

وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

BADJI MOKHTAR- ANNABA UNIVERSITY

UNIVERSITE BADJI MOKHTAR- ANNABA



Faculté de science de l'ingénieur

Département de métallurgie et génie des matériaux

MEMOIRE

Présenté en vue de l'obtention du diplôme de MAGISTER

THEME

**Élaboration des monocristaux « Etude et
conception du four, Elaboration et
caractérisation du matériau »**

Option physico-chimie des matériaux

Par

BOUBENDIRA Khaled

DIRECTEUR DE MEMOIRE : **M. ZAHZOUH** M.C U. Annaba

DEVANT LE JURY SUIVANT

PRESIDENT : **M. GUERIOUNE** Pr. U. Annaba
EXAMINATEURS : **N. E BELIARDOUH** M.C U. Annaba
A. HIMOUR M.C U. Annaba

Année 2009

RÉSUMÉ:

Un monocristal, à la différence d'un polycristal, est constitué d'une maille géante dont les limites sont les surfaces externes de l'échantillon massif. Il peut ne pas être parfait mais, au contraire, contenir des imperfections cristallines.

Dans le cadre de ce travail des tentatives d'élaboration de monocristaux à base d'Aluminium pur ont été opérées par différentes méthodes. Une germination et croissance dans l'état solide induite par Déformation et Recuit. Une monocristallisation à partir de la phase liquide (BRIDGMAN modifiée et CZOCHRALSKI). Ces deux dernières méthodes ont nécessité la conception d'un four à gradient thermique constitué de deux zones, et un mécanisme de déplacement à vitesse lente du creuset le long de l'axe du four.

La méthode Déformation-Recuit a permis d'élaborer des germes servant à l'initiation de la monocristallisation dans la méthode de BRIDGMAN modifiée. Cette dernière reste très pratique car elle permet d'élaborer des monocristaux avec orientation prédéfinie. Celle de CZOCHRALSKI reste aléatoire et avec un taux de réussite moindre.

ABSTRACT:

A single crystal, to the difference of a polycrystal, is constituted of a gigantic stitch whose limits are the external surfaces of the massive sample. He/it cannot be perfected but, on the contrary, to contain crystalline imperfections.

In the setting of this work of the attempts of development of single crystals to basis of pure aluminum have been operated by different methods. A germination and growth in the strong state led by Distortion and Recooks. A monocrystallisation from the liquid phase (BRIDGMAN modified and CZOCHRALSKI). These last two methods required the conception of an oven to thermal gradient constituted of two zones and a mechanism of displacement to slow speed of the crucible along the axis of the oven .

The method Distortion-Recooks permitted to elaborate the germs serving to the initiation of the monocrystallisation in the method of Bridgman modified. This last remains very convenient because she/it permits to elaborate some single crystals with predefined orientation. The one of CZOCHRALSKI remains uncertain and with a least success rate .

ملخص:

يختلف المونوكريستال، أو البلور الأحادي عن المتعدد البلور في تكوينه، الذي هو عبارة عن جزيء عملاق حدوده هي المساحات الخارجية للعينة. قد يكون غير مثالي ولكنه بالعكس يحتوي شوائب بلورية.

في إطار عملنا هذا قمنا بعدة محاولات و بطرق مختلفة لصناعة بلور أحادي من الألمنيوم الخالص. بدءاً بطريقة تشويه-تسخين التي تعتمد على نمو جزيئي إنطلاقاً من جسم صلب. في حالتنا الثانية أعتدنا على نمو أحادي البذرة إنطلاقاً من جسم سائل و ذلك بواسطة طريقتين- BRIDGMAN و الأخرى لـ CZOCHRALSKI - هاتان الطريقتان تطلبت منا صناعة فرن يتكون من جزئين و بدرجة حرارة مختلفة- و نظام ميكانيكي يسير بسرعة بطيئة و ذلك لغرض تحريك القالب داخل الفرن.

طريقة تشويه-تسخين سمحت لنا من صناعة جزيء بلوري و الذي مكننا من إستعماله في طريقة BRIDGMAN كمبدأ لنمو بلور أحادي- هذه الطريقة تبقى الأكثر إستعمالاً لأنها تمكنا من صناعة بلورات أحادية بتوجهات معلومة مسبقاً- أما بالنسبة لطريقة CZOCHRALSKI فتبقى عشوائية مع نسبة نجاح أقل.

Dédicaces

Ce mémoire est dédiée à :

- *Mes parents*
- *A mes chers frères et mes chères sœurs ;*
- *A mes oncles et mes tantes ;*
- *A mes cousins et mes cousines ;*
- *A tous mes amis.*

Boubendira Khaled



Remerciements

Je tiens à exprimer toute ma gratitude à monsieur Moussa ZAHZOUH, qui m'avait proposé le sujet, de m'avoir fait découvrir la cristallogénèse et ses applications, de m'avoir fait confiance du début à la fin. Je le remercie très chaleureusement pour m'avoir pris en charge.

Mes remerciements s'adressent aussi à monsieur Tidjani RAMDANI, pour tous les efforts et l'aide déployés en ma faveur surtout au niveau du laboratoire ; sans oublier monsieur A.BOUDEBANE pour son aide, ainsi que L.ATOUI le responsable de PG de m'avoir donné l'occasion de préparer ce moire.

Mes remerciements s'adressent aussi à monsieur: M.GUERIOUNE professeur à l'université d'Annaba, pour l'honneur qu'il m'a fait en présidant le jury.

Je remercie respectueusement messieurs les membres de jury :N.E BELIARDOUH ; A.HIMOUR, qui ont accepté de juger ce travail.

Et dans le souci de n'oublier personne, que tous ceux qui m'ont aidé de près ou loin, trouvent ici, l'expression de ma gratitude et de mes respects les plus profonds.

KHALED BOUBENDIRA

Liste des tableaux

Numéro du tableau	titre	Numéro du page
II.1	Récapitulatif des temps de mesure (étalonnage) pour les deux températures (400°C ; 600°C)	59
II.2	Récapitulatif des temps de mesure (étalonnage) pour les deux températures (600°C ; 800°C)	60
II.3	Récapitulatif des temps de mesure (étalonnage) pour les deux températures (800°C ; 1000°C)	61
III.1	Résultats de déformation par marteau- pilon	76
III.2	Résultats de déformation manuelle par un marteau de 4kg	76
III.3	Essais effectués par la méthode de BRIDGMAN	80
III.4	Essais effectués pour la méthode de CZOCHRALSKI	82

Liste des figures

Numéro de figure	Titre de la figure	Numéro de page
I.1	Deux formes représentent la croissance des formes primitives	8
I.2	Transformation d'un prisme cubique en un dodécaèdre rhomboïdal	9
I.3	Trisoctaèdre et dodécaèdre de grenat	9
I.4	Transformation d'un prisme cubique en un dodécaèdre pentagonal	9
I.5	Des cubes parfaits et des dodécaèdres pentagonaux de pyrite	10
I.6	Quelques formes fermées simples du système cubique et quadratique	10
I.7	Quelques ouverte prismatique (1), pyramidal (2) ou tabulaire (3)	11
I.8	Schéma illustrant la technique de Verneuil appliquée à la production synthétique de rubis (oxyde d'aluminium et oxyde de chrome).	16
I.9	Dispositif de cristallisation par la technique de CZOCHRALSKI.	17
I.10	Les trois types de face F, S, K	19
I.11	Répartition aléatoire des particules sur face k	20
I.12	Répartition en rangées ou "marches" des particules sur une face S.	21

I.13	Répartition théorique des particules sur une face F comportant un polymère bidimensionnel	22
I.14	Schémas représentant la croissance réelle d'une face F présentant une dislocation-vis	23
I.15	Différentes formes d'interface solide-liquide, des alliages transparents, de gauche à droite : Cellules d'amplitude faible, Cellules profondes, Dendrites colonnaires.	24
I.16	Principe de solidification dirigée de type Bridgman	25
I.17	Extrait du diagramme d'équilibre (cas des alliages Al-Ni 3,5% pds).	28
I.18	Four à deux zones (méthode de BRIDGMAN).	29
I.19	schéma représentatif du four pour la méthode de CHALMERS	30
I.20	Four utilisé pour la méthode de BRIDGMAN-STOCKBARGER	31
I.21	Schéma de principe d'un tirage CZOCHRALSKI.	33
I.22	Processus de solidification par refroidissement	34
I.23	Four utilisé pour la méthode de fusion de zone	35
I.24	Croissance d'un monocristal par la méthode de la zone fondue	36
I.25	Effet du taux de déformation 2÷10%, recuit à 600°C à différents temps sur la taille du grain d'aluminium.	37
I.26	Méthode d'ANDRATE, croissance de monocristaux sous forme de fil	39

I.27	Dispositif de tirage par la méthode Micro Pulling Down.	44
I.28	Dispositif de focalisation du chauffage laser et schéma de la technique de zone flottante	47
II.1	Principe de solidification dirigée de type Bridgman	53
II.2	Schéma représentant les deux zones du four	55
II.3	Installation complète du four à deux zones avec le système de déplacement du creuset.	56
II.4	Deux photos de l'installation d'élaboration.	57
II.5	Courbes des températures sur l'axe du four	62
II.6	Photo du creuset en alumine.	64
II.7	1, 2, 3 ; élément du creuset en Bronze, 4 , éléments assemblés	65
II.8	Le système manuel de déplacement du creuset.	66
II.9	Positions du système de déplacement (moteur), avec un schéma représentatif de l'ensemble creuset- four.	68
II.10	Schéma représentatif de l'ensemble des roues du réducteur.	70
II.11	schémas de : a) Moteur b) Réducteur	71
III.1	Echantillons déformés par marteau-pilon attaqués chimiquement	77
III.2	Échantillons déformés manuellement, attaqués chimiquement.	77

III.3	Schéma du creuset avec les deux échantillons (lingot ; germe).	78
III.4	Dispositif de monocristallisation par la méthode de BRIDJMAN (four à deux zones).	80
III.5	Schéma représentatif du creuset avec les deux pièces, d'Aluminium et de bronze	81
III.6	Schéma représentatif du dispositif de monocristallisation par la méthode de Czochralski.	83
IV.1	Micrographie d'un échantillon d'Al polycristallin. G x110	89
IV.2	Monocristal « A » obtenu par la méthode de BRIDGMAN. micrographie G x 70	90
IV.3	Monocristal « B » obtenu par la méthode de CZOCHRALSKI micrographie G x 70	91
IV.4	. Schéma de la méthode de LAUE par réflexion.	93
IV.5	Géométrie de la formation d'une tache T d'un diagramme de LAUE par réflexion	95
IV.6	Type de diffraction par la méthode de LAUE en retour (a): pour un monocristal; (b): pour un polycristal.	97
IV.7	a) Cliché image de l'échantillon A; obtenus par la technique de LAUE en retour. b) Cliché image de l'échantillon B ; obtenus par la même technique	98
IV.8	Cliché image d'un échantillon des premiers essais, obtenu par la technique de LAUE en retour.	98

Sommaire

Introduction générale.....	2
----------------------------	---

Chapitre I : Etude bibliographique

Introduction.....	5
1. Définition d'un monocristal.....	6
1.1. Cristallite.....	7
2. Structure cristallins des matériaux.....	7
2.1. Historique	7
2.2. Croissance des formes primitives	8
2.3. Quelques formes fermées simples du système cubique et quadratique	10
3. Introduction à la croissance des cristaux	12
3.1. Généralités	12
4. Les différentes techniques d'obtention d'un cristal.....	14
4.1. Les techniques de la cristallogénèse physique.....	14
4.2. La croissance en phase solide.....	14
4.3. La cristallisation en phase liquide.....	15
5. Les mécanismes de la cristallogénèse.....	18
5.1. Unité de croissance et forme d'équilibre.....	18
5.2. Les 3 types de faces.....	19
6. La croissance au niveau des faces d'un cristal.....	20
6.1. Cinétique de croissance.....	20
6.1.1. Définition.....	20
6.1.2. Le cas des faces de type K.....	20
6.1.3. Le cas des faces de type S.....	21
6.1.4. Le cas des faces de type F.....	21
7. Généralités sur la solidification dirigée.....	24
7.1. Cristal unique (pur, alliage).....	24
7.2. Eutectique	24
7.3. Solidification dans un four de type Bridgman-Stockbarger.....	25
7.4. Microstructures de solidification.....	25
7.4.1. Rappel des équations fondamentales de la solidification dirigée	26
7.4.1.1. Equations de conservation.....	26
7.4.1.2. Conditions aux limites.....	26
a. Bilans interfaciaux	26
b. Equilibre de solidification	27
c. Concentration loin de l'interface.....	28

8. Techniques expérimentales	29
8.1. Méthode de BRIDGMAN	29
8.2. La technique de CHALMERS	30
8.3. La méthode BRIDGMAN-STOCKBARGER	31
8.4. Croissance par CZOCHRALSKI	32
8.5. La fusion de zone	35
8.6. Technique de la zone fondue (technique de PFANN).....	36
8.7. La méthode de croissance par déformation et recuit.....	37
9. Technique de croissance par développement de grain	38
9.1. Méthode d'ANDRATE	38
9.2. Développement d'un monocristal à partir d'un métal coulé.....	40
9.3. Techniques spéciales	40
9.3.1. Energie de surface	40
9.3.2. Linéage-croissance provoquée.....	40
9.3.3. Frittage	41
9.4. Elaboration des monocristaux à partir de vapeur	41
9.4.1. Croissance par transport physique de matière.....	41
9.4.2. Evaporation - condensation.....	42
9.4.3. Pulvérisation	42
9.4.4. Croissance des cristaux à partir d'une solution	43
9.5. Elaboration des fibres monocristallines.....	43
9.5.1. Croissance cristalline par la technique Micro-Pulling-Down (μ -PD)..	43
9.5.2. Croissance cristalline par la technique LHPG (Laser Heated Pedestal Growth).....	47
10. domaine d'utilisation	49
10.1. Intérêt pédagogique	49
10.2. Cas de la déformation plastique	49
10.3. Cas de la solidification.....	50
10.4. Cas de la diffraction	50
11. Choix de méthode	50

Chapitre II : Conception technique

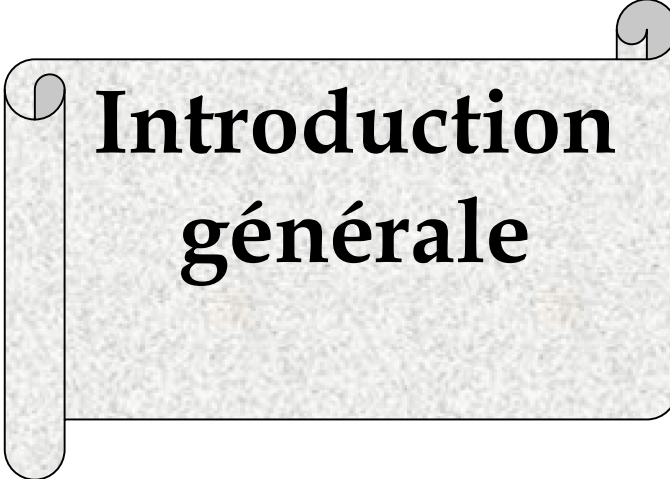
Introduction	52
1. Etude et réalisation du dispositif de monocristallisation	53
2. Contrôle de la température du four	58
2.1 Etalonnage du four	58
2.2. Etude du profile du gradient thermique du four	63
3. Fabrication et préparation des creusets	64
4. Système de déplacement du creuset	66
4.1. Système manuel.....	66
4.2. Système de déplacement mécanique du creuset	67
4.3. Système de réduction de vitesse.....	69
4.3.1. Les roues dentées (réas).....	70

Chapitre III : Elaboration

Introduction	73
1. Préparation et élaboration	74
2. Méthode I - Déformation-Recuit	74
2.1. Choix du métal.....	74
2.2. Préparation des échantillons.....	74
2.3. Processus de déformation à chaud.....	74
3. Méthode II- BRIDJMAN modifié (avec germe)	78
3.1. Déroulement de l'opération de monocristallisation (BRIDGMAN).....	78
4. Méthode III- CZOCHRALSKI (sans germe)	81

Chapitre IV : Méthode de contrôle de la monocristallisation

1. Vérification de la monocristallisation	85
2. Méthode métallographique	85
2.1. Le polissage manuel	85
3. Plissage mécanique des échantillons	87
4. Attaque chimique	88
5. Observation au microscope optique	88
6. Méthodes de diffraction	92
6.1. Introduction.....	92
6.2. Interaction des rayons X avec la matière et loi de BRAGG.....	92
7. La méthode de Laüe	93
7.1. Principe de la méthode	93
7.2. Préparation de l'échantillon et du film	94
7.3. Alignement du faisceau	94
7.4. Développement du film.....	94
7.5. Formation du diagramme de diffraction.....	95
7.6. Application.....	96
7.7. Dépouillement des films.....	96
Conclusion générale	100



**Introduction
générale**

Introduction générale :

Un grand nombre de phénomènes n'a pas été élucidés, en raison de l'interaction concomitante de plusieurs paramètres dans un métal polycristallin et ce, malgré tous les progrès qu'a connus la métallurgie.

La nécessité d'avoir recours à l'utilisation des cristaux individuels dans le domaine de la recherche s'est imposée d'elle-même. Ceci a permis de bien comprendre des phénomènes tels que la solidification, la déformation plastique, et la diffraction des rayonnements par les cristaux.

Ces recherches ont même abouti à des applications industrielles sous forme de pièces monocristallines. L'une des applications les plus récentes est, l'élaboration des ailettes de turbines de réacteurs sous forme monocristalline, dans le but de diminuer l'effet du fluage sur la déformation du matériau. En effet la présence des joints de grains accélère ce phénomène.

Outre cela, l'objectif visé à travers ce travail est de maîtriser les différents paramètres inhérents à l'élaboration des monocristaux, et principalement, l'élaboration des monocristaux métalliques à base d'Aluminium pur de forme simple, puis de forme complexe, en vue de l'obtention des pièces massives. Cela passe d'abord, par la maîtrise des nombreux facteurs y intervenant à savoir :

- Choisir les méthodes de cristallogénèse et déterminer les conditions opératoires pour l'obtention de matériaux monocristallins massifs ;
- Mettre en oeuvre des méthodes de croissance pour obtenir un monocristal ;
- Développer et adapter les techniques et appareillages pour répondre aux nouveaux besoins d'élaboration ;
- Définir et suivre la réalisation de traitements associés (recuit, traitement thermiques, orientation, découpe, polissage...);
- Déterminer et mettre en oeuvre les techniques de caractérisation physique, chimique et structurale pour le contrôle et la validation du matériau élaboré ;
- Utiliser la croissance cristalline pour l'obtention d'un matériau sous forme monocristalline ayant des propriétés spécifiques [20].

Les échantillons obtenus peuvent être utilisés comme un support pédagogique (travaux pratiques) pour la compréhension des phénomènes métallurgiques.

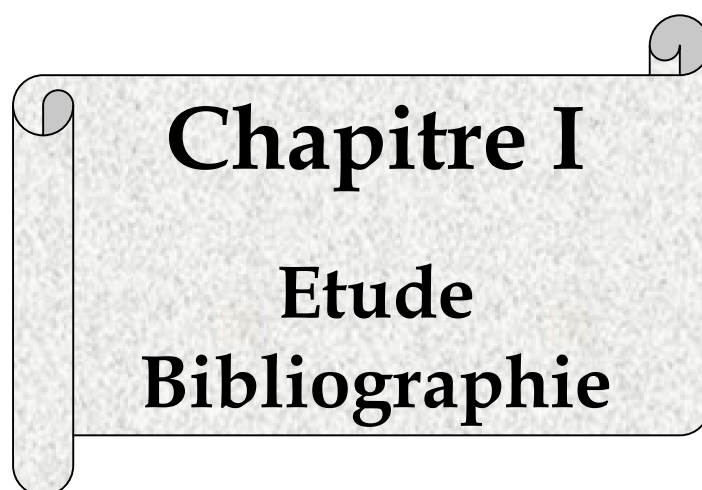
Ce mémoire se compose de quatre chapitres.

Le premier chapitre reproduit une synthèse bibliographique où presque la totalité des techniques utilisées jusqu'à l'heure actuelle a été passée en revue. L'objectif est de déterminer les différents paramètres qui gouvernent la monocristallisation et de faire le choix des techniques qui sont le plus à notre portée d'un point de vue pratique.

Le chapitre II, a été consacré aux différentes études et conceptions techniques des outils d'élaboration tels que le four à deux zones, le mécanisme de déplacement du creuset à l'intérieur du four ainsi que la fabrication du creuset avec goulot d'étranglement.

Le chapitre III, regroupe les résultats des tentatives d'élaboration selon les différentes méthodes utilisées.

Le chapitre IV a été consacré aux différentes techniques utilisées pour le contrôle du bon déroulement de la monocristallisation. Une conclusion générale termine ce mémoire.

A decorative scroll graphic with a light gray textured background and a black border. The scroll is unrolled on the left and right sides, with the top corners curled. The text is centered on the scroll.

Chapitre I
Etude
Bibliographie

Introduction :

On s'est rendu compte, de plus en plus, durant ces dernières décennies, que nombreuses propriétés des solides peuvent être étudiées avec plus d'efficacité en utilisant des monocristaux ; ceci a conduit à des recherches relatives à la théorie et à la pratique d'élaboration des monocristaux. Les connaissances acquises par ces recherches ont été appliquées pour la production des métaux sous forme monocristalline.

Par ailleurs, les métaux ont été utilisés traditionnellement sous une forme polycristalline et peuvent, en effet, avoir de meilleures propriétés pour plusieurs applications sous cette forme.

Les monocristaux sont utilisés principalement pour des fins de recherche, ou ils sont nécessaires pour l'étude des propriétés fondamentales des métaux. Les recherches utilisant les monocristaux ont énormément contribué à une meilleure compréhension de la métallurgie et par conséquent au développement des matériaux pour l'usage final.

Alors que la production des métaux sous forme monocristalline, pour la recherche, est en elle-même une justification suffisante pour l'étude des techniques par lesquels ils peuvent être élaborés, il semble qu'on ne va pas cesser de trouver les applications industrielles pour les métaux sous cette forme.

Si la production des métaux sous forme monocristalline pour les applications industrielles n'est que récente, à des fins expérimentaux et de la recherche date déjà du début de ce siècle. En effet, la plupart des méthodes de production de monocristaux étaient connues depuis des décennies, seulement, leurs applications ne dépassaient pas le seuil des laboratoires. Toutefois, il faut signaler que certaines techniques étaient déjà utilisées pour la production de quelques pierres précieuses comme le saphir et le rubis [1].

Vers les années 1950, et en moins d'une décennie, une industrie entièrement nouvelle, celle des semi-conducteurs, a vu le jour et qui est basée sur l'utilisation des matériaux sous forme monocristalline. Dans ce cas, les matériaux sont utilisés

essentiellement à cause de leurs propriétés électriques uniques ; ces propriétés sont extrêmement sensibles à la composition chimique et à la perfection cristalline.

D'autres métaux et alliages ont pris leur place avec les semi-conducteurs, sous forme monocristalline, dans les applications industrielles spécialisées, mais à un taux de développement beaucoup moins rapide que celui des semi-conducteurs.

Il est bien connu, par exemple, que certains matériaux magnétiques montrent de meilleures propriétés magnétiques lorsqu'ils sont sous forme monocristalline [1].

1. Définition d'un monocristal :

Le terme monocristal, ou cristal unique peut signifier que l'échantillon se solidifie à partir d'un seul germe de telle manière qu'aucune partie dudit échantillon n'a une orientation qui diffère de plus de 5° de l'orientation moyenne [1]. Il est également utile de définir un cristal unique comme un échantillon dont les limites sont les surfaces externes, ceci le différencie clairement d'un cristal de grandes dimensions qui est entouré par des joints de grains dans une masse polycristalline. Le cristal n'a pas à être parfait, mais peut, au contraire, contenir les diverses imperfections rencontrées dans les polycristaux [2].

On peut aussi le définir comme suite:

- Objet macroscopique obtenu par translation de la maille élémentaire dans les trois directions de l'espace. Les propriétés du cristal reflètent donc dans toutes les directions celles de l'édifice cristallin à l'échelle atomique.

A la différence d'un poly cristal, il n'est constitué que d'un seul bloc.

- Solide dont les atomes sont ordonnés selon un réseau périodique dans les trois directions. Il est constitué d'un seul bloc, contrairement au polycristal formé de plusieurs monocristaux (grains) dont les réseaux sont désorientés les uns par rapport aux autres [3].

-

1.1. Cristallite :

Une cristallite est un domaine de matière ayant la même structure qu'un monocristal.

En effet, la matière cristalline est rarement présente à l'état de monocristaux, à quelques exceptions près (pierres précieuses, monocristaux de silicium pour l'industrie électronique, monocristaux d'alliages pour les aubes de turbine des moteurs d'avion militaires). La plupart du temps, elle est polycristalline, c'est-à-dire composée de monocristaux - les cristallites - « collés » les uns aux autres. La taille d'une cristallite peut varier de quelques nanomètres à plusieurs millimètres [4].

En métallurgie, on parle souvent de « grains » ; ainsi, la frontière entre deux cristallites est un « joint de grain », la rupture est qualifiée de « rupture intergranulaire » ou bien « transgranulaire »...

Cependant, il y a une ambiguïté avec les grains de poudre ; un grain de poudre peut-être constitué de plusieurs cristallites. Ainsi, la « taille de grain » (de poudre) trouvée par granulométrie laser peut être différente de la « taille de grain » (en fait : taille de cristallites) déterminée par diffraction de rayons X (par exemple méthode de Scherrer) ou par analyse d'image de microscopie optique (lumière polarisée) ou microscopie électronique à balayage (électrons rétrodiffusés) [5].

2. Structure cristallins des matériaux :

2.1. Historique :

L'histoire de la cristallographie commence en 1781, quand l'abbé René Just Haüy (1743 - 1822) s'aperçut qu'en posant un morceau de "spath d'Islande" (cristal incolore et transparent) sur un texte imprimé, celui-ci se voyait dédoublé. L'histoire raconte que, surpris par ce phénomène (la double réfraction), il laissa tomber le cristal. Il constata alors que celui-ci se brisait en morceaux parfaitement parallélépipédiques et de forme identique : il venait de découvrir le phénomène de clivage [6].

Haüy étudia de manière scientifique ces propriétés et fit paraître en 1788 un essai concernant sa théorie sur la structure des cristaux. Il était parvenu rationnellement à la conclusion que la régularité des formes extérieures d'un cristal reflète exactement l'arrangement des éléments qui le constituent, ces éléments sont disposés en couches parallèles.

En 1848, Auguste Bravais montre qu'il ne peut exister que sept types de **mailles** cristallines élémentaires permettant un pavage sans vide. En effet, imaginons une maille pentagonale : le pavage laisserait des vides entre les pentagones.

La cristallographie fait une avancée majeure lorsqu'en 1890, le Russe Ievgraf Stepanovitch Federov montre qu'il existe 230 formes de cristaux possibles. On réduit ce nombre à seulement 32 du fait des symétries et des propriétés physiques.

2.2. Croissance des formes primitives :

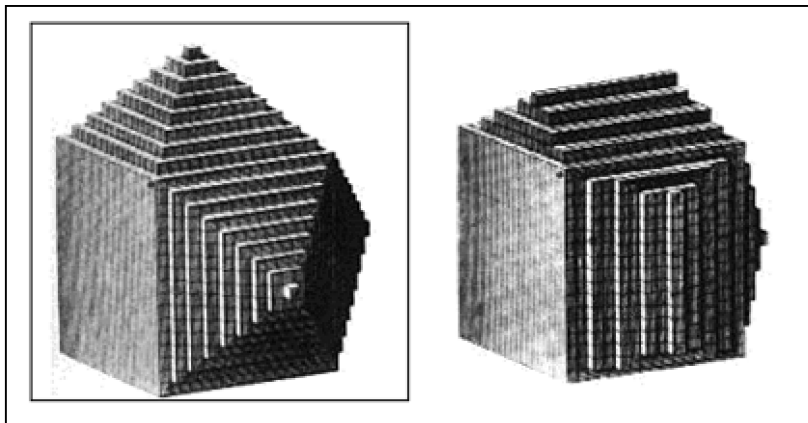


Figure I.1: Deux formes représentent la croissance des formes primitives

Les deux cristaux ci-dessus se sont formés par un empilement régulier de cellules élémentaires sur les faces libres de la forme primitive d'un cristal, en l'occurrence un cube. Les mailles sont disposées sous forme de couches parallèles qui sont en fait des couches de croissance. La croissance d'un cristal se fait donc dans une direction qui forme toujours un angle droit avec la face concernée ; de plus, l'apport de matière va diminuer au fur et à mesure que le cristal croîtra [7].

On constate donc qu'à partir de la même cellule élémentaire (et donc de la même forme primitive), on obtient selon les minéraux et les processus de croissance des formes de cristaux diverses, comme le montrent les exemples ci-dessous :

- Transformation d'un prisme cubique en un dodécaèdre rhomboïdal :

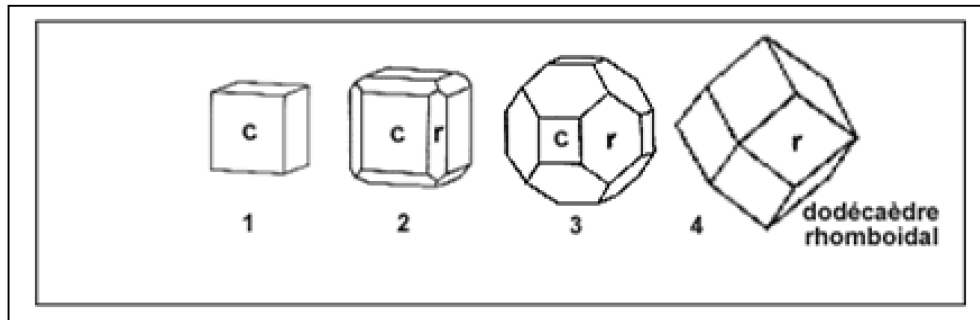


Figure I.2: Transformation d'un prisme cubique en un dodécaèdre rhomboïdal

- Trisoctaèdre et dodécaèdre de **grenat**, possédant une maille cubique et engendrant d'ailleurs parfois des cubes :

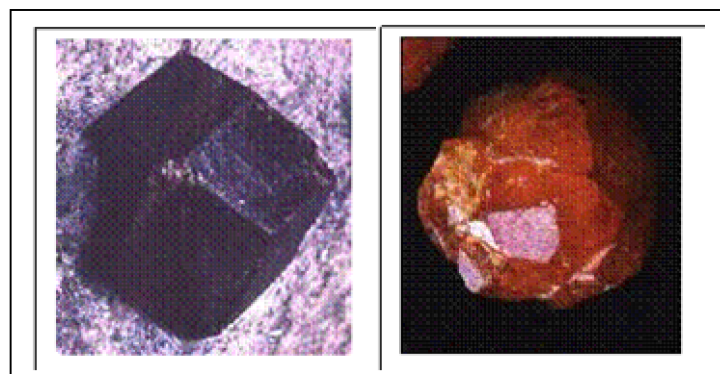


Figure I.3 : Trisoctaèdre et dodécaèdre de **grenat**

- Transformation d'un cube en un dodécaèdre pentagonal :

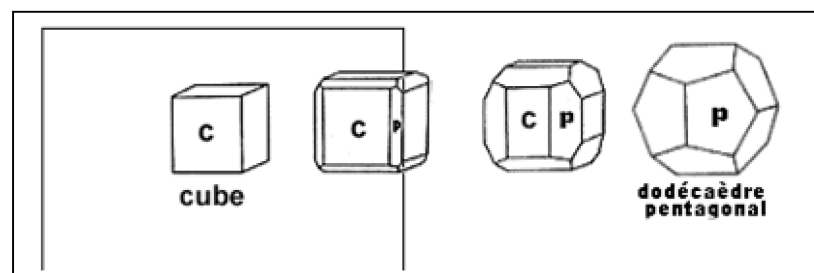


Figure I.4: Transformation d'un prisme cubique en un dodécaèdre pentagonal

- Illustration de l'exemple précédent par la **pyrite**, formant des cubes parfaits et des dodécaèdres pentagonaux [7] :



Figure I.5: Des cubes parfaits et des dodécaèdres pentagonaux de pyrite

2.3. Quelques formes fermées simples du système cubique et quadratique :

Nous venons de voir quelques exemples de cristaux se formant à partir de la forme primitive cubique. Il existe d'autres monocristaux simples :

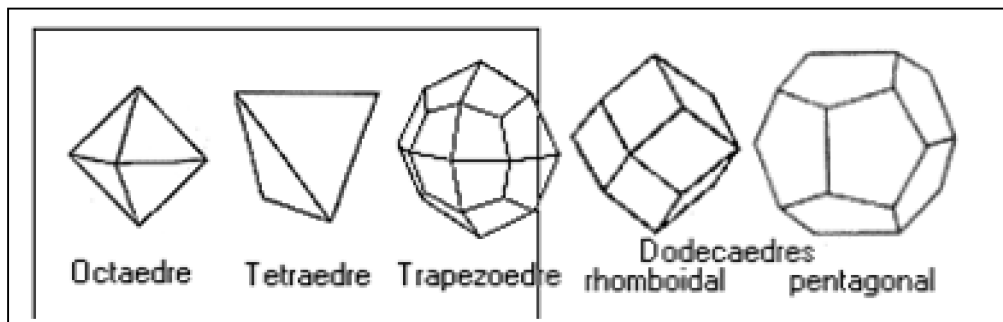


Figure I.6: Quelques formes fermées simples du système cubique et quadratique

Les bipyramides, comme l'octaèdre qui est une bipyramide cubique, se retrouvent parfois entières sous forme de cristaux. Cependant, le plus souvent, les bipyramides "terminent" les cristaux droits, elles existent donc dans les systèmes cubiques, quadratiques, orthorhombiques et hexagonaux.

De plus, une bipyramide, un prisme et un pinacoïde (forme ouverte constituée de deux plans parallèles) peuvent se combiner pour former un **habitus** (aussi appelé faciès). Il en existe plusieurs sortes : prismatique (1), pyramidal (2) ou tabulaire (3).

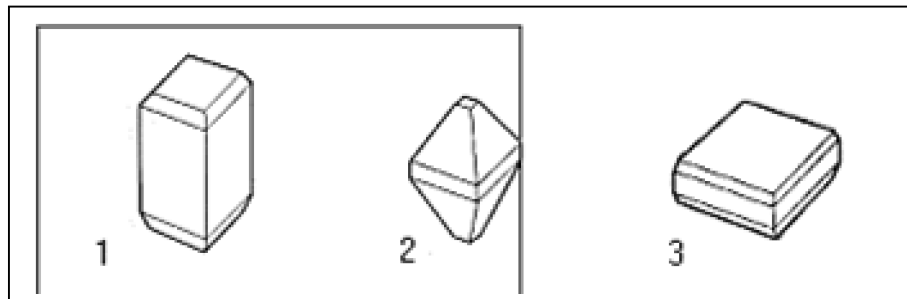


Figure I.7 : Quelques ouverte prismatique (1), pyramidal (2) ou tabulaire (3)

L'habitus tabulaire se retrouve dans le système quadratique, mais aussi dans de nombreux cristaux prismatiques droits [7].

3. Introduction à la croissance des cristaux :

La cristallogenèse qui se rapporte aujourd'hui à l'ensemble des sciences et techniques permettant la synthèse de minéraux, apparaît au XIX^{ème} siècle lorsque Jacques Joseph Ebelmen (1814 - 1852) parvient à synthétiser plusieurs minéraux (émeraude, corindon, spinelle, péridot...) en 1847 et 1848. Plus tard, en 1877, Edmond Frémy (1814 - 1894) obtiendra des cristaux de rubis synthétiques. Ces premiers progrès dans la maîtrise des procédés de croissance cristalline marquent le début de l'essor de la cristallogenèse dont les techniques n'ont cessé de s'améliorer.

De nos jours, si les cristaux synthétiques sont utilisés en joaillerie, ils trouvent leurs principales applications dans le domaine de l'industrie. En effet, les cristaux synthétiques, plus purs que leurs équivalents naturels, sont employés dans des domaines comme l'électronique, l'optique ou encore l'horlogerie où ils sont rapidement devenus la source indispensable d'un grand nombre de progrès technologiques [6].

3.1. Généralités :

La croissance d'un cristal est un processus uniquement physique. Cela dit, cristallographie et cristallogénie sont des sciences interdisciplinaires qui s'appuient sur les domaines de la physique, de la chimie, des sciences des matériaux, des sciences de la Terre...

La croissance d'un cristal s'observe en réponse à trois principaux procédés physiques :

- **Le refroidissement d'un liquide pur** (corps simple à l'état liquide) qui le fait passer de l'état liquide à l'état solide en faisant intervenir un principe de cristallisation observable lorsque le refroidissement est opéré de manière très lente [6].
- **Le refroidissement d'une solution saturée** : dans une solution saturée à une relativement haute température par un soluté (en poudre), la solubilité de ce

dernier diminue lorsque la température baisse, le refroidissement entraîne l'apparition d'un phénomène de sursaturation qui provoque la formation de cristaux.

- **L'évaporation d'une solution** : en laissant s'évaporer le solvant d'une solution, la concentration en soluté augmente jusqu'à atteindre une concentration saturante pour laquelle il n'y a plus assez de solvant pour assurer la présence des espèces en solution. La saturation est alors atteinte et la formation de cristaux débute, processus observable si l'évaporation se fait de manière relativement lente [6].

Si les trois principes cités précédemment sont les plus simples en matière de cristallisation, de nombreux autres procédés physiques permettent également de réaliser des expériences de cristallogenèse. Ces procédés s'illustrent par les techniques de croissance cristalline exposées dans les paragraphes ci-dessous. Par exemple, une sublimation (passage de l'état gazeux à l'état solide) effectuée dans certaines conditions et sur certains gaz permet d'observer la formation de cristaux.

De manière générale, la croissance d'un cristal se base sur des principes physiques qui permettront la cristallisation et sur des conditions physico-chimiques qui conditionneront cette cristallisation. Ainsi, température et pression sont les deux principaux facteurs qu'il est essentiel de maîtriser lors de la synthèse de cristaux.

D'un point de vue plus industriel, il est possible de généraliser la cristallogenèse en classant les techniques de cristallisation selon deux types d'approches :

- **La cristallogenèse physique** : qui consiste à effectuer des opérations physico-chimiques précises sur un constituant naturel, dont on modifie ainsi l'état initial jusqu'à obtenir un solide cristallin.
- **La cristallogenèse chimique** : qui consiste à dissoudre un soluté puis à modifier les conditions de la solution obtenue, jusqu'à atteindre une sursaturation et provoquer ainsi une cristallisation [6].

4. Les différentes techniques d'obtention d'un cristal :

4.1. Les techniques de la cristallogénèse physique :

On met en place la croissance d'un cristal à partir d'une technique de la cristallogénèse physique sur la base d'un corps dont l'état initial peut être aussi bien gazeux, que liquide ou solide. Ainsi, on distingue :

- La croissance à partir d'un solide, dite "en phase solide".
- La croissance à partir d'un liquide, dite de "cristallisation à partir du liquide de fusion".
- La croissance à partir d'un gaz, dite "en phase vapeur".

4.2. La croissance en phase solide :

Dans le domaine de l'industrie, deux techniques de la métallurgie assez anciennes permettent de mettre ce procédé de cristallisation en application.

Tout d'abord, la technique du recuit se base sur le principe de la recristallisation : en chauffant un matériau polycristallin solide jusqu'à atteindre une température dite "de recristallisation" (qui reste inférieure à la température de fusion) et pour laquelle le matériau se restaure, sa structure se réorganise, et l'on observe un développement très hétérogène des différents cristaux dont la croissance a tendance à se faire indépendamment les uns des autres.

Cette technique métallurgique s'effectue le plus souvent, à relativement haute pression de manière à abaisser la température de recristallisation par rapport à la pression atmosphérique normale.

D'autre part, la technique du frittage consiste à chauffer un matériau en poudre et à lui appliquer d'autres contraintes jusqu'à observer une cristallisation par diffusion atomique : déplacement, sous l'effet de contraintes, et fortement activé par la température, des atomes les uns par rapport aux autres. En ce sens, les grains vont commencer à s'agglomérer formant ainsi des cristaux [8].

4.3 La cristallisation en phase liquide :

Dans l'industrie, la croissance en "bain fondu" (croissance à partir du liquide de fusion) permet d'obtenir les meilleurs cristaux synthétiques, mais ne s'applique qu'aux matériaux liquides dont la structure cristalline ne varie pas avec la température. Plusieurs techniques de cristallisation à partir d'un matériau à l'état liquide existent, mais toutes reposent sur le principe de cristallisation à partir d'un germe, appelé cristallite.

Ce germe, dont la taille est de l'ordre du micromètre, va permettre de lancer la cristallisation : dans un récipient sans la moindre aspérité, c'est sur la cristallite que commence la croissance par agglomération du nouveau cristal synthétique [8].

En 1891, Verneuil mit au point une technique toujours utilisée aujourd'hui dans l'industrie pour produire 200 tonnes par an de corindon (oxyde d'aluminium, de formule brute Al_2O_3 , formant des cristaux rhomboédriques incolores et transparents qui, associés à du fer, du chrome ou du titane prennent diverses colorations et forment ainsi des pierres précieuses comme le rubis ou le saphir).

Dans un four à chalumeau oxydrique, un matériau en poudre est amené par un courant d'oxygène, mêlé à de l'hydrogène au niveau d'une flamme au niveau de laquelle, du fait de la température élevée, il fond.

Des gouttelettes se forment et tombent sur un support muni d'un germe sur lequel elles cristallisent par refroidissement. Il se forme alors une bouteille monocristalline qui peut atteindre un mètre de haut pour 10 cm de diamètre.

Remarque : le support est dit "mobile" car il est en permanente rotation de manière à assurer l'homogénéité du cristal formé [6].

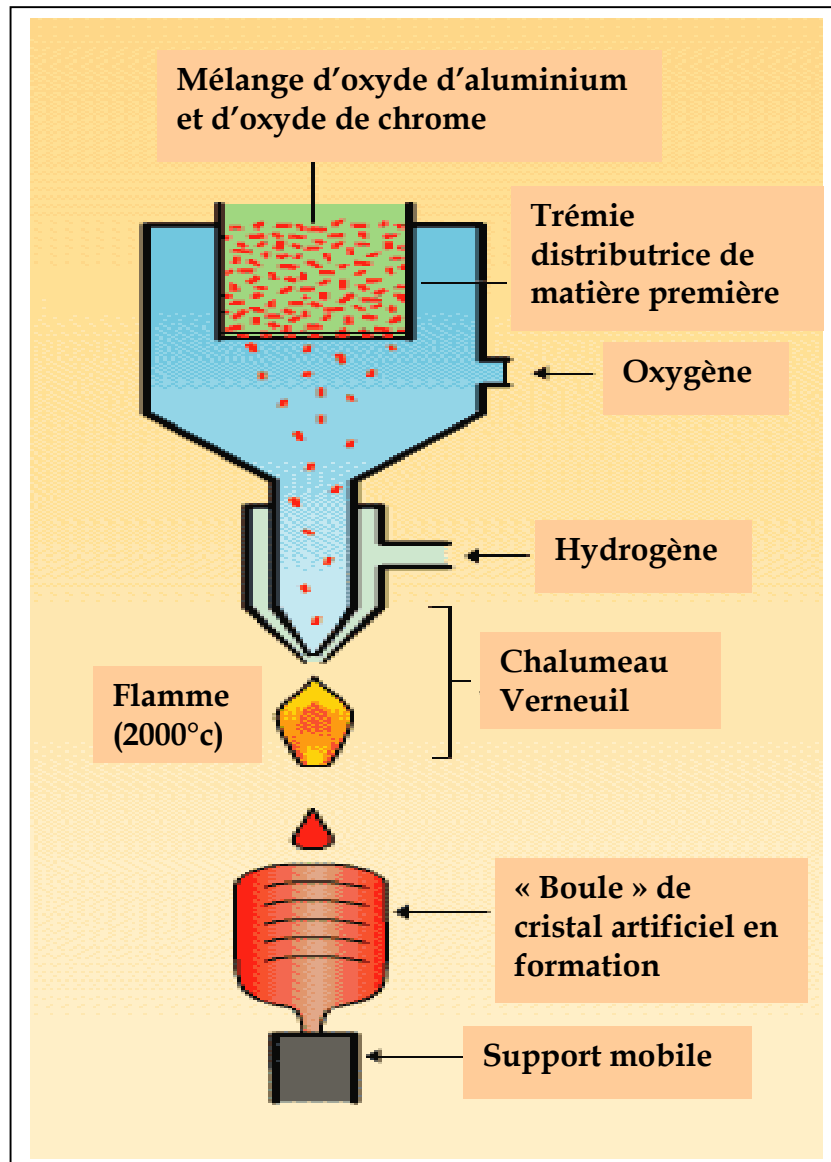


Figure I.8 : Schéma illustrant la technique de Verneuil appliquée à la production synthétique de rubis (oxyde d'aluminium et oxyde de chrome).

Une autre technique de cristallisation en phase liquide à grande échelle fut créée par Bridgman et dérivait de la technique de Czochralski mise en place en 1918. Cette méthode dite "par tirage" est illustrée par le schéma suivant :

Placé dans un creuset résistant à de très hautes températures (creuset réfractaire), le matériau que l'on cherche à cristalliser est maintenu à une température à peine supérieure à celle de la fusion. Un germe est suspendu à la surface du creuset liquide. Il provoque un refroidissement local et sert de support à la formation d'un

monocristal. Ce support est lentement tiré vers le bas, peu à peu, le liquide cristallise permettant la croissance du monocristal [6].

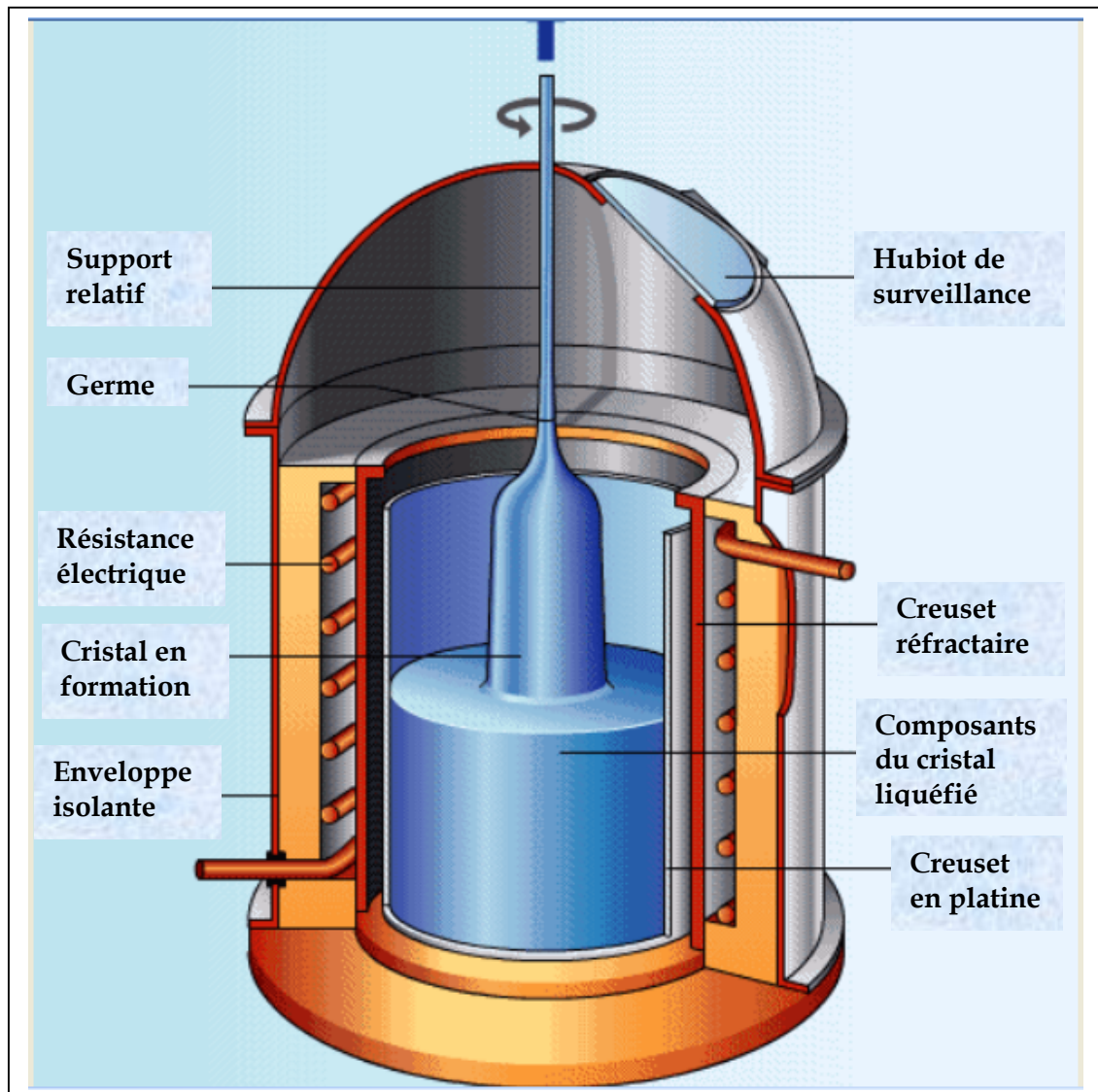


Figure I.9 : Dispositif de cristallisation par la technique de CZOCHRALSKI.

5. Les mécanismes de la cristallogenèse :

5.1. Unité de croissance et forme d'équilibre :

Lorsque l'abbé René Just Haüy fit tomber un morceau de calcite et remarqua qu'il se brisait en de très nombreux petits morceaux identiques, il avait mis en évidence l'existence d'une unité de base du modèle cristallin. Et nous avons vu qu'il existait 7 modèles d'unités de base possible. La cristallographie définit alors un cristal comme un assemblage d'unités de base toutes parfaitement identiques. La tâche d'expliquer la formation au niveau microscopique d'un cristal relève quant à elle de la cristallogenèse [7].

Au cours de la croissance d'un cristal, les unités de croissance se disposent en couches parallèles. En ce sens, on peut donc considérer que la croissance d'un cristal se fait en permanence dans une direction perpendiculaire à la face considérée du cristal.

Pour comprendre les mécanismes théoriques de la cristallogenèse, il est important d'introduire la notion de forme d'équilibre. Cette notion est à la base des théories sur la croissance des cristaux, cela dit, elle n'est pas purement théorique car elle réellement observable au cours d'expérimentations particulières. La forme d'équilibre est la forme que tend théoriquement à prendre le cristal lors de sa croissance. En pratique, il est presque impossible d'obtenir un cristal dont la structure macroscopique est celle de sa forme d'équilibre... Pour observer la forme d'équilibre, il est nécessaire de manipuler à l'échelle microscopique et dans des conditions expérimentales particulières. La forme d'équilibre comporte toujours au moins autant de faces que l'unité de croissance [6].

Chaque face i d'un cristal est caractérisée par une énergie de surface notée σ_i . La forme d'équilibre est déterminée par le théorème de Wulff :

Quel que soit i , $\frac{\sigma_i}{h_i} = \text{constante}$

Où h_i désigne ; la distance entre la face i et un point fixé à l'intérieur du cristal. Déterminé en 1901, le théorème de Wulf permet de prévoir la forme d'équilibre d'un cristal à partir de la mesure des énergies de surface de chacune de ces faces. Une seconde formule permet de déterminer σ_i en fonction de l'énergie d'interaction $\varepsilon(r)$ entre deux particules espacées de r et situées sur la face i . L'énergie de surface caractéristique d'une face d'un cristal dépend donc de toutes les énergies d'interaction $\varepsilon(r)$ s'exerçant entre les particules de cette face.

5.2. Les 3 types de faces :

On distingue 3 types différents de faces d'un cristal :

- **Les faces F** (de flat : plat) qui sont parfaitement planes.
- **Les faces S** (de stepped : "en escalier") qui sont formées de "marches" parfaitement régulières.
- **Les faces K** (de kinked : entortillé) qui sont de structure irrégulière.

Les schémas suivants mettent en évidence les 3 types de faces :

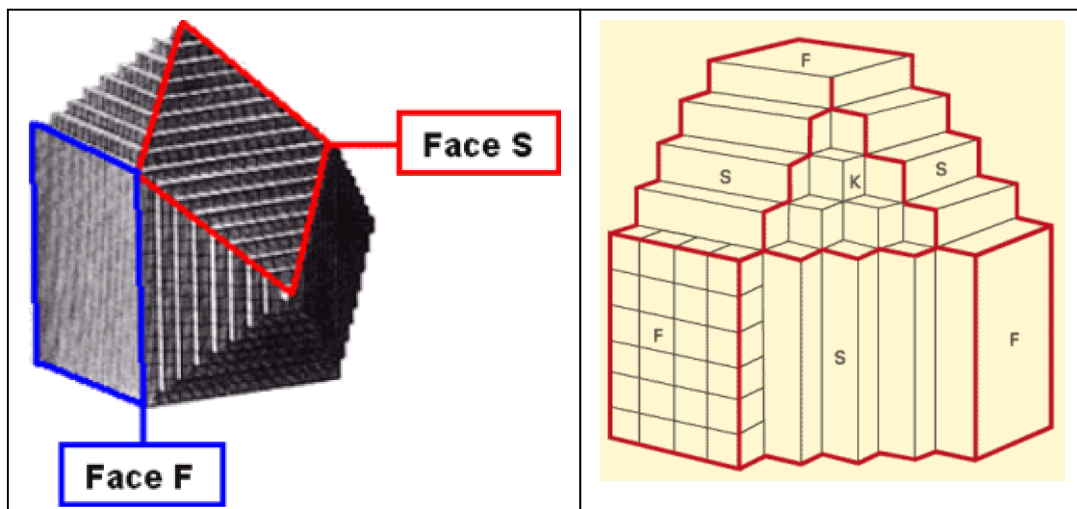


Figure I.10 : Les trois types de face F, S, K

Le type de face est déterminé par les énergies d'interaction $\varepsilon(r)$ d'une couche parallèle inférieure à la face. En effet, si ces énergies s'exercent entre les particules

d'une même couche, elles s'exercent également entre les particules de 2 couches superposées. Cette forme d'énergie est faible dans une tranche structurale parallèle à une face K, forte dans la tranche d'une face F, globalement intermédiaire dans la tranche d'une face S.

6. La croissance au niveau des faces d'un cristal :

6.1. Cinétique de croissance :

6.1.1. Définition :

La phase ambiante dans laquelle est plongé le cristal peut être caractérisée par un facteur : le dépassement, noté $\Delta\mu$. Le dépassement est une mesure de la tendance des particules à aller vers le cristal. Si le milieu est saturé, $\Delta\mu = 0$ et l'on considère qu'il y a autant de particules à quitter le cristal qu'à le rejoindre. Si le milieu est sursaturé, $\Delta\mu > 0$ et il y a plus de particules à rejoindre le cristal qu'à le quitter [9].

6.1.2. Le cas des faces de type K :

Sur une face de type K, tous les sites sont parfaitement équivalents du point de vue énergétique. Les particules se répartissent donc de manière parfaitement aléatoire sur la face, ce qui explique sa structure irrégulière. De plus, il ne s'établit aucune liaison entre sites occupés ou libres : le développement de la face est également aléatoire. Le schéma suivant (**Figure I.11**) illustre cette répartition :

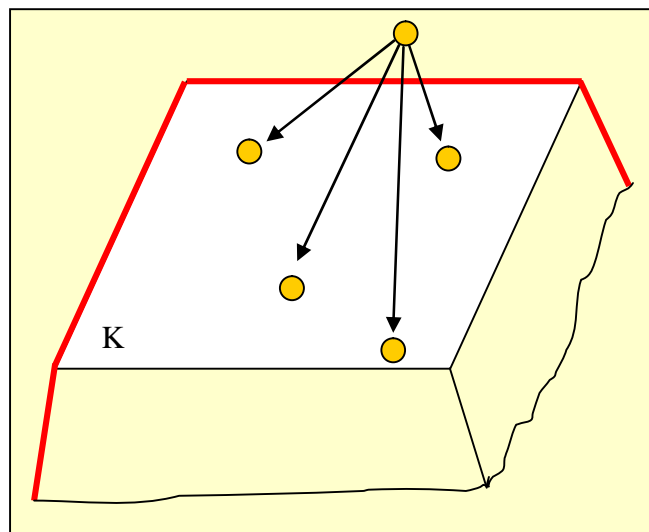


Figure I.11: Répartition aléatoire des particules sur une face k

La cinétique de croissance d'une face K est donc la plus simple possible, on définit alors la vitesse d'avancement R_k telle que : $R_k = k \cdot \Delta\mu$,

Où k est un facteur de proportionnalité. La vitesse d'avancement d'une face K est donc directement proportionnelle au dépassement. On considère en théorie que les faces K sont des faces à croissance rapide.

6.1.3. Le cas des faces de type S :

Pour les faces S, on admettra que $R_s \approx k' \cdot \Delta\mu$ Où k' est un facteur de proportionnalité. La vitesse d'avancement est alors approximativement proportionnelle au dépassement. On considère alors en théorie que les faces S sont des faces à croissance rapide.

Sur une face S, la répartition des particules n'est pas aléatoire car il existe une corrélation entre les particules d'une même "marche". Cependant il n'en existe aucune entre les particules de 2 marches parallèles. Cela explique donc que les particules s'organisent en rangées régulières mais indépendantes les unes des autres. Ce principe est schématisé ci-dessous **Figure I.12** .

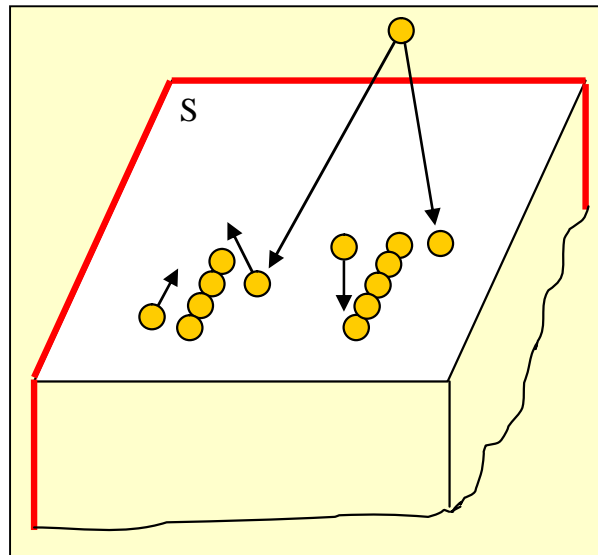


Figure I.12 : Répartition en rangées ou "marches" des particules sur une face S

6.1.4. Le cas des faces de type F :

La répartition théorique des particules sur une face F est plus complexe. La théorie voudrait que les particules se fixent sur les sites pour lesquels les énergies d'interaction $\varepsilon(r)$ sont les plus fortes, puis qu'une fois les premières particules fixées, les particules suivantes aient tendance à se fixer aux cotés des premières de manière à former des ébauches de la nouvelle couche appelées polymères bidimensionnels. Le schéma suivant (**figure I.13**) présente une face F comportant en son centre un polymère bidimensionnel [9]:

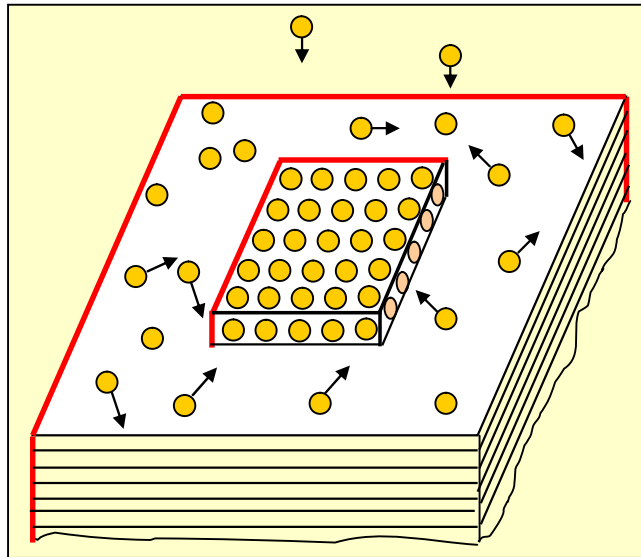
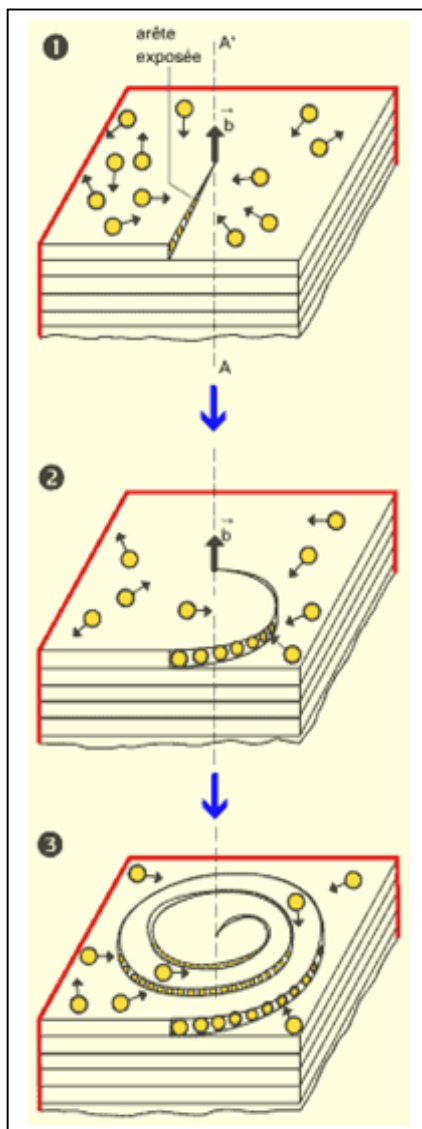


Figure I.13 : Répartition théorique des particules sur une face F comportant un polymère bidimensionnel

La répartition théorique des unités de croissance sur une face F dépend donc ; de l'ensemble des particules déjà présentes sur la face. Les polymères bidimensionnels comportent des "faces" exposées sur leurs tranches, "faces" sur lesquelles ont tendance à se fixer les nouvelles particules. Les polymères bidimensionnels s'étendent donc vers l'extérieur jusqu'à ce que la face soit complètement recouverte d'une nouvelle couche d'unités de base. C'est seulement à ce moment que la croissance peut commencer sur cette nouvelle couche.

Ce modèle de croissance d'une face F permet le calcul théorique de la vitesse de croissance. Mais les mesures expérimentales qui ont été effectuées sur des faces F

montrent que, bien souvent, la croissance est beaucoup plus rapide en pratique qu'en théorie. On a alors émit l'hypothèse aujourd'hui vérifiée que les imperfections qui font qu'une face F n'est pas rigoureusement planes sont déterminantes au cours de sa croissance. Les schémas suivants présentent la croissance réelle d'une face F présentant une dislocation-vis de vecteur de Burgers \vec{b} en son centre (une dislocation est un défaut d'un réseau cristallin). Dans cet exemple, la ligne de dislocation est définie par la droite AA', on parle alors de dislocation-vis car le vecteur de Burgers \vec{b} est parallèle à la ligne de dislocation [9].



La dislocation implique l'apparition d'une arête exposée le long de laquelle les particules ont tendance à se ranger.

La fixation des nouvelles particules le long de cette arête entraîne une progression latérale qui commence à tourner autour de la ligne de dislocation

L'arête exposée progresse en tournant autour de AA' tout en s'élevant (à chaque tour complet, elle apparaît sur la couche supérieure). On observe alors une **spirale de croissance**.

Figure I.14 : Schémas représentant la croissance réelle d'une face F présentant une dislocation-vis

7. Généralités sur la solidification dirigée:

7.1. Cristal unique (pur, alliage) :

Afin de mieux comprendre les phénomènes de solidification, il est nécessaire de réaliser des expériences qui permettent de contrôler ses paramètres. Le procédé de solidification dirigée de type Bridgman est l'un des plus couramment utilisés pour l'étude des microstructures de l'interface solide-liquide, car il permet de faire varier indépendamment les trois paramètres expérimentaux (gradient de température, concentration de l'alliage et vitesse de tirage) [10].

7.2. Eutectique :

Elle résulte d'une déstabilisation morphologique dont l'origine est thermique pour un métal pur et constitutionnel pour un alliage. La croissance d'un alliage dans des conditions d'instabilité de l'interface de solidification, peut conduire à des microstructures de type cellulaire ou de type dendritique comme illustré sur la (figure I.15). En fonderie industrielle, où l'on utilise de grandes vitesses de tirage, ce sont des structures dendritiques qui sont observées [10].

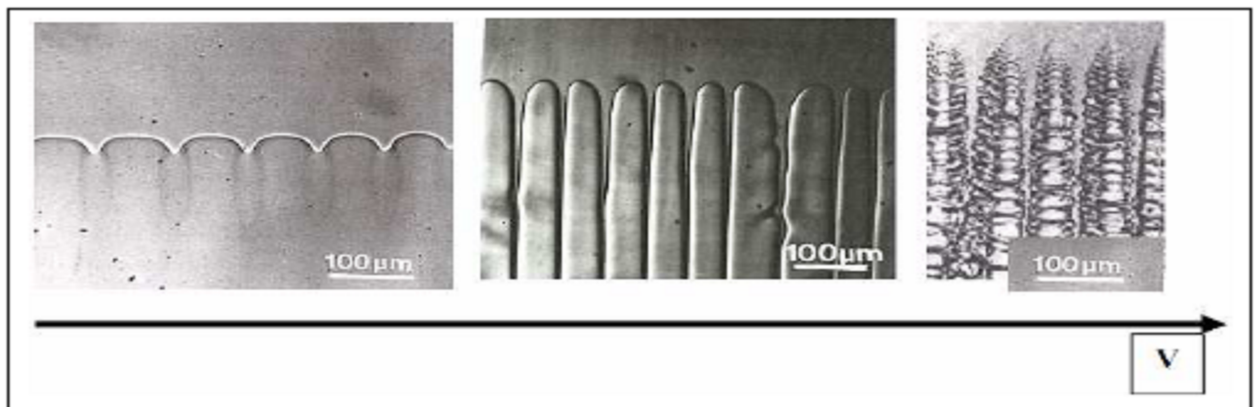


Figure I.15 : Différentes formes d'interface solide-liquide, des alliages transparents, de gauche à droite : Cellules d'amplitude faible, Cellules profondes, Dendrites colonnaires. La vitesse augmente pour un G et C_0 constant

7.3. Solidification dans un four de type Bridgman-Stockbarger :

Le four de type Bridgman est constitué d'au moins deux zones, une zone froide et une zone unidirectionnelle, de la zone froide chaude. A l'intérieur de ce four un gradient thermique G_L vers la zone chaude est imposé de l'extérieur. Un alliage de concentration initiale C_0 contenu, dans un creuset, est déplacé avec une vitesse V à l'intérieur du four passant de sa forme liquide dans la zone chaude, vers sa forme solide dans la zone froide (**figure I.16**). Il se crée alors une interface de solidification solide-liquide [10].

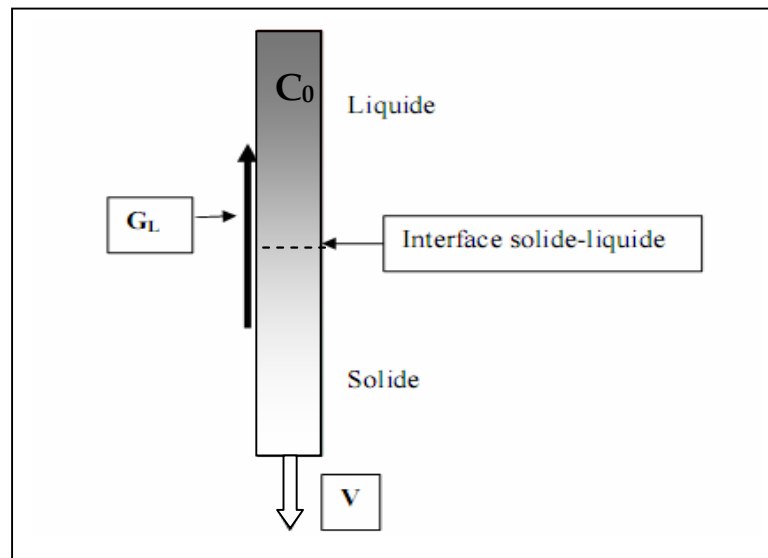


Figure I.16 : Principe de solidification dirigée de type Bridgman.

7.4. Microstructures de solidification :

La microstructure d'un matériau solide est la trace parfois complexe, laissée par les transformations de la matière subies au long de toute la chaîne d'élaboration et de traitements successifs. La raison première de l'existence des microstructures dans les matériaux est le manque relatif de mobilité des atomes à l'état solide [10].

La microstructure de solidification est formée lors du passage de l'état liquide à l'état solide, elle représente un compromis au delà du seuil de déstabilisation morphologique, entre la nécessité de créer beaucoup de surface d'échange pour des raisons cinétiques (refroidissement rapide) et la possibilité de réarranger cette surface d'échange par sphéroïdisation (phénomènes de maturation et de coalescence) pour des raisons énergétiques (refroidissement lent).

7.4.1. Rappel des équations fondamentales de la solidification dirigée :

La croissance unidirectionnelle en régime diffusif est décrite par un ensemble d'équations qu'il est commode d'écrire dans le référentiel mobile lié à l'interface plane se déplaçant à une vitesse V , que nous supposerons plus loin colinéaire à la force de gravitation, où il peut exister une solution stationnaire. Nous considérerons les milieux latéralement infinis.

7.4.1.1. Equations de conservation :

Les bilans volumiques de température $T_{s,l}$ et de concentration C_L s'obtiennent en écrivant les équations de conservation de l'énergie et de la masse de soluté dans les deux phases. Pour un alliage binaire dilué, des expressions simplifiées (I.1) et (I.2) peuvent être écrites dans le cadre du "modèle minimal", qui consiste à négliger la diffusion de soluté dans le solide, et à considérer la diffusion thermique infiniment rapide devant la diffusion solutale dans les deux phases. Cette dernière hypothèse est vérifiée pour la majorité des matériaux, dans la mesure où le coefficient de diffusion solutal ($D_L \approx 10^{-5}$ cm² /s) est très inférieur au coefficient de diffusion thermique, qui varie entre 10^{-1} (pour les métaux) et 10^{-3} cm² /s (pour les alliages organiques) [10]

$$\nabla^2 T_{S,L} = 0, \dots\dots\dots (I.1)$$

$$\frac{\partial C_L}{\partial t} = D_L \nabla^2 C_L + \mathbf{V} \cdot \nabla C_L \dots\dots\dots (I.2)$$

7.4.1.2. Conditions aux limites :

a. Bilans interfaciaux :

Dans les équations qui suivent, l'indice i signifie que la valeur de la grandeur considérée est prise au niveau de l'interface solide-liquide dont l'équation s'écrit :

$$z = \Phi(x,y)$$

On néglige les effets associés à la contraction (ou la dilatation) volumique, qui accompagnent le changement de phase.

$$\text{Continuité de la température} \quad [T_S]_{\phi} = [T_L]_{\phi} = T_{\phi}, \quad (\text{I.3})$$

$$\text{Conservation de la chaleur} \quad [K_S \nabla T_S - K_L \nabla T_L]_{\phi} \cdot \mathbf{n} = L \mathbf{V} \cdot \mathbf{n}, \quad (\text{I.4})$$

$$\text{Conservation du soluté} \quad D_L [\nabla C]_{\phi} \cdot \mathbf{n} = [C_S - C_L]_{\phi} \mathbf{V} \cdot \mathbf{n}, \quad (\text{I.5})$$

Dans ces équations, K_S et K_L désignent les conductibilités thermiques dans le solide et le liquide, \mathbf{V} la vitesse de croissance, \mathbf{n} la normale en un point de l'interface, L la chaleur latente de fusion de l'alliage par unité de volume et D_L le coefficient de diffusion solutale [10].

b. Equilibre de solidification :

En croissance directionnelle d'alliages présentant une interface rugueuse, l'attachement des atomes "liquides" au front solide peut être considéré comme infiniment rapide, et le front de solidification en quasi-équilibre thermodynamique. Cette approximation conduit à deux relations importantes au niveau de l'interface solide-liquide:

➤ Coefficient de partage k :

A partir du diagramme d'équilibre des phases, nous définissons le coefficient de partage k supposé constant, comme le rapport à l'interface de la concentration du soluté dans le solide à celle dans le liquide (**figure I.17**):

$$k = \left[\frac{C_S}{C_L} \right]_{\phi}. \quad (\text{I.6})$$

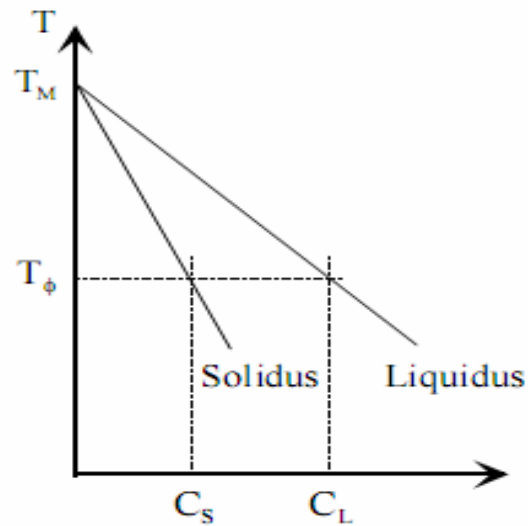


Figure I.17 : Extrait du diagramme d'équilibre (cas des alliages Al-Ni 3,5% pds).

Lorsque ce coefficient de partage est inférieur à 1 comme c'est le cas pour l'alliage Al-Ni 3,5%pds choisi ($k=0,003$), il se produit un rejet de soluté au cours de la transformation solide-liquide. Le liquide adjacent à l'interface est alors riche en soluté [10].

➤ *Equation de Gibbs-Thomson :*

La température d'équilibre T pour une interface courbe vérifie l'équation de Gibbs-Thomson:

$$T_\phi = T_E = T_M + m_L C_L - \Gamma \kappa, \quad (\text{I.7})$$

Où T_M désigne la température de fusion du solvant pur, m_L la pente du liquidus, κ la courbure interfaciale et la constante capillaire donnée par

$$\Gamma = \frac{\gamma T_M}{L}, \quad (\text{I.8})$$

Où γ est la tension interfaciale solide-liquide de l'alliage.

c. Concentration loin de l'interface :

Loin de l'interface, en régime diffusif, on retrouve la concentration initiale de l'alliage:

$$C_L = C_0 \text{ pour } z \rightarrow \infty. \quad (\text{I.8})$$

8. Techniques expérimentales :

8.1. Méthode de BRIDGMAN :

Plusieurs essais de croissance ont été menés dans différents fours à deux zones afin de déterminer les meilleures conditions de croissance. Le concept final est présenté sur la **figure (I.18)**. Le tube central, en alumine, de diamètre intérieur 34 mm et de longueur 500mm, est entouré de deux éléments chauffants séparés par une zone adiabatique.

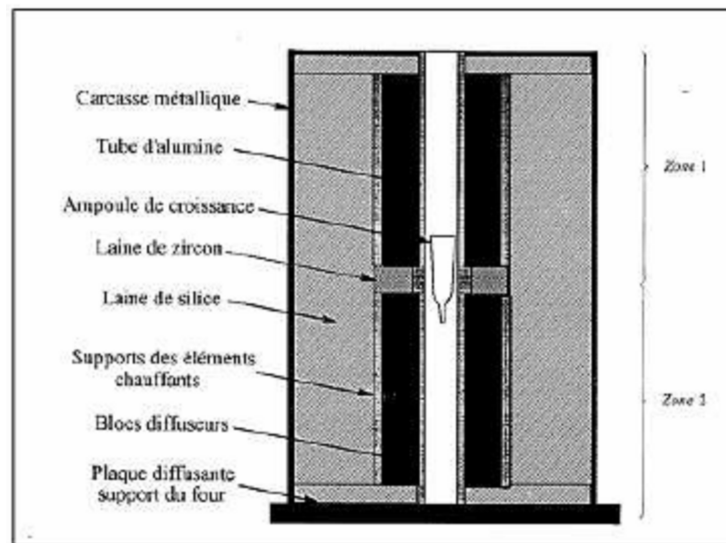


Figure I.18 : Four à deux zones (méthode de BRIDGMAN)

La stabilité thermique du four est améliorée du fait de son intégration dans une cuve thermostatée. La pente du gradient de température au niveau de l'interface de croissance est mieux contrôlée du fait que le four est sous vide statique. Cette pente est d'environ $15^{\circ}\text{C}/\text{m}$.

La tête de tirage nous permet de contrôler les vitesses de translation (0 à 4 mm/h), et de rotation (0 à 60tr/min) de l'ampoule [11].

Le principe de la méthode est comme suit :

Le métal est fondu dans le creuset scellé de verre ou de quartz, l'ampoule se déplace dans un four dans lequel un gradient de température est établi. Elle passe ainsi progressivement d'une zone chaude au-dessus du point de fusion, dans une zone froide au-dessous du point de fusion. Le composé est solidifié progressivement à partir de l'extrémité inférieure de l'ampoule.

8.2 La technique de CHALMERS :

Elle a été utilisée pour la première fois par CHALMERS et ses collaborateurs. Elle est à plusieurs égards la plus simple des méthodes d'élaboration des monocristaux pour beaucoup de métaux. Elle est à l'origine de la confection de monocristaux qui satisfont à plusieurs applications, bien qu'ils ne soient pas d'une haute perfection cristalline. Cette technique est dans son ensemble similaire à la celle de BRIDGMAN. Cependant, la technique de CHALMERS a des particularités qui lui font mériter une considération indépendante [1], [2], [5], [6], [9].

Comme dans la méthode de BRIDGMAN, les exigences de base sont :

- un creuset approprié ;
- une source de chaleur capable de fusionner le matériau ;
- des moyens pour engendrer un gradient de température qui traverse l'échantillon à une vitesse déterminée ;
- des dispositions pour un contrôle de l'atmosphère si c'est nécessaire.

Cette technique convient le plus utilisé pour les métaux à bas et moyen point de fusion. Peut-être, le plus simple arrangement adéquat pour la croissance des métaux à bas point de fusion, comme l'étain et le plomb, consiste en un creuset monté horizontalement et entouré par un four qui peut-être déplacé sur de roues glissant sur des rails **figure (I.19)**.

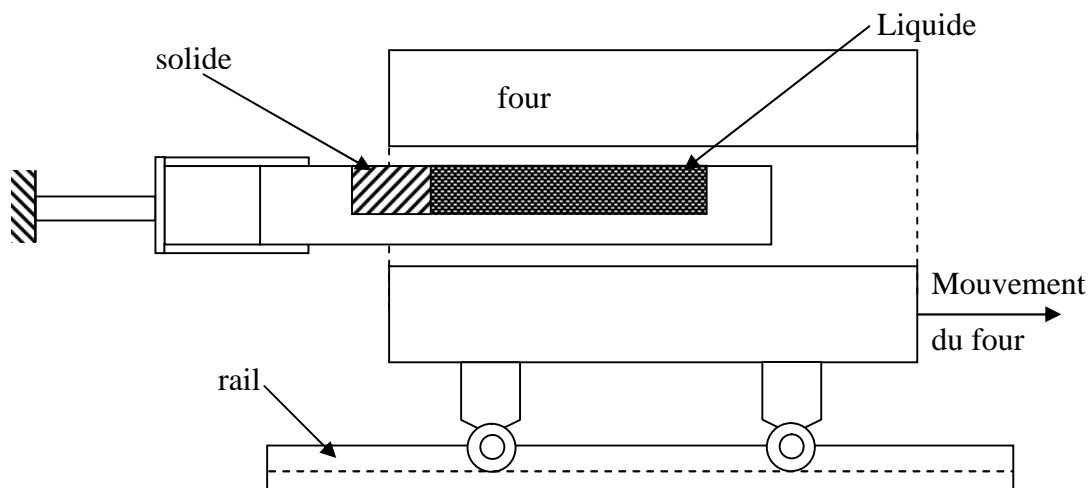


Figure I.19 : Schéma représentatif du four pour la méthode de CHALMERS

8.3 La méthode BRIDGMAN-STOCKBARGER :

La méthode Bridgman-Stockbarger consiste à déplacer lentement un bain fondu au travers d'un gradient de température faisant passer ainsi le bain, de l'état liquide à l'état solide. Cette méthode a été développée essentiellement pour la croissance des semi-conducteurs, mais a également trouvé de nombreuses applications pour les cristaux d'halogénures alcalins et de fluorures. Le matériau à cristalliser placé dans un creuset, est chauffé à une température supérieure à la température de fusion (T_f), à l'aide d'un inducteur couplé à un générateur à Haute Fréquence. Le creuset est retiré de l'inducteur à une vitesse de l'ordre du millimètre par heure. Le bain retiré de la zone de chauffe se refroidit et se solidifie pour former un cristal.

Le creuset présente une base conique en pointe, ce qui permet un bon contrôle du début de croissance en favorisant le démarrage d'un cristal unique. Un germe peut également être placé dans un appendice situé à la pointe du creuset pour favoriser le démarrage d'un cristal unique. Suivant la nature du matériau et du creuset, il est possible d'obtenir par cette méthode, des monocristaux préformés de forme simple (cylindres, parallélépipèdes,...) donnés par la forme du creuset [12].

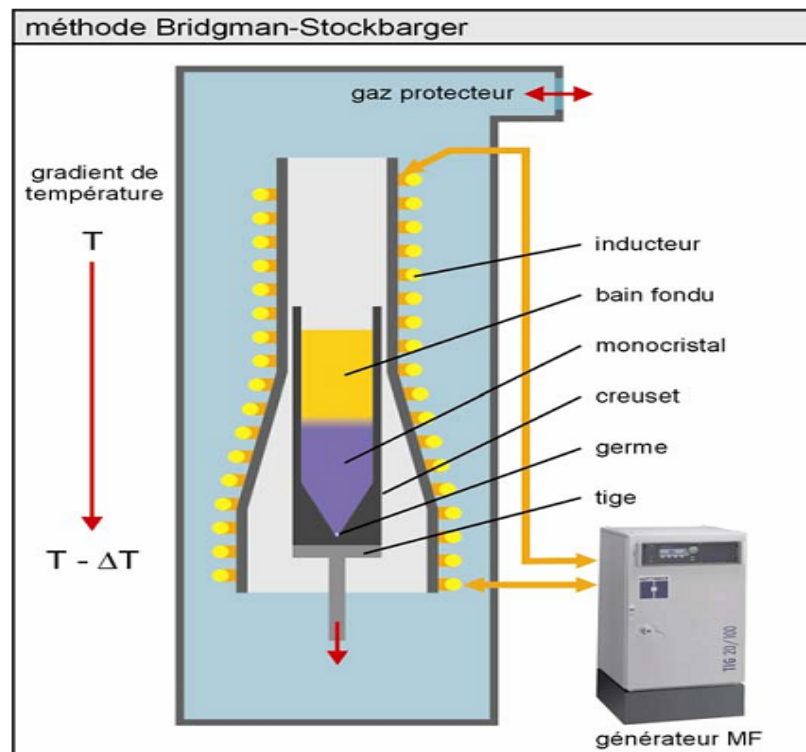


Figure I.20 : Four utilisé pour la méthode de BRIDGMAN-STOCKBARGER

8.4 Croissance par CZOCHRALSKI :

Cette technique de tirage à partir d'un bain congruent est une des plus répandues. Elle permet d'obtenir des cristaux d'excellente qualité optique et de grande taille.

Cette méthode consiste à mener un germe monocristallin (ou à défaut une tige d'iridium) animé d'un mouvement de rotation, à la surface du matériau fondu dans un creuset (de platine ou d'iridium), dont la température est proche de sa température de fusion (voir **figure I.21**). Par capillarité le liquide monte de quelques millimètres et reste accroché, créant ainsi une interface triple : solide-liquide-vapeur. Le germe, toujours en rotation, est ensuite tiré lentement vers le haut pour former le cristal. L'interface triple est maintenue à proximité de la surface du bain, de sorte que le liquide extrait se solidifie et cristallise sur le germe.

L'ensemble de la croissance est effectué en maintenant le cristal en rotation, de manière à homogénéiser le bain. Dans de bonnes conditions, la totalité de la masse ainsi extraite du bain forme un monocristal. Le germe induit une direction de croissance cristallographique, mais la création de nouveaux germes lors de la solidification, et donc de nouvelles directions de croissance, est possible [13].

Les principaux avantages de cette méthode sont :

- Sa grande adaptabilité à la diversité des matériaux
- Une vision directe de l'interface solide-liquide et la possibilité de suivre directement la croissance
- Une absence de contact entre le creuset et le cristal
- Un dopage important des cristaux
- Une vitesse de croissance relativement élevée
- La possibilité d'obtenir des monocristaux de grande taille.

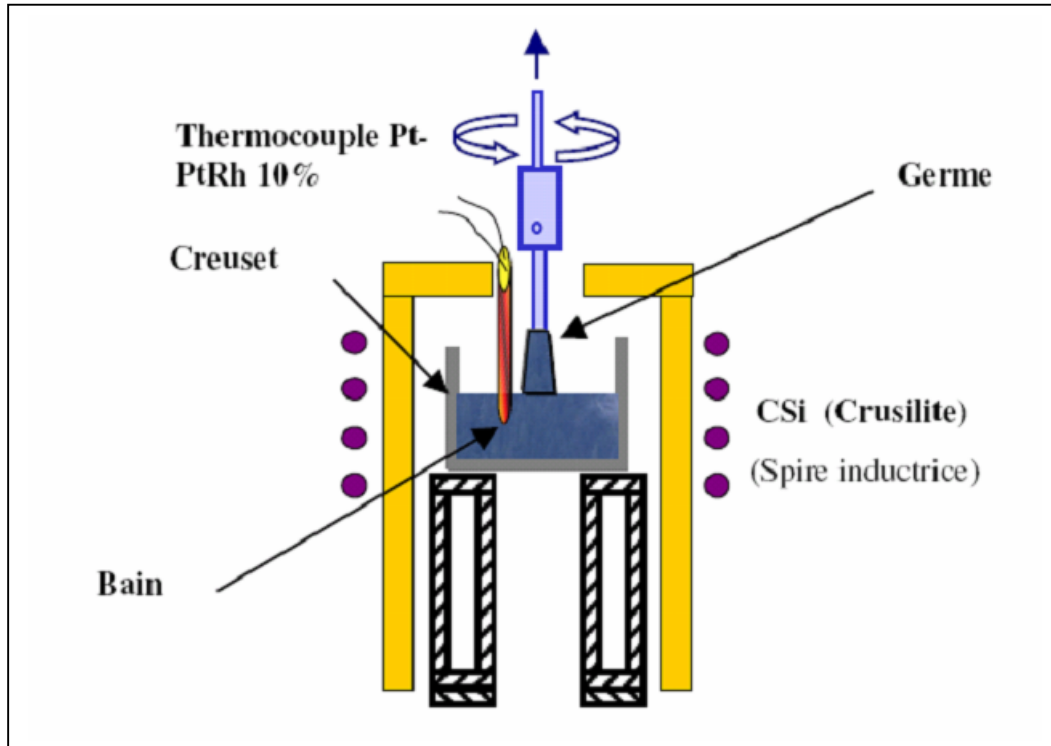


Figure I.21 : Schéma de principe d'un tirage CZOCHRALSKI

La croissance avec succès des monocristaux en utilisant cette technique du tirage, dépend fortement de nombreux paramètres pour arriver aux résultats désirés, vitesse de croissance, de rotation du cristal, atmosphère de croissance,..., et minimiser les imperfections possibles du monocristal. La technique CZOCHRALSKI est assez utilisée pour l'élaboration et l'optimisation de nouveaux composés en vue d'applications laser par exemple.

La méthode consiste en une solidification dirigée à partir d'un germe monocristallin de petite taille. On part du matériau fondu à une température juste au-dessus du point de fusion, avec un gradient de température contrôlé. Le germe est placé dans une « navette » suspendue au dessus du liquide par une tige. Le liquide se solidifie sur le germe en gardant la même organisation cristalline (épitaxie), au fur et à mesure que l'on tire le germe vers le haut tout en le faisant tourner (à vitesse très lente) [11].

L'opération se passe sous atmosphère neutre (argon ou azote) pour éviter l'oxydation.

Le monocristal peut ensuite être purifié par la méthode de fusion de zone.

La solidification est l'opération au cours de laquelle un liquide passe à l'état solide. Cela peut se faire par refroidissement (cas le plus courant), par augmentation de la pression, ou bien par une combinaison des deux.

La solidification se fait en général par précipitation : il y a formation de germes de phase solide au sein du liquide (germon) compense la chaleur perdue par le refroidissement.

Dans le cas d'un mélange de corps purs, la température baisse en germination, puis croissance de ces germes.

A pression constante, la solidification des corps purs se fait à température constante, la chaleur libérée par la solidification (chaleur latente de fusion) compense la chaleur perdue par le refroidissement [11].

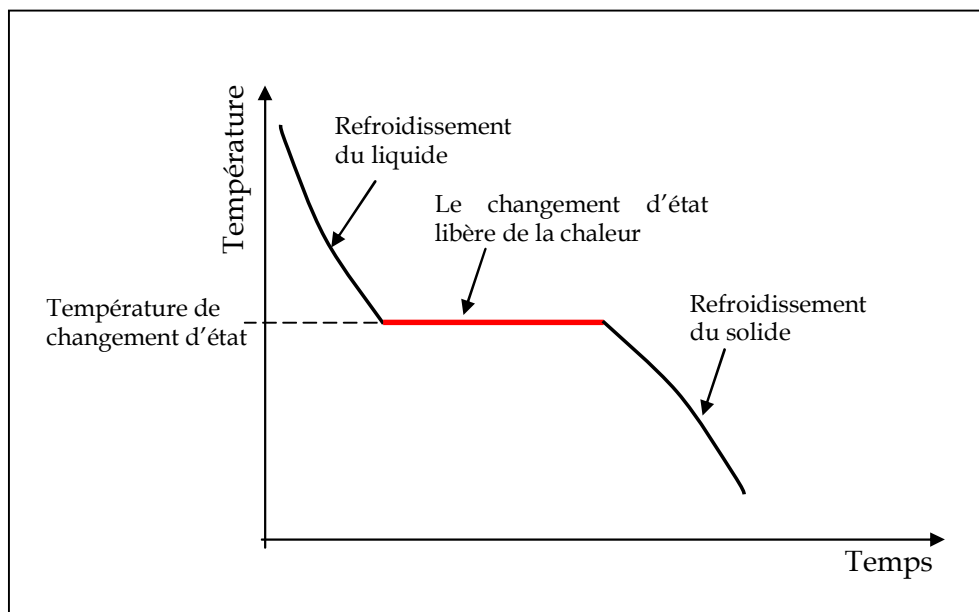
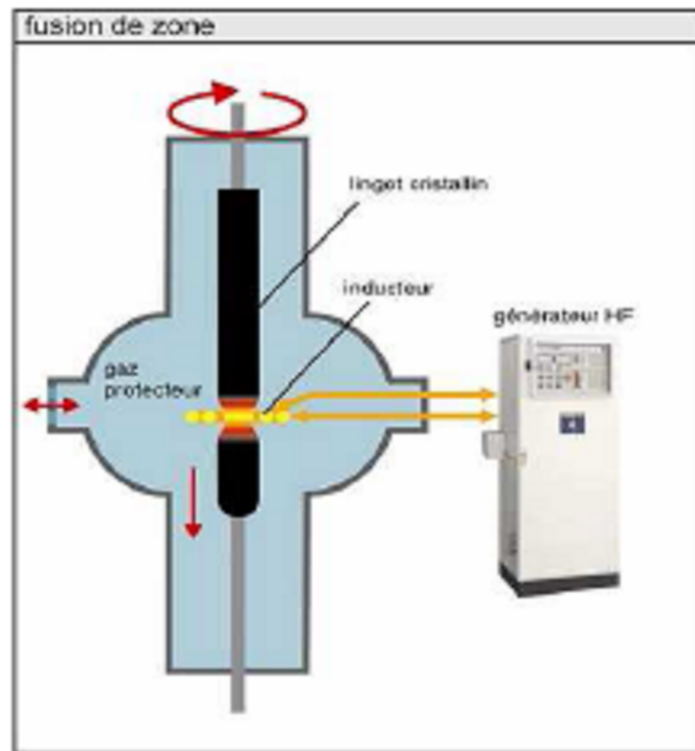


Figure I.22 : Processus de solidification par refroidissement

8.5 La fusion de zone :

La fusion de zone permet de fabriquer des monocristaux de très haute pureté en comparaison avec les autres méthodes. Elle s'est donc imposée dans le domaine des semi-conducteurs (Si, Ge, ...). Elle est en cours de développement pour d'autres matériaux comme le SiC.

La méthode consiste à faire fondre localement un lingot polycristallin en le faisant passer au travers d'une bobine toroïdale, l'inducteur. Le passage du lingot au travers de l'inducteur se fait verticalement de haut en bas à une vitesse très lente. L'inducteur fait partie d'un circuit électrique oscillant alimenté par un générateur HF. Le système inducteur-générateur haute fréquence fonctionne à une fréquence comprise entre 1 et 3 MHz. Le courant alternatif induit des courants de Foucault dans le lingot cristallin, échauffant la zone du lingot située à l'intérieur de l'inducteur au delà de sa température de fusion (T_f), ce qui le fait fondre. Selon le lingot la puissance du générateur HF est de l'ordre de 10 à 100 kW. La recristallisation en un lingot monocristallin de même diamètre a lieu sous la zone de fusion [12].



FigureI.23 : Four utilisé pour la méthode de fusion de zone

8.6 Technique de la zone fondue (technique de PFANN) :

Dans cette technique, qui porte souvent le nom de purification ou croissance par zone, le matériau est placé dans un récipient non réactif horizontal. Grâce à un four à induction approprié, seule une tranche étroite du solide est en fusion. En déplaçant le four ou le matériau très lentement, on déplace la zone en fusion (**figure I.24**), on provoque ainsi une recristallisation de l'échantillon dans la partie qui se refroidit. En se refroidissant, le solide rejette dans la zone encore en fusion, les défauts et les impuretés. On peut ainsi balayer tout le lingot autant de fois qu'il est nécessaire pour obtenir un monocristal. On peut également mettre un germe au début du lingot afin de provoquer une orientation prédéterminée [10], [14], [19].

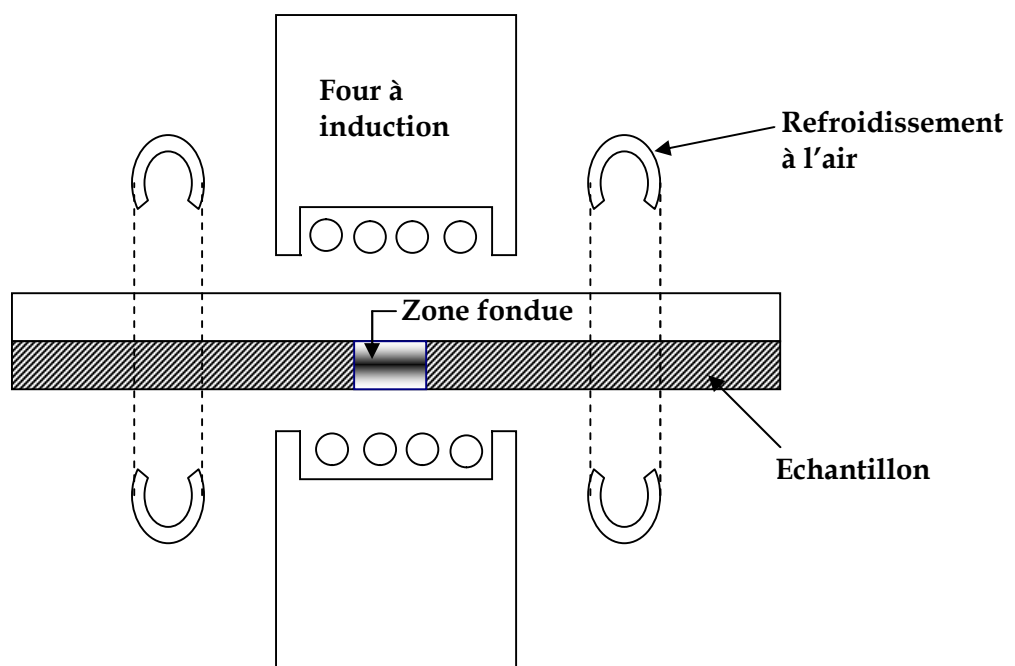


Figure I.24 : Croissance d'un monocristal par la méthode de la zone fondue

8.7 La méthode de croissance par déformation et recuit :

Cette méthode a été utilisée pour la première fois pour le développement d'un monocristal d'aluminium par recuit d'un polycristal qui subit un certain taux de déformation, une déformation critique est exigée, juste assez pour obtenir la recristallisation, afin de permettre, par la suite, à quelques grains seulement de se développer dans le métal déformé à la température de recuit [14].

Si le taux de déformation appliqué est inférieur à un seuil critique de déformation, alors aucune recristallisation ne peut avoir lieu pendant le recuit ultérieur; par contre, pour un grand taux de déformation, plusieurs grains peuvent se développer dans le même échantillon. La (figure I.25) donne un exemple dans une tôle d'aluminium.

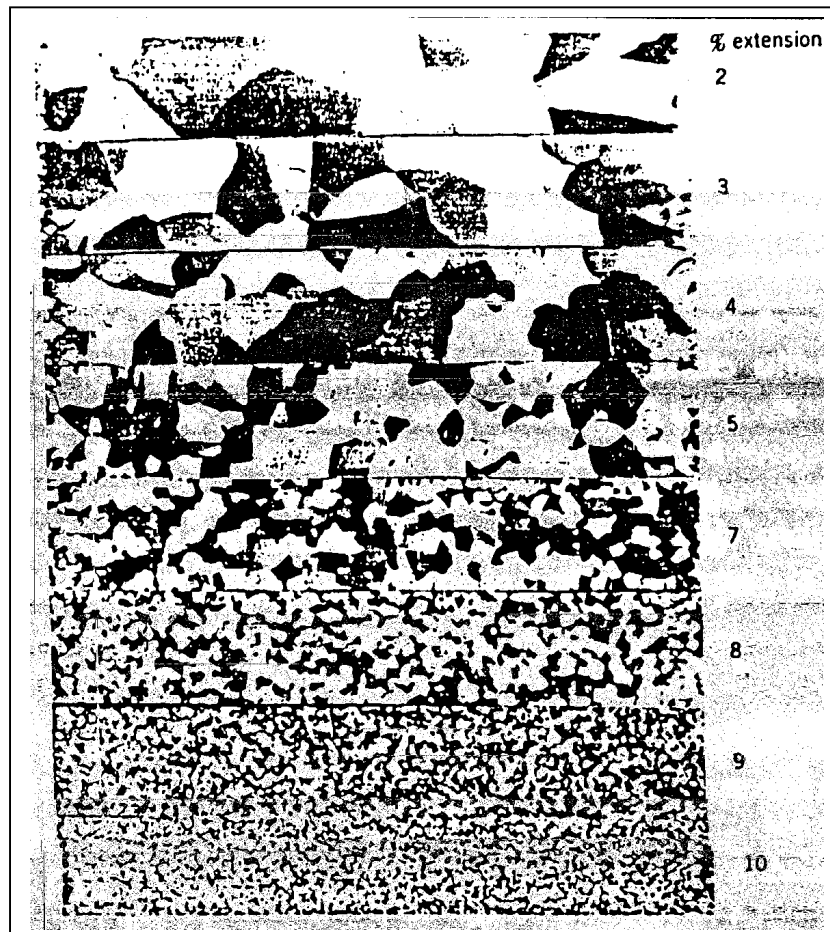


Figure I.25 : Effet de taux de déformation 2÷10% à 600°C à différents temps sur la taille du grain d'aluminium.

Le matériau de départ doit être dans un état de relaxation, et avoir une structure de grain fin et uniforme (taille de grain d'environ 0,1mm), cette dernière condition est généralement atteinte par une importante et uniforme déformation à chaud ou à froid suivie d'un recuit de recristallisation.

Une fine et uniforme taille de grain est nécessaire pour obtenir une déformation homogène pendant l'application du taux critique de déformation, afin de réduire la probabilité de nouveau germe isolé. Le taux de déformation critique est généralement de 1 à 3% d'extension [14].

9. Technique de croissance par développement de grain :

9.1. Méthode d'ANDRATE :

Il est possible dans quelque cas de permettre au processus de croissance de grain de se dérouler de telle façon qu'un seul grain se développe.

ANDRATE a réalisé ceci dans la préparation des cristaux de fer alpha à partir de fils de 1 mm de diamètre, en utilisant un gradient de température stable et un refroidissement progressive. Les fils sont polis avant d'être introduit dans le four de recuit. Ils sont bien chauffés au-dessus de 900°C dans un gradient de température, puis refroidis à travers le point de changement de phases, ce qui donne un monocristal de fer alpha [14].

La méthode d'ANDRATE a été modifiée plus tard, en introduisant le déplacement d'une zone chaude localisée le long d'un fil polycristallin chauffé électriquement (**figure I.26**). Un petit four entoure le tube sous vide suivant une petite distance d'environ 1 à 2 cm. Le but du petit four est d'élever la température par la diminution des pertes en chaleur par radiation par le fil. Un gradient de température sera ainsi établi dans les régions du fil près des extrémités du four. Avec l'utilisation du gradient de température mobile, le nombre des centres de germination probable sera limité, et un monocristal de quelques centimètres de longueur peut être préparé.

Cette méthode est limitée dans son application pour les métaux sous forme de fils, qui ont un point de fusion et une résistivité électrique et thermique élevés. Finalement, il n'y a pas de contrôle de l'orientation du monocristal développé par la méthode d'ANDRATE ou d'ANDRATE modifiée [15].

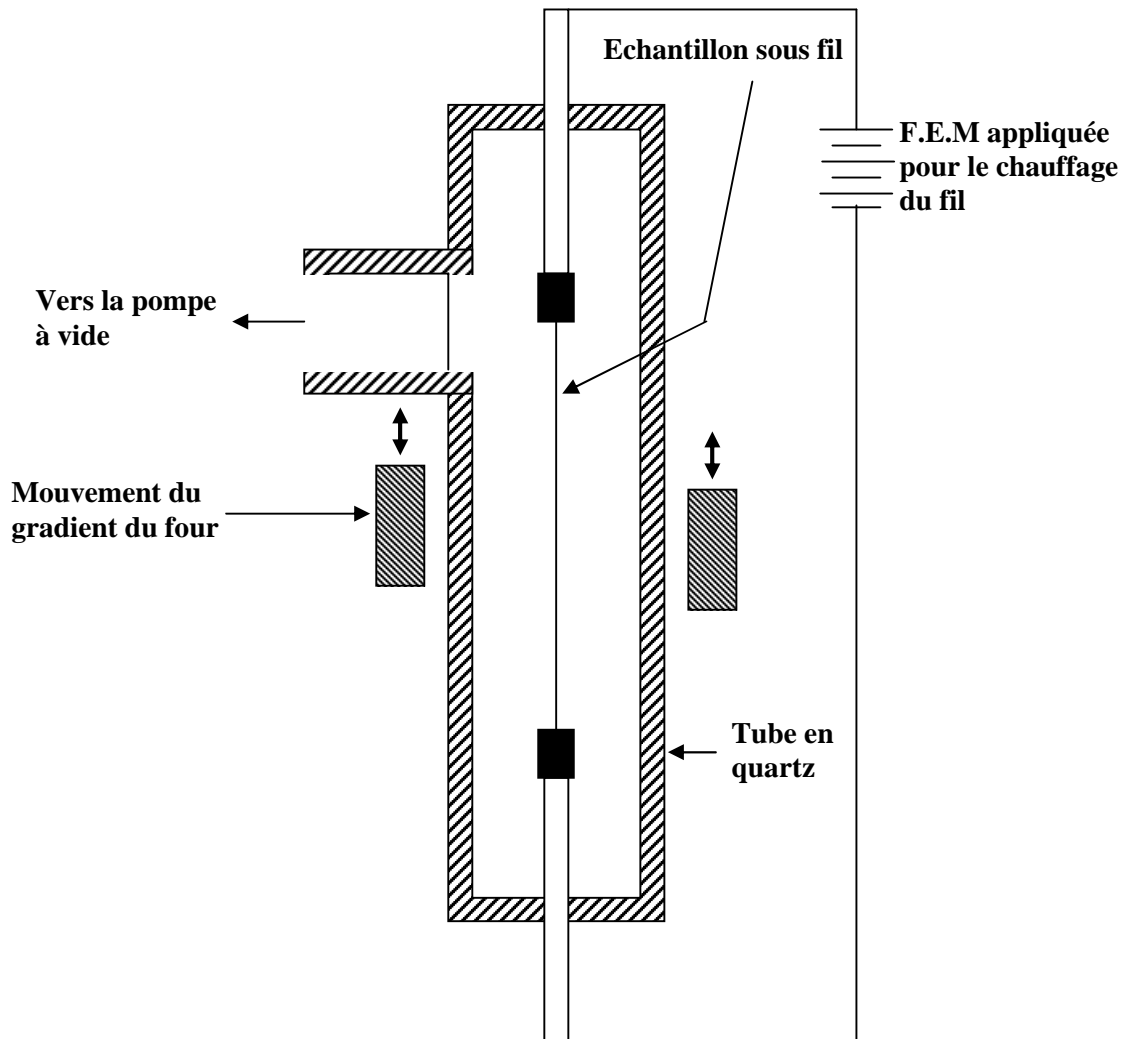


Figure I.26 : Méthode d'ANDRATE, croissance de monocristaux sous forme de fil

9.2. Développement d'un monocristal à partir d'un métal coulé :

Une très simple approche est faire subir un recuit à un métal polycristallin coulé, au voisinage de son point de fusion et obtenir ainsi de gros grain. Toutefois, une grande augmentation dans la taille du grain, n'est pas généralement obtenue dans les métaux de pureté commerciale lorsqu'ils subissent un recuit dans les conditions de coulée.

Dans des métaux de haute pureté obtenus, par exemple, par la méthode de zone fondue, on a trouvé qu'il est possible de développer de grands cristaux par recuit d'un polycristal coulé.

Cette simple procédure devrait être appliquée aux matériaux qui ont une mobilité des joints de grain suffisamment élevée. Des monocristaux des éléments de terre rares ont été également préparés par recuit du matériau coulé juste au-dessous de son point de fusion [16].

9.3. Techniques spéciales :

9.3.1. Energie de surface :

Des cristaux de grande taille peuvent être développés par l'utilisation d'une force motrice supplémentaire, qui dérive de l'énergie de surface et de son déplacement de l'orientation. Quand les grains ont une taille plus grande d'une à deux fois que l'épaisseur de la tôle, la croissance normal des grains peut s'arrêter par suite de l'effet de l'épaisseur. Ce dernier dépend du développement des rayures thermiques où des joints de grain rencontrent la surface d'un échantillon recuit. Une fois la structure des grains de la matrice est stabilisée par le rayage thermique, il est ensuite possible de favoriser la croissance de quelques gros grains au moyen de la déférence des énergies de surface [14].

9.3.2. Linéage-croissance provoquée :

Les monocristaux qui sont exempts sous-structure peuvent être préparés à partir de matériaux de haute pureté, en combinant les techniques de solidification et de l'état solide [12], [13].

La méthode est basée sur le fait que la structure de lainage ou de striation, qui est obtenue dans un cristal développé à partir d'un liquide, peut être utilisée comme une source d'énergie motrice pour la croissance de grain exempt de lignage, quand un recuit au-dessous du point de fusion est effectué [13], [14].

9.3.3. Frittage :

Il y a des exemples où la croissance des grains pendant le frittage apparaît comme une méthode pratique et attirante pour l'obtention de cristaux de grandes tailles. Par exemple, de gros cristaux de tungstène peuvent être obtenus par frittage. Lorsqu'un lingot compacté de poudre de tungstène est chauffé à haute température, la croissance du grain n'est pas limitée dans les particules de poudres initiales, mais elle passe d'une particule à une autre. L'application d'un gradient de température, et l'addition d'une certaine quantité d'une seconde phase (thoria) au tungstène favorise la formation de très gros cristaux pendant le frittage [13].

BURK a suggéré que la porosité présente pendant le frittage joue le même rôle que les inclusions - inhibiteurs de croissance, dans la méthode de croissance exagérée déjà mentionnée. Ce type de croissance est fréquemment utilisé pour l'obtention des monocristaux de céramiques.

Il a été observé que la plus grande taille finale de grain est obtenue à partir de très fines poudres de départ, de l'ordre de 1μ ou moins.

9.4. Elaboration des monocristaux à partir de vapeur :

9.4.1. Croissance par transport physique de matière :

Des monocristaux de grande taille, des cristaux sous forme de « WISKEPS », des films mono et polycristallins, et des couches épitaxiales sont préparés par des procédés de transport physique de vapeur. Ces procédés sont l'évaporation - condensation et la pulvérisation atomique [13].

Les films minces de presque tous les métaux et les composés inorganiques, y compris les oxydes et les nitrures, sont préparés par l'une ou plusieurs de ces techniques [15].

Les films déposés sous vide sont produits pour des applications en électronique. Les films monocristallins de fer, de nickel, de cobalt, et de leurs alliages ont des applications magnétiques [13].

9.4.2. Evaporation – condensation :

Evaporation – condensation est une méthode avantageuse lorsque la pression de vapeur utilisée existe à des températures facilement accessibles, et aussi quand la substance est stable chimiquement à la température d'évaporation. D'autres techniques sont préférées pour les substances à basse pression de vapeur [13].

Deux types évaporation – condensation sont utilisés. L'un porte le nom de système de tube fermé ; c'est un système isolé dans lequel la substance est évaporée à haute température et condensée dans un autre site à basse température. Le système fermé peut être un simple tube en silice, facile à sceller et à chauffer de l'extérieur.

L'autre système emploie un tube ouvert, c'est un système dynamique dans lequel ; un gaz inerte transporte la vapeur de la substance désirée du site d'évaporation à haute température à travers un gradient thermique, jusqu'au site de déposition à basse température. Le gaz inerte transporteur sert à établir une pression partielle des espèces à déposer dans la phase vapeur, et intervient aussi dans le contrôle de la morphologie du film ou de la couche déposés [13].

La connaissance de la pression de vapeur, à différentes températures, des substances à déposer est très utile dans le choix de la température d'évaporation et de condensation.

9.4.3. Pulvérisation :

La pulvérisation est la méthode la plus utilisée pour la préparation de films minces des métaux, des alliages, et des composés inorganiques à partir de phase vapeur. Elle est particulièrement utilisée pour les substances instables chimiquement aux températures d'évaporation.

La pulvérisation cathodique, qui est une variante de cette méthode, comprend le bombardement d'une cathode par les ions d'un gaz inerte, en appliquant une

différence de potentiel de plusieurs milliers de volts. Les atomes éjectés de la cathode circule à travers une atmosphère de gaz de basse densité, et se dépose sur le substrat à l'anode pour former le film, qui est de même nature que le matériau de la cathode. L'épaisseur du film varie de quelques Å à quelques μ [13].

9.4.4. Croissance des cristaux à partir d'une solution :

Les monocristaux de composés organiques et inorganiques sont produits industriellement par des techniques de croissance à partir d'une solution. Ils peuvent être développés à partir d'une solution à des températures largement au-dessous de leur point de fusion, ce qui réduit les difficultés engendrées par la décomposition de l'alliage et la contamination par le creuset.

Si le composé présente une transformation de phase entre la température ambiante et son point de fusion, la croissance du cristal peut être réalisée à une température inférieure à celle de la transformation [17].

9.5. Elaboration des fibres monocristallines :

Le besoin de produire des cristaux de haute qualité optique a engendré le développement de différentes méthodes de croissance cristalline.

L'étude des processus thermodynamiques, dynamique de fluides, vitesse de relevage, interface, ségrégation, morphologie, stabilité, et défauts cristallins ont donné lieu à un progrès important dans les connaissances de différentes techniques de croissance. On décrira de façon générale les méthodes de croissance utilisées dans l'élaboration de quelques matériaux [18].

9.5.1. Croissance cristalline par la technique Micro-Pulling-Down (μ -PD) :

La technique micro-pulling down dérive de la goutte pendante développée par Ricard et Als. À la fin des années 60. Cette méthode, reprise et améliorée par le Professeur Fukuda à l'université Tohoku de Sendai (Japon), consiste à faire croître une fibre monocristalline à travers un capillaire (**figure I.27a**). Le matériau est fondu par chauffage résistif (ou inductif), puis est tiré vers le bas à travers le capillaire à

partir d'un germe qui donne l'orientation au cristal formé, la forme de la section de la fibre étant celle du capillaire (**Figure I-27b**).

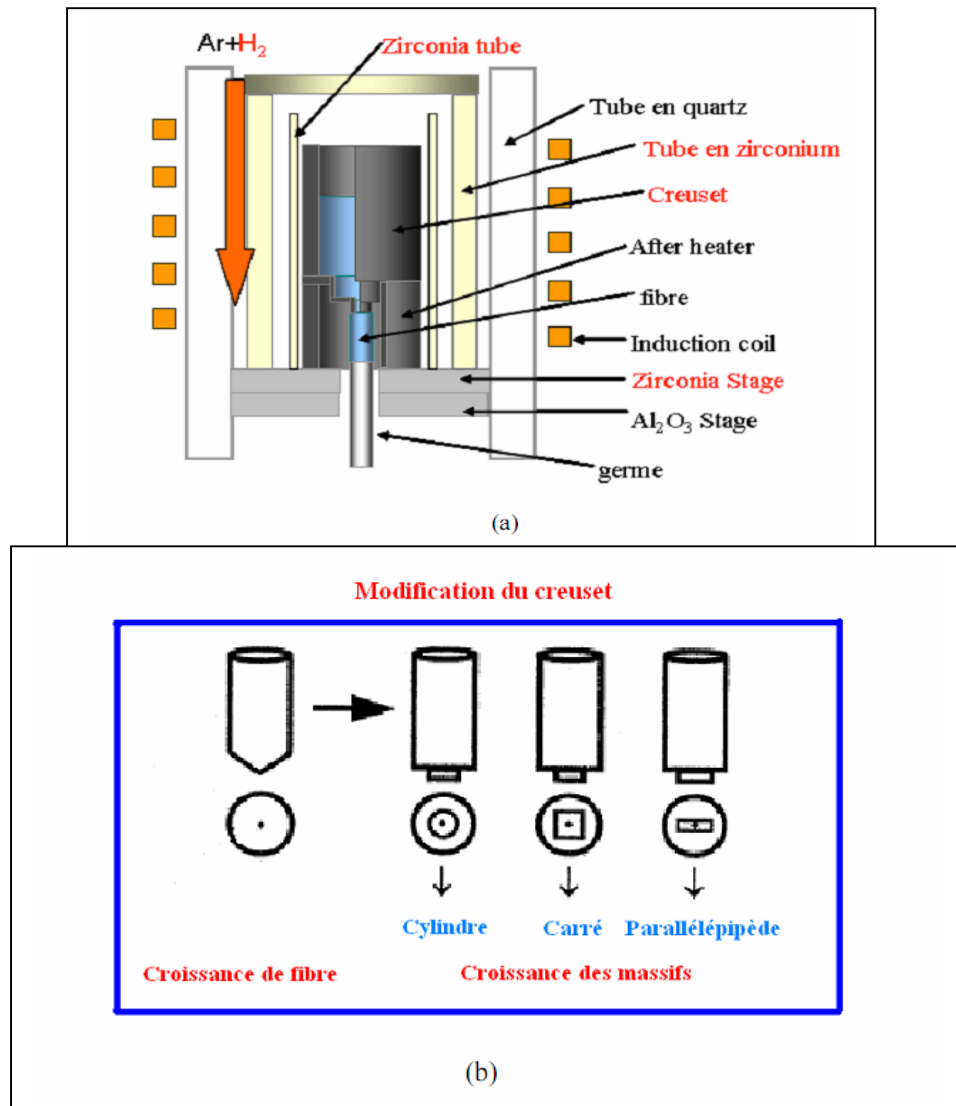


Figure I.27 : Dispositif de tirage par la méthode Micro Pulling Down

L'installation de croissance proprement dite comprend :

- un ensemble de creusets et capillaires (Re, Pt, Rh, Ir)
- un dispositif de chauffage résistif pour la fusion du matériau source
- un micro four localisé ou « after heater » servant à contrôler les gradients de température durant le tirage à la sortie du capillaire [19].
- un four de recuit afin d'homogénéiser progressivement les températures.

A ces dispositifs thermiques de base s'ajoutent les équipements de contrôle et d'optimisation de tirage :

- contrôle thermique et régulation des températures et gradients thermiques.
- positionnement géométrique et vitesse de tirage
- atmosphère, dispositifs de pompage et alimentation en gaz [13].

Pour obtenir un tirage de bonne qualité, il est nécessaire de suivre une procédure très stricte.

Tout d'abord, il est important d'instaurer dans l'enceinte de tirage une température la plus proche possible de la fusion du matériau à faire croître. En effet l'utilisation d'un four de recuit (after-heater), et d'un four de préchauffage (sub-heater) aura pour effet de diminuer les gradients thermiques que va subir la fibre cristalline au cours du tirage. Le matériau source est fondu dans un creuset, chauffé à l'aide d'un courant électrique alternatif. L'intensité du courant est stabilisée de manière que la température soit juste au dessus du point de fusion du matériau.

Une goutte pendante de liquide apparaît à la sortie du capillaire. Le contact entre le germe et le liquide qui se trouve dans le creuset peut alors être réalisé. Cette étape est la plus délicate car il s'agit de la seule étape manuelle et la température est très élevée ; une fausse manoeuvre peut engendrer un mauvais contact germe-liquide, altérer la qualité du cristal et désorienter la direction de tirage.

Une fois l'interface solide-liquide établie, la croissance du cristal s'effectue alors vers le bas avec des vitesses contrôlées. L'alignement du germe avec le capillaire est contrôlé par des micro-déplacements X-Y ainsi que des inclinaisons θ_x - θ_y . La procédure de tirage est suivie directement par une caméra CCD [20].

La forme et la nature du creuset dépendent de la température de fusion du matériau. Pour les composés qui ont des températures de fusion voisines de 1500°C, la croissance s'effectue dans un creuset en platine. Pour les matériaux ayant une température de fusion comprise entre 1500°C et 1700°C (température de fusion du platine), le tirage s'effectue dans un creuset Pt-Rh (5%). Et pour les matériaux ayant une température de fusion élevée avoisinant 2500°C, la croissance se réalise dans un creuset en iridium ou en rhénium comme dans le cas de sesquioxydes dans ce

travail. Enfin les fibres peuvent être tirées sous atmosphère contrôlée car le dispositif est placé dans une enceinte fermée.

Durant le tirage, la géométrie de l'interface liquide-solide et l'épaisseur de la zone fondue peuvent être contrôlées manuellement. Dans le cas d'une désorientation de la fibre cristalline par rapport à l'axe de croissance, cette dernière peut être ajustée vers sa position initiale par inclinaison du germe. Son diamètre dépend de celui du capillaire micrométrique (100 μ m à 1mm), ainsi que de la vitesse utilisée. Sa longueur dépend de la quantité initiale de matière que contient le creuset (quelques cm³) et du diamètre de la fibre [27].

L'une des caractéristiques importantes de cette technique est la possibilité de jouer grandement sur la vitesse de croissance. En effet le rapport très important entre la surface du cristal et son volume ; permet une meilleure évacuation des défauts et donc un tirage beaucoup plus rapide que dans les techniques de croissance de matériaux massifs.

Les principaux avantages de la technique μ -PD sont les suivants :

- Les gradients de température sont contrôlés au niveau de l'interface solide-liquide ce qui réduit la formation de défauts
- Contrôle de la forme de l'interface liquide-solide
- Les coefficients de ségrégation sont pratiquement égaux à l'unité si les vitesses de tirage sont suffisamment élevées.
- Possibilité d'utiliser des concentrations en dopants très élevées dans le cristal. Les cations peuvent être figés dans le solide en raison des vitesses de tirage élevées et l'absence de seconde phase, ce qui permet d'élaborer des cristaux non congruents.
- La forme des fibres est contrôlée, ce qui n'est pas le cas pour d'autres techniques.
- Fabrication manuelle des creusets, ce qui réduit considérablement le coût du matériel et nous permet de lui donner une forme spéciale en fonction des caractéristiques du liquide (mouillabilité, viscosité....)

- Possibilité de faire croître des fibres de grande longueur de l'ordre du mètre
- Rapidité de la croissance, ce qui réduit le coût des cristaux par rapport à d'autres techniques.
- Grande stabilité du diamètre des fibres.

9.5.2. Croissance cristalline par la technique LHPG (Laser Heated Pedestal Growth)

Une grande partie des échantillons monocristallins ; a été élaborée par la technique de zone flottante par chauffage laser LHPG (Laser Heated Pedestal Growth), qui dérive de la méthode de fusion de zone et a été mise au point par Feigelson au début des années 80. Une zone fondue est créée au sommet d'un barreau source de composition déterminée au moyen d'une source laser CO₂ infrarouge de forte puissance (source Adron 200W). Le faisceau laser est dispersé puis focalisé en un point chaud à l'aide d'une série de miroirs réfléchissants. Un germe est alors mis en contact avec cette zone fondue, qui est maintenue par les seules forces de tension superficielle; une fois l'équilibre thermique établi entre le germe, le barreau source et la zone fondue, c'est à dire lorsque l'interface de cristallisation entre le germe et le liquide est parfaitement plane, le tirage peut alors commencer [21]. Le tirage se fait en translatant à vitesse constante le germe hors de la zone chaude, ce qui entraîne la cristallisation du monocristal. La zone fondue doit être constamment alimentée par le déplacement du barreau source. Le dispositif de focalisation du faisceau et de tirage est illustré par la (**figure I.28**).

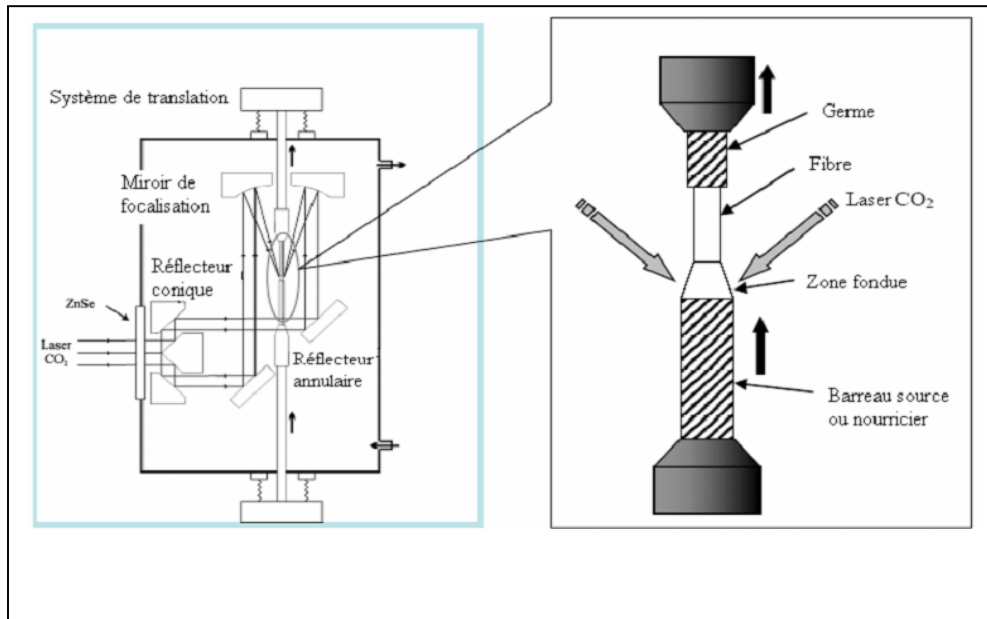


Figure I.28 : Dispositif de focalisation du chauffage laser et schéma de la technique de zone flottante

Le four de tirage permet de travailler sous atmosphère contrôlée (raréfiée, inerte, oxydante ou réductrice), et ainsi d'élaborer des cristaux dans des conditions optimales de croissance. Les avantages de la méthode LHPG sont nombreux. Il s'agit en premier lieu d'une méthode d'élaboration rapide, la vitesse de tirage est 10 fois plus rapide que des méthodes telle que Czochralski : de 20 mm/h à 300 mm/h, et peu coûteuse puisqu'elle nécessite peu de matière première contrairement à la méthode Czochralski [28]. Le chauffage laser permet d'atteindre des températures comprises entre 1000 et 4000° C coïncidant avec les températures de fusion pratiquement de tous les oxydes. L'absence de creuset évite toute contamination du cristal, et l'utilisation de vitesses de déplacement rapides permet d'élaborer des cristaux de même composition que le barreau source (le coefficient de ségrégation effectif tendant alors vers l'unité).

En revanche une vitesse de croissance trop élevée s'accompagnera d'une qualité moindre du cristal.

L'inconvénient majeur de cette technique est la taille des échantillons élaborés. En effet, le diamètre maximum des fibres obtenues jusqu'à présent est égal ou inférieur à 1.5 mm.

10. Domaines d'utilisation :

Les matériaux monocristallins massifs sont utilisés dans de nombreux dispositifs industriels en électronique, en optoélectronique et en photovoltaïque. La maîtrise des outils et des conditions de croissance s'avère primordiale pour l'obtention de cristaux de grande pureté, et qualité cristalline répondant aux critères recherchés [29].

Les matériaux monocristallins massifs sont impliqués, de par leurs propriétés physiques, dans de nombreuses applications importantes:

- substrats,
- scintillateurs pour la détection de rayonnements,
- Milieux amplificateurs,
- doubleurs de fréquence,
- utilisé en métallurgie, ailettes.

10.1. Intérêts pédagogiques :

A des fins expérimentales, en particulier dans les études de solidification, de diffraction, et de déformation plastique, on souhaite parfois utiliser des cristaux individuels, et souvent des cristaux ayant des orientations de sorte que ; certains plans et certaines directions cristallographiques, aient une relation d'orientation géométrique avec l'axe de l'échantillon afin d'étudier certains phénomènes physiques au métallurgiques [1], [24].

10.2. Cas de la déformation plastique :

Les recherches sont d'abord faites sur des monocristaux, et des fois, avec une orientation bien déterminée.

Par exemple, dans l'étude des systèmes de glissement, d'une éprouvette soumise à un effort de traction ou de compression, les théories sont d'abord établies pour des monocristaux, puis étudiées aux polycristaux ou intervient un facteur important, inexistante dans les monocristaux, qui est le joint de grain.

Des recherches ont été menées sur des bicristaux, des tricristaux, ou des multicristaux avant d'arriver aux polycristaux, pour bien mettre en évidence le rôle joué par le joint de grain dans le phénomène de la déformation plastique, et déduire, ainsi, des théories et des lois aussi générales qu'efficaces [25].

10.3. Cas de la solidification :

Dans ce cas c'est l'étude des phénomènes et des défauts liés à la solidification du matériau qui nécessite l'utilisation des monocristaux en premier lieu, ou plus précisément la solidification de l'échantillon sous forme monocristalline. En l'absence des joints de grains, on peut déduire l'influence de ces derniers sur la structure finale du matériau solidifié. Des bicristaux, tricristaux, ou multicristaux sont également utilisés dans ces études pour bien comprendre le phénomène de solidification [22].

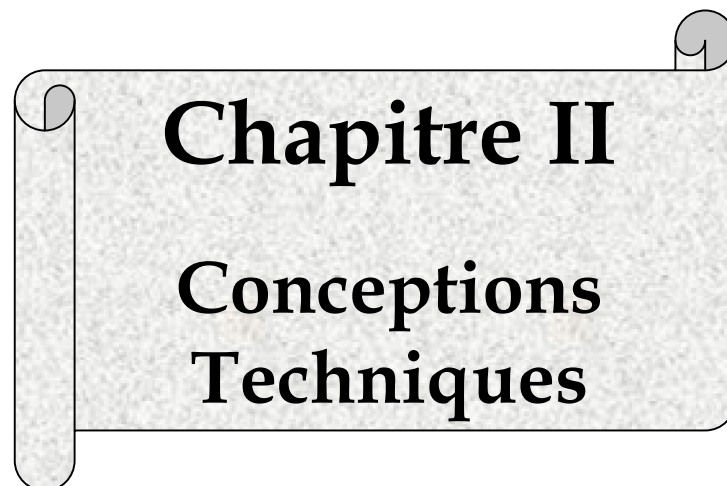
10.4. Cas de la diffraction :

Les monocristaux sont utilisés dans la diffraction des rayons-X (méthode de LAUE et méthode de cristal tournant) pour la détermination des paramètres cristallins, des réseaux cristallins, et du groupe de symétrie des métaux, monochromatisation des rayons X [28].

Le choix de la méthode est basé sur la nature de la méthode elle-même, et sur les propriétés du matériau à cristalliser. Si dans plusieurs cas, on peut utiliser les quatre catégories de méthodes pour l'obtention d'un matériau donné, la sélection d'une catégorie, voire même d'une technique de cette catégorie, est indispensable ; cette sélection est gouvernée par plusieurs facteurs : vitesse de croissance, taille, forme, et coût du produit à obtenir.

11. Choix de la méthode :

Dans notre travail nous avons opté pour trois méthodes d'élaboration, la première dite Déformation-Recuit, la seconde de BRIDJMAN modifiée, où nous avons utilisé un germe monocristallin élaboré par la première méthode. La troisième est celle de CZOCHRALSKI.

A decorative scroll graphic with a light gray textured background and a black outline. The scroll is unrolled on the left and right sides, with the top-right corner rolled up. The text is centered on the scroll.

Chapitre II
Conceptions
Techniques

Introduction :

La croissance des monocristaux a été développée depuis longtemps pour répondre aux besoins des recherches et des applications fondamentales. Des méthodes de croissance classiques ont été modifiées pour permettre leur application à des matériaux spécifiques [3].

Dans le cadre de notre projet, nous avons opté pour trois méthodes d'élaboration qui sont :

- La première qui consiste à déformer le matériau à différents taux, et de procéder à un recuit à différentes températures à des temps relativement prolongés, appelée Déformation-Recuit.
- la deuxième qui est la méthode de BRIDGMAN, où l'amorce de la solidification s'opère à partir d'un germe monocristallin. Le germe utilisé a été élaboré par la première méthode Déformation-Recuit.
- la troisième qui est la méthode de CZOCHRALSKI, où la monocristallisation s'effectue à partir de la phase liquide. Le principe repose sur une solidification classique avec un nombre réduite de grains ; un goulot permet de privilégier la croissance d'un seul grain.

Les deux dernières méthodes nécessitent la conception d'un four à deux zones, d'un mécanisme de déplacement du creuset et d'un creuset avec goulot d'étranglement.

1. Etude et réalisation du dispositif de monocristallisation :

Comme signalé auparavant, les deux méthodes (de BRIDGMAN et celle de CZOCHRALSKI), nécessitent un four à deux zones dont la chambre est de forme tubulaire, positionnée verticalement ayant un profil de gradient thermique le long de son axe. L'une des zones (supérieure) doit atteindre la température de fusion du métal et la seconde (inférieure), sa température doit être inférieure au solidus. Indiquée sur la figure suivante :

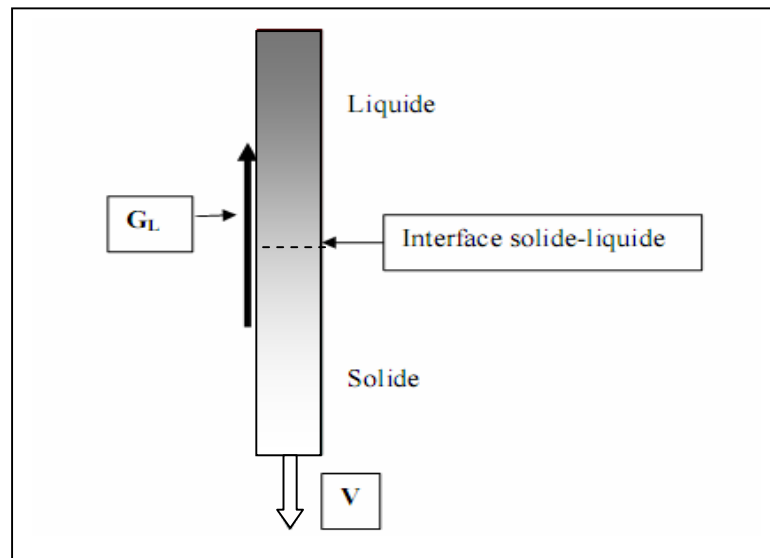


Figure II.1 : Principe de solidification dirigée de type Bridgman.

Pour ce faire, les démarches suivantes ont été suivies :

- Un fil résistif de caractéristiques $2,3 \Omega/m$ et de section $0,8 \text{ mm}$ de diamètre a été utilisé.
- Le fil résistif, après avoir été dégraissé et nettoyé, a été enroulé sur un tube cylindrique en alumine. Le tube de forme cylindrique a une longueur de 850 mm , un diamètre extérieur de $60,5 \text{ mm}$, et un diamètre intérieur de $50,5 \text{ mm}$ (figure II.2).
- Dans la partie supérieure du tube et sur une longueur de 390 mm , on a enroulé le fil résistif sous forme de spires distantes de 10 mm . le nombre des spires, qui est

de 35, est calculé de façon à avoir une résistance à froid égale à 28Ω dans cette partie (**figure II.2**).

- Dans la partie inférieure du tube et sur une longueur de 420mm, un enroulement de 40 spires nous permet d'avoir une résistance à froid de 36Ω . (**figure II.2**).
- Le tube est ensuite enrobé par une couche de ciment réfractaire d'une épaisseur de 15mm. Ce revêtement a le double rôle d'éviter que les spires se touchent lorsqu'elles se dilatent à haute température, et d'assurer une bonne isolation thermique. Le séchage du tube a duré deux jours à la température ambiante.
- Le nouveau tube cylindrique est alors placé verticalement sur une brique réfractaire, elle-même placée au fond des deux petits carcasses métallique sous forme cylindrique d'un four de traitement thermique. La fermeture de la chambre a été assurée par deux plaques percées de deux trous permettant le passage des accessoires.
- Les deux fils issus de la zone supérieure sont enrobés dans des perles (gainés) en céramique, est relié vers une commande, qui lui-même attaché à un thermocouple pour indiquer la valeur de la température au milieu de cette zone. La même chose pour les fils issus de la zone inférieure, mais vers une autre commande et avec autre thermocouple.
- Les thermocouples sont liés par des câbles d'alimentation aux deux commandes qui sont reliées à des prises de courant : **figure (II.3), (II.4)**.
- Les deux carcasses sont reliées entre elles par un système de serrage (vices et écrous), de telle manière à obtenir un gabarit sous forme cylindrique, constituant ainsi un four à deux zones, avec un gradient thermique. Cette forme est placée dans une installation simple.

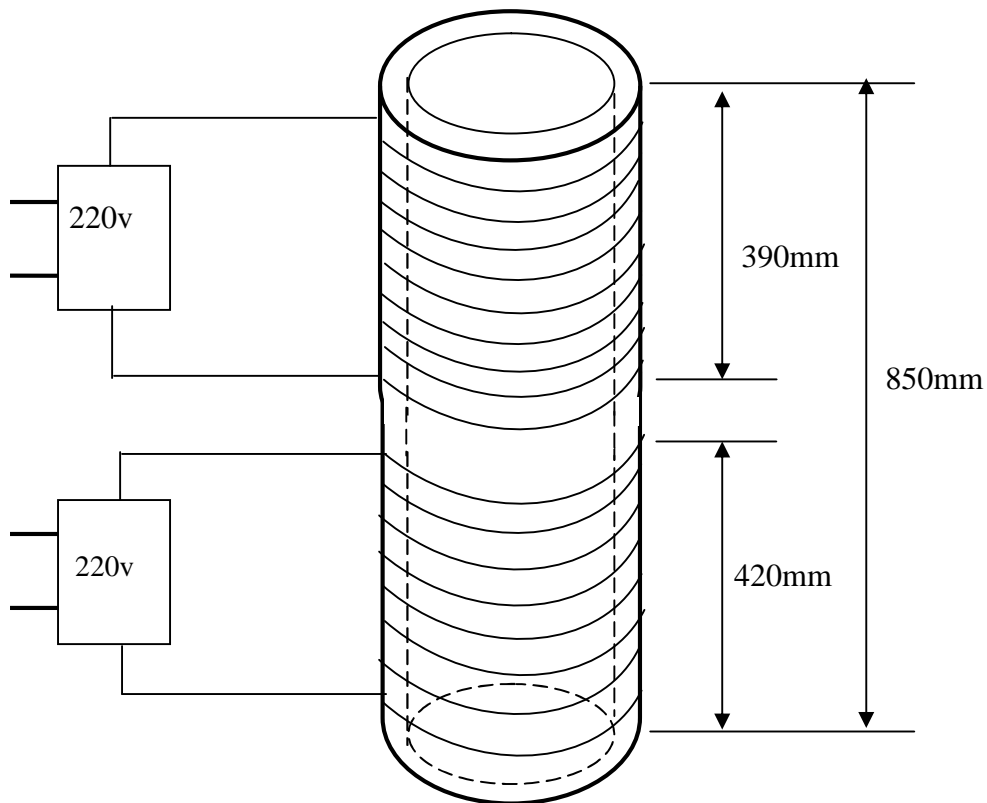


Figure II.2 : Schéma représentant les deux zones du four

- Le four est fermé par un couvercle sous forme d'une brique en céramique, et qui laisse à peine une petite ouverture qui permet l'introduction de l'enceinte de travail.

Remarque :

Après la réalisation du four, on l'alimente d'une tension faible pour permettre un chauffage graduel de celui-ci. Ensuite on élève graduellement la tension d'alimentation jusqu'à ce que le four soit prêt pour l'utilisation à de hautes températures sans risque.

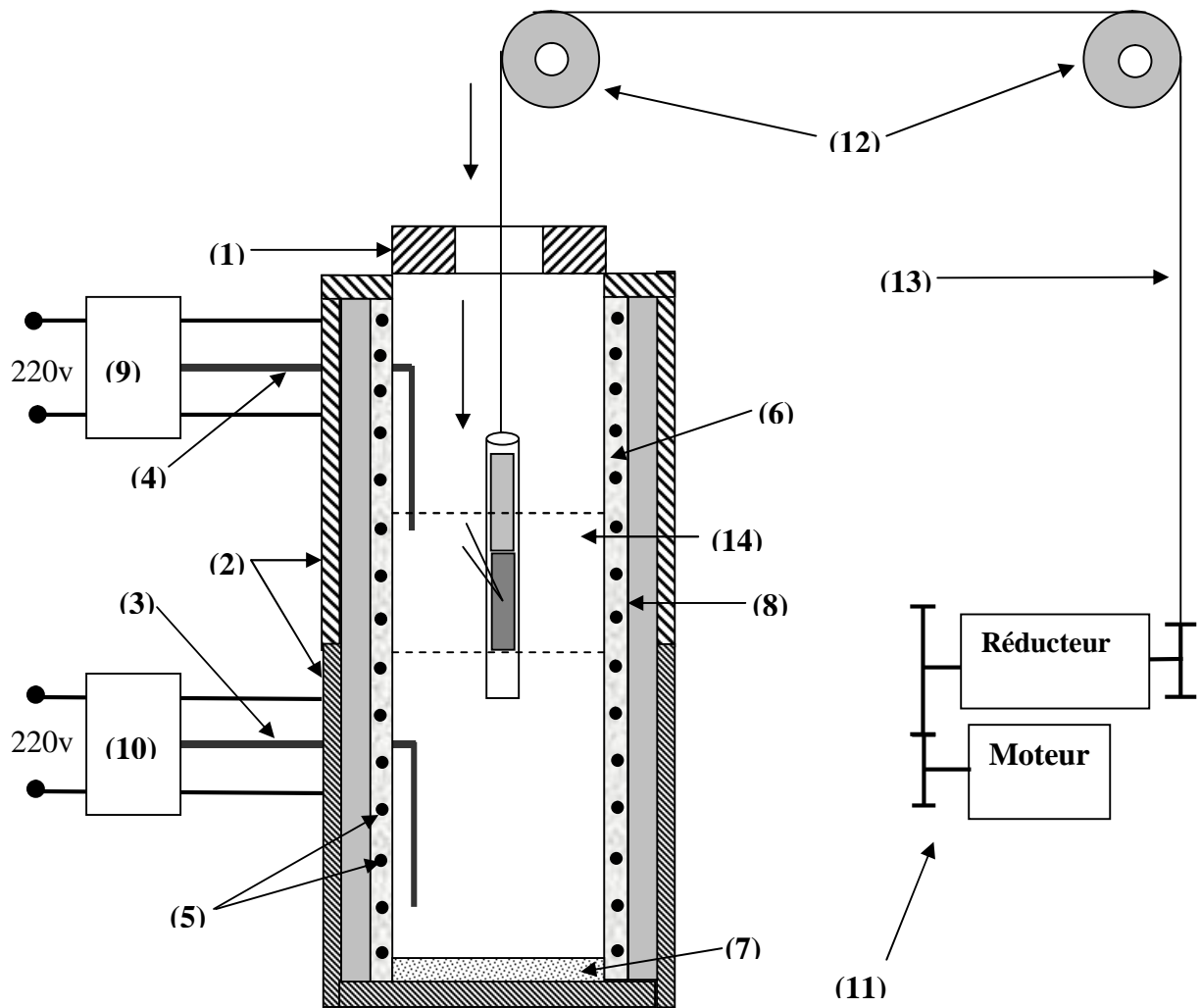


Figure II.3 : Installation complète du four à deux zones avec le système de déplacement du creuset.

(1) bouchon réfractaire, (2) cadres métalliques, (3) et (4) thermocouples des deux zones, (5) spires de fils résistifs, (6) tube en alumine, (7) brique réfractaire, (8) couche de ciment réfractaire, (9) commande de la zone supérieure, (10) commande de la zone inférieure, (11) moteur de déplacement du creuset, (12) poulies, (13) fil métallique, (14) creuset utilisé pendant l'essai



Figure II.4 : deux Photos de l'installation d'élaboration.

2. Contrôle de la température du four :

Il existe deux méthodes pour stabiliser et contrôler la température du four :

- L'une avec l'utilisation d'un régulateur automatique de température, branché avec circuit de la résistance électrique. Ce régulateur stabilise la température dans un intervalle plus au moins important, et doit osciller autour de la valeur désirée.
- L'autre méthode c'est l'étalonnage du four, c'est-à-dire on l'alimente avec différentes températures, et on enregistre à chaque fois, la valeur de stabilité du four (10minutes par exemple), à l'aide d'un thermocouple. Le seul inconvénient qu'elle présente, c'est qu'elle nécessite un temps très long pour aboutir à cette stabilité.

Et comme les régulateurs ne sont pas disponibles en générale, on a été contraint une fois encore à procéder à l'étalonnage du four avec la deuxième méthode, qui est très lente, mais elle donne une température stable et fixe.

2.1. Etalonnage du four :

Pour bien connaître le gradient thermique du four le long de l'axe où nous avons procédé à une prise de température à un pas de 3 cm. Ensuite on a procédé à son étalonnage, en étudiant l'évolution de la température en fonction de l'axe du four, et en déterminant la valeur de stabilisation de ce dernier pour une tension constante. Et après on a tracé la courbe représentative de la variation de la température du four en fonction de sa hauteur (axe).

Au préalable, les deux zone ont été portées à des températures de 400 et de 500°C, à cet effet, on a alimenté le four (la zone supérieur et inférieur) avec deux températures différentes et constantes, et on a effectué des enregistrements toutes les dix (10) minutes, en utilisant un thermocouple de type S, relié à une commande à affichage instantané.

Nous avons utilisé deux températures fixes (400°C pour la zone supérieur, et 600°C pour la zone inférieur), on fixe la position du thermocouple chaque 3cm, pendant 10 minutes et on note la température, on réalise l'opération tout le long du gabarit. Pour assurer de la position de la température maximale dans le four, Cette

procédure est répétée plusieurs fois avec des températures différentes dans les deux zones, tel que : (600°C ; 800°C), (800°C ; 1000°C).

Nous avons remarqué que les résultats présentent la même position de la température maximale dans le four. Ils sont récapitulés dans les tableaux suivants :

	Hauteur du four en (cm)	Température (°c)	Temps en (min)
1 ^{ere} zone	3	350	10
	6	359	10
	9	368	10
	12	379	10
	15	385	10
	18	405	10
	21	419	10
	24	432	10
	27	448	10
	30	459	10
	33	467	10
	36	480	10
2 ^{eme} zone	39	500	10
	42	520	10
	45	541	10
	48	562	10
	51	598	10
	54	599	10
	57	600	10
	60	599	10
	63	599	10
	66	599	10
	69	598	10
	72	584	10
	75	562	10
	78	541	10
	81	526	10

Tableau II.1 : Récapitulatif des de temps de mesure (étalonnage) pour les deux températures (400°C ; 600°C)

	Hauteur du four en (cm)	Température (°c)	Temps en (min)
1 ^{ere} zone	3	530	10
	6	541	10
	9	549	10
	12	552	10
	15	560	10
	18	571	10
	21	585	10
	24	593	10
	27	607	10
	30	618	10
	33	627	10
	36	638	10
2 ^{eme} zone	39	649	10
	42	660	10
	45	675	10
	48	689	10
	51	798	10
	54	799	10
	57	800	10
	60	800	10
	63	799	10
	66	799	10
	69	798	10
	72	783	10
	75	771	10
	78	755	10
	81	723	10

Tableau II.2 : récapitulatif des temps de mesure (étalonnage)
pour les deux températures (600°c ; 800°c)

	Hauteur du four en (cm)	Température (°c)	Temps en (min)
1 ^{ere} zone	3	751	10
	6	768	10
	9	775	10
	12	799	10
	15	815	10
	18	830	10
	21	842	10
	24	859	10
	27	875	10
	30	898	10
	33	910	10
	36	929	10
2 ^{eme} zone	39	940	10
	42	956	10
	45	961	10
	48	975	10
	51	998	10
	54	999	10
	57	1000	10
	60	1000	10
	63	999	10
	66	999	10
	69	998	10
	72	981	10
	75	972	10
	78	945	10
	81	928	10

Tableau II.3 : Récapitulatif des de temps de mesure (étalonnage) pour les deux températures (800°c ; 1000°c)

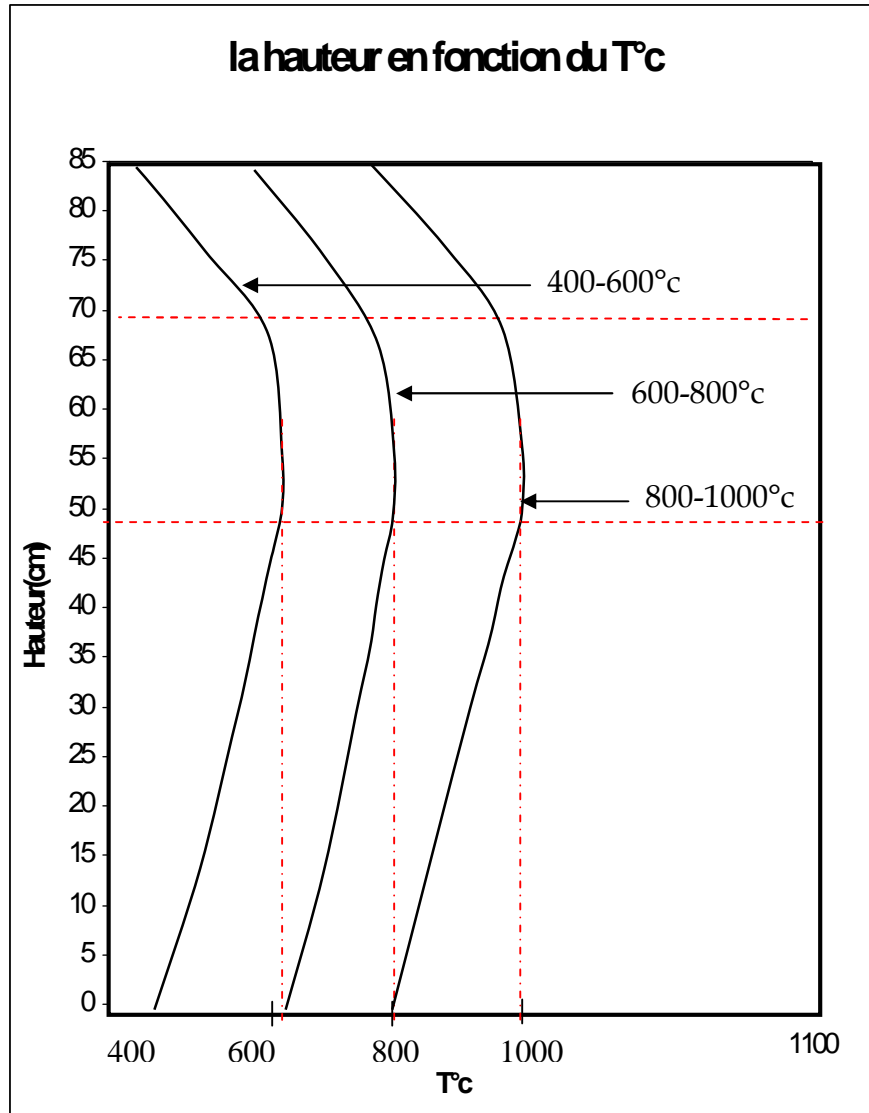


Figure II.5 : Courbes des températures sur l'axe du four.

Remarques :

Les tableaux (II.1) ;(II.2) ;(II.3) donnent une idée sur la marche à suivre lors du balayage de la profondeur du four. La température est relevée de la position 0 à 81cm par pas de trois centimètre, et le temps de mesure pour chaque position est de 10 minutes.

Sur la **figure II.5** on a représenté graphiquement la relation $T= f(x)$ (avec x profondeur du four) pour trois couples de température différente.

La première remarque qu'on peut faire est que toutes ces courbes ont presque la même allure, c'est-à-dire que le comportement de leur variation est le même.

La seconde remarque est que la température maximale se situe à peu près à profondeur 50cm, est la droite $x = 50\text{cm}$ peut être considérée comme un axe de symétrie pour toutes ces courbes caractéristique de notre four, dans l'intervalle 50 à 70 cm.

La troisième remarque est d'après les courbes, on constate que la température maximum du four oscille à l'intervalle [50÷70cm] sur la hauteur du four. On doit par conséquent, lors du processus de l'accroissement du monocristal, positionner le creuset, initialement à cet endroit.

2.2. Etude du profil du gradient thermique du four :

Pour garantir une bonne marche de la monocristallisation, il faut avoir au sein du four un gradient de température ; à la fois convenable et stable.

Le choix du gradient imposé au four est dicté par la nature du matériau à cristalliser, et d'après la bibliographie, il varie en général entre 10 et 20°C/cm dans la majorité des cas [1]. C'est pourquoi on a procédé à une série d'expériences pour déterminer le gradient thermique adéquat pour le matériau en question.

La stabilité thermique est assurée par l'utilisation des différentes températures dans les deux zones ; c'est -à -dire on alimente le four par une tension constante et on attend jusqu'à ce que sa température dans les deux zones se stabilise après un temps déterminé. Le seul handicap est bien sur, la chute assez fréquente de la tension d'alimentation du réseau, et aussi elle nécessite un temps excessivement long.

3. Fabrication et préparation des creusets :

Pour bien réussir la monocristallisation, les creusets utilisés doivent avoir une forme un peu spéciale. Deux creusets en alumine ont été utilisés.

Pour la méthode de BRIDGMAN, ce creuset en alumine, a la forme d'un tube cylindrique de 150 mm de longueur, avec un diamètre (extérieur/intérieur) de (23/21)mm, a été fermé à son côté inférieur par une petite pièce en graphite, sous forme conique. La réussite de la monocristallisation est conditionnée par la forme géométrique de la base du creuset.



Figure II.6: Photo du Creuset en alumine

Pour la méthode de CZOCHRALSKI nous avons fait la même chose pour le creuset, mais cette fois, nous avons utilisé une pièce cylindrique en bronze, à l'intérieur de creuset, d'une longueur de 50mm et un diamètre de 20mm. Les deux extrémités sont façonnées de manières différentes ; pour lui donner une forme conique dont l'angle au sommet doit être d'environ 120° . Le contact entre les deux cônes est un trou de 2mm de diamètre, (**Figure II.7**). Ce trou permet l'entrée du métal liquide pendant l'élaboration ; c'est-à-dire, c'est lui qui amorce la monocristallisation. Cette opération a été manufacturée au tour dans l'atelier de mécanique.

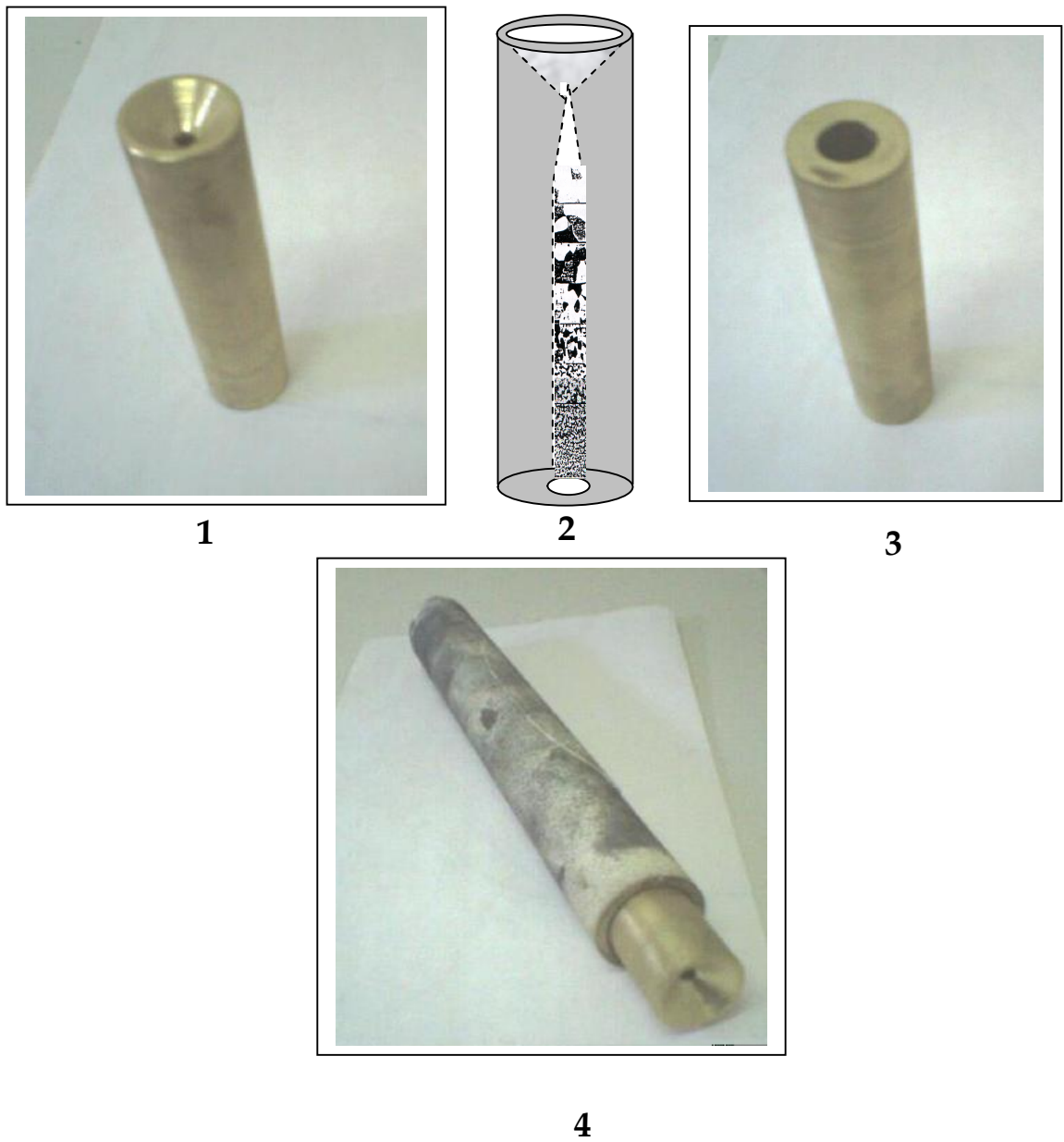


Figure II.7 : 1, 2, 3 ; éléments de creuset en Bronze,
4 ; élément assemblés

4. Système de déplacement du creuset :

Un système de déplacement pour la descente du creuset à des vitesses linéaires très lentes, qui peuvent aller jusqu'à 12mm/h.

Nous avons utilisé deux systèmes de déplacement ; le premier manuel, le second est mécanique.

4.1. Système manuel :

Dans cet essai nous avons fait recours à un mécanisme de déplacement qui se résume à un système manuel simple, constitué d'une vis qui tourne à l'intérieur d'un écrou soudé à un support à l'extérieur du four. Un fil métallique est attaché d'un côté, à l'extrémité supérieure de cette vis, et du second au creuset (qui contient l'échantillon d'Al) avec le thermocouple à l'intérieur du four, de telle façon que, lorsque on fait tourner la vis à l'intérieur de l'écrou, l'ensemble creuset-thermocouple se déplace, par conséquent, à l'intérieur du four.

Le déroulement du dit fil, qui est au fait résistant, de diamètre 0,2mm, enroulé préalablement autour de l'axe de rotation (vis), nous permet d'avoir un mouvement de translation le long de l'axe du four, entraînant la descente de l'ensemble (creuset-thermocouple).

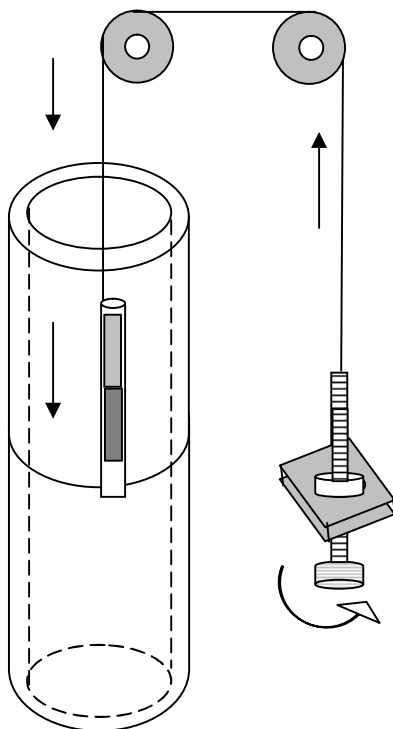


Figure II.8 : Le système manuel du déplacement du creuset

Remarque :

Le fait de tourner la vis à l'intérieur de l'écrou un seul tour, il en résulte un déplacement de l'ensemble creuset-thermocouple de 2mm. Comme on fixe la position chaque 10minutes c'est-à-dire (on fait tourner la vis de un tour chaque 10 minutes), on obtient une vitesse de 10mm/50min, cette vitesse est considérée comme acceptable par rapport à celle de 12mm/h.

4.2. Système de déplacement mécanique du creuset:

Il nous était très difficile d'aboutir à la vitesse voulue (10mm/h), dans les conditions où nous avons réalisé notre expérience, on été alors amené à utiliser comme mécanisme de déplacement, un moteur simple avec une vitesse de 3 tr/mn. Ce dernier est relié à un réducteur de vitesse qui se compose de plusieurs roues dentées, dont la combinaison donne différentes valeurs de vitesse qui s'étendent de 216mm/h jusqu'à 12mm/h. Un fil métallique relie le moteur au creuset, qui se trouve à l'intérieur du four ; (qui contient l'échantillon d'Al) avec le thermocouple. Le déroulement de notre fil métallique résistant de diamètre 0,2mm, autour de l'axe de rotation, nous permet d'avoir un mouvement de translation le long de l'axe du four entraînant la descente de l'ensemble (creuset-thermocouple).

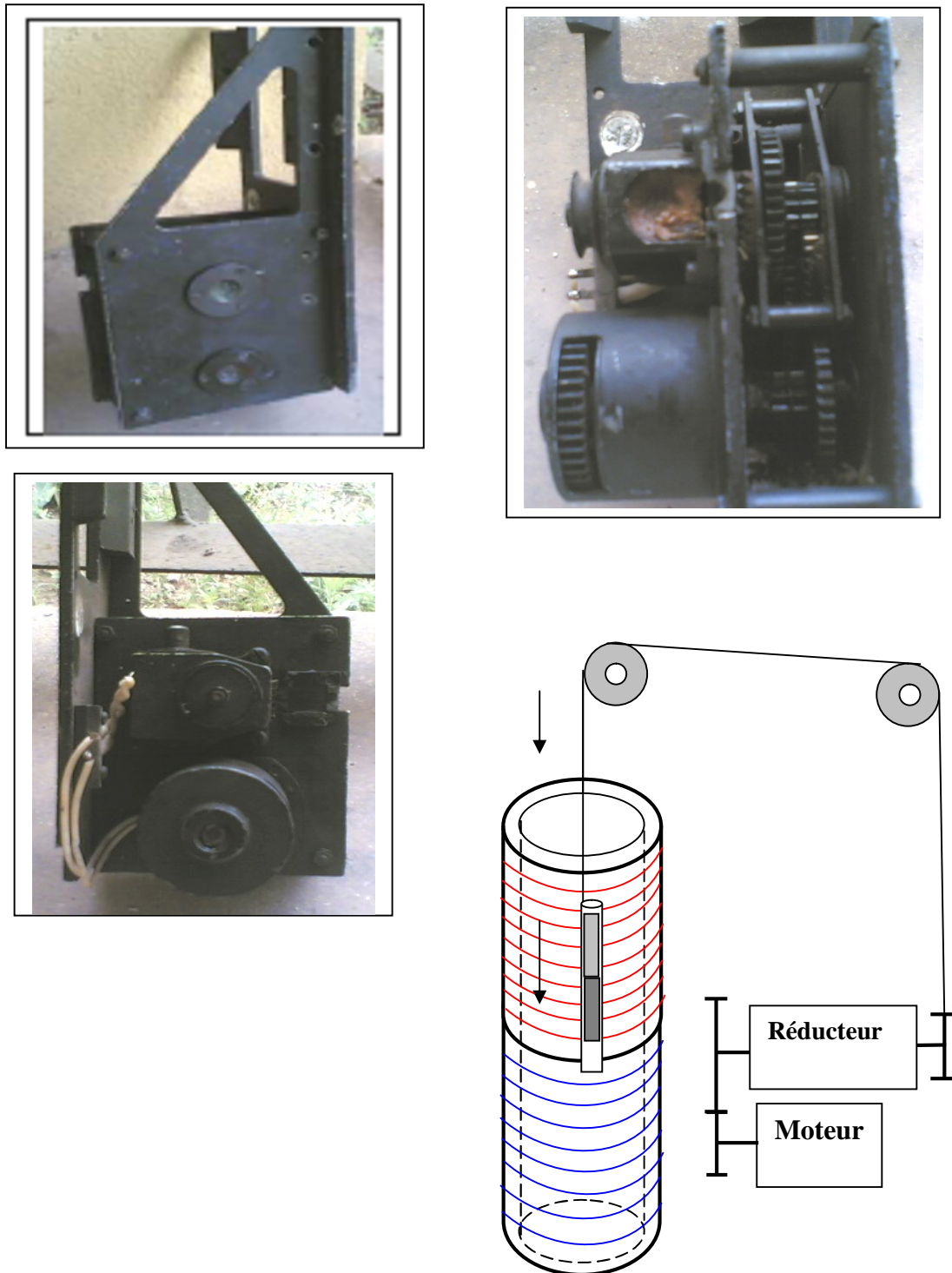


Figure II.9: Positions du système de déplacement (moteur), avec un schéma représentatif de l'ensemble creuset- four.

4.3. Système de réduction de vitesse :

Notre moteur est couplé à un réducteur de vitesse (ensemble de roues dentées) afin de diminuer la vitesse. Le rapport de réduction varie, suivant les dimensions des roues utilisées.

Le petit moteur réducteur est muni d'une roue dentée de petit diamètre (20mm), cette dernière est reliée à une autre roue qui lui est similaire mais de diamètre plus important (64mm), et qui transmet le mouvement de rotation à l'ensemble des roues par un système d'engrenage. La réduction est obtenue selon une combinaison de vitesses et de diamètres de telle sorte à obtenir une bonne précision de réglage.

Dans notre cas (moteur) on a 5 roues dentées principales (5, 6, 7, 8, 9) **figure II.11 b**, après la mesure de ses différents diamètres on a trouvé les valeurs suivantes $R_5=10\text{mm}$, $R_6=21\text{mm}$, $R_7=28\text{mm}$, $R_8=24\text{mm}$, $R_9=32\text{mm}$, on a aussi le nombre de tours par minute pour les roues 5 et 9 respectivement : $N_5=0.08$ tour/min ; $N_9=0.001$ tour/min : a partir de ces données on peut calculer les vitesses angulaires des roues

5 et 9 : d'une façon général on a : $W_i = 2\pi N_i$; $W_i = \frac{V_i}{r_i}$

Alors : dans la roue 5 on a :

$$\begin{cases} W_5 = 2\pi N_5 \dots\dots\dots 1 \\ W_5 = \frac{V_5}{R_5} \Rightarrow V_5 = 2\pi N_5 R_5 \dots\dots\dots 2 \end{cases}$$

Dans la roue 9 on a :

$$\begin{cases} W_9 = 2\pi N_9 \dots\dots\dots 3 \\ W_9 = \frac{V_9}{R_9} \Rightarrow V_9 = 2\pi N_9 R_9 \dots\dots\dots 4 \end{cases}$$

➤ **Le rapport de transmission « i » :**

Le rapport de transmission est le rapport de multiplication de réduction de

l'engrenage est donné par la formule suivante: $i = \frac{d_e}{d_s} = \frac{N_s}{N_e} = \frac{W_s}{W_e} \dots\dots\dots 5$

Tel que : d_e ; d_s diamètres d'entrée et de sortie respectivement.

W_e ; W_s vitesses angulaires de l'entrée et de sortie respectivement

N_e ; N_s nombres de tour par minute de l'entrée et de sortie respectivement

- S'il est supérieur à 1, alors c'est un multiplicateur de vitesse.
- S'il est inférieur à 1, alors c'est un réducteur de vitesse.
- S'il est égal à 1, alors la vitesse n'est pas modifiée (neutre).

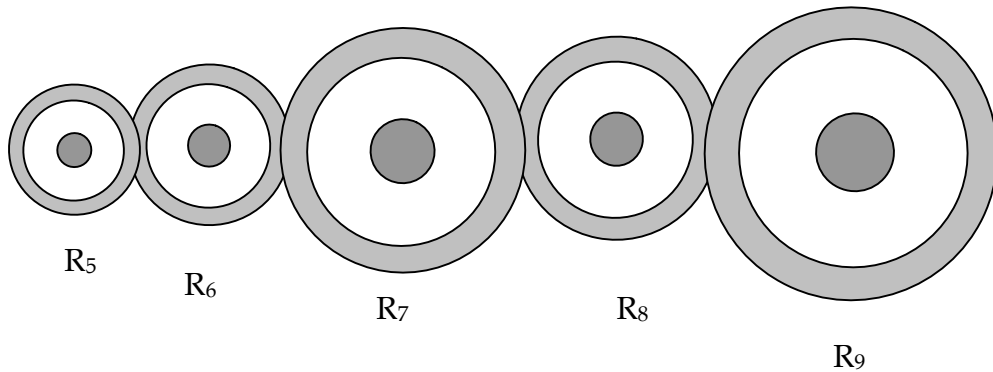


Figure II.10: schéma représentatif de l'ensemble des roues du réducteur

AN : a partir de la formule 1 : $W_5 = 2.3,14.0,08 \Rightarrow W_5 = 0,5 \text{ rad/min}$

A partir de la formule 3: $W_9 = 2.3,14.0,001 \Rightarrow W_9 = 0,006 \text{ rad/min}$

A partir de la formule 5 :

$$\mathbf{i} = \frac{W_9}{W_5} = \frac{0,006}{0,5} = 0,012$$

Donc dans notre cas, c'est un réducteur de vitesse.

Est à partir de la formule 4 on peut calculer la vitesse linéaire a la sortie de la roue

9 : $V_9 = 2.3,14.0,001.32 \Rightarrow V_9 = 0,2 \text{ mm/min} \Rightarrow V_9 = 12 \text{ mm/h}$

Le montage des roues sur le moteur et sur l'axe de rotation ; dépend de nombreux facteurs (formes, dimensions etc ...) et est laissé à l'appréciation de chacun.

Le petit moteur est fixé sur l'embase par une bride vissée et l'embase est simplement collée (colle à chaud) sur le coté du fût de notre moteur.

4.3.1. Les roues dentées (réas) :

Les roues dentées récupérées dans diverses machines HS (Imprimantes, scanners, photocopieurs ...) et transformées en réas à gorge triangulaire, par tournage.

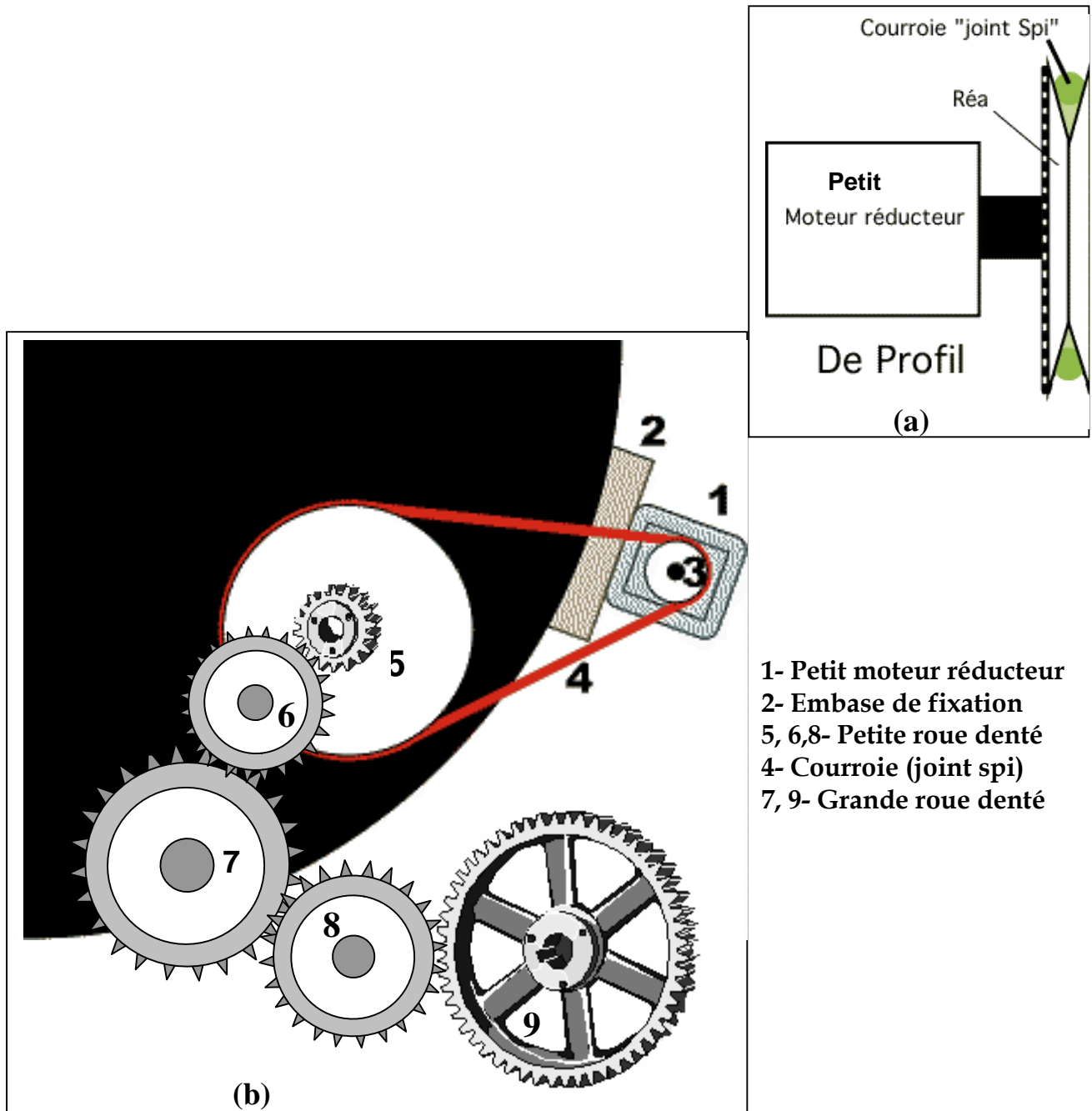
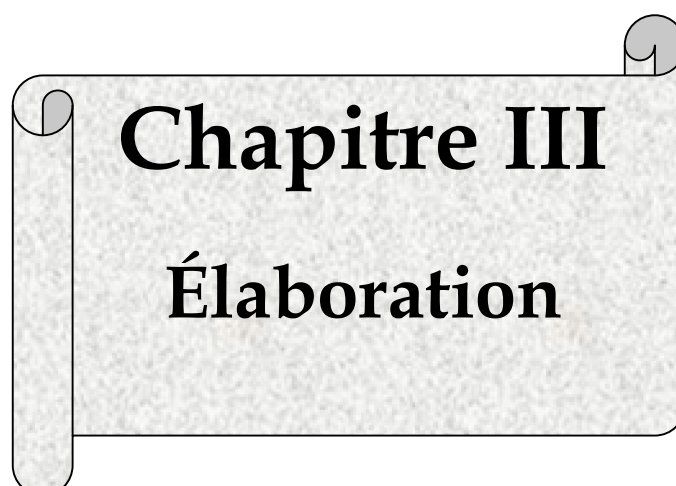


Figure II.11: schémas de : a) Moteur
b) Réducteur

A decorative scroll graphic with a light gray textured background and a black border. The scroll is unrolled on the left and right sides, with the top and bottom edges curled. The text is centered on the scroll.

Chapitre III
Élaboration

Introduction :

Il y a plusieurs raisons pour lesquelles les méthodes de préparation de certains monocristaux à partir de phase solide sont préférées aux autres méthodes. Par exemple, elles sont employées pour l'élaboration de monocristaux des matériaux qui présentent une transformation de phase à l'état solide, (entre le point de fusion et la température ambiante) [20].

Puisque la forme de l'échantillon est sous contrôle plutôt précis, les monocristaux en forme de tôles minces ou de fils de petit diamètre peuvent souvent être facilement préparés par la méthode de l'état solide. Par exemple, bien que des monocristaux de grande taille de différents métaux réfractaires soient parfois mieux préparés par des techniques spéciales de solidification, la méthode de recristallisation et de croissance de grain peut être appliquée avec succès pour l'obtention de monocristaux de métaux réfractaires en forme de fils de petit diamètre.

Les méthodes d'élaboration à partir de l'état solide sont pratiques pour certains matériaux, comme le thorium qui présente à l'état liquide une grande affinité pour la plupart des métaux et des céramiques. Elles sont aussi d'un grand intérêt dans la mesure où elles peuvent éviter les imperfections, comme la structure en linéaire « striation », qui peut se former dans les monocristaux préparés par les techniques de solidification.

1. Préparation et élaboration :

Dans notre travail nous avons fait recours à trois méthodes d'élaboration, la première dite déformation recuit, la seconde de BRIDJMAN modifiée, où nous avons utilisé un germe monocristallin en Aluminium élaboré par la première méthode. La troisième est celle de CZOCHRALSKI. Il à signaler que lors de son élaboration, nous avons rencontré beaucoup de difficultés à défaut de moyens dans le laboratoire, surtout lorsqu'il était question de déplacer le creuset à l'intérieur du four, chose qui demande une très grande précision (vitesse très petite (12mm/h).

2. Méthode I - Déformation-Recuit :

2.1. Choix du métal :

Le choix a été porté sur un métal qui, en plus de la pureté et la disponibilité, devrait avoir un bas point de fusion en l'occurrence l'aluminium.

Les impuretés sont à éliminer au maximum, puisqu'elles peuvent être des centres de germination préférentielle pour les atomes, et de ce fait elles peuvent fausser la monocristallisation.

Le matériau sur lequel notre choix s'est porté et qui remplissait les trois conditions à savoir : pureté, disponibilité, et bas point de fusion, est l'aluminium pur à 99,97%.

2.2. Préparation des échantillons :

Les échantillons ont été coulés sous forme cylindrique mais de dimensions différentes :

- L'un avec une longueur de 8cm et un diamètre de 4 cm ;
- L'autre avec une longueur de 6cm et un diamètre de 2,25 cm.

2.3. Processus de déformation à chaud :

Pour le premier échantillon dont les dimensions (longueur $L_0 = 8\text{cm}$, diamètre $D_0 = 4\text{cm}$). Il a été chauffé dans le four à une température de 350°C pendant 1heure, on le retire et le fait déformer immédiatement par le marteau pilon. Cette opération a été effectuée au niveau du département de mécanique. Le taux de déformation a été calculé par la loi suivante :

$$H = \frac{D_0 - D}{D_0} \times 100\%$$

Avec :

H : Le taux de déformation

D_0 : Le diamètre de l'échantillon initial (avant la déformation)

D : Le diamètre de l'échantillon final (après la déformation)

Après déformation, la mesure du diamètre est de 2cm, et la longueur est de 16cm.

$$\text{AN : } H = \frac{4 - 2}{4} \times 100\% = 50\%$$

Le taux de déformation ainsi obtenu est de 50%.

Pour parfaire la surface extérieure, l'échantillon est passé au tour. Ensuite on procède à la mesure des nouvelles dimensions. On a obtenu les valeurs suivantes : ($D_1=1,8\text{cm}$, $L_1=10\text{cm}$). On découpe ensuite l'échantillon transversalement en quatre parties égales (2,5cm de long), de diamètre inchangé (1,8cm), et numérotés de 1 à 4.

Pour le second échantillon dont les dimensions sont : (longueur $l_0 = 6\text{cm}$, diamètre $d_0 = 2,25\text{cm}$), il a été chauffé dans les mêmes conditions de température que prédécesseur (350°C), mais seulement pendant un demi heure. On le retire du four et on procède directement à sa déformation, manuellement, par un marteau de 4kg. Les nouvelles valeurs prises sont : ($d=1,25\text{cm}$, $l= 12\text{cm}$). A cet effet le taux de déformation H' sera selon toujours la même expression :

$$H' = \frac{2,25 - 1}{2,25} \times 100\% = 55\%$$

On découpe l'échantillon (transversalement) en trois parties égales (4cm de longueur) et de diamètre constant (1,25cm), puis numéroté comme suit : 1-1, 2-2, 3-3. Nous avons donc sept petits échantillons, quatre du premier échantillon (1, 2, 3, 4), et trois du second (1-1, 2-2, 3-3).

- Les quatre échantillons (1, 2, 3, 4) sont mis dans un four, à une température de 380°C des laps de temps comme indiqué au **tableau III.1**.
- Les trois autres ;(1-1, 2-2, 3-3), quant à eux, sont mis dans le même four, mais à une température de 300°C et selon les temps reportés au **tableau III.2**.

Après cette étape les sept petits échantillons ont été découpés longitudinalement, en suite on passe au polissage de chaque fragment par le biais de divers papiers abrasifs avant de subir l'attaque chimique, toujours au laboratoire de corrosion.

L'opération consiste à faire plonger légèrement chaque échantillon dans une solution spéciale ; à base d'acide chlorhydrique et de persulfate d'ammonium ($\text{HCl} + (\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$) [23]. L'examen visuel de chaque élément permet de détecter l'ordre de grandeur de chaque grain pour les sept copeaux, conformément aux tableaux suivants :

N° de l'échantillon	Temps (heures)	Taille des grains (mm)	Température (°C)
1	2	Long: 15 Larg: 2	380
2	3	Long: 18 Larg: 2	
3	6	Long: 20 Larg: 10	
4	31	Long: 12 Larg: 2	

Tableau III.1 : Résultats de déformation par le marteau pilon

N° de l'échantillon	Temps (heures)	Taille des grains (mm)	Température (°C)
1-1	3	Long: 20 Larg: 2	300
2-2	6	Long: 23 Larg: 2	
3-3	31	Long: 15 Larg: 2	

Tableau III.2 : Résultats de déformation manuelle par un marteau de 4kg

Remarque :

L'examen de ces tableaux permet de constater que la taille des grains (longueur), pour l'ensemble des deux échantillons, chacun dans ses conditions (surtout de température ; 300 et 380°C) atteint sa valeur maximale à un temps d'essai de 6 heures.

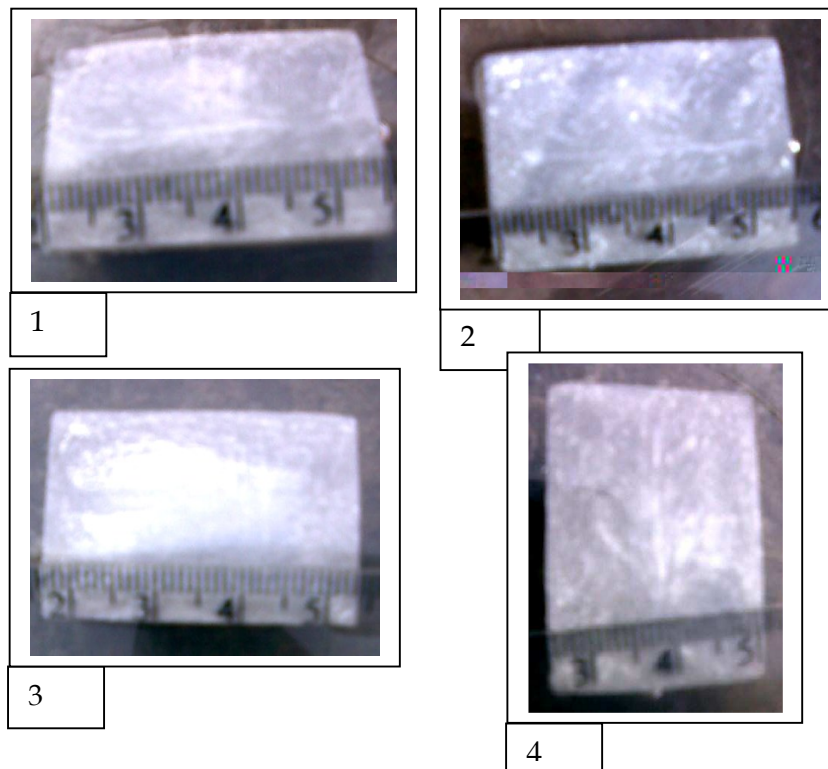


Figure III.1 : Echantillons déformés par le marteau pilon attaqués chimiquement.

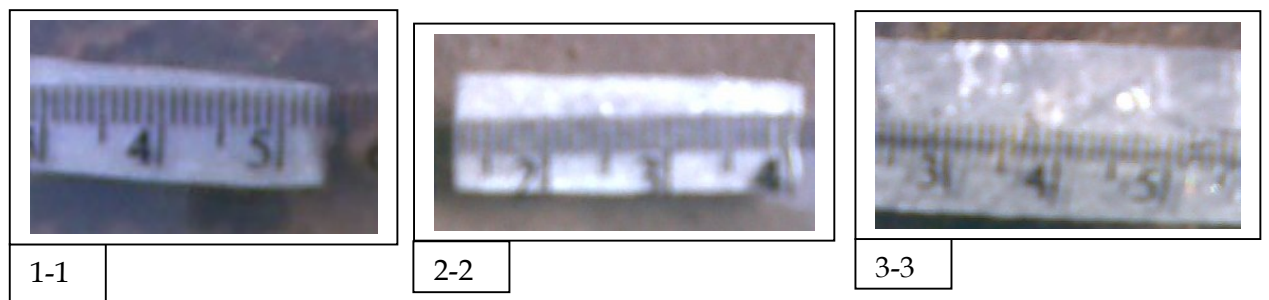


Figure III.2 : Echantillons déformés manuellement attaqués chimiquement.

3. Méthode II- BRIDJMAN modifié (avec germe) :

Le germe est extrait de l'échantillon déformé et recuit. Il a une forme pseudo-cylindrique de 2cm de longueur et de 1,8cm de diamètre. Il a été disposé au fond du creuset sans tenir compte de l'orientation cristallographique.

3.1. Déroulement de l'opération de monocristallisation (BRIDGMAN):

Le germe ainsi que le lingot sont décapés chimiquement et rincés à l'eau distillée et à l'acétone. Le lingot polycristallin élaboré préalablement par coulée est introduit dans le creuset.

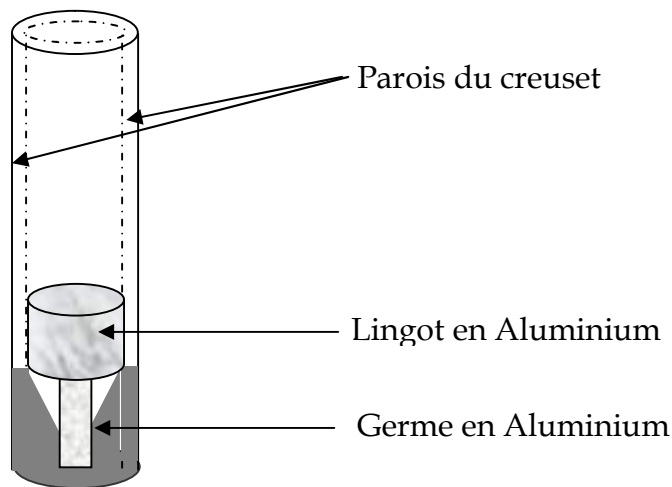


Figure III.3 : Schéma du creuset avec les deux échantillons (lingot ; germe).

Pour éviter la contrainte dans le métal, qui résulte de la différence entre les contractions du creuset et du métal, pendant le début du refroidissement de l'ensemble (cristal/creuset), il est nécessaire que le creuset soit peu poreux et aussi lisse que possible.

Le four est préalablement mis en marche dans le but d'établir le profil du gradient thermique voulu au sein de ce dernier, et aboutir à la stabilisation de la température.

La position du point de fusion où on doit mettre notre creuset, est connue au préalable ; (l'intervalle [50,70] cm de la hauteur du four).

On aura à cet effet deux zones ; une au-delà de l'intervalle [50,70] cm et l'autre en deca. Avec des degrés de température différents de celle de fusion (669°C) de l'élément en question.

Après avoir réuni toutes les conditions nécessaires pour l'élaboration des monocristaux, on introduit le tube en alumine qui contient la pièce à fusionner, à une hauteur préalablement connue, où la température est nécessairement supérieure à celle de fusion du métal. Un temps de séjour plus au moins important est nécessaire pour assurer l'initiation de la formation des couches monocristallines à partir du grain initial.

En suite, on met en marche le système de déplacement, qui est relié par un fil métallique au tube en alumine, à travers une poulie suspendue au dessus de l'axe du four, comme décrit précédemment. La vitesse de descente est réglable. On a opté à une valeur fixe de 12mm/h. Le déplacement s'effectue sur tout l'intervalle [50,70] cm correspondant à la température de fusion.

Lorsque la pointe de l'extrémité inférieure du creuset arrive au point où la température correspond au point de fusion du métal, l'initiation de l'opération de monocristallisation commence à partir du germe cristallin préexistant, qui va amorcer le développement du bâton monocristallin, c'est-à-dire ; le métal liquide en se solidifiant, va se déposer couche par couche suivant les plans atomiques du premier germe formé, jusqu'à solidification totale de la masse liquide.

La descente est ensuite interrompue, et le refroidissement s'effectue dans le four par diminution graduelle de température des deux zones, dans le but d'éviter les chocs thermiques de l'ensemble échantillon - tube.

Plusieurs essais ont été effectués ; seul un petit nombre a été réussi. On affecte de la lettre **A**, l'échantillon réussi.

Essai	1	2	3	4
Observation	Non réussi	Non réussi	Non réussi	Réussi

Tableau III.3 : Essais effectués par la méthode de BRIDGMAN

Cet élément obtenu épouse la forme de creuset ; c'est un petit cylindre, de 40 mm de long et 12 mm de diamètre, ce dernier est légèrement inférieur à celui du creuset. Cette perte de diamètre est imputée au phénomène de retrait, qui caractérise la solidification de métal (Al).

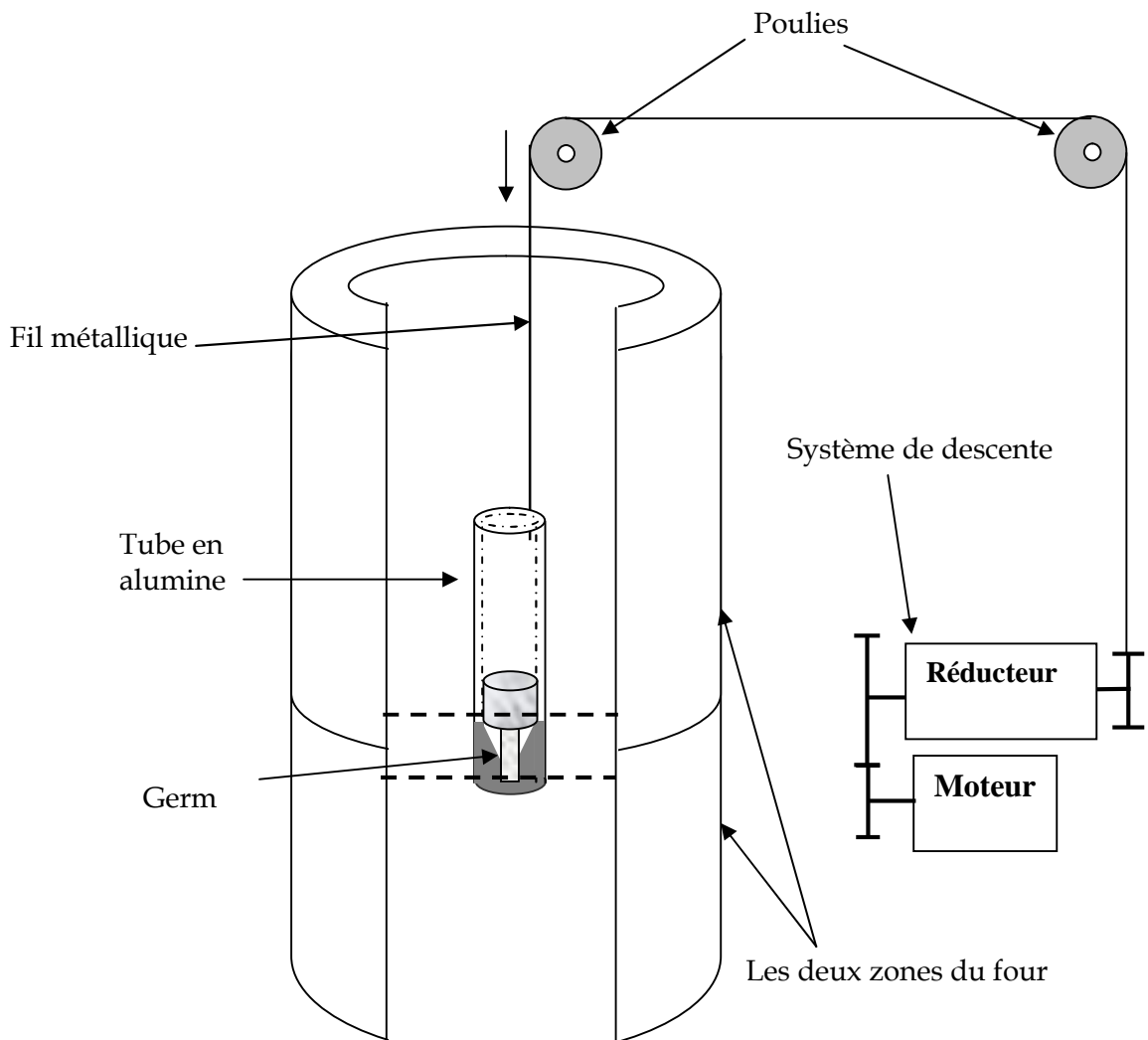


Figure III.4 : Dispositif de monocristallisation par la méthode de BRIDGMAN (four à deux zones).

4. Méthode III- CZOCHRALSKI (sans germe):

Dans cette méthode nous avons utilisé un ligot, toujours, en Aluminium pur (99.97%), ayant une longueur de 20mm et diamètre de 16mm, que doit recevoir une pièce en bronze, le tout logé dans le creuset, comme décrit au chapitre précédent.

Afin de ne pas contaminer l'échantillon, il est nettoyé comme la pièce de bronze, à l'eau distillée et à l'acétone. On les introduits ensuite dans le creuset comme le montre le schéma ci-après.

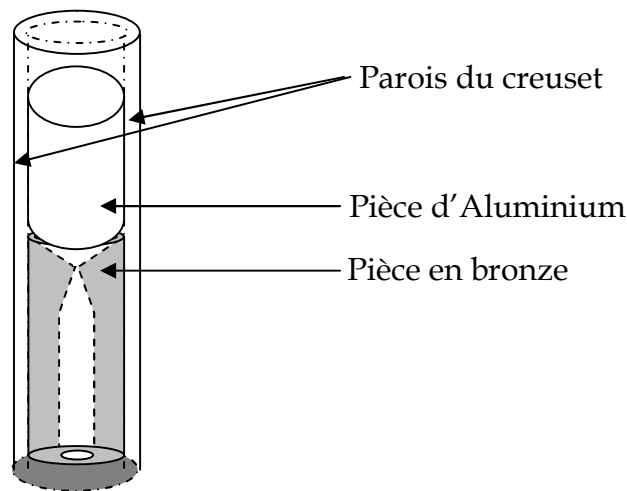


Figure III.5: Schéma représentatif du creuset avec les deux pièces, d'Aluminium et de bronze

Nous avons encore une fois suivis les mêmes étapes que dans la méthode de BRIDGMAN ; pour ce qui est de la préparation du four, la stabilisation des températures dans les deux zones, la position initiale du creuset, etc.

Une fois l'ambiance de l'élaboration des monocristaux est vérifiée, on introduit le tube en alumine, contenant bien évidemment les pièces (de bronze et de l'Aluminium) à une hauteur préétablie, c'est-à-dire à l'intervalle [50,70] cm au sein du four, dans une fin de réussir la fusion du métal, lors d'un temps de séjour adéquat.

Le système de déplacement, qui est relié par un fil métallique au tube en alumine à travers une poulie, suspendue au dessus de l'axe du four, est actionné afin de gagner, le lieu où la température équivaut le point de fusion du métal, par la pointe conique de l'extrémité supérieure de la pièce de bronze. L'opération de monocristallisation commence après que la matière fondue ait traversé le trou de la pièce de bronze, et s'amorcer à partir d'un seul germe qui, en se développant, sera à l'origine d'un monocristal. Autrement dit, le métal liquide en se solidifiant va se déposer couche par couche suivant les plans atomiques du premier germe formé, jusqu'à la solidification totale de la masse liquide.

La descente est ensuite interrompue, et le refroidissement s'effectue dans le four, par diminution graduelle du degré de température des deux zones, dans le but d'éviter les chocs thermiques pour l'ensemble échantillon- tube.

La masse solidifiée, ayant la forme de creuset, mais avec un diamètre légèrement inférieur, est ensuite coupée pour récupérer seulement la partie contenant le monocristal.

Plusieurs essais ont été effectués, seuls un petit nombre a été réussi. On a pris celui élaboré au troisième essai, qui semble après attaque chimique monocristallin. On lui attribue le nom **B**, comme le représenté le **tableau III.4**.

Nombre d'essais	1	2	3	4
Observation	Non réussi	Non réussi	Réussi	Non réussi

Tableau III.4 : Essais effectués pour la méthode de CZOCHRALSKI

L'échantillon ainsi obtenu, est un petit lingot de 40 mm de longueur et de 18 mm de diamètre, conique à sa partie supérieure

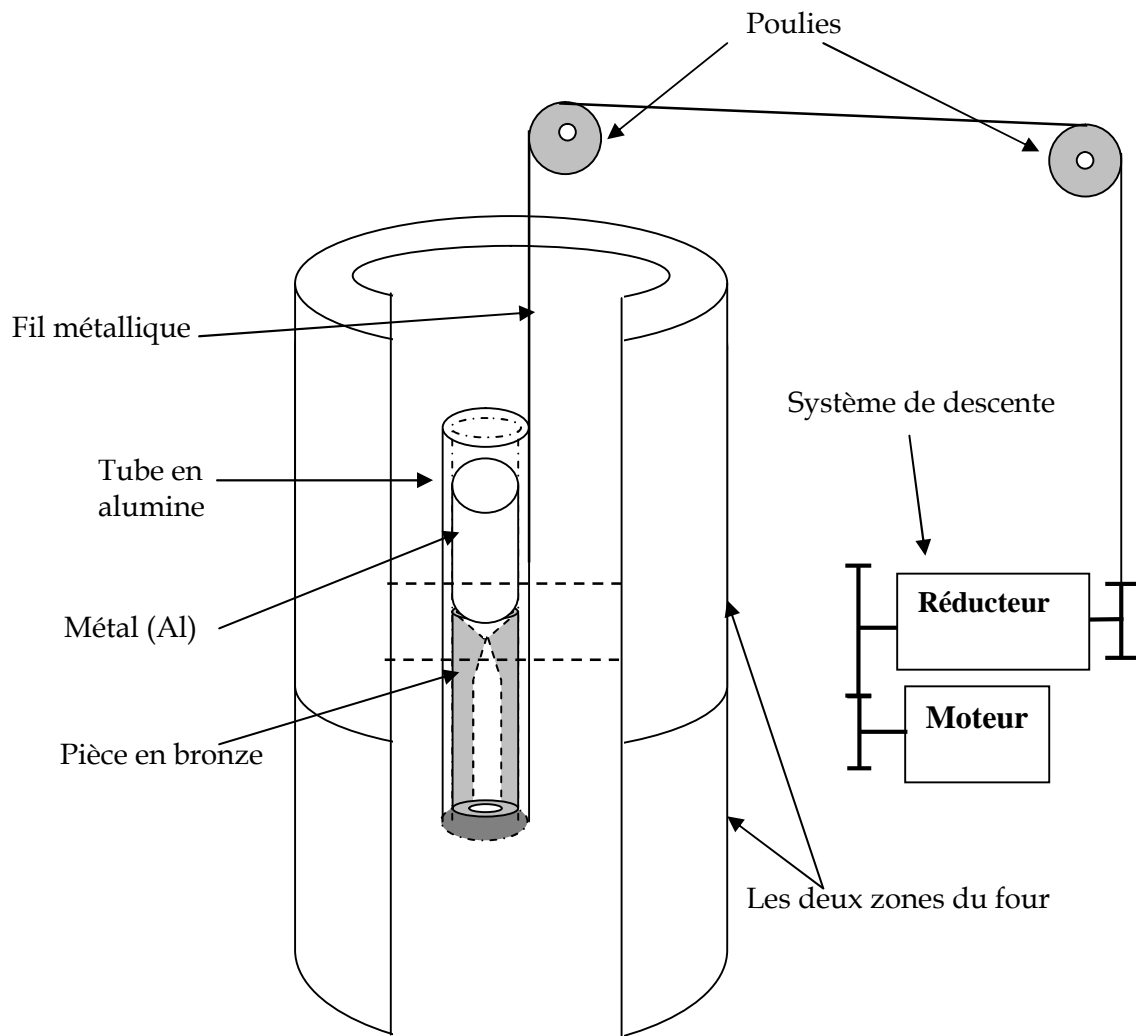
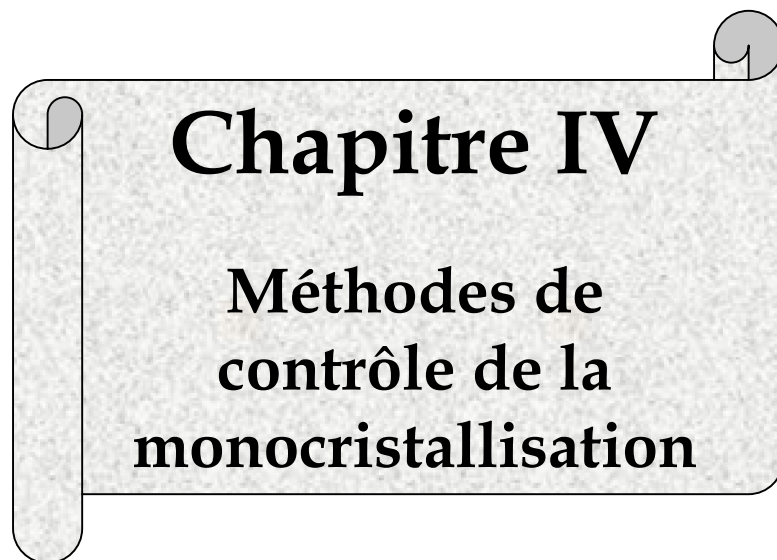


Figure III.6 : Schéma représentatif du dispositif de monocristallisation par la méthode de Czochralski.



Chapitre IV

**Méthodes de
contrôle de la
monocristallisation**

1. Vérification de la monocristallisation :

L'un des premiers problèmes rencontrés dans la fabrication des cristaux individuels, est de pouvoir se prononcer si un échantillon contient seulement un grain. La méthode la plus simple est de procéder à une attaque chimique de celui-ci. Cette action se fait à la surface du métal en fonction de l'orientation du cristal ; un cristal peut être par conséquent, assujetti à ce genre d'attaque, qui se fait sentir beaucoup plus en profondeur.

Etant attaqué différemment ; les cristaux réfléchissent la lumière de manière différente, et les grains d'un échantillon polycristallin sont facilement distingués ; s'il n'y a qu'un seul grain dans tout l'échantillon, il présente un indice de réflexion homogène après attaque. Bien que l'action chimique soit le contrôle de base, pour voir si un cristal unique existe ou non, il est souhaitable de le vérifier, en prenant des clichés de rayons X, par la méthode de LAUE, en différents points à la surface ; on s'assure ainsi que le réseau réfléchi reste inchangé.

2. Méthode métallographique :

C'est la méthode la plus simple pour vérifier si un échantillon est un monocristal ou non, et cela par vérification de la présence ou l'absence des joints de grains.

2.1. Le polissage manuel :

Les opérations de polissage manuel sont coûteuses, et nécessitent une main-d'oeuvre hautement spécialisée, c'est pourquoi ne sont généralement polis manuellement que les articles dont les formes géométriques compliquées ou la fragilité interdisent d'autres types de polissage, ceux où une précision fine ou un faible échauffement sont nécessaires, de même que ceux requérant une finition de très haute qualité [22].

Le polissage manuel combine plusieurs opérations successives ; la pièce est polie avec des abrasifs de plus en plus fins, en croisant à chaque étape afin d'effacer les sillons laissés par l'opération précédente :

Il y a d'abord :

- le meulage, L'ébavurage ou l'émerisage, qui sont des opérations de dégrossissage et de préparation de la pièce ;
- puis le feutrage, opération minutieuse et plus fine de préparation de la pièce, qu'il faut user en lui gardant sa géométrie ;
- puis le tamponnage (ou polissage manuel), c'est-à-dire le passage de l'état mat à l'état brillant. Cette opération délicate consiste à transformer la pièce préparée en pièce brillante, en conservant les cotes à l'identique et en évitant la déformation.

La dernière phase est l'avivage, qui permet de passer de l'état brillant à l'éclat. La pièce est alors terminée ; elle peut également être plaquée.

Le polissage utilise des abrasifs ; particules dures, d'une géométrie souvent anguleuse et de granulométrie contrôlée, et sont utilisées comme autant d'outils individuels destinés à retirer de la matière. Ils sont très variés ; silice, rubis (grenat), émeri, corindon, carbure de silicium, diamant, nitrure de bore, chaux de Vienne, oxyde de chrome, ..., et peuvent se présenter sous différentes formes ; meules abrasives, abrasifs appliqués (sur des bande, disques ou feuilles), abrasifs intégrés (sous forme de bandes, de disques compressés, de roues à lamelles ou de roues enroulées) [22].

Remarque :

Le polissage, qu'il soit mécanique, mécano-chimique, électrochimique ou chimique, comporte toujours des risques (à des degrés divers) pour l'environnement et/ou pour la santé et la sécurité des personnes ; rejets d'effluents liquides contenant des métaux lourds, des métaux précieux ou d'autres produits toxiques, libérations de fumées nocives, de poussières métalliques, etc....

Cette activité requiert donc dans la plupart des cas, une installation de retraitement des effluents, un système d'aspiration efficace, le port de protections par les opérateurs (lunettes, gants, masques) et des contrôles stricts [23].

3. Plissage mécanique des échantillons:

Les deux échantillons (A) et (B) ont été polis mécaniquement. La rugosité de la surface a été réduite à néant, en utilisant une série de papiers abrasifs (SiC) d'indice allant de 80 à 1400, en fonction de l'état initial de la surface, après découpage.

Dans notre cas, on a commencé par un papier d'indice 600.

Pour le cas des matériaux doux comme les alliages d'aluminium, le polissage ne doit être à sec, au contraire on doit utiliser un lubrifiant abondant (pour nous c'était de l'eau), afin de minimiser la charge du papier abrasif et le frottement (défaut de maillage).

La finition a été faite on utilisant un disque en soie imprégné de patte diamanté avec des grains de 9 μm .

Après l'étape de polissage, les deux échantillons sont prêts pour subir l'attaque chimique. L'observation doit s'effectuer, soit à l'oeil nu, soit par le microscope optique.

La solution d'attaque qu'on a utilisé est l'acide chlorhydrique à 30% avec 5g de persulfate d'ammonium $(\text{NH}_4)_2 \text{S}_2\text{O}_8$, c'est-à-dire 30ml de HCl et 70ml d'eau distillé avec 5g de $(\text{NH}_4)_2 \text{S}_2\text{O}_8$ [23].

On émerge dans la solution ou on nettoie la surface polie de l'échantillon pendant 20 à 30 minutes, et après rinçage à l'eau distillé on fait sécher à l'air comprimé.

Remarque :

La solution d'attaque chimique utilisée nous permet de voir le grossissement des grains (c'est-à-dire la taille du monocristal sur la surface) à l'oeil nu. Mais dans le but d'éviter toute équivoque, il est préférable de faire recours à un microscope optique afin de vérifier la réussite de la monocristallisation.

4. Attaque chimique :

Après avoirs polis mécaniquement les échantillons (A) et (B), une attaque chimique est pratiquée pour révéler d'éventuelle joints de grain.

Au fait, notre choix s'est porté sur une solution dont les éléments entrants dans la composition du réactif sont à la portée et en adéquation avec la nature, et les propriétés du métal soumis à l'essai.

5. Observation au microscope optique :

L'observation métallographique au microscope optique est le moyen le plus rapide et le plus simple pour vérifier la réussite de notre cristallogénèse (monocristallisation).

En effet, cette observation va nous permettre de confirmer la présence ou l'absence des joints de grain, synonyme de monocristal ou polycristal, en utilisant bien-sûre le réactif approprié.

Nous avons pris deux parties l'un de l'échantillon (A), et l'autre de (B).

Si l'observation au microscope optique révèle l'absence de joints de grains sur la partie pré localisée (à l'œil nu) de l'échantillon, cela veut dire que la monocristallisation ou la cristallogénèse est réussie. De ce fait, on peut considérer la section comme monocristal.

Dans le cas contraire, l'existence de joints de grains, explique soit des perturbations thermiques, ou bien une concurrence entre grains.

La (**figure IV.1**) représente la structure d'un échantillon d'Aluminium pur polycristallin, pris comme référence pour vérifier les structures obtenues par cristallogénèse. La solution d'attaque utilisée dans ce cas est le HF à 0,5%.

Les figures, (**IV.2**) et (**IV.3**) représentent les échantillons « A » et « B » pris en photo, à différentes positions.

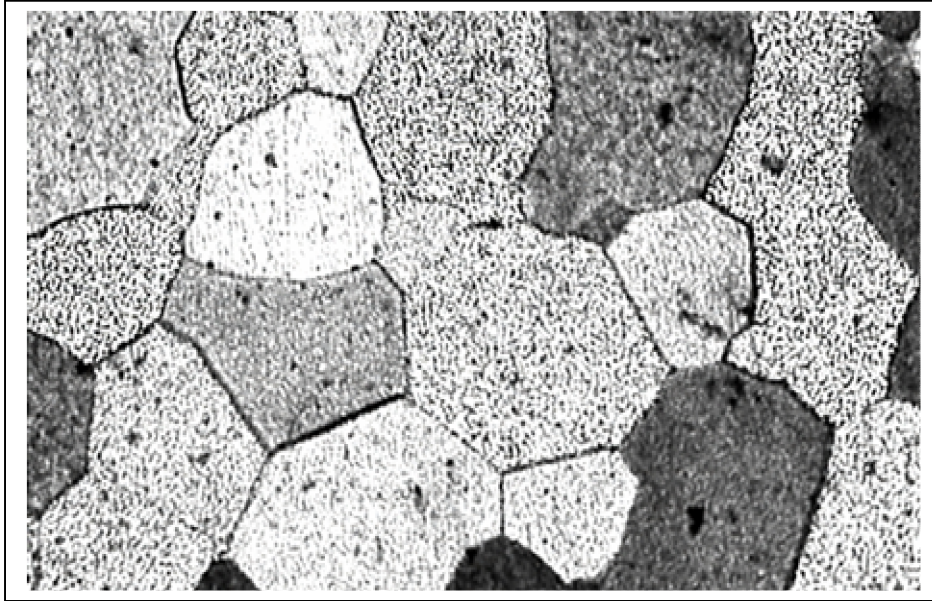


Figure IV.1 : Micrographie d'un échantillon d'Aluminium polycristallin. Gx110

Remarque :

- Pour les deux images qui vont être exposées, le réactif d'attaque est le HCl à 30% avec $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$.
- dans les images micrographiques, nous avons utilisé comme solution d'attaque le HF à 0,5%, pour vérifier l'existence ou l'absence de joints de grain sur les parties observées et que nous avons considéré comme monocristaux.

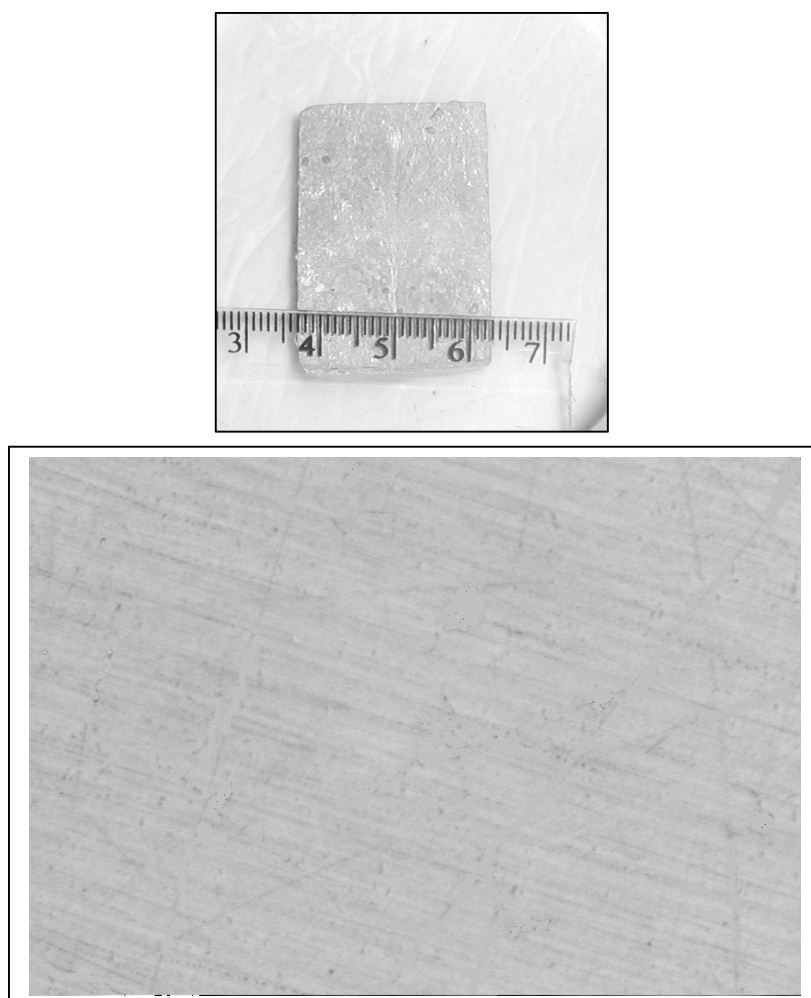


Figure IV.2 : monocristal « A » est obtenu par la méthode de BRIDGMAN.
Micrographie Gx 70

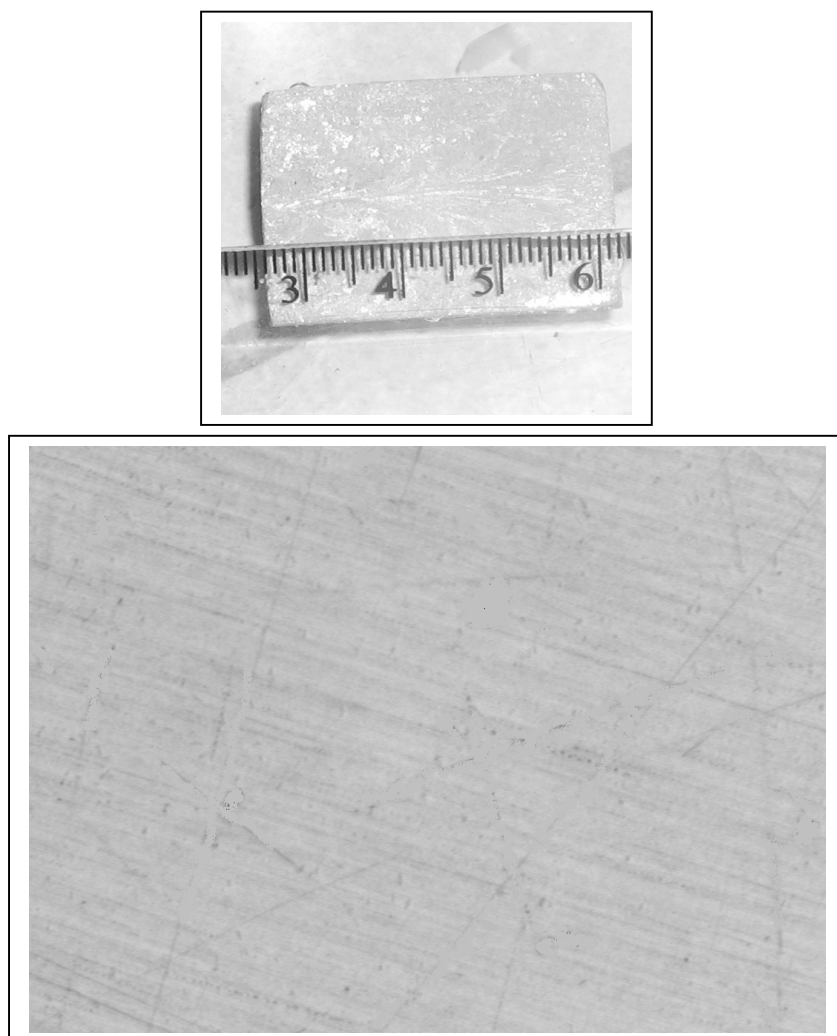


Figure IV.3 : monocrystal « B » est obtenu par la méthode de CZOCHRALSKI. Micrographie Gx 70

6. Méthodes de diffraction :

6.1. Introduction :

La diffraction des rayons X, est l'une des meilleures méthodes d'analyse de la structure tridimensionnelle des molécules à l'échelle atomique. Depuis 1913, on n'a pas cessé d'améliorer les sources des rayons X, les systèmes de détection, et les méthodes de calcul utilisées pour le dépouillement des résultats.

6.2. Interaction des rayons X avec la matière et loi de BRAGG :

L'interaction des rayons X avec la matière entraîne une diffusion cohérente, qui est caractérisée par le fait que le champ électromagnétique des rayons incidents fait vibrer les électrons des atomes du cristal. Chaque atome devient alors une source de rayon de même longueur que les rayons X incidents. Les rayons émis par ces atomes de plan réticulaires (hkl) s'interfèrent car il existe entre eux un certain décalage « différence de marche » Δ . Cette interférence aboutit à une augmentation d'intensité par addition, qui devient maximale lorsque Δ est un nombre entier de longueur d'onde. C'est la condition de BRAGG. On obtient donc :

$$\Delta = n\lambda$$

Δ , dépend de l'inclinaison incidente de la distance interréticulaire $d(hkl)$ suivant la relation de BRAGG :

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin\theta_{hkl}$$

n : nombre entier appelé ordre de réflexion sur le plan cristallin ;

θ_{hkl} : l'angle entre le rayon incident et le plan réflecteur ;

d_{hkl} : équidistance des plans (hkl).

L'équation de BRAGG comporte trois paramètres, $d(hkl)$, θ , et λ , dont le premier est déterminé par la nature du cristal. Pour réaliser les conditions de diffraction sur une famille de plans (hkl), un seul des deux paramètres restants θ et λ peut être arbitrairement fixé, l'autre étant nécessairement variable ; le choix du paramètre variable déterminera deux groupes de méthodes de diffraction :

- θ fixe, λ variable : méthode de LAUE ;
- λ fixe, θ variable : méthode des poudres et méthode du cristal tournant [17],[22].

Dans notre travail, on a utilisé le premier groupe, c'est-à-dire la méthode de LAUE

7. Méthode de Laue :

7.1. Principe de la méthode :

Avec un pinceau de rayons X polychromatique, on éclaire un monocristal immobile. La figure de diffraction est enregistrée sur un film plan placé normalement au faisceau incident.

Les clichés sont enregistrés soit en (échantillons transmission minces ou peu absorbants), soit en (échantillons massifs) avec la retour configuration de la **figure (IV.4)**.

La direction du faisceau incident reste fixe par rapport à l'échantillon. Une famille de plans réticulaires (hkl) d'équidistance d_{hkl} faisant l'angle θ avec le faisceau direct diffracte la longueur d'onde λ_θ quand la condition de Bragg $n \lambda_\theta = 2 \cdot d_{hkl} \sin \theta$ est satisfaite.

Chaque tache du diagramme de Laue correspond à une famille de plans réticulaires dont l'orientation par rapport au faisceau incident peut être déduite des conditions de réflexion [29].

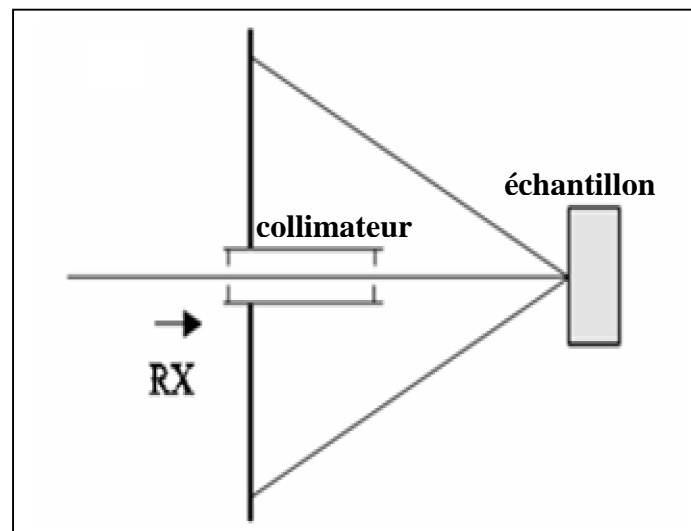


Figure IV.4 : Schéma de la méthode de LAUE par réflexion.

7.2. Préparation de l'échantillon et du film :

Puisque nos échantillons sont de taille relativement grande, on a utilisé la méthode de LAUE en retour.

Dans une chambre noire on place le film dans un châssis photographique, et à l'aide d'un instrument spécial, on le fait percer d'un trou pour le passage du collimateur.

L'échantillon est fixé à l'aide de la patte à modeler sur une plaque qui peut coulisser sur des rails, de façon à permettre au faisceau incident de tomber sur l'échantillon. Cette plaque est placée à une distance déterminée (D) par rapport au film.

7.3. Alignement du faisceau :

Après avoir aligné le port échantillon, on procède à l'alignement du faisceau des rayons X.

On applique une tension aux bornes du tube à rayons X de 25kv au minimum, et on l'alimente d'un courant électrique d'une intensité de 20 mA. Ensuite on ouvre la fenêtre pour permettre au faisceau de sortir, et à l'aide d'un écran fluorescent utilisé pour la détection des rayons X, on procède à l'alignement de l'échantillon en le faisant coïncider avec le faisceau des rayons X, en jouant sur des vis de réglage.

On contrôle aussi l'intensité du faisceau jusqu'à l'obtention d'un cercle intense sur l'écran fluorescent, ensuite on augmente la capacité du tube. Le temps d'exposition de l'échantillon au faisceau est de l'ordre de 180 à 240 minutes [22].

7.4. Développement du film :

L'opération se déroule dans une chambre noire, comme suit :

- On prépare deux bacs, le premier contenant le révélateur et le deuxième contenant le fixateur.
- On trempe le film dans le révélateur en agitant pendant 5 à 6 minutes.
- On retire le film, et on le rince avec de l'eau.
- On trempe de nouveau le film dans le fixateur en agitant pendant une période relativement longue (8 à 10 minutes).
- On retire le film et on le lave avec de l'eau.

- Finalement, on laisse le film sécher le temps qu'il faut.

7.5. Formation du diagramme de diffraction :

Chaque famille de plans (hkl) du cristal, d'équidistance $d(hkl)$, choisit dans la gamme de rayonnement incident, les longueurs d'ondes discrètes satisfaisant à la condition de BRAGG, c'est-à-dire une longueur d'onde λ_0 et ses harmoniques d'ordre n d'après la relation :

$$\lambda = 2d(hkl) \sin\theta/n = \lambda_0/n$$

Elle les réfléchit comme le ferait un miroir pour un rayonnement lumineux.

A chaque famille de plans correspondra donc une tache unique sur le film ; chaque famille de plans sélectionnant une autre longueur d'onde et ses harmoniques, les taches seront donc colorées, ce qui n'est évidemment pas mis en évidence par le film photographique. La **figure (IV.5)** explique la géométrie simple de la formation d'une tache T(hkl) [27].

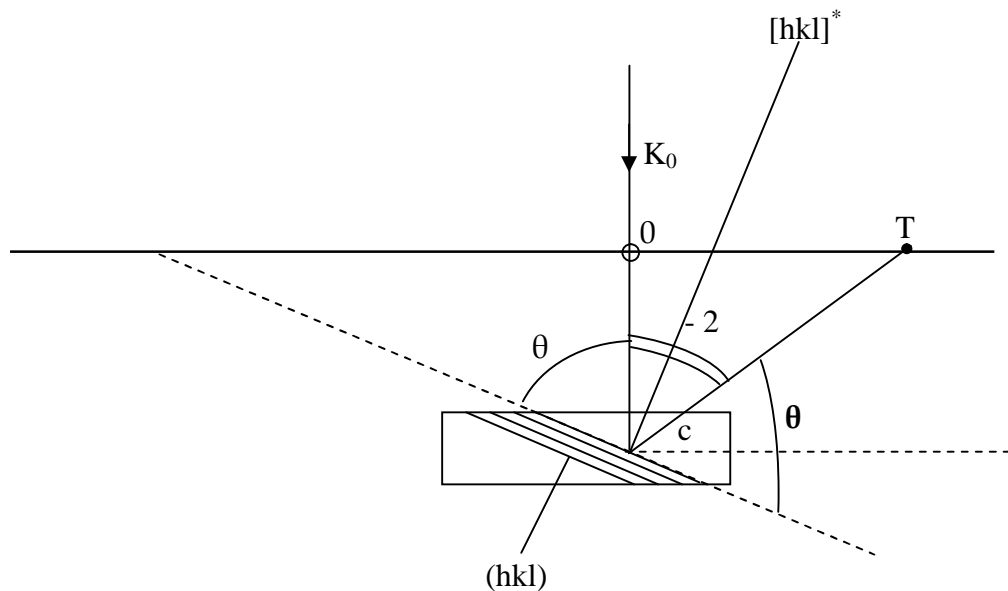


Figure IV.5: Géométrie de la formation d'une tache T d'un diagramme de LAUE par réflexion.

7.6. Application:

La longueur d'onde n'étant pas définie, la méthode de LAUE est incapable de donner les valeurs absolues des paramètres cristallins. Elle fournit essentiellement des renseignements sur les angles entre le faisceau direct et les familles de plans du réseau. La méthode de LAUE permet la mesure des angles caractéristiques du réseau quelle que soit la forme extérieure du cristal échantillon [23].

7.7. Dépouillement des films:

L'utilisation de la méthode de LAUE pour la confirmation de la réussite de la monocristallisation, est justifiée par le fait que pour un polycristal, le diagramme de diffraction va avoir la forme d'anneaux concentriques d'intensités différentes. Chaque anneau correspondra à une seule famille de plans. Par contre, pour un monocristal, le diagramme se présente sous forme de taches de différentes intensités **figure(IV.6)** [29]

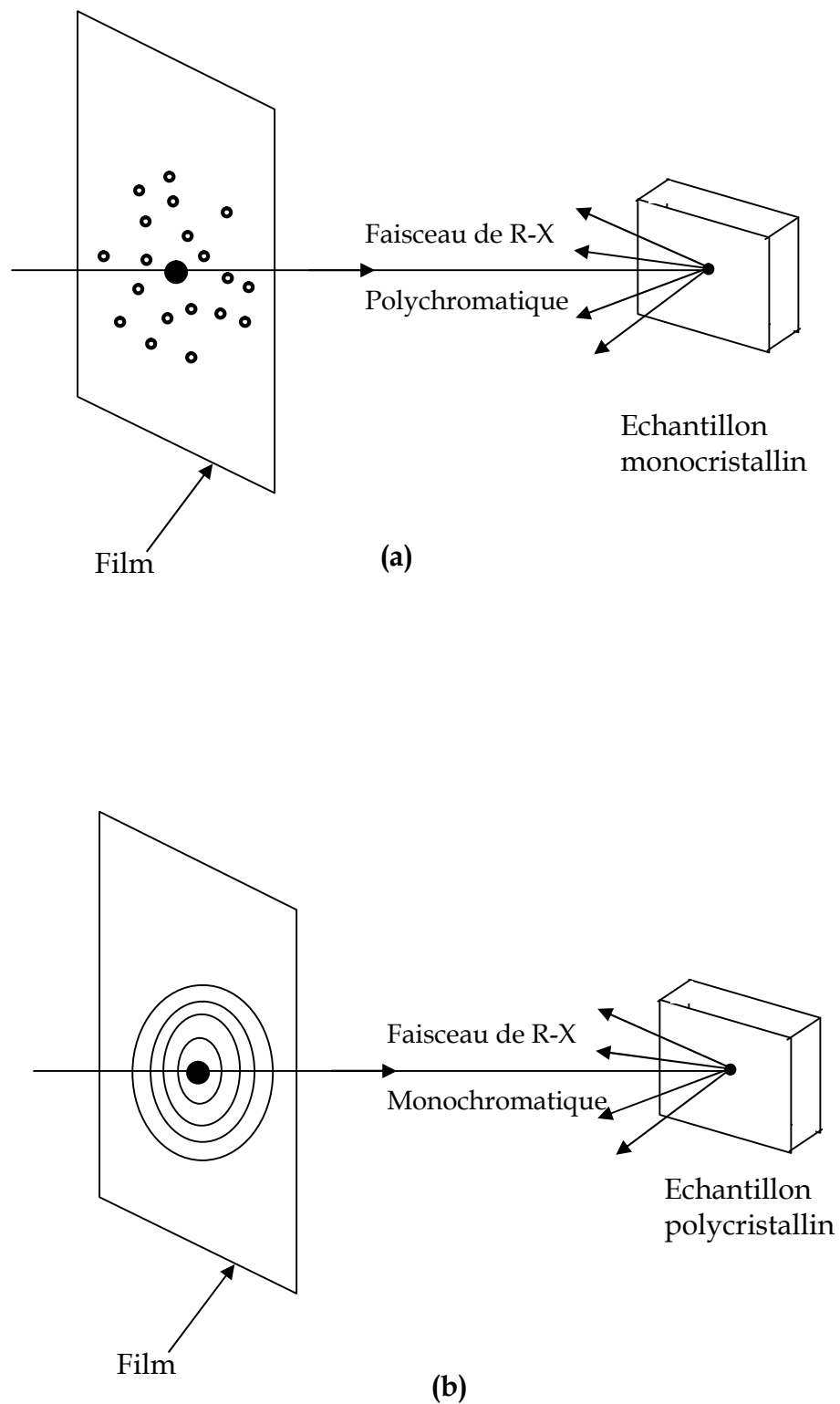


Figure IV.6: Type de diffraction par la méthode de LAUE en retour :
(a): pour un monocristal;
(b): pour un polycristal.

Les figures suivantes représentent les clichés de diffraction en retour de différents échantillons élaborés. Les expériences ont été réalisées aux niveaux de laboratoire de microscopie, université de Jijel.

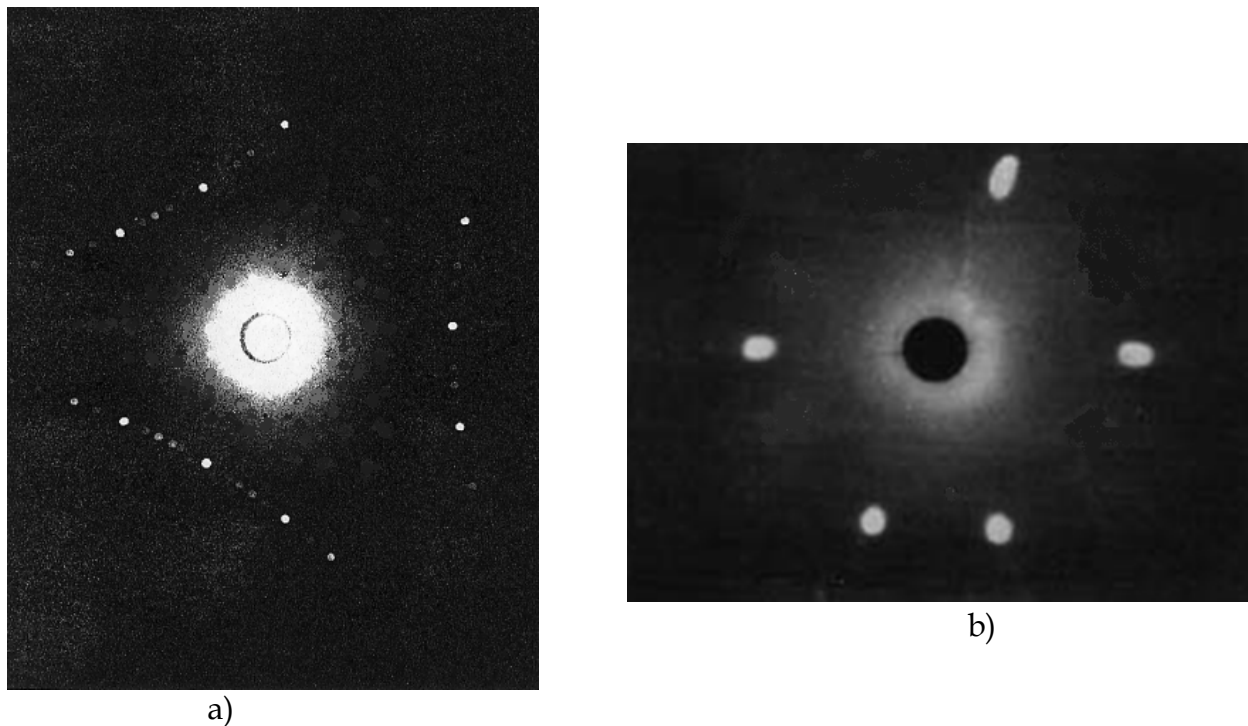


Figure IV.7 : a) Cliché image de l'échantillon A; obtenus par la technique de LAUE en retour.
b) Cliché image de l'échantillon B ; obtenus par la même technique

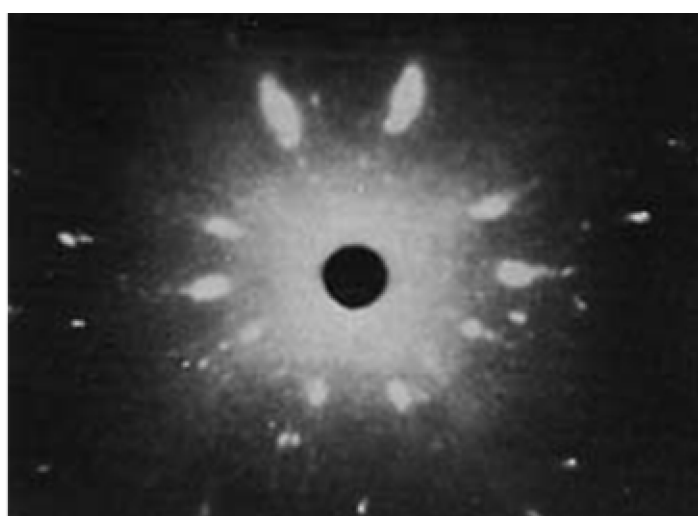
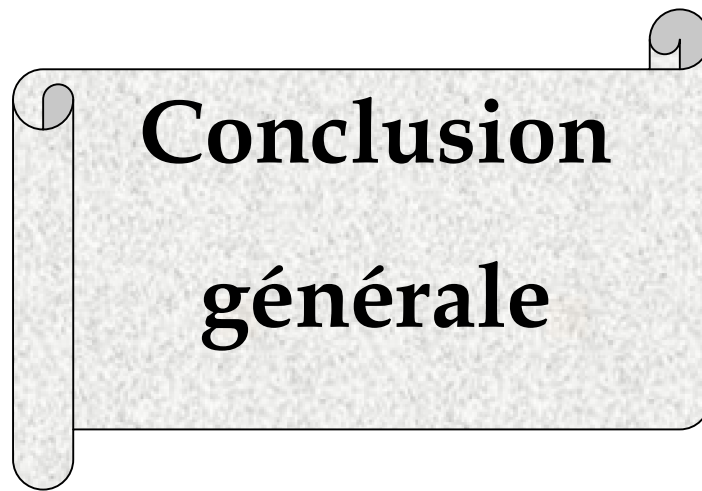


Figure IV.8 : Cliché image d'un échantillon des premiers essais, obtenu par la technique de LAUE en retour.



**Conclusion
générale**

Conclusion générale

Le travail auquel s'est attelée la présente étude vise la maîtrise des techniques d'élaboration des monocristaux. Il s'est assigné un triple objectif, dont le premier est de procéder à une étude théorique passant en revue les différents paramètres inhérents à chacun des modes d'élaboration, aux différents équipements utilisés, et aux types de matériaux élaborés.

Trois techniques ont été adoptées dont la première se base sur la transformation de phase à l'état solide après déformation appelée Déformation -Recuit et les deux autres ; la monocristallisation se produit à partir de l'état liquide. Dans l'une, la monocristallisation est amorcée à partir d'un germe monocristallin. Dans l'autre, la monocristallisation est amorcée en privilégiant la croissance d'un grain au détriment des autres (peu nombreux). Ce dernier est assuré par une forme spécifique du creuset.

Préalablement, il s'est avéré nécessaire de concevoir l'installation d'élaboration composée d'un four à deux zones avec gradient thermique, un mécanisme de déplacement à vitesse lente du creuset et d'un creuset d'amorçage ayant une forme biconique.

Outre la conception, une mise au point de l'installation s'est avérée nécessaire qui se résume en l'étalonnage du four et le positionnement du plan de solidification (intervalle restreint) selon l'axe longitudinal du four. Cette opération s'est accompagnée d'une régulation et d'une stabilisation de la température pour une longue durée. Le mécanisme de déplacement a été également testé.

Le choix du matériau a été fait sur la base d'un métal pur ayant un faible point de fusion. Le métal pur possède, à l'inverse d'un alliage, une température de solidification constante.

La méthode Déformation-Recuit donne des grains de taille relativement importante pour des taux de déformation de l'ordre de 55% et un recuit à une température de 300°C pendant un temps de maintien de 6 heures. L'élaboration d'un cristal unique sur tout le volume de l'échantillon par cette méthode se montre impossible à moins d'un temps de traitement très prolongé. Elle a servi néanmoins à l'élaboration de

germe monocristallin servant à l'initiation de la monocristallisation dans la méthode de Bridgman. A cette phase d'élaboration (étude) l'orientation cristallographique de la solidification nous importe peu.

Les tentatives d'élaboration pratiquées par les deux méthodes de BRIDGMAN et CZOCHRALSKI ont permis d'élaborer des monocristaux de faibles dimensions avec des difficultés à des degrés divers. La méthode de BRIDGMAN s'avère la mieux adaptée néanmoins non sans difficultés. La principale cause de non réussite est le manque de stabilité du courant d'alimentation.

Ce créneau reste à explorer et des efforts supplémentaires doivent être consentis et un soutien financier est indispensables pour concevoir des installations d'élaboration durables.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] **J.W.RUTTER**, « crystal growth from the liquid phase » in technique of metals research, techniques of materials preparation and handling, volume 1,part 2, edited by R.F. bunshah.Wiley, New York 1968.
- [2] **W.WENGARD**, « introduction à la solidification », Paris 1971.
- [3] **E.J. Patzner, R.G.** « cristallogenèse et recherche en matériaux, méthode de CSOCHRALSKI », Université Pierre et Marie Curie 2000.
- [4] **N.D LAROUSSE**, Thèse de magister, université de Annaba , Juin 1998.
- [5] **ADORNATO.M** , « pierres précieuses, monocristaux de silicium pour l'industrie électronique », bordeaux 1999.
- [6] **D.J.T. Hurle**, « Structure microscopique des cristaux », Springer Verlag (1993).
- [7] **L.LAKHTINE**, « métallurgie et traitement thermique des métaux », 4^{eme} édition, édition Mir, mouscou 1986.
- [8] **Frederic PRIMA**, Thèse de doctorat, institut national des sciences Appliquées de Rennes, « étude métallurgique d'un nouvel alliage de titane β -métastable », Rennes 2000.
- [9] **Antonietta GARCIA**, Thèse de doctorat université de CLAUDE BERNARD LYON I « Elaboration,propriétés structurales, optiques et spectroscopiques de films sol-gel scintillants Gd_2O_3 et $Lu_2 O_3$ dopés Eu^{+3} », mai2002.

[10] **KADER ZAÏDAT**, Thèse de doctorat, «Influence d'un champ magnétique glissant sur la solidification dirigée des alliages métalliques binaires»,. Institut national polytechnique de Grenoble, Novembre 2005.

[11] **SYMONE. J**, Thèse de doctorat, université de BORDEAUX I « Elaboration et caractérisation de monocristaux de AgGaX_2 ($X= \text{S, Se}$) pour l'optique non-linéaire dans l'infrarouge. », bordeaux 2001

Approche par simulation numérique de l'hydrodynamique dans la phase fluide.

[12] **M^{elle} DERDOUR Souad**, Thèse de magister, université EL Hadj Lakhdar-BATANA « Etude des effets de relaxation dans un alliage monocristallin de Cu-Al et identification des mécanismes liés à ce phénomène », mai 2007.

[13] **M^{me}.C. GOUTAUDIER**, Thèse de doctorat, université de CLAUDE BERNARD - LYON 1 « Monocristaux cubiques de sesquioxydes $\text{Ln}_2 \text{O}_3$ ($\text{Ln} = \text{Y, Lu}$ et Sc) et de fluorures CaF_2 dopés par l'ion terre rare laser Yb^{+3} : croissance, caractérisations structurale et spectroscopique », Mai 2007.

[14] **W.A.TILLETR** «the art and sciencr of growing crystals» J.J.GILMAN, ed. John Willey, New York 1963.

[15] **Gael SEBALD**, Thèse de doctorat, institut national des sciences appliquées de LYON « nouveaux monocristaux à forte conversion piézoélectrique : croissance, modélisation et caractérisation », septembre 2004.

[16] **MICHEL ANDRI**, Thèse de doctorat, "Elaboration par croissance Czochralski, caractérisation spectroscopique et propriétés laser de monocristaux dopés par l'Ytterbium »,., université Pierre et Marie Curie 2000.

[17] **J.P EBERHART**, « méthode physique d'étude de minéraux et de matériaux solides, » Doin - édition 1976.

[18] **M.C.FLIMINGS**, « solidification of processing », Mc Graw-Hill (series) book company 1976.

[19] **J.BENARD, A.MICHEL, J.PHILIBERT, et J.TALBOT**, « métallurgie générale » 2^{eme} édition, paris 1984.

[20] **B.CHALMERS**, « principals of solidification ». John Wiley and Sons, Inc. New York. London. Sydney 1964.

[21] **K.T AUST**, « crystal growth from the solid state » in technique of metals research, techniques of materials preparation and handling, volume 1,part 2, edited by R.F. bunshah.Wiley, New York 1968.

[22] **Christine Bonin**, « Technologies et fournisseurs », Etude de Pascale PARDON (laboratoire des matériaux du Cetechor) Parie décembre 2001.

[23] **A.BOUDEBAN**, Thèse de magister, université de Annaba, «étude de l'écoulement plastique du métal au cours du processus non stationnaire d'estampage », 1984.

[24] **M.ZAHZOUH**, Thèse de doctorat, «durcissement par particules de Al_2O_3 dans les monocristaux Cu-Al », Poitiers, France 1983.

[25] **A.J.GOSS**, «the art and sciencr of growing crystals », ed. John Willey, New York 1963.

[26] **T.KHAN, P.CARON, and W.NAKAGAWA, and W.KANAGAWA.** «Mechanical behavior and processing of D.S. and single crystal superalloys » J.O.M.7, 1986.

[27] **E. FLINT**, «principes de cristallographie », édition Mir, Moscou 1986.

[28] **Thomas BELIN**, Thèse de doctorat, Université de Bourgogne, « Interface externe et propriétés structurales d'un solide nanométrique: Cas de nanocristaux de γ -Fe₂O₃ Adsorption d'eau et transition de phase γ - α », , Bourgogne 2002.

[29] **TERZI Sofiane**, Thèse de doctorat, institut national polytechnique de Toulouse, « Comportement à haute température du superalliage Udimet 720 élaboré par Métallurgie des Poudres et optimisé pour la tenue en fluage », Toulouse 2006.