HAL
open science

Sur quelques aspects du transport en phase vapeur du grenat Y3Fe5O12 (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 Y3Fe5O12 (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 α). 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/cm³.

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 (α-Fe_2O_3). Thermodynamic calculations show that the deposition of YIG is limited essentielly 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/cm³ 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-

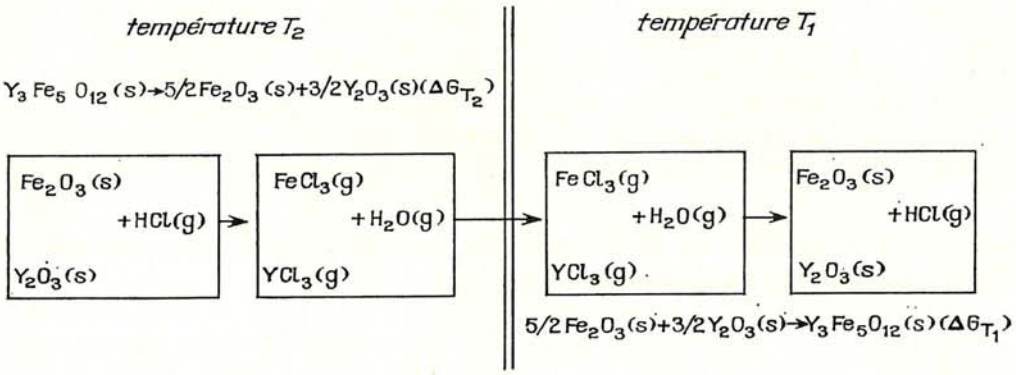
ferrite $YFeO_3$ ne permet pas l'obtention de monocristaux de YIG par les nombreuses méthodes de croissance cristalline à partir d'un liquide sursaturé de même composition. La plupart des monocristaux de YIG ont été obtenus par la méthode du flux, en utilisant notamment des mélanges d'oxyde et de fluorure de plomb.

Récemment Wehmeier a développé une étude thermodynamique sur les conditions de transport en phase vapeur par le chlorure d'hydrogène HCl de composés ternaires tels que spinelles et grenats [1]. Notre propre étude expérimentale concernant la croissance en phase vapeur de monocristaux de YIG nous a amenés à proposer une nouvelle interprétation de ce processus.

1. Étude thermodynamique préliminaire

Le mécanisme donné par le schéma 1 peut raisonnablement être envisagé pour le transport du YIG en phase vapeur au moyen du chlorure d'hydrogène HCl d'une température T_2 à une température T_1 ($T_2 > T_1$). Nous

SCHÉMA 1



avons négligé la formation de composés intermédiaires tels que l'oxychlorure FeOCl et les molécules dimères Fe_2Cl_6, qui ne peuvent être présents qu'en quantité infime aux températures envisagées [2], ou encore celle du chlorure $FeCl_2$ issu de la thermolyse :

$$FeCl_3 \rightleftharpoons FeCl_2 + 1/2\,Cl_2.$$

Le bilan thermodynamique global fait intervenir la différence

$$\Delta G_{T_2} - \Delta G_{T_1} = \Delta G^\circ_{T_2} - \Delta G^\circ_{T_1} \simeq (T_1 - T_2)\,\Delta S^\circ.$$

La première de ces égalités exprime le fait que les constituants solides sont dans leur état standard. Si nous attribuons à ΔS° une valeur tout

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 $T_2 - T_1 < 100^o$. Le problème du transport du YIG se ramène donc au transport simultané des deux oxydes Fe_2O_3 et Y_2O_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 (Fe_2O_3 ou Y_2O_3) susceptible de dépôt sera donc limitée par celle du constituant MCl_3 ($FeCl_3$ ou YCl_3) ou H_2O, qui se trouvera en défaut par rapport à la réaction stœchiométrique :

$$2\,MCl_3 + 3\,H_2O \rightarrow M_2O_3 + 6\,HCl \qquad (M = Fe, Y).$$

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 Y_2O_3 et de Fe_2O_3, en proportions quelconques, conduit aux réactions suivantes :

$$(1) \qquad Fe_2O_3\,(s) + 6\,HCl\,(g) \rightarrow 2\,FeCl_3\,(g) + 3\,H_2O\,(g),$$

$$(2) \qquad Y_2O_3\,(s) + 6\,HCl\,(g) \rightarrow 2\,YCl_3\,(g) + 3\,H_2O\,(g),$$

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 ΔG_1 et ΔG_2 des réactions (1) et (2), soit

$$(3) \qquad \Delta G_1 = 0 = \Delta G_1^\circ + RT\,Ln\,\frac{p^3\,H_2O\,.\,p^2\,FeCl_3}{p^6\,HCl},$$

$$(4) \qquad \Delta G_2 = 0 = \Delta G_2^\circ + RT\,Ln\,\frac{p^3\,H_2O\,.\,p^2\,YCl_3}{p^6\,HCl}.$$

Les rapports des pressions partielles des divers constituants gazeux ($FeCl_3$, YCl_3, et H_2O) peuvent alors s'exprimer à partir des équations (3) et (4) selon les expressions

$$(5) \quad R_1 = Ln\,\frac{p\,FeCl_3}{p\,YCl_3} = \frac{\Delta G_2^\circ - \Delta G_1^\circ}{2\,RT},$$

$$(6) \quad R_2 = Ln\,\frac{p\,YCl_3}{p\,H_2O} = \frac{5\,\Delta G_1^\circ - 3\,\Delta G_2^\circ}{6\,RT} + \frac{5}{3}\,Ln\,p\,FeCl_3 - 2\,Ln\,p\,HCl,$$

$$(7) \quad R_3 = Ln\,\frac{p\,FeCl_3}{p\,H_2O} = \frac{\Delta G_1^\circ}{3\,RT} + \frac{5}{3}\,Ln\,p\,FeCl_3 - 2\,Ln\,p\,HCl.$$

Ces expressions montrent qu'à une température donnée T la valeur du rapport R_1 ne dépend que de ΔG_2° et de ΔG_1°; on ne pourra donc pas

modifier à une même température le rapport des pressions partielles de $FeCl_3$ et de YCl_3. Par contre les valeurs des rapports R_2 et R_3 dépendent non seulement de celles de ΔG_1° et ΔG_2°, mais encore de celles de p $FeCl_3$ et de p 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), ΔH_1° et ΔH_2°, et les variations d'enthalpie libre standard ΔG_1° et ΔG_2°, à 298 et 1400 K (tableau II).

TABLEAU I ([3], [4])

Substances	$-\Delta H^\circ_{298\ K}$ (cal/mole)	$S^\circ_{298\ K}$ (u. é.)	$-\Delta H^\circ_{1400\ K}$ (cal/mole)	$S^\circ_{1400\ K}$ (u. é.)
Fe_2O_3 (s)	196 800	21,5	192 500	72,53
$FeCl_3$ (g)	60 500	82,24	63 536	112,326
Y_2O_3 (s)	455 400	23,7	–	–
YCl_3 (g)	152 000 (*)	–	–	–
H_2O (g)	57 800	45,10	59 700	58,63
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 ΔH_T° (2) et ΔS_2° (2) ne variaient pas avec la température, hypothèses parfaitement raisonnables dans nos limites expérimentales.

Les valeurs positives obtenues pour ΔH_1° et ΔH_2° montrent que le transport des deux oxydes Fe_2O_3 et Y_2O_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 $R_1 = \mathrm{Ln}\dfrac{p\ FeCl_3}{p\ YCl_3}$ effectué pour une température de 1400 K conduit à une valeur $\dfrac{p\ FeCl_3}{p\ YCl_3} = 4{,}7 . 10^6$. Il s'ensuit qu'au sein de la phase gazeuse, la pression de $FeCl_3$ (g) et de H_2O (g) (puisque celle-ci est

TABLEAU II

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

(*) Valeur estimée.

approximativement une fois et demie plus élevée) est considérablement plus forte que celle de $Y\ Cl_3$ (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 Fe_2O_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 YCl_3, donc de permettre un accroissement de sa pression partielle.

En d'autres termes l'accroissement de la valeur du rapport $R_2 = \mathrm{Ln}\dfrac{p\ YCl_3}{p\ H_2O}$ devrait permettre l'obtention de monocristaux de YIG seul ou mêlé à l'hématite.

A 1400 K la relation (6) s'écrit :

$$R_2 = \mathrm{Ln}\frac{p\ YCl_3}{p\ H_2O} = -\ 11{,}472 + 1{,}67\ \mathrm{Ln}\ p\ FeCl_3 - 2\ \mathrm{Ln}\ p\ HCl.$$

L'accroissement souhaité du rapport R_2 pourra donc être réalisé soit par une diminution de p HCl, soit par une augmentation de $p\ FeCl_3$.

Si la première solution est difficilement acceptable, si on désire préparer de gros monocristaux, dans la mesure où elle limite la valeur absolue de $p\ YCl_3$, l'accroissement de $p\ Fe\ Cl_3$ est possible, par addition aux produits de départ d'une certaine quantité de chlorure solide $FeCl_3$.

1. Conditions expérimentales

Le grenat $Y_3Fe_5O_{12}$ a été préparé en capsule de platine à 1200°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

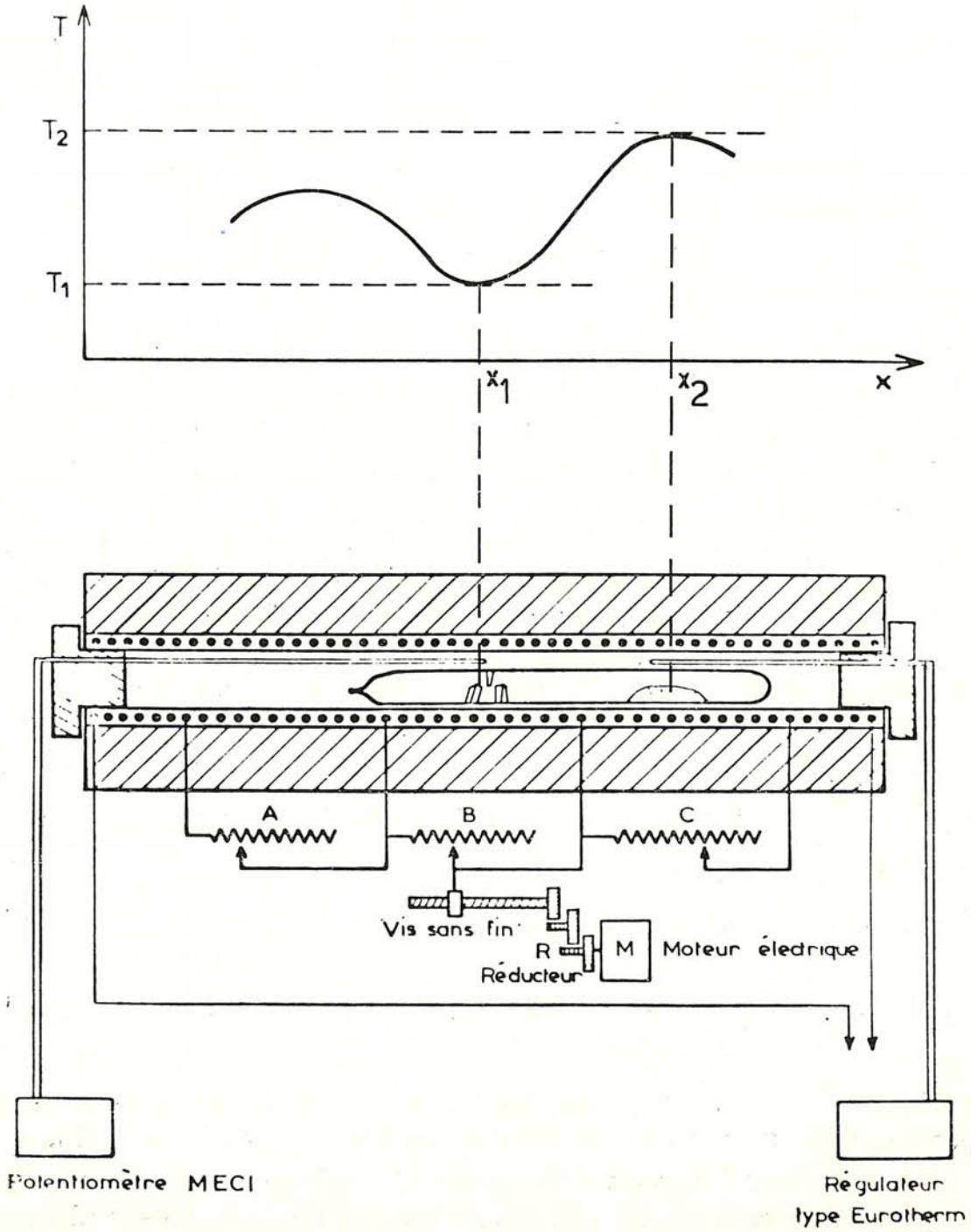


Fig. 1. — Schéma du four à fouble zone thermique (x_1 et x_2) utilisé pour le transport du YIG.

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,

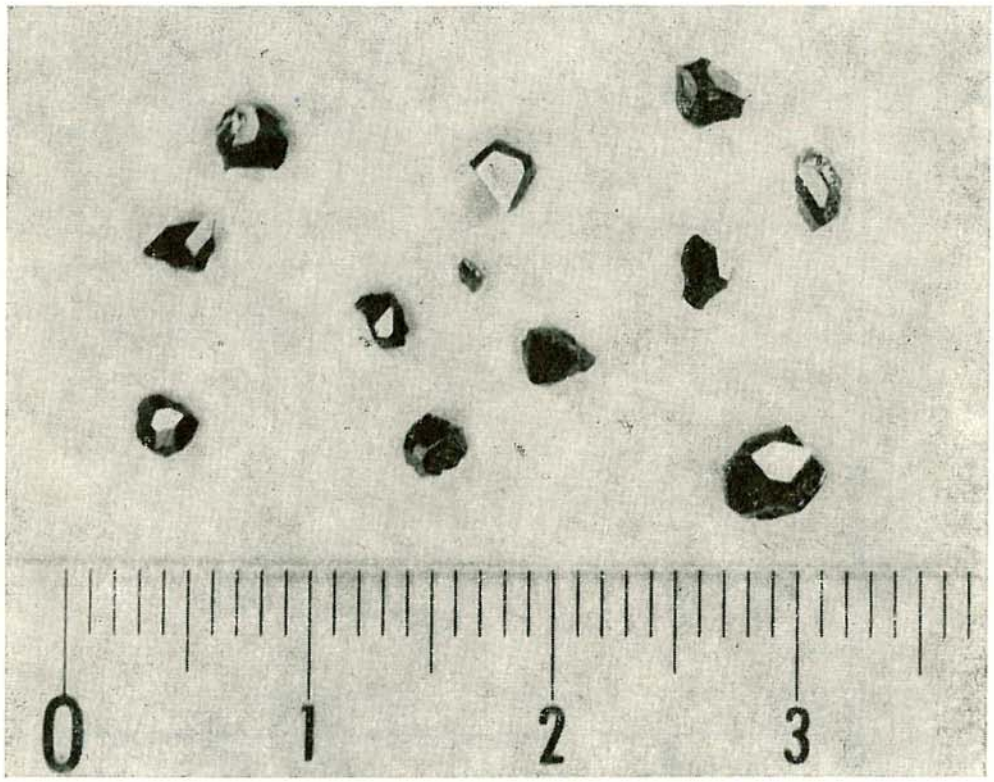


Fig. 2. — Cristaux de YIG.

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 6e et la 7e 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 $FeCl_3$ 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°s 3 et 6.

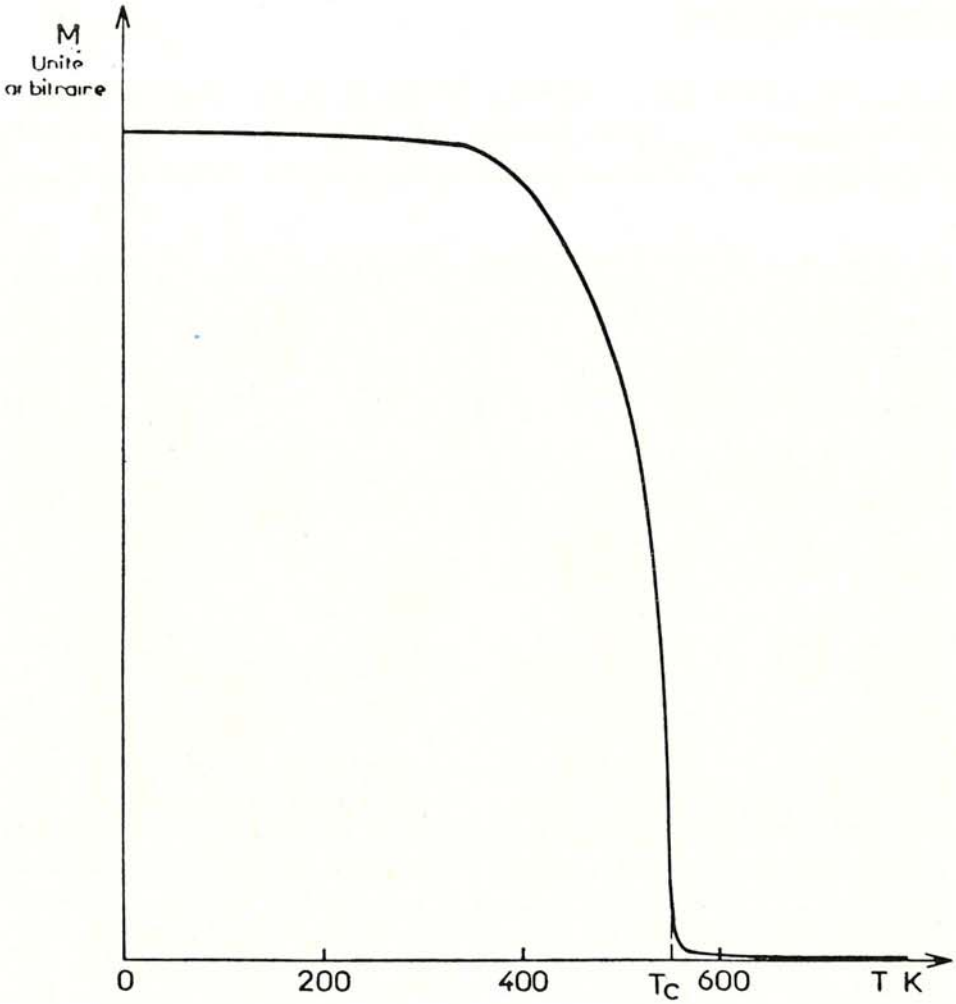


Fig. 3. — Variation thermique de l'aimantation en champ faible de $Y_3Fe_5O_{12}$.

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° 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_{HCl} (Torr) (300 K)	M_{FeCl_3} (mg)	M_{H_2O} (mg)	$M_{Fe_2O_3}$ (mg)	M_{YIG} (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 $a = 12{,}376$ Å du paramètre cristallin.

L'étude magnétique de ces cristaux, réalisée en champ faible, permet de leur attribuer une température de Curie $T_c = 556$ 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. FORRAT, *C. R. Acad. Sc.*, t. **242**, 1956, p. 382.
[6] M. A. GILLEO et S. GELLER, *J. Appl. Phys.*, t. **29**, 1958, p. 380.