



Thermique et Solidification

T. Duffar, J.J. Favier, G. Chen

► **To cite this version:**

T. Duffar, J.J. Favier, G. Chen. Thermique et Solidification. Editions Européennes Thermique et Industrie. Colloque annuel de la Société Française des Thermiciens, May 1993, Pau, France. pp.29-43, 1994, La Thermique: Trait d'union entre les Sciences et les Technologies, Actes du colloque annuel de la Société Française des Thermiciens, 25-26 mai 1993, Pau. <hal-01309488>

HAL Id: hal-01309488

<https://hal.archives-ouvertes.fr/hal-01309488>

Submitted on 29 Apr 2016

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Thermique et solidification

T. DUFFAR (*), J.J. FAVIER (*) et G. CHEN (**)

(*) CEA/DTA (Dept Technologies Avancées)/CEREM (Ctre d'Etudes et de Recherches sur les Matériaux)/DEM (Dept d'Etudes des Matériaux)/SMGP (Sce Matériaux et Génie des Procédés), Centre d'Etudes Nucléaires, 38041 Grenoble cedex.

(**) Institut de Mécanique des Fluides, 1 rue Honnorat, 13003 Marseille cedex.

Résumé

Nous montrons l'importance des phénomènes thermiques dans tous les aspects de la solidification :

- sur le plan théorique, en démontrant que l'écart à la température d'équilibre est le moteur de la solidification;
- sur le plan expérimental, en présentant les diverses mesures thermiques qui permettent de contrôler la croissance;
- sur le plan technique, où les calculs de thermique sont à la base du dimensionnement des appareillages;
- au niveau de la simulation numérique des procédés où les codes de thermique sont très largement employés.

Nomenclature

C_0	composition chimique initiale de la phase liquide
D	coefficient de diffusion d'un constituant dans un mélange liquide
E_S	tension électrique recueillie aux bornes d'un échantillon
G_L, G_S	gradients thermiques dans le liquide et dans le solide
k	coefficient de partage d'une impureté entre la phase liquide et la phase solide
k_1, k_2, k_3, k_i	coefficients de lois cinétiques, dépendant de diverses propriétés physiques du matériau
k_L, k_S	conductivités thermiques du liquide et du solide
m_L	penne du liquidus d'un alliage
T_f	température de l'interface solide/liquide à l'équilibre thermodynamique
T_I	température de l'interface solide/liquide
V	vitesse de déplacement de l'interface solide/liquide
ΔG	énergie libre de solidification
ΔH_S	enthalpie de solidification
ΔS_S	entropie de solidification
ΔT_{cap}	différence entre la température d'une interface et la température d'équilibre thermodynamique du corps pur, due aux effets capillaires
ΔT_{chim}	différence entre la température d'une interface et la température d'équilibre thermodynamique du corps pur, due à la composition chimique
ΔT_{cin}	différence entre la température d'une interface et la température d'équilibre thermodynamique du corps pur, due aux effets cinétiques
η_L, η_S	coefficients Seebeck du liquide et du solide.

1. Introduction

Il existe diverses façons de synthétiser des solides : à partir de gaz, d'une solution chimique, par transformation allotropique, par dépôt physique où à partir de la phase

liquide. Dans ce dernier cas, la force motrice, l'écart à l'équilibre, présidant à la solidification est reliée à un écart de température. La croissance du solide, et donc ses propriétés ultérieures, seront ainsi directement influencées par les phénomènes thermiques, tant à l'échelle microscopique qu'à l'échelle globale du processus d'élaboration.

Nous nous proposons de rappeler succinctement les principes de base de la solidification en mettant l'accent sur l'intérêt de mesures purement thermiques pour valider ces théories. Nous décrirons ensuite l'instrument *MEPHISTO* permettant d'effectuer ce type de mesures lors d'expériences en microgravité et sur terre ainsi que les premiers résultats obtenus.

Enfin, nous aborderons l'ingénierie de l'élaboration et plus particulièrement l'incidence des phénomènes par lesquels la thermique influe sur la solidification au travers de l'exemple concret de la croissance des monocristaux. Ces considérations incluent, d'une part, les analyses théoriques et les modèles permettant de déterminer les conditions optimales de la croissance et, d'autre part, les simulations numériques complètes des machines de cristallogenèse, permettant d'optimiser la conception des fours.

2. Phénomènes thermiques et théorie de la solidification (rappels)

2.1. Cinétique et surfusion

Lorsqu'un liquide est en équilibre avec son propre solide, l'interface solide/liquide est une isotherme correspondant à la température d'équilibre thermodynamique T_f . Pour qu'il y ait solidification, il est nécessaire de déplacer cet équilibre et donc de fournir au système une énergie libre :

$$\Delta G = \Delta H_S - T_l \Delta S_S \quad (1)$$

où ΔH_S et ΔS_S représentent respectivement l'enthalpie de solidification et l'entropie de solidification. En remarquant qu'à l'équilibre cette énergie est nulle et que la température est la température d'équilibre T_f , il vient immédiatement :

$$\Delta G = - \Delta H_S (T_l - T_f) / T_f \quad (2)$$

La solidification est donc nécessairement accompagnée par une modification de la température de l'interface solide/liquide. On comprend intuitivement que plus la solidification est rapide, plus la *force motrice* est importante et plus cette différence de température est grande. Nous présentons ci-après deux théories cinétiques de la solidification tentant de quantifier cette relation entre la vitesse de croissance et la surfusion de l'interface (les k_i dans les équations ci-après sont des constantes dépendant des propriétés physiques du corps étudié).

Lorsque l'interface est constituée par un plan cristallin bien défini, sans défauts (on dit qu'elle est *facettée*), il est nécessaire de fournir une énergie importante de manière à créer un germe de taille critique sur ce plan, qui permettra ensuite de constituer une couche atomique supplémentaire [1 et 2]. L'énergie nécessaire pour faire croître la couche à partir du germe est négligeable par rapport à la celle nécessaire pour le créer et l'on démontre que la vitesse de croissance s'écrit :

$$V = k_1 \exp (- k_2 / \Delta T_{cin}) \quad (3)$$

Lorsque l'interface n'est pas assimilable à un plan, c'est-à-dire qu'elle présente en permanence une multitude de sites privilégiés sur lesquels les atomes de la phase liquide peuvent venir se fixer (on dit qu'elle est *rugueuse*), il a été démontré [3 et 4] la relation :

$$V = k_3 \Delta T_{cin} \quad (4)$$

De nombreux autres mécanismes ont été décrits, conduisant à divers types de lois, et une étude de la solidification sur le plan fondamental passe nécessairement par une étude expérimentale de la relation vitesse-surfusion. Sachant que les surfusions varient de quelques millikelvins à quelques dixièmes de kelvin suivant que l'interface est rugueuse ou facettée, on conçoit que ce n'est pas chose aisée, en particulier dans le cas des métaux qui présentent, à de rares exceptions près, des températures de fusion élevées.

2.2. Solidification des alliages. Effets chimiques

Lorsque le liquide est un mélange de plusieurs éléments, la thermodynamique nous enseigne que le solide n'a pas la composition du liquide avec lequel il est en équilibre : il est énergétiquement favorable qu'un des composants reste dans la phase liquide. La *figure 1* montre une partie d'un diagramme de phase d'un composé binaire. On constate que, lorsque l'on refroidit un liquide à une composition C_0 jusqu'à sa température de solidification, le solide formé présente une composition plus faible kC_0 (le rapport k , de la composition du solide à celle du liquide est appelé coefficient de partage). De plus, la température de solidification T_I est plus faible que celle du corps pur T_f . Cette surfusion d'origine chimique peut s'écrire, en assimilant le liquidus à une droite de pente m_L :

$$\Delta T_{chim} = - m_L C_0 \quad (5)$$

Un dernier effet d'origine capillaire, proportionnel à la courbure de l'interface, influe sur sa température et cette dernière s'écrit finalement :

$$T_I = T_f + \Delta T_{cin} + \Delta T_{chim} + \Delta T_{cap} \quad (6)$$

Lorsque les courbures sont supérieures au millimètre, cet effet est négligeable, de l'ordre de 10^{-4} K et, si la surfusion d'origine cinétique est faible (interface rugueuse par exemple), une mesure de température de l'interface donne la composition chimique du liquide en train de se solidifier.

Revenons au soluté qui n'a pas été incorporé dans le solide et est donc rejeté dans le liquide. Il va y diffuser sous l'effet du gradient de concentration et l'on démontre que, *sous réserve que des mouvements convectifs dans le liquide ne viennent pas perturber le phénomène*, il se forme ainsi devant l'interface une couche enrichie en soluté, appelée couche limite de diffusion [5]. Cette couche est d'autant plus étroite que la vitesse de croissance est plus élevée et son établissement nécessite un certain temps, appelé *transitoire initial*, après lequel la composition du solide est homogène; un *transitoire final* permet d'incorporer dans le solide le soluté contenu dans la couche de diffusion (*figure 2*, courbe b).

Lorsque des mouvements convectifs dans le liquide viennent perturber la diffusion, le soluté en avant de l'interface est mélangé dans la totalité du liquide; la couche de diffusion

et le transitoire initial sont alors très fortement diminués; la composition du solide évolue de façon monotone tout au long de l'échantillon [6] (*figure 2*, courbe a).

2.3. Déstabilisation d'une interface

Une interface solide/liquide est dite *stable* lorsque toute perturbation accidentelle de sa surface a tendance à disparaître pendant la solidification. Dans le cas contraire, quand il y a amplification et propagation de la perturbation, elle est dite *déstabilisée*. C'est généralement le cas quand le liquide en avant de l'interface est en surfusion, c'est-à-dire au-dessous de sa température de solidification. Cette surfusion peut être d'origine thermique (la chaleur émise à l'interface par la solidification ne peut pas s'évacuer dans le solide et le gradient thermique dans le liquide s'annule ou s'inverse) mais, la plupart du temps, elle est d'origine chimique (surfusion constitutionnelle).

La *figure 3* montre la composition du liquide dans la couche limite en avant de l'interface (1) ainsi que la température de solidification de ce liquide (2), obtenue à partir du diagramme de phase. Si le gradient thermique dans le liquide (3) est trop faible (cas de la *figure 3*), une partie du liquide (zone hachurée) se trouve au-dessous de son point de fusion. On imagine aisément que toute perturbation de la forme de l'interface va conduire à la solidification du liquide surfondu. Si, en revanche, le gradient thermique dans le liquide est suffisamment élevé, il n'y a pas de liquide surfondu et l'interface est stable. Pour une concentration de liquide donnée C_0 , le critère permettant de déterminer si une interface est stable dépend à la fois du gradient thermique dans le liquide, G_L , et de la vitesse de croissance, dans la mesure où celle-ci influe sur la couche de diffusion [7 et 8] (D est le coefficient de diffusion dans la phase liquide) :

$$G_L/V > -m_L C_0 (1 - k) / k D \quad (7)$$

On constate que, pour stabiliser l'interface, il faut soit augmenter le gradient thermique, soit diminuer la vitesse. De plus, la couche de diffusion est perturbée si des mouvements convectifs existent dans le liquide et le critère de stabilité doit alors être modifié en conséquence.

3. Exemples de mesures de thermique en théorie de la solidification

3.1. Description de l'appareillage

Sur le plan expérimental, la validation des théories de la solidification demande d'effectuer simultanément des mesures, relevant pour la plupart de la thermique, sans perturber la solidification :

- température de l'interface avec une grande précision ou, en tous cas, l'écart à la température d'équilibre,
- vitesse de croissance,
- gradients thermiques,
- concentration chimique à l'interface dans le cas des alliages,
- morphologie de l'interface.

De plus, la plupart des fondements théoriques sont établis pour des conditions idéales dans lesquelles il n'y a pas de convection suffisamment significative pour perturber les processus de diffusion. Or la solidification, s'effectuant nécessairement sous gradient - thermique et chimique - s'accompagne de *convection naturelle*. Celle-ci étant liée à la dimension du liquide, on peut tenter de la diminuer en travaillant sur des échantillons de taille suffisamment petite, c'est-à-dire inférieure au millimètre. Malheureusement, dans ce cas, les effets de courbure et de tension superficielle à l'interface solide/liquide ne sont plus négligeables. La meilleure manière de s'affranchir de la convection naturelle reste finalement l'absence de pesanteur, c'est pourquoi beaucoup d'expériences sont réalisées à bord de satellites.

Notre laboratoire, en collaboration avec le Centre National d'Etudes Spatiales (CNES), a développé un instrument permettant d'effectuer l'ensemble de ces mesures ; il porte le nom de *MEPHISTO* (*Matériel pour l'Etude des PHénomènes Intéressant la Solidification sur Terre et en Orbite*). Il permet d'effectuer des mesures complémentaires sur trois échantillons identiques qui subissent simultanément les mêmes conditions opératoires : ils sont placés dans un double système four/boîte à eau de manière à présenter deux interfaces solide/liquide, l'une étant fixe et servant de référence et l'autre étant mobile en fonction du déplacement mécanique du four qui lui est associé (*figure 4*; une description plus détaillée de l'instrument est donnée dans [9]).

Le premier échantillon permet la mesure de l'écart entre la température de l'interface en mouvement et la température de l'interface fixe (c'est-à-dire température d'équilibre). Pour l'effectuer, nous utilisons le principe de la *figure 5* : l'ensemble de l'échantillon constitue une chaîne thermo-électrique et une force électromotrice est recueillie entre ses deux extrémités. Moyennant certaines hypothèses, on peut démontrer que cette tension E_S , dite *signal Seebeck* est proportionnelle à la différence de température entre les deux interfaces qui agissent comme les deux jonctions d'un couple thermoélectrique [10] (η_S et η_L sont les coefficients Seebeck du solide et du liquide) :

$$E_S = (\eta_S - \eta_L) (T_f - T_p) \quad (8)$$

On mesure la résistance électrique du deuxième échantillon de manière à déterminer la position et la vitesse de l'interface, sous condition que les résistivités électriques du liquide et du solide soient suffisamment différentes. Des couples thermoélectriques capillaires sont glissés dans l'échantillon de manière à y mesurer les gradients thermiques. Enfin, il est possible de déplacer brutalement l'échantillon par rapport aux fours de manière à tremper le liquide situé devant l'interface, dans le but d'en effectuer par la suite des analyses chimiques et morphologiques.

Le troisième échantillon contient également des couples thermoélectriques capillaires et il est possible de le soumettre à de brèves impulsions de courant électrique dont le but est de perturber le déplacement de l'interface (par réchauffement Joule et effet Peltier) à intervalles réguliers. Ces perturbations induisent de fortes hétérogénéités chimiques locales dans le solide obtenu et des métallographies ultérieures permettent de révéler la trace de l'interface. On visualise ainsi *a posteriori* sa forme et sa position.

Durant une campagne d'expériences, il est possible de modifier indépendamment la vitesse de croissance et le gradient thermique et, l'échantillon pouvant être fondu et solidifié à volonté, on effectue autant de mesures en temps réel que nécessaire. Bien

entendu, les analyses chimiques et métallographiques obtenues *a posteriori* ne concernent que la dernière solidification de la campagne.

3.2. Exemples de résultats obtenus au sol

Dans le cas d'un métal pur, la mesure du signal Seebeck donne la surfusion cinétique de l'interface en mouvement. Nous avons effectué ces mesures lors de la solidification de bismuth de haute pureté (moins d'une partie d'impureté par million) et obtenu le graphe de la *figure 6* qui met en évidence une corrélation de type exponentiel entre la surfusion et la vitesse de l'interface. On en déduit que la croissance s'effectue à partir d'une interface facettée. De plus, les coefficients de corrélation obtenus permettent de déterminer les paramètres physiques intervenant dans les modèles théoriques [11].

Dans le cas des alliages, la mesure du signal Seebeck donne la surfusion chimique de l'interface, qui est une mesure de sa composition chimique. La *figure 7* montre la corrélation entre cette mesure, une métallographie et une analyse chimique longitudinale obtenus pendant et après la solidification d'un alliage étain-bismuth (0,78 at% de Bi) sous des gradients thermiques tels que la convection dans le liquide était instationnaire. Ces instationnarités induisent des fluctuations plus ou moins périodiques de la composition du liquide à l'interface et donc du solide. On constate l'excellente corrélation entre les trois informations, ce qui démontre l'adéquation de la mesure Seebeck pour ce type d'études.

3.3. Exemples de résultats obtenus en microgravité

L'instrument MEPHISTO a volé pour la première fois du 22 au 31 octobre 1993 à bord de la navette spatiale US dans le cadre d'un programme de recherches CEA/CNES/NASA. Les résultats présentés ici sont préliminaires et concernent des échantillons d'alliage étain-bismuth [12].

Lorsque l'on commence à déplacer l'ensemble mobile, on observe un transitoire puis une stabilisation du signal Seebeck (*figure 8*). Lorsque l'on arrête le tirage, on observe également un transitoire décroissant. Les étoiles présentes sur la figure correspondent à la valeur théorique de la concentration à l'interface en fonction du temps, exprimée en signal Seebeck et calculée à l'aide du modèle de la couche limite présenté précédemment (on a utilisé un coefficient de diffusion D_{Bi} dans Sn, généralement admis dans la littérature, de $1,8 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$). L'accord entre théorie et mesure est excellent et montre que la solidification s'est opérée dans des conditions de transport diffusif dans le liquide. Le transitoire observé après arrêt de la croissance correspond à la destruction de la couche limite, par diffusion vers le liquide.

Si l'on solidifie dans des conditions de déstabilisation de l'interface, on observe une diminution du signal Seebeck lorsque la couche limite devient suffisamment importante pour que le liquide en avant de l'interface soit surfondu. Le signal obtenu en régime stationnaire est plus faible que la valeur attendue pour une interface stable, et ce d'autant plus que l'interface est plus déstabilisée [13 et 14]. En traçant la surfusion en fonction de la vitesse de croissance, nous avons déterminé la vitesse critique à partir de laquelle la surfusion diminue, c'est-à-dire que l'interface se déstabilise (*figure 9*). Il reste à effectuer des analyses chimiques des échantillons pour déterminer l'accord avec les prédictions de la théorie de la déstabilisation.

4. Thermique et ingénierie de la solidification (exemple de la cristallogénèse)

4.1. Etude globale d'un procédé

Les ingénieurs de la solidification sont tout autant concernés par la thermique que les chercheurs et nous allons voir qu'ils doivent avant tout être des thermiciens : la raison principale en est que l'interface solide/liquide est, à peu de choses près, une isotherme et que la croissance est obtenue en déplaçant le champ thermique par rapport à l'échantillon.

Nous prendrons l'exemple de la cristallogénèse, c'est-à-dire de la croissance synthétique de monocristaux avec une interface solide/liquide plane, car les effets des conditions de croissance sur la qualité du produit fini sont particulièrement bien connus dans ce cas. La qualité d'un cristal se définit à l'aide de critères qui dépendent de l'usage du produit fini et que nous pouvons classer selon les trois catégories suivantes, en leur associant les conditions de croissance dont ils dépendent.

- **Structure cristalline**, dont les défauts sont classés en *déformations* (contraintes résiduelles générées par le champ de température et de composition dans le cristal ou par la contraction du creuset au refroidissement), *défauts ponctuels* (liés à l'homogénéité du cristal, cf. ci-après), *dislocations* (essentiellement créées à partir des défauts ponctuels par les contraintes d'origine thermo-élastiques) et *grains* ou *mâcles* (nucléations parasites, fautes d'empilement). Pour obtenir un cristal correct, il faut de plus avoir une interface stable, ce qui dépend de la vitesse de croissance et des gradients thermiques.

- **Niveau et homogénéité (longitudinale ou radiale, micro- ou macroscopique) de la composition chimique**, tant pour les constituants dans le cas d'un alliage que pour les ajouts volontaires (dopants des semiconducteurs par exemple) et les impuretés. On sait que la convection, tant naturelle que forcée, et la vitesse de croissance influent sur la répartition des espèces chimiques (en agissant sur la couche limite de diffusion) et que la forme de l'interface solide/liquide intervient sur la ségrégation radiale et comme moteur de la convection. Enfin, la pollution du bain liquide par les pièces en contact (creuset, etc...) et une éventuelle évaporation à la surface du liquide dépendent des niveaux de température atteints.

- **Critères d'ordre économique** : morphologie du cristal (qui dépend du creuset mais aussi des gradients thermiques, de la forme de l'interface et de phénomènes liés à la tension superficielle du liquide), reproductibilité, rendement, usure et consommations (en particulier d'énergie).

Lors de la conception et de l'optimisation d'un nouveau procédé de croissance, il est nécessaire de prendre en compte l'ensemble de ces critères. Les choix sont souvent contradictoires : par exemple, il faut augmenter le gradient thermique dans l'échantillon et diminuer la vitesse de croissance pour stabiliser l'interface mais, simultanément, il faut diminuer le gradient pour diminuer la convection dans le liquide et les contraintes thermo-élastiques dans le solide et augmenter la vitesse pour améliorer le rendement. Il faudra donc faire des compromis.

Comme on a pu le comprendre à la lecture de ce qui précède, ce sont principalement des phénomènes de thermique qui interviennent et l'on utilise des équations simples pour

calculer les paramètres principaux du procédé qui sont le gradient thermique dans l'échantillon et la vitesse de croissance. Voici quelques lois permettant de relier ces deux paramètres :

- bilan thermique à l'interface (k_L , k_S et G_L , G_S sont les conductivités thermiques et les gradients dans le liquide et le solide) :

$$k_L G_L + \Delta H_S V = k_S G_S \quad (9)$$

- critère de stabilité de l'interface, cf. *équation (7)*;

- limitation de la vitesse de refroidissement pour éviter des contraintes mécaniques trop fortes, la constante dépendant des propriétés mécaniques du cristal et de ses dimensions :

$$G_S V \leq Cte \quad (10)$$

Il est remarquable de constater la fiabilité de ces relations, eu égard aux hypothèses simplificatrices qui les sous-tendent, puisque nous n'avons jamais observé après coup d'erreur flagrante dans les conditions de croissance obtenues. On peut, bien sûr, ajouter des critères supplémentaires si d'autres phénomènes physiques doivent être pris en compte et définir plus de paramètres du procédé, y compris les stabilités des sous-ensembles thermiques ou mécaniques d'une machine [15].

4.2. Apport des simulations numériques

Ces dernières années ont vu l'application des méthodes de simulation numérique à la modélisation de la solidification. On utilise de manière quasi générale la méthode des éléments finis pour résoudre les équations de diffusion de la chaleur et des espèces chimiques et les équations d'écoulement (Navier-Stokes et continuité). De plus, des difficultés spécifiques à la solidification doivent être prises en compte : particularités de l'interface solide/liquide (génération de l'enthalpie de solidification, rejet de soluté) ou prédominance des échanges thermiques par rayonnement (d'autant plus complexes que beaucoup de cristaux sont semi-transparents).

Une première phase a consisté à étudier le calcul de phénomènes spécifiques : position et forme de l'interface, influence des diverses convections (thermique, solutale, superficielle, forcée, ...). Ensuite, les recherches se sont orientées vers une approche globale des procédés de croissance cristalline. Après l'exceptionnel travail de pionniers effectué par l'école belge [16], la France, sous l'impulsion des pouvoirs publics, a continué ces études avec l'originalité d'y associer dès le départ tous les industriels concernés [17].

Sur le plan thermique, on sait calculer avec une précision suffisante le champ de température dans la totalité d'une machine de tirage de cristaux, les seuls paramètres étant la puissance électrique injectée dans les fours et la position de la broche de tirage. Etant donné l'imprécision de certaines données physiques (émissivités en particulier), il est nécessaire de recalibrer le modèle avec quelques mesures de température ou de position d'interface. La *figure 10* donne le champ thermique calculé au sein d'une machine de tirage de cristaux semiconducteurs par le procédé Bridgman [18] et la *figure 11* permet de comparer les résultats numériques et expérimentaux obtenus dans l'axe de l'échantillon

[18]. Nous obtenons également de très bons résultats en ce qui concerne la position et la forme de l'interface solide/liquide.

Au plan hydrodynamique, les travaux sont plus prospectifs. Au travers de la simulation la plus complète possible d'expériences bien instrumentées, nous tentons de mettre au point le calcul des écoulements complexes, tridimensionnels et oscillatoires, associés au couplage de la croissance avec la convection et la ségrégation chimique ou aux effets d'un champ magnétique sur les liquides conducteurs de l'électricité. On arrive ainsi à déterminer les seuils d'apparition des instabilités hydrodynamiques et l'influence des paramètres de contrôle de l'expérience sur ces seuils [19]; la *figure 12* présente un exemple d'instabilité convective d'origine superficielle lors d'une expérience de fusion de zone.

A partir du champ thermique et de la morphologie d'un cristal, il est possible de calculer les contraintes thermoélastiques générées. La corrélation avec les mesures de défauts structuraux est bonne (*figure 13*, [20]).

Ces divers types de calculs ont été appliqués à la simulation de procédés industriels de croissance de monocristaux. Dans la plupart des cas, nous avons abouti à une meilleure compréhension des procédés et une amélioration, soit de la qualité du produit fini, soit du rendement de fabrication, a pu être obtenue.

5. Conclusion

Pour solidifier un matériau, il faut tout d'abord le fondre puis le refroidir selon des lois bien précises qui, si elles sont longtemps restées empiriques, sont de mieux en mieux connues de nos jours. Comme toute science moderne, la solidification comporte des aspects théoriques, expérimentaux, numériques et appliqués. Nous espérons avoir montré que la thermique intervient dans tous ces aspects et qu'il n'est donc pas surprenant que le premier chapitre de "Solidification processing", livre de chevet de toutes les personnes s'intéressant à la solidification, s'intitule : "Heat flow in solidification" [21].

La thermique intervient au plan fondamental car l'écart à l'équilibre thermique et les effets thermodynamiques sont à la base de notre compréhension. Nous avons vu que, par conséquent, ce sont des mesures spécifiquement thermiques, parfois très difficiles, qui permettent de valider les diverses théories. De plus, étant donné que le déplacement de l'interface solide/liquide est déterminé par l'évolution du champ de température dans l'échantillon, il n'est pas étonnant que les aspects thermiques influent également de façon prépondérante sur la conception des appareils de solidification.

Nous nous sommes limités au cas simple de la croissance en front plan, mais le champ d'investigation de la solidification est beaucoup plus vaste. Pour la croissance de matériaux plus complexes, dendritiques, eutectiques ou autres, certains phénomènes restent encore mal compris mais il n'en reste pas moins que, même dans ces cas, des calculs approfondis de thermique peuvent être effectués avec beaucoup de profit.

Remerciements : les auteurs remercient les équipes MEPHISTO et de cristallogenèse qui sont à la base du travail et des résultats présentés ici. Ce travail a été effectué, pour partie, dans le cadre de l'accord GRAMME liant le CEA et le CNES et, pour partie, dans le

cadre d'un contrat du ministère de la recherche sur les "Fondements de la croissance cristalline".

REFERENCES

- [1] VOLMER (M.) - *Kinetic der Phasenbildung*. Steinkopff, Dresden & Leipzig, 1939.
- [2] BECKER (R.) and DÖRING (W.) - *Ann. Physic.* 24, 1935, p. 719.
- [3] WILSON (H.A.) - *Phil. Mag.* 50, 1900, p. 238.
- [4] FRENKEL (J.) - *Physik Z. Sovjet Union* 1, 1932, p. 498.
- [5] SMITH (V.G.), TILLER (W.A.) and RUTTER (J.W.) - *Can. J. Phys.* 33, 1955, p. 723.
- [6] SCHEIL (E.) - *Z. Metallkunde* 34, 1942, p. 70.
- [7] CHALMERS (B.) and RUTTERS (J.W.) - *Can. J. Phys.* 31, 1953, p. 15.
- [8] TILLER (W.A.), JACKSON (K.A.), RUTTER (J.W.) and CHALMERS (B.) - *Acta Met.* 1, 1953, p. 428.
- [9] CAMBON (G.), HIEU (G.), VIRLOGEUX (P.), CADET (G.), BODDAERT (M.), BIOULEZ (P.), GONZALEZ (F), BENIGNI (G.) and FAVIER (J.J.) - *The MEPHISTO instrument : description, performances and preliminary flight technical results*. Int. Symp. Microgravity Sc. & Appl., 10-13 May 1993, Pékin, Chine, (à paraître).
- [10] ROUZAUD (A.), COMERA (J.), CONTAMIN (P.), ANGELIER (B.), HERBILLON (F.) and FAVIER (J.J.) - *J. Cryst. Growth* 129, 1993, p. 173
- [11] SIXOU (B.), ROUZAUD (A.) and FAVIER (J.J.) - *Growth kinetic laws in ultra pure bismuth using a thermoelectric method for interface temperature measurement*. Soumis à *J. Physique*.
- [12] ROUZAUD (A.), COMERA (J.), CONTAMIN (P.), ANGELIER (B.), HERBILLON (F.) and FAVIER (J.J.) - *MEPHISTO Project, Mission STS-52, First Report on Experiment Analysis*. Note Technique CEA/DEM N° 22/93.
- [13] FAVIER (J.J.) - *Acta Met.* 29 (1981), p. 197.
- [14] ROUZAUD (A.) - *J. Cryst. Growth* 104, 1990, p. 701.
- [15] DUFFAR (T.), NABOT (J.P.), BARAT (C.), FAVIER (J.J.) and CAMBON (G.) - *Scientific specifications of an automatic apparatus for growing semiconductor crystals from the melt in space*. Proceedings of the 8th European Symposium on Materials & Fluid Sciences in Microgravity, 12-16 April 1992, Bruxelles Belgique. ESA-SP 333, 1992, p.513.
- [16] VAN DEN BOGAERT (N.), DUPRET (F.) and CROCHET (M.J.) - *Cryst. Proper & Prepar.* 36-38, 1991, p. 602.
- [17] DUFFAR (T.) - *Rapport final du contrat N° 89.A.06739 du M.R.T.*, Juillet 1992. Note Technique CEA/DEM N° 55/92.
- [18] DUFFAR (T.), BARAT (C.) and NABOT (J.P.) - *Modelisation and numerical simulation for bulk crystal growth processes*. E-MRS Spring Meeting, Strasbourg, France. A paraître dans *Mat. Sci. & Engin. A*.
- [19] CHEN (G.), ROUX (B.), CAMEL (D.), TISON (P.), GARANDET (J.P.), FAVIER (J.J.), SENCHENKOV (A.S.) and MOREAU (R.) - *Int. Symp. Microgravity Sc. & Appl.* 10-13 May 1993, Pékin, Chine. A paraître.
- [20] JORDAN (A.S.), VON NEIDA (A.R.) and CARUSO (R.) - *J. Cryst. Growth* 79, 1986, p. 243.
- [21] FLEMINGS (M.C.) - *Solidification Processing*. Mc Graw Hill, New-York 1974.

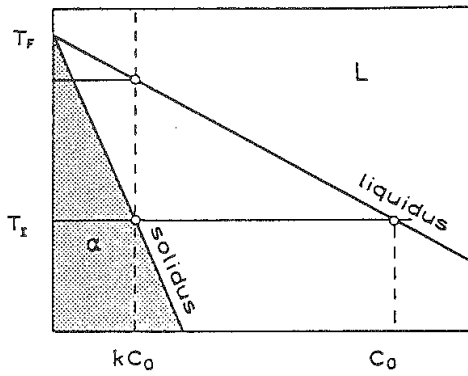


Fig. 1 - Diagramme de phases d'un alliage binaire

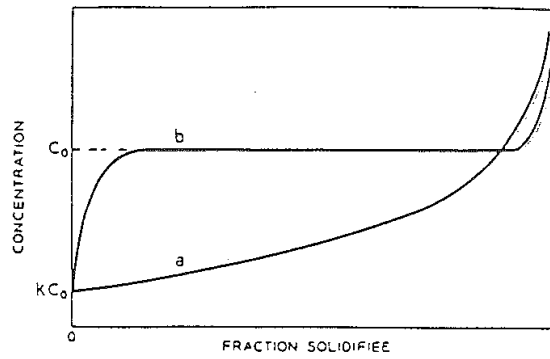
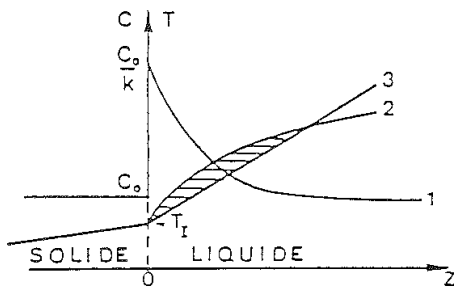


Fig. 2. - Profil de concentration théorique d'un échantillon obtenu lors d'une solidification en régime de transport diffusif dans la phase liquide (b) et en régime de transport convectif (a)



- 1) Profil de concentration dans le liquide.
- 2) Température de solidification.
- 3) Profil réel de température.

Fig. 3 - Principe de la surfusion constitutionnelle.

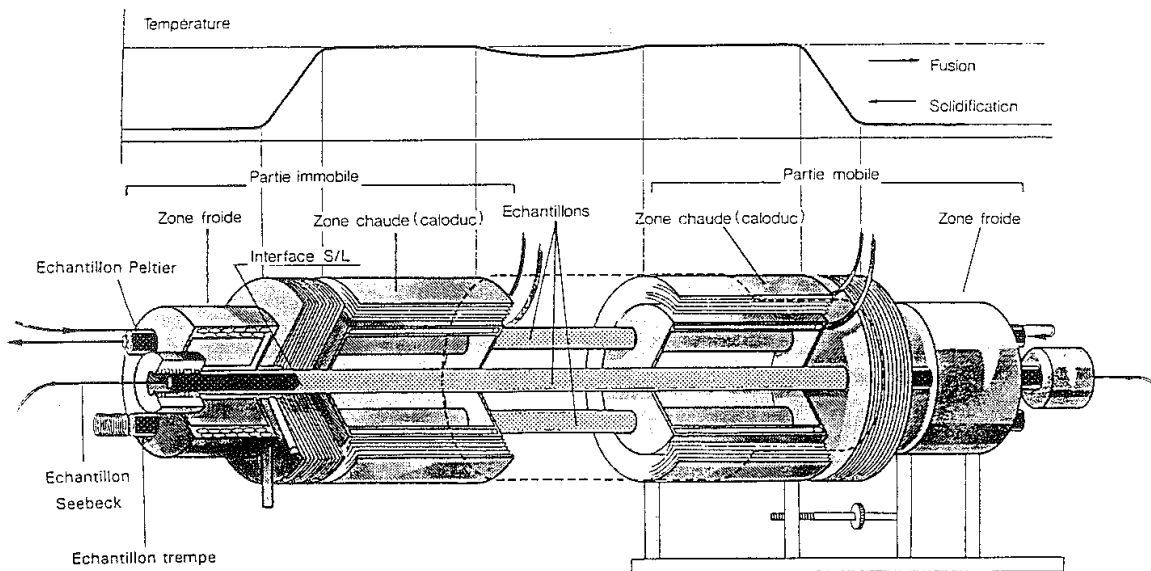


Fig. 4. - Vue schématique du coeur de MEPHISTO

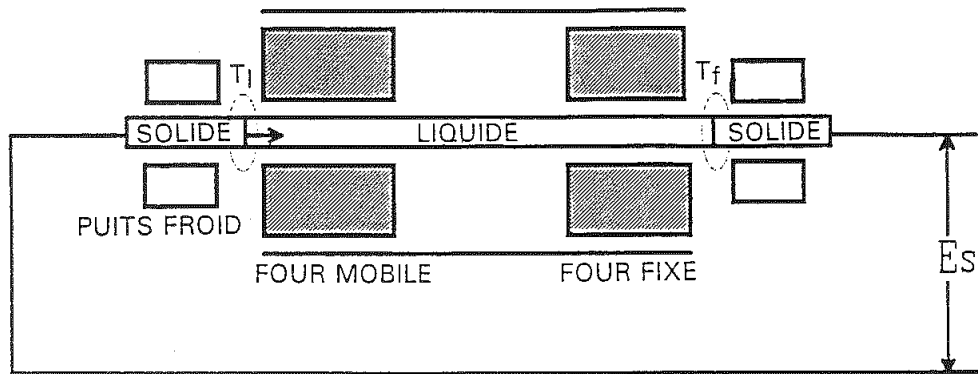


Fig. 5. - Principe de la mesure de la surfusion d'une interface mobile (signal Seebeck)

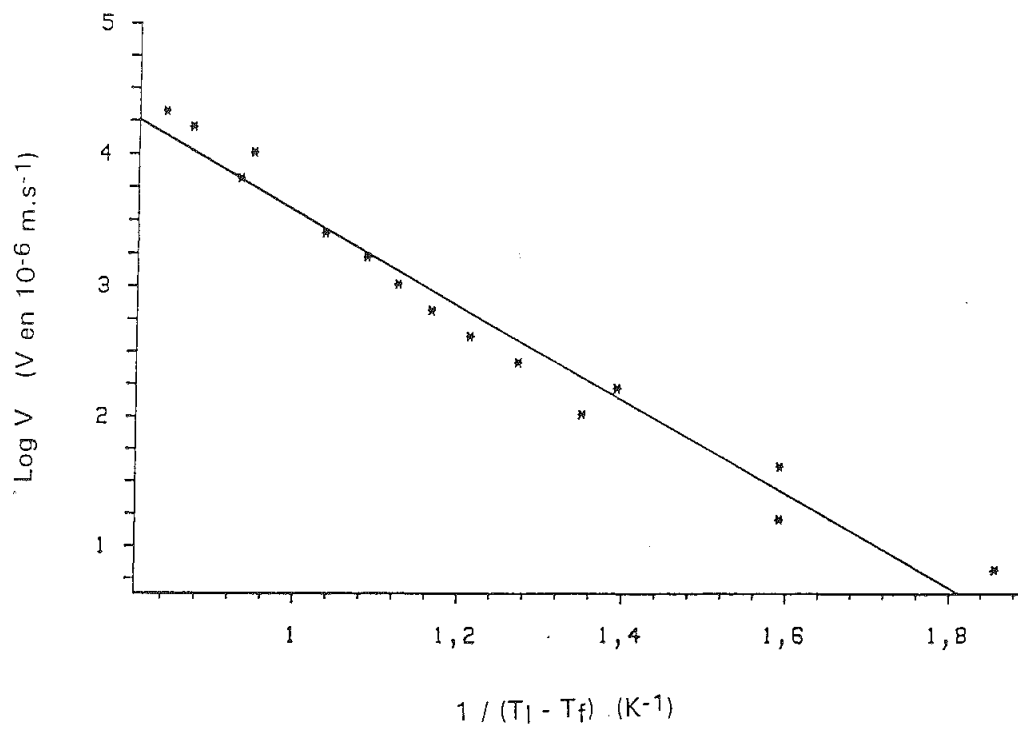


Fig. 6. - Tracé de la vitesse (échelle logarithmique) en fonction de l'inverse de la surfusion, dans le cas de la solidification de bismuth pur

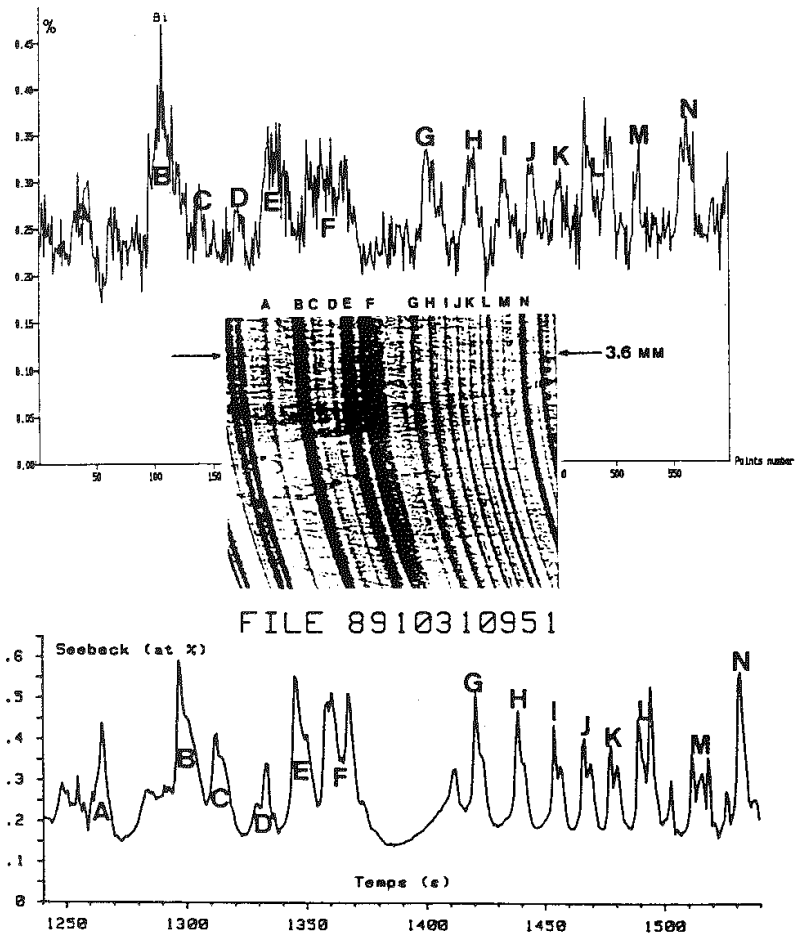


Fig. 7. - Comparaison entre le profil expérimental de concentration en bismuth (en haut, en % at.), le signal Seebeck correspondant (en bas) et une métallographie de l'échantillon d'étain-bismuth

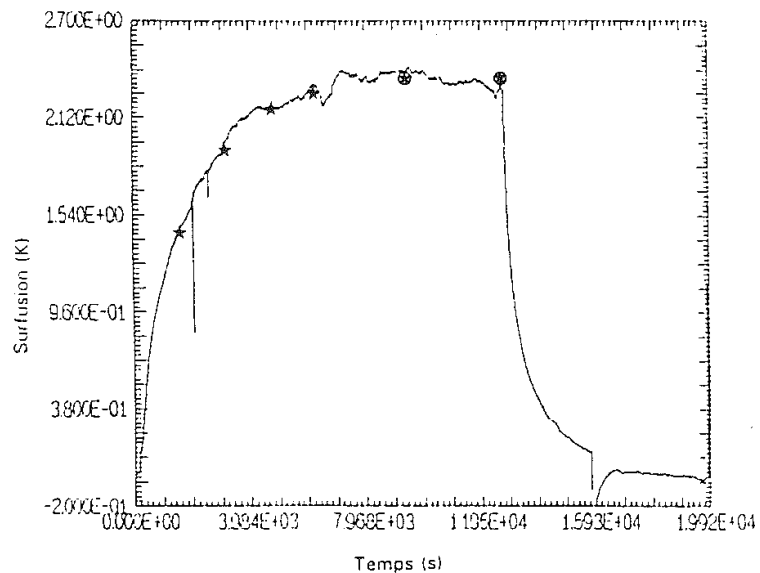


Fig. 8. - Signal Seebeck obtenu lors de la croissance de l'échantillon en microgravité. Les étoiles correspondent aux prévisions théoriques du transitoire initial pour un régime de croissance diffusif

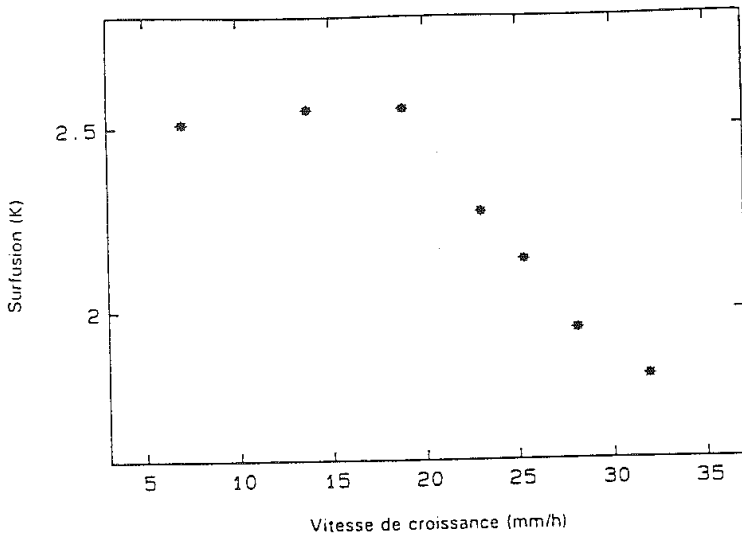


Fig. 9. - Tracé de la surfusion (valeurs stationnaires du signal Seebeck) en fonction de la vitesse de croissance

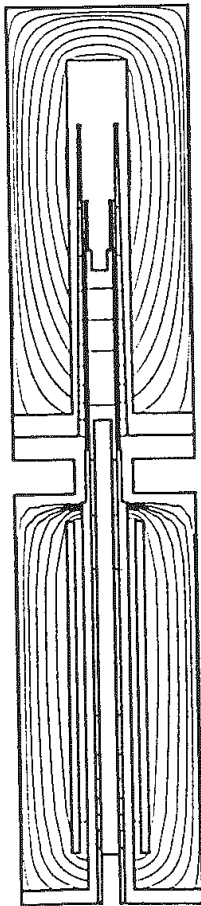


Fig. 10. - Champ thermique (isothermes en trait fin) calculé dans une machine Bridgman de croissance de semiconducteurs

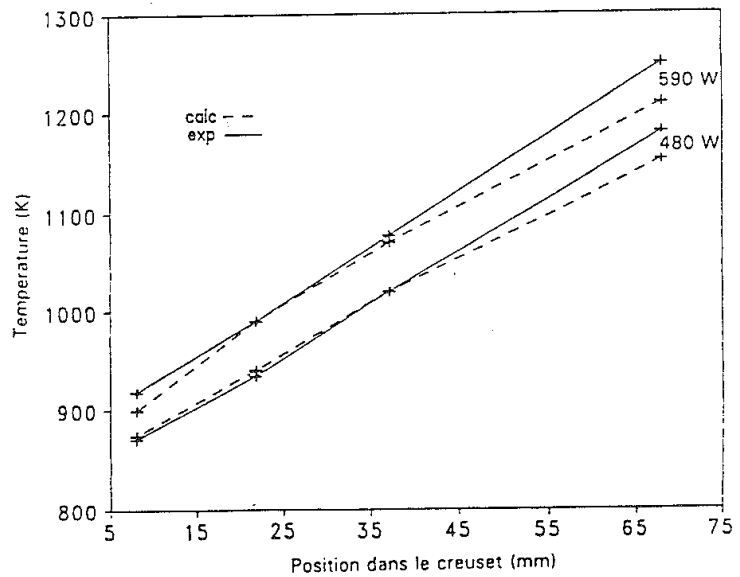


Fig. 11. - Profil thermique dans l'axe de l'échantillon au coeur de la machine de la fig. 10 pour deux puissances de l'élément chauffant supérieur

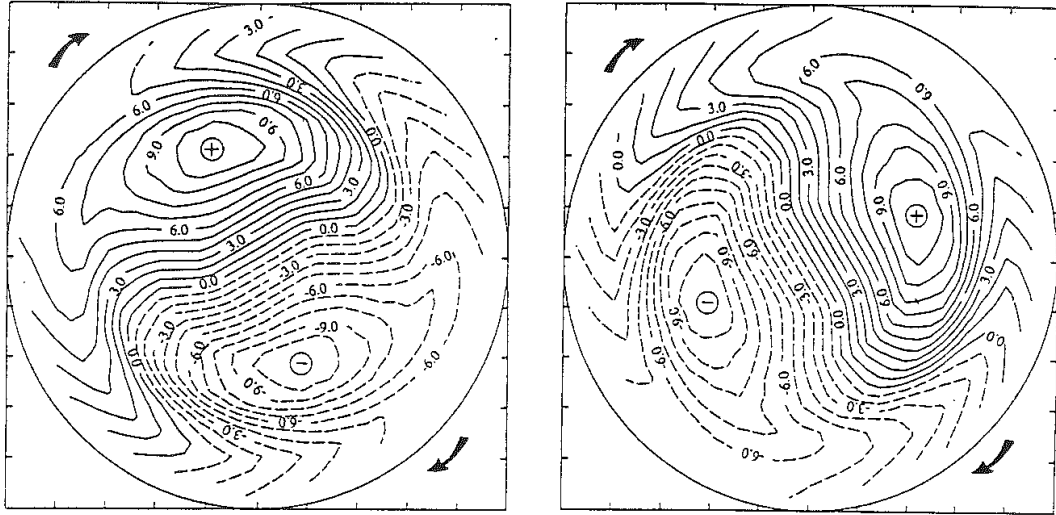


Fig. 12. - Ecoulement instationnaire calculé à deux instants différents dans le cas de la croissance d'un cristal de germanium par la technique de la zone fondue

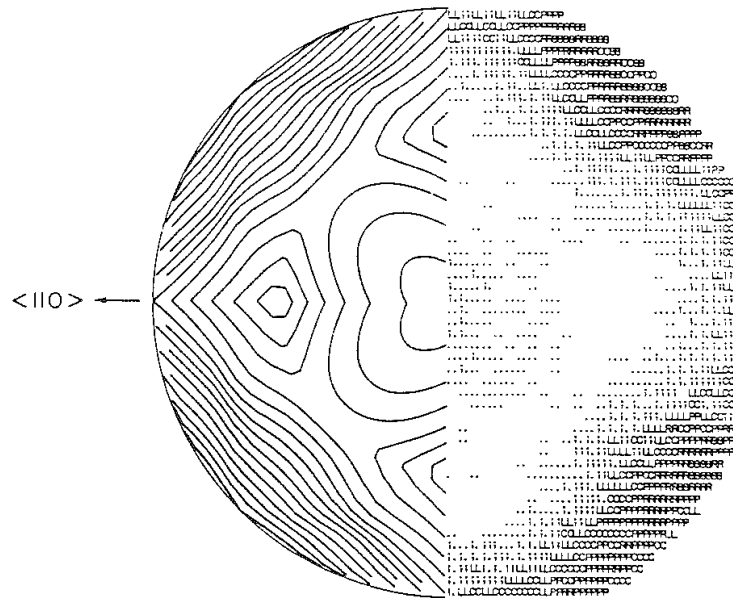


Fig. 13. - Corrélation entre le champ de contraintes anisotrope calculé dans un cristal d'arséniure de gallium (à gauche) et les densités de dislocations obtenues expérimentalement (à droite) [20]