



**HAL**  
open science

## Sur quelques aspects du transport en phase vapeur du grenat $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ (YIG) par le chlorure d'hydrogène

Jean-Claude Launay, Marc Onillon, Michel Pouchard

► **To cite this version:**

Jean-Claude Launay, Marc Onillon, Michel Pouchard. Sur quelques aspects du transport en phase vapeur du grenat  $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  (YIG) par le chlorure d'hydrogène. *Revue de Chimie Minerale*, 1972, 9, pp.41-49. hal-00125093

**HAL Id: hal-00125093**

**<https://hal.science/hal-00125093>**

Submitted on 16 Apr 2007

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

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

**Sur quelques aspects du transport en phase vapeur  
du grenat  $Y_3Fe_5O_{12}$  (YIG)  
par le chlorure d'hydrogène**

par

**Jean-Claude LAUNAY, Marc ONILLON  
et Michel POUCHARD**

Service de Chimie minérale structurale de l'Université de Bordeaux I,  
associé au C. N. R. S., 351, cours de la Libération, 33-Talence

**RÉSUMÉ.** — La réaction de transport du YIG par HCl en tubes scellés de quartz conduit en général à la transformation de cristaux d'hématite ( $Fe_2O_3 \alpha$ ). Des calculs thermodynamiques montrent que le dépôt de YIG est essentiellement limité par la pression partielle de  $YCl_3$ ; sa faible valeur découle de son hydrolyse par la vapeur d'eau dont la pression partielle est importante à l'équilibre. Afin de diminuer cet effet, les auteurs proposent d'augmenter la pression partielle de  $FeCl_3$  par addition aux matériaux de départ de quantités variables de chlorure ferrique. Des cristaux de YIG ont pu ainsi être obtenus à environ 1100°C, dans un gradient de température de 100°C, en utilisant des quantités de HCl et de  $FeCl_3$  voisines respectivement de 1,3 et 7 mg/cm<sup>3</sup>.

**On some aspects of the gas phase transport of the garnet  
 $Y_3Fe_5O_{12}$  (YIG) by hydrogen chloride**

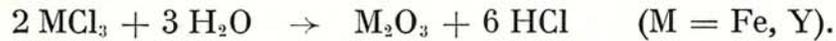
**SUMMARY.** — The chemical transport of YIG by HCl in sealed quartz tubes, general leads to the formation of hematite crystals ( $\alpha-Fe_2O_3$ ). Thermodynamic calculations show that the deposition of YIG is limited essentially by the partial pressure of  $YCl_3$  whose weak values arises from its hydrolysis under the influence of a high partial pressure of water vapor. In order to lower this effect, the authors propose to increase the partial pressure of  $FeCl_3$  by adding to the starting material a variable amount of ferric chloride. Crystals of YIG can thus be obtained at about 1100°C in a temperature gradient of 100°C, by using amounts of HCl and  $FeCl_3$  of approximately 1.3 and 7 mg/cm<sup>3</sup> respectively.

---

L'importance des propriétés ferrimagnétiques du grenat d'yttrium et de fer  $Y_3Fe_5O_{12}$  (YIG) a suscité de très nombreuses recherches sur l'obtention de ce matériau à l'état monocristallin. La fusion non congruente du YIG vers 1600°C avec formation d'une phase liquide et d'un ortho-

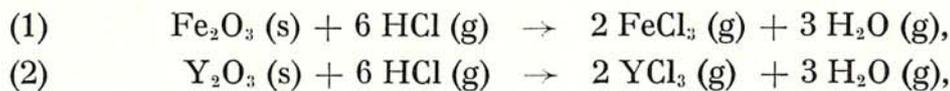


à fait vraisemblable de l'ordre de 10 cal/K,  $\Delta G_{T_2} - \Delta G_{T_1}$  devient négligeable pour un gradient de température  $T_2 - T_1 < 100^\circ$ . Le problème du transport du YIG se ramène donc au transport simultané des deux oxydes  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  et  $\text{Y}_2\text{O}_3$ . Ceux-ci se déposeront à la température  $T_1$  à partir de la phase gazeuse par réaction entre les halogénures métalliques gazeux d'une part et la vapeur d'eau d'autre part. La quantité d'oxyde ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ou  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ) susceptible de dépôt sera donc limitée par celle du constituant  $\text{MCl}_3$  ( $\text{FeCl}_3$  ou  $\text{YCl}_3$ ) ou  $\text{H}_2\text{O}$ , qui se trouvera en défaut par rapport à la réaction stœchiométrique :



*a. Composition de la phase gazeuse au-dessus d'un mélange d'hématite et d'oxyde d'yttrium en présence de chlorure d'hydrogène.*

L'introduction de HCl dans une enceinte à température T contenant un mélange de  $\text{Y}_2\text{O}_3$  et de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , en proportions quelconques, conduit aux réactions suivantes :



qui se poursuivront jusqu'à ce que les pressions partielles d'halogénures métalliques et de vapeur d'eau annulent à cette température les enthalpies libres  $\Delta G_1$  et  $\Delta G_2$  des réactions (1) et (2), soit

$$(3) \quad \Delta G_1 = 0 = \Delta G_1^\circ + RT \ln \frac{p^3 \text{H}_2\text{O} \cdot p^2 \text{FeCl}_3}{p^6 \text{HCl}},$$

$$(4) \quad \Delta G_2 = 0 = \Delta G_2^\circ + RT \ln \frac{p^3 \text{H}_2\text{O} \cdot p^2 \text{YCl}_3}{p^6 \text{HCl}}.$$

Les rapports des pressions partielles des divers constituants gazeux ( $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{YCl}_3$ , et  $\text{H}_2\text{O}$ ) peuvent alors s'exprimer à partir des équations (3) et (4) selon les expressions

$$(5) \quad R_1 = \ln \frac{p \text{FeCl}_3}{p \text{YCl}_3} = \frac{\Delta G_2^\circ - \Delta G_1^\circ}{2 RT},$$

$$(6) \quad R_2 = \ln \frac{p \text{YCl}_3}{p \text{H}_2\text{O}} = \frac{5 \Delta G_1^\circ - 3 \Delta G_2^\circ}{6 RT} + \frac{5}{3} \ln p \text{FeCl}_3 - 2 \ln p \text{HCl},$$

$$(7) \quad R_3 = \ln \frac{p \text{FeCl}_3}{p \text{H}_2\text{O}} = \frac{\Delta G_1^\circ}{3 RT} + \frac{5}{3} \ln p \text{FeCl}_3 - 2 \ln p \text{HCl}.$$

Ces expressions montrent qu'à une température donnée T la valeur du rapport  $R_1$  ne dépend que de  $\Delta G_2^\circ$  et de  $\Delta G_1^\circ$ ; on ne pourra donc pas

modifier à une même température le rapport des pressions partielles de  $\text{FeCl}_3$  et de  $\text{YCl}_3$ . Par contre les valeurs des rapports  $R_2$  et  $R_3$  dépendent non seulement de celles de  $\Delta G_1^\circ$  et  $\Delta G_2^\circ$ , mais encore de celles de  $p \text{FeCl}_3$  et de  $p \text{HCl}$  à l'équilibre. Ces deux dernières valeurs peuvent être modifiées à volonté par un choix judicieux des proportions des constituants de départ.

*b. Calcul des diverses pressions partielles dans la phase gazeuse à l'aide des données thermodynamiques disponibles*

A l'aide de données thermodynamiques, parfois fragmentaires, rassemblées au tableau I, nous avons exprimé les variations d'enthalpie standard relatives aux équilibres (1) et (2),  $\Delta H_1^\circ$  et  $\Delta H_2^\circ$ , et les variations d'enthalpie libre standard  $\Delta G_1^\circ$  et  $\Delta G_2^\circ$ , à 298 et 1400 K (tableau II).

TABLEAU I ([3], [4])

Substances	$-\Delta H_{298 \text{ K}}^\circ$ (cal/mole)	$S_{298 \text{ K}}^\circ$ (u. é.)	$-\Delta H_{1400 \text{ K}}^\circ$ (cal/mole)	$S_{1400 \text{ K}}^\circ$ (u. é.)
$\text{Fe}_2\text{O}_3$ (s).....	196 800	21,5	192 500	72,53
$\text{FeCl}_3$ (g).....	60 500	82,24	63 536	112,326
$\text{Y}_2\text{O}_3$ (s).....	455 400	23,7	—	—
$\text{YCl}_3$ (g).....	152 000 (*)	—	—	—
$\text{H}_2\text{O}$ (g).....	57 800	45,10	59 700	58,63
$\text{HCl}$ (g).....	22 060	44,61	22 750	55,78

(\*) Valeur estimée par interpolation.

En l'absence de données, nous avons dû supposer que la variation d'entropie standard de la réaction (2) était identique à celle de la réaction (1) et que les fonctions  $\Delta H_T^\circ$  (2) et  $\Delta S_2^\circ$  (2) ne variaient pas avec la température, hypothèses parfaitement raisonnables dans nos limites expérimentales.

Les valeurs positives obtenues pour  $\Delta H_1^\circ$  et  $\Delta H_2^\circ$  montrent que le transport des deux oxydes  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  et  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , s'il est possible, s'effectuera de la zone chaude  $T_2$  vers la zone froide  $T_1$ . D'autre part, le calcul du rapport  $R_1 = \text{Ln} \frac{p \text{FeCl}_3}{p \text{YCl}_3}$  effectué pour une température de 1400 K conduit à une valeur  $\frac{p \text{FeCl}_3}{p \text{YCl}_3} = 4,7 \cdot 10^6$ . Il s'ensuit qu'au sein de la phase gazeuse, la pression de  $\text{FeCl}_3$  (g) et de  $\text{H}_2\text{O}$  (g) (puisque celle-ci est

TABLEAU II

	Équilibre (1)	Équilibre (2)
$\Delta H_{298\text{ K}}^{\circ}$ (cal) .....	34 760	110 360 (*)
$\Delta G_{298\text{ K}}^{\circ}$ (cal) .....	31 596	107 196 (*)
$\Delta S_{298\text{ K}}^{\circ}$ (cal/K) .....	10,62	10,62 (*)
$\Delta H_{1400\text{ K}}^{\circ}$ (cal) .....	22 828	110 360 (*)
$\Delta G_{1400\text{ K}}^{\circ}$ (cal) .....	32 500	118 000 (*)
$\Delta S_{1400\text{ K}}^{\circ}$ (cal/K) .....	—6,67	—6,67 (*)

(\*) Valeur estimée.

approximativement une fois et demie plus élevée) est considérablement plus forte que celle de  $\text{YCl}_3$  (g). Il va de soi qu'une telle vapeur ne peut alors donner naissance, à la température  $T_1$ , qu'à des cristaux d'hématite  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

Sachant qu'à une même température le rapport  $R_1$  sera toujours constant, quelles que soient les conditions expérimentales de départ, nous serons donc amenés à limiter le transport d'hématite en limitant la pression de vapeur d'eau formée, ce dernier effet ayant encore l'avantage de diminuer l'hydrolyse du chlorure  $\text{YCl}_3$ , donc de permettre un accroissement de sa pression partielle.

En d'autres termes l'accroissement de la valeur du rapport  $R_2 = \text{Ln} \frac{p \text{YCl}_3}{p \text{H}_2\text{O}}$  devrait permettre l'obtention de monocristaux de YIG seul ou mêlé à l'hématite.

A 1400 K la relation (6) s'écrit :

$$R_2 = \text{Ln} \frac{p \text{YCl}_3}{p \text{H}_2\text{O}} = -11,472 + 1,67 \text{Ln} p \text{FeCl}_3 - 2 \text{Ln} p \text{HCl}.$$

L'accroissement souhaité du rapport  $R_2$  pourra donc être réalisé soit par une diminution de  $p \text{HCl}$ , soit par une augmentation de  $p \text{FeCl}_3$ .

Si la première solution est difficilement acceptable, si on désire préparer de gros monocristaux, dans la mesure où elle limite la valeur absolue de  $p \text{YCl}_3$ , l'accroissement de  $p \text{FeCl}_3$  est possible, par addition aux produits de départ d'une certaine quantité de chlorure solide  $\text{FeCl}_3$ .

## 1. Conditions expérimentales

Le grenat  $Y_3Fe_5O_{12}$  a été préparé en capsule de platine à  $1200^\circ\text{C}$  par interaction de quantités stœchiométriques de  $Fe_2O_3$  et de  $Y_2O_3$ . Les diverses expériences de transport en phase gazeuse ont été réalisées en

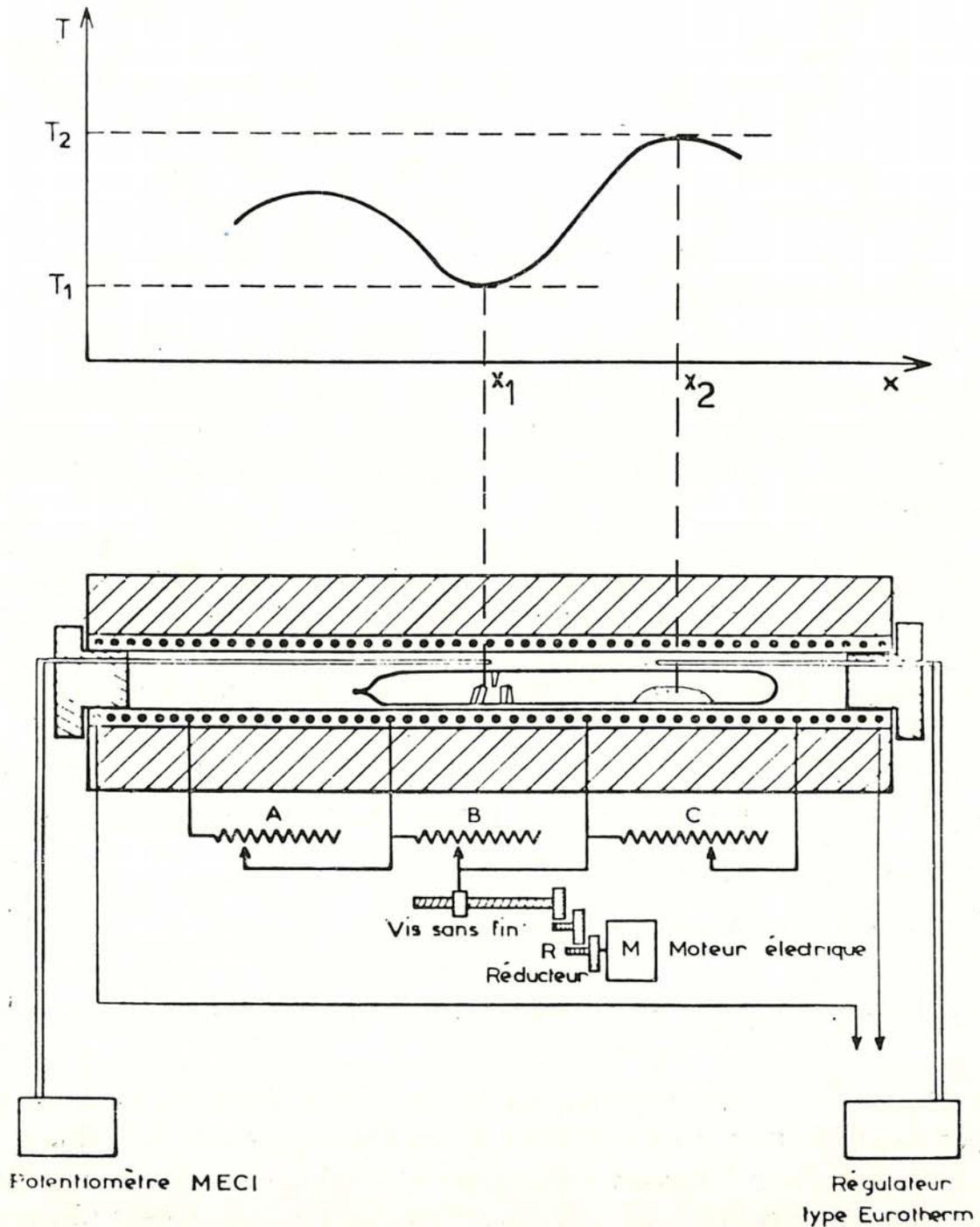


Fig. 1. — Schéma du four à double zone thermique ( $x_1$  et  $x_2$ ) utilisé pour le transport du YIG.

ampoules scellées de quartz de 2 mm d'épaisseur, 17 mm de diamètre extérieur et 200 mm de long placées dans un four (*fig. 1*) à double zone thermique, dont les températures  $T_2$  et  $T_1$  sont respectivement 1400 et 1300 K.

### 3. Résultats obtenus

Nous avons rassemblé au tableau III les données relatives à six expériences de transport en phase gazeuse, effectuées dans diverses conditions expérimentales; les variables mentionnées sont la durée du transport,

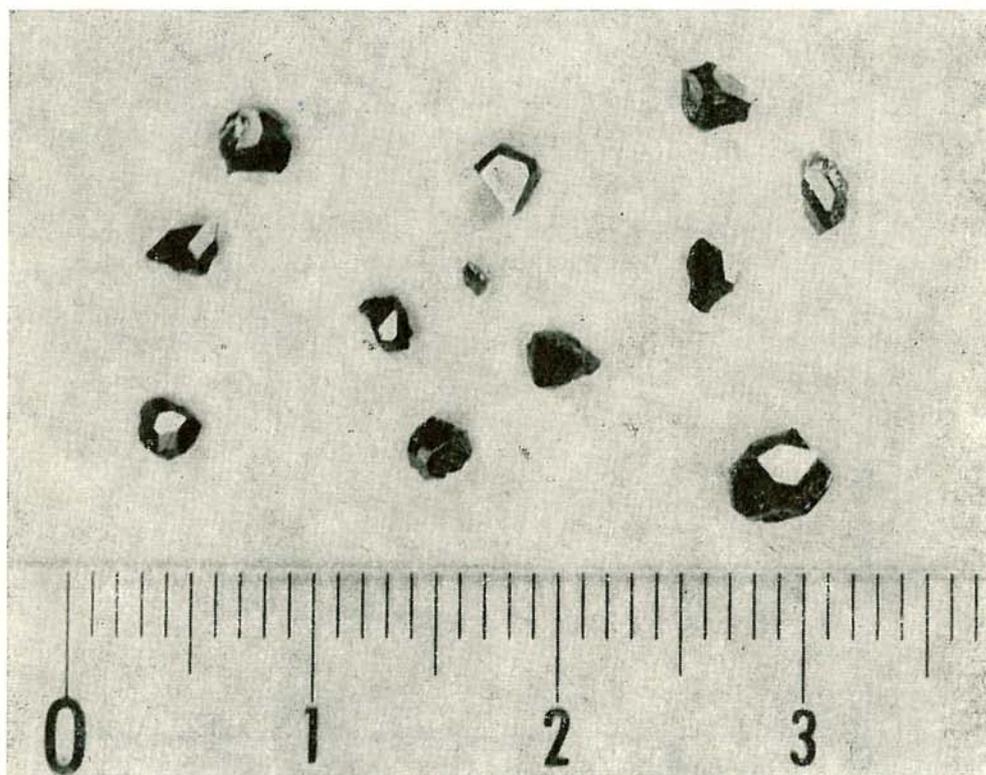


Fig. 2. — Cristaux de YIG.

la pression initiale de chlorure d'hydrogène introduit dans l'ampoule et la masse de chlorure ferrique ou d'eau éventuellement ajoutée au YIG de départ. Les quantités mentionnées dans la 6<sup>e</sup> et la 7<sup>e</sup> colonnes sont les masses respectives d'hématite et de grenat ainsi transportées.

Le tableau montre que les réactions de transport en phase gazeuse, que nous avons effectuées à partir de HCl pur, ne nous ont pas permis d'obtenir des monocristaux de YIG, même en quantité limitée. Conformément à ce qui précède, seule la croissance de quantités importantes d'hématite  $Fe_2O_3$  a pu être constatée (expérience n° 1).

L'adjonction de quantités croissantes de  $\text{FeCl}_3$  à l'agent de transport permet d'obtenir en revanche des quantités importantes de YIG au détriment de l'hématite, le taux de grenat formé pouvant dépasser 90 % dans le cas des expériences n<sup>os</sup> 3 et 6.

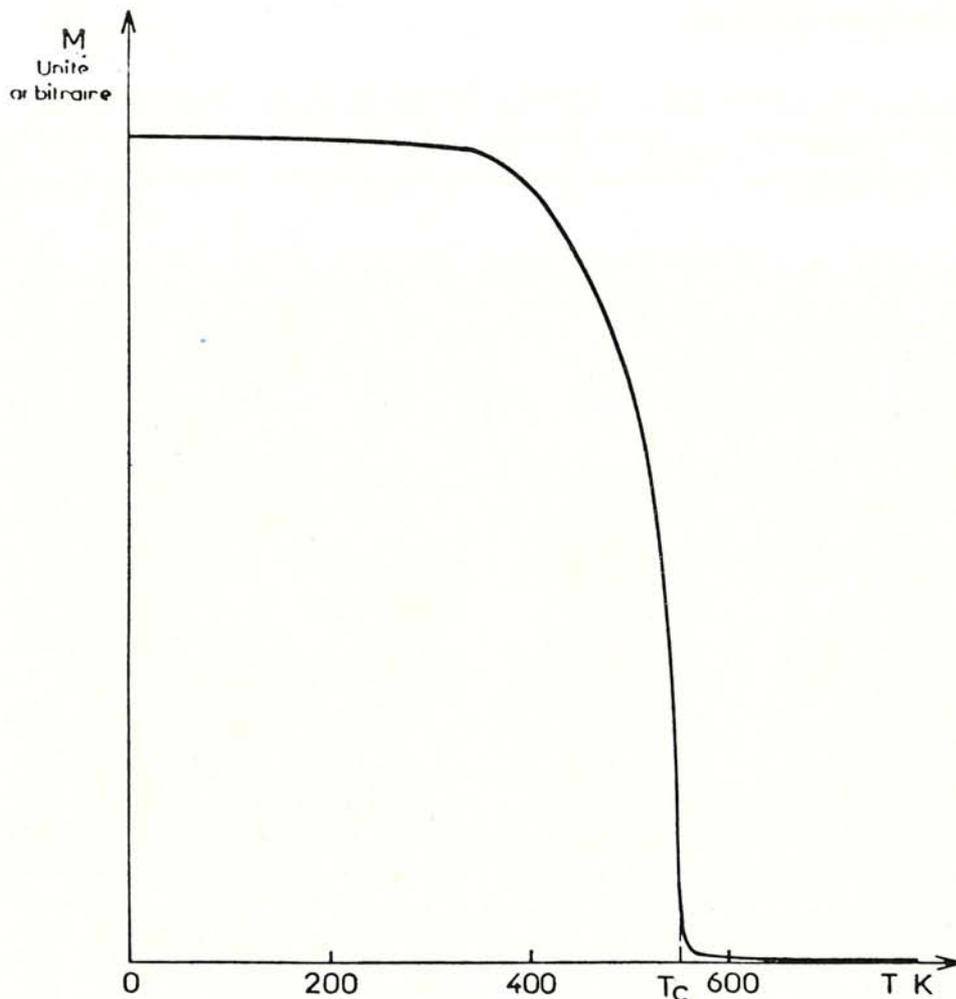


Fig. 3. — Variation thermique de l'aimantation en champ faible de  $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ .

L'addition de faibles quantités d'eau aux constituants de départ empêche le transport du YIG, dont aucun cristal n'a pu être obtenu au cours de l'expérience n<sup>o</sup> 5. Ce résultat expérimental est en parfait accord avec nos prévisions, mais contredit les calculs de F. H. Wehmeier, qui prévoyait au contraire une action bénéfique [1].

Les cristaux de grenat obtenus sont noirs, avec éclat métallique; leur forme correspond à des polyèdres aux faces bien développées de 2 à 3 mm de côté environ (*fig. 2*).

TABLEAU III

N°	Durée (h)	P <sub>HCl</sub> (Torr) (300 K)	M <sub>FeCl<sub>3</sub></sub> (mg)	M <sub>H<sub>2</sub>O</sub> (mg)	M <sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></sub> (mg)	M <sub>YIG</sub> (mg)
1 .....	168	600	0	0	440	0
2.....	190	600	243	0	66	294
3.....	205	600	280	0	100	1 110
4.....	290	400	270	0	300	1 120
5.....	125	600	0	350	350	0
6.....	290	300	300	0	85	1 120

L'examen par diffraction X permet de confirmer la symétrie cubique de la maille et la valeur  $a = 12,376 \text{ \AA}$  du paramètre cristallin.

L'étude magnétique de ces cristaux, réalisée en champ faible, permet de leur attribuer une température de Curie  $T_c = 556 \text{ K}$  en bon accord avec celles annoncées par les auteurs antérieurs ([5], [6]) (*fig. 3*).

## BIBLIOGRAPHIE

- [1] F. H. WEHMEIER, *J. Crystal Growth*, t. **6**, 1970.
- [2] H. SCHAFER, *Z. anorg. allgem. Chem.*, t. **261**, 1950, p. 142.
- [3] U. S. BUREAU OF MINES, *Bul. Wicks et Bloch*.
- [4] *Tables, Janaf*.
- [5] E. F. BERTAUT et F. FERRAT, *C. R. Acad. Sc.*, t. **242**, 1956, p. 382.
- [6] M. A. GILLES et S. GELLER, *J. Appl. Phys.*, t. **29**, 1958, p. 380.