

**République Algérienne Démocratique et Populaire**

**Ministre de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique**

**Université de Saida– Dr. Moulay Tahar**

**Faculté des Sciences**

**Département de Physique**



**Polycopie Intitulé**

**Monocrystallisation des Semi-conducteurs**

**Elaboré Par :**

**Dr. DJAAFRI Tayeb**

**Dr. DJAAFRI Abdelkader**

**Dr. SAADAOUI Fatiha**



**2021/2022**

## **Avant-propos**

Le présent Polycopie est un cours de technologie des semi-conducteurs adressé essentiellement aux étudiants de 3<sup>eme</sup> année licence et 2<sup>eme</sup> année Master (LMD) Physique et à d'autres spécialités éventuellement. Ce polycopié est élaboré dans le but de faciliter à l'étudiant l'assimilation et la compréhension des cours dispensés. Ce cours s'articule autour de trois chapitres. Le premier chapitre « les défauts » est consacré à l'étude des défauts cristallins. Le deuxième chapitre « Structure cristalline des matériaux » est consacré à l'étude des structures cristallines et au mécanisme de croissance. Dans le troisième chapitre « Purification du Silicium » on expose les différentes techniques de la purification

# CHAPITRE I

# DEFAULTS

## **CHAPITRE I :**

### **LES DEFAUTS**

#### **INTRODUCTION**

L'évolution spectaculaire de la diversité et des performances des matériaux est due à une compréhension et à une maîtrise de plus en plus fines de leur structure, ainsi que des relations entre structure et propriétés d'emploi. La diversification des matériaux est également liée à une spécialisation de plus en plus grande, qui repousse toujours plus loin les limites de mise en œuvre et d'utilisation finale de ces matériaux. Ce chapitre introduit les éléments de base de la structure des matériaux, en partant de l'échelle atomique pour arriver à celle de l'objet « macroscopique ». Ces structures ne sont cependant presque jamais parfaites, et les défauts qui s'y trouvent régissent une grande partie des propriétés des matériaux, nous les examinerons en cours de route. Enfin, une courte synthèse des grandes familles de matériaux, avec leurs principales propriétés, sera présentée.

#### **1 STRUCTURE DES MATERIAUX :**

Nous allons considérer la structure d'un matériau depuis les constituants de base, en commençant par les atomes, puis par les liaisons atomiques, pour remonter petit à petit jusqu'à l'arrangement macroscopique.

##### ***1.1 ATOMES***

La classification périodique des éléments de Mendeleïev (première parution en 1869) est rappelée sur la Figure 1. Les éléments présents sur une même colonne ont la même structure électronique externe, tandis que la progression de gauche à droite, sur une même rangée, traduit le remplissage progressif des couches électroniques. Certains éléments, dits « de transition », ont une couche externe remplie avant que l'une des couches internes (de type *d*) le soit complètement. Ce sont les éléments des colonnes IIIA à IIB (ou 3 à 12), ainsi que les lanthanides et les actinides (terres rares : remplissage d'une couche *f*).

**Tableau périodique des éléments**

Le tableau périodique des éléments est classé en groupes (I A à VIII, I B à VII B) et en périodes (1 à 7). Les éléments sont colorés selon leur nature chimique : métaux (rouge, orange, rose, vert), non-métaux (jaune, vert, bleu), et gaz nobles (bleu clair). Les éléments sont également classés par origine : primordial (gris), d'intégration d'autres éléments (bleu foncé), et synthétique (bleu clair).

**Légende :**

- états d'oxydation
- 1<sup>ère</sup> énergie d'ionisation (en kJ/mol)
- électronégativité (Pauling)
- configuration électronique
- électrons par niveau d'énergie
- nom de l'élément (gaz, liquide ou solide à 0°C et 101,3 kPa)
- numéro atomique
- symbole chimique
- masse atomique relative [ou celle de l'isotope le plus stable] (© ICAAW "Atomic Weights 2013" + rev. 2015)

**Classification :**

- Métaux :** Alcalins, Alcalino-terreux, Lanthanides, Actinides, Métaux de transition, Métaux pauvres, Métalloïdes.
- Non métaux :** Autres non-métaux, Halogènes, Gaz nobles.
- Non classés :** Non classés.
- Origine :** primordial, d'intégration d'autres éléments, synthétique.

**Tableau 1. 1 :** tableau périodique des éléments.

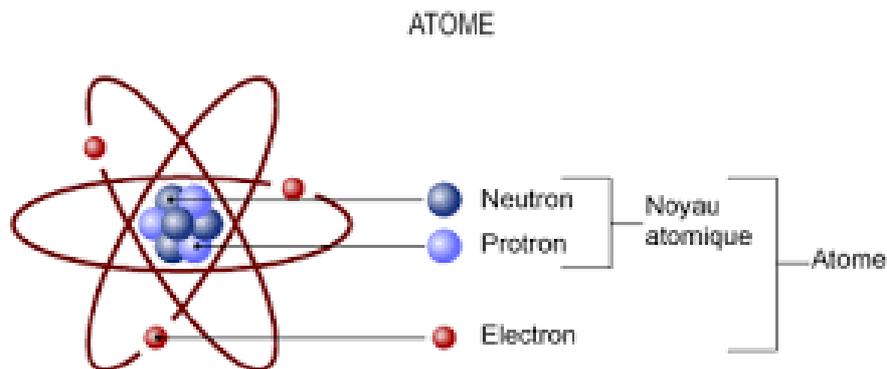
Les trois quarts des éléments sont des métaux. La première colonne contient les métaux alcalins (sauf H), la deuxième les métaux alcalino-terreux, l'avant-dernière les halogènes et la dernière les gaz nobles (ou gaz rares). Les éléments non métalliques sont les métalloïdes (B, Si, As, Te, Ge, Sb, Po), les halogènes, les gaz rares ainsi que H, C, N, O, P, S et Se.

De la gauche vers la droite de la classification le remplissage des couches atomiques a pour conséquences :

1. Augmentation : énergie d'ionisation, électronégativité, affinité électronique, activité chimique (non métalliques), rayon atomique (hors éléments de transition), rayon ionique des cations
2. Diminution : nature métallique, taille atomique, activité chimique (métaux)

En allant du haut vers le bas dans une même colonne, les électrons de la couche externe sont « masqués » vis-à-vis du noyau par les électrons des couches inférieures, avec pour conséquences :

3. Augmentation : énergie d'ionisation, électronégativité, affinité électronique
4. Diminution : nature métallique, rayon atomique.



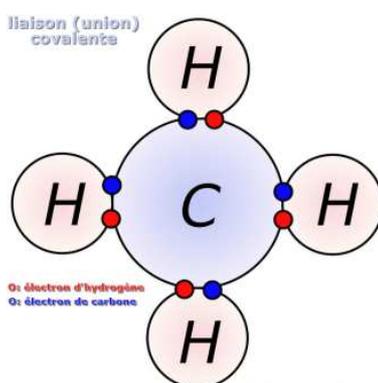
*Figure 1. 1 : Représentation d'un atome*

## **1.2 LIAISONS ENTRE ATOMES**

Les liaisons entre atomes assurent la cohésion du matériau et en particulier sa déformabilité, sa conductivité (thermique, électrique...), ses propriétés magnétiques, sa fragilité, sa densité et d'autres propriétés physique. Une synthèse des principales caractéristiques des liaisons est rappelée dans le Tableau 1. La « taille » d'un atome ou d'un ion dépend du type de liaison concerné, à travers les positions relatives les plus probables de deux particules voisines (minimum d'énergie). Le rayon atomique augmente lorsque l'on descend le long d'une colonne de la classification périodique ; les anions sont d'une manière générale beaucoup plus « encombrants » que les cations, ce qui explique l'arrangement des solides ioniques à l'échelle atomique. On distingue ci-dessous les liaisons selon la nature de l'interaction concernée.

### 1.2.1 Liaison covalente

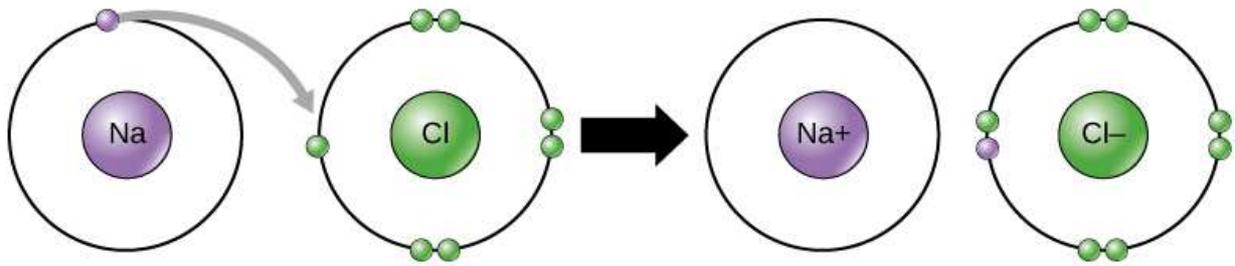
Mise en commun d'un doublet d'électrons entre deux atomes d'électronégativités comparables et éloignés des gaz rares (Si, Ge, C, Fe...). Elle résulte de la formation d'orbitales communes, la densité électronique ne s'annulant pas entre les deux atomes. Dans certains cas (carbone, Si...) on assiste à la promotion d'un ou plusieurs électrons à des niveaux d'énergie supérieurs et à l'hybridation des orbitales correspondantes. L'hybridation  $sp^3$  conduit à des liaisons selon un tétraèdre régulier (liaisons simples C-C), l'hybridation  $sp^2$  à des liaisons selon un triangle équilatéral (liaisons doubles C=C), l'hybridation  $sp$  à des liaisons alignées (liaisons triples C≡C). On retrouve ces différents cas dans le squelette carboné des matériaux organiques (polymères, élastomères). Les liaisons covalentes sont donc dirigées, ce qui induit de fortes contraintes géométriques sur les empilements atomiques.



*Figure 2 : Représentation de la liaison covalente*

### 1.2.2 Liaison ionique

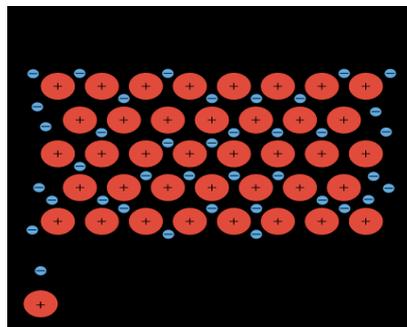
Attraction électrostatique entre deux ions d'électronégativités très différentes (par exemple, entre un halogène et un alcalin : cas classique de NaCl) après transfert d'un électron de valence. La densité électronique s'annule entre les deux ions qui sont donc nettement séparés. La liaison ionique est forte et non dirigée. L'empilement des atomes est régi par une compacité maximale et l'obtention de la neutralité électrique dans un volume le plus faible possible. Parmi les solides ioniques on trouve les halogénures d'alcalins mais aussi, entre autres, des oxydes.



**Figure 3 :** représentation de la liaison ionique

### ***1.2.3 Liaison métallique***

Les éléments métalliques s'ionisant facilement (1 à 3 électrons sur la couche externe, faiblement liés au noyau), la mise en commun d'un ou de plusieurs électrons dans un nuage « délocalisé », forme la liaison métallique. Les métaux sont donc un assemblage d'ions positifs dans un « gaz d'électrons » qui assure leurs conductivités électrique et thermique élevées, ainsi que l'éclat métallique (interactions entre électrons et photons) et les propriétés mécaniques (plasticité). La liaison métallique « pure » ne se rencontre que pour les métaux normaux (alcalins, alcalino-terreux, Al...) où elle est assez faible. Pour les métaux de transition, les ions sont beaucoup plus rapprochés et l'interaction entre les sous-couches incomplètes crée une composante covalente, qui renforce la liaison parfois de manière considérable. La liaison métallique n'est pas dirigée et conduit à des assemblages compacts, souvent à symétrie élevée.



**Figure 4 :** représentation de la liaison métallique

### 1.2.4 Liaison hydrogène

Elle vient d'une résonance entre deux positions d'un proton entre deux anions voisins fortement électronégatifs ( $O^{2-}$ ,  $F^-$ ), elle a donc un caractère ionique marqué. On la retrouve dans l'eau, la glace, les sels hydratés, les polymères organiques (acides...) et inorganiques (notamment les liants hydrauliques tels que les ciments).

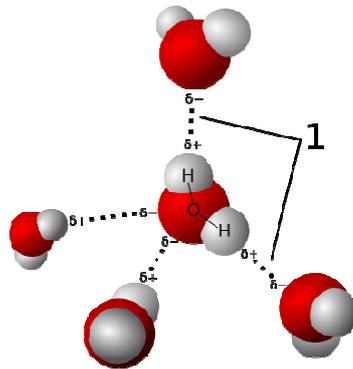


Figure 5 : représentation de la liaison hydrogène

### 1.2.5 Liaison de Van der Waals

C'est une liaison faible, qui est due à l'attraction électrostatique entre doublets électrons-noyau des molécules. On la trouve dans les polymères organiques, la cristallisation des gaz rares à très basse température, entre les feuillets silicatés des argiles et entre les feuillets de graphite.

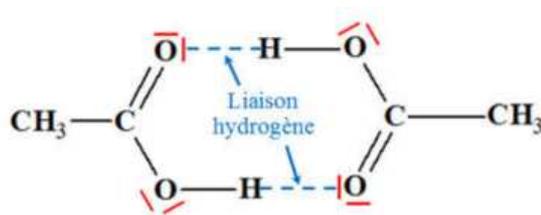


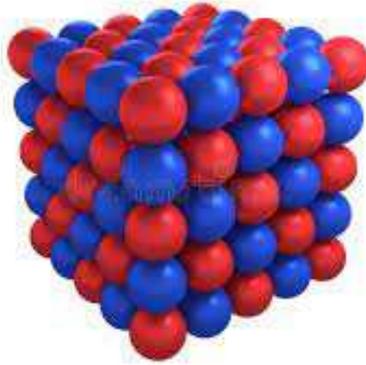
Figure 6 : représentation de la liaison hydrogène

### 1.3 ETAT AMORPHE, ETAT CRISTALLIN

#### 1.3.1 Etat condensé : ordre à courte distance

On s'intéresse ici à la matière à l'état condensé, c'est-à-dire non gazeux, mais sans distinguer a priori entre l'état solide et l'état liquide. Si l'on trace la probabilité de trouver un atome (ou un ion) en fonction de la distance à une particule (atome, ion) de référence, on trouve des oscillations plus ou moins régulières autour de distances caractéristiques, multiples d'une distance unitaire qui correspond à un type de liaison donné. L'arrangement des atomes à petite échelle n'est donc pas aléatoire : on parle d'ordre à courte distance. A l'état condensé, les atomes (ou ions) sont empilés de la manière la plus compacte possible compte tenu des contraintes de direction des liaisons (pour les liaisons covalentes), de stœchiométrie, de neutralité électrique (liaisons ioniques), d'encombrement stérique (éléments d'espèces chimiques différentes) et de coordinence (nombre de liaisons par atome). Pour les liaisons iono-covalentes à caractère ionique marqué (halogénures, oxydes, silicates), les règles suivantes (dites de Pauling) s'appliquent généralement, par ordre de priorité décroissante :

- Effet de taille (rayon ionique) : suivant les tailles respectives des cations et des anions, un cation peut être en contact avec 2 à 8 anions voisins (nombre de coordinence)
- Conservation de la neutralité électrique
- Liens entre les polyèdres de coordinence des cations : par un sommet, éventuellement par une arête, très rarement par une face, pour éloigner le plus possible les cations les uns des autres.



**Figure 7** : représentation de la structure cristalline

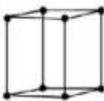
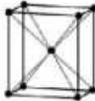
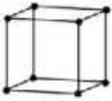
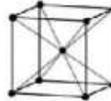
### ***1.3.2 Ordre à longue distance***

Dans de nombreux matériaux à l'état solide, les atomes sont empilés d'une manière régulière et périodique dans les trois directions de l'espace. On parle alors de cristaux (ou d'état cristallin). L'ensemble des points « équivalents » (distants d'une période du réseau) s'appelle le réseau cristallin. Ce réseau peut posséder des symétries, qui doivent être compatibles avec la condition de périodicité. On trouve des rotations d'ordre  $n$ , avec  $n = 2, 3, 4$  ou  $6$  (seules valeurs possibles), combinées ou non à des translations selon l'axe de la rotation ou à des inversions. Selon les symétries existantes, on distingue 32 groupes ponctuels et 14 réseaux dits de Bravais, sur 7 systèmes cristallins (Figure 2). L'absence de symétrie centrale (21 groupes ponctuels sur 32) confère des propriétés particulières à certains matériaux, par polarisation du cristal (exemples : ferroélectricité, piézoélectricité... ). La compacité de l'empilement dépend du caractère dirigé ou non des liaisons. La structure cubique diamant, adoptée par le silicium et le germanium par exemple (liaisons covalentes tétraédriques) est peu compacte (volume effectivement occupé inférieur à 50%, avec un modèle de sphères dures). La structure cubique centrée est plus compacte (68%), les structures cubique à faces centrées et hexagonale compacte présentent la compacité maximale (74%).

Les métaux ont une structure compacte ou éventuellement cubique centrée. A titre d'exemple, le fer pur est cubique centré à haute température (entre 1394 et 1538°C), cubique à faces centrées (donc plus compact) entre 912 et 1394°C mais de nouveau cubique centré au-dessous de 912°C pour des raisons de magnétisme (il faut des pressions très élevées pour obtenir la structure compacte, en l'occurrence hexagonale compacte). Pour les oxydes (présents dans les céramiques, les réfractaires mais aussi comme produit d'oxydation des métaux, des carbures...) on caractérise souvent la structure par l'empilement des anions, en « ajoutant » ensuite les cations dans certains interstices (voir ci-dessous) entre les anions, selon leur nombre de coordinence (cf. le livre de Chiang et coll. dans les Références en fin de chapitre).

Eléments importants de caractérisation des matériaux cristallins (voir le Chapitre II sur la cristallographie) :

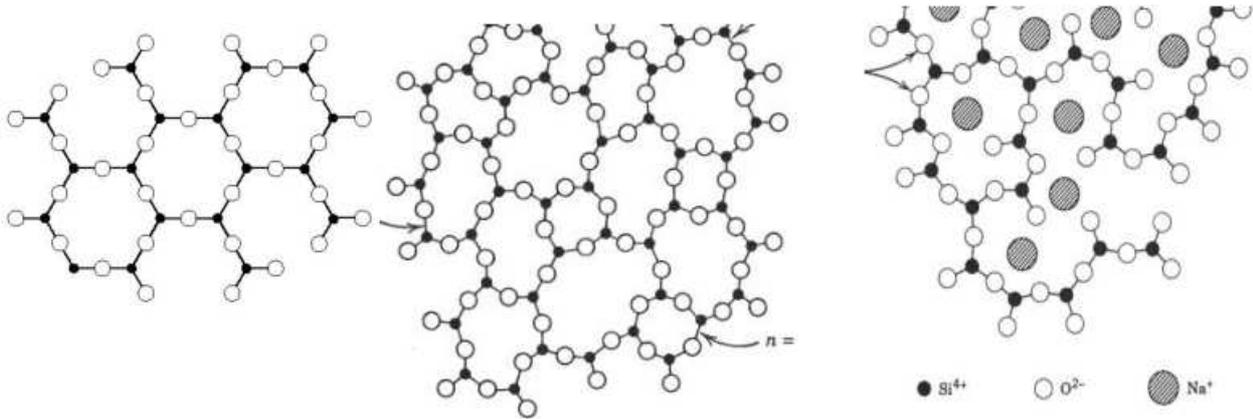
- Les plans (en fait les familles de plans parallèles), caractérisés par leurs indices (dits de Miller) (hkl),  
coefficients de l'équation de la famille de plans ( $hx + ky + lz = \text{constante}$ )  
dans un repère constitué de 3 vecteurs non coplanaires du réseau cristallin
- Les directions cristallines repérées par leurs indices de Miller [uvw]
- Les familles de plans {hkl} (respectivement de directions <uvw>) équivalentes, moyennant les symétries de la structure cristalline
- Les sites interstitiels (Figure 3) : ce sont des emplacements « entre les atomes du cristal » où peut se loger, moyennant parfois des distorsions importantes, un « petit » atome étranger.

Type de réseau Système cristallin	P (primitif)	C (1 face centrée)	I (centré)	F (toutes faces centrées)
Triclinique $a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$				
Monoclinique $a \neq b \neq c$ $\alpha = \gamma = 90^\circ$ $\beta \neq 90 \text{ ou } 120^\circ$				
Rhomboédrique $a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$				
Hexagonal $a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ \text{ et } \gamma = 120^\circ$				
Orthorhombique (prisme droit à base rectangulaire) $a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$				
Quadratique ou tétragonal (prisme droit à base carrée) $a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$				
Cubique (cube) $a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$				

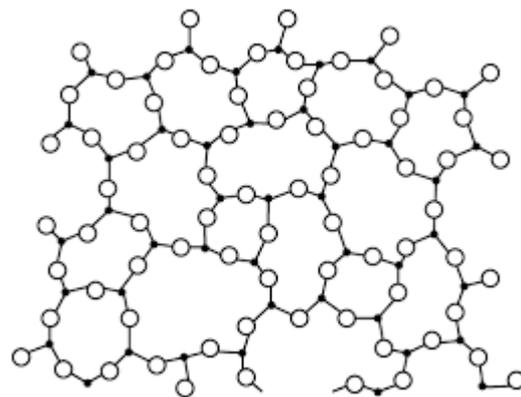
**Figure 8:** Les 14 réseaux de Bravais des matériaux cristallins. D'après le site Internet :

[www.unine.ch/Phys/Enseignement/PhysSemi/Cours/sem/node4.html](http://www.unine.ch/Phys/Enseignement/PhysSemi/Cours/sem/node4.html)

On distingue plusieurs types de sites, selon la coordinence de l'atome en question : cubique, tétraédrique, octaédrique. Dans les métaux et alliages, les interstitiels influencent notamment les propriétés mécaniques et électrochimiques ; ce sont des atomes d'éléments légers, tels que H, C, N, O.



**Figure 9** : représentation de la structure amorphe



**Figure 10** : Structure cubique centrée (a) et cubique à faces centrées (b) avec les sites interstitiels tétraédriques (au milieu) et octaédriques (à droite). D'après J. Philibert, A. Vignes, Y. Bréchet, P. Combrade, *Métallurgie, du minerai au matériau*, Masson, Paris, 1998, pp. 289-291

Dans les matériaux non cristallins, l'ordre à courte distance est maintenu mais on ne trouve pas d'ordre à longue distance. Prenons l'exemple des verres (au sens commun du terme) illustré sur la Figure 4 : le réseau cristallin de la silice (tétraèdres SiO reliés par un sommet, selon un réseau cristallin) est perturbé par exemple en remplaçant certains des cations Si « formateurs »

du réseau par des cations « modificateurs » (Na, Ca, K), qui « ouvrent » le réseau et brisent la périodicité. Les unités sont alors arrangées au hasard en 3D, avec pour conséquence un abaissement de la température de ramollissement et une mise en œuvre plus facile du verre. Ce mécanisme est utilisé empiriquement depuis la plus haute Antiquité mais n'a été rationalisé que récemment (19e et 20e siècles).

### ***1.3.3 Liquide ou verre ?***

La transition entre l'état liquide et l'état solide peut se faire de deux manières. Prenons l'exemple du refroidissement d'un liquide. Selon le temps qu'on laisse aux atomes pour s'organiser, le liquide va se solidifier en phases cristallines ou (s'il n'a pas le temps par rapport au temps nécessaire à la cristallisation) va se figer : c'est la transition vitreuse (Figure 5). La solidification est caractérisée par une chaleur latente non nulle et une transition brutale des propriétés telles que le volume molaire ou le coefficient de dilatation thermique. La transition vitreuse se passe sans dégagement de chaleur mais avec un changement de la capacité calorifique. On peut dire que le verre possède la structure du liquide qu'il *était* au moment de la transition vitreuse.

## ***1.4 ASSEMBLAGE DE GRAINS***

Il est rare de trouver des matériaux dans lesquels l'orientation cristalline (= du repère principal du cristal) soit constante d'un bout à l'autre de la pièce. Pour des raisons thermodynamiques et cinétiques, les matériaux sont le plus souvent « polycristallins », c'est-à-dire constitués de grains d'orientations différentes, séparés par des interfaces appelées joints de grains. On verra que la taille des grains joue un rôle important dans les propriétés des matériaux. A titre d'exemple, du fait de la forte anisotropie des propriétés optiques du zinc, qui est hexagonal, on voit facilement la structure des grains sur les revêtements de tôles galvanisées (poteaux et barrières, par exemple).

D'une manière générale, les cristaux sont anisotropes : leurs propriétés ne sont pas identiques dans toutes les directions de l'espace. L'orientation cristalline des grains joue donc un rôle important dans les propriétés du matériau final. On s'attache donc à connaître la distribution des orientations cristallines, appelée « texture cristallographique », à l'échelle de l'objet concerné. Ceci est particulièrement utile pour les cristaux de basse symétrie (exemple : Ti, Zn, Mg qui sont hexagonaux).

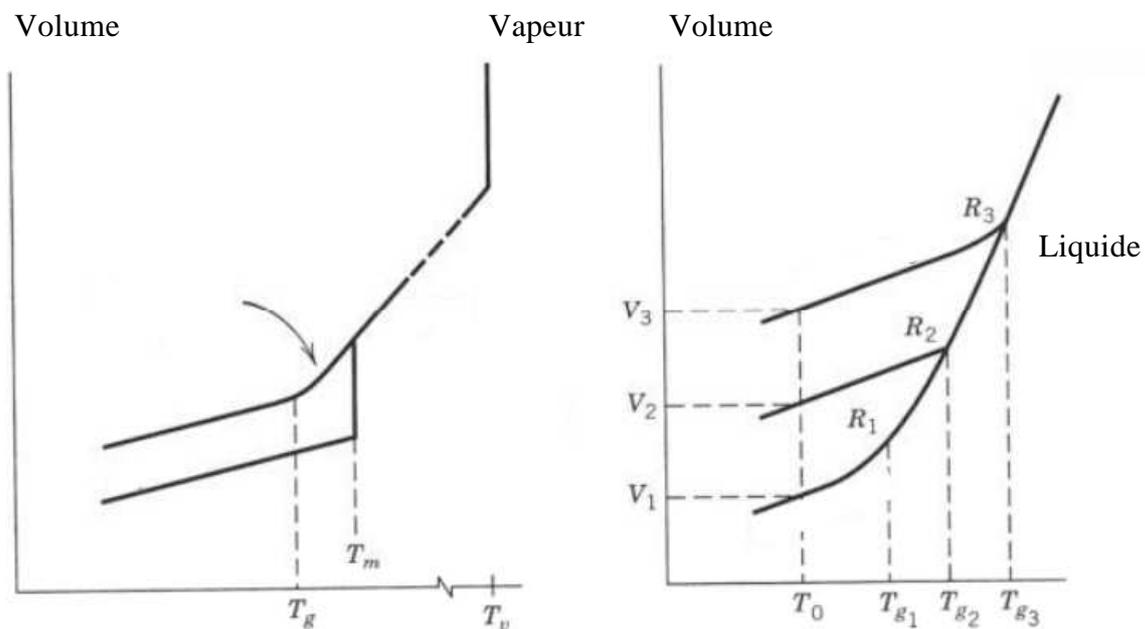


Figure 11 : Transition vitreuse et cristallisation. Contrairement à la cristallisation, la transition vitreuse s'effectue sans changement de volume, mais le verre a le même coefficient de dilatation thermique que le solide. La température de transition vitreuse,  $T$ , dépend de la vitesse de refroidissement (figure de droite). D'après Y-M.g Chiang, D.P. Birnie III, W.D. Kingery, Physical Ceramics, Wiley, Ney York, 1997, p. 81

### 1.5 ASSEMBLAGE DE PHASES

En sciences des matériaux, une phase se caractérise par une composition chimique et un arrangement atomique, cristallin (avec une certaine structure) ou non. Un matériau comporte

généralement plusieurs phases (désirées ou non), dont l'une au moins, appelée matrice, est percolante. La taille, la morphologie et la répartition spatiale de ces phases gouvernent de nombreuses propriétés d'emploi des matériaux et en particulier la résistance aux sollicitations mécaniques.

L'apparition de nouvelles phases est régie par deux forces thermodynamiques contraires : une force motrice volumique, qui est l'enthalpie libre de transformation par unité de volume et une force résistante, qui est liée à la création de nouvelles interfaces. Nous verrons dans la suite du cours comment l'équilibre entre ces forces peut être obtenu et contrôle la structure de nombreux matériaux.

L'arrangement des phases peut être obtenu « in situ », par une composition chimique et une élaboration appropriées. On peut citer le cas des alliages métalliques renforcés par une phase très dure (superalliages base nickel pour turbomoteurs aéronautiques) ou par des phases très fines (précipitation dans la plupart des alliages d'aluminium, alliages renforcés par une dispersion d'oxydes, câbles pneumatiques en acier à ultra-haute résistance, composites à matrice métallique obtenus par réaction à l'état solide...). Les matériaux « composites » (au sens commun du terme) sont généralement obtenus en mélangeant d'une manière appropriée une matrice peu fragile avec une phase (particules ou fibres) très dure ou très rigide, qui augmente la rigidité globale et et/ou la résistance mécanique. Citons le cas des composites à matrice polymère (époxy, par exemple) renforcés par des fibres de verre, de carbone ou de kevlar, ou encore les alliages de titane renforcés par des fibres de carbure de silicium, destinés à alléger considérablement les moteurs d'avion dans les décennies à venir.

Beaucoup de matériaux sont constitués d'un assemblage de phases cristallines. D'autres comportent une phase cristalline et une phase vitreuse : citons les polymères semi-cristallins mais aussi les porcelaines et les vitrocéramiques. Même les matériaux complètement amorphes peuvent avoir une structure de phases : citons le Pyrex, verre dans lequel une phase borosilicatée garantit une faible dilatation thermique, ainsi que les verres

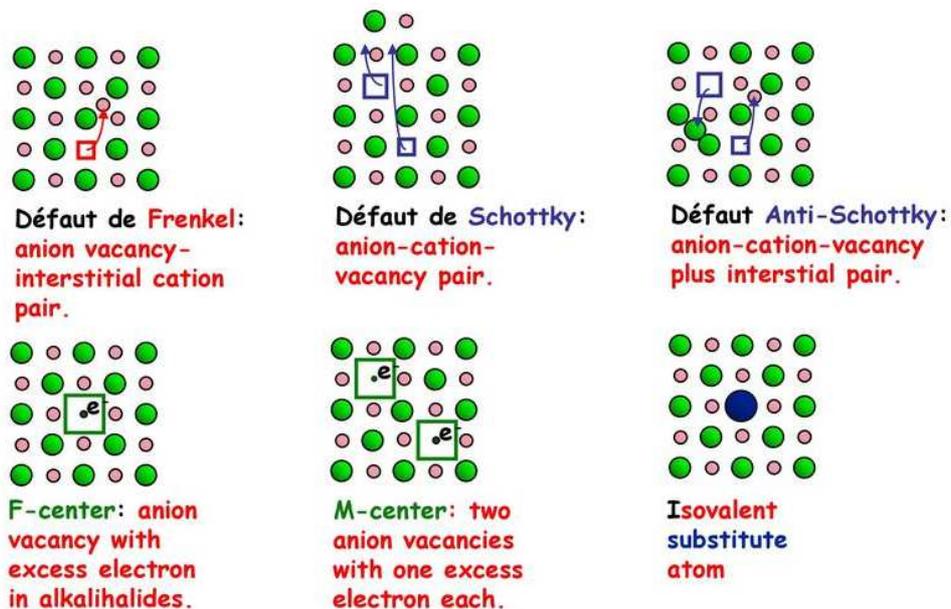
photosensibles qui contiennent de tous petits amas (100 Å) d'éléments métalliques sensibles à la lumière par changement d'état d'oxydation.

Tout comme l'assemblage de grains, l'assemblage de phases peut se faire à une échelle qui va de quelques dizaines de nanomètres jusqu'à des tailles centimétriques. Un exemple est la structure multiéchelle des bétons, constitués de granulats, de sables plus ou moins fins et d'un ciment très fin, sous forme de gel une fois hydraté : les tailles caractéristiques vont de 10 nm à 10 mm en balayant 6 ordres de grandeur !

## 2 LES DEFAUTS

Les structures cristallines sont en réalité très rarement parfaites. On y trouve une grande variété de défauts qui jouent un rôle fondamental envers les propriétés des matériaux. Ils sont décrits ici sans préjuger, pour le moment, des avantages et inconvénients liés à leur existence. Les défauts sont généralement classés selon le nombre de dimensions de l'espace qui sont concernées. Tous possèdent une énergie propre qui gouverne leur apparition et leur agencement dans le cristal.

### Défauts ponctuels dans les solides ioniques



**Figure 12 :** Défauts ponctuels (lacunes, solutés en insertion et en substitution) et déplacements atomiques associés.

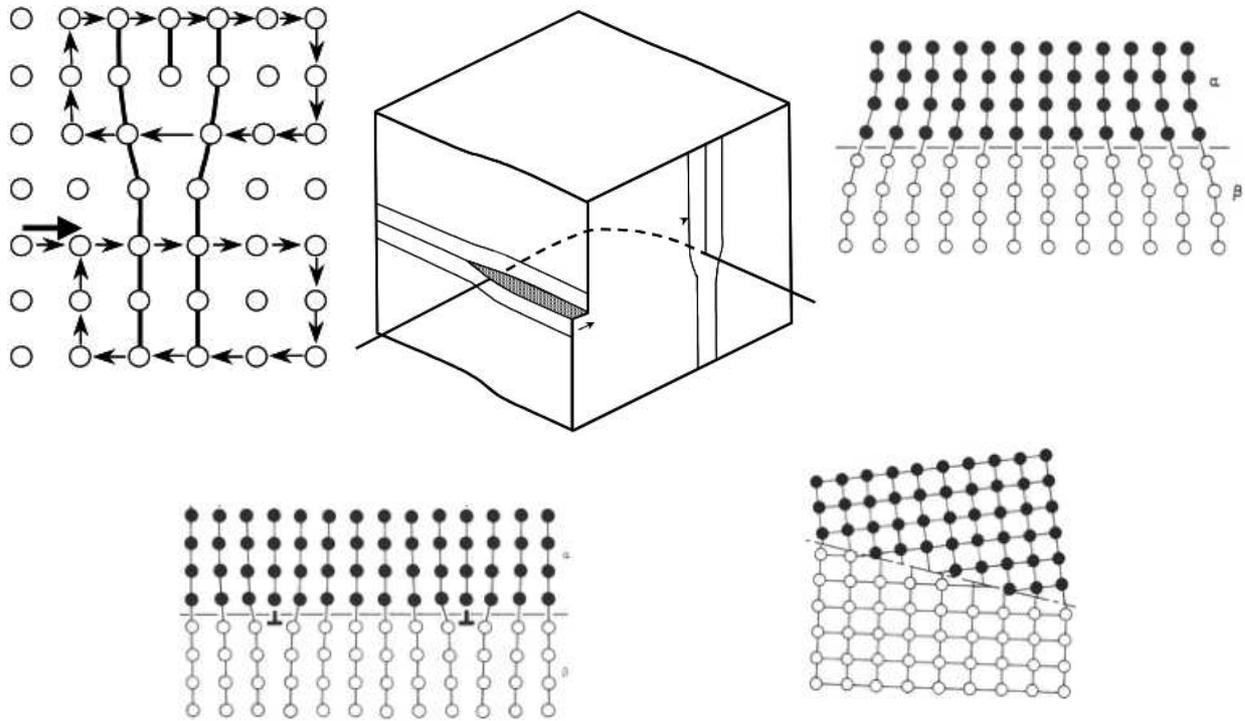
## **2.1 DEFAUTS PONCTUELS (DIMENSION 0)**

Ce sont des perturbations du réseau à l'échelle atomique. Parmi les défauts atomiques (Figure 6) on trouve les lacunes (sites vacants sur le réseau), les interstitiels (atomes situés entre les atomes du cristal), les atomes d'une espèce chimique différente en solution de substitution (dans le réseau) ou d'insertion (interstitiels). Parmi les défauts électroniques on trouve les paires électron/trou. Dans les solides ioniques ou iono-covalents, les défauts (y compris les lacunes) peuvent être chargés et on trouve fréquemment des associations de défauts qui préservent la neutralité électrique : défauts de Schottky (lacune de cation + lacune d'anion), défauts de Frenkel (lacune et interstitiel de charges opposées). Parmi les propriétés influencées par les défauts ponctuels on trouve le comportement mécanique à chaud, les propriétés de percolation et de transport (diffusion de matière, de chaleur), ainsi que la conductivité électrique.

## **2.2 DEFAUTS LINEAIRES (DIMENSION 1)**

Ce sont les dislocations, qui représentent des distorsions locales du réseau. On distingue les dislocations « coin » (frontière d'un demi-plan « supplémentaire » de l'espace), les dislocations « vis » et les dislocations mixtes (caractère à la fois coin et vis) (Figure 7a). Les dislocations sont caractérisées localement par deux vecteurs : le vecteur ligne, qui suit localement la ligne de la dislocation et le vecteur de Burgers, qui caractérise le défaut. Pour déterminer le vecteur de Burgers, on trace un circuit fermé dans le cristal contenant la dislocation, et faisant le tour de celle-ci, puis on trace un circuit équivalent (mêmes déplacements unitaires, mais cette fois-ci dans le cristal parfait). Ce nouveau circuit n'est plus fermé et le « défaut de fermeture » est appelé le vecteur de Burgers (Figure 7b). C'est un vecteur du cristal parfait, qui s'exprime par ses indices de Miller. Il est indépendant du circuit choisi et constant le long de la dislocation. Les dislocations assurent en particulier la déformation plastique des matériaux, ce qui explique la grande déformabilité de nombreux métaux, dans lesquelles les dislocations se multiplient et se

déplacent beaucoup plus facilement que dans les solides covalents, ioniques ou iono-covalents (liaisons fortes), ainsi que dans les polymères (très faible libre parcours moyen).



**Figure 13 : défauts repartis**

### **2.3 DEFAUTS SURFACIQUES (DIMENSION 2)**

Ce sont par exemple les surfaces libres (perturbation du voisinage des atomes de surface qui ont perdu certains de leurs voisins) et les interfaces entre grains ou entre phases différentes. Elles peuvent être cohérentes, semi-cohérentes (c'est-à-dire cohérentes « presque partout » moyennant un réseau de défauts) ou incohérentes (Figure 8). L'énergie d'interface est faible pour les interfaces cohérentes (distorsion élastique) et très élevée pour les interfaces incohérentes et les surfaces libres (forte perturbation du voisinage des atomes). Cette énergie d'interface joue un rôle considérable dans la formation et l'évolution de la structure des matériaux.

On trouve aussi les fautes d'empilement, qui sont des perturbations de l'empilement des plans atomiques, et les joints de macle, qui sont des plans de symétrie (généralement denses) entre

deux « grains » possédant une désorientation particulière. Quelques valeurs typiques d'énergies d'interface sont données dans le Tableau 2.

L'épaisseur de la zone perturbée étant faible (de l'ordre de quelques distances interatomiques), les interfaces occupent généralement un volume très faible de la matière ; ceci n'est cependant plus le cas dans un matériau possédant une très forte densité d'interfaces, comme les matériaux « nanocristallins » qui peuvent contenir jusqu'à 10 ou 15% en volume de zones « interfaciales », ce qui entraîne une modification importante de leurs propriétés.

Citons quelques exemples de matériaux pour l'automobile où les joints de grains jouent un rôle très important : alliages de plomb pour les batteries plomb-acide (réglage de la résistance des joints de grains à la rupture fragile), ainsi que certains thyristors et varistors (propriétés contrôlées par les résistances relatives des grains et des zones proches des joints de grains).

#### *2.4 DEFAUTS VOLUMIQUES (DIMENSION 3)*

Les défauts dits « volumiques » sont essentiellement des cavités, des phases non désirées, des inclusions (morceaux de matière étrangère, provenant de l'élaboration, par exemple particules venant d'un creuset). Ils proviennent notamment de l'élaboration du matériau (frittage des céramiques, métallurgie des poudres ou capillaires de fluide pour les cavités) ou de l'endommagement de celui-ci lors de son utilisation. On trouve aussi des défauts géométriques tels que les « cordes » dans les verres ou l'hétérogénéité de taille des bulles dans les matériaux mousseux.

Chacun de ces défauts a une probabilité d'apparition qui est gouvernée par des considérations thermodynamiques (énergie de formation) et cinétiques ; à titre d'exemple, la fraction volumique de lacunes, qui augmente fortement avec la température à cause du terme d'entropie dans l'enthalpie libre de Gibbs, ne dépasse cependant pas 0.1% même lorsque l'on s'approche de la température de fusion.

Les interactions entre défauts sont fréquentes, souvent connues, parfois utilisées. Citons par exemple le drainage d'atomes de soluté par les dislocations, l'épinglage des joints de grains

(au cours de leur migration à haute température) par les précipités, la présence d'un gradient de potentiel électrique près de joints de grains des solides iono-covalents, etc... Un exemple : les régulateurs d'injection électronique à base de  $\text{TiO}_2$  non stœchiométrique, appelés sondes lambda. La conductivité électrique (par électrons) de ce matériau dépend de la pression d'oxygène, ce qui permet de régler la stœchiométrie du mélange air-carburant et de décomposer à la fois CO et les oxydes d'azote, limitant ainsi la pollution.

### 3 LES GRANDES FAMILLES DE MATERIAUX

Le classement entre familles de matériaux repose en grande partie sur le type de liaison entre les atomes. Il faut le considérer comme indicatif, le passage d'une catégorie à l'autre pouvant se faire en fonction de la composition chimique et des conditions de mise en oeuvre (exemple des verres métalliques). Le Tableau 3 donne une indication des principales propriétés des polymères, des céramiques et des alliages métalliques, les composites réalisant généralement une combinaison de ces différentes propriétés, optimisée selon l'emploi du matériau considéré. On trouvera un ensemble de données sur les propriétés principales des grandes familles de matériaux dans le dernier chapitre, qui porte sur la sélection de matériaux.

### 4 CONCLUSIONS

Le monde des matériaux ne cesse d'évoluer et de se diversifier, depuis les quelques matériaux naturels utilisés à l'âge de pierre, jusqu'aux dizaines de milliers de matériaux disponibles aujourd'hui sur un marché hautement concurrentiel et sans cesse en mutation. A titre d'exemple, la moitié des aciers que nous utiliserons dans cinq ans n'existe pas encore, les « matériaux nouveaux » d'aujourd'hui (nanotubes de carbone, quasi-cristaux...) seront peut-être les grands gagnants de demain... Tout ceci nécessite un développement continu des connaissances à la fois sur la structure des matériaux, sur le moyen de l'obtenir d'une manière fiable, robuste et rentable, et sur les relations entre cette structure et les propriétés d'emploi.

La suite de l'ouvrage suivra cette logique, en passant par l'élaboration (obtention de la composition chimique), la mise en oeuvre (obtention de la structure du matériau et de la géométrie

finale de l'objet), les propriétés d'emploi (mécaniques ou non) et la durabilité (durée de vie).

Une synthèse sera finalement proposée avec un guide de choix des matériaux par l'ingénieur.

## REFERENCES

[1] **M.F. Ashby**, *Choix des matériaux en conception mécanique*, Dunod, Paris (2000), 482 p

[2] **Y-M. Chiang, D.P. Birnie III, W.D. Kingery**, *Physical Ceramics*,

John Wiley & Sons, New York (1997), 522 p **G.E. Dieter, Jr.**,

*Mechanical Metallurgy*, Mc Graw-Hill, New York (1961), 615 p

[3] **J. Philibert, A. Vignes, Y. Bréchet, P. Combrade**, *Métallurgie, du minerai au matériau*,

Masson, Paris (1998), 1107 p

*Cours de cristallographie géométrique et de radiocristallographie*, Direction des Etudes, Ecole

Nationale Supérieure des Mines de Paris

# CHAPITRE II

## Structure cristallins des matériaux

## Chapitre II :

### Structure cristallins des matériaux

#### INTRODUCTION :

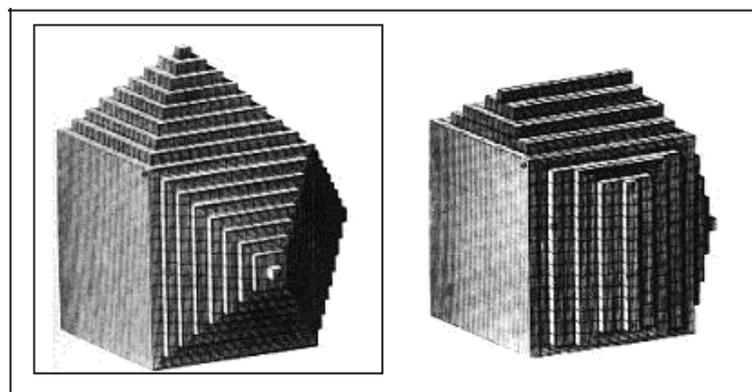
L'histoire de la cristallographie commence en 1781, quand l'abbé René Just Haüy (1743 - 1822) s'aperçut qu'en posant un morceau de "spath d'Islande" (cristal incolore et transparent) sur un texte imprimé, celui-ci se voyait dédoublé. L'histoire raconte que, surpris par ce phénomène (la double réfraction), 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 :

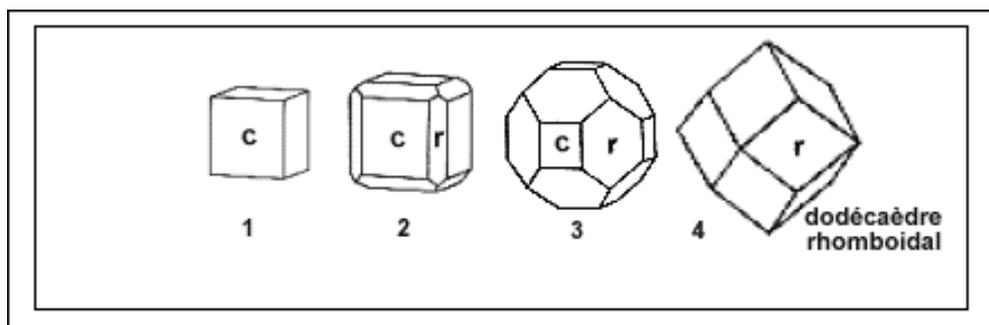


**Figure 1:** Deux formes représentent la croissance des formes primitives

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].

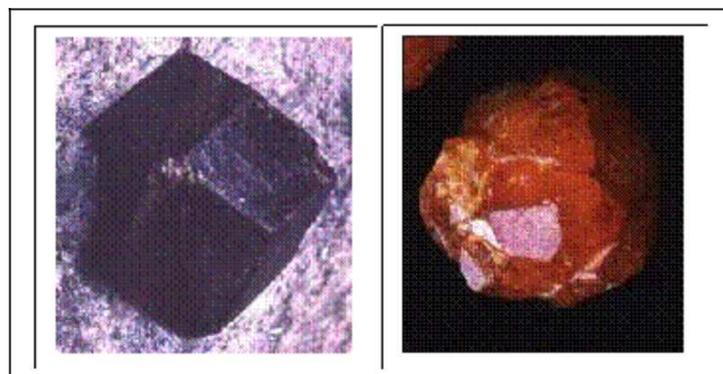
On constate donc qu'à partir de la même cellule élémentaire (et donc de la même forme primitive), on obtient selon les minéraux et les processus de croissance des formes de cristaux diverses, comme le montrent les exemples ci-dessous :

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



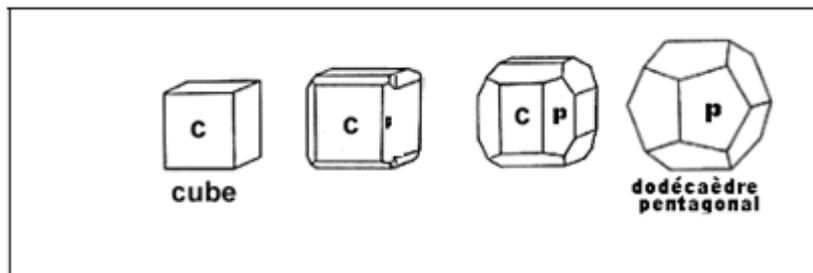
**Figure 2:** Transformation d'un prisme cubique en un dodécaèdre rhomboïdal

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



**Figure3 :** Trisocataèdre et dodécaèdre de grenat

Transformation d'un cube en un dodécaèdre pentagonal :



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

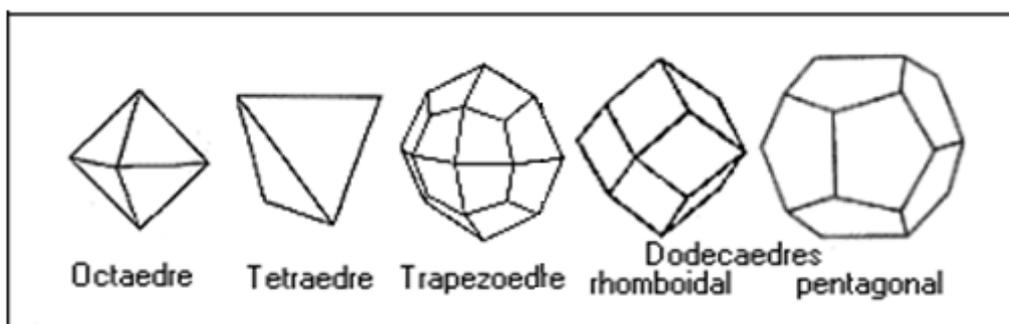
Illustration de l'exemple précédent par la pyrite, formant des cubes parfaits et des dodécaèdres pentagonaux [7] :



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

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

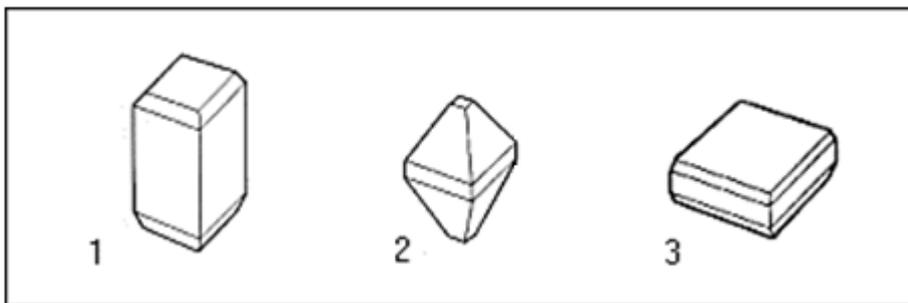
Nous venons de voir quelques exemples de cristaux se formant à partir de la forme primitive cubique. Il existe d'autres monocristaux simples :



**Figure 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 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 cristallogénèse qui se rapporte aujourd'hui à l'ensemble des sciences et techniques permettant la synthèse de minéraux, apparaît au XIX<sup>ème</sup> 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 cristallogénèse 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 cristallogenèse physique :**

On met en place la croissance d'un cristal à partir d'une technique de la cristallogenèse 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).

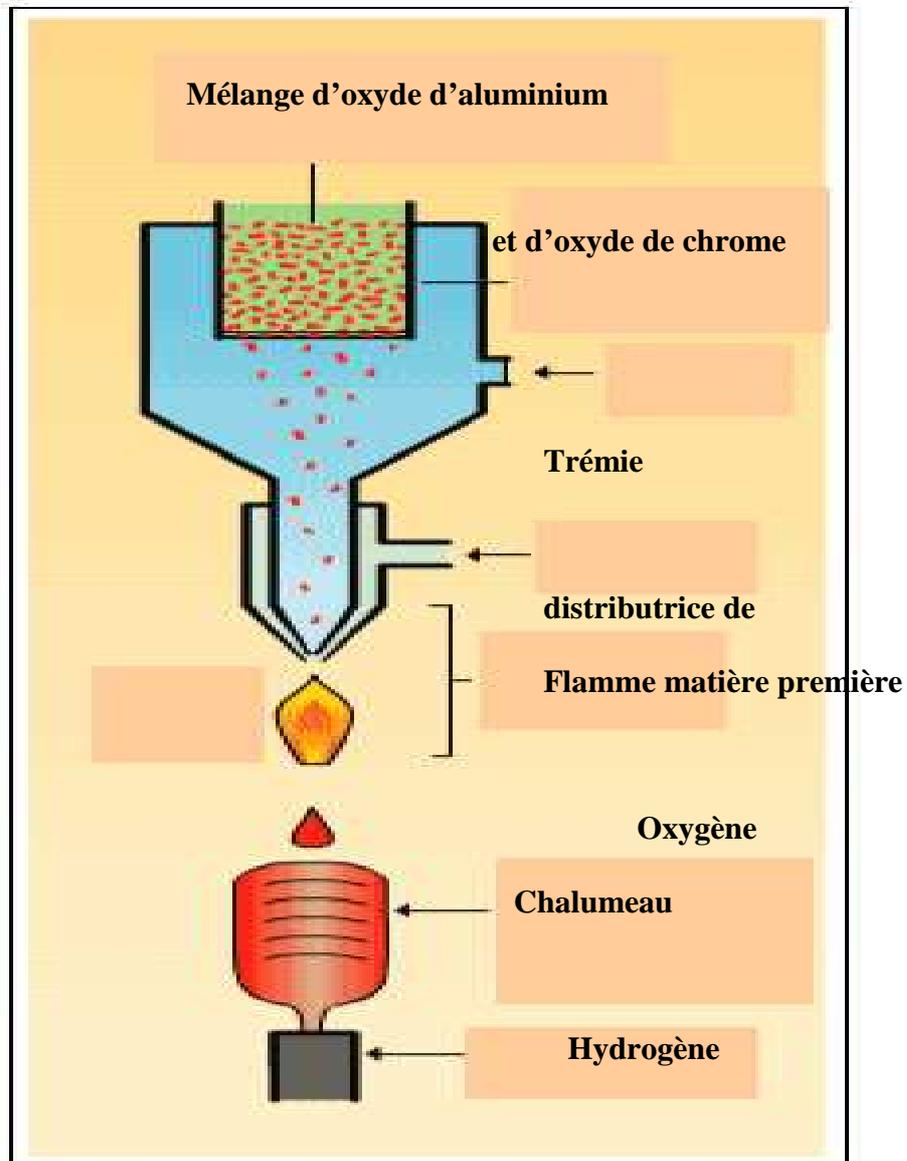
Dans un four à chalumeau oxyhydrique, un matériau en poudre est amené par un courant d'oxygène, mêlé à de l'hydrogène au niveau d'une flamme au niveau de laquelle, du fait de la température élevée, il fond.

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].

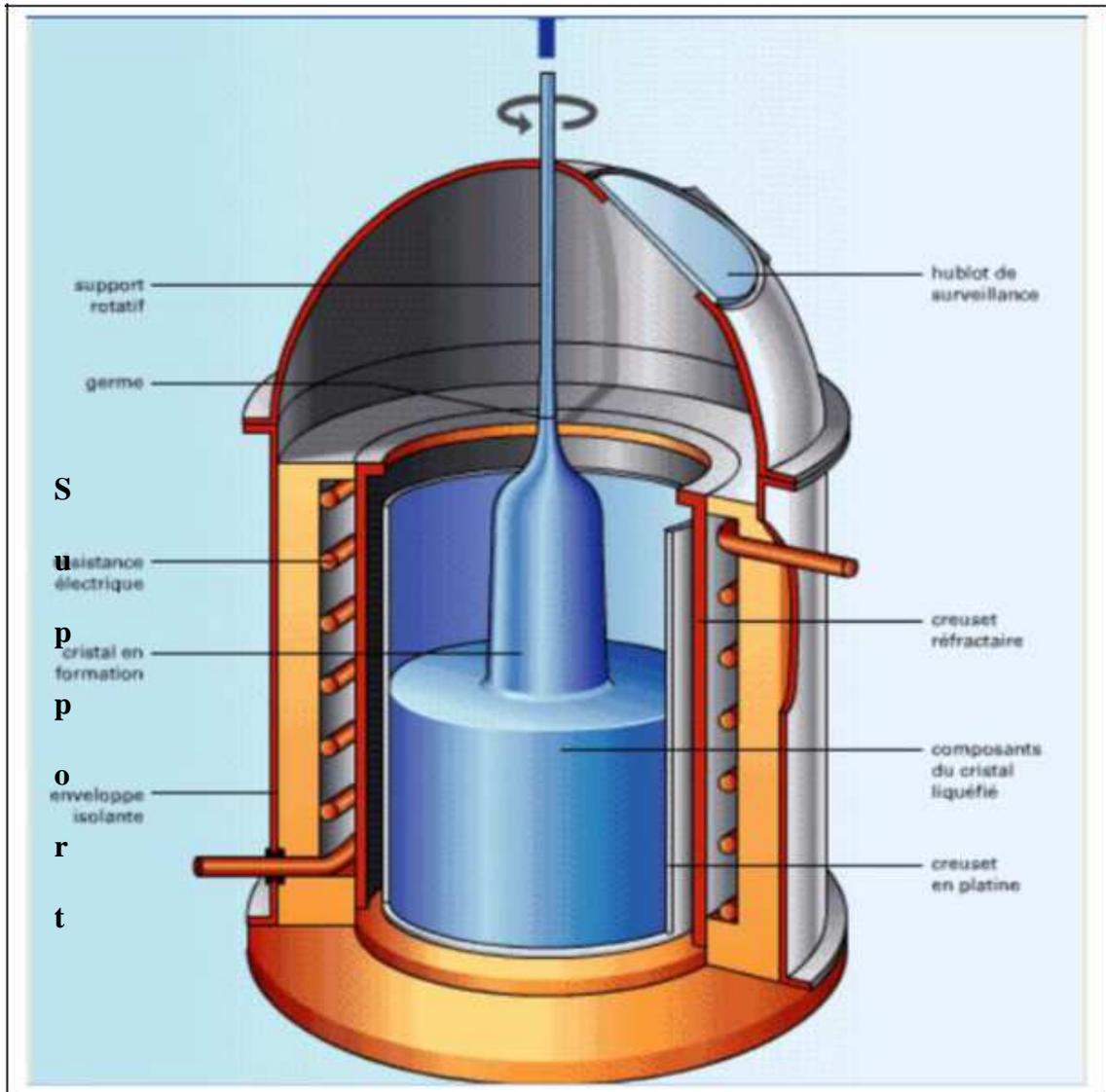
Une autre technique de cristallisation en phase liquide à grande échelle fut créée par Bridgman et dérivait de la technique de Czochralski mise en place en 1918. Cette méthode dite "par tirage" est illustrée par le schéma suivant :

-  
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].



(2000°c) Verneuil « Boule » de cristal artificiel en formation Support mobile

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



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

## 5. Les mécanismes de la cristallogénèse :

### 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].

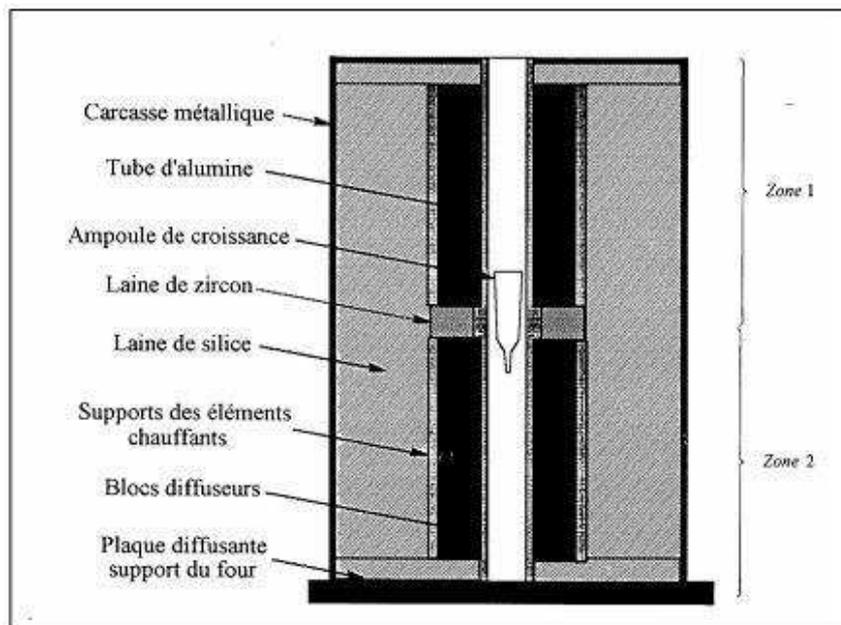
Chaque face  $i$  d'un cristal est caractérisée par une énergie de surface notée  $\sigma_i$ . La forme d'équilibre est déterminée par le théorème de Wulf :

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  $\sigma_i$  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.

## 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 :

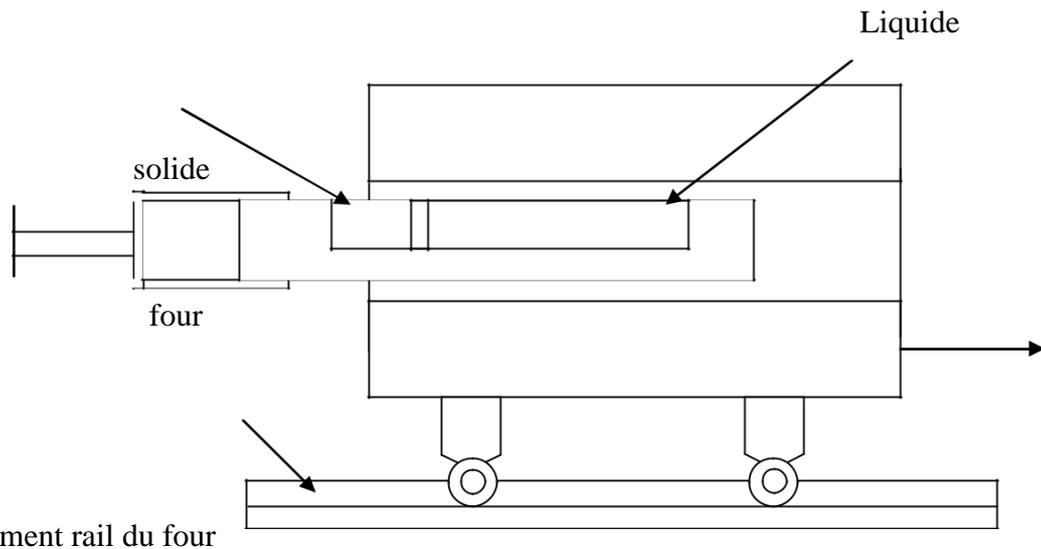
Le métal est fondu dans le creuset scellé de verre ou de quartz, l'ampoule se déplace dans un four dans lequel un gradient de température est établi. Elle passe ainsi progressivement d'une zone chaude au-dessus du point de fusion, dans une zone froide au-dessous du point de fusion. Le composé est solidifié 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 (19)**.



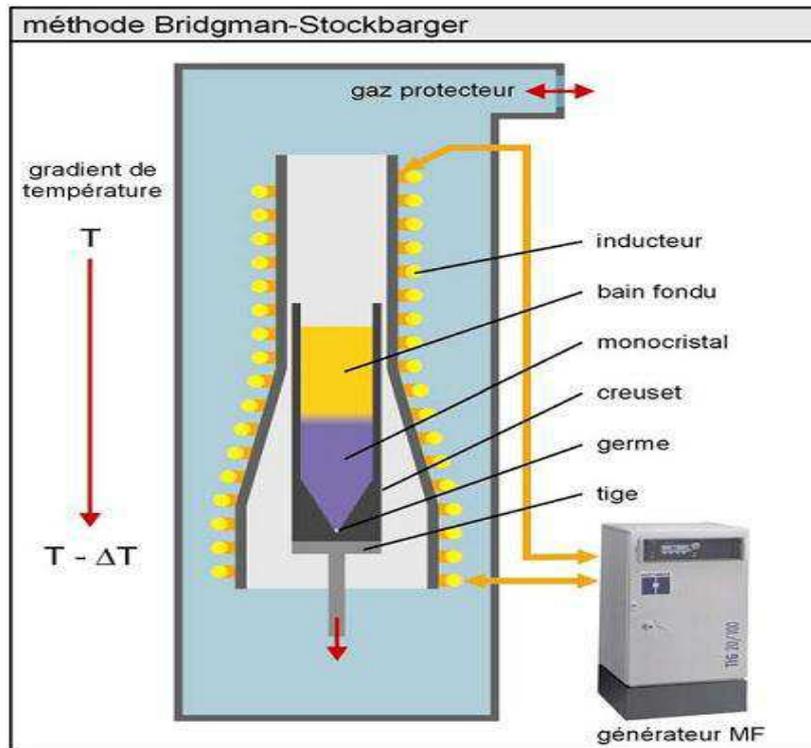
Mouvement rail du four

**Figure 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 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.

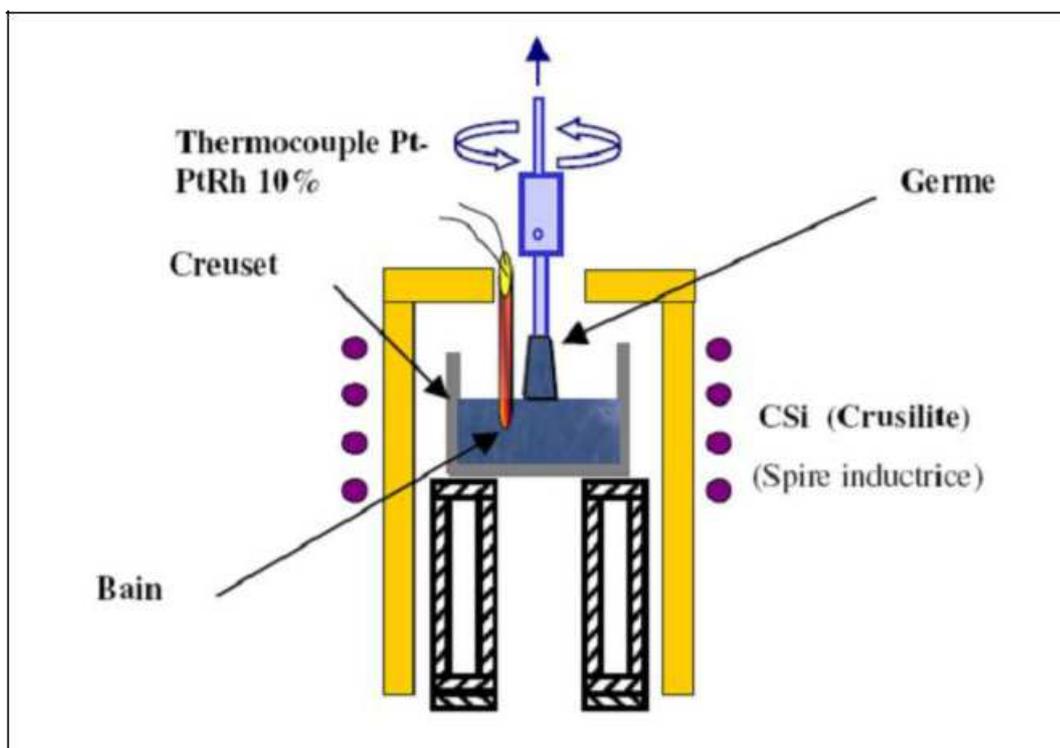
Cette méthode consiste à mener un germe monocristallin (ou à défaut une tige d'iridium) animé d'un mouvement de rotation, à la surface du matériau fondu dans un creuset (de platine ou d'iridium), dont la température est proche de sa température de fusion (voir **figure I.21**). Par capillarité le liquide 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 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].

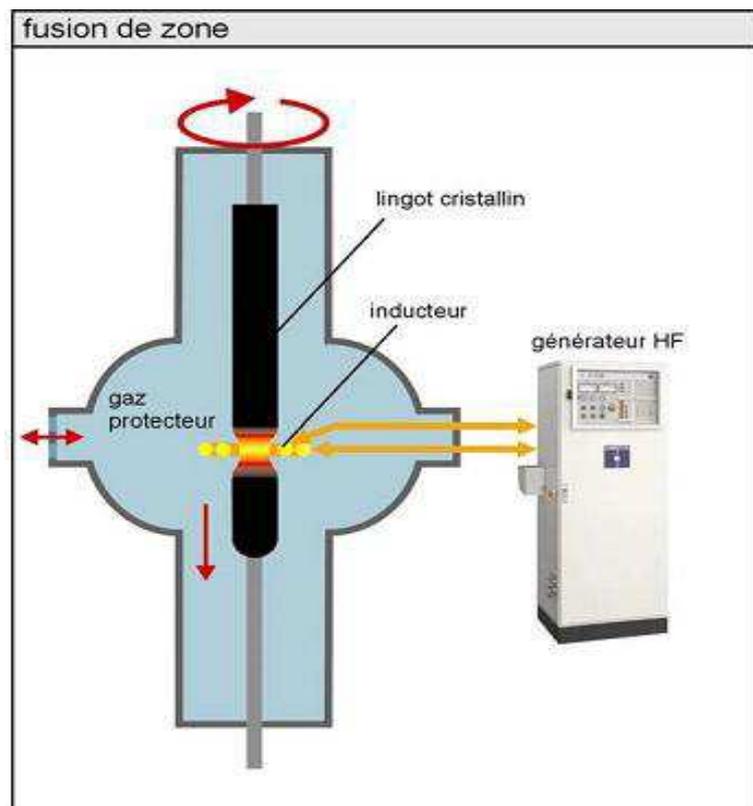
### **8.5 La fusion de zone :**

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.

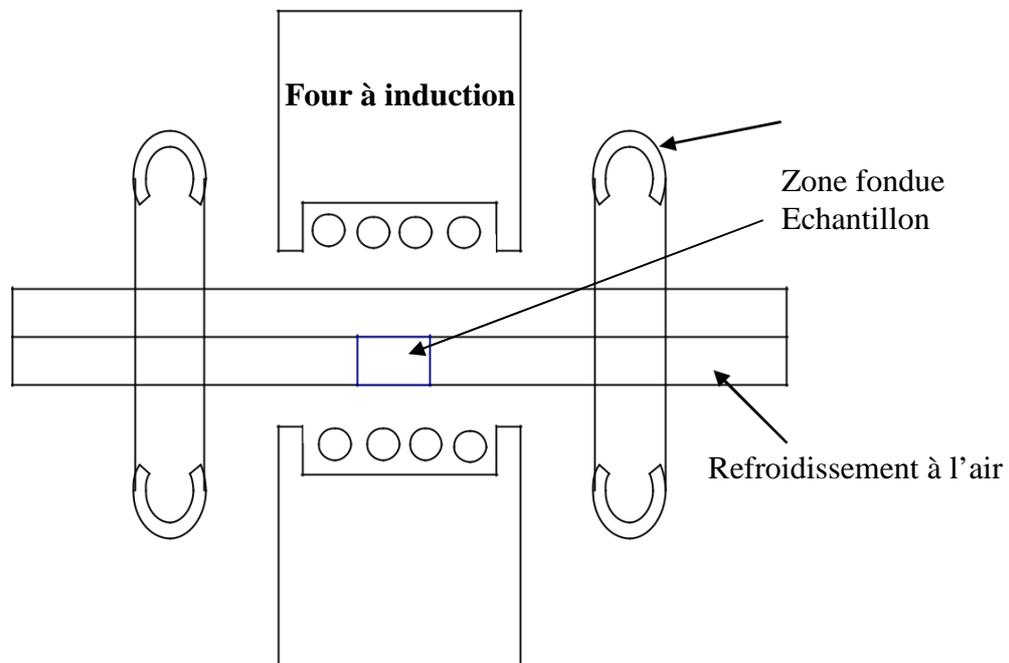
La méthode consiste à faire fondre localement un lingot polycristallin en le faisant passer au travers d'une bobine toroïdale, l'inducteur. Le passage du lingot au travers de l'inducteur se fait verticalement de haut en bas à une vitesse très lente. L'inducteur fait partie d'un circuit électrique oscillant 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].



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

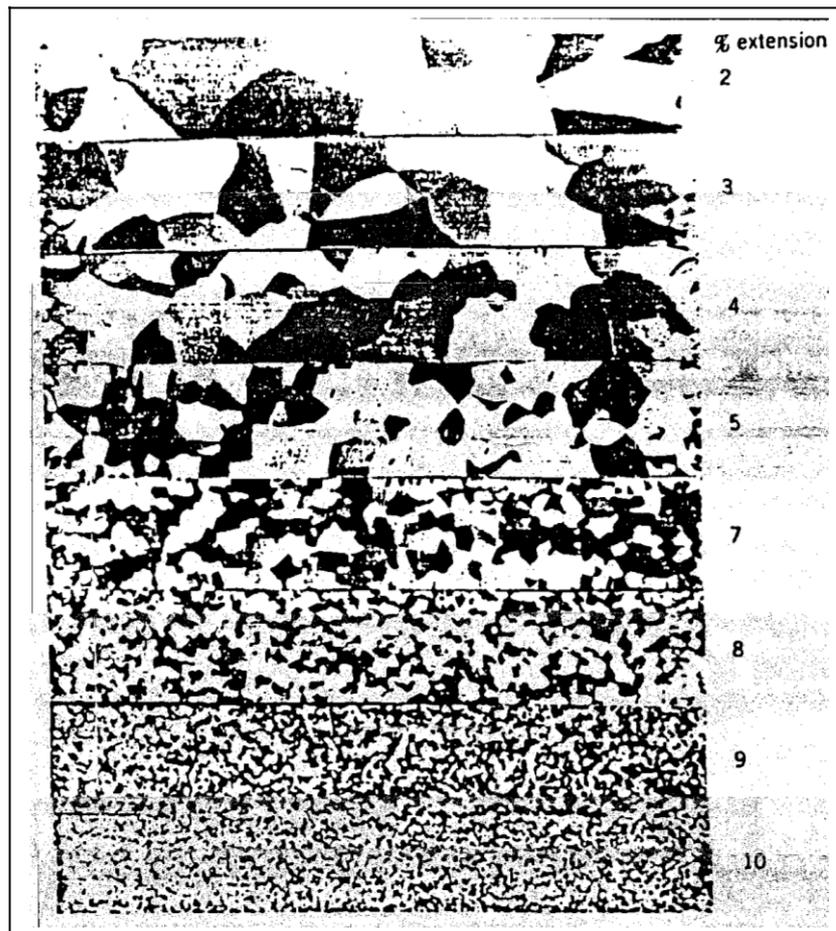
### 8.7 La méthode de croissance par déformation et recuit :

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 25) donne un exemple dans une tôle d'aluminium.



**Figure 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 :**

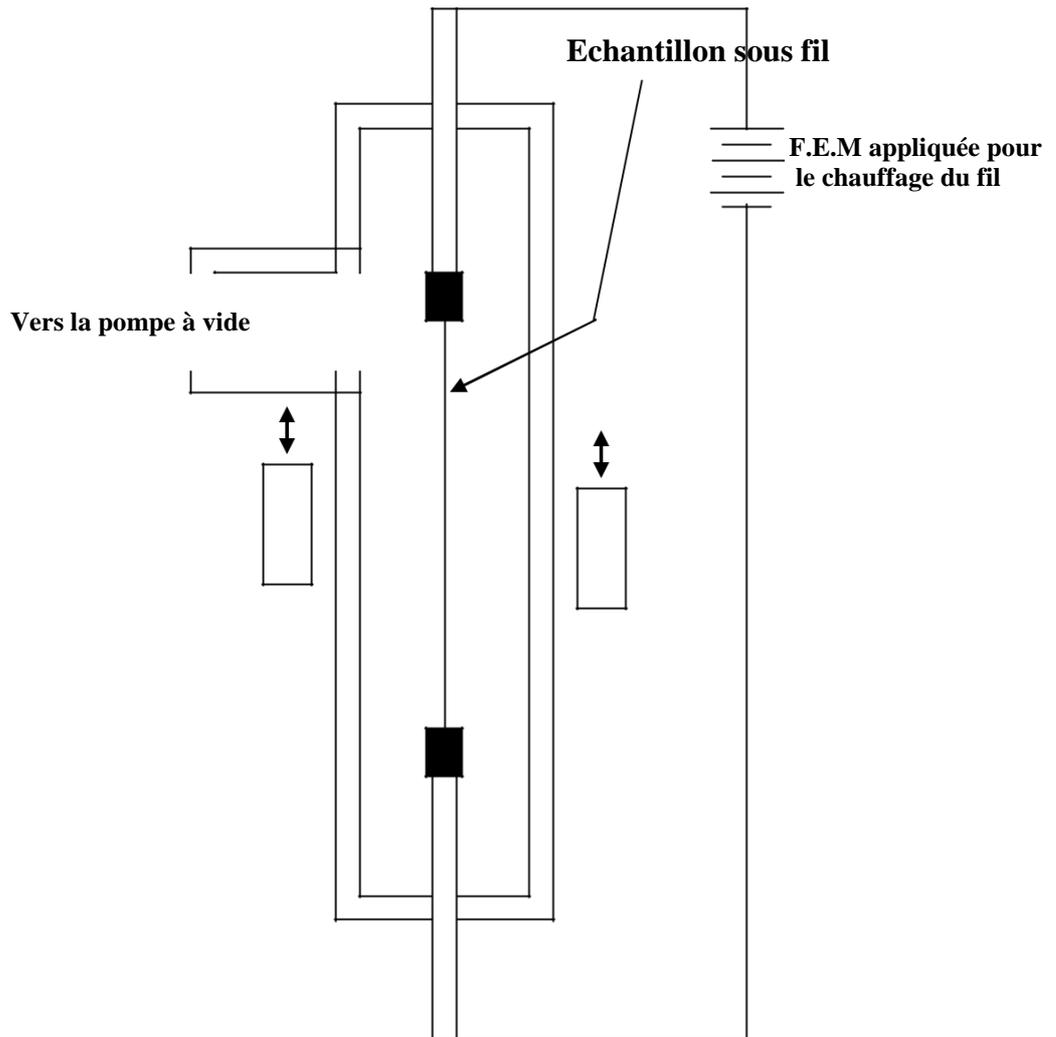
### **9.1. Méthode d'ANDRATE :**

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 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 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].

### **Référence :**

- [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).

## **CHAPITRE III**

# **Purification du silicium**

## Chapitre III :

### Purification du silicium de qualité métallurgique par plasma thermique RF couplé à la polarisation du bain fondu

#### 1. INTRODUCTION

L'industrie photovoltaïque a connu une croissance considérable au cours des cinq dernières années et devient actuellement l'une des énergies renouvelables les plus en vue. Ainsi, la production de modules photovoltaïques a augmenté d'un facteur 10 entre 1998 et 2005 [1]. Ces panneaux solaires sont réalisés à partir de différents types de semi-conducteur : silicium cristallin, silicium amorphe ou encore à partir de CIS. En 2005, plus de 90 % des cellules photovoltaïques ont été élaboré à partir de silicium cristallin obtenu par des procédés de fusion – cristallisation directionnelle d'une charge de départ essentiellement issue de la filière de l'industrie électronique qui consiste à purifier des chlorures de silicium ( $\text{SiCl}_4$ ,  $\text{SiHCl}_3$ ,...) [2]. Ainsi, en raison de cette dépendance, et du fait de la forte demande en énergie solaire, l'industrie du photovoltaïque connaît actuellement une pénurie de silicium répondant à des critères exigeants (pureté, cristallographie,...).

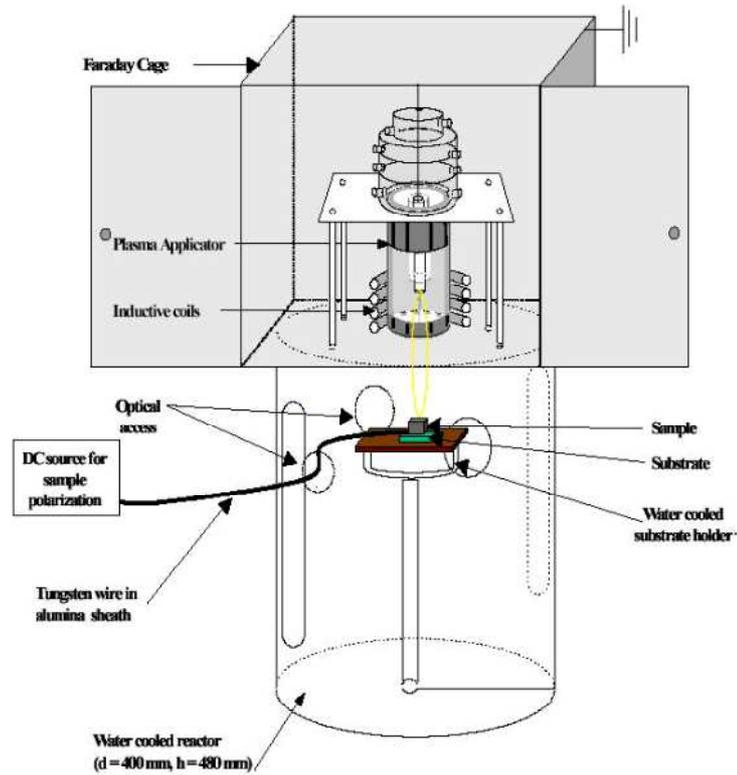
Dans le but d'avoir des alternatives à la voie actuellement retenue, un certain nombre de solutions sont étudiées parmi lesquelles : l'élaboration de couches minces et la purification de silicium de qualité métallurgique [3-5]. Cette dernière solution fait l'objet de nombreux programmes de recherches et de procédés : ELKEM en Norvège [6], KAWASAKI Steel au Japon [7], DOW CORNING au USA et enfin les sociétés EMIX et PHOTOWATT en France. La majorité de ces procédés utilisent des étapes de traitement par plasma thermique ou par bombardement d'électrons afin d'éliminer le bore et le phosphore présents dans la charge de départ, suivi d'une étape de solidification directionnelle afin d'éliminer les impuretés métalliques. La solution retenue au sein de notre laboratoire consiste à traiter le matériau de qualité métallurgique par un plasma thermique de type inductif. Dans ce procédé, l'élimination des impuretés est due à des réactions chimiques à l'interface plasma - silicium fondu suivi de leur évaporation. Par exemple, nos précédents travaux ont démontré l'efficacité du traitement plasma sur l'élimination du bore [8-10]. En effet, lorsqu'une petite quantité d'oxygène est ajoutée à un plasma d'argon, l'élimination du bore est accélérée par la formation d'espèces très volatiles comme BO,  $\text{B}_2\text{O}_2$  et  $\text{B}_2\text{O}$ . Dans ce travail, et dans le but d'améliorer les cinétiques d'élimination des impuretés, nous avons couplé au traitement plasma une polarisation du silicium fondu (anodique, ou cathodique). Ce type de polarisation, généralement utilisée pour des plasmas basse pression et délicate à mettre en place sur des

installations de type plasma thermique RF (problèmes liés à la formation d'arcs, matériaux et composants hautes températures,...) [11], contribue à engendrer des réactions de types électrochimiques à l'interface plasma – silicium fondu.

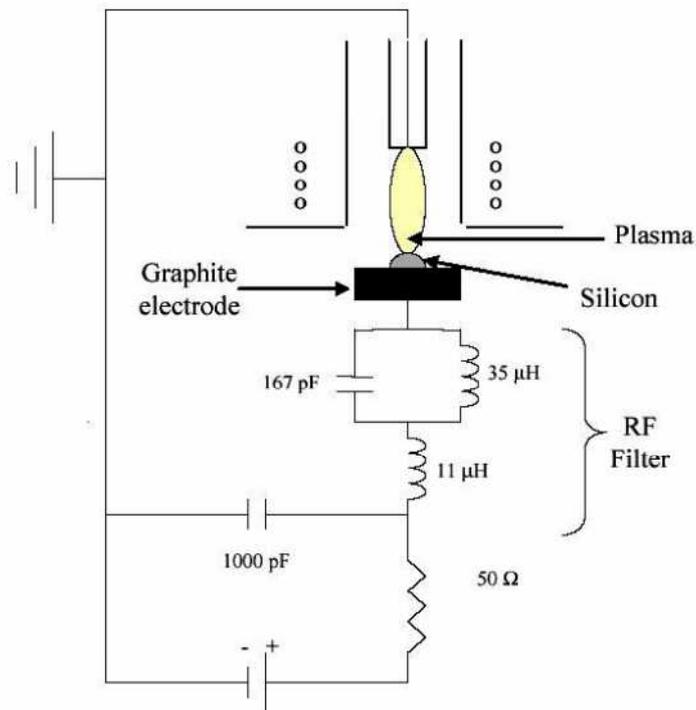
## **2. PRESENTATION DU PROCEDE**

L'installation expérimentale (Fig. 1) de traitement est constituée d'un réacteur cylindrique en acier inoxydable surmonté d'une torche plasma de type cage froide composée de quatorze doigts de cuivre refroidis à l'eau. Le plasma est amorcé à l'aide d'un générateur RF d'une fréquence de 4,5 MHz délivrant une puissance de l'ordre de 20 kW dans les conditions de traitement retenues. L'écoulement plasmagène est constitué de deux flux: un flux d'argon périphérique de débit 30 l/min permettant de refroidir les parois de la torche et gagner le jet plasma, et un flux d'argon axial de débit 30 l/min auquel sont généralement mélangés des gaz réactifs comme O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> ou He.

L'échantillon de silicium massif à traiter est placé dans l'axe du plasma, sur un support en cuivre refroidi de hauteur réglable qui permet de fixer la distance plasma/échantillon. Le silicium à traiter est placé sur un substrat de graphite, servant d'électrode pour la polarisation de l'échantillon, elle-même isolée du plateau de cuivre par une plaque de matériau réfractaire pour éviter toute fuite de courant vers la masse de l'installation. Au cours du traitement, le silicium est dans un premier temps fondu puis partiellement évaporé en surface permettant d'élimination des impuretés sous forme gazeuse. Dans un second temps, le matériau fondu est polarisé à l'aide d'une source extérieure de courant continu (Fig. 2). Outre cette source de courant, le circuit de polarisation est composé d'un filtre RF permettant de s'affranchir des perturbations électriques issues du plasma, et d'une résistance pour contrôler les courants imposés. L'électrode de graphite est reliée à la source de polarisation via un fil de tungstène lui-même gainé dans une tige d'alumine évitant ainsi tout contact parasite avec le plasma (Fig. 3). Les mesures électriques réalisées sur le montage ont permis d'une part d'obtenir la caractéristique courant - tension du circuit et d'autre part de mettre en évidence la présence d'un potentiel plasma de l'ordre de 80 Volts.



**Figure 1:** Dispositif expérimental de traitement du silicium métallurgique par plasma thermique.



**Figure 2:** Circuit de polarisation du silicium fondu



**Figure 3:** Echantillon de silicium fondu sous plasma sur substrat de graphite

Pendant le traitement plasma, les évaporats issus de l'échantillon de silicium fondu sont suivis par spectroscopie d'émission en ligne. Le système de spectroscopie est constitué d'un détecteur CCD connecté à un spectromètre de 0,5 m de focale équipé d'un réseau à 1200 traits/mm. Le système est relié à un ordinateur permettant le traitement des spectres d'intensité en fonction de la

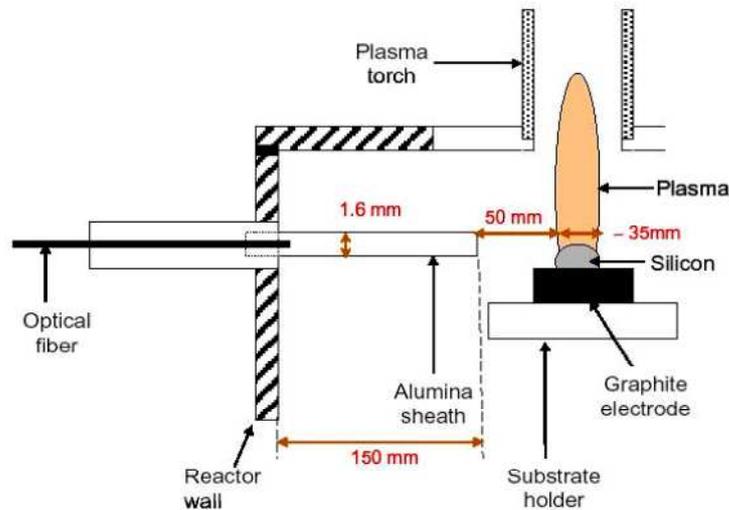
longueur d'onde obtenus par le logiciel WinSpec. L'émission lumineuse est collectée à l'aide d'une fibre optique en silice d'un diamètre 1 mm pointant la surface de l'échantillon. La fibre est placée dans un manchon de cuivre refroidi à l'eau traversant le plateau du réacteur de façon hermétique. Au bout de ce manchon, une tige d'alumine d'une longueur de 15 centimètres permet de réduire l'angle solide et, par conséquent, récolter l'information lumineuse issue uniquement de l'interface silicium fondu/plasma (Fig. 4).

### **3. RESULTATS EXPERIMENTAUX**

La première étape de ce suivi en ligne consiste à enregistrer un spectre d'émission entre 250 et 900 nm en l'absence de l'échantillon de silicium qui n'est donc constitué que des raies d'émission de l'argon plasmagène. Un deuxième spectre est ensuite enregistré en présence du silicium fondu. La comparaison des deux spectres permet alors d'identifier les espèces évaporées

lors du traitement. L'analyse qualitative indique la présence de raies du silicium excité SiI, et un certain nombre d'impuretés parmi lesquelles on peut citer l'aluminium, le calcium, le

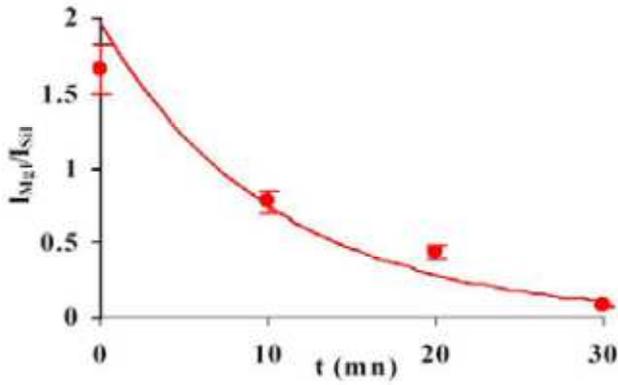
potassium, le sodium, le lithium et le bore. Ceci met en évidence le processus de purification par évaporation.



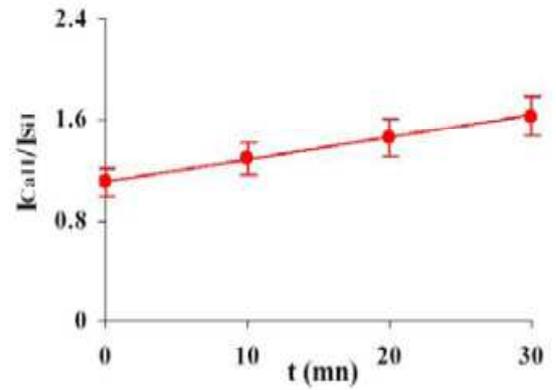
**Figure 4:** Dispositif d'analyse en ligne des évaporats par spectroscopie d'émission

Dans un premier temps, nous avons suivi, l'évolution des émissions des différentes espèces évaporées au cours du temps. Pour cela, un spectre a été enregistré toutes les 10 minutes. On peut distinguer deux types d'impuretés: celles à forte tension de vapeur comme le magnésium, le sodium ou encore le lithium et celles à faible tension de vapeur comme le calcium et l'aluminium.

Dans le cas des impuretés à forte tension de vapeur, on peut comprendre qu'après un transfert convectif au sein du silicium liquide, les impuretés se concentrent à la surface; celles-ci sont ensuite évaporées à l'interface plasma/silicium fondu. Après 30 mn de traitement l'évaporation de ces impuretés est quasiment absente traduisant leur élimination presque totale de la charge de départ. En revanche, dans le cas des impuretés à faible tension de vapeur, le transfert convectif rapide au sein du liquide, est suivi par un transfert plus lent de type diffusif à la surface de l'échantillon. La formation d'espèces stables types eutectiques ralentit le phénomène d'évaporation à l'interface plasma/silicium fondu (Fig. 5, 6).

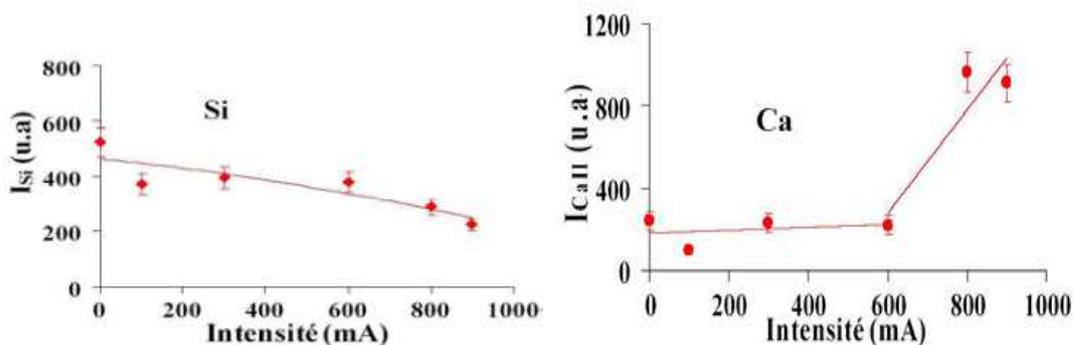


**Figure 5:** Evolution de l'intensité d'émission de la raie de magnésium : cas des impuretés à forte tension de vapeur



**Figure 6:** Evolution de l'intensité d'émission de la raie de calcium II : cas des impuretés à faible tension de vapeur

La deuxième étape du suivi spectroscopique en ligne était de caractériser l'effet de la polarisation sur l'évaporation des impuretés du silicium. Dans cette optique, un échantillon a été soumis à plusieurs valeurs de polarisation au cours d'un même traitement. Un spectre d'émission a été enregistré après l'établissement du régime permanent pour chaque valeur de potentiel imposé. L'évolution de l'intensité des raies du silicium et du calcium est représentée sur la figure 7. On constate que l'intensité des impuretés observées augmente d'un facteur 5 lorsque l'intensité imposée est supérieure à 800 mA. Par conséquent, l'évaporation des impuretés du silicium augmente de façon significative avec la polarisation imposée à partir d'un certain seuil. Ce processus est d'autant plus important que dans le même temps, l'évaporation du silicium a tendance à diminuer. Ces résultats montrent que l'application d'une polarisation positive à l'échantillon fondu pendant le traitement plasma, accélère le transfert dans la phase vapeur de certaines impuretés. En parallèle, ces observations ont été validées par des analyses physicochimiques des échantillons obtenus.



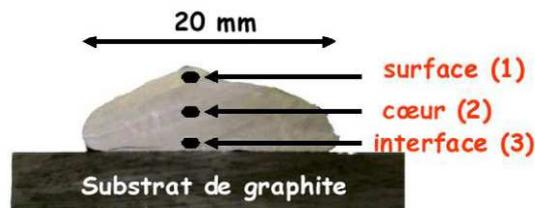
**Figure 7:** Evolution de l'intensité d'émission des raies du silicium et du calcium en fonction de la polarisation imposée

## 4. ANALYSE MULTI ELEMENTAIRE PAR LIBS

### 4.1 Principe de la technique d'analyse

La technique d'analyse multi élémentaire LIBS (Laser Induced Breakdown Spectroscopy) [12] a été utilisée pour comparer la pureté des échantillons de silicium traités à différentes polarisations. Cette technique d'analyse quasi non destructive, rapide et semi quantitative, consiste à focaliser un pulse laser sur un échantillon qui provoque la formation d'un plasma par évaporation locale de la surface. Les raies d'émission issues de ce plasma sont analysées par le biais d'un monochromateur. Les spectres obtenus sont les signatures spécifiques de la composition élémentaire de l'échantillon. Les échantillons de silicium ont été coupés dans le sens de l'épaisseur et analysés en différents points comme représentés sur la figure 8. Pour chaque point d'analyse, on a effectué une série de 20 tirs laser dont les émissions ont été accumulées sur un seul spectre pour optimiser la résolution des raies d'émission des différents éléments. L'analyse a porté sur les impuretés les plus significatives du silicium et dont les longueurs d'ondes d'émission sont regroupés dans le **Tableau 1**.

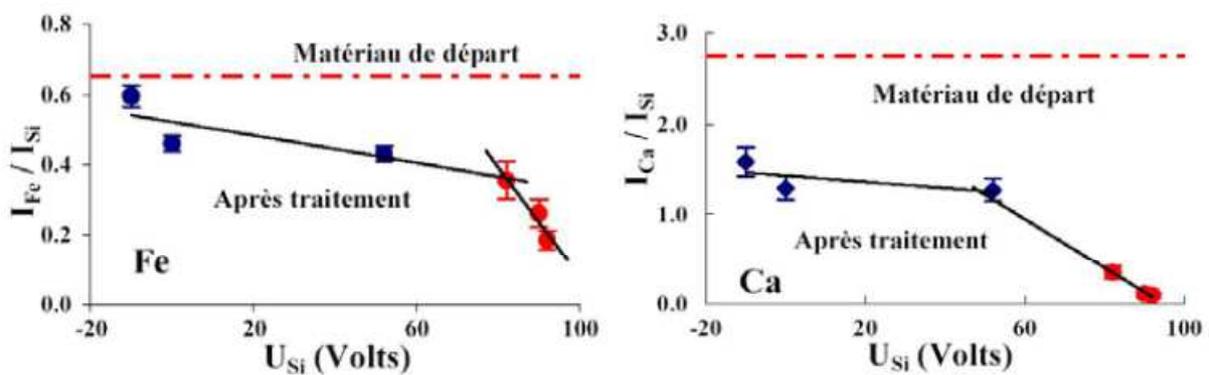
Elément	$\lambda$ (nm)
Si	298.765 – 302.000
Fe	304.760
Al	308.215 – 309.271
Ca	315.887 – 317.933
Cu	324.754 – 327.39



**Figure 8:** Photographie d'une coupe d'un échantillon de silicium après traitement. Zones d'analyses.

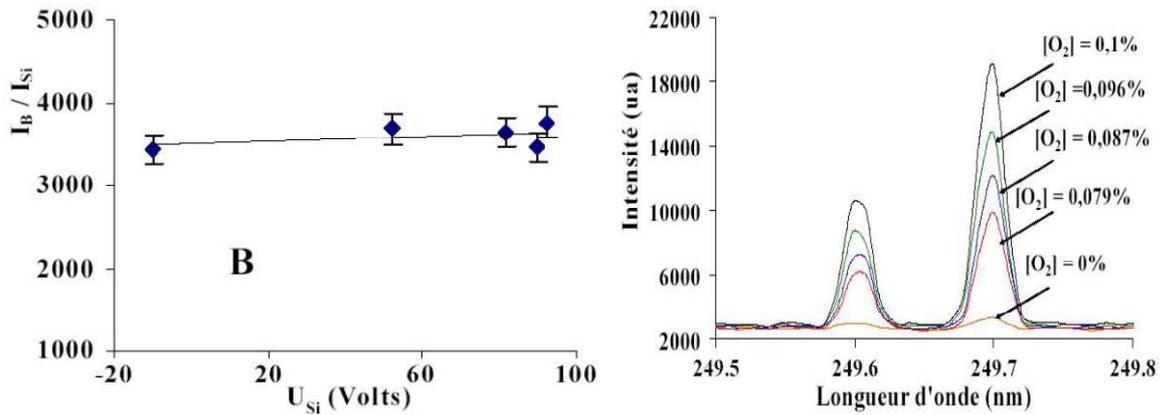
### 4.2 Résultats de l'analyse

Les échantillons de silicium de qualité métallurgique sont traités durant 30 mn à des potentiels variant entre -20 et 100 Volts. Les résultats de l'analyse sur deux types d'impuretés cationiques, le fer et le calcium sont présentés sur la figure 9. Le rapport d'intensité d'émission de l'impureté et du silicium est proportionnel à la concentration de l'impureté dans le matériau. Les résultats obtenus montrent que plus la polarisation imposée est négative plus les impuretés se concentrent en surface des échantillons. Ceci signifie que l'élimination par évaporation est ralentie en polarisation cathodique. Le potentiel semble alors intervenir dans le cadre de réactions électrochimiques en accélérant ou au contraire en ralentissant les réactions de surface qui permettent l'élimination de l'impureté considérée. Il est donc clairement démontré qu'une polarisation anodique favorise l'élimination des impuretés cationiques.



**Figure 9:** Evolution de la concentration en impuretés cationiques (Fe, Ca) du silicium en fonction de la polarisation imposée.

Nous avons d'autre part analysé l'effet de la polarisation sur la teneur en bore dans le silicium (Fig. 10). Les résultats obtenus montrent que l'élimination de cette impureté n'est pas affectée par la nature de la polarisation appliquée. Ainsi, comme le montre la figure 11, l'élimination du bore est plutôt obtenue par addition d'une faible quantité d'oxygène dans le plasma d'argon se qui permet, par réaction chimique la formation d'oxydes volatiles de type  $BxOy$ .



**Figure 10:** Evolution de la concentration en bore dans le silicium après traitement en fonction de la polarisation imposée.

Enfin, des tendances similaires, présentées dans le tableau ci-dessous, ont été obtenues par analyse ICP ce qui confirme les précédentes conclusions. Ainsi, une polarisation positive (surtension de l'ordre de 20 volts par rapport au potentiel plasma) conduit à un facteur de purification de l'ordre de 10 pour la majorité des impuretés.

## 5. CONCLUSIONS

Ce travail met en évidence l'effet de la polarisation dans le cadre du procédé de purification du silicium métallurgique par plasma thermique. Dans un premier temps, le circuit de polarisation a été mis en place et ces conditions de fonctionnement optimisées.

L'analyse en ligne par OES et ex-situ par LIBS et ICP ont permis de montrer que l'application d'un potentiel positif (polarisation de type anodique) au silicium fondu avait un effet significatif sur les cinétiques d'élimination des impuretés métalliques de nature cationique. Au contraire, une polarisation de type cathodique conduit à une baisse des cinétiques de purification. Ces observations démontrent que l'élimination de ce type d'impuretés est gouvernée par des réactions électrochimiques.

En revanche, l'effet de la polarisation semble absent lorsqu'il s'agit de l'élimination d'éléments dopants, en particulier dans le cas du bore. L'élimination de cet élément est accélérée par ajout d'oxygène dans le plasma d'argon: la cinétique d'évaporation du bore augmente avec la teneur en oxygène dans le plasma. Les analyses ICP ont permis de montrer une augmentation d'un facteur 10 de l'efficacité de la purification par plasma.

Enfin, par modification de la composition du plasma nous pourrions utiliser le procédé de polarisation sous plasma pour le dopage du silicium (par le bore ou le phosphore) ou encore

pour la passivation du matériau par hydrogénation. Plus généralement, ce procédé ouvre le champ à un certain nombre d'applications dans le cadre de la synthèse des matériaux réfractaires.

### **Référence :**

[1] L.LAKHTINE, « métallurgie et traitement thermique des métaux », 4eme édition, édition Mir, Moscou 1986.

[2] Frederic PRIMA, Thèse de doctorat, institut national des sciences Appliquées de Rennes, « étude métallurgique d'un nouvel alliage de titane  $\beta$ -métastable », Rennes 2000.

[3] Antonieta 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  $Lu_2O_3$  dopés  $Eu^{+3}$  », mai 2002.