

SYNTHESE D'UN CRISTAL A GRADIENT  
DE MAILLE DE FORMULE  $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$ . C.F.C.

$$(0 \leq x \leq 0.4).$$

A. JOUINI\* et L. C. DUFOUR\*\*

- \* Faculté des Sciences et Techniques, Département de chimie, 5000 MONASTIR ( TUNISIE )
- \*\* Université de Dijon, Laboratoire de Recherches sur la Réactivité des Solides, associé au C.N.R.S. (L.A 23) B.P. 138 - 21004 DIJON CEDEX (FRANCE).

RESUME :

La technique de la zone fondue flottante mise en œuvre à l'aide d'un four à image (1, 2, 3, 4) s'est révélée bien adaptée à la croissance d'un cristal à gradient de maille  $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$  de structure C.F.C.

La composition selon l'axe de croissance z a été déterminée par émission X et spectrométrie Auger, à partir d'un clivage longitudinal, par comparaison avec des monocristaux homogènes des oxydes NiO, CoO et de leurs solutions solides. La variation avec z dans le domaine  $0 \leq x \leq 0.4$  n'obéit pas à une loi linéaire.

1. INTRODUCTION :

Un cristal à gradient de maille (C.G.M) est un cristal dans lequel la variation du paramètre de la maille cristalline est continue. Le gradient est obtenu par une variation de concentration dans une solution solide. L'étude des monocristaux de NiO, CoO et leurs solutions solides  $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$  (5) a montré que ces derniers possèdent une bonne homogénéité (pour  $x \leq 0.8$ ) liée, entre autre, à la technologie de leur fabrication.

La technique du four à image semble aussi, être bien adaptée, à priori, à l'élaboration de C.G.M. de bonne qualité, lesquels possèdent certains avantages techniques, en particulier en optique neutronique (6, 7).

2. TECHNIQUE EXPERIMENTALE :

La qualité du gradient de maille du monocristal est liée à la possibilité d'établir un gradient de composition constant dans la poudre de départ. Celle-ci est comprimée à l'ambiante à  $3.10 \text{ Pascals/Cm}^2$  dans un moule d'acier trempé composé de onze compartiments séparés ( $10 \times 8.3 \times 8.3$ ), les deux compartiments extrêmes ayant des dimensions de  $15 \times 8.3 \times 8.3 \text{ mm}$  (4).

2.5 grammes de poudre NiO pur et 2.5 grammes de poudre "CoO" pur sont placés dans ces deux compartiments extrêmes, dans les neuf autres sont placés des mélanges de poudre de 10, 20, .... 90% de cobalt.

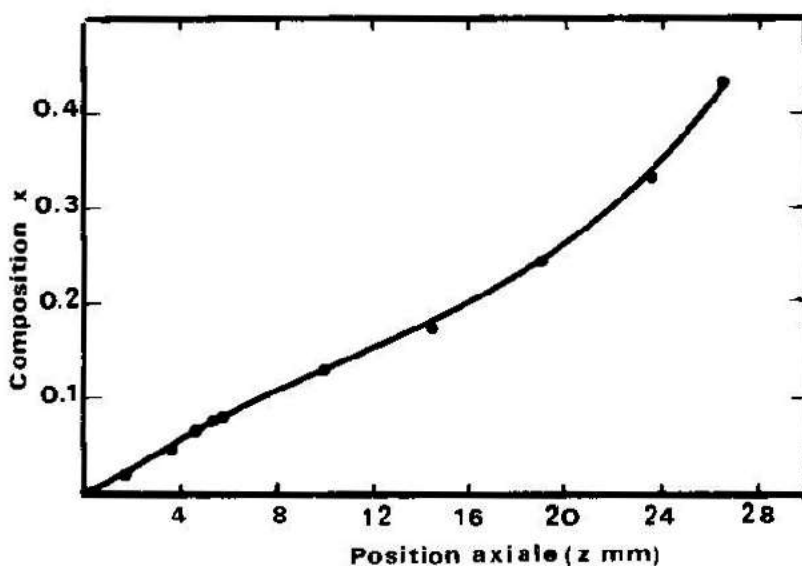
La composition du barreau ainsi obtenu varie de 0 à 100% en CoO. La continuité de la concentration dans les zones de raccordement est améliorée par diffusion à l'état solide lors du frittage du barreau à la température de 1500°C pendant 24 heures.

La croissance cristalline est effectuée au four à image à partir de ce barreau rendu cylindrique par abrasion mécanique. La fusion du fritté est amorcée du côté NiO et l'on utilise un germe monocristallin de NiO orienté selon (0 0 1). L'homogénéisation du gradient de composition, en particulier dans les zones de jonction, s'effectue, d'une part, au cours du chauffage du fritté jusqu'à la fusion, d'autre part, dans la zone fondue, de hauteur voisine de 5 mm où la phase liquide est continuellement agitée, par rotation en sens inverse (environ 1 tours/s) du germe et du fritté. La puissance de la lampe (utilisée dans la technique du four à image) est modifiée continuellement de manière à correspondre à la température de fusion du fritté à composition variable depuis NiO ( $T_F = 1990^\circ\text{C}$ ) jusqu'à CoO ( $T_F = 1930^\circ\text{C}$ ).

Le monocristal obtenu a une longueur de 28 mm avec une section carrée de 6 mm sur une longueur de 15 mm.

### 3. COMPOSITION DU C.G.M.

La composition  $x = \text{nb.at.Co} / \text{nb.at.Co} + \text{nb.at.Ni}$  est déterminée le long de l'axe z. (z: axe de croissance) après clivage longitudinal du cristal à l'aide d'un spectromètre X à sélection d'énergie comme dans le cas des solutions solides homogènes  $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$  (4). la composition est déduite directement du rapport des intensités des émissions X,  $\text{CoK}_\alpha$  et  $\text{NiK}_\alpha$ . En effet, on calcule (8) que, dans ce cas, la variation des corrections d'absorption et de numéro atomique avec x est très faible par rapport à l'incertitude expérimentale de la mesure (concentration globale identique des atomes métalliques de la solution, constance de la concentration de l'oxygène, numéros atomiques très voisins de Ni et Co). D'autre part, l'effet dû à la fluorescence est strictement nul pour l'excitation des atomes Ni et Co par leur rayonnement X mutuel (8). Le comptage est effectué systématiquement en 4 à 5 points sur une ligne perpendiculaire à l'axe z. Le tableau I et la figure 1 rapportent les valeurs de cette composition en fonction de la position axiale z du faisceau électronique excitateur selon l'axe de tirage. La faible dispersion des résultats ( $< 0.002$ ) indique une bonne homogénéité de composition dans le plan perpendiculaire à z.



Profil de concentration de CoO dans le C.G.M. NiO - CoO

On remarque que le gradient de composition n'est pas constant en fonction de  $z$ . Un profil de concentration de même forme a été obtenu par d'autres auteurs (7, 9) à partir d'un C.G.M. synthétisé par la méthode de VERNEUIL (10) alors que, dans cette méthode, les conditions de la croissance sont différentes. Ce phénomène est en partie lié à la variation du coefficient d'interdiffusion  $\tilde{D}$  en fonction de  $x$  (11).

**ETUDE DU CLIVAGE LONGITUDINAL :**

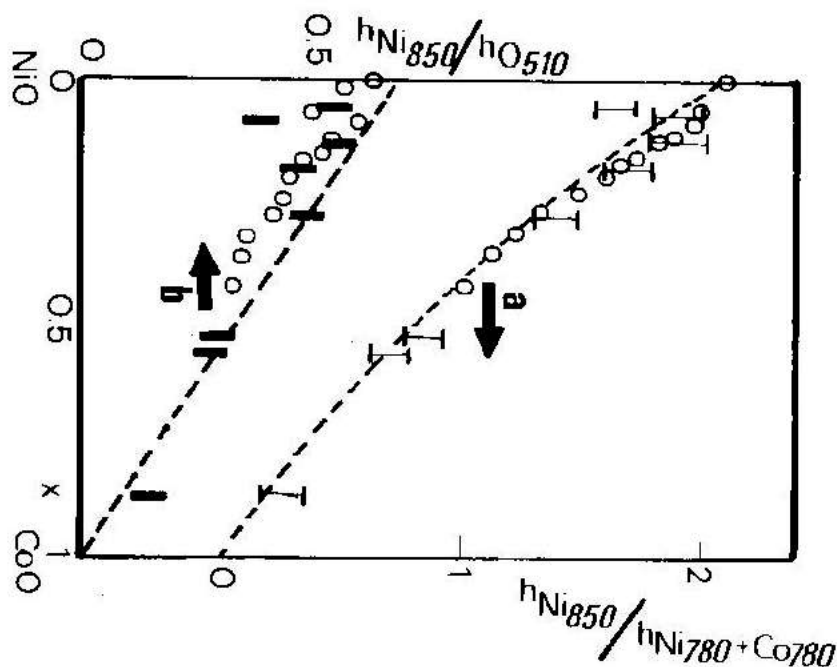
La seconde partie du clivage longitudinal du cristal est fixée immédiatement après ce clivage sur le bras du manipulateur dans une enceinte à ultra vide ( $1.10^{-9}$  torr) (4). Le contrôle de la cristallinité superficielle est effectué par diffraction d'électrons rapides en incidence rasante (DERR). Il est rendu difficile par suite de la taille importante du cristal entraînant des phénomènes de charge électrique dus au caractère isolant du solide. La qualité cristalline de la surface apparaît médiocre lorsqu'elle est comparée à celle de clivage (001) de solutions solides  $Co_xNi_{1-x}O$  homogènes.

Des analyses par spectrométrie Auger ont été faites régulièrement, par déplacement selon  $z$  du cristal devant l'analyseur (de type hémicylindrique). Les spectres d'émission Auger indiquent toujours, en plus des pics de l'oxygène, du nickel et du cobalt, l'existence d'une faible quantité de carbone, impureté superficielle dominante de ce type d'oxyde lorsque la surface est préparée par clivage à l'air (12).

Pour caractériser la composition  $x$ , on utilise les émissions Auger à 850 eV (due au nickel) et à 780 eV (due au nickel et au cobalt). Une étude antérieure effectuée à partir de plans de clivage (001) de solutions solides  $Co_xNi_{1-x}O$  homogènes a montré que le rapport des intensités d'émission Auger à 850 eV et 780 eV correspondait assez bien à l'équation :

$$(1) \frac{I_{850 \text{ eV}}}{I_{780 \text{ eV}}} = \frac{1-x}{0.476 + 0.267x}$$

Celle-ci est calculée (12) : à partir des valeurs obtenues avec les oxydes purs NiO et CoO ; en supposant que, dans de telles solutions solides homogènes :



**Fig 2. Evolution en fonction de X des hauteurs relatives des Pics Auger**

a)  $Ni_{850}/Ni_{780} | Co_{780}$

b)  $Ni_{850}/O_{510}$

|·| Surfaces (001) de solutions solides  $Co_xNi_{1-x}O$

○ Cristal à Gradient de composition

a) Les facteurs d'intensités des émissions Auger dûs à O, Ni et Co, qui sont liés aux effets de diffraction, à l'environnement chimique des atomes, à la probabilité d'ionisation et au rendement du processus Auger, sont peu dépendants de la composition x.

b) La profondeur d'échappement des électrons Auger à 850 et 780 Volts est voisine.

c) La hauteur relative du pic Ni<sub>850</sub> est proportionnelle à la concentration des atomes de nickel.

d) Les contributions des atomes de nickel et cobalt à l'intensité du pic à 780 eV, sont proportionnelles à leur concentration relative.

Dans le cas du C.G.M. ; les valeurs obtenues rapportées à la composition x déterminée plus haut, se placent bien sur la courbe représentative de l'équation (1). (figure 2, courbe a).

Quant aux rapport Ni<sub>850 eV</sub>/O<sub>510 eV</sub> (figure 2, courbe b) ils montrent un excédent systématique d'oxygène lié certainement à la présence de groupes hydroxyl et à des impuretés du carbone toujours décelé dans ces analyses.

Tableau : I

Composition x en fonction de la distance Z selon l'axe de croissance.

Z (mm)	0	1.8	3.6	4.6	5.3	5.6	9.9	14.4	19	23.6	26.5
x	0	0.011	0.042	0.067	0.079	0.083	0.130	0.175	0.247	0.332	0.430

## 5. CONCLUSION :

La technique de la zone fondue flottante mise en œuvre à l'aide d'un four à image, a été utilisée ici, pour la première fois, pour la synthèse d'un monocristal à gradient de maille. Elle a permis d'obtenir un cristal dont la composition varie continûment entre NiO et Ni<sub>0,6</sub>Co<sub>0,4</sub>O avec un gradient de composition en l'une ou l'autre des espèces métalliques de l'ordre de 0.15 at g/At-g 0/cm. Néanmoins le gradient n'est pas strictement constant sur l'axe longitudinal de croissance du cristal. Ceci montre l'existence d'un effet diffusionnel selon z, associé au mode opératoire. Dans la mesure où les conditions de stabilité et de déplacement de la zone fondue pourraient être asservies avec précision à la composition, il semble possible de faire croître un monocristal dont la composition varierait entre NiO et CoO, avec un gradient de composition voisin.

## BIBLIOGRAPHIE

- ( 1) A. REVCOLEVSCHI et R. COLLONGUES, Comptes Rendus, Acad. Sci. 266 (1970) 140.
- ( 2) A. REVCOLEVSCHI, Rev. Int. Htes. temper. et Rafract. 7 (1970) 73.

( 3) G. DHALENNE, A. REVCOLEVSCHI et R. COLLONGUES, Mat. Res. Bull. 7 (1972) 633.

( 4) A. JOUINI : Thèse de Doctorat de 3<sup>ème</sup> cycle. Université DIJON 1980.

( 5) A. JOUINI et L. C. DUFOUR, J. Cryst. Growth. 50 (1980) 873.

( 6) F. RUSTICHELLI, Nucl. Int. Methods. 83 (1970) 124.

J. BURGEAT, J. PRIMOT et F. RUSTICHELLI, Z. Physik, 238 (1970) 140.

( 8) L. S. BIRKS, Electrons Probe Micro-analysis, Ed. Interscience Pubs, New York, 1963.

( 9) A. FREUND, P. GUINET, J. MARECHAL, F. RUSTICHELLI et F. VANONI, J. Cryst. Growth. 13/14 (1972) 726.

(10) A. VERNEUIL, Comptes Rendus, Acad. Sci. 135 (1902) 791.

(11) W. K. CHEN et N. L. PETERSON J. Phys. Chem. Solids. 34 (1973) 1093.

(12) L. C. DUFOUR, A. JOUINI, P. BRACCONI and N. FLOQUET, Proc. INV. 8, ICSS 4 and ECOSS-3. Cannes 1980 - Vacuum Technology and Vacuum Metallurgy. Ed. J. P. Langeron et L. Maurice. Vol. 2, p. 566.