop faibles du fait de la présence d'impuretés dans le sillon.

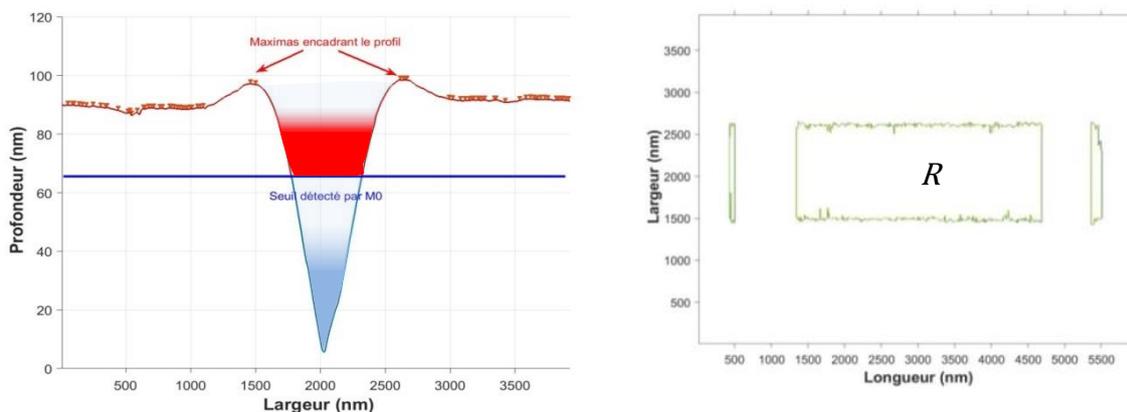


Figure B-17 : Résultat de la détection des profils via la méthode M1

Pour un profil donné et valide, la méthode M1 détermine alors les deux maxima locaux, les plus proches, encadrant la région R_0 . Afin d'illustrer ce principe, on représente en figure B-17a un profil sur lequel est définie la région R_0 déterminée précédemment (zone bleue) et la nouvelle région R_1 déterminée par la méthode M1 et définie par les deux maxima (zone bleu + zone rouge). Cette procédure est appliquée sur tous les profils valides du sillon selon l'axe O_y . La figure B-17b présente la nouvelle région R réunissant l'ensemble des différents profils valides.

La figure B-18 présente la reconstitution 3D de l'ensemble des profils valides pour un sillon donné dont les caractéristiques géométriques seront ensuite déterminées.

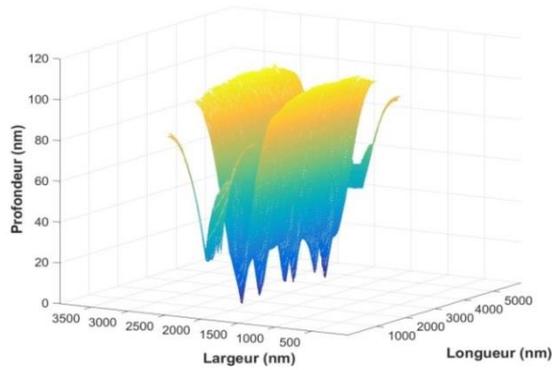


Figure B-18 : Vue 3D du sillon après traitement

4.3. Extraction des caractéristiques géométriques du sillon

A l'issue de l'application de l'étape M1, différentes grandeurs sont extraites de la région R : la largeur, la profondeur et l'angle d'ouverture du sillon.

Calcul de la largeur du sillon

Sur chaque profil valide, selon l'axe O_y , la largeur du sillon (w) est déterminée. Celle-ci correspond à la distance (en nm) entre les deux extrémités du profil borné par la région R (figure B-19).

A partir des estimations $de w$ sur les différents profils, une analyse statistique permet de déterminer :

- La largeur W du sillon (équation B-4) définie comme la valeur moyenne des différentes largeurs w .
- Un écart-type σ_w

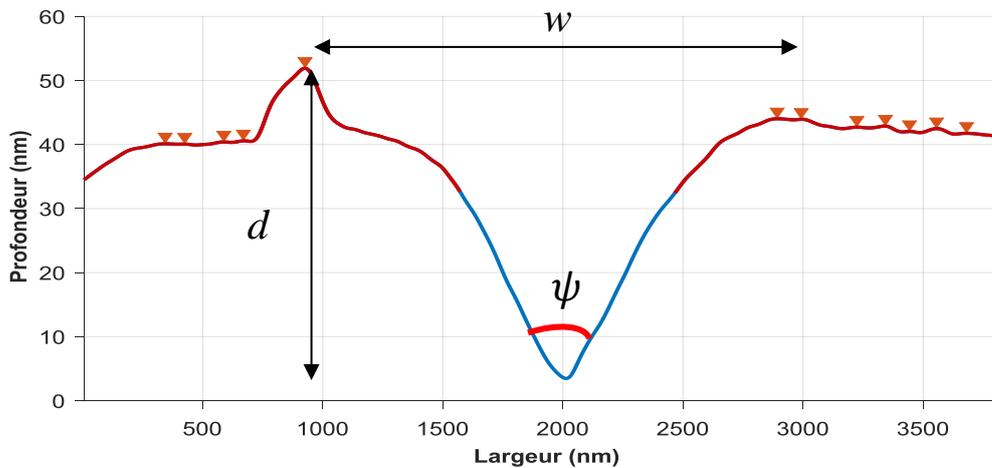


Figure B-19 : Définition de la largeur et de la profondeur à partir d'un profil

Calcul de la profondeur du sillon

Sur chaque profil valide, selon l'axe O_y , la profondeur du sillon (d) est déterminée. Celle-ci correspond à l'écart (en nm) entre le niveau maximal (surface) et le niveau minimal (fond) de la région R (figure B-19).

Tout comme pour la largeur, une analyse statistique des profondeurs d du sillon sur les différents profils permet de déterminer la profondeur médiane du sillon ainsi qu'un écart-type σ_D .

Calcul de l'ouverture du sillon

Sur chaque profil valide, selon l'axe O_y , l'ouverture (ψ) du sillon est déterminée. Celle-ci est définie par l'angle (en degrés) entre les bords du sillon au fond de celui-ci (figure B-19). Cette ouverture est déterminée par la relation suivante :

$$\psi = 2 \times \tan^{-1} \frac{w}{2 \times d} \quad \text{B-4}$$

Tout comme pour la largeur, une analyse statistique des angles d'ouverture ψ du sillon sur les différents profils permet de déterminer l'angle médian du sillon ainsi qu'un écart-type σ_ψ .

5. Réalisation des échantillons pour l'application de la MSC

En plus de la méthodologie employée pour caractériser le transport de matière pour des échantillons denses de ZnO par chauffage micro-ondes ou conventionnel, nous avons également étudié la densification de ce même matériau par les deux modes de chauffage. Dans cette partie est présentée la méthode utilisée pour déterminer l'énergie d'activation apparente de la densification (notée E_a) au cours du frittage de ZnO, à savoir la méthode MSC (Master Sintering Curves) [34]. L'estimation de l'énergie d'activation apparente est un moyen de caractériser le frittage et distinguer le comportement du matériau sous trois types de chauffage, à savoir un chauffage conventionnel, et deux chauffages micro-ondes à des fréquences de 2,45 et 5,8 GHz.

5.1. Principe

Ce modèle exprime la vitesse de densification en supposant les mécanismes de densification simultanés de diffusion en volume et de diffusion aux joints de grains. La vitesse de retrait linéaire instantanée est donnée dans ce cas par l'équation suivante :

$$-\frac{dL}{Ldt} = \frac{\Omega\gamma}{k_B T} \left(\frac{\Gamma_v D_v}{G^3} + \frac{\Gamma_{GB} \delta D_{GB}}{G^4} \right) \quad \text{B-5}$$

avec γ l'énergie de surface, Ω le volume atomique, k_B la constante de Boltzmann, T la température absolue, G la taille moyenne des grains, dL/dt le retrait linéaire dans le temps, D_{GB} et D_v respectivement les coefficients de diffusion aux joints de grains, et en volume et δ l'épaisseur du joint de grains.

De plus, si l'on considère un retrait isotrope, qu'un seul mécanisme est prédominant durant le cycle de frittage, et que la taille des grains est seulement fonction de la densité notée ρ , alors en séparant les termes dépendant de la densité des autres constantes, on peut écrire l'équation B-6:

$$\int_{\rho_0}^{\rho} \frac{[(G(\rho))]^n}{3\rho\Gamma(\rho)} d\rho = \int_{t_0}^t \frac{\gamma\Omega D_0}{k_B T} \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) dt \quad \text{B-6}$$

avec $n=3$ ou 4 , respectivement pour la diffusion en volume ou aux joints de grains et ρ_0 la densité en crue de l'échantillon.

Cette équation prend en compte dans sa partie gauche des variables associées à la microstructure (taille de grains, densité) et dans sa partie droite des termes ne dépendant que du temps et de la température (t et T). La MSC est la relation qui lie la densification $\rho(t, T)$ à l'histoire thermique $\theta(t, T)$:

$$\rho = f(\theta) \quad \text{B-7}$$

avec

$$\theta(t, T(t)) \equiv \int_{t_0}^t \frac{1}{T} \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) dt \quad \text{B-8}$$

Expérimentalement à partir des courbes dilatométriques on détermine $\rho(t, T)$ pour différentes vitesses de chauffe. Egalement, à partir des différents cycles thermiques, de ces mêmes courbes dilatométriques, on détermine $\theta(t, T(t))$. De ces évolutions, l'énergie d'activation est extraite à partir d'une minimisation de l'écart entre les courbes $\rho(t, T) = \log[\theta(t, T(t))]$ pour chaque vitesse et la courbe moyenne de ces courbes par une méthode des moindres carrés.

5.2. Application de la méthode

La première étape de cette méthode consiste à réaliser la mesure des retraits au cours du frittage d'où est extrait un coefficient de densification ($\Phi(t)$) défini selon la relation :

$$\Phi(t) = \frac{\rho(t) - \rho_0}{\rho_f - \rho_0} \quad \text{B-9}$$

La figure B-20 présente dans le cadre du frittage de ZnO l'évolution de ce coefficient de densification en fonction de la température pour quatre vitesses de chauffe différentes en chauffage conventionnel.

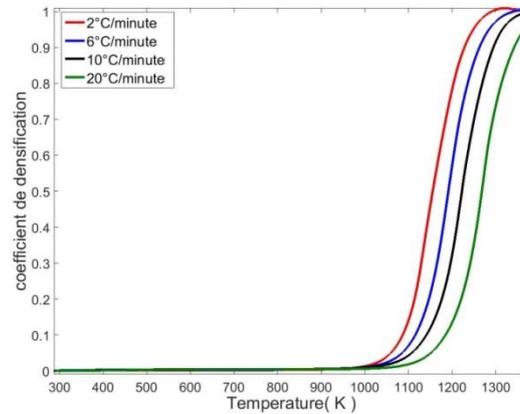


Figure B-20: Courbes de densification de ZnO en fonction de la température pour 4 vitesses de chauffage différentes

La figure B-21 montre les variations du coefficient de densification en fonction de $\log(\theta)$ pour chaque vitesse de chauffe. La valeur de θ est calculée ici à chaque pas de temps, en utilisant une valeur arbitraire de l'énergie d'activation.

La méthode des moindres carrés est utilisée afin de rechercher la valeur de l'énergie d'activation E_a qui minimise les écarts entre les différentes courbes et leur courbe moyenne.

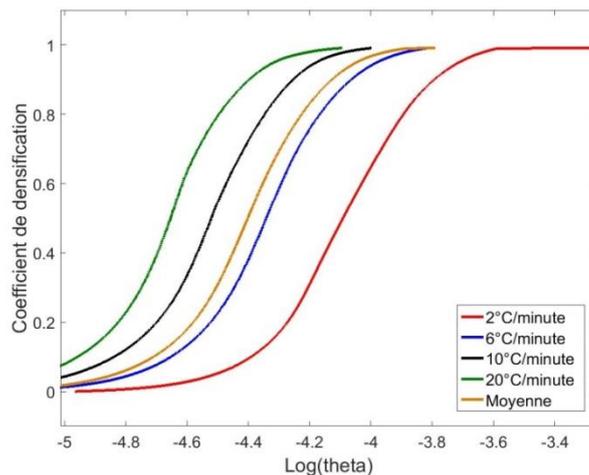


Figure B-21: MSC issue des courbes expérimentales de la figure B-22

5.3. Mesures dilatométriques d'échantillons de ZnO

Pour des mesures dilatométriques, des échantillons sont réalisés par compression uniaxiale à 100 MPa suivi d'une compression isostatique à 300 MPa. Pour le chauffage

conventionnel, des échantillons d'un diamètre de 8 mm et de hauteur 4 mm sont mis en forme. Pour le chauffage micro-ondes 5,8 GHz, des échantillons de diamètre 10 mm et d'une épaisseur de 6 mm sont fabriqués. Pour le chauffage micro-ondes 2,45 GHz, les échantillons utilisés ont un diamètre de 10 mm pour une épaisseur de 4 mm.

5.3.a. Frittage Micro-ondes

Le chauffage MO à une fréquence de 2,45 GHz (noté MO 2,45GHz) est réalisé dans une cavité multimode (SAIREM, France). L'instrumentation de cette cellule de frittage découle de travaux menées dans le cadre de la thèse de D.Zymelka [93]. Le dispositif comprend un magnétron pouvant délivrer une puissance comprise entre 300 et 3000 W. Un creuset réfractaire composé de fibres d'alumino-silicates et comportant un anneau de carbure de silicium a été réalisé dans le cadre des travaux de la thèse de F.Zuo [37], et est utilisé dans cette étude. Les vitesses de chauffe sélectionnées pour la réalisation du frittage sont de 10, 30, 50, et 100°C/min.

Le chauffage MO à une fréquence de 5,8 GHz (noté MO 5,8GHz) est réalisé dans une cavité monomode (IBF, GEN 5800/0,8 KWS CSWP). Développée dans le cadre de cette thèse, le dispositif est présenté dans le chapitre C. Les puissances délivrées par le magnétron peuvent varier entre 80 et 800 W. Un creuset adapté aux dimensions du guide d'onde permet d'isoler thermiquement l'échantillon à densifier. Les vitesses de chauffe sélectionnées dans cette configuration de chauffage sont ici de 5, 10, 18 et 25°C/min.

Pour ces deux dispositifs, l'acquisition de la température est effectuée par l'utilisation d'un pyromètre (Lumasense, IGAR 6) orienté de manière à viser la surface de l'échantillon. D'autre part, un suivi visuel est assuré par l'utilisation d'une caméra CCD. Celle-ci permet d'acquérir des images au cours du cycle thermique, à partir desquelles le retrait diamétral de l'échantillon est mesuré.

Dans le cadre du chauffage MO 5,8 GHz, le choix des vitesses de chauffe a été réalisé en fonction des limites de puissance. On remarque en effet la formation de plasmas en surface de l'échantillon d'oxyde de zinc pour des températures supérieures à 800°C si l'on injecte des puissances trop importantes. Ce phénomène non retrouvé dans le cadre du frittage MO 2,45 GHz peut s'expliquer par les intensités de champs électriques plus intenses dans le cadre de ce chauffage monomode. D'autre part, Yang [94] montre d'autre part que les propriétés diélectriques du ZnO sont modifiées lorsqu'il est porté aux hautes températures. Ce phénomène pourrait être directement lié à la concentration en défauts ponctuels (lacunes d'oxygène et d'atomes interstitiels de zinc) dans ZnO, dont la densité augmente avec la température, ce qui a pour conséquence d'augmenter la conductivité. Il en résulte une modification de l'absorption du champ électromagnétique par ZnO au cours du chauffage. Il a été donc nécessaire de travailler à des vitesses de chauffage plus faibles de manière à pouvoir réaliser un cycle thermique contrôlé.

On note que l'utilisation de faibles rampes de température a pour conséquence de travailler à de plus faibles puissances. Ainsi, l'utilisation de faibles puissances pourrait impacter l'action

de l'« effet micro-ondes » au cours du frittage, atténuant ainsi les différences que l'on pourrait observer par la suite lors des comparaisons du frittage de ZnO selon le mode de chauffage.

5.3.b. Frittage conventionnel

Le frittage **conventionnel** est réalisé dans un dilatomètre vertical sous air équipé d'un four résistif (Setsys 16/18, SETARAM, France). Le cycle thermique est régulé en temps réel par un thermocouple de type K. Au sein de ce dispositif l'échantillon est disposé sur un équipement en alumine, puis un palpeur vient au contact de l'échantillon par l'application d'une faible charge. Les variations dimensionnelles de l'échantillon (hauteur) au cours du frittage sont enregistrées permettant de calculer le taux de densification par la suite. Le frittage conventionnel est réalisé pour des vitesses de chauffe de 2, 6, 10, et 20°C/min jusqu'à 1100°C avec un palier de 10 minutes.

La présentation des différents moyens mis en œuvre et des techniques utilisées dans le cadre du travail de préparation associé à la réalisation de nos expériences ayant été effectuée, nous présenterons dans la partie suivante le développement et l'instrumentation du four micro-ondes 5,8 GHz dont le dispositif a été établi au cours de cette thèse.

Chapitre C

Développement et Instrumentation d'un dispositif de chauffage micro-ondes à 5,8 GHz

Le dispositif de chauffage micro-ondes utilisé pour les recuits des sillons est une cavité monomode 5,8 GHz dont la mise en place a entièrement été réalisée au cours de cette thèse. L'objectif est d'une part d'être capable de réaliser un cycle de chauffage contrôlé. D'autre part, la configuration devra permettre de suivre le retrait de l'échantillon afin de réaliser des mesures de dilatométrie. Ce chapitre présente ainsi le dispositif et les outils mis en place pour le suivi du procédé (dilatométrie optique, pyrométrie, régulation de la température, mesures des puissances micro-ondes).

1. Dispositif expérimental

1.1. Eléments de la cavité micro-ondes

La cavité monomode 5,8 GHz a été réalisée par l'atelier de l'Ecole des Mines. Les différents éléments du dispositif sont représentés en Figure C-1. La production d'ondes électromagnétique est assurée par un magnétron. Ce dernier provient de la société IBF (GEN5800/0.8KW5CSWP) et permet de délivrer une puissance micro-ondes variant de 80 à 800 W par pas de 10 W. Le magnétron est relié par une bride de sortie au guide d'onde qui transmet les ondes dans la cavité. Un circulateur est positionné à la sortie du magnétron et permet de transmettre la puissance incidente vers la cavité résonnante. La puissance réfléchie est dissipée par une charge à eau, ce qui permet de protéger le générateur. Deux détecteurs sont disposés sur le circulateur de manière à mesurer respectivement la puissance incidente (notée P_i) et la puissance réfléchie (notée P_r) ce qui permet de calculer la puissance dissipée ($P_d = P_i - P_r$) dans la cavité. De manière à éviter une surchauffe de la cavité pendant le chauffage, un système de circulation d'eau froide vient refroidir la cavité centrale tout au long d'un cycle thermique.

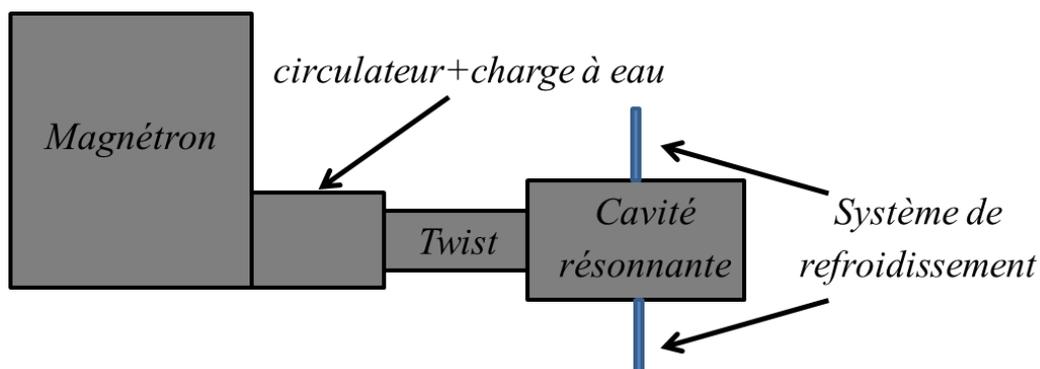


Figure C-1 : Illustration 3D du dispositif MO initial utilisé pour les recuits des sillons

Un twist est disposé entre le circulateur et la cavité résonnante de manière à faciliter la mise en place des outils nécessaires au suivi de dilatométrie (pyromètre + caméra). La cavité micro-onde est ainsi tournée de 90 degrés. En effet, Zymelka [93] a montré que dans une disposition de la caméra (mesurant le retrait) selon l'axe vertical, l'air chauffé par la surface de l'échantillon provoque un « effet mirage » qui détériore significativement la qualité des images obtenues. Un montage avec une caméra placée horizontalement permet de réduire de

manière significative cet effet. D'autre part, on note que cette configuration permet de diminuer ou d'éliminer d'éventuels phénomènes de convection provenant de l'ouverture de la cheminée (air froid) à l'origine de gradients thermiques au niveau de l'échantillon comme montré dans la thèse de J. Croquesel [6].

Le guide d'onde de type WR159 est en alliage d'aluminium, sa section interne ($a \times b$) est telle que $a = 40,39 \text{ mm}$ et $b = 19 \text{ mm}$. Le guide d'onde constituant la cavité est constitué de trois éléments (figure C-2)

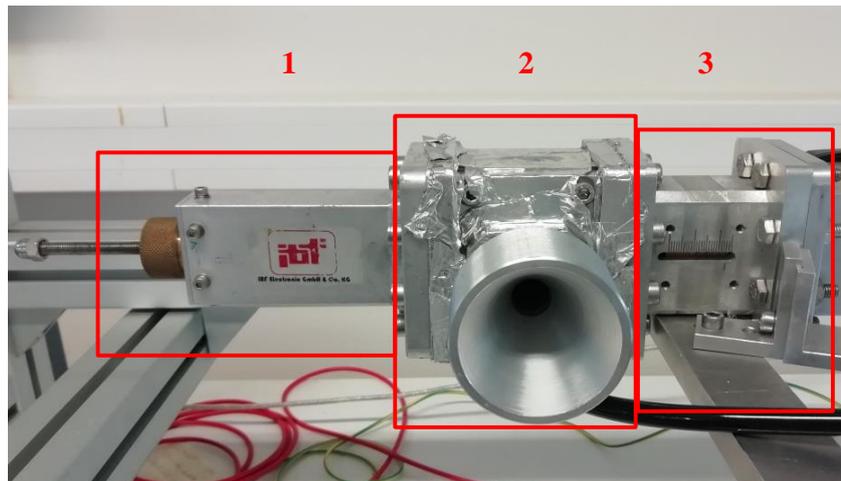


Figure C-2 : Eléments constitutifs du guide d'onde, en (1) le piston de court-circuit, en (2) la cavité centrale, et en (3) l'iris mobile

- 1) Le piston de « court-circuit » ferme la cavité par une paroi conductrice en aluminium réfléchissant l'onde incidente. La position de ce dernier est réglable manuellement de manière à ajuster la longueur de la cavité et positionner un maximum du champ \vec{E} au niveau de l'échantillon.
- 2) La cavité centrale est représentée en Figure C-3 d'une longueur de 76 mm, avec une ouverture circulaire centrée de 16 mm de diamètre sur laquelle vient se greffer une cheminée. Initialement d'aspect cylindrique, la cheminée a été modifiée pour adopter une forme conique pour des raisons de facilité de visualisation pour les mesures de dilatométrie. La présence d'une cheminée est nécessaire afin d'éviter les fuites électromagnétiques, d'assurer la visée par pyrométrie de manière à acquérir la température, et de réaliser le suivi visuel de l'échantillon au cours du chauffage. L'échantillon à chauffer est disposé dans cette partie de la cavité. Un isolant fibreux d'alumine/silice est inséré au centre de la cavité de manière à isoler thermiquement l'échantillon et protéger la cavité.

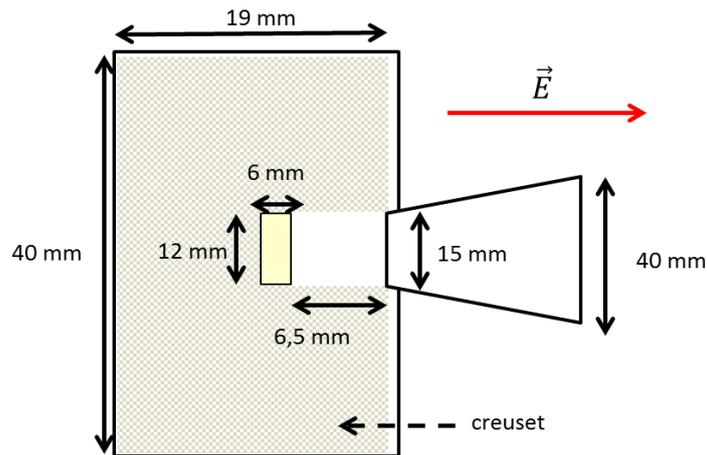


Figure C-3 : Ensemble creuset/échantillon

- 3) L'iris (Figure C-4) permet de réfléchir partiellement la partie de l'onde réfléchi par le piston court-circuit tout en laissant passer l'onde incidente. Il est constitué d'une pièce de métal d'une longueur de 35 mm, dans lequel deux parois en cuivre viennent définir une ouverture. Il peut se déplacer sur une distance de 40 mm.

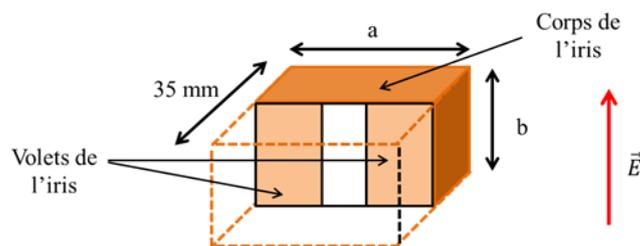


Figure C-4 : Schéma de l'iris

1.2. Répartition du champ électrique dans la cavité

1.2.a. Mode de chauffage utilisé : TE_{105}

La cavité est accordée selon le mode TE_{105} . Selon ce mode, 5 ventres du champ électrique sont présents entre l'iris et le piston court-circuit. La figure C-5 représente la configuration selon ce mode TE_{105} . On peut visualiser ici les variations du champ électrique par rapport à l'échantillon d'oxyde de zinc (en blanc) toujours centré dans le guide. Il est possible de positionner l'échantillon sous une intensité de champ électrique donnée en modifiant les positions de l'iris et du piston court-circuit. Sur cette figure, l'échantillon est placé au maximum du champ électrique.

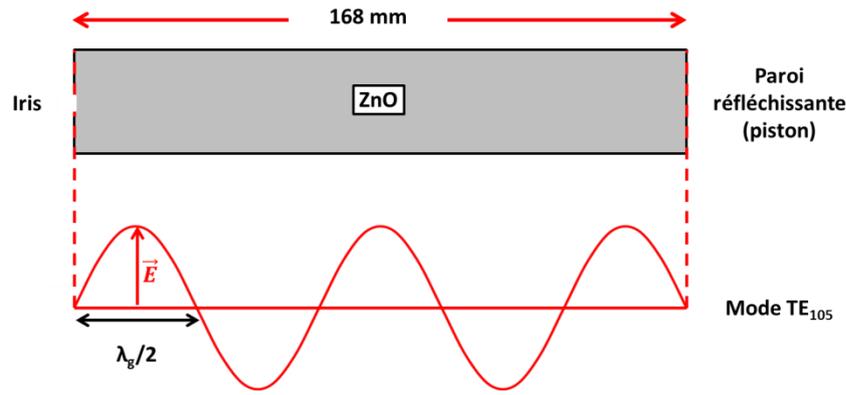


Figure C-5 : Propagation du champ électrique selon le mode TE_{105}

L'onde EM dans un guide d'onde de type WR159 (où $\lambda_c = 2 \times a = 80,7 \text{ mm}$) est caractérisée par une longueur d'onde guidée $\lambda_g = 67,26 \text{ mm}$.

La longueur du guide d'onde est donnée par la relation $L = p \times \frac{\lambda_g}{2}$, où p est le nombre de ventres. Pour 5 maxima de champ \vec{E} , la longueur de la cavité est de 168mm.

Un VNA (*Analyseur Réseau Vectoriel*) permet de vérifier la résonance de la cavité, à vide, et en présence des différents éléments introduits lors du chauffage (échantillon, creuset).

1.2.b. Influence de la distance L et optimisation de l'ouverture de l'iris

Le VNA est un instrument permettant de décrire le comportement électrique de réseaux électriques linéaires en fonction des signaux d'entrée d'un circuit électrique sur une plage de fréquence étendue [95]. Le VNA, positionné à la place du générateur, mesure le coefficient de réflexion Γ défini par le ratio de la puissance réfléchi sur la puissance incidente. A partir de Γ le Rapport d'Ondes Stationnaires (ROS) est défini par :

$$ROS = \frac{1 + |\Gamma|}{1 - |\Gamma|} \quad \text{C-1}$$

Ce coefficient traduit, dans le cas de propagation des ondes, la qualité d'un système (cavité) à recevoir la puissance émise par une source. Lorsque le ROS est petit (proche de 1), le système est considéré comme adapté, c'est-à-dire que le maximum de la puissance incidente est dissipée dans la cavité, et donc la puissance réfléchi en direction du circulateur est faible.

Ouverture de l'iris

L'influence de l'ouverture de l'iris sur le ROS est étudiée de manière à disposer d'une puissance dissipée suffisante pour réaliser le chauffage en présence du matériau. Le tableau C-1 présente les valeurs du ROS en fonction de l'ouverture de l'iris et l'impact sur la puissance réfléchi dans le cadre d'une configuration avec isolant et échantillon disposés au centre de la cavité.

La transmission de l'onde au sein de la cavité est très sensible à l'ouverture de l'iris. En effet, modifier d'un millimètre l'ouverture de l'iris fait varier d'environ 20% la puissance réfléchie. Une ouverture de 9 mm conduit à l'obtention d'un ROS de 1,4 ce que l'on considérera comme satisfaisant pour la suite de l'étude.

Tableau C-1 : Influence de l'ouverture de l'iris sur la qualité de la transmission

Ouverture d'Iris (mm)	ROS	Puissance réfléchie (%)
5	14,7	76,1
7	7,8	59,7
7,6	3,1	26,2
8	2,9	23,7
9	1,4	2,8

Influence de la distance L sur la qualité du ROS

Lorsque l'ouverture de l'iris est définie, la résonance de la cavité est vérifiée selon la longueur iris-piston théorique (L).

Soit (ic) la distance iris/centre de la cavité, et (pc) la distance piston/centre de la cavité. La longueur de la cavité est donnée par $L = pc + ic$.

Le tableau C-2 présente les positions de l'iris et du contre piston pour une cavité vide, et en présence du creuset et de l'échantillon de telle sorte à minimiser le ROS.

Tableau C-2: Mesures du ROS selon différentes configurations

	A vide	Avec creuset + échantillon
Configuration de la cavité selon le mode TE_{105}	$ic=84$ mm $pc=84$ mm ROS=1,07	$ic=84$ mm $pc=71$ mm ROS=1,85

L'introduction de l'échantillon et du creuset modifie la résonance. La valeur L n'est plus de 168 mm, $ic \neq pc$ implique que les maxima du champ électrique sont déplacés. Une valeur du ROS supérieure au cas de la cavité vide traduit des pertes diélectriques plus importantes dans les matériaux. La symétrie du système est rétablie en imposant la condition $ic = pc$ afin que l'échantillon soit positionné dans un ventre du champ électrique. Il en résulte la configuration suivante : $ic = pc = 79$ mm avec un ROS, plus important, de 2,06.

Les éléments majeurs constituants de la cavité micro-ondes ayant été présentés, la section suivante développera les éléments apportés à la cavité pour la réalisation des expériences de dilatométrie selon des cycles thermiques bien spécifiques.

2. Instrumentation de la cellule de chauffage

2.1. Suivi dilatométrique par caméra CCD

La figure C-6a présente le dispositif mis en place permettant l'acquisition de la température et le suivi des dimensions de l'échantillon au cours du chauffage. Le pyromètre est orienté de manière à acquérir la température par visée directe sur l'échantillon. Une caméra CCD SVS2050 MTLGEC (1600px × 1200 px) permet de visualiser indirectement l'échantillon grâce à un miroir. Un exemple d'une image obtenue par la caméra est visible en figure C-5b.

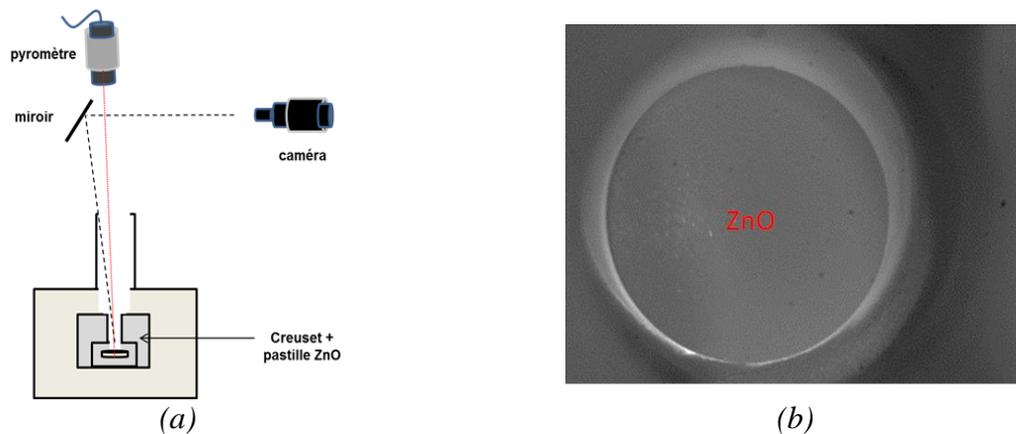


Figure C-6 : Dispositif de mesures optique et en température (a) et exemple d'une image capturée par la caméra au cours d'un cycle thermique

La figure C-7 présente le dispositif final en cours de fonctionnement avec les éléments constituant la cavité précédemment cités.

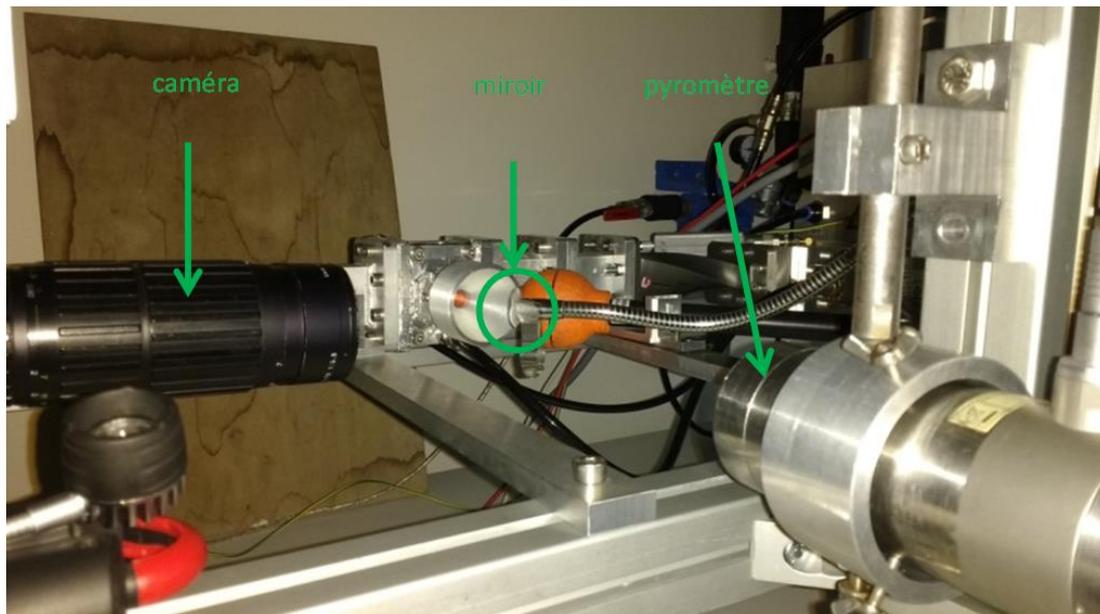


Figure C-7 : Dispositif de la cellule de chauffage micro-ondes monomode 5,8 GHz

Ce dispositif permet donc l'acquisition de la température et d'images en fonction du temps. Un programme Labview développé par D.Zymelka [93] permet de calculer le retrait diamétral en fonction du cycle thermique.

A partir du centre de l'échantillon, le programme recherche une variation de contraste selon la direction radiale pour un nombre de rayons donné (figure C-8). Pour chaque rayon (en bleu sur la figure), la variation de contraste permet d'identifier le bord de l'échantillon et définir un cercle moyen.

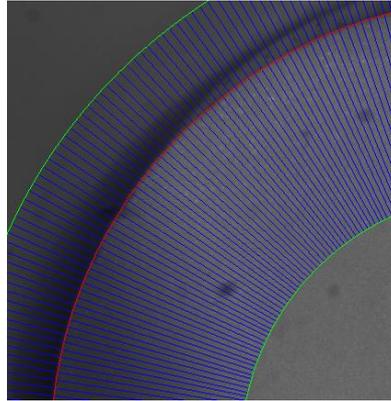


Figure C-8 : Rayons (bleu) et détection du contour d'un échantillon (rouge)

2.2. Mesure de la température par pyrométrie et estimation de l'erreur en température

La mesure de la température est effectuée par l'utilisation d'un thermocouple dans le cadre du chauffage conventionnel. Dans le cadre du chauffage micro-ondes, il a été montré que l'utilisation de thermocouples influence la distribution du champ EM et est à l'origine d'emballements thermiques ce qui en retour perturbe la mesure de température [36]. Un pyromètre (Lumasense IGAR 6 Advanced) a été utilisé dans ce travail pour mesurer la température des échantillons au cours des cycles de chauffage. Dans ce paragraphe, le principe de la mesure par pyrométrie est présenté. L'importance de l'étalonnage sur la mesure de la température est discutée.

2.2.a. Mesures par pyrométrie

Rappelons que tout corps porté à une température supérieure à 0 K rayonne des ondes électromagnétiques. Ce rayonnement thermique se propage à partir de la surface dans toutes les directions. Il est caractérisé par la luminance notée $L^0(T, \lambda)$ qui définit la répartition spectrale de l'énergie émise par un corps noir porté à une température T et est décrite par la loi de Planck (Equation C-2) :

$$L^0(T, \lambda) = \frac{C_1 \lambda^{-5}}{\exp\left(\frac{C_2}{\lambda T}\right) - 1} \quad \text{C-2}$$

Avec $C_1 = 2hc^2$ ($\text{W.m}^2\text{sr}^{-1}$) et $C_2 = \frac{hc}{k}$ (m.K) avec h la constante de Planck, k la constante de Boltzmann et c la célérité de la lumière, λ la longueur d'onde (m) et T la température (K).

Un corps noir est un objet qui absorbe le rayonnement qu'il reçoit, indifféremment de sa longueur d'onde et réémet la totalité de son énergie à toutes les longueurs d'ondes.

La figure C-9 présente la luminance d'un corps noir à différentes températures et à différentes longueurs d'ondes calculée selon la loi de Planck.

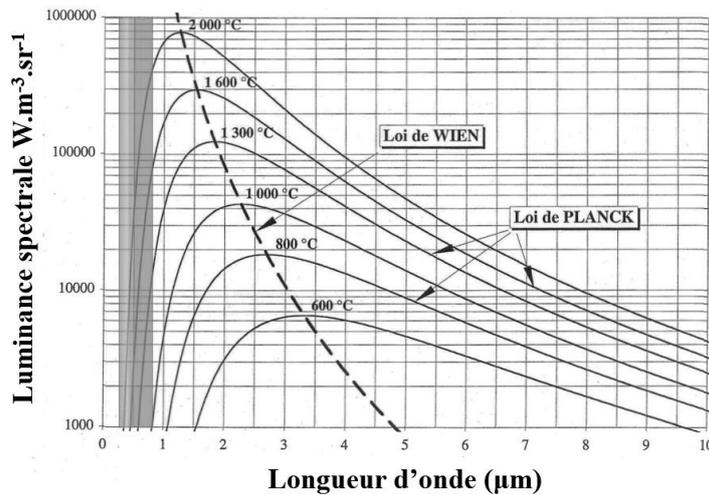


Figure C-9 : Evolution de la luminance spectrale en fonction de la longueur d'onde d'un corps noir en fonction de la température

Cette loi passe par un maximum qui se déplace vers les longueurs d'ondes courtes quand la température augmente et peut être généralisée par la loi de Wien :

$$\lambda_{max}T = 2897,8 \mu\text{m.K} \quad \text{C-3}$$

Comme $C_2/\lambda T > 1$, la relation de Planck peut être approximée pour des faibles longueurs d'ondes par la relation de Wien :

$$L^0(T, \lambda) = C_1 \lambda^{-5} \exp\left(-\frac{C_2}{\lambda T}\right) \quad \text{C-4}$$

Ces lois sont valables dans le cas d'un corps noir. Cependant, dans le cadre d'objets réels, on parle de corps gris caractérisé par une émissivité comprise entre 0 et 1. Cette émissivité s'exprime selon le rapport des luminances de l'objet rapporté à celle d'un corps noir selon l'équation suivante :

$$\varepsilon_\lambda = \frac{L(T, \lambda)}{L^0(T, \lambda)} \quad \text{C-5}$$

L'émissivité dépend de l'état de surface et de la direction d'émission. Il est donc important de tenir compte de l'émissivité de l'échantillon pour la mesure de la température.

Il existe ainsi plusieurs types de pyromètres dont les plus fréquents sont :

- le pyromètre à une seule longueur d'onde (monochromatique)
- le pyromètre à deux longueurs d'ondes (bichromatique)

Les pyromètres **monochromatiques** mesurent la luminance émise par un objet à une seule longueur d'onde. La température T mesurée est donnée, dans le cadre de l'approximation de Wien (équation C-4), par la relation :

$$\frac{1}{T_\lambda} - \frac{1}{T} = -\frac{\lambda}{C_2} \text{Ln}(\varepsilon_\lambda) \quad \text{C-6}$$

où T_λ la température du corps noir à la longueur d'onde λ , et ε_λ l'émissivité de la source lumineuse.

Dans le cadre d'une estimation de la température, son principal avantage est qu'il n'y a besoin de connaître l'émissivité du matériau que pour une seule longueur d'onde (celle du pyromètre). Ce type de pyromètre présente l'inconvénient d'être fortement affecté par des poussières, fumées sur la trajectoire de mesure. A noter que l'émissivité qui peut varier en fonction de la température.

Les pyromètres **bichromatiques** prennent en compte l'énergie reçue par le rayonnement d'un objet à deux longueurs d'onde λ_1 et λ_2 . Comme précédemment, l'expression de la température est basée sur l'approximation de Wien mais la mesure est réalisée à partir du rapport des deux luminances aux deux longueurs d'ondes. La température mesurée T est alors donnée par la relation suivante :

$$\frac{1}{T_c} - \frac{1}{T} = -\frac{\lambda_1 \lambda_2}{C_2(\lambda_1 - \lambda_2)} \text{Ln}(K) \quad \text{C-7}$$

Avec λ_1 et λ_2 les deux longueurs d'ondes, T_c la température de couleur (celle du corps noir), et $K = \frac{\varepsilon_{\lambda_1}}{\varepsilon_{\lambda_2}}$

Par rapport aux pyromètres monochromatiques, les pyromètres bichromatiques sont adaptés à la mesure de température d'objets dont l'émissivité varie en fonction de la température.

Pour nos mesures, un pyromètre bichromatique est utilisé (λ_1 et λ_2 pris entre 2 et 2,5 μm) pour des mesures de températures comprises entre 100 et 2000°C.

Son utilisation permet de s'affranchir de la connaissance de l'émissivité pour déterminer la température. L'émissivité est en effet un paramètre difficile à évaluer et sensible à l'état de surface, à l'environnement (cellule de frittage ici) et à la température [96].

Pour une mesure à « deux couleurs », il est cependant nécessaire d'estimer le rapport K . Celui-ci peut être différent de 1 si l'émissivité de la cible varie en fonction de la longueur d'onde comme dans le cas des oxydes métalliques [97].

2.2.b. Calibration

La valeur de K peut être déterminée à partir de la connaissance de la température de fusion d'un élément connu. L'étalon est choisi de telle sorte que sa température de fusion soit proche de la température d'un matériau à fritter.

Dans le cadre de ce travail de thèse, l'oxyde de germanium et du germanium ont été utilisés. Leurs températures de fusion sont respectivement de 1115°C et 938°C. L'élément dont la température de fusion est connue (étalon), est déposé en petite quantité sur la surface d'un échantillon à fritter (pièce en cru). Un pyromètre est disposé de manière à viser uniquement la surface de l'échantillon à fritter. Une caméra est disposée de manière à visualiser l'échantillon dans sa globalité selon le même principe que la méthode employée en dilatométrie (partie C-2,1). Lors du chauffage micro-ondes, on considère que le matériau déposé fond par conduction de la chaleur depuis la surface du matériau. Cette température de fusion permet de calibrer la température lue par le pyromètre.

Cette méthode de calibration présente le désavantage suivant. Il est possible que la température de l'étalon soit différente de la température de l'échantillon. En effet, l'étalon peut s'échauffer par micro-ondes.

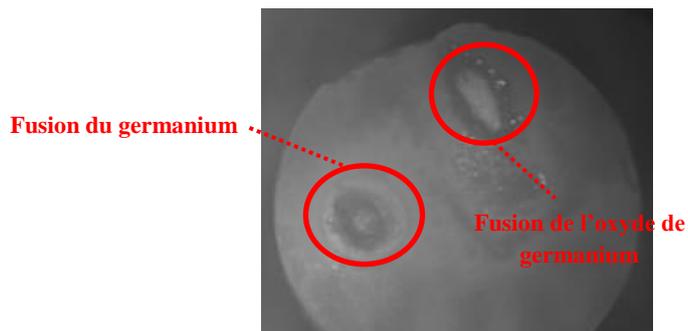


Figure C-10 : Image d'un échantillon de ZnO attestant de réactions chimiques des matériaux « étalons » avec ZnO

La mise en œuvre de cette méthode de calibration s'est heurtée à des difficultés. Il a en effet été observé une température de fusion plus basse que celle attendue de l'oxyde de germanium (< 700 °C). Deux hypothèses ont été émises. La première considère la très grande réactivité de ZnO avec le germanium, mais aussi avec l'oxyde de germanium. La seconde considère un chauffage par micro-ondes directe des étalons.

Choix de K et validité des mesures

Une valeur constante de K a été utilisée. Afin de valider les mesures de températures en chauffage micro-ondes, un échantillon de ZnO est porté à différents paliers de températures compris entre 400 et 900°C. Après un palier, la puissance du générateur est coupée afin d'insérer un thermocouple type K en contact avec la surface de l'échantillon. Les températures mesurées par le thermocouple et le pyromètre permettent d'estimer l'écart de température pour les deux types de mesure. La figure C-11 présente l'écart de température entre la mesure par thermocouple et par pyrométrie. Il est constaté un écart croissant en fonction de la température, de l'ordre de 25 à 45°C. Une température supérieure est mesurée par pyrométrie. A 1100°C (température de frittage), cet écart est estimé à 55°C.

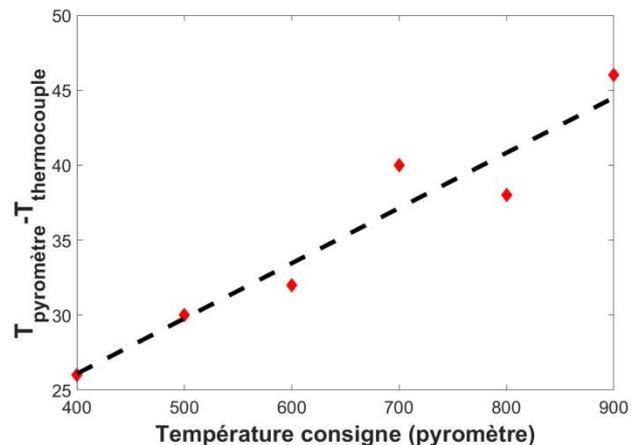


Figure C-11: Ecart de la température entre mesures pyrométriques et par thermocouple.

2.3. Interface de contrôle

Un programme Labview a été développé afin de contrôler le dispositif de chauffage micro-ondes. La figure C-12 montre l'interface de contrôle. Elle permet de :

- suivre la température lue par le pyromètre **(1)**,
- contrôler la puissance du générateur (puissance incidente) et mesurer la puissance réfléchie **(2)**. A partir de la température mesurée, la puissance du générateur est régulée par le biais d'un PID (Proportionnel, Intégral, Dérivé) afin de réaliser des cycles de températures à partir d'une consigne, **(3)**
- acquérir des images par la caméra CCD, (modification des niveaux de gris, fréquence d'enregistrement, début et fin d'acquisition). **(4)**

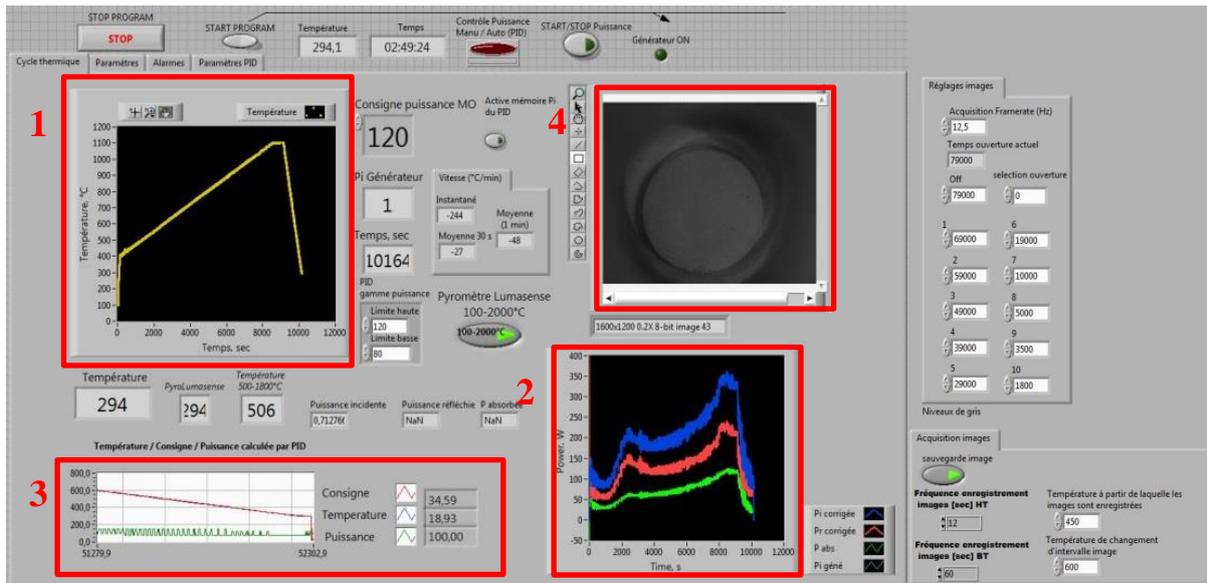


Figure C-12: Interface de contrôle de l'instrumentation de la cavité micro-ondes au cours d'un chauffage micro-ondes

Après avoir présenté le développement de la cavité micro-ondes 5,8 GHz et son instrumentation, les résultats expérimentaux, qui comparent chauffage conventionnel et micro-ondes, sont développés dans la partie suivante. Afin d'exploiter ces résultats, des simulations par éléments finis ont été réalisées et y seront présentées.

Chapitre D

Résultats expérimentaux et numériques

Dans cette partie, une comparaison du frittage de ZnO selon le type de chauffage (micro-ondes ou conventionnel) est réalisée ce qui permet de déterminer les énergies d'activations apparentes associées aux mécanismes de densification.

Ensuite, la diffusion de surface est étudiée à travers le lissage de sillons et l'application du modèle de Mullins. Cette méthodologie est appliquée pour les deux types de chauffages (micro-ondes 5,8 GHz et conventionnel).

Enfin, une dernière partie concerne la modélisation du lissage d'un sillon à partir d'un modèle numérique (éléments finis) qui tient compte de la diffusion surfacique. Les résultats issus de l'expérience et numériques seront confrontés.

1. Etude de la densification par la méthode Master Sintering Curves

Les résultats associés à la méthode MSC (§C-1-3) sont présentés dans cette partie. Le but est d'estimer les énergies d'activations apparentes associées à l'ensemble du cycle de frittage d'échantillons de ZnO selon le dispositif de chauffage utilisé. On rappelle que les échantillons sont portés au cours du cycle thermique à la même température de frittage (1100°C) mais selon des rampes de températures différentes.

1.1.a. Présentation des résultats

L'évolution de la densification au cours des cycles thermiques selon les trois modes de chauffages est présentée en figure D-1. Pour le chauffage MO 2,45 GHz (figure D-1a), les rampes de chauffe sont de 10, 30, 50, 100°C/min. Pour le chauffage MO 5,8 GHz (figure D-1b), les rampes de chauffe sont de 5, 10, 18, 25°C/min. En chauffage conventionnel (figure D-1c) les rampes de chauffe sont de 2, 5, 10, 20°C/min.

Les résultats montrent que le frittage s'amorce à une température plus faible sous chauffage micro-ondes en comparaison avec le frittage conventionnel. En conventionnel, la densification commence aux alentours de 800°C. Sous chauffage MO 2,45 GHz, la densification commence à une température proche de 750°C contre 600°C sous chauffage MO 5,8 GHz. On peut constater que les courbes de densification sous chauffage MO sont bruitées. Ces irrégularités proviennent d'erreurs de détection des contours liées aux variations des niveaux de gris des images acquises au cours des chauffages. L'estimation du diamètre de l'échantillon est alors affectée au cours de la mesure de dilatométrie optique.

Comme classiquement observé, le début de la densification est décalé vers de plus hautes températures lorsque la vitesse de rampe augmente quel que soit le type de chauffage. Les densifications moyennes des échantillons obtenus sont de 97,68% par chauffage MO 2,45 GHz, de 97,53 % par chauffage MO 5,8GHz, et de 99,18% par chauffage conventionnel.

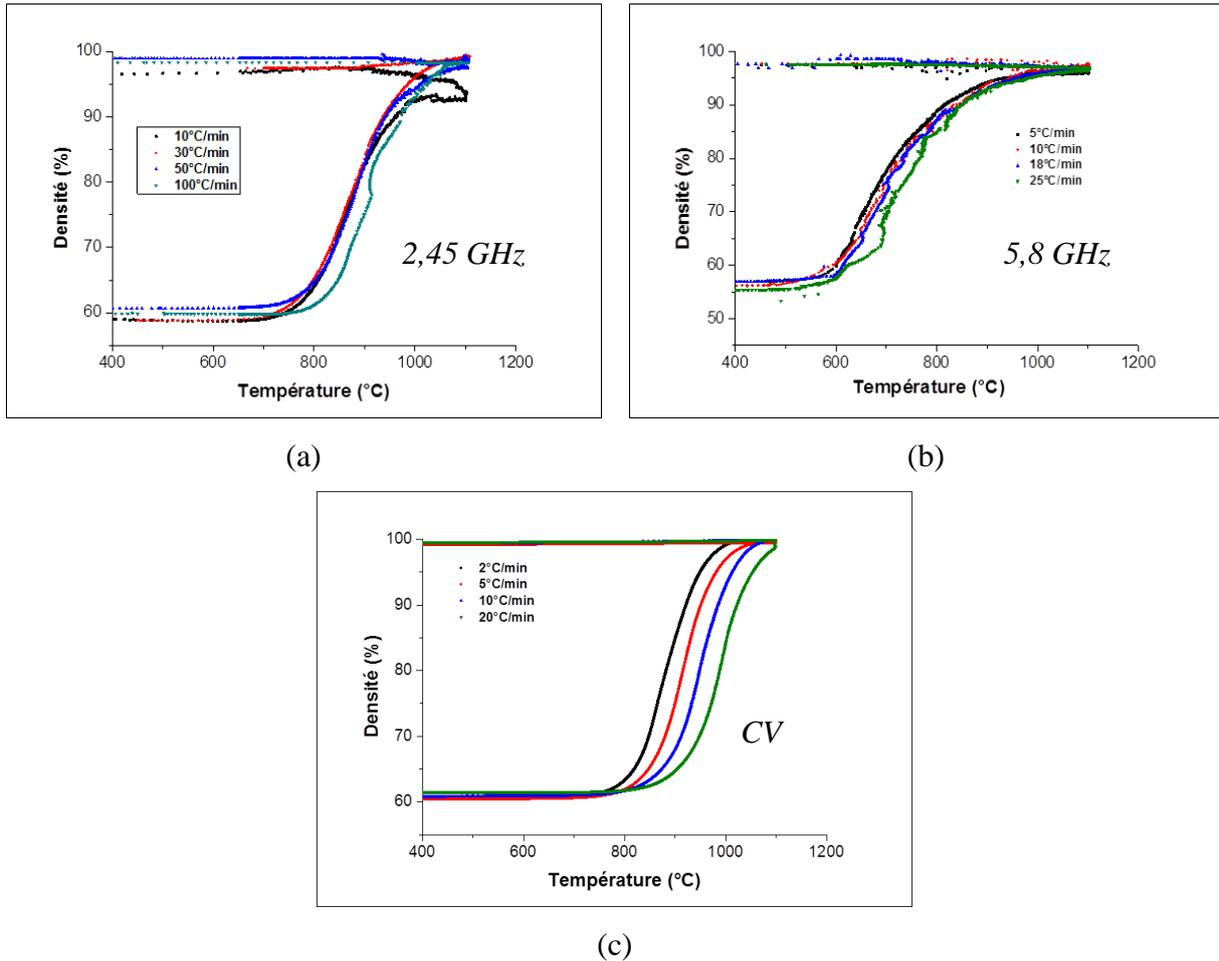


Figure D-1 : Courbes de densification à différentes vitesses de chauffe en fonction de la température dans le cas d'un chauffage MO 2,45 GHz (a), MO 5,8 GHz (b) et CV (c).

La rampe de 10°C/min est la seule commune pour les trois types de chauffage. A cette vitesse de rampe, la figure D-2 présente les écarts de densification entre les différents modes de chauffage en fonction de la température. $d_{5,8\text{ GHz}} - d_{CV}$ représente l'écart de densification entre le frittage MO 5,8 GHz et le frittage conventionnel, $d_{2,45\text{ GHz}} - d_{CV}$ représente l'écart de densification entre le frittage MO 2,45 GHz et le frittage conventionnel, $d_{5,8\text{ GHz}} - d_{2,45\text{ GHz}}$ représente l'écart de densification entre le frittage MO 5,8 GHz et le frittage 2,45 GHz.

Comme montré précédemment, les résultats montrent que la densification s'amorce plus tôt sous chauffage MO 5,8 GHz par rapport au chauffage conventionnel. A 830°C, l'échantillon chauffé par MO 5,8 GHz présente une densification d'environ 27% supérieure à celle sous chauffage conventionnel. Sous chauffage MO 2,45 GHz, l'écart maximum de densification avec le chauffage conventionnel est atteint à 900°C, il est d'environ 16 %. En comparant les deux modes de chauffage micro-ondes, l'écart maximum de densification est atteint à 780°C, il est d'environ 23 %. On précisera que les densités relatives obtenues pour ce cycle de frittage sont de 99,2% en chauffage CV, 96,6 % en chauffage MO 2,45 GHz et 97,7% en chauffage MO 5,8 GHz, ce qui explique des écarts non-nuls de densification à la fin du cycle thermique.

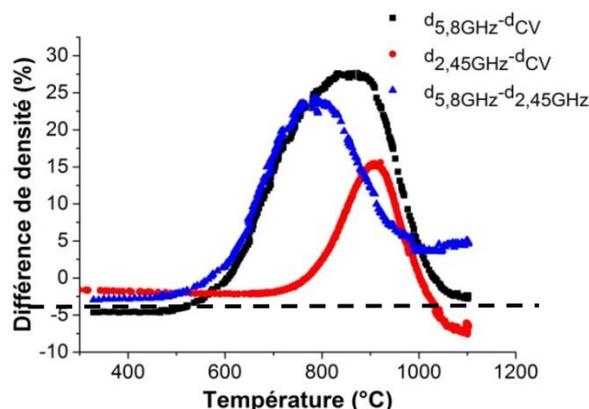


Figure D-2 : Différences des taux de densification selon le mode de chauffage utilisé pour un cycle thermique identique à 10°C/min.

Methode MSC

A partir des courbes de densification, la méthode MSC est appliquée pour déterminer les énergies d'activation apparentes relatives aux différents modes de chauffage. Ces résultats sont présentés dans le tableau D-1.

Tableau D-1 : Energies d'activation apparentes selon le mode chauffage

Mode de Chauffage	Conventionnel	Micro-ondes 5,8 GHz	Micro-ondes 2,45 GHz
Energie d'activation apparente (kJ/mol)	245	261	257

Les valeurs des énergies d'activation apparentes sont légèrement plus élevées lors d'un chauffage micro-ondes par rapport à un chauffage conventionnel. Compte tenu de l'incertitude dans la détermination de cette grandeur, ces énergies d'activation apparentes peuvent être considérées comme identiques. Ces résultats sont en accord avec la littérature [7, 71, 74, 98, 99]. En effet, pour le frittage conventionnel de ZnO, les énergies d'activations apparentes se situent entre 215 et 360 kJ/mol. Pour le frittage micro-ondes, ces valeurs se situent entre 200 à 300. Les différences constatées dans la littérature proviennent en partie des différences granulométriques qui influencent la cinétique de frittage [99].

Bien que dans la littérature, certains auteurs comme Zuo suggèrent la présence d'un effet micro-onde au vu des différences d'énergies d'activation apparentes entre chauffage micro-ondes et conventionnels [7]. Dans le cadre de ce travail, ces différences restent très faibles et ne permettent pas de rejoindre ce point de vue.

La figure D-3a présente l'évolution de la température au cours d'une rampe de 10°C/min dans le cas d'un chauffage micro-ondes 5,8 GHz et conventionnel. La puissance incidente associée à ce même cycle de chauffage micro-ondes est présentée en figure D-3b.

Sous chauffage micro-ondes, les variations de la température sont très dépendantes de la puissance incidente qui permet de réguler le cycle thermique. Ainsi la hausse brutale de température vers 3410 secondes provient d'une augmentation de la puissance passant de 170 W à 210 W. De la même manière la réduction de température vers 3460 secondes provient d'une baisse de la puissance passant de 200 W à 180 W. Si ces variations de températures restent faibles (5-10°C), les variations de puissance incidente (par conséquent de puissance dissipée) restent conséquentes (40 W d'écart-type). Ce phénomène est caractéristique de la régulation de la température par l'utilisation d'un PID. On le retrouve également dans le cadre du frittage micro-ondes à 2,45 GHz non présenté ici.

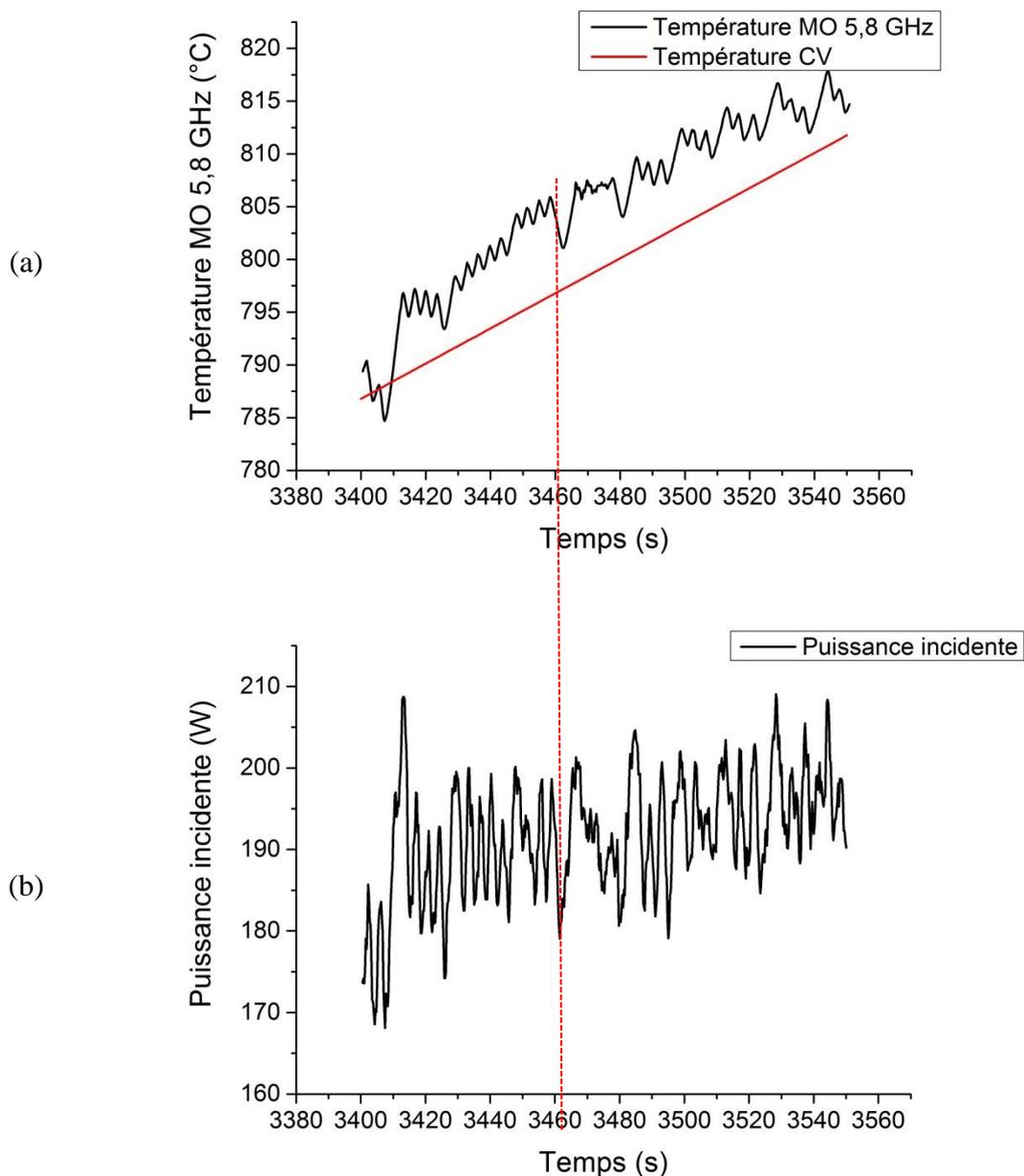


Figure D-3 : Evolution de la puissance incidente et de la température en fonction du temps dans le cadre du frittage de ZnO à une vitesse de 10°C/min dans la cavité 5,8 GHz.

Dans le cas de chauffage conventionnel (courbe rouge), la régulation ne conduit pas à ce type de fluctuations. Outre une différence d'outil de mesure de température (thermocouple dans le cadre du chauffage conventionnel et pyromètre sous chauffage micro-ondes), ce phénomène de régulation peut être à l'origine des différences de densification observées entre frittage micro-ondes et conventionnel.

En effet, la régulation de la température, ne tient pas compte d'une part des gradients thermiques entre la surface et le cœur de l'échantillon lors du frittage. D'autre part, les fluctuations impliquent une autre distribution locale de la température et de la puissance dissipée, le cœur de l'échantillon pouvant être plus chaud que la surface de l'échantillon. Il en résulterait ainsi une densification anticipée (décalée vers les plus basses températures) dans le cas du chauffage micro-ondes, et donc caractéristique d'un effet thermique.

D'autres phénomènes peuvent affecter la cinétique du chauffage sous champ électromagnétique. Au début de la densification (stade initial du frittage) la présence de joints de grains et porosités abouti à intensifier le champ électromagnétique au niveau de ces interfaces. Ce phénomène permet d'élever localement la température (effet thermique), ou d'augmenter la diffusion par l'intensification du champ (effet non-thermique). Cet effet est moins significatif en fin de densification (moins de défauts).

Enfin, les différences de cinétiques de densification entre les deux types de chauffage micro-ondes s'expliquent par des intensités de champs différentes selon le mode de chauffage utilisé. En effet, le champ EM en cavité monomode 5,8 GHz est plus intense qu'en cavité multimodes 2,45 GHz.

L'influence de la fréquence n'est pas non plus à occulter étant donné que les permittivités peuvent être différentes selon la fréquence employée, et donc que l'aptitude au chauffage de ZnO peut être différente.

2. Etudes du lissage de sillons

Dans cette partie, le modèle de Mullins est appliqué au suivi de la topologie de sillons (méthodologie en partie B-2&3), il permet de déterminer des coefficients de diffusion de surface de ZnO selon le mode de chauffage utilisé.

2.1. Vérification des conditions de Mullins

L'application du modèle de Mullins nécessite de respecter les conditions suivantes : le système est considéré comme fermé (sillons situés dans le grain et pas de pertes de matière), la tension de surface et les coefficients de diffusion sont indépendants de l'orientation cristalline de la surface (surface isotrope), la courbure de la surface est faible, et les mécanismes de transport de matière sont indépendants les uns des autres.

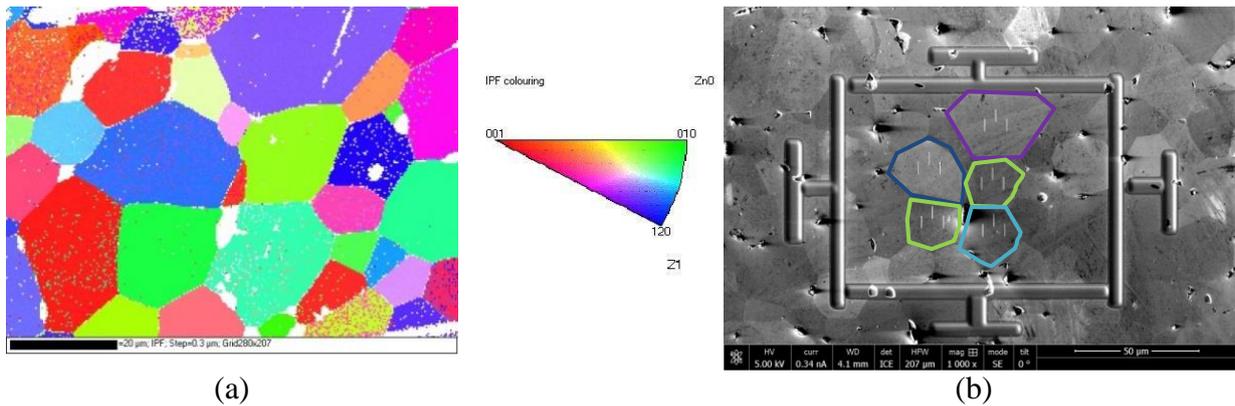


Figure D-4 : (a) Image EBSD qui montre la désorientation cristalline, (b) Image MEB correspondante montrant une série de trois sillons gravés dans 5 grains

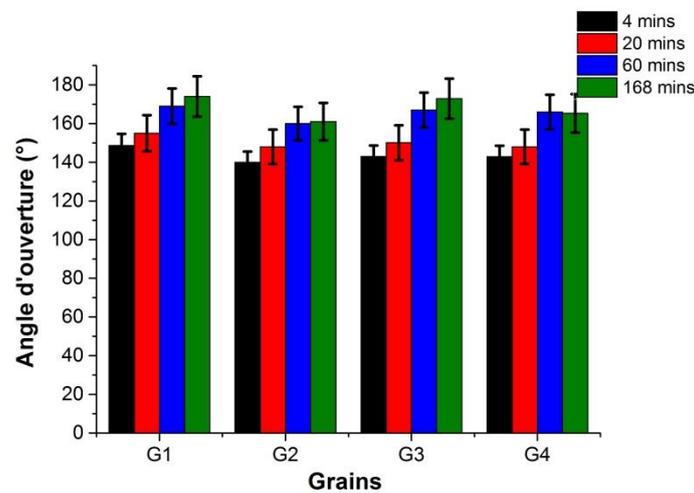


Figure D-5 : Evolution de l'angle d'ouverture pour les recuits sous chauffage MO à $T=1000^{\circ}\text{C}$

Une analyse EBSD (figure D-4a) montre que les grains ont des orientations cristallines bien distinctes. De ce fait, il est possible que l'anisotropie de surface puisse affecter l'évolution des sillons. L'image correspondante, (figure D-4b), en électrons secondaires permet de visualiser les sillons réalisés à la surface des différents grains. Au cours des recuits, il n'a pas été observé d'anisotropie sur l'évolution des profils de sillons. En effet, la figure D-5 présente l'évolution de l'angle d'ouverture pour quatre grains et en fonction du temps de recuit. L'angle d'ouverture évolue de manière identique pour chacun des grains. Ce phénomène rend compte d'un faible effet de la tension de surface sur l'évolution des profils au cours des différents temps de recuits. De plus, la courbure peut être considérée comme faible tout au long des recuits. L'angle d'ouverture est toujours supérieur à 140° . Comme attendu, on peut constater que cet angle d'ouverture tend vers 180° au cours du temps (lissage d'un sillon).

Les conditions d'application du modèle de Mullins étant respectées, les résultats expérimentaux concernant le suivi du lissage des sillons à 650°C et 1000°C sont présentés dans la partie suivante.

2.2. Lissage des sillons à 650°C

2.2.a. Comparaison des profils des sillons après recuits sous chauffage conventionnel et micro-ondes

Les échantillons de ZnO subissent des recuits à 650°C successivement pendant 10h, 15h, 20h et 30 h dans le cas du chauffage micro-ondes et pendant 10h, 30h, 60h et 100h dans le cas du chauffage conventionnel.

La figure D-6 présente l'évolution caractéristique en 2D d'un sillon par caractérisation AFM au cours des différents temps de recuit (chauffage MO). A partir de l'échelle de couleurs associée à la hauteur, la zone sombre correspond au sillon et les zones les plus claires correspondent à la présence de fines particules.

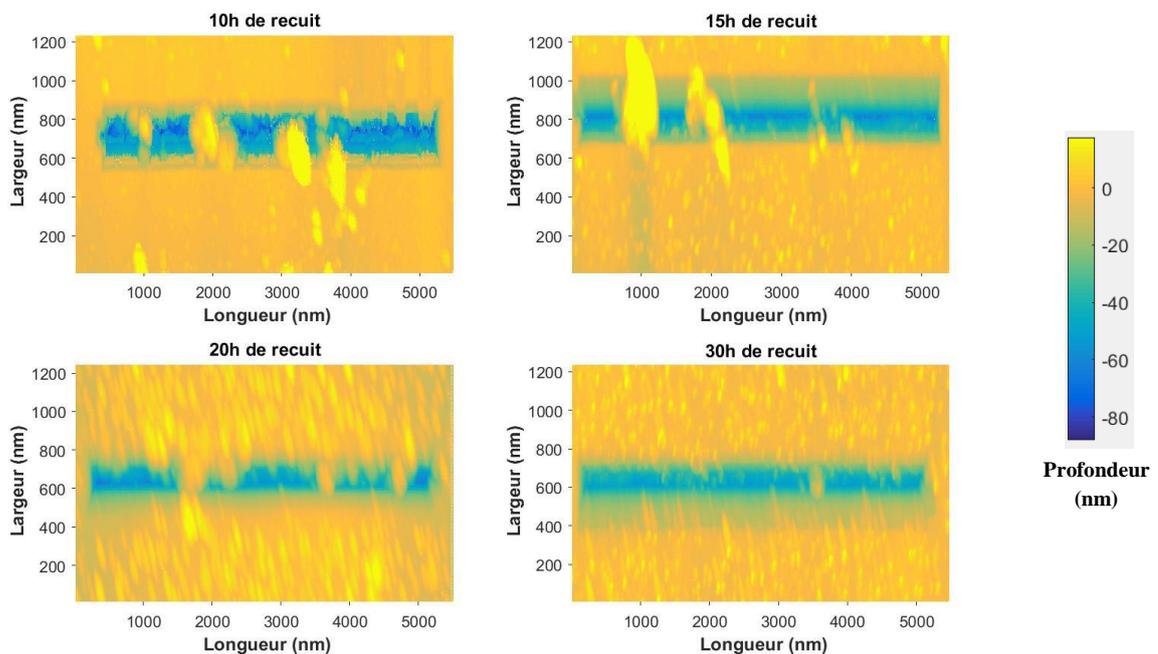


Figure D-6 : Géométrie d'un sillon recuit sous chauffage MW à 650°C dans le temps

Cette figure permet de visualiser que les largeurs et profondeurs varient peu à cette température au cours des différents temps de recuits. Des résultats analogues sont observés dans le cas des recuits sous chauffage conventionnel (non présentés).

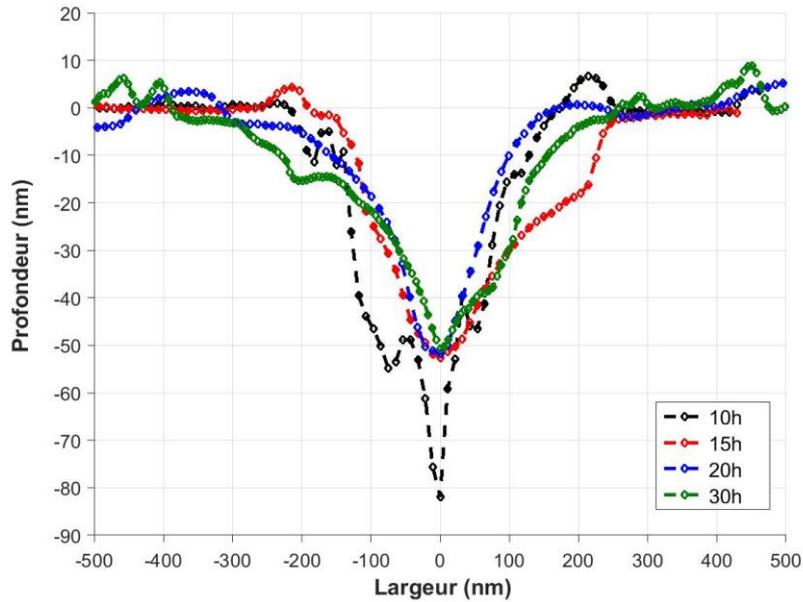


Figure D-7 : Profils « type » d'un sillon après chauffage MW à 650°C à différents temps de recuit

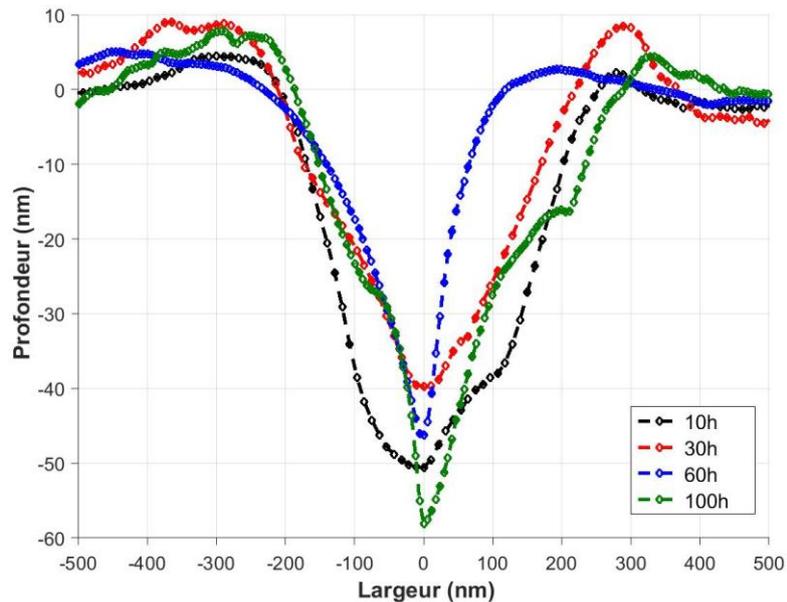


Figure D-8 : Profils « type » d'un sillon après chauffage CV à 650°C à différents temps de recuit

Les figures D-7 et D-8 présentent l'évolution d'un profil moyen d'un sillon pour les temps de recuit réalisés respectivement sous chauffage micro-ondes et conventionnel (traitements de données § B4-3). Sous chauffage micro-ondes (figure D-7), l'évolution des sillons est faible à cette température. L'élargissement est d'environ 100 ± 50 nm après 30h de recuit, et la profondeur diminue faiblement. Une cinétique de lissage similaire est observée pour les recuits réalisés sous chauffage conventionnel (figure D-8).

On peut remarquer que les profils des sillons recuits sous chauffage conventionnel présentent des « bourrelets » de part et d'autre du sillon. La présence de ces derniers est caractéristique de la diffusion de surface et/ou de volume comme observé par Mullins [15, 88]. Ces bourrelets sont absents lors des recuits par chauffage micro-ondes.

L'analyse précédente est étendue à l'ensemble des sillons (3 sillons par grain pour 5 grains : 15 sillon / échantillon). Elle permet d'extraire les grandeurs moyennes pour l'ensemble des sillons, et pour les deux types de chauffage. Les résultats sont présentés dans le tableau D-2. Les variations (positives ou négatives) pour les largeurs et profondeurs sont écrites en rouge.

Tableau D-2 : Largeurs et profondeurs en fonction du temps selon les deux modes de chauffage utilisés (et variations indiquée en rouge)

Temps de recuits (h)	Chauffage conventionnel		Chauffage micro-ondes 5,8 GHz	
	Largeur moyenne (nm)	Profondeur moyenne (nm)	Largeur moyenne (nm)	Profondeur moyenne (nm)
0	433 ±28	53±17	395±8	88±6
10	478±6 (+45)	48±6 (-5)	412±10 (+17)	65±14 (-23)
15	--	--	442±13 (+47)	59±17 (-29)
20	--	--	464±12 (+69)	55±3 (-33)
30	560±10 (+127)	66±6 (+13)	506±9 (+111)	58±11 (-30)
60	647±33 (+214)	73±10 (+20)	--	--
100	666±32 (+233)	47±6 (+6)	--	--

Dans le cadre des recuits effectués à 650°C, les informations relatives aux géométries, à l'analyse des profils et à l'estimation des grandeurs représentatives du transfert de matière (largeur, profondeur) au cours des recuits témoignent donc d'un faible transport de matière quel que soit le mode de chauffage à cette température. La partie suivante est consacrée à l'exploitation des données.

2.2.b. Mécanisme de diffusion

Identification du mécanisme de diffusion

D'après le modèle de Mullins, l'équation D – 1 exprime l'évolution de la largeur du sillon au cours du temps :

$$W = K. (B. t)^{\frac{1}{n}} \quad \text{D-1}$$

avec n caractérisant le type de diffusion, K et B des constantes.

Le coefficient n associé au type de diffusion peut être obtenu en traçant $\text{Log}(W)$ en fonction de $\text{Log}(t)$. Les figures D-9 et D-10 présentent respectivement ces évolutions pour les deux types de chauffage, micro-ondes et conventionnel.

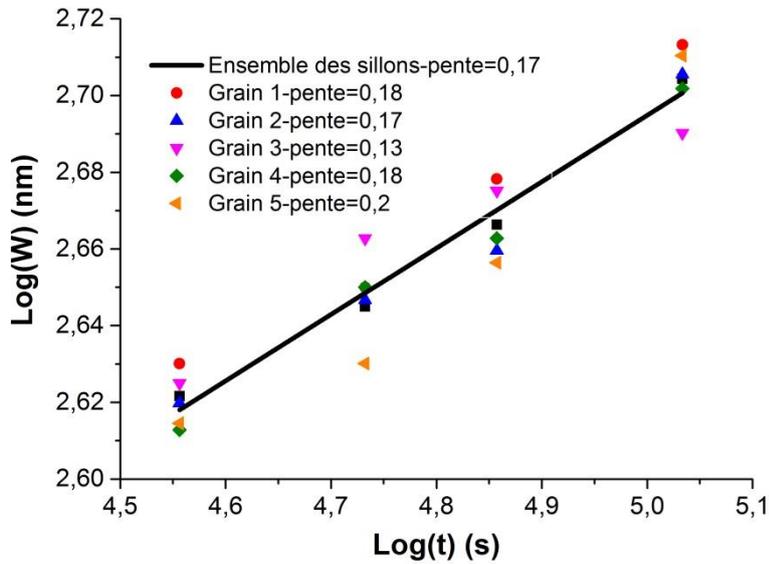


Figure D-9 : Variation de $\text{Log}W=f(t)$ lors d'un traitement thermique à 650°C sous chauffage micro-ondes

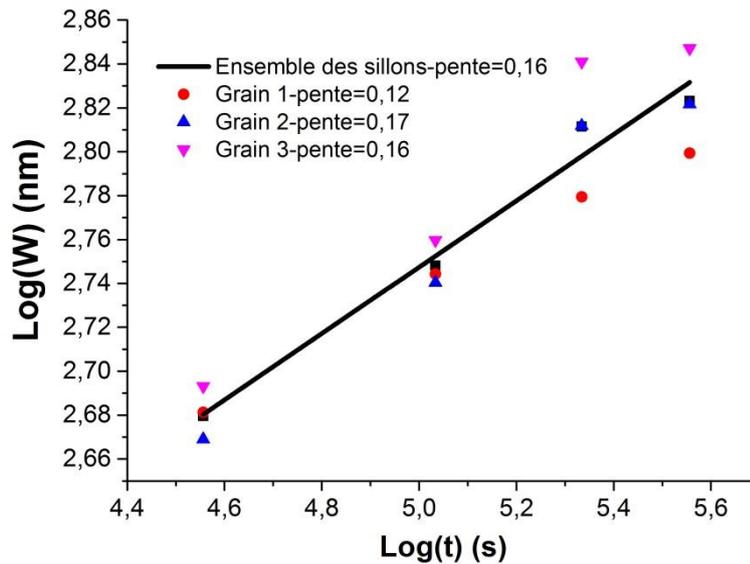


Figure D-10 : Evolution de la largeur moyenne W des sillons en fonction du temps après traitement thermique à 650°C sous chauffage conventionnel

Les figures D-9 et D-10 présentent l'évolution moyenne des largeurs des sillons pour l'ensemble des grains et dans chaque grain. La figure D-9 permet d'extraire une pente moyenne (l/n) de 0,18. Les pentes extraites pour chacun des grains montrent une faible dispersion, dont le minimum et le maximum valent 0,13 et 0,2. Concernant les résultats issus des recuits par chauffage conventionnel (figure D-10), seul trois grains sont exploités. La pente moyenne (l/n) déterminée pour l'ensemble des sillons est de 0,16. Les valeurs déterminées pour chaque grain présentent également une faible dispersion.

D'après le modèle de Mullins, une diffusion surface est caractérisée par $1/n = 0,25$ et une diffusion volumique par $1/n=0,33$. Les coefficients obtenus, que ce soit en chauffage conventionnel ou micro-ondes sont proches de 0,17. Cette valeur témoigne d'une diffusion surfacique, responsable du transport de matière. Considérant une diffusion de surface prédominante à 650°C sous chauffage micro-ondes et conventionnel, le modèle de Mullins est utilisé dans la section suivante pour estimer les coefficients de diffusion associés.

Coefficient de diffusion

Dans le cadre d'une diffusion de type surfacique, l'évolution de la largeur s'établit selon la relation D-2 :

$$W^4 = \frac{D_s \times (6.9)^4 n_s \gamma_s \Omega^2}{kT} \times t = K * t \quad \text{D-2}$$

Avec :

k la constante de Boltzmann, $T=650^\circ\text{C}=923\text{K}$, Ω le volume atomique, n_s le nombre d'atome par unité d'aire et γ_s l'énergie de surface, et K une constante influencée par la température de recuit.

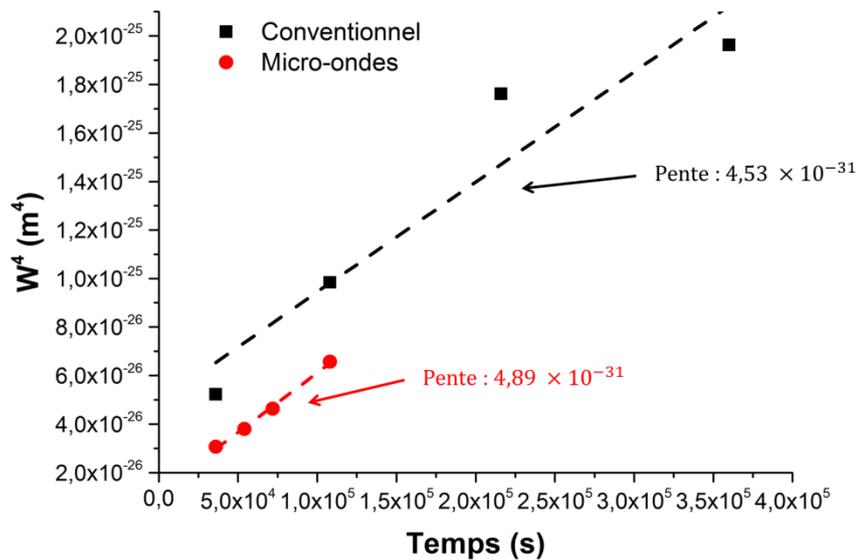


Figure D-11 : Evolution de la largeur W^4 sous chauffage CV en fonction du temps

Le volume atomique est calculé à partir des paramètres de maille de l'oxyde de zinc (Wurtzite) et du nombre d'atomes par maille. On a: $\Omega = \frac{1}{4} \times \frac{\sqrt{3}}{2} a^2 c = 1,19 \cdot 10^{-29} \text{ m}^3$

L'énergie de surface utilisée est $\gamma_s = 1,42 \text{ J/m}^2$ [100].

Le nombre d'atomes par unité de surface n_s est : $n_s = \Omega^{-2/3} = 1,92 \times 10^{19} \text{ m}^{-2}$

La figure D-11, présente l'évolution de W^4 en fonction du temps pour les recuits sous chauffage micro-ondes et conventionnel. La régression linéaire permet d'estimer une valeur de K , de laquelle est déduit le coefficient de diffusion pour chacun des cas.

Ces coefficients de diffusion de surface sont identiques.

Il est ensuite possible de calculer le coefficient de diffusion par l'utilisation de l'équation D-2. L'erreur principale provient de la mesure de la largeur, on peut ainsi estimer l'erreur réalisée par l'expression D-3 suivante :

$$\Delta D_s = 4 \times D_s \cdot \frac{\Delta W}{W} \quad \text{D-3}$$

Nous trouvons ainsi :

Tableau D-3 : Coefficients de diffusion à $T=650^\circ\text{C}$

Type de chauffage	Coefficient de diffusion (m^2/s)
Micro-ondes	$7,1 \times 10^{-16} \pm 1,7 \times 10^{-16}$
Conventionnel	$6,6 \times 10^{-16} \pm 1,6 \times 10^{-16}$

A 650°C , il n'y a pas de différences majeures entre chauffage micro-ondes et conventionnel. Il est cependant intéressant de constater l'apparition de « bourrelets » sous chauffage conventionnel non présents dans le cas du chauffage micro-ondes.

La partie suivante présente les résultats obtenus à une température plus élevée ($T=1000^\circ\text{C}$).

2.3. Lissage des sillons à 1000°C

2.3.a. Comparaison des profils des sillons dans le temps

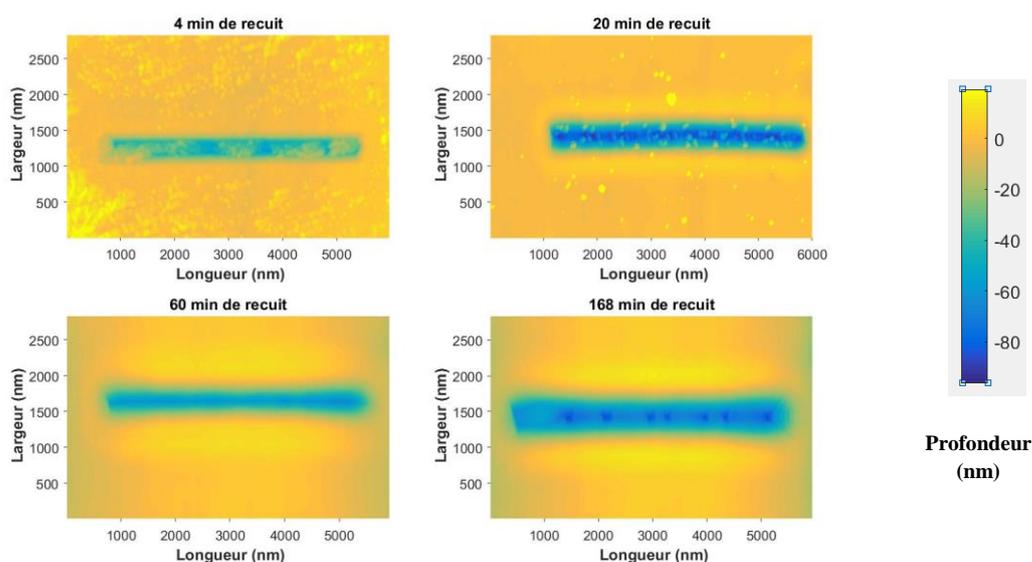


Figure D-12: Géométrie d'un sillon en fonction du temps de recuit par chauffage conventionnel

De la même manière que précédemment, une analyse des profils est réalisée avant d'identifier le type de mécanisme de diffusion prédominant et déterminer le coefficient de diffusion associé selon le mode de chauffage. Les temps de recuits (4, 20, 60 et 168 minutes) sont identiques pour les deux modes de chauffage.

La figure D-12 présente l'évolution d'un sillon caractérisé par AFM dans le cas d'un chauffage conventionnel. On observe distinctement l'évolution du sillon (largeur/profondeur) au cours du temps. Des résultats similaires sont observés dans le cas des recuits sous chauffage micro-ondes (non présentés).

La figure D-13 présente l'évolution du profil d'un sillon sous chauffage micro-ondes. On observe que la profondeur diminue et la largeur augmente. La figure D-14 montre l'évolution du profil de deux sillons (sillon 1 (D-14(a)), sillon 2 (D-14(b)) sous chauffage conventionnel à 1000°C. Comme sous chauffage micro-ondes, la largeur augmente. Cependant, l'évolution de la profondeur est différente d'un sillon à l'autre. On retrouve comme à 650°C la formation de bourrelets sous chauffage conventionnel (non observés en micro-onde).

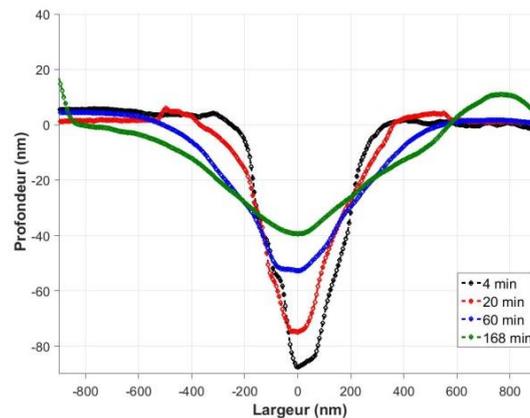


Figure D-13: Profils « type » d'un sillon après chauffage MO à 1000°C en fonction du temps de recuit

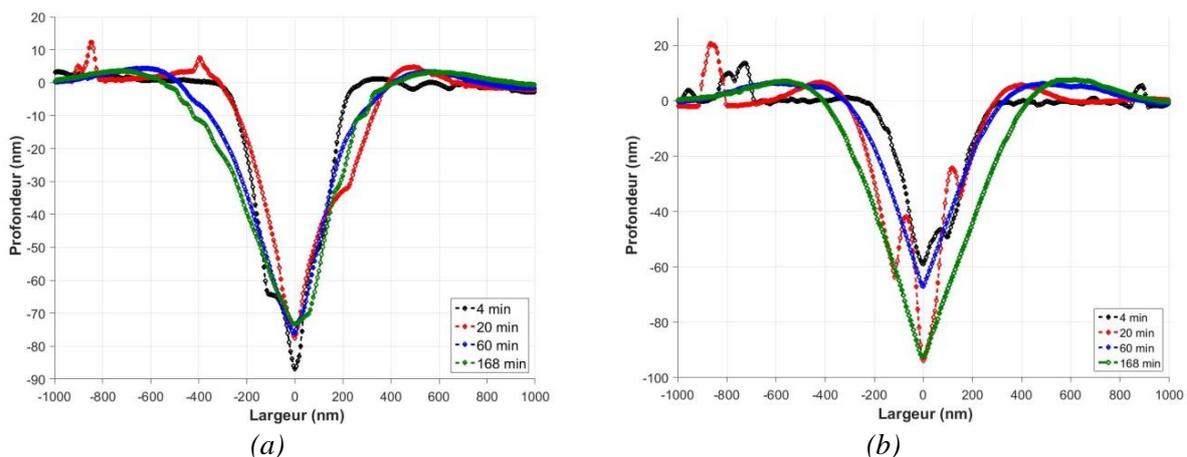


Figure D-14 : Deux types de profils de sillon après chauffage CV à 1000°C en fonction du temps de recuit (a) sillon 1, (b) sillon 2.

Les figures D-15 et D-16 présentent l'évaluation des largeurs, profondeurs, et angles d'ouverture moyens des sillons présentés en figure D-13 et D-14. L'évolution de la largeur est plus importante pour les recuits micro-ondes, la largeur maximum atteinte est de 1750 nm contre une valeur de 1200 nm sous chauffage conventionnel. La profondeur décroît sous chauffage micro-ondes (de 90 nm à 40 nm), cependant cette évolution pour le chauffage conventionnel est plus difficile à estimer compte tenu des évolutions différentes des profils de des sillons 1&2 qui présentent respectivement une décroissance ou croissance de cette grandeur. L'évolution de l'angle d'ouverture, un indicateur du lissage des sillons, montre un aplanissement des sillons à l'exception du sillon 2 en chauffage conventionnel. Pour ce dernier, la présence de fines particules dans l'ouverture du sillon fausse la mesure de l'angle d'ouverture.

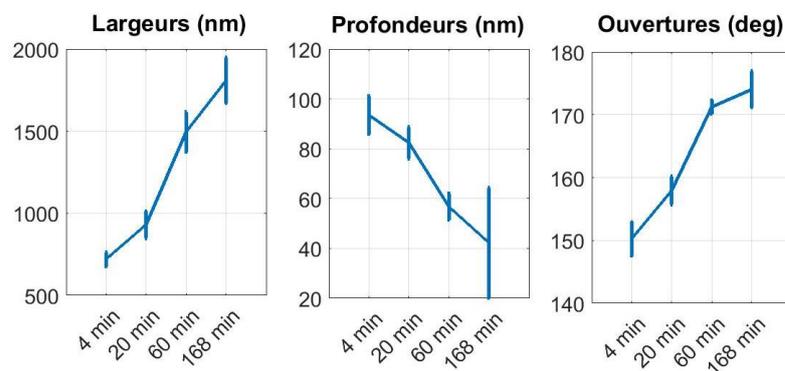


Figure D-15 : Evolution des grandeurs caractéristiques dans le temps d'un sillon sous chauffage MO.

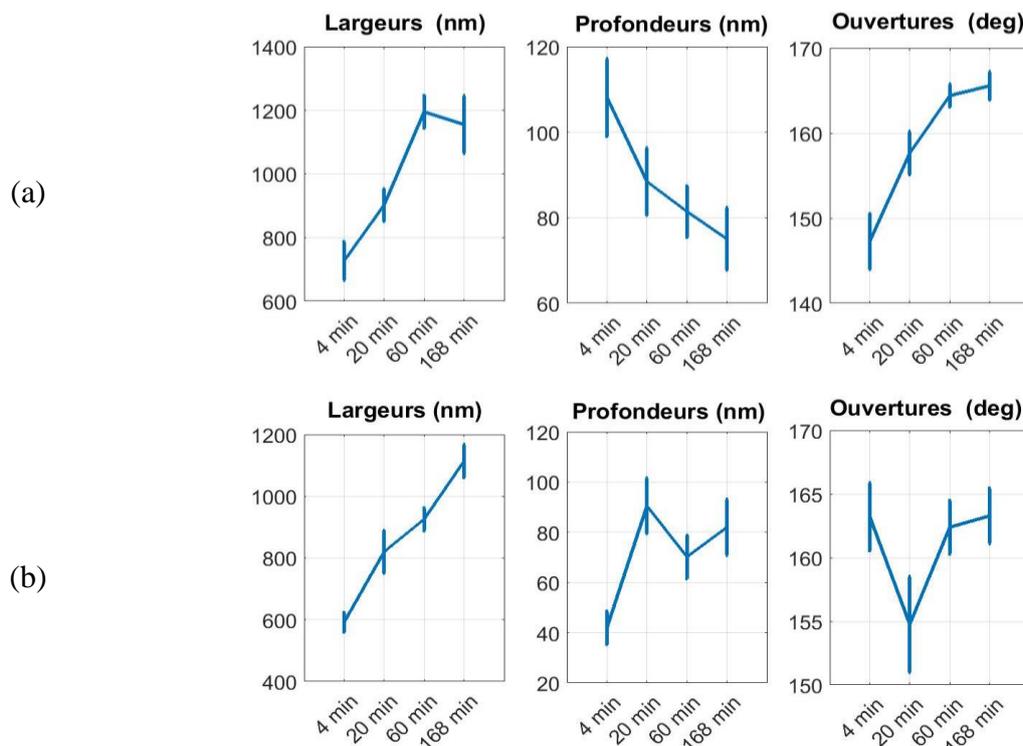


Figure D-16 : Evolution des grandeurs caractéristiques dans le temps des sillons 1&2 sous chauffage conventionnel.

Le tableau D-4 présente la largeur et la profondeur moyennées de l'ensemble des sillons traités. L'évolution de ces grandeurs moyennes est bien plus marquée à 1000°C par rapport au cas précédent (T=650°C). On notera des écart-types plus importants sous chauffage micro-ondes (supérieur à 150 nm à partir de $t = 60$ minutes).

Tableau D-4 : Grandeurs caractéristiques des sillons recuits sous chauffage micro-ondes et conventionnel (et variations en rouge)

Temps de recuits (minutes)	Chauffage MO 5,8 GHz		Chauffage CV	
	Largeur moyenne (nm)	Profondeur moyenne (nm)	Largeur moyenne (nm)	Profondeur moyenne (nm)
0	491±16	86±12	450±15	49±6
4	601±40 (+110)	85±5 (-1)	540±30 (+90)	63±19 (+14)
20	828±72 (+337)	77±11 (-9)	783±48 (+333)	81±5 (+32)
60	1185±185 (+694)	55±4 (-31)	1057±62 (+607)	79±8 (+30)
168	1509±264 (+1018)	40±12 (-46)	1190±34 (+740)	78±3 (+29)

A partir de ces données, les types de diffusion responsables des évolutions des profils observées sont déterminés, ainsi que les coefficients de diffusion associés. Les profondeurs ne sont pas exploitées en raison de la grande disparité des mesures dues à la présence d'une quantité importante de particules dans le sillon, particulièrement en chauffage conventionnel. Le traitement des données est donc seulement effectué sur l'évolution des largeurs des sillons.

2.3.b. Mécanisme de diffusion

Identification du mécanisme de diffusion

Les figures D-17 et D-18 présentent respectivement l'évolution de la grandeur $\text{Log}(W)$ pour chaque grain (3 sillons par grain) en fonction de $\text{Log}(t)$ dans le cadre des chauffages micro-ondes et conventionnel.

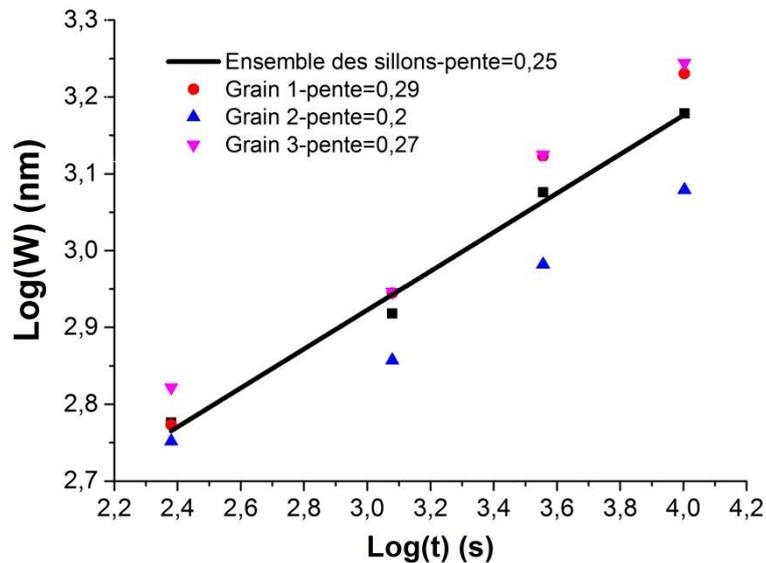


Figure D-17 : Evolution de $\text{Log}(W)$ en fonction de $\text{Log}(t)$ dans le cadre des recuits MO 5,8 GHz

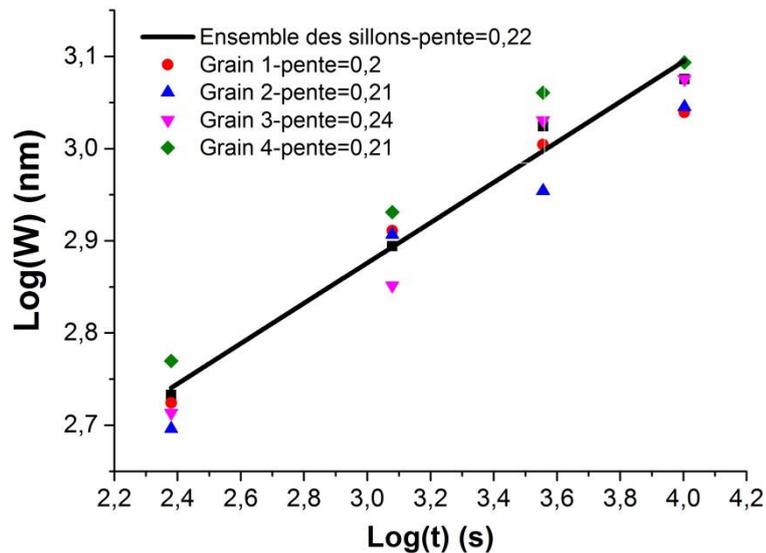


Figure D-18 : Evolution de $\text{Log}(W)$ en fonction de $\text{Log}(t)$ dans le cadre des recuits CV

En chauffage micro-ondes, la pente moyenne pour l'ensemble des sillons est de 0,25 (soit $n=4$). Deux des grains (grain 1 et 3) présentent une pente supérieure à cette moyenne (n compris entre 3 et 4), ce qui suggère que deux mécanismes de diffusion permettent le

transport de matière. En effet, une valeur de $n=3$ peut traduire une diffusion volumique ou évaporation-condensation, et une valeur de $n=4$ traduit une diffusion surfacique. Des mécanismes d'évaporation-condensation ont déjà été évoqués par Hynes *et al.* et Gunnewiek *et al.* à des températures supérieures à 900°C pour ZnO [19, 77].

Sous chauffage conventionnel (figure D-18), la pente moyenne pour l'ensemble des sillons est de 0,22 (soit $n= 4,5$). La valeur de n déterminée traduit un exposant de la loi de Mullins en faveur d'une diffusion de type surfacique ($n=4$). Pour chaque grain, la pente associée à l'évolution de $\text{Log}(W)=f(t)$ présente une faible dispersion, ce qui pourrait traduire une faible influence de l'orientation cristalline sur le phénomène de diffusion.

Le coefficient n moyen déterminé sous chauffage conventionnel est plus grand que celui déterminé dans le cas des recuits sous chauffage micro-ondes. Par la suite, on considère pour le calcul du coefficient de diffusion, une diffusion de surface comme mécanisme prédominant pour le cas d'un chauffage conventionnel. Pour les recuits sous chauffage micro-ondes, les cas de diffusion de surface et d'évaporation-condensation sont envisagés.

Calcul du coefficient de diffusion

Le calcul pour une diffusion de surface est réalisé en considérant l'équation D-2. Pour le cas d'évaporation-condensation, l'équation (liée au modèle de Mullins) utilisée est la suivante (§A-4.1):

$$W = 6,9(A.t)^{1/3} \quad \text{D-4}$$

avec

$$A = \frac{n_g \gamma_s D_g \Omega^2}{k.T}$$

dont les valeurs des constantes associées sont respectivement: $k = 1,38.10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$, $T = 1273 \text{ K}$, $\Omega = 1,19.10^{-29} \text{ m}^3$, $\gamma_s = 1,42 \text{ J/m}^2$

L'estimation de n_g correspondant au nombre d'atomes de zinc vapeur par unité de volume de gaz au-dessus d'une surface plane est difficile à estimer. Nous avons ici donc considéré arbitrairement $n_s = n_g$.

La figure D-19 représente l'évolution de la largeur moyenne des sillons W^4 en fonction du temps de recuit pour les deux modes de chauffage en considérant la diffusion de surface. On constate une pente au moins deux fois plus importante dans le cas du chauffage micro-ondes par rapport au chauffage conventionnel. Ces valeurs de pentes sont utilisées par la suite pour le calcul du coefficient de diffusion. Le même raisonnement est appliqué en traçant W^3 en fonction de t pour le cas hypothétique d'une évaporation-condensation sous chauffage micro-ondes (non présenté ici). Pour ce cas de figure, la valeur de la pente vaut $3,25 \cdot 10^{-22} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$.

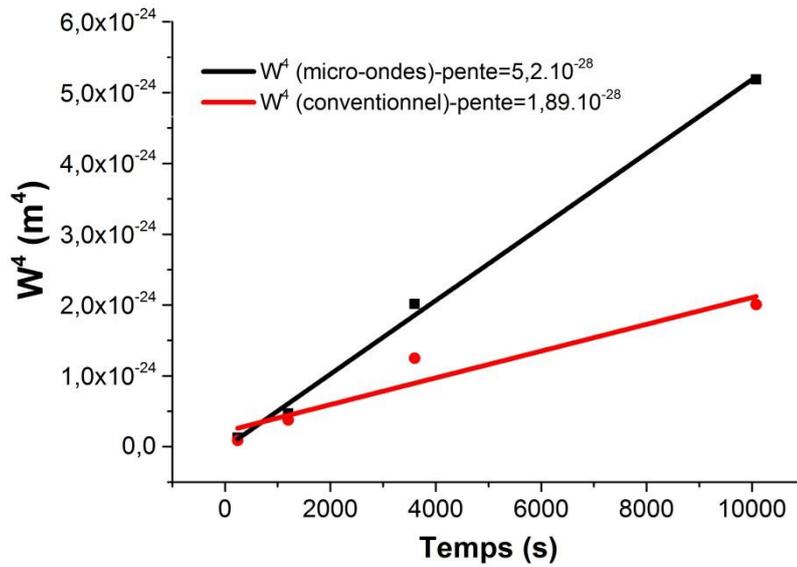


Figure D-19: Expression de W^4 en fonction du temps de recuit (chauffage MO et CV)

Les résultats associés à l'estimation des coefficients de diffusion, sont indiqués dans le tableau D-5 :

Tableau D-5 : Valeurs des coefficients de diffusion selon le type de mécanisme

Type de chauffage	D_s (m^2/s)	$D_{\text{evap-cond}}$ (m^2/s)
Micro-ondes	$10,4 \times 10^{-13} \pm 4,2 \times 10^{-13}$	$6,1 \times 10^{-6} \pm 2,4 \times 10^{-6}$
Conventionnel	$3,8 \times 10^{-13} \pm 0,8 \times 10^{-13}$	--

On constate un coefficient de diffusion surfacique plus important pour des recuits sous chauffage micro-ondes par rapport à un chauffage conventionnel. L'erreur de mesure pour le chauffage micro-ondes est assez élevée en raison des variations importantes de la largeur selon les grains.

On peut constater que ce coefficient de diffusion varie fortement selon le mécanisme prédominant considéré sous chauffage micro-ondes. Le coefficient de diffusion surfacique est en effet bien plus petit que celui trouvé dans le cas d'une diffusion par évaporation-condensation. On suppose que cette différence de résultat provient de l'approximation faite de la valeur de n_g .

2.4. Analyse des résultats

Les résultats obtenus à partir de l'application du modèle de Mullins montre d'une part que la diffusion surfacique prédomine, d'autre part que la cinétique d'évolution des sillons semble légèrement plus importante lors des recuits réalisés par chauffage MO, particulièrement aux hautes températures (tableau D-6).

De plus une différence au niveau des profils est remarquée sous chauffage conventionnel et micro-ondes (présence ou non de bourrelets) pouvant attester d'un transport de matière différent selon le type de chauffage.

Tableau D-6: Bilan des résultats des expériences associés à l'estimation du coefficient de diffusion

Chauffage	Conventionnel		Micro-ondes		
	Température	650°C	1000°C	650°C	1000°C
Mécanisme(s) de transport de matière		Diffusion superficielle	Diffusion superficielle	Diffusion superficielle (1) ou évaporation-condensation (2)	
Coefficient(s) de diffusion associé (m ² /s)		6,6 × 10 ⁻¹⁶ ± 1,6 × 10 ⁻¹⁶	3,8 × 10 ⁻¹³ ± 0,8 × 10 ⁻¹³	7,1 × 10 ⁻¹⁶ ± 1,7 × 10 ⁻¹⁶	10,4 × 10 ⁻¹³ ± 4,2 × 10 ⁻¹³ (1) ou 16,1 × 10 ⁻⁶ ± 2,4 × 10 ⁻⁶ (2)

Les résultats à 650°C montrent des résultats similaires quel que soit le mode de chauffage utilisé. A cette température, la diffusion est faible.

A 1000°C, l'évolution des sillons lors recuit par chauffage MO est un peu plus importante mais ce résultat est à nuancer par le fait que l'incertitude de mesure de température est plus grande par pyrométrie, mais surtout que des gradients thermiques existent entre l'intérieur et la surface de l'échantillon. L'intérieur de l'échantillon est en effet plus chaud que la surface

L'absence de bourrelet de part et d'autre des sillons lors des recuits MO pourrait tirer leur origine des gradients thermique au sein de l'échantillon, et à l'origine d'éventuels mécanismes d'évaporation/condensation. On note enfin que l'évolution des profils sous chauffage micro-ondes n'est pas uniforme selon le grain considéré au contraire des mesures réalisées dans le cadre des recuits par chauffage conventionnel. Ce résultat pourrait s'expliquer également par l'introduction de gradients thermiques en surface et à l'origine d'une évolution différente des profils.

Très peu d'études existent concernant l'estimation du type diffusion prédominant influençant le transport de matière dans le cadre des matériaux céramiques et il n'en existe aucune dans le cadre de l'oxyde de zinc. Cependant deux études relativement récentes ont été réalisées portant sur le transport de matière aux joints de grains sous chauffage micro-ondes et conventionnel dans le cadre de l'alumine [88, 106]. Les résultats sous chauffage

conventionnel (première étude) par l'application du modèle de Mullins démontrent l'action de la diffusion de surface sur le transport de matière. Une comparaison (deuxième étude) de recuits de joints de grains sous chauffage micro-ondes et conventionnel montre une diffusion plus importante sous chauffage micro-ondes qu'en chauffage conventionnel. Ces résultats recourent les nôtres et atteste d'une évolution plus rapide des profils sous chauffage micro-ondes.

La partie suivante utilise les résultats obtenus expérimentalement dans un modèle numérique qui simule le transport de matière par diffusion de surface dans le cas du lissage d'un sillon.

3. Simulation de l'évolution d'un sillon : utilisation d'un modèle numérique basé sur la méthode Level-Set

3.1. Introduction

Le cadre général de cette partie repose sur un modèle numérique précédemment élaboré par J.Bruchon [102] portant sur la simulation directe du transport de matière par diffusion surfacique au cours du frittage entre grains de céramique. Classiquement comme présenté en *Partie A-1*, le transport de matière durant le frittage s'effectue de la surface du grain vers le cou, et du centre du joint de grain vers le cou, via des chemins de diffusion surfaciques, volumiques, de joint de grain, ou par le milieu environnant (gaz). La méthode sur laquelle nous nous basons prend en compte uniquement le cas de du transport de matière de la surface vers le cou par diffusion surfacique, et est donc transposable au cas de sillons dans le cadre du transport de surface.

Nous présentons dans cette partie d'abord la modélisation physique du phénomène de diffusion surfacique, puis la stratégie numérique mise en œuvre. Ensuite, nous appliquerons ce modèle dans le cadre de sillons symétriques pour vérifier la pertinence des résultats obtenus et ferons le lien avec les résultats expérimentaux.

3.2. Modèle physique

Bien que l'on puisse étendre ce modèle au cas 3D où la frontière des grains est une surface, nous considérons ici le cas 2D où la frontière des grains est une courbe. Soit (C), cette courbe décrivant l'interface grain/milieu environnant au voisinage d'un sillon (figure D-20).

Au niveau de cette interface, nous supposons comme introduit précédemment qu'il existe un flux de matière J_s (équation D-5) tangent à la courbe et induit par le gradient du potentiel chimique lequel dépend à son tour du gradient de la courbure K [103].

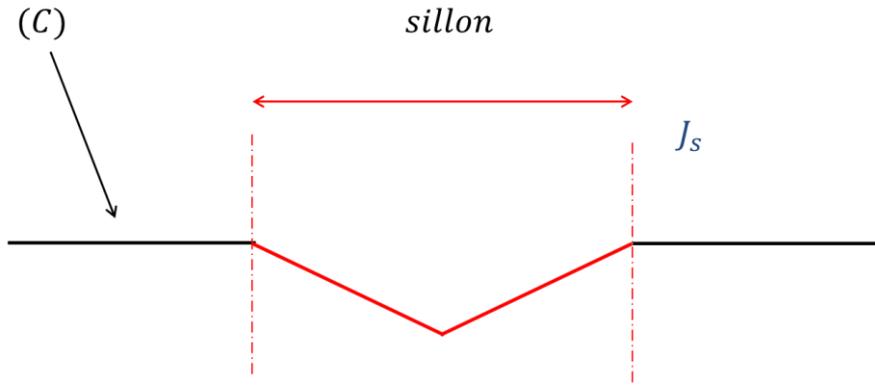


Figure D-20: Transfert de matière au voisinage d'une surface séparée par un sillon

Par conséquent la première loi de Fick s'écrit :

$$J_s = -\frac{D_s}{\Omega kT} \frac{d\mu}{ds} \quad \text{D-5}$$

ou encore

$$J_s = \frac{D_s \gamma_s}{kT} \frac{dK}{ds}$$

Le flux J_s correspond à un nombre d'atomes par unité de temps et de longueur. T est la température absolue, k la constante de Boltzmann, D_s le coefficient de diffusion surfacique, et s est l'abscisse curviligne. Le gradient surfacique de courbure K est défini par $\frac{dK}{ds}$.

En faisant l'hypothèse de non accumulation de la matière en un point de la surface, ce flux entraîne un déplacement normal et non matériel de la surface. On définit alors une vitesse normale à la courbe $\underline{v}_s = v_n \underline{n}$ avec \underline{n} la normale unitaire extérieure au grain. Afin d'exprimer cette vitesse, un bilan de population sur une sous-courbe (ab) incluse dans (C), d'extrémités a et b est effectué. Ainsi, la quantité de matière sortant ou entrant de (ab) induit le déplacement de l'interface.

L'égalité entre la quantité de matière traversant la frontière ∂S et le déplacement induit s'écrit :

$$\Omega [J_s(b) - J_s(a)] = \int_a^b v_n dS \quad \text{D-6}$$

En mettant le premier terme sous forme d'intégrale :

$$\int_a^b \left(\Omega \delta_s \frac{dJ_s}{ds} - v_n \right) dS = 0 \quad \text{D-7}$$

avec δ_s l'épaisseur de la couche dans laquelle la diffusion a lieu.

Ceci étant valide pour toute courbe (ab) incluse dans (C), la vitesse de l'interface induite par le flux de matière s'écrit donc :

$$v_n = -\Omega\delta_s \frac{dJ_s}{ds} = B \frac{d^2K}{ds^2} \quad \text{D-8}$$

avec $B = \frac{\delta_s D_s \Omega \gamma_s}{\kappa T}$ supposée constante et s'exprimant en $\text{m}^4 \cdot \text{s}^{-1}$.

On remarquera que l'on retrouve la forme associée à la diffusion de surface pour la constante B exprimée dans le cadre du modèle de Mullins présenté dans le tableau A-4.

La relation D-8 s'écrit sous une forme adimensionnée :

$$v_n^* = B^* \frac{d^2K^*}{ds^{*2}} \quad \text{D-9}$$

Où les quantités étoilées sont sans dimension. En introduisant une longueur caractéristique \bar{l} et un temps caractéristique \bar{t} , les quantités physiques intervenant dans D-9 s'écrivent :

$$s = \bar{l} \times s^*, \quad K = \frac{K^*}{\bar{l}}, \quad v_n = v_n^* \frac{\bar{l}}{\bar{t}},$$

L'équation adimensionnée D-9 est l'équation résolue numériquement. La comparaison numérique / expérimental se fait en fixant \bar{l} et \bar{t} . La longueur caractéristique permet de passer des dimensions du domaine de calcul aux dimensions réelles. Elle est fixée par la largeur initiale du sillon et vaut $\bar{l} = 10^{-6} \text{ m}$. Le temps caractéristique assure le passage de l'échelle de temps choisie pour la simulation, à la durée réelle sur laquelle le sillon évolue. Ceci n'a de sens que si le modèle physique utilisé dans la simulation décrit correctement l'expérience. L'hypothèse utilisée ici est que le mécanisme de diffusion activé est la diffusion surfacique. Selon le modèle de Mullins, la largeur w du sillon est exprimée en fonction du temps par l'équation rappelée ici :

$$w = 6,9 \times (Bt)^{1/4} \text{ [m]}$$

Par l'adimensionnement précédent :

$$w^4 = w^{*4} \bar{l}^4 = 6,9^4 B t^* \bar{t} \quad \text{D-10}$$

et ainsi

$$\bar{t} = \frac{w^{*4} \bar{l}^4}{6,9^4 B t^*} \text{ [s]} \quad \text{D-11}$$

d'où

$$\bar{t} = \frac{B^* \bar{l}^4}{B} \quad \text{D-12}$$

où $B^* = \frac{w^{*4}}{6,94^4 t^*}$ est le coefficient utilisé dans la simulation, et B celui déduit de l'expérience.

La prochaine section présente brièvement le modèle numérique utilisé, et en particulier la méthode level-Set employée ici pour décrire la géométrie du sillon et son évolution. Les résultats associés à la résolution de l'équation D-12 permettant l'obtention de \bar{t} seront ensuite présentés.

3.3. Stratégie numérique

3.3.a. Domaine de calcul et maillage éléments finis

Soit Ω le domaine de calcul 2D, rectangulaire, de dimensions $[-5 ; 5] \times [-0,5 ; 0,5]$, composé d'une partie Ω_{solide} correspondant au grain dans lequel est réalisé le sillon et d'une partie occupée par l'air notée Ω_{air} , les deux zones étant délimitées par le sillon de forme triangulaire et de dimensions fixés (figure D-21c).

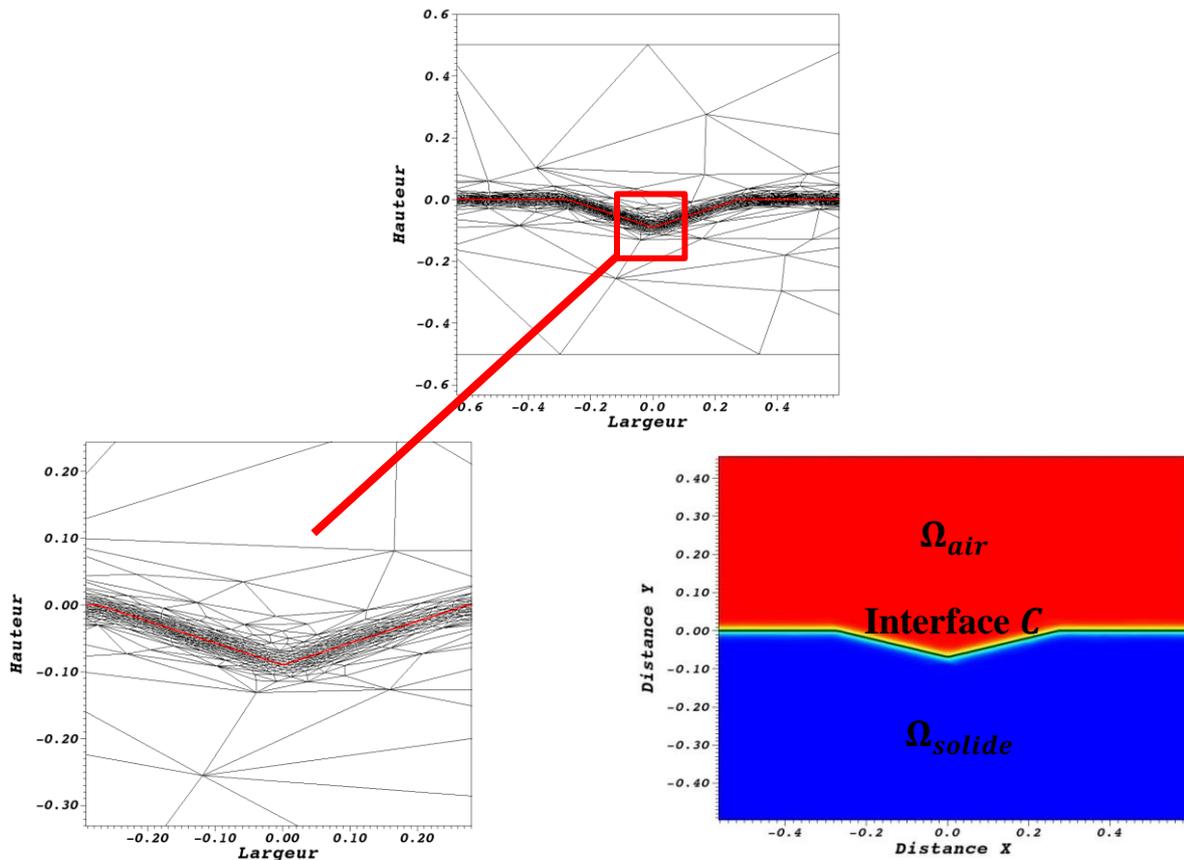


Figure D-21: maillage global (a), maillage de l'interface (b), et domaines d'étude (c)

En vue d'utiliser une méthode d'approximation par éléments finis pour calculer la vitesse normale induite par la diffusion surfacique, le domaine Ω est discrétisé à l'aide du maillage.

Ce maillage se compose de triangles dont la taille n'est pas uniforme dans le domaine : à proximité de l'interface, un maillage fin et isotrope est établi de sorte à décrire correctement la géométrie avec une taille de maille variable entre 4×10^{-5} et 0,03 (figure B-21b). Loin du sillon, le maillage est plus grossier montré sur la figure D-21a puisque dans cette zone il n'y a pas de transport de matière à calculer. Ainsi, avec la stratégie adoptée le problème de diffusion surfacique 1D "linéique" est formulé dans un contexte 2D, mais à coût limité grâce à l'adaptation de maillage décrite. Notons également qu'au cours de l'évolution du sillon, le maillage est périodiquement mis à jour. Ceci se fait "automatiquement" grâce aux outils de remaillage présents dans la librairie CimLib, qui est la librairie éléments finis utilisée ici [104].

3.3.b. La fonction Level-Set

Comme dans les travaux de J.Bruchon décrivant la diffusion dans un empilement granulaire[102], nous employons la méthode de la Level Set pour décrire l'évolution du sillon. Cette approche est dite Eulérienne, ce qui signifie que le maillage n'est pas coïncidant avec l'interface : celle-ci se déplace « librement » dans un maillage « fixe ». Puisque le maillage ne permet pas de décrire l'interface, nous introduisons un nouveau champ, la fonction Level-Set notée φ définie sur le domaine de calcul.

φ est continue, positive d'un côté de l'interface et négative de l'autre. Il s'en suit que l'interface (C) est implicitement représentée par la ligne de niveau (ou level-set en anglais) zéro de φ :

$$C(t) = \{ \underline{x} \in \Omega \mid \varphi(\underline{x}, t) = 0 \} \quad \text{D-13}$$

Dans nos simulations, nous choisissons par exemple la convention suivante :

$$\varphi(\underline{x}, t) \begin{cases} > 0 \text{ si } \underline{x} \in \Omega_{air} \\ < 0 \text{ si } \underline{x} \in \Omega_{solide} \\ = 0 \text{ si } \underline{x} \in (C) \end{cases} \quad \text{D-14}$$

L'avantage de cette méthode réside dans de la possibilité de calculer des paramètres géométriques comme la courbure K ainsi que la normale unitaire à la surface S . La normale \underline{n} est calculée via le gradient de φ :

$$\underline{n} = \frac{\underline{\nabla}\varphi}{\|\underline{\nabla}\varphi\|} \quad \text{D-15}$$

tandis que la courbure K est obtenue par la divergence du vecteur \underline{n}

$$K = \underline{\nabla} \cdot \frac{\underline{\nabla}\varphi}{\|\underline{\nabla}\varphi\|} \quad \text{D-16}$$

3.3.c. Equation de transport

Connaissant au temps t la fonction level-set, il est possible de calculer la vitesse associée à la diffusion surfacique (voir plus bas) sur cette configuration. L'étape de transport consiste à réactualiser la configuration pour passer à l'incrément de temps suivant. Ceci se fait en résolvant l'équation de transport suivante :

$$\begin{cases} \frac{\partial \varphi}{\partial t} + \underline{v}_s \cdot \nabla \varphi = 0 & \text{si } \underline{x} \in \Omega \\ \varphi(\underline{x}, t = 0) = \varphi_0 \end{cases} \quad \text{D-17}$$

A l'instant initial $t = 0$, il est nécessaire de choisir la forme de la fonction φ en adéquation avec l'équation D-14. Il est habituel de considérer φ comme une fonction distance signée : la valeur $\varphi(\underline{x}, t)$ correspond à la distance minimale du point \underline{x} à l'interface (C) à l'instant t . Si \underline{x} est dans le grain la valeur sera négative, sinon elle sera positive. Cependant, la fonction Level Set peut être également filtrée de manière à éviter des problèmes de convection « loin » du sillon lors de la simulation. On introduit alors un filtre (typiquement de type tangente hyperbolique) rendant ainsi la fonction Level-Set constante au-delà d'une certaine bande définie autour de l'interface 0. La Figure D-22 illustre le filtrage effectué. La fonction φ est représentée par « surélévation 3D ». Elle vaut $\pm 0,125$ de part et d'autre de l'interface en dehors de la zone où le maillage est raffiné. La fonction Level-Set ayant été définie, nous allons détailler quelques autres aspects de la stratégie numérique concernant le calcul de v_n .

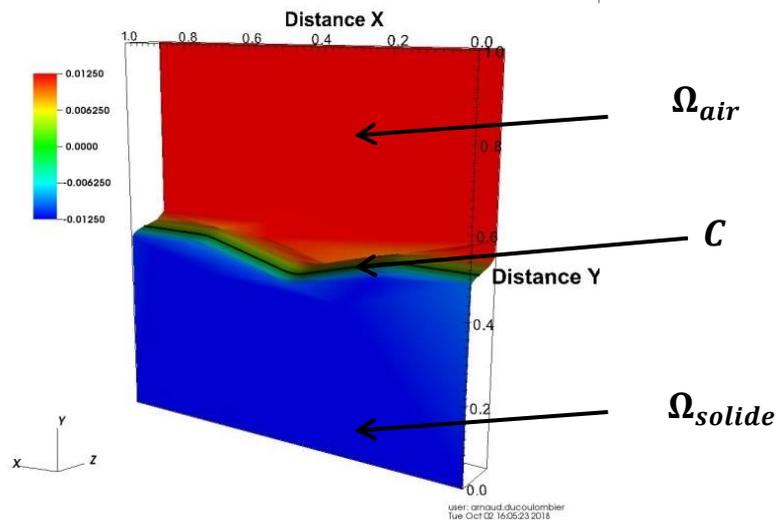


Figure D-22: Filtrage de $\varphi(x,t)$

3.4. Stratégie de calcul

La vitesse de diffusion est donnée par l'équation D-9. Du fait de la description eulérienne de l'interface, cette équation ne peut être directement appliquée. Nous devons donc appliquer la définition de v_s à l'ensemble du domaine Ω , ou du moins dans la zone définie autour de l'interface. De plus, nous choisissons d'approcher (au sens des éléments finis) la fonction Level-Set par une fonction linéaire par élément. Ceci implique que la dérivée de φ est constante par élément, et de ce fait, la courbure K calculée directement à partir de l'équation D-16 serait nulle. Or v_s dépend du laplacien de la courbure, donc des dérivées quatrièmes de la fonction Level-Set. Ce problème a été analysé dans les publications de J.Bruchon et D.Pino Munoz [102, 105]. Pour le résoudre, la solution consiste à poser une équation dont les inconnues sont K et $\frac{d^2K}{ds^2}$, ces deux champs étant approchés par des fonctions continues et linéaires par éléments.

La définition de la courbure pouvant être étendue à tout le domaine de calcul via les équations D-15 et D-16, on peut alors exprimer le Laplacien surfacique $\Delta_s K$ (ou de manière analogue $\frac{d^2K}{ds^2}$) grâce à la fonction level Set en utilisant des opérateurs différentiels classiques :

$$\Delta_s K = \frac{1}{\|\underline{\nabla}\varphi\|} \underline{\nabla} \cdot \left(\|\underline{\nabla}\varphi\| \underline{P} \underline{\nabla} K \right) \quad \text{D-18}$$

\underline{P} la matrice de projection sur le plan tangent :

$$\underline{P} = \underline{I} - \frac{\underline{\nabla}\varphi}{\|\underline{\nabla}\varphi\|} \times \frac{\underline{\nabla}\varphi}{\|\underline{\nabla}\varphi\|} \quad \text{D-19}$$

Dans cette expression, $\underline{\nabla}$ est le gradient par rapport aux coordonnées cartésiennes, et $\underline{\nabla} \cdot$ l'opérateur de divergence.

Dans nos simulations, la vitesse de diffusion est donc calculée sur l'ensemble du domaine Ω , continue et linéaire par élément. Evidemment, seules les valeurs près de l'interface sont utilisées pour le transport de celle-ci. D'ailleurs, le filtrage de la fonction level-set implique que celle-ci est quasiment constante en dehors d'une certaine zone autour de l'interface. Ceci entraîne qu'en dehors de cette zone, son gradient et donc le vecteur \vec{n} sont nuls. Il en sera de même pour la courbure, et donc pour v_n .

Dans la section suivante nous présenterons les résultats de simulations effectuées pour deux cas de géométries de sillons. Nous remonterons à l'estimation du temps caractéristique \bar{t} dans l'objectif de corrélérer les résultats obtenus numériquement avec ceux obtenus par voie expérimentale.

3.5. Résultat des simulations

Deux types de géométrie de sillon sont considérés dans le cadre de notre étude. La première géométrie consiste en un sillon sans bourrelets et la seconde géométrie se caractérise par la présence de « bourrelets » de part et d'autre d'un sillon.

Nous avons pris les paramètres suivants afin de réaliser les simulations :

$$B^* = 10^{-7}, \Delta t = 10^{-2} [s], t_f^* = 30 \text{ ou } t_f^* = 50$$

avec Δt le pas de temps numérique, et t_f^* le temps maximal de la simulation. Le temps final t_f^* est donc atteint en 3000 incréments.

Le premier cas traité est celui du sillon sans bourrelet. La Figure D-23 présente l'évolution du profil dans le temps, à l'instant initial $t_0^* = 0$, à un temps intermédiaire t_{int}^* et à l'instant final t_f^* .

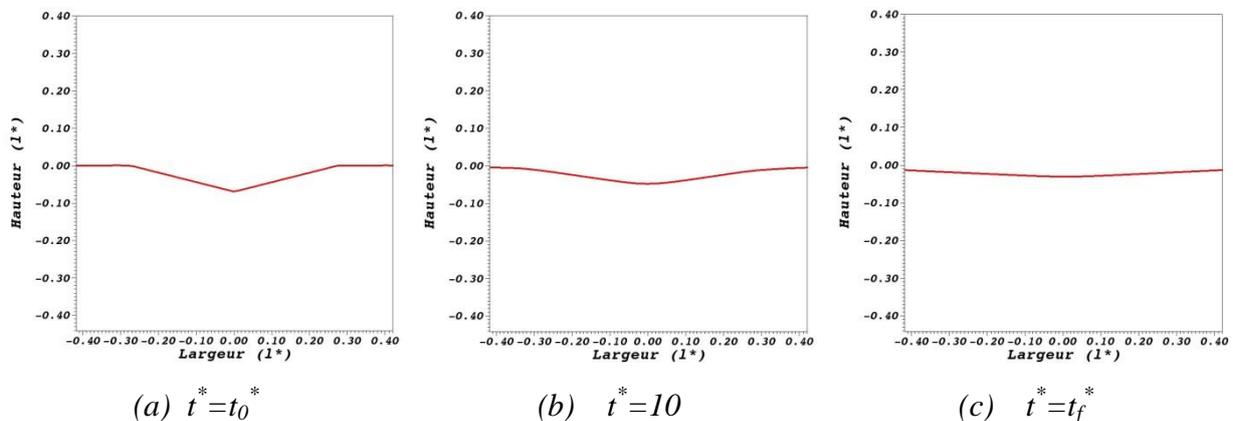


Figure D-23 : Evolution du profil d'un sillon sans bourrelets dans le temps

Remarquons d'abord que la diffusion surfacique intervient bien d'une zone à faible courbure (surface de l'échantillon) vers la zone à plus forte courbure, c'est-à-dire vers le creux du sillon. Le modèle rend donc correctement compte du lissage du sillon. Conformément aux résultats expérimentaux et à la théorie, on observe une augmentation de sa largeur et d'une diminution de sa profondeur. On peut cependant constater que contrairement aux résultats expérimentaux réalisés dans le cadre du chauffage conventionnel à 1000°C, on ne retrouve pas l'apparition de bourrelets. Le lissage complet du sillon est réalisé à une valeur t_f^* qui varie en fonction du ratio initial largeur / profondeur.

Nous avons modifié la géométrie du sillon en introduisant volontairement un bourrelet de part et d'autre du sillon. On précise que la hauteur des bourrelets est définie en considération des résultats expérimentaux. Les résultats, non présentés ici, n'ont pas montré de différences pertinentes en comparaison avec le cas précédent concernant l'évolution du profil dans le temps. Ce phénomène vient du fait que la taille des bourrelets est très petite devant la profondeur du sillon.

Une géométrie de sillon sans bourrelets est considérée dans la suite de cette étude. Les dimensions des sillons, recuits sous chauffage micro-ondes et conventionnel, sont différentes

à l'état initial (voir Tableau D-3). Ces différences ont été prises en compte dans la simulation, en définissant deux géométries initiales différentes que l'on note $G1$ et $G2$.

L'évolution générale des profils ayant été présentée, nous consacrerons la partie suivante à étudier les résultats obtenus en post-traitant l'évolution de la largeur et de la profondeur du sillon dans le temps.

3.5.a. Recalage et comparaison avec les résultats expérimentaux

L'objectif ici est de confronter simulation et résultats expérimentaux. Il est donc d'abord nécessaire de mettre à l'échelle spatiale et temporelle les résultats numériques donnés ci-dessus sans dimension. Comme nous l'avons déjà précisé, la longueur caractéristique est $\bar{l} = 10^{-6} m$ tandis que l'échelle de temps est donnée par l'équation D-12, c'est-à-dire le rapport du coefficient B^* numérique et du coefficient B déterminé expérimentalement.

A $T=1000^\circ C$ on trouve une valeur de B telle que $B_{CV} = 8,34 \times 10^{-32} m^4 \cdot s^{-1}$ pour les recuits réalisés par chauffage conventionnel, et $B_{MO} = 2,29 \times 10^{-31} m^4 \cdot s^{-1}$ pour les recuits réalisés par chauffage micro-ondes. De manière analogue, B^* est défini, à un facteur $1/6,9^4$ près, comme le rapport de w^{*4}/t^* .

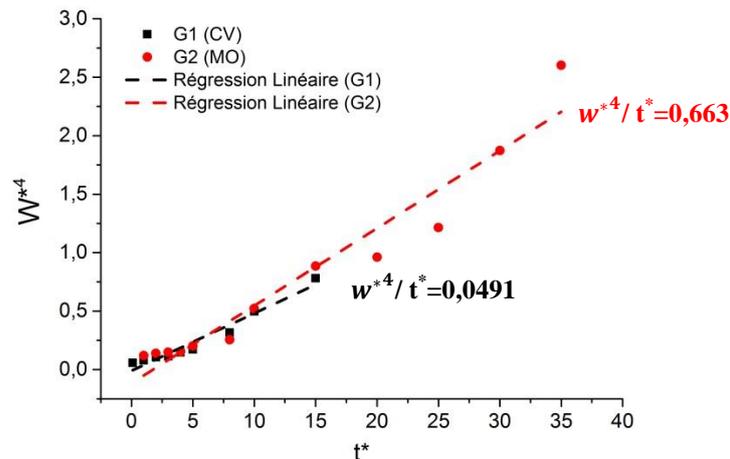


Figure D-24 : Evolution de w^{*4} en fonction de t^* (chauffage conventionnel)

La figure D-24 montre w^{*4} tracée en fonction du temps numérique t^* selon les deux cas considérés ($G1$ ou $G2$). En tout début de calcul, la courbure du sillon est « mal » définie. De ce fait, la valeur à l'instant initial n'est pas considérée dans le calcul de la pente w^{*4}/t^* . En fin de simulation, (t^* proche de t_f^*), le sillon étant quasiment comblé, l'estimation de sa largeur est rendue difficile. Seuls les points compris dans cet intervalle de temps sont donc considérés.

On trouve ainsi un rapport w^{*4}/t^* égal à 0,0491 et 0,0663 respectivement pour $G1$ et $G2$. Une pente plus importante sous chauffage micro-ondes est donc constatée. Ce résultat est dû aux deux géométries initiales $G1$ et $G2$. Des rapports trouvés, on déduit les temps caractéristiques du chauffage conventionnel \bar{t}_{CV} et micro-ondes \bar{t}_{MO} : $\bar{t}_{CV} = 259 s$ et $\bar{t}_{MO} = 128 s$. Ces

différences de temps caractéristique s'expliquent en raison de la valeur de B déterminée expérimentalement, plus importante sous chauffage micro-ondes qu'en conventionnel.

Connaissant les valeurs de \bar{t} et \bar{l} , il est ainsi possible de calculer la largeur w (nm) en fonction du temps t (s) par la simulation: $t = \bar{t} \times t^*$ et $w = \bar{l} \times w^*$.

3.5.b. Cas du chauffage conventionnel

La figure D-25(a) présente, après mise à l'échelle, l'évolution au cours du temps des largeurs moyennes obtenues par la simulation et l'expérience dans le cadre d'un chauffage conventionnel. La figure 25(b), présente quant à elle l'évolution des profondeurs numériques et expérimentales pour un sillon spécifique. La figure 25(a) montre une bonne corrélation entre simulation et expérience concernant l'évolution dans le temps de la largeur.

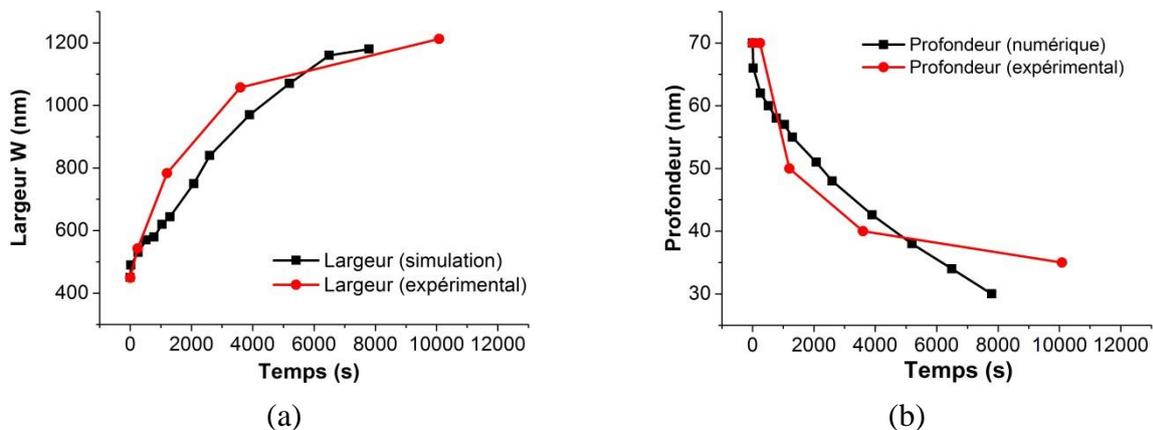


Figure D-25 : comparaison des profils expérimentaux (chauffage conventionnel) et numériques : en figure (a) et (b) sont respectivement comparées les largeurs et les profondeurs

Ceci permet de confirmer la présence d'une diffusion surfacique dans le cadre du chauffage conventionnel à 1000°C et une bonne correspondance entre ce modèle et le modèle de Mullins.

Les profondeurs n'étant pas identiques initialement, nous avons translaté tous les points donnés par la simulation de 40 nm de manière à ce que les deux courbes coïncident à $t=0$. Remarquons de plus qu'il est plus facile de déterminer, à partir des résultats de simulation la profondeur que la largeur, ce qui explique que la courbe « numérique » de la figure D-25(b) soit plus lisse que celle de la figure D-25(a). Ces résultats valident la prédominance d'une diffusion surfacique au cours du chauffage conventionnel à 1000°C.

3.5.c. Cas du chauffage par micro-ondes

A présent reproduisons la démarche précédente dans le cadre des recuits réalisés par chauffage micro-ondes à $T=1000^\circ\text{C}$. Rappelons que dans ce cas les résultats expérimentaux tendaient à montrer un transport de matière réalisé par une diffusion par évaporation-

condensation et que les largeurs mesurées se caractérisaient par une dispersion plus élevée d'un grain à l'autre.

On peut observer en Figure D-26(a) l'évolution du profil numérique de la largeur comparé à la moyenne de l'ensemble des sillons expérimentaux (courbe rouge).

La courbe bleue représente l'évolution moyenne des sillons pour un grain donné. Cette courbe a été ajoutée en raison des variations plus importantes de l'évolution des largeurs d'un grain à l'autre.

On constate comme précédemment une bonne corrélation entre la largeur moyenne calculée pour l'ensemble des sillons et les valeurs numériques, bien que certaines différences apparaissent avec l'évolution obtenue sur un grain particulier. En effet, le sillon numérique est comblé à partir de $t = 6000s$ tandis qu'expérimentalement le sillon évolue au moins jusqu'à $t = 10000 s$. La bonne adéquation entre les valeurs numériques et la moyenne totale (courbe rouge) s'explique par le fait qu'une valeur de $n = 4$ a été trouvée (§D.2.3.b), correspondant selon le modèle de Mullins à une diffusion de surface.

Le même phénomène est constaté lorsque l'on compare l'évolution de la profondeur numérique avec celle déterminée expérimentalement.

Ces résultats tendent ainsi à montrer que la diffusion surfacique à température constante n'est peut-être pas uniquement le seul mécanisme de transport de matière présent au cours du chauffage micro-ondes. Ce résultat recoupe ceux présentés précédemment, puisqu'un coefficient n différent de 4 avait pu être déterminé.

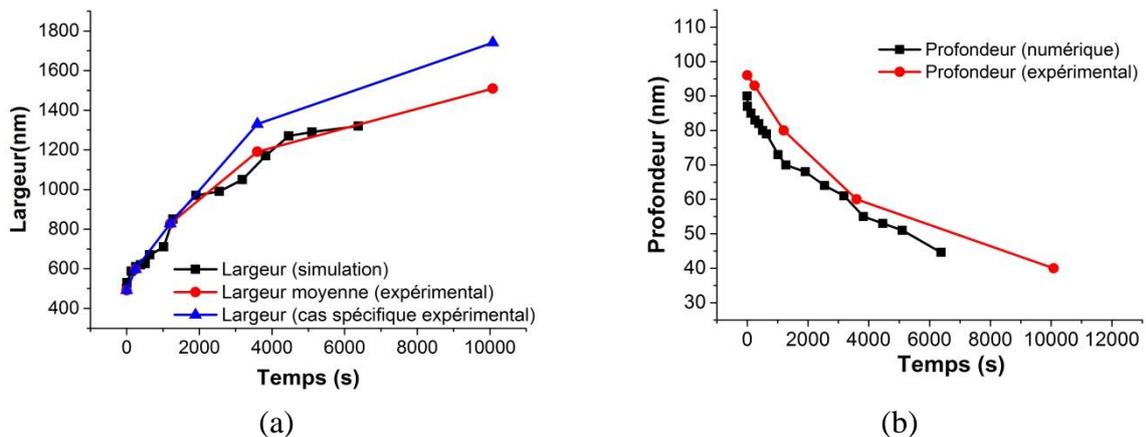


Figure D-26 : comparaison des profils expérimentaux (chauffage micro-ondes) et numériques : en figure (a) et (b) sont respectivement comparées les largeurs et les profondeurs

Conclusion

La simulation du transfert de matière pour modéliser l'évolution d'une diffusion surfacique pour le cas d'un sillon a été réalisée. Pour le cas d'un chauffage conventionnel, une comparaison de l'évolution des profils à $T=1000^{\circ}\text{C}$ avec ceux obtenus par voie expérimentale permet montrer que le mécanisme actif de transport de matière est bien la diffusion surfacique. Une comparaison de ce modèle avec les résultats issus du chauffage par micro-ondes pour la même température de recuit semble montrer un mécanisme de diffusion différent. Ce résultat rejoint les hypothèses émises dans la partie précédente, à savoir que le lissage d'un sillon sous chauffage micro-ondes aux hautes températures serait la conséquence de l'action de plusieurs mécanismes de diffusion (diffusion de surface et phénomène d'évaporation-condensation).

Conclusion et Perspectives

Cette thèse, qui a porté sur l'étude de l'oxyde de zinc, a permis de montrer plusieurs spécificités liées à la mise en œuvre du chauffage par micro-ondes par rapport à un chauffage conventionnel.

Ce travail s'est appuyé d'une part, sur le développement d'un dispositif de chauffage micro-ondes, type cavité monomode 5,8 GHz et son instrumentation, d'autre part sur l'utilisation d'un four conventionnel et d'une cavité multimode 2,45 GHz, mais aussi de moyens de caractérisations tels que l'AFM ou le MEB. La densification au cours de cycles de frittage a permis d'estimer des énergies d'activation apparentes de frittage pour les différents modes de chauffage (cavité micro-ondes monomode 5,8 GHz, cavité micro-ondes multimodes 2,45 GHz et four conventionnel). Bien que les incertitudes de mesures ne permettent pas d'établir de différences majeures entre les différentes valeurs obtenues (proche de 253 kJ/mol), ce travail montre clairement que le frittage est amorcé à plus basse température lors du chauffage par micro-ondes. De plus, une densification plus rapide est également obtenue par frittage micro-ondes.

Les résultats obtenus sont en accord avec ceux de certains auteurs, dont Zuo *et al.* [7] qui a mené des expériences en chauffage micro-ondes multimodes 2,45 GHz sur l'oxyde de zinc. Les conclusions de Zuo *et al.* tendent à expliquer ces faits par l'existence d'un effet du champ électrique sur la diffusion. Dans notre étude, l'analyse de la régulation de la température en chauffage micro-ondes montre que la régulation produit des fluctuations de température en phase avec la puissance injectée par le générateur. De par le principe du chauffage micro-onde où l'énergie électromagnétique est convertie en chaleur dans le volume du matériau (ce qui induit un flux de chaleur inversé par rapport à un chauffage conventionnel) le cœur du matériau est alors plus chaud par rapport à sa surface, où la mesure de température est réalisée par pyrométrie [35, 64]. La régulation impose en effet un chauffage discontinu qui alterne, vitesse de chauffe importante du matériau et temps de diffusion de la chaleur vers l'extérieur de celui-ci. Une densification plus rapide serait alors la conséquence de ce mode de régulation. L'effet est d'autant plus marqué en chauffage 5,8 GHz monomode par rapport à un chauffage multimodes 2,45 GHz dans la mesure où l'intensité du champ électrique est plus élevée à cette fréquence et ce mode de chauffage, ce qui conduit à du chauffage localisé plus important.

La partie principale de ce travail de thèse a conduit à l'utilisation intensive de la caractérisation par AFM et au développement d'outils d'analyse des images pour suivre l'évolution de sillons gravés par FIB lors de recuits à deux températures et pour différents temps de recuits. L'utilisation du modèle de Mullins qui décrit le lissage de sillons sur une surface a permis de déduire et de caractériser les propriétés de diffusion de surface. Ces propriétés jouent un rôle primordiale dans les cinétiques de frittage.

L'étude de l'évolution des sillons à 650°C montre que la diffusion est faible à cette température. En effet, les sillons évoluent peu malgré les temps de recuits relativement long réalisés. L'application du modèle de Mullins atteste de mécaniques de diffusion surfacique. Les coefficients de diffusion déduits à partir du modèle sont identiques en chauffage micro-ondes et en conventionnel. Au temps de recuit comparable le plus long (30h), une évolution

morphologique différente des sillons est constaté selon de le mode de chauffage. Des bourrelets sont présents de part et d'autre de certains sillons pour les recuits réalisés par chauffage conventionnel et totalement absents en micro-ondes. Cette observation est confirmée par les recuits à plus haute température où la diffusion est plus importante.

L'évolution des sillons lors des recuits à 1000°C est significative et montre des cinétiques d'évolution différentes selon le type de chauffage utilisé. En chauffage conventionnel, la diffusion surfacique est clairement identifiée à partir du modèle de Mullins. Des mécanismes d'évaporation/condensation sont suspectés de jouer un rôle dans le transport de matière pour les recuits réalisés par chauffage micro-ondes. Supposant de la diffusion surfacique pour l'application du modèle de Mullins, un coefficient de diffusion plus grand est par conséquent obtenu pour les recuits micro-ondes.

Au regard des résultats obtenus dans l'étude des cinétiques de frittage, ce résultat ne traduit pas l'existence d'un effet des micro-ondes sur la diffusion. Il atteste d'une évolution thermique des échantillons significativement différente sous chauffage micro-ondes par rapport à un chauffage conventionnel. Comme évoqué précédemment, la régulation de la température de l'échantillon est un point délicat lors du chauffage par micro-ondes. L'existence d'une rétroaction permanente entre la température de l'échantillon, et la puissance fournie par le générateur tend à ce que le cœur de l'échantillon soit à une température supérieure à celle de la surface. Ce flux de chaleur et/ou une température de surface plus élevée pourraient être à l'origine des différences constatées entre chauffage micro-ondes et conventionnel.

Bien que plusieurs auteurs suggèrent une évaporation de ZnO à partir de 900°C [19, 77, 106], ce phénomène qui devrait apparaître quel que soit le mode de chauffage est seulement déduit des résultats issus des recuits micro-ondes. Un autre aspect de l'interaction du champ électromagnétique avec la matière est la concentration des champs au niveau des défauts tels que les interfaces. Le sillon étant lui-même un défaut, la concentration des champs au niveau des sillons est envisageable et pourrait être à l'origine d'une température plus élevée à niveau de ces derniers. La mesure de cette température est inenvisageable à l'échelle des sillons. En chauffage conventionnel, bien que non déduit par le modèle de Mullins, le phénomène d'évaporation/condensation devrait avoir lieu sur toute l'étendue de la surface (sillon et hors sillon).

L'absence de bourrelet de part et d'autre des sillons lors de recuit par micro-ondes pourrait provenir du phénomène d'évaporation/condensation localisé au niveau des sillons. Ce point est évoqué dans les travaux de Prevost *et al.* [88] qui montre l'absence de bourrelets de part et d'autre de joints de grains dans le cas d'une diffusion par évaporation-condensation. Ce résultat est illustré sur la figure D-28.

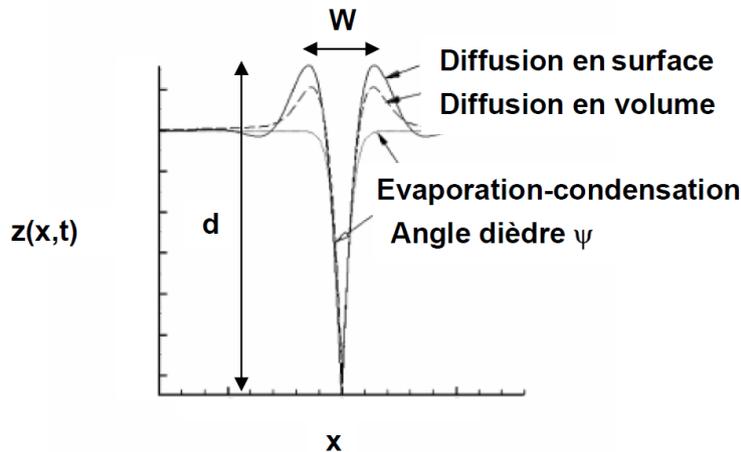


Figure E-1 : Profils obtenus par les équations de Mullins d'un joint de grains symétrique et pour une énergie de surface isotrope [88]

L'utilisation de simulations basées sur la méthode des éléments a permis de rendre compte de l'évolution d'un sillon. Le modèle qui inclut uniquement la diffusion de surface permet de rendre compte de la cinétique d'évolution des sillons recuit en chauffage conventionnel. Il ne permet pas de rendre compte pleinement de la cinétique observée par chauffage micro-onde, ce qui atteste d'autant plus de la possibilité d'une diffusion par évaporation-condensation (en plus d'une diffusion de surface) pour les recuits réalisés avec ce type de chauffage.

Ce travail ne conforte pas l'idée de l'existence d'un effet des micro-ondes sur les mécanismes de diffusion comme cela est soutenu par certains auteurs [11, 49]. Les différences constatées à travers les différents résultats restent faibles et/ou interprétable à partir du principe même de ce mode de chauffage, où d'une part les gradients thermiques sont inversés par rapport à un chauffage conventionnel, et d'autre part des concentrations de champs sont présentes au niveau de singularités topologiques (défauts). Plusieurs auteurs montrent en effet l'existence des gradients thermiques à l'échelle d'un échantillon [35, 64] mais aussi à l'échelle des défauts où il existe une concentration des champs [8, 49, 107]. L'énergie des champs électriques ou magnétiques mis en jeu aux fréquences micro-ondes est par ailleurs de plusieurs ordres de grandeurs inférieurs à l'énergie d'agitation thermique d'un milieu et surtout des interactions interatomiques. Par conséquent, le champ électromagnétique ne peut influencer directement sur la diffusion. L'accélération supposée de la diffusion résulterait plutôt d'une augmentation locale de la température à travers la conversion du champ électromagnétique en chaleur.

Les perspectives de ce travail sont nombreuses, tant d'un point vu expérimental que théorique. De nombreuses difficultés expérimentales ont en effet été rencontrées au cours ce travail de thèse. La mesure et le contrôle de la température figurent parmi les points les plus importants à approfondir et constituent donc des perspectives majeures. La régulation de la température constitue un défi car elle dépend des propriétés diélectriques, de la conductivité thermique du matériau et de la stationnarité du champ qui évolue en fonction de la température.

Afin de reproduire et conforter l'interprétation des résultats expérimentaux obtenus par chauffage micro-ondes, la prise en compte des mécanismes de diffusion par évaporation/condensation est nécessaire dans le modèle numérique qui a été utilisé. Dans ce travail, le modèle de Mullins a été utilisé afin de déduire le mécanisme de diffusion, et le mécanisme prédominant a été supposé afin de déduire le coefficient de diffusion correspondant. En intégrant l'ensemble des mécanismes de diffusion à l'outil numérique, son utilisation pour reproduire les données expérimentales pourrait permettre de s'affranchir du modèle de Mullins et de déduire le poids de chacun des mécanismes de diffusion. Enfin, la modélisation thermique du procédé de chauffage par micro-onde constitue une perspective à ce travail. Pour cela, une connaissance approfondie des propriétés diélectriques et thermiques des matériaux en fonction de la température est nécessaire.

Bibliographie

- [1] D.E Clark, D.C Folz, C.E Folgar, et M.M Mahmoud, *Microwave Solutions for Ceramic Engineers*. Westerville, Ohio, USA: American Ceramic Society, 2005.
- [2] M. Kwak, P. Robinson, A. Bismarck, et R. Wise, « Microwave curing of carbon–epoxy composites: Penetration depth and material characterisation », *Compos. Part Appl. Sci. Manuf.*, vol. 75, p. 18-27, août 2015.
- [3] S. J. ODA et P. Eng, « Microwave Remediation of hazardous waste: a review. », *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 494, n° 1-2, p. 175-189, 2010.
- [4] J. D. Katz, « Microwave Sintering of Ceramics », vol. 22, p. 153-170, 1992.
- [5] R. Wroe et A. T. Rowley, « Evidence for a non-thermal microwave effect in the sintering of partially stabilized zirconia », *J. Mater. Sci.*, vol. 31, n° 8, p. 2019-2026, 1996.
- [6] J. Croquesel, « Etude des spécificités du frittage par micro-ondes de poudres d'alumine alpha et gamma », Université de Grenoble, 2015.
- [7] F. Zuo, A. Badev, S. Saunier, D. Goeuriot, R. Heuguet, et S. Marinel, « Microwave versus conventional sintering: Estimate of the apparent activation energy for densification of α -alumina and zinc oxide », *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 34, n° 12, p. 310-3110, oct. 2014.
- [8] Y. V. BYKOV *et al.*, « Evidence for microwave enhanced mass transport in the annealing of nanoporous alumina membranes », vol. 36, p. 131-136, 2000.
- [9] E. T. Thostenson et T.-W. Chou, « Microwave processing: fundamentals and applications », *Compos. Part Appl. Sci. Manuf.*, vol. 30, n° 9, p. 1055-1071, sept. 1999.
- [10] R. Raj, M. Cologna, et J. S. C. Francis, « Influence of Externally Imposed and Internally Generated Electrical Fields on Grain Growth, Diffusional Creep, Sintering and Related Phenomena in Ceramics », *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 94, n° 7, p. 1941-1965, juill. 2011.
- [11] T. T. Meek, « Proposed model for the sintering of a dielectric in a microwave field », *J. Mater. Sci. Lett.*, vol. 6, n° 6, p. 638-640, juin 1987.
- [12] Y. Bykov, A. Eremeev, et V. Holoptsev, « Experimental Study of the Non-Thermal Effect in Microwave Sintering of Piezoceramics », *MRS Proc.*, vol. 347, janv. 1994.
- [13] J. Binner, B. Vaidhyanathan, J. Wang, D. Price, et M. Reading, « Evidence for Non-Thermal Microwave Effects Using Single and Multimode Hybrid Conventional/Microwave Systems », *J. Microw. Power Electromagn. Energy*, vol. 42, n° 2, p. 47-63, janv. 2007.
- [14] W. W. Mullins, « Theory of Thermal Grooving », *J. Appl. Phys.*, vol. 28, n° 3, p. 333-339, mars 1957.
- [15] R. . King et W. . Mullins, « Theory of the decay of a surface scratch to flatness », *Acta Metall.*, vol. 10, n° 6, p. 601-606, juin 1962.
- [16] D. Bernache-Assolant et J.-P. Bonnet, « Frittage : aspects physico-chimiques - Partie 1 : frittage en phase solide », 2005.
- [17] G.Fantozzi, S.Le Gallet, et J-C Nièpece, *Sciences et Technologies céramiques*. 2011.
- [18] G. C. Kuczynski, « Physics and chemistry of sintering », *Adv. Colloid Interface Sci.*, vol. 3, n° 3, p. 275-330, nov. 1972.
- [19] A. P. Hynes, R. H. Doremus, et R. W. Siegel, « Sintering and Characterization of Nanophase Zinc Oxide », *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 85, n° 8, p. 1979-1987, août 2002.

- [20] W. H. Sutton, S. Lane, et E. Hartford, « Microwave Processing of ceramics-An overview », vol. 269, 1992.
- [21] R. R. Menezes, P. M. Souto, et R. H. G. A. Kiminami, « Microwave fast sintering of submicrometer alumina », *Mater. Res.*, vol. 13, n° 3, p. 345-350, sept. 2010.
- [22] Z. A. Munir, D. V. Quach, et M. Ohyanagi, « Electric Current Activation of Sintering: A Review of the Pulsed Electric Current Sintering Process: Electric Current Activation of Sintering », *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 94, n° 1, p. 1-19, janv. 2011.
- [23] David M. Pozar, *Microwave engineering*. United States of America: John Wiley & Sons, INC, 1998.
- [24] A. von Hippel, *Dielectric_and_Waves.pdf*, Second edition. Boston-London: Artech House, 1995.
- [25] S. Orłowska, « Conception et prédiction des caractéristiques diélectriques des matériaux composites à deux et trois phases par la modélisation et la validation expérimentale », 2007.
- [26] S. Horikoshi et N. Serpone, « General Introduction to Microwave Chemistry », in *Microwaves in Catalysis*, S. Horikoshi et N. Serpone, Éd. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2015, p. 1-28.
- [27] R. Fournié et R. Coelho, « Diélectriques - Bases théoriques », 2000.
- [28] S. Horikoshi, R. F. Schiffmann, J. Fukushima, et N. Serpone, *Microwave Chemical and Materials Processing*. Singapore: Springer Singapore, 2018.
- [29] N. Yoshikawa, « Recent Studies on Fundamentals and Application of Microwave Processing of Materials », in *Advances in Induction and Microwave Heating of Mineral and Organic Materials*, S. Grundas, Éd. InTech, 2011.
- [30] D. Beruto, R. Botter, et A. W. Searcy, « Influence of Temperature Gradients on Sintering: Experimental Tests of a Theory », *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 72, n° 2, p. 232-235, févr. 1989.
- [31] E. A. Olevsky et L. Froyen, « Impact of Thermal Diffusion on Densification During SPS », *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 92, p. S122-S132, janv. 2009.
- [32] R. M. Young et R. McPherson, « Temperature-Gradient-Driven Diffusion in Rapid-Rate Sintering », *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 72, n° 6, p. 1080-1081, juin 1989.
- [33] K. I. Rybakov et V. E. Semenov, « Densification of powder materials in non-uniform temperature fields », *Philos. Mag. A*, vol. 73, n° 2, p. 295-307, févr. 1996.
- [34] D. L. Johnson, « New Method of Obtaining Volume, Grain-Boundary, and Surface Diffusion Coefficients from Sintering Data », *J. Appl. Phys.*, vol. 40, n° 1, p. 192-200, janv. 1969.
- [35] A. P. Tomsia et A. M. Glaeser, Éd., *Ceramic microstructures: control at the atomic level*. New York: Plenum Press, 1998.
- [36] E. Pert *et al.*, « Temperature Measurements during Microwave Processing: The Significance of Thermocouple Effects », *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 84, n° 9, p. 1981-1986, déc. 2004.
- [37] F. Zuo, « Etude thermodynamique et cinétique du frittage par micro-ondes de l'alumine : influence des paramètres de la poudre ».
- [38] M. A. Janney, H. D. Kimrey, W. R. Allen, et J. O. Kiggans, « Enhanced diffusion in sapphire during microwave heating », vol. 32, p. 1347-1355, 1997.
- [39] Y. Bykov, A. Ereemeev, et V. Holoptsev, « Influence of Specific Absorbed Microwave Power on Activation Energy of Densification in Ceramic Materials », *MRS Proc.*, vol. 430, janv. 1996.

- [40] Y. V. Bykov *et al.*, « Diffusion Processes in Semiconductor Structures During Microwave Annealing », *Radiophys. Quantum Electron.*, vol. 46, n° 8/9, p. 749-755, août 2003.
- [41] J. Wang *et al.*, « Evidence for the Microwave Effect During Hybrid Sintering », *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 89, n° 6, p. 1977-1984, juin 2006.
- [42] B. A. Wilson, K.-Y. Lee, et E. D. Case, « Diffusive crack-healing behavior in polycrystalline alumina: A comparison between microwave annealing and conventional annealing », *Mater. Res. Bull.*, vol. 32, n° 12, p. 1607-1616, déc. 1997.
- [43] A. G. Whittaker, « Diffusion in Microwave-Heated Ceramics », *Chem. Mater.*, vol. 17, n° 13, p. 3426-3432, juin 2005.
- [44] J.-W. Jeong, J.-H. Han, et D.-Y. Kim, « Effect of Electric Field on the Migration of Grain Boundaries in Alumina », *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 83, n° 4, p. 915-918, déc. 2004.
- [45] S. Ghosh, A. H. Chokshi, P. Lee, et R. Raj, « A Huge Effect of Weak dc Electrical Fields on Grain Growth in Zirconia », *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 92, n° 8, p. 1856-1859, août 2009.
- [46] C. Lin, Z. Xu, H. Peng, et D.-F. Sun, « Densification and Grain Growth of Microwave-Sintered Zinc Oxide Varistors », *Am. Ceram. Soc. Bull.*, vol. 86, n° 1.
- [47] D. Demirskyi, D. Agrawal, et A. Ragulya, « Neck growth kinetics during microwave sintering of copper », *Scr. Mater.*, vol. 62, n° 8, p. 552-555, avr. 2010.
- [48] J. H. Booske, R. F. Cooper, S. A. Freeman, K. I. Rybakov, et V. E. Semenov, « Microwave ponderomotive forces in solid-state ionic plasmas », *Phys. Plasmas*, vol. 5, n° 5, p. 1664-1670, mai 1998.
- [49] K. I. Rybakov, E. A. Olevsky, et V. E. Semenov, « The microwave ponderomotive effect on ceramic sintering », *Scr. Mater.*, vol. 66, n° 12, p. 1049-1052, juin 2012.
- [50] J. H. Booske, R. F. Cooper, et S. A. Freeman, « Microwave enhanced reaction kinetics in ceramics », *Mater. Res. Innov.*, vol. 1, n° 2, p. 77-84, sept. 1997.
- [51] S. Brochen, « Electrical properties of ZnO single crystal », p. 265.
- [52] A. A. Diouf, « Etude des propriétés optiques de photoluminescence et de réflectivité de couches minces de ZnO épitaxiées sous jets moléculaires et détermination à l'aide du modèle d'Ising des propriétés ferromagnétiques de nanomatériaux de ZnO dopés par des impuretés magnétiques », 2018.
- [53] E. Savary, S. Marinel, F. Gascoin, Y. Kinemuchi, J. Pansiot, et R. Retoux, « Peculiar effects of microwave sintering on ZnO based varistors properties », *J. Alloys Compd.*, vol. 509, n° 21, p. 6163-6169, mai 2011.
- [54] Y. R. Ryu *et al.*, « Excitonic ultraviolet lasing in ZnO-based light emitting devices », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 90, n° 13, p. 131115, mars 2007.
- [55] A. Badev, R. Heuguet, et S. Marinel, « Induced electromagnetic pressure during microwave sintering of ZnO in magnetic field », *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 33, n° 6, p. 1185-1194, juin 2013.
- [56] G. W. Tomlins, J. L. Routbort, et T. O. Mason, « Zinc self-diffusion, electrical properties, and defect structure of undoped, single crystal zinc oxide », *J. Appl. Phys.*, vol. 87, n° 1, p. 117-123, janv. 2000.
- [57] Y.-S. Lee, Y.-C. Peng, J.-H. Lu, Y.-R. Zhu, et H.-C. Wu, « Electronic and optical properties of Ga-doped ZnO », *Thin Solid Films*, vol. 570, p. 464-470, nov. 2014.
- [58] M. Sahal, B. Hartiti, B. Mari, A. Ridah, et M. Mollar, « Etude des propriétés physiques des couches minces de ZnO dopées Al, préparées par la méthode de « sol-gel » associée au « spin coating » », *Afr. Sci. Rev. Int. Sci. Technol.*, vol. 2, n° 3, oct. 2010.

- [59] M. Netrvalova, I. Novotny, V. Tvarozek, L. Prusakova, et P. Sutta, « Influence of different dopants on physical properties of ZnO for photovoltaic applications », in *2010 27th International Conference on Microelectronics Proceedings*, Nis, 2010, p. 181-184.
- [60] J. Cheng, R. Roy, et D. Agrawal, « Radically different effects on materials by separated microwave electric and magnetic fields », *Mater. Res. Innov.*, vol. 5, n° 3-4, p. 170-177, févr. 2002.
- [61] R. Kurniawan, E. Nurfani, S. Muhammadiyah, I. M. Sutjahja, T. Winata, et Y. Darma, « Influence of annealing treatment on electric polarization behaviour of zinc oxide films grown by low-power dc- unbalanced magnetron sputtering », *J. Phys. Conf. Ser.*, vol. 776, p. 012043, nov. 2016.
- [62] T. S. Heng *et al.*, « Investigation of the non-volatile resistance change in noncentrosymmetric compounds », *Sci. Rep.*, vol. 2, n° 1, déc. 2012.
- [63] R. Kurniawan *et al.*, « Polarization behavior of zinc oxide thin films studied by temperature dependent spectroscopic ellipsometry », *Opt. Mater. Express*, vol. 7, n° 11, p. 3902, nov. 2017.
- [64] A. Birnboim *et al.*, « Comparative Study of Microwave Sintering of Zinc Oxide at 2.45, 30, and 83 GHz », *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 81, n° 6, p. 1493-1501, janv. 2005.
- [65] O. J. Whittemore et J. A. Varela, « Initial Sintering of ZnO », *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 64, n° 11, p. C-154-C-155, nov. 1981.
- [66] T. K. Gupta et R. L. Coble, « Sintering of ZnO: I, Densification and Grain Growth* », *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 51, n° 9, p. 521-525, sept. 1968.
- [67] S. Bernik, « Low-temperature sintering of ZnO-Bi₂O₃-based varistor ceramics for enhanced microstructure development and current-voltage characteristics », *Ceram. - Silik.*, p. 1-10, nov. 2017.
- [68] T. J. Gray, « Sintering of Zinc Oxide », *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 37, n° 11, p. 534-538, nov. 1954.
- [69] J. Wu, T. Li, C. Wang, B. Zhu, R. Wu, et C. Xie, « The sintering characteristics of pure tetrapod ZnO nanopowders prepared by thermal evaporation deposition (TED) », *Ceram. Int.*, vol. 37, n° 8, p. 3469-3476, déc. 2011.
- [70] G. W. Tomlins, J. L. Routbort, et T. O. Mason, « Oxygen Diffusion in Single-Crystal Zinc Oxide », *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 81, n° 4, p. 869-876, janv. 2005.
- [71] X. J. Qin, G. J. Shao, R. P. Liu, et W. K. Wang, « Sintering characteristics of nanocrystalline ZnO », *J. Mater. Sci.*, vol. 40, n° 18, p. 4943-4946, sept. 2005.
- [72] R. M. German et Z. A. Munir, « Surface Area Reduction During Isothermal Sintering », *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 59, n° 9-10, p. 379-383, sept. 1976.
- [73] D. Kosanovi, « Microstructure Evolution and Sintering Kinetics of ZnO », *Journal of Applied Engineering Science*, vol. 9, n° 2, p. 317-322, 2011.
- [74] K. G. Ewsuk, D. T. Ellerby, et C. B. DiAntonio, « Analysis of Nanocrystalline and Microcrystalline ZnO Sintering Using Master Sintering Curves », *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 89, n° 6, p. 2003-2009, juin 2006.
- [75] V. J. Lee et G. Parravano, « Sintering Reactions of Zinc Oxide », *J. Appl. Phys.*, vol. 30, n° 11, p. 1735-1740, nov. 1959.
- [76] L. S. Chu, Z. W. Zhou, et Y. Zhao, « Study on the Properties of Microwave Absorption of Zinc Oxide Whisker », *Mater. Sci. Forum*, vol. 510-511, p. 982-985, mars 2006.
- [77] R. F. K. Gunnewiek et R. H. G. A. Kiminami, « Effect of heating rate on microwave sintering of nanocrystalline zinc oxide », *Ceram. Int.*, vol. 40, n° 7, p. 10667-10675, août 2014.

- [78] T. Ozawa, « A New Method of Analyzing Thermogravimetric Data », *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, vol. 38, n° 11, p. 1881-1886, nov. 1965.
- [79] T. K. Roy, A. Ghosh, D. Bhowmick, D. Sanyal, S. Koley, et A. Chakrabarti, « Effect of silica doping on the densification and grain growth in zinc oxide », *Ceram. Int.*, vol. 37, n° 7, p. 2679-2687, sept. 2011.
- [80] N. Canikoğlu, N. Toplan, K. Yıldız, et H. Ö. Toplan, « Densification and grain growth of SiO₂-doped ZnO », *Ceram. Int.*, vol. 32, n° 2, p. 127-132, janv. 2006.
- [81] A. Badev, S. Marinel, R. Heuguet, E. Savary, et D. Agrawal, « Sintering behavior and non-linear properties of ZnO varistors processed in microwave electric and magnetic fields at 2.45GHz », *Acta Mater.*, vol. 61, n° 20, p. 7849-7858, déc. 2013.
- [82] C. Herring, « Effect of Change of Scale on Sintering Phenomena », *J. Appl. Phys.*, vol. 21, n° 4, p. 301-303, avr. 1950.
- [83] W. W. Mullins, « Flattening of a Nearly Plane Solid Surface due to Capillarity », *J. Appl. Phys.*, vol. 30, n° 1, p. 77-83, janv. 1959.
- [84] E. . Gruber et W. . Mullins, « Extended analysis of surface scratch smoothing », *Acta Metall.*, vol. 14, n° 3, p. 397-403, mars 1966.
- [85] H. Göbel et P. von Blanckenhagen, « A study of surface diffusion on gold with an atomic force microscope », *Surf. Sci.*, vol. 331-333, p. 885-890, juill. 1995.
- [86] J. . Blakely et H. Mykura, « Surface self diffusion measurements on nickel by the mass transfer method », *Acta Metall.*, vol. 9, n° 1, p. 23-31, janv. 1961.
- [87] J. . Blakely et H. Mykura, « Surface self diffusion and surface energy measurements on platinum by the multiple scratch method », *Acta Metall.*, vol. 10, n° 5, p. 565-572, mai 1962.
- [88] M.-A. Prevost, « Etude de nouvelles céramiques pour barrière thermique », Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2007.
- [89] K.-Y. Lee et E. D. Case, « A comparison of theoretical and experimental profiles for thermally-induced grain-boundary grooving », *Eur. Phys. J. Appl. Phys.*, vol. 8, n° 3, p. 197-214, déc. 1999.
- [90] A. Badev, R. Heuguet, et S. Marinel, « Induced electromagnetic pressure during microwave sintering of ZnO in magnetic field », *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 33, n° 6, p. 1185-1194, juin 2013.
- [91] S. Valette, « Techniques de caractérisation des céramiques », 2015.
- [92] T. F. Chan et L. A. Vese, « Active contours without edges », *IEEE Trans. Image Process.*, vol. 10, n° 2, p. 266-277, févr. 2001.
- [93] D. Zymelka, « Suivi par methode optique du frittage micro-ondes d'oxydes ceramiques. », Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 2013.
- [94] L. Yang, « Caractérisation de couches minces de ZnO élaborées par la pulvérisation cathodique en continu ».
- [95] D. Grenier, *Electromagnétisme et transmission des ondes*. Université Laval-Québec, 2016.
- [96] P. Saunders, « On the effects of temperature dependence of spectral emissivity in industrial radiation thermometry », *High Temp.-High Press.*, vol. 33, n° 5, p. 599-610, 2001.
- [97] J.-P. Monchau et J. Hameury, « Mesure de l'émissivité thermique », p. 27, 2018.
- [98] M. Yousefi et M. Aminzare, « Investigation on Sintering Behaviour of ZnO Nanocrystalline Powder by Master Sintering Curve (MSC) », p. 3, 2012.
- [99] ANR, « Projet ANR-11-BS08-014 FURNACE ». Agence Nationale de la Recherche (ANR), 2011.

- [100] C. Tang, M. J. S. Spencer, et A. S. Barnard, « Activity of ZnO polar surfaces: an insight from surface energies », *Phys Chem Chem Phys*, vol. 16, n° 40, p. 22139-22144, 2014.
- [101] W. Shin, W.-S. Seo, et K. Koumoto, « Grain-boundary grooves and surface diffusion in polycrystalline alumina measured by atomic force microscope », *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 18, n° 6, p. 595-600, janv. 1998.
- [102] J. Bruchon, G. Pacquaut, S. Drapier, et F. Valdivieso, « Modélisation et simulation du transport de matière par diffusion surfacique à l'aide d'une approche Level-Set », p. 6.
- [103] D. Bouvard et R. M. McMeeking, « Deformation of Interparticle Necks by Diffusion-Controlled Creep », *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 79, n° 3, p. 6, mars 1996.
- [104] Y. Mesri, H. Dignonnet, et T. Coupez, « Advanced parallel computing in material forming with CIMLib », *Eur. J. Comput. Mech.*, vol. 18, n° 7-8, p. 669-694, janv. 2009.
- [105] D. Pino Muñoz, J. Bruchon, S. Drapier, et F. Valdivieso, « A finite element-based level set method for fluid-elastic solid interaction with surface tension: Fluid-elastic solid interaction with surface tension », *Int. J. Numer. Methods Eng.*, vol. 93, n° 9, p. 919-941, mars 2013.
- [106] Romain Heuguet, « Développement des procédés micro-ondes monomodes à 2450 et 915 MHz pour le frittage de céramiques oxydes », Université de Caen Basse-Normandie, Université de Caen basse-Normandie, 2014.
- [107] A. Birnboim, J. P. Calame, et Y. Carmel, « Microfocusing and polarization effects in spherical neck ceramic microstructures during microwave processing », *J. Appl. Phys.*, vol. 85, n° 1, p. 478-482, janv. 1999.

Annexe 1

En annexe 1 une comparaison de deux méthodes développée est donnée pour le cas de deux types de profils de sillons. Les données majeures fournies par l'utilisation du programme y sont exposées.

Nous traiterons en premier le cas d'un sillon présentant des bourrelets aux extrémités de la largeur du sillon. Les données caractéristiques extraites par les différentes méthodes sont présentées en figure1. En figure2 est représentée l'image du profil du sillon analysé après l'étape d'aplanissement de l'image brute.

```
Méthode 0 (segmentation région)
Nb col.      = 448
Largeur     = 480.9 nm)
Erreur      = 53.52 nm
Profondeur  = 42.2 nm
Erreur      = 10.58 nm
Ouverture   = 160.7 deg
Erreur      = 4.89 deg
Méthode 1 (segmentation M0 + max locaux)
Nb col.      = 303
Largeur     = 1120.2 nm)
Erreur      = 46.42 nm
Profondeur  = 81.8 nm
Erreur      = 11.04 nm
Ouverture   = 163.2 deg
Erreur      = 2.17 deg
Méthode 2 (segmentation grossière + intersection/plan)
Nb col.      = 426
Largeur     = 832.8 nm)
Erreur      = 39.46 nm
Profondeur  = 73.2 nm
Erreur      = 10.28 nm
Ouverture   = 160.2 deg
Erreur      = 3.23 deg
```

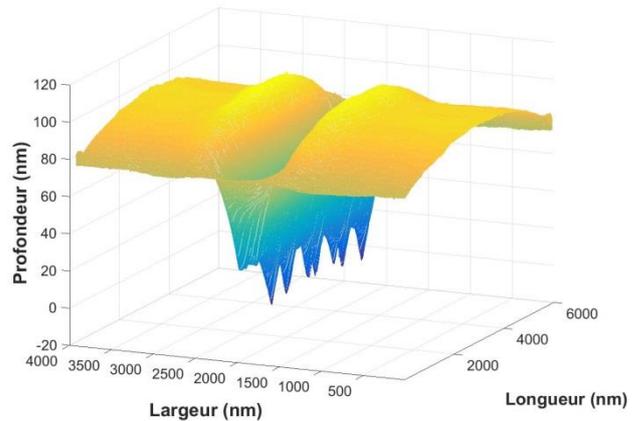


Figure 2 grandeurs issues de l'analyse selon les méthodes M0, M1 et M2

Figure 1 : image 3D du sillon après étape d'aplanissement

En figure 3a et 3b sont représentées respectivement le masque déterminée par les méthodes M1 et M2. On constatera que le masque déterminé par M1 présente une meilleure homogénéité de profil (linéarité des bords de détection du sillon) que celui déterminé par M2.

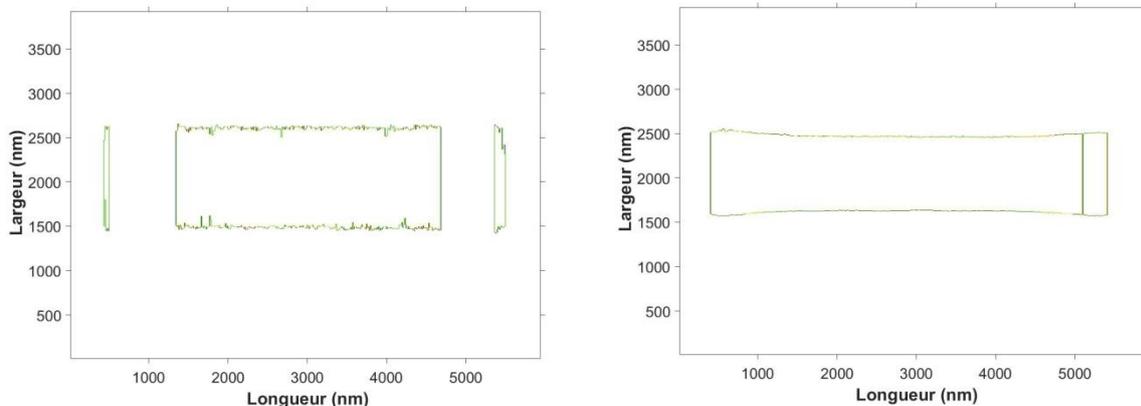


Figure 3 : Masque des sillons selon la méthode M1 (a) ou M2 (b)

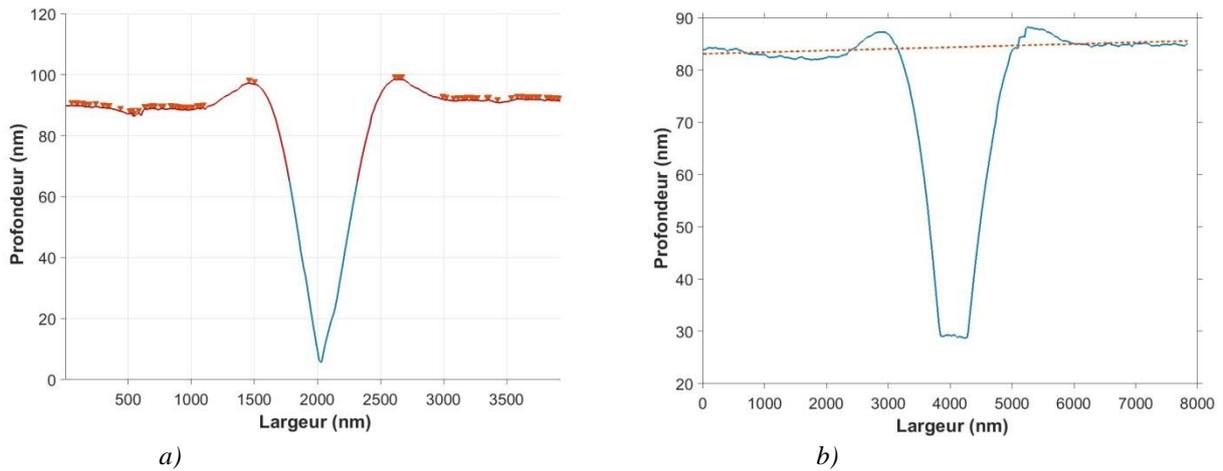


Figure 4 : Profil moyen des sillons selon la méthode M1 (a) ou M2 (b)

En figure 4 on peut observer les profils moyens détectés selon les deux méthodes. La présence de bourrelets non alignés avec la surface moyenne du plan affecte l'estimation de la largeur effectuée par la méthode M2 où l'on peut voir que la détection est réalisée en dessous des maxima des bourrelets (figure 4b). En figure 4a on peut néanmoins constater que la méthode M1 répond mieux à ce type de profil, l'estimation des bords du sillons étant réalisée par la détection des maxima présents sur chaque ligne de profil du sillon.

A l'issue de l'application de chaque méthode, il est possible d'estimer chaque représentation statistique des différentes grandeurs mesurées comme en atteste les résultats de la figure 1. En figure 5a et 5b, sont représentées l'estimation statistique de la largeur, paramètre clef pour nos mesures. On peut constater que la mesure de la largeur s'établit sur une gamme allant de 1075 à 1175 nm par l'utilisation de M1 avec un pic apparent vers 1120 nm. Pour M2, l'estimation de largeur est réalisée sur une gamme plus faible et plus étroite comprise entre 820 et 860 nm. Ces résultats confirment ceux présentés en figure 4. La méthode M2 sous-estime la mesure de la largeur par rapport à la méthode M1 qui est donc considérée plus fiable pour ce type de profil de sillon.

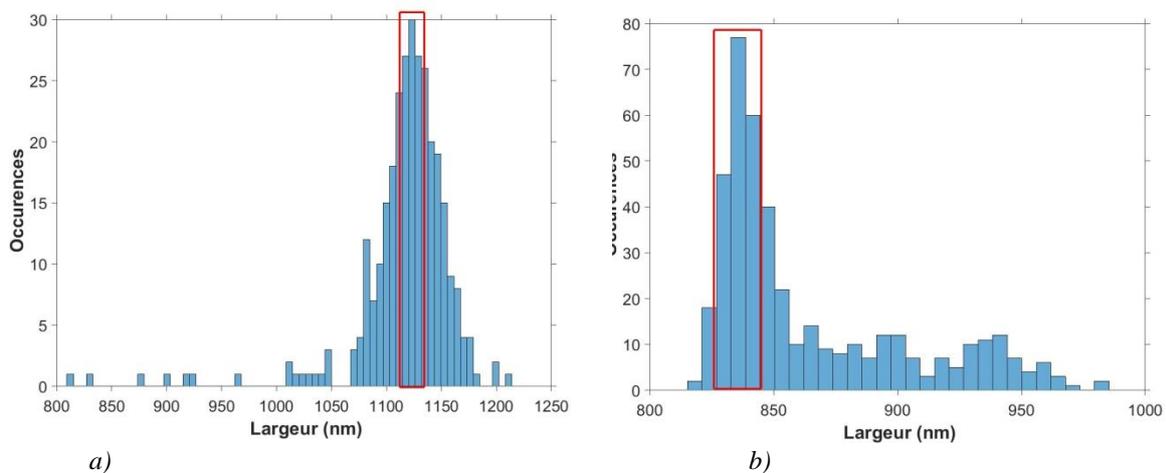


Figure 5 : Représentation statistique des largeurs d'un sillon selon la méthode M1 (a) ou M2 (b)

Nous traitons par la suite le cas d'un sillon caractérisé par l'absence de bourrelets, c'est-à-dire aligné avec la surface du plan moyen. Volontairement nous avons pris le cas d'une surface présentant une contamination (poussières, particule) afin de rajouter une certaine difficulté liée à la détection et vérifier si notre modèle peut s'en affranchir.

```

Méthode 0 (segmentation région)
Nb col.      = 401
Largeur     = 351.6 nm)
Erreur      = 39.38 nm
Profondeur  = 27.4 nm
Erreur      = 7.51 nm
Ouverture   = 161.9 deg
Erreur      = 4.64 deg
Méthode 1 (segmentation M0 + max locaux)
Nb col.      = 345
Largeur     = 585.9 nm)
Erreur      = 31.19 nm
Profondeur  = 41.7 nm
Erreur      = 6.51 nm
Ouverture   = 163.2 deg
Erreur      = 2.72 deg
Méthode 2 (segmentation grossière + intersection/plan)
Nb col.      = 369
Largeur     = 544.9 nm)
Erreur      = 254.35 nm
Profondeur  = 42.5 nm
Erreur      = 5.60 nm
Ouverture   = 167.5 deg
Erreur      = 4.57 deg

```

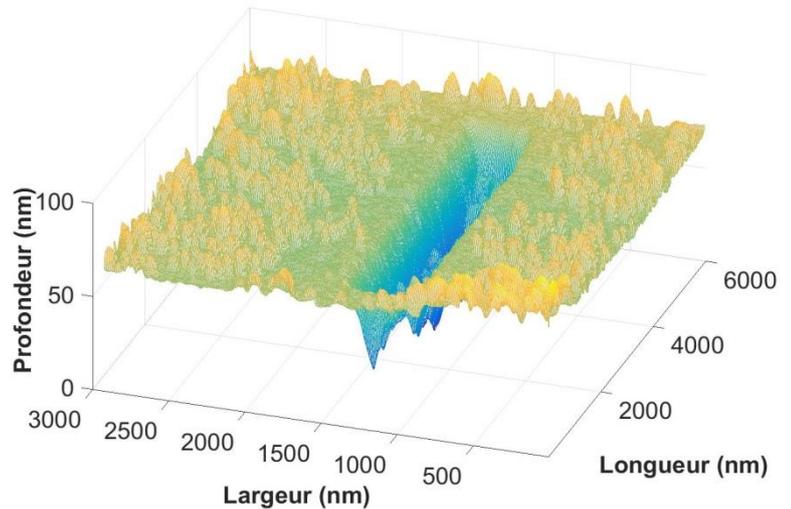


Figure 6 grandeurs issues de l'analyse selon les méthodes M0, M1 et M2

Figure 6 : image 3D du sillon après étape d'aplanissement

Comme précédemment en figure 6 sont présentées les résultats associés à l'estimation des différentes grandeurs et les erreurs associées au sillon analysée dont la représentation 3D est présentée en figure 7. Plus importantes que précédemment, celles-ci proviennent de la segmentation plus difficile à appliquer du fait de la présence de poussières en surface de l'échantillon. La figure 8 représentant les masques associés aux deux méthodes attestent de ce phénomène puisque la détection des contours du sillon est bien moins linéaire que dans le cas précédent. La figure 9 présente les profils moyens détectés selon la méthode utilisée.

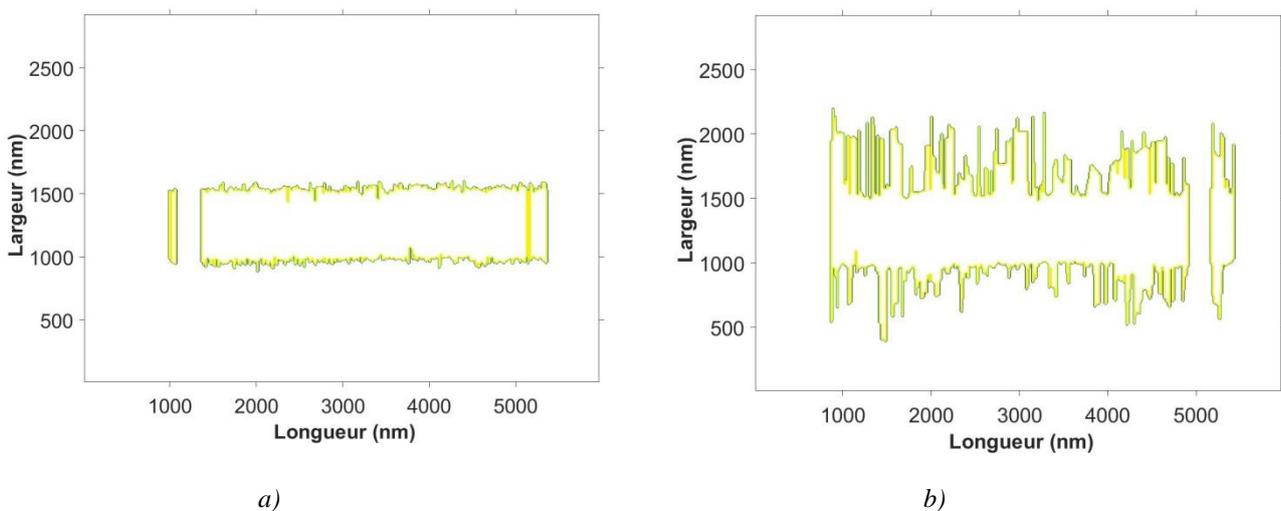


Figure 7 : Masque des sillons selon la méthode M1 (a) ou M2 (b)

On peut constater que la détection est globalement bien réalisée selon les deux méthodes. Néanmoins la méthode M2 permet une estimation de la largeur plus pertinente car alignée

avec la surface du plan. En effet, la présence de défauts impactent la détection réalisée par la méthode M1 par la sélection de mauvais maxima (poussières) utilisés pour définir la largeur du profil.

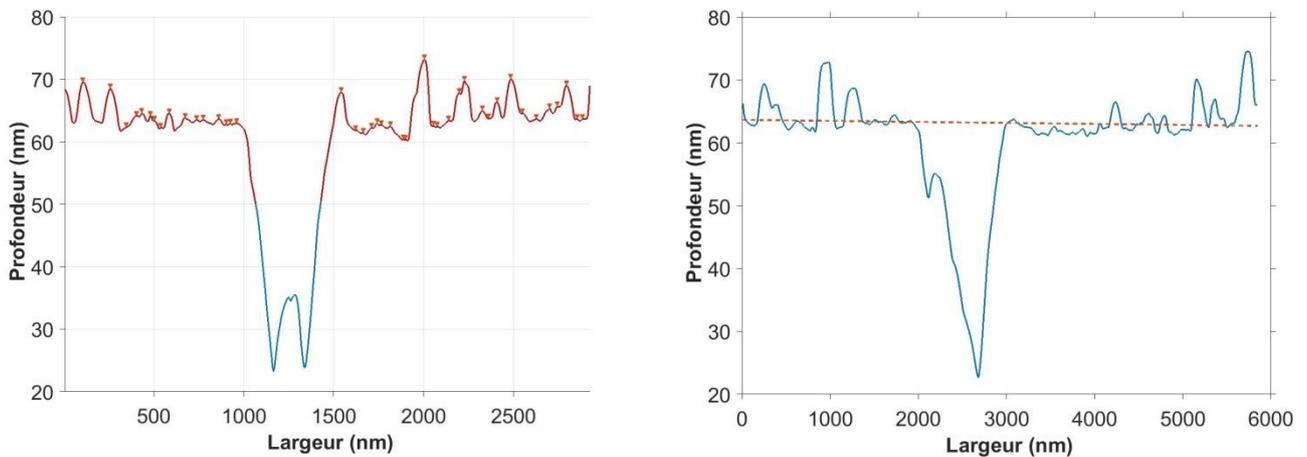


Figure 8 : Profil moyen des sillons selon la méthode M1 (a) ou M2 (b)

L'analyse statistique présentée en figure 10 confirme cette impression. La répartition des différentes valeurs de largeurs sélectionnées par le biais des deux méthodes est bien moins disparate dans le cas de la méthode 2. Par l'utilisation de M1, la largeur est moins clairement définie et s'établit sur une tranche allant de 1600 à 1900 nm environ. Dans le cas de M2 l'ensemble des valeurs est plutôt définie sur une tranche allant de 1300 à 1500nm.

Pour ce type de profil plus délicat que le précédent à traiter et présentant une absence de bourrelet, on constate que la méthode M2 est plus pertinente et sera donc retenue dans ce cas. Pour des sillons présentant des bourrelets la méthode M1 sera par contre retenue. Il est à noter que chaque analyse aura fait cependant l'objet d'une étude bien particulière de manière à veiller à estimer de manière la plus fiable l'estimation des grandeurs d'intérêt

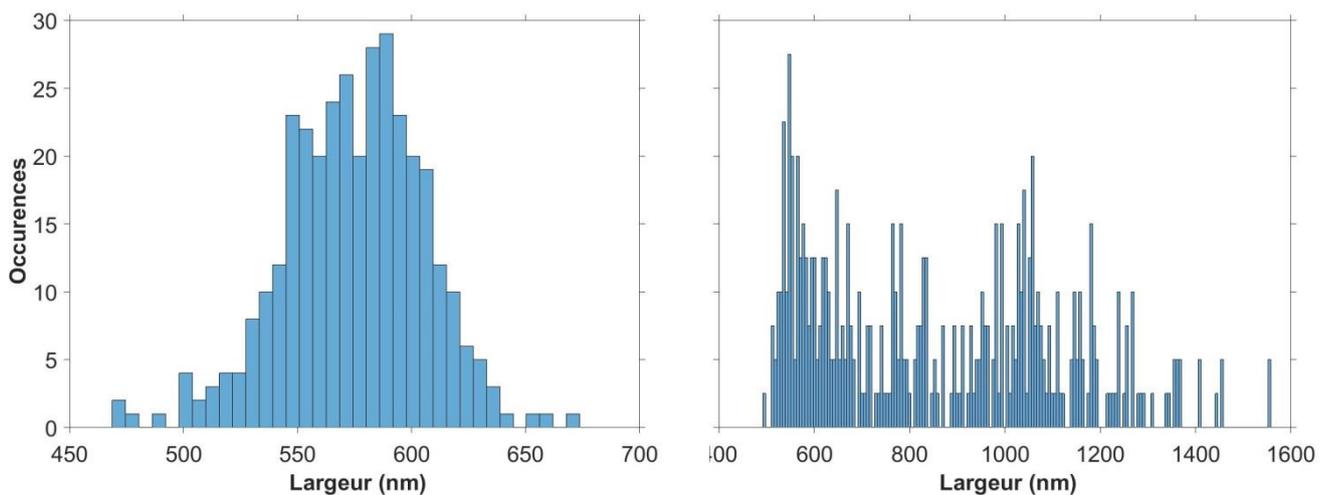


Figure 10 : Représentation statistique des largeurs d'un sillon selon la méthode M1 (a) ou M2 (b)

NNT : *Communiqué le jour de la soutenance*

Arnaud DUCOULOMBIER

Experimental study of electromagnetic field effect on diffusion during microwave heating of zinc oxide

Speciality: Materials sciences engineering

Keywords: Microwaves, Diffusion, Sintering, Zinc Oxide

Abstract:

Microwave heating of ceramics is a well-known technology studied since a long time and is known to provide finer microstructures, higher densities, and may in some case decrease sintering temperature. In the goal to understand and highlight an eventual “microwave effect” on diffusion properties, this PhD has been realized with the aim to study the influence of the nature of heating on the surface diffusion on zinc oxide samples. To this end, a 5.8 GHz monomode cavity has been developed and instrumented. Annealed samples of zinc oxide by conventional and microwave heating have been realized in order to follow trends of grooves realized on samples surfaces using FIB. Using Mullins’s model, this work allowed determining the mechanisms of diffusion responsible of groove’s smoothing during conventional and microwave heating.

Experimental results correlated with numerical simulation, show that surface diffusion is predominant at 650°C and evolution kinetics are the same for both way of heating. At 1000°C, evaporation-condensation diffusion seems to be preponderant for samples annealed by microwave heating, and in this case the smoothing of grooves is more important than those obtained on samples annealed by conventional heating. Some difficulties to evaluate temperature by microwave heating and thermal gradients are suspected to play a major role in the results obtained.

Previous results have been completed by a study of sintering of zinc oxide using different type of heating furnace (conventional, microwave 2.5 and 5.8 GHz). Results show that activation energy for densification is the same and consequently doesn’t depend of the nature of heating.

NNT : *Communiqué le jour de la soutenance*

Arnaud DUCOULOMBIER

Etude expérimentale de l'influence du champ électromagnétique sur la diffusion de surface lors du chauffage d'oxyde de zinc

Spécialité: Science et génie des des matériaux

Mots clefs : Micro-ondes, Diffusion, Frittage, Oxyde de Zinc

Résumé :

La réalisation de céramiques par chauffage micro-ondes permet d'obtenir des microstructures plus fines, de meilleures densités et d'abaisser les températures de frittage en réduisant les temps de traitement thermique. Afin de comprendre et mettre en évidence un éventuel effet des micro-ondes sur les propriétés de diffusions, l'objectif de ce travail a été d'étudier l'effet du type de chauffage sur le transport de matière à la surface de l'oxyde de zinc (ZnO). Pour cela, une cavité mono-mode 5.8 GHz a été réalisée et instrumentée. Des recuits d'échantillons de ZnO par chauffage conventionnel et micro-ondes ont permis de suivre l'évolution de sillons gravés par faisceau d'ions focalisés (FIB). Ce travail a permis de déterminer les mécanismes de diffusion mis en jeu lors des recuits sous chauffage par micro-onde et conventionnel à partir du modèle de Mullins qui décrit la cinétique de lissage des sillons.

Les résultats expérimentaux associés à de la modélisation par éléments finis montrent que la diffusion surfacique prédomine à 650°C et que les cinétiques d'évolution sont similaires quel que soit le mode de chauffage. A 1000°C, les phénomènes de diffusion par évaporation-condensation sont prépondérants lors des recuits par chauffage micro-ondes, ce qui se traduit par un lissage des sillons plus important par rapport à l'utilisation d'un chauffage conventionnel. La difficulté des mesures de température lors du chauffage par micro-ondes et la présence des gradients thermiques sont à l'origine de ces observations où des températures locales supérieures à 1000°C sont suspectées.

Ces observations ont été complétées par la réalisation de cycles de frittage de ZnO par différents types de chauffage (conventionnel, chauffage micro-ondes 2,45 GHz multi-mode et 5,8 GHz mono-mode). Les résultats montrent que l'énergie d'activation apparente de densification de ZnO ne dépend pas du type de chauffage.