

Croissance cristalline et propriétés physiques des matériaux *

par Michel Pouchard

(Laboratoire de chimie du solide du CNRS, Université de Bordeaux I, 351, cours de la Libération, 33405 Talence Cedex)

Généralités



De tout temps, les hommes ont porté un grand intérêt aux cristaux. Dès l'âge de la préhistoire, ils accordaient des propriétés magiques aux pierres naturelles qu'ils estimaient capables de leur apporter la puissance; tel était par exemple le cas de la tourmaline dont la couleur rouge orangé évoquait le soleil. Plus tard, les gemmes devinrent même les premières monnaies d'échange entre les hommes.

Mais il fallut attendre le début du XIX^e siècle et les travaux de Mitscherlich (1) et Ebelmen (2) pour que l'homme ait l'idée de fabri-

quer artificiellement de telles pierres; la cristallo-génèse était née. Pendant un siècle environ, elle restera une science (ou plutôt un art) associée étroitement à l'étude des cristaux naturels, c'est-à-dire la minéralogie.

Depuis les vingt dernières années, la cristallo-génèse a connu un essor prodigieux motivé par deux pôles d'intérêt principaux :

- le développement des études fondamentales menées par les physiciens et les chimistes du solide sur des monocristaux de mieux en mieux définis et de composition ou structure de plus en plus sophistiquée,
- les besoins d'une technologie de pointe axée sur les semi-conducteurs, les bulles magnétiques ou les matériaux d'optique non linéaire, etc...

Cependant, bien que des principes très généraux puissent être appliqués à la croissance cristalline, l'obtention d'un cristal de qualité reste toujours un problème particulier qui peut varier considérablement d'un matériau à l'autre.

La croissance d'un cristal, et le rôle qu'elle joue sur ses propriétés physiques, est un sujet particulièrement vaste mettant en œuvre, outre les théories de la croissance elle-même et ses technologies très diverses, de nombreux aspects de la physique et de la chimie des solides comme par exemple les défauts cristallins.

Nous nous bornerons donc ici à rappeler seulement les aspects généraux de ce problème et à illustrer nos propos par quelques exemples plus précis.

* Conférence présentée à l'Assemblée générale annuelle de la S.C.F., le 1^{er} juin 1978, à Clermont-Ferrand.

I. Principales méthodes et techniques de croissance cristalline

Si l'on excepte la croissance cristalline au sein d'une phase solide et qui concerne essentiellement les phénomènes de recristallisation en métallurgie, on peut obtenir la formation d'un solide cristallin à partir d'une phase liquide, ou d'une phase vapeur, sursaturée. On distinguera également dans chaque cas deux types d'équilibre :

- la composition de la phase liquide (ou gazeuse) est identique à celle du cristal,
- la composition de la phase liquide (ou gazeuse) est différente de celle du cristal.

Nous aboutissons donc à quatre grandes méthodes de cristallogénèse :

- à partir de l'état fondu,
- à partir de solvants (solutions aqueuses ou sels fondus),
- par transport physique ou sublimation,
- par transport chimique (chemical vapor transport CVT ou chemical vapor deposition CVD).

I.1. Croissance de cristaux à partir de l'état fondu

C'est la méthode la plus utilisée, notamment dans l'industrie, car elle permet l'obtention de cristaux de grande taille. Elle nécessite cependant que le matériau présente trois caractéristiques essentielles :

- une fusion congruente,
- l'absence de transformation allotropique entre la température de fusion et l'ambiante,
- une tension de vapeur raisonnable pour le composé ou l'un de ses constituants à la température de fusion.

Cette méthode consiste à déplacer l'interface liquide-solide, que l'on s'efforce de maintenir plan, grâce à un gradient thermique et un transfert de chaleur. Dans beaucoup de cas, cet interface est créé au départ par un germe monocristallin du matériau plongé dans le liquide.

Les techniques de croissance cristalline à partir d'un bain fondu sont très nombreuses, mais se ramènent toutes essentiellement à cinq grandes méthodes.

I.1.1. La méthode de Czochralski, dite encore « de tirage »

Elle consiste à amener un germe monocristallin animé d'un mouvement de rotation à la surface du matériau fondu (T très voisin de T_f de sorte que le germe ne s'y dissolve pas rapidement), et à le retirer lentement et verticalement (Figure 1).

Le bon contrôle des paramètres thermiques est nécessaire pour l'élaboration de cristaux de qualité. En effet, la vitesse de croissance du cristal découle essentiellement du bilan thermique (3) :

- l'enthalpie de fusion H_f fournie à l'interface cristal-bain par la solidification du liquide,
- la chaleur amenée à ce même interface par les courants de convection au sein de la phase liquide H_l ,
- la chaleur dissipée par convection au sein du cristal puis de la broche refroidie H_c , au sein de la phase gazeuse H_g et par rayonnement H_r .

Les échanges convectifs au sein de la phase vapeur dépendent largement d'un paramètre critique, le nombre de Rayleigh qui caractérise non seulement le fluide, mais encore le gradient thermique et la géométrie de la cellule :

$$R_a = \frac{\Delta T}{T} \cdot \frac{gh^3}{\alpha \nu}$$

avec g l'accélération de la pesanteur, h la hauteur de l'enceinte, α la diffusivité thermique et ν la viscosité cinématique de la phase gazeuse. Plus le nombre de Rayleigh est élevé, plus la convection est importante (cellules de Bénard puis turbulence). Pour limiter cet effet dont la maîtrise est difficile, il convient donc de limiter h par la présence d'écrans successifs.

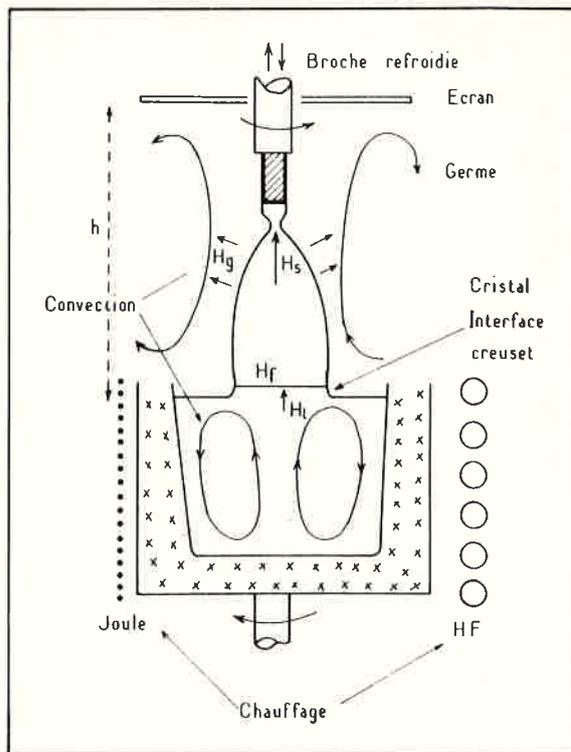


Figure 1. Représentation schématique d'un four de tirage avec les principaux échanges thermiques.

Cette méthode a été utilisée avec succès pour des matériaux très divers : métaux, semi-conducteurs (silicium, germanium, GaAs, GaP, etc...), oxydes (rubis, grenats, niobates, etc...) ou sels. Ses principaux avantages résident dans :

- une grande adaptabilité à la diversité des matériaux,
- une vision directe de l'interface solide-liquide (planéité) et la possibilité de suivre visuellement la croissance,
- un contrôle thermique excellent limitant comme nous le verrons, les contraintes et les dislocations,
- un dopage aisé des cristaux,
- enfin une vitesse de croissance élevée (quelques cm/h).

Elle présente cependant les principaux désavantages suivants :

- la formation de stries de croissance dues le plus souvent à des fluctuations de composition lorsque le matériau est non-stœchiométrique ou fortement dopé, elles mêmes engendrées par de faibles oscillations thermiques à l'interface dont l'origine réside généralement dans une instabilité des régimes convectifs (4),
- la formation de facettes modifiant parfois la distribution des impuretés dans le solide.

I.1.2. La méthode de Kyropoulos

L'appareillage est voisin du précédent (Figure 2), mais cette fois-ci, le germe fortement refroidi est immobile et provoque la solidification progressive de l'ensemble de la masse fondue. Cette méthode a été essentiellement utilisée pour les halogénures alcalins.

I.1.3. La méthode de Bridgman-Stockbarger

Le matériau fondu dans un creuset cylindrique terminé par une fine pointe tronconique (Figure 3) est déplacé lentement dans un gradient thermique dont la grandeur dépend essentiellement de la conductivité thermique du matériau à cristalliser. La pointe inférieure permet de sélectionner une direction unique de croissance conduisant ainsi à l'obtention d'un bloc monocristallin dans sa partie supérieure.

Cette méthode a été largement utilisée pour les halogénures alcalins.

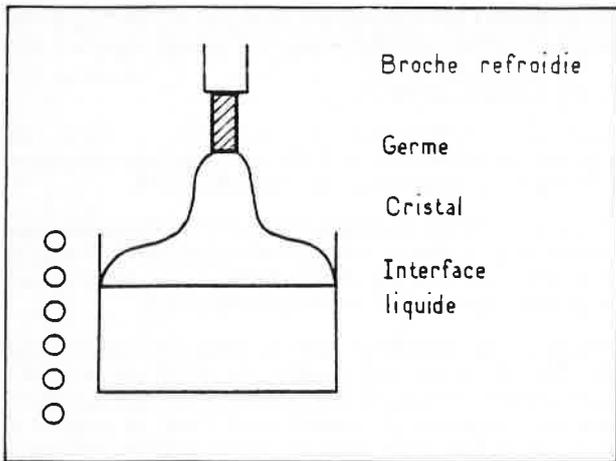


Figure 2. Méthode de Kyropoulos ; représentation schématique.

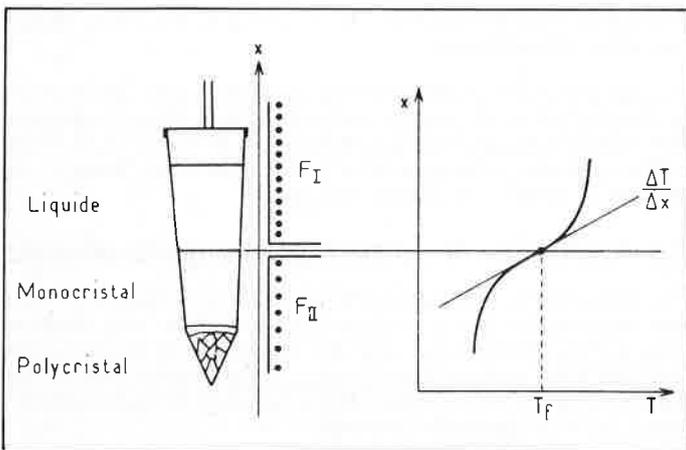


Figure 3. Méthode de Bridgman-Stockbarger ; représentation schématique du creuset utilisé et du gradient thermique.

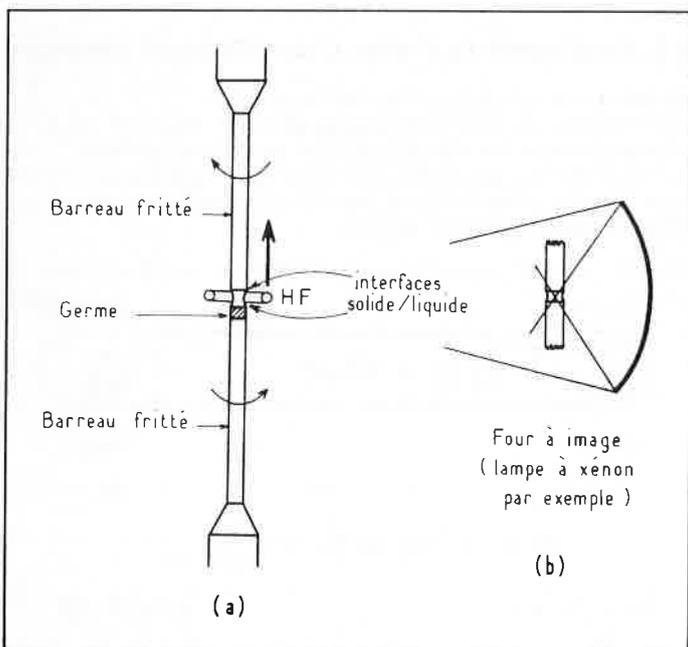


Figure 4. Fusion de zone verticale ; schéma de principe. a) Chauffage haute-fréquence ; b) Four à image.

I.1.4. La fusion de zone verticale ou horizontale

Une zone fondue, de très faible épaisseur est établie entre un germe monocristallin et un barreau polycristallin fritté. La zone fondue déplacée lentement par mouvement du barreau ou de la source de chaleur entraîne donc le déplacement concomitant de l'interface solide-liquide (Figure 4). La source de chaleur est généralement une spire haute-fréquence ou parfois, dans ce cas de matériaux peu conducteurs, un four à image (Figure 5).

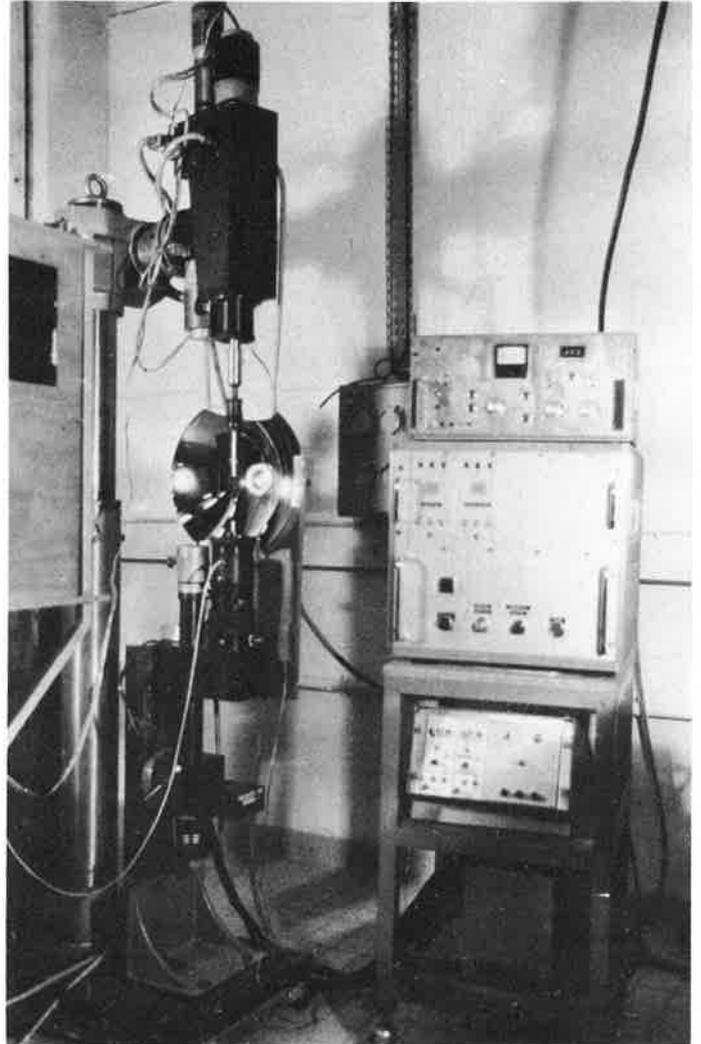


Figure 5. Installation de fusion de zone verticale avec four à image.

I.1.5. La méthode de Verneuil

Méthode relativement ancienne, elle est actuellement largement utilisée pour la croissance industrielle de monocristaux d'alumine (rubis et saphirs) et de spinelles. Elle consiste à faire tomber à intervalles réguliers le solide pulvérulent dans la flamme d'un chalumeau oxyhydrique, provoquant ainsi la fusion des fines particules recueillies en bas de l'appareillage sur un germe fixé sur une embase métallique refroidie et animée de mouvements de rotation et de translation (Figure 6).

I.2. Croissance de cristaux à partir de solvants (solutions ou sels fondus)

Elle consiste à dissoudre dans un solvant approprié le matériau considéré et, par sursaturation de la solution obtenue, provoquer la nucléation et la précipitation lente du solide sous forme monocristalline.

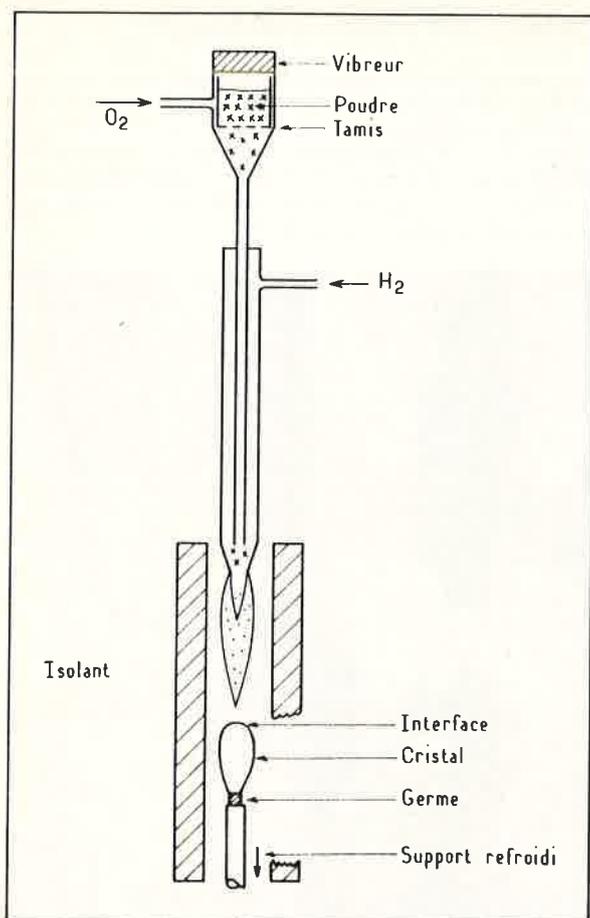


Figure 6. Méthode de Verneuil ; schéma de principe.

Le solvant peut être l'eau à pression ordinaire ($T < 100\text{ }^{\circ}\text{C}$) ou sous haute pression (synthèse hydrothermale effectuée en autoclave sous plusieurs kbar et quelques centaines de degrés), ou plus généralement un sel fondu (méthode du flux).

Elle s'applique essentiellement aux matériaux à fusion non congruente ou présentant à l'état solide une transition cristallographique proche de la température de fusion (Figure 7).

La sursaturation peut être provoquée soit par un gradient thermique approprié (cas le plus général) soit par une évaporation du solvant, soit même par une réaction électrochimique au niveau d'une électrode plongée dans le bain (électrocristallisation).

Ces techniques sont appliquées tant au laboratoire qu'au stade industriel. Tel est le cas par exemple du KDP ou de l'ADP (phosphates diacides de potassium ou d'ammonium) obtenus industriellement par croissance en solution sous forme de cristaux de plusieurs kg et utilisés pour leurs propriétés piézoélectriques et électro-optiques, le quartz α obtenu par synthèse hydrothermale et dont la production mondiale annuelle est de quelques centaines de tonnes, le YIG ($\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$) obtenu vers $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ dans des flux d'oxyde et de fluorure de plomb et utilisé pour ses propriétés magnétiques en hyperfréquence ou, au stade du laboratoire, les bronzes de tungstène M_xWO_3 ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Cu}$ et Ln) obtenus par électrocristallisation.

Le principal inconvénient de ces techniques réside dans une vitesse de croissance lente et la présence fréquente d'inclusions de solvant. Par contre, la température généralement modérée à laquelle s'effectue la croissance, alliée à un faible gradient thermique, limite le plus souvent le nombre des défauts cristallins.

I.3. Croissance de cristaux par transport physique

Elle caractérise la sublimation d'un matériau suffisamment volatil à une température T et son dépôt dans une partie plus froide de l'appareillage. L'expérience peut être menée soit en enceinte isolée sous très basse pression (couches minces en particulier) soit en tube ouvert où un gaz vecteur inerte tel que l'argon ou l'hélium accélère le mouvement des molécules gazeuses.

Cette méthode impose cependant au matériau une volatilité suffisante ou l'utilisation de température très élevées qui peuvent introduire de nombreux défauts, notamment des lacunes en oxygène dans le cas d'oxydes. C'est le cas par exemple de l'anhydride tungstique qui vers $1500\text{ }^{\circ}\text{C}$ conduit souvent à des phases non stoechiométriques WO_{3-x} .

I.4. Croissance de cristaux par transport chimique

Là encore on distinguera deux cas bien nets :

- le transport en tube fermé (chemical vapor transport ou CVT) correspondant à des réactions proches de l'état d'équilibre,
- le transport en tube ouvert (chemical vapor deposition ou CVD) où le dépôt du solide s'effectue dans des conditions plus éloignées de l'équilibre (ΔG nettement négatif).

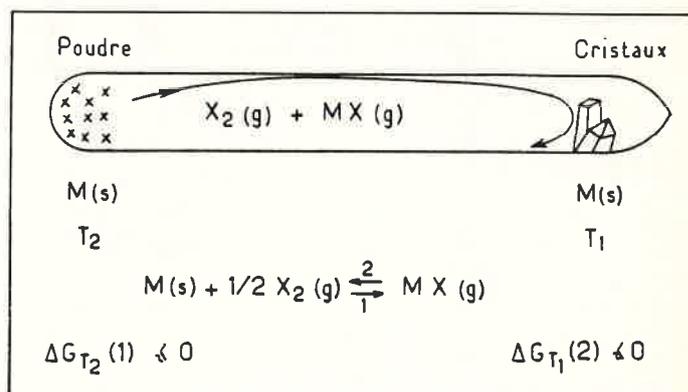


Figure 8. Schéma de principe du transport en phase vapeur (CVT).

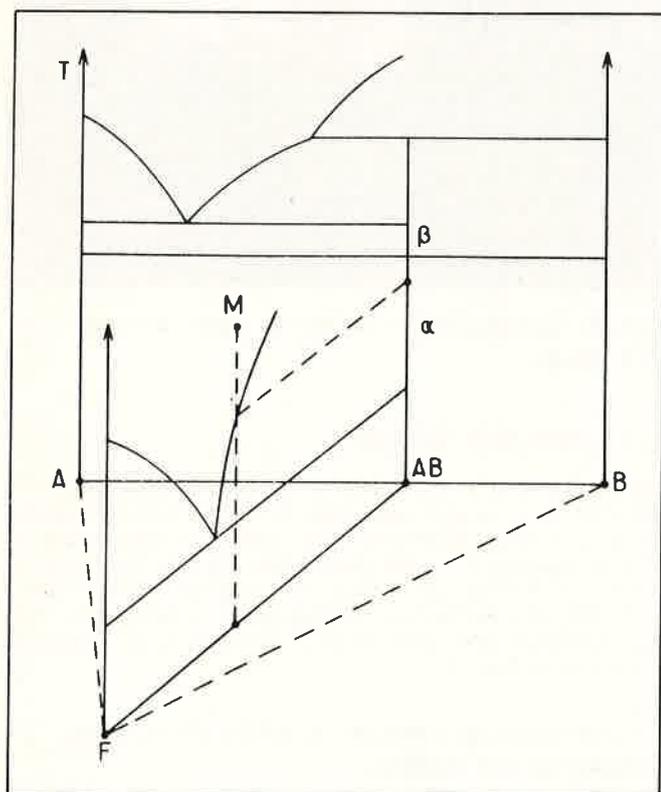


Figure 7. Diagramme de phase pour la cristallisation par flux (F) de la variété α de basse température d'un solide AB.

Dans le premier cas, l'addition au solide $M(s)$ d'un agent de transport, l'halogène $X_2(g)$ par exemple (volatil à la température moyenne du tube T et susceptible de réagir avec M pour donner une phase gazeuse $MX(g)$), permet le transport de M d'une température T_2 vers une température T_1 ; le signe $T_2 - T_1$ dépend de la variation d'enthalpie standard ΔH_T° de la réaction de transport (Figure 8). Un tel transport chimique suppose une succession complexe d'étapes dont la plus lente constituera le processus limitatif de la croissance cristalline (5),

I.4.1. Réactions d'attaque de M(s)

- $X_2(g)$ est adsorbé à la surface de M $\rightarrow X_2(ads.)$,
- $X_2(ads.)$ se dissocie à la surface de M $\rightarrow 2X(ads.)$,
- un atome de M migre à la surface du solide et réagit avec X $\rightarrow MX(ads.)$,
- $MX(ads.)$ migre à la surface de M jusqu'à ce qu'il soit désorbé $\rightarrow MX(g)$.

I.4.2. Transport en phase vapeur

$MX(g)$ est transporté au sein de la phase gazeuse selon différents mécanismes :

- la diffusion qui découle du gradient de concentration de l'espèce MX,

- un flux laminaire lorsque le nombre de molécules gazeuses diffère de l'attaque au dépôt,
- un flux convectif dû à l'influence de la pesanteur g et qui varie largement avec le nombre de Rayleigh.

I.4.3. Réactions de dépôt de M

- $MX(g)$ est adsorbé à la surface du cristal $\rightarrow MX(ads.)$,
- $MX(ads.)$ se dissocie en $M + X(ads.)$,
- l'atome M migre sur la face du cristal jusqu'à ce qu'il rencontre une rangée ou coalesce avec plusieurs atomes pour former un nucléus de taille suffisante,
- deux atomes X(ads.) réagissent pour former une molécule X_2 qui est alors désorbée $\rightarrow X_2(g)$.

Tous ces mécanismes sont évidemment complexes, mais ils contribuent tous à définir la vitesse de croissance, la sursaturation à l'interface ou même la morphologie du cristal qui croît.

Dans le cas de transport en tube ouvert, technique utilisée essentiellement pour la croissance épitaxiale de couches minces, la séquence est plus simple puisqu'elle ne concerne que les réactions de dépôt. Celles-ci s'effectuent généralement avec des sursaturations élevées.

II. Cristal parfait et cristal réel

Le cristal réel, triplement périodique, ne se rencontre en fait jamais, qu'il soit naturel ou de synthèse. Bien que dans beaucoup de cas il puisse se rapprocher du modèle théorique, il possède cependant toujours, en proportions variables, des défauts cristallins. On a l'habitude de classer ces défauts par les dimensions du volume de cristal qu'ils concernent :

- des défauts à 0 dimension, ou défauts ponctuels : il s'agit alors de lacunes, d'atomes interstitiels, d'impuretés, de défauts électroniques localisés, etc... Ils peuvent être simples ou associés,
- des défauts à 1 dimension, ou défauts linéaires ; ce sont essentiellement les dislocations,
- des défauts à 2 dimensions, ou défauts planaires ; il s'agit essentiellement de fautes d'empilement, de plan de macles, de plans de cisaillement, de parois d'anti-phase ou même de joints de grains,
- des défauts à 3 dimensions ; il peut s'agir de microprécipités ou d'inclusions d'une seconde phase ou même simplement de fluctuations de composition pour des phases non-stœchiométriques.

II.1. Les défauts ponctuels

Le plus simple est bien sûr la *lacune*, c'est-à-dire l'absence d'un atome ou d'un ion de son site normal ou l'*interstitiel*, c'est-à-dire l'occupation d'une position anormale du réseau (Figure 9); ces défauts pouvant d'ailleurs s'associer (ex. : des dilacunes, trilacunes, etc...).

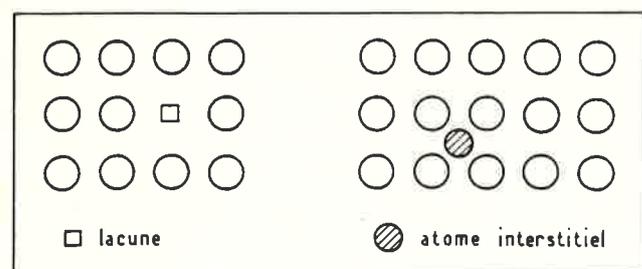


Figure 9. Lacune et interstitiel dans un corps simple.

Dans un solide à liaison covalente, la création d'une lacune nécessite la rupture de liaisons ; celles-ci sont évidemment acceptrices d'électrons qui peuvent y être piégés entraînant la formation de centres colorés F (Figure 10).

Dans un composé binaire (ou plus) les principaux défauts ponctuels sont les défauts de Schottky et les défauts de Frenkel.

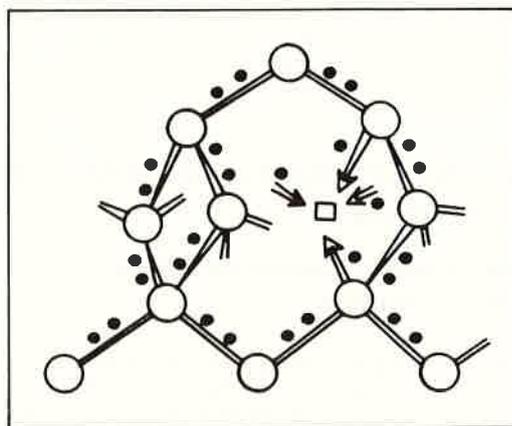
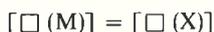


Figure 10. Formation d'une lacune et d'un centre coloré dans un solide à liaison covalente.

Les défauts de Schottky dans un composé binaire MX correspondent à un taux égal de lacunes de M et de lacunes de X, conservant ainsi la neutralité électrique du réseau (Figure 11b). Nous les écrivons donc :



Les défauts de Frenkel associent une lacune à un interstitiel pour un

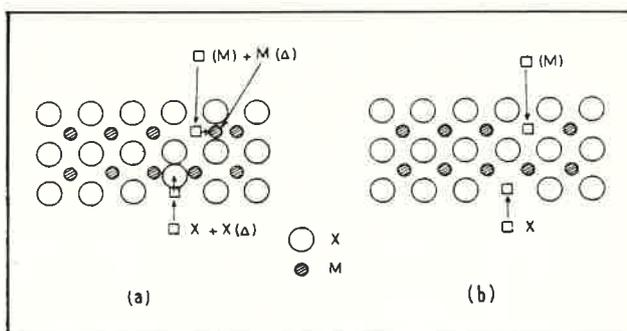


Figure 11. Défauts de Frenkel (a) et de Schottky (b) dans un solide binaire MX.

même type d'atome, M ou X (Figure 11a); nous écrivons donc :

$$[\square (M)] = [M (\Delta)] \text{ et } [\square (X)] = [X (\Delta)]$$

Dans un cristal d'espèces données, les défauts sont en général de même type, par exemple de type Frenkel pour les halogénures d'argent et de type Schottky pour les halogénures alcalins.

Le mouvement de ces défauts ponctuels confère souvent aux solides ionocovalents une conductivité électrique anormalement élevée; ce sera le cas des superconducteurs ioniques tels que l'iodure d'argent, l'alumine β ou le fluorure de plomb.

Ces défauts ne sont pas en fait des parasites du cristal; ils contribuent à un accroissement de sa stabilité par accroissement du désordre et de son entropie :

$$\Delta S = k \log P$$

si P représente le nombre de possibilités de disposer n lacunes sur N sites normaux du cristal :

$$P = \frac{N!}{(N-n)! n!}$$

Nous aurons donc à une température T un nombre stable de lacunes n tel que :

$$n = N \exp. (-E_f/kT)$$

si E_f est l'énergie de formation de la lacune. Par exemple pour $T = 1\ 000\ K$ et $E_f = 1\ eV$, n/N sera de l'ordre de 10^{-5} , valeur qui pourra dans certains cas être multipliée par 10^2 ou 10^3 par suite d'un accroissement supplémentaire d'entropie apporté par les modifications des fréquences propres de vibration du réseau au voisinage de la lacune.

III. Influence des principaux paramètres de croissance sur la nature et la quantité des défauts cristallins

III.1. La phase vapeur au-dessus du cristal au cours de son élaboration

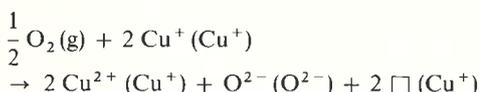
Elle doit être en équilibre thermodynamique avec le cristal; son rôle est essentiel lorsqu'elle contient un ou au moins des éléments du cristal. C'est le cas de l'oxygène et de sa pression partielle pour la croissance d'oxydes.

Avec la température, elle conditionne non seulement la composition globale de l'oxyde (en particulier dans le cas des métaux de transition où différents degrés d'oxydation stables sont possibles) mais encore le taux en lacunes (ou en intersitiels) d'oxygène.

A titre d'exemple, la figure 12 qui représente le système vanadium-oxygène à 1 000 K, donne les domaines de pression partielle d'oxygène permettant d'obtenir les divers oxydes VO_x ($1,50 \leq x \leq 2,50$).

Même à l'intérieur de la gamme des pressions partielles d'oxygène où un oxyde est stable, l'équilibre nécessaire des potentiels chimiques dans le solide et dans la phase gazeuse conditionne la teneur en défauts ($\square (O)$ ou $O (\Delta)$) et influence grandement la conductivité électrique du cristal lorsque ces défauts s'associent à des défauts électroniques.

Prenons par exemple le cas bien connu de l'oxyde cuivreux Cu_2O pour lequel nous pouvons écrire (6) :



(les termes entre parenthèses désignant les sites où se placent les

On voit donc que si l'on refroidit brutalement un cristal de T_2 à T_1 , on pourra figer à T_1 la concentration en défauts caractéristique de T_2 . Leur nombre sera cependant susceptible d'évoluer si la trempe n'est pas trop brutale, soit par annihilation (Frenkel), soit par migration vers la surface (Schottky).

Les techniques de croissance cristalline utilisant des très hautes températures seront donc très souvent génératrices de nombreux défauts ponctuels.

II.2. Les dislocations

Les dislocations jouent un rôle considérable dans les mécanismes de croissance des cristaux et dans l'explication de leurs propriétés plastiques. C'est en effet l'existence des dislocations qui a permis à Frank vers 1950 d'expliquer la croissance des faces F des cristaux. De même, il est bien connu que c'est également leur existence qui permet d'expliquer les différences énormes entre propriétés mécaniques observées et celles calculées sur la base des énergies de liaison par exemple dans les métaux.

Il faut en outre remarquer que ces dislocations vont généralement constituer des pièges pour les défauts ponctuels en modifiant considérablement leur mobilité. Leur rôle sera donc néfaste pour les propriétés de conduction ionique.

Réciproquement les défauts ponctuels et les impuretés notamment pourront bloquer le mouvement des dislocations en modifiant d'une manière considérable les propriétés mécaniques du cristal.

D'une manière générale l'existence des dislocations sera intimement liée à la présence de contraintes mécaniques lors de la formation du cristal et même après son élaboration.

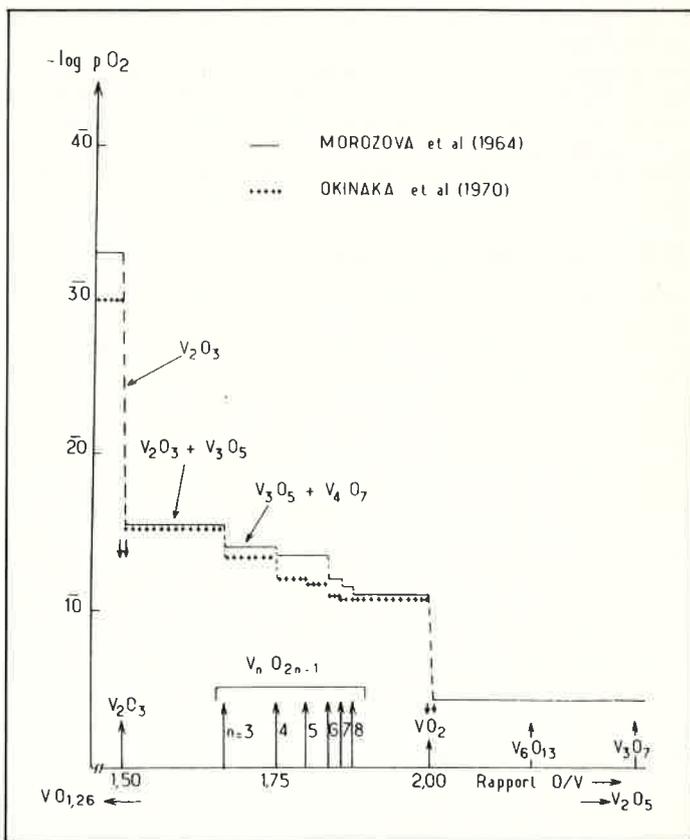
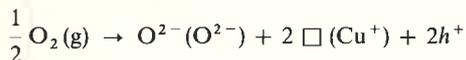


Figure 12. Système vanadium-oxygène ($VO_{1,26}$ - V_2O_5) à 1 000 K.

diverses espèces), ou encore :



h^+ représentant un trou positif dans la bande de conduction des ions cuivreux.

La figure 13 résume cette réaction.

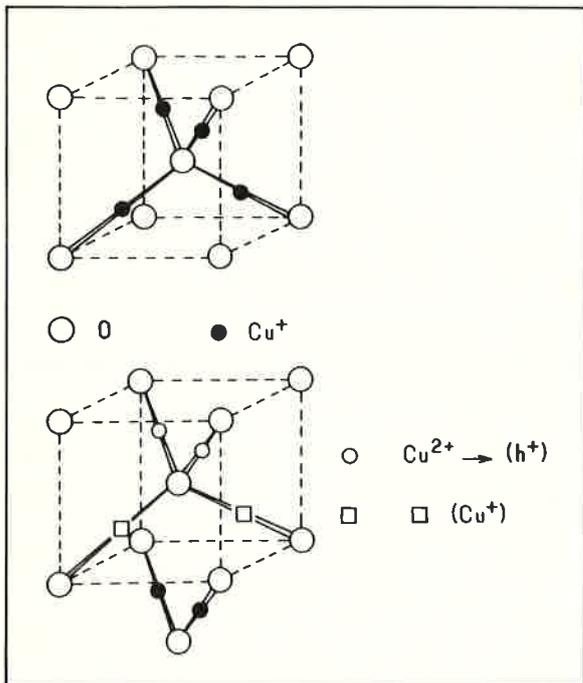


Figure 13. Représentation schématique de la fixation d'oxygène sur l'oxyde cuivreux Cu_2O .

A température constante, la constante K de l'équilibre s'écrit :

$$K = [h^+]^4 P_{\text{O}_2}^{-1/2} \text{ puisque } [h^+] = [\square (\text{Cu}^+)].$$

La conductivité électrique $\sigma = n_{(h^+)} e \mu_{(h^+)}$ va donc varier à température constante avec $P_{\text{O}_2}^{1/8}$ (Figure 14).

Ces défauts, en équilibre thermodynamique avec la phase gazeuse à haute température, peuvent être partiellement figés à basse température, tenant compte ainsi du passé « thermochimique » du cristal.

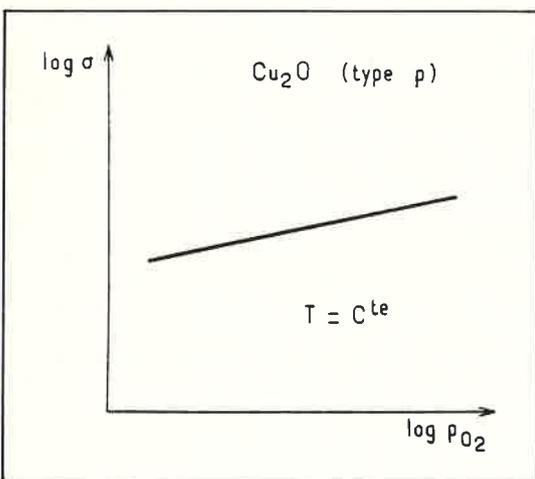


Figure 14. Représentation schématique de la variation isotherme de la conductivité électronique σ de Cu_2O avec la pression partielle d'oxygène.

III.2. La sursaturation

La sursaturation de la phase liquide ou gazeuse est un paramètre de croissance essentiel puisqu'il conditionne en particulier :

- la nucléation et la formation éventuelle de polycristaux entraînant alors la présence de défauts bidimensionnels macles ou joints de grains,
- le type de croissance (modèle BCF ou KF).

III.2.1. La nucléation

Il est bien connu, après les travaux de Gibbs et Volmer que la nucléation en phase homogène (en phase vapeur par exemple) nécessite un excès d'enthalpie libre ΔG permettant l'obtention d'une taille critique pour le nucléus supposé ici sphérique. La courbe de la figure 15 fait intervenir la contribution déstabilisante de la surface $4\pi r^2 \sigma$ (σ étant l'énergie de surface) et la contribution stabilisante de volume $4/3 \pi r^3 \Delta G_v$, ΔG_v représentant l'énergie acquise par compression isotherme de la vapeur (7).

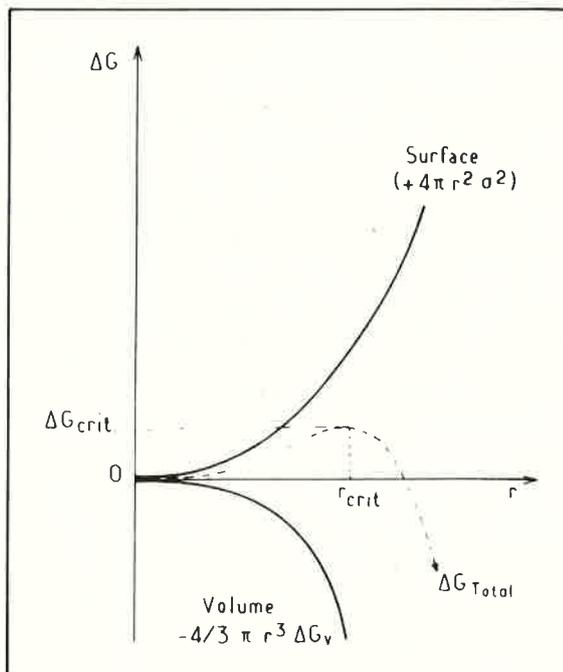


Figure 15. Nucléation en phase homogène ; variation de l'énergie libre avec le rayon r du nucléus.

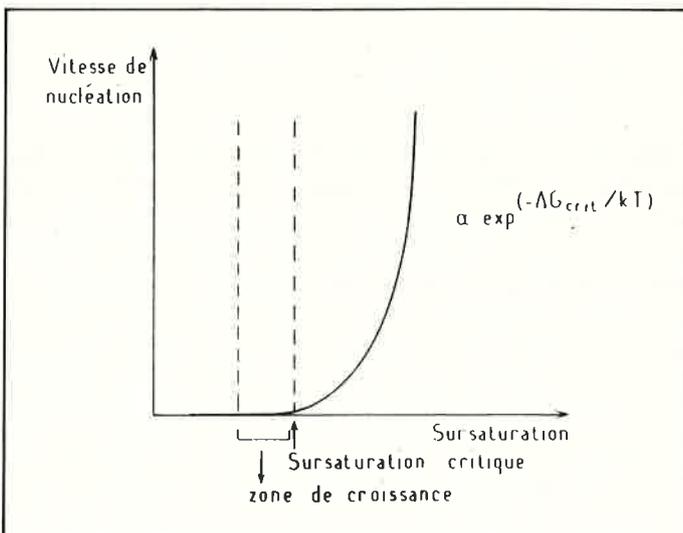


Figure 16. Variation de la vitesse de nucléation en phase homogène en fonction de la sursaturation.

Ce modèle simple conduit à une vitesse de nucléation exponentielle au-delà d'une sursaturation critique (Figure 16).

Dans le cas d'une nucléation hétérogène (cas le plus fréquent) on considère que l'excès d'enthalpie libre doit être compris entre la valeur précédente et zéro lorsque l'angle de raccordement θ du nucléus sur le substrat varie de 180° à 0 .

$$\Delta G_{\text{héter.}} = \Delta G_{\text{homo.}} \left[\frac{(2 + \cos \theta)(1 - \cos \theta)^2}{4} \right], \quad (7).$$

On voit donc immédiatement que le choix d'une sursaturation modérée, inférieure à la sursaturation critique, sera seule susceptible de conduire à la croissance d'un seul germe, sans provoquer de nucléation parasite.

Dans le cas d'une nucléation en phase liquide, la vitesse de formation des germes n'est pas aussi « explosive » ; elle est freinée notamment par des phénomènes de diffusion à l'interface, mais les conclusions précédentes demeurent globalement.

III.2.2. La croissance

Deux modèles principaux ont été proposés pour rendre compte de la croissance des faces F des cristaux :

- le modèle de Burton-Cabrera et Frank (B.C.F.) (1951) fait intervenir l'existence de dislocations vis,
- le modèle de Kossel-Stranski (K.S.) (1930) fait intervenir la formation de germes bidimensionnels sur ces faces.

On considère généralement que ces deux modèles sont caractérisés par des vitesses de croissance dépendant différemment de la sursaturation (Figure 17). Il s'en suit le plus souvent des morphologies très différentes pour les cristaux, massifs et séparés par des faces d'indice faible pour de faibles sursaturations, de type dendritique dans le second cas.

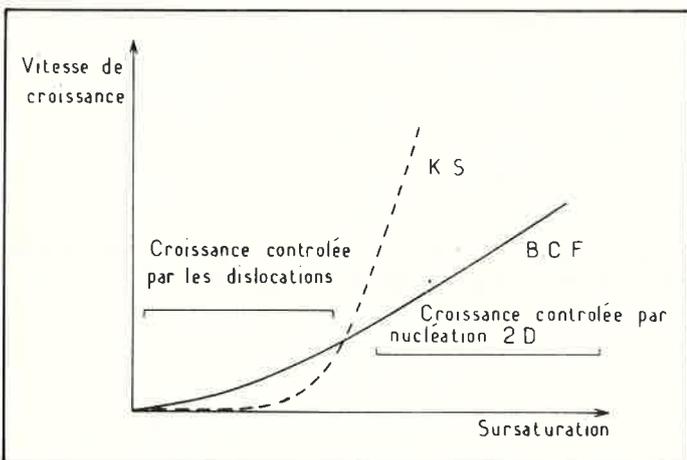


Figure 17. Variation de la vitesse de croissance d'une face F avec la sursaturation pour les deux modèles B.C.F. et K.S.

III.3. Le diagramme de phase

Sa connaissance est indispensable pour l'obtention d'un cristal de la composition souhaitée lorsque le composé s'écarte quelque peu de la stoechiométrie. Elle conditionne souvent sa qualité cristalline.

Tel est le cas par exemple du système $\text{Li}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5$ au voisinage de LiNbO_3 (Figure 18) (8). La fusion congruente s'effectue en fait pour la composition $\text{Li}_{0,98}\text{Nb}_{1,02}\text{O}_{3,02}$ dont les cristaux présentent une qualité très supérieure aux autres. Lorsque la croissance est effectuée pour la composition stoechiométrique LiNbO_3 , on observe des variations de propriétés physiques selon la direction de tirage (Figure 19), par exemple des fluctuations de la biréfringence ainsi qu'une dérive nette traduisant des variations de composition (9).

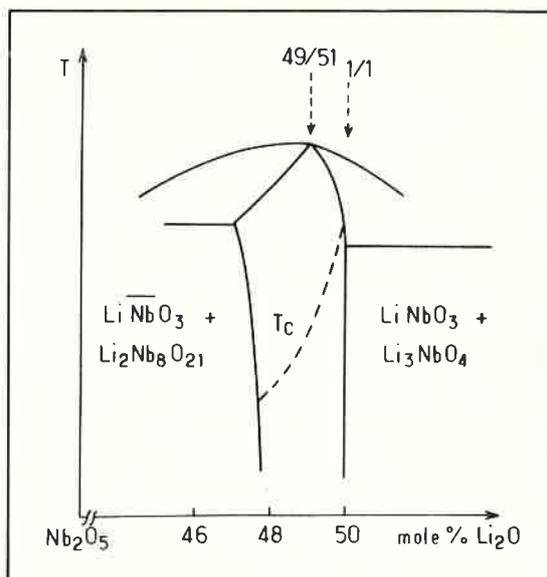


Figure 18. Diagramme de phase $\text{Li}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5$ au voisinage de LiNbO_3 (8).

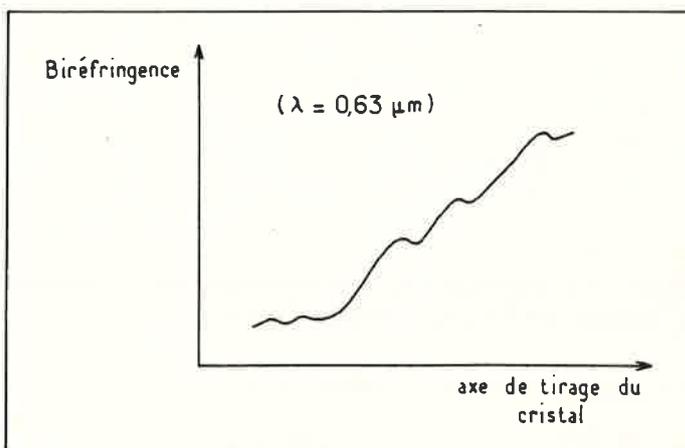


Figure 19. Variation de la biréfringence le long de l'axe de tirage d'un cristal de LiNbO_3 ($\lambda = 0,63 \mu\text{m}$) (9).

III.4. Les gradients thermiques

Son rôle est également très important pour l'élaboration du cristal :

- une valeur élevée du gradient permet d'éviter le phénomène de surfusion constitutionnelle.
- elle peut limiter cependant la taille maximale des cristaux obtenus, les contraintes mécaniques qui en découlent étant sources d'abord de dislocations, ensuite de véritables craquelures.

III.4.1. Surfusion constitutionnelle

Lors de la croissance cristalline d'un matériau impur il se forme, dans la phase liquide, au voisinage de l'interface, une zone riche en impuretés que rejette le cristal en cours de croissance. Appelons C_S et C_L la concentration en impuretés I dans le solide et dans le liquide à la température T, nous aurons alors le profil de concentration de la figure 20b. Traçons maintenant la température d'équilibre du liquide en fonction de la composition réelle au voisinage de l'interface ; nous

aurons surfusion constitutionnelle si le gradient $\frac{\Delta T}{\Delta x}$ est inférieur à

une valeur limite $\left(\frac{\Delta T}{\Delta x} \right)_{\text{lim}}$. La zone hachurée sur la figure représente par exemple un état de surfusion.

Cette métastabilité se manifeste par des irrégularités de croissance

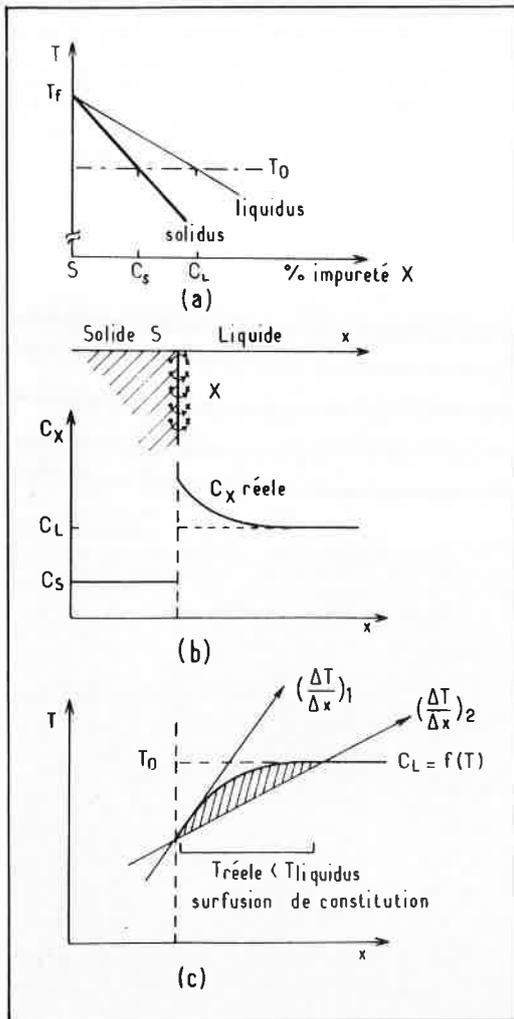


Figure 20. Surfusions constitutionnelle :
a) diagramme de phase solide S-impureté X, au voisinage de S.
b) répartition de l'impureté X au voisinage de l'interface solide-liquide.
c) température du liquidus correspondant au taux d'impureté X au voisinage de l'interface ; cas de plusieurs gradients thermiques.

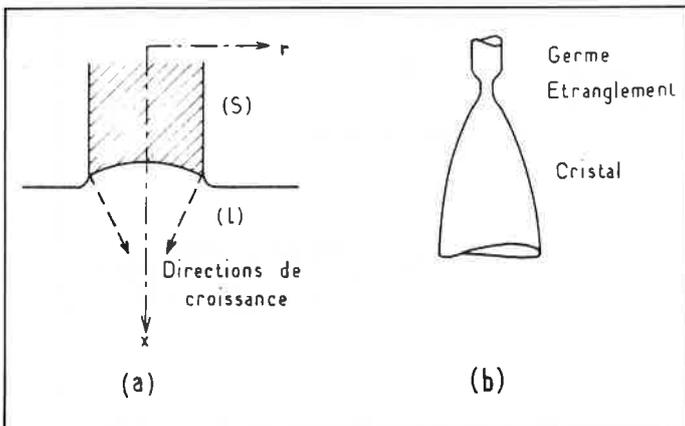


Figure 21. Influence du gradient thermique radial :
a) cas d'un interface solide-liquide concave.
c) étranglement du cristal tiré pour arrêter la propagation des dislocations.

allant de la simple inclusion à l'existence de véritables textures, modifiant considérablement les propriétés physiques du matériau.

On a pu montrer que pour éviter ce phénomène, la relation suivante devait être globalement respectée :

$$\left(\frac{\Delta T}{\Delta x}\right) \frac{1}{v} \geq \frac{m \cdot C_s(1 - k)}{kD}$$

si v est la vitesse de croissance, m la pente du liquidus dans le diagramme solide-impureté I, k le coefficient de partage et D le coefficient de diffusion de I.

En règle générale cette relation imposera donc d'élaborer un cristal avec :

- un gradient thermique élevé,
- une vitesse de croissance faible,
- un matériau de départ très pur.

III.4.2. Valeurs maximales des gradients thermiques

Les gradients thermiques doivent être très stables au cours de la croissance ; leurs fluctuations entraînent en effet l'apparition de dislocations.

Dans le cas de la méthode de Czochralski, le gradient radial $\frac{\Delta T}{\Delta R}$ doit être très faible pour permettre un interface solide-liquide plan ou à la rigueur légèrement convexe, jamais concave $\left(\frac{\Delta T}{\Delta R} \lesssim 0\right)$ (Figure 20a).

En effet une telle disposition entraînerait d'importantes contraintes mécaniques à la solidification, elles aussi sources de dislocations. Lorsque la présence de dislocations ne peut être évitée ; on peut tenter de les éliminer en provoquant un rétrécissement brutal du cristal tiré suivi d'un élargissement (Figure 21b). L'étranglement ainsi formé bloque la propagation des dislocations.

Quant au gradient axial $\frac{\Delta T}{\Delta x}$, sa valeur ne peut, selon certains auteurs, (voir notamment référence 10) dépasser une grandeur maximale pour une valeur donnée du rayon R du cristal au moment du tirage, sans provoquer l'apparition de craquelures.

$$\left(\frac{\Delta T}{\Delta x}\right)_{\text{maxi}} = (4\varepsilon_b/\alpha R^3)^{1/2}(1/h)^{1/2}(1 - hR)$$

Dans cette expression ε_b caractérise la limite de rupture du matériau, α son coefficient de dilatation thermique et h est une constante de refroidissement.

Au cours du refroidissement du cristal, une vitesse de variation thermique $\frac{\Delta T}{\Delta t}$ ne peut en outre être dépassée. Elle s'exprime :

$$\left(\frac{\Delta T}{\Delta t}\right)_{\text{maxi}} = 8^{1/2} K \varepsilon_b / \alpha R^2$$

K étant la conductibilité thermique du matériau.

Il apparaît donc clairement que les valeurs et la stabilité des gradients thermiques sont des grandeurs fondamentales en cristallo-génèse. Elles dépendent de la taille du cristal et de ses propriétés physiques intrinsèques. Elles conditionnent dans beaucoup de cas le comportement macroscopique du cristal.

III.5. Influence de la convection

L'existence de gradients thermiques entraîne des mouvements de convection au sein des phases liquide ou gazeuse dès lors que $\vec{g} \neq 0$. Leurs caractéristiques (forme, vitesse, etc...) sont liées étroitement au nombre de Rayleigh que nous avons déjà mentionné ; elles sont en

particulier fonction de la géométrie de l'enceinte où se trouve la phase fluide. Le rôle de ces mouvements peut être bénéfique (agitation, transfert de matière et de chaleur, etc...) ou néfaste (turbulences, fluctuations thermiques, etc...). On préfère généralement les limiter et les supplanter par une agitation mécanique efficace et contrôlable.

Des expériences de croissance cristalline, menées en quasi-

IV. Propriétés macroscopiques des cristaux

Toute mesure physique effectuée sur un cristal décrira en fait la somme de deux propriétés : celle du cristal idéal et celle de ses défauts.

Il sera donc particulièrement important de pouvoir séparer ces deux contributions, notamment lorsque l'on cherchera à préciser en physique du solide la propriété *intrinsèque* du cristal; dans le domaine des applications la *fiabilité* des cristaux obtenus supposera la maîtrise des divers paramètres qui gouvernent le nombre, la nature et la répartition des défauts au sein de ces cristaux.

IV.1. Influence des défauts cristallins sur quelques propriétés physiques essentielles (liste non exhaustive)

Il est bien connu que la présence de défauts ponctuels dans des cristaux peut provoquer des anomalies de coefficient de dilatation thermique ou de chaleur spécifique que l'on peut formuler :

$$\frac{\partial(\Delta V)}{\partial T} = n \Delta V_f \Delta H_f / 2kT^2$$

$$\Delta C_p = n \Delta H_f^2 / 2kT^2$$

expressions où n représente le nombre de défauts d'enthalpie de formation ΔH_f , entraînant une variation de volume ΔV_f .

La résistivité électrique des métaux dépend également très largement de la présence de défauts ponctuels, linéaires ou planaires, qui diminuent la mobilité électronique. Il en est d'ailleurs de même pour beaucoup de semi-conducteurs dans lesquels en outre les longueurs moyennes de diffusion électron-trou avant recombinaison et annihilation diminuent largement avec un grand nombre de type de défauts. Cette propriété revêt une importance toute particulière dans le cas des matériaux photovoltaïques (12).

En ce qui concerne les solides ioniques, leur conductivité est par contre souvent accrue dans de larges proportions par la présence de défauts ponctuels. Ceux-ci peuvent être introduits dans le cristal en même temps que des impuretés ou se former à haute température selon un équilibre thermodynamique. Généralement d'ailleurs la courbe de conductivité de ces « conducteurs ioniques » comporte deux demi-droites caractérisant à basse température le régime extrinsèque (mobilité par les défauts dus aux impuretés) et à haute température le régime intrinsèque (mobilité par les défauts d'origine thermodynamique) (Figure 22). La pente de cette dernière demi-droite donne d'ailleurs ΔH_f (Figure 23) (13).

Dans les cristaux ioniques d'autre part, des défauts électroniques peuvent être associés aux défauts ponctuels ou à des impuretés.

Dans le premier cas, un défaut ponctuel tel qu'une lacune anionique, comportant donc un excès de charge positive, pourra piéger un électron, créant ainsi un centre coloré. En effet l'électron y possédera divers niveaux d'énergie, analogues à ceux d'un atome, conduisant à des transitions entre états fondamental et excité, avec absorption de photon, qui dans la gamme 0,4-0,8 μ , impliquera donc une coloration du cristal.

Dans le second cas, qui est généralement celui des semi-conducteurs dopés, le défaut électronique passe rapidement dans un état excité délocalisé sur tout le cristal (semi-conducteurs n ou p).

apesanteur ($\approx 10^{-3}$ g) dans les derniers vols Skylab ou A.S.T.P., ont montré que l'influence de la convection thermique était le plus souvent néfaste et que la densité de défauts pour les cristaux préparés dans l'espace était très inférieure à celle des mêmes cristaux obtenus sur terre. La figure 22 montre une micrographie d'un cristal de germanium dopé partiellement, refondu et recristallisé dans l'espace avec une distribution parfaitement homogène des impuretés (11).

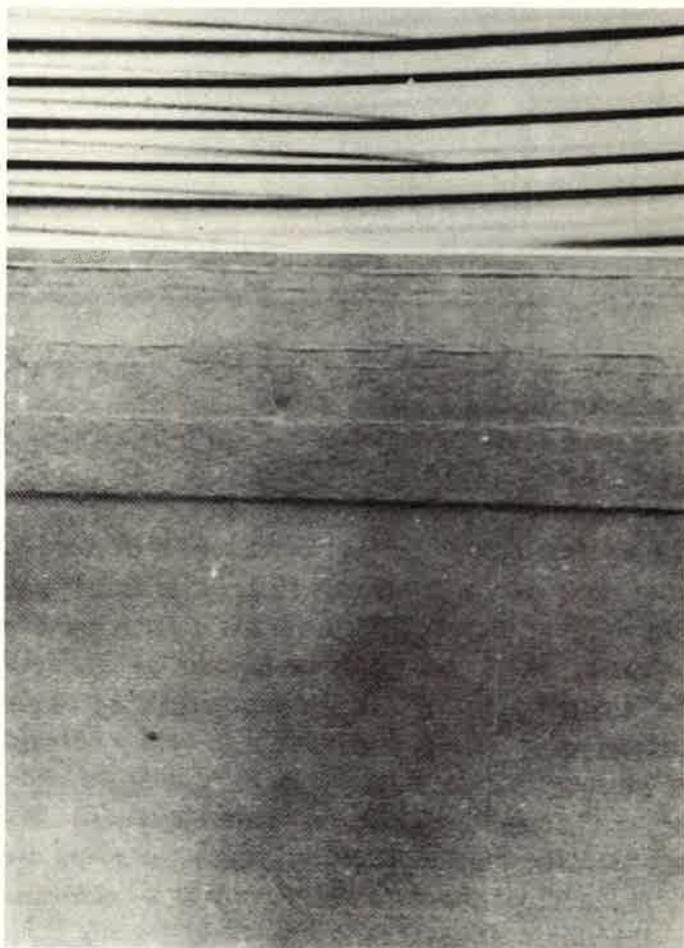


Figure 22. Micrographie d'un monocristal de germanium dopé refondu à $\approx 0 \vec{g}$ (11).

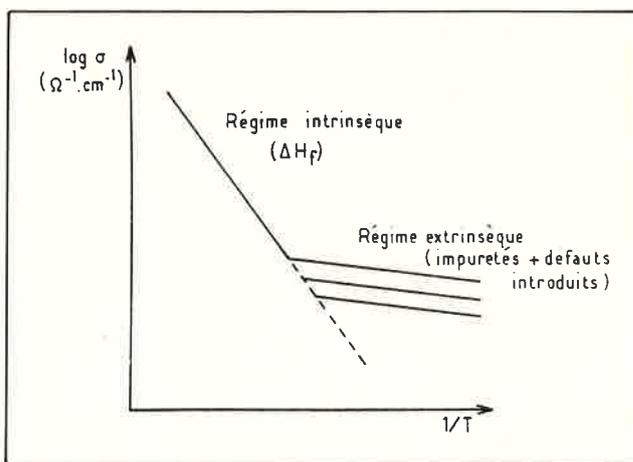


Figure 23. Régime intrinsèque et extrinsèque pour la conductivité ionique σ d'un solide dopé.

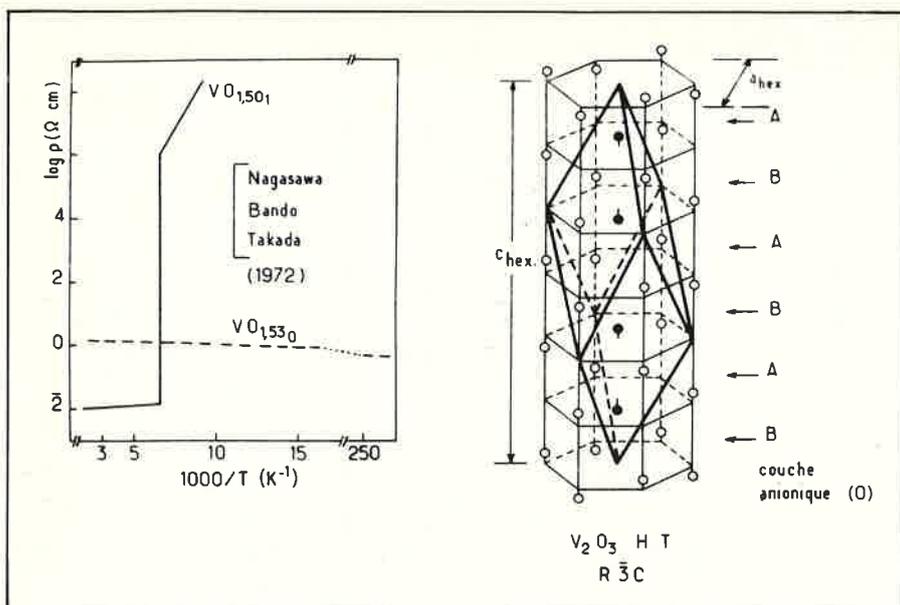


Figure 24. Structure cristalline de V_2O_3 (H.T.) et variation thermique de la conductivité électrique de deux cristaux de teneur en oxygène différente.

IV.2. Application à quelques cas concrets tels que V_2O_3 , $CsVCl_3$ et CrO_2

IV.2.1. Le sesquioxyde de vanadium V_2O_3 : influence de la phase vapeur sur les propriétés électroniques du cristal

Le sesquioxyde de vanadium cristallise à température ambiante avec une symétrie rhomboédrique $R\bar{3}c$ analogue au corindon. En dessous de 150 K environ, sa maille subit une distorsion mono-clinique ($12/a$) par suite de faibles déplacements des atomes de vanadium (Figure 24). Cette transition structurale s'accompagne d'une discontinuité brutale de la conductivité électrique et le passage d'un type métallique à un type semi-conducteur lorsque T décroît.

Les nombreuses études menées au cours des dix dernières années par les physiciens du solide sur ce type de transition ont amené les chimistes à élaborer des cristaux de V_2O_3 les plus parfaits possibles. Plusieurs auteurs ont obtenu des cristaux de V_2O_3 par des techniques très diverses : fusion directe, en particulier au four triarc, par flux de KF ou par transport en phase vapeur (voir par exemple référence 14).

Compte tenu des remarques précédentes (paragraphe III.1. en particulier) et du diagramme de phase relativement complexe du système vanadium-oxygène, il importait donc de choisir une méthode de croissance permettant l'obtention de cristaux stœchiométriques avec peu de défauts ponctuels et de dislocations.

En effet de faibles écarts à la stœchiométrie modifient dans une large mesure les propriétés électriques de V_2O_3 ainsi que le montre la figure 24; pour la composition $V_2O_{3,06}$, la transition à 150 K est descendue en dessous de 4,2 K.

Nous allons examiner ici le rôle de la phase vapeur en équilibre avec un cristal de V_2O_3 au cours de sa formation (CVT), sur les propriétés électriques (conductivité). Le paramètre essentiel sera donc la pression partielle d'oxygène p_{O_2} . Nous avons choisi comme agent de transport le tétrachlorure $TeCl_4$. L'étude thermodynamique du système V-Te-O-Cl menée entre 1 200 et 1 400 K par minimisation de l'énergie libre totale du système conduit aux pressions partielles des divers constituants gazeux de la figure 25.

Il découle de ces résultats que $TeCl_4$, dissocié rapidement lorsque la température croît, en $TeCl_2(g) + Cl_2(g)$, oxyde préalablement V_2O_3 en $V_2O_{3+\epsilon}$ avant toute réaction de transport. Celui-ci s'effectue

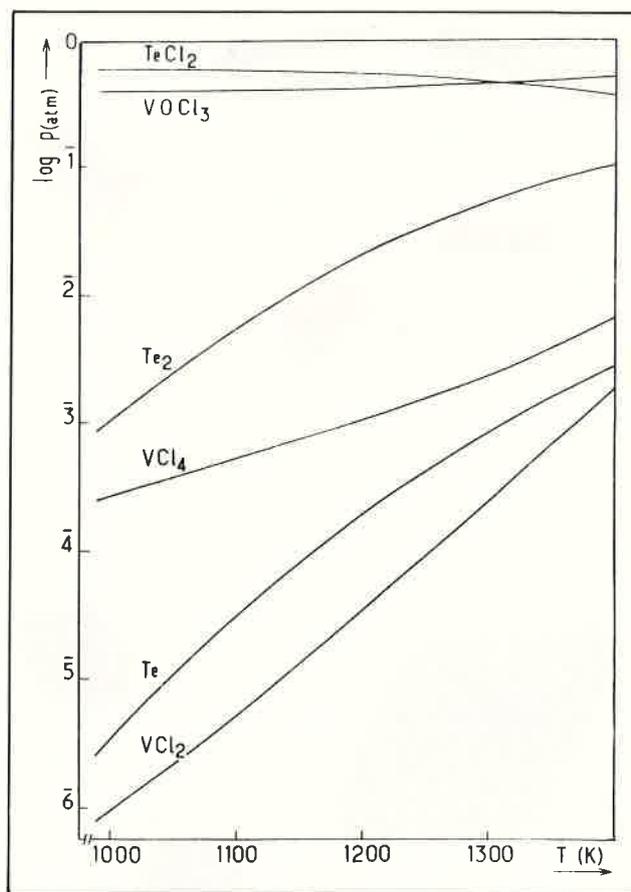
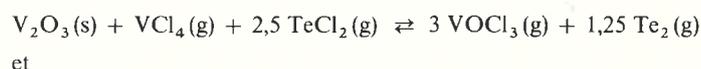
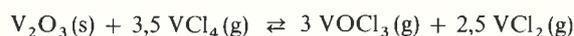


Figure 25. Composition de la phase vapeur dans le système V-Te-O-Cl en équilibre avec V_2O_3 entre 1 000 et 1 300 K.

ensuite selon les deux réactions équilibrées prédominantes :



et



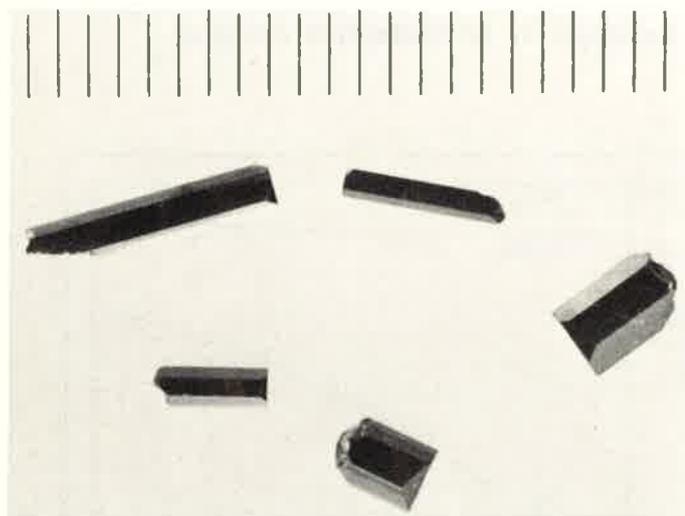
Il s'avère donc nécessaire, pour contrecarrer l'oxydation préalable de V_2O_3 par la phase gazeuse, de diminuer d'une part la masse d'agent de transport $TeCl_4$ et d'utiliser d'autre part un oxyde pulvérulent légèrement sous-stœchiométrique ($V_2O_{2,95}$ par exemple).

La figure 26 représente deux types de cristaux de V_2O_3 obtenus dans des conditions thermiques identiques mais avec des paramètres m_{TeCl_4} et VO_x différents.

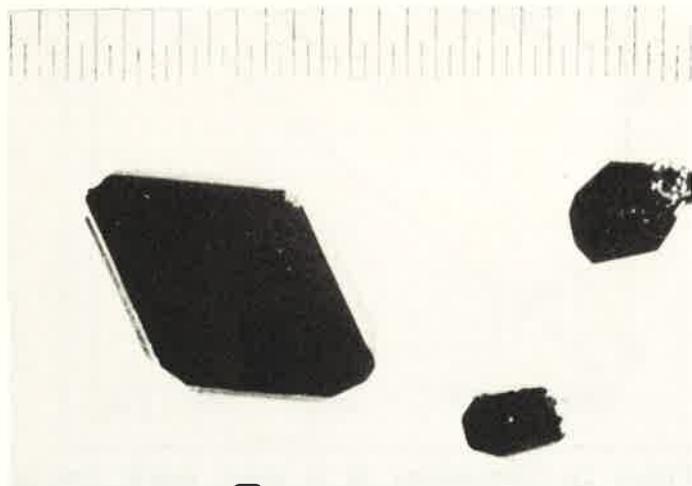
Les premiers cristaux ($m_{TeCl_4} = 3,44 \text{ mg/cm}^3$ et $x = 1,500$) présentent une morphologie prismatique à base hexagonale et une composition voisine de $V_2O_{3,025}$. Leur température de transition est de 115 K environ.

Quant aux seconds ($m_{TeCl_4} = 2,37 \text{ mg/cm}^3$ et $x = 1,980$) ils ont l'aspect de fines plaquettes hexagonales ou en forme de losange. Leur composition est très proche de $V_2O_{3,000}$ et leurs propriétés électriques sont remarquables.

En effet leur température de transition est bien comprise entre 150 et 160 K (Figure 27). De plus, le saut de conductivité qui l'accompagne est exceptionnel puisqu'il dépasse $10^{10} \cdot \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$; cette valeur est largement supérieure à celle mentionnée par les auteurs antérieurs d'environ 2 à 3 puissances de 10.



a



b

Figure 26. Cristaux de V_2O_3 obtenus par transport en phase vapeur pour $TeCl_4$:

(a) $m_{TeCl_4} = 3,44 \text{ mg/cm}^3$, $x_{\text{poudre}} = 1,500$,
 $x_{\text{cristaux}} = 1,512$;

(b) $m_{TeCl_4} = 2,37 \text{ mg/cm}^3$, $x_{\text{poudre}} = 1,480$,
 $x_{\text{cristaux}} = 1,500$.

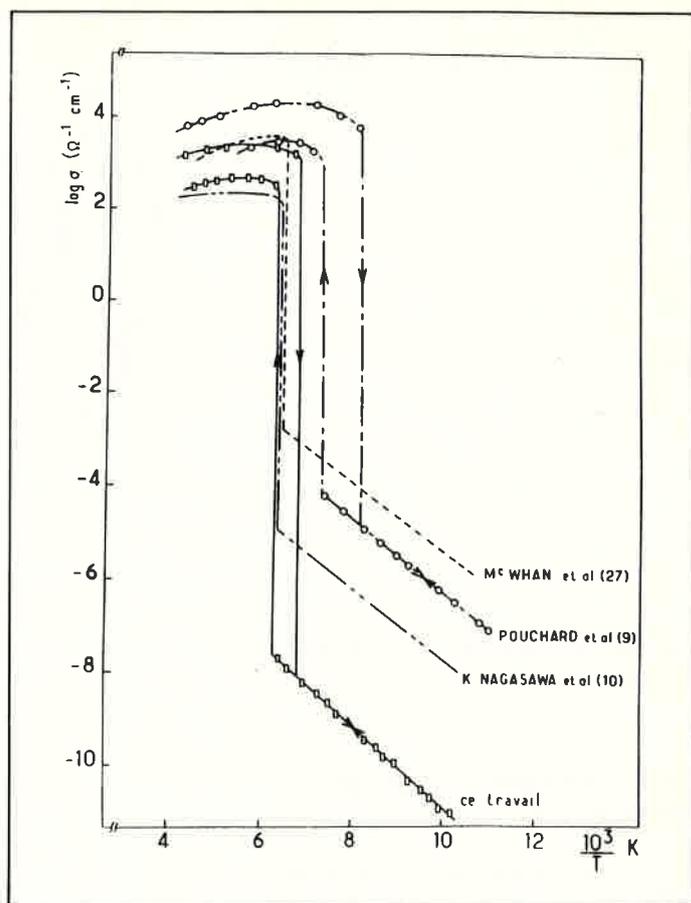


Figure 27. Variation thermique de la conductivité électrique σ des cristaux (b), comparée à celle tirée de travaux antérieurs.

Cette différence est due essentiellement à une plus grande pureté de la phase isolante, allée à un taux en vanadium + IV minimal, limitant ainsi sa conductivité électrique à basse température.

La phase rhomboédrique de haute température peut être maintenue métallique sous pression jusqu'à 4,2 K (Figure 28). Sa résistivité

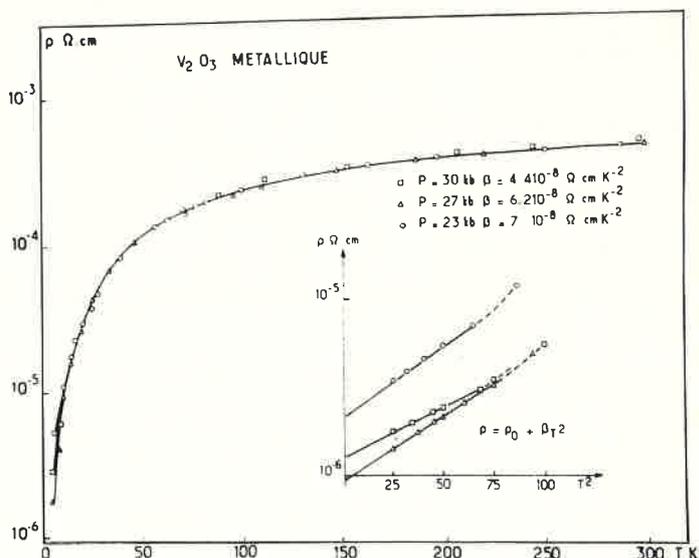


Figure 28. Variation thermique de la résistivité de cristaux de V_2O_3 maintenus métalliques sous pression (15).

résiduelle est alors sensiblement de $10^{-6} \cdot \Omega \cdot \text{cm}$ (15), valeur très faible pour un oxyde métallique, ce qui suppose évidemment la présence d'un nombre très limité de défauts. Cette propriété a d'ailleurs été vérifiée par microscopie électronique.

IV.2.2. Le chlorure CsVCl_3 : fautes d'empilement et propriétés magnétiques à basse température

Le chlorure double de vanadium + II et de césium, CsVCl_3 , possède une structure hexagonale (groupe d'espace $P6_3/\text{mmc}$) où les atomes de Cl et Cs forment un réseau sensiblement hexagonal compact où les atomes de vanadium viennent occuper le quart des sites octaédriques d'une manière ordonnée (structure « perovskite hexagonale » dite 2 H) (Figure 29) (15). Il lui correspond donc une structure à caractère

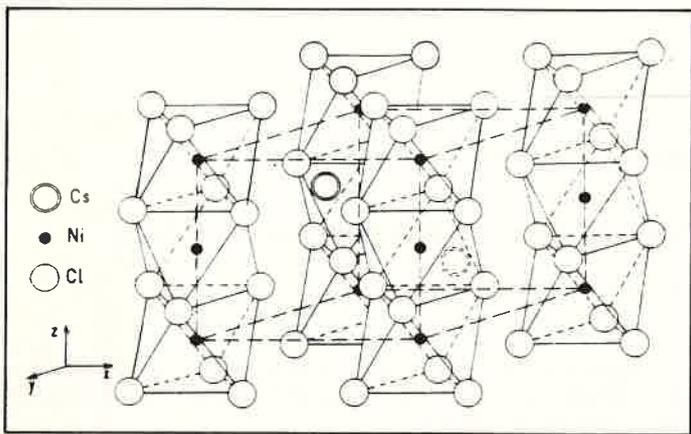


Figure 29. Structure cristalline de CsVCl_3 .

monodimensionnel marqué où les octaèdres VCl_6^{4-} mettent deux faces opposées en commun pour former des chaînes infinies $(\text{VCl}_3)_n$, se développant selon l'axe c et séparées les unes des autres par les gros atomes de césium. Nous tenterons donc de décrire le comportement magnétique de cette phase au moyen d'un modèle de chaînes infinies de spins.

Cependant il est bien connu qu'entre les perovskites hexagonales et cubiques existent généralement un nombre élevé de structures polytypes où alternent d'une manière ordonnée des plans anioniques de type hexagonal compact et cubique à faces centrées avec des périodicités caractéristiques. C'est le cas en particulier de la structure dite 6 H de BaTiO_3 hexagonal.

On ne peut donc *a priori* exclure l'existence, au sein de CsVCl_3 (2 H) de fautes d'empilement anionique, une succession de plans d'atomes de chlore de type ABC se substituant d'une manière aléatoire à la séquence normale ABAB.

La rupture de la chaîne infinie entraîne alors la formation de chaînons de longueur finie variant avec la distribution de telles fautes d'empilement.

Bonner et Fisher (7) ont montré que pour une chaîne de n spins placés dans un champ magnétique H , la susceptibilité magnétique peut être calculée sur la base d'un Hamiltonien de spin :

$$\mathcal{H} = -2J \sum_{i=1}^n [S_i^x S_{i+1}^x + \gamma (S_i^y S_{i+1}^y + S_i^z S_{i+1}^z)] - g\mu_B \sum_{i=1}^n \vec{H} \cdot \vec{S}_i$$

où S^x , S^y et S^z sont les opérateurs de spin selon x , y et z , J l'intégrale d'échange entre deux atomes de vanadium voisins et g le facteur de Landé. Pour un couplage de type Heisenberg isotrope ($\gamma = 1$), la variation thermique de la susceptibilité magnétique est représentée à

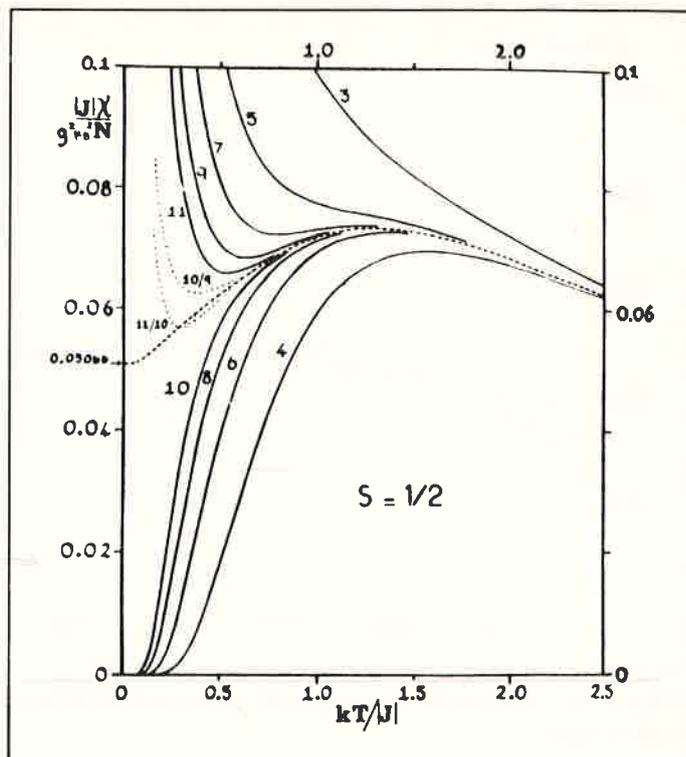


Figure 30. Variation thermique de la susceptibilité magnétique molaire pour un modèle de chaînes linéaires finies ($n = 1, 2, 3 \dots 10, 11$) de spins $1/2$ d'après J. C. Bonner et M. E. Fisher (17).

la figure 30 pour $S = 1/2$ et diverses valeurs de n . On y remarque en particulier que lorsque le nombre d'atomes magnétogènes au sein des chaînons est pair ou impair, la susceptibilité à basse température change notablement :

- pour n pair, l'état fondamental singulet ($\sum_i^{n=2p} S_i = 0$) et χ tend également vers zéro,
- pour n impair, l'état fondamental est un doublet ($\sum_i^{n=2p+1} S_i = 1/2$) et χ tend alors vers l'infini,
- pour un mélange de chaînons pairs et impairs ($2p$ et $2p + 1$) en nombre égal, la susceptibilité à basse température tend vers des valeurs finies d'autant plus faibles que p est grand.

Nous avons préparé des monocristaux de CsVCl_3 par deux méthodes distinctes (18) :

- la méthode de Bridgman en ampoule scellée de quartz (gradient thermique $\approx 25^\circ\text{C}/\text{cm}$ et vitesse de descente $\approx 0,5 \text{ mm/h}$); les monocristaux obtenus se présentent sous forme de barreaux facilement clivables.
- la méthode de sublimation vers 1100°C dans un gradient de température de $10^\circ\text{C}/\text{cm}$ environ; les cristaux se présentent sous la forme d'aiguilles transparentes vertes de 10 mm environ de longueur et de quelques mm^2 de section.

La figure 31 décrit la variation thermique de la susceptibilité magnétique de CsVCl_3 ; la courbe (1) caractérise la poudre de départ, les courbes (2) et (3) les monocristaux obtenus par la méthode de Bridgman en faisant varier le gradient thermique, la courbe (4) ceux obtenus par sublimation.

Compte tenu de la courbe de la figure 30 et en supposant une variation du même type pour un spin $S = 3/2$ (V^{2+}), il apparaît nettement que la méthode du transport physique introduit beaucoup moins de fautes d'empilement dans le réseau CsVCl_3 , permettant ainsi de s'approcher davantage du modèle de chaîne infinie de spins.

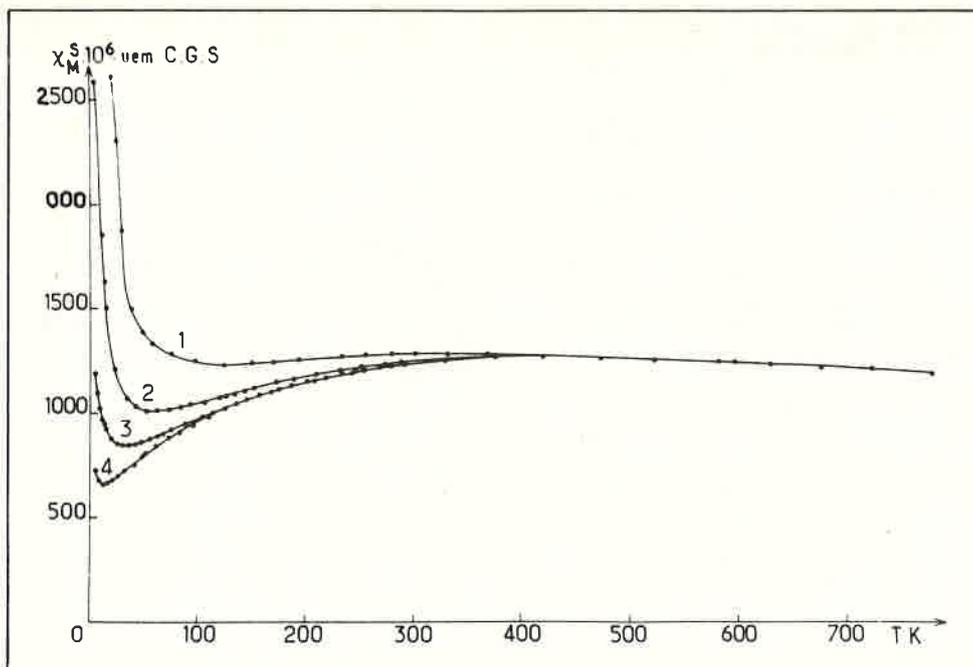


Figure 31. Variation thermique de la susceptibilité magnétique de divers types de cristaux de CsVCl_3 (voir texte).

IV.2.3. Le dioxyde de chrome CrO_2 : influence de la morphologie et de la taille des microcristaux sur le champ coercitif H_c

Le dioxyde de chrome est un matériau ferromagnétique qui a été largement étudié depuis les premiers travaux de Michel et Bernard (19). De structure rutile, son caractère métallique et son comportement ferromagnétique découlent de sa structure de bandes (20) (Figure 32).

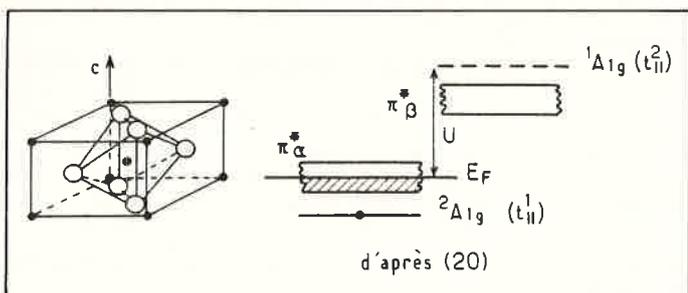


Figure 32. Structure cristalline de CrO_2 et modèle de bandes proposé par J. B. Goodenough (20).

Les méthodes d'obtention de CrO_2 font appel à des techniques de hautes pressions. La Société Du Pont de Nemours qui détient actuellement le monopole de sa fabrication industrielle, utilise un procédé basé sur la réduction de CrO_3 en milieu hydrothermal. Nous lui avons préféré, pour notre part, un nouveau procédé basé sur l'oxydation sous pression de fines particules de Cr_2O_3 en solution aqueuse d'acide oxyhalogéné.

L'utilisation de CrO_2 pour l'enregistrement magnétique audio mais surtout vidéo suppose l'obtention d'un matériau possédant notamment un champ coercitif élevé ($H_c \geq 400$ Oe.).

La théorie des propriétés magnétiques des particules fines a été établie il y a une trentaine d'années par Néel puis Stoner et Wohlfarth (21, 22).

Des particules ferromagnétiques suffisamment grandes pour pouvoir

retourner leur aimantation par déplacement de parois possèdent généralement des champs coercitifs plus faibles que ceux de particules monodomaine magnétique.

L'obtention de particules mono- ou polydomaine dépend essentiellement des dimensions moyennes de cette particule, de l'aimantation à saturation σ_s et de l'anisotropie magnétique κ .

Dans le cas de CrO_2 , on peut évaluer la taille critique correspondant à ce passage entre 10^{-1} et 1μ . C'est précisément la taille des particules de CrO_2 auxquelles conduisent nos techniques de synthèse (23).

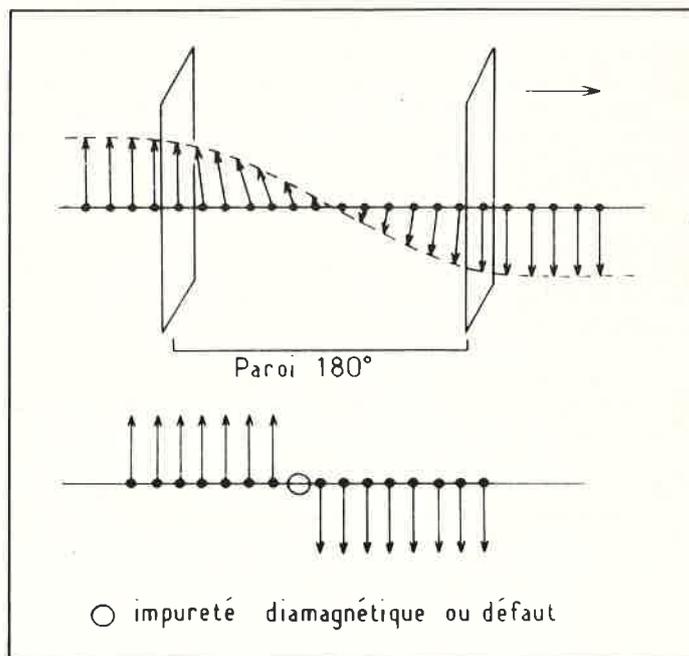


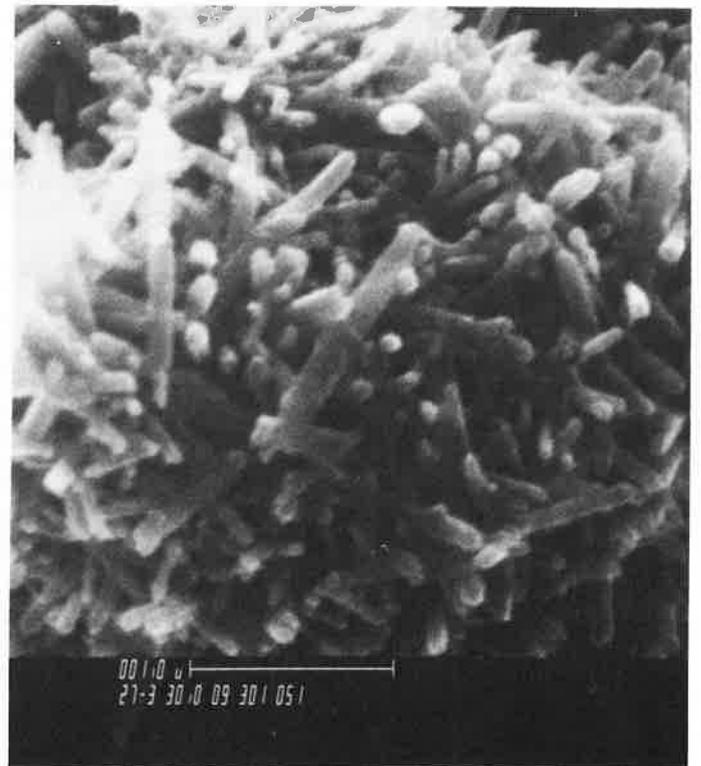
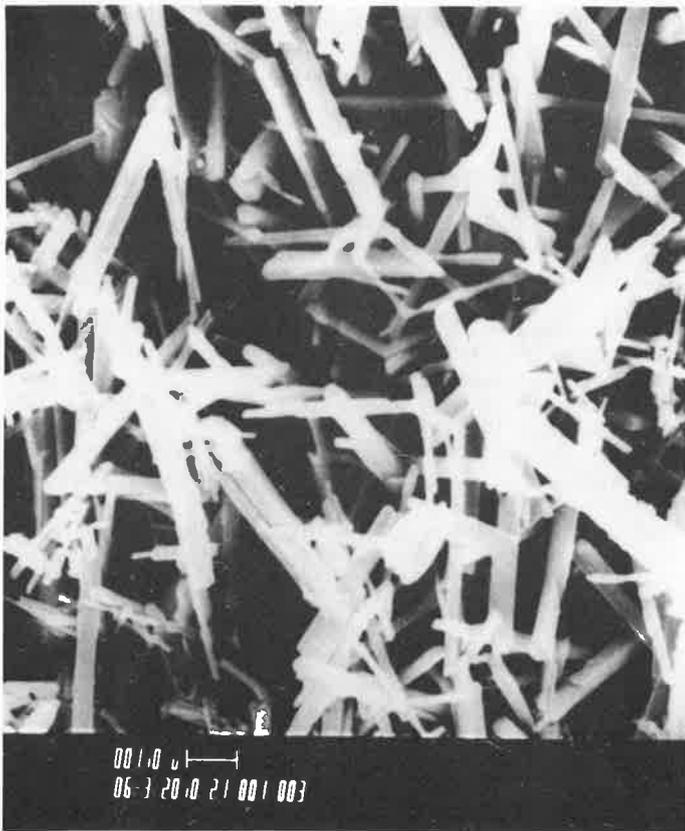
Figure 33. Schéma d'ancrage d'une paroi magnétique sur un défaut de réseau ou sur une impureté diamagnétique.



a



b



d

Figure 34. Images obtenues par microscopie électronique à balayage de microcristaux de CrO_2 :
a) préparés en milieu HNO_3 .
b) préparés en milieu HClO_4 1/3.
c) préparés en milieu HClO_4 1/8.
d) id. (c) + dopage avec Rh.

Si l'on fait abstraction de l'anisotropie magnétique κ , faible d'ailleurs pour CrO_2 , la valeur de H_c d'une particule isolée supposée ellipsoïdale peut s'écrire :

$$H_c = (N_b - N_a)\sigma_s$$

où N_b et N_a sont les coefficients de champ démagnétisant selon les deux axes a et b de l'ellipsoïde. Pour une particule infiniment longue, cette valeur se ramène à $H_c = 2\pi\sigma_s$. De nombreux facteurs correctifs modifient d'ailleurs cette relation très simple, mais l'on voit bien l'intérêt de préparer des microcristaux de forme *aciculaire* et de très *petite taille* (monodomaine).

Cependant si la taille des particules n'est pas suffisamment petite pour les rendre monodomaines, la valeur H_c dépendra alors de l'énergie nécessaire au déplacement des parois entre les domaines. Celle-ci sera d'autant plus grande que les parois pourront s'ancrer plus facilement sur des défauts de réseau ou sur des impuretés substitutionnelles diamagnétiques (Figure 33).

On aboutit ainsi tout naturellement aux conclusions quelque peu contradictoires suivantes, pour l'obtention de valeurs élevées de H_c :

- particules monodomaines, aciculaires, de très petite taille, exemp-

tes de défauts ou d'impuretés susceptibles de servir de germe à des domaines d'aimantation opposée,

- particules polydomaines où les défauts et les impuretés sont nombreux.

Il importe donc, pour la croissance de particules ferromagnétiques à H_c élevé de CrO_2 en milieu hydrothermal d'effectuer un contrôle très rigoureux des paramètres suivants :

- taille des particules de Cr_2O_3 de départ,
- vitesse de croissance de ces particules (p_H , sursaturation, température, pression, inhibiteurs...),
- addition d'impuretés sélectives susceptibles de modifier les vitesses de croissance relatives de certains plans réticulaires et de favoriser ainsi l'acicularité des particules,
- temps de réaction.

La figure 34 (*a*, *b*, *c* et *d*) représente les images de particules de CrO_2 obtenues au microscope à balayage (24). On y constate en particulier que HNO_3 provoque une croissance non aciculaire peu favorable à H_c alors que HClO_4 favorise au contraire cette acicularité, l'axe de croissance correspondant à la direction [001], c'est-à-dire très proche de l'axe de facile aimantation du cristal. Les champs coercitifs de ces particules varient alors de quelques dizaines à plusieurs centaines d'œrstedts.

V. Conclusion et bibliographie

Nous avons voulu, en l'illustrant de quelques exemples, montrer combien, pour un même composé, les propriétés physiques pouvaient évoluer selon ses méthodes d'élaboration.

On peut dire en effet que la plupart des défauts sont « imprimés » dans le cristal au moment de sa naissance, c'est-à-dire au moment de sa croissance cristalline.

Ces conclusions montrent bien que le rôle du chimiste du solide qui est de contrôler tous les paramètres d'élaboration du cristal, reste fondamental si l'on veut que les diverses études physiques menées sur un même composé, mais d'origines différentes, puissent être comparées et par la suite corrélées.

Bibliographie

- (1) Mitscherlich 1823, Production artificielle des minéraux cristallins, Académie Royale des Sciences de Berlin.
- (2) Ebelmen, 1847, Mémoire sur une nouvelle méthode pour obtenir, par voie sèche, des combinaisons cristallisées et sur ses applications à la reproduction de plusieurs espèces minérales. Comptes Rendus des Séances hebdomadaires de l'Académie des Sciences de Paris.
- (3) J. B. Mullin, Crystal growth from the melt, Crystal Growth and Characterization, ISSCG2; R. Ueda et J. B. Mullin, North Holland, 1975, p. 66.
- (4) E. J. Harp et D. T. Hurle, *Phil. Mag.*, 1968, **17**, 1033.
- (5) M. M. Faktor et L. Garrett, Growth of crystal from the vapour, Chapman and Hael, 1974, p. 191.
- (6) D. J. M. Bevan, Non-stoichiometric compounds, Comprehensive Inorganic Chemistry, Pergamon Press, 1973, p. 472.

- (7) E. Kaldis, Principles of the Vapour Growth of Single Crystals, Crystal Growth, vol. 1, CHL, Goodman, Plenum Press, 1974, p. 56.
- (8) J. R. Carruthers, G. E. Peterson, M. Grasso et P. M. Bridenbaugh, *J. Appl. Phys.*, 1971, **42**, 1846.
- (9) F. R. Nash, G. D. Boyd, M. Sargent et P. M. Bridenbaugh, *J. Appl. Phys.*, 1970, **42**, 2546.
- (10) J. C. Brice, *J. Crystal Growth*, 1977, **42**, 427.
- (11) H. C. Gatos, C. J. Herman, M. Lichtensteiger, Expérience spatiale n° MA-060. Proceedings of Second European Symposium on Materials Science in Space, Frascati, Italie, 1976, p. 184.
- (12) Y. Marfaing, La conversion photovoltaïque de l'énergie solaire, *L'actualité chimique*, 1978, **1**, 7.
- (13) A. Hammou, Les électrolytes solides, *L'actualité chimique*, 1978, **8** (Octobre), 7.
- (14) J. C. Launay, M. Pouchard et R. Ayroles, *J. Crystal Growth*, 1976, **36**, 297.
- (15) J. Jérôme, communication privée.
- (16) M. Niel, C. Cros, M. Vlasse, M. Pouchard et P. Hagenmuller, *Mat. Res. Bull.*, 1976, **7**, 11.
- (17) J. C. Bonner et M. E. Fisher, *Phys. Rev.*, 1964, **135**, 640.
- (18) M. Niel, C. Cros, M. Pouchard et J. P. Chaminade, *J. Solid State Chem.*, 1977, **20**, 1.
- (19) A. Michel et J. Bénard, *C.R. Acad. Sci.*, 1935, **200**, 1316.
- (20) J. B. Goodenough, Les oxydes des métaux de transition, Gauthier-Villars (1973), p. 304.
- (21) L. Néel, *C.R. Acad. Sci.*, 1947, **224**, 1550.
- (22) E. C. Stoner et E. P. Wohlfarth, *Phil. Trans. Roy. Soc.*, 1948, **24 OA**, 599.
- (23) G. Demazeau, P. Maestro, Th. Plante, M. Pouchard et P. Hagenmuller, *Mat. Res. Bull.* (en cours de publication).
- (24) G. Demazeau, P. Maestro, Th. Plante, M. Pouchard et P. Hagenmuller, *Ann. Chim.* (en cours de publication).