

50376

1973

N° d'ordre : 135

5

50376

1973

5

THÈSE

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

pour obtenir

LE TITRE DE DOCTEUR-INGENIEUR

par

Bernard CODRON

Ingénieur E.N.S.C.L.
Licencié ès-Sciences



ETUDE ET MISE AU POINT DE TECHNIQUES DE CRISTALLOGENESE
A HAUTE TEMPERATURE

Soutenue le 29 janvier 1973 devant la Commission d'examen

MM. G. TRIDOT Président

P. PERROT Examineurs

A. NOEL

UNIVERSITE DES SCIENCES
ET TECHNIQUES DE LILLE

DOYENS HONORAIRES de l'Ancienne Faculté des Sciences

MM. H. LEFEBVRE, PARREAU

PROFESSEURS HONORAIRES des Anciennes Facultés de Droit et
Sciences Economiques, des Sciences et des Lettres

M. ARNOULT, Mme BEAUJEU, MM. BEGHIN, BROCHARD, CAU, CHAPPELON, CHAUDRON, CORDONNIER, DEHEUVELS, DEHORNE, DEHORS, FAUVEL, FLEURY, P. GERMAIN, HEIM DE BALSAC, HOCQUETTE, KAMPE DE FERIET, KOURGANOFF, LAMOTTE, LELONG, Mme LELONG, LIEBAERT, MARTINOT-LAGARDE, MAZET, MICHEL, NORMANT, PARISELLE, PASCAL, PAUTHENIER, PEREZ, ROIG, ROSEAU, ROUBINE, ROUELLE, WIEMAN, ZAMANSKI.

PRESIDENT DE L'UNIVERSITE
DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

M. DEFRETIN René
Professeur de Biologie Marine,
Directeur de l'Institut de Biologie Maritime
et Régionale de Wimereux.

PROFESSEURS TITULAIRES

M. BACCHUS Pierre	Astronomie
M. BEAUFILS Jean-Pierre	Chimie Générale
M. BECART Maurice	Physique
M. BIAYS Pierre	Géographie
M. BLOCH Vincent	Psychophysiologie
M. BONNEMAN Pierre	Chimie et Physico-chimie Industrielle
M. BONTE Antoine	Géologie Appliquée
M. BOUGHON Pierre	Mathématiques
M. BOURIQUET Robert	Biologie Végétale
M. CAPET Marcel-Francis	Institut de Préparation aux Affaires
M. CELET Paul	Géologie
M. CONSTANT Eugène	Physique Industrielle-Electronique
M. CORSIN Pierre	Paléobotanique
M. DECUYPER Marcel	Mathématiques Générales
M. DEFRETIN René	Biologie Marine
M. DELATTRE Charles	Géologie Générale
M. DURCHON Maurice	Zoologie Générale et Appliquée
M. FAURE Robert	Mécanique
M. FOURET René	Physique
M. GABILLARD Robert	Radio-Electricité-Electronique
M. GEHU Jean-Marie	Institut Agricole
M. GLACET Charles	Chimie Organique
M. GONTIER Gérard	Mécanique
M. GUILLAUME Jean	Biologie Végétale
M. HEUBEL Joseph	Chimie Minérale
M. JOLY Robert	Biologie (Amiens)
Mme LENOBLE Jacqueline	Physique Expérimentale
M. LOMBARD Jacques	Sociologie

M.	MONTARIOL Frédéric	Chimie Appliquée
M.	MONTREUIL Jean	Chimie Biologique
M.	POUZET Pierre	Informatique
Mme	SCHWARTZ Marie-Hélène	Analyse Supérieure
M.	TILLIEU Jacques	Physique Théorique
M.	TRIDOT Gabriel	Chimie
M.	VAILLANT Jean	Mathématiques
M.	VIDAL Pierre	Automatique
M.	VIVIER Emile	Biologie Animale
M.	WERTHEIMER Raymond	Physique
M.	ZEYTOUNIAN Radyadour	Mathématiques

PROFESSEURS A TITRE PERSONNEL

M.	BOUISSET Simon	Physiologie Animale
M.	DELHAYE Michel	Chimie
M.	FLATRES Pierre	Géographie
M.	LEBRUN André	Electronique
M.	LINDER Robert	Botanique
M.	LUCQUIN Michel	Chimie Physique
M.	PARREAU Michel	Mathématiques Appliquées
M.	PRUDHOMME Rémy	Droit et Sciences Economiques
M.	SCHILTZ René	Physique

PROFESSEURS SANS CHAIRE

M.	BELLET Jean	Physique
M.	BILLARD Jean	Physique
M.	BODARD Marcel	Botanique
M.	BOILLET Pierre	Physique
M.	DERCOURT Jean-Michel	Géologie
M.	DEVRAINNE Pierre	Chimie Minérale
M.	GOUDMAND Pierre	Chimie Physique
M.	GRUSON Laurent	Mathématiques
M.	GUILBAULT Pierre	Biologie
M.	LACOSTE Louis	Biologie
M.	LANDAIS Jean	Chimie
M.	LEHMANN Daniel	Mathématiques
Mme	LEHMANN Josiane	Mathématiques
M.	LOUCHEUX Claude	Chimie
M.	MAES Serge	Physique
Mle	MARQUET Simone	Mathématiques
M.	MONTTEL Marc	Physique
M.	MONTUELLE Bernard	I. U. T. Lille
M.	PANET Marius	I. E. E. A.
M.	PROUVOST Jean	Minéralogie.

MAITRES DE CONFERENCES (et Chargés de fonctions)

M.	ADAM Michel	Economie Politique
M.	ANDRE Charles	Sciences Economiques
M.	ANGRAND Jean-Pierre	Géographie
M.	ANTOINE Philippe	Mathématiques
M.	AUBIN Thierry	Mathématiques
M.	BART André	Biologie

M. BEGUIN Paul	Mécanique des Fluides
M. BKOUCHE Rudolphe	Mathématiques
M. BOILLY Bénoni	Biologie
M. BONNEMAIN Jean-Louis	Biologie Végétale
M. BONNOT Ernest	Biologie Végétale
M. BOSQ Denis	Mathématiques
M. BRIDOUX Michel	Chimie
M. BRUYELLE Pierre	Géographie et Aménagement Spatial
M. CAPURON Alfred	Biologie Animale
M. CARREZ Christian	I.E.E.A.
M. CORDONNIER Vincent	Informatique
M. CORTOIS Jean	Physique
M. COULON Jean	I.E.E.A.
M. DEBOURSE Jean-Pierre	Sciences Economiques et Sociales
M. DEBRABANT Pierre	Sciences Appliquées
M. DELAUNAY Jean-Claude	Sciences Economiques et Sociales
M. DEPREZ Gilbert	Physique (I.U.T.)
M. DERIEUX Jean-Claude	Biologie (I.U.T.)
M. DOUKHAN Jean-Claude	Physique
M. DRIEUX Baudouin	I.E.E.A.
M. DYMENT Arthur	Mathématiques
M. ESCAIG Bertrand	Physique
Mme EVRARD Micheline	Chimie (I.U.T.)
M. FONTAINE Jacques	Génie Electrique
M. FONTAINE Jacques-Marie	I.U.T. Lille
M. FOURNET Bernard	I.U.T.
M. FROELICH Daniel	Sciences Appliquées
M. GAMBLIN André	Géographie
M. GOBLOT Rémi	Mathématiques
M. GOSSELIN Gabriel	Sociologie
M. GRANELLE Jean-Jacques	Sciences Economiques
M. GUILLAUME Henri	Sciences Economiques et Sociales
M. HERMAN Maurice	Physique
M. JOURNEL Gérard	Sciences Appliquées
Mle KOSMANN Yvette	Mathématiques
M. KREMBEL Jean	Chimie
M. LABLACHE COMBIER Alain	Chimie
M. LAURENT François	Automatique
M. LAVAGNE Pierre	Sciences Economiques et Sociales
Mle LEGRAND Denise	Mathématiques
Mle LEGRAND Solange	Mathématiques
M. LENTACKER Firmin	Géographie et Aménagement Spatial
M. LEROY Jean-Marie	Chimie (E.N.S.C.L.)
M. LEROY Yves	Electronique
M. LHENAFF René	Géographie
M. LOCQUENEUX Robert	Physique
M. LOUAGE Francis	Sciences Appliquées
M. LOUCHET Pierre	C.U.E.E.P.
M. MAHIEU Jean-Marie	Physique (I.U.T.)
Mme MAILLET Monique	Sciences Economiques
M. MAIZIERES Christian	I.E.E.A.
M. MALAUSSENA Jean-Louis	Sciences Economiques et Sociales
M. MERIAUX Emile	Sciences de la Terre
M. MESSELYN Jean	Physique
M. MIGEON Michel	Chimie (Sciences Appliquées)
M. NICOLE Jacques	Chimie (E.N.S.C.L.)
M. PAQUET Jacques	Sciences Appliquées
M. PARSY Fernand	Mathématiques

M.	PECQUE Marcel	Chimie
M.	PERROT Pierre	Chimie
M.	PERTUZON Emile	Biologie
M.	PONSOLLE Louis	Chimie (Valenciennes)
M.	POVY Jean-Claude	Sciences Appliquées
M.	RACZY Ladislas	Physique
Mme	RENVERSEZ Françoise	Sciences Economiques et Sociales
M.	ROUSSEAU Jean-Paul	Physiologie Animale
M.	ROY Jean-Claude	Biologie
M.	SALMER Georges	Radio Electricité Electronique
M.	SEGUIER Guy	Electronique
M.	SIMON Michel	Psychologie
M.	SLIWA Henri	Chimie
M.	SMET Pierre	Physique
M.	SOMME Jean	Géographie
Mlle	SPIK Geneviève	Chimie Biologique
M.	THERY Pierre	Calais
M.	TOULOTTE Jean-Marc	Sciences Appliquées
M.	TREANTON Jean-René	Sciences Economiques et Sociales
M.	VANDORPE Bernard	Chimie Physique
M.	VILETTE Michel	Génie Mécanique
M.	WATERLOT Michel	Géologie
M.	WERNER Georges	Informatique (I.U.T.)
Mme	ZINN JUSTIN Nicole	Mathématiques

A MON MAITRE

Gabriel TRIDOT

Professeur à l'Université des Sciences et Techniques de Lille
Directeur de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille.

A mes parents

A ma femme

Témoignage d'affection

Ce présent travail a été effectué au Laboratoire de Chimie Minérale Appliquée de l'Université des Sciences et Techniques de Lille sous la direction de Monsieur le Professeur G. TRIDOT, Directeur de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille.

Nous sommes infiniment reconnaissant à notre Maître de nous avoir accueilli dans son Laboratoire et de nous avoir aidé par ses conseils et ses encouragements. Sa patiente et bienveillante direction nous ont permis la réalisation de ce travail. Nous lui exprimons notre immense gratitude et l'assurons de nos sentiments respectueusement dévoués.

Monsieur le Professeur P. PERROT nous a fait l'honneur d'accepter de faire partie de notre Jury de thèse. Nous lui présentons nos remerciements pour l'intérêt qu'il a constamment porté à notre travail et le prions de bien vouloir accepter l'expression de notre profonde reconnaissance.

Nous tenons à exprimer à Monsieur A. NOEL, Maître-Assistant à l'Université des Sciences et Techniques de Lille, notre profonde reconnaissance pour avoir accepté de faire partie de notre Jury.

Nous exprimons nos remerciements à Monsieur D. LE GALLIC dont l'esprit de travail d'équipe et la compétence nous ont beaucoup aidé.

Mademoiselle OLIVIER, Messieurs BENOIT et GASPARD ont effectué l'impression de ce mémoire avec une réelle diligence et beaucoup de minutie. Qu'ils en soient vivement remerciés.

Tous nos camarades et le personnel du Laboratoire trouveront ici mention du plaisir que nous avons eu à travailler parmi eux.

La détermination de la réductibilité des systèmes d'intérêt métallurgique, principalement à base de fer, nickel (1), zinc (2) et plomb (3) entre dans le cadre traditionnel des études entreprises au Laboratoire.

Dans le but de comprendre puis de prévoir le comportement de ces systèmes sous atmosphères oxydo-réductrices, il est vite apparu indispensable de relier les propriétés thermodynamiques de certains oxydes (par exemple la wüstite non stoechiométrique $Fe_{1-x}O$) ou de certaines solutions solides à leurs propriétés cristallographiques. La possibilité de pouvoir disposer de ces matériaux sous forme monocristalline semble donc essentielle.

L'intérêt présenté par les monocristaux dans de nombreux domaines, indépendamment des motivations propres du Laboratoire justifie le développement d'une section de cristallogénèse. La mise en oeuvre des principales techniques de croissance cristalline constitue l'objectif principal de notre travail.

Les premiers cristaux ont été obtenus en faisant appel aux réactions de transport chimique en phase gazeuse. Les halogènes ou certains halogénures gazeux sont les agents chimiques les plus fréquemment utilisés pour la préparation de monocristaux d'oxydes (wüstite, magnétite, ferrites de structure spinelle), de solutions solides et de sulfures simples ou mixtes (thiochromites).

Des considérations thermodynamiques simples permettent de prévoir la possibilité du transfert de matière. Néanmoins l'influence de paramètres extérieurs tels que pureté des matériaux et précision dans la régulation des températures demeure prépondérante.

La taille des monocristaux dépassant rarement quelques millimètres, il nous a semblé intéressant de les faire croître en bains fondus.

Cette méthode présente l'avantage de pouvoir opérer à des températures relativement peu élevées par suite de la dissolution des composés dans un flux et permet de ce fait la croissance de cristaux à fusion non congruente ou se décomposant avant de fondre.

Dans le cadre de nos recherches, parmi les principaux fondants utilisés pour la croissance de ferrites il faut citer PbO , Bi_2O_3 et les mélanges $\text{PbO} - \text{Bi}_2\text{O}_3$ et $\text{PbO} - \text{V}_2\text{O}_5$.

Les cristaux de ferrites mixtes $\text{Ni}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ préparés par dissolution des oxydes dans un fondant composé de PbO et V_2O_5 sont plus homogènes que ceux obtenus avec PbO pur. Dans le cas du mélange $\text{PbO} - \text{Bi}_2\text{O}_3$ la cristallisation des ferrites s'avère inefficace.

Le solvant entraîne malheureusement la présence d'inclusions dans les produits finals. La nature et la composition de ces inclusions ont été systématiquement déterminées par analyse à la microsonde électronique notamment dans le cas des ferrites spinelles (de nickel, magnésium, zinc, plomb et fer).

Si les cristaux préparés par transport chimique apparaissent homogènes, l'analyse à la microsonde montre, dans le cas des solutions solides monocristal- $\text{NiFe}_2\text{O}_4 - \text{Fe}_3\text{O}_4$, un enrichissement de la teneur en nickel par rapport à la composition initiale. Ce résultat se vérifie également sur un cristal issu d'un monocristal déjà formé.

L'analyse des cristaux préparés en bains fondus prouve que la teneur des divers éléments varie au sein des cristaux et diffère des compositions de départ. Dans ce dernier cas la teneur en platine combiné (provenant du creuset) dans les spinelles issus des fondants à base de PbO peut atteindre jusque 7 % en masse à la périphérie du cristal. Cette valeur diminue considérablement dans les cristaux obtenus à partir du mélange $\text{PbO} - \text{V}_2\text{O}_5$.

Il est néanmoins possible d'obtenir des cristaux exempts d'inclusions en opérant sur le matériau pur. C'est dans ce but que nous nous sommes intéressés au développement de cristaux à partir d'un germe par tirage suivant la technique CZOCHRALSKI. Comme il était important pour le laboratoire de pouvoir disposer de monocristaux d'oxydes à haut point de fusion l'ensemble de tirage a été couplé à un four intégral par chauffage haute fréquence. Cette adaptation originale permet d'atteindre 2200°C , température indispensable à la préparation de cristaux réfractaires. Les premiers essais de ce dispositif ont été effectués sur du silicium et sur des alliages fer - nickel.

Les résultats et les conclusions de nos travaux sont exposés dans les chapitres suivants :

CHAPITRE I : LES REACTIONS DE TRANSPORT CHIMIQUE EN PHASE GAZEUSE

A - Principe général

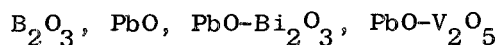
B - Aspect thermodynamique : Cas des alliages fer - nickel

C - Résultats et applications aux ferrites spinelles et aux sulfures

CHAPITRE II : LA METHODE DES FONDANTS

A - Technique expérimentale

B - Principaux fondants utilisés :



C - Résultats : Cristaux préparés :

Oxydes, ferrites spinelles et solutions solides spinelles, magnétoplombite.

CHAPITRE III : ANALYSE PAR MICROSONDE ELECTRONIQUE

A - Monocristaux issus des bains fondus.

Etude des inclusions. Mise en évidence de la répartition du platine dans les ferrites préparés à partir de PbO pur.

B - Monocristaux préparés par transport chimique. Analyse de la composition des ferrites mixtes $\text{NiFe}_2\text{O}_4 - \text{Fe}_3\text{O}_4$

CHAPITRE IV : PROCEDE CZOCHRALSKI

A - Description du générateur H.F. et de la machine de tirage.

B - Tirage du silicium et des alliages fer-nickel.

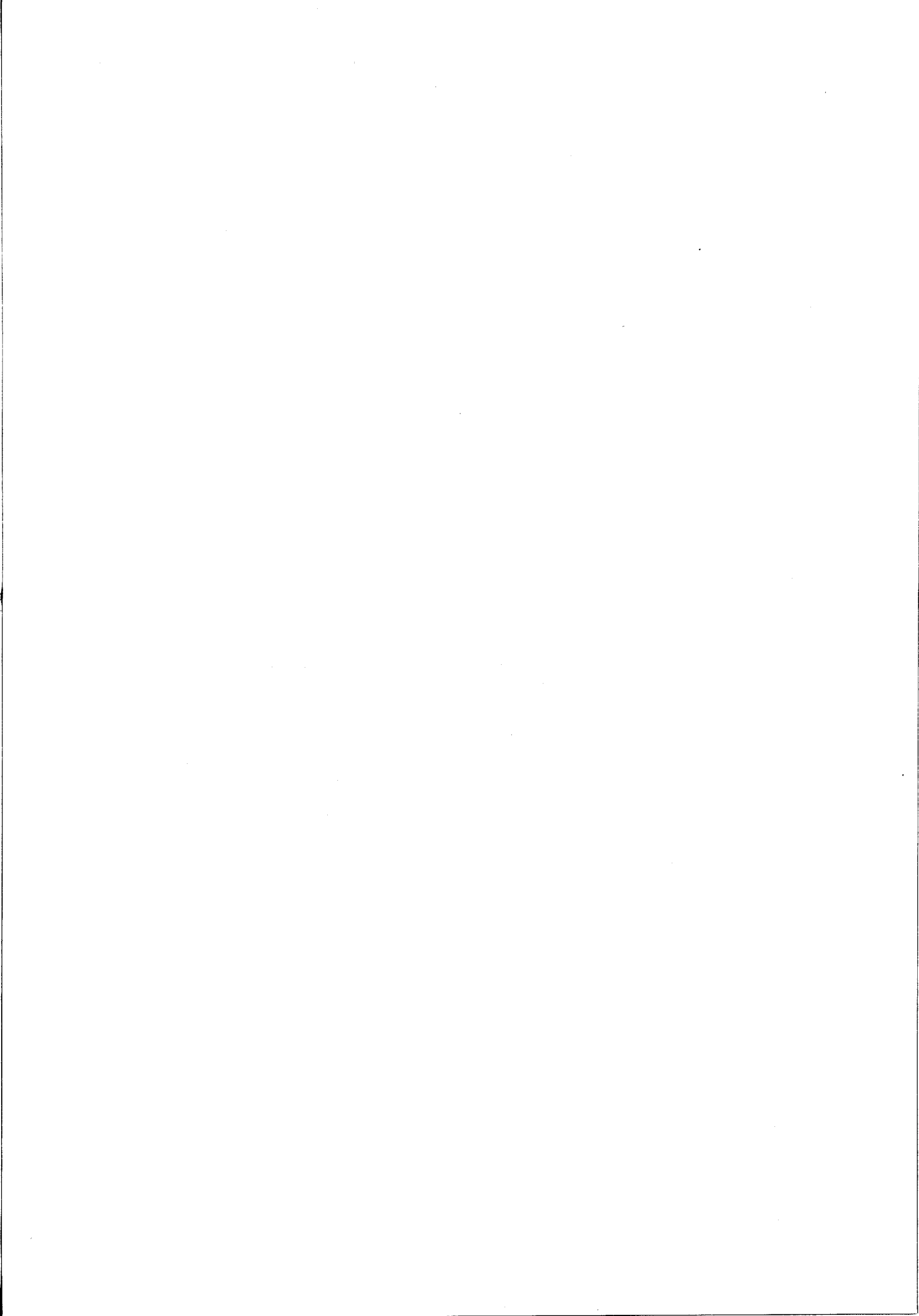
ANNEXE : Détermination des relations activité-composition dans le mélange $\text{PbO} - \text{Bi}_2\text{O}_3$ liquide.

RESUME ET CONCLUSIONS.

CHAPITRE I

LES REACTIONS DE TRANSPORT

CHIMIQUE EN PHASE GAZEUSE

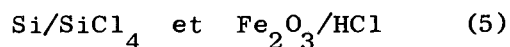


A - PRINCIPE GENERAL

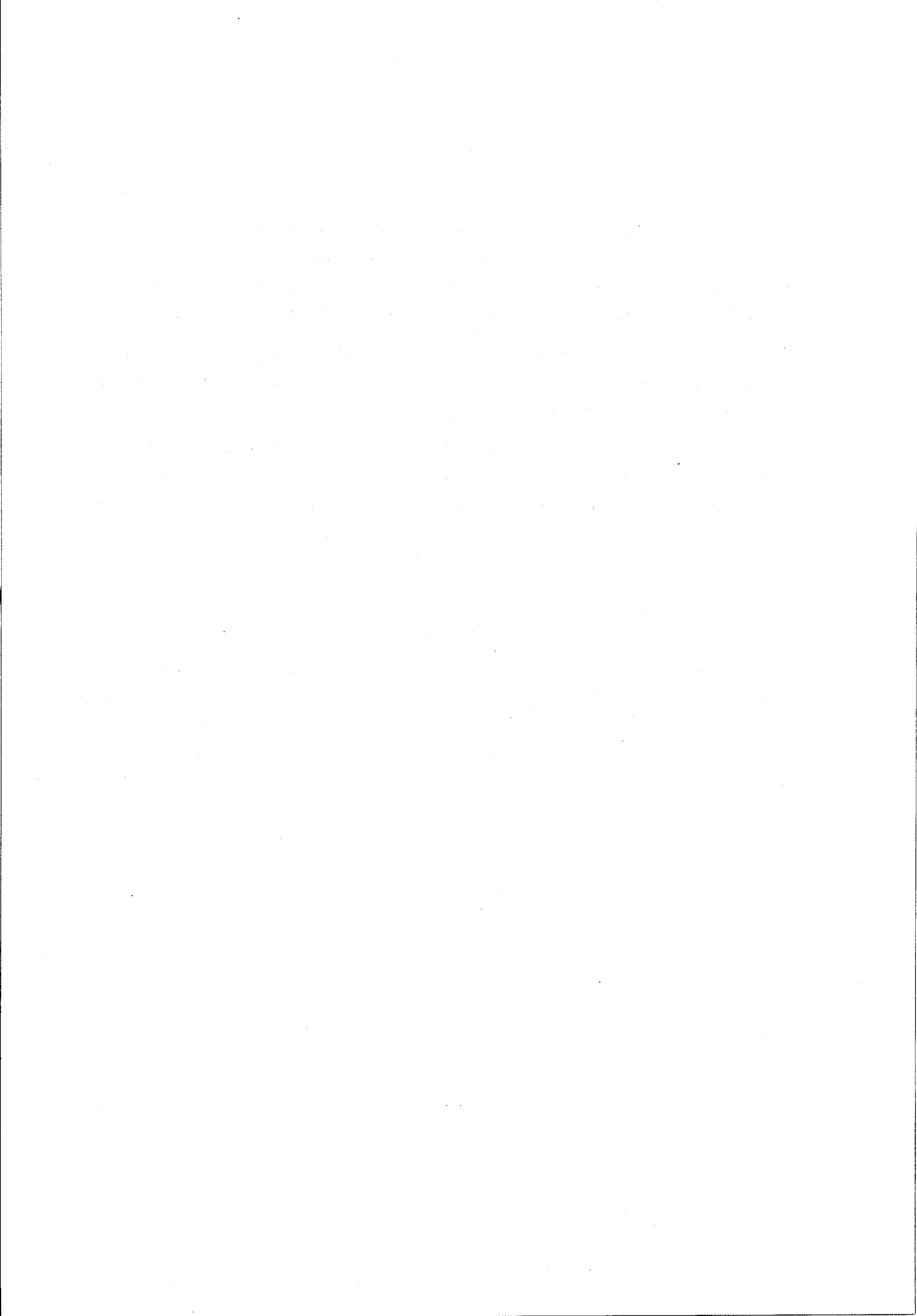
Le transport d'un composé d'une source de chaleur à une autre par l'intermédiaire d'un agent transporteur gazeux constitue l'une des méthodes de croissance cristalline particulièrement intéressante dans le cas des matériaux à point de fusion élevé ou qui se décomposent avant la fusion.

Les réactions de transport chimique mettent en jeu un équilibre hétérogène entre la matière à transporter et l'agent chimique, les produits de la réaction étant exclusivement gazeux.

Initialement ce procédé a été développé par VAN ARKEL et DE BOER (4) pour la synthèse de métaux réfractaires de haute pureté puis ces réactions ont été systématiquement étudiées par SCHAFER (8) dont les recherches ont permis de déterminer les équilibres entre solides et vapeurs existant lors du transport d'un composé en particulier pour les systèmes :

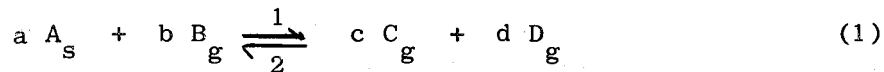


De nombreux composés ont pu, de cette façon, être obtenus sous forme monocristalline (métaux, oxydes, sulfures...). En même temps de nombreux travaux ont contribué à mieux connaître les divers paramètres qui conditionnent le transport chimique : paramètres thermodynamiques, vitesses de croissance des cristaux, conditions de nucléation.



B - ASPECT THERMODYNAMIQUE

L'équation représentative d'un équilibre de transport d'un composé A, les produits de la réaction, C et D étant exclusivement gazeux peut s'écrire :



ΔH représente la variation d'enthalpie relative à l'équilibre (1). Soit par exemple $\Delta H > 0$. Si T désigne la température d'équilibre, à une température $T_2 > T$ l'équilibre va évoluer dans le sens (1) en produisant les espèces chimiques C et D. A une température $T_1 < T$, C et D redonnent A suivant l'équation (1) prise dans le sens 2.

Il y a donc transport du solide A de la zone à la température T_2 à la zone à la température T_1 .

Le gradient de température $T_2 - T_1$ est relié à l'enthalpie de la réaction (1).

La constante d'équilibre est
$$K_p = \frac{(P_C)^c (P_D)^d}{(P_B)^b}$$

K_p est relié à ΔH par la relation
$$\frac{d(\log K_p)}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}$$

$dT = T_2 - T_1$ est donc du signe de ΔH . Autrement dit le transport chimique se fait des zones chaudes aux zones froides dans le cas des réactions endothermiques et inversement pour les équilibres exothermiques.

Des considérations thermodynamiques simples appliquées à ces équilibres permettent de prévoir à priori, la possibilité d'un transport de matière. Entre l'enthalpie libre relative à l'équation (1) et la constante d'équilibre existe la relation :

$$\Delta G = - RT \text{ Log } K$$

Pour l'équation (1)

$$\Delta G = c \Delta G_C + d \Delta G_D - b \Delta G_B - a \Delta G_A$$

Dans cette expression, les ΔG représentent les enthalpies libres de formation des composés à partir de leurs éléments pris dans l'état standard.

En général, les diverses valeurs de ΔG se trouvent dans les tables (6). Dans le cas contraire, la connaissance de l'enthalpie de formation à 25°C et de l'entropie à 25°C permet de calculer ΔG par la formule :

$$\Delta G = \Delta H_{298} - T \Delta S_{298}$$

Cette relation est approchée car elle suppose implicitement l'égalité des chaleurs spécifiques des composés qui se trouvent dans les deux membres de l'équation de la réaction mais la validité de cette approximation est dans la plupart des cas justifiée.

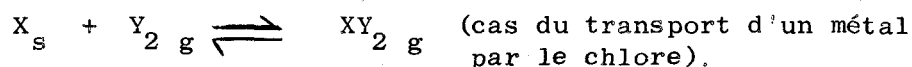
Dans le cas des oxydes l'enthalpie libre de formation se trouve en général dans les tables de données thermodynamiques publiées par le National Bureau of Standards.

Il est possible de rassembler les expressions $\Delta G = f(T)$ pour divers équilibres sur un même graphique (courbe 1). En pointillé est représenté, en fonction de la température, l'expression $\Delta G = -RT \log K = -4,575 T \log K$ pour différentes valeurs de K.

Le transport sera d'autant plus favorisé que la valeur de la constante K sera proche de l'unité.

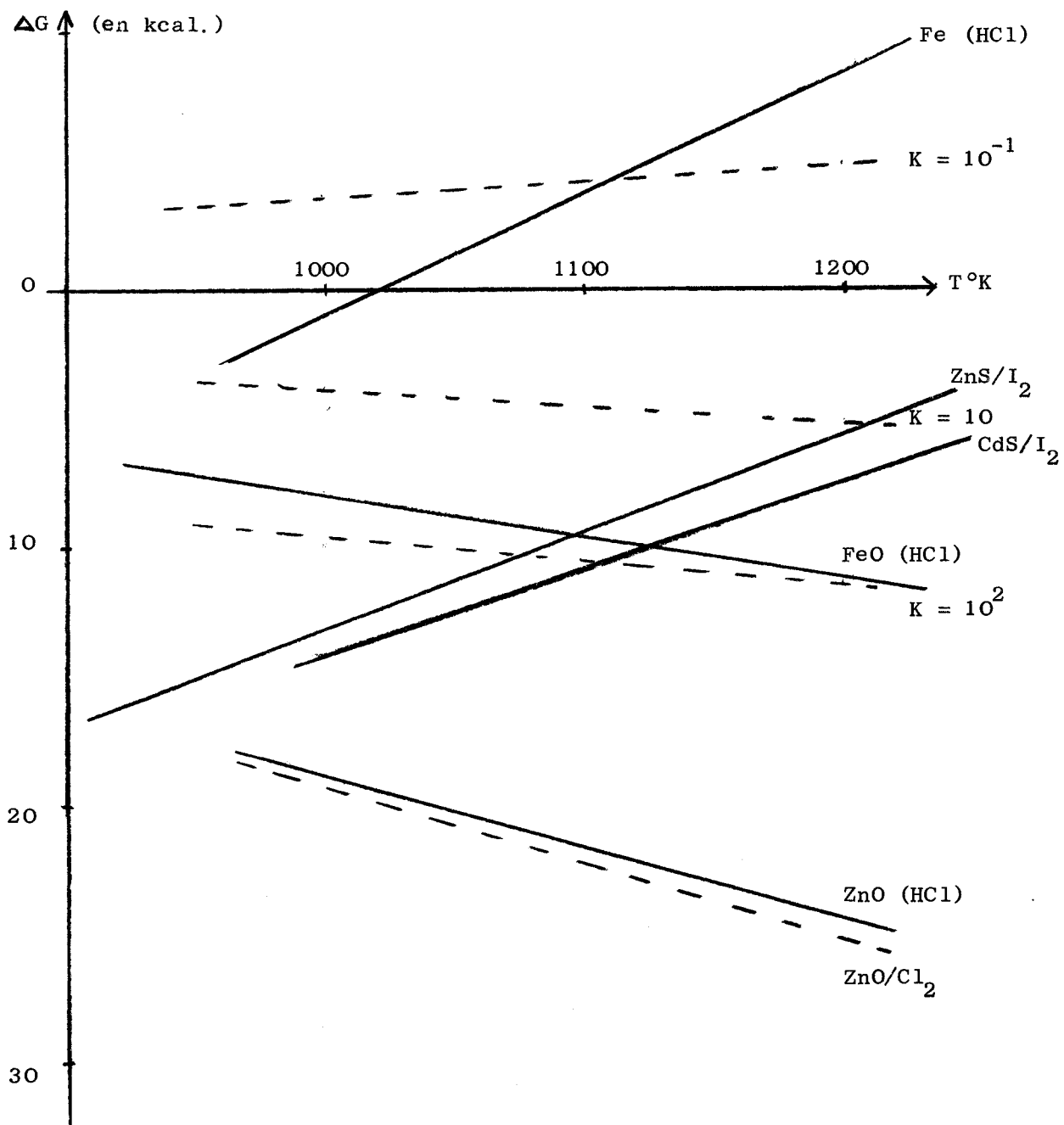
ΔG ne doit pas prendre de valeurs trop élevées. En effet plus la valeur absolue de ΔG est grande, plus la constante d'équilibre est différente de 1 et par conséquent l'équilibre se trouve fortement déplacé dans l'un des deux sens. La pression partielle de l'un des constituants dans la phase gazeuse devient trop faible et le transport s'effectue à une vitesse très lente.

Dans le cas d'une réaction très simple de la forme :



Le tableau suivant (tableau 1) donne pour diverses valeurs de la constante d'équilibre K_p sous une pression totale de 1 atmosphère la pression partielle P_{XY_2} et la différence $P_{XY_2} - P_{XY_2}^0$ (7). ($P_{XY_2}^0$ étant la pression partielle de XY_2 quand $K = 1$)

L'intérêt de ce tableau est de permettre une évaluation de la quantité de matière qu'il est possible théoriquement de transporter en fonction de la constante d'équilibre de la réaction mise en jeu. Par exemple si K varie entre les températures T_2 et T_1 de 1 à 10^{-1} , le rendement théorique du transport atteint 41 %



$\Delta G = f(T)$

FIGURE N° 1



alors qu'il s'abaisse à 0,001 % seulement quand la constante d'équilibre varie de 10^{-4} à 10^{-5} . D'autre part la vitesse du transport est d'autant plus importante que les pressions partielles des espèces gazeuses sont plus voisines, autrement dit que la constante K est plus proche de l'unité.

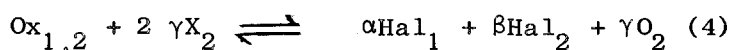
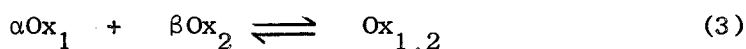
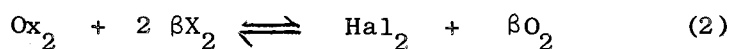
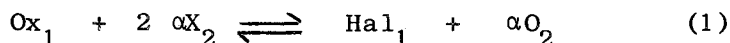
K_p	P_{XY_2} (atm)	$(P_{XY_2} - P_{XY_2}^0)$ atm
10^{-5}	$9,1 \cdot 10^{-6}$	0,49999
10^{-4}	$9,1 \cdot 10^{-5}$	0,4999
10^{-3}	$9,1 \cdot 10^{-4}$	0,499
10^{-2}	$9,1 \cdot 10^{-3}$	0,49
10^{-1}	$9,1 \cdot 10^{-2}$	0,41
1	0,5	0,00
10	0,91	0,41
10^2	0,99	0,49
10^3	0,999	0,499
10^4	0,9999	0,4999
10^5	0,99999	0,49999

TABLEAU 1

CAS DES COMPOSES TERNAIRES

L'étude du transport chimique de composés ternaires en particulier les oxydes mixtes a fait l'objet de nombreux travaux. Les propriétés thermodynamiques des composés mis en jeu constituent des paramètres particulièrement importants. Malheureusement si les données relatives aux oxydes simples sont relativement abondantes, il n'en est pas de même dans le cas des oxydes mixtes ou de leurs solutions solides.

Dans le cas de composés ternaires, il existe une compétition entre plusieurs équilibres hétérogènes. Une classification systématique des expériences de transport a été publiée par NITSCHÉ (9). Les travaux de EMMENEGGER (10) présentent les aspects thermodynamiques généraux de transport d'oxydes ternaires. La représentation symbolique du transport d'un oxyde ternaire peut s'écrire, compte non tenu des degrés d'oxydation des métaux :



Ox_1 , Ox_2 , Hal_1 , Hal_2 représentent respectivement les oxydes et les halogénures des métaux 1 et 2. $\text{Ox}_{1,2}$ représente l'oxyde mixte et X_2 représente l'agent transporteur (en général Cl_2 , Br_2 ou I_2).

L'étude réalisée par EMMENEGGER permet de distinguer différents cas suivant les valeurs relatives des enthalpies libres des divers équilibres :

$\Delta G_3 > 0$, autrement dit, le composé ternaire est métastable. Dans ce cas, le transport conduit à des cristaux des deux oxydes en quantité d'autant plus voisine que les ΔG relatifs aux équilibres (1) et (2) seront proches. Dans le cas où la différence entre les enthalpies libres serait trop importante, par exemple si $\Delta G_1 \ll \Delta G_2$, les deux oxydes ne sont pas transportés simultanément.

La pression partielle de Hal_1 sera élevée ce qui impose une P_{X_2} faible et par suite une pression partielle Hal_2 également faible puisque :

$$\frac{P_{\text{Hal}_1}}{P_{\text{X}_2}} > \frac{P_{\text{Hal}_2}}{P_{\text{X}_2}}$$

Dans ce cas Ox_2 ne sera pas transporté même si rien ne s'oppose à son transport en l'absence de Ox_1 .

$\Delta G_3 < 0$. Dans ce cas, les oxydes réagissent pour donner un composé ternaire.

L'équilibre (4) représente l'équation globale de ce composé ternaire et $\Delta G_4 = \Delta G_1 + \Delta G_2 - \Delta G_3$; le transport du composé $\text{Ox}_{1,2}$ peut être réalisé même si le transport des oxydes Ox_1 et Ox_2 n'est pas théoriquement possible.

Une étude analogue effectuée par WEHMEIER (11) a permis d'évaluer les pressions partielles dans le cas du transport d'oxydes ternaires. POUCHARD (12) a appliqué ces résultats au cas du transport du grenat $Y_3Fe_5O_{12}$ par HCl.

II - MECANISMES DU TRANSPORT

Expérimentalement la croissance de monocristaux de composés minéraux par les réactions de transport chimique en phase gazeuse peut être réalisée soit en continu en entraînant les composés volatils par un courant gazeux dans un gradient de température correctement choisi soit en ampoules scellées. La première méthode est celle qui est le plus couramment utilisée dans le transport des semi-conducteurs III - V (GaAs, InSb...). L'autre méthode est plus souvent appliquée au transport de composés réfractaires.

Divers processus peuvent alors intervenir :

- la diffusion pour des pressions totales inférieures ou voisines de une atmosphère.
- la convection thermique pour des pressions élevées ou des ampoules de diamètres importants.
- le flux laminaire quand il y a un changement du nombre de moles dans l'équilibre mis en jeu ; dans ce cas un courant gazeux s'établit à l'intérieur du tube.

Pratiquement les différents essais réalisés peuvent être considérés comme un processus de diffusion. MANDEL (13) a établi les relations entre les grandeurs thermodynamiques et la vitesse de transport.

En règle générale la vitesse de transport est proportionnelle à la différence de pression partielle de l'agent chimique entre les températures T_1 et T_2 choisies.

III - APPLICATIONS AUX ALLIAGES

Les diverses recherches entreprises au Laboratoire concernent la détermination des propriétés thermodynamiques des composants du système Fe - Ni - O. Par ailleurs l'élaboration de monocristaux d'alliages fer-nickel ou de solutions

solides $\text{NiFe}_2\text{O}_4 - \text{Fe}_3\text{O}_4$ présente un intérêt considérable tant du point de vue métallurgique que du point de vue théorique. Il est en effet particulièrement important de pouvoir relier les propriétés des monocristaux et des échantillons polycristallins. Les cristaux développés ont été systématiquement analysés par microsonde électronique.

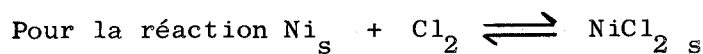
CAS DES ALLIAGES

Pour les métaux (Co, Fe...) les valeurs des enthalpies libres des équilibres Métal/halogénure métallique en fonction de la température sont données par les tables (6). Le tableau suivant présente les enthalpies libres de formation des chlorures de fer, cobalt et nickel. Les données relatives au cobalt ont été placées ici pour comparaison, bien que nos recherches n'aient porté que sur les alliages fer - nickel. Rien n'empêchera par la suite d'appliquer les mêmes méthodes aux alliages Fe - Co et Co - Ni.

équilibre mis en jeu	enthalpie libre (cal/mole)
$\text{Fe}_s + \text{Cl}_2 \rightleftharpoons \text{FeCl}_2 s$	$- 82\ 400 - 7 T \log T + 51 T$
$\text{Fe}_s + \text{Cl}_2 \rightleftharpoons \text{FeCl}_2 l$	$- 68\ 100 + 15,2 T$
$\text{Fe}_\gamma + \text{Cl}_2 \rightleftharpoons \text{FeCl}_2 g$	$- 24\ 900 + 23 T \log T - 90 T$
$\text{Co} + \text{Cl}_2 \rightleftharpoons \text{CoCl}_2 s$	$- 78\ 000 - 7 T \log T + 54,9 T$
$\text{Co}_s + \text{Cl}_2 \rightleftharpoons \text{CoCl}_2 l$	$- 72\ 200 - 9,2 T \log T + 55,2 T$
$\text{Co}_s + \text{Cl}_2 \rightleftharpoons \text{CoCl}_2 g$	$- 21\ 700 + 13,8 T \log T - 55,3 T$

TABEAU II

Dans le cas du nickel les relations précédentes ne sont pas données. Il a donc été nécessaire de les calculer. La variation de l'enthalpie libre est fonction de l'enthalpie de formation de NiCl_2 à 25°C , des entropies, des valeurs des capacités calorifiques et des chaleurs de transformation (fusion - vaporisation) de NiCl_2 .



$$\Delta C_p = 2,85 + 1,05 \cdot 10^{-3} T - 0,5 \cdot 10^5 T^{-2}$$

$$\Delta H_{298} = - 73 \ 000 \text{ cal}$$

$$\Delta S_{298} = - 44 \text{ cal.deg}^{-1} \text{ mole}^{-1}$$

$$\Delta G = \Delta H_o + \int_{298}^T \Delta C_p dT - T \int_{298}^T \frac{\Delta C_p}{T} dT$$

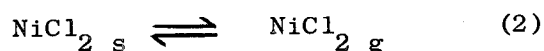
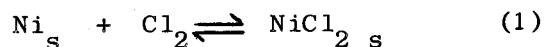
Soit tous calculs faits :

$$\Delta G_1 = - 74 \ 100 + 22,9 T - 0,5 \cdot 10^{-3} T^2 + 0,25 \cdot 10^5 T^{-1} - 2,85 T \log T.$$

Pour l'équilibre $\text{Ni}_s + \text{Cl}_2 \rightleftharpoons \text{NiCl}_2_g$ les tables fournissent la chaleur de sublimation de NiCl_2 à 25°C et au point de fusion.

$$\Lambda_S = 53,8 \text{ Kcal au point de fusion.}$$

L'équilibre $\text{Ni}_s + \text{Cl}_2 \rightleftharpoons \text{NiCl}_2_g$ est la somme des deux équilibres ci-dessous :



Pour la réaction (2)

$$\Delta G = \Lambda_S - T [S_{\text{NiCl}_2_g} - S_{\text{NiCl}_2_s}]$$

$$\Delta G_2 = 53.800 - T \left(\frac{53 \ 800}{1 \ 260} \right)$$

au point de
fusion

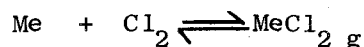
Pour la réaction globale $\text{Ni}_s + \text{Cl}_2 \rightleftharpoons \text{NiCl}_2_g$

$$\Delta G = \Delta G_1 + [53 \ 800 - 42,7 T]$$

La courbe (3) représente les variations de $\Delta G = f(T)$ pour les équilibres Me/Cl₂. L'incertitude est de l'ordre de quelques kcal.

A partir des expressions de ΔG en fonction de T il est possible de construire les courbes $RT \text{ Log } P_{\text{Cl}_2}$ en fonction de T pour diverses valeurs P_{MeCl_2} (figure 4)

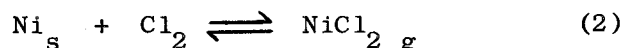
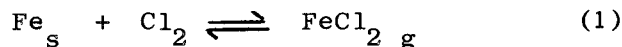
En effet, pour un équilibre du type :



$$\Delta G = RT \text{ Log } P_{\text{Cl}_2} - RT \text{ Log } P_{\text{MeCl}_2}$$

à une température donnée pour une pression partielle P_{Cl_2} les courbes de la figure 4 donnent la pression P_{MeCl_2} qui correspond à l'équilibre.

Dans le cas où coexistent deux réactions par exemple pour le nickel et le fer :



Si la pression de chlore est imposée, l'équilibre, à une température donnée impose un rapport :

$$\frac{P_{\text{FeCl}_2}}{P_{\text{NiCl}_2}} \text{ fonction des grandeurs thermodynamiques des équations 1 et 2.}$$

Si ΔG_1^0 et ΔG_2^0 représentent respectivement les enthalpies libres des équilibres 1 et 2 dans ce cas :

$$\text{Log } \frac{P_{\text{NiCl}_2}}{P_{\text{FeCl}_2}} = \frac{\Delta G_1^0 - \Delta G_2^0}{RT}$$

à 1500°K les valeurs prises sur la figure (3) donnent $\Delta G_1^0 = - 50\ 000$ cal et $\Delta G_2^0 = - 29\ 000$ cal.

$$\text{Log } \frac{P_{\text{NiCl}_2}}{P_{\text{FeCl}_2}} = \frac{- 21\ 000}{2 \times 1500} = - 7$$

Au sein de la phase gazeuse la pression de FeCl₂ sera très supérieure à celle du chlorure de nickel et dans ces conditions il sera très difficile d'obtenir des monocristaux d'alliages.

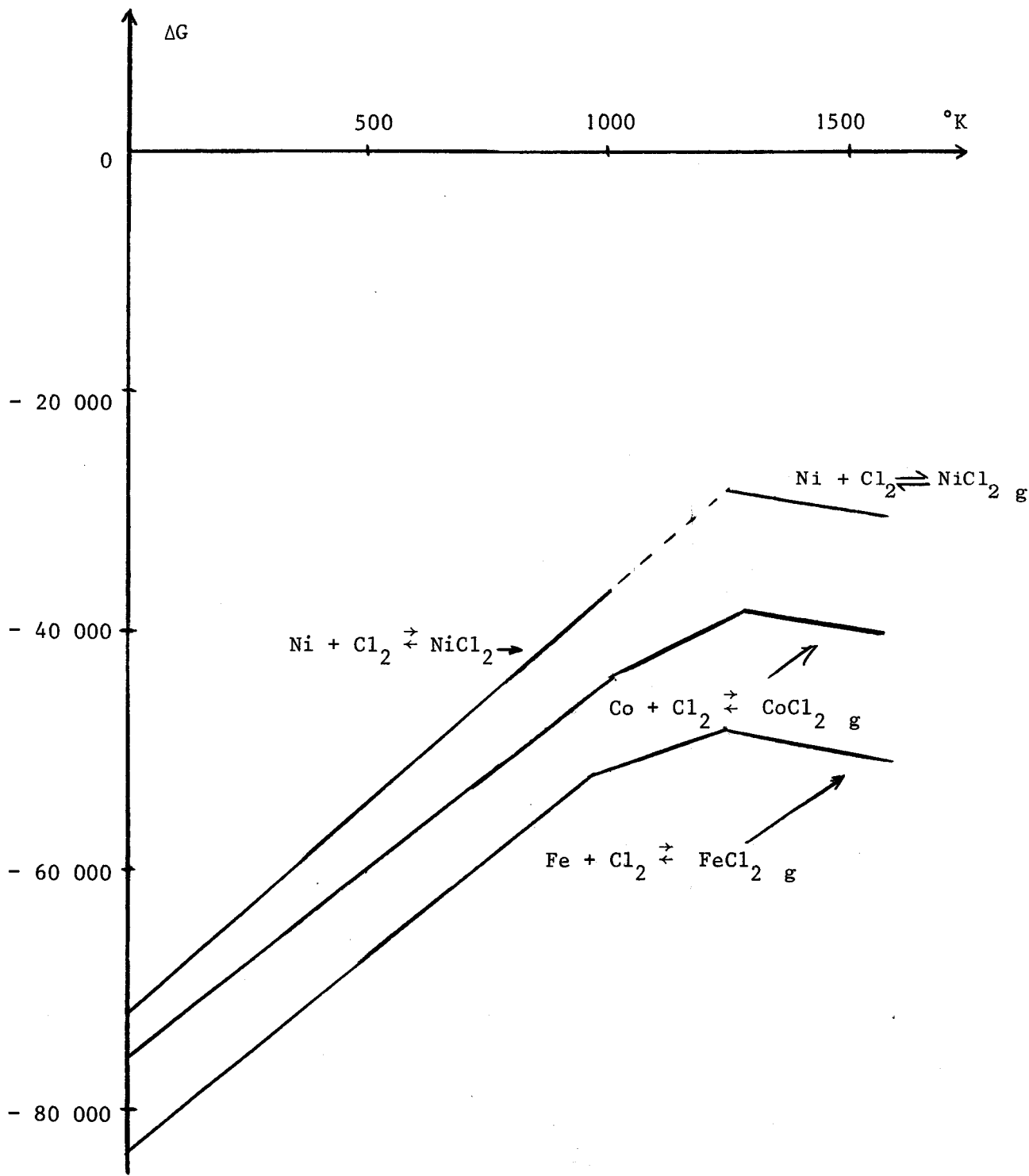


FIGURE N° 3



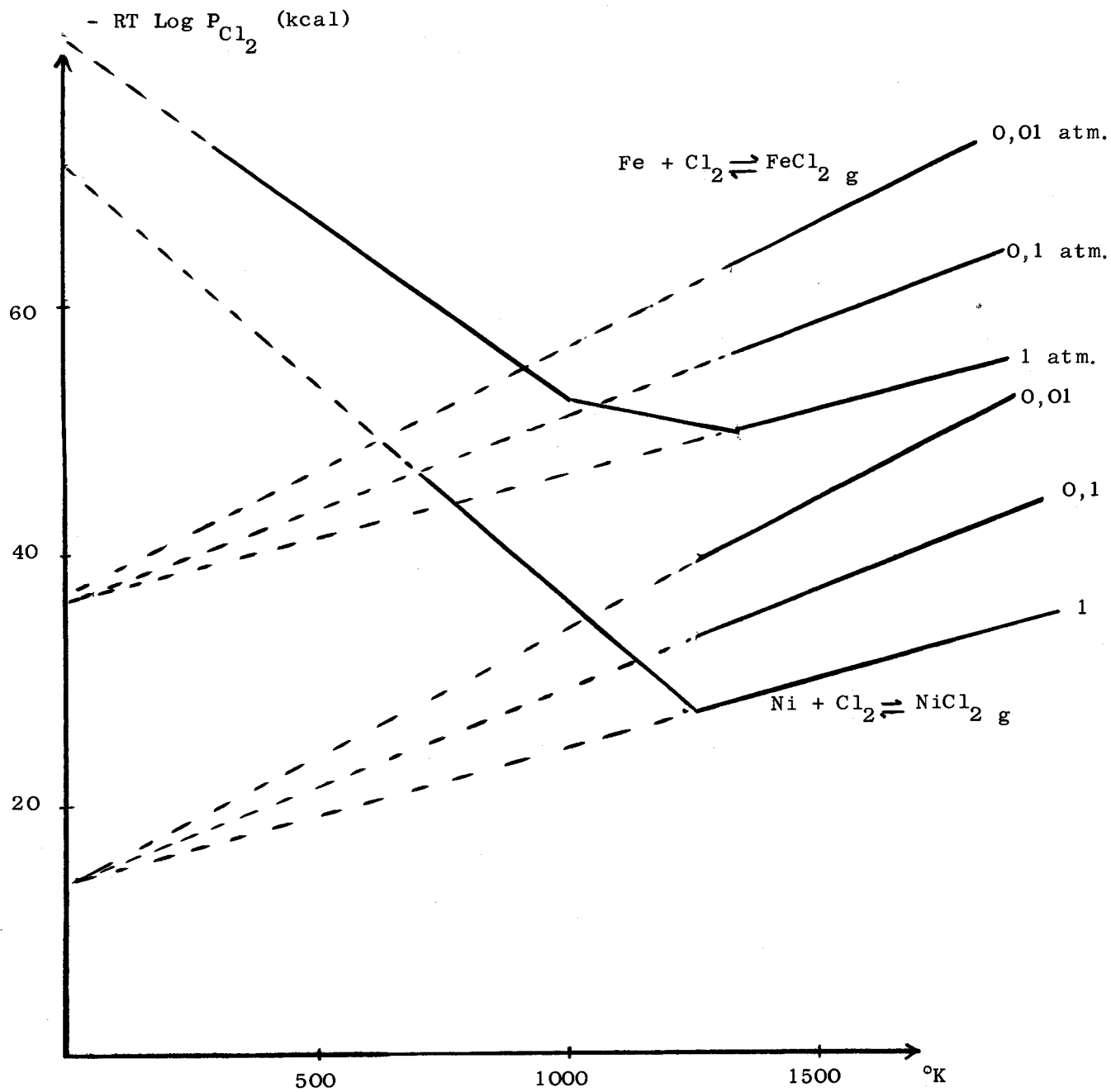


FIGURE N° 4



Ce calcul thermodynamique montre que le rapport des pressions partielles $P_{\text{NiCl}_2} / P_{\text{FeCl}_2}$ ne dépend que des valeurs des enthalpies libres des équilibres mis en jeu.

Remarquons toutefois qu'il pourrait être possible de modifier ce rapport, en ajoutant dans le tube scellé une quantité calculée du chlorure le moins volatil. Il pourrait alors, dans ces conditions être théoriquement possible de transporter un alliage Fe - Ni.

IV - REALISATION EXPERIMENTALE

LE FOUR

Le four de croissance utilisé, horizontal, possède trois zones de températures qui permettent de réaliser différents profils thermiques. Chaque zone chauffée est alimentée indépendamment. Le gradient thermique peut varier de 3°C/mn à 15°C/cm. Le contrôle de la température est assuré par un thermocouple Pt - Pt Rh à 10 % susceptible de se déplacer à vitesse constante dans l'enceinte chauffée.

La difficulté de limiter la zone de croissance est un obstacle à la préparation de quelques cristaux par expérience ; ceux-ci se disséminent le long de la zone à la température de croissance. Il est possible de limiter ce nombre de cristaux par un effilement du tube de quartz. Ce rétrécissement crée un point froid à partir duquel se développe le cristal. Néanmoins cette manière d'opérer comporte des inconvénients dus notamment à une contamination plus importante du cristal par le quartz. Il est donc préférable de réduire la zone de croissance en contrôlant la température.

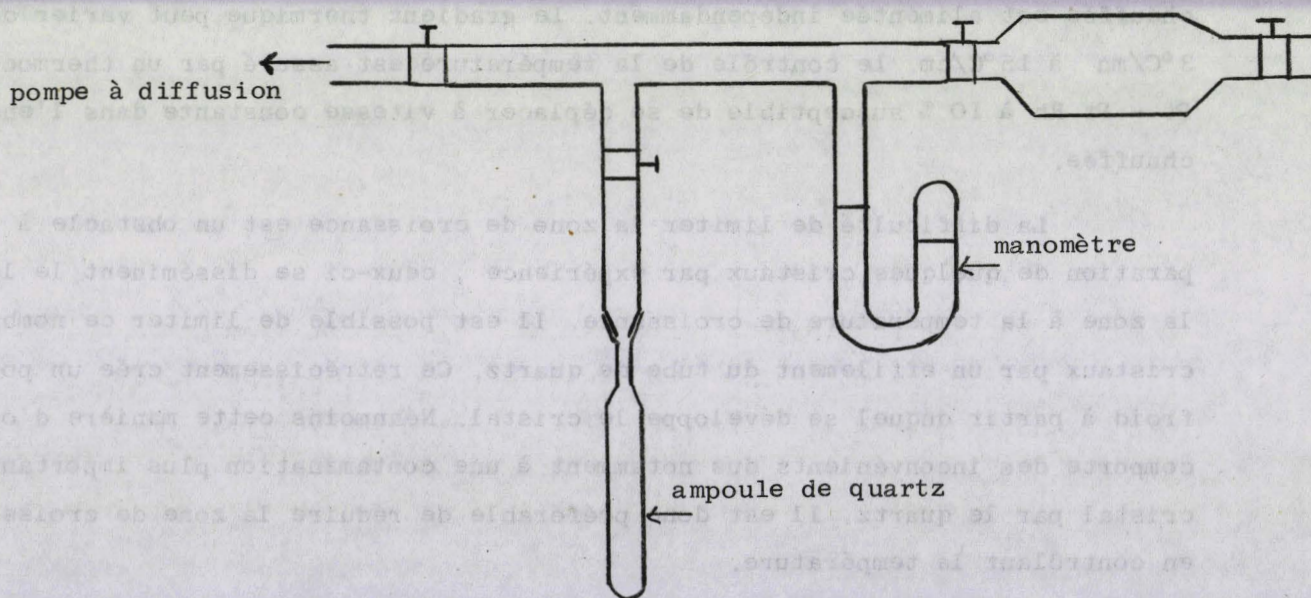
TUBES DE QUARTZ

Le traitement préalable des ampoules de quartz a pour but de limiter le nombre de germes susceptibles de se développer. La surface de ces tubes doit être très homogène et doit comporter le minimum d'impuretés et d'aspérités. Dans cet objectif les ampoules subissent un lavage à l'acide fluorhydrique suivi d'un dégazage sous vide secondaire. Une fois le composé polycristallin introduit, une fusion superficielle de la zone de croissance permet d'éliminer les dernières traces d'impuretés.

L'introduction de HCl gazeux (ou du chlore) dans les ampoules de quartz est réalisée au moyen du montage de la figure (2).

Après avoir purgé l'appareil, plusieurs opérations de remplissage et de pompage permettent d'obtenir une pression de gaz convenable toujours calculée de manière à atteindre une pression totale de l'ordre de une atmosphère à la température expérimentale.

Les ampoules scellées sont alors placées dans le gradient de température. L'équilibre thermique est réalisé au bout d'une journée. La durée moyenne de chaque essai est d'une semaine.



TUBES DE QUARTZ

C - RESULTATSI - LES SULFURES

Les premiers essais ont montré que les sulfures se transportent généralement bien. La méthode permet de préparer des monocristaux en faisant réagir des mélanges de sulfures susceptibles de se combiner. L'iode utilisé comme agent transporteur rend possible le transport des sulfures de cadmium et de chrome CdS et Cr_2S_3 d'une paroi chaude à 980°C à une paroi froide à 850°C pour former un thiospinelle. Le sulfure Cr_2S_3 est préparé en tube scellé sous vide par réaction directe de chrome pur électrolytique et de soufre dans les proportions stoechiométriques. Les cristaux de CdCr_2S_4 obtenus se présentent sous formes de sphères d'aspect métallique argenté, la masse non transportée restant noirâtre.

De la même manière le mélange nickel, soufre, chrome forme NiCr_2S_4 , néanmoins les différents essais effectués ne nous ont pas permis d'obtenir de cristaux peut-être parce que NiCr_2S_4 ne possède pas la structure spinelle, mais cristallise dans le système monoclinique.

II - LES OXYDES DE FER

Le gaz chlorhydrique HCl utilisé comme agent transporteur, permet de produire des monocristaux de Fe_2O_3 , Fe_3O_4 et Fe .

Il est intéressant de préparer par cette méthode la phase Fe_{1-x}O pour l'ensemble de son domaine d'homogénéité sous forme monocristalline, du fait de la non stoechiométrie de cet oxyde et de l'existence d'une surstructure dans les composés les plus riches en oxygène. Cette surstructure signalée par plusieurs auteurs n'a jamais pu être élucidée complètement, justement en raison de la difficulté d'obtenir des monocristaux.

Divers mélanges en proportions convenables de Fe et Fe_2O_3 et de composition globale Fe_{1-x}O , x variant entre 0,20 et 0,05 sont transportés entre les températures de 1100°C et 1000°C . Ce procédé permet ainsi d'obtenir des produits cristallisés.

La masse de Fe_{1-x}O transportée varie avec la composition globale et augmente en même temps que la teneur en oxygène du protoxyde préparé.

Lorsque le rapport O/Fe du protoxyde est supérieur à 1,15, l'étude cristallographique montre la présence des phases Fe_3O_4 et FeO. Au delà du rapport 1,20 seul Fe_3O_4 demeure et la quantité de cristaux transportés augmente.

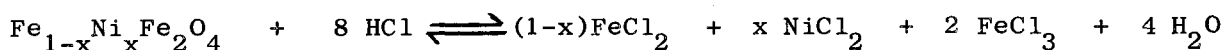
Les monocristaux de protoxyde les plus riches en oxygène ($x > 0,12$) présentent une surstructure. Cette surstructure a été étudiée au Laboratoire par CATHELAIN (14) sur des monocristaux obtenus par cette méthode en utilisant l'acide chlorhydrique gazeux comme agent transporteur.

III - LES OXYDES MIXTES

Des monocristaux de ferrites essentiellement NiFe_2O_4 , ZnFe_2O_4 , MgFe_2O_4 et Fe_3O_4 ont pu ainsi être préparés. Par le même procédé, en utilisant HCl comme gaz transporteur, il était intéressant d'obtenir des cristaux de solutions solides. Les recherches ont principalement porté sur la solution solide $\text{NiFe}_2\text{O}_4 - \text{Fe}_3\text{O}_4$ (fig. 5) (15).

L'expérience montre que les solutions solides peuvent être transportées dans les mêmes conditions que les corps purs, mais la composition des monocristaux ainsi obtenus n'a jamais été examinée. Or, d'après l'analyse thermodynamique du phénomène, les cristaux ne doivent pas avoir la même composition que la solution solide dont ils sont issus. En effet, les pressions partielles des halogénures métalliques gazeux mis en jeu ne sont pas proportionnelles aux concentrations, mais sont fonction de leur enthalpie libre de formation et de celle des solutions solides.

La réaction de transport peut être schématisée par l'équilibre :



L'analyse des cristaux et le contrôle de leur homogénéité ont été effectués à l'aide de la microsonde électronique de CASTAING. Les résultats sont décrits au chapitre 3.

Le tableau suivant résume les principaux cristaux préparés par transport chimique. (Tableau 3).

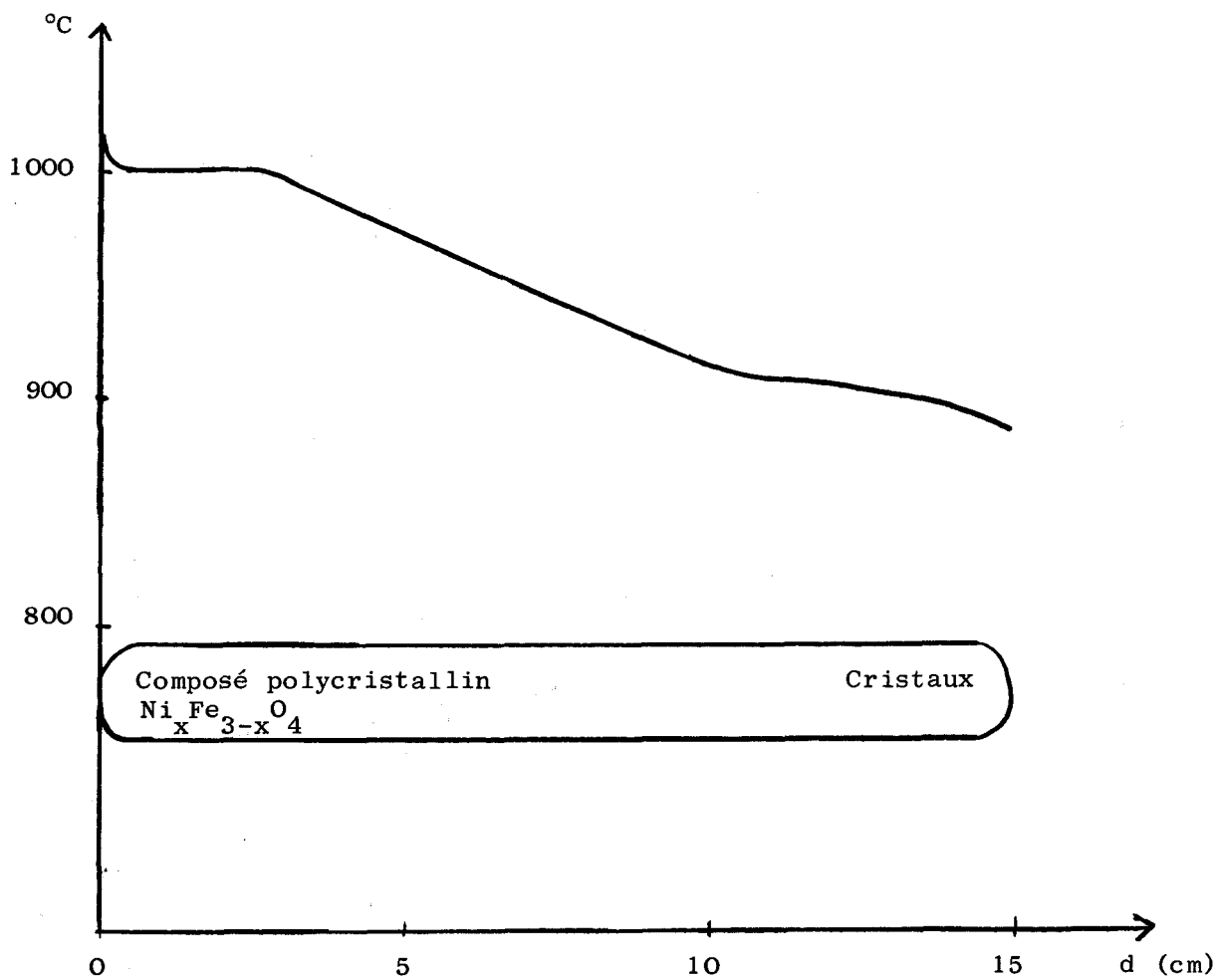


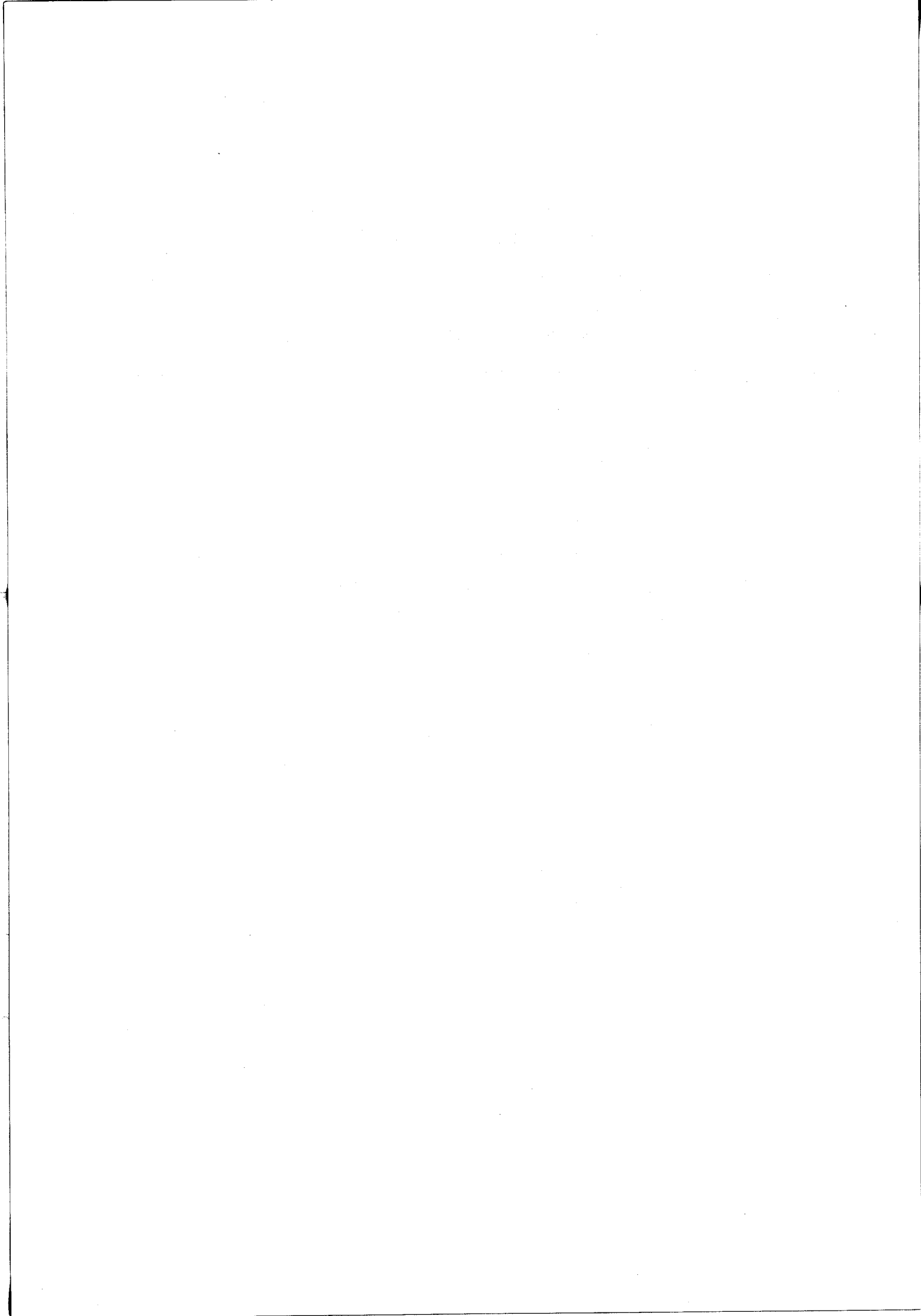
FIGURE N° 5



composé	mélange initial	cristaux obtenus
NiFe_2O_4	$\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{NiO}$ ou NiFe_2O_4 polycristallin	3 - 4 mm noirs aspect métallique
NiO	NiO	vert clair 1 mm
Fe_{1-x}O	$\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Fe}$ de $\text{FeO}_{0,90}$ à $\text{FeO}_{1,20}$	noirs petits
Fe_3O_4	Fe_2O_3 et Fe	noirs 1 mm
$\text{NiFe}_2\text{O}_4 - \text{Fe}_3\text{O}_4$	$\text{NiFe}_2\text{O}_4 - \text{Fe}_3\text{O}_4$ polycristallin	noirs 1 à 3 mm
CdS	CdS	mauves aspect métallique en lamelles
CdCr_2S_4	$\text{CdS} + \text{Cr}_2\text{S}_3$ $\text{Cd} + \text{Cr} + \text{S}$	quelques cristaux 2 - 3 mm gris noir

TABLEAU III





CHAPITRE I I

METHODE DES FONDANTS



PRINCIPE GENERAL

La croissance de monocristaux dans le flux constitue l'une des principales méthodes de cristallogénèse.

Ce procédé permet essentiellement d'élaborer des cristaux réfractaires à fusion incongruente ou qui subissent des transformations aux températures inférieures à leur point de fusion.

La méthode consiste à dissoudre le composé dans un solvant puis de favoriser la cristallisation soit en diminuant sa solubilité par refroidissement lent soit en augmentant sa concentration jusqu'à précipitation par évaporation du solvant. Il existe donc une analogie de principe entre la méthode des flux et la croissance cristalline en solution aqueuse. Dans ce dernier cas la courbe de sur-saturation qui représente l'équilibre entre la phase liquide avec la phase solide du soluté est définie avec précision. Par contre l'incertitude est plus importante lors de l'utilisation de solvants à haute température. Le choix du flux constitue donc une opération primordiale dans le développement de monocristaux. En particulier, la pente du liquidus dans le diagramme de phase solvant-soluté doit être aussi grande que possible de manière à ce qu'une diminution de température donnée aboutisse à la cristallisation d'une quantité de matière aussi faible que possible.

REMEIKA (16) a décrit la préparation de monocristaux de ferrites en utilisant un flux de PbO. Par la suite sa méthode a été largement utilisée pour la cristallisation d'un grand nombre de composés en particulier les oxydes mixtes du type grenat ($Y_3Fe_5O_{12}$) (17) et ceux du type perovskite ($BaTiO_3$) (18). En même temps la possibilité d'employer d'autres flux a été étudiée afin d'obtenir une température de fusion des bains plus basse et un meilleur rendement.

Parmi ces mélanges fondants il faut citer :



FOEX (19) a déterminé la solubilité d'oxydes dans B_2O_3 ce qui a permis de développer des monocristaux dans les flux à base d'oxyde de bore.

De la même manière le flux $\text{PbO} - \text{PbF}_2$ utilisé par NIELSEN (20) pour la préparation des grenats de terres rares a été repris par MAKRAM (21) pour la croissance de ferrites, d'aluminates ou d'oxydes réfractaires (ZrO_2 , HfO_2 ...) (22). Le but de notre travail a été de mettre au point cette méthode de croissance au laboratoire et d'étudier l'influence de divers paramètres sur la croissance des monocristaux. La détermination des relations activité-composition dans le système fondu $\text{PbO} - \text{Bi}_2\text{O}_3$ a permis de montrer l'importance des propriétés thermodynamiques des solvants (voir annexe).

A - TECHNIQUE EXPERIMENTALE

I - LE FOUR (figure 6)

Le four électrique PIEZO-CERAM, tubulaire, vertical du type puits, est alimenté par quatre résistances en disiliciure de molybdène. D'une puissance de 8 KW cet appareil permet d'obtenir une température maximale de 1800°C.

Ce four reçoit de manière amovible une gaine en carbure de silicium conçue pour abriter un creuset de 60 mm de diamètre. De diamètre intérieur 76 mm et de longueur 800 mm, elle permet de réaliser un balayage de gaz : introduction au point bas et récupération du gaz au point haut du flasque de fermeture en acier inoxydable. Le creuset peut donc être placé correctement dans ce tube, des cales superposées permettant de le centrer exactement au niveau de chauffe souhaité afin de tenir compte du gradient provoqué par la conductibilité thermique de la gaine en carbure de silicium.

II - LA REGULATION

Ce type de régulation est à action proportionnelle par pyromètre à came et potentiomètre suiveur de zéro.

L'ensemble comporte :

- un quadricouple, constitué de quatre éléments Pt - Rhodium 40/10 branchés en série et dont les soudures chaudes sont placées au voisinage immédiat d'une résistance chauffante de manière à assurer une réponse à faible parcours thermique. Ces 4 couples délivrent une tension de 34,84 mV à 1600°C avec une pente de 39,6 μ V par degré C.

- une alimentation de référence avec potentiomètre à affichage de zéro permettant d'opposer aux couples une tension maximale de 50 mV. Ce dispositif potentiométrique fait travailler les couples sous tension nulle, autrement dit sans débit et, par conséquent, sans vieillissement appréciable. Le potentiomètre peut, en outre, suivre un programme thermique imposé.

Dans ces conditions la fourchette de température à l'intérieur du tube de traitement est inférieure à $\pm 0,5^\circ\text{C}$.

III - LE CREUSET

Le creuset en platine déshydrogéné est tronconique, épais de 1 mm aux parois et de 2 mm sur le fond ; sa capacité est approximativement 200 cc.

Il comporte à sa partie supérieure une collerette de 2 mm de large et peut donc être obturé par une feuille de platine de 0,01 mm d'épaisseur. Ce couvercle est percé en son centre par un trou minuscule afin de contrôler et de limiter l'évaporation du solvant.

La durée de chaque expérience, de l'ordre d'une semaine conduit à une perte de poids par évaporation d'en moyenne 10 grammes pour une charge initiale de 200 grammes. Après développement, le creuset est attaqué par l'acide nitrique dilué et les monocristaux sont ainsi récupérés. La quantité de platine perdue lors de chaque essai représente 500 mg que l'on retrouve disséminée dans le flux et dans les cristaux.

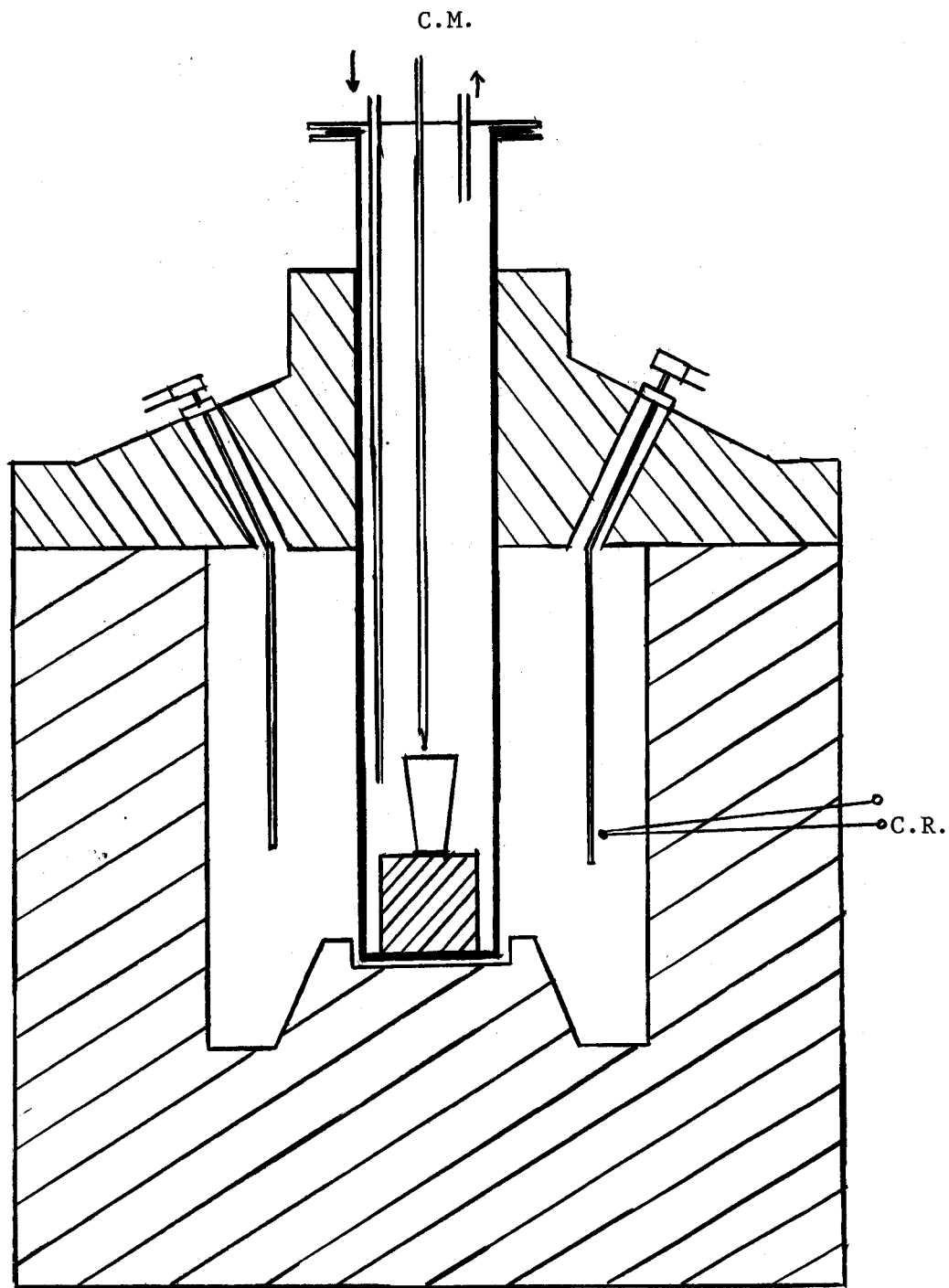
IV - CHOIX DES SOLVANTS

Le développement de monocristaux par l'utilisation de la méthode des flux montre que le solvant doit répondre à certaines conditions :

- Il doit pouvoir dissoudre une quantité appréciable de soluté. L'étude des diagrammes de phases constitue souvent un préalable indispensable à l'essai de nouveaux solvants.

- Il ne doit pas, naturellement, former de composés ou de solutions solides avec le soluté.

- La réactivité du solvant doit être aussi faible que possible vis-à-vis du creuset. Les creusets en platine donnent en général de bons résultats sauf avec les mélanges à base de PbO , toujours susceptible de contenir des traces de plomb métal qui entrent en solution dans le platine pour former un alliage fusible. L'utilisation de platine déshydrogéné permet de limiter le risque dans une certaine mesure en évitant un début de réduction du PbO mais il peut être possible d'ajouter un composé neutralisant cette attaque en réoxydant le plomb.



C.M. : couple de mesure
C.R. : couple de régulation

FIGURE N° 6



Bi_2O_3 réagit comme PbO mais l'addition de V_2O_5 (23) permet d'obtenir de bons résultats, la pression d'oxygène à l'équilibre $\text{V}_2\text{O}_5 - \text{VO}_2$ étant supérieure à la pression d'oxygène à l'équilibre $\text{Pb} - \text{PbO}$ ou $\text{Bi} - \text{Bi}_2\text{O}_3$.

Néanmoins, comme nous le mettrons en évidence, les cristaux préparés contiennent toujours du platine sous forme de trace et le creuset subit lors de chaque expérience une perte de masse non négligeable de l'ordre de 500 mg.

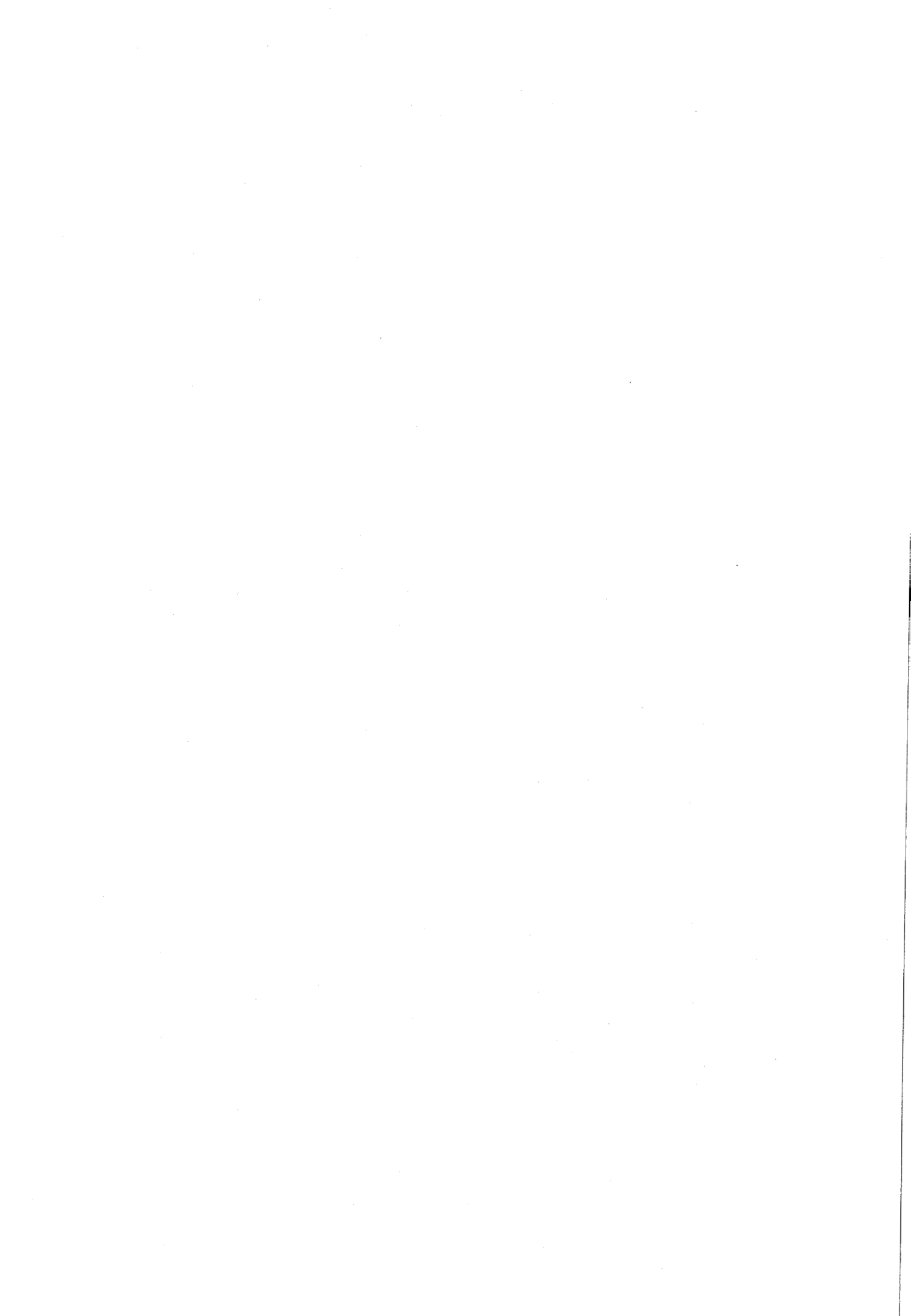
- Le solvant ne doit pas être trop volatil.

On pourrait penser à priori que la volatilisation de PbO par exemple, en concentrant le soluté, permet d'obtenir des monocristaux en opérant à température constante, de même qu'un sel soluble dans l'eau donne des monocristaux par évaporation de sa solution saturée. En réalité, l'observation montre très facilement que l'évaporation provoque une germination importante à la surface du bain fondu, ce qui rend difficile le contrôle de la croissance. Ce phénomène ne peut être que difficilement maîtrisé en raison de la méconnaissance des courbes de sursaturation et par conséquent il est très difficile de trouver la température qui, par évaporation isotherme, réalise une faible vitesse de nucléation et une vitesse de croissance beaucoup plus grande.

- On peut malgré tout remarquer que, même lorsque les conditions précédentes sont vérifiées, il n'apparaît pas nécessairement de gros cristaux en raison des phénomènes cinétiques. La vitesse d'apparition des germes cristallins doit être faible par rapport à la vitesse de croissance des cristaux existants de manière à ce que les centres de nucléation soient peu nombreux.

- Enfin le solvant doit pouvoir facilement se séparer de la masse cristalline. Les solvants à base de PbO seul s'attaquent relativement vite par action de l'acide nitrique 6 N bouillant. Les flux contenant PbO et PbF_2 sont beaucoup plus difficiles à éliminer ; dans ce cas on opère avec un mélange HNO_3 - acide acétique bouillant ce qui semble donner les meilleurs résultats. Une autre solution consiste à éliminer une quantité importante de fondant par décantation vers 900°C mais cette opération reste délicate du fait de la toxicité des poussières d'oxyde de plomb qui peuvent se former.

Aucun solvant simple ne répond à lui seul aux conditions énoncées précédemment. Il devient donc nécessaire d'envisager l'utilisation de mélanges de fondants présentant des qualités complémentaires. Ainsi, le mélange $\text{PbO} - \text{PbF}_2$ souvent utilisé, semble présenter un compromis entre les avantages et les inconvénients des deux constituants, mais il présente une grande réactivité et une volatilité très importante surtout aux températures utilisées pour l'attaque et la dissolution des matériaux préparés.



B - PRINCIPAUX FONDANTS UTILISES

I - LES BORATES

L'utilisation de B_2O_3 ou de certains borates alcalins, permet de faire croître des cristaux du type R_2O_3 où R représente un métal trivalent. Par ce procédé BARKS - ROY et WHITE (24) ont obtenu des monocristaux de Fe_2O_3 , Al_2O_3 et Cr_2O_3 . Des cristaux de Fe_2O_3 ont été obtenus à partir du borate de sodium $Na_2B_4O_7$ préparé par déshydratation à $200^\circ C$ de $Na_2B_4O_7 \cdot 10 H_2O$. Le diagramme donné par BARKS et ROY (figure 7) permet de choisir la composition du mélange $Na_2B_4O_7$, Fe_2O_3 afin de pouvoir opérer à une température relativement basse, d'environ $1100^\circ C$. Les meilleurs résultats sont obtenus en utilisant un mélange de 20 % d'oxyde ferrique et de 80 % de borate. Par la suite, l'emploi de borate de potassium $K_2B_4O_7$ s'est avéré plus intéressant car il est possible pour une température donnée de dissoudre une plus grande quantité d'hématite.

Après avoir fondu les constituants du mélange, la température est abaissée de 1000° à $700^\circ C$ à la vitesse de $7^\circ C/h$.

L'enregistrement de la descente en température montre une décroissance linéaire de $300^\circ C$ en 48 heures.

Une fois la masse refroidie, celle-ci est attaquée plusieurs jours par une solution d'acide chlorhydrique 6 N. Les cristaux se présentent sous forme de plaquettes de dimensions et d'aspect variables dont la couleur varie du noir au rouge selon l'épaisseur.

L'adaptation de cette méthode pour obtenir Cr_2O_3 à partir du mélange $K_2B_4O_7 - PbO - Cr_2O_3$ exige une température d'attaque beaucoup plus élevée de l'ordre de $1250^\circ C$ et une vitesse de refroidissement plus faible.

Il est possible d'opérer à partir de B_2O_3 pur mais dans ce cas la solubilité des oxydes est nettement moins importante que dans les borates alcalins.

II - PbO

L'oxyde de plomb ou le mélange $\text{PbO} - \text{PbF}_2$ est un solvant d'un grand nombre de composés minéraux. Par ce procédé, nous nous sommes attachés à obtenir des monocristaux de ferrites.

Dans la préparation des ferrites les divers constituants du mélange oxydes + PbO sont intimement mélangés. Le rapport oxydes/ PbO étant égal à 1/10 ceci afin de compenser les pertes de PbO dues à la grande volatilité de cet oxyde aux températures supérieures à 1000°C . La perte de masse représente un pourcentage non négligeable de la masse initiale. Pour des températures d'attaque voisines de 1400°C l'évaporation peut atteindre des valeurs supérieures à 10 % pour certains essais.

La température d'attaque dans tous les cas est voisine de 1300°C , température qui est maintenue quelques heures pour dissoudre et homogénéiser le bain. Par la suite le creuset est refroidi lentement à une vitesse de $3^\circ\text{C}/\text{heure}$.

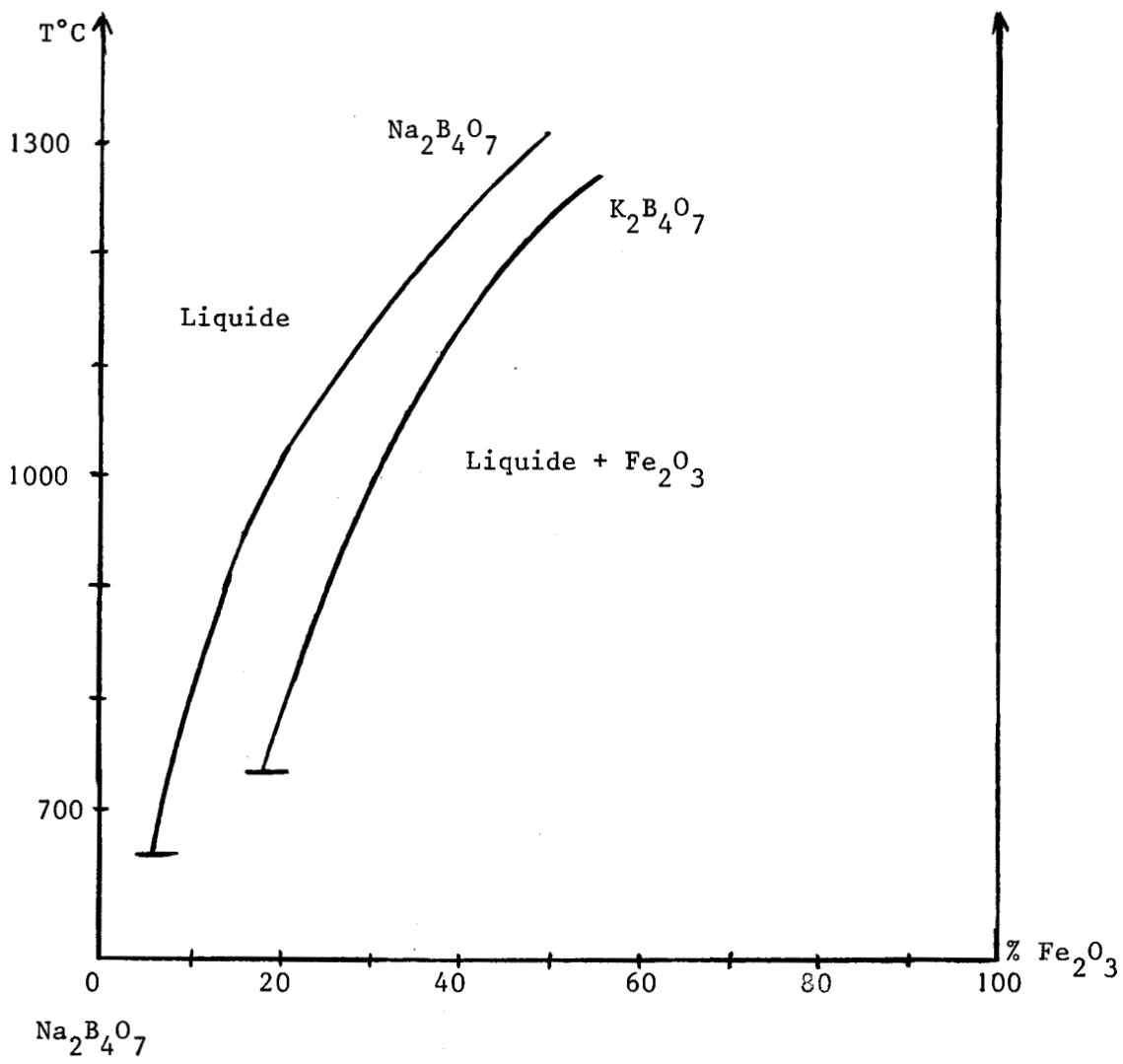
Une fois la température ramenée à 950°C , le chauffage est arrêté et le creuset laissé à refroidir. La masse fondue est attaquée par l'acide nitrique 6 N bouillant. Pour les bains issus du mélange $\text{PbO} - \text{PbF}_2$, le fondant est dissous par un mélange acide acétique, acide nitrique bouillant.

Les divers essais de cristallisation à différentes vitesses montrent que les vitesses de refroidissement comprises entre 3 et $10^\circ\text{C}/\text{h}$ sont les mieux adaptées pour la genèse des ferrites en ce qui concerne notre type de régulation.

D'autre part, pour éliminer les nombreuses vibrations transmises par le sol et le transformateur d'alimentation basse tension, il a fallu séparer le four sur une dalle indépendante de l'ensemble d'alimentation, ce qui a pour effet de diminuer le nombre de centres de nucléation.

III - $\text{PbO} - \text{Bi}_2\text{O}_3$

L'utilisation de fondants à base de PbO et Bi_2O_3 n'a pas permis de préparer de monocristaux de ferrites. De plus de tels mélanges sont particulièrement réactifs avec le platine. Une connaissance plus précise des propriétés chimiques et thermodynamiques des flux contenant PbO et Bi_2O_3 s'avère indispensable avant de les employer à la croissance de ferrites mixtes.



Systemes binaires $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ et $\text{K}_2\text{B}_4\text{O}_7 - \text{Fe}_2\text{O}_3$

FIGURE N° 7

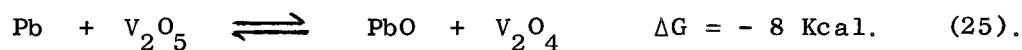


IV - PbO - V₂O₅

Les mélanges PbO et V₂O₅ ont permis de préparer des monocristaux de ferrites mixtes en particulier ceux de nickel et de magnésium (Ni, Mg)Fe₂O₄. Le principe de l'utilisation de V₂O₅ et PbO comme flux a été décrit par M.WANKLYN (23) pour la synthèse d'oxydes ou d'oxydes mixtes tels que ZrO₂, ThO₂.

La composition du mélange fondant correspond à la composition du composé Pb₂V₂O₇ c'est-à-dire 2 PbO, V₂O₅.

L'intérêt présenté par la présence de l'oxyde de vanadium réside essentiellement dans le fait que V₂O₅ oxyde au sein du mélange fondu, les traces de plomb susceptibles d'apparaître dès leur formation. La réaction peut s'écrire :



Il en résulte donc une meilleure résistance du creuset vis-à-vis des flux à base de PbO ce qui a été vérifié sur les essais de cristallisation des ferrites mixtes (Ni, Mg)Fe₂O₄.

L'analyse à la microsonde électronique de ces cristaux (chapitre III) révèle d'autre part une meilleure homogénéité par rapport aux cristaux obtenus à partir de PbO ou PbO - PbF₂.



C - RESULTATS : CRISTAUX PREPARES

Les monocristaux de ferrites simples ou mixtes sont développés dans des flux à base de PbO (PbO pur ou mélanges PbO - PbF₂ et PbO - V₂O₅ (23)). La très grande réductibilité de l'oxyde de plomb oblige à travailler sous atmosphère oxydante. Il n'est donc pas possible d'élaborer par cette méthode des monocristaux de magnétite pure ou substituée.

Les cristaux synthétisés : NiFe₂O₄, ZnFe₂O₄, PbFe₁₂O₁₉, MgFe₂O₄ ainsi que des solutions solides (Ni, Zn)Fe₂O₄ et (Ni, Mg)Fe₂O₄ ont des dimensions de l'ordre du centimètre.

Le tableau 4 résume le mode de préparation.

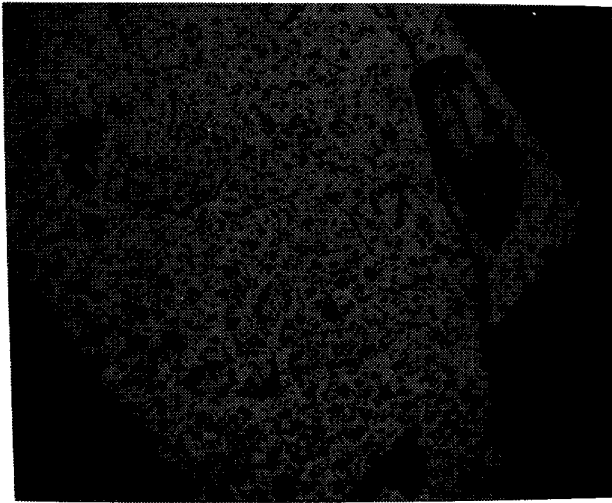
Les photographies (8, 9, 10, 11) prises au microscope métallographique présentent quelques aspects des différents défauts observés sur NiFe₂O₄ (fig. 8), MgFe₂O₄ (fig. 9), ZnFe₂O₄ (fig. 10) et PbFe₁₂O₁₉ (fig. 11). Les inclusions se logent particulièrement aux dislocations. Cette observation sera confirmée par la microsonde. Les monocristaux obtenus en bains fondus sont plus gros que ceux développés par transport chimique et peuvent donc être plus intéressants pour certaines applications particulières : études physiques, germes pour tirage CZOCHRALSKI. Par contre, ils sont cristallographiquement moins parfaits et présentent de nombreuses impuretés et des inclusions diverses.

	Mélange initial	T° de début de cristallisation	vitesse de refroidissement	cristaux obtenus	Observations
NiFe_2O_4	PbO + PbF_2 NiFe_2O_4 90 % 10 %	1300°C	3 °C/h	octaèdres	peu de dislocations
MgFe_2O_4	PbO MgFe_2O_4 90 % 10 %	1350°C	2 °C/h	octaèdres	nodules de MgO visibles au microscope métallographique
ZnFe_2O_4	PbO ZnFe_2O_4 90 % 10 %	1350°C	3 °C/h	plaquettes	
$\text{PbFe}_{12}\text{O}_{19}$	PbO Fe_2O_3 70 % 30 %	1200°C	10 °C/h	plaquettes hexagonales	peu de dislocations
$(\text{Ni}, \text{Zn})\text{Fe}_2\text{O}_4$	PbO $(\text{Ni}, \text{Zn})\text{Fe}_2\text{O}_4$ 80 % 20 %	1350°C	3 °C/h	octaèdres et plaquettes	
$(\text{Mg}, \text{Ni})\text{Fe}_2\text{O}_4$	PbO $(\text{Mg}, \text{Ni})\text{Fe}_2\text{O}_4$ 85 % 15 %	1350°C	3 °C/h	octaèdres	

MONOCRISTAUX PRÉPARÉS EN BAIN FONDU

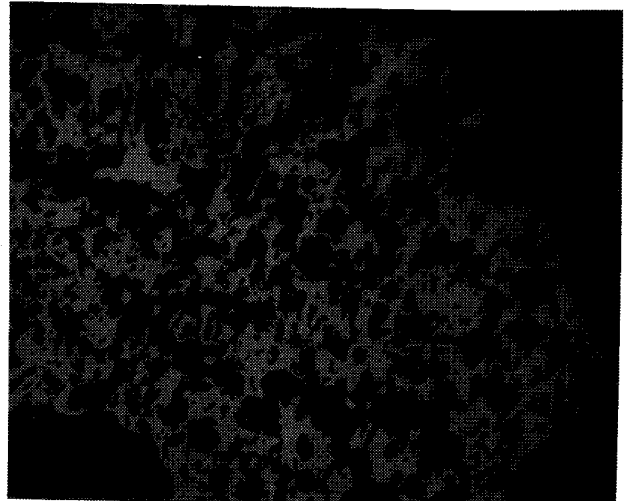
TABIEAU IV

BUS
LILLE



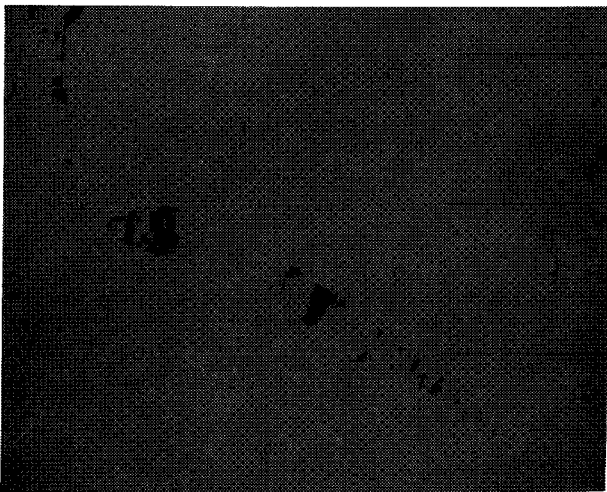
NiFe₂O₄ (x 150)

Figure 8



MgFe₂O₄ (x 150)

Figure 9



PbFe₁₂O₁₉ (x150)

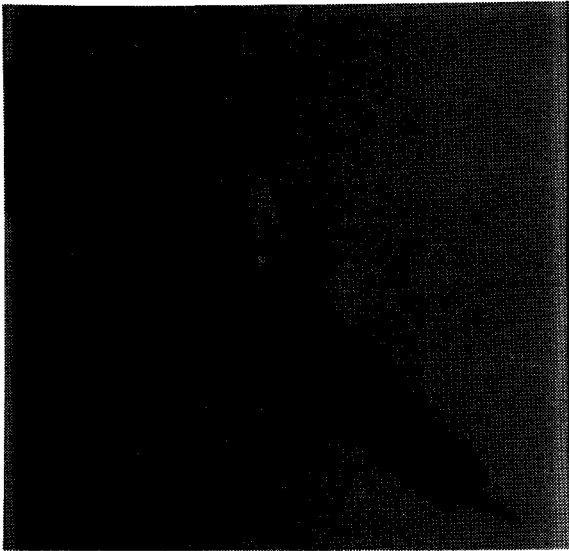
Figure 11

ZnFe₂O₄ (x 64)

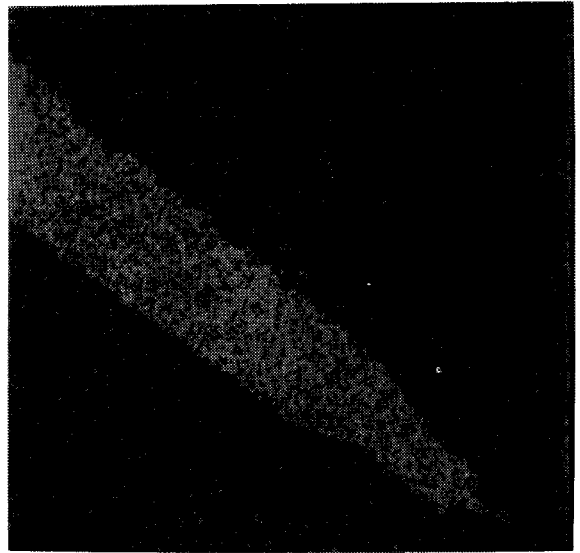
Figure 10



BUS
LILLE



ferrite de plomb
inclusion 100 μ
N° 12



ferrite de plomb
image X du plomb
N° 13



image électronique
par
électrons secondaires
N° 14



CHAPITRE III

ANALYSE PAR

MICROSONDE ELECTRONIQUE

L'analyse à la microsonde électronique de CASTAING est un excellent moyen de vérifier les compositions des cristaux issus soit de bains fondus, soit de transports chimiques en phase gazeuse. Il est également possible de vérifier l'homogénéité des cristaux et de déterminer la répartition des inclusions et impuretés rencontrées ce qui est beaucoup plus délicat à mettre en évidence par les méthodes classiques d'analyse.

Cette étude confirme que les monocristaux élaborés par transport chimique sont beaucoup plus homogènes que ceux obtenus au moyen de bains fondus.

Les résultats présentés ici portent essentiellement sur ces derniers, la microsonde permettant d'étudier la répartition des impuretés, de connaître la nature des inclusions et de suivre la composition des solutions solides en fonction des conditions initiales.

PRINCIPE DE LA SONDE

L'impact d'un faisceau d'électrons sur une anticathode donne naissance à un rayonnement X, contenant les radiations caractéristiques des éléments de l'anticathode.

Il est donc possible par analyse du faisceau de rayons X émis par un échantillon de déterminer sa composition chimique.

APPAREILLAGE

L'appareil utilisé est une microsonde du type CAMECA MS 46.

Le rayonnement X émis par l'échantillon est analysé par un système de 4 spectromètres dont 2 peuvent être utilisés avec des porte-cristaux doubles interchangeable sous vide. La détection est assurée par un compteur à flux gazeux associé à un discriminateur électronique d'impulsions.

Pour déterminer la carte topographique de la surface de l'échantillon on emploie un système de balayage automatique de l'anticathode par la sonde.

Le balayage synchronisé avec celui d'un oscilloscope à rémanence forme avec le signal fourni par le spectromètre calé sur la raie d'un élément, l'image de la répartition de cet élément dans la zone explorée.

Le balayage de la sonde occasionne cependant une défocalisation des spectromètres. Pour éliminer cette erreur on utilise un balayage semi-électronique qui évite la défocalisation. Le balayage "ligne" se fait par déplacement rapide de l'impact du faisceau électronique suivant une droite perpendiculaire au plan du cercle de ROWLAND.

Le balayage image est effectué par translation lente de la surface de l'échantillon dans son propre plan suivant une direction perpendiculaire à la précédente.

ANALYSE QUANTITATIVE

Soit C_A la concentration massique de l'élément A dans une anticathode homogène complexe ABC..., $I_{(A)K}$ l'intensité de la raie K_1 de A dans l'anticathode ABC..., et $I_{(A)K}^o$ l'intensité de la raie K_1 du témoin A pur.

CASTAING a montré qu'en première approximation :

$$C_A = \frac{I_{(A)K}}{I_{(A)K}^o}$$

relation valable si les numéros atomiques des atomes constitutifs de l'anticathode sont très peu différents. Cette relation fournit des résultats satisfaisants. Néanmoins, il est nécessaire d'opérer des calculs de correction d'absorption et correction de fluorescence excitée par une raie caractéristique et par le fond continu.

PREPARATION DES ECHANTILLONS

La préparation des échantillons est effectuée suivant le processus suivant :

- enrobage des cristaux dans une résine
- polissage très léger au carbure de silicium (13μ) avec lubrification à l'alcool.
- polissages successifs à la poudre de diamant (7μ , 3μ et 1μ).
- métallisation par évaporation d'argent sous vide (épaisseur d'une centaine d'Å).

A - MONOCRISTAUX ISSUS DES BAINS FONDUS

Les monocristaux présentent toujours, outre des défauts de croissance très importants des traces de platine et des inclusions d'oxydes : PbO , Fe_2O_3 et oxyde du métal bivalent (26).

Le tableau V résume les principales observations effectuées.

I - $PbO - 6 Fe_2O_3$

Les monocristaux de magnétoplombite analysés présentent des inclusions de PbO (fig. 12).

Les images X du plomb (fig. 13) et du fer montrent que ces inclusions contiennent surtout PbO avec des traces de Fe_2O_3 . Le platine se retrouve à l'état de traces dans l'ensemble du cristal.

II - EXAMEN DES MONOCRISTAUX DE FERRITES DE NICKEL, MAGNESIUM ET ZINC

Les différents cristaux de ferrites permettent de mettre en évidence des inclusions d'oxyde MO dans le cas du nickel et du magnésium. Les nodules d'oxydes sont plus nombreux pour le magnésium que pour le nickel. L'oxyde de zinc mieux soluble ne se retrouve pas à l'état d'inclusions de ZnO au sein du cristal de ferrite.

Tous les cristaux contiennent des particules de PbO englobées dans la masse. Des traces de Fe_2O_3 et de l'oxyde MO sont incluses dans les nodules de PbO .

Enfin il est possible de montrer la présence de platine disséminé dans l'ensemble des cristaux. Sa concentration est toujours inférieure à 1 %.

En résumé, l'examen de monocristaux de ferrites laisse apparaître des inclusions qui proviennent du fondant et qui se logent principalement le long des défauts de réseau et des dislocations.

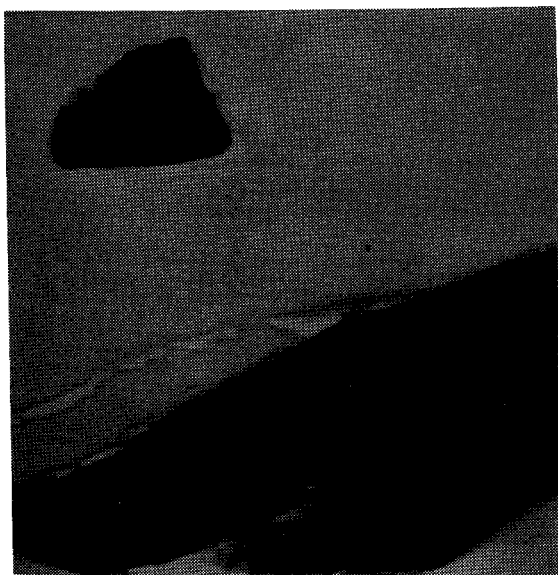
La figure (14) est une image électronique secondaire donnant un aperçu du relief provoqué par une inclusion à la surface d'un échantillon de ferrite de zinc lors du polissage.

Ferrite préparé	Inclusions	Analyse	Observations
$PbFe_{12}O_{19}$	PbO Fe_2O_3 Pt	Inclusions le long des dislocations. Traces dans les inclusions de PbO Uniformément réparti à la limite du détectable	Dimension maximale $l=100\mu m$, $\varnothing=20\mu m$
$MgFe_2O_4$	PbO Fe_2O_3 MgO Pt	Inclusions Non détectable Nodules provenant de MgO non dissous Non détectable	50 μm Sphères de 10 μm de diamètre moyen
$ZnFe_2O_4$	PbO Fe_2O_3 ZnO Pt	Inclusions Non détectable Non détectable Uniformément réparti à la limite de la détection	50 μm
$NiFe_2O_4$	PbO Fe_2O_3 NiO Pt	Grosses inclusions avec dislocations Traces dans les inclusions de PbO Nodules provenant de NiO non dissous Aiguilles de métal pur (fig.18)	100 μm (fig. 15, 16, 17) $l = 50 \mu m, \varnothing = 5 \mu m$
$(Ni,Zn)Fe_2O_4$	PbO Fe_2O_3 NiO ZnO Pt	Inclusions aux dislocations Non détectable Nodules constitués de NiO saturé en ZnO. (20 % de ZnO dans NiO) Forte concentration en surface	
$(Mg,Ni)Fe_2O_4$	PbO V_2O_5 NiO MgO Pt	Peu d'inclusions Nodules d'oxydes non dissous A la limite de la détection	

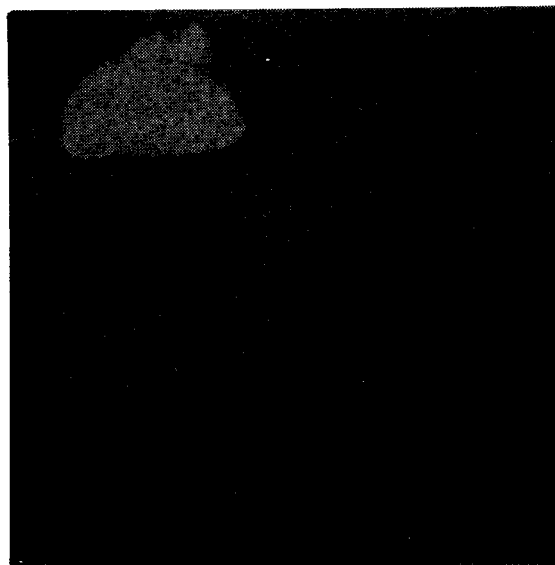


ANALYSE DES FERRITES DE METAUX BIVALENTS

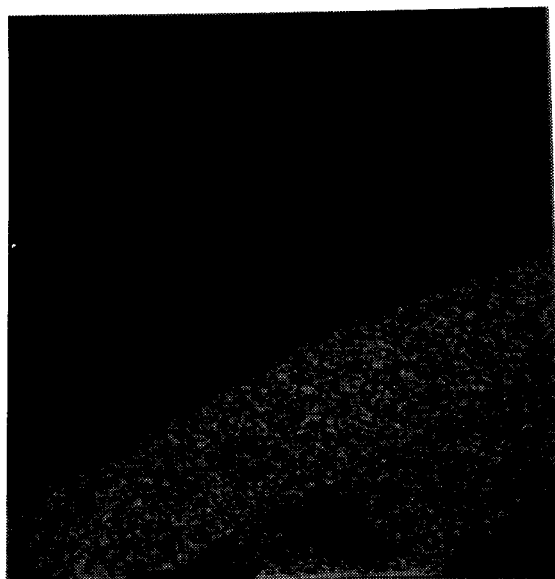
TABEAU V



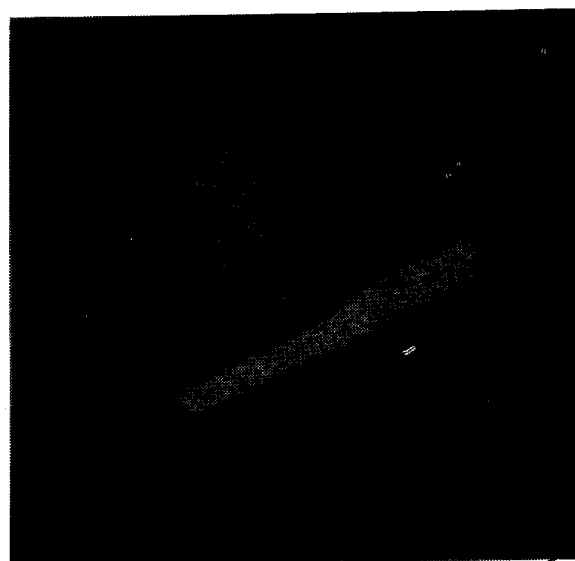
ferrite de nickel
inclusion 300 μ
N° 15



ferrite de nickel
image X du nickel
N° 16



ferrite de nickel
image X du plomb
N° 17



ferrite de nickel
inclusion de Pt
N° 18



III - ETUDE DES SOLUTIONS SOLIDES (Ni, Zn)Fe₂O₄

Les solutions solides monocristallines (Ni, Zn)Fe₂O₄ développées en flux de PbO présentent plusieurs particularités remarquables. Les inclusions sont, comme dans le cas général, constituées en majorité par le fondant et l'oxyde bivalent réfractaire (NiO) non entièrement dissous. L'oxyde de zinc, volatil, ne se retrouve jamais dans les inclusions, exception faite de la faible quantité piégée par NiO sous forme de solution solide. La solubilité de ZnO dans les oxydes bivalents (MgO, FeO, NiO, CoO) est en effet relativement importante, de l'ordre de 10 à 30 %. La raison en est la faible enthalpie libre de la transformation ZnO wurtzite \rightleftharpoons ZnO (c.f.c.)

1. MONOCRISTAUX PREPARES A PARTIR DE LA COMPOSITION 50 - 50.

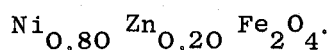
La répartition des éléments à l'intérieur d'un monocristal (fig.19) présente des singularités en ce sens que la teneur en platine est très importante à la périphérie pouvant même atteindre 8 % de la masse dans certains échantillons. Elle décroît rapidement et atteint la limite de détection (< 0,5 %) aux profondeurs supérieures à 0,5 mm. La répartition du zinc suit les mêmes variations, la concentration en ZnO varie de 21 % à 12 % en poids entre la surface et l'intérieur. Les teneurs en Fe₂O₃ et en NiO évoluent en sens inverse et sont maximales dans la masse du cristal.

L'enrichissement en nickel du pourtour au centre est donc important. En effet, alors que la composition superficielle, compte non tenu du platine, est très voisine de celle du mélange initial Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe₂O₄, la composition aux profondeurs supérieures à 0,5 mm correspond au spinelle Ni_{0,65}Zn_{0,35}Fe₂O₄.

2. CRISTAUX PREPARES A PARTIR DE LA COMPOSITION 75 - 25.

L'analyse à la microsonde électronique des cristaux préparés permet de retrouver les mêmes résultats que précédemment. La répartition des divers éléments dans un cristal est représentée par les courbes de la figure (20), en particulier la teneur du platine combiné dans le cristal peut atteindre 7 % en masse.

La composition du spinelle ainsi analysé correspond à la formule



Il est intéressant de connaître la nature chimique du platine dans le cristal. Il semble peu vraisemblable que le platine se trouve sous forme d'inclusions métalliques. Quelques inclusions métalliques ont en effet été localisées, mais elles sont extrêmement rares et ne sauraient expliquer la concentration superficielle très importante (8 %) et parfaitement homogène révélée par la microsonde.

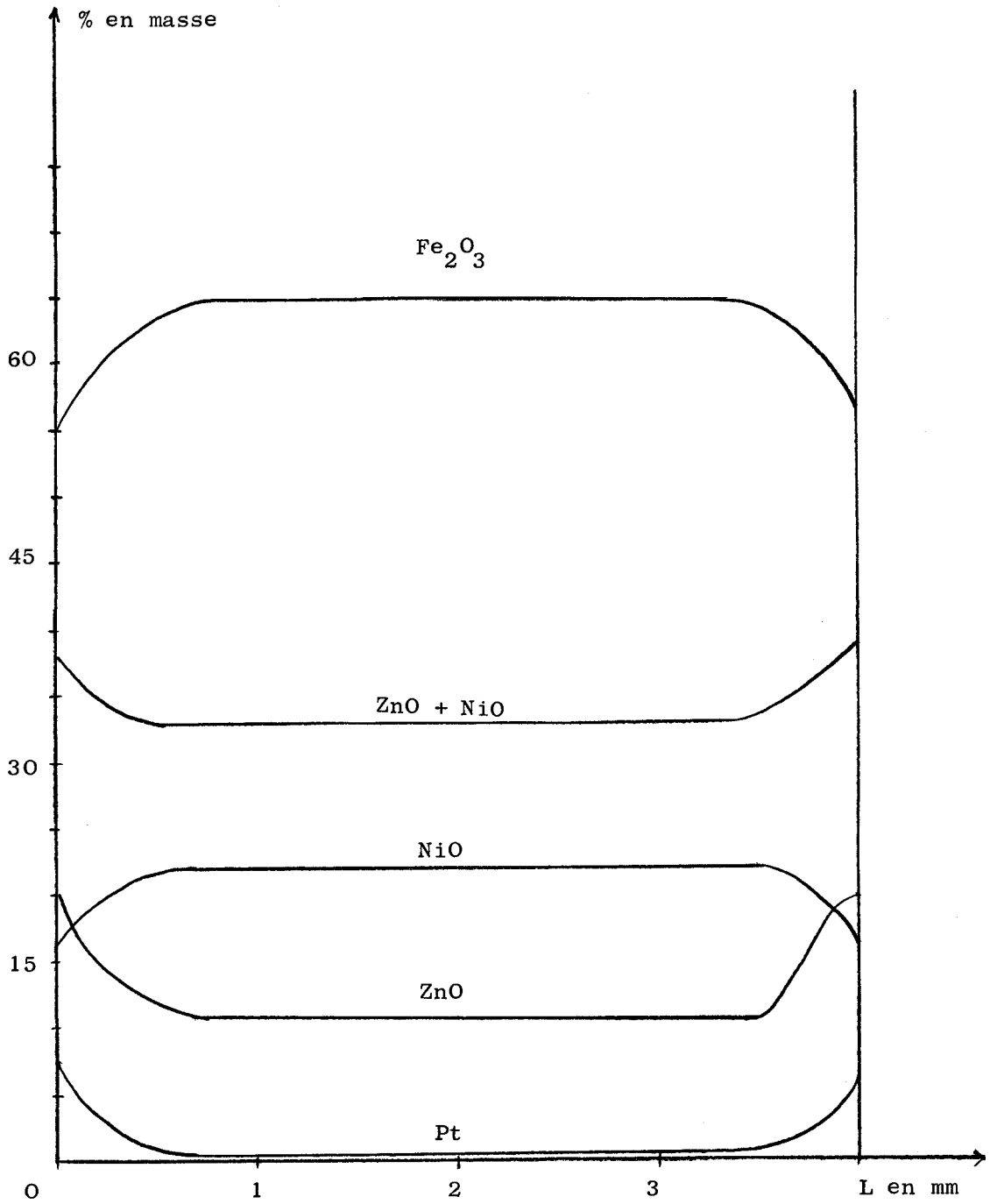
De plus, si le platine se trouve sous forme métallique remplaçant en surface le ferrite mixte, on conçoit aisément que la teneur en Fe_2O_3 varie en sens inverse de celle du platine, ce qui est conforme à l'expérience, mais alors la somme ($\text{NiO} + \text{ZnO}$) doit également suivre la concentration du fer puisque le rapport $\text{NiO} + \text{ZnO} / \text{Fe}_2\text{O}_3$ est constant et égal à 1 dans le spinelle $\text{Zn}_x \text{Ni}_{1-x} \text{Fe}_2\text{O}_4$. Or non seulement la somme ($\text{NiO} + \text{ZnO}$) ne décroît pas à la périphérie, mais elle augmente. Il est donc nécessaire que le platine soit combiné à l'un au moins de ces deux oxydes. Cette combinaison ne peut intervenir avec l'oxyde NiO dont la teneur diminue en surface ; elle doit donc se faire avec ZnO . Il est raisonnable d'émettre l'hypothèse que le platine peut donner avec ZnO un oxyde mixte de structure spinelle susceptible d'entrer en solution solide avec le ferrite car ni la microsonde, ni le microscope électronique ne révèlent la présence de deux phases. Or MULLER et ROY (27) ont décrit la préparation à 850°C et sous une pression d'oxygène relativement modérée (150 à 200 bars) d'un platinate de zinc Zn_2PtO_4 , de structure spinelle inverse et de paramètre $a = 8,521 \text{ \AA}$.

Du point de vue thermodynamique, il est peu vraisemblable que Zn_2PtO_4 pur puisse se former dans les conditions expérimentales, mais son entrée en solution solide, en diminuant son activité a pour conséquence d'augmenter son domaine d'existence. Par ailleurs, la formation d'un tel composé est favorisé par l'existence de l'équilibre de dissociation de ZnO en zinc vapeur et oxygène.

Il peut être intéressant de suivre les phénomènes observés sur le diagramme quaternaire Fe - Zn - Ni - O tel qu'on peut le construire d'après les travaux antérieurs mettant en évidence l'existence d'une solution solide en toutes proportions $(\text{Fe}, \text{Zn}, \text{Ni})\text{Fe}_2\text{O}_4$, de structure spinelle.

La figure (21) correspond à la partie du diagramme laissant apparaître le triangle $\text{ZnFe}_2\text{O}_4 - \text{NiFe}_2\text{O}_4 - \text{Fe}_3\text{O}_4$ (28).

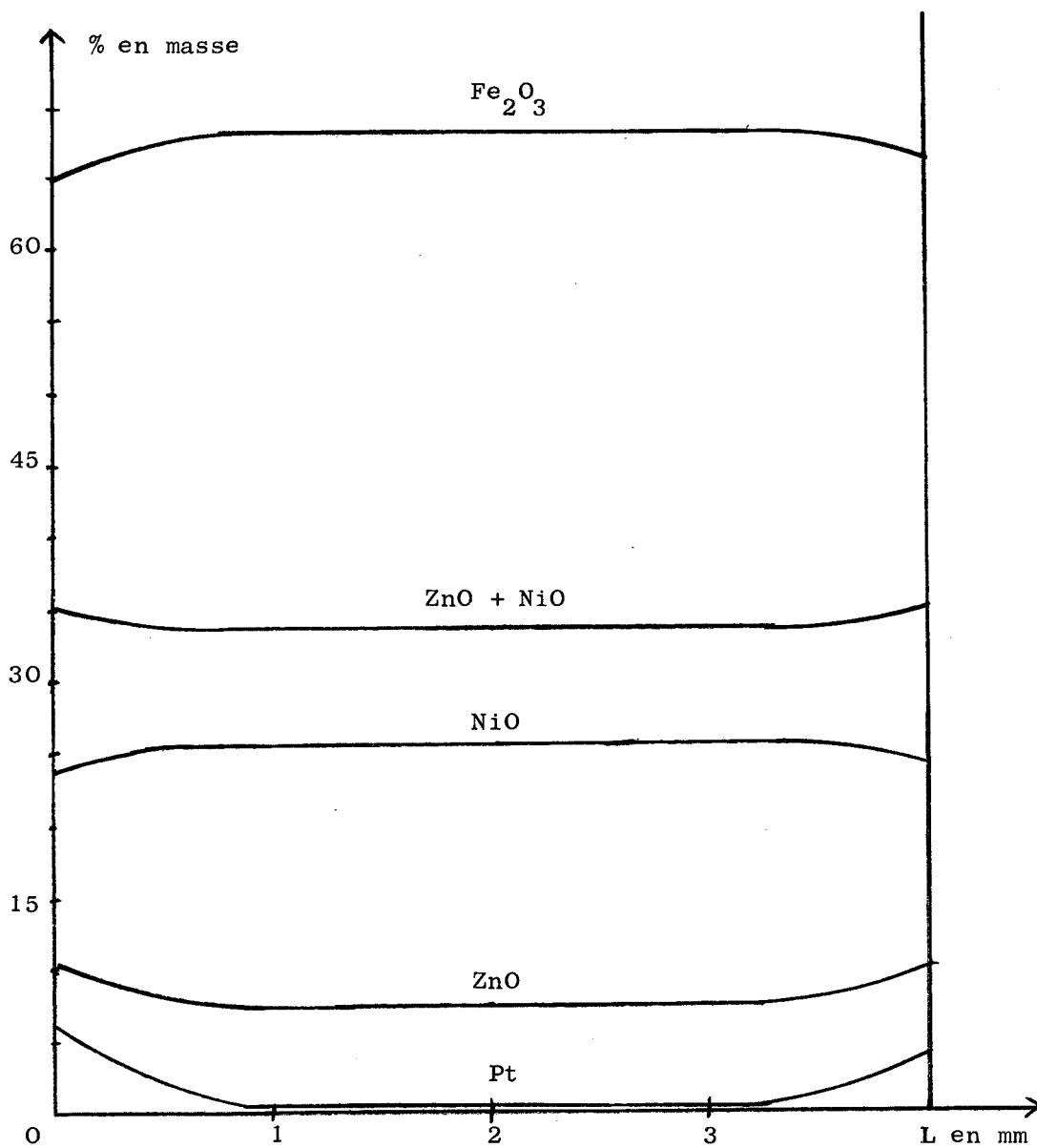
Lorsque ZnO se volatilise, le point figuratif M de la solution solide se déplace vers B. L'hématite libérée, instable dans les conditions opératoires, se réduit en magnétite. La volatilité de ZnO se traduit donc par un enrichissement en nickel et aussi par la formation de magnétite qui entre en solution solide. Il y a donc apparition de Fe_{II} qu'il n'est cependant pas possible de mettre en évidence par analyse à la microsonde.



Analyse des solutions solides $(\text{Ni}_{0,50}\text{Zn}_{0,50})\text{Fe}_2\text{O}_4$

FIGURE N° 19





Analyse des solutions solides $(\text{Ni}_{0.75}\text{Zn}_{0.25})\text{Fe}_2\text{O}_4$

FIGURE N° 20



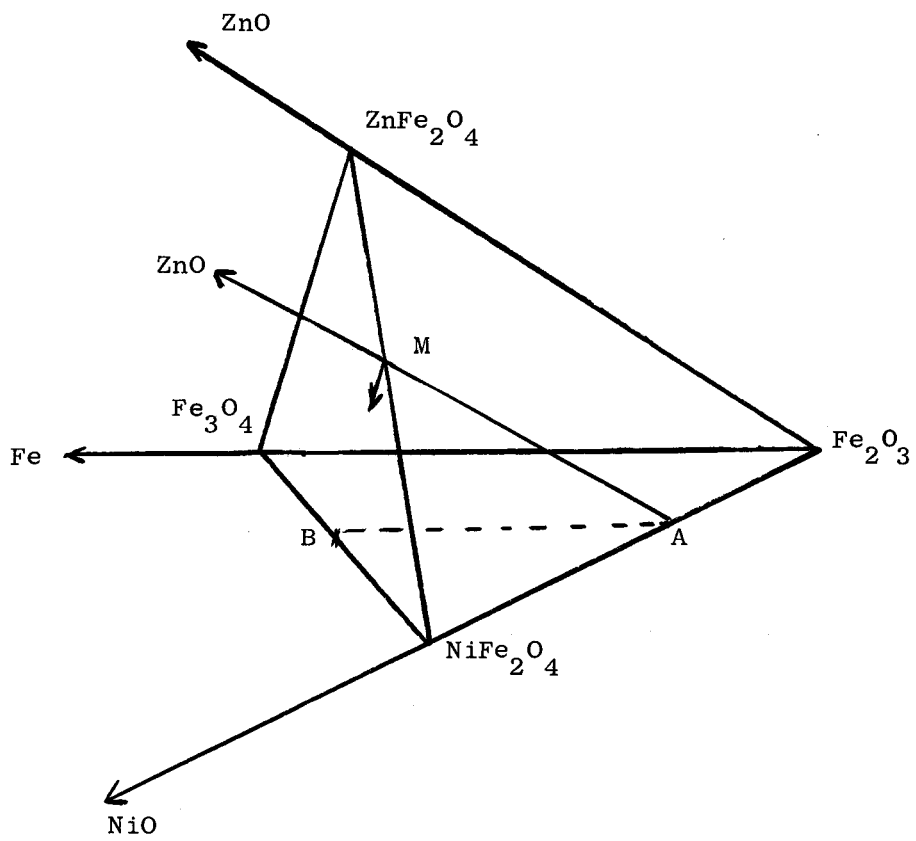


FIGURE N° 21



IV - ETUDE DES SOLUTIONS SOLIDES (Ni, Mg)Fe₂₋₄O

Les solutions solides monocristallines préparées par l'utilisation d'un fondant composé de PbO et V₂O₅ sont beaucoup plus homogènes que celles obtenues à partir de PbO pur. Les inclusions beaucoup moins nombreuses que dans les ferrites mixtes de nickel et de zinc contiennent essentiellement PbO et les oxydes non dissous NiO et MgO ainsi que de l'oxyde de vanadium à l'état de traces.

La microsonde ne permet pas de déceler la présence de platine combiné. Il est possible néanmoins de mettre en évidence du platine sous forme métallique.

L'analyse à la microsonde permet de vérifier que la composition des cristaux est identique à la teneur en ferrite des mélanges initiaux. L'erreur sur la mesure reste inférieure à 1 %.

B - MONOCRISTAUX ISSUS DES REACTIONS DE TRANSPORT CHIMIQUE

Dans le chapitre I, la préparation de monocristaux de solutions solides ferrite de nickel - magnétite $Fe_{1-x}Ni_xFe_2O_4$ pour diverses valeurs de x est décrite (15).

Le but de cette étude consiste à déterminer par analyse à la microsonde la teneur en fer et nickel des premiers germes transportés en fonction de celle de la solution solide de départ. Ces concentrations étant différentes il est nécessaire d'arrêter la réaction après transport d'une faible quantité de matière de façon à ne pas modifier sensiblement la composition initiale x.

Sur la courbe (22) se trouve porté y, teneur en nickel des monocristaux préparés en fonction de x, teneur en nickel de la solution solide de départ. Les résultats obtenus ne dépendent pas de la formation préalable ou non de la solution solide. Ils sont par contre fonction de la taille des cristaux.

Le graphe A représente la composition des petits cristaux, de dimensions inférieures à 2 mm ; la courbe B correspond aux cristaux les plus gros, de dimensions comprises entre 5 et 7 mm. Lors des expériences de transport d'une durée de 8 à 10 jours, on développe généralement des cristaux de toutes les tailles. Leur composition n'est pas identique et se rapproche d'autant plus de celle des produits de départ qu'ils sont plus gros, la limite supérieure correspondant à la courbe B. Ce phénomène ne provient pas d'une variation de composition de la solution solide initiale par suite du transport, car la quantité de matière transportée est toujours faible. Par ailleurs les cristaux obtenus sont tous homogènes, la diffusion des ions métalliques (Fe^{++} et Ni^{++}) dans le réseau spinelle étant très rapide.

La courbe A est reproductible avec une précision en valeur relative de 2 %, correspondant à celle de la microsonde ; elle représente la composition du premier germe déposé que l'on peut recueillir si la durée du transport est inférieure à 24 h.

Il est également possible de transporter un monocristal déjà formé. Le cristal qui en résulte présente un enrichissement en nickel identique à celui que l'on peut prévoir d'après la courbe A.

CONCLUSION

Les réactions de transport chimique permettent d'élaborer des monocristaux de faible taille, mais homogènes et sans impuretés. Le développement en bain fondu conduit à de nombreuses inclusions dont les principales sont constituées par les oxydes réfractaires mis en oeuvre, le fondant et le platine.

Le platine provenant du creuset se retrouve sous forme d'aiguilles métalliques ou, dans certaines conditions, combiné. Il pourrait par exemple, donner avec l'oxyde de zinc un spinelle Zn_2PtO_4 susceptible d'entrer en solution solide avec le ferrite.

Il est possible de développer des solutions solides monocristallines dans les mêmes conditions que les composés purs, mais leur composition diffère en général sensiblement de celle du mélange initial. Il serait particulièrement intéressant de déterminer par magnétisme et spectroscopie Mossbauer la composition et la répartition du fer en fonction des conditions de croissance.

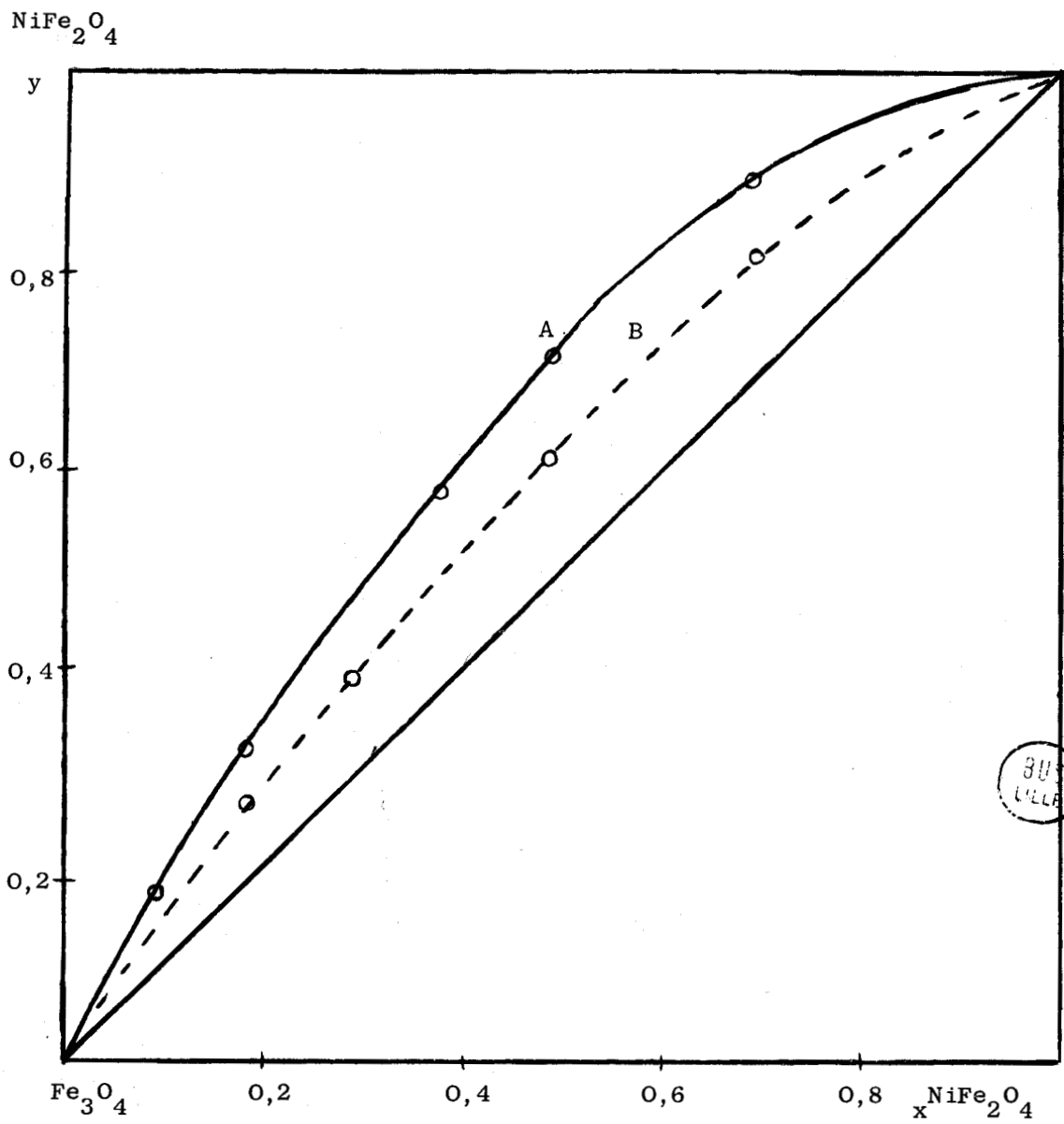


FIGURE N° 22

CHAPITRE IV

PROCEDE CZOCHRALSKI

L'évolution rapide de l'industrie moderne a considérablement favorisé le développement de la métallurgie spéciale beaucoup plus exigeante que la métallurgie traditionnelle. Ces progrès ont nécessité l'emploi de matériaux nouveaux dont l'élaboration réclame des températures telles que les sources de chaleur classiques ne permettraient pas de satisfaire.

Ce besoin d'opérer à des températures très élevées entre 1200 et 2500°C justifie l'utilisation des techniques de chauffage par induction à l'aide des courants de haute et moyenne fréquence.

Les fréquences de 50 Hz à quelques centaines de Hz sont utilisables industriellement lorsque les volumes à chauffer sont importants. Les fréquences moyennes (quelques centaines de KHz) sont intéressantes au laboratoire pour fondre des échantillons bons conducteurs de la chaleur et de l'électricité. Les fréquences plus importantes (quelques MHz) sont surtout employées dans le cas des composés réfractaires à résistivité élevée à conductibilité électronique souvent d'origine ionique.

A - DESCRIPTION DU GENERATEUR H.F.

L'appareil utilisé est un générateur H.F. STEL d'une puissance de 17 KW qui permet un fonctionnement comme four à induction à partir des fréquences voisines de 500 Hz et comme torche à plasma pour les fréquences comprises entre 2 et 5 MHz.

LE GENERATEUR

Un étage haute tension comprenant un transformateur alimenté, au primaire en 220 V triphasé, suivi d'un redresseur hexaphasé à diodes, fournit la haute tension continue nécessaire au fonctionnement du circuit oscillant haute fréquence. Entre l'alimentation et le transformateur est intercalé un variateur de tension mécanique qui permet de faire varier la haute tension continue entre 4000 et 8000 V.

L'ETAGE H.F.

Le circuit oscillant est constitué de selfs (self du solénoïde inducteur, self propre du circuit oscillant, self des circuits de connexion) et de capacités montées en parallèle.

La self propre du circuit oscillant est montée en série avec l'inducteur. Les oscillations sont entretenues par une lampe triode abondamment refroidie par une circulation d'eau forcée.

La haute tension continue est appliquée entre la cathode émettrice, mise à la terre et la plaque de la triode. La grille est polarisée automatiquement par une résistance. Un filtre passe-bas protège les redresseurs et le transformateur des courants créés.

CONTROLE ET REGLAGE

Plusieurs paramètres de fonctionnement sont ainsi contrôlés :

- un ampèremètre de contrôle du courant plaque I_p . Un disjoncteur de sécurité limite ce courant à 3 A et protège la triode des surintensités.

- un ampèremètre de contrôle du courant de polarisation grille. En charge le courant grille I_g doit se situer à une valeur acceptable compatible avec un bon fonctionnement de la triode (entre 0,8 et 1,1 A). Ce réglage de l'intensité grille est particulièrement nécessaire si on veut opérer avec un rendement intéressant.

REGULATION DE TEMPERATURE

Cet équipement comporte :

- un millivoltmètre potentiométrique électronique modèle SPEEDOMAX MECI, enregistreur, régulateur à 1 voie utilisable dans la gamme 0 - 2500°C.

- un panneau de consigne E.C.M.S. à décalage continu du point de consigne entre 0 et 50 mV.

- un ensemble redresseur et filtre

- un relais électronique CAT Leeds et Northrup permettant à partir du signal d'erreur fourni par le potentiomètre électronique de restituer le signal de commande sous forme d'un courant continu variable entre 0 et 5 mA. Celui-ci réagit sur le circuit de commande des amplificateurs magnétiques, déjà en place pour stabiliser le signal température à mieux que 1^o/100.

La température est détectée par l'intermédiaire d'une lunette à radiation totale MECI susceptible de travailler dans les gammes 0 - 1200 ou 1100 - 2200°C.

La relation E différence de potentiel délivrée par la lunette en fonction de la température est une équation du quatrième degré en T ; pour un écart ΔE donné la différence de température est d'autant plus faible que la température est élevée autrement dit la précision de l'écart ΔT augmente avec la température.

La figure (23) donne la courbe d'étalonnage de la lunette à radiation totale type CTRM.

I - APPLICATION DU CHAUFFAGE INDUCTIF

L'utilisation du chauffage par induction permet de préparer des monocristaux de fluorures alcalino-terreux par un procédé de fusion et de recristallisation analogue au processus par zone fondue. Pour cela un creuset de graphite contenant la substance à cristalliser traverse l'inducteur avec une vitesse de déplacement d'environ 1,5 cm/h.

La température d'utilisation est voisine de 1400°C et les essais sont effectués sous atmosphère neutre d'azote.

Le creuset est placé dans un tube en verre pyrex accolé aux spires de l'inducteur pour éviter l'échauffement excessif du tube et le ramollissement du verre (fig 24).

Afin de favoriser la naissance d'un germe et ainsi n'obtenir qu'un seul cristal le creuset possède un rétrécissement terminal.

Les vitesses suffisamment rapides (3 - 4 cm/h) donnent en général un seul cristal mais translucide ; les vitesses plus faibles (2 - 1,5 cm/h) fournissent des cristaux de meilleures qualités optiques. Si la vitesse de déplacement est inférieure on obtient plusieurs cristaux de bonne qualité et dans ce cas il est nécessaire de calorifuger le creuset. Afin d'améliorer et de favoriser la cristallisation il a été nécessaire de préparer les différents fluorures à l'état très pur par action de l'acide fluorhydrique ou des fluorures alcalins sur un sel alcalino-terreux (nitrate ou chlorure).

Le précipité lavé et filtré est séché à 200°C durant plusieurs heures.

Ces composés polycristallins sont introduits dans le creuset de graphite puis comprimés. La température d'équilibre est atteinte en une heure. Lorsque la plus grande partie du creuset a traversé l'inducteur, le chauffage est diminué progressivement (300°/h) avant de laisser refroidir sous azote, à la température ambiante.

Ce procédé a permis de réaliser des monocristaux de BaF_2 , SrF_2 , CaF_2 et MgF_2 de 1 à 3 cm de longueur et de 0,5 cm de diamètre. Pour les cristaux de CaF_2 , la volatilisation de ce fluorure au voisinage de la température de fusion est un obstacle à la cristallisation. Néanmoins il a été possible de préparer des échantillons monocristallins de fluorure, mais de taille plus petite.

Les monocristaux de CaF_2 présentent une conductibilité électrique par ions F^- . Ils peuvent donc être employés dans les piles à électrolytes solides utilisables pour déterminer les propriétés thermodynamiques des fluorures.

II - MACHINE DE TIRAGE

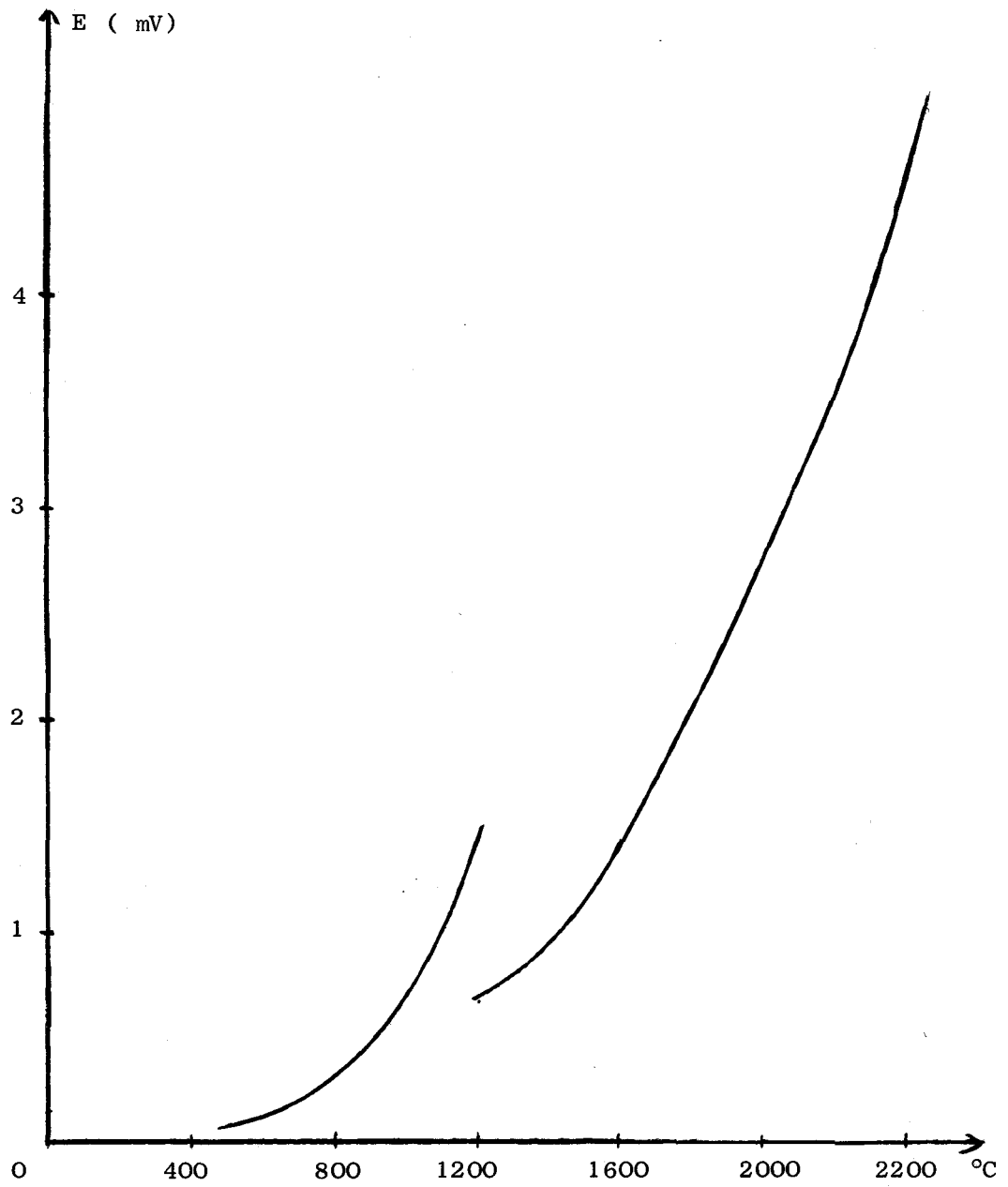
L'objectif des procédés de tirage des cristaux consiste à assurer une croissance régulière du cristal à partir d'états de surfusion ou sursaturation stabilisés.

Le chapitre décrit la mise en oeuvre d'une machine de tirage de matériaux purs fondus par utilisation d'un chauffage haute fréquence.

La méthode connue sous le nom de méthode de CZOCHRALSKI assure le développement d'un cristal à partir d'un germe monocristallin plongé dans un bain en fusion. Sur l'interface solide - liquide, le matériau se solidifie régulièrement et cristallise. Cette technique nécessite le réglage et le contrôle de cinq paramètres principaux : l'atmosphère de travail, la température, le gradient thermique, la vitesse de tirage et la vitesse de rotation.

La température définit l'état de surfusion ou de sursaturation et modifie les paramètres physiques de la phase liquide.

Le gradient thermique longitudinal influe sur le front de croissance donc sur la vitesse de croissance du cristal alors que le gradient transversal amène des courbures d'isotherme et des inhomogénéités radiales.



Etalonnage de la lunette

FIGURE N° 23



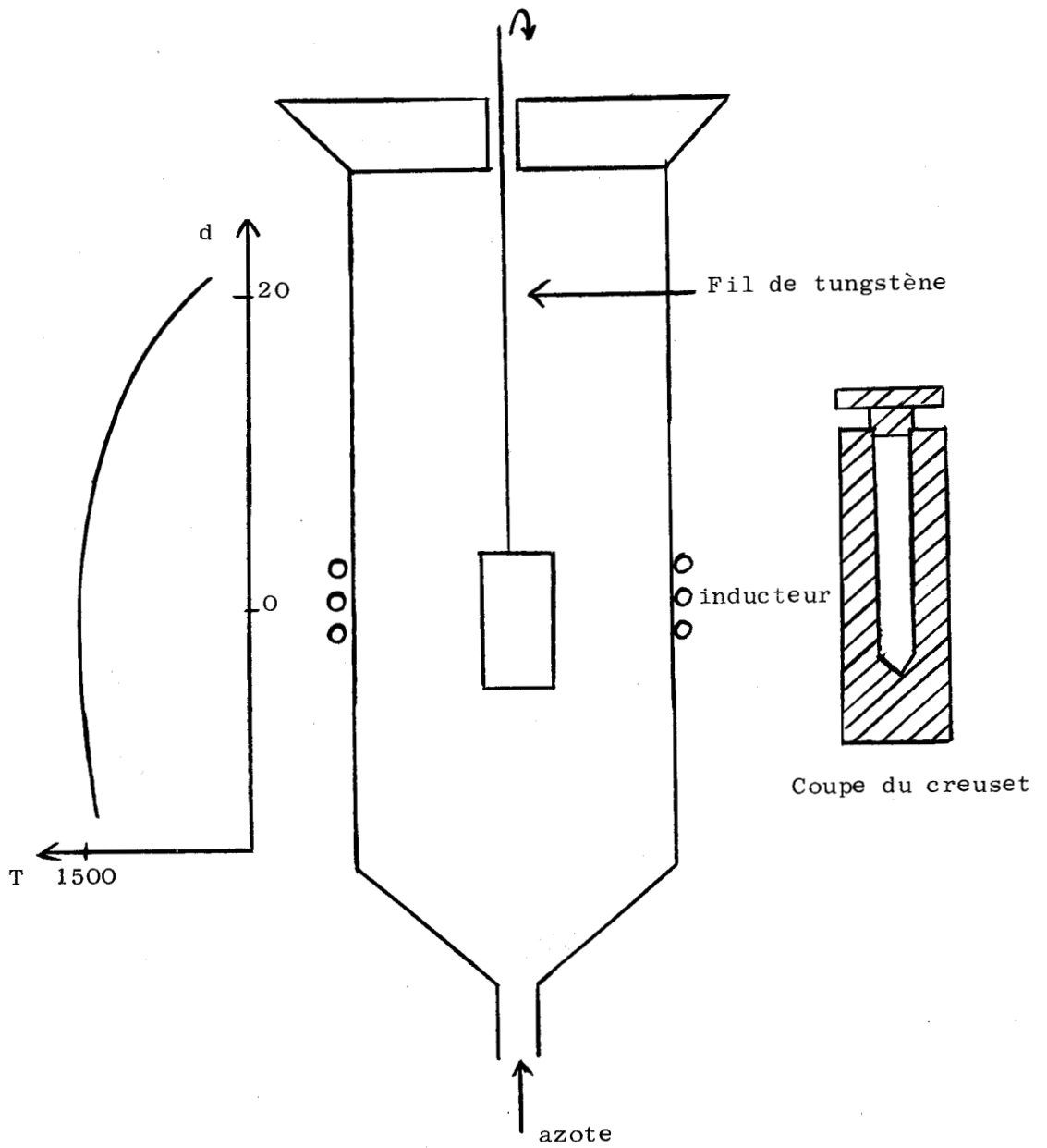


FIGURE N° 24



La vitesse de tirage agit sur le diamètre du cristal et sur le coefficient de diffusion et influe sur la densité des dislocations. Une vitesse de rotation importante conduit à une homogénéisation de la phase liquide par convection.

DESCRIPTION

L'élément de base consiste en un bâti support sur lequel s'adaptent les divers sous-ensembles, moteurs de rotation et de translation des broches, four, circuits d'eau (fig 25).

Le bâti moulé en fonte permet de supprimer la transmission des vibrations parasites. Ces vibrations sont transmises principalement par le sol, par les circuits d'eau ou par les alimentations électriques. Celles transmises par le sol sont éliminées en disposant le support sur une dalle de béton indépendante.

Le bâti reçoit deux têtes de tirage standards. Elles commandent par l'intermédiaire de moteurs régulés le mouvement des broches qui soutiennent le germe, le porte creuset et le creuset.

Le mouvement de rotation permet de programmer des vitesses comprises entre 0 et 50 t/mn, la précision étant inférieure à 0,25 %. La vitesse de translation varie entre 0 et 70 mm/h avec la même précision. La course de chaque broche est de 20 cm.

Les courbes d'étalonnage de ces mouvements sont représentées sur la figure (26). Les valeurs mesurées sont en excellent accord avec les données du constructeur.

III - LE FOUR INTEGRAL.

ADAPTATION DU FOUR SUR LA MACHINE

Le mode de chauffage utilisé pour fondre les composés à cristalliser est basé sur le dispositif "four intégral H.F. ". Ce système est adapté sur le générateur STEL déjà décrit.

Ce type de four a pour originalité d'exploiter dans des conditions particulièrement intéressantes les courants d'induction. L'inducteur est constitué par une simple spire réfrigérée alimentée par le secondaire d'un transformateur haute fréquence ; ces deux éléments étant coaxiaux au matériau qui est l'élément actif du four.

L'élément secondaire monospire est excité par le primaire multispire qui lui est extérieur.

L'avantage principal de ce type de four réside dans le fait que l'ensemble fonctionne en ambiance froide par élimination de tout rayonnement thermique. En effet en dehors du matériau chauffé l'ensemble secondaire inducteur est réfrigéré par une circulation d'eau.

L'extérieur du four est une enceinte pyrex de 180 mm de diamètre et de 400 mm de hauteur.

La cloche pyrex repose sur une couronne en acier chromé pourvue de bouchons étanches pour assurer le passage des gaz, le refroidissement du concentrateur et l'orifice de pompage. L'étanchéité cloche pyrex - couronne support est réalisée par des joints en L.

L'ensemble pyrex repose sur une platine inférieure en aluminium ajustée sur la bride de raccordement de la tête inférieure de la machine de tirage.

A la partie supérieure un cylindre en duralumin assure la jonction avec la bride de raccordement de la tête supérieure. L'étanchéité de l'ensemble du four positionné sur la machine est assurée à la partie supérieure par l'écrasement d'un joint torique ajusté sur le couvercle.

STRUCTURE HAUTE FREQUENCE

A l'intérieur de la cloche pyrex est monté le circuit concentrateur proprement dit, refroidi à l'eau. Les dimensions de cet inducteur sont :

Ø intérieur : 35 mm; hauteur : 40 mm.

A l'extérieur de la cloche est monté le primaire de 12 spires lui-même relié au générateur d'une puissance de 17 KW. La température maximale est voisine de 2200°C. Les faibles dimensions de l'inducteur sont à l'origine des difficultés dans la mise au point de la régulation de la température.

Les variations constatées proviennent essentiellement de la grande surface visée par le pyromètre optique (1 cm de diamètre).

Etant données les faibles dimensions du creuset (Ø 3 cm, h : 3 cm) le pyromètre vise des parois à des températures différentes au cours du mouvement de rotation. Il est donc indispensable de prévoir un système de détection possédant un champ optique beaucoup plus petit et limitant la zone de visée à quelques millimètres.

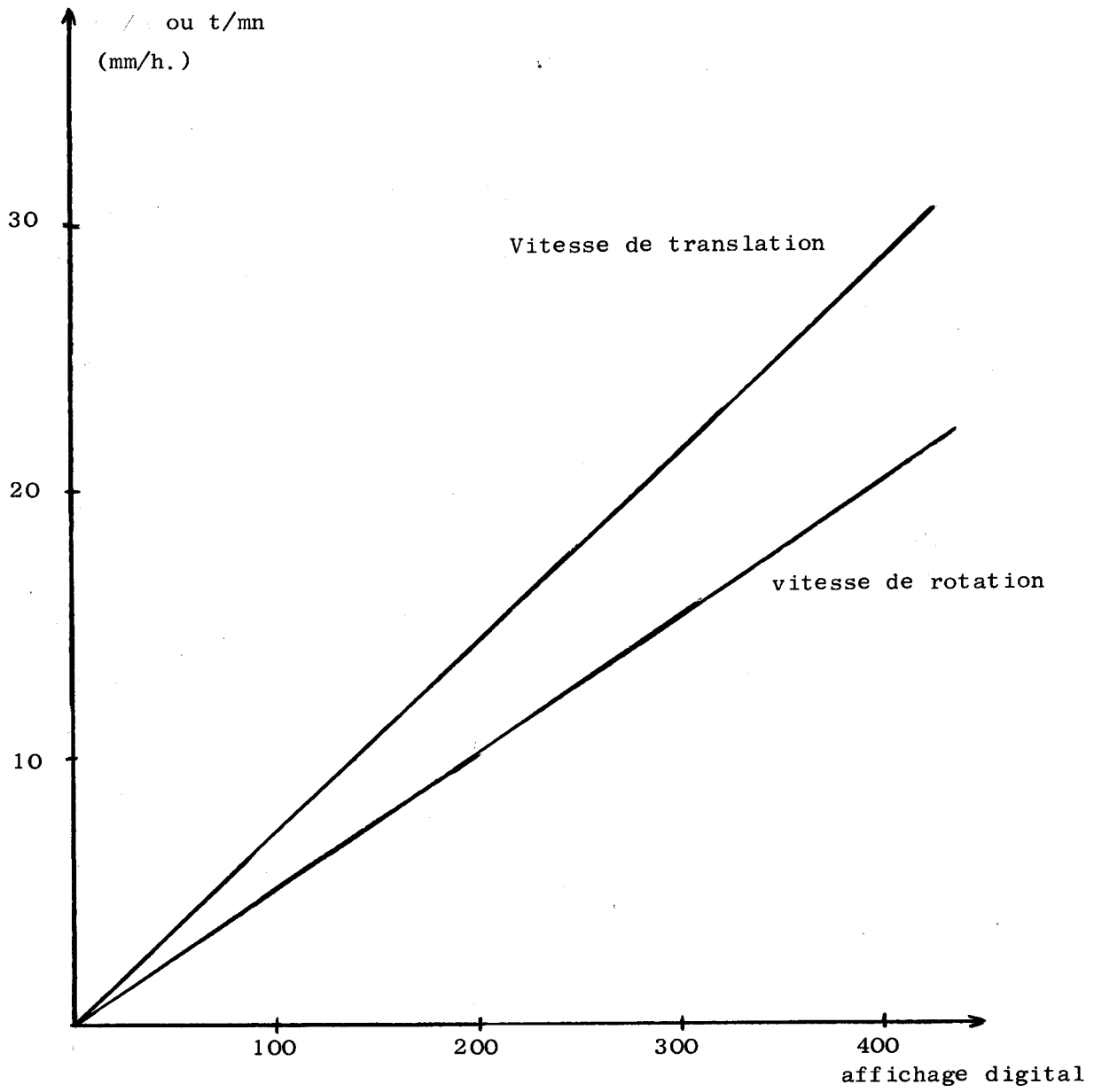


FIGURE N° 26



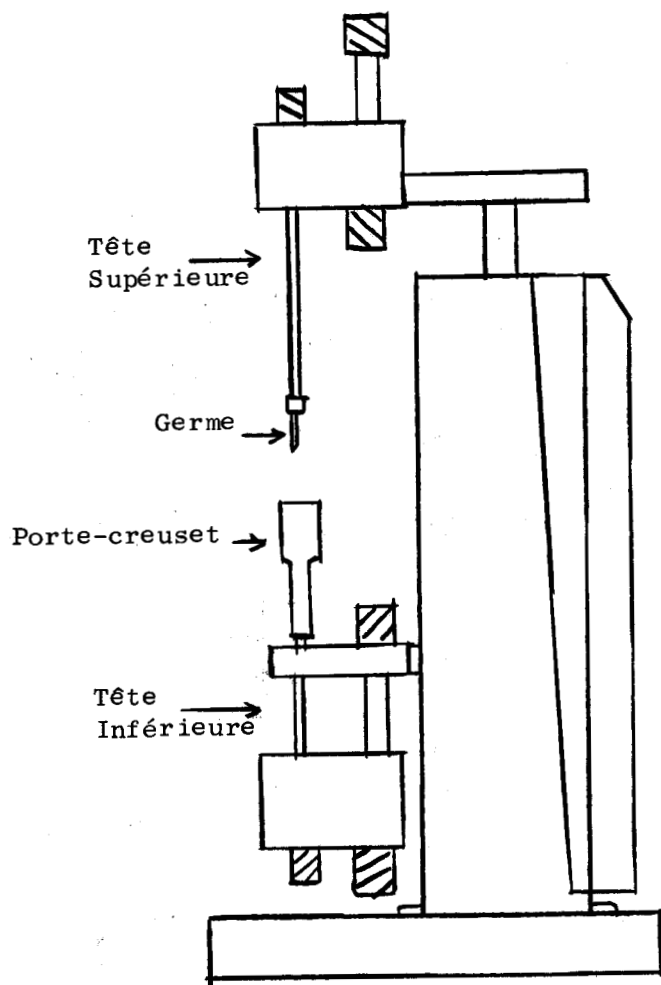


Schéma de la machine de tirage.

FIGURE N° 25



B - TIRAGE DU SILICIUM ET DES ALLIAGES FER-NICKEL

Les premiers essais réalisés concernent la préparation de monocristaux de silicium à partir de silicium polycristallin de haute pureté.

Le matériau lavé puis séché sous vide est introduit dans le creuset en quartz préalablement lavé à l'acide fluorhydrique. L'ensemble creuset - suscepteur est ajusté sur le porte-creuset et positionné sur la broche inférieure.

Une circulation d'argon (3 l/mn) assure la protection des éléments situés dans l'enceinte du four. Néanmoins la nécessité d'opérer en atmosphère très propre (pour empêcher la formation de SiO) oblige à dégazer initialement l'ensemble avant l'introduction de l'argon.

Dans un premier stade le silicium est fondu à une température supérieure à la température de tirage. Il est ensuite nécessaire de diminuer la température de régulation (qui peut être supérieure à celle du bain d'une cinquantaine de degrés) pour amener l'ensemble à une température voisine de 1500°C (le silicium fond à 1480°C).

Un étalonnage préalable de la température du bain en fonction de la température de régulation est nécessaire pour pouvoir approcher rapidement la valeur de la température de tirage.

Le germe amené en contact du liquide permet de vérifier si l'équilibre thermique (qui se situe entre la fusion du germe et la solidification du bain) est atteinte.

Le germe est ensuite remonté à des vitesses comprises entre 5 et 15 mm/h.

La croissance du cristal modifie l'équilibre thermique de l'interface. Il est donc nécessaire d'apporter une compensation soit en programmant la température soit en changeant la vitesse de tirage afin d'obtenir un cristal le plus cylindrique possible.

Le même dispositif a permis dans les mêmes conditions de préparer des échantillons monocristallins d'alliages fer-nickel pour différentes compositions à partir de tiges d'acier employées comme germes.

L'analyse par microsonde électronique permet de vérifier l'absence de gradient de concentration à l'intérieur du cristal et la présence d'un couple de diffusion à la jonction germe-cristal.

ANNEXE

DETERMINATION DES RELATIONS
ACTIVITE-COMPOSITION DANS LE
MELANGE $\text{PbO} - \text{Bi}_2\text{O}_3$ LIQUIDE

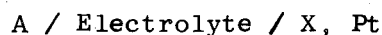
La connaissance des propriétés thermodynamiques des solvants utilisés pour préparer des monocristaux en bains fondus présente un grand intérêt principalement lors de la cristallisation de composés nouveaux ou la mise en oeuvre de fondants particuliers. Cette étude qui entre dans le cadre général des recherches entreprises au laboratoire a consisté à déterminer les enthalpies libres de formation de PbO et Bi₂O₃ liquides purs ainsi que les relations activité - composition dans les alliages Pb - Bi et les mélanges PbO - Bi₂O₃ fondus.

La méthode a été reprise au laboratoire par EL GHANDOUR qui étudie les propriétés thermodynamiques du solvant PbO - PbF₂ en relation avec la solubilité de certains oxydes réfractaires (29). La technique utilisée est basée sur la mesure des forces électromotrices dans les piles galvaniques.

I - RAPPELS THEORIQUES

La f.e.m. d'une pile réversible à l'intérieur de laquelle s'effectue une réaction réversible permet de calculer l'enthalpie libre de cette réaction.

Par exemple, la f.e.m. E de la pile



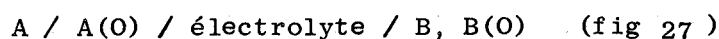
dans laquelle A représente un métal et X un halogène fournit l'enthalpie libre de formation de l'halogénure AX à partir de ses éléments.

$$\Delta G_f (AX) = - n F E$$

Cette relation très générale suppose que le nombre de transport ionique de l'électrolyte soit égal à 1 c'est-à-dire que l'électrolyte présente une conductibilité exclusivement ionique. n représente le nombre d'électrons transportés et F la constante de Faraday.

Le signe (-) provient de la convention de signe. Les f.e.m. sont comptées positivement lorsque la réaction dans la pile s'effectue dans le sens dans lequel elle est écrite.

En général la réaction mise en jeu dans la pile n'est pas toujours la réaction de formation d'un composé à partir de ses éléments. Il est cependant possible de constituer "une pile de concentration" basée sur le principe suivant :



où A(O) et B(O) représentent les oxydes des métaux de A et B.

Au-dessus de chaque électrode règne une $(P_{O_2})_A$ et $(P_{O_2})_B$. Si le potentiel chimique de l'oxygène n'est pas le même à chaque électrode il y a déséquilibre et on observe un transfert d'oxygène vers l'électrode où la pression d'oxygène est la plus faible.

Ce transfert se fait par l'intermédiaire des ions O^{2-} . La f.e.m. de la pile est donnée par :

$$E = \frac{-\Delta G}{nF} = \frac{RT}{nF} \text{Log} \frac{(P_{O_2})_A}{(P_{O_2})_B}$$

II - PILES UTILISEES

Une pile de concentration d'oxygène permet de mesurer le potentiel oxygène d'un système A - A(O) connaissant celui d'un système B - B(O) pris comme référence. Il est possible de construire une électrode à oxygène, ce qui permet d'imposer à l'électrode B une pression d'oxygène connue.

Les piles utilisées ont été construites sur ce principe (fig.27). L'électrode indicatrice est constituée par le bismuth ou un alliage plomb - bismuth liquide en contact avec le fondant à base de $PbO - Bi_2O_3$. La mesure du potentiel se fait par un fil de fer isolé par une gaine en alumine. L'électrode de référence est constituée par un fil de platine en contact avec le fondant et l'oxygène gazeux qui barbotte dans le mélange des oxydes PbO et Bi_2O_3 liquides.

Les gaines en alumine permettent d'opérer dans des conditions satisfaisantes malgré la grande réactivité des oxydes fondus mais le problème serait beaucoup plus difficile à résoudre dans le cas de mesures aux très hautes températures. La lecture des f.e.m. est faite à l'aide d'un millivoltmètre électronique à affichage numérique dont l'impédance d'entrée est de $10 M\Omega$. La précision atteint $\pm 0,5$ mV. Les mesures obtenues sont corrigées de la f.e.m. parasite due au couple Pt - Fe. L'utilisation d'une électrode de fer devenant indispensable du fait de la solubilité du platine dans le bismuth liquide.

III - ΔG DE FORMATION DE Bi_2O_3 LIQUIDE

La f.e.m. de la pile : $Fe / Bi / Bi_2O_3 \quad Pt, O_2(g) / Pt$ a été mesurée entre 900 et 1100°C. La méthode est identique à celle employée par REMY (3) pour déterminer l'enthalpie libre de formation de PbO liquide. Ces enthalpies varient linéairement avec la température.

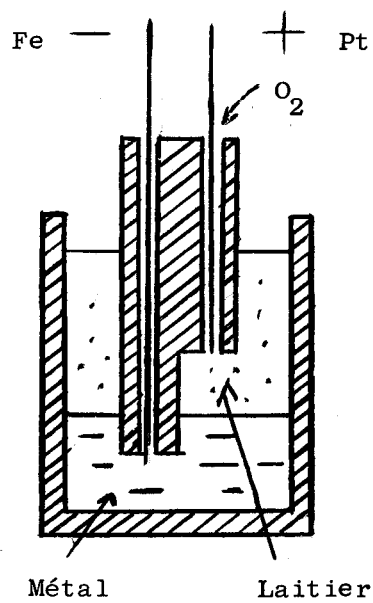
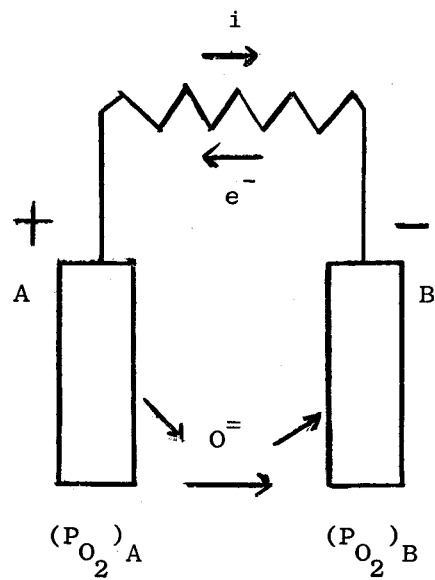
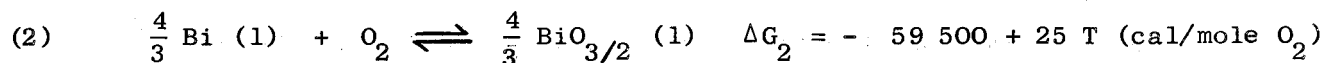
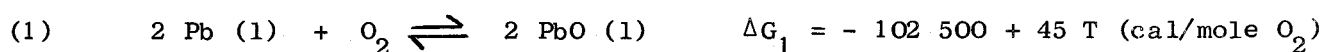


Schéma du montage et principe de fonctionnement

FIGURE N° 27

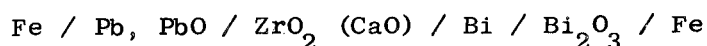




Les résultats relatifs au système Pb - PbO sont en excellent accord avec ceux de MINENKO et IVANOVA (30) et de SRIDHAR et JEFFES (31) obtenus à l'aide de dispositifs analogues. Les potentiels oxygène ainsi déterminés sont toutefois légèrement supérieurs à ceux, provenant de mesures d'équilibre, communément admis dans les tables (6). Les travaux relatifs à l'équilibre Bi - Bi₂O₃ sont par contre peu nombreux (32) et les résultats sont affectés d'une incertitude élevée de ± 6 kcal/mole O₂.

L'équation reliant E et ΔG n'est rigoureuse que si la conductibilité électrique du laitier est purement ionique. S'il en est bien ainsi pour PbO, il est nécessaire de le vérifier dans le cas de Bi₂O₃ afin de confirmer l'expression proposée pour ΔG_2 .

La force électromotrice de la pile :



permet d'atteindre directement la pression d'oxygène à l'équilibre Bi - Bi₂O₃, celle de l'équilibre Pb - PbO étant prise comme référence, car la conduction du courant dans la zircone stabilisée à la chaux utilisée comme électrolyte solide se fait exclusivement par ions O²⁻.

La figure (28) montre qu'aux incertitudes expérimentales près, les deux techniques fournissent la même pression d'oxygène à l'équilibre Bi - Bi₂O₃.

Le dispositif de la figure (27) permet également de mesurer les activités dans les alliages Pb - Bi ou dans les mélanges fondus Bi₂O₃ - PbO.

Dans le premier cas, l'alliage doit être en équilibre avec PbO pur. L'activité du plomb est liée à la pression d'oxygène mesurée $(P_{\text{O}_2})_{\text{all}}$ par la relation :

$$(P_{\text{O}_2})_{\text{Pb/PbO}} = a_{\text{Pb}}^2 (P_{\text{O}_2})_{\text{all}}$$

Les activités obtenues sont en bon accord avec celles proposées antérieurement (6, 33). Les alliages liquides Pb - Bi forment, avec une bonne approximation une solution régulière.

$$a_i = x_i \exp \left[\frac{-1400}{RT} (1 - x_i)^2 \right] \quad (i = \text{Pb ou Bi}).$$

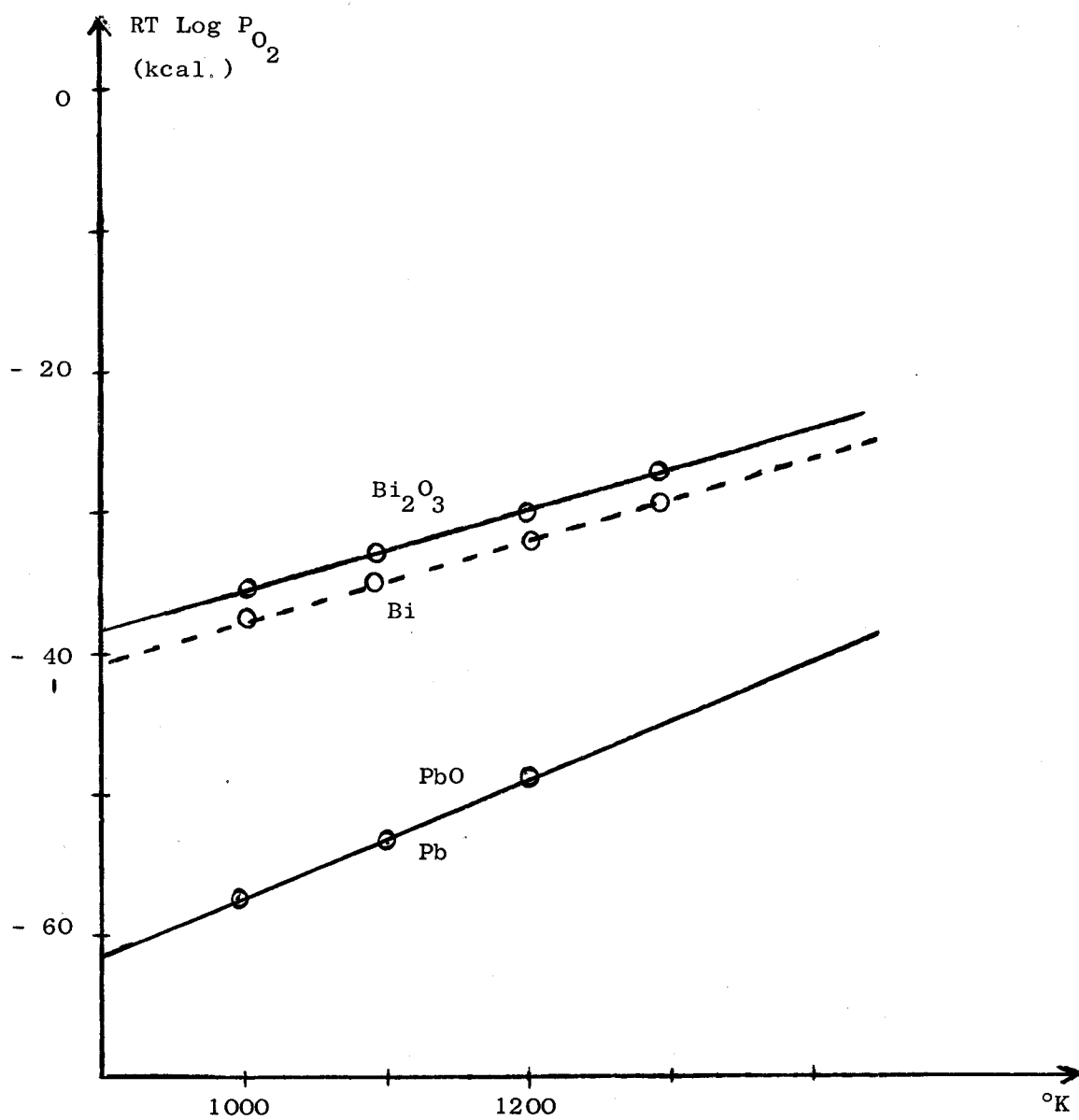
Dans le deuxième cas, le mélange d'oxydes fondus doit être en équilibre avec le bismuth liquide pur. L'activité de $\text{BiO}_{3/2}$ est liée à la pression d'oxygène mesurée $(P_{\text{O}_2})_{\text{sol}}$ par la relation :

$$(P_{\text{O}_2})_{\text{Bi/BiO}_{1,5}} = a_{\text{BiO}_{1,5}}^{-4/3} (P_{\text{O}_2})_{\text{sol}}$$

L'activité de PbO dans le flux est ensuite calculée par intégration de l'équation de GIBBS-DUHEM. Les résultats, représentés sur la figure (29) peuvent également être exprimés sous forme analytique :

$$\gamma_{\text{BiO}_{1,5}} = \exp \left[(1-x_{\text{BiO}_{1,5}})^2 (-7,6 x_{\text{BiO}_{1,5}} - 0,46) \right]$$

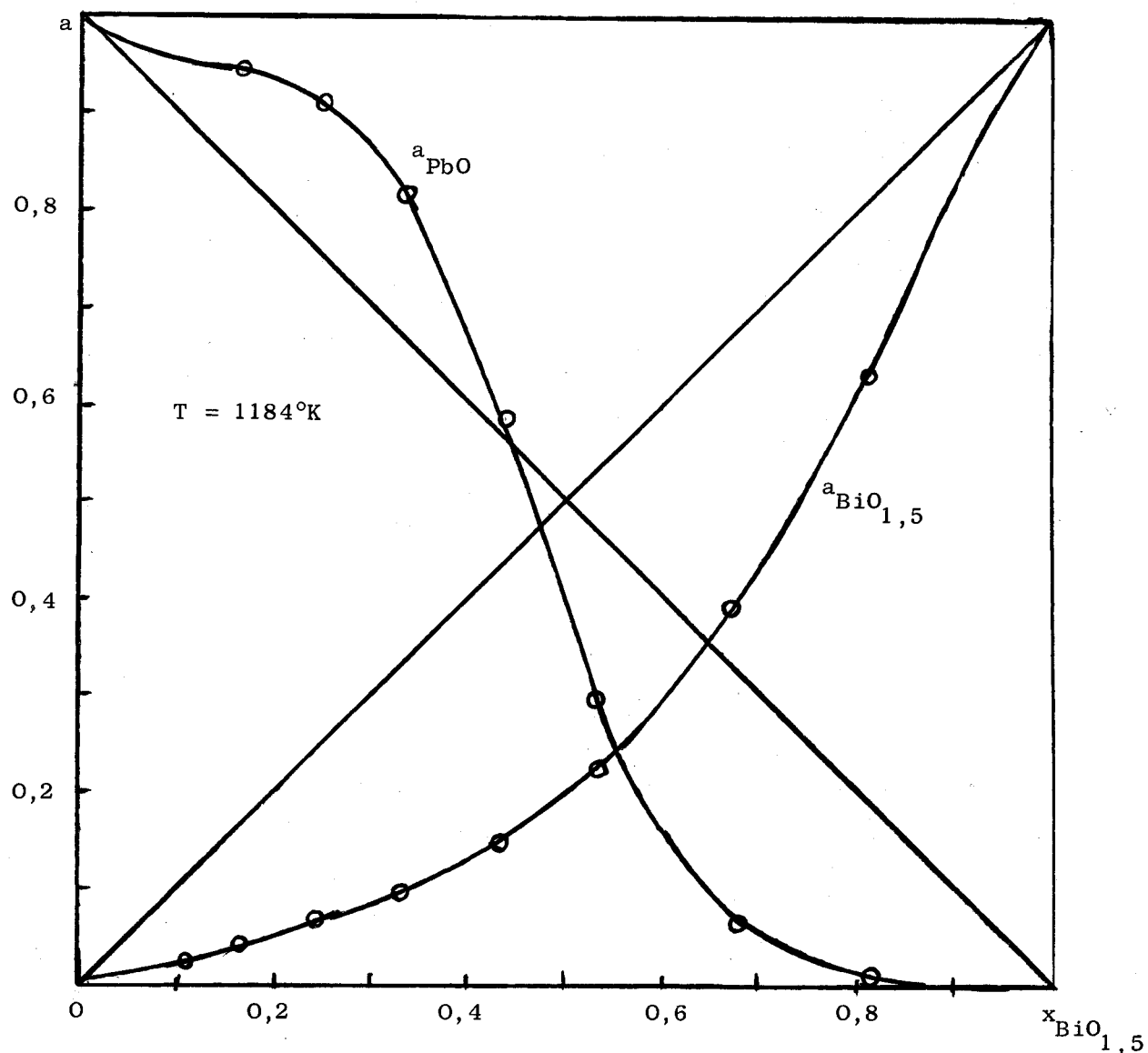
$$\gamma_{\text{PbO}} = \exp \left[(1-x_{\text{PbO}})^2 (+7,6 x_{\text{PbO}} - 4,27) \right]$$



Enthalpie libre de formation des oxydes PbO et Bi_2O_3
 (traits pleins : oxyde fondu comme électrolyte ;
 traits pointillés : zircone stabilisée comme électrolyte).

FIGURE N° 28





Relation activité-composition dans les mélanges fondus $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{PbO}$

FIGURE N° 29



RESUME ET CONCLUSION

Le présent travail a consisté essentiellement à développer au sein du laboratoire différents procédés de préparation de monocristaux à haute température. Dans le cas des oxydes de fer ou de certains ferrites la synthèse cristalline peut amener divers développements notamment en métallurgie et en cristallographie.

Les réactions de transport chimique permettent d'élaborer des monocristaux d'oxydes (Fe_3O_4 , Fe_{1-x}O), d'oxydes mixtes (ferrites de structure spinelle) ou de solutions solides.

Pour les solutions solides $\text{NiFe}_2\text{O}_4 - \text{Fe}_3\text{O}_4$, l'analyse à la microsonde électronique montre un enrichissement de la teneur en nickel des premiers germes développés par rapport à la composition initiale. Ce résultat a été vérifié même sur des germes monocristallins issus d'un cristal déjà formé.

L'analyse thermodynamique des processus des réactions de transport reste malgré tout assez délicate en raison de l'incertitude et du manque de données thermochimiques. Néanmoins il serait intéressant, pour préparer des cristaux de solutions solides de composition donnée, de réaliser les transports chimiques en prenant comme agent transporteur un mélange connu de chlorure d'hydrogène et d'halogénure métallique.

Différents cristaux de ferrites ont été développés par la méthode des flux. L'analyse à la microsonde montre dans ce cas une contamination importante due au solvant. Il est possible de cette manière de vérifier l'homogénéité et la composition des cristaux. Les solutions solides $(\text{Ni}, \text{Zn})\text{Fe}_2\text{O}_4$ présentent des particularités en ce qui concerne la répartition des éléments métalliques.

La teneur en platine combinée plus importante à la périphérie qu'au centre des cristaux semble prouver que l'oxyde de zinc, volatil, dissout le platine en formant un platinat de structure spinelle qui entre en solution solide avec le ferrite. Ce résultat semble d'autant plus plausible que la présence d'inclusions de platine métal a été décelée dans les échantillons de ferrites. Les fondants à base de PbO et V_2O_5 limitent considérablement les pertes en platine.

L'extension de ce procédé de genèse cristalline à d'autres solvants est liée à la connaissance des diagrammes de phases et des propriétés thermodynamiques des mélanges. Les mesures des forces électromotrices par piles galvaniques ont permis de déterminer l'activité de l'oxyde de plomb dans le mélange $\text{PbO} - \text{Bi}_2\text{O}_3$. La conduction du courant à l'intérieur des piles se fait par l'intermédiaire

d'ions O^{2-} . L'activité de Bi_2O_3 a été calculée par l'intégration de l'équation de GIBBS-DUHEM.

La préparation de monocristaux par la méthode CZOCHRALSKI offre un grand intérêt industriel. Les monocristaux de silicium et de germanium ainsi élaborés constituent le point de départ de la technologie des semi-conducteurs.

Une partie de ce travail a consisté à mettre en oeuvre le procédé CZOCHRALSKI en adaptant un chauffage inductif dit "four intégral" sur un ensemble de tirage. Des températures supérieures à $2000^{\circ}C$ peuvent être obtenues. Les premiers essais réalisés sur le silicium sont encourageants malgré les difficultés techniques restant à surmonter notamment en ce qui concerne la régulation de température.

En conclusion, la mise en oeuvre des grandes méthodes de croissance cristalline constitue la plus grande partie de l'ensemble de cette étude. Trois grands procédés ont été développés :

- les réactions de transport chimique en phase gazeuse.
- l'utilisation de solvants
- la technique CZOCHRALSKI

Dans ce dernier cas, l'appareillage mis au point ouvre la voie de la recherche appliquée à la genèse de cristaux réfractaires qui constitueront probablement les supports des semi-conducteurs de l'avenir.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 - Mme TRINEL-DUFOUR, Thèse, Lille, 1969.
- 2 - SABY, Thèse, Lille, 1972.
- 3 - REMY, Thèse, Lille, 1971.
- 4 - VAN ARKEL, DE BOER, Z. anorg. allg. Chemi., 1925, 148, 345.
- 5 - SCHAFER, JACOB, ETZEL, Z. anorg. allg. chemic., 1956, 286, 27.
- 6 - KUBASCHEWSKI, EVANS, La thermochimie en métallurgie.
- 7 - ALCOCK, JEFFES, Inst. Mining. Met. Trans. Sect. C, 1967, 76, 246.
- 8 - SCHAFER, Chemische Transport reaktionen Verlag Chemie, 1962.
- 9 - NITSCHKE, BOLSTERLI et LICHTENSTEIGER, J. Phys. Chem. Solids, 1961, 21, 199.
- 10 - EMMENEGGER, Journal of Crystal Growth, 1968, 3, 4, 135.
- 11 - WEHMEIER, Journal of Crystal Growth, 1970, 6, 341.
- 12 - LAUNAY, ONILLON, POUCHARD, Revue de Chimie Minérale, 1972, t.9, 41.
- 13 - MANDEL, J. phys. Chem. Solids, 1962, 23, 587.
- 14 - CATHELAIN, Thèse, Lille, 1969.
- 15 - CODRON, LE GALLIC, TRINEL-DUFOUR, PERROT, C.R. Acad. Sc., Paris, 1972, 274, 789.
- 16 - REMEIKA, U.S., 1958, 2, 843, 310.
- 17 - Western Electric, Co. Inc. Brit., 1960, 912, 799.
- 18 - SHOLOKHOVICH, VARICHEVA, Izv. An. SSSR, 1958, ser. Fiz.22.
- 19 - FOEX, Ann. Chim., 1939, t. 11.
- 20 - NIELSEN, Bell Telephone Laboratories Inc. U.S., 1960, 2, 827.
- 21 - MAKRAM, KRISHNAN, C.N.R.S., C.R., 1962, 254, 3340-2.
- 22 - ANTHONY et VUTIEN LOC, C.R. Acad. Sc., 1965, 260, 1383.
- 22 - ANTHONY et VUTIEN LOC, C.R. Acad. Sc., 1966, 262, 1714-17.
- 23 - BARBARA, M. WANKLYN, Journal of Crystal Growth, 1970, 7, 368.
- 24 - BARKS, ROY, WHITE, Bull. Am. Ceram. Soc., 1966, 45, 369.
- 25 - A. GLANNER, The Thermochemical properties of the oxides, fluorides and chlorides to 2500°K, Argonne National Laboratory, ANL.5750.
- 26 - MAKRAM, Croissance de composés minéraux monocristallins, 1967-1968, 2, 117.
- 27 - MULLER O., ROY R., Mater. Res. Bull., 1969, 4/1, 39-43.
- 28 - BASHKIROV L.A., BASHKIROVA M.G., Izv. Ak. Nauk. SSSR, Niorg. Mater., 1971, 7 (12), 2218-21.
- 29 - EL GHANDOUR, PERROT, à paraître.

BIBLIOGRAPHIE

- 30 - MINENKO, IVANOVA, Ukr. Khim. Zh., 1963, 29, 1160.
- 31 - SRIDHAR, JEFFES, Trans. Inst. Min. Met., 1967, 76, 44.
- 32 - COUGHLIN, U.S. Bur. of Mines. Bull., 1954, 542.
- 33 - CHIPMAN, ELLIOT, J. Amer. Chem. Soc., 1951, 73, p. 2682.



- 4 - VAN ANKEL, DE BOER, N. Anorg. allg. Chem., 1955, 148, 345.
- 5 - SCHAPER, JACOB, ETZEL, N. Anorg. allg. Chem., 1956, 286, 27.
- 6 - KUBASCHWIKI, EVANS, In: Thermochimie en metallurgie.
- 7 - ALCOCK, JAMES, Inst. Mining, Met. Trans. Sect. C, 1957, 76, 218.
- 8 - SCHAFER, Chemische Transportreaktionen Verlag Chemie, 1953.
- 9 - NITSCH, BERTHELLI et LICHTENSTEIN, J. Phys. Chem. Solids, 1951, 31, 199.
- 10 - EMMENGER, Journal of Crystal Growth, 1968, 3, 4, 133.
- 11 - WEINBERG, Journal of Crystal Growth, 1970, 6, 341.
- 12 - LAINE, OMLON, POUCHARD, Revue de Crist. Minéral., 1972, 19, 41.
- 13 - MANDAL, J. Phys. Chem. Solids, 1962, 23, 287.
- 14 - GANDOUR, J. Phys. Chem., 1969.
- 15 - GODON, JR. CALIC, TRINL-DUBOIS, BERROT, C. R. Acad. Sc., Paris, 1973.
- 16 - REMRIKA, U.S. Pat. 3, 458, 789.
- 17 - Western Electric Co. Inc.
- 18 - SHOKHONOV, VAKHOMOVA.
- 19 - FOCK, Ann. Chem., 1939.
- 20 - WILLEN, Bell Telephone Laboratories Inc. U.S. Pat. 2, 990, 827.
- 21 - NARRAN, KRISHNA, C.R. Acad. Sc., 1962, 254, 2410-X.
- 22 - ANTHONY et VUTIN, C.R. Acad. Sc., 1962, 260, 1382.
- 23 - ANTHONY et VUTIN, C.R. Acad. Sc., 1962, 262, 1714-17.
- 24 - DEVAIA, M. WANKLY, Journal of Crystal Growth, 1970, 7, 882.
- 25 - BARRS, ROY, WHITE, ELLI, Ann. Chem., 1946, 48, 203.
- 26 - A. GLANER, The Thermomechanical properties of the oxides, fluorides and chlorides to 2500°K, Argonne National Laboratory, ANL-5750.
- 27 - MAHANI, Gossames de composés minéraux non cristallins, 1967-1968.
- 28 - X, 117.
- 29 - BULLER, O., Kov. Mater., Res. Bull., 1969, 4, 1, 39-43.
- 30 - BASHKIROV, L. A., BASHKIROVA, M. G., Izv. Ak. Nauk. SSSR, Nefte. Mater.
- 31 - (1971, 2 (12), 2318-21)
- 32 - EL GANDOUR, BERROT, à paraître.