

N° d'ordre : 167

50376
1987
285

50376
1987
985

THÈSE

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE FLANDRES ARTOIS

pour l'obtention d'un

DOCTORAT

Spécialité : Science des Matériaux

par

Bruno BOULOGNE



ETUDE PAR MICROSCOPIE ELECTRONIQUE EN TRANSMISSION ET SPECTROSCOPIE INFRAROUGE DES DEFAUTS DE RESEAU DANS LA BERLINITE AIPO₄

Soutenu le 30 Octobre 1987

Membres du Jury :

M. J.C.	DOUKHAN	Président
M. R.	JONES	
M. E.	PHILIPPOT	Rapporteurs
M. J.	DETAINT	
M. L.	TREPIED	
M. J.L.	FARVACQUE	Examineurs

à Quentin
à Sylvie

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Structure et Propriétés de l'Etat Solide (U.S.T. Lille Flandres-Artois, L.A. CNRS n°234) sous la Direction de Monsieur le Professeur DOUKHAN à qui j'exprime toute ma gratitude pour m'avoir permis de mener à bien cette thèse.

Ce travail a pu être réalisé grâce aux petits mais nombreux cristaux aimablement donnés par Messieurs PHILIPPOT et JUMAS de l'U.S.T.L de Montpellier (laboratoire de Physico Chimie Minérale) et a été financièrement supporté par le Centre National d'Etude des télécommunications. Qu'ils en soient grandement remerciés.

Je remercie Monsieur le Professeur JONES et Messieurs PHILIPPOT, DETAINT, TREPIED et FARVACQUE d'avoir accepté d'examiner ce mémoire.

Je tiens également à exprimer toute ma reconnaissance aux membres du laboratoire pour leur aide précieuse et la confiance qu'ils m'ont accordées au cours de ces deux années. Particulièrement à P. FRANCOIS grâce à qui les essais de déformation ont dépassé le stade de l'essai et D. VIGNAUD pour sa disponibilité dans les expériences de proche infra rouge.

Je remercie également Madame BOERERZ pour la dactylographie de ce mémoire
... pour le 30 Octobre 1987.

SOMMAIRE

INTRODUCTION	1
<u>CHAPITRE I : GENERALITES</u>	3
I-1 : Cristallographie de la berlinite	3
I-2 : Les méthodes de croissance	9
I-3 : Préparation des lames minces de berlinite pour la microscopie électronique	10
I-4 : Origine des cristaux étudiés	12
<u>CHAPITRE II : LES DEFAUTS LINEAIRES ET ETENDUS</u>	13
Introduction	13
II-1 : Les dislocations	15
II-1-1 : Dislocations \vec{a} glissant dans (0001)	17
II-1-2 : Dislocations \vec{a} glissant dans (10 $\bar{1}$ 0)	18
II-2 : Les défauts plans	21
II-2-1 : Origine du contraste en MET	21
II-2-2 : La macle du Dauphiné	24
II-2-3 : La macle du Brésil	27
II-2-4 : La paroi d'antiphase	29
<u>CHAPITRE III : LES DEFAUTS LIES A L'EAU</u>	33
Introduction	33
III-1 : L'eau dans le quartz	35
III-1-1 : Nature des défauts liés à l'eau dans le quartz ..	36
III-1-2 : Précipitation de l'eau par recuit dans le quartz.	37
III-1-3 : Mesure de l'eau par spectrométrie infra rouge ...	39
III-1-4 : La spectrométrie proche infra rouge	40
III-2 : L'eau dans la berlinite	42

III-3 : Résultats	44
III-3-1 : La spectrométrie infra rouge	44
III-3-2 : La spectrométrie proche infra rouge	53
III-4 : Discussion	59
III-4-1 : Modèle thermodynamique de la concentration d'équilibre des défauts ponctuels de substitution en fonction de T et p.....	60
III-4-2 : Origine du pic centré sur 2300 nm	65
III-5 : La précipitation de l'eau	66
III-5-1 : Résultats	66
III-5-2 : Discussion	73
III-5-2-1 : Origine des boucles de dislocations sessiles à haute température	73
III-5-2-2 : Mécanismes de précipitation	76
- Nucléation et croissance	76
- Mécanisme de coalescence	78
III-6 : Conclusion	81
<u>CHAPITRE IV : LES DEFAUTS LINEAIRES LIES A LA DEFORMATION</u>	83
Introduction	83
IV-1 : Le cas du quartz	84
IV-1-1 : Résultats de déformation plastique dans le quartz.	84
IV-1-2 : Origine de l'adoucissement hydrolytique	84
IV-2 : Résultats expérimentaux obtenus sur la berlinite	86
IV-2-1 : Méthodes expérimentales	86
IV-2-1-1 : Les éprouvettes de déformation.....	86
IV-2-1-2 : Choix des axes de compression	88
IV-2-1-3 : Les essais de déformation	89
IV-2-2 : Essais de déformation à haute température	91
IV-2-2-1 : Courbes de déformation dans l'orienta- tion 1	91
IV-2-2-2 : Courbes de déformation dans l'orienta- tion 2	96
IV-2-2-3 : Discussion	96
IV-2-2-4 : Observations en MET	98
IV-2-2-5 : Discussion	105

IV-2-3 : Essai de déformation à température ambiante sous pression de confinement de 6 kbar	108
IV-2-3-1 : Courbes de déformation	108
IV-2-3-2 : Observation en MET	109
a) Orientation 1	109
b) Orientation 2	110
IV-2-3-3 : Discussion	115
1) Les systèmes de glissement	115
2) Les orientations préférentielles	116
3) Le rôle de l'eau	117
IV-3 : Conclusion	118
CONCLUSION	119
REFERENCES	121
<u>ANNEXE</u> : Données cristallographiques : distances interréticulaires, facteur de structure, projections stéréographiques	125

INTRODUCTION

La berlinite α , forme stable à température ambiante du phosphate d'aluminium $AlPO_4$, que l'on peut considérer comme un composé piezoélectrique III-V dérivé du quartz SiO_2 , présente de grands espoirs pour le développement de composants tels que résonateurs et filtres. C'est en 1954 que STANLEY [1] synthétisa pour la première fois de gros cristaux de berlinite mais de perfection cristalline et de pureté assez médiocres. Les premières mesures systématiques des propriétés physiques usuelles sont encore plus récentes : constantes élastiques caractérisées en 1976 par CHANG et BARSCH [2], dilatation thermique évaluée par MORENCY et al [3] en 1978. Ces diverses mesures réalisées sur le matériau imparfait synthétisé par STANLEY ont montré l'intérêt potentiel de la berlinite pour les applications piezoélectriques. Ce matériau présente en effet des orientations pour lesquelles les variations thermiques des coefficients élastiques et des coefficients piezoélectriques se compensent de sorte que la fréquence de résonance devient indépendante de la température. Le développement d'une filière berlinite passe par la maîtrise d'une technique de croissance permettant de réaliser industriellement de gros cristaux de bonne qualité. C'est à l'heure actuelle encore une grande préoccupation dans les laboratoires de cristallogénèse des grands centres de recherche tels que Bell Tel., Motorola aux Etats-Unis et en France Thomson ou le CNET.

Les obstacles actuellement rencontrés sont d'une part l'absence de cristaux naturels très purs qui serviraient de germes et de corps mère (ce qui est le cas pour le quartz) et d'autre part la difficulté de mettre au point une bonne méthode de croissance car la solubilité de la berlinite est inverse dans les solvants habituels (sa solubilité diminue lorsque la température augmente).

Le travail présenté ici a été mené en collaboration avec le Centre National d'Etudes des Télécommunications et le Laboratoire de Chimie des Matériaux de l'Université des Sciences et Techniques du Languedoc (Montpellier). Dans une première partie de notre travail nous nous sommes efforcés de caractériser les défauts de croissance des cristaux synthétisés à Montpellier et de les corrélés aux conditions de croissance afin d'essayer d'optimiser ces dernières. Cette étude est présentée dans les chapitres II et III. Le chapitre II est consacré aux différents défauts étendus (dislocations, macles, parois d'antiphase). Le chapitre III traite des défauts qui sont les plus importants pour les performances piezoélectriques des composants, ce sont les défauts liés à l'impureté "eau". La seconde partie de l'étude concerne les propriétés mécaniques de la berlinite. Leur caractérisation a montré qu'elles étaient très semblables à celles du quartz dans la plupart des cas avec pourtant quelques différences marquées que nous nous sommes efforcés d'interpréter. Une telle connaissance des propriétés mécaniques est essentielle pour optimiser les méthodes d'usinage mécanique des résonateurs en berlinite qui ne peuvent pas être copiées sur celles du quartz.

Tout au long de ce mémoire, une constante analogie est faite avec le quartz. Les raisons en sont que les deux matériaux sont des analogues structuraux et que le quartz est bien mieux connu.

Ce travail est à la fois fondamental dans sa démarche (étudier les défauts, comprendre la plasticité, la solubilité de l'eau ...) et appliqué en ce sens qu'il a été motivé par le désir de mettre au point en France un nouveau matériau grâce à une collaboration entre divers laboratoires. Cette étude a donc été soutenue financièrement par le CNET, nous l'en remercions vivement.

CHAPITRE I

GENERALITES

I - 1 : CRISTALLOGRAPHIE DE LA BERLINITE

La berlinite est un analogue structural du quartz et présente avec ce dernier un certain nombre de propriétés remarquablement parallèles. Similairement à SiO_2 , AlPO_4 présente un riche polymorphisme et les polymorphes des deux matériaux forment des couples d'analogues structuraux (voir Fig.I-1 d'après REY [4]).

La berlinite α , forme stable aux conditions ambiantes cristallise dans le système rhomboédrique, classe $P3_121$ et a une structure identique au quartz α . Pour passer du quartz à la berlinite, il suffit de substituer 50% des Si par des Al et les autres 50% par des P. Ces Al et P étant arrangés en couches parallèles successives Al et P selon l'axe \vec{c} . La différence des rayons ioniques des deux cations est accommodée par une légère relaxation des tétraèdres d'oxygènes. Le réseau de Bravais est hexagonal. Les éléments de symétrie sont un axe d'ordre 3 (\vec{c}) et trois axes d'ordre 2 (\vec{a}_1 , \vec{a}_2 et \vec{a}_3) perpendiculaires à l'axe d'ordre 3 et faisant entre eux un angle de 120° . Il n'y a ni plan ni centre de symétrie (cette dernière propriété étant importante pour qu'apparaisse une forte piezoélectricité).

Les paramètres cristallins d' AlPO_4 ramenés dans le système hexagonal sont très proches de ceux du quartz excepté pour le paramètre c_{AlPO_4} qui est

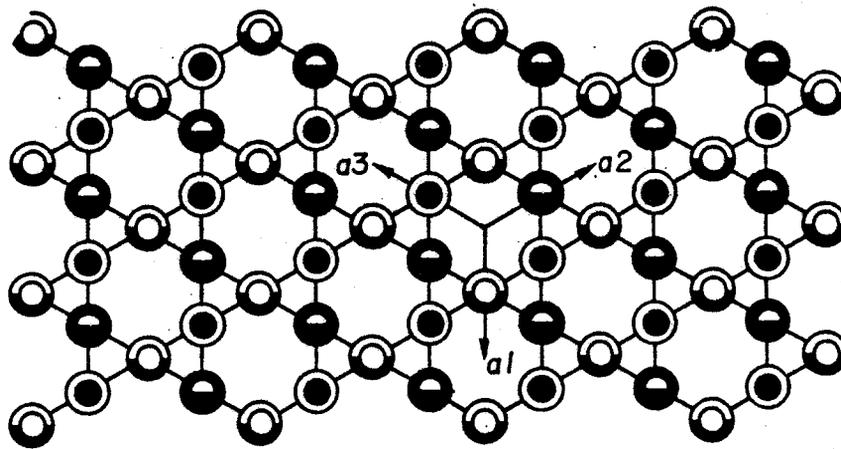


Figure I.2 Projection de la structure AlPO_4 suivant l'axe c

- | | | |
|-------------------------------|----------------------|----------------------|
| atome P niveau 0 | niveau $\frac{1}{3}$ | niveau $\frac{2}{3}$ |
| atome Al niveau $\frac{1}{6}$ | niveau $\frac{1}{2}$ | niveau $\frac{5}{6}$ |

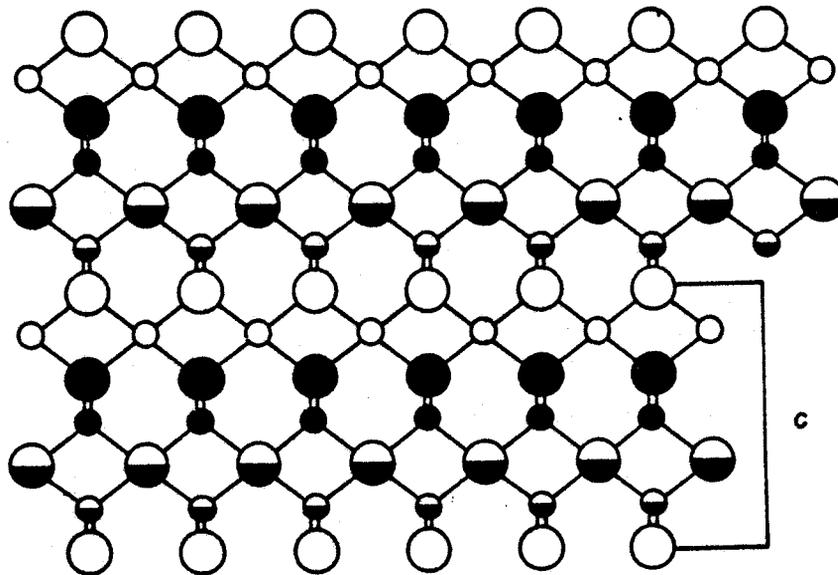


Figure I.3 projection de la structure AlPO_4 suivant $[11\bar{2}0]$

double de c_{SiO_2} puisque suivant l'axe c la structure présente une séquence ...
Al-O-P-O-Al-O-P.

On a aux conditions ambiantes d'après [5] à [8]

$$a_{\text{AlPO}_4} = 4.943 \text{ \AA}$$

$$c_{\text{AlPO}_4} = 10.947 \text{ \AA}$$

en comparaison $a_{\text{SiO}_2} = 4.914 \text{ \AA}$ d'après [9] et [10]

$$2c_{\text{SiO}_2} = 10.810 \text{ \AA}$$

La maille élémentaire contient 3 atomes d'Al, 3 atomes de P et 12 atomes d'oxygène. Dans la maille élémentaire la position des atomes est la suivante :

Al $u, 0, \frac{5}{6}$ $0, u, \frac{1}{6}$ $\bar{u}, \bar{u}, \frac{3}{6}$	P $u, 0, \frac{1}{3}$ $u < 0.5$ $0, u, \frac{2}{3}$ $\bar{u}, \bar{u}, 0$
--	---

O x, y, z y, x, \bar{z}	$\bar{y}, x-y, \frac{1}{3}+z$ $\bar{x}, y-x, \frac{1}{3}-z$	$y-x, \bar{x}, \frac{2}{3}+z$ $x-y, \bar{y}, \frac{2}{3}-z$
--------------------------------	--	--

$x = 0.275$ $y = 0.406$ $z = 0.118$ pour les 6 oxygènes O_1

$x = 0.275$ $y = 0.406$ $z = 0.6$ pour les 6 oxygènes O_2

Les figures I-2 et I-3 présentent les projections de la structure suivant l'axe d'ordre 3 et un des trois axes d'ordre 2. Pour simplifier la lecture de ces figures, les liaisons entre Al et P sont représentées par des barres. Les atomes d'oxygène ne sont pas représentés mais se situent approximativement au milieu des barres.

Description des réseaux direct et réciproque :

Le réseau de Bravais est hexagonal. Le plan de base perpendiculaire à \vec{c} contient trois vecteurs des bases équivalents qui font entre eux un angle de 120° . Comme dans toutes les structures hexagonales rapportées à 4 vecteurs de base $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ et \vec{c} , les trois vecteurs du plan de base sont linéairement reliés par $\vec{a}_1 + \vec{a}_2 + \vec{a}_3 = 0$.

Pour décrire le réseau direct, nous utilisons le système à quatre indices de Miller Bravais. La direction d'indices h, k, i et l est notée $[h\ k\ i\ l]$ et est colinéaire à $h\vec{a}_1 + k\vec{a}_2 + i\vec{a}_3 + l\vec{c}$. \vec{a}_1, \vec{a}_2 et \vec{a}_3 ne sont pas linéairement indépendants donc $h + k + i = 0$. Le plan $(h\ k\ i\ l)$ coupe les axes en $\vec{a}_1/h, \vec{a}_2/k, \vec{a}_3/i$ et \vec{c}/l avec encore une fois $h + k + i = 0$.

L'avantage de la notation à quatre indices est de donner à des directions et plans équivalents la même forme analytique : par exemple $[a_1], [a_2]$ et $[a_3]$ s'écrivent $\frac{1}{3}[2\bar{1}\bar{1}0], \frac{1}{3}[\bar{1}2\bar{1}0]$ et $\frac{1}{3}[\bar{1}\bar{1}20]$. On peut rappeler que, comme le réseau de Bravais est hexagonal, une direction et un plan repérés par le même jeu d'indices ne sont en général pas perpendiculaires exception faite de $[0001]$ avec (0001) et $[h\ k\ i\ 0]$ avec $(h\ k\ i\ 0)$, ainsi que pour la valeur particulière de $\frac{c}{a} = \sqrt{\frac{3}{2}}$ (ce qui n'est pas le cas de la berlinite).

La notation à quatre indices rend délicate la définition du réseau réciproque. Nous avons utilisé la définition proposée par DOUKHAN [11] dans le cas du tellure qui cristallise dans le même groupe spatial que le quartz et la berlinite. Nous définissons les vecteurs de base du réseau réciproque $\vec{b}_1^*, \vec{b}_2^*, \vec{b}_3^*$ et \vec{c}^* comme étant colinéaires aux vecteurs de bases $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ et \vec{c} du réseau direct. $|b_i^*|_{i=1,2\text{ ou }3}$ et $|c^*|$ vérifient $|b_i^*| = \frac{2}{3a}$ et $|c^*| = \frac{1}{c}$

On peut ainsi utiliser une notation à quatre indices pour le réseau réciproque et on trouve en outre que la propriété essentielle est préservée, à savoir la direction $[h\ k\ i\ l]^*$ du réseau réciproque est perpendiculaire au plan $(h\ k\ i\ l)$ du réseau direct (l'indice supérieur * indique qu'il s'agit d'une grandeur du réseau réciproque). De plus le produit scalaire $\vec{b} \cdot \vec{b}_a^*$ a la forme analytique analogue à celle des vecteurs de E_3 repérés par un référentiel orthonormé $\vec{b}\vec{b}^* = (h\ \vec{a}_1 + k\ \vec{a}_2 + i\ \vec{a}_3 + l\vec{c}) \cdot (h'\vec{b}_1^* + k'\vec{b}_2^* + i'\vec{b}_3^* + l'c^*) = hh' + kk' + ii' + ll'$. Deux vecteurs \vec{b} et \vec{b}^* seront orthogonaux si

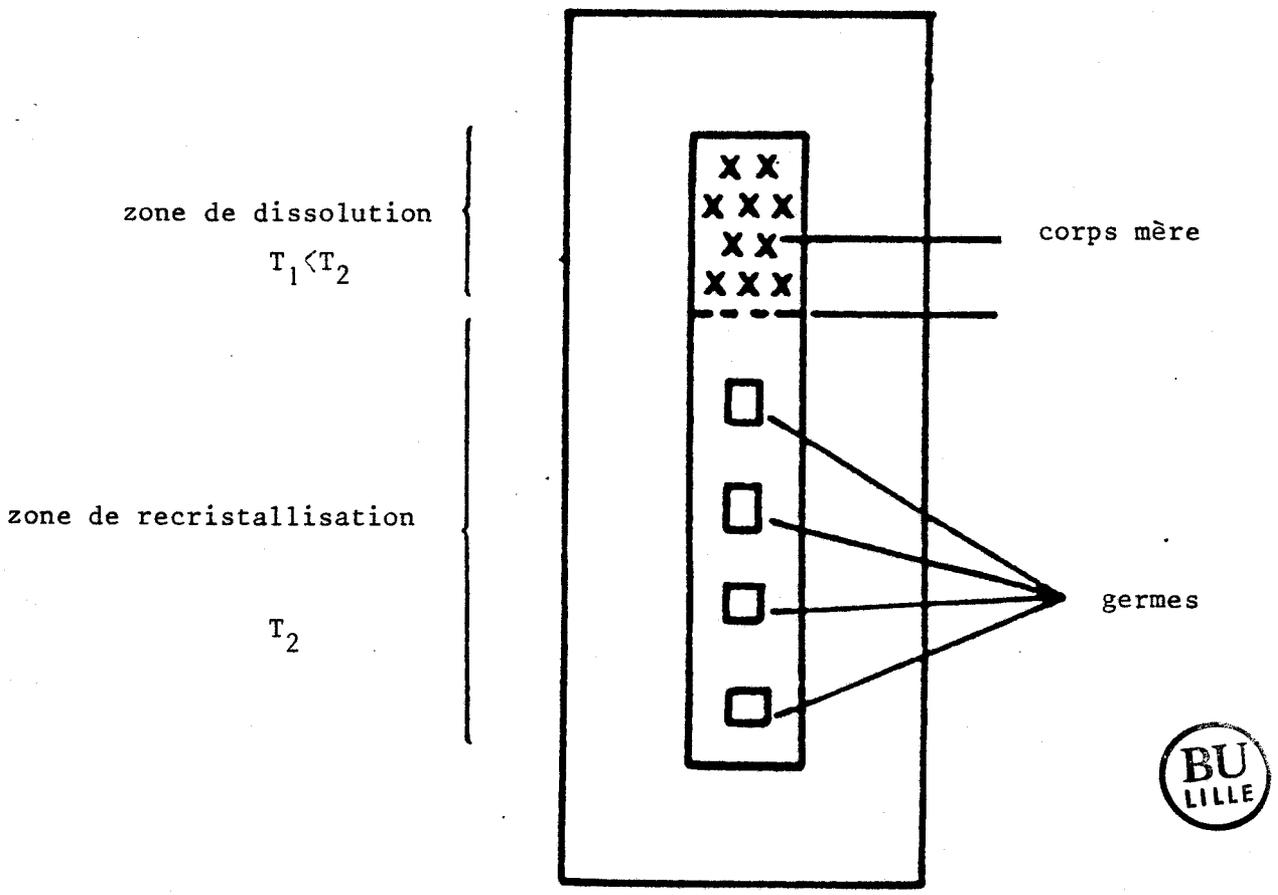


Figure I.4 Schéma de l'autoclave

$5.5^* = 0$. Cette condition est souvent utilisée en microscopie électronique pour la caractérisation des vecteurs de Burgers. La notation définie ci-dessus est donc très pratique. Nous avons reporté en annexe 1 les projections stéréographiques, les coupes du réseau réciproque, distances interréticulaires, facteurs de structure, distance d'extinction et angles entre plans cristallographiques pour quelques valeurs $h k l$.

I - 2 : LES METHODES DE CROISSANCE

La croissance hydrothermale est la seule méthode actuellement mise en oeuvre pour la berlinite (comme pour le quartz) car les transformations polymorphiques à haute température interdisent les méthodes usuelles pour les céramiques et les semi-conducteurs (flux-tirage Czochraski). La technique de croissance hydrothermale est fondée sur la variation de la solubilité du matériau en fonction de la température.

Dans le cas de la berlinite, la difficulté de mise en oeuvre de cette technique provient d'une part de la grande inertie chimique d' $AlPO_4$ qui n'est soluble que dans des solutions acides concentrées et d'autre part de la solubilité inverse jusqu'à $300^\circ C$ au moins dans le cas des rares solvants H_3PO_4 et HCl .

A cause de cette propriété de solubilité inverse il a fallu modifier et adapter les méthodes usuelles de croissance hydrothermale comme celle utilisée pour le quartz.

Les deux principales méthodes utilisées sont :

- La "croissance par gradient vertical de température" (GVT). C'est la méthode traditionnelle de croissance hydrothermale. Seulement, dans le cas de la berlinite le gradient est inversé. Ce procédé permet une croissance continue dans des conditions inchangées de température, pression et concentration de soluté. Les solvants utilisés peuvent être H_3PO_4 , HCl ou H_2SO_4 diversement concentrés. La croissance est réalisée dans un autoclave séparé en deux zones Fig.I-4. La zone chaude à la température T_2 est la zone de recristallisation où sont placés les germes. La zone froide à la température

T_1 est la zone de dissolution où est dissout le corps mère. Par convection $AlPO_4$ est transporté dans la zone chaude de solubilité plus faible. La saturation entraîne la recristallisation sur les germes monocristallins. Ces germes sont des lamelles d'orientation choisie dont dépend la vitesse de croissance. La zone chaude est toujours située en bas pour favoriser la convection afin que la croissance ne soit pas limitée par le transport de la matière.

- La "croissance par montée lente en température" (MLT) est liée au caractère rétrograde de la solubilité. Elle est caractérisée par l'absence de gradient spatial remplacé par un gradient temporel. On part d'une solution sursaturée en $AlPO_4$ dans laquelle sont placés les germes. Par augmentation de la température on baisse la solubilité de la solution et la matière en sursaturation se dépose sur les germes. La montée en température doit évidemment être la plus lente possible.

Dans ces deux méthodes, la montée en température de la solution contenant les germes est délicate. Une montée trop lente entraîne la redissolution des germes, une montée trop rapide induit la fissuration des germes.

Ces deux méthodes sont mises au point à l'U.S.T.L. de Montpellier et dans les laboratoires du C.N.E.T. depuis plusieurs années. Les thèses de POIGNANT (Rennes, 1977) [12] et GOIFFON (Montpellier, 1986) [13] montrent l'évolution des travaux ces dernières années et le stade actuel de l'élaboration synthétique de la berlinite en France.

I - 3 : PREPARATION DE LAMES MINCES DE BERLINITE POUR LA MICROSCOPIE

ELECTRONIQUE

La microscopie électronique est une technique d'investigation qui a été très largement utilisée dans ce travail. Elle nécessite une préparation de lames minces qui comporte de nombreuses étapes spécifiques à la berlinite.

. Orientation des cristaux

Les cristaux peuvent être orientés soit par l'observation des faces de croissance (ce qui demande une certaine habitude) soit par la réalisation

d'un diagramme de Laue en retour sur la face à orienter. Le tube à rayons X utilisé a une anti cathode de cuivre. Les conditions d'utilisation sont 40 kV - 25 mA, colimateur de 0,5 mm de diamètre pour un temps de pause de 2 heures.

. Découpe des cristaux et amincissements

Les cristaux sont découpés avec une lame de scie diamantée très fine de 150 μm d'épaisseur. Elle permet l'obtention d'échantillons à faces planes et parallèles d'épaisseur supérieure à 250 μm . Ces échantillons à faces parallèles sont ensuite amincis mécaniquement à l'aide de papier abrasif au carbure de silicium. La zone écrouie induite par cette méthode d'amincissement n'excède pas 20 μm .

La berlinite est bien plus molle que le quartz. Le polissage mécanique utilisé pour le quartz (Poudre de CeO_2) n'est pas adapté à la berlinite de même que le polissage au diamant. Ce sont des abrasifs trop durs. Afin de supprimer la zone écrouie et de donner aux lames un poli miroir, nous avons utilisé de l'alumine en poudre (Al_2O_3) de différentes granulométries (5 μm à 0,5 μm).

L'amincissement final à partir d'épaisseurs comprises entre 25 et 50 μm peut être réalisé soit par amincissement chimique soit par bombardement ionique. Des essais d'amincissement chimique ont été réalisés avec des solutions d'acide orthophosphorique à 160° et des solutions de soude à 90°. Pour H_3PO_4 bouillant l'amincissement est rapide et de bonne qualité pour les lames basales. Par contre la solution sodique bouillante conduit plutôt à des figures d'attaque. Cette méthode n'a finalement pas été retenue. Nous avons exclusivement utilisé l'amincissement ionique. Cet amincissement a été réalisé soit sur un appareil de marque Commonwealth (IMMI 5) soit sur un appareil plus récent de marque GATAN. La lame est bombardée par un faisceau d'argon accéléré par une tension de 4,5 à 5 kV. Le courant ionique est de l'ordre de 0,5 mA. L'amincissement est lent : respectivement 1 et 2 μm par heure et par face pour les appareils Commonwealth et GATAN.

La berlinite étant un isolant électrique, il faut éviter les problèmes de charges électriques dans le microscope. Pour éviter cet inconvénient les lames minces sont recouvertes d'un film de carbone d'environ 500 Å d'épaisseur. Ce film est déposé sous vide par évaporation de carbone grâce à un arc électrique entre deux électrodes de carbone.

. Observation des lames minces en MET

Les lames minces ont été observées sur un microscope électronique en transmission JEOL 200 CX sous une tension accélératrice de 200 kV. Une tension d'accélération élevée est un avantage pour étudier ce type de matériau. En effet la berlinite se dégrade rapidement sous l'action du faisceau électronique. Ce phénomène est moins important à 200 kV qu'à 100 kV. L'observation de berlinite reste néanmoins délicate et requiert de faibles illuminations. L'acquisition récente d'un amplificateur de brillance nous a aidés à la fin de cette étude.

I - 4 : ORIGINE DES CRISTAUX ETUDIES

La majorité des cristaux étudiés ont été synthétisés au Laboratoire de Chimie Minérale de Montpellier par l'équipe de E. PHILIPPOT. Cette équipe s'intéresse depuis quelques années à la mise au point d'une méthode de croissance reproductible de la berlinite, cristal qui est encore très peu synthétisé (et mal) dans le monde. C'est grâce à ces cristaux qui ont été synthétisés à différentes époques dans différentes conditions que ce travail a été possible.

Certaines investigations ont également été menées dans une moindre mesure sur des cristaux ayant d'autres origines. Il s'agit de la GEC (General Electric Company, Wembley, Angleterre) et d'Allied Chemicals (USA) (Cristaux aimablement fournis par MM. A. TODD et B. CHAI respectivement).

CHAPITRE 2

LES DEFAUTS LINEAIRES ET ETENDUS

INTRODUCTION

Les défauts linéaires (dislocations) et les défauts étendus (macles, paroi d'antiphase) sont directement observables et facilement identifiables en MET contrairement aux défauts ponctuels qui sont détectables par d'autres méthodes (Spectrométrie infra rouge et Raman, résonance magnétique nucléaire, Friction interne).

La première partie de ce chapitre traite des dislocations. En dehors de toutes considérations de plasticité, en nous basant sur la cristallographie, nous essayons de prévoir d'un point de vue théorique quelles peuvent être les dislocations et les systèmes de glissement de la berlinite. La comparaison avec le quartz nous a guidé, cependant il est nécessaire de tenir compte des caractéristiques particulières de la structure de la berlinite. Ce premier inventaire est très fructueux pour le choix de l'orientation des éprouvettes de déformation. La seconde partie présente une étude des défauts étendus. L'analogie structurale du quartz et de la berlinite nous suggère que deux macles peuvent exister dans les cristaux de synthèse. Ce sont la macle du Dauphiné déjà observée dans la berlinite par VAN TENDERLOO [14] et la macle du Brésil. Il apparaît qu'un troisième défaut étendu (paroi d'antiphase) peut exister dans la berlinite. Il est associé à une erreur dans la séquence ... Al-P-Al-P... suivant l'axe \vec{c} . Ce défaut a également déjà été

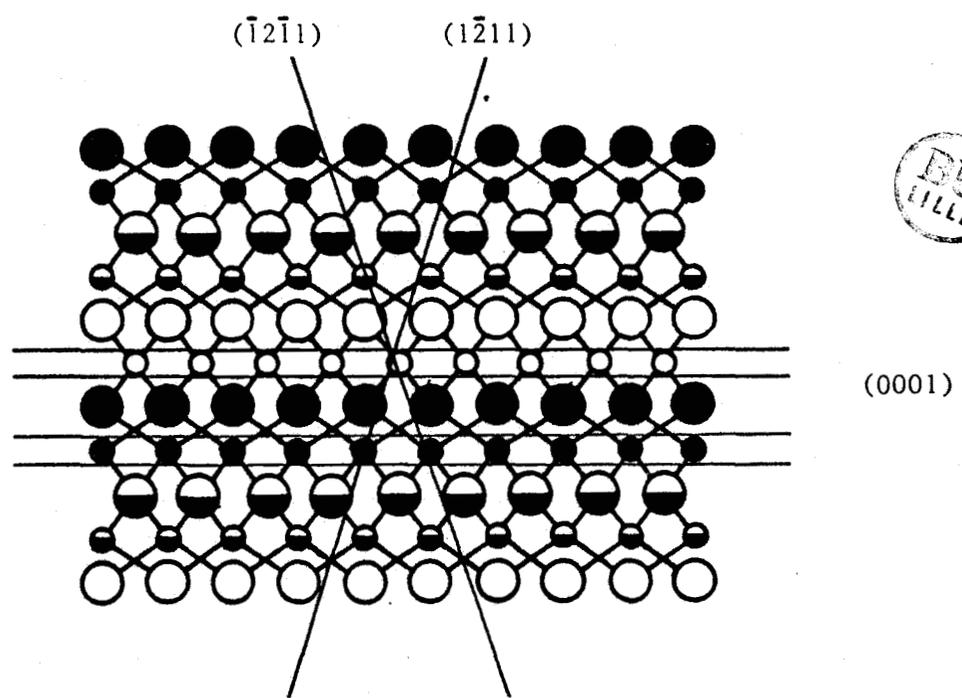
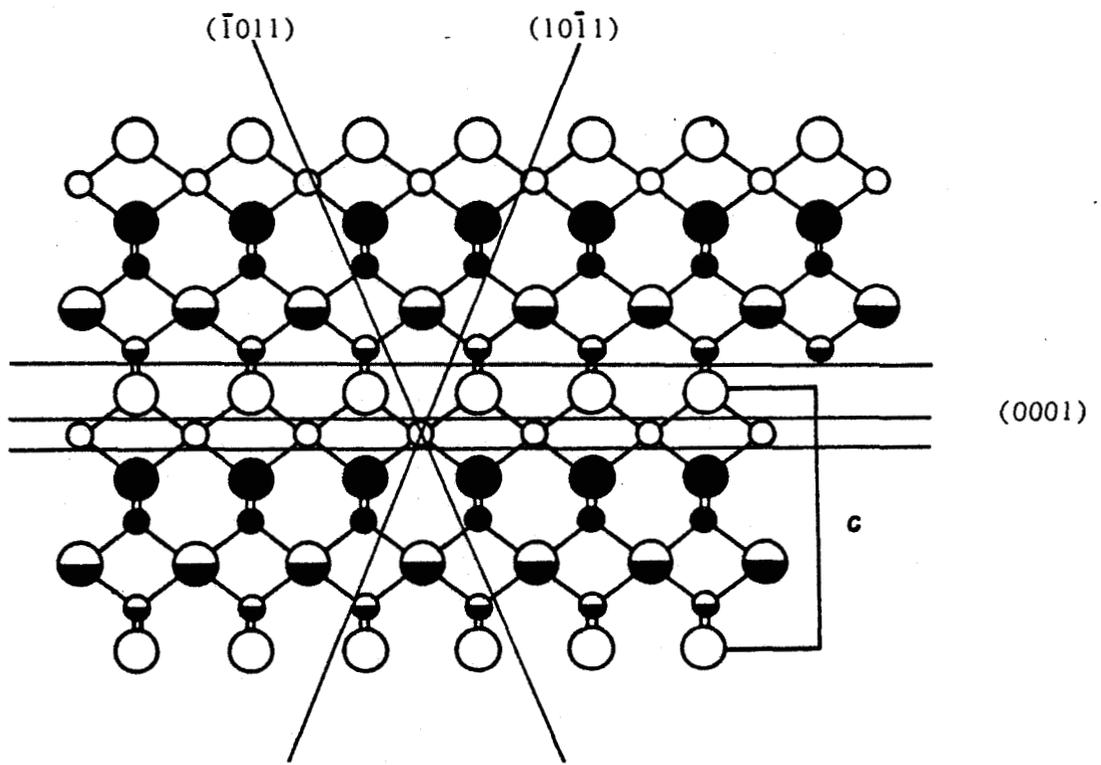


Figure II.1 Mise en évidence des plans ne coupant que des liaisons Al-O

- atome Al
- atome P

observé par VAN TENDERLOO [14]. Ces défauts de croissance sont en réalité peu nombreux dans les cristaux de Montpellier. Les dislocations de croissance sont en densité trop faible pour être détectées en MET. Les trois défauts étendus ont pu être observés dans quelques échantillons et nous avons pu caractériser le contraste obtenu en MET pour les conditions de diffraction usuelles. La macle du Brésil est la plus courante et semble être associée à la présence d'impuretés.

II - 1 : LES DISLOCATIONS

La structure de la berlinite est similaire à celle du quartz et les paramètres cristallins sont pratiquement identiques excepté que le paramètre c est double. On s'attend donc à trouver essentiellement des dislocations de vecteur de Burgers \bar{a} ($|a| = 4.94 \text{ \AA}$). En effet les autres vecteurs de Burgers qui ont été caractérisés dans le quartz \bar{c} et $\overline{c+a}$ (KIRBY et MAC CORMICK [15]; TREPIED et DOUKHAN [16]; DOUKHAN et TREPIED [17]) sont relativement grands dans la berlinite ($|\bar{c}| = 10.95 \text{ \AA}$; $|\overline{c+a}| = 12.01 \text{ \AA}$).

Il y a cependant une autre différence entre la berlinite et le quartz. Dans le quartz, toutes les liaisons Si-O peuvent être considérées comme covalentes et d'égale intensité. Dans la berlinite, quoique les liaisons Al-O et P-O puissent être considérées comme partiellement covalentes, les liaisons Al-O sont bien plus faibles que les liaisons P-O. Ainsi on peut s'attendre à ce que le glissement des dislocations soit facile dans les plans tels que les liaisons coupées par les dislocations soient uniquement du type Al-O. Une observation détaillée de la structure (Fig.II-1) montre que trois plans permettent à des dislocations de ne couper que des liaisons Al-O. Ce sont le plan (0001), les plans du type $\{10\bar{1}1\}$ et $\{11\bar{2}2\}$. Les systèmes de glissement possibles qui en résultent sont $\bar{a}\{0001\}$, $\bar{a}\{10\bar{1}1\}$, $\overline{c+a}\{10\bar{1}1\}$ et $\overline{c+a}\{11\bar{2}1\}$.

Le problème concernant le coeur des dislocations susceptibles d'être rencontrées peut également succinctement être abordé d'un point de vue théorique. C'est un problème important car la mobilité des dislocations est souvent gouvernée dans ces matériaux plus ou moins covalents par les propriétés de coeur des dislocations (nombre de liaisons à couper pour former un double décrochement ou le propager).

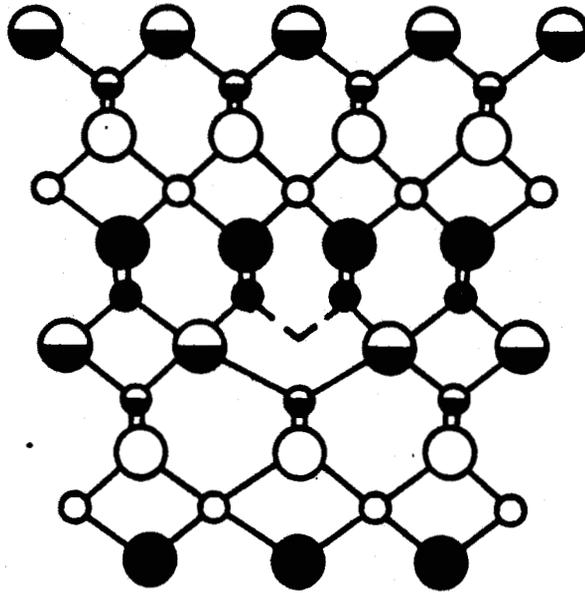


Figure II.2a Vue debout d' une dislocation \bar{a} 60°
glissant dans (0001)

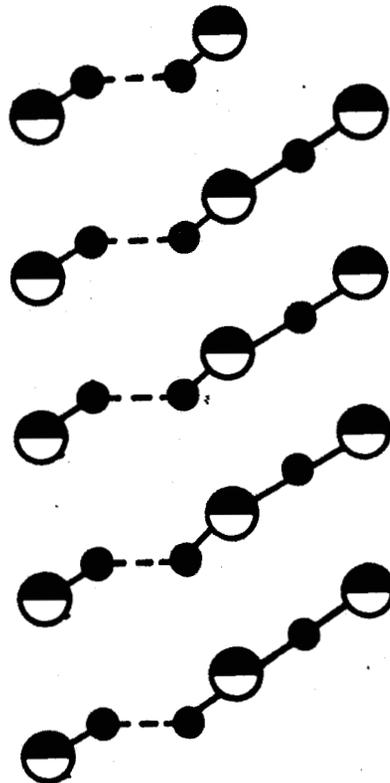


Figure II.2b Vue dessus du coeur reconstruit
de la même dislocation.

Nous avons supposé que les propriétés des dislocations dans la berlinite sont celles des cristaux covalents, comme les semi-conducteurs Si, Ge, et les composés III-V. Nous savons que dans ces matériaux, les dislocations présentent souvent des directions préférentielles. On admet actuellement que selon ces directions, les coeurs de dislocations sont reconstruits et que c'est là l'origine de ces directions préférentielles. Le nombre de liaisons pendantes est diminué ainsi que l'énergie de coeur de la dislocation reconstruite (pour une revue récente sur ce problème, voir HEGGIE [18]). De telles observations ont également été faites dans le quartz et ont été analysées identiquement (DOUKHAN et TREPIED [17] ; HEGGIE et JONES [19]). Il résulte de ces considérations que dans toutes ces structures, les dislocations au coeur reconstruit doivent avoir une faible mobilité ou ce qui revient au même, présenter une friction de réseau importante. A basse température, la déformation doit donc être contrôlée par la nucléation et propagation de doubles décrochements le long des lignes de dislocation.

Cette analyse développée pour les semi-conducteurs et adaptée au quartz doit aussi être applicable à la berlinite puisque celle-ci est iso-structurale au quartz.

Le paragraphe suivant présente une tentative de schématisation des dislocations \vec{a} glissiles dans (0001) ainsi que les reconstructions de coeur et dissociations possibles.

II-1-1 : Dislocations \vec{a} contenues dans (0001)

C'est dans le cas du quartz, le système de glissement de basse température. Les dislocations de vecteur de Burgers \vec{a} dans le plan de base présentent généralement une orientation préférentielle à 60° du vecteur de Burgers comme les dislocations qui glissent dans les plans {111} des semi-conducteurs Ge ou Si. La figure II-2-a est une représentation schématique d'une telle dislocation vue debout pour la berlinite. Le coeur de la dislocation a deux liaisons pendantes par longueur de ligne. Suivant la position de la dislocation dans le plan de glissement, les deux liaisons pendantes peuvent être sur un seul ou deux atomes. Quand elles sont sur deux atomes différents, il peut y avoir restructuration de coeur (cf figure II-2-b) par reconstruction des liaisons pendantes. Cette dislocation peut virtuellement

se dissocier en deux partielles colinéaires de vecteur de burgers $\frac{\bar{a}}{2}$. La préservation d'une hybridation sp_3 nécessite l'extension de la faute à quelques plans atomiques supérieurs. La configuration finale conduit à une dissociation zonale déjà décrite pour les structures hexagonales par KRONBERG [20] et AMELINCKX [21] dans le cas de Al_2O_3 glissement basal. TREPIED a décrit ce modèle dans le cas du quartz avec conservation des hybridations sp_3 .

Le cas des dislocations \bar{a} et $\overline{c+a}$ glissant dans $\{10\bar{1}1\}$ et $\{1\bar{2}12\}$ ne peut pas être abordé de la même façon car elles sont plus compliquées à dessiner et présentent beaucoup de liaisons pendantes conduisant à de nombreuses possibilités de reconstructions.

II-1-2 : Dislocations \bar{a} glissant dans $\{10\bar{1}0\}$

Les systèmes de glissement décrits présentent donc la particularité de ne couper que des liaisons Al-O. Dans le cas où ce critère n'est pas suffisant, d'autres systèmes de glissement déjà mis en évidence dans le quartz pourraient être activés. Comme dans la berlinite \tilde{a} est la seule petite translation du réseau, les systèmes de glissement potentiels sont le glissement des dislocations de vecteur de Burgers \tilde{a} dans les plans prismatiques $\{10\bar{1}0\}$

La figure II-3 représente une dislocation coin de vecteur de Burgers \tilde{a} contenu dans $(01\bar{1}0)$. Le caractère coin est en effet souvent observé en MET pour ces dislocations dans le quartz. Comme dans le cas des dislocations \bar{a} glissant dans (0001) , la ligne de la dislocation présente une densité importante de liaisons non saturées et suivant le niveau de la coupure ces liaisons sont réparties individuellement sur les atomes du coeur de la dislocation ou bien se présentent par paire. La dissociation de ces dislocations en deux partielles de vecteur de Burgers $\frac{\tilde{a}}{2}$ est théoriquement possible. La surface fautée qui sépare les deux partielles est très proche d'une macule du Brésil. Son énergie de faute doit lui être également comparable c'est-à-dire faible.

Si par déformation plastique, il nous est impossible d'activer ce système de glissement, notre modèle basé sur la différence de covalence des liaisons Al-O et P-O décrit bien la ductilité de la berlinite.

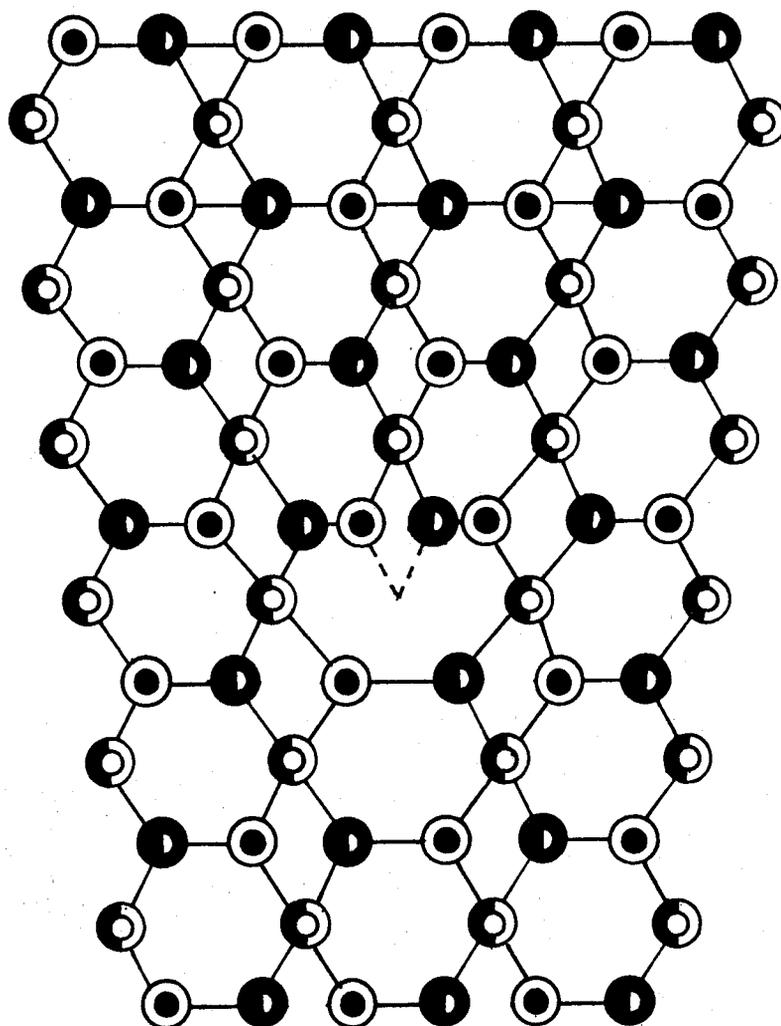


Figure II.3 Schéma d'une dislocation de vecteur de burgers \bar{a} glissant dans $10\bar{1}0$



Photo II.4a

Lame 1102 .Essai d'indentation

$\vec{g} = 01\bar{1}2$

1 μm

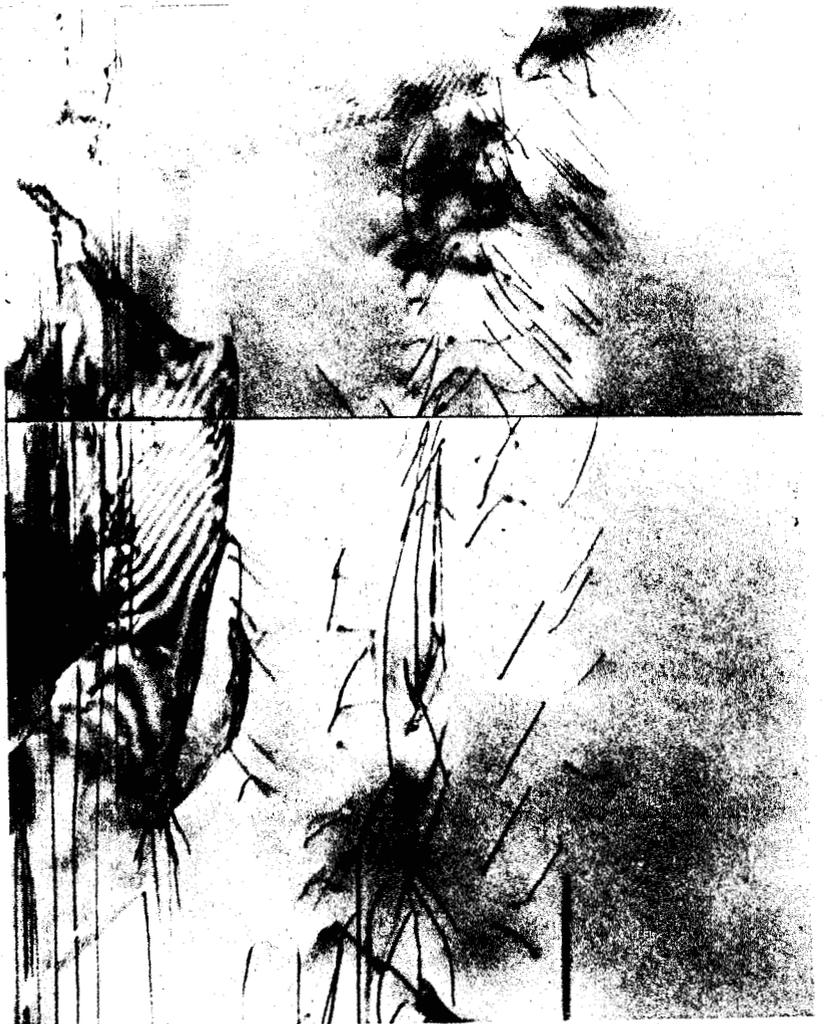


Photo II.4b

même échantillon que II.4a

$\vec{g} = \bar{1}012$

1 μm



Cependant il faut noter que $\vec{a}(0001)$ et $\vec{a}\{10\bar{1}1\}$ sont les seules systèmes de glissement vérifiant notre modèle et présentant un vecteur de Burgers petit ($\vec{a} \cong 5 \text{ \AA}$). Les autres systèmes possibles font intervenir des dislocations de vecteur de Burgers $\vec{c} \cong 10 \text{ \AA}$ et $\vec{c} + \vec{a} \cong 12 \text{ \AA}$. Ces grands vecteurs de Burgers peuvent également faire obstacle à l'application de notre modèle et conduisent alors à l'activation de systèmes tels que $\vec{a}\{10\bar{1}0\}$.

On n'observe en MET que très rarement des dislocations de croissance car leur densité est faible. Afin de vérifier nos propos, nous avons introduit des dislocations par indentation à température ambiante. Les figures II-4 a et b présentent les résultats d'une indentation sur une face du type $\{10\bar{1}2\}$. Cette indentation a pour effet d'introduire une assez grande quantité de dislocations sur de grandes profondeurs. L'observation de la plage sous différentes conditions de diffraction et l'application du critère $\vec{g} \cdot \vec{b} = 0$ nous permettent de dire que ces dislocations ont pour vecteur de Burgers \vec{a} . Elles sont contenues dans le plan de base et ont un caractère $\pm 60^\circ$. Ces résultats sont donc en bon accord avec notre modèle. L'étude plus systématique de la déformation plastique complètera ces premiers résultats.

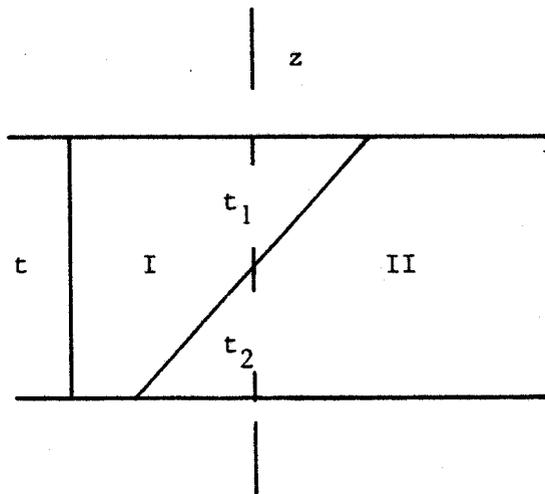
II - 2 : LES DEFANTS PLANS

Les défauts plans donnent en microscopie électronique un système de franges plus ou moins compliqué. Avant de décrire les défauts plans que l'on peut rencontrer dans la berlinite, nous rappelons l'origine du contraste observé en MET en se référant à la théorie cinématique et décrivons les caractéristiques des différents systèmes de franges.

II-2-1 : Origine du contraste en MET

Cette approche est réalisée à partir de la théorie cinématique qui met bien en évidence les différents cas possibles. La nature exacte du contraste doit être calculée en théorie dynamique (voir pour une revue par exemple GEVERS [22]).

L'étude d'un défaut plan dans une lame mince est en fait celle d'un bicristal. Le plan d'accrolement des deux cristaux I et II constitue le défaut plan.



Si t est l'épaisseur de la lame mince, $\vec{g} + \vec{s}$ les conditions de diffraction, l'onde transmise s'écrit dans le cas d'un cristal parfait :

$$\psi_T = Fg \int_0^t \exp 2i\pi(g+s).z \, dz$$

Dans le cas d'un bicristal, elle dépend de l'épaisseur à laquelle se situe le plan d'accrolement et des conditions de diffraction dans les 2 cristaux :

$$\psi_T = Fg_I \int_0^{t_1} \exp 2i\pi(g_I+s_I)z \, dz + Fg_{II} \int_{t_1}^t \exp 2i\pi(g_{II}+s_{II})z \, dz$$

A ce stade plusieurs cas sont envisageables :

1er cas

Les deux cristaux ayant la même structure sont dans les mêmes conditions de diffraction seulement ils ont des facteurs de structure différents.

Dans ce cas

$$\psi_T = Fg_I \int_0^{t_1} \exp 2i\pi(g+s)z \, dz + Fg_{II} \int_{t_1}^t \exp 2i\pi(g+s)z \, dz$$

Le résultat est un système de franges que l'on nomme frange δ . Ces caractéristiques sont réunies dans le tableau II-5. Ce cas est très facilement identifiable car en dehors de ce système de franges les deux cristaux ont un contraste différent.

2nd Cas

Les deux cristaux présentent les mêmes caractéristiques que le cas n°1 mais les facteurs de structure sont égaux en module et se différencient pas un facteur de phase

$$Fg_I = e^{i\phi} Fg_{II}$$

$$|Fg_I| = |Fg_{II}|$$

Ainsi

$$\psi_T = Fg_I \left\{ \int_0^{t_1} \exp 2i\pi(g+s)z.dz + e^{i\phi} \int_{t_1}^{t_2} \exp 2i\pi(g+s)z.dz \right\}$$

Le système de franges que l'on obtient est du type $\alpha = \phi$.

3ème Cas

Les cristaux I et II ont les mêmes caractéristiques mais le cristal II est translaté par rapport au cristal I d'un vecteur \vec{r} qui n'est pas une translation du réseau du cristal I si $g_I = g_{II} = g$; $s_I = s_{II} = s$; $Fg_I = Fg_{II} = Fg$.

$$\psi_T = Fg \int_0^{t_1} \exp 2i\pi(g+s)z.dz + e^{i\alpha} \int_{t_1}^{t_2} \exp 2i\pi(g+s)z.dz$$

$\alpha = 2\pi\vec{g} \cdot \vec{r}$. Ce type de défaut plan conduit à un système de franges α . $\vec{g} \cdot \vec{r} = 0$ est un critère de non contraste du défaut. Si de plus $Fg_I = Fg_{II} e^{i\phi}$ les angles de déphasage s'ajoutent et $\alpha = \phi + 2\pi\vec{g} \cdot \vec{r}$

4ème Cas

La dernière possibilité est le cas de deux cristaux désorientés. Si leur structure et leur facteur de structure sont identiques, les conditions de diffraction sont légèrement différentes donc $g_1 = g_2 + s$, $|g_1| = |g_2|$. On a des franges du type δ si s est perpendiculaire au défaut plan et un système de franges $\alpha - \delta$ dans le cas contraire.

Les différents systèmes de franges du type α , δ et α - δ dont l'origine ou les origines ont pu être énoncées par la théorie cinématique ont des caractéristiques précises qui nous permettent de les identifier en microscopie électronique. La nature exacte du contraste obtenu pour ces différents systèmes de franges a été calculée par GEVERS [22]. Les résultats en sont résumés dans le tableau II-5.

II-2-2 : La macle du dauphiné

D'un point de vue formel, on obtient la macle du Dauphiné par rotation d'une partie du cristal de 180° autour de l'axe 3 (\bar{c}) et on recolle les deux parties. On peut également engendrer la macle d'une seconde façon. Les trois atomes de P et les trois atomes de Al sont respectivement placés à $ua_1, ua_3 + \frac{c}{3}, ua_2 + \frac{2c}{3}$ pour les P et $ua_2 + \frac{c}{6}, ua_1 + \frac{c}{2}, ua_3 + \frac{5c}{6}$ pour les Al où u est légèrement inférieur à 0,5 à température ambiante. On obtient la macle du dauphiné en changeant u en $1-u$ dans les positions des atomes.

A 586°C , la phase β de la berlinite apparaît. Dans cette phase u vaut exactement $1/2$ et la macle du dauphiné disparaît puisqu'alors les opérations précédentes deviennent des opérations de symétrie.

La macle du dauphiné est dite pénétrative c'est-à-dire qu'elle peut avoir n'importe quel plan comme joint de macle. En fait on observe le plus souvent que les joints de macle sont les plans prismatiques $\{10\bar{1}0\}$ dans le quartz comme dans la berlinite.

En microscopie électronique le système de franges observé sera du type α ou δ selon les conditions de diffraction définies par \vec{g} . En voici les principales caractéristiques pour les conditions de diffraction les plus fréquemment utilisées dans l'étude du quartz d'après MC LAREN [23] et VAN GOETHEM et al. [24]

TABLEAU II-5

Type de franges	Origine	Caractéristiques
franges $\delta =$	$\delta = t\Delta s$ $\vec{\Delta g} \cdot \vec{r} = 0$	<p>Champ clair : système de franges asymétriques La frange de la surface supérieure est sombre si $\delta > 0$ et claire si $\delta < 0$</p> <p>Champ sombre : système de franges pseudo symétrique (franges extérieures de même nature mais de contraste différent.</p>
	$\Delta g \times n$	système de franges précédent + franges de Moiré
	ΔF	système de franges précédent + contraste différent entre les deux cristaux.
franges $\alpha = \vec{g} \cdot \vec{r} \times 2\pi$	$\alpha = \pi$	<p>$s = 0$ En champ clair et noir, systèmes de franges <u>symétriques</u> complémentaires, les nouvelles franges s'ajoutent par l'extérieur</p> <p>$s \approx 0$ Caractéristiques identiques avec apparition de maxima principaux et subsidiaires.</p> <p>$s \gg 0$ On retrouve un contraste identique au système de franges $\alpha \neq \pi$</p>
	$\alpha \neq \pi$	<p>Champ clair : système de franges <u>symétrique</u> bordé par des franges extérieures sombres si $\sin \alpha < 0$ claires si $\sin \alpha > 0$</p> <p>Champ noir : système de franges <u>asymétrique</u> la frange de la surface supérieure est sombre si $\sin \alpha < 0$ et claire si $\sin \alpha > 0$</p> <p>Le contraste s'affaiblit au centre et chaque nouvelle frange s'ajoute par le milieu.</p>



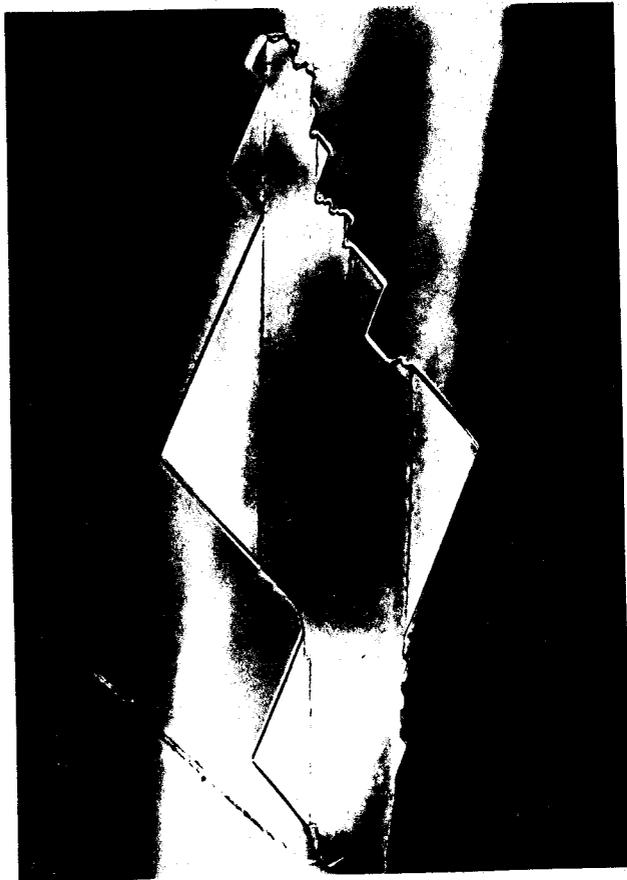


Photo II.6a

Macule du Dauphiné. $\vec{g} = 1\bar{1}0\bar{2}$. Champ noir.

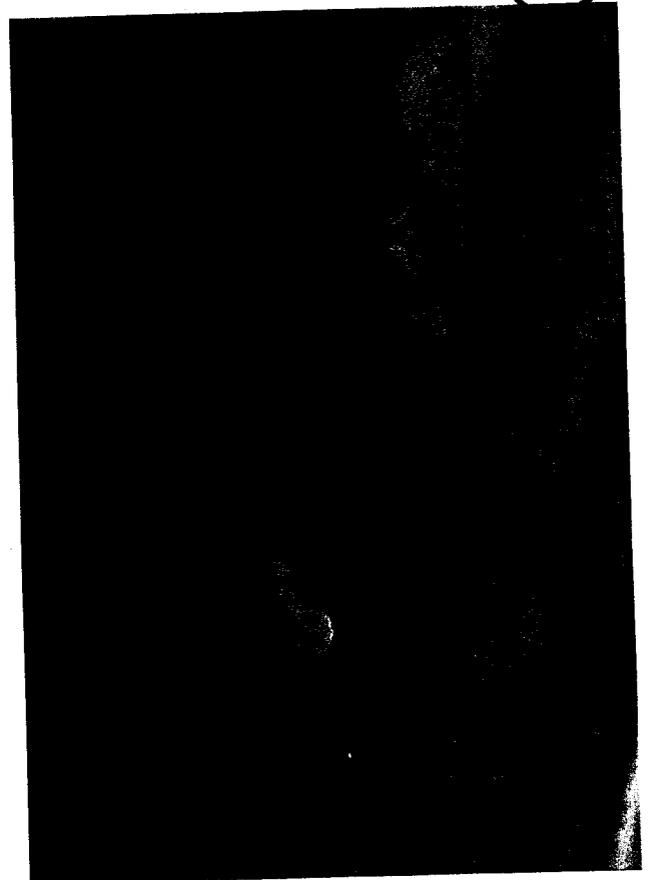
1 μ m



Photo II.6b

$\vec{g} = 1\bar{1}0\bar{2}$. Champ clair. On remarque le contraste entre les deux domaines maclés

1 μ m



g	facteur de structure	ϕ	Système de franges
$10\bar{1}0$	$ F_{CM} = F_C $	$\phi = 0$	pas de contraste
$11\bar{2}0$	$ F_{CM} = F_C $	$\phi = 36^\circ$	franges α
$11\bar{2}2$	$ F_{CM} = F_C $	$\phi = 20^\circ$	franges α
$10\bar{1}1$	$ F_{CM} = F_C $	$\phi = 0$	franges δ
$10\bar{1}2$	$ F_{CM} \neq F_C $	$\phi = 0$	franges δ

Les caractéristiques des systèmes de franges observés dans le cas de la berlinite sont les mêmes. Il suffit de changer les conditions de diffraction $[h k i 1]$ du quartz en $[h k i 21]$ dans la berlinite.

Les cristaux de croissance de berlinite ne contiennent pratiquement pas de macles du Dauphiné. La figure II-6 montre une des rares macles du Dauphiné observées. En dehors de son système de franges du type δ ($g = [01\bar{1}2]$) elle se reconnaît immédiatement par la différence de contraste entre les deux cristaux que sépare la paroi. Cette différence de contraste s'explique par la différence des modules de leurs facteurs de structure respectifs.

II-2-3 : La macle du Brésil

La macle du Brésil que l'on peut rencontrer dans la berlinite et le quartz est directement liée au caractère énantiomorphe de ces matériaux. Le cristal et la partie maclée se correspondent par une opération miroir dans un plan $\{11\bar{2}0\}$ ou (0001) . Si le cristal présente suivant l'axe \vec{c} une hélice gauche, la macle présentera une hélice droite. Dans le cas de cette macle, contrairement à celle du Dauphiné, la transition $\alpha \rightarrow \beta$ laisse intacts les domaines maclés. Les plans d'accrolement sont (0001) ou $\{10\bar{1}\bar{1}\}$ dans le quartz. On peut donc penser que dans le cas de la berlinite ils seront du type (0001) ou $\{10\bar{1}2\}$. MAC LAREN [25] et TREPIED [26] ont montré que le cristal et la macle du Brésil qui lui correspond sont de plus décalés de $R = \pm \frac{1}{2} \{11\bar{2}0\}$ ou $\pm \frac{1}{2} \{11\bar{2}0\} + \frac{c}{3}$. Cette translation permet de reconstruire toutes les liaisons Si-O.

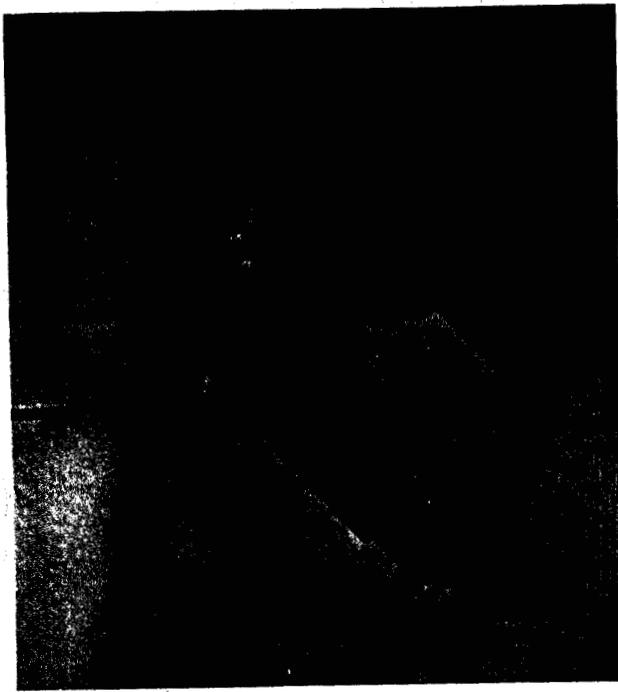


Photo II.7a Macle du Brésil. $\vec{g}=01\bar{1}2$
 Champ clair. Système de franges symétriques.

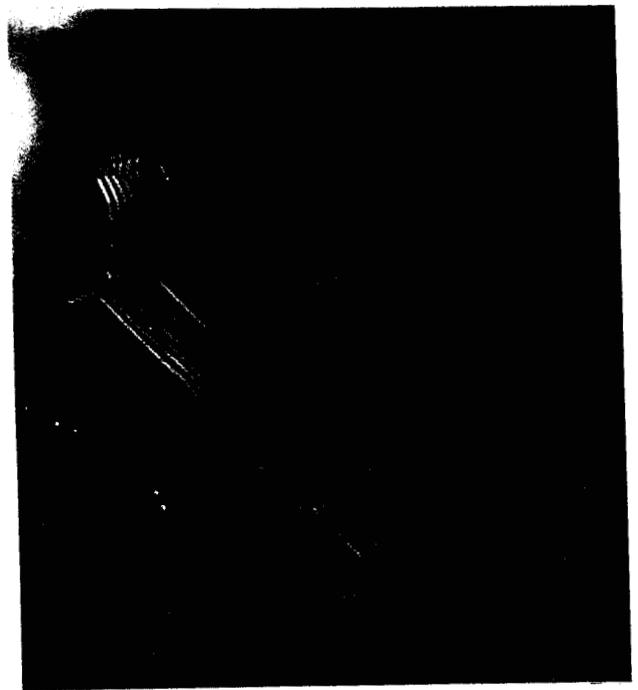


Photo II.7b $\vec{g}=01\bar{1}2$. Champ noir
 Système symétrique.

$(1\bar{1}02)$ $(110\bar{2})$



Photo II.7c $\vec{g}=01\bar{1}0$. Champ clair.
 Système de franges symétrique.

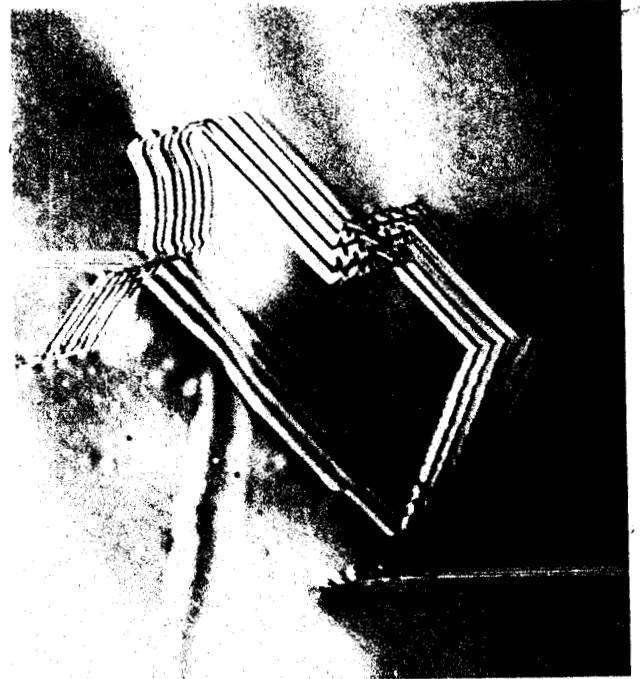


Photo II.7d. $\vec{g}=01\bar{1}0$. Champ noir ($s \gg 0$).
 Système de franges asymétrique



Le vecteur de translation induit un déphasage α qui s'ajoute au déphasage ϕ existant entre les facteurs de structure des deux parties du bicristal pour les conditions de diffraction \vec{g} .

Pour les conditions de diffraction les plus usuelles, on a pour une macle dont le plan miroir est $(1\bar{2}10)$ d'après MAC LAREN [25] et TREPIED [26]

g	Facteur de structure	ϕ	Systèmes de franges α
$10\bar{1}0$	$F_C\{10\bar{1}0\} = F_{CM}\{10\bar{1}0\}$	$\phi=0$	$\phi_{tot} = 2\pi g \cdot r = \pi$
$10\bar{1}1$	$F_C\{10\bar{1}1\} = F_{CM}\{10\bar{1}1\}$	$\phi=0$	$\phi_{tot} = 2\pi g \cdot r = \pi$
$01\bar{1}1$	$F_C\{01\bar{1}1\} = F_{CM}\{10\bar{1}1\} e^{-2\pi i/3}$	$\phi = \frac{-2\pi}{3}$	$\phi_{tot} = 2\pi g \cdot r \pm \frac{2\pi}{3} = -\frac{2\pi}{3}$
$1\bar{1}01$	$F_C\{01\bar{1}1\} = F_{CM}\{01\bar{1}1\} e^{-2i\pi/3}$	$\phi = \frac{-2\pi}{3}$	$\phi_{tot} = 2\pi g \cdot r + \frac{2i\pi}{3} = \frac{2\pi}{3}$

Dans tous les cas on observe un système de franges $\alpha = \pi$ ou $\frac{2\pi}{3}$. Dans la berlinite, les macles du Brésil sont les plus courantes. Certains cristaux de croissance en contiennent une grande densité. Le contraste obtenu en MET est identique à celui obtenu dans le cas du quartz si ce n'est qu'il faut changer $\{10\bar{1}1\}$ en $\{10\bar{1}2\}$. Les plans d'accolement sont du type $\{10\bar{1}2\}$. Aucune paroi de macle n'a été observée dans le plan de base (0001). Il faut cependant se rappeler que dans le quartz, ces macles (dans le plan de base) apparaissent lors d'essais de déformation à basse température.

A titre d'illustration la figure II-7 montre plusieurs macles du Brésil observées dans un cristal de Montpellier. Dans ce cas la grande quantité de macles semble liée à la présence d'une importante concentration de Fer. Ce résultat n'est pas surprenant puisque la macle du Brésil est commune dans l'améthyste (quartz enrichi en fer).

II-2-4 : La paroi d'antiphase

La présence de deux cations Al et P dans la berlinite (ce qui n'est pas le cas pour le quartz) distribués suivant la séquence Al-P-Al-P est à l'origine de l'existence possible de parois d'antiphase. Deux fautes de

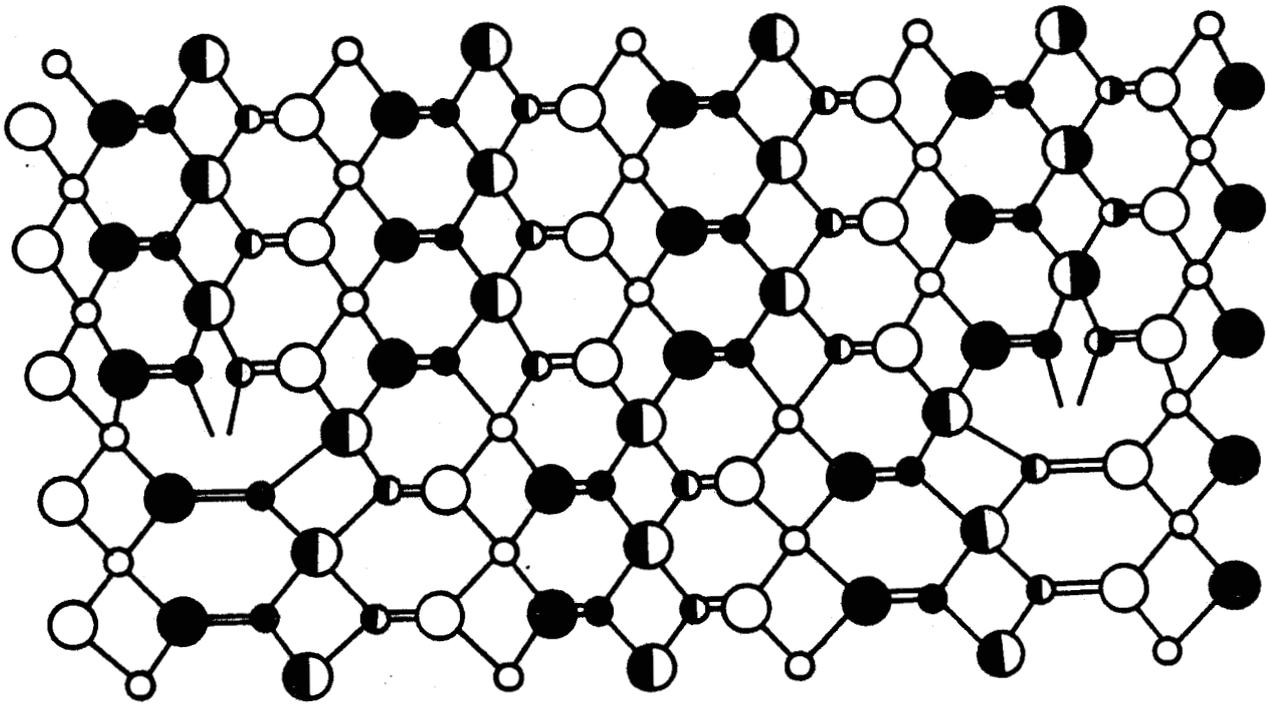
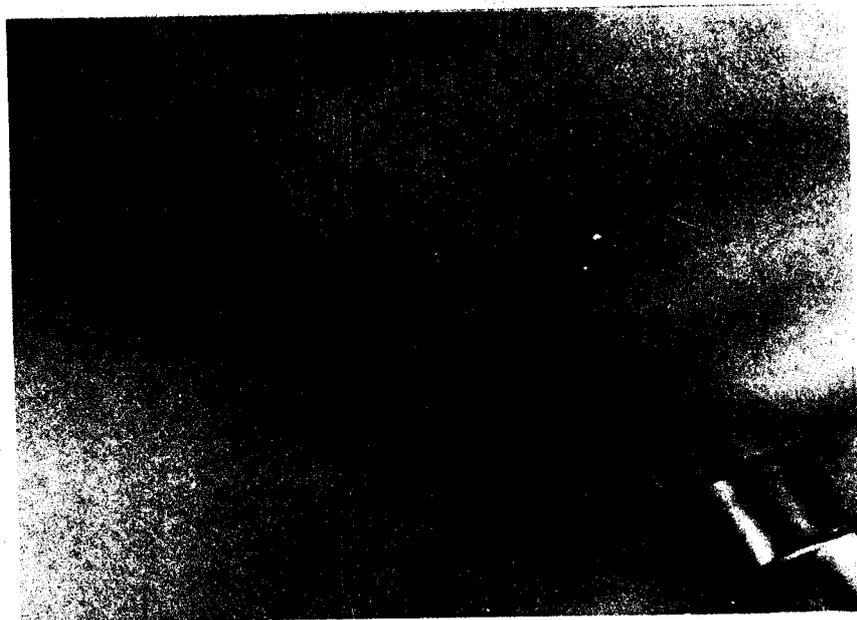


Figure II.8 Schéma d'une paroi d'antiphase obtenue par la dissociation
d'une dislocation c en deux partielles $\frac{c}{2}$





1 μ m



Photo II.9 Paroi d'antiphase
Cristal ayant poussé à 320°C (origine LANNION)
 $\vec{g} = 01\bar{1}2$

nature différente peuvent constituer une paroi d'antiphase. Le premier défaut consiste à décaler deux cristaux de $\frac{\vec{c}}{2}$. Le résultat est schématisé figure II-8. Il peut virtuellement être obtenu par la dissociation d'une dislocation de vecteur de Burgers \vec{c} . La paroi d'antiphase est la surface fautée qui sépare les deux dislocations partielles. Le second type de paroi d'antiphase est une faute d'empilement suivant \vec{c} dans la séquence Al-P-Al-P-Al qui peut devenir A-P-Al-Al-P ou bien Al-P-P-Al. Cette paroi pourrait avoir comme origine la précipitation de lacunes dans un des plans de base ou être un défaut de croissance.

Ce défaut a déjà été observé par VAN TENDERLOO et al. [14] en 1976. Le contraste en MET est dû au déphasage $\alpha = 2\pi\vec{g} \cdot \frac{\vec{c}}{2}$ qu'induit la paroi d'antiphase. Le système de franges observé est du type α . Il semblerait, d'après le petit nombre de parois d'antiphase étudiés, qu'elles zigzaguent en général dans les plans $\{10\bar{1}0\}$ ce qui nous permet de les distinguer des macles du Brésil. La figure II-9 est la seule paroi d'antiphase que nous ayons pu observer.

CONCLUSION

Les défauts plans ont bien été mis en évidence en microscopie électronique et ont été facilement identifiés par analogie avec le quartz. Les quantités de défauts plans détectés par MET sont typiques des cristaux de croissance tels que le quartz c'est-à-dire qu'il y en a très peu. La macle du Brésil est de loin la plus courante mais semble pouvoir être liée à la présence de grandes concentrations d'impuretés. La croissance des cristaux de berlinite est donc suffisamment maîtrisée pour que ces cristaux ne contiennent qu'accidentellement des défauts plans.

CHAPITRE III

LES DEFAUTS LIES A L'EAU

INTRODUCTION

Tout comme les quartz synthétisés dans les années 50 et 60, les cristaux de berlinite sont humides. Dans les deux cas, cette eau limite les performances des résonateurs et induit probablement un vieillissement (évolution lente des caractéristiques des résonateurs, en particulier de leur fréquence). Dans la berlinite, comme dans le quartz, le contenu en eau peut être mis en évidence (et même évalué quantitativement) par spectrométrie d'absorption infrarouge dans le domaine $4000-2500 \text{ cm}^{-1}$. L'analogie de comportement entre les deux matériaux s'étend aussi au domaine proche infrarouge ($7000-4000 \text{ cm}^{-1}$). On a montré récemment, dans le cas du quartz, que l'absorption dans cet intervalle spectral permet de distinguer l'eau dissoute dans le réseau sous forme de défauts ponctuels de l'eau incluse durant la croissance sous forme de petites bulles. Le premier mode d'incorporation donne un pic d'absorption à 2250 nm tandis que le second conduit à une absorption centrée sur 1930 nm. Comme on le verra un peu plus loin on retrouve sensiblement les mêmes pics d'absorption dans la berlinite. Cette mise en évidence indirecte d'inclusions fluides dans la berlinite a suggéré de rechercher des preuves plus directes par observation en microscopie électronique en transmission. Dans les cristaux les plus humides, on observe effectivement des petites inclusions de 100 à 200 Å de diamètre. Dans les cristaux moins humides on

ne détecte pas d'inclusions en MET bien que la signature d'eau moléculaire apparaisse dans les spectres NIR (near infra red). ceci est sans doute dû au fait que les inclusions sont trop petites pour donner un contraste notable en MET. Par contre un recuit à température modérée (350 à 600°C) provoque la précipitation de l'eau sous forme de bulles de 100 à 1000 Å de diamètre suivant les conditions de recuit (température et temps) et ces bulles sont visibles en MET. Il est donc clair que les cristaux sont sursaturés en eau dissoute. Finalement on dispose donc de deux méthodes de visualisation de l'eau :

- La spectrométrie Infra Rouge (IR) et proche infrarouge (NIR) . Cette dernière à cause de la faible absorbance du matériau requiert des échantillons d'autant plus épais qu'il y a moins d'eau. C'est donc une méthode rapide mais qui peut être très imprécise.

- La microscopie électronique en transmission (MET) sur échantillons recuits (précipitation de toute l'eau sursaturée). Cette méthode est d'une mise en oeuvre longue et fastidieuse mais elle apporte de précieux renseignements en particulier sur la nucléation et la croissance des bulles d'eau précipitée.

L'étude du contenu en eau dans des échantillons d'origines diverses nous a permis dans un premier temps de montrer que les conditions de croissance (température, pression, vitesse de croissance et orientation du germe) influent beaucoup sur le contenu en eau du cristal et de proposer des conditions plus appropriées. La spectrométrie infra rouge s'est avérée être la plus adaptée pour ce travail quoiqu'il ne nous soit pas encore possible de quantifier les spectres obtenus puisqu'on ne connaît pas le spectre de la berlinite pure (qui nous servirait de référence) et qu'il n'existe pas d'autres méthodes quantitatives. Les spectres IR obtenus nous permettent cependant de comparer les échantillons entre eux. De plus afin de fixer les idées, nous nous sommes permis de quantifier les spectres obtenus en faisant quelques hypothèses simplificatrices qui nous éloignent dans une faible mesure, nous l'espérons, du contenu réel en eau des cristaux.

Dans une seconde partie de notre travail, nous avons mis en évidence l'eau précipitée par recuit par observations en MET. Cette méthode bien que non quantitative a cependant l'avantage de mettre en évidence des hétérogénéités de faibles extensions dans le contenu en eau. Une bonne partie de ce travail a consisté à comprendre les phénomènes et mécanismes de la précipitation de l'eau afin de bien interpréter les résultats obtenus lors de nos observations en MET.

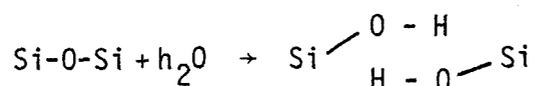
III - 1 : L'EAU DANS LE QUARTZ

L'existence d'eau dans le quartz de synthèse est liée à son mode d'élaboration par voie hydrothermale. On a pu montrer que le corindon (Al_2O_3) synthétisé de cette façon contient aussi de l'eau alors que le même matériau obtenu par tirage Czochralski est rigoureusement anhydre. Ce dernier procédé n'est cependant pas applicable au quartz ou à la berlinite à cause des changements de phase à haute température (cristobalite - Tridymite).

Cette eau même en faible quantité (200 à 1000 ppmat) a tout d'abord une influence très grande sur les propriétés mécaniques du quartz qui devient plus ductile. Dans le cas de l'alumine, l'influence de l'eau sur les propriétés mécaniques n'a pas été testée mais il est vraisemblable qu'elle a une influence de même que dans de nombreux silicates : pyroxènes ou olivine. Cette propriété d'adoucissement hydrolytique est également opérante dans le cas de la berlinite : on le verra plus loin. L'eau introduite durant la croissance a également un rôle très important sur les performances des résonateurs dont le coefficient de qualité peut être directement relié au contenu en eau. En fait ce coefficient de qualité (mesure de la surtension d'un résonateur 5 MHz, 5ème harmonique) est actuellement déduit de la mesure d'absorption IR qui est beaucoup plus facile à réaliser que l'élaboration d'un résonateur. Il est donc important de minimiser le contenu en eau des cristaux synthétiques de quartz et de berlinite, la concentration minimum correspondant à la solubilité de l'eau dans le quartz ou la berlinite aux conditions de croissance T et P. Cette eau soluble entre dans le réseau cristallin sous forme de défauts ponctuels mais en plus de cette eau soluble une quantité plus ou moins importante peut être introduite sous forme de micro inclusions lorsque la vitesse de croissance est élevée. Il s'agit alors clairement d'eau hors équilibre liée à un déséquilibre thermodynamique dans l'autoclave. Actuellement les meilleurs quartz de synthèse contiennent typiquement moins de 30 ppm at de défauts H/Si mesuré par IR pour une vitesse de croissance de 0,2 mm/jour/face dans la direction $Z // \vec{c}$. La durée d'un cycle est de 100 jours. Il n'y a pas de micro inclusions d'eau détectables par IR ou MET.

III-1-1 : Nature des défauts liés à l'eau dans le quartz

Le contenu en eau des cristaux de quartz et son influence sur les propriétés physiques, mécaniques et acoustiques sont étudiés de façon systématique depuis un peu plus de vingt ans. De nombreux modèles quant à son mode d'introduction dans le réseau cristallin ont été avancés par différents auteurs. GRIGGS et BLACIC [27], [28], [29], en découvrant l'adoucissement hydrolytique ont supposé que l'eau entrainait dans le réseau du quartz sous forme de molécules interstitielles H_2O . Ces dernières hydrolyseraient les liaisons Si-O-Si par la réaction



ce qui nécessite la dissociation de la molécule H_2O en deux radicaux OH et H. En tous cas on s'attend à voir en IR l'absorption par vibration d'élongation du radical OH dans l'environnement Si-O-H. La fréquence d'absorption ne sera pas précise ni polarisée si les radicaux OH sont placés n'importe où et dans n'importe quelle direction où au contraire l'absorption se fera à une fréquence précise si seules certaines places et orientations des radicaux OH sont possibles. C'est cette dernière solution qui est la plus vraisemblable à ce niveau de discussion (mais on observe la plupart du temps une large bande d'absorption mal expliquée avec le modèle interstitiel).

Plus tardivement NUTALL et WEILL [30] et WEIL [31] ont montré par des expériences de résonance paramagnétique électronique que de l'eau pouvait être introduite dans le réseau cristallin sous forme de défauts de substitution $(4H)_{Si}$ que l'on peut également écrire $(2H_2O)_{SiO_2}$. Pour ce type de défauts substitutionnels, une concentration d'équilibre intrinsèque qui dépend des conditions de croissance p et T peut être modélisée [17]. Ce modèle sera repris dans le cas de la berlinite. Plus récemment AINES et ROSSMAN [32] ont montré par spectrométrie d'absorption NIR dans le domaine 7000 à 4000 cm^{-1} (domaine proche infra rouge) que dans les quartz humides synthétiques l'eau est généralement sous forme de petits agrégats (inclusions fluides). Nous reviendrons sur cette technique dans un prochain paragraphe.

III-1-2 : Précipitation de l'eau par recuit dans le quartz

Depuis 1970 de nombreux auteurs ont montré par MET qu'un échantillon de quartz humide recuit (ces recuits étaient généralement réalisés au cours d'essais de déformation en compression ou d'essais de fluage) présentait des petites bulles qui s'avèrent être des inclusions d'eau [33] à [37].

L'étude détaillée de ce phénomène a été récemment réalisée par MAC LAREN [38]. Ces origines restent cependant encore floues. En règle générale les impuretés chimiques dissoutes sous forme de défauts ponctuels ont une solubilité qui augmente avec la température. Il est donc étonnant qu'à des températures supérieures aux températures de croissance (<250°C pour la berlinite et <400°C pour le quartz) on retrouve une sursaturation. La solubilité de l'eau pourrait donc être inverse (décroître lorsque T augmente) ou bien cette eau était en sursaturation. Dans ce dernier cas, soit la concentration de défauts ponctuels eau s'est trouvée être supérieure à celle d'équilibre lors de la croissance (déséquilibre thermodynamique) soit cette eau n'était pas réellement dissoute mais était contenue sous forme de microbulles invisibles en MET. Le recuit favoriserait simplement la croissance des plus grosses des microbulles au détriment des plus petites jusqu'à ce qu'elles deviennent visibles en MET. Enfin l'eau pourrait être incorporée à la fois sous forme de microbulles et sous forme de défauts ponctuels en sursaturation. Aucune réponse à ce problème de l'état initial de l'eau n'a jusqu'à présent été proposée.

Pour ce qui est des mécanismes de précipitation, MAC LAREN a observé qu'à température suffisamment élevée, la précipitation est accompagnée par la nucléation de boucles de dislocations sessiles qui sont reliées aux bulles. MAC LAREN a suggéré qu'elles étaient initiées afin d'augmenter le volume de la bulle (Figure III-1) pour diminuer la pression interne de celle-ci. Une telle relaxation de la pression est nécessaire pour que la croissance de la bulle puisse continuer. Dans le cas contraire, la pression interne augmenterait à chaque précipitation de défauts $(4H)_{Si}$. La croissance de la bulle stopperait quand la pression atteindrait une valeur trop grande. La poursuite de la précipitation ne pourrait alors se poursuivre que par la nucléation de nouvelles petites bulles dans le cas où l'eau est incorporée sous forme

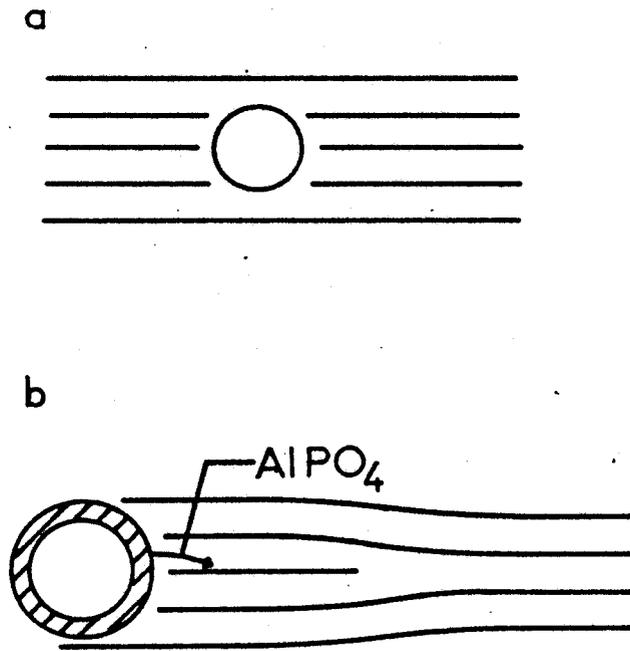


Figure III.1 Schéma de la nucléation d'une boucle de dislocation sessile

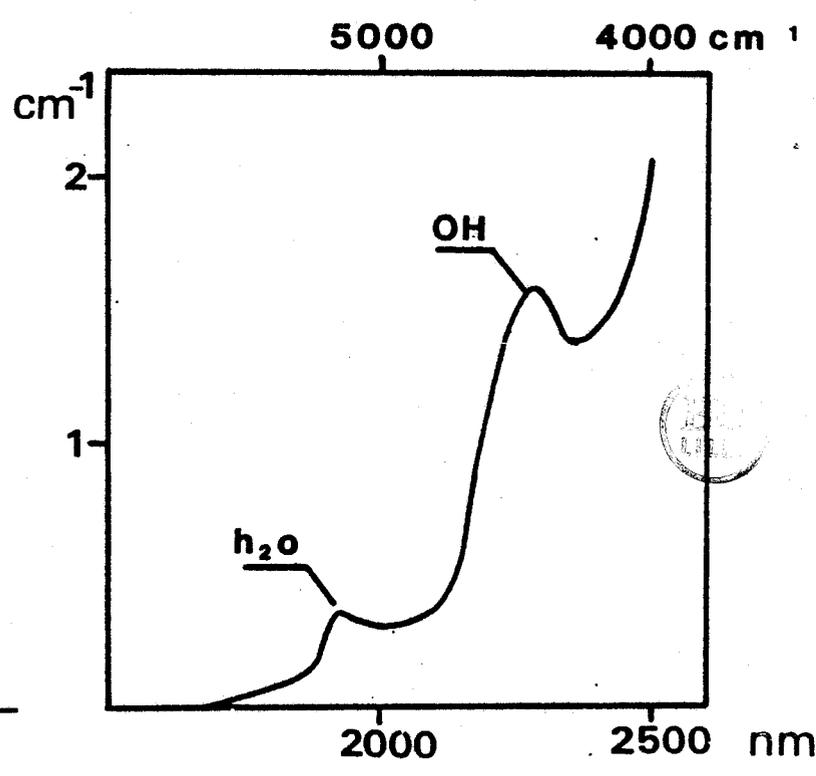
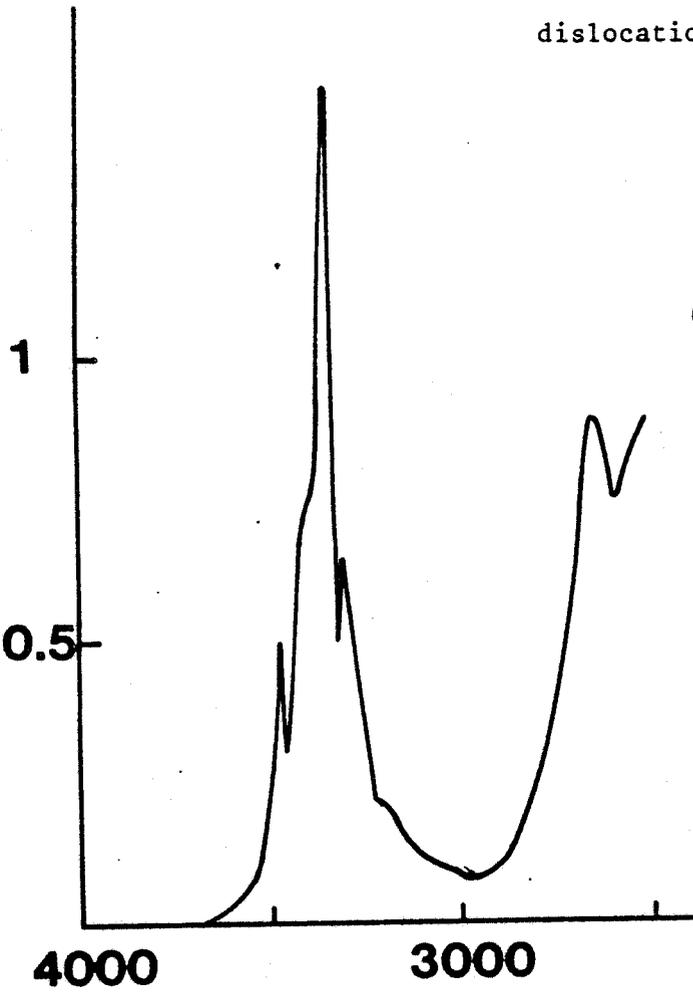


Figure III.2 Spectre infrarouge de l'améthyste figure III.3 Spectre proche infrarouge du quartz

de défauts $(4H)_{Si}$, alors que la coalescence stopperait quand toutes les bulles auraient atteint la taille limite dans le cas où l'eau est incorporée sous forme de micro inclusions sans sursaturation en défauts ponctuels.

III-1-3 : Mesure de l'eau par spectrométrie infra rouge

Le contenu en eau des cristaux de quartz est maintenant à peu près universellement mesuré d'après leur spectre d'absorption infra rouge dans le domaine $4000-2500 \text{ cm}^{-1}$. Dans ce domaine de nombres d'onde, on met en évidence l'absorption due à l'eau via le mode de vibration d'élongation du radical OH. On obtient dans la plupart des cas une large bande d'absorption centrée sur 3000 cm^{-1} . Certains auteurs ont supposé qu'elle est la superposition de pics étroits qui correspondraient à divers défauts (chacun étant un mode distinct d'introduction de l'eau dans la structure). Dans certains cristaux, on voit se superposer à la bande large un ou plusieurs pics étroits que l'on attribue depuis KATS [39] à des défauts de compensation. En effet à chaque défaut de substitution aliovalent (ex : $[Al^{3+}]_{Si^{4+}}$) est associé un ou plusieurs protons H^+ afin de maintenir la neutralité électronique. Ces protons sont dans une configuration bien spécifique et la fréquence de vibration d'élongation du radical OH de la molécule constituée (ex : Al-O-H) est précise et on obtient un pic étroit.

La figure III-2 montre le spectre d'absorption infra rouge de l'améthyste dans laquelle 100 ppm de Si^{4+} sont substitués par 100 ppm de Al^{3+} compensés avec des protons. Au début des années 60, divers auteurs ont établi la liste des pics associés aux différentes impuretés aliovalentes [39] à [42].

Les différentes méthodes utilisées pour quantifier le contenu en eau d'un quartz à partir de son spectre d'absorption infra rouge sont présentées dans un article de revue de PATERSON [43]. La méthode utilisée par les minéralogistes, qui tient compte du spectre dans sa totalité, est basée sur les hypothèses suivantes :

- * tous les radicaux OH absorbent de façon isotrope
- * l'absorption à un nombre d'onde ν est mesurée par la différence d'absorbance du cristal et d'un standard sec connu

* on utilise tout le spectre (de 4000 à 2500 cm^{-1}) en affectant à chaque nombre d'onde un poids $P(\nu)$ caractérisé empiriquement et généralement égal à 1.

La concentration en eau est donc égale à :

$$c = \int_{4000}^{2500} P(\nu) \{ \alpha(\nu) - \alpha_0(\nu) \} d\nu \quad \text{Eq. III-1}$$

$\alpha(\nu)$: absorbance au nombre ν du cristal

$\alpha_0(\nu)$: absorbance au nombre ν d'un cristal sec (standard)

$P(\nu)$: poids au nombre d'onde ν

Une seconde méthode a été développée par les fabricants de quartz. Elle consiste à évaluer l'effet de l'eau à un nombre d'onde donné. On suppose que l'eau n'a pas d'effet aux grands nombres d'onde (3800 cm^{-1} par exemple) et qu'elle se manifeste bien à 3300 cm^{-1} . La concentration en eau du cristal serait alors proportionnelle à $\alpha(3300) - \alpha(3800)$. Le facteur de proportionnalité est défini empiriquement.

La spectrométrie infra rouge donne des renseignements quantitatifs très précis sur le contenu en eau des cristaux mais ne donne aucun renseignement sur la nature des défauts.

III-1-4 : La spectrométrie proche infra rouge

AINES et ROSSMAN [30] ont montré que le spectre d'absorption d'un cristal de quartz humide dans le domaine 7000 à 4000 cm^{-1} (1500 à 2500 nm) apportait quelques renseignements intéressants sur la nature des défauts liés à l'eau. Dans le domaine usuel 4000 à 2500 cm^{-1} , l'absorption mesurée est due à la vibration en mode d'extension des liaisons OH. La superposition de l'absorption due aux différents défauts "eau" dans le quartz donne généralement une large bande d'absorption centrée sur 3000 cm^{-1} . Dans le domaine compris entre 7000 et 4000 cm^{-1} on observe principalement deux pics respectivement centrés sur 1930 et 2250 cm^{-1} qui se superpose au spectre d'absorption intrinsèque du quartz (Figure III-3). AINES et ROSSMAN [32] ont montré que le pic centré sur 1930 nm est associé à la combinaison des modes d'extension et de flexion de la molécule H_2O , il est donc représentatif des inclusions fluides.

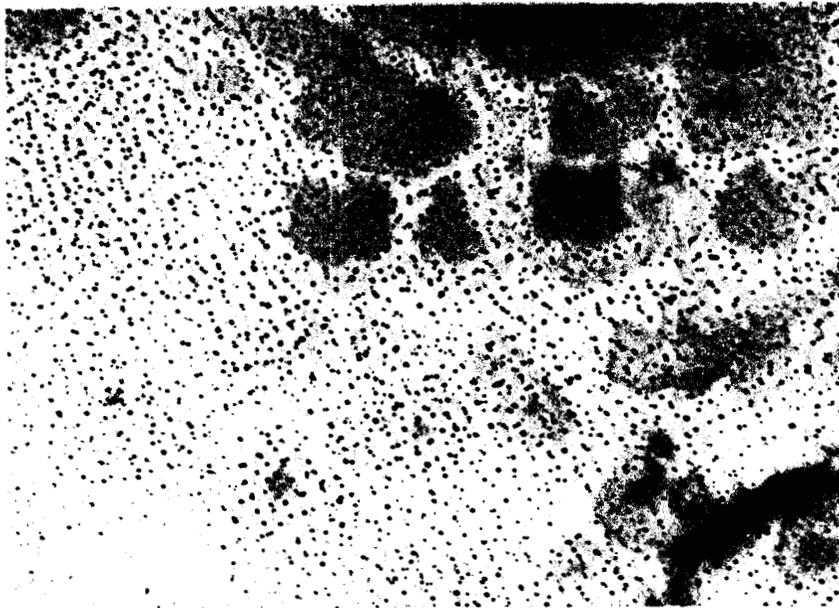


Photo III.4

Bulles préexistantes dans un cristal ayant poussé à basse température
(160°C)

1 μ m

du défaut $(4H)_{Si}$ pour la berlinite n'est pas encore connu. Plusieurs possibilités existent qui doivent préserver la neutralité électrique.

* D'une part ce pourrait être $(4H)_{Al}$ et $(4H)_P$. Dans ce cas le maintien de la neutralité électronique impose que leurs concentrations respectives soient égales en l'absence d'autres impuretés.

* D'autre part ces défauts pourraient être $(3H)_{Al}$ et $(5H)_P$. Dans ce cas leurs concentrations respectives ne seraient plus corrélées.

Enfin des protons peuvent être introduits dans la structure en tant qu'atomes de compensation. Ces protons sont associés aux impuretés aliovalentes (ex : Si^{4+}) ou encore aux éventuels défauts de stoechiométrie. Si le

rapport $\frac{[Al]}{[P]} > 1$ chaque atome d'aluminium placé en site phosphorique serait associé à deux protons compensateurs. Un rapport de stoechiométrie $\frac{[Al]}{[P]} < 1$

est peu vraisemblable car dans ce cas aucune compensation n'est possible, à moins de substituer une quantité suffisante d' Al^{3+} par des cations bivalent M^{2+} ou monovalent M^+ . Similairement au quartz les différents défauts liés à l'eau donnent lieu à une large bande d'absorption centrée sur 3300 cm^{-1} .

La quantification de ces spectres n'est pas encore établie, STEINBERG [45] a proposé une équation empirique similaire à la méthode des fabricants de quartz : il propose la formule :

$$c(\text{ppm en poids}) = 48,73 \times (\alpha_{3300} - \alpha_{3800}) \quad \text{Eq.III-2}$$

α_x est l'absorbance au nombre d'onde x.

Pour notre part, nous avons appliqué la méthode que les minéralogistes utilisent généralement dans le cas du quartz (intégrale sur tout le spectre de nombres d'onde) en faisant les hypothèses suivantes :

i) Nous supposons que l'absorption due à une liaison OH est identique dans le quartz et dans la berlinite.

ii) Comme aucun spectre standard ne nous permet de retrancher l'absorption intrinsèque de la berlinite, nous faisons l'hypothèse que cette absorption est négligeable. Les cristaux étudiés étant très riches en eau, l'erreur ainsi introduite est sans doute très faible.

Nous pouvons donc écrire :

$$c(\text{ppm atomique}) = P(\nu) \int_{4000}^{2500} \alpha(\nu) \cdot d\nu \quad \text{Eq. III-3}$$

ν : nombre d'onde

$\alpha(\nu)$: absorbance au nombre d'onde ν mesurée sur le cristal.

Dans nos estimations du contenu en eau des cristaux de berlinite, nous avons utilisé les deux méthodes qui donnent des résultats qui diffèrent en général d'un facteur 1,5 ($c(\text{atm surface totale}) = 1,5c$ (Steinberg)).

A partir de ces données, la première partie de notre travail a consisté à étudier le contenu en eau des cristaux de berlinite en fonction des paramètres de croissance qui sont la température, la pression, la vitesse de croissance, et la composition de la solution de croissance.

III-3 : RESULTATS

III-3-1 : La spectrométrie infra rouge

Nous avons enregistré les spectres infra rouge de différents cristaux de berlinite ayant poussé à différentes pressions et différentes températures. Ces spectres ont été réalisés à température ambiante sur des lames parallèles au germe et loin du germe et polies préalablement à l'alumine.

Les spectres de transmission $f(\nu) = \frac{I_\nu}{I_0}$ ont été transcrits en spectres d'absorbance par la loi de Beer Lambert

$$A(\nu) = \frac{1}{d} \times \log \frac{I_\nu}{I_0} \quad \text{Eq. III-4}$$

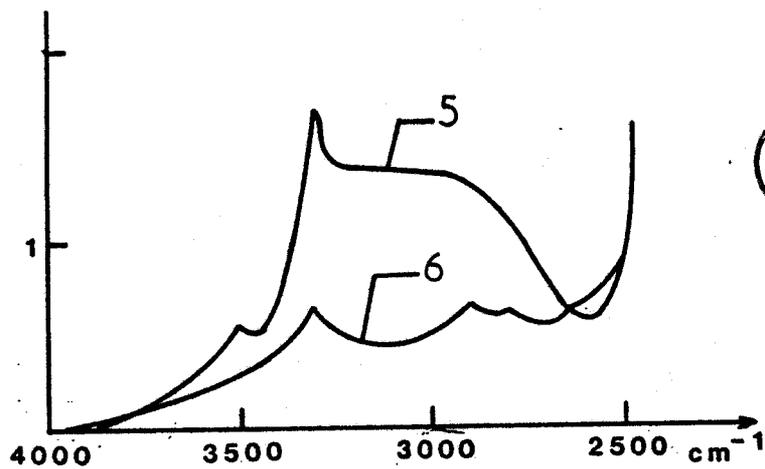
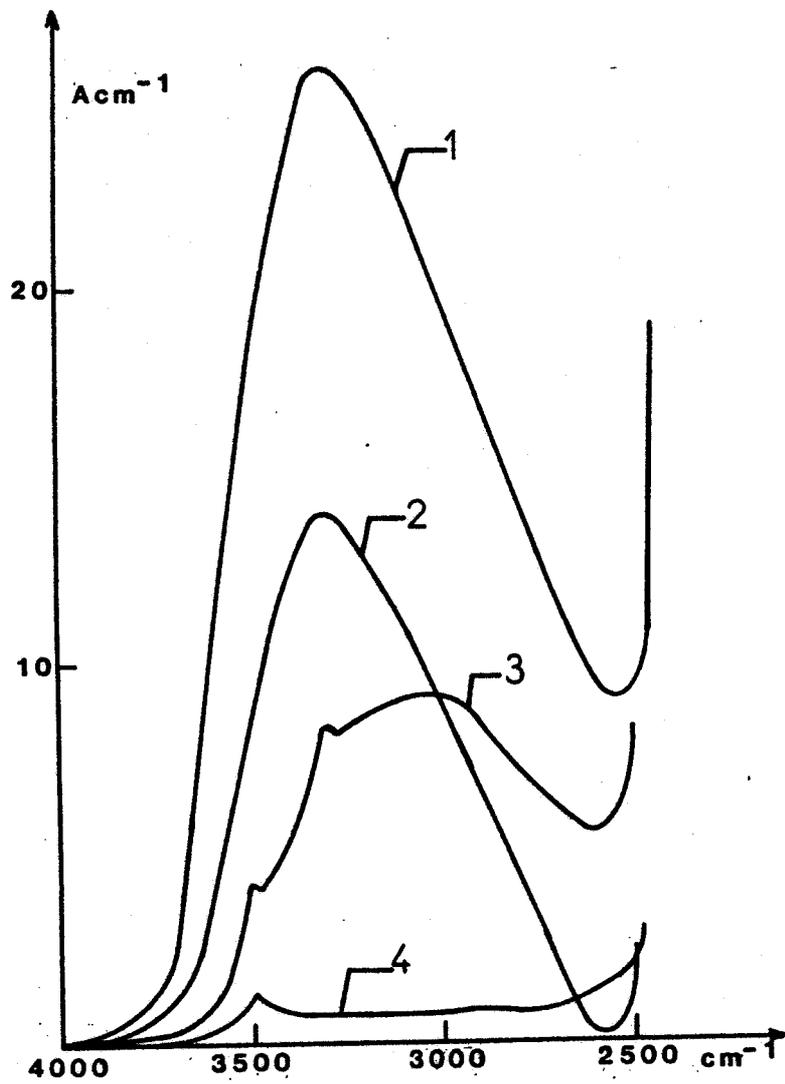


Figure III.5 Spectres infra rouge d'échantillon de berlinite ayant poussé à différentes températures. Les caractéristiques sont réunies dans le tableau III.6

TABLEAU III-6

N° Echantillon	Référence	Mode de croissance	Température de croissance (°C)	Taux de remplissage de l'autoclave %	Epaisseur échantillon (µm)	$\alpha = \frac{1}{t} \text{Log} \frac{T3800}{T3300}$	C _{ppm} at	C _{ppm} at S. totale
1	20PP	GVT	175	80	200	25	16600	20700
2	Asi 10	MLT	150 → 190	80	190	13,5	9000	10000
3	USTL Z	MLT	210 → 225	80	360	8	5300	7300
4	USTL Za ₀	MLT	225 → 245	80	510	1,6	1060	1100
5	USTL Ya	MLT	250 → 277	80	410	0,8	530	900
6	USTL Za	MLT	250 → 277	80	185	0,5	330	580



Ces spectres sont réunis figure III-5, le tableau III-6 présente les différents échantillons étudiés, leur mode de croissance, la température et la pression (taux de remplissage de l'autoclave) au cours de la croissance.

La pression au sein de l'autoclave sera d'autant plus faible que le taux de remplissage sera petit. KOLB et LAUDICE [46] ont mesuré les courbes $\text{Pression} = f(\% \text{ remplissage})$. Les pressions restent assez faibles puisqu'elles s'étendent de 10 à 100 bars pour un taux de remplissage compris entre 80 et 92%. D'ailleurs aucune variation du contenu en eau pour différentes pressions n'a pu être mise en évidence. Le rôle de la pression semble donc négligeable, du moins pour l'intervalle de pression utilisé (10 à 100 bars). Par contre les contenus en eau des cristaux peuvent varier dans un rapport 20 avec les autres conditions de croissance, ce qui est énorme quand on voit que les conditions de croissance sont assez proches. La température de croissance influe énormément sur le contenu en eau du cristal. Plus elle est basse, plus le cristal est humide. Il faut cependant se rappeler qu'abaisser la température revient à augmenter la concentration de la solution qui est sursaturée. Il en résulte donc une augmentation considérable de la vitesse de croissance. Les diverses conditions de croissance sont donc étroitement liées les unes aux autres ; on ne peut pas les faire varier indépendamment. Il faut les optimiser toutes en même temps pour éviter une synergie.

La spectrométrie infra rouge nous a également permis de caractériser le profil de concentration au sein d'un même cristal de part et d'autre du germe. Les figures III-7, III-8 et III-9 présentent les profils de concentration de différents cristaux de berlinite qui ont poussé à haute température. Ces profils ont été obtenus par découpes successives de lames de 200 μm parallèles au germe à l'aide d'une scie diamantée très fine (150 μm). Ces derniers montrent clairement que :

- le contenu en eau est très hétérogène. Le maximum d'humidité se situe à la reprise de croissance c'est-à-dire à l'interface germe-cristal

- pour ce qui est du contenu en eau au coeur du cristal, deux cas sont possibles. Soit le contenu en eau diminue régulièrement et atteint une concentration que l'on peut supposer être la concentration d'équilibre. Soit le profil n'est pas régulier et le contenu en eau ne se stabilise pas. Dans ce dernier cas, le cristal est en moyenne plus humide.

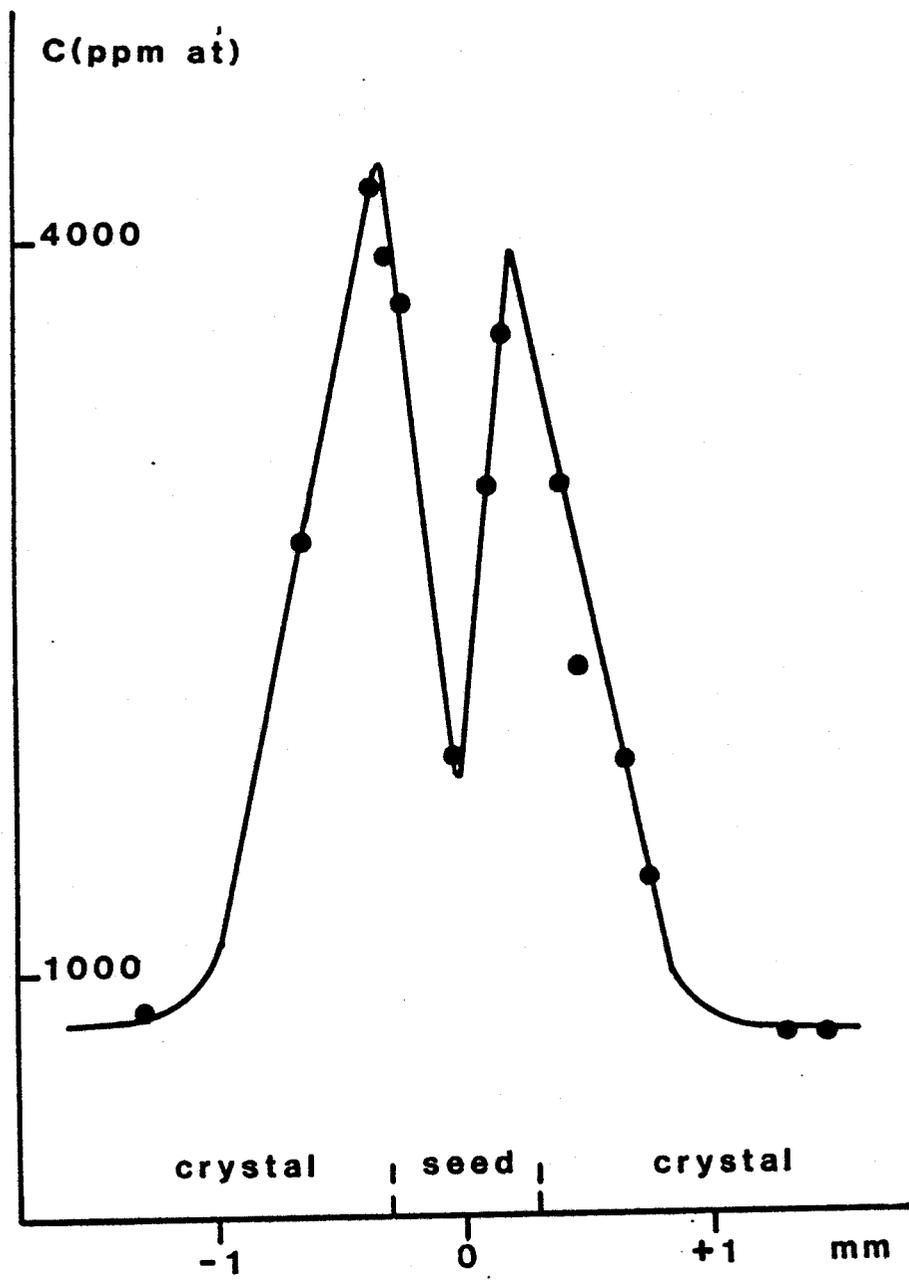


Figure III.7 Profil du contenu en eau d' un cristal d' $AlPO_4$
Conditions de croissance inconnues.

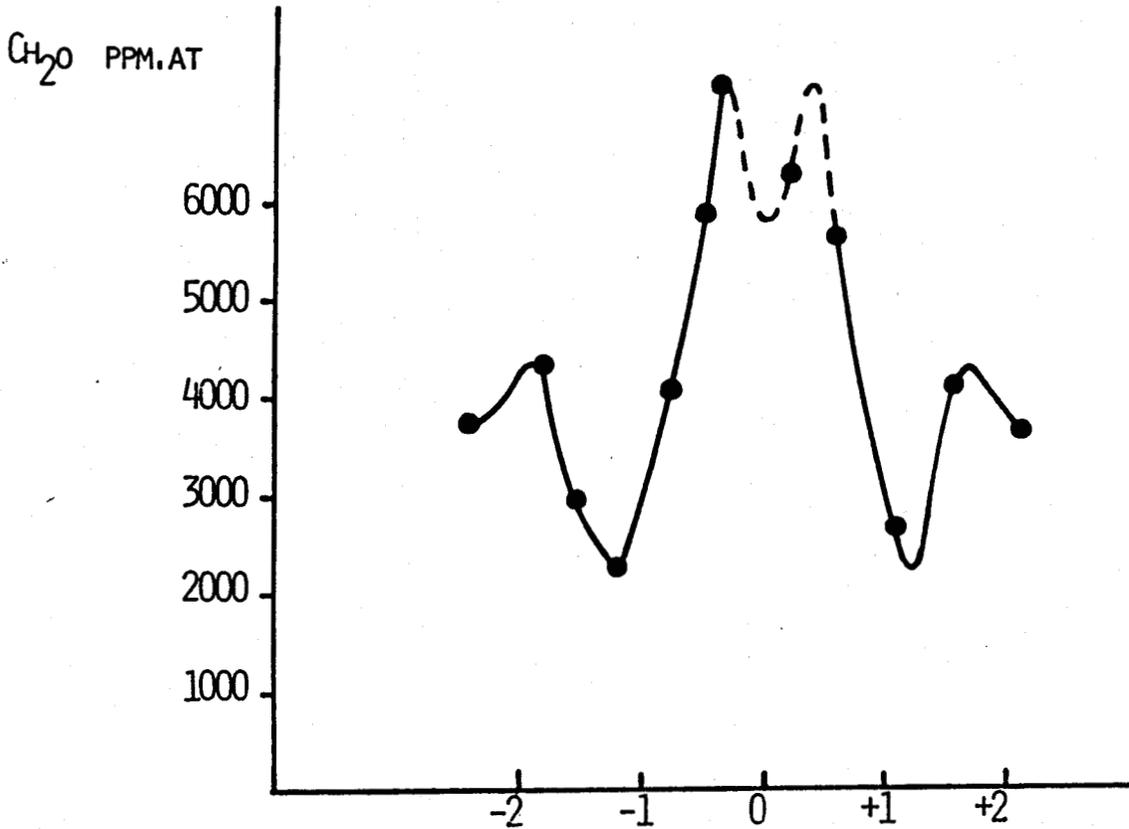


Figure III.8 profil du contenu en eau d'un cristal ayant poussé à $T = 231-226^\circ$ en H_2SO_4 6.5 M

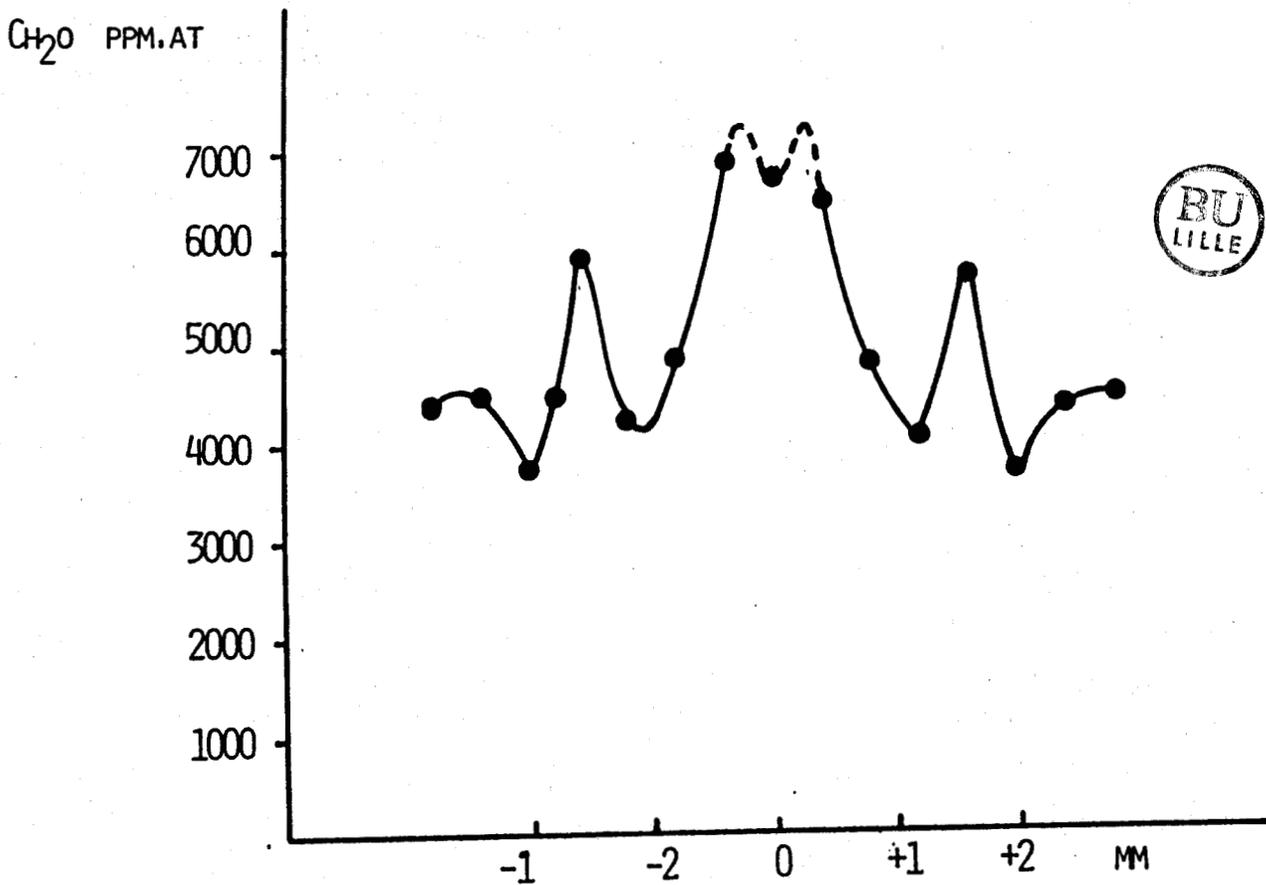


Figure III.9 Profil du contenu en eau d'un cristal ayant poussé à la SICN à $200^\circ C$ $dT=7^\circ$



Cristal

Germe

Cristal



0.2 mm

Photo III.10

Cristal SICN H_2SO_4 $T=217^\circ C$. Le germe est fissuré. Ces fissures s'étendent dans le cristal et induisent l'introduction de grosses bulles d'eau

Cristal

Germe

Cristal



0.2 mm

Photo III.11

Cristal USTL $T=160^\circ C$. Les coeurs de dislocation residuelles ont été attaqués par la solution de croissance. On observe alors des cavités.

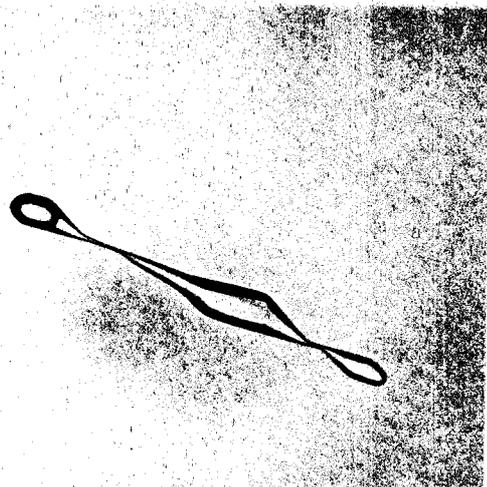


Photo III.12a

On devine au coeur des cavités la présence de deux phases.

20 μm

Photo III.12b

20 μm

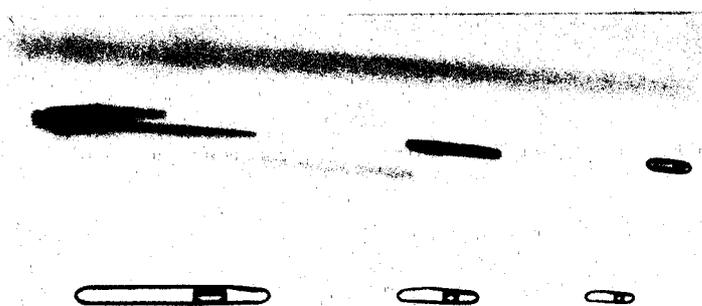
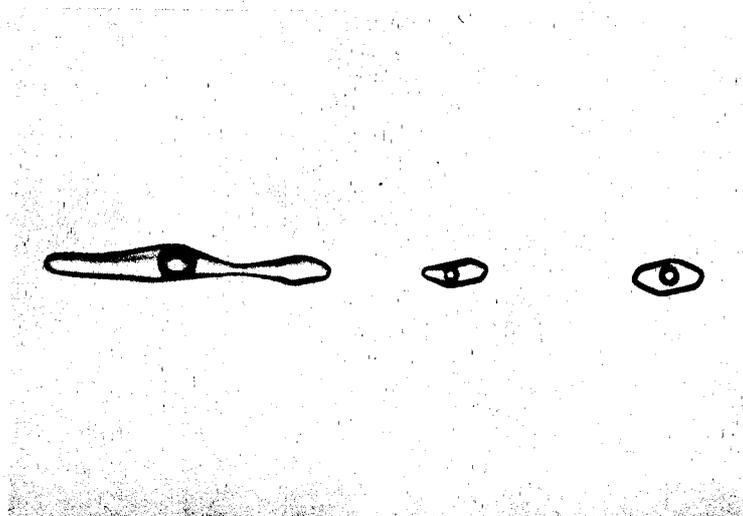


Photo III.12c

20 μm



Photos III.12a,b et c : Agrandissement de la photo III.11

Ces profils montrent donc qu'il peut aussi exister de fortes hétérogénéités au sein d'un même cristal. Les écarts de concentration peuvent être très grands. Ils atteignent un rapport 4 pour le spectre figure III-7.

Dans quelques cas les fortes hétérogénéités semblent être dues à la présence de gros défauts qui sont détectables en microscopie optique. Ces défauts sont de deux types :

i) les micro fissures : elles sont concentrées dans le germe figure III-10. On peut supposer soit qu'elles préexistaient dans le germe ou qu'elles ont été initiées pendant la montée en température de l'autoclave. Ces fissures ne se referment pas lors de la croissance du cristal. Les fissures se prolongent dans le cristal et induisent la formation d'inclusions suffisamment grandes pour être visibles en microscopie optique.

ii) les dislocations : si des dislocations résiduelles émergent du germe, leur coeur est attaqué par la solution de croissance formant des tunnels remplis par cette même solution d'attaque. Ces cavités sont suffisamment profondes et larges pour être visibles en microscopie optique, figure III-11 et 12. Quand le cristal croît, ces défauts sont immédiatement refermés. Ils sont donc visibles à l'interface cristal germe mais ne se prolongent pas dans le matériau.

Ces deux types de défauts contribuent à introduire un contenu en eau très important soit dans tout le cristal dans le cas des micro fissures, soit localisé à l'interface cristal germe dans le cas de la présence de dislocations résiduelles émergentes du germe. Ce dernier défaut est présent dans le cristal dont le spectre est représenté figure III-7 et explique pourquoi les concentrations mesurées varient dans un rapport 4 près du germe.

Les deux autres cristaux étudiés présentent un profil hétérogène, tout particulièrement à l'interface germe-cristal sans pour cela contenir de micro fissures ou des dislocations résiduelles détectables optiquement. La mauvaise qualité de la reprise de croissance peut également s'expliquer par l'impossibilité d'avoir une surface de germe parfaite.

Malgré la préparation mécanique et chimique qu'ils subissent afin d'éliminer la surface écaillée, il reste toujours quelques imperfections. Pour les accommoder, le cristal engendrera des défauts. Après quelques microns de croissance, les imperfections cristallines doivent être enrobées et on doit atteindre la concentration en eau d'équilibre. Cette concentration est définie par les conditions de croissance (température, pression et vitesse de croissance). Lorsque la concentration du cristal ne se stabilise pas, on peut penser qu'un des paramètres de croissance fluctue. Il ne peut s'agir que de la vitesse de croissance qui, mal contrôlée, conduit aux profils de concentrations des figures III-8 et 9.

Ces résultats montrent qu'il faut être très vigilant pour obtenir des cristaux purs. Cependant, même dans le cas des cristaux les meilleurs, on s'aperçoit que la quantité de cristal homogène et peu humide représente à peine 1/3 du cristal. Ce faible rendement indique la nécessité de faire croître de plus grands cristaux. Actuellement ceci n'est pas possible car les cristaux se "referment" c'est-à-dire que les faces à croissance très lente se développent et inhibent progressivement la croissance. Le résultat est un petit cristal (typiquement 1 à 2 cm de taille pour les plus grands) limité par des faces planes de bas indices cristallographiques. Parmi ces faces à croissance lente, $(10\bar{1}0)$ et $(10\bar{1}1)$ sont fréquentes. Les raisons pour lesquelles la vitesse de croissance est très faible sur ces faces ne sont pas connues. Dans le cas du quartz, on a montré par topographie X et aussi par irradiation que les impuretés toujours présentes dans la solution se déposent préférentiellement sur ces faces et en bloquent la croissance ultérieure. Il apparaît alors de véritables secteurs riches en impuretés qui conduisent à des résonateurs de qualité médiocre. Dans ces secteurs le paramètre de réseau varie légèrement à cause de la présence des impuretés et conduit à une légère variation de l'angle de Bragg donc à un contraste en rayons X (topographie de Lang). L'irradiation aux γ fait également apparaître ces secteurs par activation des centres colorés liés aux impuretés. De telles expériences pourraient sans doute être transposées à la berlinite.

III-3-2 : La spectrométrie proche infra rouge

La spectrométrie proche infra rouge permet dans le cas du quartz de distinguer les différents modes d'introduction de l'eau. On a déjà mentionné que la méthode est très peu sensible et nécessite des échantillons 5 à 10 fois

plus épais que ceux destinés à la spectrométrie infra rouge classique. Actuellement pour étudier un cristal de quartz en spectrométrie infra rouge, il faut un échantillon dont l'épaisseur est comprise entre 2 et 5 cm.

Les cristaux de berlinite étudiés sont très humides (jusqu'à 100 fois plus que les cristaux de quartz). Leur étude en spectroscopie proche infra rouge nécessite alors des épaisseurs beaucoup plus faibles (de 2 à 5 mm).

Mise en oeuvre expérimentale

Nous avons réalisé nos spectres proche infra rouge sur un équipement composé d'un monochromateur et d'un détecteur couvrant l'intervalle de longueur d'onde 900-2500 nm. Le compartiment objet peut être refroidi jusqu'à 20°K par détente d'hélium. Des cristaux d'épaisseur allant jusqu'à 1 cm peuvent y être introduits.

Spectre proche infra rouge d'un cristal de berlinite

La figure III-13 présente le spectre proche infra rouge d'un cristal de berlinite très humide. Son contenu en eau est estimé supérieur à 20 000 ppm atomiques, si on considère la surface totale sous la courbe d'absorbance. Le spectre présente deux pics d'absorption respectivement centrés sur 1930 nm et 2300 nm. Par comparaison avec le quartz nous pouvons associer le pic centré sur 1930 nm à de l'eau moléculaire (inclusions) alors que le pic centré sur 2300 nm doit être associé aux défauts ponctuels interstitiels ou substitutionnels.

En outre le pic lié aux défauts ponctuels apparaît dédoublé avec deux maxima centrés sur 2250 et 2300 nm respectivement. La résolution du monochromateur est suffisante pour bien séparer ces deux pics proches.

Afin d'optimiser la sensibilité de la méthode nous avons étudié l'influence de divers paramètres tels que la température et l'orientation cristallographique sur le spectre NIR d'un échantillon de berlinite.

a) Influence de la température

Deux spectres ont été réalisés sur le même échantillon très humide aux températures de 30°K et 300K, figure III-14. Il apparaît que la température

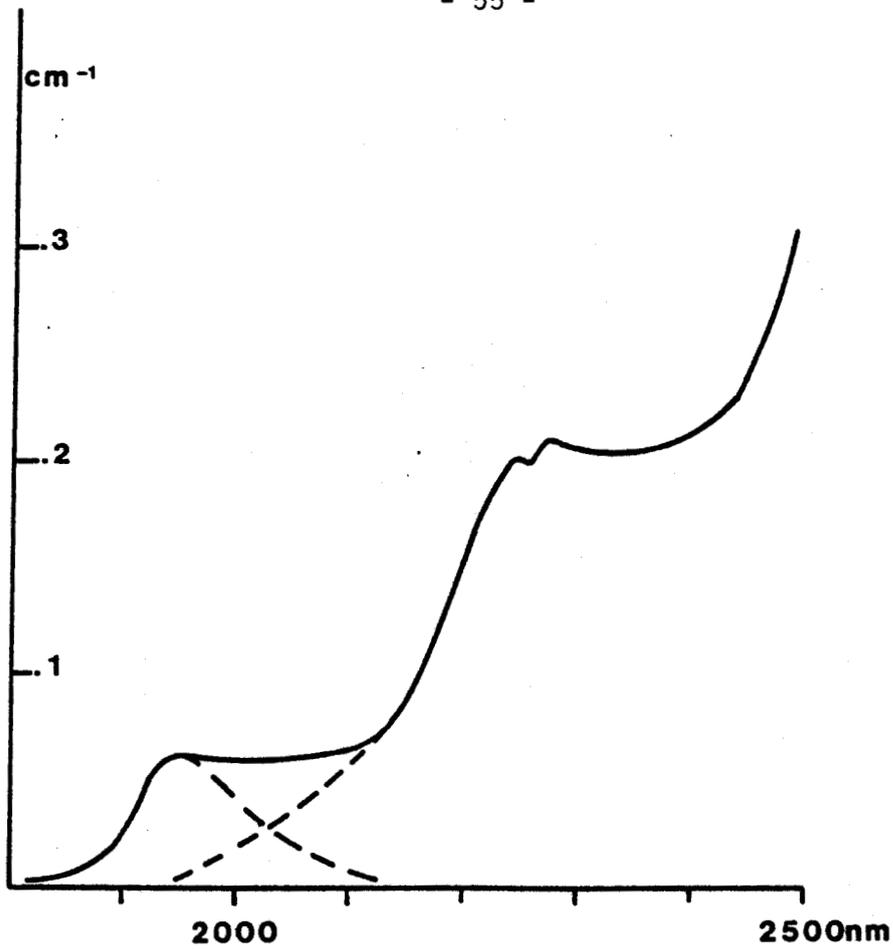


Figure III.13 Spectre proche infra d'un cristal contenant 20000 ppmat

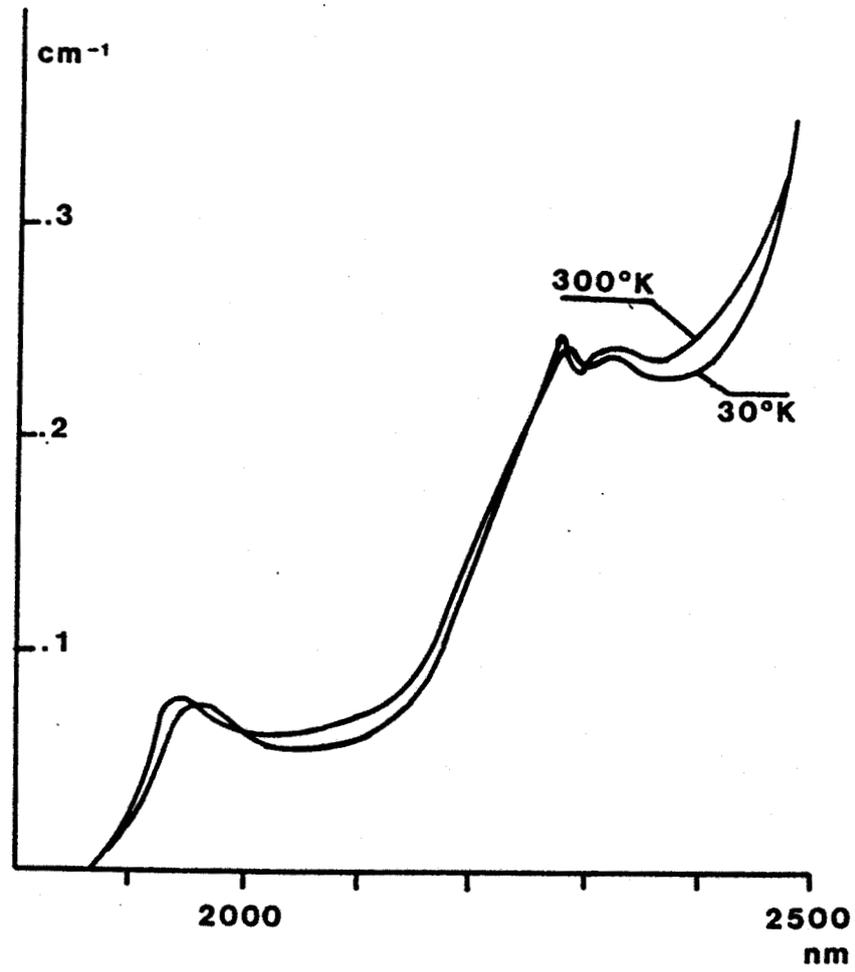


Figure III.14 Spectres proche infrarouge.

Influence de la température de l'essai

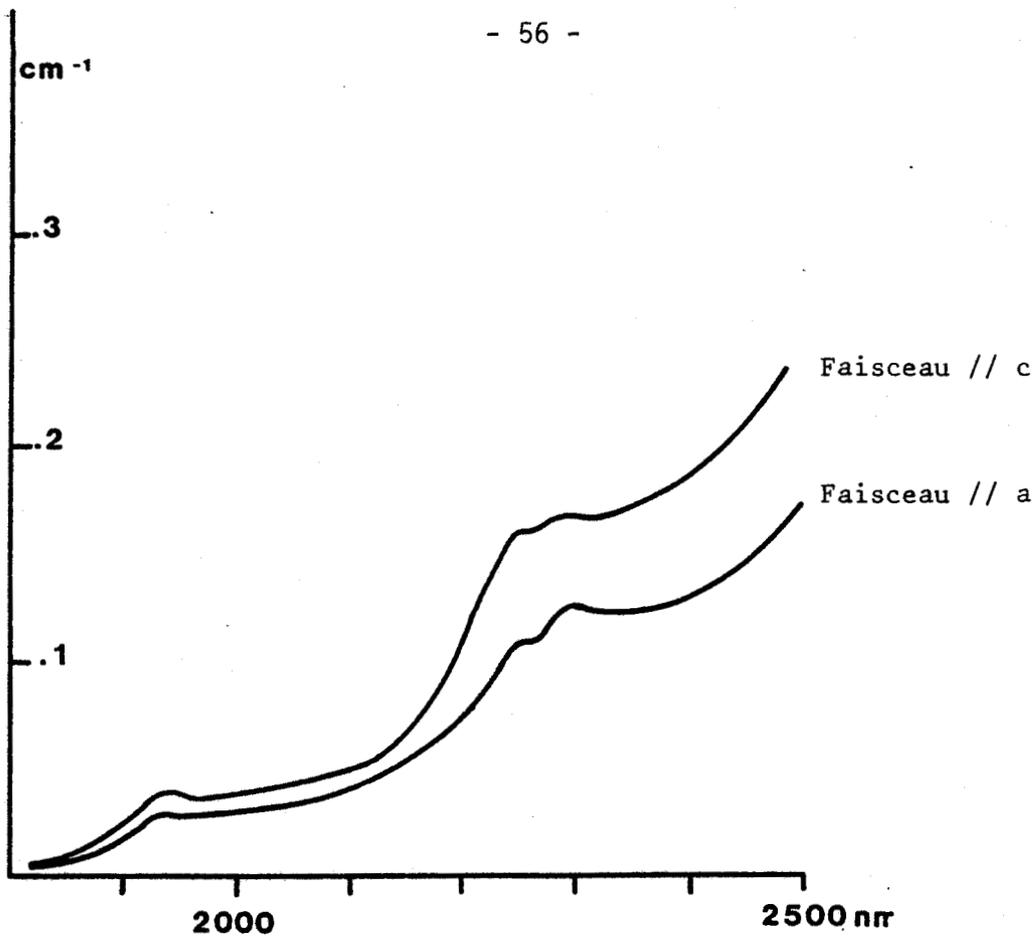


Figure III.15 Spectres proche infrarouge.
influence de l'orientation cristallographique
de l'échantillon.

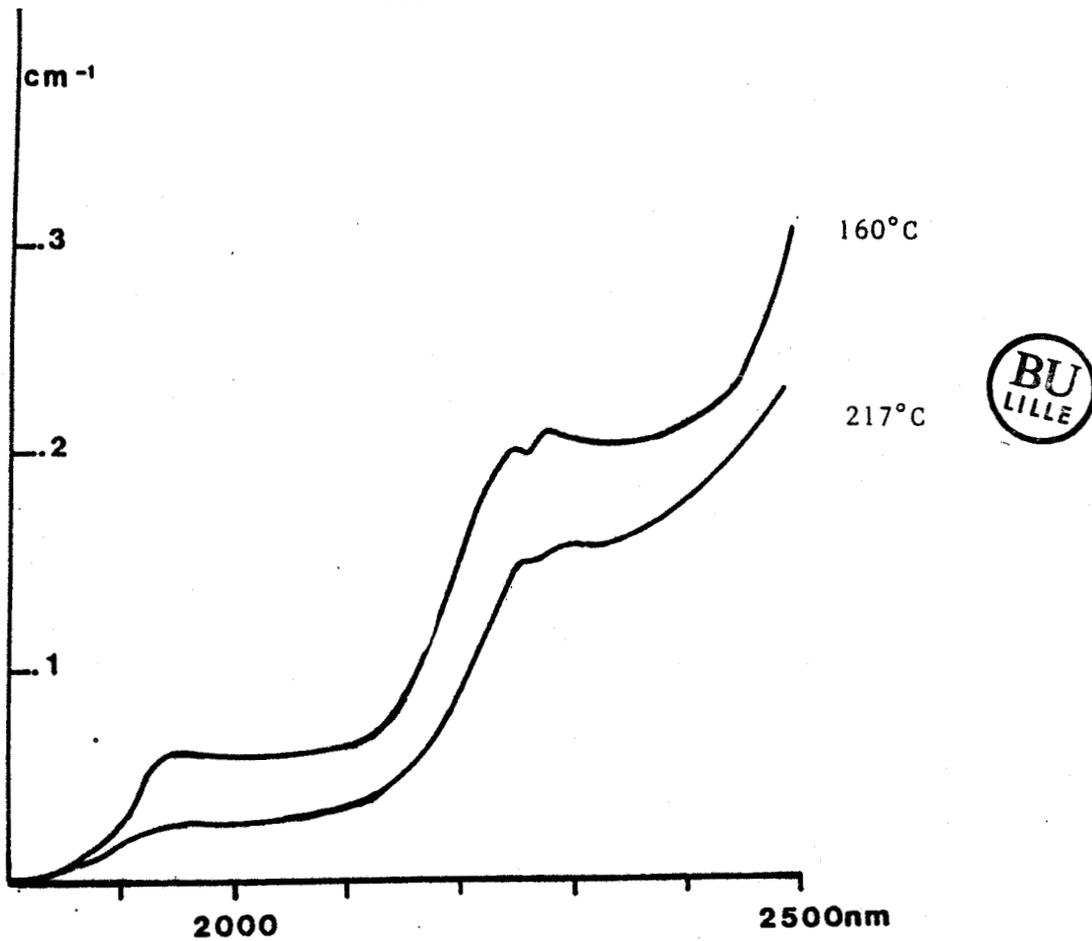


Figure III.16 Spectres proche de deux cristaux ayant respectivement
poussé à 160 et 217°C

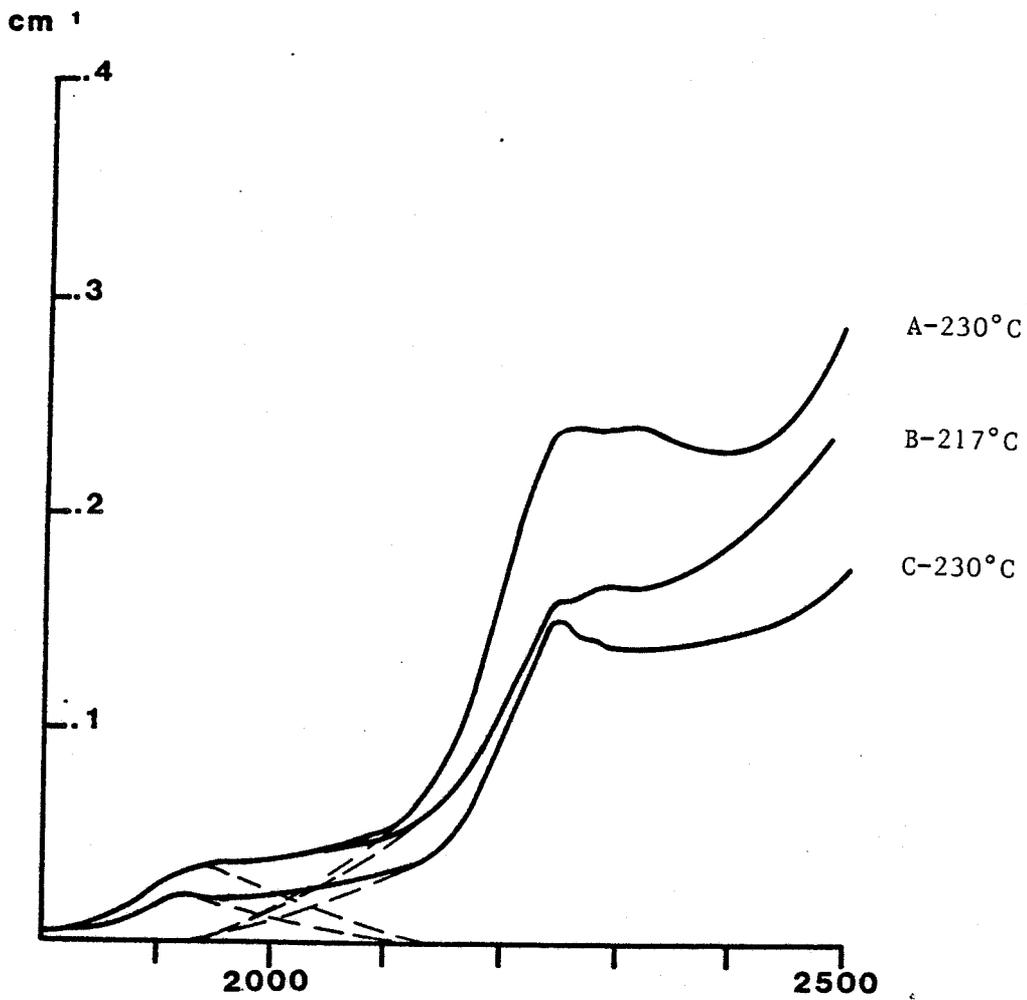


Figure III.17 spectres NIR de trois cristaux ayant poussé à haute température.



influence peu la sensibilité de la méthode. Elle décale simplement légèrement les fréquences de vibration d'absorption.

b) Influence de l'orientation cristallographique

L'influence de l'orientation cristallographique est plus importante que celle de la température.

i) Comme dans le domaine $4000-2500\text{ cm}^{-1}$, la sensibilité dépend de l'orientation cristallographique du cristal. La méthode est plus sensible quand le faisceau est parallèle à l'axe \vec{c} du cristal. La figure III-15 montre les spectres proche infra rouge obtenus sur le même cristal pour 2 orientations cristallographiques différentes.

ii) Similairement au quartz, la berlinite est anisotrope excepté suivant l'orientation \vec{c} . Cette anisotropie donne lieu à des interférences sur le faisceau transmis dont l'amplitude est proportionnelle à l'épaisseur de la lame. Il est donc préférable de réaliser les spectres proche infra rouge sur des lames basales qui donnent une meilleure sensibilité et ne produisent pas d'interférences.

Spectres NIR de différents cristaux de berlinite

Après avoir cerné les paramètres importants, nous avons caractérisé les spectres proche infra rouge de cristaux ayant poussé à basse et haute température (le taux de remplissage étant fixé à 80%) mais aussi de cristaux ayant poussé à des températures similaires mais ayant une provenance différente ou ayant été synthétisés à des moments différents. Tous les cristaux proviennent de croissance Z (le germe est parallèle à une lame basale (0001)). La figure III-16 présente les spectres de deux cristaux ayant respectivement poussé à 160°C et 230°C . Pour chaque cristal l'eau apparaît à la fois sous forme d'eau moléculaire et sous forme de défauts ponctuels. Le cristal synthétisé à basse température est plus humide et contient plus d'eau moléculaire et plus de défauts ponctuels. Toutefois si l'on compare les surfaces des deux pics grossièrement déconvoluées pour les deux cristaux, le défaut dont la proportion s'est le plus accrue à 160°C semble être l'eau moléculaire.

La figure III-17 présente les spectres NIR de cristaux ayant poussé à haute température. Les origines et conditions de croissance des trois cristaux A, B et C sont réunies dans le tableau ci-dessous.

cristal	A	origine	USTL	conditions :	H_2SO_4	- 230°C	
	B		SICN		217°C		$v = 0,17$ mm/J/face
	C		USTL		-230°C - H_2SO_4		9,5 M

Les spectres ont été obtenus sur des échantillons de 3,1 à 3,9 mm d'épaisseur contenant le germe dont l'épaisseur varie approximativement de 0,6 à 0,75 mm. Si nous avions découpé le germe qui est au coeur des cristaux, nous aurions dû réaliser nos spectres sur des échantillons de 1,2 à 1,6 mm d'épaisseur, ce qui est bien trop faible pour réaliser des mesures précises.

Ces cristaux ont un contenu en eau (mesuré par spectrométrie infra rouge conventionnelle sur tout le spectre (méthode des minéralogistes)) de 3000 à 5000 ppm loin du germe. Le spectre proche infra rouge de ces cristaux montre que l'eau s'y présente à la fois sous forme moléculaire et sous forme de défauts ponctuels. De plus on remarque que ces cristaux qui ont poussé dans des conditions voisines ont des concentrations totales en eau différentes (eau moléculaire en inclusions + défauts ponctuels). Les deux types de défauts ont d'ailleurs des concentrations qui varient dans le même sens (elles augmentent ou diminuent ensemble). Comme ces cristaux ne contenaient ni fissure, ni dislocation émergente détectable optiquement, on peut penser que la vitesse de croissance mal contrôlée explique les différences observées entre les cristaux. On ne peut donc pas corrélérer les concentrations en eau dissoute et dans les micro-inclusions avec les conditions de croissance.

Cette étude montre une fois de plus l'importance du contrôle de la vitesse de croissance une fois les conditions T et P optimisées. Il serait intéressant de caractériser le profil des deux types de défauts de part et d'autre du germe comme nous l'avons fait en spectrométrie infra rouge. Seulement une bonne sensibilité nécessite une épaisseur d'échantillon d'au moins 3 mm ce qui est incompatible avec la caractérisation propre d'un profil vu la taille des cristaux.

III - 4 : DISCUSSION

Ces résultats obtenus sur différents cristaux de berlinite nous montrent trois points essentiels.

i) Les conditions de croissance p et T , qui restent en principe fixes au cours d'une croissance, ont une influence différente sur la concentration d'eau introduite dans le cristal. La pression a peu d'influence contrairement à la température. Au cours de cette discussion, nous tenterons d'expliquer ces résultats en appliquant au cas de la berlinite un modèle thermodynamique simple qui a déjà été élaboré pour le quartz par DOUKHAN et TREPIED [17]. Ce modèle s'applique aux défauts ponctuels de substitution.

ii) La vitesse de croissance est un paramètre qui influence également fortement sur le contenu en eau des cristaux qu'elle soit sous forme moléculaire ou même dans une moindre mesure sous forme de défauts ponctuels. Il apparaît en fait qu'elle est beaucoup plus difficile à contrôler que les paramètres pression et température et semble d'ailleurs varier fortement au cours d'un même cycle de croissance. Ce paramètre représente également un "poison" pour l'interprétation des résultats quand on veut connaître l'influence des autres paramètres.

iii) Les meilleurs cristaux de berlinite sont actuellement encore beaucoup plus humides que les cristaux de quartz les plus secs (800 ppm atomique contre 50 à 100 ppm atomique). De plus l'eau semble pour une bonne part être introduite sous forme de défauts ponctuels ce qui n'était pas le cas des cristaux de quartz très humides qui contenaient essentiellement de l'eau moléculaire. Le dédoublement du pic centré sur 2300 nm semble d'ailleurs indiquer la présence de plusieurs défauts ponctuels. Nous aborderons ce problème dans un prochain paragraphe.

Au vu de ces résultats nous essaierons de répertorier les différents facteurs liés soit aux modes de croissance soit à la structure de la berlinite qui peuvent conduire à de tels contenus en eau.

III-4-1 : Modèle thermodynamique de la concentration d'équilibre de défauts ponctuels de substitution dans la berlinite en fonction de T et p

Comme la structure exacte des défauts ponctuels de la berlinite n'est pas encore élucidée nous avons supposé, par analogie avec le quartz, qu'une

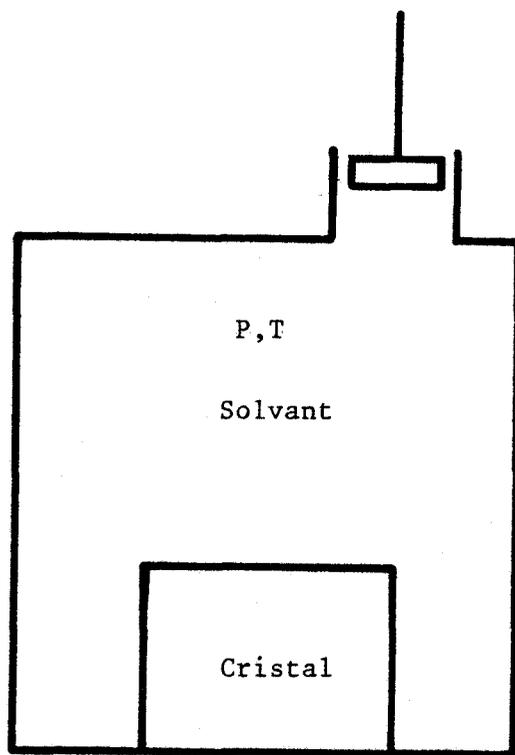


Figure III.18 Système thermodynamique
simplifié de l'autoclave

molécule AlPO_4 est substituée par 4 molécules H_2O donnant lieu aux deux défauts $(4\text{H})_{\text{Al}}^{\bullet}$ et $(4\text{H})_{\text{P}}^{\prime}$ (. et ' représentant respectivement une charge positive et négative). La neutralité électronique impose que les deux défauts soient en concentration égale.

La figure III-18 représente le système thermodynamique simplifié de la croissance de cristaux de berlinite. Le cristal de berlinite est immergé dans une solution de croissance contenu dans un autoclave fermé où règnent la température T et la pression p . Nous supposons ce système thermodynamique à l'équilibre c'est-à-dire que son enthalpie libre est minimum. Le calcul de cette énergie de Gibbs va nous permettre de calculer la concentration d'équilibre de défauts ponctuels.

Introduire n défauts de chaque type (c'est-à-dire $n(4\text{H})_{\text{Al}}^{\bullet} + n(4\text{H})_{\text{P}}^{\prime}$) augmente l'énergie de Gibbs du système. Si nous prenons comme état standard ($G = 0$) le système constitué par un cristal parfait (sans eau) et $N_{\text{H}_2\text{O}}$ molécules d'eau, le tout à la température T et la pression P , l'énergie de Gibbs du système étant égale à $G_{\text{cristal}} + G_{\text{fluide}}$, l'augmentation de cette énergie consécutivement à l'introduction de n défauts ponctuels peut être décomposée en plusieurs termes :

. $4n$ molécules d'eau sont prises de la solution dont l'énergie de Gibbs est alors diminuée de $4n g(T,p)$, où $g(T,p)$ est l'énergie de Gibbs moléculaire de l'eau à T et p

. on crée $n(4\text{H})_{\text{Al}}^{\bullet}$ et $n(4\text{H})_{\text{P}}^{\prime}$ défauts dont les énergies de formation sont respectivement G_{fAl} et G_{fP} . L'énergie de Gibbs du système augmente de

$$n(G_{\text{fAl}} + G_{\text{fP}}) = n G_{\text{f}} \quad \text{Eq. III-4}$$

. introduire n défauts $(4\text{H})_{\text{Al}}^{\bullet}$ et $(4\text{H})_{\text{P}}^{\prime}$ dans le cristal induit une entropie de mélange. Si le cristal parfait est formé de N sites Al et N sites P, après l'introduction de n défauts substitutionnels $(4\text{H})_{\text{Al}}^{\bullet}$ et $(4\text{H})_{\text{P}}^{\prime}$ le cristal est formé de $N+n$ sites Al et $N+n$ sites P.

L'entropie de mélange est dans le cas d'une solution solide idéale pour les sites Al

$$S_{Al}^{mel} = k \ln \frac{(N+n)!}{N!n!} \quad \text{Eq.III-5}$$

Celle des sites P est bien sur identique.

La variation d'énergie de Gibbs qui en résulte vaut :

$$-TS^{mel} = -2k T \ln \frac{(N+n)!}{N!n!} \quad \text{Eq.III-6}$$

Après l'introduction de n défauts de chaque type, l'énergie de Gibbs totale a varié d'une quantité $\Delta G(T,P,n)$

$$\Delta G(T,P,n) = n G_f - 4n g(T,p) - 2k T \ln \frac{(N+n)!}{N!n!} \quad \text{Eq.III-7}$$

En minimisant l'énergie de Gibbs à T et P donné on obtient la concentration d'équilibre des deux défauts

$$C(T,p) = \frac{n}{N+n} = \exp - \frac{\{G_f - 4g(T,p)\}}{2kT} \quad \text{Eq.III-8}$$

en posant $G_f = H_f - TS_f$ et en supposant que H_f et S_f sont indépendants de P et T

$$C(T,p) = A \exp \frac{-H_f - 4g(T,p)}{2kT} \quad \text{avec } A = e \frac{S_f}{2k} \quad \text{Eq.III-9}$$

Cette concentration en poids vaut

$$C(T,p) = \frac{18}{122} C(T,p) = 0,073 A \exp - \frac{H_f - 4g(T,p)}{2kT} \quad \text{Eq.III-10}$$

(18 et 122 étant les masses moléculaires respectives de H_2O et de $AlPO_4$).

L'influence de la pression sur $C(T,P)$ provient de $g(T,P)$. Si T_0 et P_0 définissent l'état standard

$$g(T,p) = g(T_0, P_0) + \int_{P_0}^P v dp + \Delta g(T, p_0) \quad \text{Eq.III-11}$$

$$C(T,P) = 0,147 \exp \frac{S_f}{2k} \exp - \frac{H_f - 4\Delta g(T, P_0)}{2kT} \exp \frac{2 \int v dp}{kT} \quad \text{Eq.III-12}$$

Cette relation montre que si H_f et S_f sont indépendants de la pression, la concentration d'équilibre d'eau dissoute sous forme de défauts de substitution à température constante augmente avec la pression. Il est possible de faire une estimation grossière de cette dépendance en température en supposant que la solution est de l'eau pure. Les données thermodynamiques pour l'eau pure ont été tabulées par BURNHAM et al. [47]. Elles conduisent aux résultats suivants :

si C_0 est la concentration d'équilibre à $T = 200^\circ\text{C}$ $P = 100$ bars

$$C(200^\circ\text{C}, 200 \text{ bars}) = 1,12 C_0 \quad C(200^\circ\text{C}, 500 \text{ bars}) = 1,54 C_0$$

$$C(200^\circ\text{C}, 1 \text{ kbar}) = 2,6 C_0 \quad C(200^\circ\text{C}, 3 \text{ kbar}) = 20 C_0$$

C augmente d'autant plus rapidement avec P que la pression est élevée.

Il apparaît qu'aux faibles pressions, la concentration d'équilibre n'est pas qualitativement affectée par la pression. Ce résultat ne doit pas changer trop lorsqu'on passe d'une phase liquide (eau pure) à une solution d'acide. Le terme $\int vdp$ reste petit comparé à kT .

L'influence de la température est plus difficilement appréciable. Deux termes font intervenir la température. Le premier $\exp -H_f/2kT$ augmente avec la température, le second $\exp\{2g(T,p)/kT\}$ a une dépendance en température plus compliquée. Si on suppose toujours que la solution de croissance est de l'eau pure, on s'aperçoit d'après les tables de BURNHAM et al que $g(T, 100 \text{ bars})$ décroît plus ou moins linéairement entre 140 et 200°C et décroît de plus en plus rapidement entre 200 et 400°C . Dans ce domaine de température

$\exp \frac{2g(T, P_0)}{kT}$ décroît très fortement quand T augmente. Si on suppose que la variation de $g(T, P_0)$ reste sensiblement la même dans le cas d'une solution de croissance acide, il apparaît que les cristaux synthétisés entre 200 et 400°C seront beaucoup plus secs que ceux qui ont poussé à plus basse température (140°C - 180°C par exemple)

Ce résultat est valable tant que l'eau n'est pas introduite sous forme de petites bulles dont la quantité n'est pas calculable par la thermodynamique d'équilibre. La quantité d'eau en inclusions et sans doute aussi celle sous forme de défauts ponctuels augmentent lorsque la vitesse de croissance augmente comme l'ont montré les résultats de spectrométrie infra rouge et les profils de concentrations.

Les premiers résultats de cette étude ont conduit à changer les conditions de croissance. Les meilleurs résultats sont actuellement obtenus avec une température élevée (200°C à 250°C), une faible pression (80% du taux de remplissage et une faible vitesse de croissance (0,1 à 0,2 mm/J/face)). Ce sont bien sûr des conditions favorables pour une faible concentration d'équilibre d'eau dissoute (sous forme de défauts ponctuels) mais il nous apparaît actuellement que la vertu principale de ces conditions de croissance est qu'elle entraîne un moindre écart à l'équilibre. Il nous semble en effet que l'essentiel de l'eau présente dans les cristaux correspond à de l'eau moléculaire (inclusions donc eau hors équilibre) et à une sursaturation en défauts ponctuels (également hors d'équilibre). Les conditions de croissance indiquées, bien que peu pratique (acide à haute température = danger) semblent correspondre à des vitesses de croissance plus lentes mais surtout plus régulières. La clé du problème pourrait bien se situer dans une régulation très minutieuse de la température avec des concentrations en $AlPO_4$ dans la solution assez faibles. Il est également très important de contrôler précisément la stoechiométrie des cristaux. Chaque Al en site P sera compensé par 2 protons détectés en IR et NIR. Pour détecter 2000 ppm atomique de défauts compensateurs il suffit d'un écart de stoechiométrie de 0,1%.

III-4-2 : Origine du pic centré sur 2300 nm

D'après [32], le pic centré sur 2300 nm dans le spectre proche infra rouge du quartz est dû au mode de vibration flexion extension de la molécule SiOH. Dans la berlinite deux molécules équivalentes à la molécule SiOH peuvent exister. Il s'agit des molécules Al-O-H et P-O-H qui doivent donner lieu à deux pics distincts dans le proche IR. Nous supposons donc que le dédoublement du pic centré sur 2300 nm est dû à la présence dans le matériau des deux molécules Al-OH et P-OH. Les différents défauts que peuvent former des molécules Al-OH et P-OH sont sans doute pour l'essentiel :

- . les défauts de substitution ou les défauts de type interstitiels décrits précédemment
- . les défauts de non stoechiométrie présentant un rapport $\frac{[Al]}{[P]} > 1$
- . les impuretés aliovalentes compensées par un nombre de protons adéquat sont aussi une origine possible d'humidité. Dans le cas d'une impureté M, on pourra vraisemblablement détecter en NIR vers 2300 nm l'absorption due à la molécule M-O-H.

III - 5 : LA PRECIPITATION DE L'EAU

Similairement au quartz humide, la berlinite portée à haute température pendant un temps suffisamment long devient blanchâtre. Ce phénomène est dû à la précipitation de l'eau sous forme de bulles qui diffusent la lumière quand leur taille devient suffisamment grande (ordre de grandeur de $\lambda_{\text{visible}} \cong 0,1 \mu\text{m}$). L'eau précipitée en bulles est alors aisément observable en microscopie électronique. Nous avons caractérisé l'aspect de la précipitation en fonction du temps et de la température du recuit mais aussi en fonction de la concentration initiale afin de mieux comprendre les mécanismes de ce phénomène.

III-5-1 : Résultats

Les figures III-20 à III-26 montrent l'aspect de la précipitation en fonction de conditions de recuit temps-température différentes et pour des échantillons diversement humides. Pour un échantillon de concentration donnée, on peut tout d'abord distinguer deux domaines de température dont la frontière dépend de la concentration en eau.

Pour des recuits effectués à des températures modérées pendant un temps suffisamment long, les échantillons présentent une densité de bulles de taille homogène réparties uniformément. Si le temps de recuit augmente, la densité de bulles augmente mais leur taille reste sensiblement identique, figure III-20-a. Pour des recuits effectués à plus haute température, la durée de recuit devient un facteur critique qui influence énormément l'aspect de la précipitation. Pour les durées de précipitation très courtes l'eau précipite sous forme de petites bulles uniformément réparties comme à basse température. Pour les durées un peu plus longues, au contraste dû aux petites bulles s'ajoute un contraste en "grain de café" (figure III-22-a). Si nous nous référons à l'étude de GUYOT [48] sur le contraste des inclusions, le contraste que nous observons ne peut pas être attribué à un précipité.

Pour les temps de recuit légèrement plus élevés, le contraste de ces défauts évolue et est plus facilement interprétable (Figure III-22-b). On s'aperçoit qu'il s'agit de boucles de dislocations accrochées à une petite bulle. Par analyse stéréographique, on a montré qu'elles sont contenues dans les plans $\{11\bar{2}0\}$. En recherchant les conditions de diffraction \bar{g} pour

lesquelles les dislocations sont hors contraste c'est-à-dire pour lesquelles on a $\vec{g} \cdot \vec{b} = 0$, on a montré que ces dislocations ont pour vecteur de Burgers \bar{a} . La précipitation de l'eau s'accompagne donc de la formation de boucles de dislocation sessile à condition que la température soit suffisamment grande.

Dans certains cas, nous avons observé que la surface que borde la dislocation sessile présente un système de franges qui est cohérent avec une faute d'empilement non conservative, figure III-23.

On peut donc penser que la dislocation sessile associée à la bulle d'eau est une partielle (\vec{b} pourrait être égale à $\frac{\vec{a}}{2}$). En augmentant le temps de recuit, on note que les surfaces fautées disparaissent. Les petites bulles d'eau sont alors associées à des boucles de dislocations parfaites. Ces résultats nous autorisent à penser que ces boucles de dislocations sessiles parfaites sont donc créées par formation successive de deux boucles de dislocations sessiles imparfaites. On peut imaginer que dans un premier temps une première boucle de dislocation de vecteur de burgers $\frac{\vec{a}}{2}$ par exemple est initiée. Pour des raisons énergétiques, quand la boucle a atteint un certain rayon R et la faute la surface πR^2 , une seconde boucle est initiée lorsque le rayon de la seconde boucle augmente, la surface fautée diminue ainsi que l'énergie de faute. Lorsque le rayon de la seconde boucle rejoint celui de la première boucle, elles se recombinent pour former une boucle de dislocation parfaite de vecteur de burgers \bar{a} ($a = \frac{a}{2} + \frac{a}{2}$). Aucune observation microscopique n'a permis de montrer la présence simultanée des deux boucles de dislocation partielles de rayons différents. On peut donc penser que le temps qui sépare la formation de la seconde boucle et la recombinaison des deux boucles est très court. Ce mode de formation d'une boucle de dislocation sessile parfaite sera abordé d'un point de vue énergétique dans la discussion qui suit la présentation de ces résultats.

Pour les temps de recuits plus longs, les boucles de dislocation sessile ont encore grandi et se sont rencontrées pour former des jonctions. On aboutit ainsi à un réseau tridimensionnel de dislocations. De nombreuses dislocations sont alors connectées entre elles. Les plus petites vont alors se vider aux dépens des plus grandes par diffusion de leur matière le long

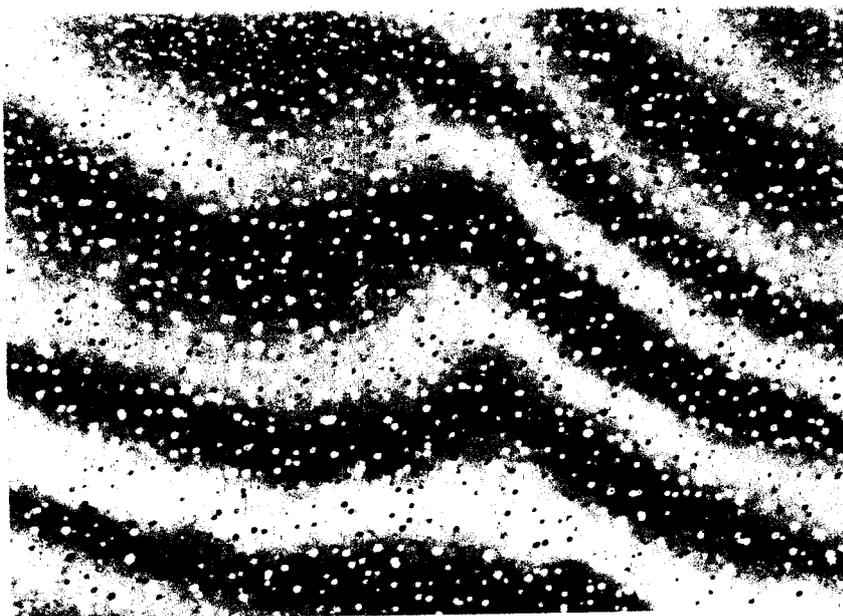


Photo III.20a

Cristal ayant poussé à 170°C en H_3PO_4 . Recuit à 350°C pendant 3 heures.

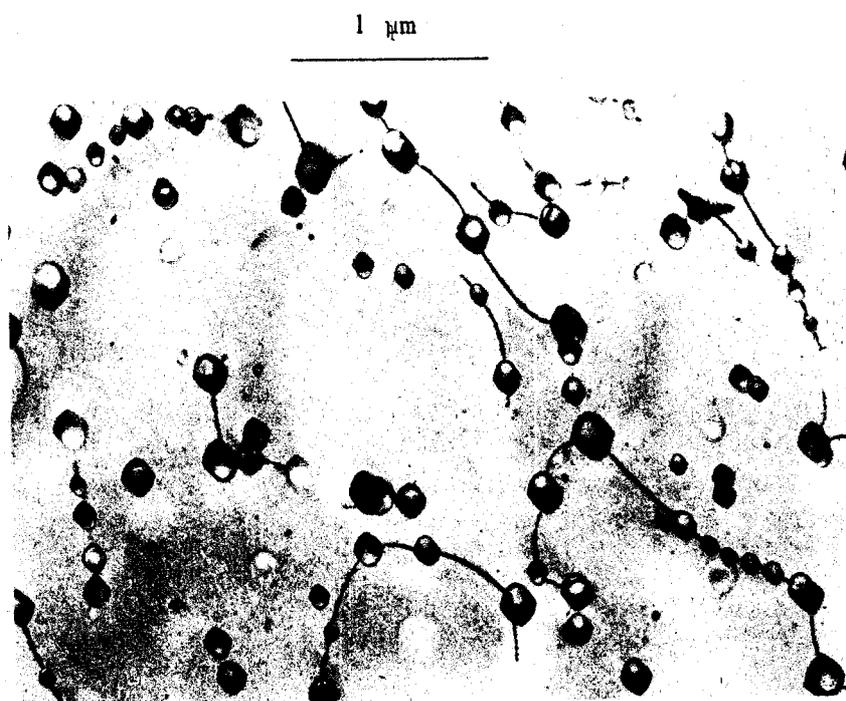


Photo III.20b

Cristal ayant poussé à 170°C en H_3PO_4 . Recuit à 400°C pendant 1 heure

1 μ m

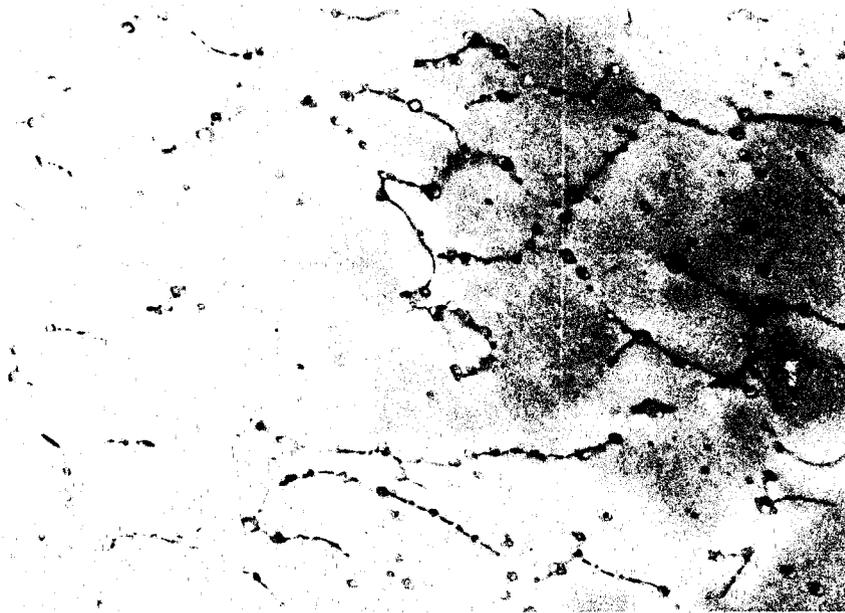


Photo III.20c

Cristal ayant poussé à 170°C en H_3PO_4 . Recuit à 500°C pendant 6 mn

1 μm

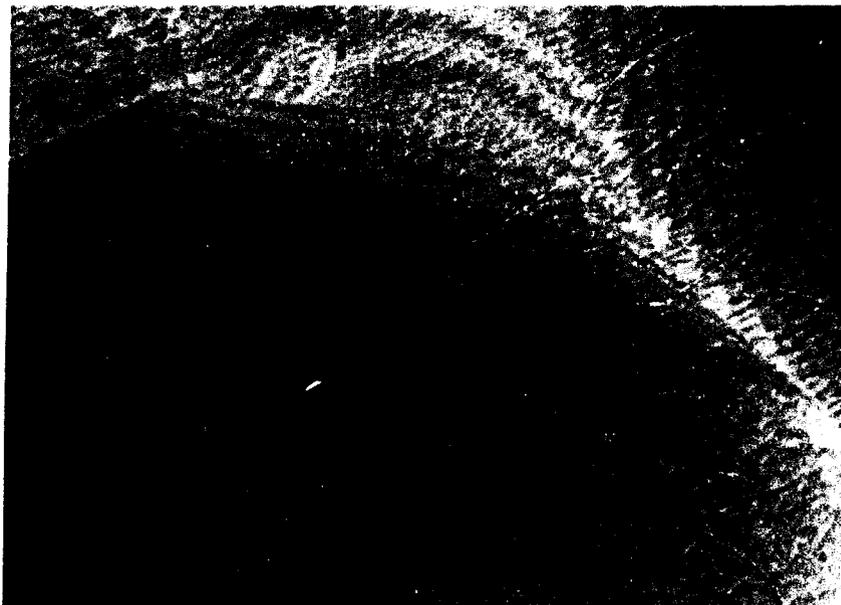
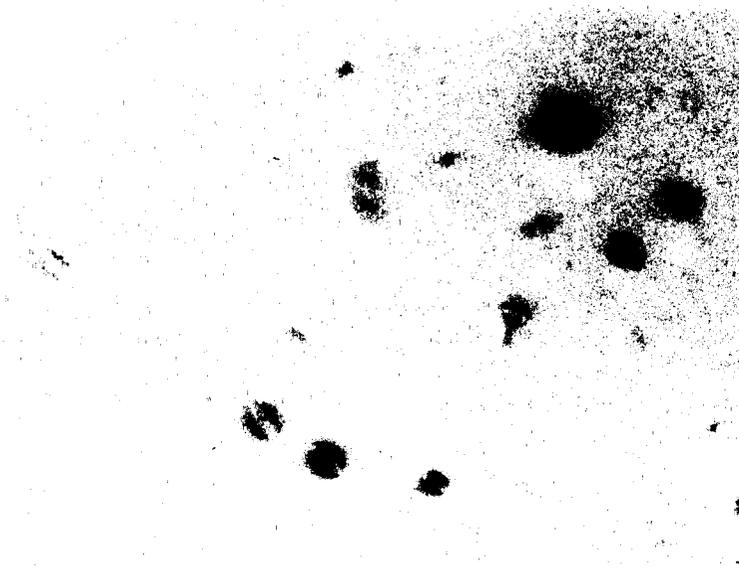


Photo III.20d

Cristal ayant poussé à 200°C en H_2SO_4 . Cristal sec recuit à 527°C pendant 100 mn

Bas de précipitation apparente.

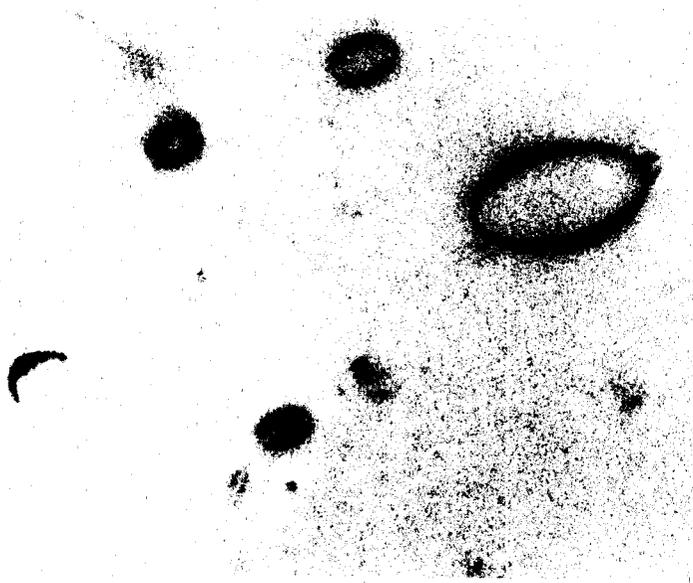
1 μm



0.1 μm

Photo III.22a

Echantillon recuit à 400°C pendant quelques minutes.
On note le contraste en grain de café.



0.1 μm

Photo III.22b

Echantillon recuit à 400°C pendant quelques minutes.
Le contraste en grain de café s'efface et laisse place à des boucles
de dislocation attachées à des bulles d'eau.

0.1 μm

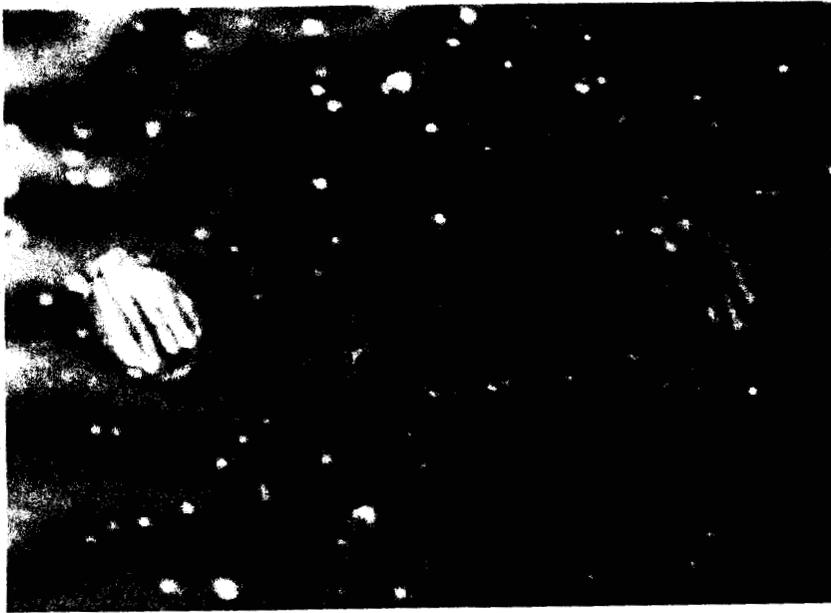


Photo III.23

Echantillon recuit à 490°C pendant 3 mn. Debut de la précipitation:
Les boucles de dislocation créées sont partielles ($b = \frac{a}{2}$). la surface
fautée donne un système de franges caractéristique.

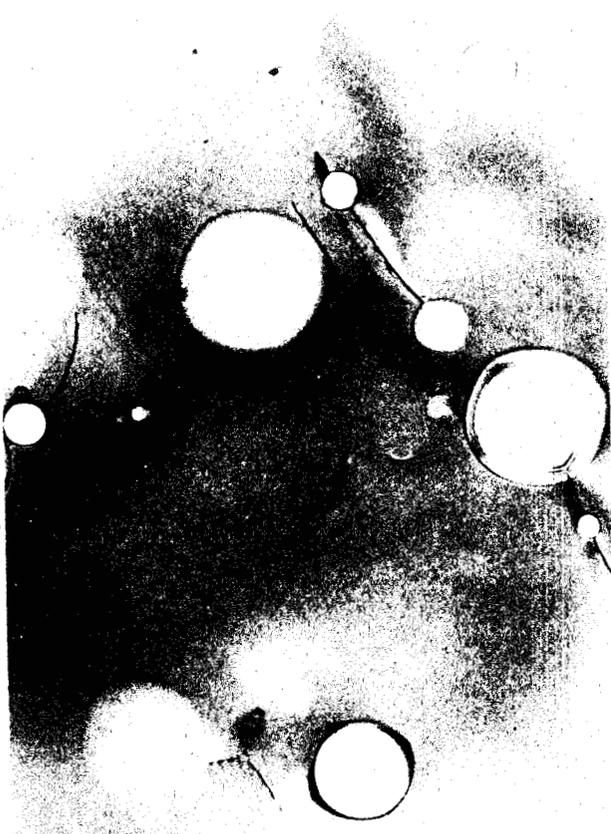


Photo III.24

Echantillon recuit à 827°C pendant 100 mn

2 μm

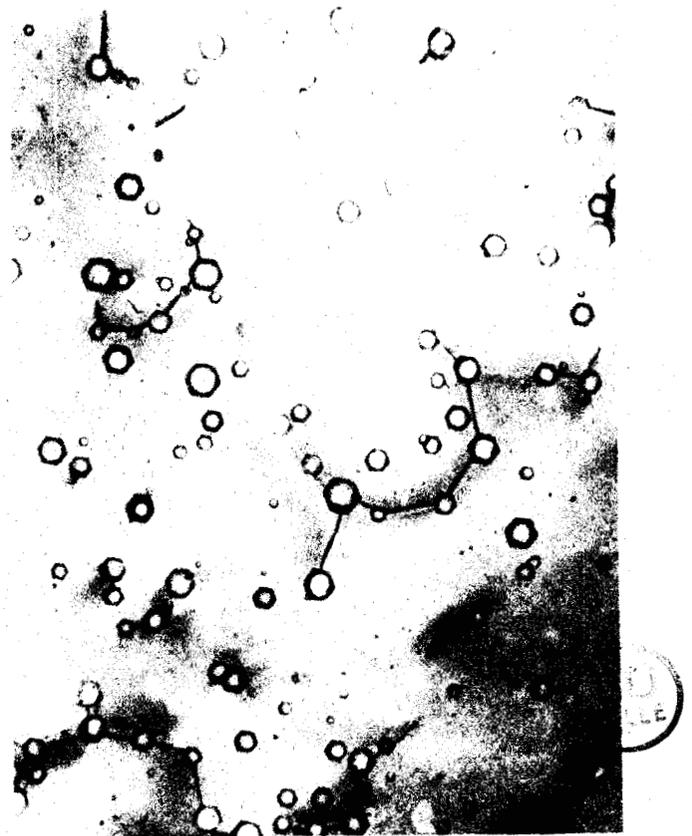


Photo III.25

Echantillon recuit à 527°C pdt 100 mn
Lame basale

1 μm



Photo III.26

Reprise de croissance. Acet endroit le cristal est de très mauvaise qualité.
Echantillon recuit à 527°C pendant 100 mn

du coeur des dislocations afin de minimiser l'énergie de surface bulle-matière. Au cours du recuit la densité de bulles est en constante diminution, figure III-24. Lorsque la majeure partie de l'eau a précipité, les bulles tendent vers des formes géométriques simples limitées par des surfaces cristallographiques de bas indices (cristaux négatifs), figure III-25.

Augmenter la température du recuit accélère la succession des étapes. Partir d'un cristal plus humide conduit principalement à des densités de bulles plus grandes à température de recuit équivalente. On abaisse alors également la température limite de nucléation de boucles de dislocation sessile (pour 10 000 ppm atomique elle est approximativement de 400°C pour 2000 à 5000 ppm, elle est d'environ 500°C : une équivalence entre la concentration en eau et la température limite n'a pas pu être faite de façon précise à cause des hétérogénéités qui existent au coeur des cristaux étudiés). La figure III-26 montre le type d'hétérogénéités que peuvent contenir les cristaux de berlinite et que met bien en évidence l'observation en MET de l'échantillon correctement recuit.

III-5-2 : Discussion

Au cours de cette discussion, nous aborderons successivement :

- . l'origine de l'existence de deux domaines de température. Le domaine supérieur correspond aux températures auxquelles les boucles de dislocations sessiles sont nucléées par opposition au domaine de basse température dans lequel aucune boucle de dislocation sessile ne peut être initiée. Nous commenterons également l'influence du contenu en eau des cristaux recuits sur la température qui sépare les deux domaines
- . les mécanismes fondamentaux de la précipitation de l'eau n'ont pas pu être mis en évidence par l'expérimentation. Nous essaierons de définir les différents modes de précipitation qui sont applicables à la berlinite.

III-5-2-1 : Origine des boucles de dislocations sessiles à haute température

Les boucles de dislocation sessiles sont donc créées afin de relaxer la pression interne des bulles d'eau précipitée et permettre à la bulle de

continuer de croître. Ce phénomène est limité à un domaine de température élevé dont la limite inférieure dépend de la concentration en eau du cristal. Nous allons décrire ce mécanisme par des considérations énergétiques.

Créer une boucle de dislocation sessile, c'est augmenter l'énergie du cristal. D'après [49] l'énergie élastique d'une boucle de dislocation sessile de rayon r et de vecteur de Burgers a perpendiculaire au plan de la boucle vaut dans l'approximation de l'élasticité isotrope qui est une approximation tout à fait acceptable pour la berlinite

$$E(r) = \frac{\mu a^2 r}{2(1-\nu)} \left\{ \ln \frac{4r}{\rho} - 1 \right\}$$

r : rayon de la bulle

μ : module de cisaillement

ν : coefficient de poisson

a : vecteur de Burgers

ρ : rayon de coeur de la dislocation

Dans le cas où la dislocation sessile est dissociée, on crée tout d'abord une boucle de dislocation de vecteur de burgers $\frac{a}{2}$ plus une surface fautée. L'énergie totale vaut alors

$$E(r) = \frac{\mu a^2 r}{8(1-\nu)} \left\{ \ln \frac{4r}{\rho} - 1 \right\} + \gamma \pi r^2$$

Si γ n'est pas trop grand, il sera énergétiquement plus facile de former une dislocation de vecteur de Burgers $\frac{a}{2}$. Lorsque r sera tel que $\gamma \pi r^2$ ne sera plus négligeable, on formera la seconde dislocation partielle. γ n'est pas connu et dépend énormément des impuretés. Des expériences de recuit réalisées sur de l'améthyste riche en Aluminium ont révélé des surfaces fautées 2 à 4 fois plus grandes que celles mesurées dans le quartz [50].

Un calcul simple montre que l'énergie gagnée par la formation d'une dislocation partielle plutôt que par une parfaite est très importante surtout au début. En fait l'énergie de nucléation est sensiblement divisée par 4, ce qui est tout à fait appréciable. Ajouter une molécule $AlPO_4$ dans le demi

plan supplémentaire augmente le rayon de la boucle d'une quantité δr et augmente son énergie de δE

$$\delta E = \frac{\mu a^2}{8(1-\nu)} \left(\text{Ln} \frac{4r}{\rho} \right) \delta r$$

Par contre on a ainsi relaxé la pression interne de la bulle et permis la précipitation d'un nouveau défaut eau en sursaturation.

L'énergie de Gibbs du cristal diminue alors d'une quantité δG

$$\delta G = k T \text{Ln} \frac{c}{c_0}$$

c : concentration en eau du cristal

c_0 : concentration d'équilibre en eau du cristal aux conditions de recuit p et T

Pour que la boucle de dislocation s'étende, il faut que l'énergie gagnée par la précipitation de nouveaux défauts, compense l'augmentation de l'énergie élastique de la boucle de dislocation. On doit donc avoir :

$$k T \text{Ln} \frac{c}{c_0} > \frac{\mu a^2}{2(1-\nu)} \text{Ln} \left(\frac{4r}{\rho} \right) \delta r$$

Cette équation est très restrictive pour les faibles r . C'est en fait la nucléation de la boucle qui est l'étape difficile.

Créer une boucle de vecteur de burgers $\frac{a}{2}$ sera beaucoup plus facile puisque pour les rayons petits $\gamma \pi r^2$ est faible l'équation précédente devient

$$k T \text{Ln} \frac{c}{c_0} > \frac{\mu a^2}{8(1-\nu)} \text{Ln} \left(\frac{4r}{\rho} \right)$$

Cette équation montre qu'à basse température et pour les concentrations trop faibles, le gain d'énergie de Gibbs peut être insuffisant et la nucléation de boucle de dislocation sessile même partielle est impossible. La température qui définit la frontière des domaines de précipitation avec ou sans nucléation de boucles de dislocation sessile dépend donc de la concentration c en eau du cristal et sera d'autant plus basse que cette concentration est élevée.

III-5-2-2 : Mécanisme de précipitation

La spectrométrie infra rouge et proche infra rouge nous a montré que l'eau pouvait être présente dans le réseau cristallin sous forme d'eau moléculaire ou sous forme de défauts ponctuels. Ces différents types de défauts peuvent induire des mécanismes de précipitation différents que nous allons examiner en détail. Pour mieux comprendre ces mécanismes nous allons considérer successivement deux cas différents. Le premier suppose que l'eau est présente en totalité sous forme de défauts ponctuels. La précipitation est alors régie par la nucléation et la croissance de bulles. Dans le second cas l'eau est supposée présente sous forme de petites inclusions qui peuvent ne pas être détectées en MET. La précipitation observée en MET après recuit consiste alors en une diffusion entre ces petites inclusions telle que les plus grosses d'entre elles grossissent aux dépens des plus petites qui disparaissent.

Dans les deux cas le transport d'eau doit se faire via la mobilité des défauts ponctuels quels qu'ils soient et leur diffusivité gouvernera la cinétique de précipitation.

1er Cas : Nucléation et croissance

Le premier stade d'une telle précipitation nécessite la formation de germes de taille critique qui, dans un second temps, croîtront aux dépens des défauts en sursaturation dans la matrice. Ce modèle est adapté des théories de Volmer, Becker et Döring sur la condensation d'un gaz en sursaturation (théorie détaillée dans CHRISTIAN 1981 [51]). Elle suppose que les atomes ou molécules A dissous dans la matrice B se meuvent librement comme les molécules d'un gaz. Elles peuvent former des embryons qui constituent la phase condensée. Ces embryons sont supposés sphériques. Si g^C et g^G sont respectivement les énergies de Gibbs de la phase condensée et de la phase gazeuse, la formation d'un embryon de rayon r contenant n molécules A change l'énergie de Gibbs du cristal d'une quantité

$$\Delta G = n(g^C - g^G) + 4 \pi r^2 \gamma$$

Eq.III-17

Si v^c est le volume moléculaire de la phase condensée $v^c = \frac{4\pi r^3}{3n}$

$$\Delta G = n \Delta g + 4\pi\gamma \left(\frac{3v^c}{4\pi}\right)^{2/3} \times n^{2/3} \quad \Delta g = g^c - g^g$$

$$= n \Delta g + n\gamma n^{2/3}$$

$$n = 4\pi \left(\frac{3v^c}{4\pi}\right)^{2/3}$$

Puisqu'il y a sursaturation de la phase gazeuse $\Delta g < 0$. Dans ce cas ΔG passe par un maximum pour un nombre critique n^* de molécules qui forment un embryon critique. En calculant $\frac{\partial \Delta G}{\partial n} = 0$ on trouve les caractéristiques de cet embryon critiques qui sont :

$$n^* = \left(-\frac{2n\gamma}{3\Delta g}\right)^3 \quad ; \quad r^* = -\frac{\gamma n^{3/2}}{3\sqrt{\pi} \Delta g} \quad ; \quad \Delta G^* = \Delta G(n^*) = \frac{4\gamma^3 n^3}{2\Delta g^2}$$

Eq. III-18

Eq. III-19

Eq. III-20

Nous appliquons ce modèle au cas de la berlinite en considérant que les défauts ponctuels $(2H_2O)_2AlPO_4$ constituent la phase gazeuse. Si C est la concentration en eau du cristal et C_0 la concentration d'équilibre $\Delta g = k T \ln \frac{C}{C_0}$. γ n'est pas connu dans le cas de la berlinite. Pour le quartz il est supposé être égal à $0,3 \text{ J/m}^2$, valeur que présente certainement une grande imprécision et qui de plus doit dépendre entre autre de la température. Dans nos calculs v^c est supposé égal au volume élémentaire d'un tétraèdre AlO_4 ou $PO_4 \cong a^2 c \sqrt{3}/12 = 3,8 \cdot 10^{-30} \text{ m}^3$. Cela donne $n = 55 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2$. Pour une température comprise entre 350 et 1000°C , pour un rapport de concentration $\frac{C}{C_0}$ compris entre 10 et 10^3 et γ compris entre $0,1$ et $0,6 \text{ J/m}^2$, on trouve que le rayon critique est toujours inférieur à 20 \AA .

n^* est donc largement inférieur au seuil de détectabilité de la microscopie électronique.

Le taux de germes critiques formés par unité de volume et de temps varie en $e^{-\frac{\Delta G^*}{kT}}$. Ce terme décroît très vite quand la température décroît et la pression augmente. La vitesse de précipitation des défauts ponctuels dépend alors du nombre de germes critiques formés par unité de temps et de la rapidité des défauts ponctuels à tomber sur les inclusions (c'est-à-dire leur diffusivité). La précipitation sera d'autant plus rapide que la température

sera élevée. Les étapes postérieures à la formation de germe critique n'ont pas été mises en équation. Il faudrait en effet tenir compte de :

- . l'augmentation de la pression interne de la pression dans l'inclusion au fur et à mesure de sa croissance
- . la formation à haute température de boucles de dislocations sessiles. Elles permettent entre autres aux défauts ponctuels de diffuser plus rapidement en empruntant leur coeur comme chemin de diffusion accélérée.

La précipitation par nucléation et croissance de germes critiques s'avère donc possible dans les cristaux assez purs où l'eau est en totalité présente sous forme de défauts ponctuels.

2ème Cas : Mécanisme de coalescence

Dans le cas où l'eau est supposée en totalité répartie en micro inclusions d'eau moléculaire, la précipitation de l'eau en grosses bulles doit être gouvernée par diffusion entre inclusions qui conduit à la croissance des grosses bulles aux dépens des plus petites. Ce phénomène peut également se produire lorsque les premières bulles sont apparues par condensation des défauts ponctuels et qu'alors la concentration de ces défauts diminue et devient proche de la concentration d'équilibre dans les conditions de recuit. Ce mécanisme d'interaction entre bulles peut être gouverné par deux mécanismes distincts :

i) Il peut être gouverné par la mobilité de la bulle par un phénomène de dissolution et recristallisation au coeur même de la bulle

ii) Le second mécanisme consiste à dissoudre la plus petite des bulles pour que les défauts ponctuels alors en sursaturation précipitent dans la plus grosse.

Le premier mécanisme s'explique par l'interaction élastique qui existe entre les bulles. Il a été démontré [52] à [55] que deux bulles au coeur desquelles règnent des pressions supérieures à la pression d'équilibre s'attirent mutuellement. L'énergie élastique d'interaction vaut (ESHELBY 1958)

$$E^{int}(d) = - \frac{15a^3 a'^3}{16d^6} \left\{ \left(p - \frac{2\gamma}{a}\right)^2 a^3 + \left(p' - \frac{2\gamma}{a'}\right)^2 a'^3 \right\} = - \frac{K}{d^6}$$

Eq.III-21

a et a' sont les rayons des deux bulles
p et p' sont les pressions internes correspondantes

La bulle la plus petite sera attirée par la plus grosse. La mobilité de la bulle serait due à un mécanisme de redissolution : redissolution de la matière $AlPO_4$ en contact avec la surface de la bulle orientée vers la plus grosse bulle et recristallisée sur la face opposée. La dissolution d'une molécule $AlPO_4$ permet à la bulle d'avancer d'une distance $\delta d = v^c / \pi a'^2$ ($v^c = a^2 c \sqrt{3}/12$ est le volume occupé par une molécule $AlPO_4$). La variation d'énergie d'interaction vaut $\delta E^{ind} = 6 K \delta d / d^7$. Si par exemple on prend deux bulles de 50 et 10 Å, de pressions internes $p = 5$ kbar et $p' = 10$ kbar et $d = 10^3$ Å, $\delta E^{int} < 10^{-9}$ eV. La force d'interaction est très petite et même négligeable. Ce mécanisme ne peut devenir efficace pour des distances très faibles de l'ordre de 100 Å. Il peut donc expliquer que les bulles dont les cristaux de croissance soient sensiblement, uniformément réparties et de tailles identiques. L'eau pourrait être introduite par le biais des chaînes polymérisées qui contiennent un certain nombre d'hydroxyles. Il y aurait réarrangement local des hydroxyles et enfin pendant la fin de la croissance, coalescence des petites bulles jusqu'à obtention d'une répartition homogène de taille plus grosse.

Le second mécanisme possible est gouverné par la minimisation de l'énergie de surface du système. Dans ce cas, les petites bulles seraient redissoutes dans la matrice et l'eau précipiterait dans les plus grosses.

La mise en équation de ce mécanisme est assez délicate et nécessite un certain nombre d'hypothèses.

Tout d'abord nous supposons que le profil de concentration en eau à proximité de la bulle est identique à celui d'une bulle isolée dans une matrice infinie

$$c(r) = C \exp \frac{2\gamma v^l}{akT} \cong C \left(1 + \frac{2\gamma v^l}{rkT}\right) \quad \text{Eq.III-22}$$

r : distance à la bulle

Le flux de défauts traversant une surface $4\pi r^2$ centrée sur cette bulle est donné par la première loi de Fick. Ce flux produit une variation du volume de la bulle.

$$\frac{dV}{dt} = 4\pi a^2 \frac{da}{dt} = 4\pi r^2 J(r)v^c = 4\pi r^2 \frac{D}{v^c} d \frac{C(r)}{dr} \quad \text{Eq. III-23}$$

En combinant les deux équations, on peut intégrer l'équation de Fick d'une distance r très proche de la surface de la bulle jusqu'à la distance moyenne entre deux bulles que nous notons ∞

$$\int_r^\infty \frac{v^c}{D} a^2 \frac{da}{dt} \frac{dr}{r^2} = c(r) - c^\infty = - \frac{v^c}{D} a^2 \frac{da}{dt} \frac{1}{r} \quad \text{Eq. III-24}$$

Nous supposons enfin que la quantité d'eau dans les bulles reste constante au cours du recuit. Pour réaliser ce calcul nous avons en effet supposé que la concentration en eau dissoute était proche de la concentration intrinsèque. Bien que la densité de l'eau précipitée dépende de la taille de la bulle par le biais de la pression interne, nous traduisons cette loi de conservation de la quantité totale d'eau en conservation du volume total des bulles et supposons donc que le volume d'eau précipité est constant au cours du recuit. On peut écrire :

$$\begin{aligned} 0 &= \sum_i 4\pi a_i^2 \frac{da_i}{dt} = \sum_i 4\pi \frac{D}{v^c} a_i [C^\infty - C(a_i)] \quad \text{Eq. III-25} \\ &= \frac{4\pi D}{v^c} \sum_i a_i \left[C^\infty - C \left(1 + \frac{2\gamma v^c}{a_i kT} \right) \right] \end{aligned}$$

que l'on peut transformer en

$$\frac{C^\infty - C}{C} = \frac{\Delta C}{C} = \frac{2\gamma v^c}{kT \langle a \rangle} \quad \text{avec } \langle a \rangle = \sum_i \frac{a_i}{n} \quad \text{Eq. III-26}$$

n étant le nombre total de bulles dans le volume de cristal analysé et $\langle a \rangle$ est le volume moyen des bulles. C^∞ est la concentration à la distance moyenne entre deux bulles et représente la solubilité minimale d'un cristal contenant des bulles.

Cette équation nous montre que la solubilité d'un cristal contenant des bulles peut être nettement supérieure à la solubilité intrinsèque. Par exemple à $T = 230^\circ$ température usuelle de croissance

$$\text{si } \langle a \rangle = 15 \text{ \AA} \quad \frac{\Delta C}{C} = 2,2$$

En combinant l'équation III-26 et III-24, nous obtenons la vitesse de croissance des bulles

$$\frac{da}{dt} = \frac{A(t)}{a} \left(\frac{1}{\langle a \rangle} - \frac{1}{a} \right) \quad \text{avec} \quad A(T) = \frac{2\gamma CD}{kT} \quad \text{Eq. III-27}$$

Les bulles dont le diamètre a sera inférieur à $\langle a \rangle$ se redissolvent contrairement à celles dont a sera supérieur à $\langle a \rangle$. La croissance la plus rapide intervient pour $a = 2\langle a \rangle$.

L'étape suivante consisterait à intégrer numériquement cette équation. Il faudrait d'abord caractériser $D(T)$. Ceci a été réalisé dans le cas du suartz par CORDIER et al [50]. La méthode utilisée n'a pas encore été adaptée au cas de la berlinite car les échantillons sont trop humides et trop hétérogènes.

Le mécanisme de coalescence tel qu'il est décrit ici sera modifié à partir du moment où des boucles de dislocations sessiles auront été créées. Lorsque celles-ci seront suffisamment étendues pour créer des "ponts" entre bulles, les plus petites d'entre elles se videront dans les plus grosses par les canaux formés par le coeur de ces dislocations. Le mécanisme de coalescence sera alors grandement accéléré.

III - 6 : CONCLUSION

Ce travail nous a permis dans un premier temps de bien définir les méthodes de mise en évidence de l'eau : la spectrométrie infra rouge est bien adaptée à la quantification du contenu en eau. La spectrométrie proche infra rouge permet de séparer l'eau moléculaire de celle incorporée sous forme de défauts ponctuels. Enfin l'observation en MET d'échantillons recuits ne nous donne aucun renseignement sur la nature des défauts et la quantité d'eau que contient le cristal mais nous permet par contre de mettre en évidence les hétérogénéités de faible extension.

Dans un second temps l'utilisation de ces techniques nous a permis de montrer l'influence des conditions de croissance sur la qualité d'un cristal de berlinite. Les points essentiels sont qu'il faut que la croissance se fasse à haute température mais surtout que la vitesse de croissance soit parfaitement contrôlée. Tout écart important nous éloigne de l'équilibre thermodynamique et conduit à l'introduction de grandes quantités d'eau moléculaire.

Les points importants ayant été définis, la qualité cristalline des cristaux de berlinite a pu être améliorée.

Au cours de ce travail, aucune méthode de caractérisation n'a permis de définir précisément les défauts ponctuels qui existent dans ce matériau. Leur connaissance nous permettra sûrement de corriger les facteurs qui les induisent, car la berlinite semble pouvoir contenir des défauts de nature différente de ceux contenus dans le quartz. La suite du travail est donc assez clairement définie.

Enfin la compréhension des mécanismes de la précipitation de l'eau devra permettre quand les cristaux seront suffisamment homogènes de caractériser les grandeurs physiques telles que le coefficient de diffusion des défauts ponctuels qui est sans doute l'une des grandeurs importantes pour comprendre le phénomène de vieillissement des résonateurs.

CHAPITRE IV

LES DEFAUTS LINEAIRES LIES A LA DEFORMATION

INTRODUCTION

Depuis que BLACIC et GRIGGS [27] ont découvert l'effet adoucissant de l'eau sur les propriétés mécaniques du quartz, de nombreuses études ont été réalisées afin de caractériser complètement les systèmes de glissement et leurs domaines d'activation mais aussi afin de mieux comprendre comment l'eau qui est incorporée dans le réseau cristallin du quartz influence la mobilité des dislocations. Il nous a semblé intéressant de comparer les propriétés mécaniques du quartz et de la berlinite (ces résultats ont d'ailleurs une incidence directe pour la préparation mécanique des résonateurs). De même, nous nous sommes appliqués à mettre en évidence l'effet adoucissant de l'eau dans la berlinite. Malheureusement les quantités d'eau que contenaient les cristaux de berlinite sont très supérieures à celles des quartz les plus humides et sont réparties de façon très hétérogène. Il ne nous a donc pas été possible de réaliser une comparaison quantitative pour tous les phénomènes que met en jeu un essai de déformation.

Avant de présenter les résultats obtenus, nous rappelons les différents systèmes de glissement du quartz ainsi que les domaines de température dans lesquels on peut les activer. Nous décrirons également les différents modèles proposés pour expliquer le rôle de l'eau dans l'adoucissement mécanique. La nature et la structure de coeur des dislocations susceptibles d'être rencontrées dans la berlinite en dehors de toute considération hydrolytique ont été abordées au chapitre II.

IV - 1 : LE CAS DU QUARTZ

IV-1-1 : Résultats de déformation plastique dans le quartz

Les résultats concernant l'étude des propriétés mécaniques du quartz et de l'adoucissement hydrolytique sont nombreuses [16], [27] à [29] et [33] à [37]. D'après l'étude la plus récente menée par TREPIED et DOUKHAN en 1982 [16] sur des cristaux de quartz contenant entre 500 et 1000 ppm, il ressort que le quartz humide peut être déformé à faible contrainte (<450 MPa) et à partir de 430°C pour les systèmes de glissement mettant en jeu les dislocations de vecteur de Burgers \tilde{a} et \tilde{c} . A plus haute contrainte et plus haute température (> 700°C) il est également possible d'activer les systèmes de glissement contenant les dislocations de vecteur de Burgers $\tilde{c}+\tilde{a}$. De plus bien qu'à basse température la déformation puisse être contrôlée par la friction de réseau, la montée des dislocations se superpose dans certains cas au glissement. Ce phénomène est dû à la précipitation de l'eau. Nous avons vu au chapitre III qu'un recuit entraînait la précipitation d'eau sous forme de bulles. A température suffisamment élevée, cette précipitation est accompagnée de la formation de boucles de dislocations sessiles afin d'endiguer une augmentation trop importante de la pression interne des bulles. Au cours d'un essai de déformation à haute température, les dislocations qui participent à la déformation peuvent accélérer la précipitation. La matière qui doit être évacuée pour diminuer la pression interne des bulles, passe dans le coeur des dislocations glissiles et conduit donc à la montée de ces dernières.

IV-1-2 : Origine de l'adoucissement hydrolytique

Les propriétés mécaniques du quartz dépendent énormément du contenu en eau. Un quartz anhydre (< 50 ppm) ne peut pas être déformé plastiquement, même à des températures aussi élevées que 1200°C (0,75 T_F). Au-delà la transformation du quartz en cristobalite à pression atmosphérique empêche toute caractérisation des modes de déformation. Afin de repousser cette transformation quartz → cristobalite vers de plus hautes températures, il faudrait réaliser les essais de déformation sous pression de confinement. A 3 kbar des traces de glissement sont décelées à 1300°C pour des contraintes supérieures à 1000 MPa. De nombreux travaux ont montré que la ductilité du quartz est d'autant plus grande que le contenu en eau est important. Les modèles qui

tentent d'expliquer ce phénomène sont divers. Il est encore impossible de préciser lequel intervient à moins qu'ils n'interviennent simultanément ou encore séparément mais dans des domaines de température différents.

Ces modèles sont :

1) Modèle de HIRSCH et HOBBS [56] : l'eau sous forme de défauts ponctuels est supposée avoir un effet électronique délocalisé qui modifierait le niveau de Fermi et augmenterait donc la densité de décrochements sur les dislocations. Ce modèle est décalqué de celui qui a été développé pour les semi-conducteurs. Les défauts "eau" sont donc un dopant. D'autres impuretés comme Na pourraient jouer un rôle similaire à condition de créer un niveau accepteur proche de la bande de valence.

Dans ce modèle l'eau a donc un effet sur le glissement. Elle diminue en effet la friction de réseau en facilitant la création de décrochements. L'effet de température est alors à relier à l'expression qui donne la densité de décrochements.

2) Modèle de DOUKHAN et TREPIED [17] : l'eau serait toujours sous forme de défauts ponctuels et aurait un effet localisé sur le glissement. Elle faciliterait à la fois la création de décrochements comme dans le modèle de Hirsch et Hobbs mais aussi la propagation de ces doubles décrochements le long de dislocations. Ce modèle n'est possible que si les défauts ponctuels diffusent vers les dislocations. Ainsi pour é donné et une concentration en eau donnée correspondrait une température minimum correspondant à une diffusion des défauts suffisante.

3) Modèle de KIRBY-MAINPRICE-PATERSON : l'eau serait essentiellement sous forme de bulles ou agrégats qui permettraient la nucléation de simples décrochements aux contact dislocations-bulles fixes. Dans ce modèle l'effet adoucissant dépendrait essentiellement de l'état de dispersion de l'eau.

4) Modèle de GRIGGS [27] : l'eau serait introduite sous forme de défauts interstitiels. Ils hydroliseraient les liaisons Si-O-Si par la réaction



et provoqueraient une baisse très sensible de la friction de Peierls en diminuant l'énergie de formation des doubles décrochements. Ce modèle n'est également possible que si les défauts ponctuels interstitiels diffusent vers les dislocations.

La confrontation de ces modèles à l'expérience est très délicate. Les essais de déformation sont en effet réalisés dans des conditions telles que l'état de l'eau évolue avec le temps et la déformation. On ne peut donc comparer les résultats expérimentaux entre eux et aux modèles.

IV - 2 : RESULTATS EXPERIMENTAUX

IV-2-1 : Méthodes expérimentales

IV-2-1-1 : Les éprouvettes de déformation

Les cristaux utilisés pour ces essais de déformation proviennent de l'U.S.T.L. de Montpellier, de la SICN et de la GEC.

Ils ont en général poussé vers 170°C. Les meilleurs cristaux utilisés ont poussé à 230°C en milieu phosphorique. Le contenu en eau de ces cristaux a été évalué par spectrométrie infra rouge dans le domaine 4000-2500 cm^{-1} . En considérant la surface totale sous la courbe d'absorbance, ces cristaux contiennent approximativement 10^4 ppm atomique pour les plus humides et 10^3 ppm atomique pour les meilleurs bien moins nombreux. En raison des résultats du chapitre III, nous pouvons dire que cette eau apparaît sous plusieurs formes. Nous avons pu vérifier en proche infra rouge (1500 à 2500 nm) que certains cristaux contenaient de l'eau à la fois sous forme de défauts ponctuels (de substitution ou interstitiels) et sous forme d'eau moléculaire dans tout le cristal.

L'eau n'est généralement pas répartie de façon homogène dans les cristaux. Les concentrations les plus grandes sont situées près du germe.

Les dimensions des éprouvettes taillées dans ces cristaux (6x2x2 mm^3) ont été choisies assez petites en raison des dimensions initiales des cristaux. Malgré ces petites dimensions, nous n'avons pas pu éviter de faire

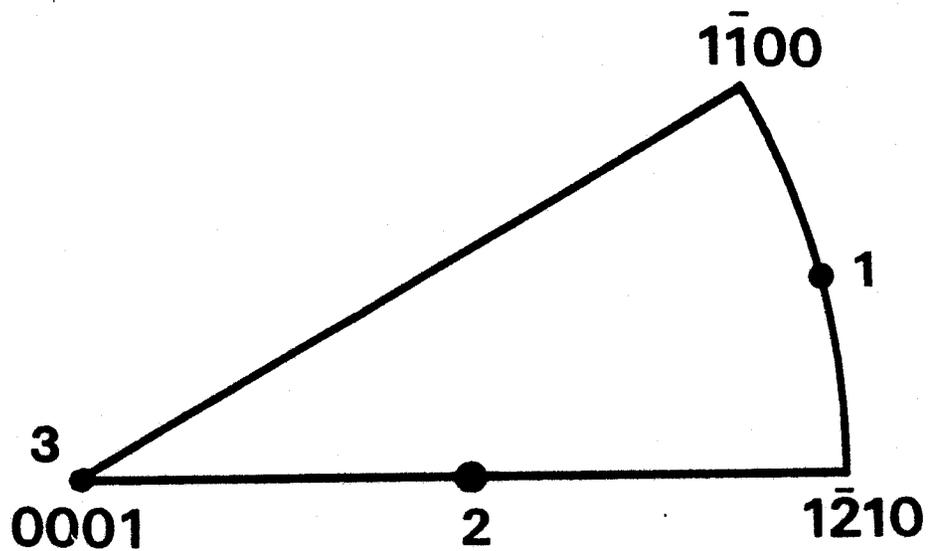


Figure IV.1 Représentation des trois orientations déformées dans le triangle standard.



entrer le germe dans de nombreuses éprouvettes. Il en résulte malheureusement une fragilité accrue de ces éprouvettes à cause de l'hétérogénéité en eau et la présence de micro inclusions autour des germes.

IV-2-1-2 : Choix des axes de compression

De façon très générale, les systèmes de glissement des cristaux correspondent d'une part aux plus petites translations du réseau pour les directions de glissement (car les vecteurs de Burgers de telles dislocations et leurs énergies de coeur correspondantes sont petites) et d'autre part aux plans denses contenant ces vecteurs de Burgers comme plans de glissement car ce sont les plans les plus espacés où le glissement d'une dislocation doit être le plus aisé.

En appliquant ces critères généraux à la berlinite nous avons comme vecteur de Burgers a et accessoirement c et c+a et pour plans de glissement

. pour a (0001) , $\{10\bar{1}0\}$, $\{10\bar{1}1\}$ ou $\{10\bar{1}2\}$

. pour c $\{hkio\}$, les plus denses étant $\{10\bar{1}0\}$ et $\{11\bar{2}0\}$ mais le pencil glide est à envisager

. pour c+a $\{10\bar{1}1\}$ et $\{1\bar{2}12\}$

Ceci représente un grand nombre de systèmes de glissement (40 environ) et il est impossible de trouver des orientations de compression telles que tous les systèmes sauf un aient un facteur de Schmid nul. Nous avons donc choisi quelques orientations qui favorisent l'un ou l'autre des systèmes qui nous paraissent les plus probables.

Les trois orientations retenues (cf triangle standard figure IV-1) sont telles que :

orientation 1 : favorise a prismatique et a rhomboédrique

orientation 2 : favorise a basal et c prismatique

orientation 3 : favorise $\{10\bar{1}1\}\langle\bar{c+a}\rangle$ et $\{1\bar{2}12\}\langle\bar{c+a}\rangle$

Tous les autres systèmes faisant intervenir a ou c pour cette orientation ont un facteur de Schmid nul.

Le tableau IV-2 présente les facteurs de Schmid des principaux systèmes de glissement susceptibles d'être activés dans ces trois orientations.

orientation \ système	$\{10\bar{1}0\} [0001]$	$(0001) \frac{1}{3} [2\bar{1}\bar{1}0]$	$(01\bar{1}0) \frac{1}{3} [2\bar{1}\bar{1}0]$	$(01\bar{1}2) \frac{1}{3} [2\bar{1}\bar{1}0]$	$(10\bar{1}1) \underline{c+a}$	$(1\bar{2}12) \underline{c+a}$
1	0	0	0,5	0,47	0,39	0,17
2	0,5	0,5	0	0,36	0,24	0,33
3	0	0	0	0	0,38	0,38

IV-2-1-3 : Les essais de déformation

Deux types d'essai ont été réalisés :

1) Compression uniaxiale à vitesse constante et à température donnée dans un montage qui peut être utilisé entre 20° et 800°C adapté à une machine Instron. Le domaine de température que nous avons couvert s'étend de la température ambiante à la température de transition $\alpha \rightarrow \beta$.

Ce type d'essai nous permet en principe de montrer la dépendance en température des paramètres de la déformation. Des essais de relaxation nous permettent d'accéder aux volumes de relaxation par analyse thermodynamique du phénomène d'activation thermique de la déformation.

2) Essais à température ambiante sous pression de confinement de 6 kbar. Ces essais ont été réalisés dans un montage de "Griggs" à milieu de confinement fluide (silicone), figure IV-3. Ce type d'essai étant encore peu conventionnel, le montage utilisé et le déroulement de l'essai sont rappelés ci-dessous.

L'échantillon de taille habituelle $2 \times 2 \times 6 \text{ mm}^3$ est placé dans un cylindre de plomb. Le cylindre de plomb est "scellé" à ses deux extrémités par un piston de tungstène et un piston d'alumine qui sert à transmettre la contrainte déviatorique. L'espace libre autour de l'échantillon est rempli d'un fluide silicone transmetteur de pression. Cet assemblage est alors placé dans une enceinte de métal déposée sur la machine de déformation. La pression hydrostatique est produite par un verin hydraulique qui appuie sur la face

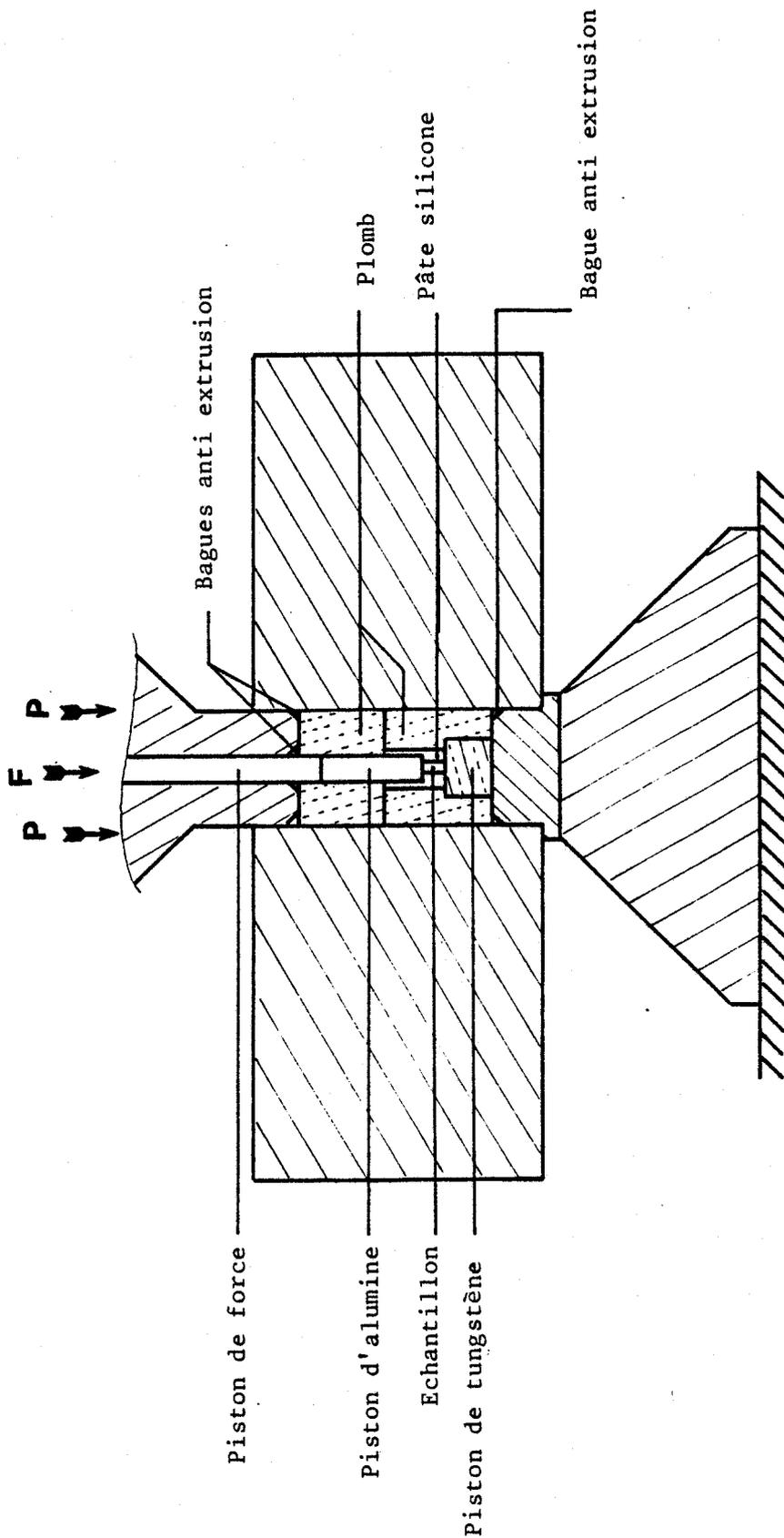


Figure IV.3 Schéma du montage de "Griggs"

supérieure du cylindre de plomb. La pression est transmise sur les faces latérales de l'échantillon par le silicone. Cette pression sur les faces latérales est égale à celle exercée sur les extrémités par le piston de déformation. La montée en pression consiste à accroître graduellement la pression latérale que l'on doit continuellement équilibrer sur les extrémités via le piston de déformation. Une fois la pression hydrostatique nominale atteinte et équilibrée, l'essai de déformation commence. Il est tout à fait similaire à un essai conventionnel. Sur le piston de déformation, on applique une force croissante jusqu'à atteindre le domaine de déformation plastique de l'échantillon. A la force lue il faut évidemment retrancher la force qui équilibre la pression hydrostatique latérale. Le retour à la pression ambiante se fait par un chemin inverse : abaissement graduel et concerté de la pression sur les faces latérales et sur les extrémités.

L'intérêt de la déformation sous pression de confinement est de pouvoir obtenir de hautes contraintes déviatoriques sans casser ; ce qui permet dans notre cas de déformer à basse température lorsque l'eau doit avoir peu d'effet. Cela nous permet donc de remédier à la mauvaise qualité des cristaux.

En outre si l'eau a peu d'effet à basse température, on teste essentiellement la résistance à la propagation des dislocations due au fait qu'il faut rompre des liaisons Al-O et P-O. C'est donc finalement l'intensité de ces liaisons ou des plus faibles que l'on teste et que l'on peut comparer à celles du quartz Si-O par exemple. De plus on peut s'attendre à ce que les liaisons les plus fortes de la berlinite (c'est-à-dire P-O) puissent également être rompues sous ces fortes charges. Ces essais sous pression de confinement devraient donc nous permettre d'activer les systèmes de glissement réputés difficiles car nécessitant la rupture des P-O.

IV-2-2 : Essais de déformation à haute température (sans pression de confinement)

IV-2-2-1 : Courbes de déformation dans l'orientation 1

La figure IV-4 présente quelques courbes de déformation à vitesse constante obtenues sur l'orientation n°1. Les caractéristiques principales sont les suivantes. En-dessous de 250°C les échantillons présentent un

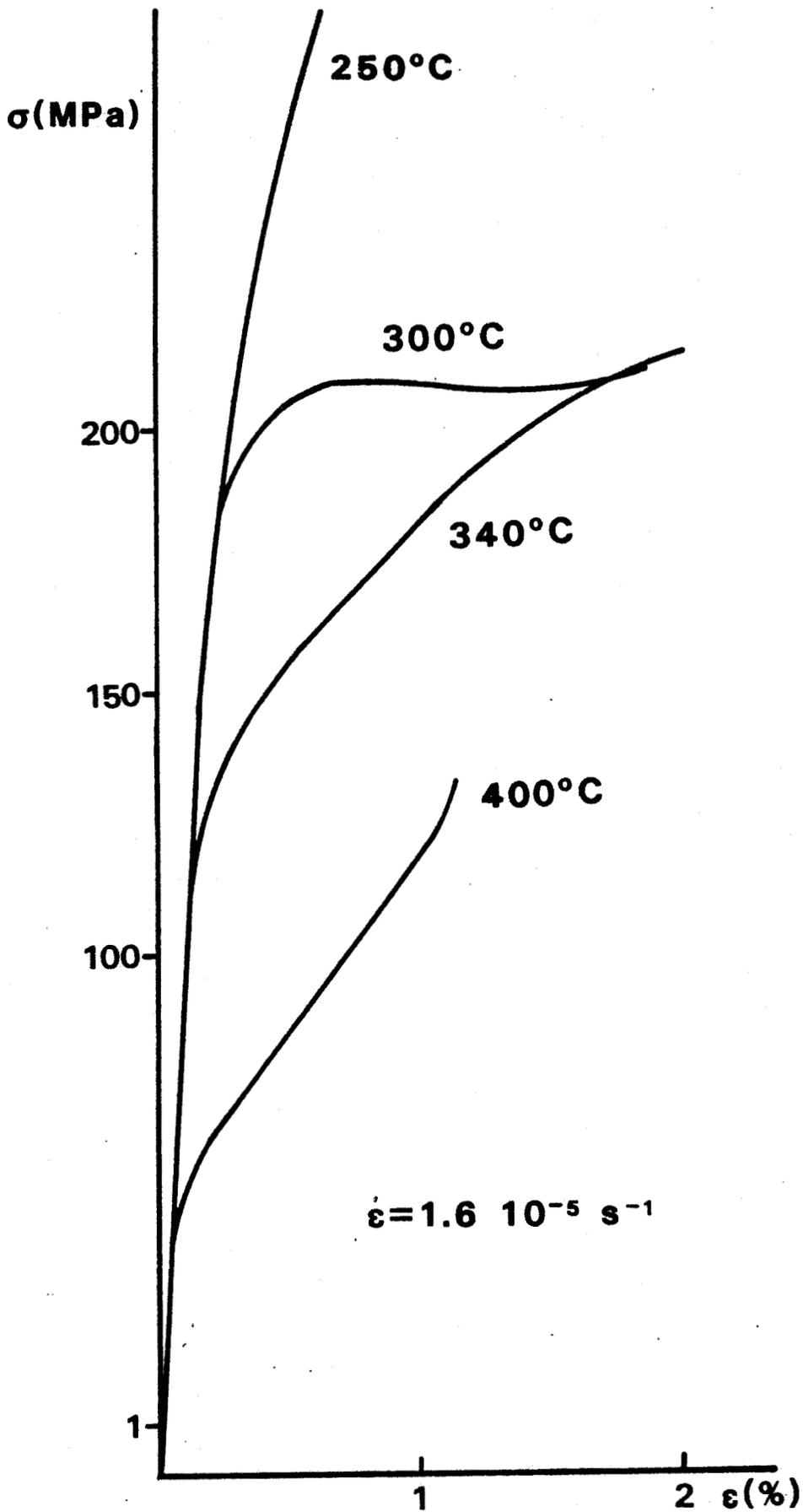


Figure IV.4 Courbes de déformation dans l'orientation 1 à différentes températures.

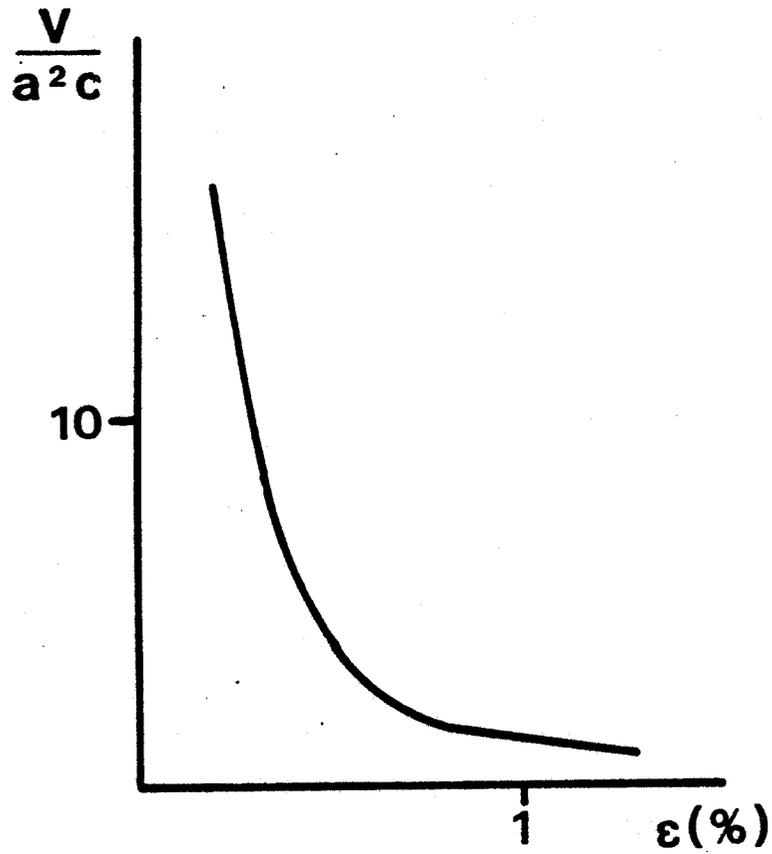


Figure IV.5 Evolution du volume d'activation en fonction du taux de déformation dans l'orientation 1 à 400°C.



comportement purement fragile et se rompent même pour des vitesses de montée en charge très lentes ($\approx 2 \text{ à } 5 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$) avant que la moindre déformation plastique ait été enregistrée. La rupture des échantillons se produit pour une charge d'environ $\frac{F}{S} \approx 250 \text{ MPa}$ (pour le quartz à basse température $300 < \frac{F}{S} < 500 \text{ MPa}$). La rupture fragile est probablement due aux concentrations de contrainte aux têtes ou autour de petits défauts internes qui ne peuvent être relaxés par le glissement des dislocations. On ne doit donc pas s'étonner de trouver une faible contrainte de rupture connaissant l'hétérogénéité des cristaux utilisés. Pour les essais à plus haute température, les échantillons se déforment plastiquement à partir d'une contrainte qui est d'autant plus faible que la température de l'essai est élevée. Après le stade élastique, toutes les courbes présentent un stade parabolique assez étendu.

Excepté pour l'essai à 300°C pour lequel le stade parabolique est suivi d'un stade d'écoulement permanent au cours duquel la contrainte reste constante, dans les autres cas apparaît juste après le stade parabolique un stade de durcissement d'autant plus sévère et précoce que la température est élevée. Ainsi il est possible qu'à la température $T_2 > T_1$, la contrainte appliquée (fonction du taux de déformation) soit dans un premier temps inférieure puis ensuite supérieure à celle mesurée à la température T_1 . Ce phénomène a déjà été remarqué dans les études de déformation menées sur le quartz et a été attribué à la précipitation de l'eau en cours d'essai. La vitesse de précipitation étant d'autant plus grande que la température est plus élevée, le phénomène de durcissement (c'est-à-dire la diminution de la concentration de défauts ponctuels ou de micro inclusions) est d'autant plus marqué que la température est élevée. Ce phénomène est en outre confirmé par le fait que les échantillons sont laiteux une fois l'essai terminé.

Les premiers résultats obtenus à partir des courbes de déformation sont compatibles avec un régime de Peierls pour les vitesses de déformation petites (limite élastique d'autant plus faible que la température est élevée). Afin de confirmer ce résultat, nous avons suivi l'évolution au cours d'un essai à 400°C du volume de relaxation à partir d'essais de relaxation réalisés tout au long de la courbe $\sigma(\epsilon)$, figure IV-5. Il apparaît que le volume de relaxation décroît très rapidement au début de la déformation jusqu'à une faible valeur de $250 \text{ \AA}^3 \approx 1 \text{ a}^2$. Il reste alors constant quand la déformation augmente malgré le grand taux de durcissement enregistré. Le régime de Peierls semble donc bien gouverner la déformation dans ce domaine de température.

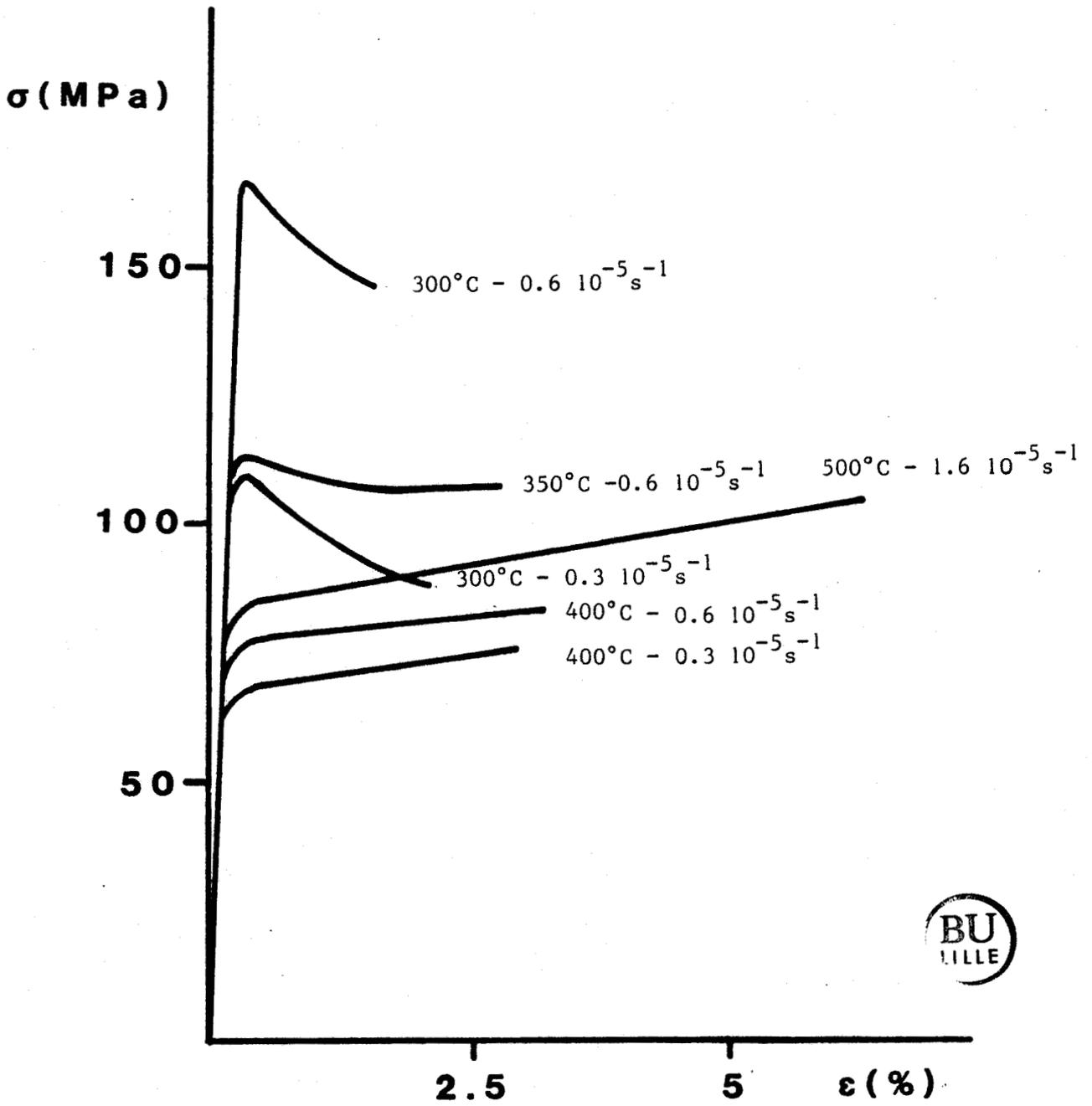


Figure IV.6 Courbes de déformation obtenues dans l'orientation 2 à différentes températures

IV-2-2-2 : Courbes de déformation dans l'orientation 2

La figure IV-6 montre quelques courbes de déformation dans l'orientation 2. Comme dans l'orientation n°1 il existe une température en-dessous de laquelle les échantillons se rompent fragilement pour une contrainte ≈ 200 MPa. Cette température est voisine de 300°C . Pour les températures supérieures, les échantillons se déforment plastiquement à partir d'une contrainte qui est d'autant plus faible que la température est élevée ou que la vitesse de déformation est petite. Dans cette orientation on peut cependant séparer les courbes en deux catégories. D'une part on a les courbes pour lesquelles le stade parabolique est immédiatement suivi d'un stade de durcissement. Comme pour l'orientation 1, ce stade de durcissement est d'autant plus important que la température est élevée (voir par exemple les courbes réalisées à 400°C et 500°C) et que la vitesse est faible (voir par exemple $400^\circ\text{C} - 0,6 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$; $400^\circ\text{C} - 0,3 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$). Ce type de courbes est obtenu pour les courbes réalisées aux plus hautes températures. D'autre part, aux plus basses températures ($300-350^\circ\text{C}$), les courbes de déformation présentent un crochet de déformation qui n'apparaissait pas dans l'orientation n°1 aux mêmes températures. Ce crochet est suivi d'un stade de durcissement pour les taux de déformation plus important.

IV-2-2-3 : Discussion

Nous tenterons, au cours de cette discussion, d'interpréter la forme des courbes de déformation en nous référant aux résultats déjà obtenus dans le quartz. Dans cette analyse nous pouvons séparer les courbes obtenues en deux catégories ; les courbes avec crochet et sans crochet : dans le cas du quartz, ce crochet a également été observé dans l'orientation n°2 (0^+). Il correspondrait au stade de multiplication des dislocations de vecteur de Burgers \bar{c} glissant dans $\{10\bar{1}0\}$. Par contre lorsque le glissement de dislocations de vecteurs de Burgers \bar{a} est activé dans l'orientation 1, aucun crochet n'est observé. Il n'y aurait donc aucun problème de multiplication initiale de ces dislocations \bar{a} . La première étape serait la précipitation de bulles d'eau avec leurs boucles de dislocations sessiles de vecteur de Burgers \underline{a} . Lorsque ces boucles grossissent, des segments de dislocations devieraient dans les plans de glissement activés. On aurait donc une très grande densité de sources contrairement au cas des glissements \underline{c} .

1) Les courbes sans crochet

Les courbes de déformation sans crochet correspondent à l'orientation 1 et aux essais menés à haute température ($> 400^{\circ}\text{C}$) dans l'orientation n°2. Ces courbes nous permettent de donner une première interprétation de la déformation de la berlinite. La déformation procéderait par glissement des dislocations par un mécanisme de Peierls. Tout d'abord les températures de déformation sont inférieures à $T_F/3$; la montée des dislocations ne peut donc pas être prédominante dans ce domaine de température. La limite élastique varie beaucoup avec la température et enfin l'évolution du volume de relaxation au cours de la déformation est en bon accord avec un régime de Peierls. On s'attend donc à voir en microscopie électronique en transmission des dislocations confinées dans leurs plans de glissement et ayant des orientations préférentielles marquées pour lesquelles l'énergie de coeur est faible (ce qui entraîne une faible mobilité).

Dans cette hypothèse, le stade parabolique correspondrait à l'activation successive à des contraintes de plus en plus élevées des différentes orientations des dislocations. La limite élastique peut être prise comme la valeur supérieure du stade parabolique. Cette contrainte compense exactement la friction de Peierls. Cependant dans de nombreux cas, le stade parabolique est suivi d'un stade de durcissement d'autant plus sévère que la vitesse est faible ou que la température est élevée que l'on associe à la précipitation de l'eau. Pour le moment ce résultat nous permet, par analogie avec le quartz, de supposer que la ductilité du matériau est associée à son contenu en eau (adoucissement hydrolitique) bien qu'il ne nous soit pas possible de bien le montrer en déformant des échantillons de contenus en eau différents.

2) Les courbes de déformation avec crochet

L'origine de ce crochet n'est pas encore élucidée. En effet on pense ne pas avoir activé de dislocations de vecteur de Burgers \underline{c} car d'une part \underline{c} est grand (10 \AA) et d'autre part il n'existe pas de plans dans lesquels elles puissent glisser en ne coupant que des liaisons faibles du type Al-O à moins que ces critères ne sont pas opérants à ces températures. Enfin si ce crochet est dû à la multiplication des dislocations de vecteur de Burgers \underline{a} , il devrait également exister dans l'orientation 1 dans le même domaine de température à

moins que le contenu et l'état de l'eau soient très différents dans les échantillons déformés dans l'orientation 1 et 2. En effet, si le contenu en eau est suffisamment faible, la précipitation de l'eau avec boucle de dislocation sessile est impossible. Il est alors nécessaire de multiplier les quelques dislocations de croissance de vecteur de burgers \bar{a} , ce qui serait à l'origine du crochet. Il nous faut donc attendre les résultats de la microscopie électronique pour éclaircir l'origine de ce crochet.

A partir des courbes de déformation obtenues, il serait intéressant de comparer la ductilité du matériau dans chaque orientation. La comparaison est délicate, voire impossible, car les échantillons déformés proviennent de cristaux qui, répétons le encore, ont des contenus en eau différents et surtout un degré d'hétérogénéité différent.

La comparaison avec le quartz est également difficile. Cependant la ductilité de la berlinite semble être beaucoup plus grande et démarrer à plus basse température. Il sera bon de vérifier si ces résultats ne sont pas un artifice dû aux grands contenus en eau des cristaux de berlinite déformés. De nouvelles expériences sur des cristaux plus purs, plus homogènes et de contenus similaires aux cristaux de quartz jusqu'à présent utilisés (500 à 1000 ppm) seront nécessaires.

IV-2-2-4 : Observations en MET

La microscopie électronique en transmission est bien adaptée à l'observation d'échantillons de déformation. Elle nous permet en effet la caractérisation précise de la microstructure de déformation. Des investigations en MET ont donc été menées afin de vérifier quels systèmes de glissement ont été effectivement activés. L'identification des dislocations mais surtout de leurs plans de glissement et de leurs orientations est primordiale pour élucider l'origine de la friction de Peierls.

Les observations réalisées s'éloignent cependant des résultats attendus. Ces observations sont présentées en détail dans les paragraphes suivants. Ensuite nous discuterons l'éventuelle compatibilité de ces observations avec les précédentes déductions (glissement contrôlé par la friction de réseau).



Photo IV.7

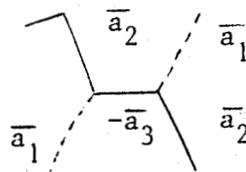
Echantillon déformé dans l'orientation 2 à 350°C. $\epsilon_p = 7\%$.



Photo IV.9

Echantillon déformé dans l'orientation 1 à 300°C. $\epsilon_p = 2\%$.

Jonction formée par des dislocations de vecteur de Burgers a



Nous avons observé des lames minces qui ont été découpées parallèlement et perpendiculairement aux plans de glissement supposés. Leur préparation est identique aux lames minces déjà réalisées pour la caractérisation des échantillons bruts de croissance ou recuits (caractérisation du phénomène de précipitation de l'eau).

Pour les deux orientations (1 et 2) et quel que soit la température de déformation, les observations les plus importantes sont :

- i) la présence systématique d'une grande densité de bulles même après de faibles déformations
- ii) la présence de grandes densités de dislocations en configuration de montée. Ces dislocations ont pour vecteur de Burgers \bar{a} mais aussi en plus faible proportion $\bar{c+a}$

Les modifications de cette micro structure avec les paramètres de la déformation (température-vitesse de l'essai-taux de déformation) sont détaillées ci-dessous.

La taille et la densité des bulles varient avec la température et le taux de déformation. Les tailles les plus grandes observées sont de l'ordre de 1000 à 5000 Å avec une densité de 10^{10} cm^{-3} , photo IV-7. Les bulles les plus grandes ont d'ailleurs une forme qui s'adapte aux plans cristallographiques les plus denses (cristal négatif). En fonction des conditions de déformation les bulles seront d'autant plus grosses que la température de l'essai est élevée et que le taux de déformation est grand ce qui correspond à un temps d'essai long. Ces observations sont en accord avec les résultats de précipitation obtenus par recuit. La photo IV-7 montre la microstructure typique d'un échantillon déformé.

Les densités de dislocations sont très homogènes même pour les taux de déformation faibles. Dans les deux orientations deux types de dislocations coexistent :

- i) les dislocations de vecteur de Burgers $\bar{a}(\frac{1}{3}\langle 11\bar{2}0 \rangle)$. Celles-ci forment très souvent des jonctions ($\bar{a}_1 + \bar{a}_2 \rightarrow -\bar{a}_3$). Leur densité est très importante (10^9 à 10^{10} cm^{-2}). En MET quand on applique le critère de non contraste $\vec{g} \cdot \vec{b} = 0$ elles sont hors contraste avec deux des six spots $(1\bar{1}02)$, $(1\bar{1}0\bar{2})$, $(10\bar{1}\bar{2})$, $(10\bar{1}2)$, $(01\bar{1}\bar{2})$ ou $(01\bar{1}2)$. Si $b = \frac{1}{3}\langle 11\bar{2}0 \rangle$, la dislocation est hors contraste avec

Photo IV.10

Echantillon déformé à 300°C
dans l'orientation 2 jusqu'à
 $\epsilon_p = 1 \%$



1 μ m

Photo IV.11

Echantillon déformé à 300°C
dans l'orientation 2 jusqu'à
 $\epsilon_p = 2 \%$

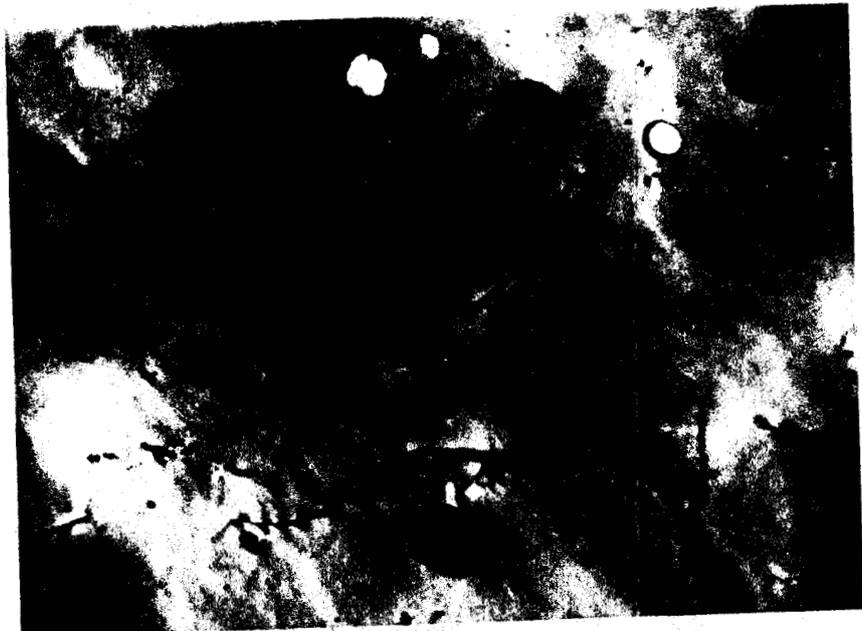


1 μ m



Photo IV.12

Echantillon déformé à 400°C
dans l'orientation 1 jusqu'à
 $\epsilon_p = 4.5 \%$



1 μ m



Photo IV.13
 Echantillon déformé à 500°C
 dans l'orientation 2 jusqu'à
 $\epsilon_p = 6\%$

$\vec{g} = 01\bar{1}2$

1 μm



Photo IV.14
 Même échantillon que IV.13

$\vec{g} = 10\bar{1}2$

1 μm

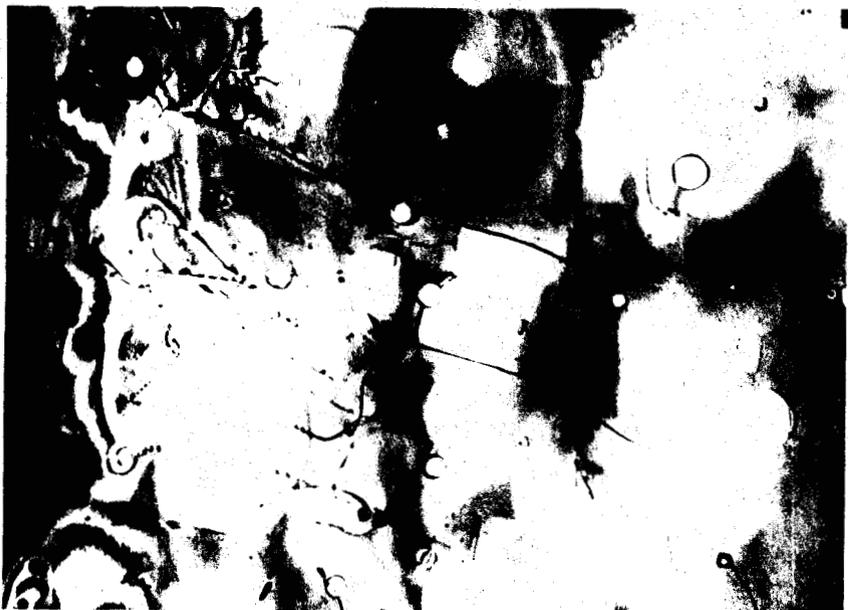


Photo IV.15
 Même échantillon que IV.13

$\vec{g} = 1\bar{1}02$

1 μm

1 μm



Photo IV.16 Echantillon déformé dans l'orientation 2 à 500°C
jusqu'à $\epsilon_p = 6\%$.
Les dislocations a et c+a forment des sous joints



Photo IV.17 même échantillon que IV.16.
sous joint en formation.

0.5 μm

$g = (1\bar{1}02)$ ou $(1\bar{1}0\bar{2})$. La photo IV-9 montre une telle jonction. La densité de ces dislocations dépend peu des conditions de l'essai $T, \epsilon, \dot{\epsilon}$. Les photos IV-10 à IV-12 correspondent à différentes lames provenant d'échantillons diversement déformés.

ii) Des dislocations de vecteur de Burgers $\overline{c+a}$ (12 \AA) $\frac{1}{3}\langle 11\bar{2}3 \rangle$ ont été observées dans les orientations 1 et 2 (principalement dans la n°2). Leur identification est plus délicate. Aucun des $6\vec{g}\{10\bar{1}2\}$ ne les met hors contraste ce qui permet de les différencier des dislocations \vec{a} . Elles sont hors contraste pour un seul des trois $\vec{g}\{10\bar{1}0\}$. Ce qui permet de les différencier d'éventuelles dislocations \vec{c} qui s'éteindraient pour les trois spots $\{10\bar{1}0\}$. Enfin elles sont hors contraste pour un des six spots $(1\bar{2}12)$ ce qui permet de distinguer une dislocation $\overline{c+a}$ d'une dislocation $\overline{c-a}$. Les photos IV-13 à IV-15 présentent diverses dislocations de vecteur de Burgers $\overline{c+a}$ observées avec diverses conditions de diffraction. Ces dislocations forment assez souvent des jonctions avec des dislocations de vecteur de Burgers \vec{a} par exemple $(\overline{c+a}_1) + (\vec{a}_2 - \vec{c}) \rightarrow -\vec{a}_3$. On n'observe jamais de dislocation de vecteur de Burgers \vec{c} bien que la réaction $\overline{c+a} \rightarrow \vec{c}$ soit envisageable. Les observations en champ noir et faisceau faible ne nous permettent pas de dire si ces dislocations $\overline{c+a}$ sont dissociés comme la grande longueur du vecteur de Burgers le suggérerait. Si tel est le cas la distance de séparation des deux partielles est trop petite pour être détectée en MET. La densité de ces dislocations est assez faible mais semble être d'autant plus grande que la température est élevée $5 \cdot 10^7 \text{ cm}^{-2}$ à 300°C , 10^8 à 400°C et $5 \cdot 10^8$ à 500°C pour l'orientation 2. Dans l'orientation 1, on observe des densités plus faibles ($5 \cdot 10^7 \text{ cm}^{-2}$ à 400°C).

A haute température (500°C) les dislocations $(\overline{c+a})$ et \vec{a} forment des sous joints afin de minimiser l'énergie élastique. Les photos IV-16 et IV-17 montrent un tel sous-joint bien organisé et un sous joint en formation. Il est très difficile sur les sous joints très serrés de caractériser les différentes dislocations car certaines ont des segments très petits et la désorientation due à de telles concentrations de dislocations est très grande. Il est pourtant possible de dire qu'elles forment des jonctions à trois branches auxquelles participent \vec{a} et $\overline{c+a}$. A noter que les bulles voisines de tels sous joints sont beaucoup plus grosses que dans le reste de l'échantillon. Ceci s'explique par le caractère "autoroutier" que représentent les coeurs

des dislocations participant à ces sous-joints.

Les dislocations de vecteur de Burgers $\overline{c+a}$ sont également en configuration de montée. En outre elles n'ont jamais été observées dans des échantillons de berlinite recuits même à très haute température (800°C). On peut donc penser qu'elles sont générées par l'application d'une contrainte et peuvent alors servir de support à la précipitation de l'eau. En effet par montée elles permettent aussi l'évacuation de matière et ainsi la relaxation de la pression interne des bulles.

Toutes les dislocations observées étant en position de montée il est impossible de définir les plans dans lesquels elles ont glissé.

IV-2-2-5 : Discussion

Il nous faut maintenant essayer de corréliser les déductions tirées des courbes de déformation qui tendent à dire que la déformation est contrôlée par la friction de réseau et les observations de MET qui montrent que la montée des dislocations est très importante. Il est cependant surprenant qu'à des températures inférieures à $\frac{T_F}{4}$ (T_F : température de fusion $\approx 1700^\circ\text{C}$) la diffusion de quelque défaut que ce soit, contrôle la déformation par montée des dislocations. Par contre la présence de grosses bulles d'eau que relie les dislocations entre elles et la connaissance des phénomènes mis en jeu lors de la précipitation de l'eau nous permettent de comprendre les mécanismes de déformation.

La déformation plastique ne peut se faire sans entraîner la précipitation de l'eau. Comme dans la berlinite les contenus en eau sont très importants la montée des dislocations qu'induit la précipitation est très importante. Dans tous les cas la micro structure finale est la présence simultanée de dislocations en configuration de montée et de bulles d'eau même si le scénario est différent suivant les conditions de déformation. En effet suivant la température de l'essai et le contenu en eau de l'échantillon, les mécanismes sont légèrement différents. En voici un exposé détaillé. Pendant la montée et la stabilisation à la température de l'essai du montage de déformation, l'eau précipite sous forme de bulles. Si la température est suffisamment élevée, des boucles de dislocations sessiles sont également créées. Ces dislocations vont jouer un rôle très important lors de la déformation. En effet une fois atteinte la

contrainte d'écoulement des dislocations de vecteurs de Burgers \bar{a} dans les plans de glissement sollicités, les segments des boucles de dislocations sessiles contenus dans les plans d'activation vont dévier et participer à la déformation (voir schéma 18). Cependant la précipitation de l'eau se poursuit et une fois l'essai terminé, toutes les dislocations servent toujours de support à l'évacuation de la matière pendant la décharge et le refroidissement lent à la température ambiante. Elles vont alors évoluer vers une configuration de montée.

Ce modèle est bien adapté aux essais de déformation menés à une température suffisamment grande pour que la création de boucles de dislocations sessiles soit possible. Les températures qui permettent un tel modèle ont été caractérisés par des expériences de recuit et sont supérieures à 400°C pour les échantillons les plus humides. Que se passe-t-il pour les essais menés à des températures inférieures à 400°C.

Au stade actuel, le maintien à la température de déformation permet la précipitation de l'eau sous forme de bulles sans boucles de dislocation sessile. On peut cependant imaginer que l'application d'une contrainte apporte une partie de l'énergie nécessaire à leur formation. La contrainte à appliquer pour atteindre le stade de création des boucles de dislocations sessiles sera d'autant plus grande que la température de l'essai sera inférieure à la température limite mesurée pendant un simple recuit. Dès lors les mécanismes de déformation sont ceux décrits précédemment.

Pour les échantillons plus secs, lors des essais entre 300 et 400°C, l'application d'une contrainte peut ne pas suffir pour créer des boucles de dislocation sessile. Dans ce cas, la déformation plastique passe par un stade de multiplication des dislocations de croissance qui se traduit par un crochet sur les courbes de déformation. La microstructure de la déformation reste cependant dans ce cas inchangée puisque ces dislocations servent également dès qu'elles sont créées de support à la précipitation et se retrouvent finalement en position de montée. Ceci est en bon accord avec l'expérience puisque le stade de multiplication est suivi d'un stade de durcissement.

Il ressort de cette interprétation que les mécanismes de déformation sont toujours cachés par la précipitation de l'eau et en conséquence il ne

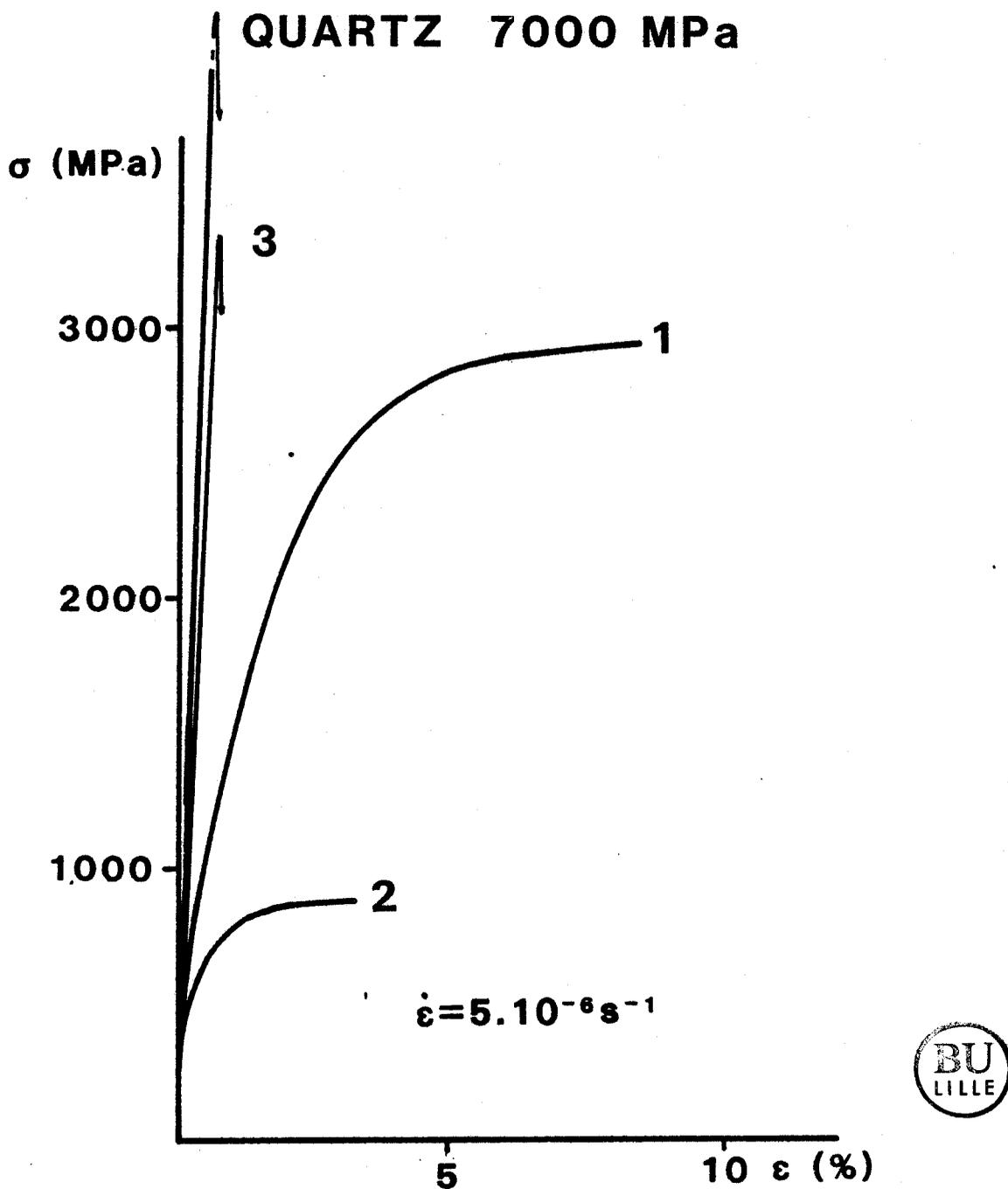


Figure IV.19 Courbes de déformation à température ambiante et sous pression de confinement de 6 kbar dans les orientations 1,2,3 et d'un échantillon de quartz contenant 400 ppm atomique déformé suivant l'orientation 2

nous est pas possible de caractériser les systèmes de glissements activés par analyse stéréographique des orientations des lignes de dislocations. Enfin, il reste le problème de la nucléation des dislocations $\bar{c}+a$. Pourquoi avons nous activé simultanément aux dislocations \bar{a} des dislocations $\bar{c}+a$ dont le vecteur de Burgers est de 12 Å et dont les facteurs de Schmid sont faibles ? Afin d'éclaircir ce problème nous avons tenté de déformer des échantillons dans l'orientation 3 ($\vec{F} // \vec{C}$) afin de supprimer l'activation des systèmes faisant intervenir les dislocations de vecteur de Burgers \bar{a} . Aucun résultat positif n'a pu être obtenu jusqu'à présent. Il nous faut persévérer.

La microscopie électronique en transmission ne nous a pas permis d'accéder aux résultats espérés parce que la précipitation de l'eau cache les mécanismes de la déformation qui sont vraisemblablement contrôlés par la friction de réseau. C'est pourquoi afin de s'affranchir de la précipitation de l'eau, nous nous sommes appliqués à déformer des échantillons à température ambiante sous une pression de confinement de 6 kbar afin d'éviter la fissuration qui ne manquait pas de se produire aux contraintes qu'il est nécessaire de développer à cette température.

IV-2-3 : Essai de déformation à température ambiante sous pression de confinement de 6 kbar

IV-2-3-1 : Les courbes de déformation

La figure IV-19 présente les courbes de déformation pour les essais réalisés sous pression de confinement de 6 kbar et température ambiante pour les orientations 1, 2 et 3. Les cristaux avaient des contenus en eau à peu près similaires ($\sim 10^4$ ppm at).

Jusqu'à présent comme dans les essais menés à haute température, la berlinite n'a pas pu être déformée plastiquement dans l'orientation n°3. Tous les essais ont mené à la rupture brutale pour une contrainte comprise entre 2000 et 3000 MPa. Dans les orientations n°1 et n°2, les échantillons se sont bien déformés plastiquement. Les limites élastiques varient fortement avec l'orientation. Elles sont respectivement de 1000 et 3000 MPa pour les orientations 2 et 1. L'activation du système \bar{a} basal est donc plus facile que l'activation des systèmes \bar{a} prismatique ou \bar{a} rhomboédrique qui sont favorisés dans

l'orientation n°1. Des essais de déformation ont également été réalisés dans l'orientation 0⁺ (n°2) sur des échantillons dont les contenus en eau étaient très différents (respectivement $2,5 \cdot 10^3$ - $7,5 \cdot 10^3$ et 10^4 ppm atomique). Aucune différence notable n'a été observée. L'écart entre les limites élastiques pour ces divers échantillons est inférieur à 50 MPa. Cet écart n'est pas significatif. En effet dans les expériences de déformation sous pression de confinement, il y a des frottements importants que l'on doit retrancher à la force appliquée mais ils ne sont pas très reproductibles d'une expérience à l'autre. Nous les avons évalués par des essais préliminaires afin de pouvoir en tenir compte dans le dépouillement de nos essais. Nous trouvons que la force de frottement fluctue d'un essai à l'autre de ± 50 MPa ce qui correspond aux écarts mesurés. Le contenu en eau ne semble donc pas avoir ou peu d'effet sur les propriétés mécaniques à température ambiante dans ce domaine de concentration. Nous n'avons pas pu le vérifier pour les concentrations plus faibles pour des raisons évidentes (pas de cristaux). Par contre nous avons essayé de déformer dans les mêmes conditions et la même orientation des échantillons de quartz contenant approximativement 400 ppm atomique d'eau. Les échantillons se sont cassés de façon explosive à la contrainte de ≈ 7000 MPa sans que la moindre déformation plastique ait été enregistrée. La berlinite apparaît donc être moins dure que le quartz dans des conditions expérimentales où l'eau est supposée ne pas avoir d'effet. Ce résultat devrait évidemment être confirmé avec des cristaux de berlinite beaucoup plus secs mais il suggère déjà que les liaisons pseudocovalentes sont bien plus faibles dans $AlPO_4$ que dans SiO_2 .

IV-2-3-2 : Observations en microscopie électronique

a) Orientation n°1

Malgré les précautions qui ont été prises lors des essais de déformation les échantillons déformés dans l'orientation 1, pour laquelle la contrainte déviatorique est très importante (3000 MPa), présentent une fissuration systématique. La MET montre cependant que les dislocations sont continues de part et d'autre des fissures, ce qui laisse penser que les fissures se sont propagées après déformation lors du retour à la pression ambiante et n'ont donc pas affecté les mécanismes de déformation. Cette fissuration doit

résulter de la très forte contrainte interne due aux grandes densités de dislocations. Elle est apparemment inévitable.

Il apparaît figure IV-20 que la déformation est très hétérogène. Les dislocations sont concentrées dans des bandes dans lesquelles il est impossible de distinguer les contrastes des dislocations individuelles car elles sont en densité extrêmement élevée. L'espacement entre deux bandes est d'autant plus petit que le taux de déformation est important. L'analyse stéréographique traditionnelle montre que les plans de glissement (ou les bandes) sont les plans rhomboédriques du type $\{10\bar{1}1\}$. Dans un même échantillon sont activés simultanément les plans $(10\bar{1}1)$ et $(10\bar{1}\bar{1})$. Aucun système de glissement n'a été activé dans les plans prismatiques dont le facteur de Schmid était de 0,5 contre 0,47 pour les systèmes activés dans les plans rhomboédriques. On remarque que de nombreuses dislocations isolées se trouvent entre les différentes bandes denses. Ce sont en réalité des dislocations de vecteur de burgers \bar{a} qui ont dévié dans le plan de base. Ceci est bien mis en évidence si on observe une lame basale, figure IV-21. Le facteur de Schmid de ce système est pourtant nul pour l'orientation déformée. Ce sont donc vraisemblablement les contraintes internes qui doivent être la cause de ces déviations depuis les plans rhomboédriques dans le plan de base. La déviation impose que les dislocations aient eu un caractère vis. On ne le retrouve pas parmi les dislocations qui sont dans le plan de base. Les dislocations vis ont donc une plus grande mobilité que les $\pm 60^\circ$ observés. De plus le système \bar{a} basal apparaît une fois de plus très facilement activable.

Dans ces échantillons l'eau n'a pas précipité. La déformation seule n'entraîne donc pas de précipitation. Par contre lorsque l'eau est en suffisamment grande quantité pour apparaître sous forme de petites bulles visibles en MET, il y a épingleage des dislocations sur ces petites bulles. Les inclusions seraient donc une cause de durcissement dans ces conditions de déformation, figure IV-22.

b) Orientation n°2

Dans cette orientation la déformation est beaucoup moins hétérogène. Les dislocations sont réparties de façon plus ou moins régulière suivant le taux de déformation. De plus il n'y a pas ou très peu de microfissures. Les dislocations sont toutes confinées dans le plan basal, figures IV-23 et IV-24. Elles



Photo IV.20

Echantillon déformé dans l'orientation 1 à température ambiante et pression de confinement de 6 kbar. $\epsilon_p = 3.4\%$. La déformation est très hétérogène. Le glissement des dislocations a été activé dans les plans rhomboédriques $(10\bar{1}1)$ et $(\bar{1}011)$



Photo IV.22

Echantillon déformé dans l'orientation 1 à température ambiante et pression de confinement de 6 kbar. $\epsilon_p = 5\%$. Les dislocations sont épinglées sur les bulles préexistantes mais conservent une orientation préférentielle

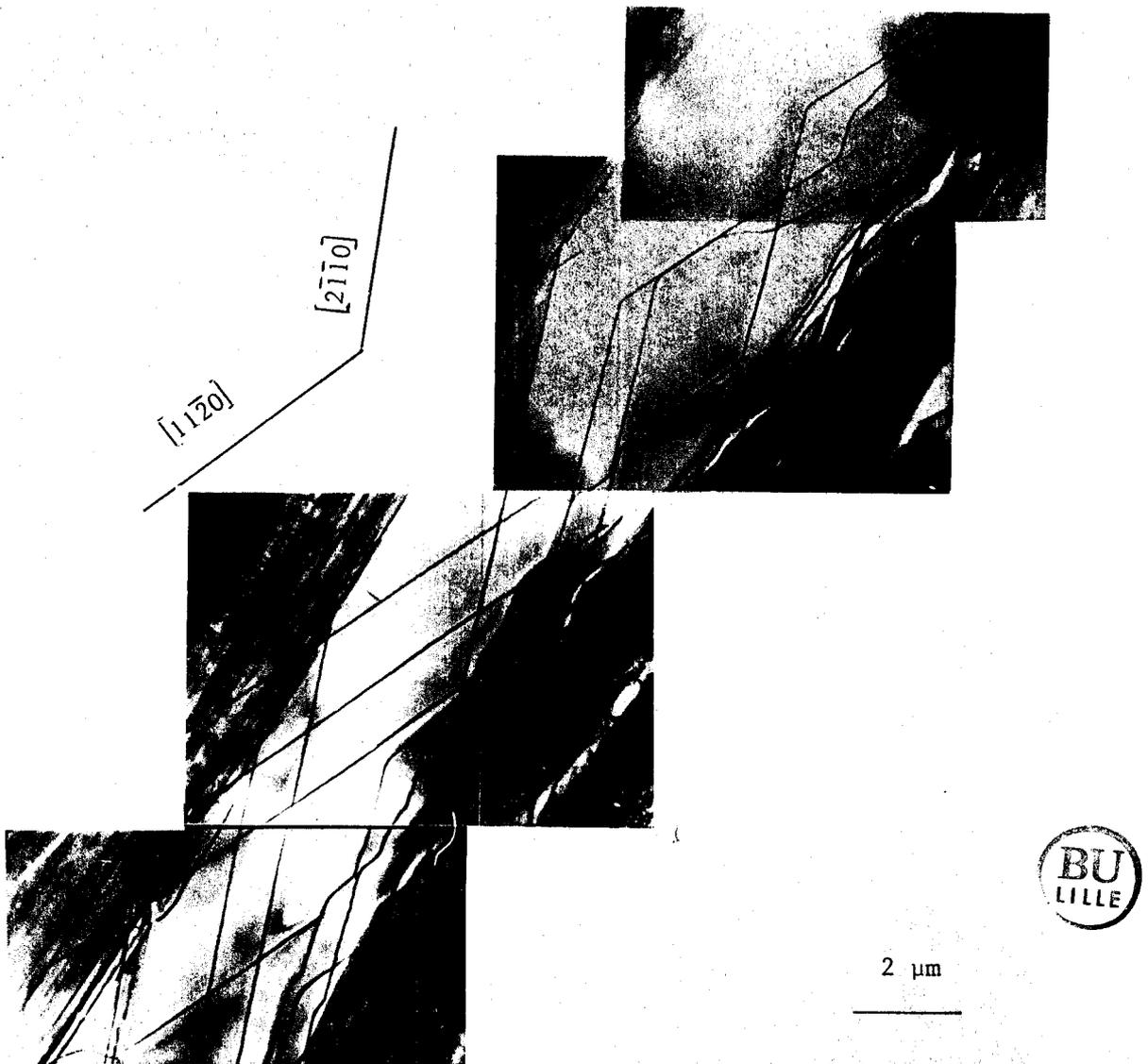


Photo IV.21 Echantillon déformé dans l'orientation 1 à température ambiante et pression de confinement de 6 kbar. $\epsilon_p = 3.4 \%$.
Lame basale dans laquelle ont dévié des dislocations a



$$\vec{g} = 10\bar{1}2$$

2 μm



Photo IV.23 Echantillon déformé dans l'orientation 2 à température ambiante et pression de confinement de 6 kbar. $\epsilon_p = 1.8\%$.

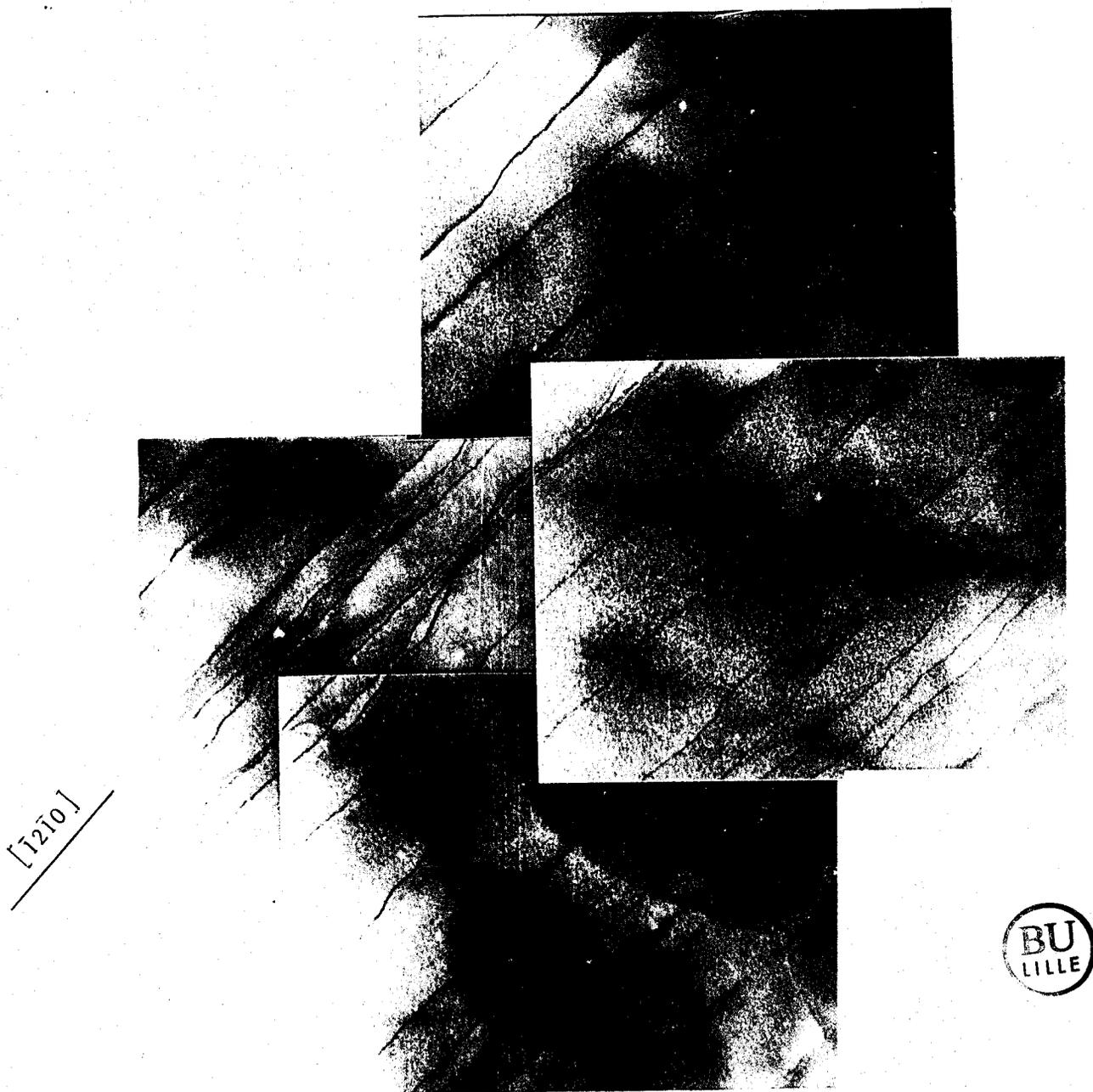


Photo IV.24

Echantillon déformé dans l'orientation 2 à température ambiante et sous pression de confinement de 6 kbar. $\epsilon_p = 1.8 \%$. Dislocations de vecteur de Burgers à 60° glissant dans $((0001))$

ont pour vecteur de Burgers \vec{b} et ont un caractère mixte $\pm 60^\circ$. Pour les échantillons plus humides où l'eau est en partie sous forme de bulles, les dislocations sont aussi épinglées, preuve de l'effet durcissant des inclusions dans ces conditions de déformation. Elles gardent néanmoins une direction préférentielle moyenne ce qui montre que la mobilité des dislocations est contrôlée par la friction de Peierls avec localement des épinglages sur les plus grosses bulles.

On ne note aucune déviation des dislocations du plan basal dans les plans rhomboédriques. Toutes ces observations (absence de fissuration, homogénéité, absence de déviation et limite élastique inférieure à celles des autres systèmes) montrent que l'activation du système a basal est la plus facile.

IV-2-3-3 : Discussion

Les essais de déformation conduits à température ambiante sous pression de confinement de 6 kbar sont plus facilement interprétables que les essais menés à haute température car il n'y a pas de précipitation se superposant à la déformation et on peut observer les dislocations dans la configuration due à la déformation seule.

Nous allons discuter les points suivants :

- i) Quelle est la relation entre la structure cristallographique de la berlinite et les systèmes de glissement activables ?
- ii) Quelle est l'origine de la friction de Peierls qui conduit à des orientations préférentielles dans le cas du glissement \vec{b} basal ?
- iii) Y a-t-il un adoucissement des propriétés mécaniques dû à l'eau dans la berlinite ?

1) Les systèmes de glissement

Nous avons montré l'existence de trois ou quatre systèmes de glissement dans la berlinite. Ce sont le système \vec{b} basal qui est le plus facilement activable ($(0001)\frac{1}{3}\langle 11\bar{2}0 \rangle$), le glissement \vec{b} rhomboédrique ($\{1\bar{1}01\}\frac{1}{3}\langle 11\bar{2}0 \rangle$) et les glissements $\langle \bar{c}+\bar{a} \rangle$ rhomboédrique ($\{10\bar{1}1\}\frac{1}{3}\langle \bar{2}113 \rangle$ et/ou $\{\bar{2}11\bar{2}\}\frac{1}{3}\langle \bar{2}113 \rangle$). Ces systèmes de glissement existent également dans le quartz mais deux différences essentielles sont à noter :

1 - Les systèmes \tilde{a} prismatique et \tilde{c} prismatique qui sont des systèmes faciles dans le quartz n'ont pas été activés dans la berlinite.

2 - Les systèmes qui mettent en jeu les dislocations de vecteurs de Burgers $\langle \tilde{c} + \tilde{a} \rangle$ sont très difficilement activés dans le quartz (ils n'apparaissent qu'à haute température $>700^\circ\text{C}$ et sous forte contrainte). Dans la berlinite dès 300°C des traces de ces systèmes apparaissent déjà pour des contraintes inférieures à 200 MPa. Ces résultats sont en bon accord avec le modèle décrit précédemment en termes de chimie du cristal. Il n'existe que trois plans dans lesquels des dislocations peuvent glisser en ne coupant que des liaisons Al-O moins covalentes que les liaisons P-O. Ce sont les plans (0001), $\{10\bar{1}1\}$ et $\{11\bar{2}2\}$. Les dislocations qui peuvent glisser dans ces plans ont pour vecteur de Burgers \bar{a} ($\{10\bar{1}1\}$ et (0001)) et $\langle \bar{c} + \bar{a} \rangle$ ($\{10\bar{1}1\}$ et $\{11\bar{2}2\}$). Ceci explique pourquoi les systèmes a prismatique et c prismatique ne peuvent être activés.

La facilité d'activation respective de ces différents systèmes peut à la fois s'expliquer par l'énergie de ligne de la dislocation d'autant plus grande que b est grand et par les caractéristiques des plans de glissement. Sur ce dernier point nous pouvons en effet dire que tous ces plans permettent aux dislocations de ne couper que des liaisons Al-O. Cependant dans le cas des plans rhomboédriques, le sous réseau d'oxygène est tel que la dislocation doit légèrement onduler. Ce serait donc la disposition du sous réseau d'oxygène qui serait à l'origine de la plus ou moins grande facilité d'activation des différents systèmes.

Dans la comparaison avec le quartz, c'est l'existence simultanée de liaisons de faible covalence Al-O et de plans ne contenant que ce type de liaisons qui conduit au fait que la berlinite est beaucoup moins dure. Ce résultat implique que la préparation des résonateurs en berlinite nécessite plus de soins que ceux en quartz. Dans le cas contraire, le résonateur contiendra des zones écrouies très profondes avec de grandes densités de dislocations qui diffuseront l'onde acoustique et limiteront ses performances.

2) Les orientations préférentielles

Des dislocations ayant des orientations préférentielles marquées ont pu être mises en évidence dans un seul système de glissement (\tilde{a} basal)

car c'est le seul qui a présenté à basse température une activation suffisamment homogène pour que le contraste des dislocations soit séparé en microscopie électronique. Ces dislocations ont pour vecteur de Burgers \vec{a} et ont un caractère mixte $\pm 60^\circ$.

L'observation de dislocations à orientation préférentielle pour les régimes basses températures contrôlés par la friction de Peierls est généralement attribué à la faible mobilité et à la faible énergie de coeur de ces dislocations. L'analogie du glissement \vec{a} basal dans la berlinite et du glissement dans les plans {111} des semi-conducteurs Si et Ge nous permet de bien comprendre l'origine de cette orientation préférentielle. Dans le glissement dans les plans {111} des semi conducteurs, les dislocations qui y glissent ont certaines directions préférentielles selon lesquelles elles peuvent se dissocier en deux partielles colinéaires dont les coeurs sont restructurés conduisant à l'absence de liaisons pendantes. Dans la berlinite les dislocations de vecteur de Burgers \vec{a} ne sont apparemment pas dissociées mais leur coeur peut être reconstruit afin de minimiser leur énergie. De telles reconstructions ont déjà été proposées dans le cas du quartz et leur simulation informatique indique qu'elle diminue effectivement l'énergie de coeur (HEGGIE) [19].

3) Le rôle de l'eau

Il semble bien qu'à haute température, il y ait adoucissement hydrolytique comme dans le cas du quartz. Cet adoucissement n'a pas pu être montré en déformant des échantillons ayant des contenus en eau différents mais par l'existence d'un stade de durcissement qui ne dépend que de la température et du temps (par le biais de la vitesse de déformation). Ce durcissement est corrélé à la précipitation de l'eau. Jusqu'à présent aucun éclaircissement quant au mode d'action de l'eau ne peut être apporté par les expériences menées à haute température sur la berlinite. En effet la spectrométrie proche infra rouge nous a montré que l'eau est présente dans la berlinite sous forme moléculaire et sous forme de défauts ponctuels.

Le seul enseignement que l'on peut retenir des expériences de déformation est qu'en précipitant l'eau perd de son efficacité, ce qui avait déjà été montré dans le cas du quartz. Si l'eau a une action adoucissante quand elle est sous forme de défauts ponctuels (action localisée ou délocalisée),

elle sera d'autant plus forte que la concentration des défauts sera élevée. Un recuit a pour effet de diminuer la concentration de défauts ponctuels conduisant donc à un durcissement. Dans le cas où l'eau est sous forme d'eau moléculaire répartie dans le matériau dans des petites bulles de diamètre $<100 \text{ \AA}$, c'est au contact des bulles que pourront être créées les simples décrochements nécessaires à la mobilité des dislocations. Plus la quantité de bulles sera grande plus il y aura de contact bulle-dislocation conduisant à une grande mobilité de ces dernières. Au cours d'un recuit le nombre de bulles (donc le nombre de contacts dislocation-bulles) diminue suite à la coalescence. La mobilité des dislocations est réduite conduisant également à un durcissement.

Par contre nos expériences menées à température ambiante montrent que l'eau n'a pas pu ou peu d'effet à cette température, et que la ductilité dépend essentiellement du caractère covalent des liaisons. De plus il apparaît que les bulles d'eau ont un effet durcissant et constituent un obstacle à la mobilité des dislocations.

IV - 3 : CONCLUSION

Bien que ces différents essais de déformation ont été réalisés sur des cristaux de mauvaise qualité, les résultats obtenus sont très intéressants pour la suite de l'étude du quartz et de l'adoucissement hydrolytique. Le quartz est un matériau très dur. Dès que le contenu en eau est petit ($<100 \text{ ppm}$) ou la température basse il devient indéformable. La rupture se produit avant que l'on ait atteint la ductilité. Par contre on pourra vraisemblablement déformer de la berlinite même très pure car elle apparaît être bien moins dure que le quartz. L'analogie des deux matériaux permettra de mieux comprendre le cas du quartz.

L'avantage d'une grande ductilité reste cependant un inconvénient pour les applications piezoélectriques. La berlinite nécessite de grands soins de préparation.

CONCLUSION

Cette étude a montré que les cristaux de berlinite synthétisés par croissance hydrothermale ont une qualité cristalline moyenne de loin inférieure aux cristaux de quartz. On a pu montrer que le contenu en eau des cristaux dépend énormément de la température de l'autoclave mais également de la vitesse de croissance. Maintenant que les conditions conduisant à l'obtention de bons cristaux sont connues, on devrait prochainement synthétiser des cristaux de bien meilleure qualité. Le comportement mécanique de la berlinite est très proche de celui du quartz. Les quelques différences s'expliquent facilement par des considérations chimiques. On peut retenir que les systèmes de glissement sont ceux coupant exclusivement des liaisons faibles du type Al-O. Enfin l'adoucissement hydrolytique a également pu être mis en évidence dans la berlinite. La présence d'eau accroît sensiblement la mobilité des dislocations.

La poursuite du travail sur la berlinite pourra dans un premier temps consister à déformer des échantillons très secs aussi bien à température ambiante qu'à haute température. Ceci parce que les liaisons Al-O sont très faibles. Ensuite en déformant des échantillons contenant de faibles quantités d'eau, on pourra quantifier l'effet adoucissant de ce défaut très précisément.

Cette étude pourra se poursuivre à l'influence de diverses densités de dislocations (introduites par déformation dans des échantillons secs) sur les performances piezoélectriques.

Enfin l'obtention de cristaux plus grands de bonne qualité pourra peut être lever le problème de la non stoechiométrie qui ne peut actuellement être quantifié par les méthodes d'analyse traditionnelles à cause de la petite dimension des cristaux de berlinite synthétisés actuellement.

Longue vie à la berlinite.

REFERENCES

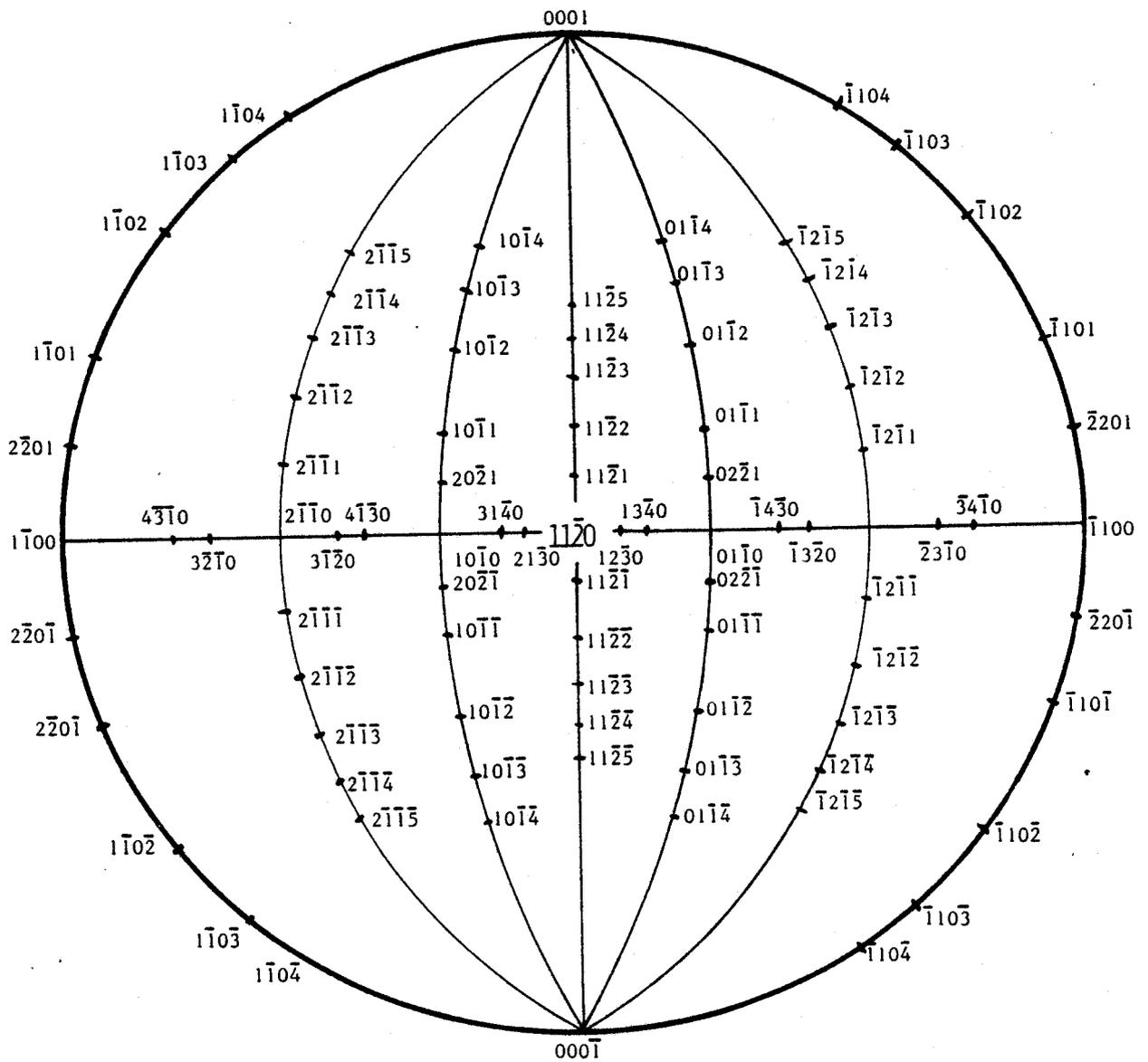
1. STANLEY J.M. (1954), Ind.Eng.Chem., 46, 1684.
2. CHANG Z.P. et BARSCH G.R. (1976), IEEE Trans.Sonics Ultrason., 23, 127-135
3. MORENCY D.G. et al. (1978), Appl.Phys.Lett., 33, 117-119
4. REY T. (1966), Z. Kristallogr., 123, 263-314
5. HUTTENLOCHER H.F. (1935), Z.Kristallogr., 90, 508-516
6. BRILL R. et DE BRETTEVILLE A. (1948), Amer.Mineral., 33, 750
7. WINKHAUS B. (1951), News Jb.Mineral.Abh., 83, 1-22
8. SCHWARZENBACH D. (1966), Z.Kristallogr., 123, 161-185
9. TROCCAZ M. et al (1967), Bull.Soc.Chim. de France, 11, 4256-4259
10. PASCAL P. "Nouveau Traité de Chimie Minérale", Tome VIII, Masson et Cie eds (1965)
11. DOUKHAN J.C. (1971), Thèse d'Etat (Lille)
12. POIGNANT H. (1979), Thèse (Rennes)

13. GOIFFON A. (1986), Thèse (Montpellier)
14. VAN TENDERLOO G., VAN LANDUYT T. et AMELINCKX S. (1976), Phys.Stat.Sol., (a), 33, 723-735
15. KIRBY S.H. et Mc CORMICK J.W. (1979), Bull.Mineral., 102, 124-137
16. TREPIED L. et DOUKHAN J.C. (1982), Bull.Mineral., 105, 176-180
17. DOUKHAN J.C. et TREPIED L. (1985), Bull.Mineral., 108, 97-123
18. HEGGIE M.I. (1984), In VEYSSIERE P., KUBIN L. et CASTAING J., Editions du CNRS, p.305-314
19. HEGGIE M.I. et JONES R. (1986), Philos.Mag.A., 53, L65-L70
20. KRONBERG M.L. (1961), Acta Met., 9, 970-972
21. AMELINCKX S. (1974), J.Phys., 35, C7, 1-33
22. GEVERS R. (1972), Méthode et Techniques Nouvelles d'Observation en Métallurgie Physique, SFME, p.155-171
23. Mc LAREN A.C. et PHAKEY P.P. (1969), Phys.Stat.Sol., 31, 723-
24. VANGOETHEN L., VAN LANDUYT J. et AMELINCKX S. (1977), Phys.Stat.Sol., a41, 129-137
25. MAC LAREN A.C. et PHAKEY P.P. (1966), Phys.Stat.Sol., 13, 413-
26. TREPIED L. et DOUKHAN J.C. (1978), Phys.Stat.Sol.(a), 50, K37
27. GRIGGS D.T. et BLACIC J.D. (1965), Science, 147, 292-295
28. GRIGGS D.T. (1967), Geophys.J.Roy.Astron.Soc., 14, 19-31
29. GRIGGS D.T. (1974), J.Geophys.Res., 79, 1653-1661

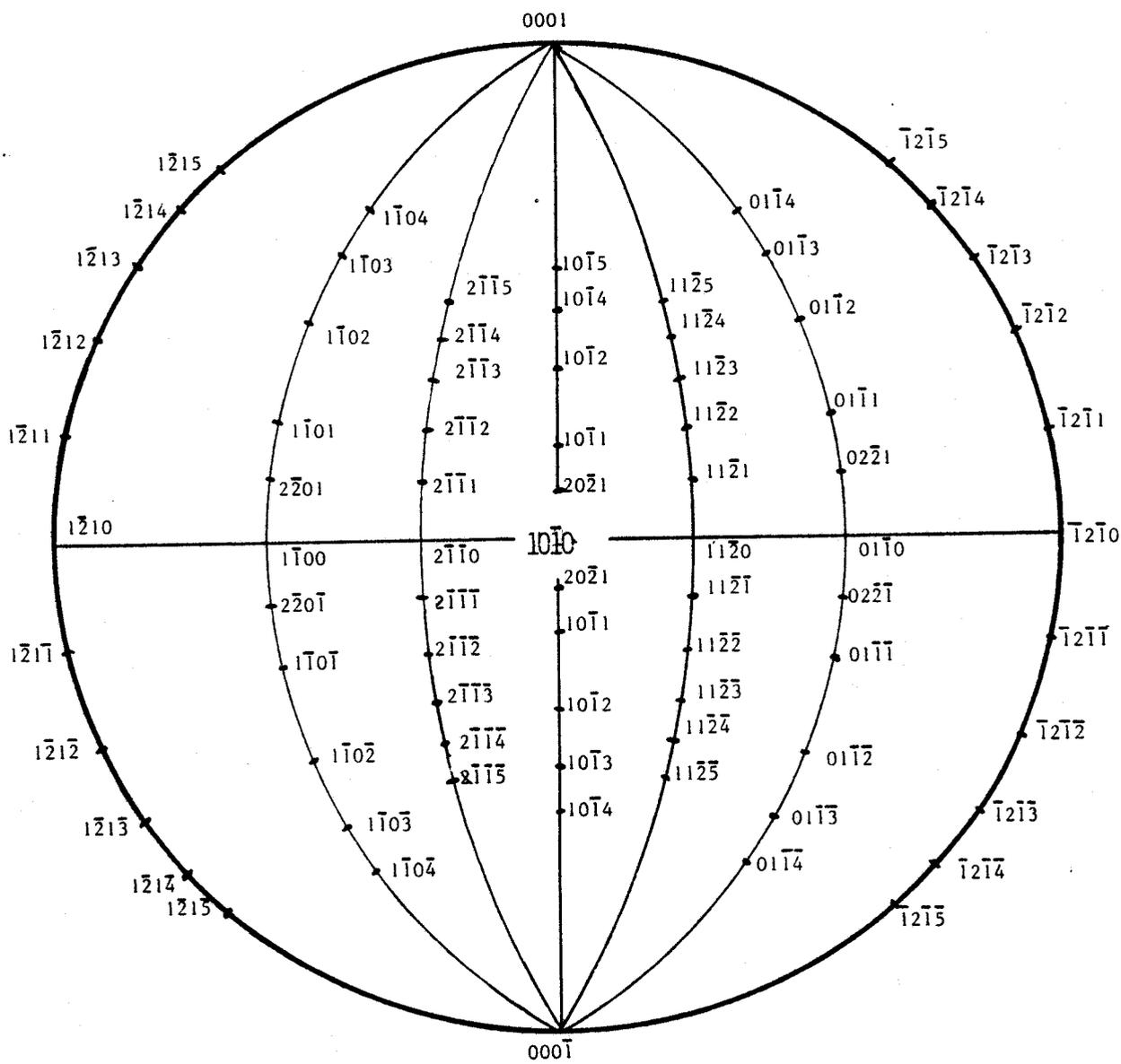
30. NUTALL R.H.D. et WEIL J.A. (1980), Solid State Commun., 33, 99-102
31. WEIL J.A. (1984), Phys.Chem.Minerals, 10, 149-165
32. AINES R.D., ROSSHAN G.R. (1984), J.Geophys.Res., 89, 4059-4071
33. BAETA R.D. et ASHBEE K.H.G. (1970), Phil.Mag., 22, 601-635
34. MORRISON SCHMITH D.J. et al (1976) ; Tectonophysics, 33, 43-79
35. AYENSU A. et ASHBEE K.H.G. (1978), Phil.Mag., 36, 713-723
36. KIRBY S.H. et MAC CORMICK J.W. (1979), Bull.Mineral. 102, 124-137
37. KEKULAWALA K.R.S.S. et al. (1981), Geophys.Monogr., 24, 49-60
38. MAC LAREN A.C. et al. (1983), Phys.Chem.Minerals, 9, 79-94
39. KATS A. et HAVEN T. (1960), Phys.Chem.Glasses, 1, 99-102
40. WOOD D.L. (1960), J.Phys.Chem.Solids, 13, 326
41. KATS A. (1962), Philips.Res.Reports., 17, 133-195 et 201-279
42. DOOD D.M. et FRASER D.B. (1965), J.Phys.Chem.Solids, 26, 673-686
43. PATERSON M.S. (1982), Bull.Mineral., 105, 20-29
44. HALLIBURTON L.E. et al. (1980), J.Appl.Phys. 51, 2193
45. STEINBERG R.F., ROY M.K., ESTES A.K., CHAI B.H.T. et MORRIS R.C. (1984)
IEEE Ultrasonics Symposium, p.1
46. KOLB E.D., LAUDISE R.A. (1982), J. of Cryst.Growth, 56, 83-92
47. BURNHAM C.W., HOLLOWAY J.R. et DAVIS N.F. (1969), Geol.Soc.Am., p.132

48. GUYOT P. (1972), Méthode et Techniques Nouvelles d'Observation en Métallurgie Physique, SFME, p.281-294
49. HIRTH J.P. et LOTHE J. (1968), Theory of dislocations, Mc Graw Hill, (New York), p.170
50. CORDIER P., BOULOGNE B. et DOUKHAN J.C. (1987), à publier
51. CHRISTIAN J.W. (1981), Phase transformation in metals and alloys, Part.I Pergamon Press, p.418-474
52. ESHELBY J.D. (1958), Ann.Phys. 1, 116-121
53. LIDIARD A.B. et NELSON R.S. (1968), Phil.Mag., 17, 425-429
54. WILLIS J.R. et BULLOUGH R. (1969), J.Nucl.Mater., 32, 76-87
55. WOOD M.H., MATTHEWS J.R. et JONES A. (1982), J.Nucl.Mater., 107, 327-330
56. HIRSCH P.B. (1981), Journal de Physique, Colloque C3, T42, p.149.

ANNEXE



Projection stereographique de pôle $11\bar{2}0$



Projection stéréographique de pôle $10\bar{1}0$



Distances interréticulaires - Angles entre principales directions.

(hikl)	$1/d(\text{Å}^{-1})$	$d(\text{Å})$	$\theta/(0001)$	$\theta/(10\bar{1}0)$	$\theta/(\bar{1}210)$
0001	0,0913	10,95	-	90	90
0002	0,1826	5,473	-	90	90
$10\bar{1}0$	0,233	4,28	90	90	-
$10\bar{1}1$	0,251	3,986	68,6	90	21,4
0003	0,274	3,649	-	90	90
$10\bar{1}2$	0,296	3,378	51,9	90	38,1
$10\bar{1}3$	0,36	2,777	40,4	90	49,6
0004	0,3659	2,737	-	90	90
$\bar{1}210$	0,4046	2,4715	90	-	90
$\bar{1}211$	0,4147	2,411	77,3	12,7	90
$10\bar{1}4$	0,4336	2,306	32,6	90	57,4
$\bar{1}212$	0,4439	2,252	65,7	24,3	90
0005	0,456	2,189	-	90	90
$20\bar{2}1$	0,476	2,1	78,9	90	11,1
$\bar{1}213$	0,488	2,046	55,9	34,1	90
$10\bar{1}5$	0,513	1,949	27,1	90	62,9
$20\bar{2}3$	0,541	1,846	59,6	90	30,4
$\bar{1}214$	0,545	1,834	47,9	42,1	90
0006	0,548	1,824	-	90	90
etc ...					

Facteurs de structure des principales conditions de diffraction
utilisées en microscopie électronique en transmission.

hki1	$ F_{hki1} $
0001	0
0002	0
0003	2,78
0004	0
0005	0
0006	4,74
10 $\bar{1}$ 0	17,69
10 $\bar{1}$ 1	5,26
10 $\bar{1}$ 2	21,79
10 $\bar{1}$ 3	3,95
1 $\bar{2}$ 10	19,42
4 $\bar{2}$ 11	3,57
1 $\bar{2}$ 12	7,83
1 $\bar{2}$ 13	2,79



Résumé :

La berlinite est un analogue structural du quartz et présente donc des propriétés physiques similaires. Au cours de la croissance par voie hydrothermale, une petite quantité d'eau peut être introduite dans leurs réseaux cristallins. Dans le quartz, cette impureté affecte considérablement les propriétés physiques (augmentation de la mobilité des dislocations et diminution des performances piezoélectriques). Cette étude a pour but de caractériser le contenu en eau des cristaux de berlinite et de mettre en évidence l'influence de l'eau sur les propriétés mécaniques. Le contenu en eau a été caractérisé par spectroscopie infrarouge en transmission. Comme pour le quartz, l'eau se présente sous forme d'eau moléculaire (petites inclusions fluides) et de défauts ponctuels associés à l'eau (hydroxyles OH). Ces résultats ont permis de modifier les conditions de croissance afin d'obtenir des cristaux plus secs. La mise en évidence de l'influence de l'eau sur la mobilité des dislocations a nécessité dans un premier temps la caractérisation des défauts étendus et des dislocations mobiles dans la berlinite. Cette étude a été réalisée par microscopie électronique en transmission. Pour les défauts bidimensionnels, nous avons observé les macles identiques à celles du quartz (macle du Dauphiné et du Brésil). Des essais de compression sous pression de confinement (600 MPa) ont permis l'activation du glissement a basal et pour des contraintes déviatoriques plus importantes le glissement des dislocations a dans les plans rhomboédriques. A plus haute température (300°C à 580°C) les mêmes systèmes de glissement sont activables. En MET on observe également des dislocations c+a. Ces systèmes de glissement sont ceux du quartz. L'activation des systèmes c et a dans les plans prismatiques n'a cependant pas été observée dans la berlinite. On peut interpréter ces différences en considérant les différentes liaisons de SiO_2 et AlPO_4 . Dans la berlinite les liaisons Al-O sont bien plus faibles que les liaisons P-O. Ainsi les dislocations glissent facilement dans les plans qui ne coupent que des liaisons Al-O.

Finalement, l'adoucissement dû à l'eau existe également dans la berlinite. Ainsi les deux matériaux sont très similaires. Les différences s'interprètent facilement par la chimie des deux cristaux.

Mots Clés : Berlinite - eau - microscopie électronique en transmission - spectrométrie infra-rouge - dislocation.

