les procédés de cristallogenèse, piliers méconnus de la technologie moderne

publié le 10.02.17 |par benoît grosjean

cet article présente quelques procédés de cristallogénèse (évaporation d'une solution saturée, procédé verneuil, procédé czochralski et cristallogénèse en four à image), ainsi que des applications.

1. introduction



figure 1 - cristaux naturels de gypse (caso4, 2 h2o) dans les mines de naïca au mexique

les matériaux dits polycristallins, comme les céramiques, sont composés d'une multitude de cristaux microscopiques, à l'opposé d'un monocristal constitué d'un unique cristal macroscopique dont la taille peut varier du millimètre à plusieurs mètres. l'utilisation de monocristaux la plus couramment observable est celle faite en joaillerie : de nombreux ornements de bijoux sont des cristaux millimétriques (rubis, saphirs, diamants, etc.). bien que souvent méconnu, le rôle des monocristaux en haute technologie est primordial puisque le silicium utilisé en électronique et dans certaines cellules photovoltaïques ainsi que de très nombreux lasers solides sont monocristallins. du simple pointeur laser commun aux lasers de puissance pour la fusion nucléaire en passant par les turbines d'avions ou l'optique de pointe, les applications de ces matériaux sont particulièrement variées. sous forme de monocristal, un composé peut posséder des propriétés optiques particulières telles la transparence ou la biréfringence qu'une céramique ne présentera généralement pas. en effet, une céramique est un matériau composé d'une multitude de cristaux microscopiques orientés aléatoirement ce qui conduit à l'absence de propriétés anisotropes. de plus, un rayon lumineux traversant une céramique rencontre de très nombreuses interfaces optiques, c'est pourquoi une céramique est opaque, sauf cas particuliers.



figure 2 - le diamant orlov, monocristal taillé d'un poids de 190 carats.

auteur(s)/autrice(s) : elkan wijnberg (autorisation de reproduction : bron: diamonds - famous, notable and unique (gia))

bien qu'un monocristal puisse être utile lorsque pur, la très grande majorité des applications requiert la présence de défauts au sein du cristal, sous la forme de dopants. un rubis (al_2o_3 avec des ions cr^{3+}) et un saphir (al_2o_3 avec d'autres impuretés) sont en fait rigoureusement identiques et incolores en l'absence de dopants. dans ce cas, le cristal d'alumine est transparent et permet qu'il soit utilisé comme verre de montre en joaillerie, tandis que lorsqu'il est coloré par des dopants ou des impuretés, on l'utilise en tant que pierre précieuse. les monocristaux sont très souvent utilisés en tant qu'hôte pour des dopants, pour une raison spécifique autre que leur potentielle transparence. en effet, l'environnement chimique des atomes et des ions constituant un cristal est particulièrement homogène ; un dopant introduit dans celui-ci n'a pas une large distribution de sites d'occupation possibles mais seulement quelques sites bien définis, ce qui lui permet de donner au matériau une propriété précise. il est par exemple possible d'incorporer des ions fluorescents au sein d'un verre pour en faire un matériau laser. or le verre étant amorphe, c'est-à-dire qu'il ne présente pas d'ordre à grande distance (c'est-à-dire au-delà de quelques angströms), le dopant est distribué dans de nombreux sites différents : l'énergie émise lors de ses transitions électroniques varie d'un site à l'autre, ce qui donne lieu à une bande d'émission laser large. dans le cas du cristal, l'énergie de ces mêmes transitions électroniques ne peut varier que légèrement, ce qui permet d'avoir une émission laser fine. la définition précise des sites dans un cristal permet également de modifier la propriété inhérente à la présence d'un dopant ou d'une impureté. par exemple, l'ion cr^{3+} dans le corindon (al_2o_3) est à l'origine de la coloration rouge du rubis tandis qu'un béryl ($be_3al_2si_6o_{18}$) avec le même ion cr^{3+} sera vert. on l'appelle alors émeraude.



figure 3 - saphir (à gauche), rubis (au centre) et émeraude (à droite)

en vue d'applications technologiques, la présence de défauts dans un monocristal, sous forme de dopants, est donc souvent souhaitée mais il en va tout autrement des impuretés non contrôlées et des défauts structuraux comme les dislocations ou les fractures.



figure 4 - fluorescence sous lampe uv d’une tranche de monocristal czochralski d’aluminosilicate dopé aux terres rares pour des applications laser

auteur(s)/autrice(s) : image de l'équipe matériaux pour la photonique et l'opto-électronique, chimie paristech, psl research university, cnrs, institut de recherche de chimie paris

on cherche en général à utiliser des cristaux de la plus grande qualité possible. il est possible de trouver des monocristaux dans la nature (pierres précieuses, quartz, etc.) mais ceux-ci sont généralement très défectueux et sont issus de processus longs de plusieurs millions d’années. de nombreuses techniques de synthèse ont donc été développées, en particulier depuis le début du xx^{ème} siècle. en laboratoire, il est possible d’obtenir un monocristal en des temps variant de quelques heures à plusieurs mois avec des vitesses de croissance du cristal comprises entre une dizaine de microns et un centimètre par heure. il existe plusieurs types de méthodes pour obtenir un monocristal artificiel :

- à partir d’une solution sursaturée du composé ;
- à partir du composé en fusion ;
- par dépôt de vapeur chimique.

près de 80 % des monocristaux synthétisés aujourd’hui le sont par cristallisation à l’état fondu, et sont donc présentés ci-dessous plusieurs procédés représentatifs de ce type de méthode ainsi qu’un exemple de cristallisation par saturation d’une solution.

2. cristallisation à partir d’une solution saturée

les hommes préhistoriques pratiquaient déjà la cristallisation par évaporation d’une solution saturée afin d’obtenir des cristaux de sel. le principe en est assez simple : en partant d’une solution aqueuse quasiment saturée en sel et en laissant l’eau s’évaporer très lentement à température ambiante, la solution devient sursaturée et des cristaux commencent à apparaître puis à croître. il suffit pour cela de laisser un récipient d’eau saturée en sel s’évaporer lentement. microscopiquement, la cristallisation s’opère par nucléation et croissance. une fois la solution sursaturée, des agrégats solides de l’ordre du nanomètre appelés germes se forment spontanément, c’est la nucléation ou germination. ensuite, certains de ces germes se dissolvent tandis que d’autres grandissent jusqu’à atteindre une taille critique à partir de laquelle l’agrégat est stable. des atomes et ions peuvent alors précipiter à la surface de ces germes suivant un arrangement cristallographique, c’est l’étape de croissance.

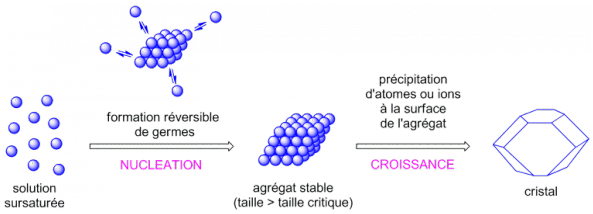


figure 5 - formation d'un cristal par évaporation d'une solution sursaturée – phénomènes de nucléation et croissance

auteur(s)/autrice(s) : benoît grosjean licence : cc-by-nc-sa

l'obtention d'un cristal de la taille désirée peut prendre quelques jours à quelques mois car le processus de sursaturation de la solution doit être particulièrement lent, sans quoi le composé risque de précipiter en masse sous forme polycristalline.

ce procédé est très facilement applicable à des produits courants comme le sel de table ou le sucre et il est couramment utilisé à but pédagogique pour obtenir des cristaux de sulfate de cuivre d'un bleu azur.

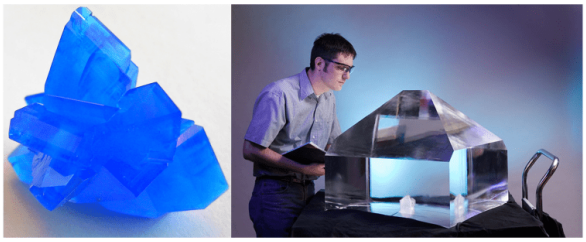


figure 6 - cristaux obtenus par évaporation d'une solution saturée
(gauche) macle de sulfate de cuivre. (droite) monocristal de phosphate de monopotassium pour application en laser de puissance.

auteur(s)/autrice(s) : (gauche) cc (droite) image du laurence livermore national laboratory

il existe plusieurs procédés reposant sur le même principe : il est aussi possible d'obtenir la sursaturation lente de la solution par refroidissement progressif ou par transfert du composé d'une région chaude à une région froide de la solution. il est également possible d'utiliser un gel au lieu d'un solvant ou de se placer dans des conditions hydrothermales (haute température et haute pression). en tant que solvant, l'eau peut être utilisée pour obtenir des cristaux de composés moléculaires ou biologiques ainsi que certains sels, mais des cristallisations d'oxydes à haute température avec un solvant adapté sont aussi réalisables. les cristaux obtenus par croissance en solution peuvent être massifs, comme ceux de phosphate de monopotassium (kh_2po_4) utilisés pour les lasers à haute puissance et qui peuvent peser plusieurs centaines de kilogrammes. en revanche, la nécessité d'une sursaturation très lente de la solution fait de ces méthodes les plus longues parmi les procédés de cristallogenèse.

3. le procédé verneuil

le premier procédé de cristallisation à l'état fondu fut inventé par auguste verneuil en 1891 alors qu'il cherchait à synthétiser des rubis pour la joaillerie. le principe fondamental du procédé verneuil est le même pour les autres méthodes à partir de l'état fondu : le matériau est fondu puis cristallise au contact d'une fraction d'un monocristal préalablement obtenu, appelé germe. pour travailler avec le corindon (de formule al_2o_3, composant les rubis et saphirs), il est nécessaire de monter à très haute température

(fusion à 2050 °c), ce qui est réalisé par l'utilisation d'un chalumeau oxhydrique (h_2 + ½ o_2 → h_2o, température de flamme de 2700 °c). le corindon est introduit sous forme de poudre fine par un vibreur qui en fait tomber de petites quantités directement dans la flamme du chalumeau. la goutte alors formée tombe au sommet du germe et se cristallise en suivant l'arrangement cristallographique du cristal déjà présent. le cristal en croissance est progressivement abaissé pour que la cristallisation s'opère à température constante. en fin de synthèse, un cristal en forme de bouteille est obtenu.

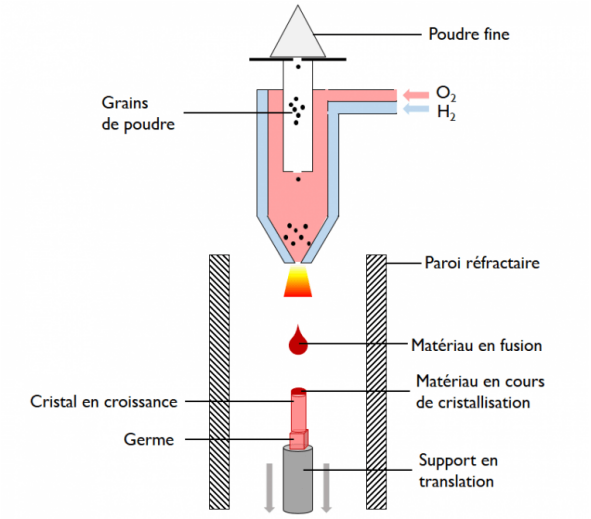


figure 7 - schéma de principe du procédé verneuil

auteur(s)/autrice(s) : benoît grosjean licence : cc-by-nc-sa



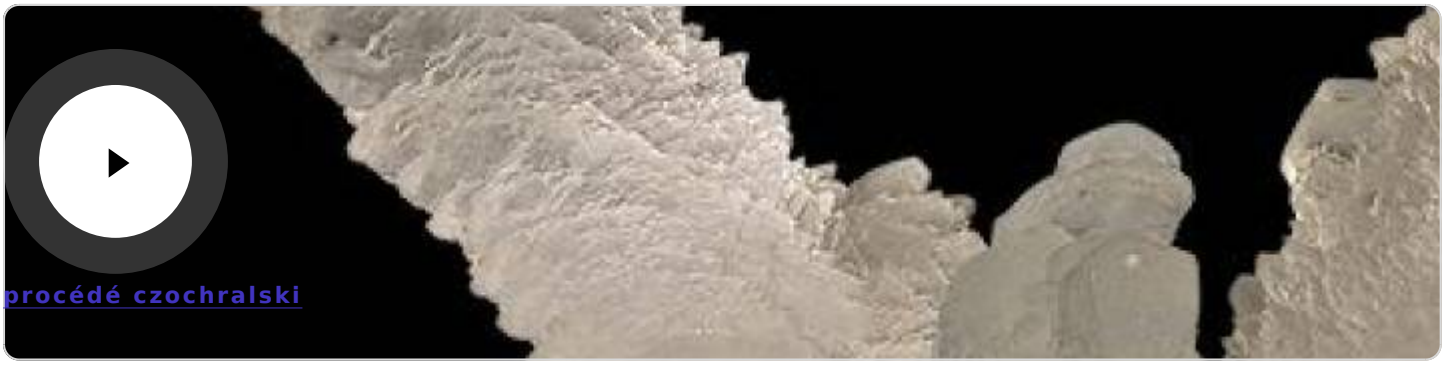
figure 8 - « bouteille » de rubis obtenue par procédé verneuil

auteur(s)/autrice(s) : benoît grosjean licence : cc-by-nc-sa

ce procédé est toujours utilisé aujourd'hui, quasiment inchangé, en particulier pour la production industrielle de corindon pour la joaillerie (rubis, saphirs, verres de montre) et en haute technologie (saphir « blanc » utilisé comme vitre très résistante et à grande transparence dans des véhicules volants) ainsi que pour d'autres oxydes à haute température de fusion. les rubis obtenus par cette méthode atteignent aujourd'hui jusqu'à 9 cm de diamètre. bien que donnant des cristaux généralement plus défectueux que ceux obtenus par d'autres méthodes, le procédé verneuil présente l'avantage d'être peu onéreux et relativement rapide. il est par exemple possible d'obtenir un cristal en une dizaine d'heures à l'aide de cette méthode.

4. le procédé czochralski

d’une importance technologique cruciale, le procédé czochralski est une méthode emblématique de cristallisation à l’état fondu, inventé par j. czochralski en 1915 pour étudier la vitesse de cristallisation de métaux. cette méthode repose donc sur le même principe que le procédé verneuil : fusion du matériau et cristallisation au contact d’un germe monocristallin. au lieu de l’être progressivement, la totalité du composé polycristallin est fondu en début d’expérience. pour cela, on place le matériau dans un creuset chimiquement inerte, pouvant monter à haute température, on utilise donc généralement du platine ou de l’iridium. le creuset est placé au centre de bobines conductrices parcourues par un courant haute fréquence, ce qui permet de chauffer le récipient par induction. une fois le fondant et une température stable obtenus, un germe monocristallin placé sur une tige réfractaire est amené au contact du liquide. le germe est alors remonté lentement vers une zone plus froide où le fondant cristallise au contact du germe, le cristal étant ainsi « tiré » du liquide. le support est en rotation permanente afin d’homogénéiser la couche de fondant sur le point de cristalliser.



procédé czochralski



figure 9 - monocristal de silicium obtenu par tirage czochralski pour une utilisation en électronique

auteur(s)/autrice(s) : benoît grosjean
licence : cc-by-nc-sa

le poids du cristal en croissance est mesuré en continu par une balance de précision sur laquelle la tige est fixée, ce qui permet un contrôle minutieux du diamètre et de la vitesse de cristallisation du monocristal. il est possible de relier la balance au générateur électrique qui alimente les bobines afin d’exercer un rétrocontrôle

automatisé évitant la nécessité d'un contrôle humain tout au long du procédé. par exemple, si la masse augmente trop rapidement, c'est qu'une trop grande quantité de fondant cristallise, donc que le creuset est trop froid et qu'une puissance plus grande doit être envoyée dans les bobines. le procédé czochralski reste toutefois une méthode délicate qui requiert une grande attention de la part de l'expérimentateur. en particulier, le contrôle de la température doit être extrêmement minutieux car on doit se placer très proche de la fusion du composé : le matériau doit être complètement fondu, mais une température trop élevée provoquerait la fusion du germe qui serait perdu. bien qu'étudiée très en détail, il est souvent dit de la cristallogenèse qu'il s'agit d'un art, car chaque expérience s'avère unique et très fortement dépendante du talent de l'expérimentateur.

la difficulté de mise en œuvre du procédé czochralski est néanmoins compensée par la qualité des cristaux qu'il génère, ce qui en fait l'une des meilleures méthodes de cristallogenèse sur ce point. de plus, l'ensemble de l'expérience peut être placée dans une enceinte fermée permettant d'effectuer des croissances sous atmosphère contrôlée. cela permet de croître des cristaux de composés s'oxydant à l'air à haute température mais aussi de contrôler des degrés d'oxydation de dopant par exemple, ce qui est particulièrement utile d'un point de vue technologique.

l'importance de la méthode czochralski provient de son utilisation pour les semi-conducteurs : c'est par ce procédé qu'est obtenu le silicium utilisé dans les ordinateurs, les panneaux solaires et toute l'électronique.

néanmoins il s'agit d'une méthode coûteuse, la qualité recherchée des cristaux nécessitant des vitesses de croissance particulièrement lentes. ainsi, la durée d'un « tirage » de monocristal czochralski est de l'ordre de la semaine. tout au long de l'expérience, il est nécessaire de maintenir la température du fondant (1410 °c pour le silicium), et de refroidir les spires et l'enceinte de l'appareil en y faisant circuler de l'eau à haut débit par exemple. c'est une des raisons pour lesquelles une cellule photovoltaïque monocristalline ne devient énergétiquement rentable qu'après plusieurs années de fonctionnement : c'est le temps nécessaire pour qu'elle ait « remboursé » l'énergie nécessitée par sa production.

5. la cristallogenèse en four à image, exemple de procédé par fusion de zone

lors d'une expérience de fusion de zone, le germe monocristallin, le fondant et le composé polycristallin sont en contact. le four à image est un exemple de procédé par fusion de zone qui repose sur un chauffage optique du matériau. le four est constitué d'un ou plusieurs miroirs ellipsoïdiques centrés sur la zone où s'opère la cristallisation. des lampes puissantes (de l'ordre du kw) sont placées au foyer de ces ellipsoïdes de manière à ce que le rayonnement des lampes soit concentré au centre, où se trouve le germe fixé à une tige réfractaire pouvant se translater. le matériau à fondre, mis en forme de barreau, est fixé à une autre tige faisant face à la première. le rayonnement des lampes, concentré sur le matériau polycristallin, permet d'obtenir sa fusion partielle. le liquide est alors mis en contact avec le germe par translation des tiges support. une fois l'interface liquide-cristal stabilisée, les deux tiges sont déplacées simultanément pour obtenir la cristallisation. en s'éloignant du point focal des miroirs, le liquide au contact du cristal reçoit moins de puissance provenant des lampes et sa température s'abaisse jusqu'à ce qu'il cristallise. le fondant ainsi consommé est renouvelé en continu par la fusion progressive du barreau polycristallin qui entre progressivement dans la zone focale par translation du support. lorsque le cristal a atteint la taille désirée, les deux tiges sont éloignées jusqu'à ce que le liquide soit séparé du cristal qui peut alors être prélevé après refroidissement.

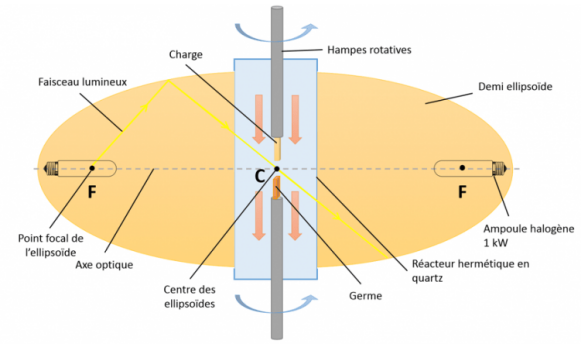


figure 10 - schéma de principe d'un four à image constitué de deux demi ellipsoïdes dorés

auteur(s)/autrice(s) : benoît grosjean licence : cc-by-nc-sa

ce procédé en four à image peut être très rapide, un cristal de plusieurs centimètres pouvant être obtenu en une journée. cependant, les cristaux obtenus sont assez souvent de qualité médiocre à cause des très forts gradients de température autour de la zone de cristallisation. en effet, la température varie très rapidement autour de la zone focale, ce qui donne lieu à des gradients de l'ordre de plusieurs centaines de degrés entre l'extrémité froide du cristal et l'extrémité en cours de croissance : cela conduit à l'apparition de contraintes mécaniques dans le cristal et éventuellement à des fractures. il s'agit toutefois d'une méthode très utile en laboratoire de recherche puisque des synthèses exploratoires sous atmosphère contrôlée peuvent être réalisées à l'échelle d'une journée. de plus, ce procédé présente l'avantage de permettre un contrôle visuel de la croissance. en effet, le chauffage optique étant très local, une paroi de réacteur transparente (en quartz) peut être utilisée et il est alors possible de suivre l'expérience à l'aide d'une caméra.

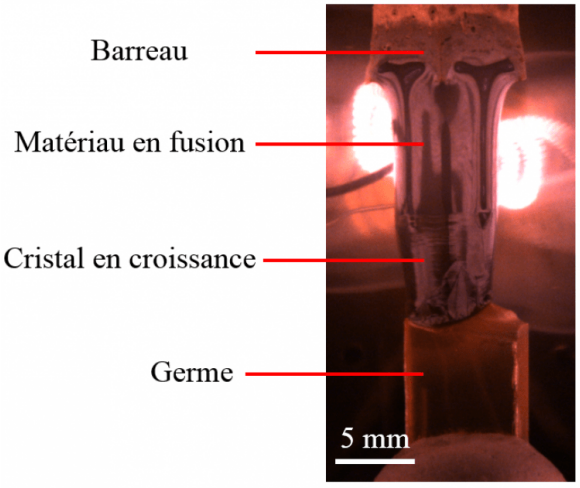


figure 11 - croissance en cours d'un aluminosilicate de calcium en four à image

auteur(s)/autrice(s) : image de l'équipe matériaux pour la photonique et l'opto-électronique, chimie paristech, psl research university, cnrs, institut de recherche de chimie paris

6. conclusion

il existe des variantes nombreuses aux techniques présentées ici, chacune avec ses avantages et inconvénients. le choix d'un procédé dépend de la nature du matériau travaillé et de l'utilisation du monocristal de synthèse. un cristal de chlorure sodium peut facilement être obtenu par évaporation d'une solution aqueuse salée à température ambiante tandis qu'un saphir nécessite une technique de fusion à haute température. la qualité d'un rubis obtenu par procédé verneuil est satisfaisante pour une utilisation en joaillerie mais on aura recourt à la méthode czochralski pour une application en optique

de pointe.

l’évolution et l’existence même de certains domaines de haute technologie comme l’électronique de pointe sont intimement liées aux monocristaux minéraux de synthèse. les processeurs puissants que nous utilisons au quotidien (téléphone portable, ordinateur, tablette etc.) n’existeraient peut-être pas sans le silicium monocristallin de haute qualité obtenu par tirage czochralski. mais les techniques de cristallogenèse ne sont pas seulement importantes pour des applications de haute technologie, elles sont parfois essentielles en recherche fondamentale : l’obtention de protéines sous forme cristalline par exemple, est très souvent nécessaire pour élucider leur structure et faire avancer les connaissances en biologie.

7. références

- growth and characterization of non-linear optical crystals for photonics applications, chapter 1. phd thesis, bharathidasan university, 2012, g. shankar.
- crystal growth - from fundamentals to technology, g. müller, j.-j. métois, p. rudolph, elsevier, 2004.
- introduction to crystal growth: principles and practice, h. l. bhat, crc press, 2015.
- 50 years progress in crystal growth, r. s. feigelson, elsevier, 2004.

CRÉDITS

AUTEUR(S)/AUTRICE(S)

benoît grosjean

docteur en chimie de simulation et ancien élève du département de chimie de l’école normale supérieure, avec une expérience de recherche en laboratoire sur la synthèse de polymères, de nanotubes de carbone et de monocristaux laser.

MISE EN LIGNE

claire vilain

responsable éditoriale de culturesciences-chimie

LICENCE DU TEXTE DE L'ARTICLE

creative commons - attribution - pas d'utilisation commerciale