

Préparation par transport chimique en phase vapeur de monocristaux de AlF_3 , FeF_3 et TiF_3

par

**Christian BONNAMY, Jean-Claude LAUNAY
et Michel POUCHARD**

Laboratoire de Chimie du Solide du C. N. R. S., Université de Bordeaux I,
351, cours de la Libération, 33405 Talence Cedex, France.

RÉSUMÉ. — Des monocristaux de AlF_3 , FeF_3 et TiF_3 ont été préparés par transport chimique en présence de SiCl_4 . Une étude thermodynamique a permis de préciser les mécanismes de transport. Les cristaux obtenus ont été caractérisés par voie chimique, radiocristallographique et physique.

ABSTRACT. — Single crystals of AlF_3 , FeF_3 and TiF_3 have been prepared by chemical transport using SiCl_4 as transport agent. The chemical mechanisms have been determined by a thermodynamical investigation. The obtained crystals are characterized by chemical analysis, radiocristallographic data and physical measurements.

Les travaux de croissance cristalline réalisés sur les composés fluorés sont beaucoup moins nombreux que ceux consacrés à leurs homologues oxygénés, en bonne partie en raison des difficultés particulières de préparation et de manipulation des fluorures.

Nous avons particulièrement porté notre attention sur les fluorures AlF_3 , FeF_3 et TiF_3 , qui présentent les transitions cristallographiques rhomboédriques-cubiques entre 670 et 770 K.

Parmi les diverses techniques de croissance utilisées, nous nous sommes spécialement intéressés à la méthode du transport chimique en phase vapeur. Celle-ci présente l'avantage de permettre l'obtention de cristaux de la phase basse température en évitant le passage par une transition généralement génératrice de mâcles.

Des cristaux de AlF_3 avaient déjà été préparés par la méthode du flux, mais au-dessus de la température de transition [1, 2], des cristaux de FeF_3 , non mâclés, mais de petite taille, avaient pu être obtenus par synthèse hydrothermale [3].

CHOIX DE L'AGENT DE TRANSPORT ET ÉTUDE THERMODYNAMIQUE

La phase gazeuse obtenue par attaque chimique des fluorures avec des agents de transport tels que Cl_2 ou HCl contient soit le fluor, soit de l'acide fluorhydrique. Comme ces deux espèces chimiques sont très réactives vis-à-vis des ampoules de quartz généralement utilisées, nous avons choisi le tétrachlorure de silicium SiCl_4 comme agent de transport.

Le fluor est ainsi combiné sous forme de fluorures de silicium, beaucoup plus passifs envers le verre de silice que F_2 ou HF , notamment en milieu anhydre.

Les diverses réactions de transport peuvent s'écrire :



Nous avons extrait les diverses données thermodynamiques utilisées dans ce mémoire des Tables Janaf.

La figure 1 donne la variation des constantes d'équilibre de ces réactions en fonction de l'inverse de la température absolue. On peut déduire de ces courbes que SiCl_4 semble être un bon agent de transport pour AlF_3 et TiF_3 , mais assez médiocre pour FeF_3 , dans la mesure évidemment où les réactions de transport envisagées correspondent bien à ces équilibres simples. La formation éventuelle d'halogénures mixtes de silicium au sein de la phase vapeur pourrait néanmoins assurer le transport de FeF_3 , comme le montre la figure 4.

Les tensions de vapeur élevées des chlorures AlCl_3 et FeCl_3 , à température relativement basse, les molécules gazeuses étant d'ailleurs dans ces conditions essentiellement sous forme dimère M_2Cl_6 (fig. 2) permettaient d'espérer que le transport de AlF_3 et FeF_3 se fasse à une température inférieure à celle de la transition cristallographique. L'enthalpie libre standard des réactions de dimérisation $2 \text{MCl}_3(g) \rightleftharpoons \text{M}_2\text{Cl}_6(g)$ est très proche de zéro, elle modifie peu les équilibres envisagés pour le transport.

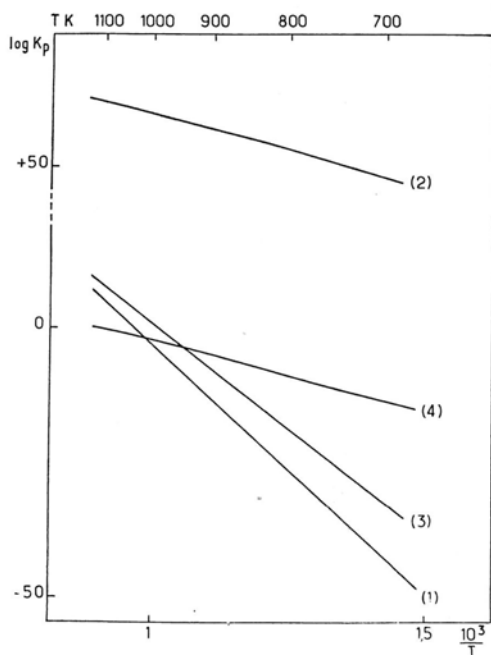


Fig. 1.

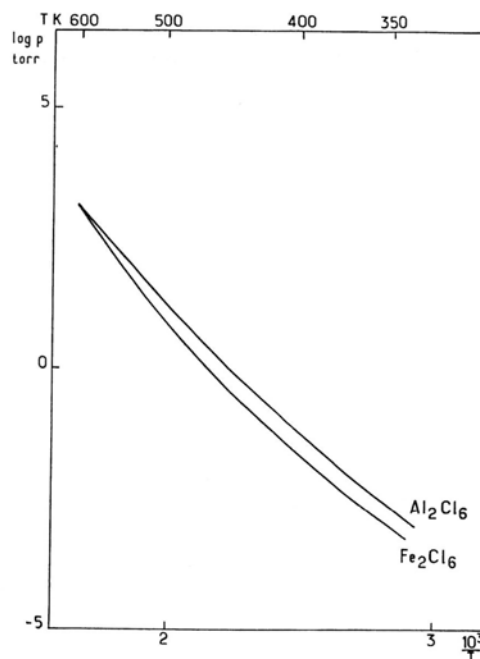


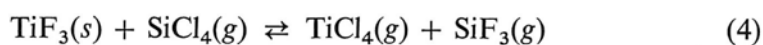
Fig. 2.

Fig. 1. — Variation des constantes d'équilibre des diverses réactions de transport envisagées en fonction de la température. Les réactions (1), (2), (3) et (4) sont celles du texte.

Fig. 2. — Tensions de vapeur des chlorures dimères Al_2Cl_6 et Fe_2Cl_6 .

Le trichlorure de titane gazeux est peu stable à basse température, il se dissocie en TiCl_4 gazeux et TiCl_2 solide. La figure 3 représente la variation thermique de la constante d'équilibre de la réaction de dissociation. Elle montre que le transport de TiF_3 par la réaction (3) ne peut s'envisager qu'au-dessus de 1 100 K, c'est-à-dire bien au-delà de la température de transition.

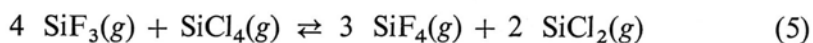
Nous avons donc pris en considération une réaction de transport faisant intervenir le trifluorure de silicium :



SiCl_4 oxydant le titane + III en titane + IV.

La figure 1 indique effectivement qu'on peut envisager le transport de TiF_3 au moyen de cette réaction ($\log K_p \simeq 0$).

La présence de SiCl_2 correspondant à l'équilibre :



dont la variation d'enthalpie libre standard est proche de zéro aux environs de 800 K, n'est guère susceptible de modifier l'équilibre [4].

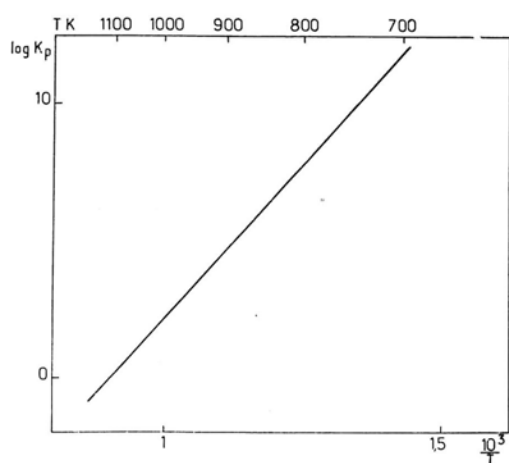


Fig. 3

Fig. 3. — Constante d'équilibre de la réaction de dissociation

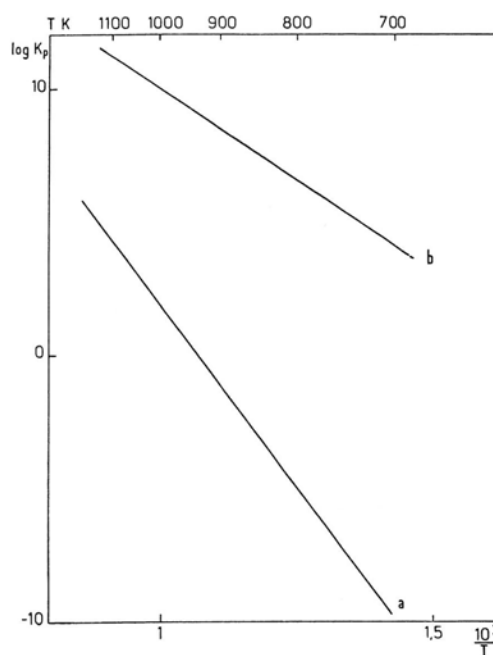
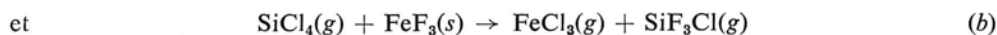
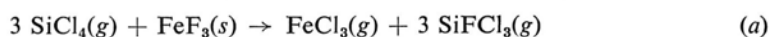


Fig. 4

Fig. 4. — Constantes d'équilibre des réactions de transport :



TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES

Le fluorure AlF_3 est un produit commercial de pureté 99,9 %. Il est traité sous courant de gaz fluorhydrique à 900 K pour éliminer toute trace d'oxygène ou d'eau.

Le fluorure de fer FeF_3 est obtenu par action à 900 K du gaz fluorhydrique anhydre sur du FeCl_3 purifié par sublimation.

Nous avons dans un premier stade utilisé TiF_3 commercial de pureté annoncée 99,9 % (la principale impureté est H_2O et OH^-). Dans une seconde étape TiF_3 a été préparé par fluoration de l'hydruure TiH_x à 950 K sous courant de gaz fluorhydrique dilué dans l'argon.

L'agent de transport SiCl_4 , liquide à la température ambiante, est aussi un produit commercial.

Les manipulations ont été réalisées dans des ampoules de verre de silice de 15 mm de

diamètre intérieur et de 200 mm de long, placées dans un gradient de température de l'ordre de 10° C/cm.

La durée des expériences variait entre 200 et 600 h.

RÉSULTATS

Les résultats de quelques manipulations significatives sont donnés au tableau I.

TABLEAU I

Résultats de quelques manipulations de transport.

| Fluorure de départ | Température de la zone chaude (K) | Température de la zone froide (K) | PSiCl ₄ Torr à 300 K | Résultats obtenus |
|--------------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|---------------------------------|--------------------------|
| AlF ₃ | 1 070 | 920 | 200 | Plaquettes et aiguilles. |
| AlF ₃ | 920 | 820 | 200 | Petits cubes. |
| AlF ₃ | 870 | 670 | 200 | Prismes rhomboédriques. |
| AlF ₃ | 770 | 620 | 200 | Pas de transport. |
| TiF ₃ commercial | 1 020 | 920 | 100 | Cubes ou dodécaèdres. |
| TiF ₃ commercial | 870 | 670 | 100 | Pas de transport. |
| TiF ₃ après purification. | 1 020 | 920 | 100 | Pas de transport. |
| FeF ₃ | 850 | 630 | 300 | Petits cristaux. |

Cas du fluorure de titane

Le tableau I laisse apparaître curieusement que seule l'utilisation de TiF₃ « commercial » et relativement impur permet le transport chimique de ce composé. On peut penser que SiF₃ et SiCl₂ ne sont pas suffisamment abondants aux températures basses et moyennes mises en jeu. La présence de faibles quantités d'eau contenues dans la poudre, en particulier sous forme d'ions OH⁻ remplaçant partiellement les ions F⁻, permet sans doute la formation de chloro- ou de fluorosiloxanes Si₂OX₆ (X = F, Cl) plus volatils.

CARACTÉRISATIONS DES CRISTAUX OBTENUS

Les paramètres cristallins mesurés sur les cristaux sont en bon accord avec ceux mentionnés par des auteurs antérieurs [4, 5, 6] (tableau II).

TABLEAU II

Paramètres cristallographiques des cristaux obtenus.

| Composé | Paramètres relevés dans des mémoires antérieurs | Ce travail |
|------------------|---|--|
| AlF ₃ | $a = 5,039 \text{ \AA}$ $\alpha = 58,50^\circ$ | $a = 5,035 \text{ \AA} \pm 0,03 \text{ \AA}$ $\alpha = 58,60^\circ$ |
| TiF ₃ | $a = 5,519 \text{ \AA}$ $\alpha = 59,07^\circ$ | $a = 5,525 \text{ \AA} \pm 0,03 \text{ \AA}$ $\alpha = 58,90^\circ$ |
| FeF ₃ | $a = 5,362 \text{ \AA}$ $\alpha = 57,99^\circ$ | $a = 5,371 \text{ \AA} \pm 0,03 \text{ \AA}$ $\alpha = 58,05^\circ$ |

Les mesures de densité effectuées par la méthode de la poussée hydrostatique approchent par défaut les valeurs théoriques, celles des cristaux broyés en sont plus proches encore. La légère différence constatée peut s'expliquer par la présence de petites inclusions gazeuses, d'ailleurs visibles au microscope, sur certains cristaux de AlF₃, par exemple.

Les cristaux de AlF₃ et de TiF₃, qui sont de taille relativement importante, ont été dosés chimiquement (tableau III). Les taux d'aluminium et de titane sont déterminés par gravimétrie. Le fluor est transformé en acide fluorosilicique H₂SiF₆ par action du fluorure sur la poudre de silice en milieu perchlorique. L'acide récupéré par distillation est neutralisé par la soude, NaF formé est alors dosé par le nitrate de thorium en présence d'alizarine.

TABLEAU III

Résultats du dosage chimique.

| Composé | % théor. | % exp. |
|------------------|-----------------------|---------------------------|
| TiF ₃ | Ti : 45,7 F : 54,3 | Ti : 45 ± 1 F : 55 ± 1 |
| AlF ₃ | Al : 32,1 F : 67,9 | Al : 32 ± 1 F : 68 ± 1 |

Les mesures effectuées au magnétomètre de Foner sur des cristaux de TiF₃ laissent apparaître une température d'ordre antiferromagnétique vers 50 K, en bon accord avec les résultats antérieurs de Alter et Hoppe [7].

BIBLIOGRAPHIE

- [1] B. M. WANKLIN, *J. Cryst. Growth.*, t. 5, 1969, p. 279-283.
- [2] B. M. WANKLIN, *J. Mater. Science*, t. 10, 1975, p. 1487-1943.
- [3] G. FERÉY, M. LEBLANC, R. DE PAPE, M. PASSAERT, M. P. BOTHEREL-RAZAZI, *J. Cryst. Growth*, t. 29, 1975, p. 290-211.
- [4] STARITZKY, ASPREY, *Anal. Chem.*, t. 29, 1957, p. 984.
- [5] M. A. HEPWORTH, K. H. JACK, R. D. PEACOCK, G. J. WESTLAND, *Acta Cryst.*, t. 10, 1957, p. 63.
- [6] S. SIEGEL, *Acta Cryst.*, t. 9, 1956, p. 684.
- [7] E. ALTER, R. HOPPE, *Z. anorg. allg. Chem.*, t. 403, 1974, p. 127.