



UNIVERSITE MOULOU D MAMMERI DE TIZI-OUZOU

FACULTE DES SCIENCES
DEPARTEMENT DE CHIMIE

MÉMOIRE DE MAGISTER

Spécialité : CHIMIE

Option : Physico-chimie des matériaux

Présenté par :

Rezika BAKRI épouse BOUKHALFI

Intitulé

ETUDE DU SYSTEME ZnO-AIN-ZrN

Devant le jury d'examen composé de :

M^r LAMROUS Omar	Professeur	U .M.M.T.O;	Président
M^r YEFSAH Saïd	Professeur	U .M.M.T.O;	Rapporteur
M^r KHIREDDINE Hafit	Professeur	U .A.M.Bejaïa;	Examineur

Soutenu le : 26 / 03 /2012

Remerciements

Je remercie en premier lieu Dieu le tout puissant qui m'a donné le courage pour réaliser mon travail qui a été effectué au Laboratoire physico-chimie des matériaux de Hesnaoua U.M.M.T.O.

Je tiens à remercier très vivement Monsieur YEFSAH S., Professeur à l'U.M.M.TO, pour avoir proposé ce sujet et l'intérêt qu'il a toujours témoigné à l'égard de mon travail, et les précieux conseils et les encouragements qu'il m'a prodigués.

Je voudrais exprimer ma reconnaissance à Monsieur LAMROUS O., Professeur à l'U.M.M.TO qui a bien voulu me faire l'honneur de présider le jury.

Je voudrais exprimer ma reconnaissance à Monsieur KHIREDINE H., Professeur à l'U.A.M.de Bejaia qui a bien voulu me faire l'honneur d'examiner ce travail et d'être parmi les membres de jury.

Je remercie également Madame HAMOUTENE N., chargée de cours au département de chimie, faculté des sciences U.M.M.TO pour son aide, les précieux conseils et encouragements qu'elle m'a donnés.

Je tiens à remercier Monsieur AMIROUCHE S., Ingénieur physicien Responsable du MEB d'avoir mis à notre disposition les moyens de caractérisations par Microscopie électronique à balayage.

Ma gratitude va également au personnel de la bibliothèque de la Faculté des Sciences et tous ceux qui m'ont aidée et encouragée de près ou de loin à mener à terme ce travail.

II.6 . Techniques d'analyse et de caractérisation	18
II.6.1. Caractérisations structurales	18
II.6.1. 1. Diffraction de rayons X	18
II.6.1.2. Calcul des paramètres de maille	19
II.6.1.3. Dispositif expérimental	19
II.6.2. Le microscope électronique à balayage (MEB)	21

Chapitre III : Etude thermodynamique

III.1. Diagrammes de Ellingham	24
III.1.1. Diagramme de Ellingham du système ZnO-AlN-ZrN	26
III.2. Diagrammes de volatilité	30
III.2.1. Diagramme de volatilité du système Zn-O en fonction de la pression partielle d'oxygène	30
III.2.2. Diagramme de volatilité du système Al-N en fonction de la pression partielle d'azote	35
III.2.3. Diagramme de volatilité du système Zr-N en fonction de la pression partielle d'azote	38

Chapitre IV : Résultats expérimentaux

IV.1. Etude du système ZnO-AlN	42
IV.1.1. Broyage à haute énergie du mélange	42
IV.1.2. Etude dilatométrique	43
IV.1.3 Influence du temps de broyage sur la densification des comprimés	48
IV.1.4. Influence du temps de maintien sur la densification	49
IV.1.5. Caractérisation des échantillons par microscopie électronique à balayage	50
IV.2. Etude du système ZnO-ZrN	54
IV.2.1. Broyage à haute énergie du mélange	54

IV.2.2. Etude dilatométrique	55
IV.2.3. Influence du temps de broyage sur la densification	59
IV.2.4. Influence de la température sur la densification	61
IV.3. Etude du système ZnO-ZrN-AlN	65
IV.3.1. Broyage à haute énergie du mélange	65
IV.3.2. Etude dilatométrique	66
IV.3.3. Influence du temps de broyage sur la densification	70
IV.3.4. Influence du temps de maintien sur la densification	70
IV.3.5. Caractérisation des échantillons par microscopie électronique à balayage	70
CONCLUSION GENERALE	74
<i>Références bibliographiques</i>	<i>75</i>
<i>Annexes</i>	<i>.I à XIII</i>

Notations et symboles

$\Delta_r G^\circ$: Variation de l'enthalpie libre Standard de la réaction

à $P=1\text{atm}$

$\Delta_f G^\circ$: Variation de l'enthalpie libre Standard de formation d'une espèce

$\Delta_r H^\circ$: Variation de l'enthalpie Standard de la réaction.

$\Delta_r S^\circ$: Variation de l'entropie Standard de la réaction.

T : Température de la réaction.

T° : Température ambiante : 300K

C_p : Chaleur massique à pression constante

TT : traitement thermique

br : broyé

nbr : non broyé

Introduction

Introduction :

L'oxyde de zinc de formule chimique ZnO est un composé ionique à caractère covalent. Il cristallise suivant trois structures différentes qui sont : l'hexagonale wurtzite de paramètre de maille $a=3.249 \text{ \AA}$ et $c=5.205 \text{ \AA}$ [1], la cubique zinc blende et la cubique rocksalt (structure de NaCl). Mais à la température ambiante, la structure hexagonale wurtzite est la plus stable [2].

Il est utilisé comme transistor à couche mince ; comme varistance et dans l'électronique des semi-conducteurs [3].

Les défauts atomiques que l'on rencontre généralement dans un cristal d'oxyde sont les lacunes d'oxygène ou d'atomes métalliques (atomes ou des ions manquant en sites normaux), les atomes ou les ions en position interstitielles, les défauts anti-structure c'est-à-dire les atomes du métal en position d'atomes d'oxygène ou vice-versa et l'incorporation des atomes étrangers par substitution aux atomes métalliques ou en positions interstitielles. La présence de tels défauts dans un cristal d'oxyde induit des défauts électroniques comme dans le cas de l'apparition des niveaux d'énergies dans la bande interdite du cristal.

Dans un cristal de ZnO présentant des lacunes d'oxygène, les électrons de valence des atomes de Zn en excès seront capturés par la lacune d'oxygène faisant apparaître une charge positive locale et par la suite l'apparition d'un champ coulombien additionnel. Ce champ additionnel perturbe la périodicité du potentiel cristallin, ce qui introduit des niveaux d'énergie au dessus de la bande de conduction du cristal [4]. Une situation analogue se produit lorsqu'un atome trivalent entre en substitution à un atome de zinc ou lorsqu'un atome de zinc occupe une position interstitielle.

Le nitrure d'aluminium est un composé covalent à caractère légèrement ionique de structure hexagonale de paramètre de maille $a=3.104 \text{ \AA}$ et $c=4.965 \text{ \AA}$ [5].

Par ailleurs le nitrure de zirconium de structure cubique à face centrée de paramètre de maille $a=4.56$ [6] ; présente également une liaison à caractère covalente.

L'oxyde de zinc, le nitrure d'aluminium et le nitrure de zirconium cristallisent dans le système hexagonal ou cubique à faces centrées par conséquent par respect à la loi de VEGARD, établie bien sûr pour les oxydes, la formation d'une solution solide entre ZnO et AlN ou ZnO et ZrN est tout à fait envisageable. De telles solutions solides présenteraient des

défauts cationiques et anioniques, liés aux charges des cations Al^{3+} et Zr^{3+} et à l'anion N^{3-} , qui sont potentiellement modificateurs des propriétés électriques de l'oxyde de zinc.

Nous nous sommes proposés d'étudier le système ZnO-AlN-ZrN lequel à notre connaissance n'a pas encore été abordé.

Après une introduction nous avons fait une synthèse sur les travaux récents se rapportant au sujet et à laquelle nous avons dédié le premier chapitre.

Dans le chapitre 3 nous avons établi les droites d'Ellingham ainsi que les diagrammes de volatilité se rapportant aux composés ZnO, AlN et ZrN.

Les chapitres 2 et 4 sont consacrés respectivement aux Techniques expérimentales et aux résultats expérimentaux obtenus pour les systèmes (ZnO ó AlN), (ZnO ó ZrN) et (ZnO-AlN-ZrN). Enfin nous terminons par une conclusion générale.

Chapitre I
Synthèse
bibliographique

Synthèse Bibliographique

Ce chapitre est consacré à la présentation des propriétés physico-chimiques du zinc ; de l'aluminium ; du zirconium ; de l'oxyde de zinc ; du nitrure d'aluminium et du nitrure de zirconium .

I.1. L'oxyde de Zinc

I.1.1. Méthodes de fabrication de l'oxyde de Zinc

L'oxyde de zinc est un composé inorganique de formule chimique ZnO ; il est sous forme de poudre blanche ; la poudre est largement utilisée comme additif dans de nombreux matériaux comme les céramiques, verre, ciment, les lubrifiants [7], les peintures, les adhésifs, les mastics, les piles, les retardateurs de feu. L'oxyde de zinc est présent dans la croûte terrestre comme un zincite minérale [8] ; mais la majorité d'oxyde de zinc utilisé dans l'industrie est produit par synthèse .

L'oxyde de zinc est un semi-conducteur d'un grand intérêt technologique comme le montrent plusieurs publications [9,10]. Cet intérêt est dû aux perspectives qu'il offre pour des applications en électronique et ce, grâce à sa large bande interdite d'environ 3,3 eV à 300°C [2]. Il est utilisé aussi comme substrat pour la fabrication des couches de GaN, un autre matériau utilisé pour la fabrication des dispositifs émettant dans la région du bleu à l'ultraviolet, vu le faible désaccord de maille qu'il présente avec le ZnO (1,8%) [2].

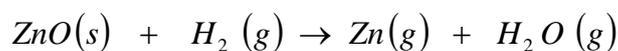
L'étude des propriétés du ZnO remonte à plusieurs années. En effet, les paramètres de la maille du ZnO ont été rapportés par Bunn en 1935, et les propriétés optiques tel que l'indice de réfraction par Mollwo en 1954. En terme de dispositifs à base de ZnO , une photodiode a été réalisée par Prapak 1967 dans laquelle le Cu_2O est utilisé comme semi-conducteur de type p [2].

Pour élaborer des cristaux de ZnO, trois méthodes ont été utilisées :

La méthode hydrothermique [4,11], croissance à partir de la phase vapeur [4] et la croissance à partir du ZnO en fusion (méthode de tirage en creuset) [12].

La méthode hydrothermique est une technique qui utilise des germes monocristallins de ZnO suspendus par un fil en platine et des agrégats de ZnO mélangés avec une solution de KOH placés dans un creuset en platine. La partie où sont suspendus les germes de ZnO est séparée de celle contenant les agrégats et la solution par un diaphragme. Le creuset est fermé ensuite placé dans un autoclave. La partie inférieure de l'autoclave est chauffée à la température requise, tandis que la partie supérieure est refroidie. Sous l'effet du gradient de température, le ZnO passe de la partie inférieure via le diaphragme vers la partie supérieure ce qui induit la croissance des germes en cristaux.

Une autre technique qui permet d'élaborer des cristaux de ZnO de bonne qualité est le transport en phase vapeur. Dans cette technique la réaction se produit dans un tube horizontal fermé. Comme source de ZnO, on utilise une poudre de ZnO, d'une très bonne qualité, dans l'extrémité chaude (portée à une température d'environ 1150°C). Les vapeurs obtenues sont transportées vers l'extrémité refroidie du tube (température d'environ 1100°C) par un gaz porteur qui est généralement H₂. La réaction la plus probable dans la zone chaude est la suivante :



La croissance du ZnO dans l'extrémité froide du tube se passe suivant la réaction inverse assistée par un germe monocristallin. Le temps nécessaire pour l'élaboration des cristaux de diamètre de 1cm par cette technique est compris entre 150 à 175h.

I.1.2 Structure cristalline

La majorité des semi-conducteurs binaires du groupe II-VI cristallisent dans la structure cubique zinc blende ou hexagonale du type wurtzite où chaque anion est entouré de quatre cations qui se situent aux sommets d'un tétraèdre et vice-versa. Cette coordination tétraédrique est de type de la liaison sp^3 . Ces matériaux ont aussi un caractère ionique appréciable.

L'oxyde de zinc fait partie de ces composés binaires, il se situe entre les cristaux ioniques et les cristaux covalents. Il se cristallise suivant trois structures différentes qui sont : l'hexagonale wurtzite, la cubique zinc blende et la cubique rocksalt (structure de NaCl) représentées sur la figure I.1

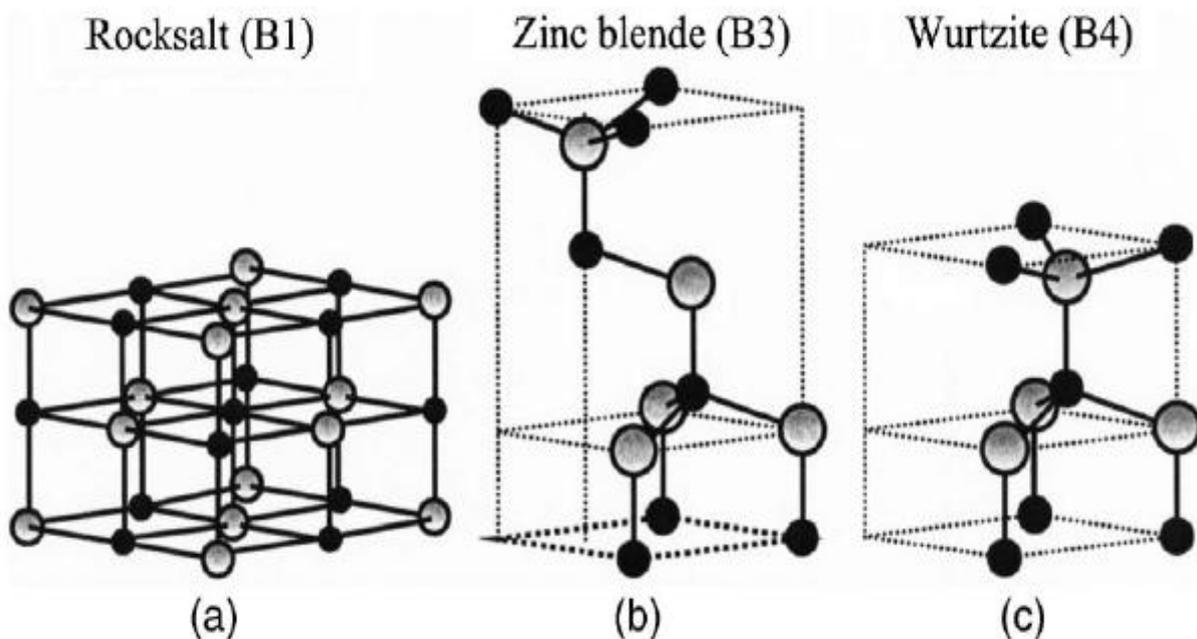


Figure I.1. Représentation schématique de la structure de ZnO (a) cubique rocksalt, (b) cubique zinc blende et (c) hexagonale wurtzite. Les sphères grises représentent les atomes de Zn et les noires ceux d'oxygène [2].

Dans les conditions standards, la structure hexagonale wurtzite est la plus stable thermodynamiquement. Tandis que la cubique zinc blende n'est obtenue que dans le cas de croissance sur substrats cubiques et la structure rocksalt n'est obtenue que sous des pressions relativement élevées [2].

La structure wurtzite à une maille hexagonale avec deux paramètres \bar{a} et \bar{c} , dont le rapport $\frac{c}{a} = \sqrt{\frac{8}{3}} = 1,633$. Elle appartient au groupe d'espace $P6_3mc$. Une représentation schématique de cette maille est donnée sur la figure I.2. Elle est composée de deux mailles hexagonales compactes, comportant chacune un seul type d'atome, décalée l'une par rapport à l'autre suivant la direction de l'axe \bar{c} , dans le cas d'une structure idéale, d'une distance $u = \frac{3}{8}c = 0,375c$ (u est défini comme étant la longueur de la liaison Zn - O parallèle à l'axe \bar{c}). Dans le cas d'un cristal réel, cette structure dérive de l'arrangement idéal par un changement du rapport $\frac{c}{a}$ ou du paramètre u . Il est à noter qu'il existe un lien entre le rapport $\frac{c}{a}$ et le paramètre u de telle sorte que si le rapport $\frac{c}{a}$ diminue le paramètre u augmente afin que les distances tétraédriques restent inchangées lors de la distorsion des angles du tétraèdre. Cette distorsion est due aux fortes interactions polaires des plans de zinc avec ceux de l'oxygène [2].

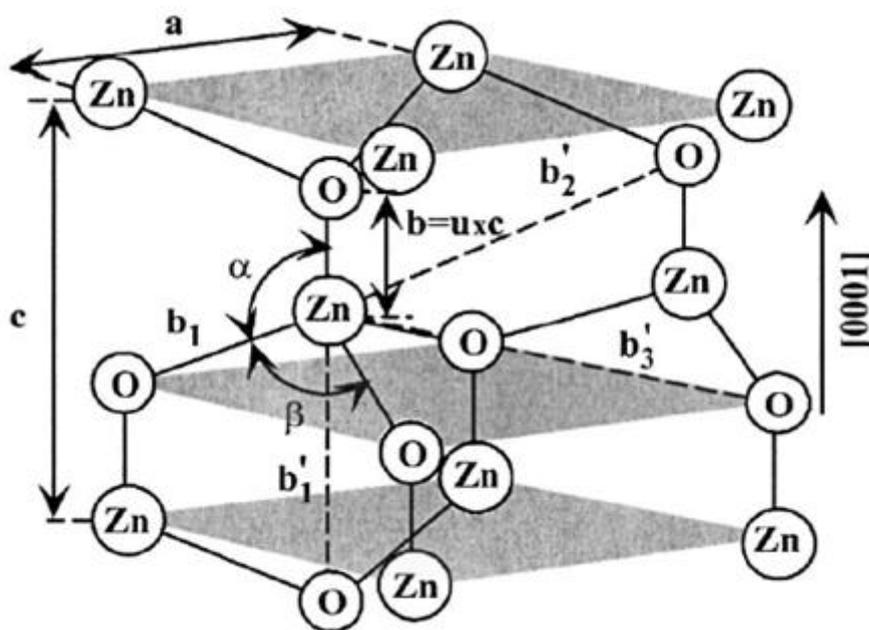


Figure I.2. Représentation schématique de la structure wurtzite[2].

I.1.3. Propriétés physico-chimiques de l'oxyde de zinc

L'oxyde de zinc se présente sous forme d'une poudre blanche dont les caractéristiques physico-chimiques sont les suivantes [1, 13] :

- La masse molaire : $M=81.37\text{g}$.
- Une température de fusion très élevée : 1975°C .
- Mode de réseau hexagonale.
- Paramètre de maille $a=3.249\text{Å}$, $c=5.205\text{Å}$.
- La densité : $d=5.06\text{g/cm}^3$.
- La force de la liaison chimique O-Zn est de 66 kcal/mol .
- Une résistivité électrique à 1073°K = $67\text{ }\Omega\cdot\text{m}$ et à 1623°K = $1.2\cdot 10^{-2}\text{ }\Omega\cdot\text{m}$.
- Il se volatilise entre 1370°C et 1400°C et se dissocie à 1950°C .
- La pression de la vapeur de ZnO à 1300°C est de 200N/m^2 à 1400°C est de 400N/m^2 et à 1500°C est de 1387 N/m^2 .
- L'oxyde de zinc n'est pas soluble dans l'eau.
- Il réagit avec l'oxyde de baryum suivant la réaction :

$$\text{ZnO (s) + BaO(s)} \longrightarrow \text{BaZnO}_2 \text{ (s)} \text{ à } 1100^\circ\text{C}.$$
- Il est soluble dans l'acide chlorhydrique et forme ZnCl_2 .
- Il est soluble dans l'acide acétique et forme l'acétate de zinc de formule $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$.

I.1.4. Propriétés physico-chimiques du zinc

Le Zinc est une poudre grise dont les caractéristiques sont les suivantes [1,5,13,14] :

- Numéro atomique : $Z=30$.
- Masse atomique : $M=65.38\text{g}$.
- Mode du réseau : Hexagonale .
- Paramètre de maille : $a=266.5\text{pm}$; $c= 494.7\text{pm}$.
- Température de fusion : $T_f=419.58^\circ\text{C}$.
- Température d'ébullition : $T_{\text{ebu}}=907^\circ\text{C}$.
- Densité : $d=7.14\text{g/cm}^3$.
- Rayon ionique Zn^{2+} : 0.74Å .

I.2. Le nitrure d'aluminium

La découverte du nitrure d'aluminium remonte à 1862 (F. Briegler et A. Geuther) et la première synthèse a été réalisée en 1877 (J.W. Mallets). Pendant plus de 100 ans, ce produit est resté une curiosité de la chimie et ce n'est qu'en 1984 que la technique de sa production a évolué [15].

Jusqu'au début des années 1990, les poudres obtenues étaient mal caractérisées et leur qualité n'était pas constante, ce qui rendait difficile l'utilisation de l'AlN pour en faire des céramiques et par conséquent, la mise au point d'encres de métallisation était pratiquement impossible [15].

I.2.1. Obtention du nitrure d'aluminium

Le nitrure d'aluminium peut s'obtenir par plusieurs procédés de synthèse [5] :

- Par union directe de l'azote et de l'aluminium à une température d'environ 700°C.
- Par action à chaud de l'azote sur le sulfure d'aluminium.
- Par action de l'azote à une température de 1500°C à 1800°C sur un mélange pulvérulent d'alumine et de charbon :



I.2.2. propriétés physico-chimiques du nitrure d'aluminium [5]

- Le nitrure d'aluminium se présente sous forme de poudre jaune ,se cristallise dans le système hexagonale de paramètre : $a=3.104\text{Å}$; $c=4.965\text{Å}$.
- La masse molaire : $M=40.978\text{g}$.
- Une température de fusion très élevée : 2200°C sous 4 atm
- Sa densité est de 3.05g/cm^3 .
- La force de la liaison chimique N-Al est de $71\pm 23\text{ kcal/mol}$
- Il se dissocie à 1900°C. Sa température de formation est de 1100°C et il se décompose 1400°C.
- Il n'est pas un bon conducteur d'électricité .
- A chaud le nitrure d'aluminium qui n'est pas attaqué par l'hydrogène se décompose par l'oxygène suivant la réaction :



- Dans le cas de poudre d'AlN, c'est à partir de 550°C que l'on commence à observer une oxydation. Pour des céramiques en AlN, il faut atteindre 900°C pour commencer à former une couche d'oxyde[15] .

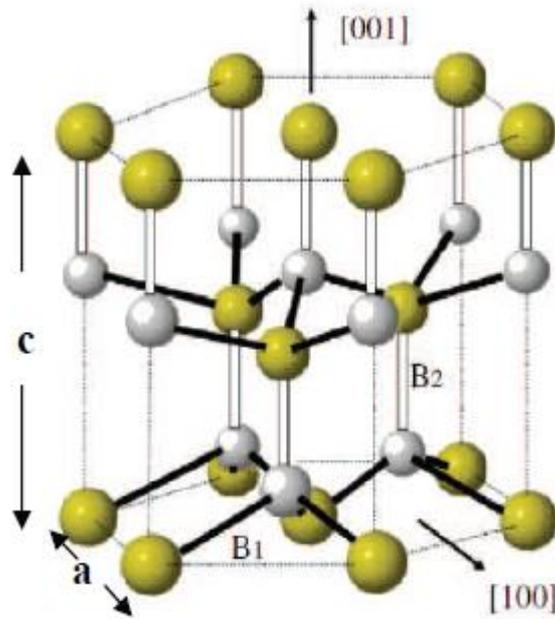


Figure I.3. Représentation schématique de la structure de AlN. Al et N sont représentés respectivement par des sphères jaunes et grises [16]

I.2.3. Propriétés physico-chimiques de l'aluminium

L'aluminium est un métal blanc ;il peut apparaître sous différentes couleurs en particulier brunâtre ou bleu ses caractéristiques sont les suivantes [13,5] :

- Numéro atomique : $Z=13$.
- Masse atomique : $M=26.9815\text{g}$.
- Mode du réseau : Cubique à face centré .
- Paramètre de maille : $a= 2.7015\pm 0.00002$.
- Température de fusion : $T_f=660.37^\circ\text{C}$.
- Température d'ébullition : $T_{ebu}=2467^\circ\text{C}$.
- Densité : $d=2.702\text{g/cm}^3$.
- Rayon ionique Al^{3+} : 0.51Å .

I.3. Le nitrure de zirconium

I.3.1. propriétés physico-chimiques du nitrure de zirconium

De formule chimique ZrN et de structure cristallographique cubique à face centrée et de paramètre de maille 4.56\AA [6]. Sa masse molaire $M=105.23\text{g}$; sa densité $d=7.09\text{g/cm}^3$; sa température de fusion est très élevée $T_f=2980\pm 50\text{ }^\circ\text{C}$; c'est un composé très stable car l'énergie de liaison est très importante N-Zr est de $135\pm 6\text{ Kcal/mol}$ [13].

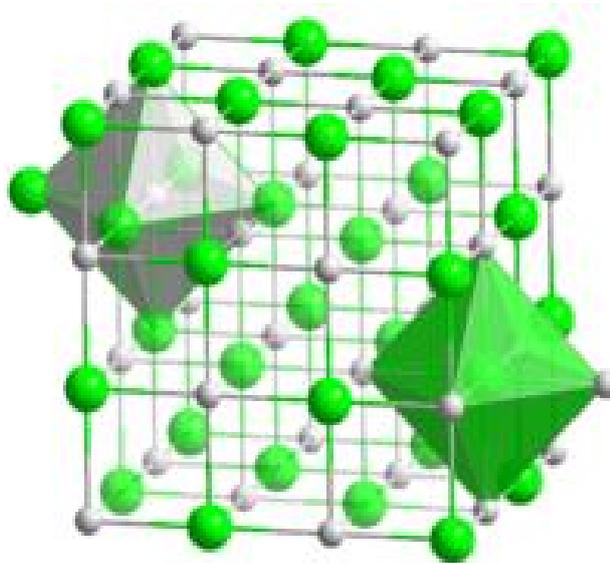


Figure I.4. Représentation schématique de la structure de ZrN . Zr et N sont représentés respectivement par des sphères vertes et grises .

I.3.2 Utilisation du nitrure de zirconium

Le nitrure de zirconium est un revêtement céramique appliqué par dépôt physique en phase vapeur. Il présente un ensemble de propriétés particulièrement intéressantes pour les taraudages de l'aluminium et des alliages d'aluminium, laiton, cuivre et alliages de titane.

I.3.3. Propriétés physico -chimiques du zirconium[13,17]

- Numéro atomique : $Z=40$.
- Masse atomique : $M=91.22\text{g}$.
- Mode du réseau : à $T<863^\circ\text{C}$ hexagonal compact et à $T>863^\circ\text{C}$ cubique à face centrée.
- Température de fusion : $T_f=1852\pm 2^\circ\text{C}$.
- Température d'ébullition : $T_{\text{ebu}}=4377^\circ\text{C}$.
- Densité : $d=6.5\text{g/cm}^3$.
- Rayon Ionique Zr^{4+} : 0.79Å .

Chapitre II
Matières premières
et
Techniques
expérimentales

Ce chapitre traite essentiellement des méthodes de fabrication des pastilles ; les traitements thermiques subis par les pastilles et les différentes techniques que nous avons utilisées pour les caractériser.

II.1. Matières premières

La poudre de l'oxyde de zinc utilisée est un produit Riedel-deHaen de pureté 99%. Le diagramme des rayons X ne représente que les pics de la phase ZnO.

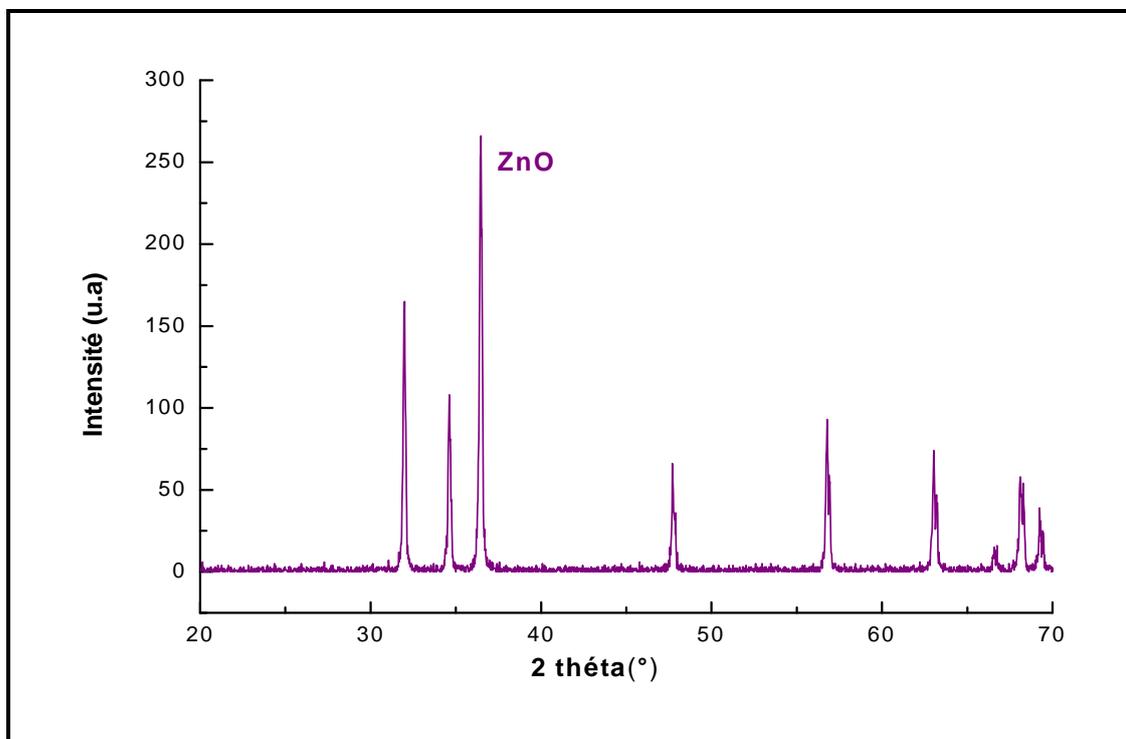


Figure II.1. Spectrogramme de diffraction des rayons X de ZnO

La poudre de nitrure de zirconium utilisée est un produit Alfa Aesar de pureté 99.5 %. Le diagramme des rayons X ne représente que les pics de la phase ZrN.

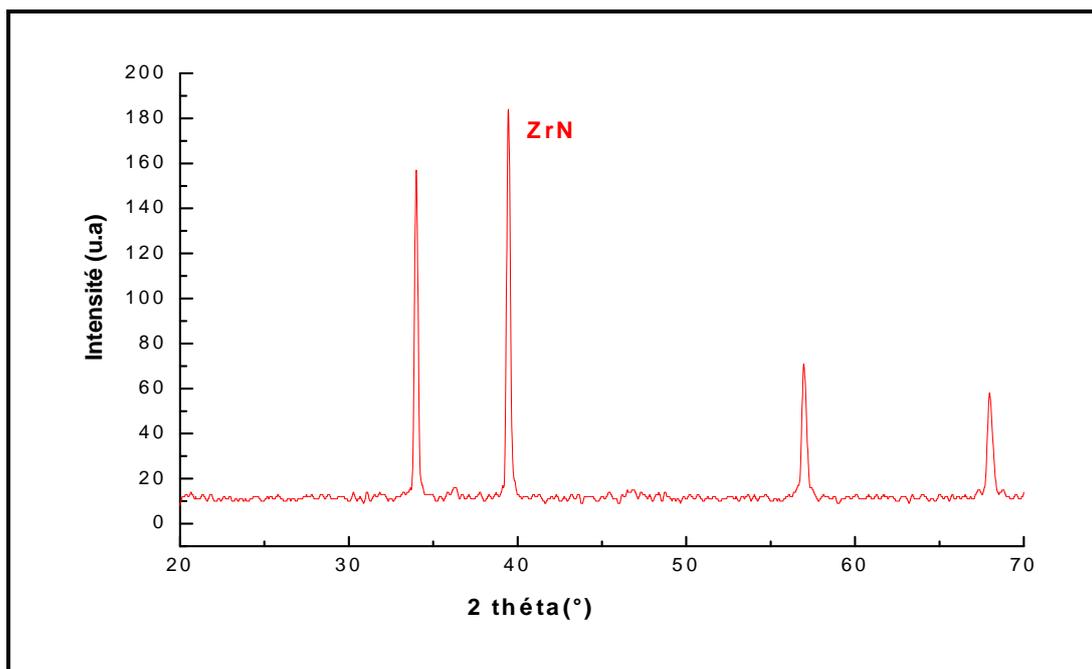


Figure II.2. Spectrogramme de diffraction des rayons X de ZrN

La poudre de nitrure d'aluminium utilisée est un produit STARK de pureté 99 %.
Le diagramme des rayons X ne représente que les pics de la phase AlN.

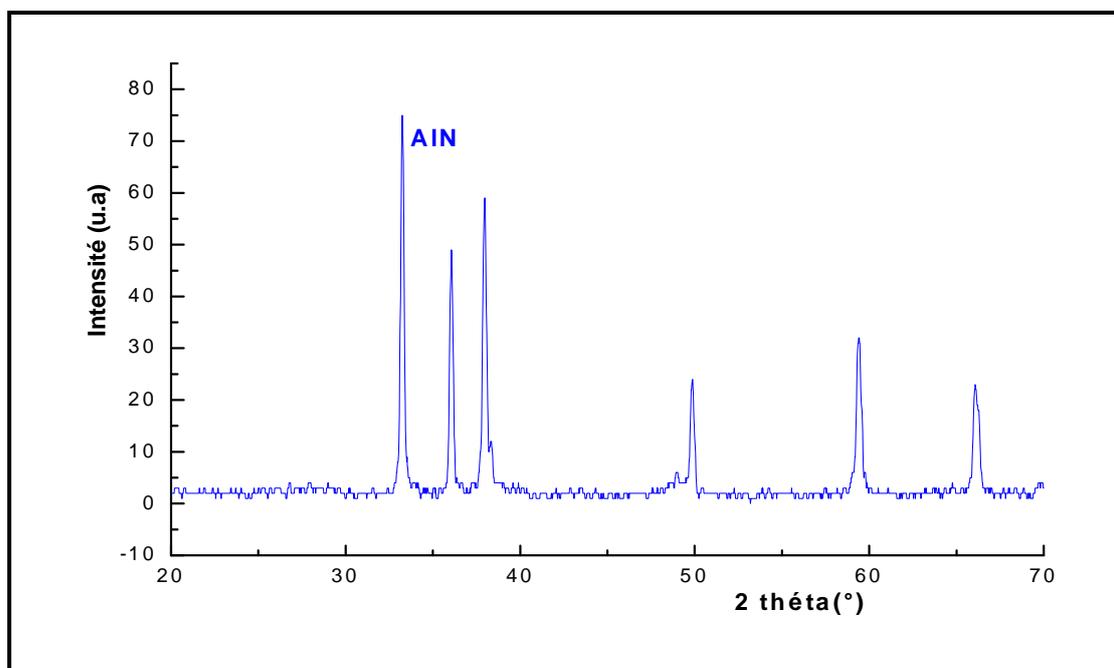


Figure II.3. Spectrogramme de diffraction des rayons X de AlN

II.2. Broyage des poudres

Nos poudres ont été broyées dans un vibro-broyeur de type SPEX 8000 :

Il comprend un conteneur fixé à une came qui transforme le mouvement de rotation du moteur électrique de 1725 tr/min en un mouvement vibratoire dans les trois directions de l'espace grâce à un système de ressort.

Dans notre cas, nous avons utilisé une jarre en agate et des billes de diamètre 11.1mm ; 10.9mm ; 4.5mm en agate.



Figure .II.4. : Broyeur vibratoire type SPEX 8000

Le rapport [masse des billes/masse de la poudre] choisi est de 5. Les billes utilisées sont au nombre 3, dont une petite de masse 0.45 g, une moyenne de masse 1.8 g et une grande de masse 1.9 g, ce qui nous fait une masse totale de 4.15 g.

II.3. Compactage

Après broyage, pesée et homogénéisation, la poudre est transformée en pastille par compression uni-axiale sur un ensemble presse hydraulique à pastilleuse cylindrique (figure II.5.). La pastilleuse constituée d'un corps cylindrique de diamètre 13 mm dans lequel coulisse deux pistons, subit une pression (pouvant aller jusqu'à 156 KN) exercée par la presse hydraulique par pompage d'huile.

Une fois la pastilleuse nettoyée et la poudre mise entre les deux pistons de la pastilleuse, et que celle-ci est bien fixée à l'aide de la tige de fixation, le levier de pompage est utilisé pour lui communiquer une force de compression jusqu'à la valeur souhaitée sur le manomètre (dans notre cas $F=40\text{KN}$ d'où la pression est de 300MPa). Puis la tige est relâchée, et la pastille peut être extraite.



Figure II.5. Presse uni-axiale

II.4. Le four de traitement thermique de frittage

Nos traitements thermiques ont été effectués dans un four tubulaire électrique (figure II.6.).

Il est constitué d'un tube en céramique à l'intérieur duquel se trouve une tige en céramique portant le porte-échantillon (une nacelle en alumine), un résistor en carbure de silicium entouré d'une brique réfractaire permettant d'atteindre des températures de $1400\text{ }^{\circ}\text{C}$. Un régulateur électronique de type EURO THERM 94 compare l'information transmise par un thermocouple placé sur la paroi extérieure du tube et agit sur le circuit de puissance qui envoie des impulsions électrique au résistor, ce qui permet des vitesses de chauffe plus ou

moins rapides. Le traitement se fait sous vide ou atmosphère contrôlée (l'azote dans notre cas) grâce à un circuit constitué de pompe à vide, d'une bouteille de gaz neutre et d'un dispositif d'échappement de gaz dilatés branchés sur la partie supérieure du four.

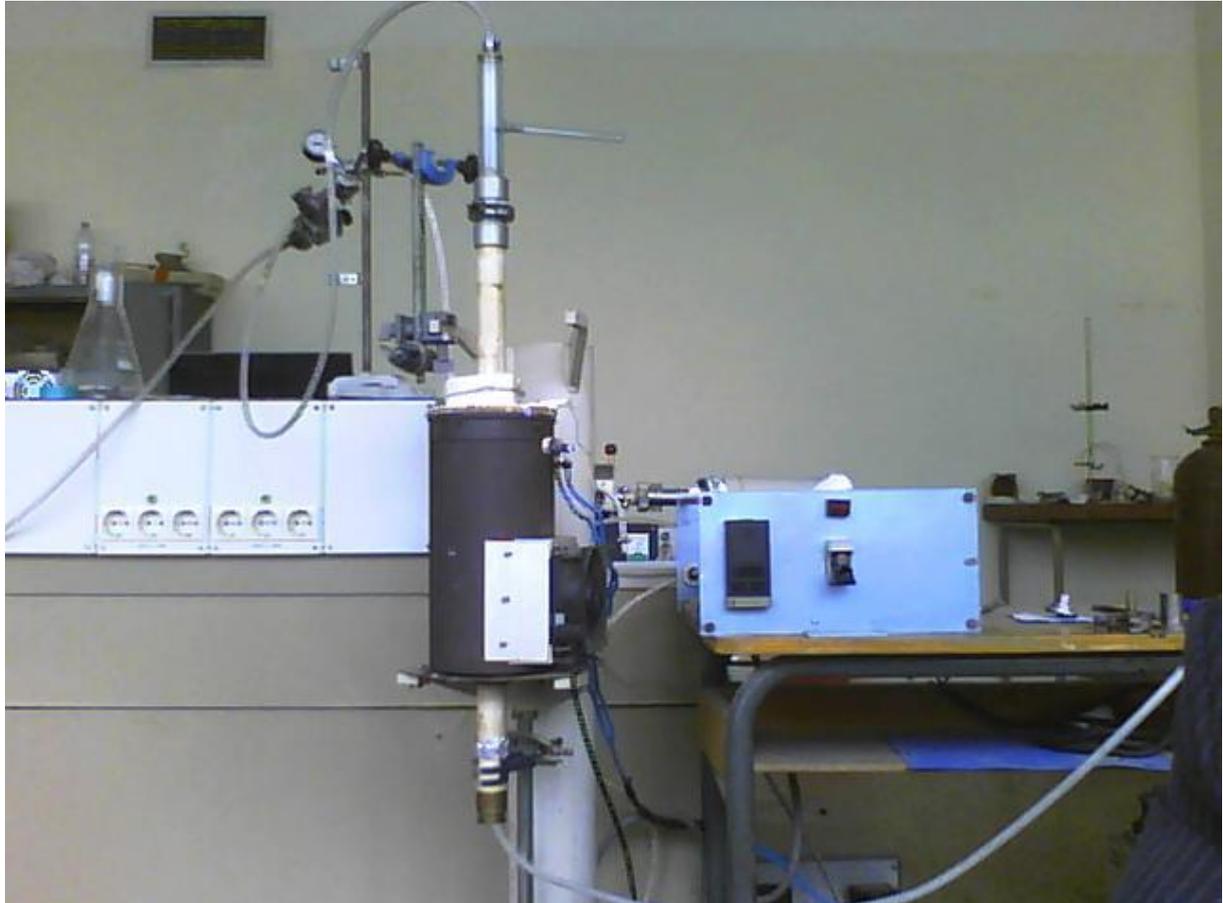


Figure II.6. Le four tubulaire

II.5. Le Dilatomètre

Le dilatomètre utilisé pour nos expériences est du type DIL 402C de marque NETZSCH.

Il est constitué de :

- Un four connecté à un circuit de refroidissement et de gaz protecteur (azote ou argon).
- Un régulateur de température, et un contrôleur couplé à un ordinateur permet d'injecter les paramètres de traitement et de traiter les données après traitement.

- Un palpeur placé à l'intérieur du four et relié à un capteur inductif permet de suivre la variation de l'épaisseur de l'échantillon grâce à un signal électrique envoyé à l'ordinateur.
- Un thermocouple placé à l'intérieur du four permet la mesure de la température qui est alors enregistré par l'ordinateur.

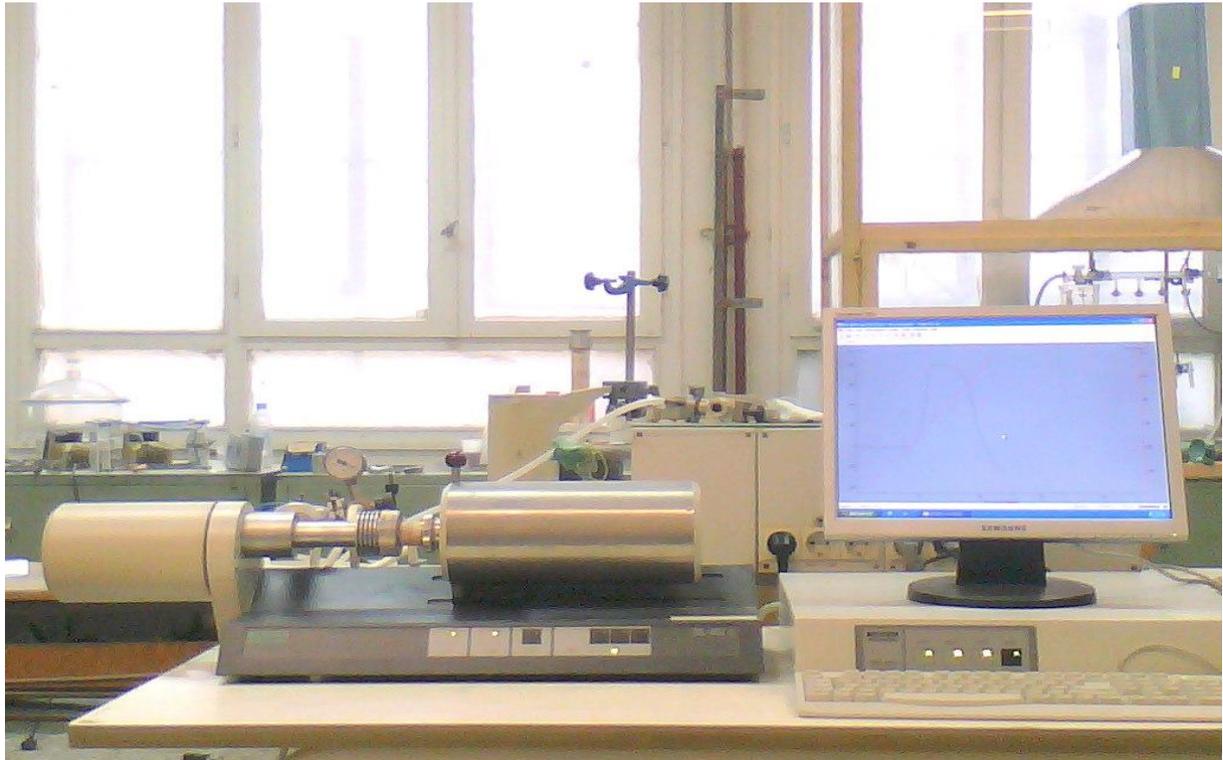


Figure II.7. Le dilatomètre

Après traitement thermique, on obtient une courbe de la variation de l'épaisseur de l'échantillon en fonction de la température et du temps. Cette variation de l'épaisseur est

donnée par : $\frac{\Delta L}{L_0} = \alpha(\Delta T, t)$

L_0 = épaisseur ou longueur initiale de l'échantillon ;

ΔL = variation de la longueur ou de l'épaisseur proportionnelle à la température et au temps ; T = température ; t = temps.

II.6 . Techniques d'analyse et de caractérisation

II.6.1. Caractérisations structurales

II.6.1. 1. Diffraction de rayons X

La diffraction de rayons X est une méthode utilisée pour identifier la nature et la structure des matériaux cristallisés elle permet également de confirmer l'état amorphe des matériaux non cristallins . Pour les matériaux présentant les caractéristiques de l'état cristallin, c'est-à-dire un arrangement ordonné et périodique des atomes qui les constituent. Dans ces matériaux, les atomes s'organisent en plans réticulaires qui sont désignés par les indices (h, k, l) appelés indices de Miller [18]. Pour trouver les indices, on prend les inverses des points où le plan coupe les axes a, b et c . Les trois plus petits entiers d'un même rapport définissent les indices du plan [19].

En éclairant une famille de plans réticulaires avec un rayonnement de longueur d'onde suffisamment petite on peut obtenir un phénomène de diffraction.

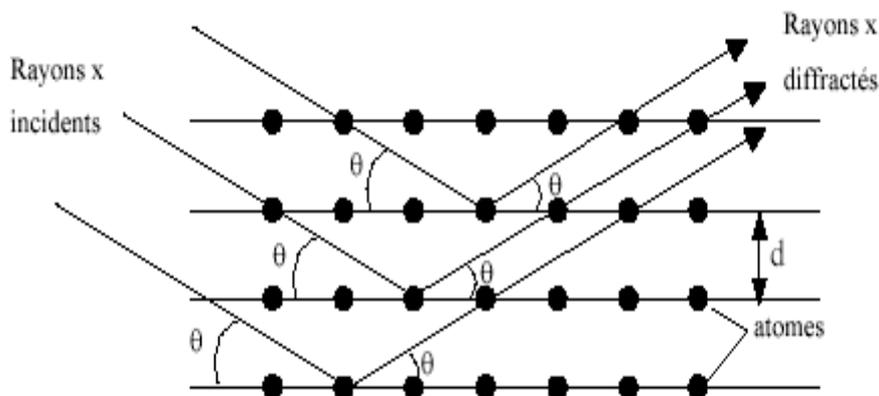


Figure II.8. Famille de plans réticulaires de distance d , sur lesquels diffracte un faisceau de rayons X.

Les rayons X, qui ont des longueurs d'onde inférieures à 1 nm, permettent d'observer ces phénomènes de diffraction par les cristaux. Ainsi, en éclairant un cristal avec un faisceau de rayons X, on obtient une figure de diffraction constituée de pics caractéristiques des plans réticulaires diffractant. La position de chaque pic, c'est à dire l'angle de diffraction, dépend de l'orientation et de la distance réticulaire de la famille de plans diffractant.

Cet angle vérifie la relation de Bragg:

$$2 d_{h,k,l} \sin(\theta) = \lambda \quad (1)$$

Où $d_{h,k,l}$ est la distance réticulaire des plans d'indices (h,k,l) et λ la longueur d'onde des rayons X utilisés.

II.6.1.2. Calcul des paramètres de maille

Pour chaque type de structure cristalline (cc, cfc, hcp), la connaissance de la position de chaque pic et des indices (h, k, l) des plans diffractant associés permet de calculer les paramètres de maille. Par exemple, le paramètre de maille des matériaux de structure cubique est relié aux indices (h, k, l) et à la position des pics $d_{h,k,l}$ par la relation suivante [18]:

$$d_{h,k,l} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (2)$$

II.6.1.3. Dispositif expérimental

Le dispositif utilisé est un diffractomètre **BRUKER AXS D8 ADVANCE** (photographie de la figure II.9.) disponible au laboratoire de physico-chimie de l'université de Tizi-Ouzou. Le diffractomètre suit une géométrie de type Bragg Brentano représenté sur la figure II.10.

Il est constitué d'une source de rayons X utilisant une anticathode de cuivre et émettant un faisceau de rayons X divergent, d'un monochromateur arrière en graphite permettant d'éliminer la radiation K_{β} du cuivre, et d'un détecteur permettant de recueillir les rayons diffractés par l'échantillon. La source et le détecteur sont situés sur un cercle centré sur l'échantillon, appelé cercle goniométrique. La source est fixe, alors que l'échantillon et le détecteur se déplacent aux vitesses angulaires respectives ω et 2ω . Ainsi, le détecteur, placé à un angle 2θ (θ étant l'angle de Bragg), enregistre les raies de diffraction obtenues sous un angle d'incidence égal à θ . Pour caractériser nos couches, le détecteur effectue une rotation de 20° à 70° .



Figure II.9. Photographie du diffractomètre BRUKER AXS D8 ADVANCE .

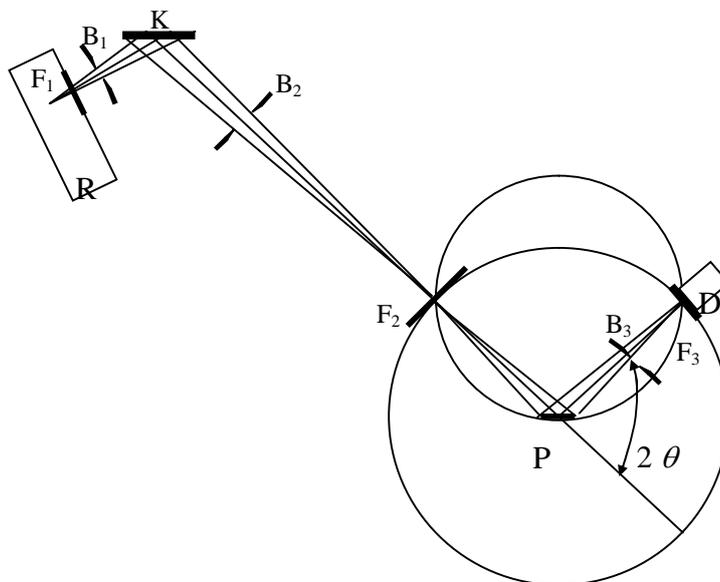


Figure II.10. Représentation schématique de la géométrie Bragg Brentano.
R : source de rayons X ; D : détecteur ; F₁, F₂ et F₃ lentilles de focalisation ;
K : miroir ; B₁, B₂ et B₃ diaphragmes ; P : échantillon.

Les différentes familles de plans qui diffractent sont repérées par des angles θ et elles sont identifiées au moyen des fiches du Joint Committee on Powder Diffraction Standard (J.C.P.D.S) . Ces fiches donnent les valeurs des angles θ en fonction des indices de Miller (h,k, l) correspondant à chaque famille de plans, obtenue au moyen de la loi de Bragg citée précédemment.

- **procédure**

L'exploitation se fait par ordinateur à l'aide du logiciel DIFFRACT PLUS qui permet de régler tous les paramètres de l'expérience et l'acquisition des données sous forme de fichier de type (.RAW) contenant les valeurs des intensités diffractées en fonction de l'angle de diffraction de 2θ .

II.6.2. Le microscope électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage est une technique puissante d'observation de la topographie des surfaces. Elle est fondée sur la détection des rayonnements émergents d'un échantillon sous l'impact d'un faisceau d'électrons balayant sa surface.

Un microscope électronique à balayage, est essentiellement constitué :

ó d'un canon à électrons

ó d'une colonne maintenue sous vide secondaire

ó d'un ensemble de lentilles électromagnétiques appelés condenseurs

ó d'une platine porte-objet permettant de déplacer l'échantillon dans les 3 directions

ó de détecteurs permettant d'analyser les rayonnements émis par l'échantillon.

ó d'un système de visualisation d'images.

La source d'électrons est un filament de tungstène parcouru par un courant qui permet de le chauffer, produisant ainsi l'émission d'électrons. L'accélération de ces électrons est réalisée par l'anode (plaque métallique percée d'un trou), portée à une tension positive (ajustable de 0.5 à 45 kV) par rapport au filament (cathode). Une autre plaque (le wehnelt) polarisée négativement, placée entre cathode et anode et portée à un potentiel négatif, a pour rôle de focaliser le faisceau électronique. L'ensemble de ce dispositif constitue le canon à électrons.

A la sortie du canon, le flux d'électrons est guidé le long de la colonne par des lentilles magnétiques (bobines électromagnétiques) puis focalisé sur la surface de l'échantillon à l'aide d'une autre lentille jouant le rôle d'objectif.

Enfin, des bobines déflectrices déplacent le spot du faisceau électronique à la surface de l'échantillon.

Le principe de la microscopie électronique à balayage consiste à utiliser un faisceau d'électrons très fin qui explore la surface de l'échantillon en la balayant point par point et ligne par ligne. Le signal recueilli par le détecteur est transmis à un écran cathodique dont le balayage est parfaitement synchronisé avec le balayage du faisceau incident.

L'interaction du faisceau d'électrons avec la matière conduit à l'émission d'électrons de différentes énergies et de rayonnements : électrons secondaires, électrons rétrodiffusés, électrons Auger, rayons X et cathodoluminescence.

Avec le MEB classique, équipé des détecteurs adaptés, trois informations distinctes peuvent être exploitées : l'imagerie en électrons secondaires, l'imagerie en électrons rétrodiffusés et la micro-analyse X. Un détecteur de rayons X à dispersion d'énergie est couplé au MEB.

Le grossissement du microscope est donné par le rapport (L / l) de la longueur L de la ligne de balayage horizontale de l'écran d'affichage à la longueur l de la ligne correspondante balayée par le faisceau d'électrons primaires sur l'échantillon.

Le (MEB) dont dispose l'université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou Est de type Philips ESEM XL 30 à filament en tungstène ; couplé à un système complet de microanalyse par dispersion d'énergie(EDS).



Figure II.11. Photographie du MEB

Chapitre III
Etude
thermodynamique

L'étude thermodynamique va nous permettre de rechercher théoriquement les conditions favorables de formation d'une phase nouvelle.

Dans notre étude nous nous sommes limités à rechercher les domaines de stabilité des espèces dont nous possédons les données thermodynamiques, en établissant les diagrammes d'Ellingham et les diagrammes de volatilité.

III.1. Diagrammes d'Ellingham

Les diagrammes d'Ellingham nous permettent de prévoir la faisabilité d'une réaction ainsi que les conditions expérimentales favorables à son déroulement. De plus il est nécessaire de tenir compte des considérations cinétiques afin d'envisager le processus réactionnel.

La connaissance des divers équilibres possibles entre les métaux et leurs oxydes sert de base à l'élaboration des diagrammes d'Ellingham, construction fondamentale pour l'interprétation [20] :

- de la corrosion des métaux par voie sèche.
- de l'élaboration des métaux par réduction de leurs oxydes.
- ces diagrammes sont tracés à $P=1\text{atm}$

a. Convention :

Pour pouvoir comparer directement les conditions de formation de divers oxydes à partir des métaux correspondants, il est impératif de se fixer un point commun.

Par convention, l'équation-bilan de la réaction d'obtention de l'oxyde à partir d'un élément ne mettra en jeu qu'une seule mole de dioxygène.



b. Approximation de Ellingham :

Si l'on écrit la variation d'enthalpie libre de la réaction (1) ci-dessus, on aura :

$$\Delta_r G_1^\circ(T) = \Delta_r H_1^\circ(T) - T \Delta_r S_1^\circ(T) \quad \text{..(a)}$$

La valeur de ces grandeurs à la température T s'obtient par utilisation des relations de Kirchhoff [21] que l'on peut écrire sous la forme :

$$\Delta_r H_1^\circ(T) = \Delta_r H_1^\circ(T^\circ) + \int_{T^\circ}^T \Delta C_{p_1} dT \quad \text{..(b)}$$

$$\Delta_r S_1^\circ(T) = \Delta_r S_1^\circ(T^\circ) + \int_{T^\circ}^T \Delta C_{p_1} \frac{dT}{T} \quad \text{(c)}$$

L'approximation de Ellingham tient compte du fait de l'absence de changement de phase, et les expressions précédente s'écrivent :

$$\Delta_r H_1^\circ(T^\circ) \gg \int_{T^\circ}^T \Delta C_{p_1} dT \quad \text{et} \quad \Delta_r S_1^\circ(T^\circ) \gg \int_{T^\circ}^T \Delta C_{p_1} \frac{dT}{T}$$

On a alors :
$$\Delta_r G_1^\circ(T) = \Delta_r H_1^\circ(T^\circ) - T \Delta_r S_1^\circ(T^\circ) \quad \text{(d)}$$

III.1.1. Diagramme d'Ellingham du système ZnO-AlN-ZrN

Nous considérons le cas d'un système fermé où l'équilibre thermodynamique est réalisé en tout point. Les espèces du système (ZnO-AlN-ZrN) à prendre en compte sont celles répertoriées dans les tables thermodynamiques Kubaschewski [22] :

ZnO(s) ; Zn(s) ; Zn(g) ; AlN(s) ; Al(s) ; Al(g) ; Al(l) ; Zr(s) ; Zr(g) ; ZrN(s).

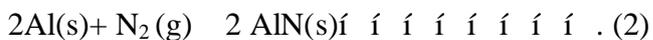
L'équation permettant le tracé du diagramme d'Ellingham est de la forme :

$${}_rG^\circ = f(T)$$

En général, on porte sur l'axe des abscisses, T(K) et sur l'axe des ordonnées ${}_rG^\circ$ (J/mol).

Les valeurs des enthalpies libres de formation de chaque espèce, sont données dans les tables Kubaschewski. Nous les avons consignées dans le tableau III.1, pour le domaine de températures allant de 298K à 2000K.

Les réactions susceptibles de se produire pour les composés ZnO et AlN.



Ensuite nous avons procédé au calcul des variations des enthalpies libres de chaque réaction à différentes températures de la manière suivante :

L'enthalpie libre de la réaction est donnée par la relation :

$${}_rG^\circ_i = \sum \text{produits } i \quad {}_fG^\circ_i - \sum \text{réactifs } i \quad {}_fG^\circ_i \quad (\text{Loi de Hess})$$

Avec ν_i : nombre de mole ; i : indice i : numéro de la réaction

Tel que :

$${}_r1G^\circ = 2 \quad {}_fG^\circ (\text{ZnO(s)}) - 2 \quad {}_fG^\circ (\text{Zn(s)}) - \quad {}_fG^\circ (\text{O}_2(\text{g})) .$$

$${}_r2G^\circ = 2 \quad {}_fG^\circ (\text{AlN(s)}) - 2 \quad {}_fG^\circ (\text{Al(s)}) - \quad {}_fG^\circ (\text{N}_2(\text{g})) .$$

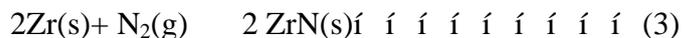
Tableau III.1 : Valeurs des G_f° et G_r° correspondant à la réaction (1) [22]

T(K)	$G_f^\circ(\text{Zn(s)})$ (Jmol ⁻¹)	$G_f^\circ(\text{ZnO(s)})$ (Jmol ⁻¹)	$G_f^\circ(\text{O}_2(\text{g}))$ (Jmol ⁻¹)	$r_1 G^\circ$ (Jmol ⁻¹)
298	-12412	-363630	-61164	-641272
300	-12489	-363711	-61543	-640901
400	-17055	-368740	-82520	-620850
500	-22286	-374893	-104264	-600950
600	-28067	-381983	-126639	-581193
700	-34399	-389878	-149552	-561406
800	-42149	-398479	-172936	-539724
900	-50291	-407710	-196737	-518101
1000	-58784	-417510	-220916	-496536
1100	-67590	-427832	-245440	-475044
1200	-78735	-438635	-270282	-449518
1300	-97813	-449886	-295418	-408728
1400	-117050	-461556	-320830	-368182
1500	-136436	-473621	-346500	-327870
1600	-155961	-486059	-372413	-287783
1700	-175616	-498853	-398557	-247917
1800	-195393	-511985	-424919	-208265
1900	-215286	-525441	-451490	-168820
2000	-235288	-539208	-478259	-129581

Tableau III.2 : Valeurs des fG° et rG° correspondant à la réaction (2) [22]

T(K)	$fG^\circ(\text{Al(s ;l)})$ (Jmol ⁻¹)	$fG^\circ(\text{AlN(s)})$ (Jmol ⁻¹)	$fG^\circ(\text{N}_2(\text{g}))$ (Jmol ⁻¹)	$r_2 G^\circ$ (Jmol ⁻¹)
298	-8430	-324410	-57128	-574832
300	-8482	-324447	-57483	-574447
400	-11699	-326978	-77100	-553458
500	-15560	-330457	-97471	-532323
600	-19961	-334778	-118460	-511174
700	-24832	-339838	-139972	-490040
800	-30124	-345553	-161939	-468919
900	-35800	-351852	-184308	-447796
1000	-42599	-358679	-207037	-425123
1100	-50095	-365987	-230095	-401689
1200	-57880	-373736	-253452	-378260
1300	-65930	-381892	-277088	-354836
1400	-74225	-390428	-300982	-331424
1500	-82747	-399318	-325119	-308023
1600	-91480	-408540	-349482	-284638
1700	-100412	-418076	-374061	-261267
1800	-109531	-427909	-398844	-237912
1900	-118827	-438023	-423821	-214571
2000	-128289	-448404	-448984	-191246

Pour le composé ZrN :



$$r_3G^\circ = 2 \cdot f_1G^\circ(\text{ZrN}) - 2 \cdot f_1G^\circ(\text{Zr}) - f_1G^\circ(\text{N}_2)$$

Tableau III.3 : Les valeurs des f_1G° et r_3G° correspondant à la réaction (3) [22]

T(K)	$f_1G^\circ(\text{Zr(s)})(\text{Jmol}^{-1})$	$f_1G^\circ(\text{ZrN(s)})(\text{Jmol}^{-1})$	$f_1G^\circ(\text{N}_2(\text{g}))(\text{Jmol}^{-1})$	$r_3G^\circ(\text{Jmol}^{-1})$
298	-11626	-379780	-57128	-679180
300	-11698	-379853	-57483	-678827
400	-15992	-384400	-77100	-659716
500	-20942	-390071	-97471	-640787
600	-26436	-396687	-118460	-622042
700	-32399	-404117	-139972	-603464
800	-38777	-412262	-161939	-585031
900	-45529	-421045	-184308	-566724
1000	-52625	-430405	-207037	-548523
1100	-60039	-440294	-230095	-530415
1200	-67967	-450670	-253452	-511954
1300	-76285	-461499	-277088	-493340
1400	-84852	-472754	-300982	-474822
1500	-93651	-484408	-325119	-456395
1600	-102671	-496440	-349482	-438056
1700	-111899	-508830	-374061	-419801
1800	-121327	-521563	-398844	-401628
1900	-130947	-534624	-423821	-383533
2000	-140751	-547998	-448984	-365510

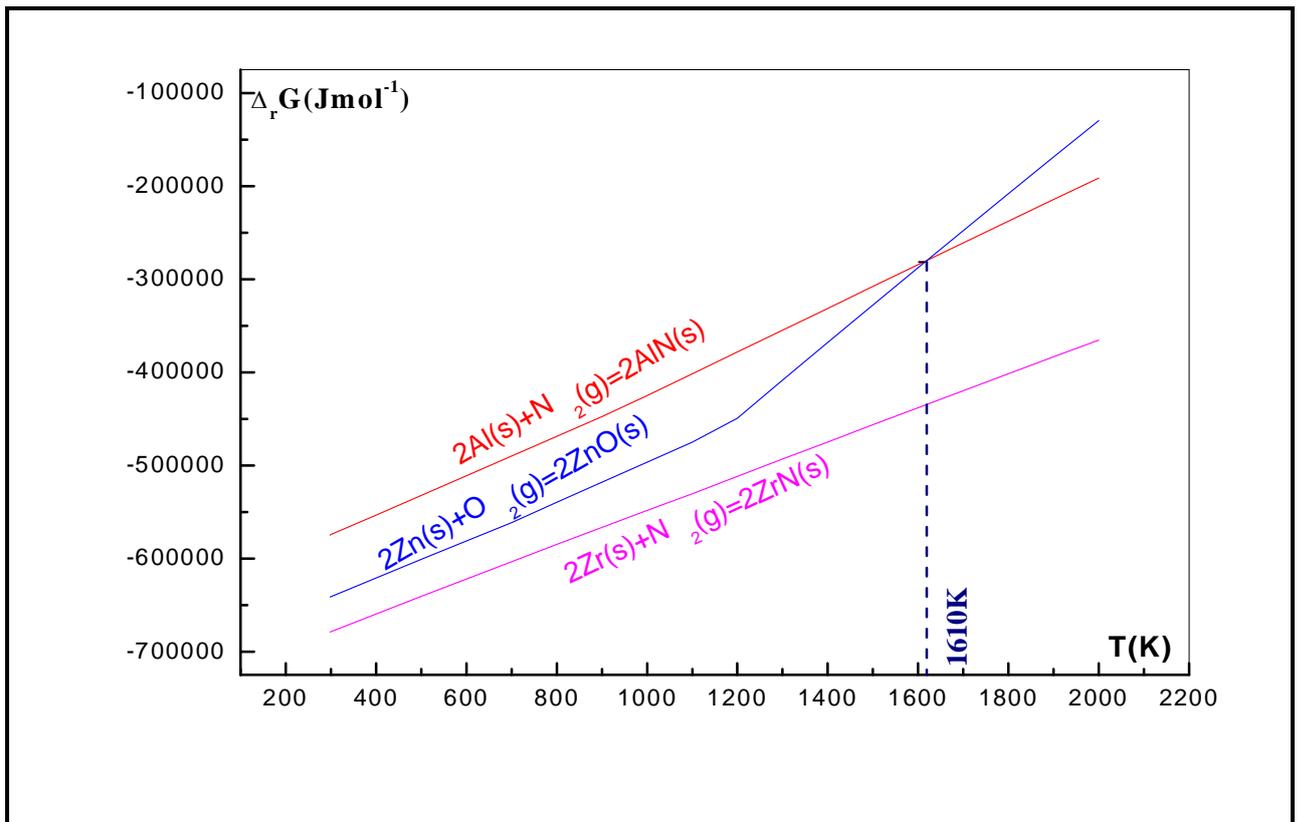


Figure III.1. Diagramme d'Ellingham des composés ZnO, AlN et ZrN.

Interprétation :

La température théorique à laquelle se produit la réaction entre ZnO et AlN est au croisement des deux courbes ; qui se situe à 1610K.

Avant l'intersection le composé ZnO est plus stable que AlN, mais au delà du point d'intersection c'est AlN qui est le plus stable.

Le composé ZrN est le plus stable des trois.

III.2. Diagrammes de volatilité

Utilisés pour la première fois par WAGNER [23], ils définissent les domaines de stabilité théorique des phases répertoriées, en fonction des pressions partielles des gaz présents dans le système. En général on porte sur l'axe des abscisses, P_{O_2} et sur l'axe des ordonnées $P_{Me_xO_y}$, (Me: désignant généralement un métal, avec $y \neq 0$).

Ils sont établis à partir des données relevées dans les tables thermodynamiques telles que : JANAF [24], BARIN [25], KUBASCHEWSKI [22].

Cette représentation a été appliquée à d'autres systèmes tels que

Al-O-C [26], W-O-C [26], Si-N-C [27], Ti-O-C [26].

Dans notre cas, nous déterminerons les diagrammes de volatilité pour les systèmes Zn-O ; Al-N et Zr-N, en fonction de la pression partielle d'oxygène pour Zn-O et en fonction de la pression partielle d'azote pour Al-N et Zr-N.

III.2.1. Diagramme de volatilité du système Zn-O en fonction de la pression partielle d'oxygène

Nous considérons le cas d'un système fermé où l'équilibre thermodynamique est réalisé en tout point. Les espèces du système Zn-O à considérer sont celles répertoriées dans les tables thermodynamiques Kubaschewski [22] :

Zn(s) ; Zn(g) ; ZnO(s) .

L'équation permettant le tracé du diagramme de volatilité est de la forme :

$$\log P(Zn_xO_y) = f(\log P_{O_2}) \quad (a)$$

Pour chaque réaction possible dans le système, nous écrivons l'expression de la variation de l'enthalpie libre ($\Delta_r G^\circ$) et nous en déduisons la pression de la phase volatile en fonction de la pression partielle d'oxygène ; l'équation (a) peut donc s'exprimer de la façon suivante :

$$\log P(Zn_xO_y) = a \log P_{O_2} + b \quad (b)$$

Les valeurs des enthalpies libres de formations pour chaque espèce, sont données dans les tables Kubaschewski. Nous les avons consignées dans le tableau suivant, pour le domaine de températures expérimentales envisagé dans notre travail.

Tableau III. 4: Les variations des enthalpies libres de formation (${}_fG^\circ$) des espèces du système de 1200K à 1600 K [22]

Composés	${}_fG^\circ(\text{J/mol})$		
	1200K	1400K	1600K
Zn(s)	-78735	-117050	-155961
Zn(g)	-78757	-117072	-155983
ZnO(s)	-438635	-461556	-486059
O ₂ (g)	-270282	-320830	-372413

Dans le tableau suivant, nous avons porté la liste de toutes les réactions susceptibles de se produire dans le système Zn-O, ainsi que les valeurs (${}_rG^\circ_i$) pour le domaine de température [1200K - 1600K].

Tableau III. 5: Liste des différentes réactions possibles des espèces, dans le système Zn-O et les valeurs (${}_rG^\circ_i$) correspondantes.

N°	Réactions	${}_rG^\circ_i(\text{J/mol})$		
		1200 K	1400 K	1600 K
1	Zn(s) → Zn (g)	-22	-22	-22
2	2Zn(s) + O ₂ (g) → 2ZnO (s)	-449518	-368182	-287783
3	2Zn(g) + O ₂ (g) → 2ZnO(s)	-449474	-368138	-287739

A l'aide d'un exemple de réaction, nous allons établir l'expression mathématique, $\log P(\text{Zn}_x\text{O}_y) = f(\log \text{PO}_2)$, qui relie la pression partielle de l'espèce Zn_xO_y à la pression partielle de l'oxygène et qui servira donc à la construction du diagramme de volatilité.

Considérons la réaction (3) : $2\text{Zn}(g) + \text{O}_2(g) \rightleftharpoons 2\text{ZnO}(s)$

L'enthalpie libre de la réaction est donnée par la relation :

$${}_rG^\circ_i = \sum \hat{U}_{\text{produits } i} - \sum \hat{U}_{\text{réactifs } i} \quad \text{(A) (loi de Hess)}$$

Avec l'indice i correspond au numéro de la réaction.

Et ${}_rG^\circ_i = -RT \ln K_p$ (B) [21]

avec $K_p = \frac{\prod P^n(\text{produits})}{\prod P^n(\text{réactifs})}$

n : correspond au nombre de mole mis en jeu dans la réaction.

$${}_rG^\circ_3 = -RT \ln \left[\frac{P_{\text{ZnO}}^2}{(P_{\text{Zn}})^2 (P_{\text{O}_2})} \right] = -RT \ln \left[\frac{1}{(P_{\text{Zn}})^2 (P_{\text{O}_2})} \right]$$

D'où $\log P_{\text{Zn}} = -1/2 \log P_{\text{O}_2} + {}_rG_3 / 2.3 * RT$

A 1200K:

$${}_rG^\circ_3 = 2 G^\circ_f(\text{ZnO}(s)) - 2 G^\circ_f(\text{Zn}(g)) - G^\circ_f(\text{O}_2(g))$$

$${}_rG^\circ_3 = 2(-438635) - 2(-78757) - (-270282)$$

$${}_rG^\circ_3 = -449474 \text{ (J/mol)}$$

ainsi la réaction (3) s'écrit :

$$\log P_{\text{Zn}} = -1/2 \log P_{\text{O}_2} - 9.786 \dots \text{ (C)}$$

De la même manière nous avons procédé au calcul des expressions :

$\log P(\text{Zn}_x\text{O}_y) = f(\log \text{PO}_2)$, pour les différentes réactions susceptibles de se produire. Elles sont numérotées de 1 à 3 dans le tableau précédent, et pour différentes températures. Les résultats obtenus sont dressés dans le tableau III.6.

Tableau III.6: Liste des fonctions $\log P(\text{Zn}_x\text{O}_y) = \log P(\text{O}_2)$ pour les différentes réactions et pour des températures allant de 1200K à 1600K.

N°	1200K	1400K	1600K
1	$\log(P\text{Zn})=9.58*10^{-4}$	$\log(P\text{Zn})= 9.58*10^{-4}$	$\log(P\text{Zn})=9.58*10^{-4}$
2	$\log(\text{PO}_2)=-19.575$	$\log(\text{PO}_2)=-13.743$	$\log(\text{PO}_2)=-9.399$
3	$\log(P\text{Zn})=-1/2\log\text{PO}_2-9.786$	$\log(P\text{Zn})=-1/2\log\text{PO}_2-6.87$	$\log(P\text{Zn})=-1/2\log\text{PO}_2-4.698$

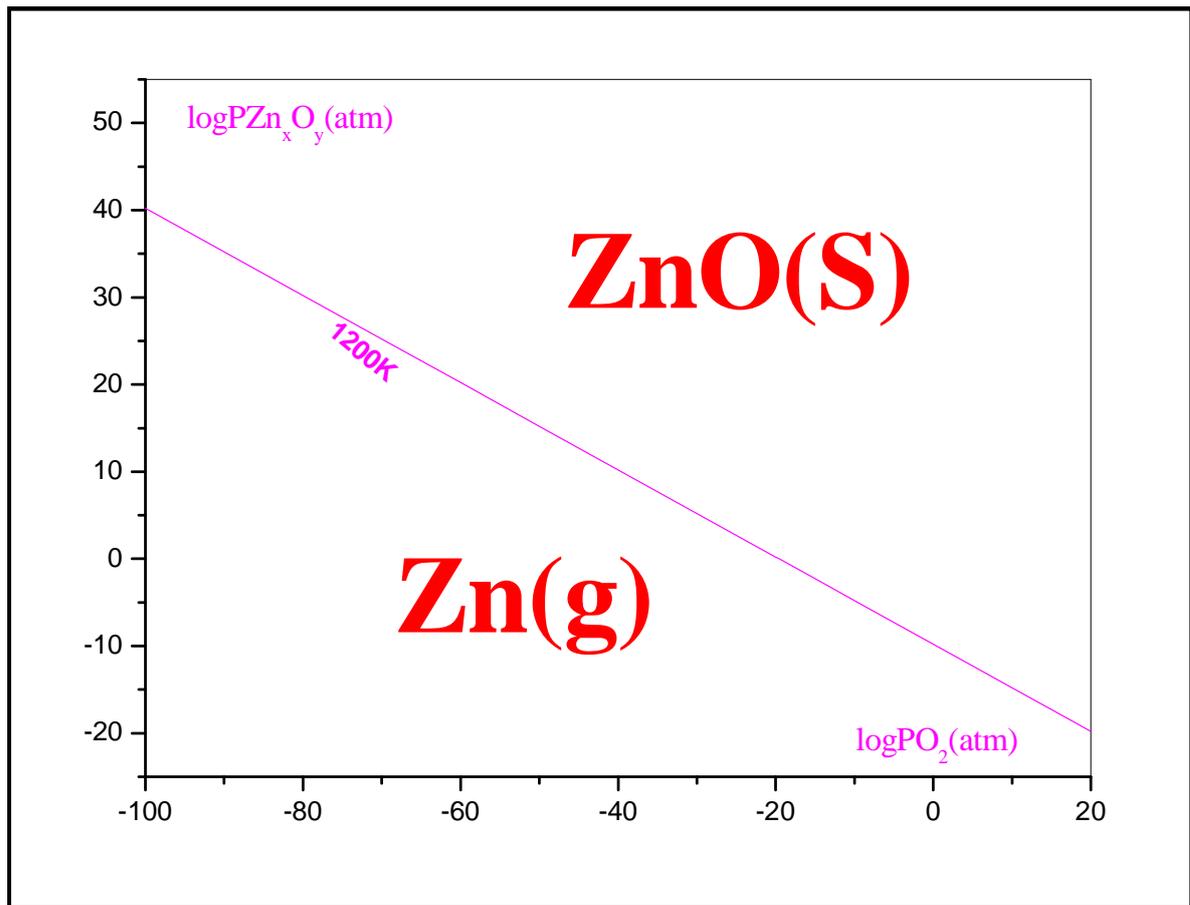


Figure III.2. Représentation graphique de la droite d'équilibre $\log P\text{Zn}_x\text{O}_y = f(\log P\text{O}_2)$ de la réaction (3) à 1200K

Remarque :

La réaction (3) seule sera prise en considération pour tracer les diagrammes de volatilité car le Zn(s) n'est pas stable à 1200K.

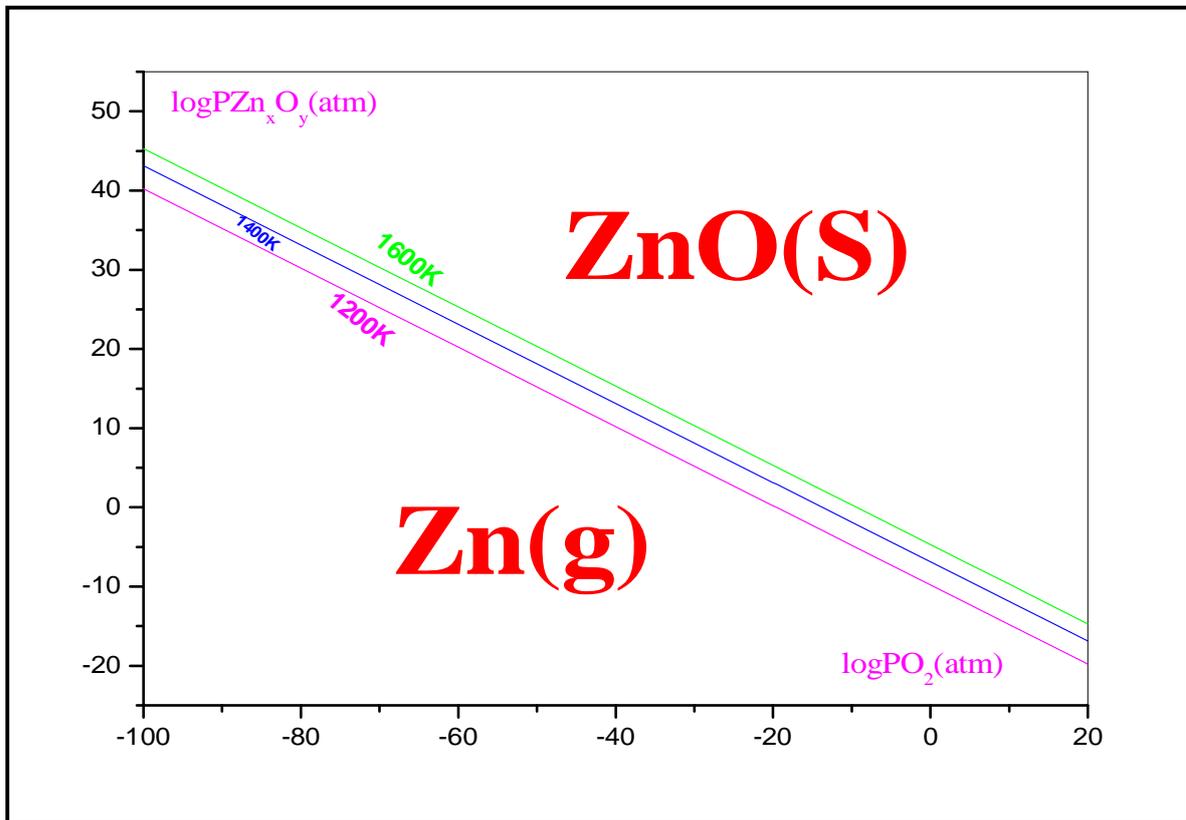


Figure III.3. Représentation graphique de la droite d'équilibre $\log P_{Zn_xO_y} = f(\log PO_2)$ de la réaction (3) de 1200K à 1600K

Interprétation du diagramme :

L'espèce ZnO à l'état solide prédomine aux fortes pressions partielles d'oxygène. Cependant à mesure que la température augmente le domaine d'existence de Zn(g) augmente et celui de ZnO(s) rétrécit.

L'évolution de $\log P_{Zn(g)}$ en fonction de la température à une pression voisine à la pression atmosphérique. Valeurs tirées du tableau III.7. pour $PO_2(g)=1\text{atm}$; $\log PO_2(g)=0$

à 1200K : $\log P_{Zn(g)} = -9.786$

à 1400K : $\log P_{Zn(g)} = -6.87$

à 1600K : $\log P_{Zn(g)} = -4.698$

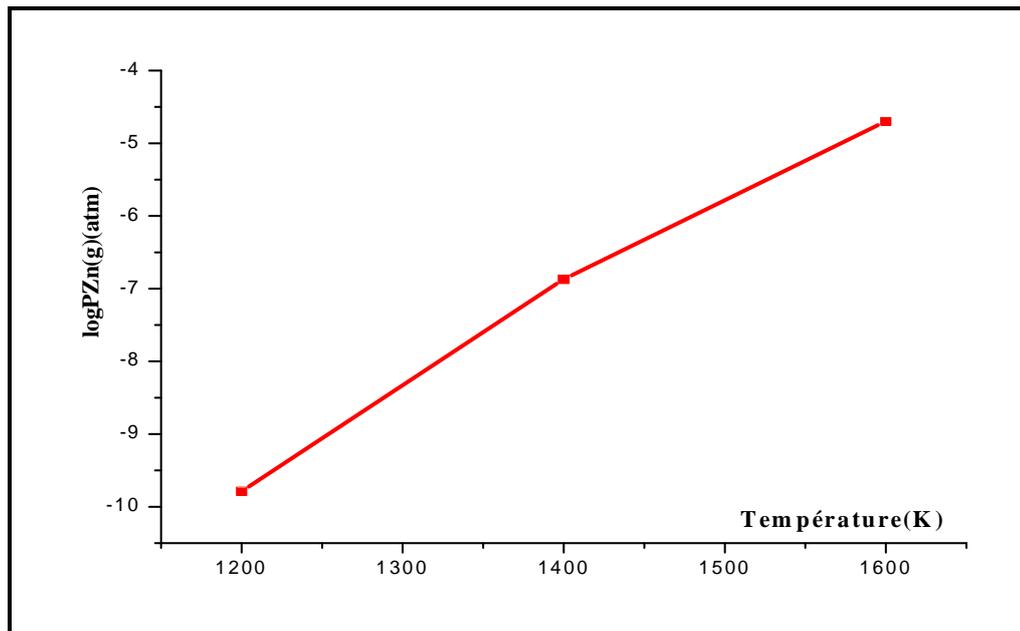


Figure. III.4. Représentation graphique de l'évolution de $\log P_{Zn(g)}$ en fonction de la température pour $\log PO_2=0$.

III.2.2. Diagramme de volatilité du système Al-N en fonction de la pression partielle d'azote

Tableau III.7 : Les enthalpies libres de formation (G_f°) des espèces du système de 1200K à 1600 K [22]

Composés	G_f° (J/mol)		
	1200K	1400K	1600K
Al(s)	-57880	-74225	-91480
Al(g)	115908	76823	37142
AlN(s)	-373736	-390428	-408540
N ₂ (g)	-253452	-300982	-349482

Dans le tableau suivant, nous avons porté la liste de toutes les réactions susceptibles de se produire dans le système Al-N, ainsi que les valeurs (rG_i°) pour le domaine de température [1200K - 1600K]

Tableau III. 8: Liste des différentes réactions possibles des espèces, dans le système Al-N et les valeurs (rG_i°) correspondantes.

N°	Réactions	$rG_i^\circ(\text{Jmol}^{-1})$		
		1200 K	1400 K	1600 K
1	Al(s) Al (g)	173788	151048	128622
2	2Al(s) + N ₂ (g) 2AlN (s)	-378260	-331424	-284638
3	2Al(g) + N ₂ (g) 2AlN (s)	-725836	-633520	-541882

Tableau III.9: Liste des fonctions $\log P(\text{Al}_x\text{N}_y)=\log P(\text{N}_2)$ pour les différentes réactions et pour des températures allant de 1200K à 1600K.

N°	1200K	1400K	1600K
1	$\log(\text{PAI})=-7.568$	$\log(\text{PAI})=-5.638$	$\log(\text{PAI})=-4.200$
2	$\log(\text{PN}_2)=-16.472$	$\log(\text{PN}_2)=-12.37$	$\log(\text{PN}_2)=-9.296$
3	$\log(\text{PAI})=-1/2\log\text{PN}_2-15.80$	$\log(\text{PAI})=-1/2\log\text{PN}_2-11.82$	$\log(\text{PAI})=-1/2\log\text{PN}_2-8.849$

Les diagrammes obtenus sont les suivants :

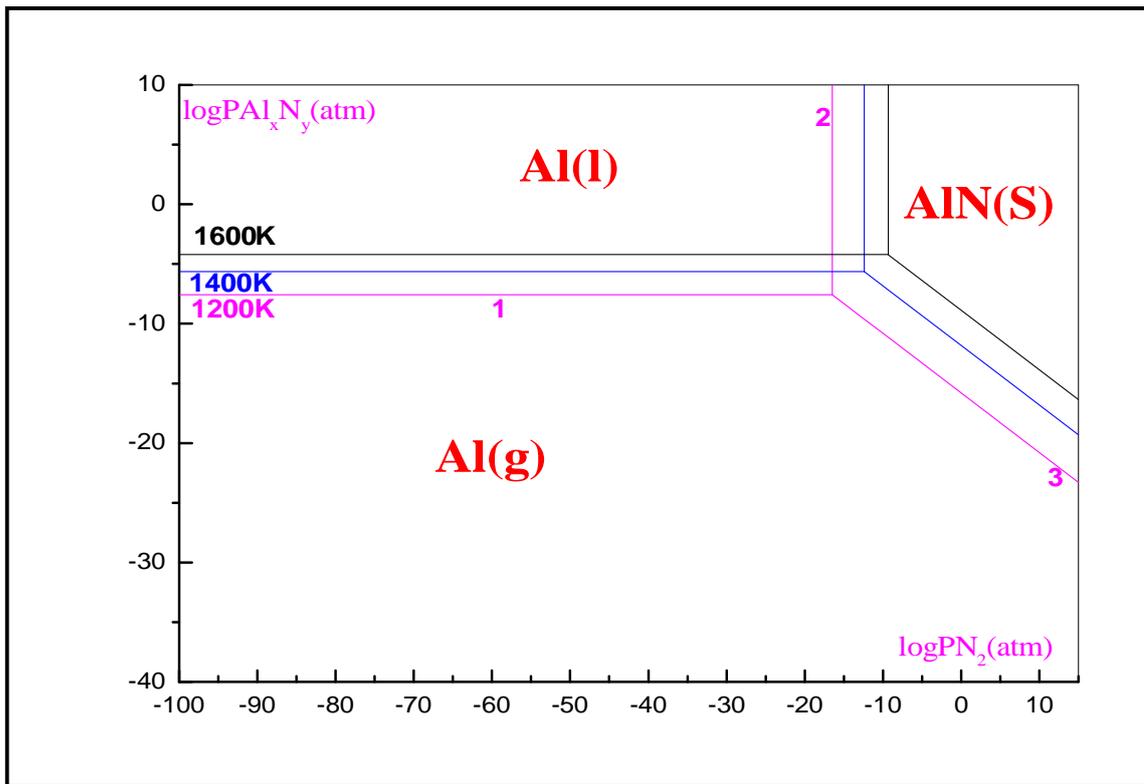


Figure III.5 . Diagramme de volatilité du système Al-N, en fonction de la pression partielle d'azote de 1200K à 1600K

Interprétation du diagramme :

L'élévation de la température provoque un déplacement de l'ensemble des diagrammes vers les fortes pressions partielles d'azote. Le passage de 1200K à 1600K multiplie la pression partielle de Al(g) d'un facteur n mais qui reste faible.

Le domaine de stabilité de AlN (s) rétrécit et le domaine de stabilité de Al(g) et le domaine de stabilité de Al (l) augmentent.

L'évolution de $\log P_{Al(g)}$ en fonction de la température à une pression voisine à la pression atmosphérique. Valeurs tirées du tableau III.9. pour $P_{N_2(g)}=1 \text{ atm}$; $\log P_{N_2(g)}=0$

$$\text{à } 1200\text{K} : \log P_{Al(g)} = -15.80$$

$$\text{à } 1400\text{K} : \log P_{Al(g)} = -11.82$$

$$\text{à } 1600\text{K} : \log P_{Al(g)} = -8.849$$

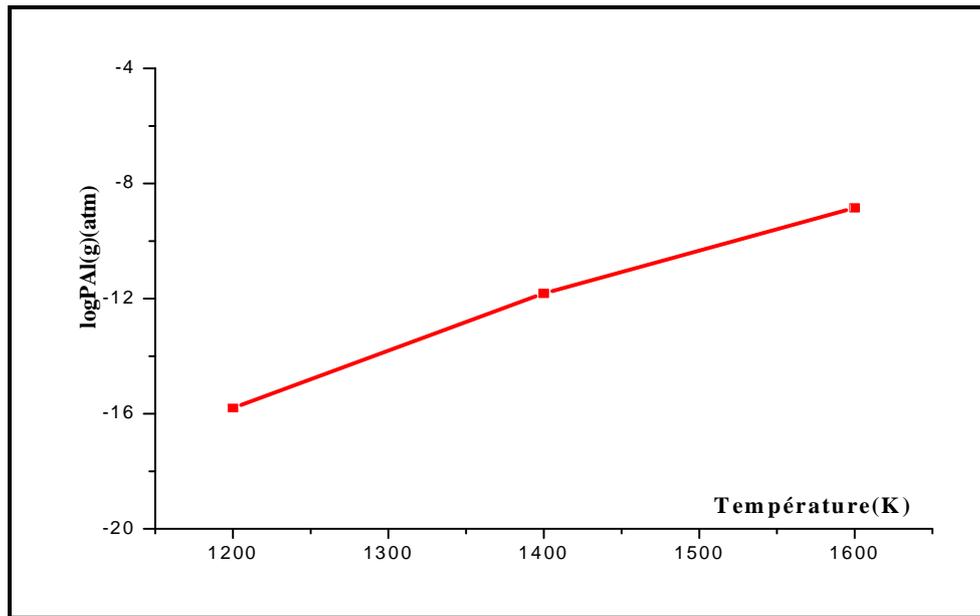


Figure. III.6. Représentation graphique de l'évolution de $\log P_{Al}(g)$ en fonction de la température pour $\log P_{N_2}=0$

III.2.3. Diagramme de volatilité du système Zr-N en fonction de la pression partielle d'azote

Tableau III.10: Les enthalpies libres de formation (G_f°) des espèces du système de 1200K à 1600 K [22]

Composés	$G_f^\circ(\text{J/mol})$		
	1200K	1400K	1600K
Zr(s)	-67967	-84852	-102671
Zr(g)	363318	319283	274460
ZrN(s)	-450670	-472754	-496440
N ₂ (g)	-253452	-300982	-349482

Dans le tableau suivant, nous avons porté la liste de toutes les réactions susceptibles de se produire dans le système Zr-N, ainsi que les valeurs (rG_i°) pour le domaine de température [1200K - 1600K].

Tableau III. 11: Liste des différentes réactions possibles des espèces, dans le système Zr-N et les valeurs (rG_i°) correspondantes.

N°	Réactions	$rG_i^\circ(\text{J})$		
		1200 K	1400 K	1600 K
1	Zr(s) → Zr (g)	431285	404135	377131
2	2Zr(s) + N ₂ (g) → 2ZrN (s)	-511954	-474822	-438056
3	2Zr(g) + N ₂ (g) → 2ZrN (s)	-134524	-1283092	-1192318

Tableau III.12: Liste des fonctions $\log P(\text{Al}_x\text{N}_y) = \log P(\text{N}_2)$ pour les différentes réactions et pour des températures allant de 1200K à 1600K.

N°	1200K	1400K	1600K
1	$\log(P_{\text{Zr}}) = -18.78$	$\log(P_{\text{Zr}}) = -15.08$	$\log(P_{\text{Zr}}) = -12.316$
2	$\log(P_{\text{N}_2}) = -22.294$	$\log(P_{\text{N}_2}) = -17.723$	$\log(P_{\text{N}_2}) = -14.307$
3	$\log(P_{\text{Zr}}) = -1/2 \log P_{\text{N}_2} - 29.928$	$\log(P_{\text{Zr}}) = -1/2 \log P_{\text{N}_2} - 23.94$	$\log(P_{\text{Zr}}) = -1/2 \log P_{\text{N}_2} - 19.47$

Les diagrammes obtenus sont les suivants :

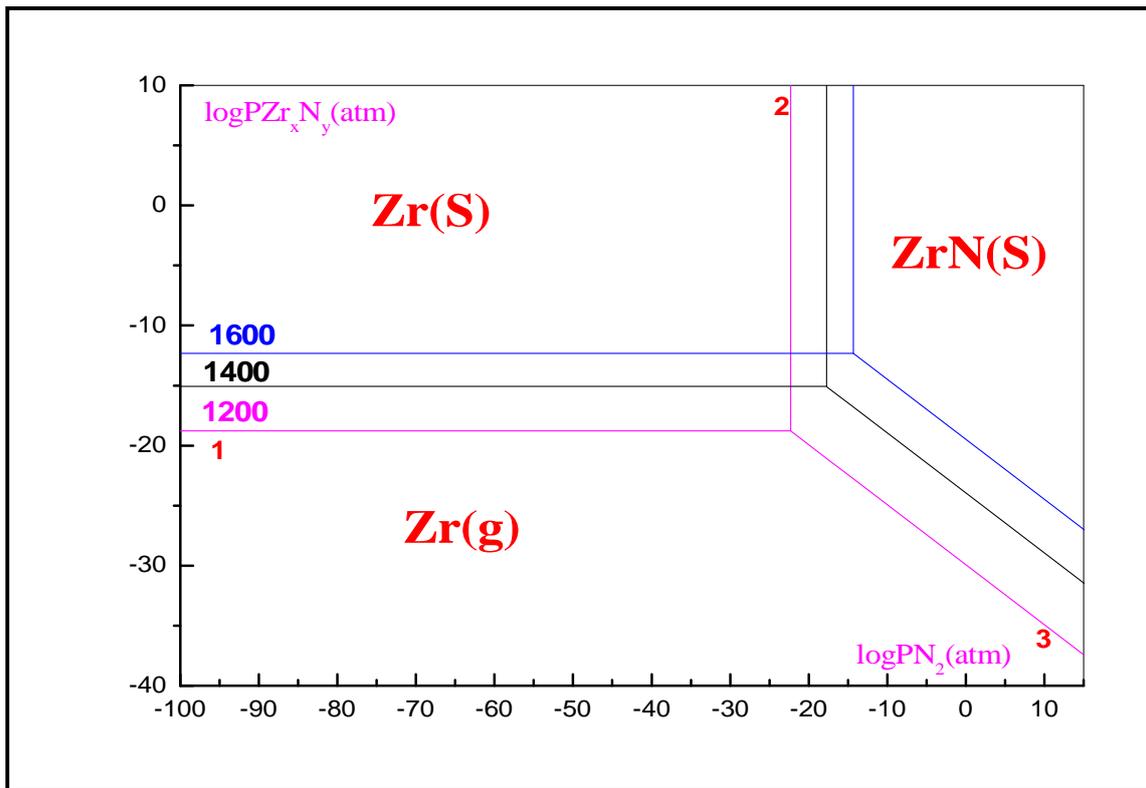


Figure III.7. Diagramme de volatilité du système Zr-N, en fonction de la pression partielle d'azote de 1200K à 1600K

Interprétation du diagramme :

Pour des températures croissantes, l'allure générale des diagrammes est conservée, sauf qu'ils subissent une translation vers les fortes pressions partielles d'azote, entraînant :

- Un rétrécissement du domaine d'existence de $ZrN(s)$.
- Un élargissement du domaine de stabilité du métal $Zr(s)$ et $Zr(g)$ mais ces pressions partielles restent quand même faible.

L'évolution de $\log P_{Zr(g)}$ en fonction de la température à une pression voisine à la pression atmosphérique. Valeurs tirées du tableau III.12. pour $P_{N_2(g)}=1 \text{ atm}$; $\log P_{N_2(g)}=0$

$$\text{à } 1200\text{K} : \log P_{Zr(g)} = -29.928$$

$$\text{à } 1400\text{K} : \log P_{Zr(g)} = -23.94$$

$$\text{à } 1600\text{K} : \log P_{Zr(g)} = -19.47$$

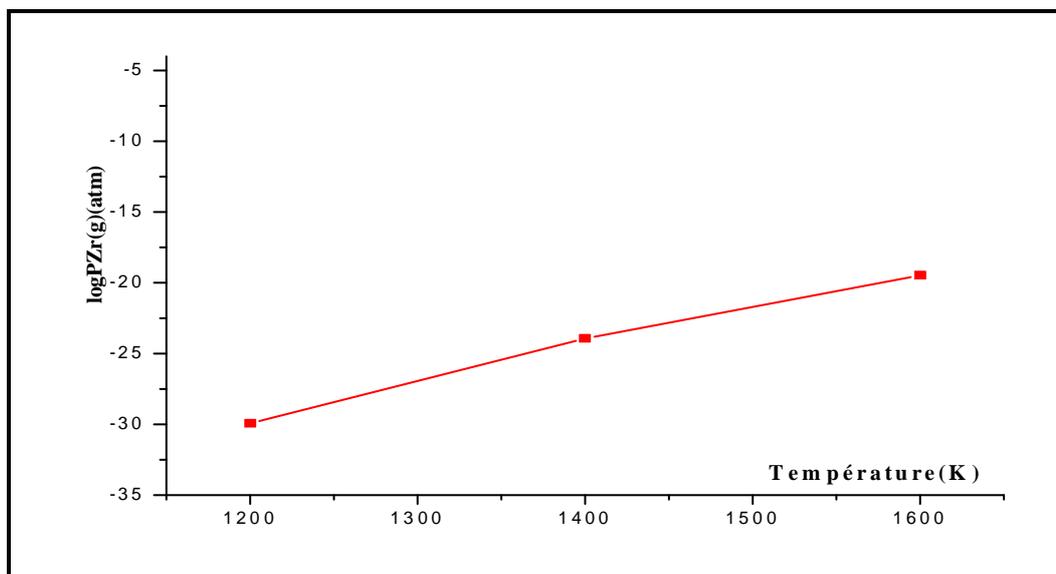


Figure. III.8. Représentation graphique de l'évolution de $\log P_{Zr}(g)$ en fonction de la température pour $\log P_{N_2}=0$

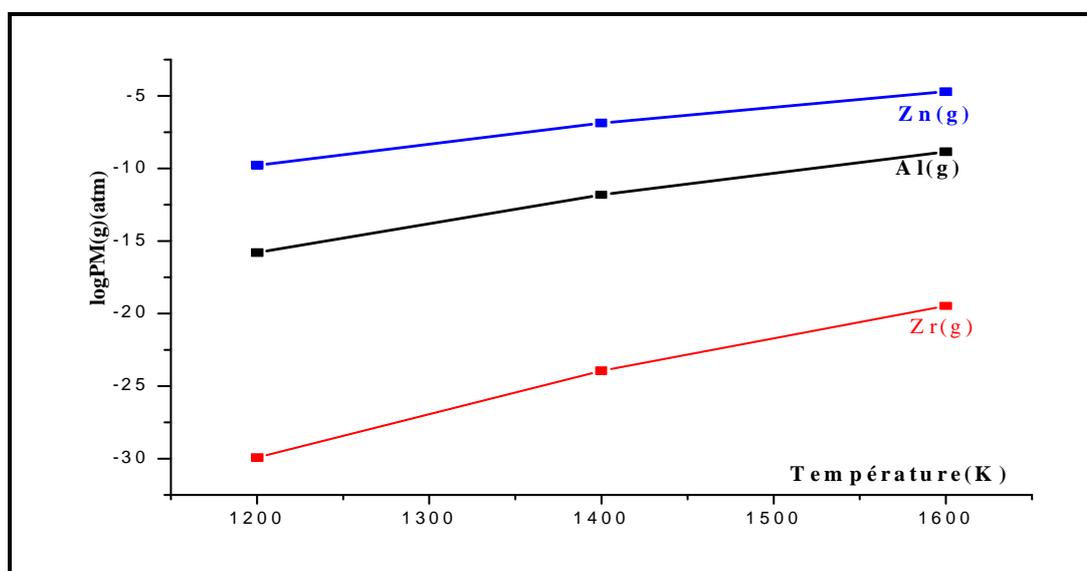


Figure. III.9. Représentation graphique de l'évolution de $\log P_{Zn}(g)$ en fonction de la température pour $\log P_{O_2}=0$; $\log P_{Al}(g)$ et $\log P_{Zr}(g)$ en fonction de la température pour $\log P_{N_2}=0$.

Remarque : d'après le diagramme de la figure.III.9 l'élément le plus volatil est le zinc dont la température d'ébullition est de 907 °C et la pression de vapeur est la plus élevée.

Chapitre IV
Résultats
expérimentaux

Nous allons exposer l'ensemble des résultats que nous avons obtenus lors de l'expérimentation que nous avons effectuée sur les deux binaires (ZnO-AlN), (ZnO-ZrN) et le ternaire (ZnO-AlN-ZrN).

IV.1. Etude du système ZnO-AlN

L'étude de ce système a nécessité la préparation d'un mélange de proportions nécessaires à la formation d'une solution solide de type oxynitride entre les deux composés à savoir trois moles d'oxyde de zinc et deux moles de nitrure d'aluminium.

IV.1.1. Broyage à haute énergie du mélange

Afin de favoriser la réaction à l'état solide entre les composés un bon contact entre leurs grains est nécessaire. Le mélange est d'abord homogénéisé au mortier en agate puis il est mis dans un conteneur en agate également pour subir un broyage à haute énergie pendant 0.5h, 2h, 5h et 10h. Après le broyage des échantillons de poudre ont été prélevés et analysés par diffraction de rayons X. Les spectrogrammes sont portés sur les figures IV-1 et IV-2.

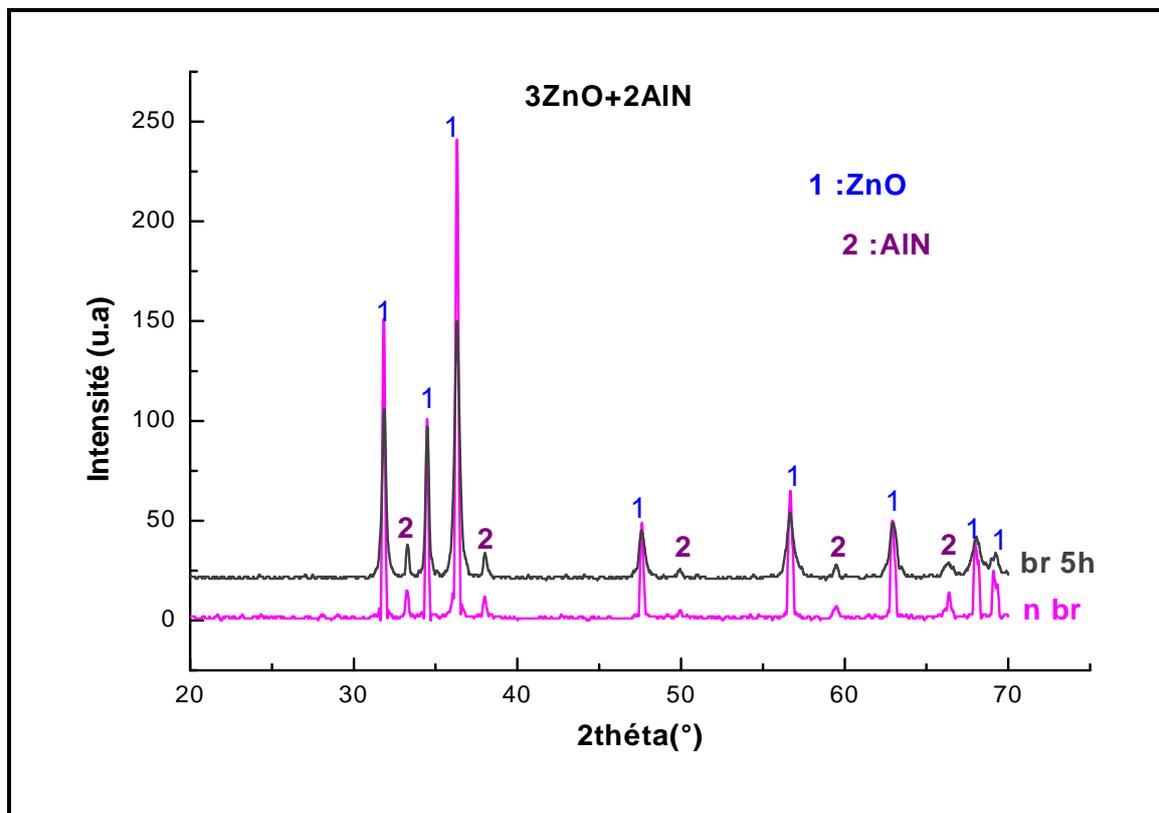


Figure IV.1. Spectrogramme de diffraction des rayons X du mélange (3ZnO+2AlN) non broyé et broyé 5 h.

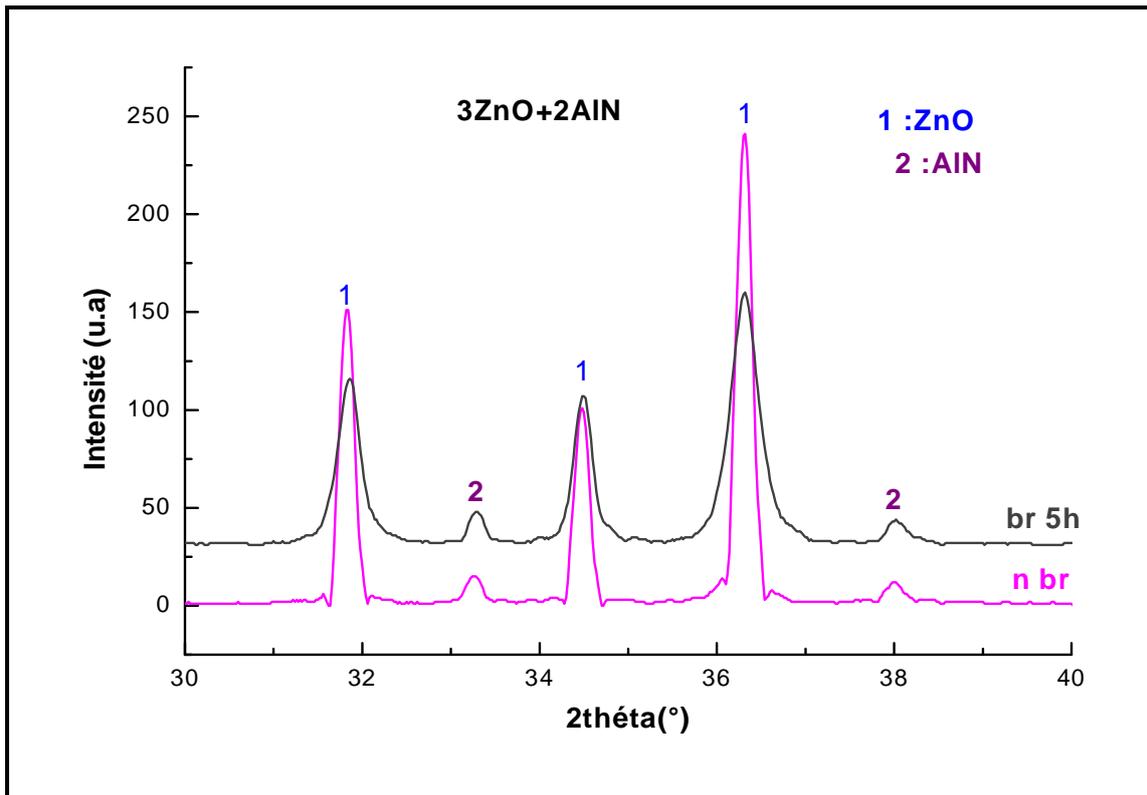


Figure IV.2. Spectrogrammes de diffraction de rayons X des pics les plus intenses.

Nous observons sur la figure IV.2. un élargissement plus important des raies des pics de diffraction de l'oxyde de zinc par rapport à celui des raies du nitrure d'aluminium.

IV.1.2. Etude dilatométrique

Une étude dilatométrique a été réalisée, afin de déterminer le domaine de température favorable aux réactions chimiques, sur des pastilles de mélanges non broyé et broyés 0.5, 5 et 10h en atmosphère d'azote, de la température ambiante jusqu'à 1200°C et 1400°C, les résultats sont portés sur la figure IV.3.

Les courbes dilatométriques des différents échantillons présentent la même allure. Cependant la température correspondant au maximum du processus de retrait diminue à mesure que le temps de broyage du mélange augmente comme on peut le voir sur la figure IV.4. et le tableau IV.1.

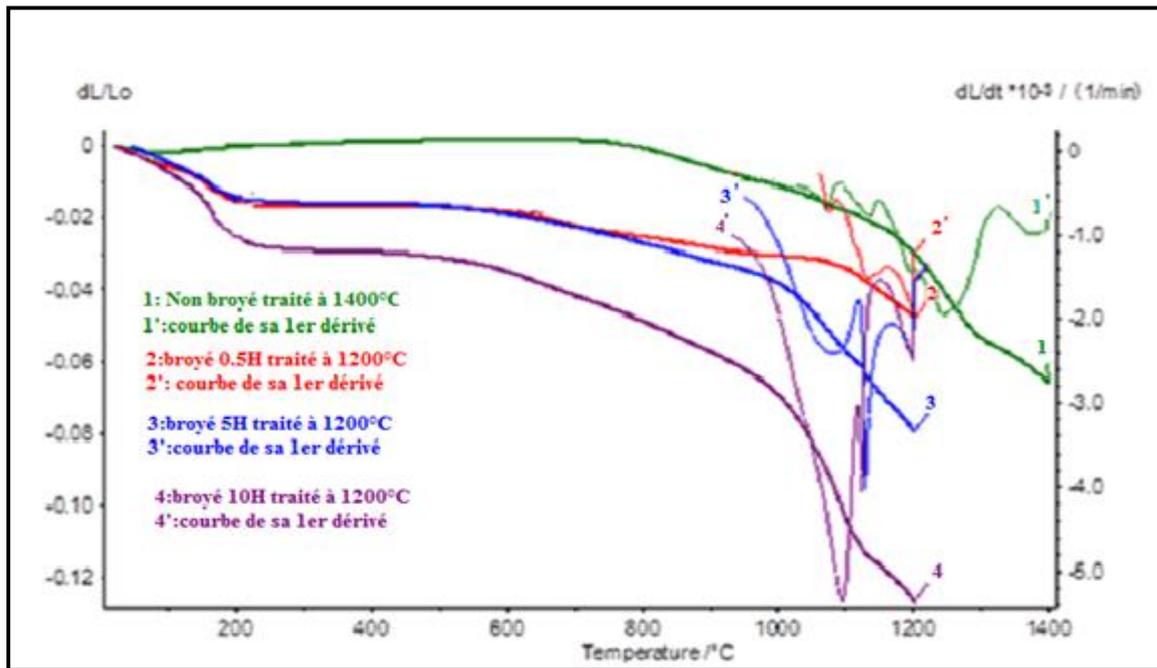


Figure IV.3 . Courbes dilatométriques des mélanges non broyé ;et broyés 0.5, 5 et 10h.

Tableau IV.1 : Influence du temps de broyage sur la température correspondant au maximum du processus de retrait.

Temps de broyage	0h	0.5h	5h	10h
Température du maximum de retrait (°C)	1246	1198	1129	1096

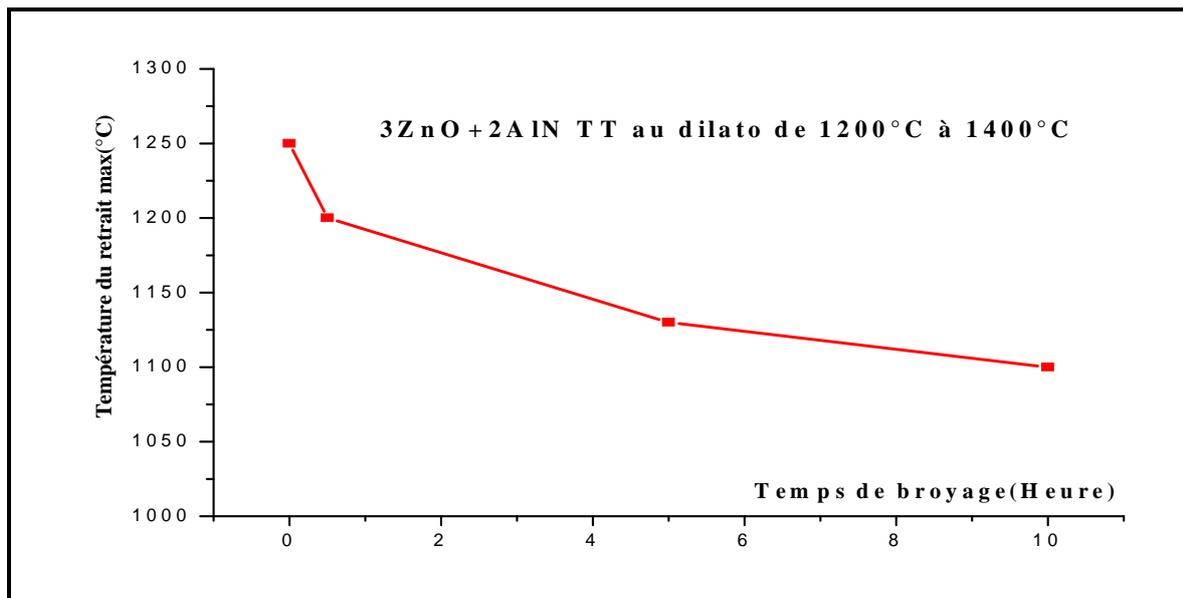


Figure IV.4 . Température correspondant au maximum du processus de retrait en fonction du temps de broyage

Par ailleurs le retrait des échantillons augmente avec le temps de broyage comme le montre le tableau IV.2 et la figure IV.5.

Tableau IV.2 : Retrait des comprimés en fonction du temps de broyage des mélanges.

Temps de broyage	0h	0.5h	5h	10h
Retrait max $ dL/L_0 $	0.030	0.047	0.079	0.126

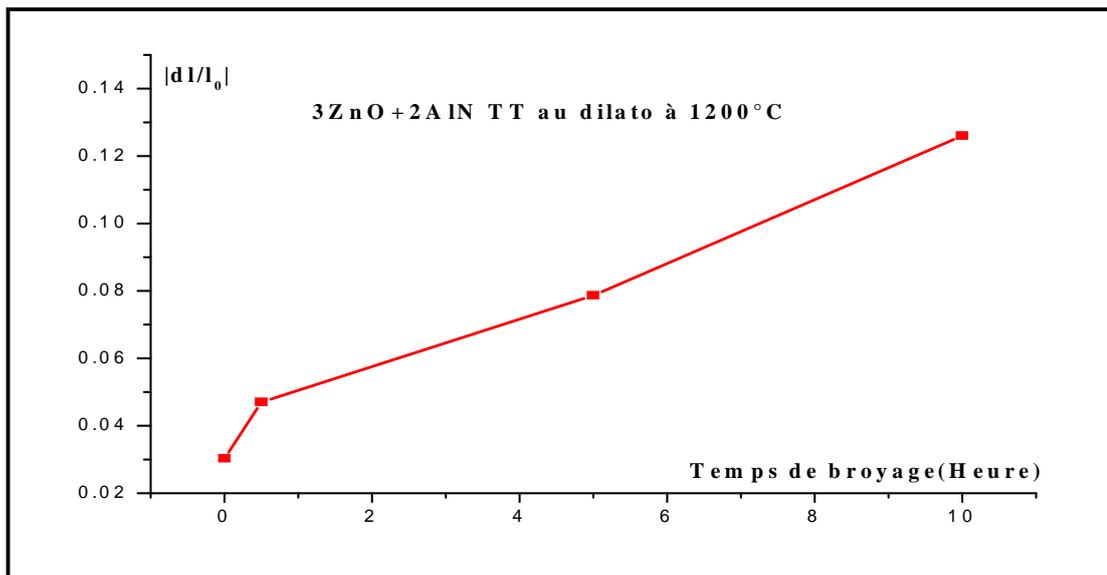


Figure IV.5. Retrait des échantillons en fonction du temps de broyage

L'étude dilatométrique montre que le meilleur retrait est obtenu pour l'échantillon broyé 10h mais reste quand même très faible et que la température optimum est de l'ordre de 1200°C. Après le traitement thermique les échantillons ont été analysés par diffraction de rayons X et leurs spectrogrammes sont représentés sur la figure IV.6.

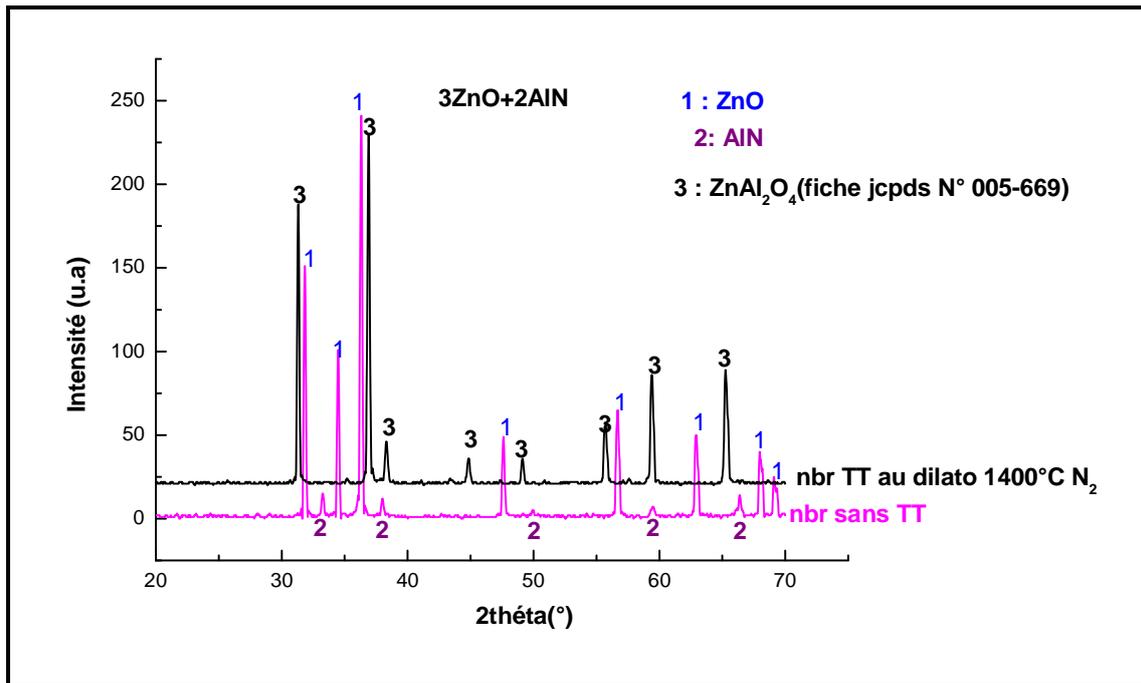


Figure IV.6. Spectrogrammes de diffraction des rayons X du mélange ($3\text{ZnO}+2\text{AlN}$) avant et après traitement thermique au dilatomètre sous atmosphère d'azote.

Les pics des composés de départ ont totalement disparu du spectrogramme de RX de l'échantillon traité, autrement dit l'oxyde de zinc a réagi avec le nitrure d'aluminium pour former un composé qui s'apparente à ZnAl_2O_4 .

Nous avons préparé un mélange d'alumine et d'oxyde de zinc dans des proportions adéquates que nous avons traité à la température de 1200°C . Le spectrogramme de l'échantillon représenté sur (la figure IV.9) est identique à celui du mélange d'oxyde de zinc et de nitrure d'aluminium autrement dit en présence de ZnO le nitrure d'aluminium se comporte comme l'alumine. Ce dernier composé étant plus stable (cf .figure IV.7.) même en présence d'une atmosphère d'azote dans l'environnement réactionnelle. Et par ailleurs le spinelle est thermodynamiquement plus stable que le nitrure d'aluminium et l'oxyde de zinc(cf. figure IV.8.).

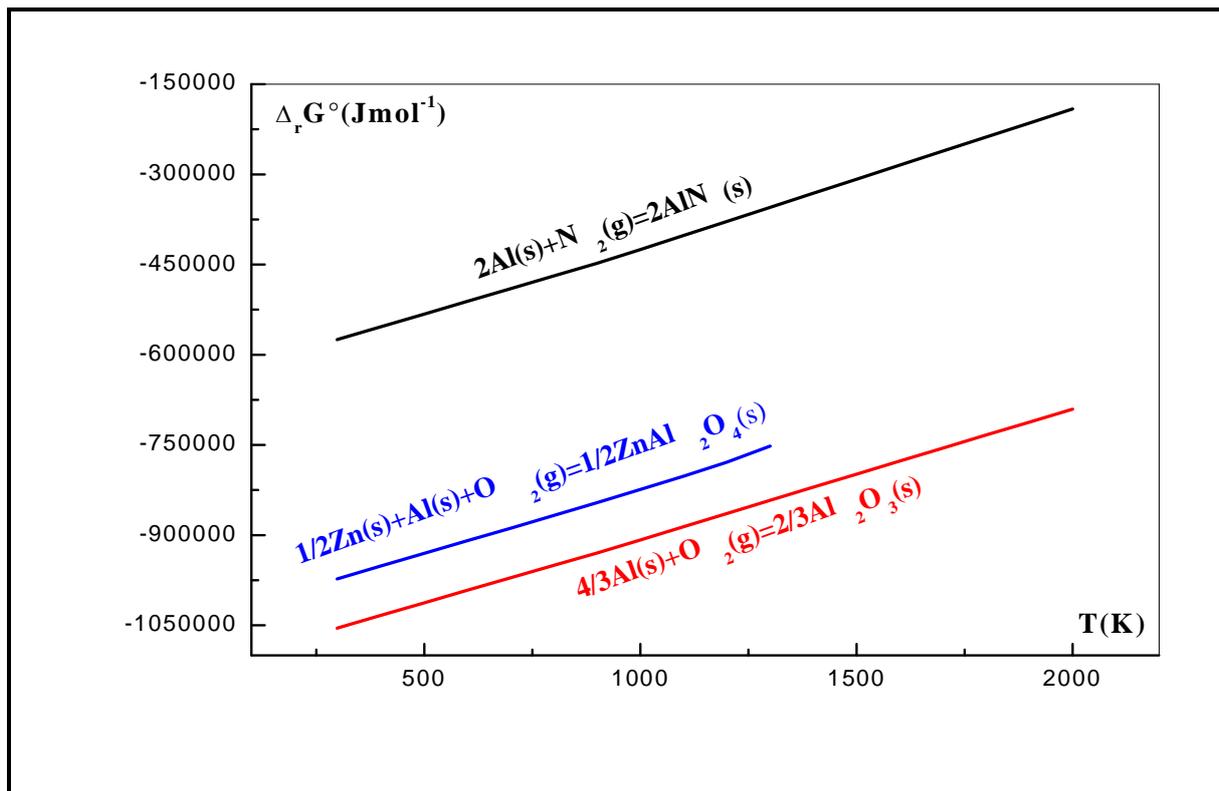


Figure IV.7. Diagramme d'Ellingham des composés Al_2O_3 ; AlN et ZnAl_2O_4

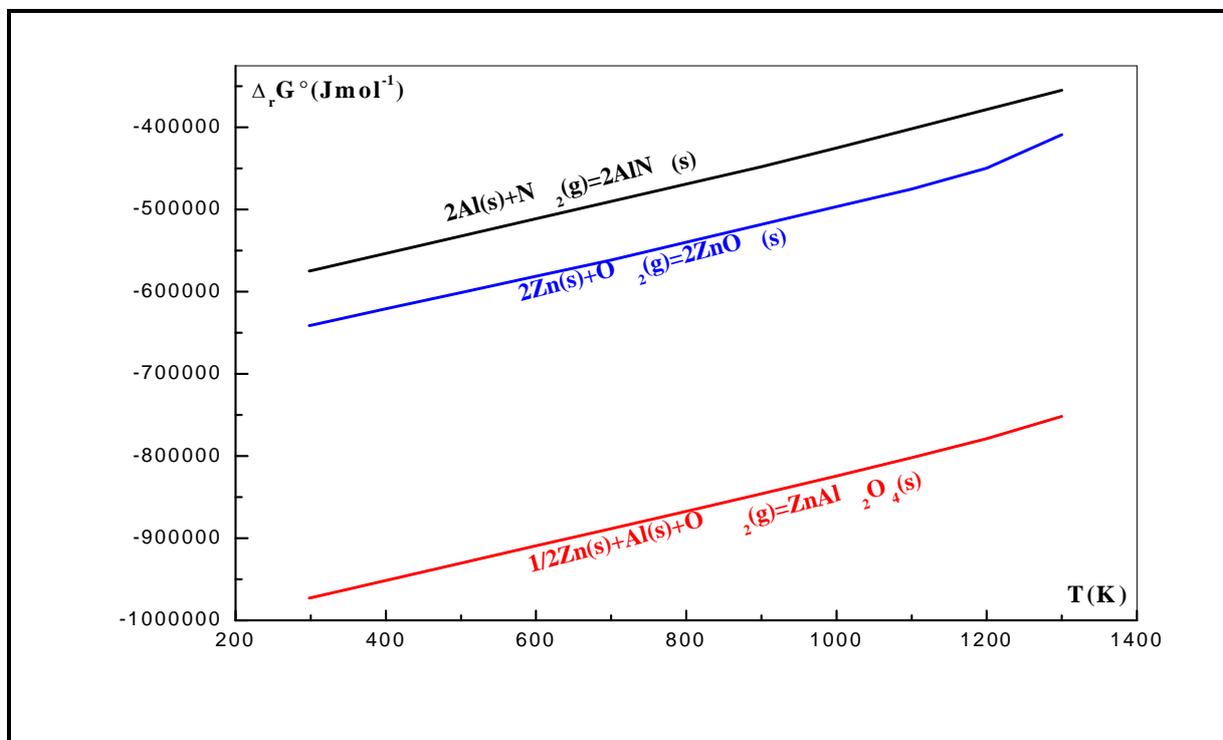


Figure IV.8. Diagramme d'Ellingham des composés ZnO ; AlN et ZnAl_2O_4

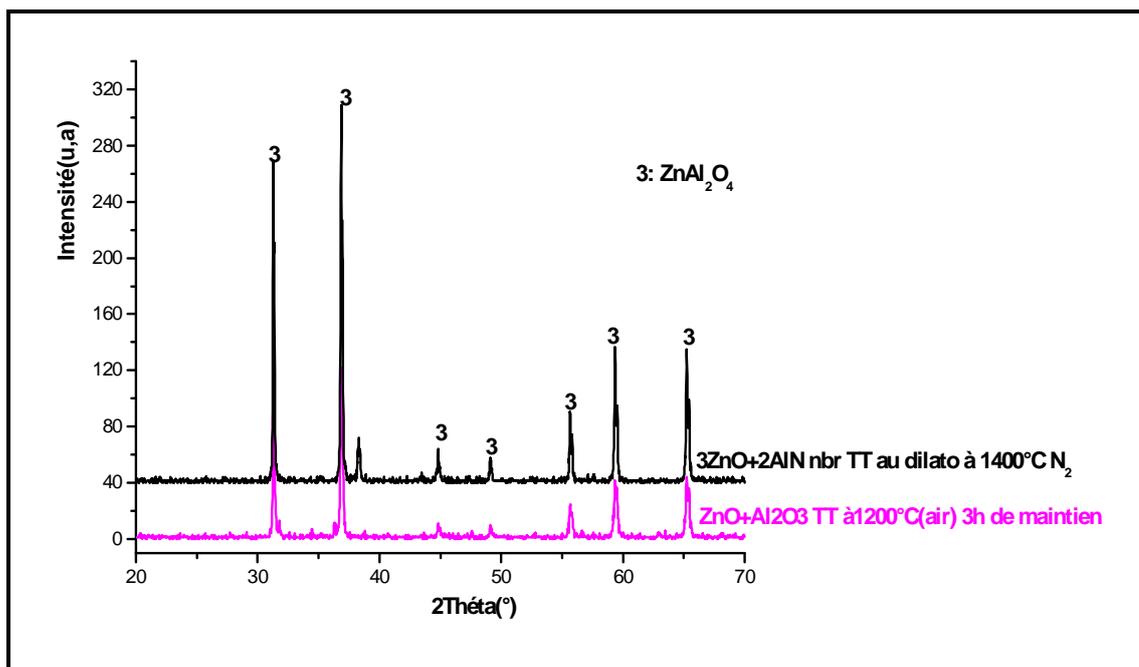


Figure IV.9. Spectrogrammes de diffraction des rayons X des mélanges ($\text{ZnO}+\text{Al}_2\text{O}_3$) et ($3\text{ZnO}+2\text{AlN}$).

IV.1.3 Influence du temps de broyage sur la densification des pastilles

Des traitements thermiques, sous atmosphère d'azote, à la température de 1200°C pendant 2h, ont été effectués sur des pastilles de mélanges broyés et non broyé dont la masse et les dimensions ont été mesurées avant et après traitement thermique. Les résultats sont consignés dans le tableau IV.3.

Tableau IV.3 : Caractéristiques des échantillons avant et après traitement thermique
Nombre d'essai : trois essais ; nous avons porté sur le tableau les valeurs moyennes.

Temps de broyage	m/m_0 + prise -perte	l/l_0 +gonflement -retrait	d_0 calculée (g/cm^3) avant TT	d_1 calculée (g/cm^3) après TT
Non broyé	-53.22%	-2.25%	3.02	1.98
Broyé 0.5h	-45.98%	-4.75%	3.14	2.12
Broyé 2h	-43.58%	-5.2%	3.00	2.19
Broyé 5h	-42.5%	-8%	2.97	2.28
Broyé 10h	-41.36%	-10.5%	2.98	2.32

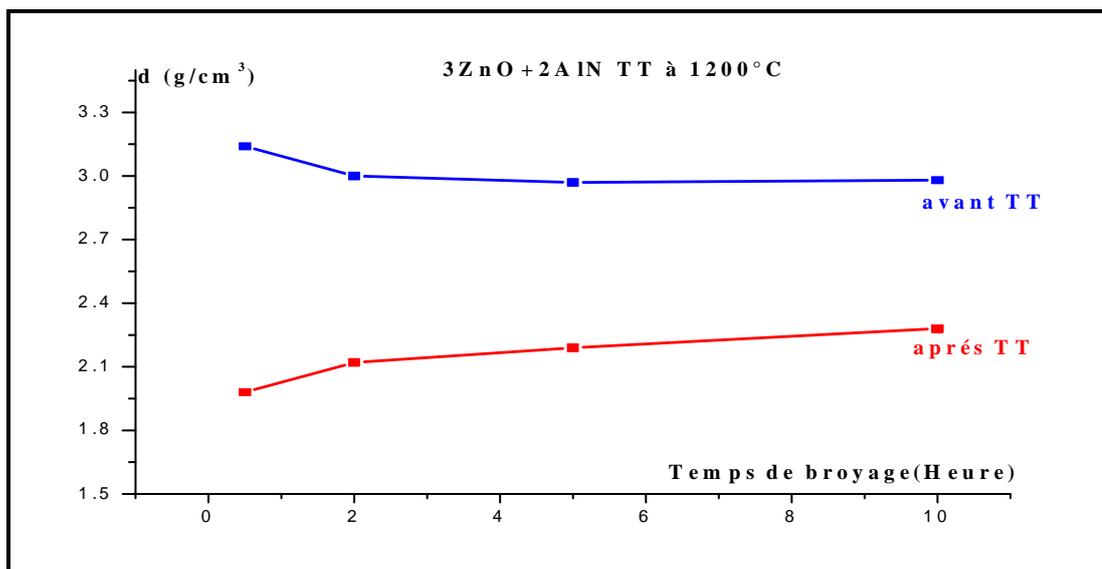


Figure IV.10. La densité des échantillons en fonction du temps de broyage .

IV.1.4. Influence du temps de maintien sur la densification

Des pastilles du mélange broyé 10h ,qui a donné les meilleurs résultats, ont été traités, sous atmosphère d'azote, à la température de 1200°C à différents temps de palier, les résultats obtenus sont consignés sur le tableau IV.4.

Tableau IV.4 : Caractéristiques des échantillons avant et après traitement thermique.
Nombre d'essai : trois essais ; nous avons porté sur le tableau les valeurs moyennes.

Temps de maintien	m/m ₀ + prise -perte	l/l ₀ +gonflement -retrait	d ₀ (g/cm ³) avant TT	d ₁ (g/cm ³) après TT
Sans maintien	-41.36%	-10.5%	2.98	2.32
2h	-40.21%	-13.55%	3.00	2.35
4h	-39%	-15.38%	2.93	2.39

Nous constatons que quels que soient la température, le temps de maintien, le temps de broyage des poudres la perte de masse est de l'ordre 40% et la densité des échantillons diminue après le traitement thermique.

Les échantillons ont été analysés par diffraction de rayons x et les spectrogrammes sont représentés sur la figure IV.11 et la phase formée s'apparente à un oxyde mixte de zinc et d'aluminium de type spinelle.

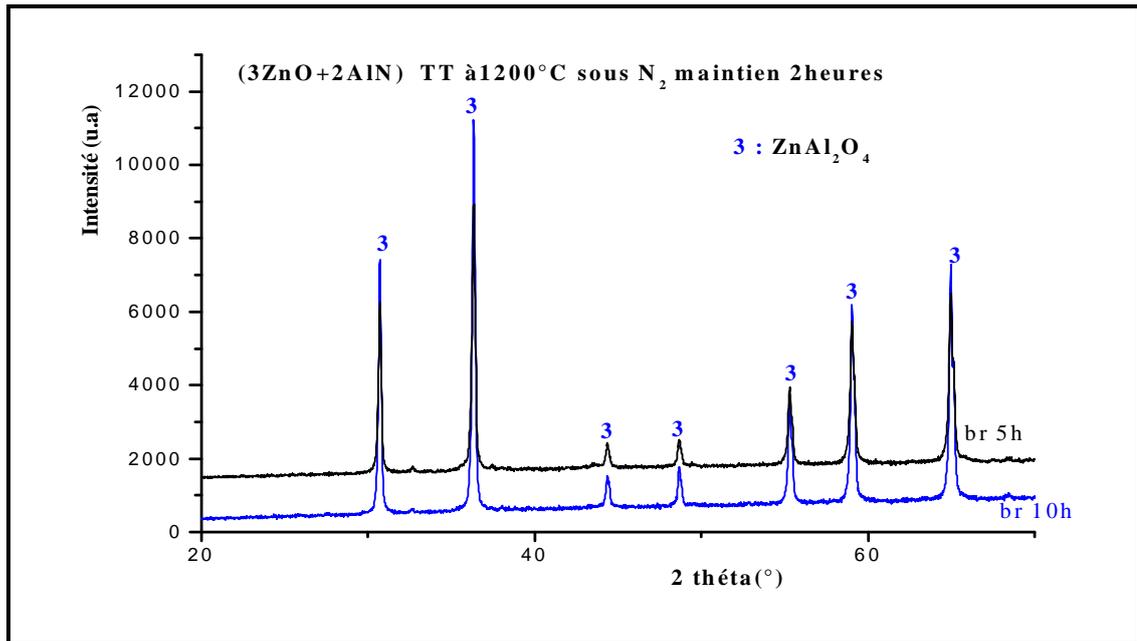


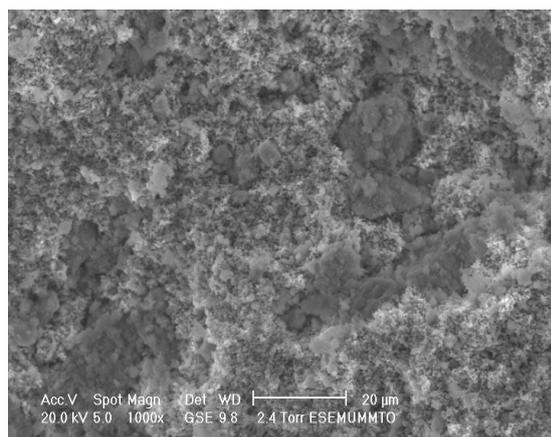
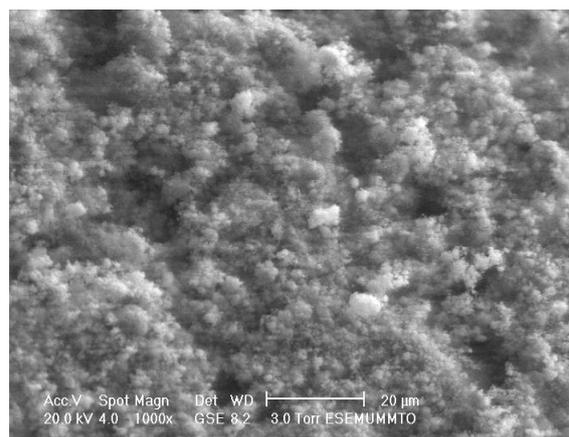
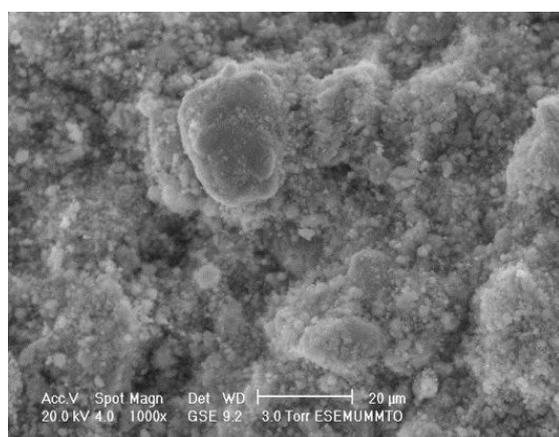
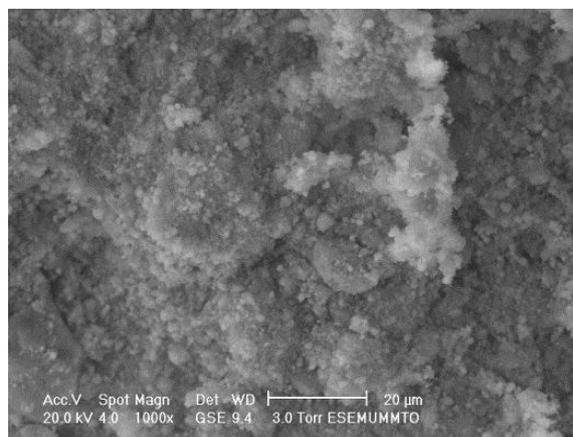
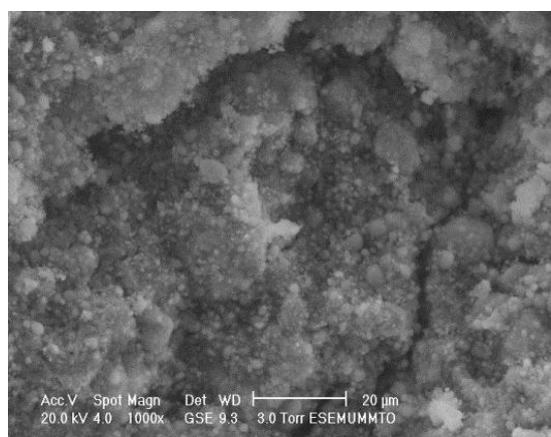
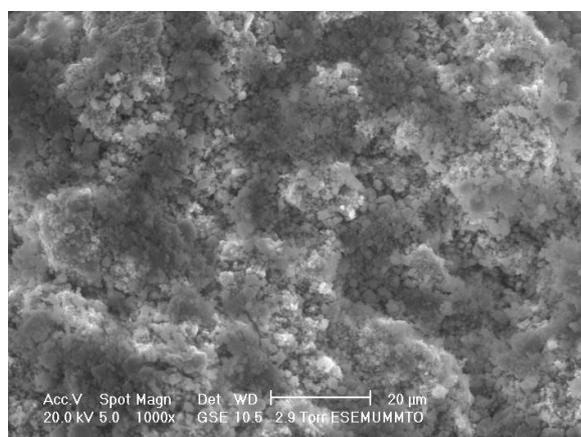
Figure IV.11. Spectrogrammes de diffraction des rayons X des échantillons traités à 1200°C sous N₂ avec un temps de maintien de deux heures.

IV.1.5. Caractérisation des échantillons par microscopie électronique à balayage

Les échantillons ainsi traités ont été observés au microscope électronique à balayage. Ils présentent tous une microstructure poreuse et ce quels que soient le temps de maintien, leur temps de broyage ou la température de traitement. Les résultats sont portés sur les figures IV.12.a. ; IV.12.b. ; IV.12.c.

Dans un second temps nous avons analysé par EDS (Spectromètre par Dispersion d'Énergie) un échantillon broyé 5h traité à 1200°C sous N₂ temps de maintien 4 h. Les résultats sont portés sur la figure IV.13.

Les éléments constitutifs du matériau sont l'aluminium, l'oxygène et le zinc et l'azote est totalement absent du matériau.

**Non broyé****broyé 2h****Figure IV.12.a.** Micrographie des échantillons traités à 1200°C sous N₂ Maintien 2 h**broyé 0.5h****broyé 5h****Figure IV.12.b.** Micrographie des échantillons traités à 1200°C sous N₂ sans maintien**TT à 1200°C sans maintien****TT à 1100°C maintien 2h****Figure IV.12.c.** Micrographie des échantillons broyés 10h traités sous N₂

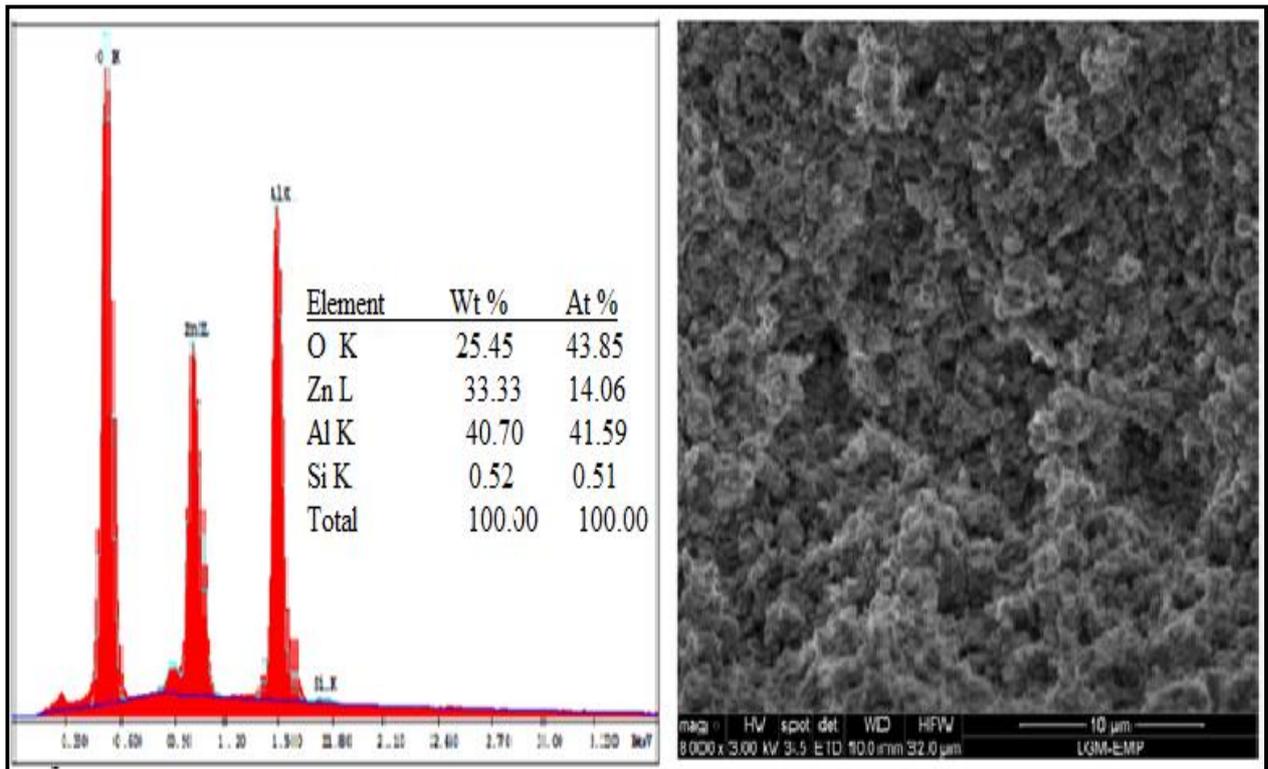


Figure IV.13. Spectre EDS du mélange (3ZnO+2AlN) br 5h traité à 1200°C en atmosphère d'azote . 4h de maintien

* La perte de masse importante des échantillons est liée au départ de l'azote et une partie du zinc car le rapport atomique zinc /aluminium est passé de 3/2 dans le mélange de départ à 1/2 dans le spinelle.

* La densité des échantillons après traitement thermique étant très faible et la porosité est très importante donc le retrait observé par dilatométrie correspond à une perte de masse et non pas à une densification du matériau ce qui laisse penser qu'il faut être prudent quant à l'interprétation des courbes observées.

*Le processus phénoménologique global , probable ,entre les deux composés serait le suivant :



Les réactions probables:(voir figure IV.14)

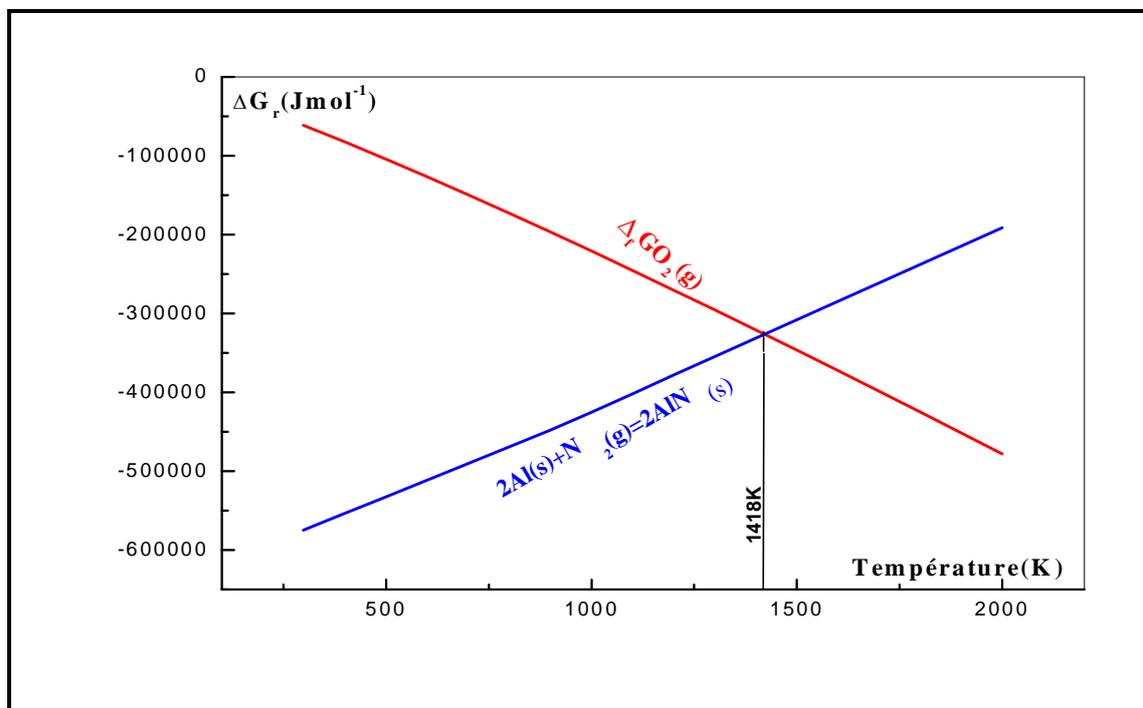
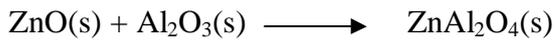
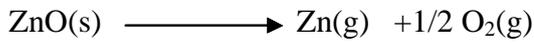


Figure IV.14. Diagramme de Ellingham de $\text{O}_2(\text{g})$ et du composé $\text{AlN}(\text{s})$

*Le nitrure de zinc, s'il existe, serait instable à la température de notre expérimentation.

*Le nitrure d'aluminium réagit avec l'oxygène libéré par l'oxyde de zinc pour former l'alumine comme le prévoit les droites de Ellingham représentées sur la figure IV.14.

* L'oxy-nitrure de zinc et d'aluminium semble impossible à former dans le système ($\text{ZnO}-\text{AlN}$) dans le domaine de température étudié .

IV.2. Etude du système ZnO-ZrN

Dans ce système comme pour le précédent nous avons préparé des proportions nécessaires à la formation d'une solution solide de type oxynitride à savoir trois moles d'oxyde de zinc et deux moles de nitride de zirconium.

IV.2.1. Broyage à haute énergie du mélange

Le mélange des poudres est d'abord homogénéisé au mortier en agate puis il est mis dans un conteneur en agate pour subir un broyage à haute énergie pendant 0.5h, 2h, 5h et 10h. Après le broyage des échantillons de poudre ont été prélevés et analysés par diffraction de rayons X. Les spectrogrammes sont portés sur les figures IV.15. et IV.16.

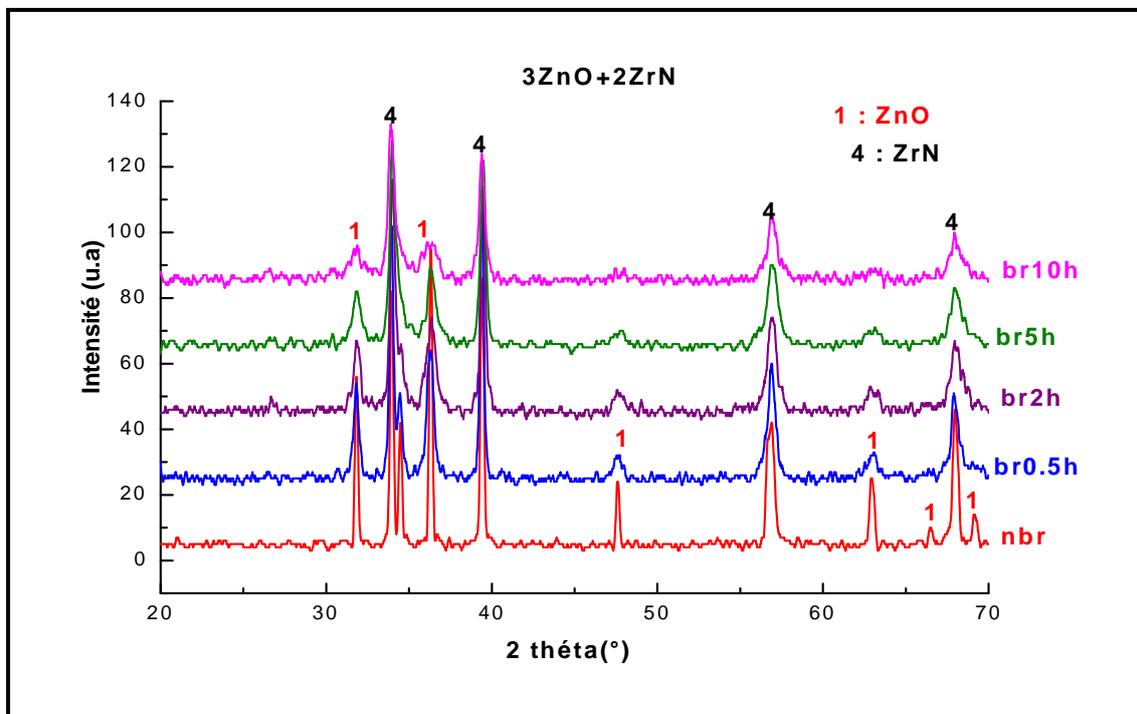


Figure IV.15. Spectrogrammes de diffraction des rayons X des mélanges non broyés et broyés 0.5, 2, 5 et 10h du système (3ZnO-2ZrN).

Nous remarquons un élargissement des pics du nitride de zirconium et de l'oxyde de zinc et une diminution de l'intensité des pics de diffraction à mesure que le temps de broyage augmente. La plupart des pics de l'oxyde de zinc ont totalement disparu à l'exception des pics (101) et (100) après un temps de broyage de 10 heures, ce qui traduit en fait un début d'amorphisation du composé.

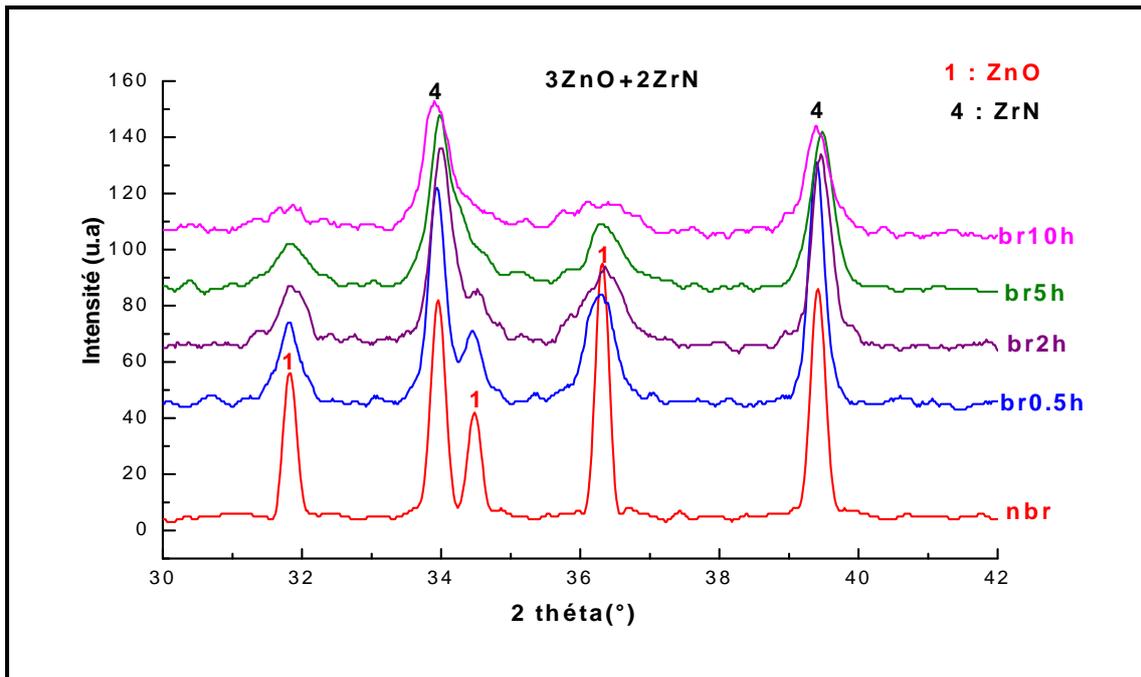


Figure IV.16. Pics les plus intenses des spectrogrammes de diffraction des rayons X des mélanges non broyés et broyés 0.5, 2, 5 et 10h.

IV.2.2. Etude dilatométrique

Des pastilles de poudre broyée et non broyée ont été élaborés et étudiés par dilatométrie variable de la température ambiante jusqu'à 1000°C et 1200°C sous vide ou sous atmosphère d'azote. Les courbes obtenues ont été représentées sur la figure IV.17. La dilatation est très importante pour la poudre broyée 0.5h mais pour les échantillons broyés 5 et 10h la dilatation est nettement moins importante comme on peut le constater sur la figure IV.18.

Par ailleurs à mesure que le temps de broyage augmente la température correspondant au maximum du processus de dilatation diminue (cf figure IV.19) ce qui laisse penser que les processus réactionnels débutent à plus basse température.

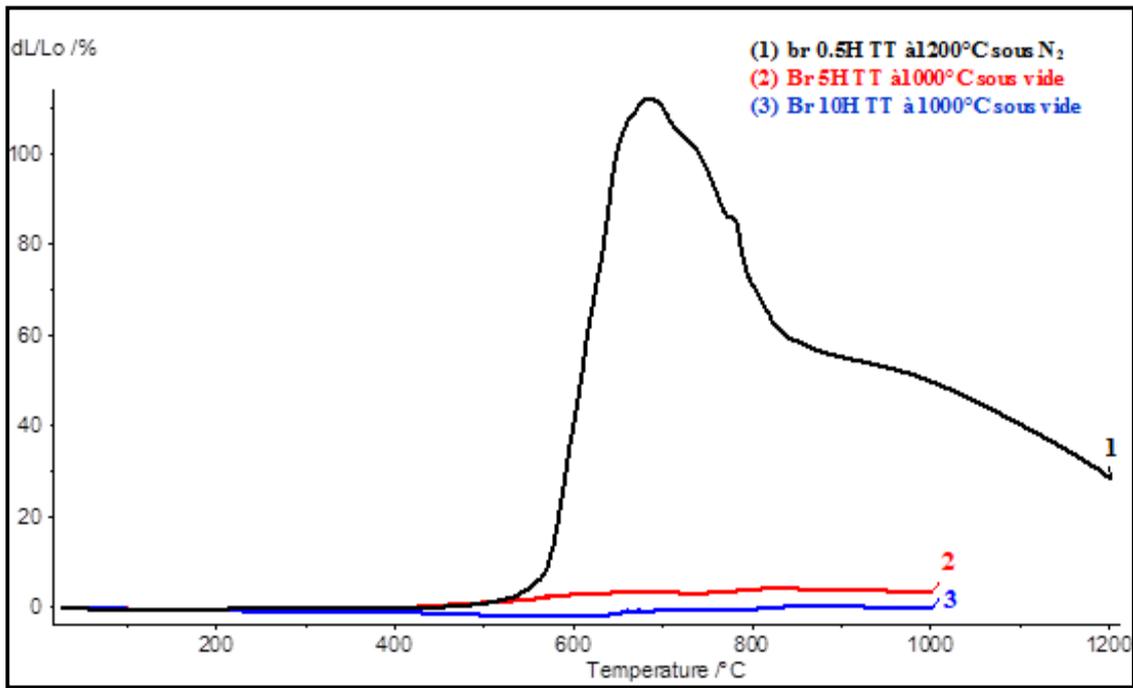


Figure IV.17. Superposition des courbes dilatométriques .

Tableau IV.5 :Dilatation des pastilles en fonction du temps de broyage des mélanges.

Temps de broyage	0.5H	5H	10H
Dilatation max dL/Lo	0.28	0.0333	0.00206

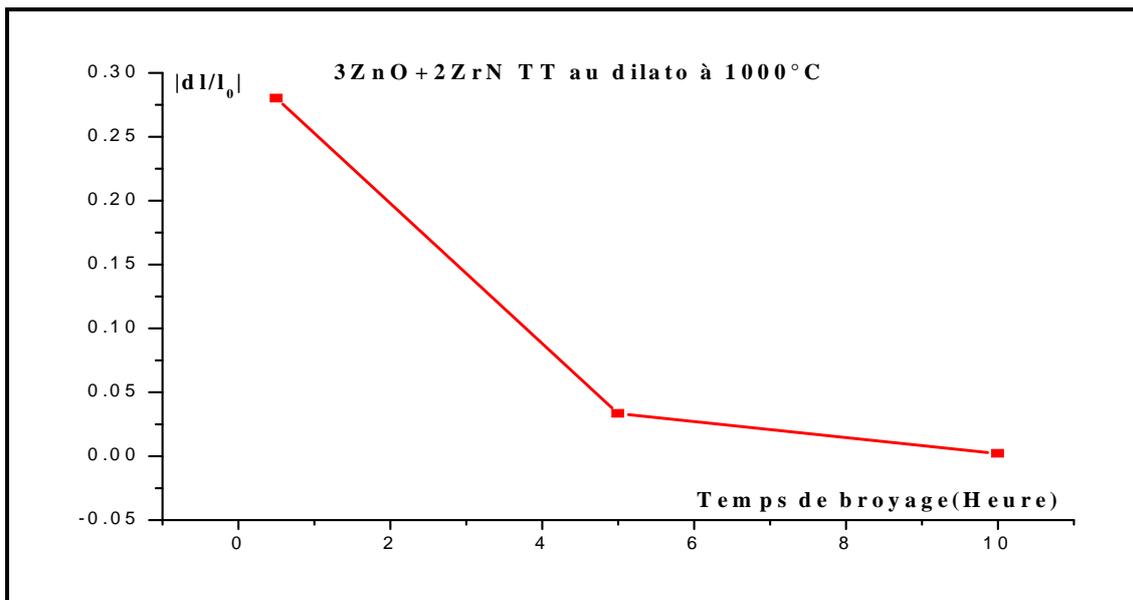


Figure IV.18. Dilatation des échantillons en fonction du temps de broyage.

Tableau IV.6 : Influence du temps de broyage sur la température correspondant au maximum de dilatation.

Temps de broyage	0.5h	5h	10h
Température du maximum de dilatation(°C)	780	730	620

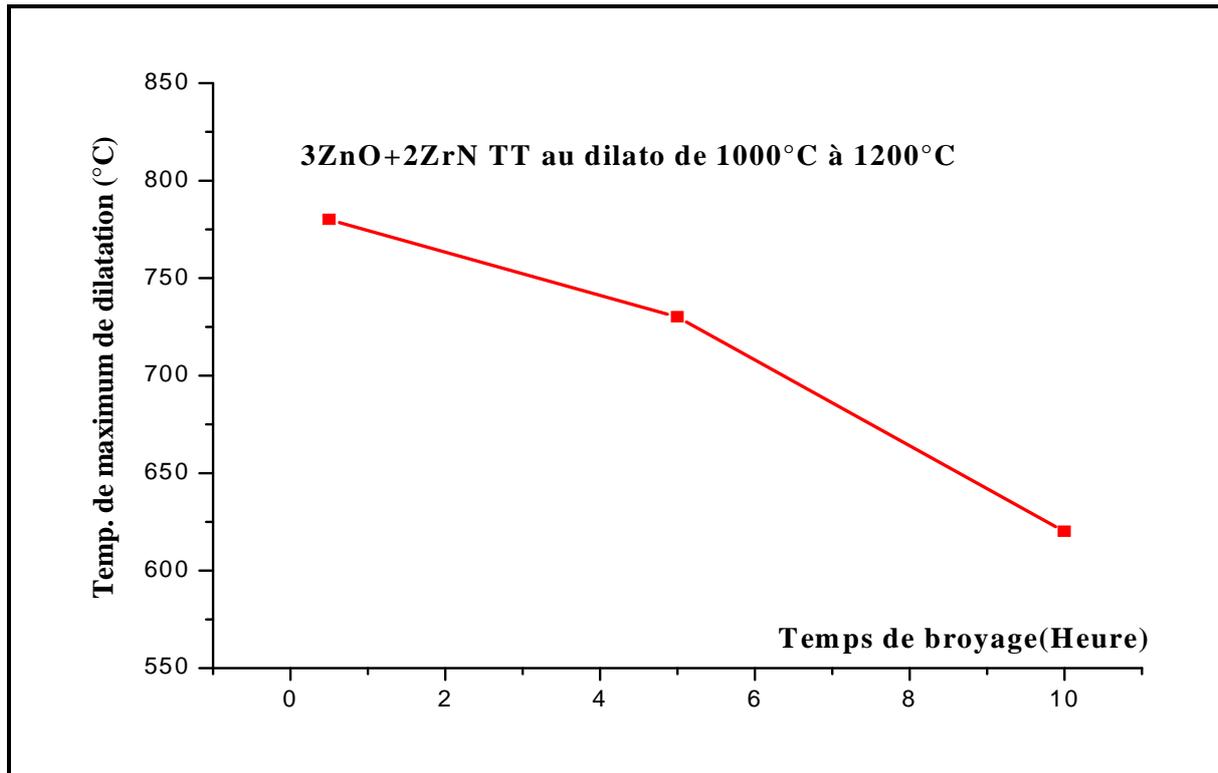


Figure IV.19. Température correspondant au maximum de dilatation en fonction du temps de broyage .

L'étude dilatométrique montre que le meilleur retrait est obtenu pour l'échantillon broyé 10h mais reste quand même très faible et que la température optimum est de l'ordre de 1200°C. Après le traitement thermique les échantillons ont été analysés par diffraction de rayons X et leurs spectrogrammes sont représentés sur les figures IV.20 ; IV.21 et IV.22.

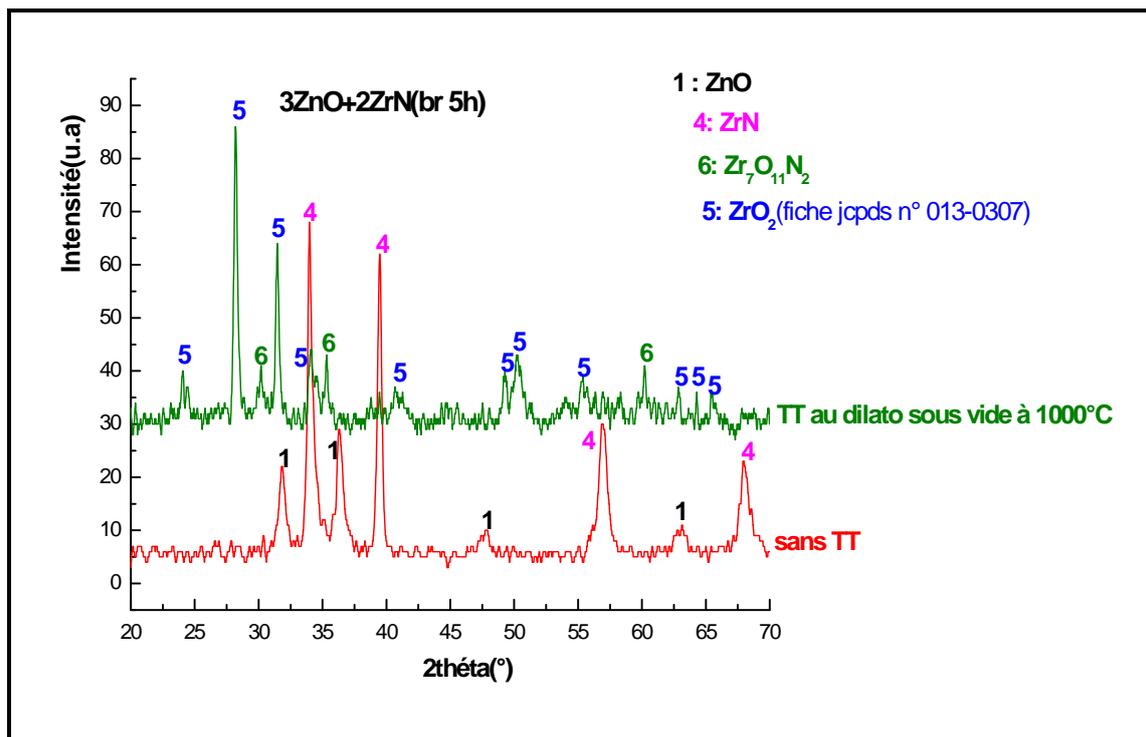


Figure IV.20. Superposition des spectrogrammes de diffraction des rayons X de la poudre broyée 5h avant et après traitement thermique.

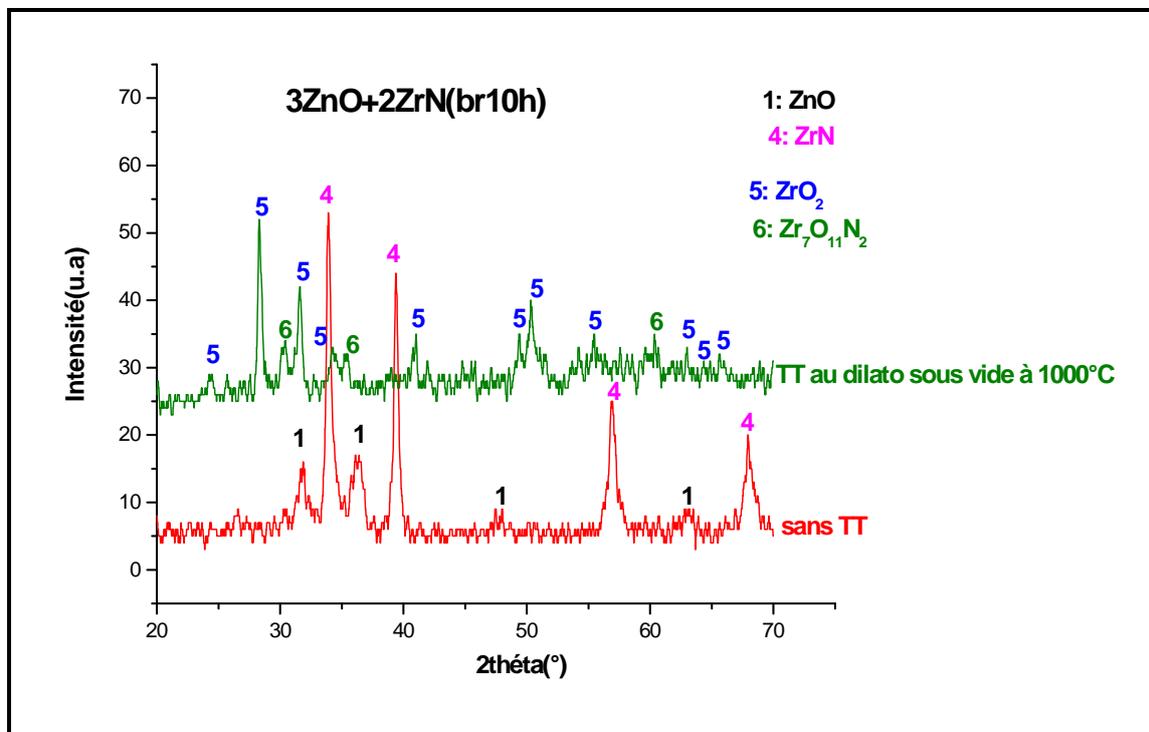


Figure IV.21. Superposition des spectrogrammes de diffraction des rayons X de l'échantillon broyé 10h avant et après traitement thermique.

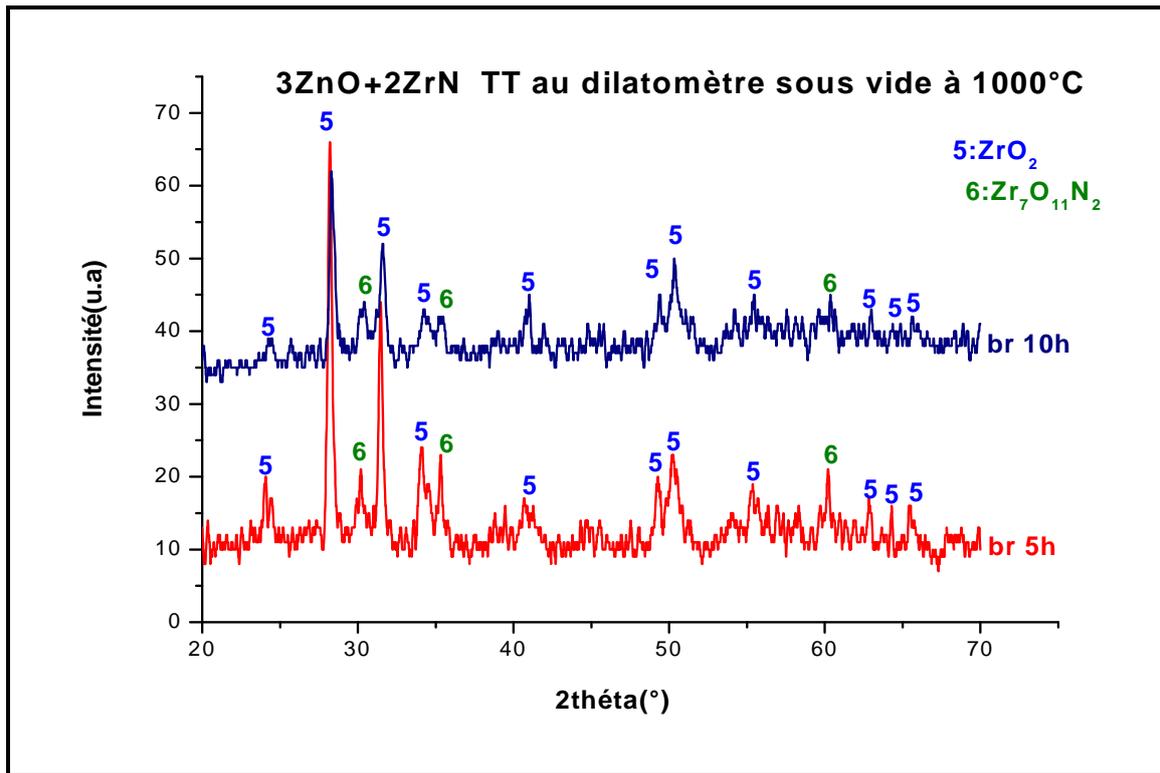


Figure IV.22. Superposition des spectrogrammes de diffraction des rayons X des échantillons broyés 5h et 10h après traitement thermique.

Nous constatons que les pics caractérisant les composés de départ ont totalement disparu et ont laissé la place à ceux d'autres composés tels que la zircone ZrO_2 , l'oxy-nitride de zirconium $Zr_7O_{11}N_2$.

IV.2.3. Influence du temps de broyage sur la densification

Il ressort de l'étude dilatométrique variable qu'une simple montée en température est insuffisante pour la densification des échantillons. Un tel résultat nous a emmené à effectuer des traitements thermiques, sous atmosphère d'azote, avec un palier de deux heures à la température de 1200°C sur des pastilles broyées et non broyées dont la masse et les dimensions ont été mesurées avant et après traitement thermique. Les résultats obtenus sont consignés sur le tableau IV.7.

Tableau IV.7 : Caractéristiques des échantillons avant et après traitement thermique au four vertical à 1200°C sous N₂ maintien 2heures.

Nombre de essai : deux essais ; nous avons porté sur le tableau les valeurs moyennes.

Nature de l'échantillon	m /m ₀ (%) + prise -perte	l/l ₀ (%) +gonflement -retrait	d ₀ calculée (g/cm ³) avant TT	d ₁ calculée (g/cm ³) après TT
Non broyé	*	*	3.87	*
Broyé 0.5h	*	*	3.72	*
Broyé 2h	-46.28	+12.90	3.96	2.03
Broyé 5h	-44.57	+5.60	3.93	2.05
Broyé 10h	-40.30	+1.50	3.88	2.27

*les mesures n'ont pas pu être effectuées

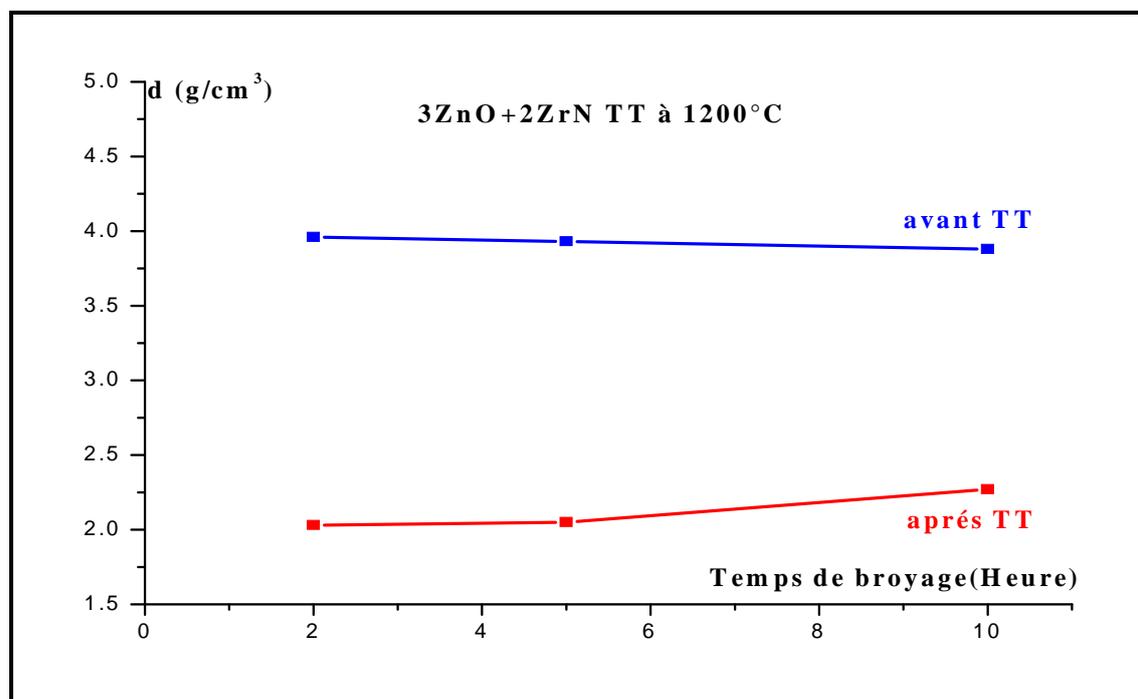


Figure IV.23. Densité en fonction du temps de broyage du système (3ZnO+2ZrN) avant et après TT à 1200°C sous N₂.

Nous observons une diminution de la densité des frittés par rapport à celle des comprimés ce qui est compatible avec la perte de masse des échantillons durant le traitement thermique .

IV.2.4. Influence de la température sur la densification

Des pastilles du mélange broyé 10h ont subi un traitement thermique dans un four vertical en atmosphère d'azote pendant 1heure entre 1000 et 1200°C .Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau IV.8.

Tableau IV.8 : Caractéristiques des échantillons avant et après traitement thermique .
Nombre de essai : trois essais ; nous avons porté sur le tableau les valeurs moyennes.

Température de frittage	m/m ₀ + prise -perte	l/l ₀ + gonflement -retrait	d ₀ (g/cm ³) avant TT	d ₁ (g/cm ³) après TT
1000°C	-40%	+1.3%	3.72	2.28
1100°C	-41.2%	+0.4%	3.70	2.21
1200°C	-39.7%	-2.6%	3.86	2.34

Il apparait que quelle que soit la température la perte de masse et la densité des échantillons sont du même ordre de grandeur.

IV.2.5. Caractérisation des échantillons par microscopie électronique à balayage

Les échantillons étudiés précédemment ont été observés au cø urøpar M.E.B., les micrographies sont représentées sur la figure IV.24.

La microstructure mise en évidence est caractérisée par une importante porosité ce qui est compatible avec la densité des échantillons.

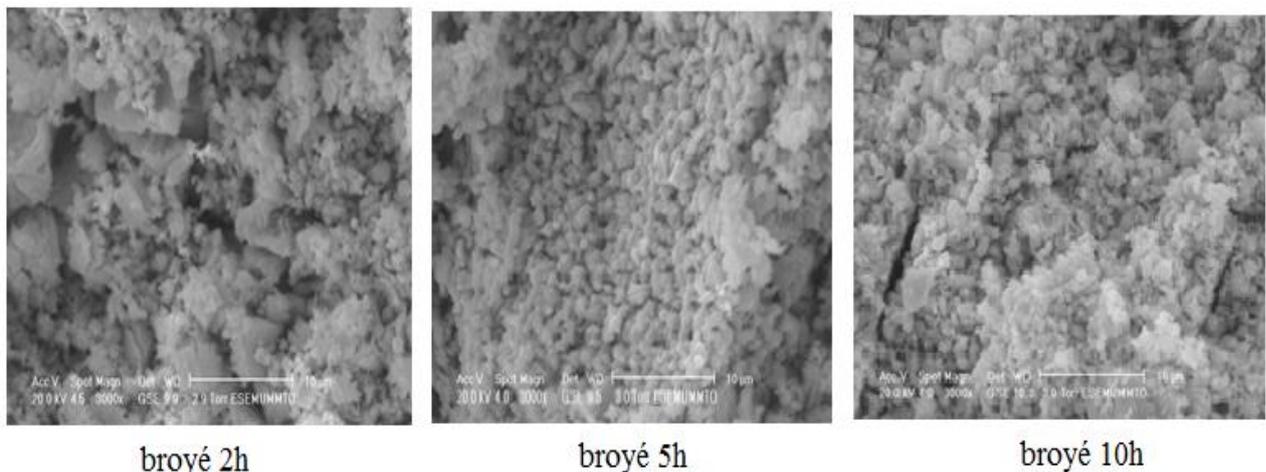


Figure IV.24. Micrographies des échantillons traités à la température 1200°C au four vertical sous N₂ maintien 2h.

L'analyse des échantillons par EDS met en évidence le départ de l'azote et du zinc dont les proportions étaient respectivement de l'ordre de 6.16% ; 43.15% dans le mélange et qui sont de l'ordre 1.04% ; 0.16% après le traitement thermique.

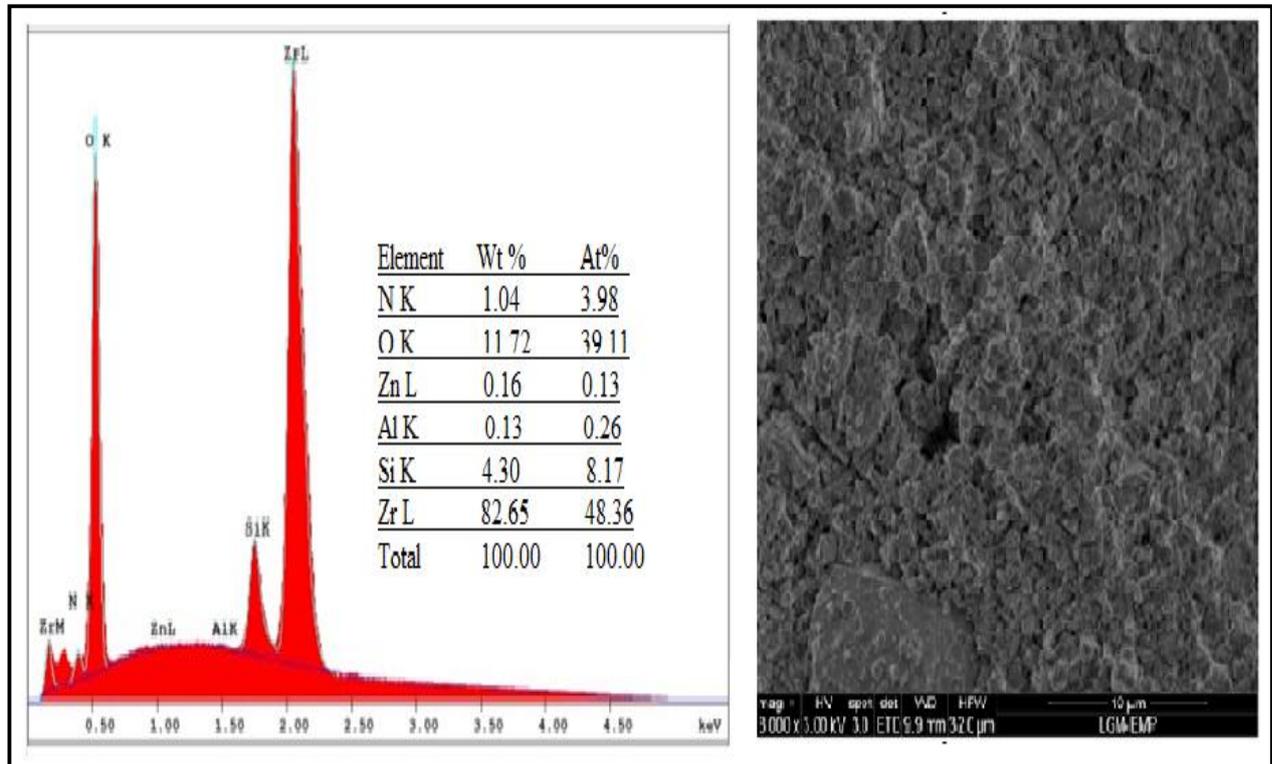


Figure IV.25. Spectre EDS et micrographie MEB du mélange (3ZnO+2ZrN) broyé 2h et traité à 1250°C en atmosphère d'azote.

Il ressort de l'ensemble de ces résultats que quels que soient le temps de broyage des mélanges, l'atmosphère, la durée, et la température des traitements thermiques effectués la perte de masse des pastilles est de l'ordre de quarante pour cent. Elle correspond au départ de l'azote et du zinc durant le traitement thermique.

Plusieurs phases secondaires sont présentes dans le matériau mais l'oxy-nitride à base de zinc est impossible à former. Il y a une similitude avec le système précédent, le nitride se transforme en oxyde correspondant malgré l'atmosphère d'azote qui règne dans l'enceinte réactionnelle. L'oxyde de zirconium est plus stable que son nitride comme on peut le voir sur le diagramme d'Ellingham de la figure IV.26.

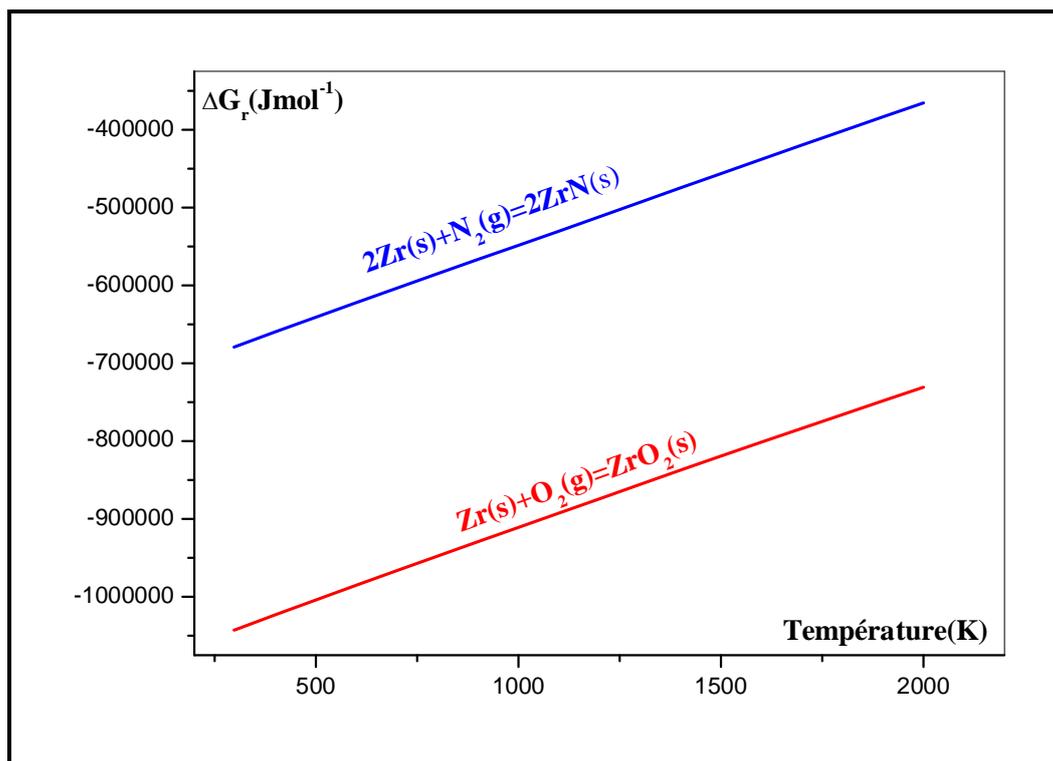
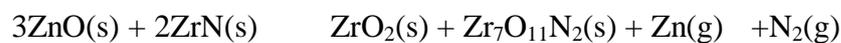
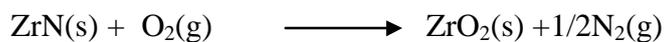


Figure IV.26. Diagramme de Ellingham des composés ZrO_2 et ZrN .

Le processus phénoménologique global, probable, entre les deux composés serait le suivant :



Les réactions probables: (voir figure IV.27)



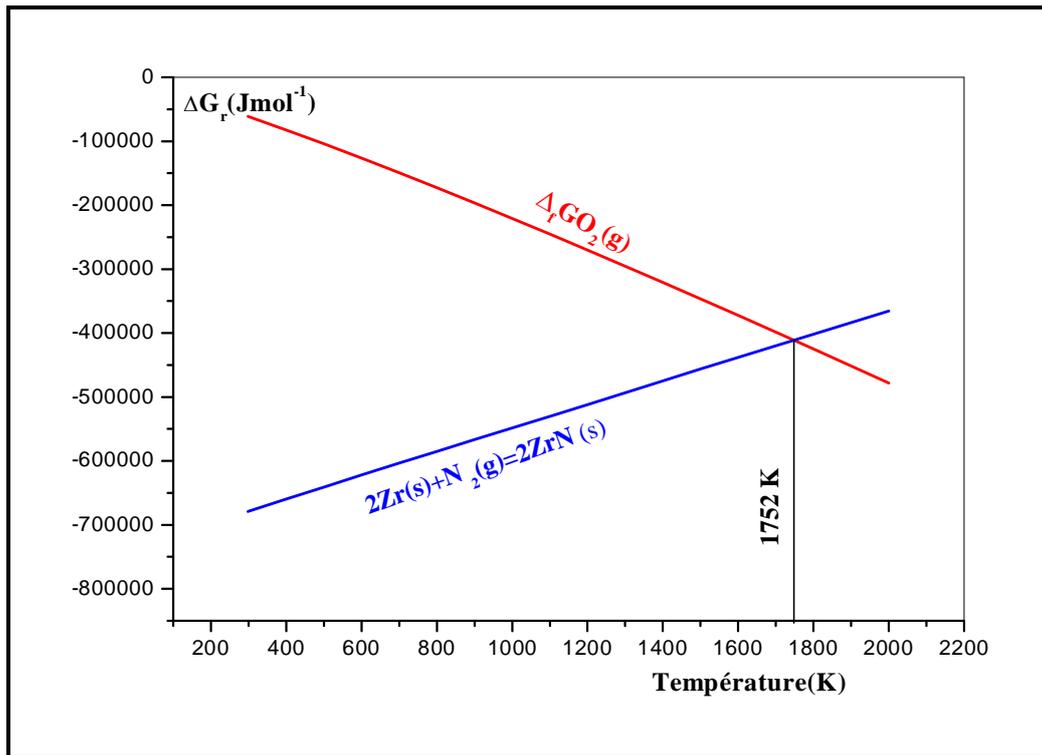


Figure IV.27.diagramme d'Ellingham de $O_2(g)$ et du composé $ZrN(s)$

* L'oxy-nitride de zinc et de zirconium semble impossible à former dans le système (ZnO- ZrN) alors que l'oxy-nitride de zirconium, $ZrON$ existe dans le système (ZrN-ZrO₂) comme nous l'avons mis en évidence lors de notre expérimentation .

* Le nitride de zirconium réagit avec l'oxygène libéré par l'oxyde de zinc pour former l'oxyde de zirconium comme le prévoit les droites d'Ellingham représentées sur la figure IV.27.

IV.3. Etude du système ZnO-ZrN-AlN

Dans ce système nous avons remplacé une mole de nitrure d'aluminium par une mole de nitrure de zirconium tout en respectant les proportions nécessaires à la formation d'une solution solide de type oxynitrure.

IV.3.1. Broyage à haute énergie du mélange

Le mélange des poudres est d'abord homogénéisé au mortier en agate puis il est mis dans un conteneur en agate pour subir un broyage à haute énergie pendant 0.5h, 2h, 5h et 10h. Après le broyage des échantillons de poudre ont été prélevés et analysés par diffraction de rayons X. Les spectrogrammes sont portés sur les figures IV.28. et IV.29.

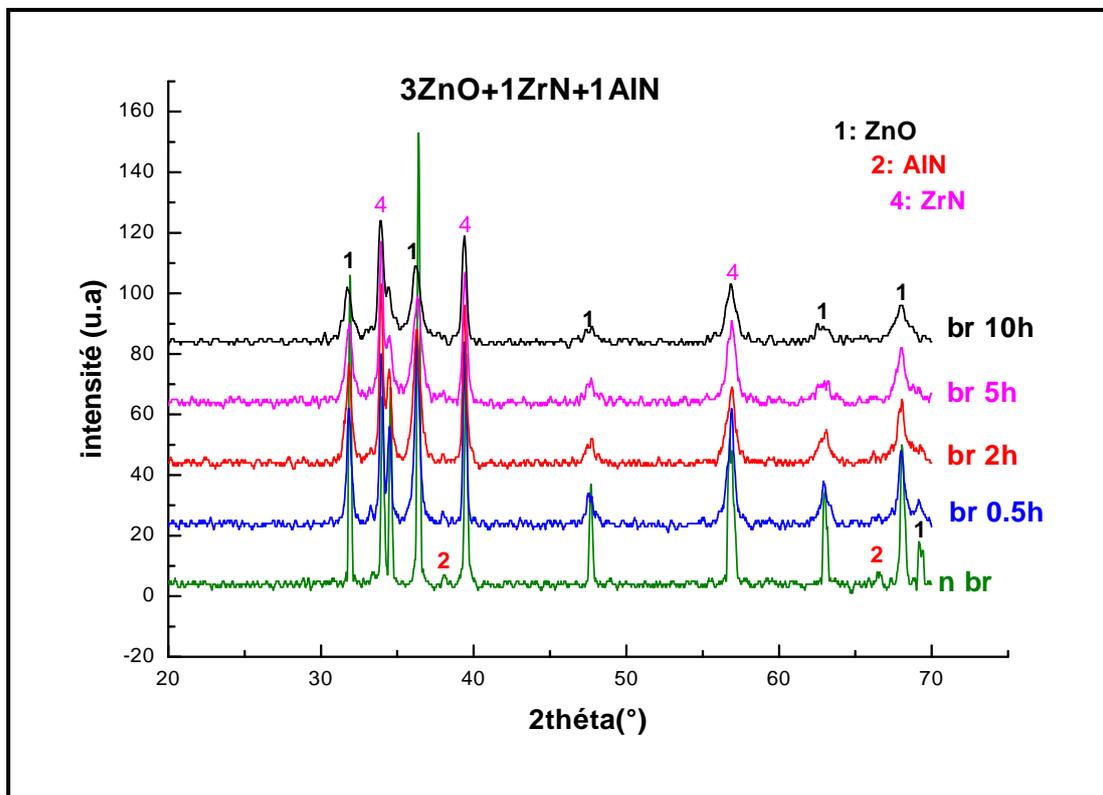


Figure IV.28. Spectrogrammes de diffraction des rayons X des mélanges non broyé et broyés 0.5,2,5 et 10h du système (3ZnO-1AlN-1ZrN)

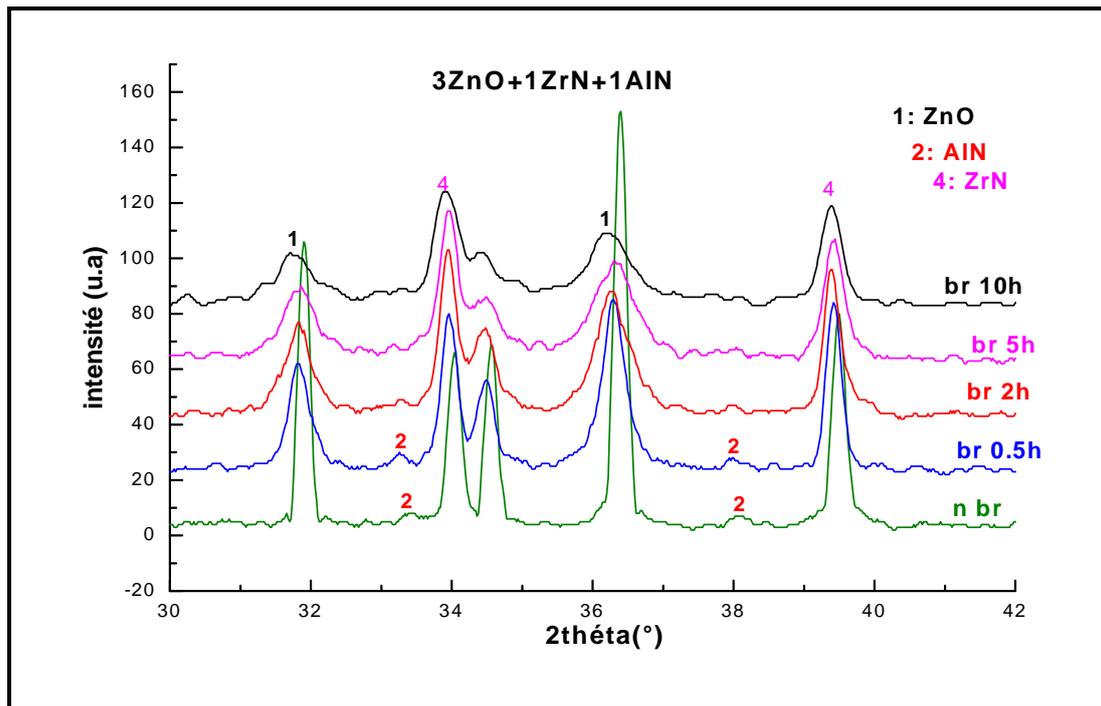


Figure IV.29. Spectrogrammes de diffraction des rayons X des pics les plus intenses.

Nous remarquons un élargissement des pics du nitrure de zirconium et de l'oxyde de zinc et une diminution de l'intensité des pics de diffraction à mesure que le temps de broyage augmente.

Les pics du nitrure d'aluminium ont totalement disparu après un temps de broyage de 10 heures, ce qui traduit en fait un début d'amorphisation du composé.

IV.3.2. Etude dilatométrique

Des pastilles de poudre broyée ont été élaborés et étudiés par dilatométrie de la température ambiante jusqu'à 1200°C sous atmosphère d'azote. Les courbes obtenues ont été représentées sur la figure IV.30. Cependant la température correspondant au maximum du processus de retrait augmente à mesure que le temps de broyage du mélange augmente comme on peut le voir sur le tableau IV.9 et la figure IV.31.

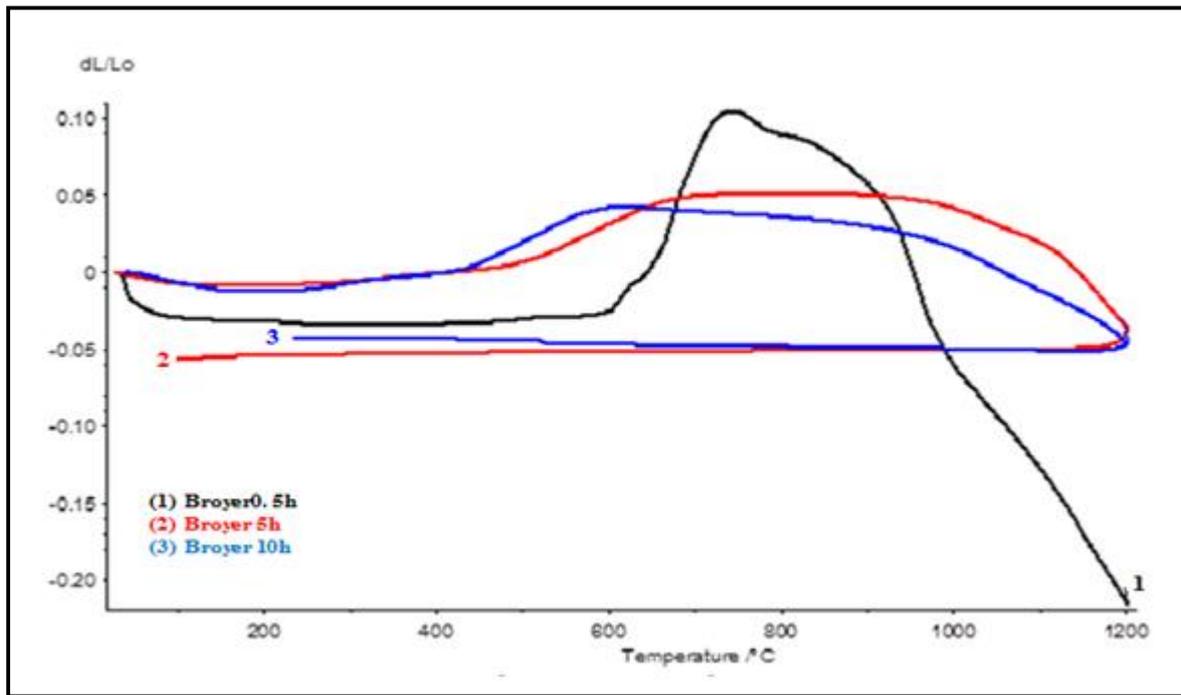


Figure IV.30. Superposition des courbes dilatométriques TT à 1200°C sous N₂.

Tableau .IV.9 : Influence du temps de broyage sur la température correspondant au maximum du processus de retrait

Temps de broyage	0.5h	5h	10h
Température du Maximum de retrait (°C)	962	1030	1040

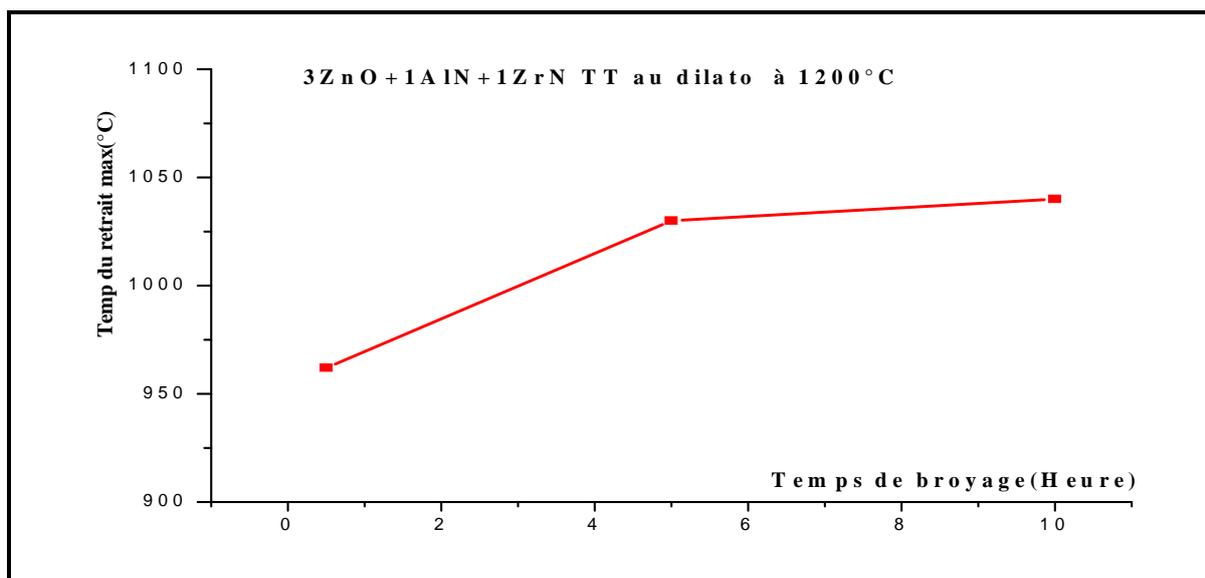
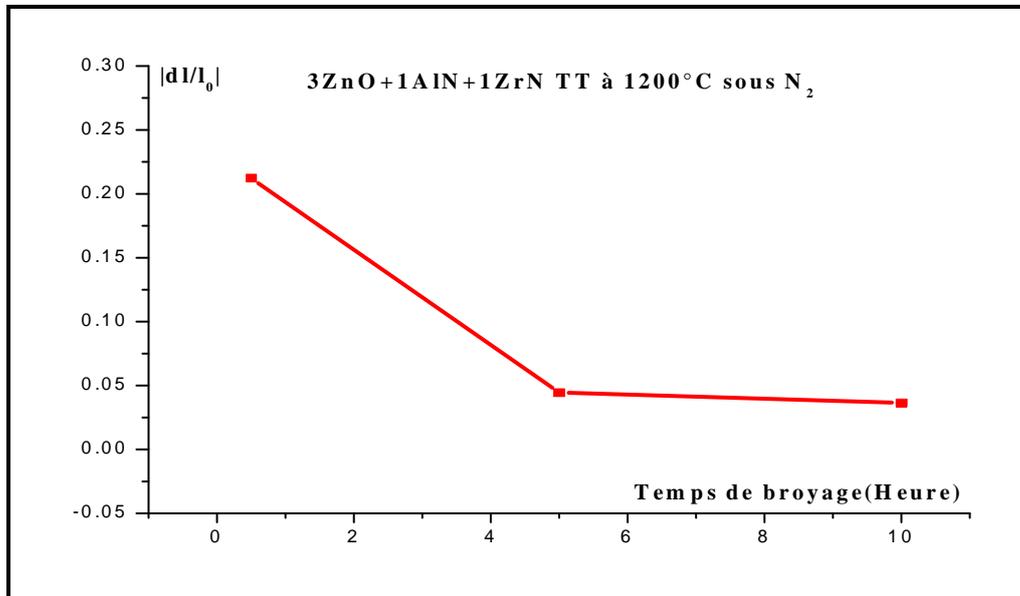


Figure IV.31. Température correspondant au maximum du processus de retrait en fonction du temps de broyage.

Tableau IV.10 :Retrait des pastilles en fonction du temps de broyage des mélanges.

Temps de broyage	0.5h	5h	10h
Retrait max $ dL/L_0 $	0.2121	0.04457	0.03651

**Figure IV.32.** Retrait des échantillons en fonction du temps de broyage.

L'étude dilatométrique montre que le meilleur retrait est obtenu pour l'échantillon broyé 10h mais reste quand même très faible . Après le traitement thermique les échantillons ont été analysés par diffraction de rayons X et leurs spectrogrammes sont représentés sur les figures IV.33 et IV.34.

Nous constatons que les pics caractérisant les composés de départ ont totalement disparu et ont laissé la place à ceux d'autres composés tels que : $ZnAl_2O_4$; $Zn_3Al_9O_{14}$; ZrO_2 ; $ZrON$; Zr_3O_{1-x} .

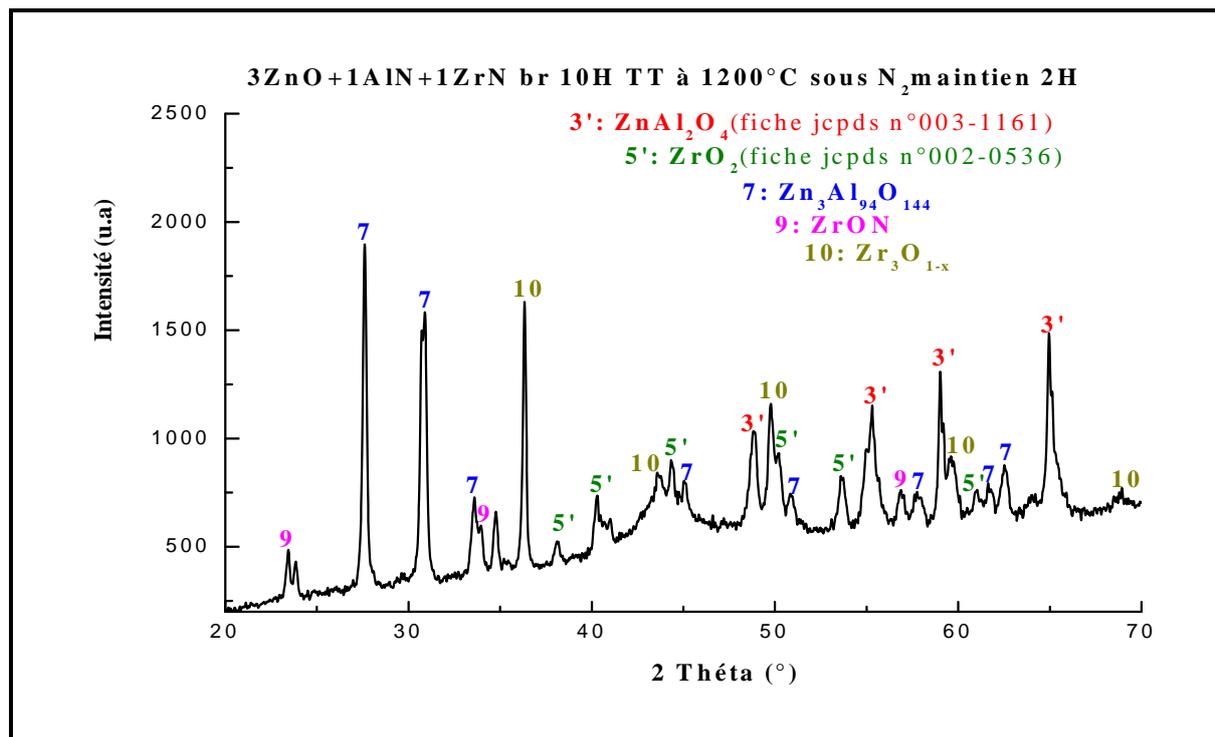


Figure IV.33. Spectrogramme de diffraction des rayons X du système (3ZnO+1AlN+1ZrN) broyé 10h TT au four à 1200°C sous N₂ maintien 2h.

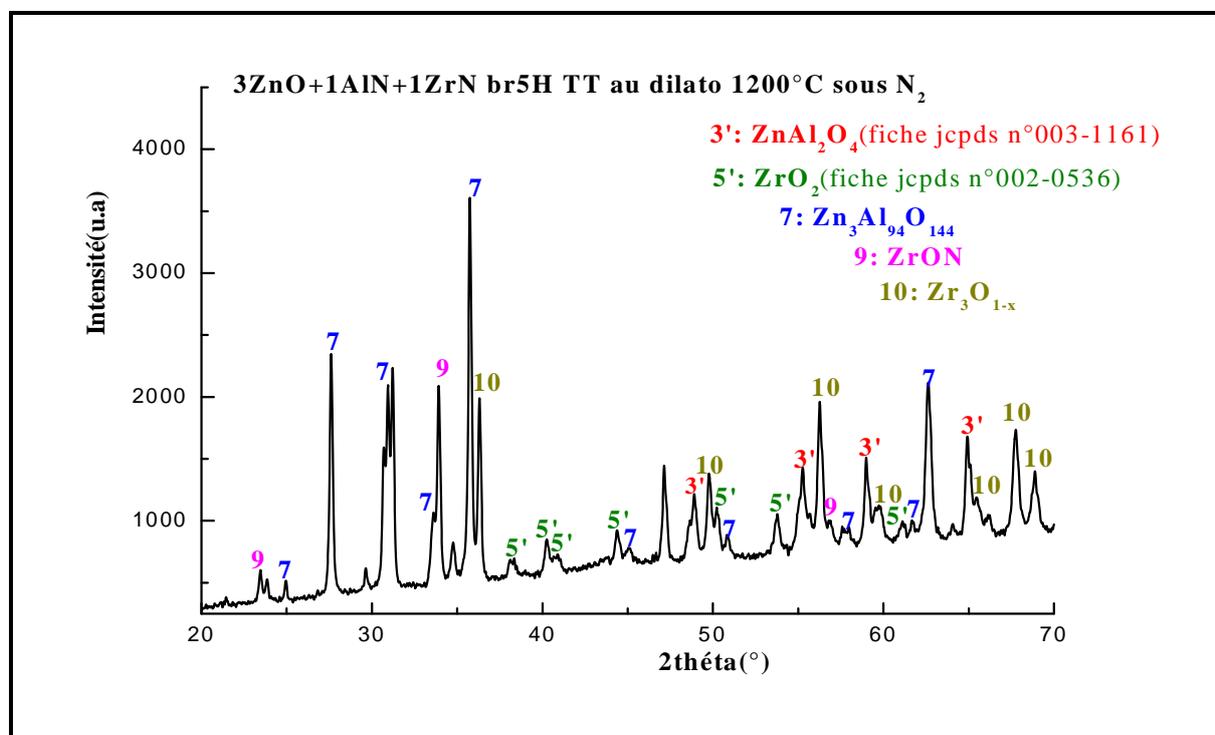


Figure IV.34. Spectrogramme de diffraction des rayons X du système (3ZnO+1AlN+1ZrN) broyé 5h TT au dilato à 1200°C sous N₂ sans maintien.

IV.3.3. Influence du temps de broyage sur la densification

Des traitements thermiques au dilatomètre, sous atmosphère d'azote, à la température de 1200°C ont été effectués sur des pastilles de mélanges broyés dont la masse et les dimensions ont été mesurées avant et après traitement thermique. Les résultats sont consignés dans le tableau IV.11.

Tableau IV.11 : Caractéristiques des échantillons avant et après traitement thermique.

Nombre de essai : trois essais ; nous avons porté sur le tableau les valeurs moyennes.

Temps de broyage	m/m_0 + prise -perte	l/l_0 +gonflement -retrait	d_0 (g/cm ³) avant TT	d_1 (g/cm ³) après TT
Broyé 0.5h	-55.7%	-2.76%	2.76	1.48
Broyé 5h	-16.3%	-3.2%	2.83	2.26
Broyé 10h	-10.81%	-0.9%	2.85	2.39

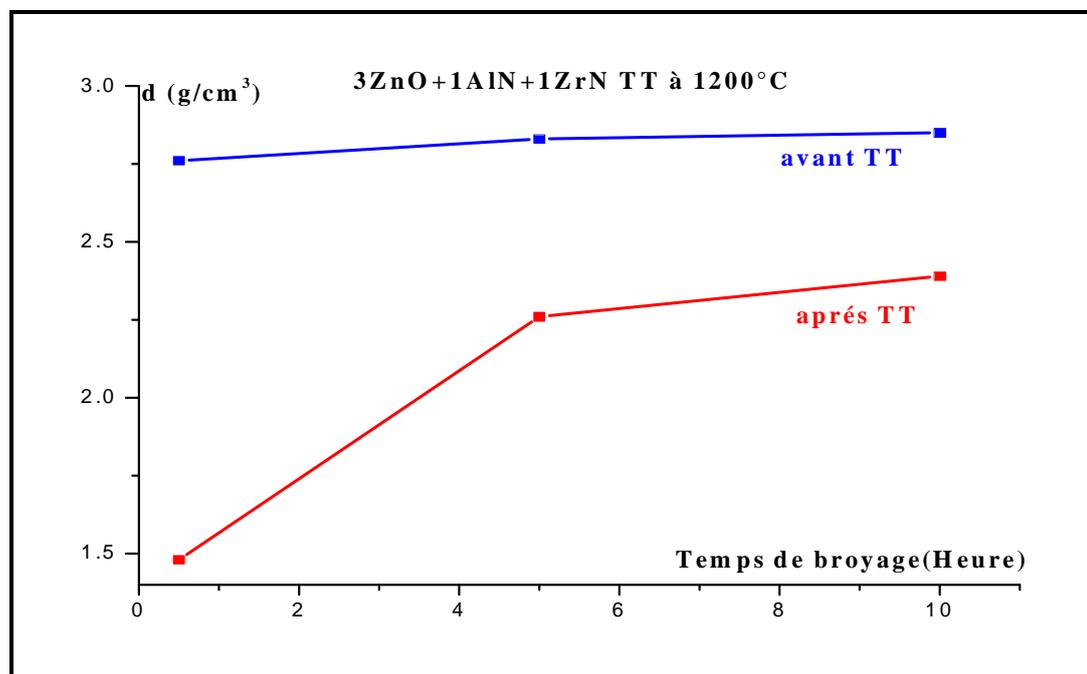


Figure IV.35. La densité des échantillons en fonction du temps de broyage

IV.3.4. Influence du temps de maintien sur la densification

Des pastilles du mélange broyé 10h, qui a donné les meilleurs résultats, ont été traités au four tubulaire, sous atmosphère d'azote, à la température de 1200°C à différents temps de palier, les résultats obtenus sont consignés sur le tableau IV.12.

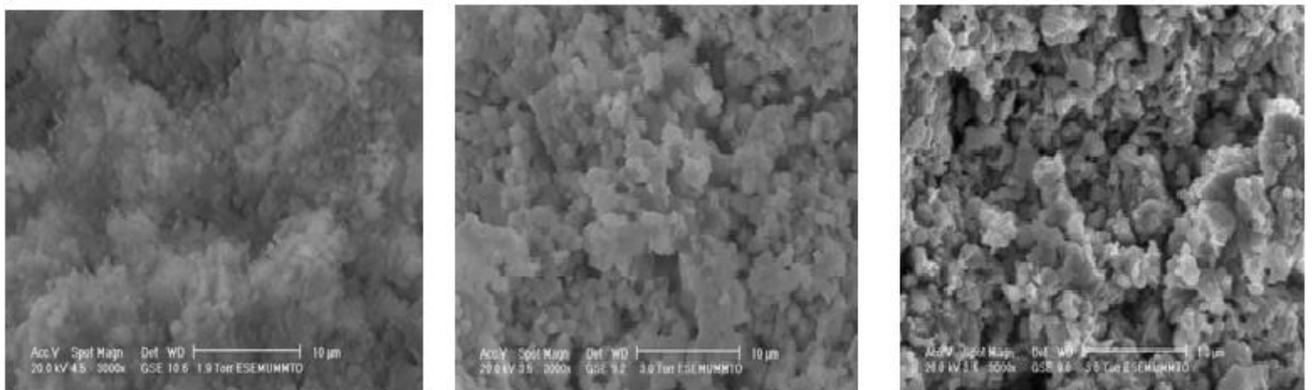
Tableau IV.12 : Caractéristiques des échantillons avant et après traitement thermique.
Nombre de essai : deux essais ; nous avons porté sur le tableau les valeurs moyennes.

Temps de maintien	m/m_0 + prise -perte	l/l_0 +gonflement -retrait	d_0 (g/cm ³) avant TT	d_1 (g/cm ³) après TT
Sans maintien	-10.81%	-0.9%	2.85	2.39
2h	-3.77%	-5.34%	2.82	2.56

IV.3.5. Caractérisation des échantillons par microscopie électronique à balayage

Les échantillons étudiés précédemment ont été observés au cø urøpar M.E.B., les micrographies sont représentées sur les figure IV.36.a. ; IV.36.b.

La microstructure mise en évidence est caractérisée par une importante porosité expliquant ainsi la faible densité des échantillons.

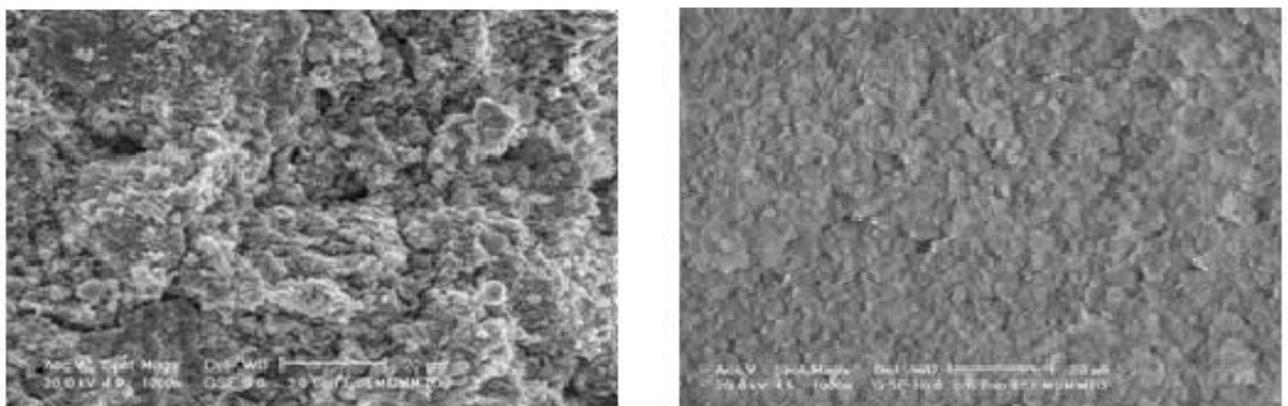


broyé 0.5h

broyé 5h

broyé 10h

Figure IV.36.a .Micrographies de différents échantillons TT à 1200°C sous N₂; sans maintien



sans maitien

maintien 2h

Figure IV.36.b .Micrographies de différents échantillons broyés 10h TT à 1200°C sous N₂

La densité des échantillons diminue après le traitement thermique et elle est du même ordre de grandeur quel que soit le système étudié . (Tableau IV.13 et Figure IV.37.) .

Tableau IV.13 : Perte de masse et densité avant et après traitement thermique à 1200°C sous N₂ ; des mélanges broyés et non broyés des 3 systèmes étudiés.

temps de broyage	3ZnO+2AlN			3ZnO+2ZrN			3ZnO+1AlN+1ZrN		
	$\Delta m/m_0$ (%)	d_0 (g/cm ³)	d_1 (g/cm ³)	$\Delta m/m_0$ (%)	d_0 (g/cm ³)	d_1 (g/cm ³)	$\Delta m/m_0$ (%)	d_0 (g/cm ³)	d_1 (g/cm ³)
0 h	-53.22	3.02	1.98	*	3.87	*	*	*	*
0.5h	-45.98	3.14	2.12	*	3.72	*	-55.7	2.76	1.48
2h	-43.58	3.00	2.19	-46.28	3.96	2.03	*	*	*
5h	-42.5	2.97	2.28	-44.57	3.93	2.05	-16.3	2.83	2.26
10h	-41.36	2.98	2.32	-40.3	3.88	2.27	-10.81	2.85	2.39

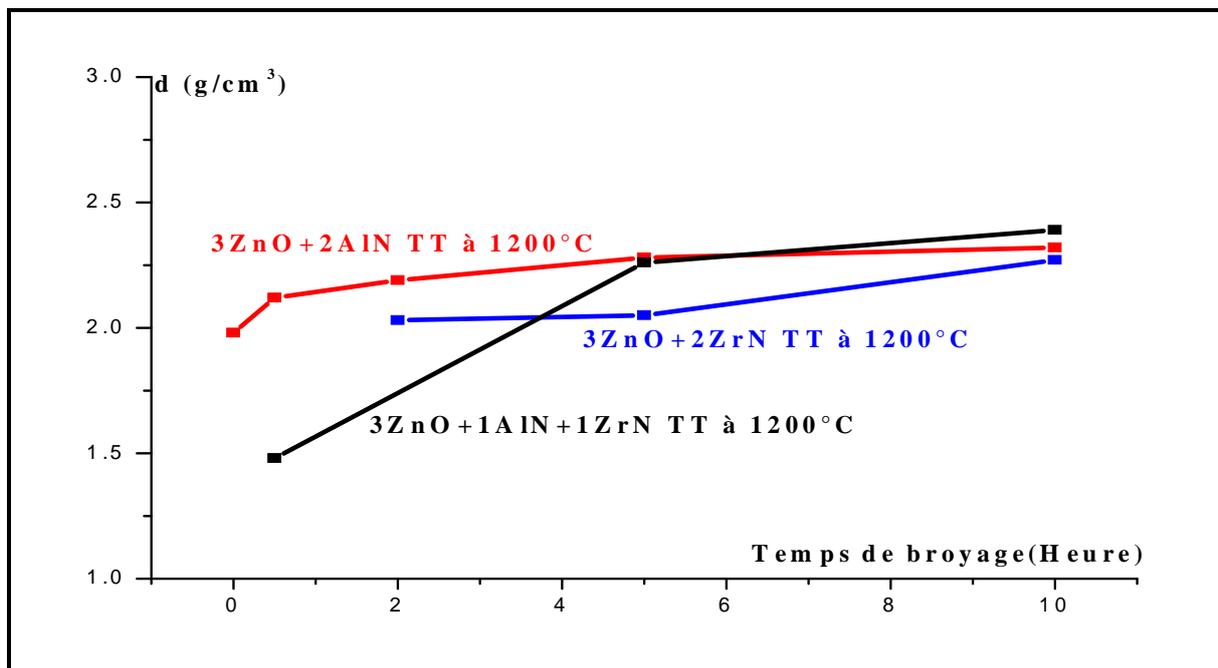


Figure IV.37. Densité des différents systèmes en fonction du temps de broyage après traitement thermique.

Les courbes dilatométriques des échantillons des poudres broyées 10h des trois systèmes étudiés sur la figure IV.38. La courbe du système (ZnO-AlN) présente un retrait traduisant une perte de masse, liée au départ de l'azote et du zinc, dont le maximum se situe à la température 1096°C. La courbe du système (ZnO-ZrN) présente une dilatation dont le maximum se situe à une température voisine de 600°C qui traduit une augmentation de volume de l'échantillon liée à la formation probable de la zircone et de l'oxy-nitride de zirconium entre autre. La courbe dilatométrique du ternaire semble être la " synthèse " des deux précédentes: une dilatation aux environs de 600°C suivie d'un léger retrait, compatible avec la faible perte de masse observée, à une température voisine de 1000°C. Il semble que les nitrures se comportent dans l'échantillon indépendamment l'un de l'autre. Au regard de ces résultats le domaine de température favorable à l'étude du ternaire se situerait entre 500°C et 800°C, autrement dit un domaine de température où les différents composés présentent une grande stabilité.

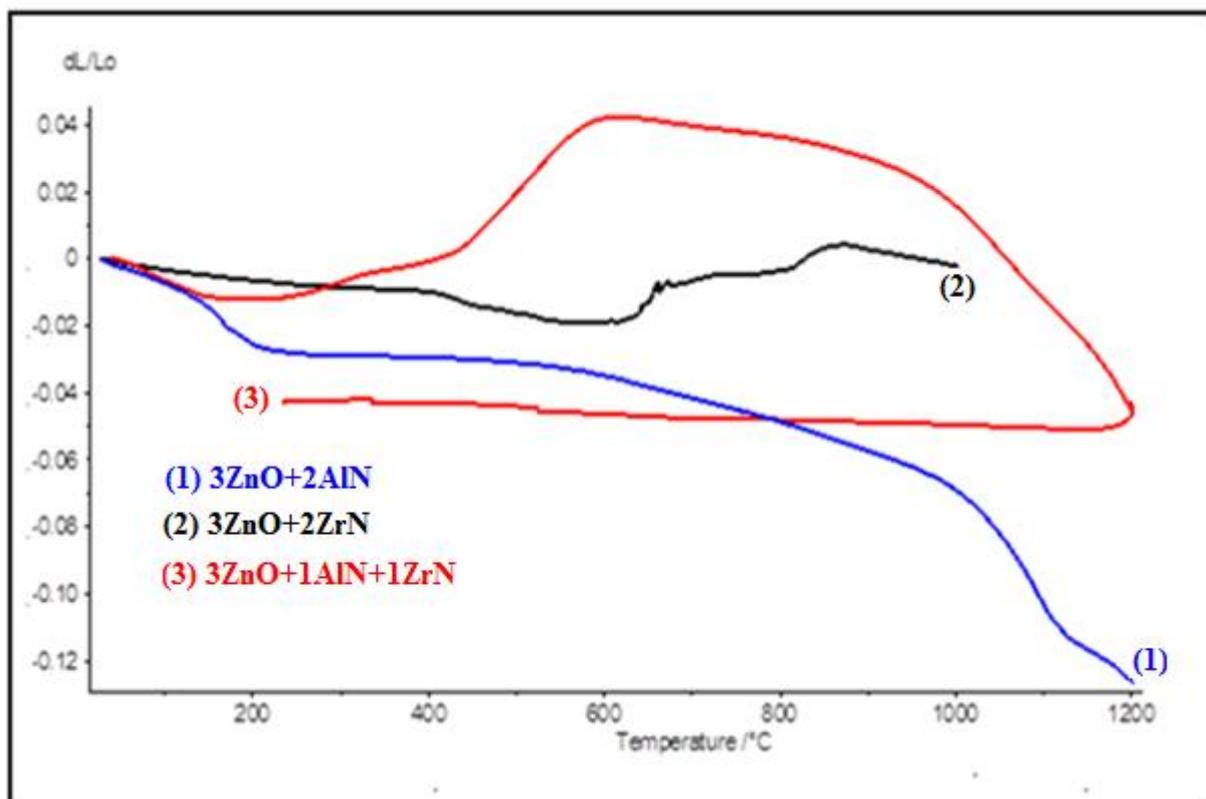


Figure IV.38. Superposition des courbes dilatométriques des différents systèmes du broyé 10heures traité à 1200°C.

Conclusion générale

Conclusion générale

La densité des échantillons traités diminue après le traitement thermique et elle est du même ordre de grandeur pour tous les systèmes étudiés. La masse des échantillons observée qui correspond au dégagement de l'azote et du zinc diminue également après le traitement thermique. Un tel dégagement de matière s'oppose au processus de densification du matériau.

Les nitrures d'aluminium et de zirconium, après le départ de l'azote, se transforment respectivement en oxydes d'aluminium et de zirconium qui sont thermodynamiquement plus stables.

La décomposition des nitrures explique, en partie, l'impossibilité de la formation, dans le domaine de température étudié, des oxynitrures recherchés.

***références
bibliographiques***

References bibliographiques

- [1] : The Oxide Handbook Edited by **G.V. Samsonov** 1973.
- [2] : **Ü. Özgür, Ya. I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. A. Reshchikov, S. Do an, V. Avrutin, S.-J. Cho, and H. Morkoç** ; JOURNAL OF APPLIED PHYSICS 98. 041301 (2005).
- [3] : Nanoscale Characterisation of barriers to Electron Conduction in ZnO Varistor Materials by **Mattias Elfving**.
- [4] : « Oxide semiconductor» ; **Z.M. Jarzebski**; Edition ACADEMIC press 1962.
- [5] : **P.Pascal** ; Nouveau traité de chimie minérale ;Tome VI ;Masson et Cie ;(19..)p631-633
- [6] : Fiche jcpds N° 00-002-0956
- [7] : **Hernandezbattez,A**(2008). « CuO,ZrO₂ et de nanoparticules de ZnO comme additif anti-usure dans les lubrifiants de pétrole ».wear265 :422. doi :10.1016/j.wear.2007.11.013.
- [8] : **P.PASCAL**,Nouveau traité de chimie minérale ,Tome V, page 32.
- [9] : **K. Iwata, H. Tampo, A. Yamada, P. Fons, K. Matsubara, K. Sakurai, S. Ishizuka, S. Niki** ; Applied Surface Science 244 (2005) 5046510.
- [10] : Intrinsic Point Defects in Zinc Oxide: Modeling of Structural, Electronic, Thermodynamic and Kinetic Properties; **Paul Erhart; Darmstadt**, 2006
- [11] : **M. Suscavage, M. Harris, D. Bliss** ; MRS Internent J. Nitride Semicond. Res. 4S1, G3.40 (1999).
- [12] : **Maknto Mikami, Toshiaki Eto, Jifeng Wang**; Journal of Crystal Growth 276 (2005) 389-392.
- [13] : Hanbook of chemistry and physics Editor **Robert C.weast,Ph.D.** 58th Edition 1977-1978.
- [14] : **j.MESPLEDE** . Les nouveaux précis Bréal chimie MPSI. Cours Méthodes et exercices résolus , p203.

[15] : **Jean H. Lepagnol**, C.D.S. S.A ; **Dr.ING.Dieter BRUNNER** ,AnCeram GmbH

Aout 2003.

[16] : **F. Medjani, R. Sanjine's, G. Allidi, A. Karimi**. Thin Solid Films, 515 (2006) p260-265

[17] : **Technique de l'ingénieur** M550-15.

[18] : **Rodrigue Lardé**, thèse de doctorat, Université de Rouen, 2005.

[19] : **S. Gauthier**, université de Montréal canada. www.GeoCities.com.

[20] : **LC37** : Lecture et utilisation des diagrammes d'Ellingham. Applications à la pyrométallurgie(MP-PSI)

[21] : **R.Ouahes et B.Dévalez**, chimie générale,3^e Edition,Alger1986,p324-360

[22] : **O.Kubaschewski - O.Knacke ó K.Hesselmann**. Thermochemical proprieties of Inorganic Substances. Second Edition 1991.

[23] : **C.Wagner**, Passivity During the Oxydation of Silicon at Elevated Temperatures,öJ.Appl., Phys.,29.1295(1958).

[24] : **M.W.Chase, C.A Davies.J.R.Donney,D.J. Frurip.R.A. Mc Donald et A.N.Syverud, Janaf** Thermomecanical Tables, Ed.Am.Ceram.Soc.AndInst.Physs.for the NBS, NewYork,(1977).

[25] : : **I.Barin**,Thermochemical Proprieties of inorganic substances ,Springer-Verlag, Berlin and New york,1973.

[26] : **N.Hammoutène**, Thèse Magister U.M.M.T.O. Cinétique de la carboréduction du trioxyde de Tungstène sous Argon. Soutenue le 28 novembre 1998.

[27] : **A.H.Heuer et V.L.K. Lou**, Volatility Diagrams for silica Nitride, and Silicon Carbide and their application to heigh-Temperature Decomposition and oxidation, J.Am.Ceram.Soc (1990).

Annexes

I. Diagramme d'Ellingham

I.1. Diagramme d'Ellingham du composé ZnAl₂O₄

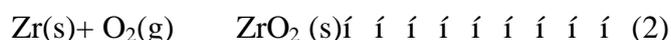


$$r_1 G^\circ = 1/2 \left(f_1 G^\circ (\text{ZnAl}_2\text{O}_4) \right) - 1/2 \left(f_1 G^\circ (\text{Zn}) \right) - f_1 G^\circ (\text{Al}) - f_1 G^\circ (\text{O}_2).$$

Tableau I.1: Les valeurs des $f_1 G^\circ$ et $r_1 G^\circ$ correspondant à la réaction (1) [22]

T(K)	$f_1 G^\circ(\text{Zn(s)})$ (Jmol ⁻¹)	$f_1 G^\circ(\text{Al(s;l)})$ (Jmol ⁻¹)	$f_1 G^\circ(\text{O}_2\text{(g)})$ (Jmol ⁻¹)	$f_1 G^\circ(\text{ZnAl}_2\text{O}_4\text{(s)})$ (Jmol ⁻¹)	$r_1 G^\circ$ (Jmol ⁻¹)
298	-12412	-8430	-61164	-2097236	-42724
300	-12489	-8482	-61543	-2097398	-42710
400	-17055	-11699	-82520	-2108123	-41955
500	-22286	-15560	-104264	-2122443	-41218
600	-28067	-19961	-126639	-2139887	-40507
700	-34399	-24832	-149552	-2160056	-39821
800	-42149	-30124	-172936	-2182629	-39156
900	-50291	-35800	-196737	-2207353	-38510
1000	-58784	-42599	-220916	-2234022	-37879
1100	-67590	-50095	-245440	-2262468	-37261
1200	-78735	-57880	-270282	-2292549	-36651
1300	-97813	-65930	-295418	-2324147	-36047

I.2. Diagramme d'Ellingham du composé ZrO₂



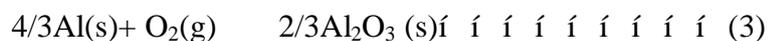
$$r_2 G^\circ = f_1 G^\circ (\text{ZrO}_2) - f_1 G^\circ (\text{Zr}) - f_1 G^\circ (\text{O}_2).$$

Tableau II: Les valeurs des $f_1 G^\circ$ et $r_2 G^\circ$ correspondant à la réaction (2) [22]

T(K)	$f_1 G^\circ (\text{Zr(s)})$ (Jmol ⁻¹)	$f_1 G^\circ (\text{ZrO}_2\text{(s)})$ (Jmol ⁻¹)	$f_1 G^\circ (\text{O}_2\text{(g)})$ (Jmol ⁻¹)	$r_2 G^\circ$ (Jmol ⁻¹)
298	-11626	-1115578	-61164	-679180
300	-11698	-1115672	-61543	-678827
400	-15992	-1121639	-82520	-659716
500	-20942	-1129210	-104264	-640787
600	-26436	-1138146	-126639	-622042
700	-32399	-1148257	-149552	-603464
800	-38777	-1159402	-172936	-585031
900	-45529	-1171468	-196737	-566724
1000	-52625	-1184364	-220916	-548523
1100	-60039	-1198019	-245440	-530415
1200	-67967	-1212372	-270282	-511954
1300	-76285	-1227372	-295418	-493340
1400	-84852	-12429875	-320830	-474822
1500	-93651	-1259247	-346500	-456395
1600	-102671	-1276407	-372413	-438056

1700	-111899	-1294058	-398557	-419801
1800	-121327	-1312173	-424919	-401628
1900	-130947	-1330724	-451490	-383533
2000	-140751	-1349689	-478259	-365510

I.3. Diagramme de Ellingham du composé Al_2O_3



$$r_3G^\circ = 2/3 \, {}_fG^\circ(\text{Al}_2\text{O}_3) - 4/3 \, {}_fG^\circ(\text{Al}) - {}_fG^\circ(\text{O}_2)$$

Tableau II: Les valeurs des ${}_fG^\circ$ et r_3G° correspondant à la réaction (3) [22]

T(K)	${}_fG^\circ(\text{Al}_2\text{O}_3(\text{s}))(\text{Jmol}^{-1})$	${}_fG^\circ(\text{Al}(\text{s}))(\text{Jmol}^{-1})$	${}_fG^\circ(\text{O}_2(\text{g}))(\text{Jmol}^{-1})$	$r_3G^\circ(\text{Jmol}^{-1})$
298	-1690882	-8430	-61164	-1054850.66
300	-1690977	-8482	-61543	-1054465.66
400	-1697428	-11699	-82520	-1033500
500	-1706332	-15560	-104264	-1012544
600	-1717397	-19961	-126639	-991677.66
700	-1730357	-24832	-149552	-970910
800	-1744994	-30124	-172936	-950228
900	-1761133	-35800	-196737	-929618.33
1000	-1778633	-42599	-220916	-908040.66
1100	-1797375	-50095	-245440	-886016.66
1200	-1817263	-57880	-270282	-864053.33
1300	-1838214	-65930	-295418	-842151.33
1400	-1860155	-74225	-320830	-820306.66
1500	-1883027	-82747	-346500	-798522
1600	-1906775	-91480	-372413	-776797
1700	-1931353	-100412	-398557	-755129
1800	-1956719	-109531	-424919	-733519
1900	-1982834	-118827	-451490	-711963.33
2000	-2009667	-128289	-478259	-690467

II. Fiches A.S.T.M des composés de départ

Pattern : 00-001-1136		Radiation = 1.540600		Quality : Deleted		
ZnO		<i>2th</i>	<i>i</i>	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>
Zinc Oxide		31.820	50	1	0	0
Zincite		34.331	30	0	0	2
		36.496	100	1	0	1
		47.569	16	1	0	2
		57.168	30	1	1	0
		63.204	30	1	0	3
		66.763	2	2	0	0
		67.861	20	1	1	2
		68.999	8	2	0	1
		72.675	2	0	0	4
		76.809	2	2	0	2
		81.506	2	1	0	4
		89.934	4	2	0	3
		93.221	2	2	1	0
		95.578	4	2	1	1
		98.085	2	1	1	4
		103.630	2	2	1	2
		106.719	2	2	0	4
		110.063	2	3	0	0
		115.662	2	2	1	3
Lattice : Hexagonal S.G. : P63mc (186) a = 3.24200 c = 5.17600 Z = 2		Mol. weight = 81.38 Volume [CD] = 47.11 Dx = 5.736 Dm = 5.660				
Deleted and rejected by: Deleted by NBS card Set 5. Melting point: 1670 Optical data: B=1.990, Q=2.005 Data collection flag: Ambient.						
Hanawalt. et al., Anal. Chem., volume 10, page 475 (1938)						
Radiation : MoK α Lambda : 0.70900 SS/FOM : F20= 7(0.1380,21)		Filter : Beta d-sp : Not given				

Pattern : 00-025-1133		Radiation = 1.540600		Quality : High		
AIN		2θ	i	h	k	l
Aluminum Nitride		33.216	100	1	0	0
		36.041	60	0	0	2
		37.917	80	1	0	1
		49.816	25	1	0	2
		59.350	40	1	1	0
		66.054	30	1	0	3
		69.731	5	2	0	0
		71.440	25	1	1	2
		72.629	10	2	0	1
		76.445	1	0	0	4
		81.090	4	2	0	2
		85.941	1	1	0	4
		94.844	9	2	0	3
		96.293	3	2	1	0
		101.067	7	2	1	1
		104.838	2	1	1	4
		109.630	3	2	1	2
		111.123	6	1	0	5
		114.830	1	2	0	4
		118.097	4	3	0	0
		125.107	10	2	1	3
		131.514	5	3	0	2
		136.341	1	0	0	6
		148.272	5	2	0	5
		152.457	1	1	0	6
		155.532	1	2	1	4
Lattice : Hexagonal		Mol. weight = 40.99				
S.G. : P63mc (186)		Volume [CD] = 41.74				
a = 3.11140		Dx = 3.261				
c = 4.97920		l/cor = 1.60				
Z = 2						
<p>Optical data: A=2.13, B=2.20, Sign=+</p> <p>Color: Light gray</p> <p>Temperature of data collection: Pattern taken at 25 C.</p> <p>Sample source or locality: Sample from Cerac/Pure, Inc. Menomee Falls, WI, USA.</p> <p>General comments: A small amount of metallic aluminum was sieved out.</p> <p>General comments: Major impurities: 0.01-0.1% each Fe, Mg, Si, 0.003-0.03% each Co, Cr, Cu, Sr, Ti, 0.001-0.01% each Ca, Ni.</p> <p>General comments: Merck Index, 8th Ed., p. 45.</p> <p>Additional pattern: To replace 8-262.</p> <p>Data collection flag: Ambient.</p>						
<p>Kohn et al., Am. Mineral., volume 41, page 355 (1956)</p> <p>Natl. Bur. Stand. (U.S.) Monogr. 25, volume 12, page 5 (1975)</p> <p>CAS Number: 24304-00-5</p>						
Radiation : CuK α 1		Filter : Monochromator crystal				
Lambda : 1.54060		d-sp : Not given				
SS/FOM : F26= 80(0.0117,28)		Internal standard : W				

Pattern : 00-002-0956		Radiation = 1.540600		Quality : Blank		
ZrN		2th	i	h	k	l
Zirconium Nitride		33.929	100	1	1	1
		39.312	100	2	0	0
		56.783	80	2	2	0
		67.861	70	3	1	1
		71.403	40	2	2	2
		85.017	20	4	0	0
		94.381	40	3	3	1
		98.085	50	4	2	0
		111.845	50	4	2	2
Lattice : Face-centered cubic		Mol. weight = 105.23				
S.G. : Fm3m (225)		Volume [CD] = 94.82				
a = 4.56000		Dx = 7.371				
Z = 4						
<p>Unit cell: Becker, Ebert, <i>Z. Phys.</i>, 31 269 (1925) report similar pattern, but with a=4.63. General comments: Indexed by NBS. Data collection flag: Ambient.</p>						
General Electric Company, Wembley, England, UK., Private Communication						
Radiation : CuK α		Filter : Not specified				
Lambda : 1.54200		d-sp : Not given				
SS/FOM : F9= 5(0.1940,9)						

III. Fiches A.S.T.M des composés Obtenus

Pattern : 00-005-0669		Radiation = 1.540600		Quality : High		
ZnAl ₂ O ₄ /ZnO·Al ₂ O ₃ Zinc Aluminum Oxide Gahnite, syn		2θ 18.988 31.238 36.837 38.525 44.810 49.071 55.660 59.346 65.238 68.596 74.133 77.326 78.383 82.610 85.743 90.966 94.088 99.347 102.530 107.908 111.230 112.340 116.903 120.464 126.690 130.710 138.001 142.863	i 3 84 100 1 8 10 24 40 43 1 6 9 1 1 1 9 12 4 1 5 107.908 9 1 1 1 2 7 13 1	h 1 2 3 2 4 3 4 5 4 5 6 5 6 4 4 5 6 7 8 6 7 5 6 7 8 9 7 8 7	k 1 2 1 2 0 3 2 1 4 3 6 3 2 4 5 4 3 3 6 5 6 4 1 1 6 3 4 7	l 1 0 1 2 0 1 1 1 0 1 0 0 0 0 0 3 1 0 0 2 1 1 1 4 1 4 4 1
Lattice : Face-centered cubic S.G. : Fd3m (227) a = 8.08480 Z = 8		Mol. weight = 183.34 Volume [CD] = 528.45 Dx = 4.609 Dm = 4.620				
Optical data : B=1.790(2), Sign=- Color : Dark blue, green, yellow, brown Sample preparation : Prepared at 1600 C by RCA Laboratory. Analysis : Spectroscopic analysis: <1% Si; <0.1% As, B, Fe, Mg, Ni; <0.01% Ca, Cu, Ge, In, Pt, Ti; <0.001% Mn, Pb, Sn. Temperature of data collection : X-ray pattern taken at 26 C. Additional pattern : To replace 12-267. Data collection flag : Ambient.						
Swanson, Fuyat., Natl. Bur. Stand. (U.S.), Circ. 539, volume 2, page 38 (1953)						
Radiation : CuK α 1 Lambda : 1.54050 SS/FOM : F28= 67(0.0134,31)		Filter : Beta d-sp : Not given				

Pattern : 00-013-0307		Radiation = 1.540600		Quality : Deleted		
ZrO ₂		2θ	i	h	k	l
Zirconium Oxide Baddeleyite <i>Also called:</i> zirconia, zirkite		17.597	6	1	0	0
		24.099	18	0	1	1
		24.503	14	-1	1	0
		28.245	100	-1	1	1
		31.544	65	1	1	1
		34.236	20	0	0	2
		34.495	12	0	2	0
		35.337	14	2	0	0
		36.071	4	-1	0	2
		38.645	6	0	2	1
		39.402	2	2	1	0
		40.004	4	-1	1	2
		40.740	14	-2	1	1
		41.345	6	-1	2	1
		44.950	8	1	1	2
		45.571	8	2	1	1
		49.355	18	0	2	2
		50.138	12	-2	2	0
		50.644	12	-1	2	2
		51.285	6	-2	2	1
		54.198	14	2	0	2
		55.441	14	0	1	3
		56.029	8	1	3	0
		57.246	8	2	1	2
		57.915	4	-1	3	1
		58.316	4	-2	2	2
		59.983	10	-3	0	2
		61.435	6	1	1	3
		62.028	10	-2	1	3
		62.917	6	3	1	1
		64.328	4	0	3	2
		65.703	6	-3	2	1
		69.115	2	1	3	2
		69.701	2	1	2	3
		71.340	6	-1	0	4
		72.096	2	-2	3	2
		72.805	2	2	1	3
		74.748	2	4	0	0
		75.304	2	-1	4	0
Lattice : Monoclinic		Mol. weight = 123.22				
S.G. : P21/c (14)		Volume [CD] = 140.47				
a = 5.14770		Dx = 5.827				
b = 5.20300	beta = 99.38	Dm = 5.710				
c = 5.31560						
a/b = 0.98937	Z = 4					
c/b = 1.02164						
<p>Optical data: A=2.13, B=2.19, Q=2.20, Sign=-, 2V=30° Color: Brown, colorless Analysis: Chemical analysis (wt.%): Fe 0.055, C 0.04, Cr, Na 0.01 Hf, Mn, Ni, P, Ti, Zn <0.01 and traces of Li, S, V, W. General comments: Validated by calculated pattern 24-1165. Additional diffraction line(s): Plus 34 lines to 0.8852. Deleted and rejected by: Deleted by 36-420 and 37-1484. Data collection flag: Ambient.</p>						
Lewis, General Electric Co., ANP Dept., Cincinnati 15, Ohio, USA., Private Communication						
Radiation : CuK α		Filter : Beta				
Lambda : 1.54180		d-sp : Debye-Scherrer				
SS/FOM : F30= 13(0.0530,45)						

Pattern : 00-048-1637		Radiation = 1.540600		Quality : Indexed		
Zr ₇ O ₁₁ N ₂		2θ	i	h	k	l
Zirconium Oxide Nitride <i>Also called:</i> β' -zirconium oxynitride		11.793	1	1	0	1
		18.512	1	1	1	0
		22.922	1	1	0	4
		23.712	1	2	0	2
		24.001	2	1	1	3
		30.247	100	1	2	2
		30.540	30	0	0	6
		32.362	1	3	0	0
		35.171	39	2	1	4
		35.914	2	3	0	3
		39.474	1	1	3	1
		40.516	1	3	1	2
		40.692	1	2	2	3
		42.610	1	0	1	8
		43.937	1	4	0	1
		44.439	1	1	3	4
		44.889	1	0	4	2
		45.099	1	3	0	6
		46.843	1	2	0	8
		48.061	2	3	2	1
		50.387	64	4	1	0
		50.765	49	1	2	8
		51.122	1	0	4	5
		52.378	1	3	2	4
		54.080	1	1	3	7
		54.840	1	2	3	5
		56.596	1	5	0	2
		57.661	1	4	0	7
		57.835	1	3	0	9
		58.083	1	3	1	8
		59.133	1	2	4	1
		59.633	5	0	5	4
		60.086	63	4	1	6
		60.420	13	2	1	10
		61.121	1	3	2	7
		61.494	1	0	4	8
		62.521	1	5	1	1
		62.932	11	2	4	4
		63.271	1	1	5	2
		63.595	1	0	0	12
		65.146	1	4	2	5
		66.213	1	5	1	4
		66.882	1	1	1	12
		68.379	1	1	5	5
		69.844	1	6	0	3
		70.871	1	2	4	7
		71.210	1	5	0	8
		73.020	1	5	2	3
		73.145	1	3	0	12
		73.363	3	3	2	10
		73.957	1	5	1	7
		74.343	12	4	2	8
		75.262	1	1	6	1
		77.170	1	3	3	9
		77.400	1	1	5	8
		79.118	1	5	2	6
		79.974	1	2	0	14
		*79.974	1	4	3	7
		80.094	1	4	4	0
		81.264	1	7	0	1
		81.986	19	0	7	2
		82.447	9	2	4	10
		82.896	4	1	3	13
		*82.896	4	1	2	14
		84.179	1	5	0	11
		84.251	1	6	2	1
		84.660	7	7	0	4
		84.990	2	2	6	2
		85.258	10	4	1	12
Lattice : Rhombohedral S.G. : R (0) a = 9.57690 c = 17.54130		Mol. weight = 842.55 Volume [CD] = 1393.29 Dx = 1.004				
General comments: β' type. Unit cell: Rhombohedral cell: a=8.0474, α =73.029. Data collection flag: Ambient.						
Liddell, K., Univ. of Newcastle, Dept. of Mechanical, Materials & Manufacturing Engineering, England, UK., Private Communication (1996)						
Radiation : CuK α 1 Lambda : 1.54056 SS/FOM : F30= 49(0.0113,54)		Filter : Monochromator crystal d-sp : Guinier Internal standard : KCl				

Pattern : 00-003-1161		Radiation = 1.540600		Quality : Deleted		
ZnAl ₂ O ₄ /ZnO·Al ₂ O ₃ Zinc Aluminum Oxide		2θ 31.138 36.806 44.600 48.930 55.296 59.179 65.186 68.425 73.997 76.809 82.352 90.998 93.221 99.401 107.366 110.766 129.980 136.968	i 80 90 10 30 70 90 100 5 40 60 20 80 90 50 70 90 90 100	h 2 3 4 3 4 5 4 5 6 5 4 6 7 8 6 7 9 8	k 2 1 0 3 2 1 4 3 2 3 4 4 3 0 6 5 3 4	l 0 1 0 1 2 1 0 1 0 3 4 2 1 0 0 1 1 1 4
Lattice : Cubic S.G. : (0)		Mol. weight = 183.34 Volume [CD] = 533.21 Dx = 0.571				
a = 8.10900						
<p><i>Deleted and rejected by:</i> Deleted by NBS. <i>General comments:</i> D-values corrected for absorption. <i>Data collection flag:</i> Ambient.</p>						
Hauptmann, Novak., Z. Phys. Chem., volume 15, page 365 (1932)						
Radiation : CuK α 1 Lambda : 1.54050 SS/FOM : F18= 2(0.1480,80)		Filter : Not specified d-sp : Not given				

Pattern : 00-002-0536		Radiation = 1.540600		Quality : Deleted		
ZrO ₂		2θ	i	h	k	l
Zirconium Oxide		24.099	50	0	1	1
		28.037	100	1	1	1
		31.362	100	-1	1	1
		34.062	70	0	2	0
		35.165	50	2	0	0
		38.439	20	0	1	2
		40.416	50	2	1	1
		40.991	50	1	2	1
		45.068	50	-1	1	2
		45.306	50	2	0	2
		49.212	100	0	2	2
		50.375	100	1	2	2
		53.888	70	3	0	0
		55.296	70	0	3	1
		56.783	60	3	1	1
		57.955	50	2	2	2
		59.599	70	3	0	2
		61.345	50	2	1	3
		62.260	60	3	1	2
		64.179	20	0	2	3
		65.186	60	3	2	1
		68.425	50	-1	3	2
		70.785	60	-3	2	1
		72.033	50	0	0	4
		74.679	60	0	1	4
		76.809	20	4	1	0
		78.306	20	3	3	0
		82.352	50	0	2	4
		87.889	50	3	1	4
		88.898	50	2	4	2
		96.811	90	1	5	0
		98.085	60	2	3	4
		100.762	60	5	1	0
		104.991	50	0	2	5
		107.858	50	-5	1	1
		114.674	50	4	4	0
		119.001	100	-3	5	0
		122.884	70	0	6	0
<p>Lattice : Monoclinic</p> <p>S.G. : P21/c (14)</p> <p>a = 5.17000</p> <p>b = 5.26000</p> <p>c = 5.30000</p> <p>a/b = 0.98289</p> <p>c/b = 1.00760</p> <p>beta = 80.13</p> <p>Z = 4</p> <p>Mol. weight = 123.22</p> <p>Volume [CD] = 142.00</p> <p>Dx = 5.764</p> <p>Dm = 5.710</p> <p>Deleted and rejected by: Delete: see Post comments June 8, 1954. Color: Brown Optical data: A=2.13, B=2.19, Q=2.20, Sign=-, 2V=30° General comments: Transforms to II form at 1000 C. General comments: Transforms to I form at 1900 C. Data collection flag: Ambient.</p>						
Ruff, Ebert., Z. Anorg. Chem., volume 180, page 24 (1929)						
<p>Radiation : MoKα</p> <p>Lambda : 0.70900</p> <p>SS/FOM : F30= 6(0.0410,114)</p> <p>Filter : Not specified</p> <p>d-sp : Not given</p>						

Pattern : 00-049-0949		Radiation = 1.540600		Quality : Indexed		
ZrON		2θ	i	h	k	l
Zirconium Oxide Nitride		8.385	13	1	1	1
		13.658	1	2	2	0
		16.058	4	3	1	1
		19.373	4	4	0	0
		21.131	10	3	3	1
		23.785	17	4	2	2
		25.245	17	3	3	3
		27.525	6	4	4	0
		32.400	1	6	2	2
		33.863	100	4	4	4
		36.650	1	6	4	2
		37.703	9	7	3	1
		39.295	10	8	0	0
		41.765	10	6	6	0
		42.675	4	7	5	1
		56.745	23	8	8	0
Lattice : Face-centered cubic		Mol. weight = 121.23				
S.G. : F (0)		Volume [CD] = 6162.71				
a = 18.33400		Dx = 0.033				
<p>Sample preparation: A mixture of Zr O₂ and Zr N (molar ratio 30% Zr N) was ground together for 20 hours and heated at 1600 C for 20 hours in a reducing atmosphere of flowing N₂ and H₂ (75 mole% N₂).</p> <p>General comments: Mixture of phases. Major phases: β' Zr₇ O₁₁ N₂, monoclinic and tetragonal Zr O₂. Minor phases: Zr N and present phase Zr O N. Trace phase: α-Al₂ O₃.</p> <p>Data collection flag: Ambient.</p>						
Ikeda, S., Yagi, T., Ishizawa, N., Mizutani, N., Kato, M., J. Solid State Chem., volume 73, page 52 (1988)						
Radiation : CuK α		Filter : Monochromator crystal				
Lambda : 1.54180		d-sp : Diffractometer				
SS/FOM : F16= 17(0.0220,43)		External standard : Si				

Pattern : 00-021-1498		Radiation = 1.540600		Quality : Indexed		
Zr ₃ O _{1-x}		2θ	i	h	k	l
Zirconium Oxide		21.499	70	0	1	2
		29.356	10	1	0	4
		31.762	80	1	1	0
		34.481	80	0	0	6
		36.267	100	1	1	3
		43.760	50	0	2	4
		47.596	80	1	1	6
		49.786	20	2	1	1
		50.886	10	1	2	2
		55.080	10	2	1	4
		56.593	80	3	0	0
		58.115	10	1	2	5
		60.810	10	2	0	8
		62.965	80	1	1	9
		65.703	5	2	1	7
		66.388	70	2	2	0
		67.973	80	3	0	6
		69.057	80	2	2	3
		69.761	5	1	3	1
		70.663	20	3	1	2
		72.740	70	0	0	12
Lattice : Rhombohedral		Mol. weight = 284.22				
S.G. : R-3c (167)		Volume [CD] = 427.95				
a = 5.63000	Z = 6	Dx = 6.617				
c = 15.59000						
General comments : For the formula, x=0.34. Data collection flag : Ambient.						
Dubertret, Lehr., C. R. Seances Acad. Sci., Ser. C, volume 267, page 820 (1968)						
Radiation : CuK α 1		Filter : Not specified				
Lambda : 1.54050		d-sp : Not given				
SS/FOM : F21= 64(0.0127,26)						

