



HAL
open science

Application de la méthode de P. Hartman à l'étude théorique et expérimentale de la forme d'équilibre des cristaux d'hématite [alpha]-Fe₂O₃

Jean Bessières

► **To cite this version:**

Jean Bessières. Application de la méthode de P. Hartman à l'étude théorique et expérimentale de la forme d'équilibre des cristaux d'hématite [alpha]-Fe₂O₃. Chimie. Université Paul Verlaine - Metz, 1972. Français. NNT : 1972METZ001S . tel-01775542

HAL Id: tel-01775542

<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01775542v1>

Submitted on 24 Apr 2018

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

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



AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

THÈSE

présentée
A L'U.E.R. " SCIENCES EXACTES ET NATURELLES "
DE L'UNIVERSITÉ DE METZ

pour obtenir le grade de
DOCTEUR DE SPÉCIALITÉ (3^e CYCLE)
MENTION : PHYSIQUE DU SOLIDE

par
Jean BESSIERES
Licencié Es-Sciences
Assistant à l'I.U.T. de Metz

BIBLIOTHEQUE UNIVERSITAIRE - METZ	
N° inv.	19720025
Cote	SM3 72/1
Loc	Magasin

APPLICATION
DE LA MÉTHODE DE P. HARTMAN
A L'ÉTUDE THÉORIQUE ET EXPÉRIMENTALE
DE LA FORME D'ÉQUILIBRE DES CRISTAUX
D'HÉMATITE $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$

Soutenue le 19 mai 1972 devant la commission d'examen :

Président : J.-M. BLOCH . . . Professeur
Examineurs : R. BARO . . . Professeur
J. BOLFA . . . "
P. HARTMAN . . . "

S/Mz - 72/A
9^e ex.

U N I V E R S I T E D E M E T Z
U.E.R. "Sciences Exactes et Naturelles"

DIRECTEUR
Professeur J.M. BLOCH



PROFESSEURS

- | | |
|--------------------|---------------------|
| - M. LONCHAMP J.P. | T.T.P. Physique |
| - Mme CAGNIANT D. | P.S.C. Chimie |
| - M. LERAY J. | P.S.C. Physique |
| - M. BLOCH J.M. | T. Chimie |
| - M. GERARD R. | P.S.C. Mathématique |

MAITRES DE CONFERENCES

- | | |
|------------------|--------------|
| - M. CHARLIER A. | Physique |
| - M. TAVARD C. | Physique |
| - M. WEBER J.D. | Mécanique |
| - M. WEIL M. | Mathématique |
| - M. WENDLING E. | Chimie |

MAITRE DE CONFERENCES ASSOCIE

- | | |
|--------------|--------------|
| - M. YUEN P. | Mathématique |
|--------------|--------------|

CHARGE D'ENSEIGNEMENT

- | | |
|--------------|--------------|
| - Mme SEC A. | Mathématique |
|--------------|--------------|

A ma femme

A mes enfants

A mes parents

AVANT-PROPOS

Le présent travail a été réalisé au Laboratoire de Métallurgie Structurale de la Faculté des Sciences de METZ sous la direction de Monsieur le Professeur R. BARO. Qu'il me soit permis de le remercier pour la confiance qu'il m'a toujours témoigné ainsi que pour les encouragements qu'il n'a cessé de me prodiguer.

Je tiens à exprimer toute ma reconnaissance à Monsieur P. HARTMAN, Professeur à l'Institut de Minéralogie et de Géologie de LEIDEN, pour le grand honneur qu'il me fait en participant à mon jury de thèse ; et pour les discussions fructueuses que nous avons eues au cours de l'Ecole Internationale d'Eté de croissance cristalline.

J'adresse mes plus vifs remerciements à Monsieur le Professeur J.M. BLOCH, Directeur de la Faculté des Sciences de METZ, qui a bien voulu accepter la présidence du jury.

Je tiens à remercier vivement Monsieur J. BOLFA, Professeur à la Faculté des Sciences de NANCY, qui me fait grand honneur en participant à mon jury.

Je remercie également Mademoiselle C. BALTZINGER pour sa patience et les conseils qu'elle a bien voulu me prodiguer, Monsieur J.J. HEIZMAN pour son aide expérimentale et Monsieur H. MOINEAU pour son initiation au travail de recherche.

.../...

Je n'oublie pas de remercier tout spécialement Monsieur A. THIL, pour la réalisation des figures illustrant ce texte, Monsieur P. BOUR dont j'ai apprécié le travail de verrerie et Monsieur A. BILOCO pour sa contribution à la réalisation des montages expérimentaux.

Mes sincères remerciements vont à Mademoiselle N. MORITZ pour le soin qu'elle a apporté à la présentation du texte.

Enfin, je remercie toutes les personnes administratives et techniques de l'I.U.T. et de la Faculté des Sciences de METZ ayant participé à l'impression du texte.

Que mes camarades de laboratoire dont l'aide morale m'a été très précieuse, trouvent ici l'expression de ma sincère amitié.

TABLE DES MATIERES

	<u>Pages</u>
<u>INTRODUCTION</u>	1
1. RAPPEL DES DIFFERENTES THEORIES PERMETTANT DE PREVOIR LA FORME D'EQUILIBRE D'UN CRISTAL	4
1.1. CLASSIFICATION DES FACES	4
1.2. FORME D'EQUILIBRE ET FORME DE CROISSANCE	6
1.3. PROPRIETES DE LA FORME D'EQUILIBRE	7
1.3.1. Théorie de GIBBS-WULFF	7
1.3.2. Théorie de STRANSKI-KAISCHW	10
1.4. THEORIE DE P. HARTMAN ET W.G. PERDOCK	12
1.4.1. Exemple	13
1.4.2. Faces F ou "Flat Faces"	14
1.4.3. Faces S ou "Stepped Faces"	16
1.4.4. Faces K ou "Kinked Faces"	17
2. APPLICATION DE LA THEORIE D'HARTMAN A L'HEMATITE	20
A - METHODE	20
2.1. STRUCTURE DE L'HEMATITE	20
2.2. RECHERCHE DES LIAISONS INTENSES	25
2.3. CONDITIONS D'EXISTENCE D'UN P.B.C.	28

.../...

2.4. RECHERCHE DES DIRECTIONS DES P.B.C.	28
2.5. DETERMINATION DES COUCHES DE CROISSANCE	29
B - DETERMINATION DES COUCHES DE CROISSANCE	
A PARTIR DES VECTEURS P.B.C.	32
2.6. PROJECTION DE LA STRUCTURE SUIVANT LA DIRECTION $01\bar{1}$	32
2.6.1. Etude de la combinaison (a) et (b)	33
2.6.2. Etude de la combinaison (a) et (c)	36
2.6.3. Etude de la combinaison (a) et (d)	36
2.6.4. Etude de la chaîne (e)	39
2.7. PROJECTION DE LA STRUCTURE SUIVANT LA DIRECTION $[100]$	41
2.8. PROJECTION DE LA STRUCTURE SUIVANT LA DIRECTION $[\bar{1}1\bar{1}]$	50
2.9. PROJECTION DE LA STRUCTURE SUIVANT LA DIRECTION $[\bar{1}1\bar{2}]$	50
2.10. PROJECTION DE LA STRUCTURE SUIVANT LA DIRECTION $[01\bar{2}]$	53
2.11. PROJECTION DE LA STRUCTURE SUIVANT LA DIRECTION $[011]$	55
2.12. PROJECTION DE LA STRUCTURE SUIVANT LA DIRECTION $[\bar{1}2\bar{2}]$	59
2.13. PROJECTION DE LA STRUCTURE SUIVANT LA DIRECTION $[\bar{1}\bar{1}2]$	61
2.14. PROJECTION DE LA STRUCTURE SUIVANT LA DIRECTION $[\bar{1}1\bar{3}]$	61

.../...

C - ETUDE THEORIQUE DE LA MORPHOLOGIE DE L'HEMATITE DEDUITE DE LA RECHERCHE DES FACES D'EQUILIBRE	64
2.15. DETERMINATION DU TYPE DES FACES	64
2.15.1. Recherche des faces du type F	64
2.15.2. Recherche des faces du type S	66
2.16. MECANISME DE CROISSANCE	67
2.17. DETERMINATION DE LA FREQUENCE DES FACES	67
2.18. MORPHOLOGIE DE L'HEMATITE	75
3. FABRICATION DE MONOCRISTAUX D'HEMATITE	80
3.1. RAPPEL DES PRINCIPALES METHODES DE CROISSANCE	80
3.1.1. Méthode des fondants	80
3.1.2. Méthode par transport chimique	81
3.2. DETERMINATION DES CONDITIONS EXPERIMENTALES	84
3.2.1. Choix du tube de travail	84
3.2.1.1. Technique du tube ouvert	84
3.2.1.2. Technique du tube fermé	84
3.2.2. Choix du gradient de température	86
3.2.3. Choix de la pression de travail	86
3.3. PREPARATION DE L'AMPOULE A REACTION	87
3.3.1. Production de l'agent transpor- teur HCl	87
3.3.2. Mode opératoire	88
3.4. CONSTRUCTION DU FOUR A GRADIENT DE TEMPERATURE	90
3.5. RESULTATS EXPERIMENTAUX	91

.../...

4. ETUDE MORPHOLOGIQUE DES CRISTAUX OBTENUS PAR REACTION DE TRANSPORT ET COMPARAISON DE CES RESULTATS A CEUX OBTENUS PAR LA METHODE DES P.B.C.	96
4.1. METHODES EMPLOYEES POUR INDEXER LES FACES D'UN CRISTAL	96
4.1.1. Goniométrie optique	96
4.1.2. Clichés de LAUE	97
4.2. INDEXATION DES CRISTAUX	98
4.2.1. Indexation du cristal n° 4	98
4.2.2. Indexation du cristal n° 5 ₁	105
4.2.3. Indexation du cristal n° 5 ₂	108
4.2.4. Indexation du cristal n° 5 ₃	111
4.2.5. Indexation du cristal n° 10	114
4.2.6. Indexation du cristal n° 14	117
4.3. BILAN DES FACES OBSERVEES	120
4.3.1. Nombre total des faces suivant leur type	120
4.3.2. Fréquence d'apparition d'un type de face par cristal	121
4.4. COMPARAISON AVEC L'ETUDE THEORIQUE	121
<u>CONCLUSION</u>	124
<u>BIBLIOGRAPHIE</u>	126

INTRODUCTION

L'une des activités du Laboratoire de Métallurgie Structurale est l'étude de la réactivité de l'oxyde de fer $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Ces travaux ont montré que la cinétique de réduction $\overline{1}$, $\overline{2}$ et le processus d'attaque $\overline{3}$, $\overline{4}$, $\overline{5}$ variaient non seulement suivant les types de faces, mais aussi pour un type donné, suivant l'origine du cristal. Or il est établi que les conditions de croissance et en particulier, la nature des impuretés, influencent la morphologie d'un cristal. D'autre part, le nombre des faces qui ont été signalées sur des cristaux naturels est très grand. Il nous a donc paru important d'entreprendre la fabrication de monocristaux, bien caractérisés, et présentant le moins possible de défauts. Nous avons retenu comme méthode de croissance celle de transport chimique en phase gazeuse.

Sur les premiers cristaux obtenus, nous avons remarqué que des types de faces présents sur certains étaient absents sur d'autres. Dans le but de comprendre cette constatation, nous avons été amenés à chercher à prévoir les types de faces qui pouvaient apparaître lors de la croissance d'un cristal pur.

BRAVAIS, en considérant seulement la distance inter-réticulaire $d_{(hkl)}$, fut le premier à établir une loi permettant de prévoir la fréquence d'apparition d'une face.

DONNAY et HARKER modifièrent cette loi en tenant compte du motif (plan de glissement, axe hélicoïdal...). Seulement le classement ainsi obtenu n'est pas limitatif.

HARTMAN a montré qu'il fallait en plus, tenir compte des liaisons chimiques. Il a appliqué sa méthode au corindon Al_2O_3 dont la structure est très voisine de celle de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Les paramètres de la maille et la distance entre les ions oxygène de l'hématite sont cependant différents de ceux du corindon. Nous avons pensé que cela pouvait entraîner des modifications sur l'importance et la présence des faces. Nous avons donc appliqué cette théorie, encouragés en cela par Monsieur le Professeur P. HARTMAN, à l'étude de la morphologie de l'hématite.

CHAPITRE 1

RAPPEL DES DIFFÉRENTES THÉORIES PERMETTANT
DE PRÉVOIR LA MORPHOLOGIE D'UN CRISTAL

1. RAPPEL DES DIFFERENTES THEORIES PERMETTANT DE PREVOIR LA MORPHOLOGIE D'UN CRISTAL

1.1. CLASSIFICATION DES FACES

La germination crée des sites de croissance.

HONIGMANN $\overline{[6]}$ classe les faces pouvant limiter un même réseau cristallin en trois groupes (voir figures 1, 2 et 3).

A_2 : les faces croissent à l'aide d'une germination bidimensionnelle.

A_1 : les faces croissent à l'aide d'une germination unidimensionnelle.

A_0 : les faces croissent par sédimentation statistique.

D'après le modèle de KOSSEL, une unité de croissance peut occuper, sur un cristal, trois positions différentes, suivant le nombre de liaisons qui sont établies :

- l'unité de croissance, en position A, établit une liaison (figure 1) ;

- l'unité de croissance, en position B, établit deux liaisons (figures 1 et 2) ;

- l'unité de croissance, en position C, établit trois liaisons (figures 1, 2 et 3). La position C est également appelée position de "demi-cristal" ; elle seule est stable.

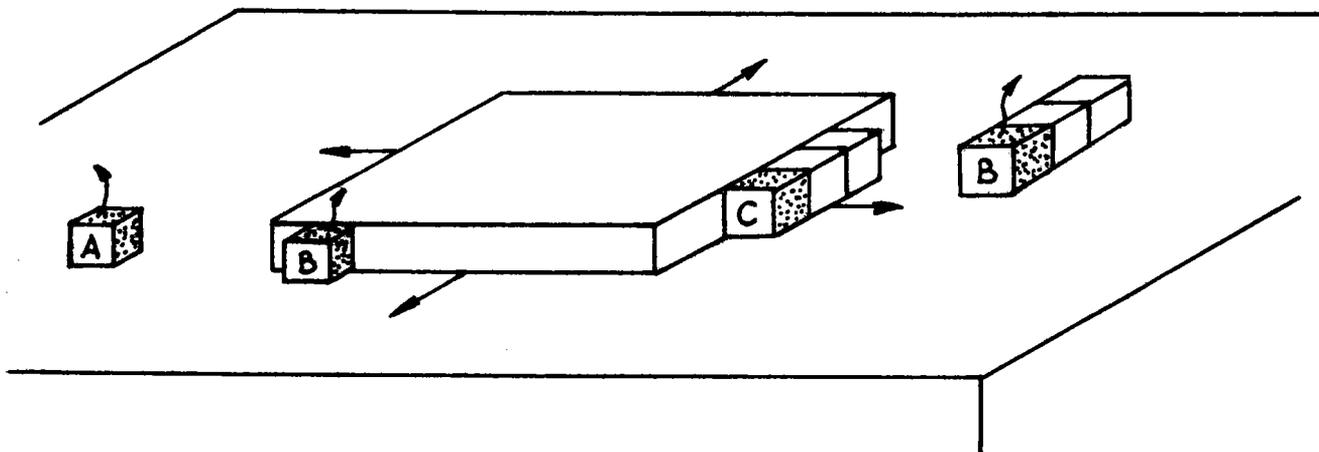


Figure 1 : Face A_2

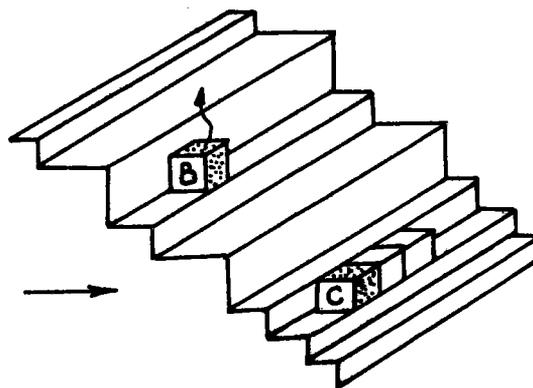


Figure 2 : Face A_1 (formation d'escaliers)

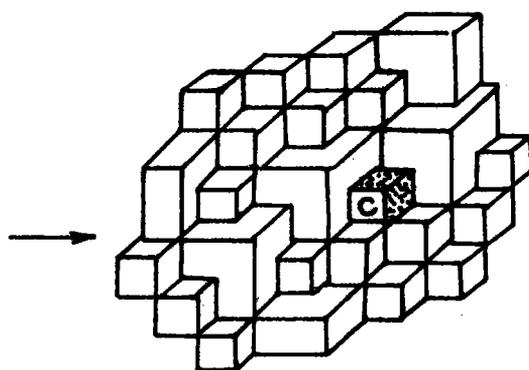


Figure 3 : Face A_0 (formation de monticules)

Des sites de demi-cristal se présentent :

- sur les faces A_0 en chaque site cristallin (figure 3) ;
- sur les faces A_1 à la fin d'une chaîne (figure 2) ;
- sur les faces A_2 en bordure d'un îlot bidimensionnel (figure 1).

La germination bidimensionnelle permet aux faces A_2 de croître couche par couche.

Les faces A_1 et A_0 changent de profil par suite de l'empilement statistique des chaînes ou des particules isolées.

1.2. FORME D'EQUILIBRE ET FORME DE CROISSANCE

La formation et le développement des faces d'un cristal sont conditionnés aussi bien par les paramètres qui définissent le cristal, tels que la symétrie cristalline, l'empilement des atomes, que par ceux qui caractérisent le milieu ambiant et l'interface où interviennent la sursaturation, la diffusion, ... Cependant, quelles que soient les conditions, il faut faire une distinction entre la forme d'équilibre et la forme de croissance d'un cristal.

La forme d'équilibre est la forme observée lorsque le cristal est en équilibre thermodynamique avec le milieu ambiant. Cette condition est réalisée lorsque la valeur du degré de sursaturation β est égale à 1

$$\beta = \frac{P_e}{P_\infty} \quad (1)$$

où : P_e est la pression de vapeur du cristal de dimension finie

P_∞ est la pression de vapeur du cristal supposé illimité

Lorsque β devient supérieur à 1, le cristal croît en restant homothétique à lui-même.

La forme de croissance s'établit par le jeu des vitesses de croissance normales aux faces. La différence entre ces vitesses, fait varier le développement relatif des faces. Lorsque le cristal croît il y a disparition des faces dont les vitesses de croissance sont supérieures aux autres. Il y a alors diminution du nombre des faces et la forme de croissance devient en général moins riche en faciès cristallins que la forme d'équilibre.

En général ce sont les formes de croissance que l'on observe. Cependant, pour qu'une face se développe, il faut qu'elle soit stable dans le milieu où elle se trouve. Pour prévoir les faces appartenant à la forme de croissance, il faut déterminer les faces stables qui constituent la forme d'équilibre. En effet, les faces planes de la forme de croissance sont celles de la forme d'équilibre (HONIGMANN [6])

1.3. PROPRIETES DE LA FORME D'EQUILIBRE

1.3.1. Théorie de GIBBS-WULFF

P. CURIE (1885) [7] traite ce problème comme un problème d'équilibre mécanique. Pour déterminer la forme du cristal, qui à température, pression et volume constants, rend

minimum son enthalpie libre de surface, il écrit que la dérivée de l'énergie de surface doit être nulle.

$$d \sum_{i=1}^{i=n} \sigma_i S_i = 0 \quad (2)$$

n : nombre de faces en contact avec le milieu ambiant

σ_i : énergie libre de surface de la face i

S_i : aire de la face i

J.W. GIBBS (1875-1878) [8] aborde ce problème d'un point de vue thermodynamique. Il cherche quel est le minimum de l'enthalpie libre du système composé du cristal et de son milieu ambiant. Il montre que la condition est réalisée quand, dans une variation virtuelle de la dimension du cristal, le travail lié au changement de surface est égal au travail correspondant au changement de volume : L'enthalpie libre est :

$$\Delta G = - n k T \log \beta + \sum_{i=1}^{i=n} \sigma_i S_i \quad (3)$$

n : nombre de particules (ou d'unités de croissance) dans le germe

k : constante de Boltzmann

T : température absolue

Comme β est considéré constant, les seules variables sont n et S_1 . Le minimum de ΔG sera réalisé lorsque :

$$\frac{\partial \Delta G}{\partial n} = \frac{\partial \Delta G}{\partial S_1} \quad (4)$$

Si l'on fait le calcul à partir de la relation (3), on obtient la relation de WULFF, qui s'écrit :

$$\frac{RT}{2V} \text{Log } \beta = \frac{\sigma_i}{h_i} = 1/\lambda \quad (5)$$

R : constante des gaz parfaits

V : $\rho M = \frac{\rho m}{n} \mathcal{N}^o$ = volume molaire du cristal

ρ : densité du cristal

m : masse molaire du germe

\mathcal{N}^o : nombre d'Avogadro

h_i : distance de la $i^{\text{ème}}$ face à un point fixe à l'intérieur du cristal

λ : constante dépendant du cristal

De la relation (5) est déduite la règle de WULFF pour la construction de la forme d'équilibre. D'un point O, situé à l'intérieur du cristal (figure 4), sont tracées les normales à toutes les faces possibles. Sur ces normales sont portés des vecteurs, d'origine O et de modules proportionnels aux valeurs correspondantes de σ . Les plans parallèles aux faces et passant par les extrémités de ces vecteurs délimitent un polyèdre qui est la forme d'équilibre cherchée. Si une face a une énergie libre de surface σ importante, elle ne coupe pas le polyèdre et n'appartient donc pas à la forme d'équilibre.

Le problème de la détermination de la forme d'équilibre implique donc celui du calcul des énergies de surface σ_i .

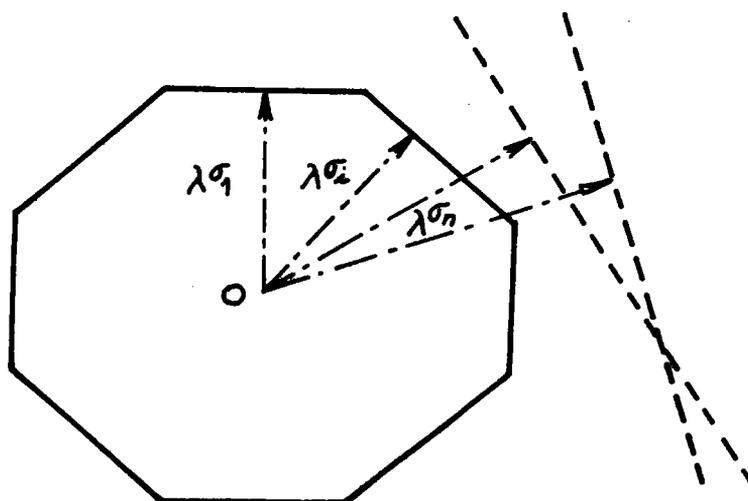


Figure 4 : Construction de la forme d'équilibre selon la règle de WULFF.

—— faces présentes

----- faces absentes

1.3.2. Théorie de STRANSKI-KAISCHER

STRANSKI et KAISCHER (1935) [9] supposent que le travail moyen de séparation $\bar{\psi}_1$ d'une particule sur une face i de la forme d'équilibre doit être le même pour toutes les faces ; en effet leurs pressions de vapeur sont égales. Si $\psi_{1/2}$ représente le travail de séparation d'une particule

dans la position du demi-cristal, la relation (4) s'écrira :

$$\frac{RT}{2V} \text{Log } \beta = \Psi_{1/2} - \bar{\Psi}_i = 1/\lambda \quad (6)$$

Pour déterminer la forme d'équilibre associée à la pression P_e , STRANSKI part d'une forme simple quelconque et prélève, les unes après les autres toutes les particules pour lesquelles $\Psi_i < \bar{\Psi}_i$. Il fait alors varier les aires jusqu'à obtenir pour chaque face un travail moyen de séparation égal à $\bar{\Psi}_i$ (VOLMER 1939, N. STRANSKI 1952).

Le choix des particules à prélever se fait assez facilement, pour les substances de structure simple, lorsque la loi d'interaction entre les particules est donnée (forces d'attraction additives dans le cas d'un cristal homopolaire, forces coulombiennes dans le cas d'un cristal ionique, par exemple).

Mais dès que la structure n'est plus simple, ce travail devient laborieux et compliqué. Cette difficulté peut être tournée en utilisant la méthode mise au point par HARTMAN et W.G. PERDOCK (1952).

1.4. THEORIE DE P. HARTMAN ET W.G. PERDOK $\overline{[10]}$, $\overline{[11]}$, $\overline{[12]}$, $\overline{[13]}$

Les cristaux, lors de leur croissance, se développent suivant certaines directions, lesquelles dans la mesure où elles sont indépendantes des conditions externes, peuvent être reliées

aux directions des rangées du réseau du cristal. Cela est particulièrement mis en évidence, par l'observation de cristaux fibreux, tels l'amiante, où des chaînes d'atomes fortement liées sont parallèles à l'axe de fibre.

Ces constatations ont amené P. HARTMAN à supposer qu'un cristal pourrait croître rapidement, dans les directions suivant lesquelles les liaisons entre particules sont les plus fortes. Il a ensuite proposé de remplacer l'énergie libre de surface par l'énergie d'attachement.

Celle-ci est définie comme l'énergie des liaisons qui sont réalisées lorsqu'une unité de croissance est attachée à la surface d'une face cristalline. En effet, dans tous les cristaux, il est possible de mettre en évidence une ou plusieurs liaisons caractérisées par une grande énergie de formation.

Considérons un cristal à deux dimensions (figure 5). La probabilité d'attachement de l'unité de croissance en $\langle \bar{A} \bar{A} \rangle$ est plus grande qu'en $\langle \bar{C} \bar{C} \rangle$, car en $\langle \bar{A} \bar{A} \rangle$ la liaison $\langle \bar{A} \bar{A} \rangle - \langle \bar{B} \bar{B} \rangle$ intervient en plus. Le cristal sera alors limité, de préférence, par des arêtes parallèles à de telles liaisons $\langle \bar{A} \bar{A} \rangle - \langle \bar{B} \bar{B} \rangle$.

Ces liaisons sont appelées des liaisons fortes. Elles sont définies comme des liaisons demandant une grande valeur d'énergie pour être rompues ou, réalisant une grande valeur d'énergie pour être formées. Lorsque ces liaisons forment une chaîne ininterrompue et périodique à travers le cristal, elles conditionnent son développement morphologique, et seraient donc à relier aux directions des axes de zone. Dans le cas d'une

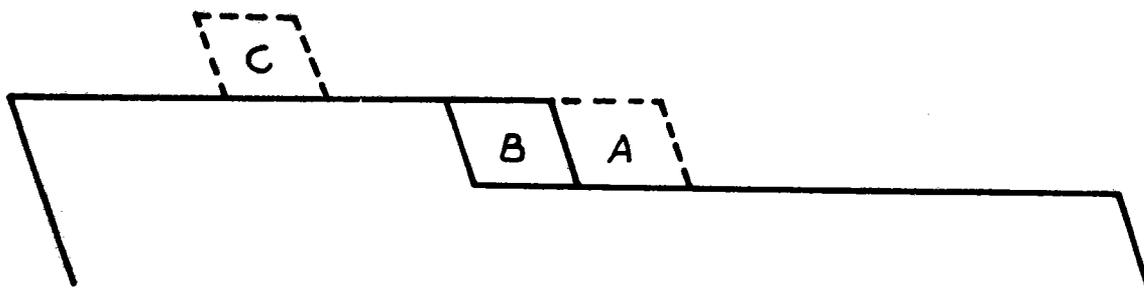


Figure 5 : Probabilité d'attachement d'une unité de croissance en fonction du site plus grand en A qu'en C.

structure compliquée, chaque période de la chaîne peut-être constituée par plusieurs liaisons. La direction de zone effective sera donc parallèle à la résultante des liaisons partielles (liaison joignant $\langle \bar{A} \rangle$ - $\langle \bar{B} \rangle$). Cette chaîne de liaisons est appelée "Periodic Bond Chain Vector" ou P.B.C..

1.4.1. Exemple

Nous pouvons construire un cristal hypothétique à partir d'unités de croissance dont les arêtes sont parallèles à trois P.B.C. non coplanaires. Soient (A) le P.B.C. parallèle à la direction $\langle \bar{1}00 \rangle$, (B) le P.B.C. parallèle à la

direction $\overline{[010]}$ et (C) le P.B.C. parallèle à la direction $\overline{[001]}$. D'après HARTMAN et PERDOK nous pouvons alors définir trois types de faces :

- des faces F qui sont :

(001) et $(00\bar{1})$ parallèles aux P.B.C. (A) et (B)

(100) et $(\bar{1}00)$ parallèles aux P.B.C. (B) et (C)

(010) et $(0\bar{1}0)$ parallèles aux P.B.C. (A) et (C)

- des faces S qui sont :

(011) parallèle au P.B.C. (A)

(101) parallèle au P.B.C. (B)

(110) parallèle au P.B.C. (C)

- des faces K, par exemple (111), qui ne sont parallèles à aucun P.B.C..

Ces trois types de faces F, S et K, c'est-à-dire respectivement A_2 , A_1 et A_0 de HONIGMANN, se distinguent par leur mécanisme de croissance.

1.4.2. Faces F ou "Flat Faces"

Sur la figure 7, nous voyons que la probabilité pour qu'un P.B.C. (A) se dépose sur le gradin BCD est plus grande qu'en position E, lorsque les P.B.C., parallèles à la face considérée, sont liés par des liaisons fortes $\overline{[A]} - \overline{[B]}$.

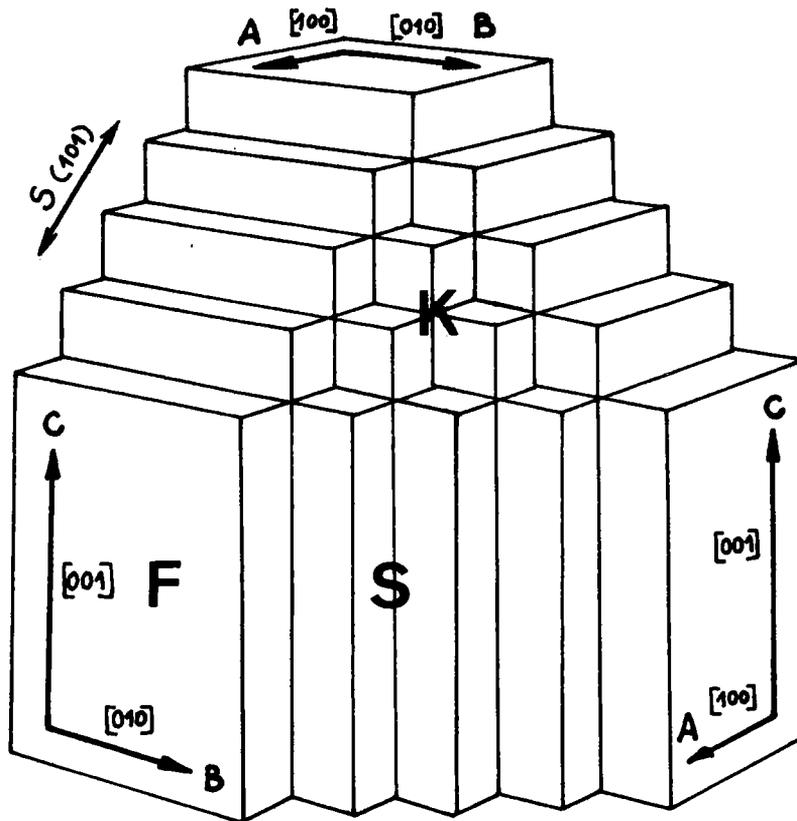


Figure 6 : Cristal hypothétique construit à partir des P.B.C. (A), (B) et (C).

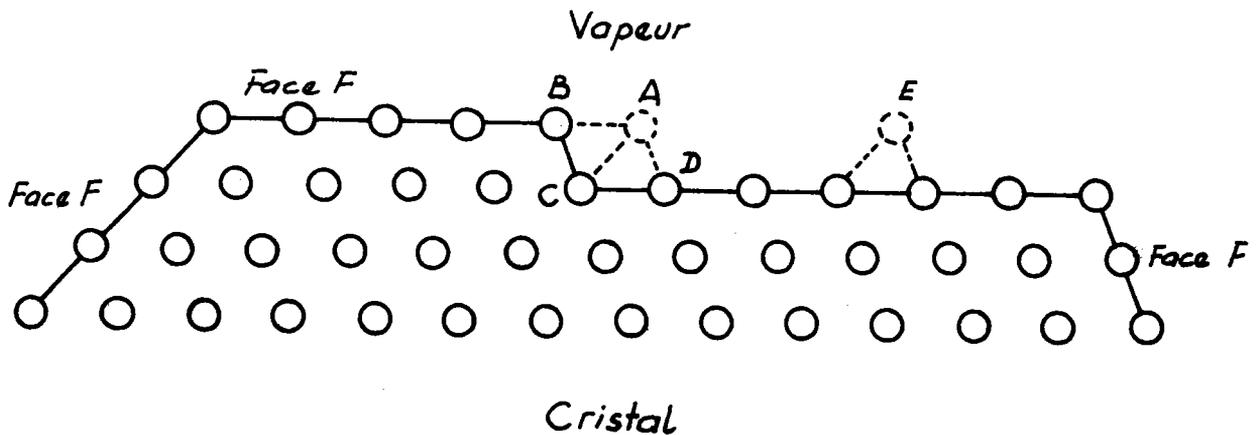


Figure 7 : Faces F. Chaque cercle représente la projection d'un P.B.C. sur un plan qui lui est perpendiculaire.

Ces nouvelles liaisons fortes correspondent à des P.B.C. dans la direction A-B.

La face F est alors définie comme une face contenant deux ou plusieurs P.B.C. dans une couche de hauteur égale à la distance interréticulaire $d_{(hkl)}$, qui représente alors l'épaisseur de la couche élémentaire de croissance. L'énergie libérée par l'adjonction d'une unité de croissance sur la surface d'une telle face est d'autant plus faible, donc d'autant plus improbable, que la face contient plus de P.B.C., de sorte que la vitesse d'avancement sera petite. Les faces F peuvent croître couche par couche.

1.4.3. Faces S ou "Stepped Faces"

Dans ces faces, les P.B.C. sont liés au cristal par des liaisons fortes du type $\langle \bar{A} \bar{C} \rangle$ ou $\langle \bar{A} \bar{D} \rangle$ et non du type $\langle \bar{A} \bar{B} \rangle$ (figure 8). La croissance ne peut s'effectuer par couche car la probabilité d'attachement d'un vecteur P.B.C. est partout la même.

Une faces S est alors définie comme étant une face parallèle à un seul P.B.C. dans une couche $d_{(hkl)}$. Ces faces se présentent sous forme de gradins, chacun d'eux étant une portion de face F. L'attachement d'une unité de croissance sur les arêtes des gradins d'une face S, implique la formation d'au moins une liaison forte de plus que dans le cas d'une face F.

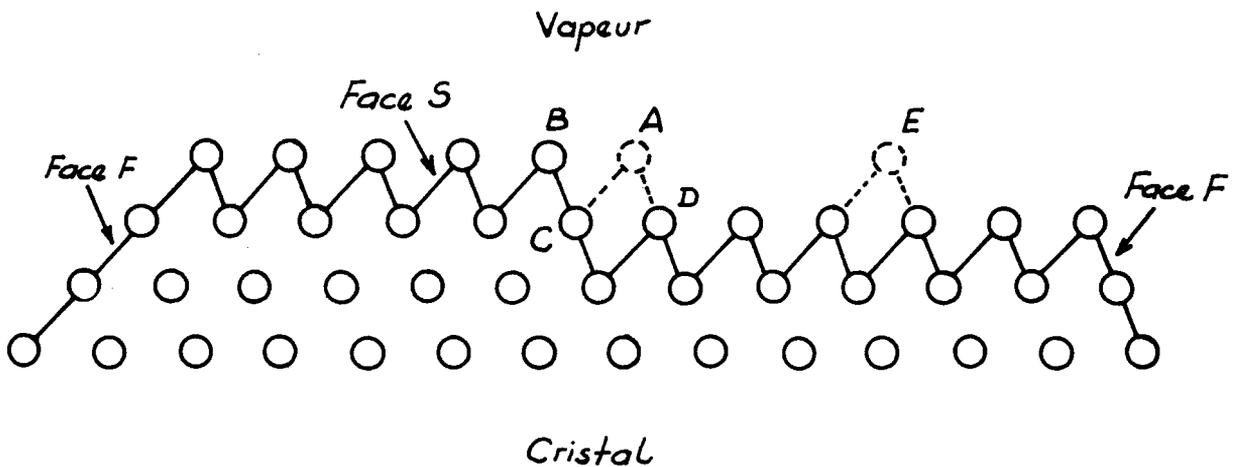


Figure 8 : Face S. La probabilité d'un P.B.C., de se déposer sur la face, est la même en A ou en E, si la formation des liaisons du type $\overline{A}-\overline{B}$ est moins probable que celle des liaisons du type $\overline{A}-\overline{C}$ ou $\overline{A}-\overline{D}$.

1.4.4. Faces K ou "Kinked Faces"

Les faces K ne contiennent aucun P.B.C.. L'attachement d'une unité de croissance dans un "Kink" (cran) suppose la formation d'au moins une liaison forte de plus que dans le cas d'une face S.

La vitesse d'avancement des faces étant proportionnelle à l'énergie libérée lors de l'adjonction d'une unité de croissance, la vitesse de croissance d'une face K sera supérieure

à celle d'une face S et celle d'une face S sera supérieure à celle d'une face K. Lors de la croissance il y aura donc élimination des faces K puis des faces S et seules les faces F dont la vitesse d'avancement est la plus faible, subsisteront. Nous pouvons donc nous attendre à ce que les faces F appartiennent à la forme de croissance.

CHAPITRE 2

APPLICATION DE LA THEORIE D'HARTMANN A L'HEMATITE

2. APPLICATION DE LA THEORIE D'HARTMAN A L'HEMATITE

A - METHODE

2.1. STRUCTURE DE L'HEMATITE

L'hématite $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ cristallise dans le groupe spatial $R\bar{3}c$. Sa structure cristalline a été déterminée par diffraction des rayons X en 1925 par L. PAULING et S.B. HENDRICKS [14], puis raffinée par R.L. BLAKE [15]. La maille unitaire est un rhomboédre ($\alpha = 55^\circ 17'$; $a_r = 5,420 \text{ \AA}$) et contient deux molécules $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (figure 9).

Par rapport aux vecteurs de base \vec{a} , \vec{b} , \vec{c} , issus de A, du rhomboédre, les coordonnées des ions fer sont :

$$\text{Fe}_1 : (w, w, w) \qquad \text{Fe}_2 : (1/2-w, 1/2-w, 1/2-w)$$

$$\text{Fe}_3 : (w+1/2, w+1/2, w+1/2) \qquad \text{Fe}_4 : (1-w, 1-w, 1-w)$$

$$\text{avec } w = 0,105$$

Les coordonnées des ions oxygène sont :

$$\text{O}_1 : (u, 1-u, 0) \qquad \text{O}_4 : (1/2-u, 1/2+u, 1/2)$$

$$\text{O}_2 : (1-u, 0, u) \qquad \text{O}_5 : (1/2+u, 1/2, 1/2-u)$$

$$\text{O}_3 : (0, u, 1-u) \qquad \text{O}_6 : (1/2, 1/2-u, 1/2+u)$$

$$\text{avec } u = 0,292$$

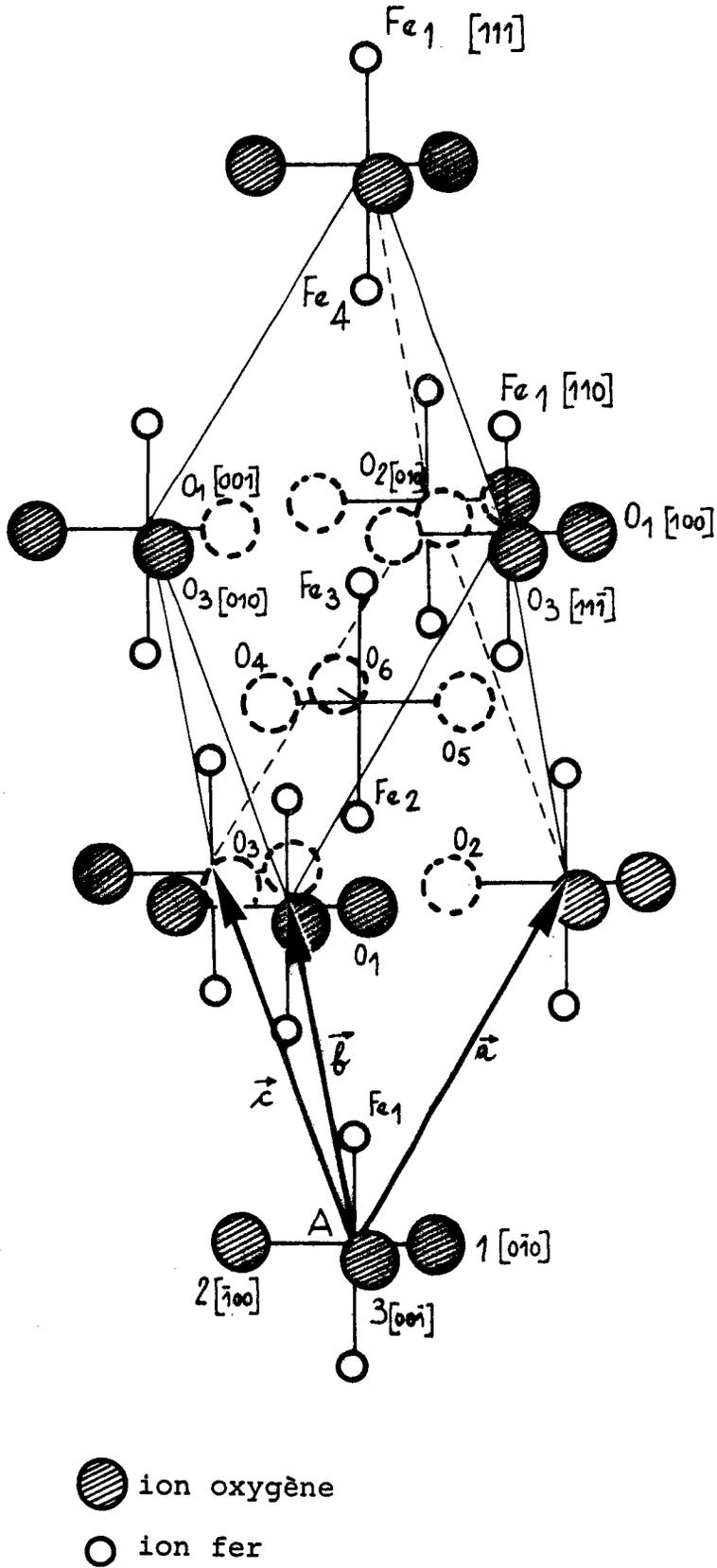


Figure 9 : Maille élémentaire rhomboédrique de l'hématite

Nous noterons $Fe_1 \overline{[uvw]}$ l'ion fer déduit de l'ion fer Fe_1 par une translation de vecteur \vec{V} tel que :

$$\vec{V} = u\vec{a} + v\vec{b} + w\vec{c}$$

Ainsi l'ion fer $Fe_1 \overline{[110]}$ correspond à l'ion fer Fe_1 translaté de $(\vec{a} + \vec{b})$ dans la direction $\overline{[110]}$. Les mêmes symboles seront utilisés pour les ions oxygène.

Les coordonnées des ions fer et oxygène sont données dans les tableaux 1a et 1b.

Ions	x_i	y_i	z_i
Fe_1	0,105	0,105	0,105
Fe_4	0,895	0,895	0,895
Fe_3	0,605	0,605	0,605
Fe_2	0,395	0,395	0,395

Tableau 1a : Coordonnées des ions fer dans le repère de vecteurs de base \vec{a} , \vec{b} , \vec{c} .

Ions	x_j	y_j	z_j
O_1	0,292	0,708	0
$O_1 [100]$	1,292	0,708	0
$O_1 [\bar{1}00]$	-0,708	0,708	0
$O_1 [010]$	0,292	1,708	0
$O_1 [0\bar{1}0]$	0,292	-0,292	0
$O_1 [001]$	0,292	0,708	1
$O_1 [00\bar{1}]$	0,292	0,708	-1
O_2	0,708	0	0,292
$O_2 [100]$	1,708	0	0,292
$O_2 [\bar{1}00]$	-0,292	0	0,292
$O_2 [010]$	0,708	1	0,292
$O_2 [0\bar{1}0]$	0,708	-1	0,292
$O_2 [001]$	0,708	0	1,292
$O_2 [00\bar{1}]$	0,708	0	-0,708
O_3	0	0,292	0,708
$O_3 [100]$	1	0,292	0,708
$O_3 [\bar{1}00]$	-1	0,292	0,708
$O_3 [010]$	0	1,292	0,708
$O_3 [0\bar{1}0]$	0	-0,708	0,708
$O_3 [001]$	0	0,292	1,708
$O_3 [00\bar{1}]$	0	0,292	-0,292

Ions	x_j	y_j	z_j
O_4	0,208	0,792	0,5
$O_4 [100]$	1,208	0,792	0,5
$O_4 [\bar{1}00]$	-0,792	0,792	0,5
$O_4 [010]$	0,208	1,792	0,5
$O_4 [0\bar{1}0]$	0,208	-0,208	0,5
$O_4 [001]$	0,208	0,792	1,5
$O_4 [00\bar{1}]$	0,208	0,792	-0,5
O_5	0,792	0,5	0,208
$O_5 [100]$	1,792	0,5	0,208
$O_5 [\bar{1}00]$	-0,208	0,5	0,208
$O_5 [010]$	0,792	1,5	0,208
$O_5 [0\bar{1}0]$	0,792	-0,5	0,208
$O_5 [001]$	0,792	0,5	1,208
$O_5 [00\bar{1}]$	0,792	0,5	-0,792
O_6	0,5	0,208	0,792
$O_6 [100]$	1,5	0,208	0,792
$O_6 [\bar{1}00]$	-0,5	0,208	0,792
$O_6 [010]$	0,5	1,208	0,792
$O_6 [0\bar{1}0]$	0,5	-0,792	0,792
$O_6 [001]$	0,5	0,208	1,792
$O_6 [00\bar{1}]$	0,5	0,208	-0,208

Tableau Ib : Coordonnées des ions oxygène dans le repère de vecteurs de base \vec{a} , \vec{b} , \vec{c} .

2.2. RECHERCHE DES LIAISONS INTENSES

D'après PAULING, la liaison fer-oxygène est principalement ionique. Nous l'avons donc considérée comme liaison intense.

Sur la figure 9 nous voyons que l'ion fer Fe_2 est entouré de six ions oxygène, lesquels ne sont pas à la même distance de cet ion. Trois d'entre eux (O_4 , O_5 , O_6) sont plus près de l'ion fer Fe_2 que les trois autres (O_1 , O_2 , O_3).

Nous avons calculé la distance r entre les ions du type Fe_i ($x_i y_i z_i$) et O_j ($x_j y_j z_j$), i variant de 1 à 4 et j variant de 1 à 6. Le tableau II indique les résultats obtenus pour les quatre premiers voisins.

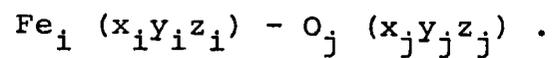
La force d'attraction électrostatique correspondant aux troisièmes et quatrièmes voisins sera faible par rapport à celle des premiers et deuxième voisins. Seules les liaisons entre les deux premiers voisins, correspondant aux liaisons les plus intenses, seront retenus dans la suite de ce travail.

Le tableau III donne la liste du type des liaisons que nous avons considérées. Nous appellerons liaisons courtes les liaisons entre premiers voisins et liaisons longues les liaisons entre deuxième voisins.

Le procédé de croissance peut donc être considéré comme le processus de formation préférentielle des liaisons du type Fe-O retenues précédemment [16].

	Ion oxygène en position de premier voisin	Ion oxygène en position de deuxième voisin	Ion oxygène en position de troisième voisin	Ion oxygène en position de quatrième voisin
Longueur des liaisons fer-oxygène	1,980 Å	2,058 Å	3,360 Å	3,610 Å
Exemples	$\text{Fe}_3 - \text{O}_1 [001]$	$\text{Fe}_3 - \text{O}_4$	$\text{Fe}_3 - \text{O}_3 [010]$	$\text{Fe}_3 - \text{O}_4 [100]$

Tableau II : Longueur des quatre liaisons les plus courtes du type



Liaisons courtes $r_c = 1,980 \text{ \AA}$	Liaisons longues $r_l = 2,058 \text{ \AA}$
$\text{Fe}_1 - \text{O}_4 [\bar{0}\bar{1}0]$	$\text{Fe}_1 - \text{O}_1 [\bar{0}\bar{1}0]$
$\text{Fe}_1 - \text{O}_5 [\bar{1}00]$	$\text{Fe}_1 - \text{O}_2 [\bar{1}00]$
$\text{Fe}_1 - \text{O}_6 [00\bar{1}]$	$\text{Fe}_1 - \text{O}_3 [00\bar{1}]$
$\text{Fe}_2 - \text{O}_1$	$\text{Fe}_2 - \text{O}_4$
$\text{Fe}_2 - \text{O}_2$	$\text{Fe}_2 - \text{O}_5$
$\text{Fe}_2 - \text{O}_3$	$\text{Fe}_2 - \text{O}_6$
$\text{Fe}_3 - \text{O}_1 [001]$	$\text{Fe}_3 - \text{O}_4$
$\text{Fe}_3 - \text{O}_2 [010]$	$\text{Fe}_3 - \text{O}_5$
$\text{Fe}_3 - \text{O}_3 [100]$	$\text{Fe}_3 - \text{O}_6$
$\text{Fe}_4 - \text{O}_4 [100]$	$\text{Fe}_4 - \text{O}_1 [101]$
$\text{Fe}_4 - \text{O}_5 [001]$	$\text{Fe}_4 - \text{O}_2 [011]$
$\text{Fe}_4 - \text{O}_6 [010]$	$\text{Fe}_4 - \text{O}_3 [110]$

Tableau III : Tableau récapitulatif des liaisons courtes et des liaisons longues entre les ions fer et les ions oxygène.



2.3. CONDITIONS D'EXISTENCE D'UN VECTEUR P.B.C.

Pour qu'une chaîne de liaisons intenses soit un P.B.C., elle doit répondre aux conditions suivantes :

- 1°) être ininterrompue dans le réseau,
- 2°) avoir la composition stoechiométrique,
- 3°) ne pas contenir de période d'une autre chaîne,
- 4°) n'être soumise à aucune interaction supplémentaire, donc ne pas avoir de moment dipolaire dans une direction autre que la sienne.

2.4. RECHERCHE DES DIRECTIONS DES VECTEURS P.B.C.

Pour aller d'un ion fer Fe_i à un ion fer Fe_j $\langle \bar{u}vw \rangle$ il existe plusieurs trajets possibles. Ces chemins seront considérés comme les P.B.C. de la direction générale $\langle \bar{u}vw \rangle$ s'ils satisfont les conditions citées au paragraphe précédent. La direction générale des P.B.C. va donc correspondre aux directions des rangées "denses".

Pour déterminer ces rangées nous calculons la distance ρ entre leurs noeuds successifs, soit :

$$\rho^2 = (u\vec{a} + v\vec{b} + w\vec{c})^2 \quad .$$

Le tableau IV indique les directions de ces rangées. Nous avons vu que chaque ion fer peut avoir deux types de liaisons (une liaison courte et une liaison longue) avec les ions oxygène. Il y a donc 8 liaisons Fe-O possibles (puisque la

maille élémentaire contient 4 ions fer). La longueur maximale d'une chaîne périodique sera donc égale à $4r_c + 4r_l = 16,144 \text{ \AA}$. La chaîne Fe-O-Fe-O-Fe n'étant pas linéaire, les angles entre les liaisons sont différents de 180° . P. HARTMAN admet qu'il suffit de considérer environ 80 % de cette distance. Nous limiterons alors la longueur à considérer à $12,915 \text{ \AA}$. Nous ne retiendrons donc que les 9 premières directions du tableau IV.

2.5. DETERMINATION DES COUCHES DE CROISSANCE

Pour déterminer les P.B.C., nous avons été amené à projeter les positions des ions du cristal sur des plans perpendiculaires à chacune des rangées denses.

La distance ϵ d'un ion M (x, y, z) au plan passant par l'origine A et parallèle à un plan $\{hkl\}$ du réseau est :

$$\epsilon = (hx + ky + lz) \cdot d_{(hkl)}$$

où $d_{(hkl)}$ est la distance interéticulaire des plans $\{hkl\}$.

Un ion M sera parfaitement repéré si nous choisissons comme axes de référence :

- l'axe \vec{Az} parallèle à la rangée dense choisie comme direction de projection,
- les axes Ax et Ay intersections du plan de projection avec les plans $(h_1 k_1 l_1)$ et $(h_2 k_2 l_2)$ en zone avec l'axe Az et perpendiculaires entre eux (figure 10).

Direction des rangées denses	Distance (en Å) entre les deux noeuds les plus proches
< 0 1 $\bar{1}$ >	5,030
< 0 0 1 >	5,420
< 1 1 $\bar{1}$ >	7,394
< 1 1 $\bar{2}$ >	8,710
< 0 1 $\bar{2}$ >	8,943
< 0 1 1 >	9,600
< 1 2 $\bar{2}$ >	11,425
< 1 $\bar{1}$ 2 >	11,951
< 1 1 $\bar{3}$ >	12,482
< 1 2 $\bar{3}$ >	13,322
< 1 1 1 >	13,730

Tableau IV : Rangées denses ou axes de zone.

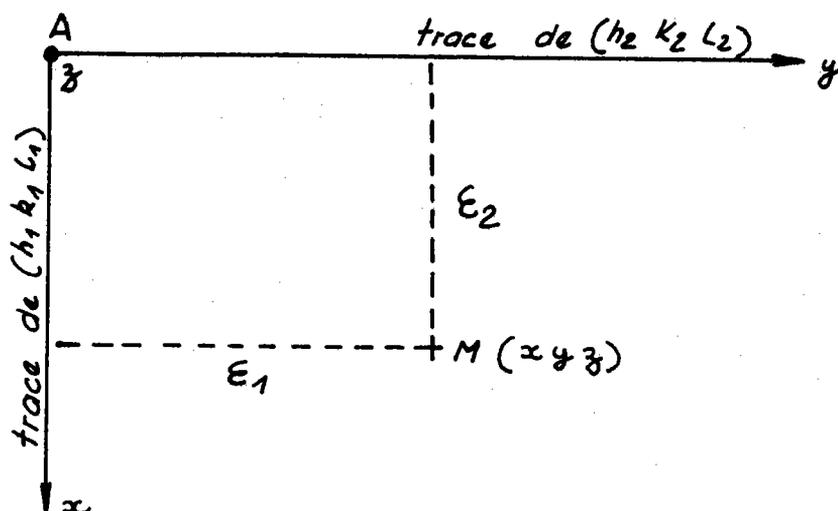


Figure 10 : Coordonnées d'un ion M dans le plan de projection (xAy) du repère Axyz.

Sur ces projections, nous représentons les chaînes parallèles à la direction de projection et formées de liaisons intenses. Nous transformons ces chaînes en P.B.C. en respectant les conditions du §2.3.

Si nous pouvons tracer, sans couper les projections des P.B.C., des droites parallèles distantes au moins de $d_{(hkl)}$ nous délimitons des tranches ou "Slices".

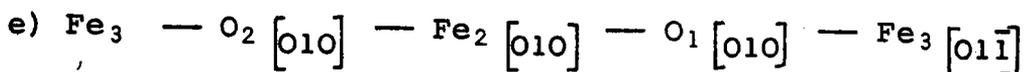
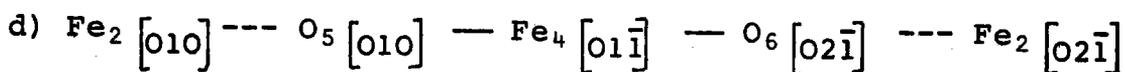
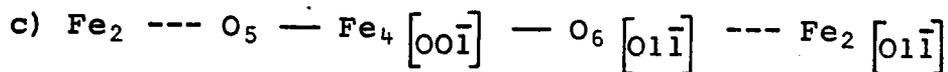
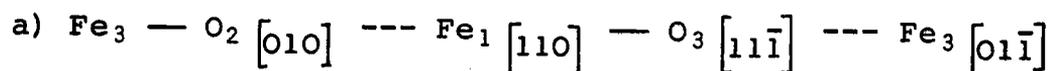
Si dans une des ces tranches les P.B.C. forment une chaîne ininterrompue dans une direction générale $[u_1 v_1 w_1]$, autre que la direction de projection, celle-ci correspond à une couche de croissance d'épaisseur $d_{(hkl)}$. La face (hkl) est alors une Face F.

B - DETERMINATION DES COUCHES DE CROISSANCE

A PARTIR DES VECTEURS P.B.C.

2.6. PROJECTION DE LA STRUCTURE SUIVANT LA DIRECTION $\overline{[01\bar{1}]}$

Les plans $(h_1 k_1 l_1)$ et $(h_2 k_2 l_2)$ choisis sont les plans (111) et $(\bar{2}11)$. Leurs distances interréticulaires respectives sont $d_{(111)} = 4,575 \text{ \AA}$ et $d_{(\bar{2}11)} = 1,452 \text{ \AA}$. Les différentes possibilités de relier l'ion fer Fe_1 à l'ion fer Fe_1 $[01\bar{1}]$ par une chaîne ininterrompue de liaisons intenses sont :



— symbolise les liaisons courtes

--- symbolise les liaisons longues

La maille de l'hématite possède un centre de symétrie. Cette propriété entraîne la condition d'existence d'un centre de symétrie pour qu'une chaîne puisse être un P.B.C. (§ 2.3,4°). La chaîne (e) et la combinaison des autres entre elles répondent à cette condition.

2.6.1. Etude de la combinaison (a) et (b)

Ces deux chaînes sont symétriques par rapport au point N et de composition Fe_4O_4 (figure 11). Pour rendre cette combinaison stoechiométrique deux possibilités peuvent être envisagées.

1°) Nous pouvons d'une part relier l'ion O_4 $[100]$ à l'ion Fe_1 $[110]$ et l'ion O_1 $[100]$ à l'ion Fe_2 $[100]$ par des liaisons courtes. La composition est alors $2(\text{Fe}_2\text{O}_3)$. Nous obtenons la projection $[01\bar{1}]$ 1.1.

2°) Nous pouvons d'autre part relier l'oxygène O_4 au fer Fe_3 et l'oxygène O_1 $[200]$ au fer Fe_4 $[101]$. Les liaisons ainsi réalisées sont longues. Nous obtenons la projection $[01\bar{1}]$ 1.2 (figure 12).

Dans les deux cas, nous obtenons deux chaînes symétriques par rapport à N, ininterrompues suivant la direction $[01\bar{1}]$ et stoechiométriques. Ces arrangements représentent deux P.B.C. $[01\bar{1}]$.

La figure 11 montre que l'arrangement 1.1 permet de définir les tranches (111) et (011), et la figure 12 montre que l'arrangement 1.2 permet de définir les tranches (011) et (122).

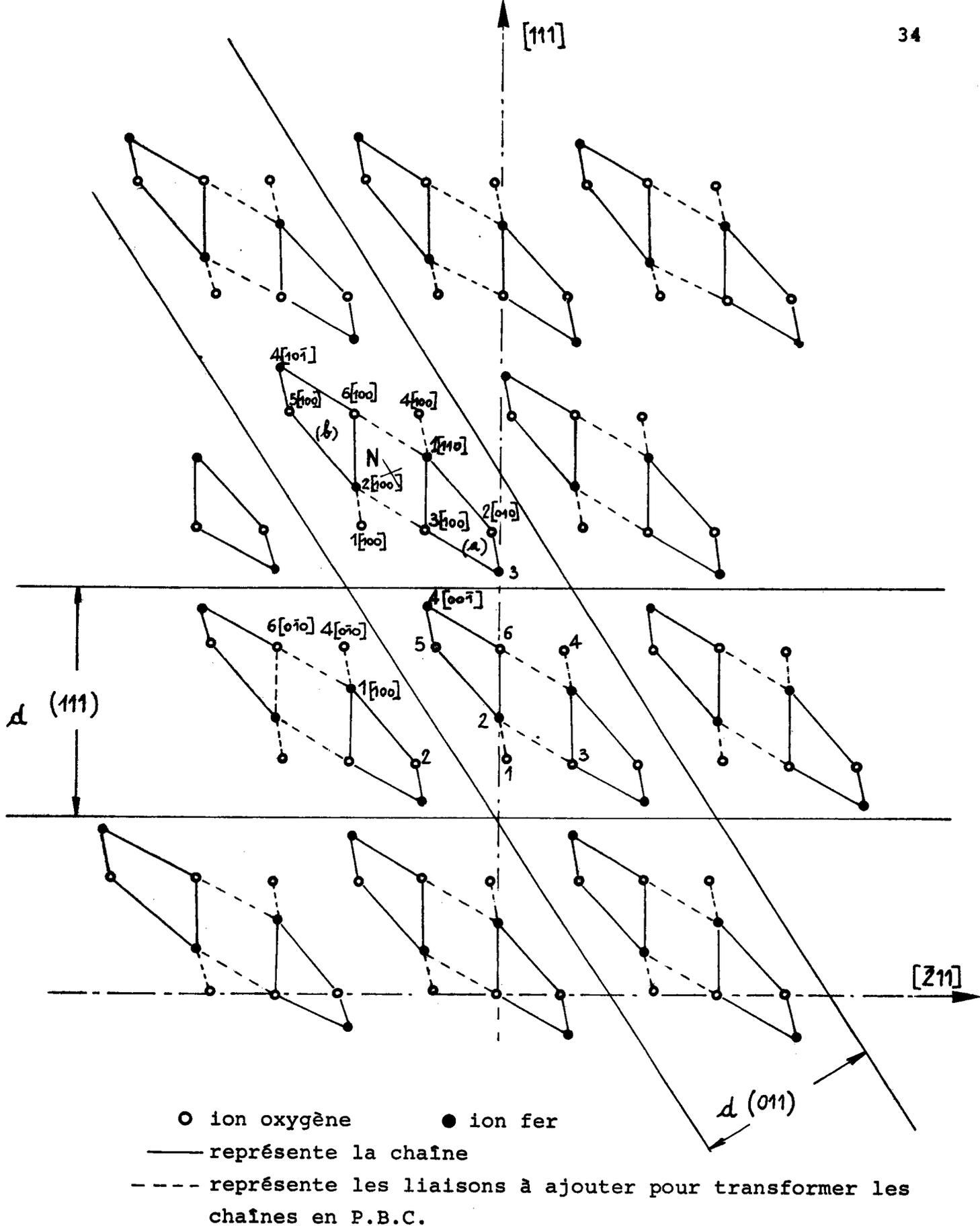


Figure 11 : projection suivant la direction $[01\bar{1}]$.
 Le P.B.C. $[01\bar{1}]$ 1.1 permet de mettre en évidence les tranches (111) et (011).

2.6.2. Etude de la combinaison (a) et (c)

Ces deux chaînes admettent le point P (figure 13) comme centre de symétrie et comme composition Fe_4O_4 . Si nous relierons l'oxygène $\text{O}_4 [100]$ au fer $\text{Fe}_1 [110]$ et l'oxygène O_1 au fer Fe_2 , nous rendons cette combinaison stoechiométrique.

Un troisième vecteur P.B.C., suivant la direction $[\tilde{0}1\bar{1}]$, est ainsi défini. Nous pouvons mettre en évidence, sur la figure 13, les tranches (100), (011) et ($1\bar{1}\bar{1}$).

2.6.3. Etude de la combinaison (a) et (d)

Les chaînes (a) et (d) sont symétriques par rapport au point Q (figure 14). Plusieurs possibilités pour rendre cette combinaison stoechiométrique peuvent être envisagées.

- 1°) Relier l'oxygène $\text{O}_4 [100]$ au fer $\text{Fe}_1 [110]$ et l'oxygène $\text{O}_1 [010]$ au fer $\text{Fe}_2 [010]$.
- 2°) Relier l'oxygène $\text{O}_4 [11\bar{1}]$ au fer $\text{Fe}_4 [01\bar{1}]$ et l'oxygène $\text{O}_1 [010]$ au fer $\text{Fe}_3 [01\bar{1}]$.
- 3°) Relier l'oxygène $\text{O}_1 [110]$ au fer $\text{Fe}_4 [01\bar{1}]$ et l'oxygène O_4 au fer Fe_3 .
- 4°) Relier l'oxygène $\text{O}_1 [100]$ au fer $\text{Fe}_1 [110]$ et l'oxygène $\text{O}_4 [010]$ au fer $\text{Fe}_2 [010]$.

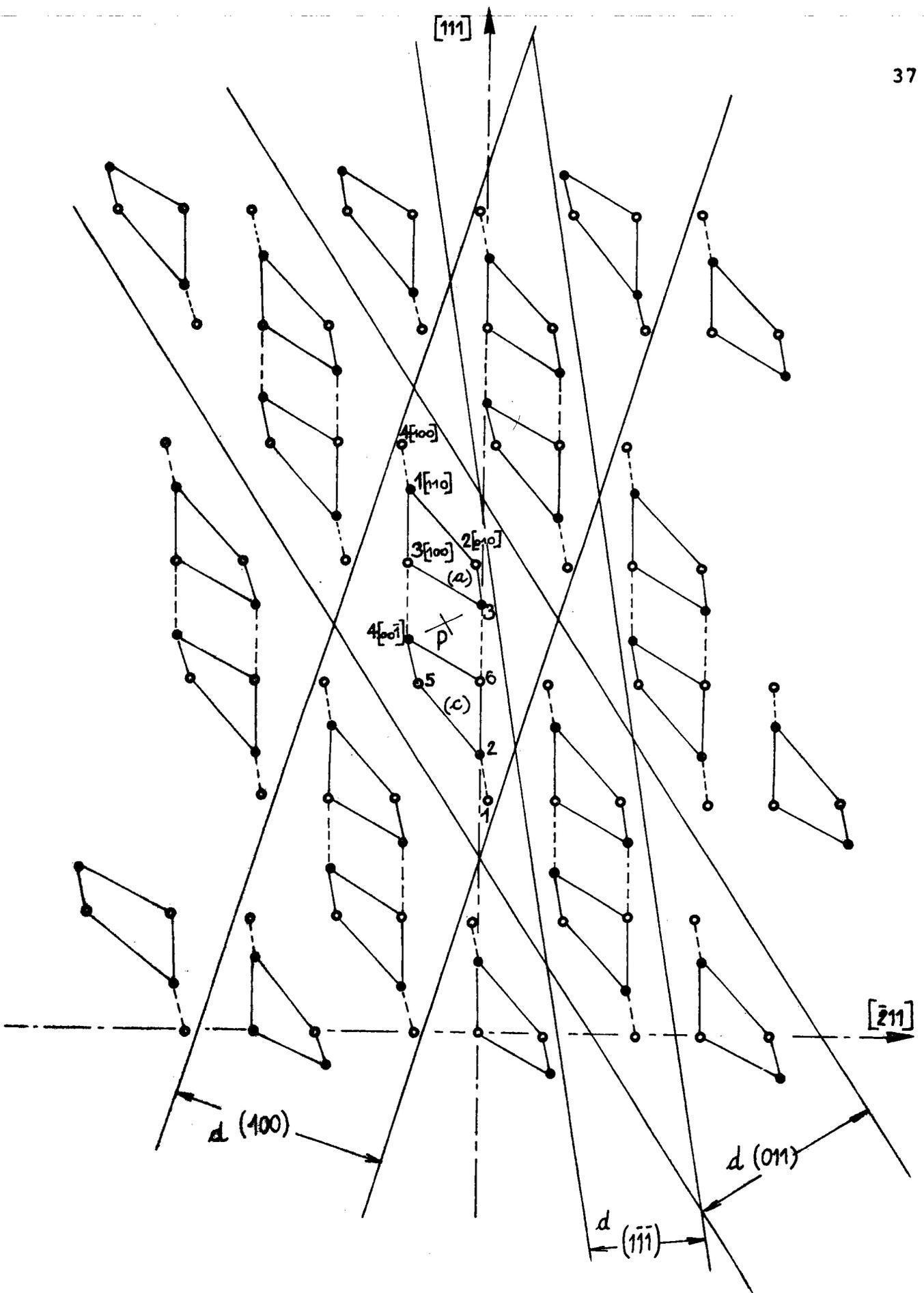


Figure 13 : projection suivant la direction $[01\bar{1}]$.
 Le P.B.C. $[01\bar{1}]$ 2 met en évidence les tranches
 (100) , (011) et $(1\bar{1}\bar{1})$.

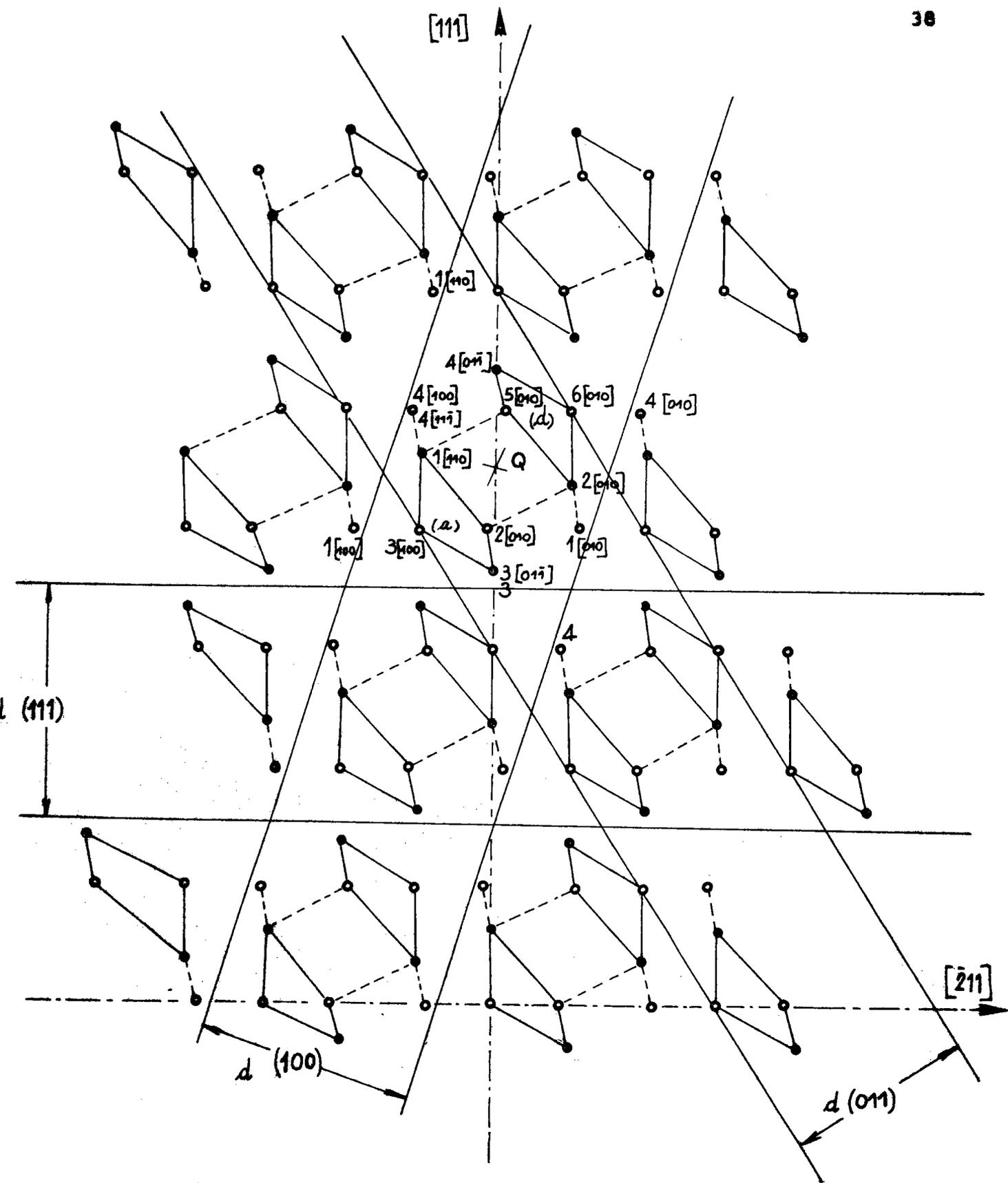


Figure 14 : projection suivant la direction $[01\bar{1}]$.

Les P.B.C. $[01\bar{1}]$ 3.1 et 3.2 permettent de mettre en évidence les tranches (111), (100) et (011).

Seuls seront retenus les arrangements 3.1 et 3.2 (même projection) qui donnent toutes les tranches possibles (figure 14). Deux nouveaux P.B.C. sont ainsi définis, dans la direction $[01\bar{1}]$, et nous permettent de délimiter les tranches (111), (100) et (011).

2.6.4. Etude de la chaîne (e)

Cette chaîne admet comme centre de symétrie le point R (figure 15) et Fe_2O_2 comme composition. Pour respecter les conditions stoechiométrie, plusieurs arrangements sont possibles, en reliant la chaîne à des ions communs à plusieurs d'entre-elles.

- 1°) Nous pouvons relier le fer Fe_3 à l'oxygène $\text{O}_3 [100]$ et le fer $\text{Fe}_2 [010]$ à l'oxygène $\text{O}_3 [010]$ (les oxygènes sont communs à deux chaînes).
- 2°) Nous pouvons relier le fer Fe_3 à l'oxygène O_6 et le fer $\text{Fe}_2 [010]$ à l'oxygène $\text{O}_6 [010]$ (les oxygènes sont communs à deux chaînes).
- 3°) Nous pouvons relier les oxygènes $\text{O}_3 [100]$ et O_6 au fer Fe_3 et les oxygènes $\text{O}_3 [010]$ et $\text{O}_6 [010]$ au fer $\text{Fe}_2 [010]$ (les oxygènes sont communs à quatre chaînes).

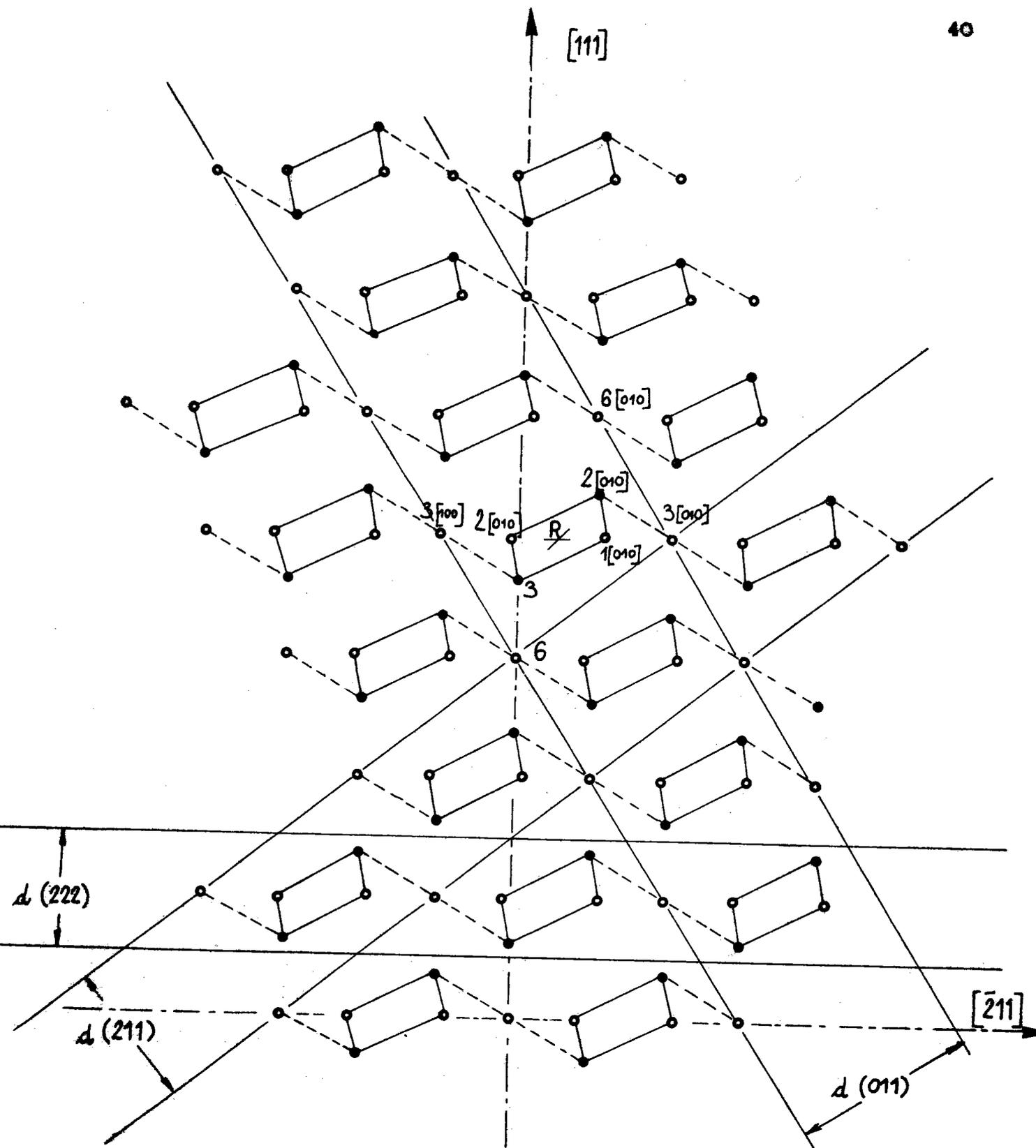
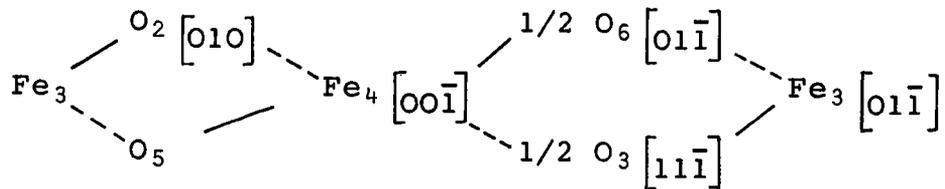


Figure 15 : projection suivant la direction $[0\bar{1}1]$.

Le P.B.C. $[0\bar{1}1]$ 4.1 permet de mettre en évidence les tranches (011), (211) et (222).

Nous définissons ainsi trois nouveaux P.B.C. dans la direction $[01\bar{1}]$. La combinaison 4.1 permet de délimiter les tranches (222), (011) et (211) (figure 15), la combinaison 4.2 les tranches (200), (011) et (211) (figure 16), la combinaison 4.3 les tranches (211) et (011) (figure 16).

Il existe d'autres P.B.C. dans la direction $[01\bar{1}]$ comme par exemple :



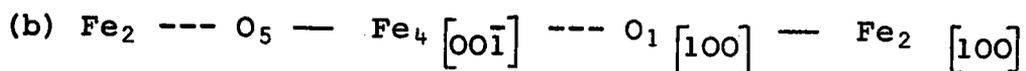
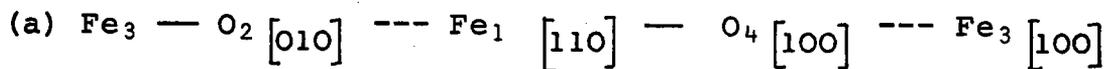
mais qui ne définissent aucune tranche nouvelle.

En résumé dans la direction $[01\bar{1}]$ nous avons déterminé les tranches parallèles à :

(111), (011), (122), (100), ($1\bar{1}\bar{1}$), (222), (200) et (211)

2.7. PROJECTION DE LA STRUCTURE SUIVANT LA DIRECTION $[\bar{1}00]$

Nous avons choisi les plans en zone (011) et ($0\bar{1}1$) pour lesquels $d_{(011)} = 3,677 \text{ \AA}$ et $d_{(0\bar{1}1)} = 2,515 \text{ \AA}$. Comme la projection suivante $[01\bar{1}]$ nous pouvons définir plusieurs P.B.C. dans la direction $[100]$. En procédant comme au paragraphe précédent, nous avons retenu les chaînes suivantes :



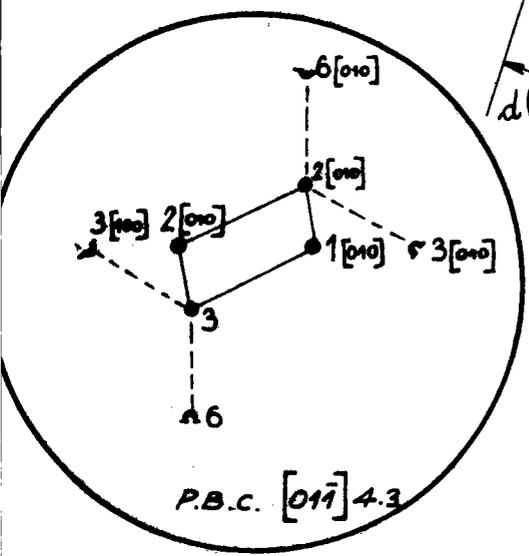
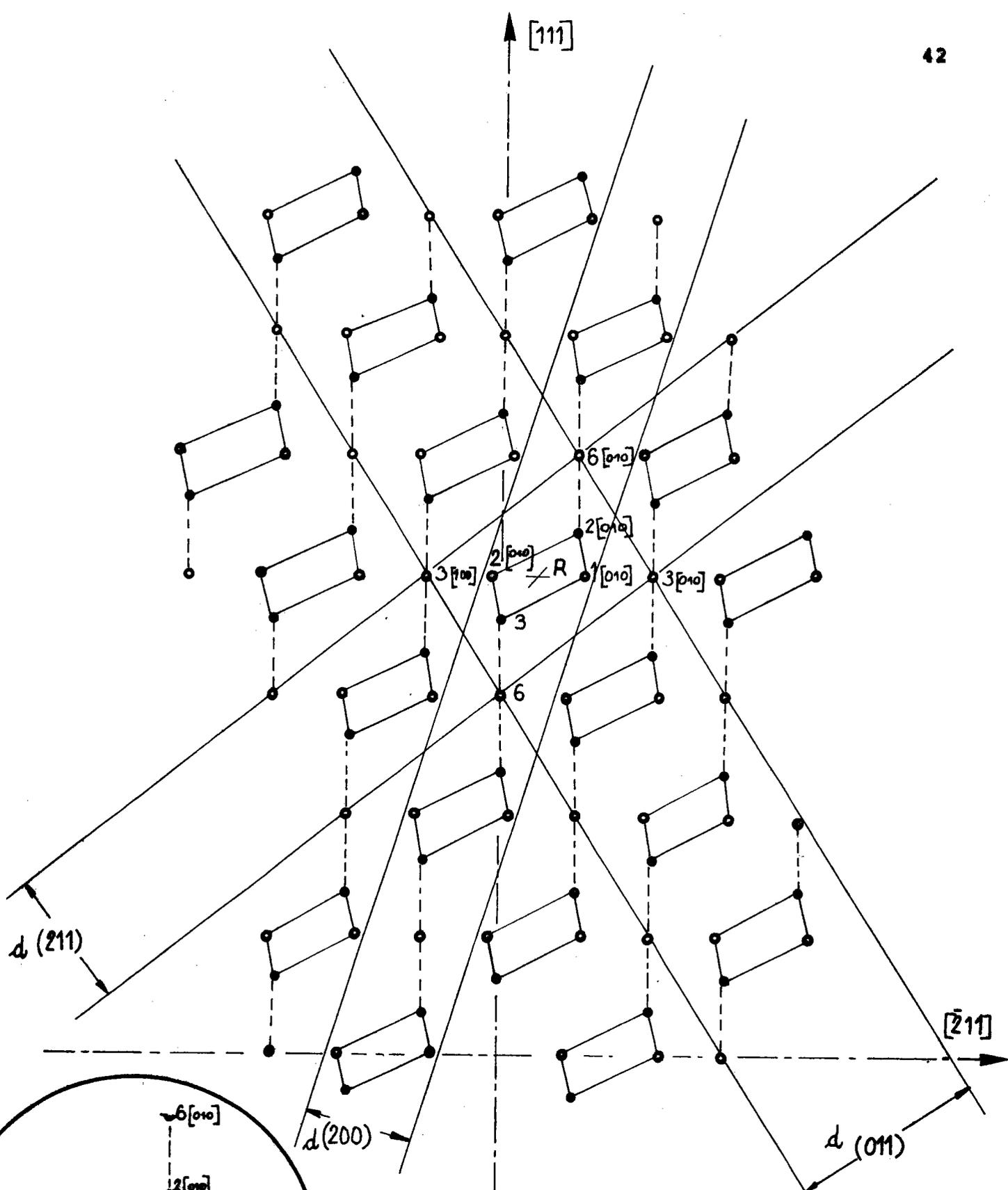
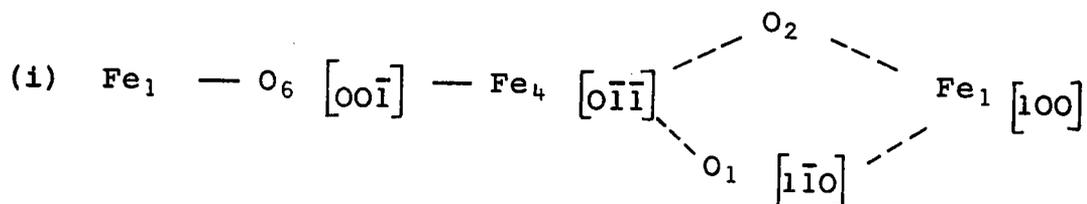
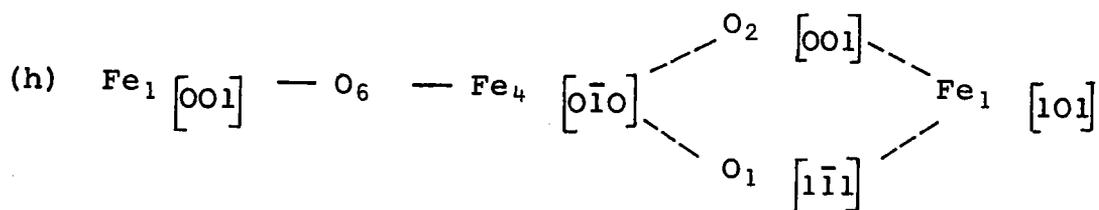
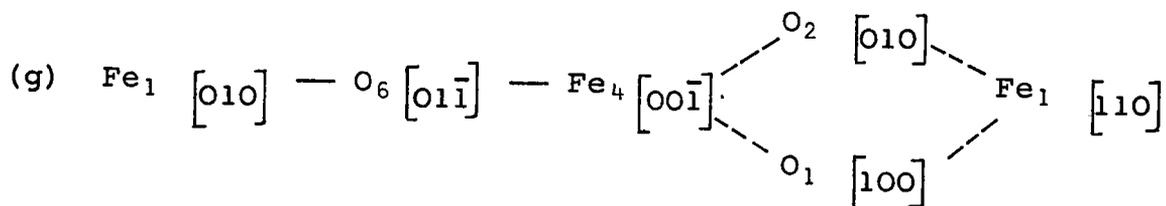
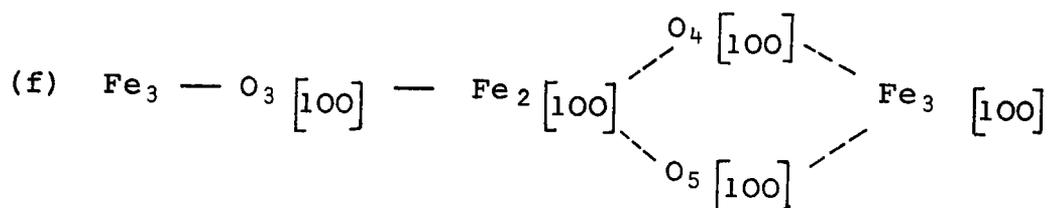
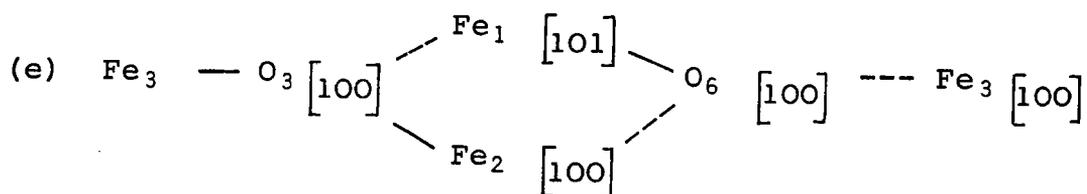
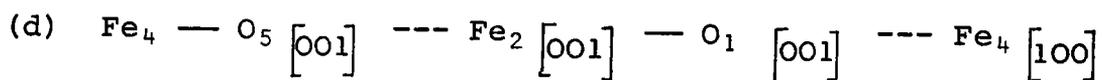
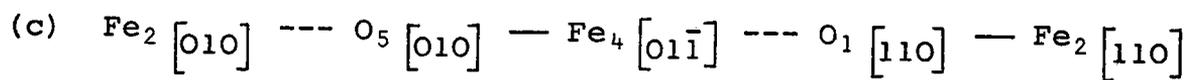


Figure 16 : projection suivant la direction $[01\bar{1}]$
 Les P.B.C. $[01\bar{1}]$ 4.2 permet de mettre en évidence les tranches (211), (011) et (200) et le P.B.C. $[01\bar{1}]$ 4.3 (en médaillon) les tranches (211) et (011)



Les différentes combinaisons possibles pour transformer ces chaînes en P.B.C. sont représentées, comme précédemment, sur les figures suivantes.

Sur la figure 17 les P.B.C. $\overline{100}$ 2.1 , 2.2 et 2.3, obtenus à partir de la combinaison des chaînes (a) et (b) et d'oxygènes convenablement choisis, permettent de délimiter les tranches (011), (001) et (010).

La figure 18, met en évidence les tranches (011), (012) et (001), obtenues par les P.B.C. $\overline{100}$ 2, résultat de la combinaison des chaînes (a) et (c).

La figure 19, obtenue par la combinaison des chaînes (a) et (d), permet, par l'addition d'ions oxygène, de déterminer les vecteurs P.B.C. $\overline{100}$ 3.1 et 3.2. Ces vecteurs mettent en évidence les tranches (011), (021) et (010).

La figure 20, permet de mettre en évidence les tranches (001), (010) et (011). Les P.B.C. correspondants sont le résultat de la combinaison des chaînes (f) et (g) symétriques par rapport au point U et des chaînes (f) et (h) symétriques par rapport au point V.

La figure 21, montre les tranches (0 $\bar{1}$ 1) et (001) obtenues par le P.B.C. $\overline{100}$ 5, résultat de la combinaison des chaînes (f) et (i).

La chaîne (e) est à éliminer car elle n'est pas symétrique et ne se combine avec aucune autre.

En résumé, les P.B.C. suivant la direction $\overline{100}$ nous ont permis de déterminer des tranches parallèles aux plans :

(001), (011), (012), (021), (010) et (0 $\bar{1}$ 1) .

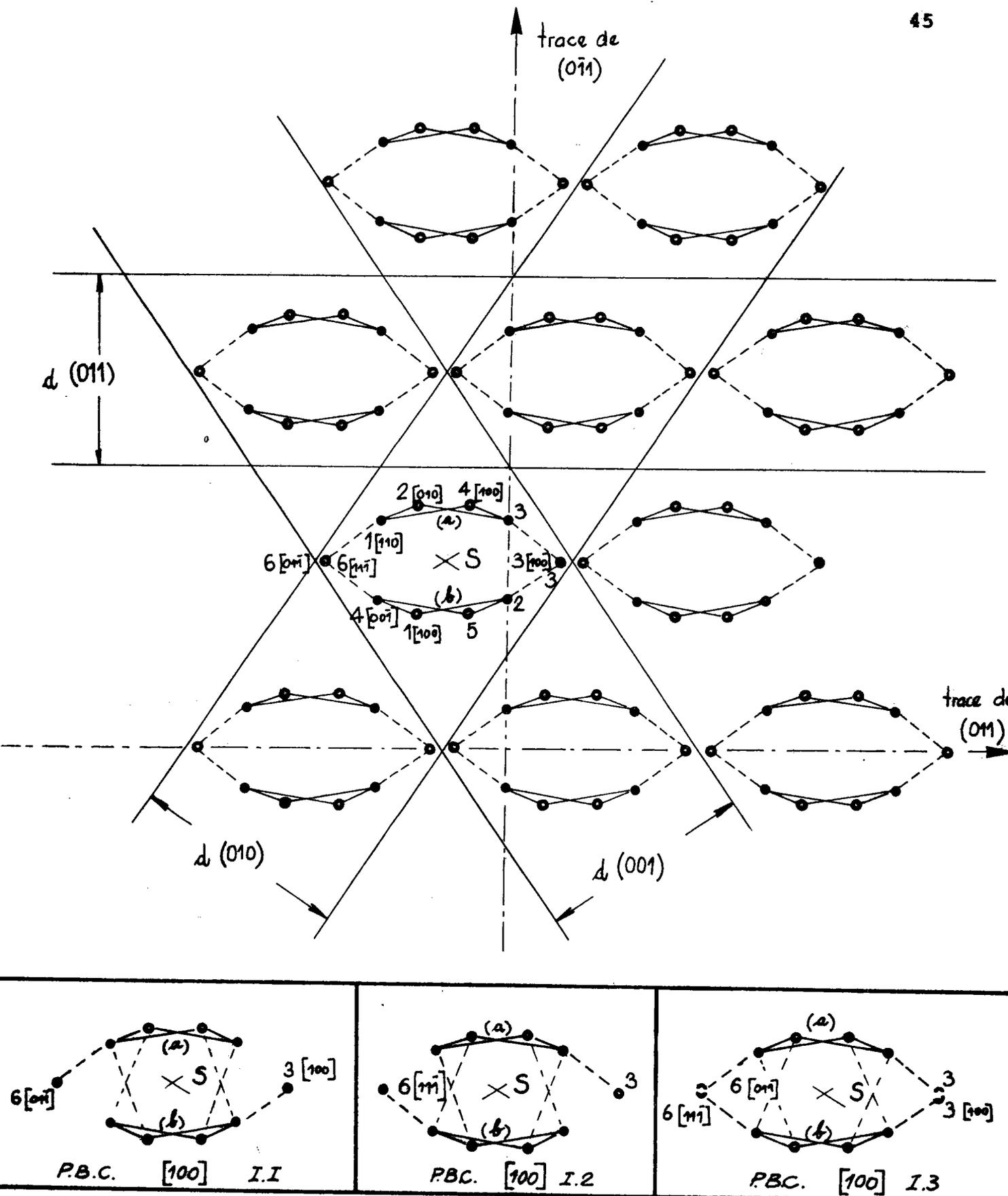


Figure 17 : projection suivant la direction $[100]$.

Les P.B.C. $[100]$ permettent de délimiter les tranches (011) , (001) et (010) . Les différents P.B.C. sont représentés, en détail par leur projection, en médaillon.

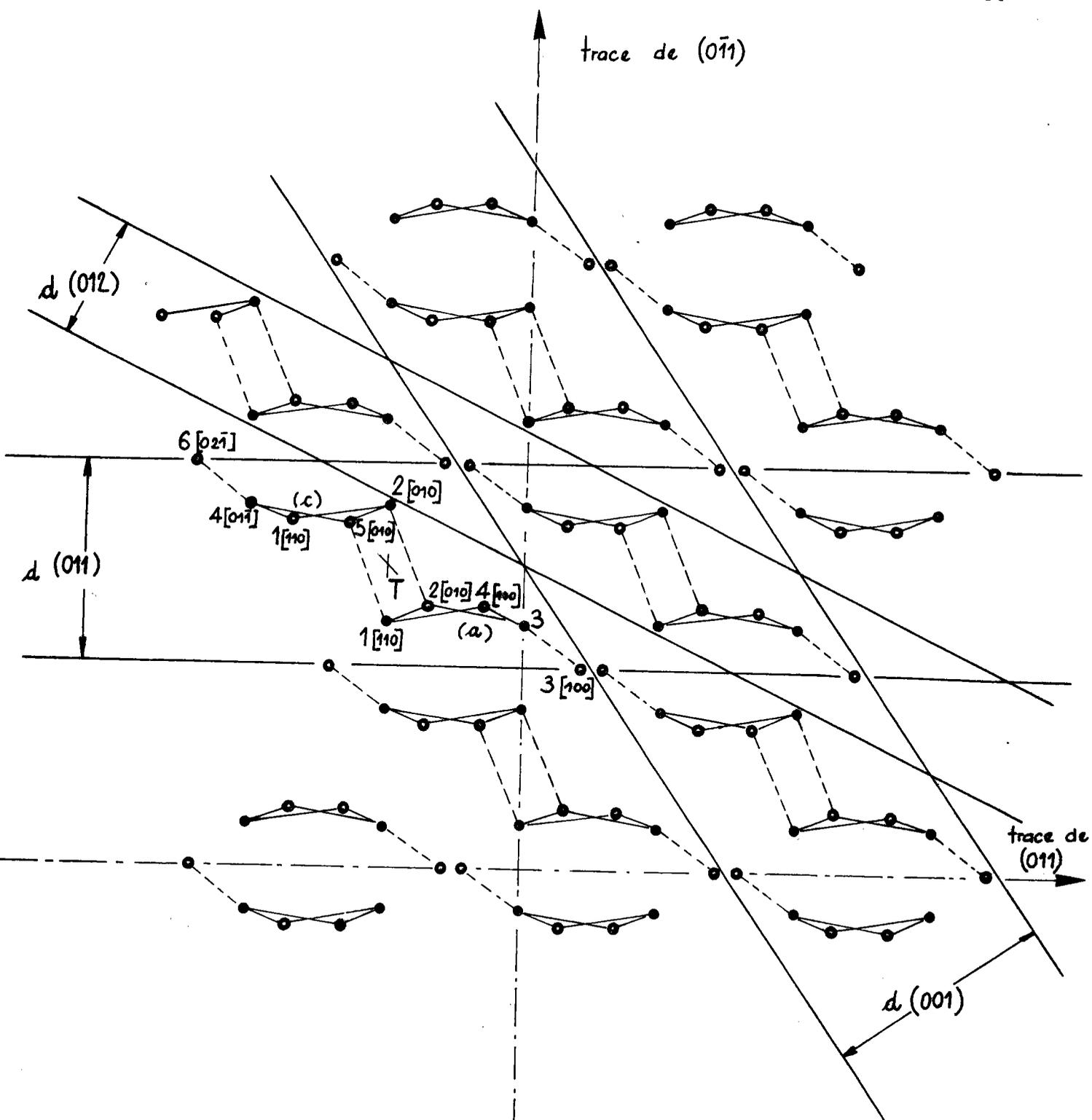


Figure 18 : projection suivant la direction $[100]$.

Le P.B.C. $[100]$ 2 permet de délimiter les tranches (011) , (001) et (012) .

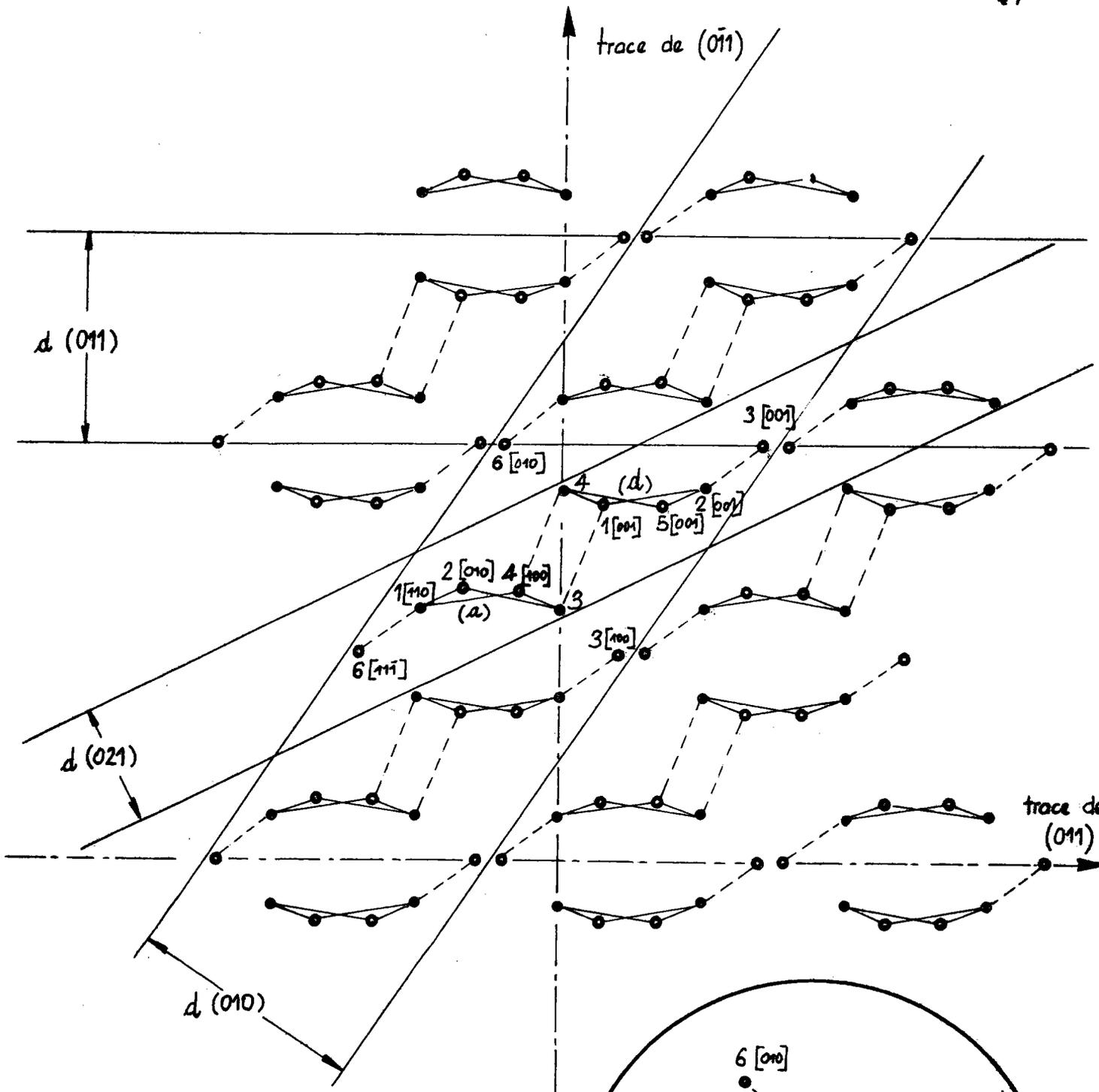
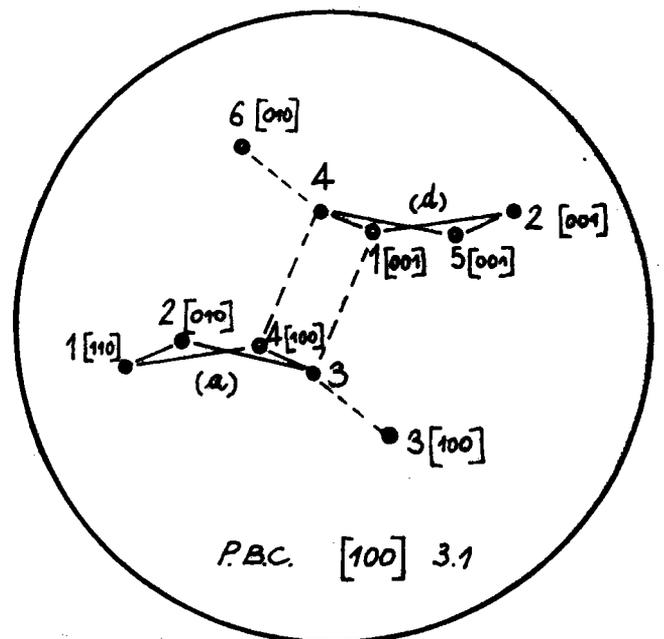


Figure 19 : projection suivant la direction $[100]$.
 Les P.B.C. $[100]$ 3.1 (en médaillon) et 3.2 (correspondant à la projection) permettent de mettre en évidence les tranches (011), (021) et (010).



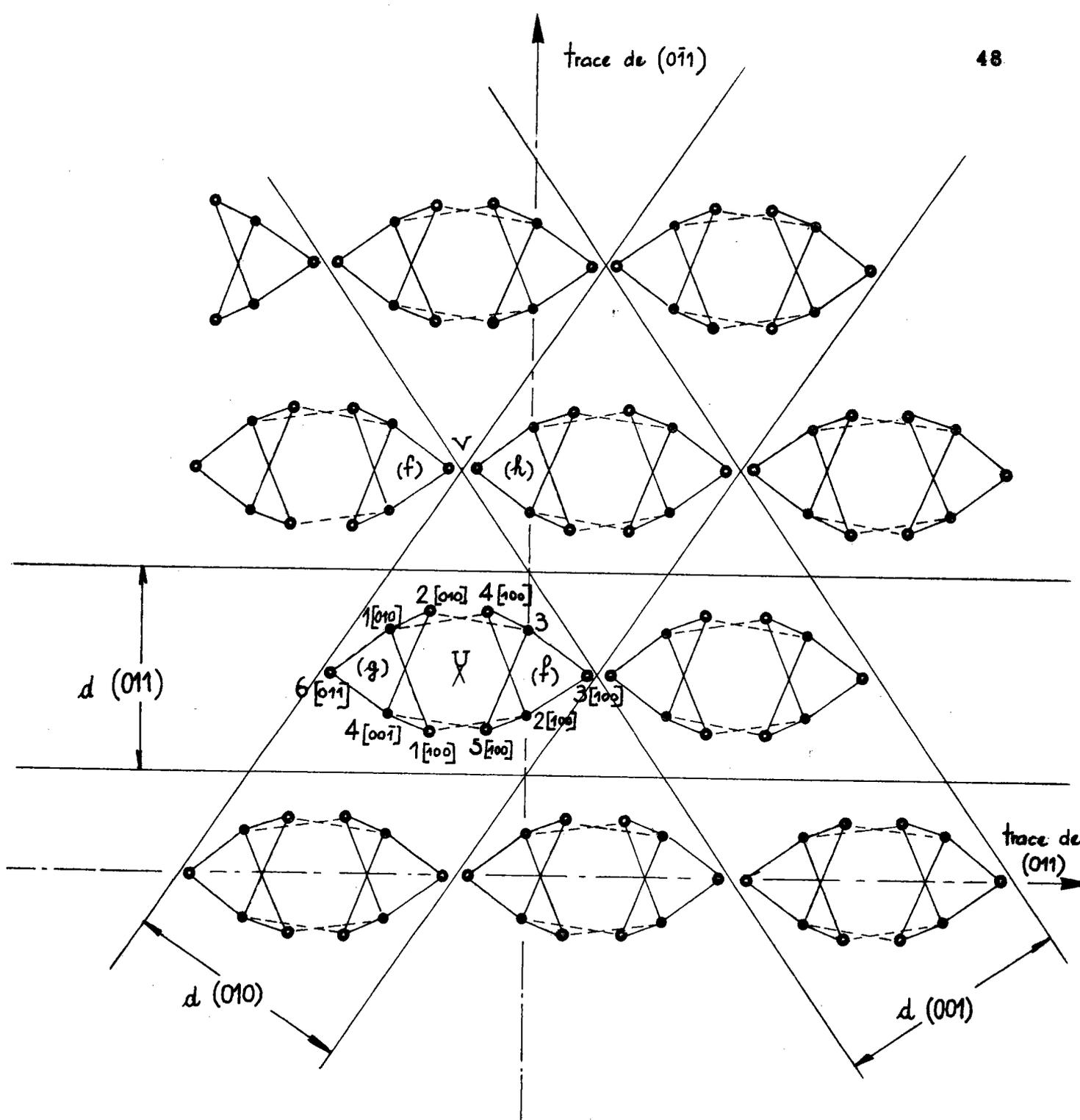


Figure 20 : projection suivant la direction $[100]$.

Le P.B.C. $[100]$ 4 permet de mettre en évidence les tranches (001) , (010) et (011) .

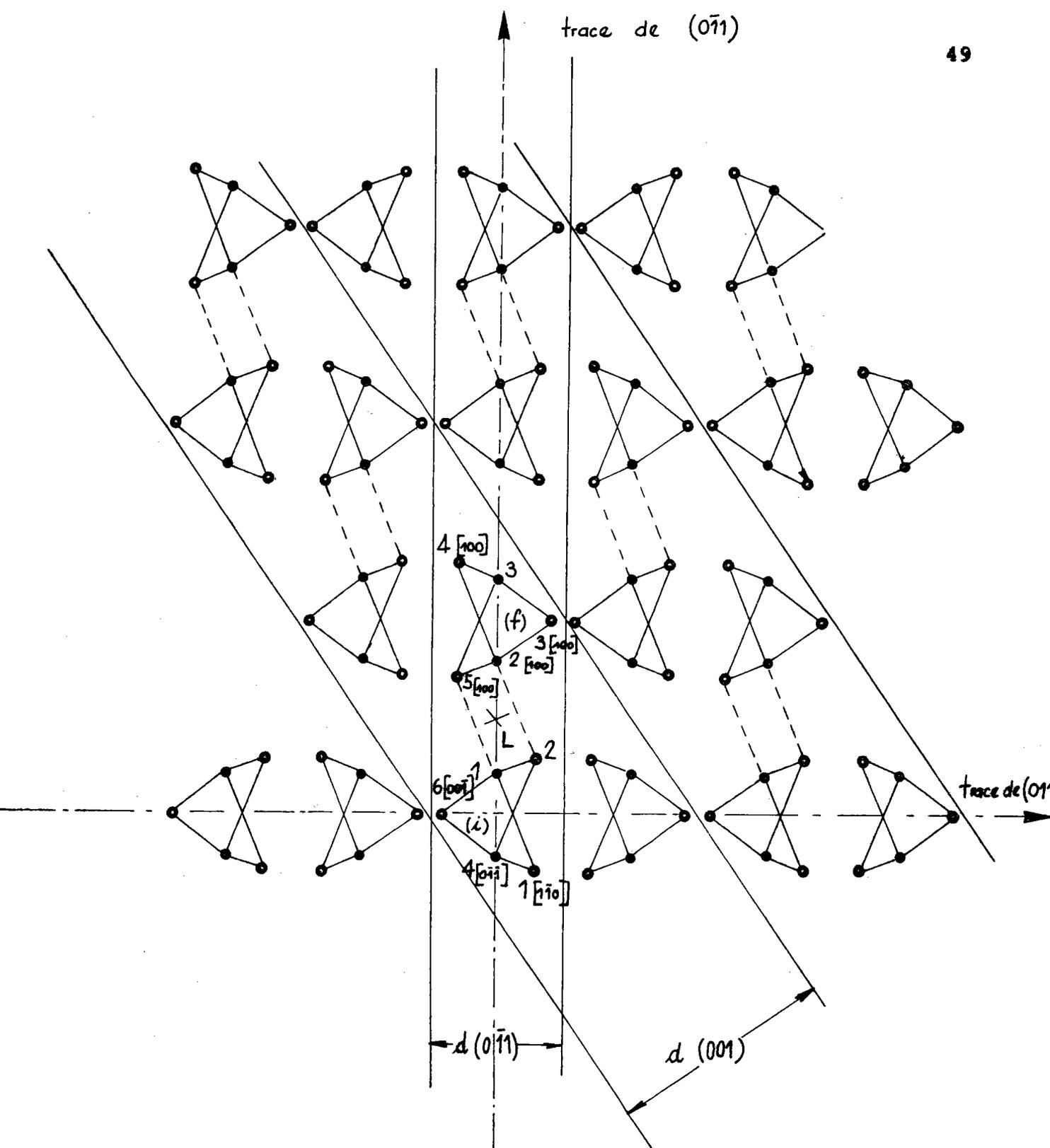
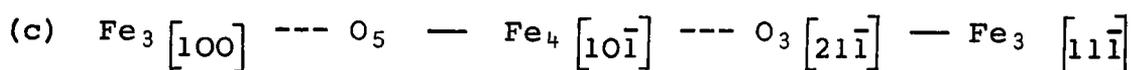
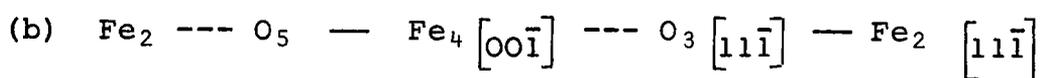
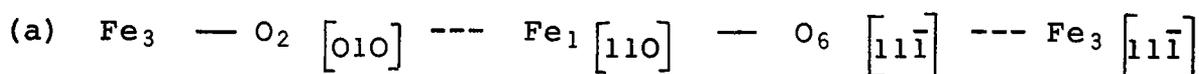


Figure 21 : projection suivant la direction $[100]$.

Les chaînes (f) et (i), symétriques par rapport au point L, définissent le P.B.C. $[100]$ 5 lequel met en évidence les tranches (001) et $(0\bar{1}1)$.

2.8. PROJECTION DE LA STRUCTURE SUIVANT LA DIRECTION $\langle \bar{1}1\bar{1} \rangle$

Les plans de projection choisis sont les plans de zone (112) et (1 $\bar{1}$ 0) pour lesquels nous avons $d_{(112)} = 2,695 \text{ \AA}$ et $d_{(1\bar{1}0)} = 2,514 \text{ \AA}$. Il existe trois possibilités de relier le fer Fe_i au fer Fe_i $\langle \bar{1}1\bar{1} \rangle$ au moyen de liaisons intenses.



La combinaison des chaînes (a) et (b), et l'addition d'oxygènes convenablement choisis, déterminent les P.B.C. $\langle \bar{1}1\bar{1} \rangle$ 1.1 et 1.2. La figure 22 met en évidence les tranches (112), (101) et (011).

La figure 23 permet de délimiter les tranches (112), (011) et (123) à partir du P.B.C. $\langle \bar{1}1\bar{1} \rangle/2$ obtenu par la combinaison des chaînes (a) et (c).

La projection suivant $\langle \bar{1}1\bar{1} \rangle$ nous permet de mettre en évidence les plans parallèles aux tranches :



2.9. PROJECTION DE LA STRUCTURE SUIVANT LA DIRECTION $\langle \bar{1}1\bar{2} \rangle$

Les plans choisis sont les plans (1 $\bar{1}$ 0) et (111) avec $d_{(1\bar{1}0)} = 2,515 \text{ \AA}$ et $d_{(111)} = 4,575 \text{ \AA}$.

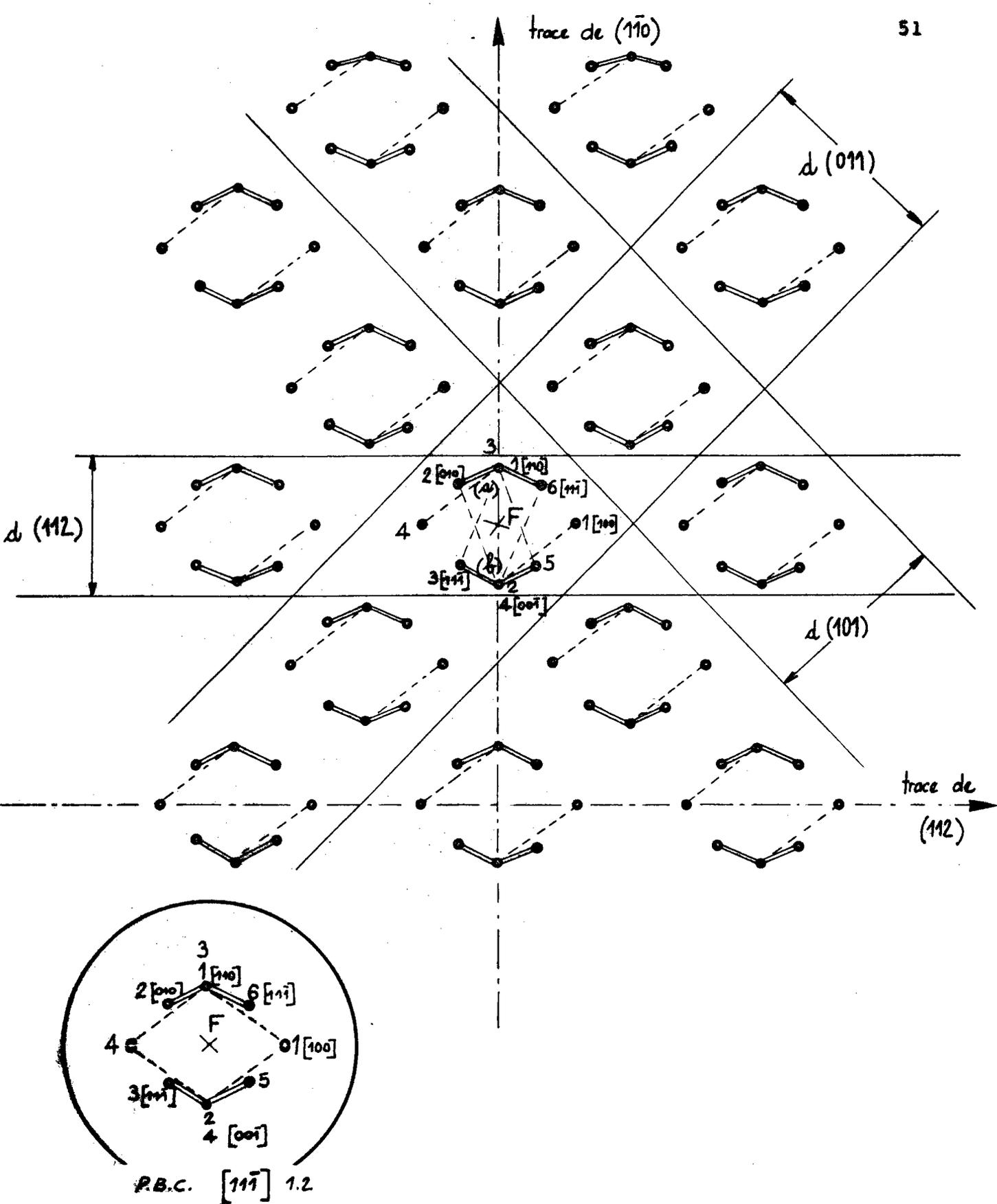


Figure 22 : projection suivant la direction $[11\bar{1}]$
 Les P.B.C. $[111]$ 1.1 (correspondant à la projection)
 et 1.2 (en médaillon) permettent de délimiter les
 tranches (112), (101) et (011).

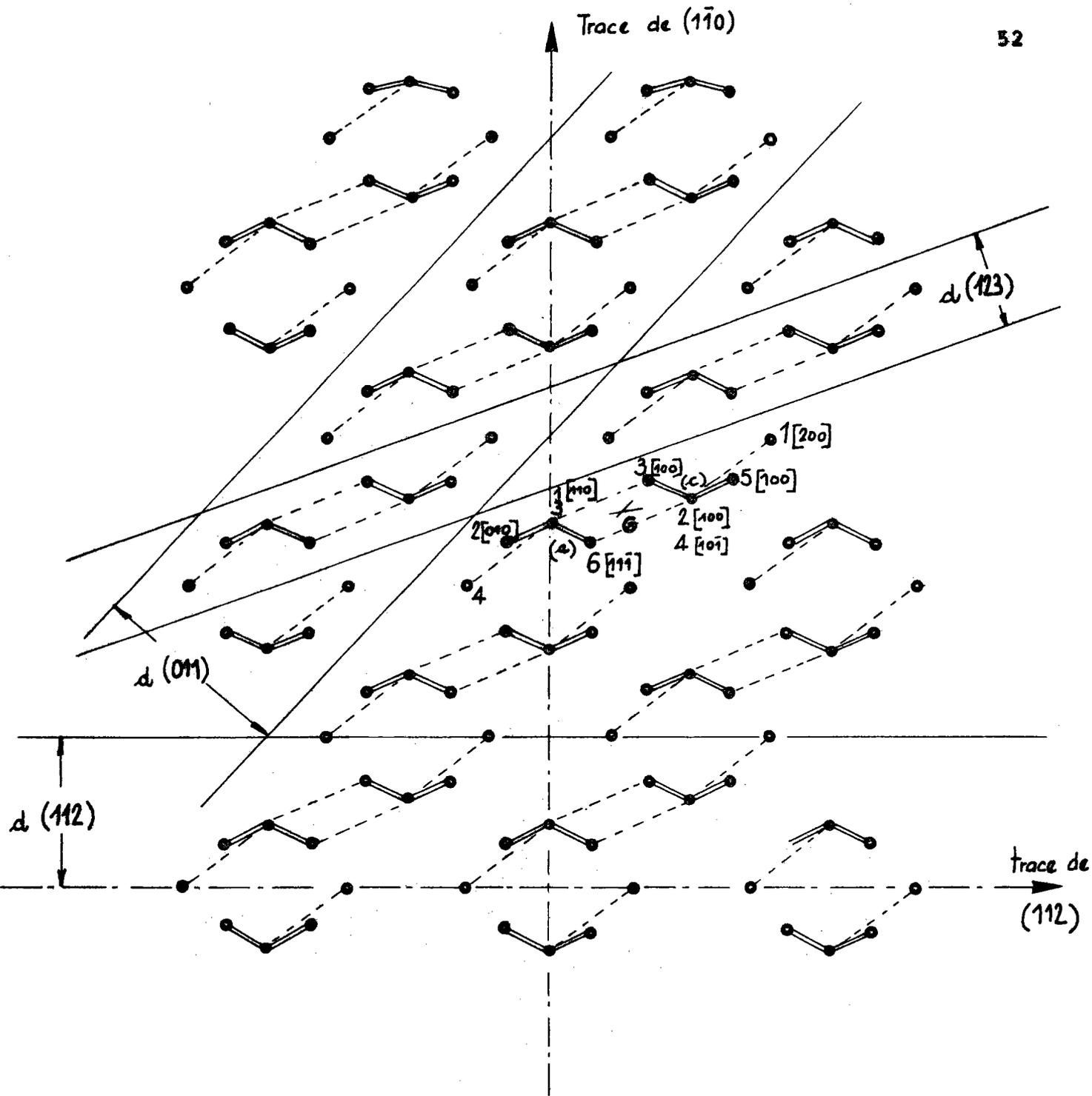


Figure 23 : projection suivant la direction $[11\bar{1}]$.
 Le P.B.C. $[11\bar{1}]$ 2 permet de délimiter les tranches (112), (011) et (123).

Nous avons retenu cinq types de chaînes possibles :

- (a) $Fe_3 - O_2 [010] \text{---} Fe_1 [110] - O_6 [11\bar{1}] \text{---} Fe_2 [11\bar{1}] - O_1 [11\bar{1}] - Fe_3 [11\bar{2}]$
- (b) $Fe_3 - O_2 [010] \text{---} Fe_4 [00\bar{1}] - O_3 [11\bar{1}] - Fe_2 [11\bar{1}] - O_1 [11\bar{1}] - Fe_3 [11\bar{2}]$
- (c) $Fe_3 - O_2 [010] \text{---} Fe_4 [00\bar{1}] - O_4 [10\bar{1}] - Fe_1 [11\bar{1}] - O_6 [11\bar{2}] \text{---} Fe_3 [11\bar{2}]$
- (d) $Fe_3 \text{---} O_5 - Fe_4 [00\bar{1}] - O_4 [10\bar{1}] - Fe_1 [11\bar{1}] - O_6 [11\bar{2}] \text{---} Fe_3 [11\bar{2}]$
- (e) $Fe_3 \text{---} O_5 - Fe_4 [00\bar{1}] \text{---} O_3 [11\bar{1}] - Fe_2 [11\bar{1}] - O_1 [11\bar{1}] - Fe_3 [11\bar{2}]$

Les chaînes (b) et (d) ne sont pas symétriques. Les chaînes (a) et (e) d'une part et (a) et (c) d'autre part peuvent se combiner entre elles. Ces arrangements admettent un plan de symétrie et non un point de symétrie. Ces différentes combinaisons ne peuvent être retenues.

Seule l'association des chaînes (c) et (e) qui est symétrique par rapport au point H (figure 24), stoechiométrique puisque de composition $2(Fe_2O_3)$ et continue, donne le vecteur P.B.C. de la direction $\lceil \bar{1}11\bar{2} \rceil$. Nous pouvons alors déterminer trois couches de croissance (111), (201) et (1 $\bar{1}$ 0).

2.10. PROJECTION DE LA STRUCTURE SUIVANT LA DIRECTION $\lceil \bar{0}1\bar{2} \rceil$

Suivant cette direction nous ne pouvons trouver deux plans cristallographiques en zone qui soient perpendiculaires entre eux. Aussi, pour faire cette projection, devons nous

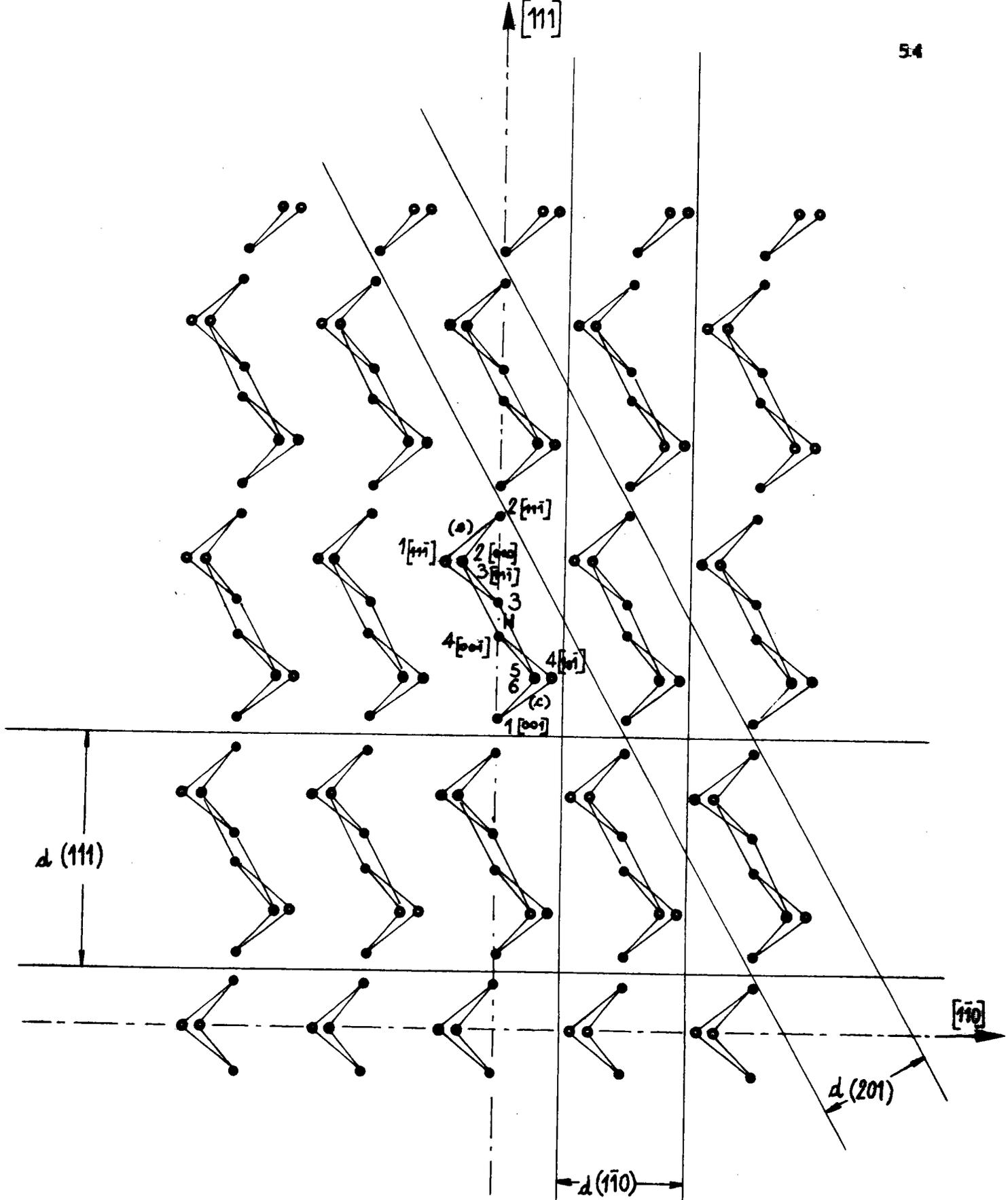
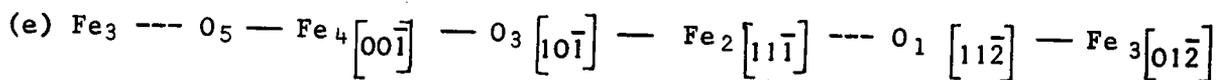
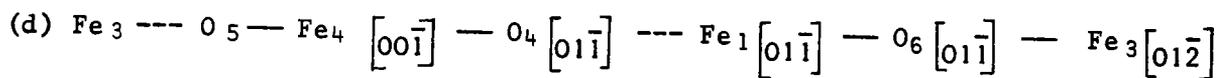
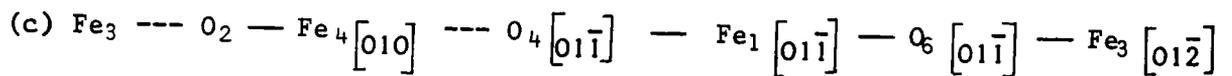
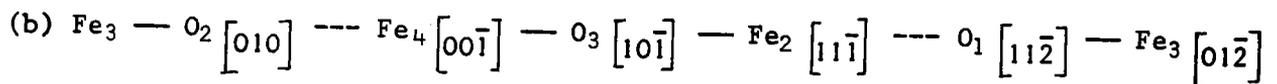
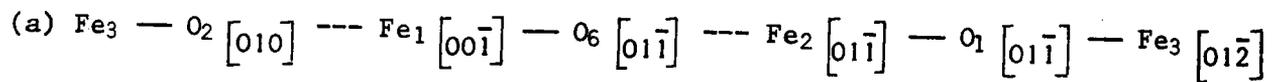


Figure 24 : projection suivant la direction $[11\bar{2}]$.
 Le vecteur P.B.C. $[11\bar{2}]$ permet de mettre en évidence les tranches (111), (201) et $(1\bar{1}0)$.

à partir de la direction $\overline{[01\bar{2}]}$ et du plan de zone (100) passant par l'origine A, définir un repère géométrique trirectangle. Les coordonnées des ions se calculent dans ce nouveau repère, à partir du tableau I, et la projection se fait suivant la direction $\overline{[01\bar{2}]}$.

Il existe cinq types de chaînes.



Seules les combinaisons des chaînes (a) et (e) ou des chaînes (b) et (d) donnent un arrangement symétrique par rapport au point K (figure 25). La condition de stoechiométrie étant satisfaite, cet arrangement définit le P.B.C. de la direction $\overline{[01\bar{2}]}$. Ce P.B.C. détermine les tranches (100), (121) et (221).

2.11. PROJECTION DE LA STRUCTURE SUIVANT LA DIRECTION $\overline{[01\bar{1}]}$

Nous choisissons les plans de zone (01 $\bar{1}$) et (100) comme plans de référence, pour lesquels $d_{(011)} = 2,515 \text{ \AA}$ et

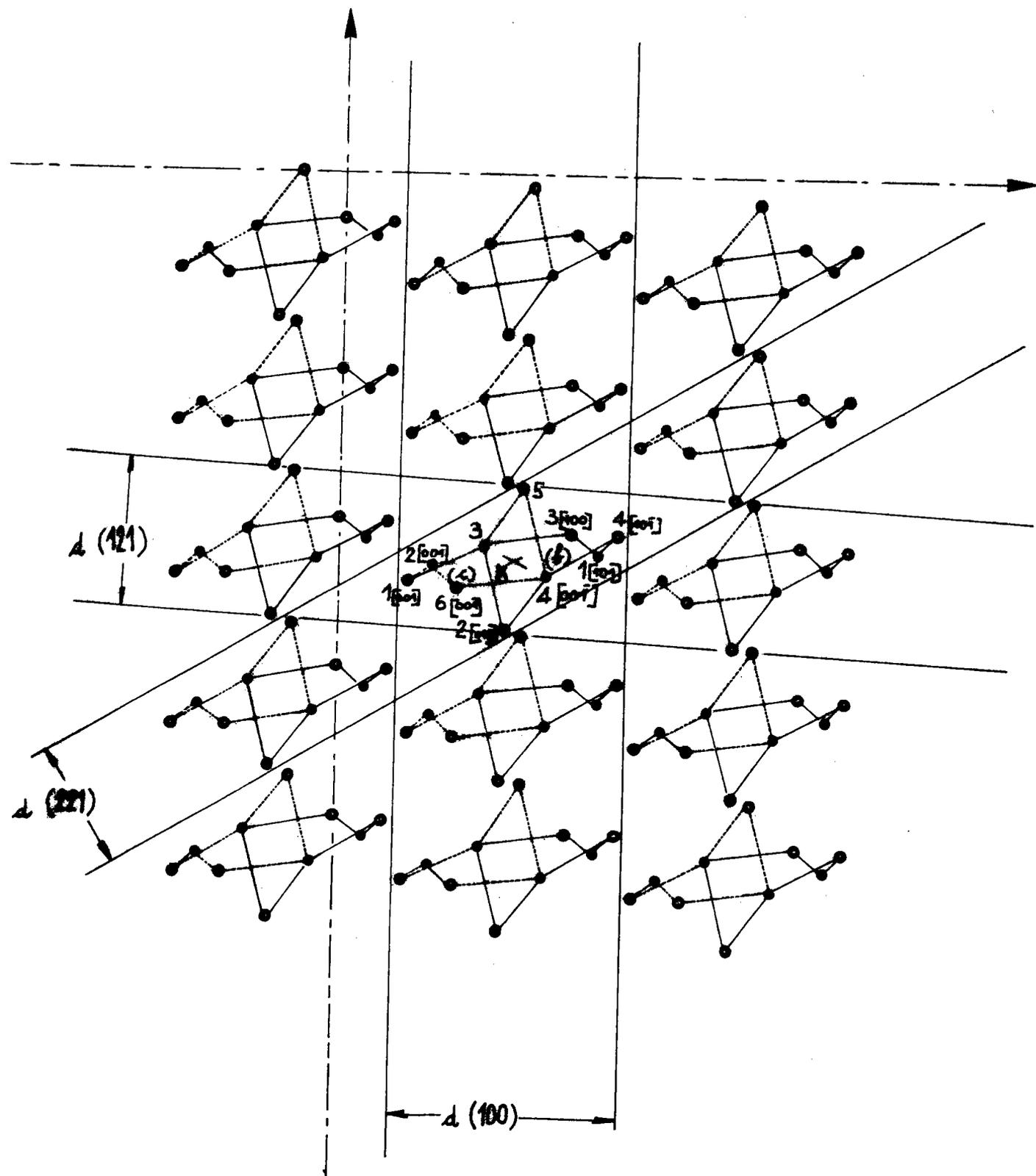
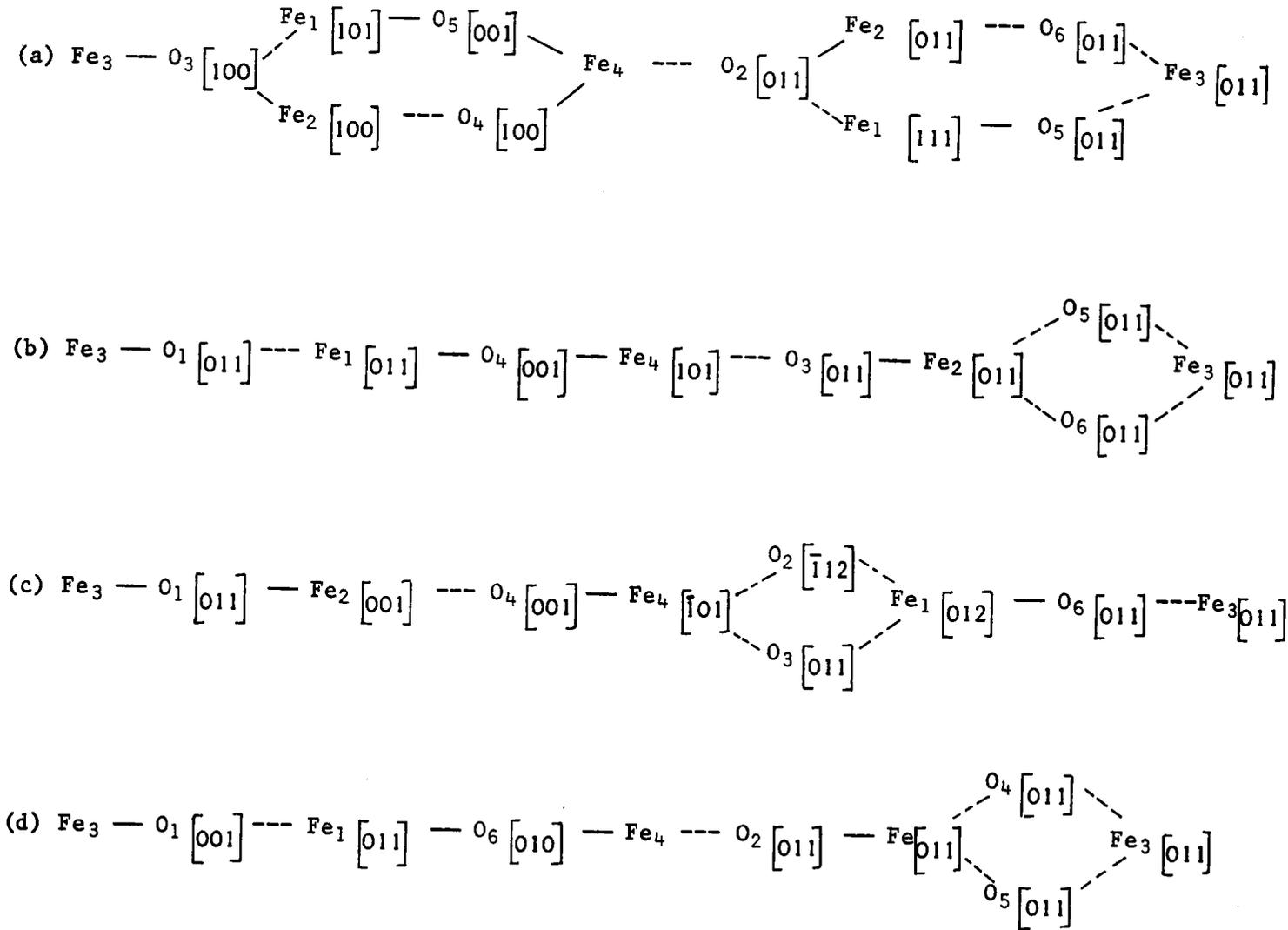


Figure 25 : projection suivant la direction $[01\bar{2}]$.
 Le P.B.C. $[01\bar{2}]$ permet de délimiter les tranches
 (221) , (121) et (100) .

—— chaîne (b) - - - - - chaîne (c)

$d_{(100)} = 4,152 \text{ \AA}$. Plusieurs chaînes ininterrompues peuvent être mises en évidence.



Seule la chaîne (d) admet un plan de symétrie (figure 26). Nous pouvons satisfaire la condition de stoechiométrie, mais nous ne pouvons trouver de centre de symétrie. Dans la direction $\langle \bar{0}11 \rangle$, il n'existe pas de P.B.C..

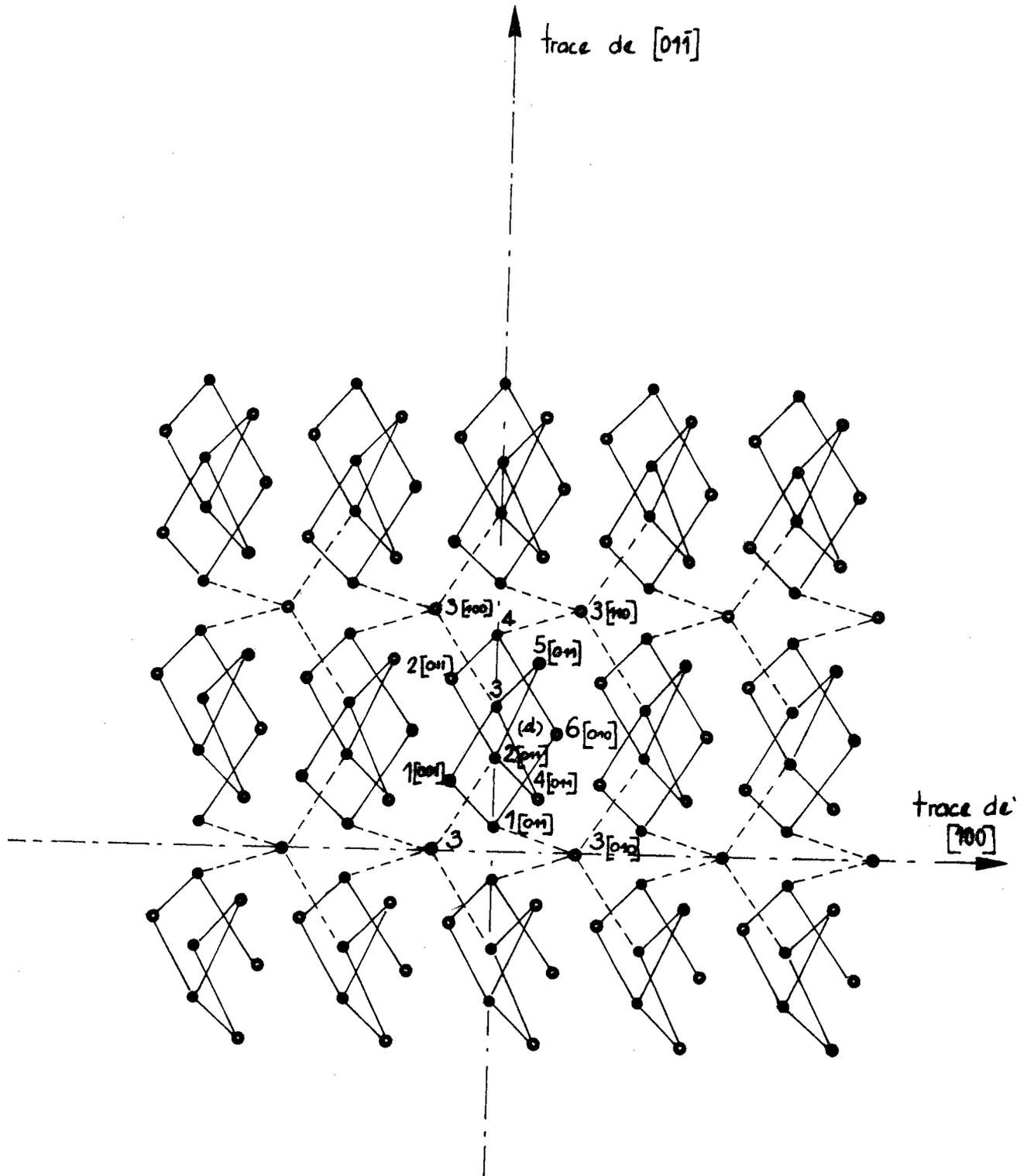
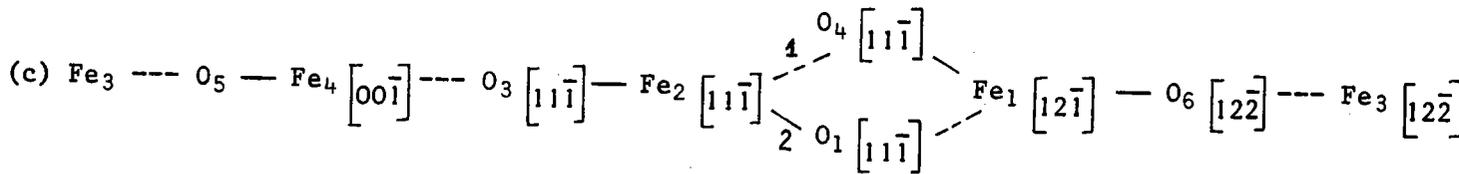
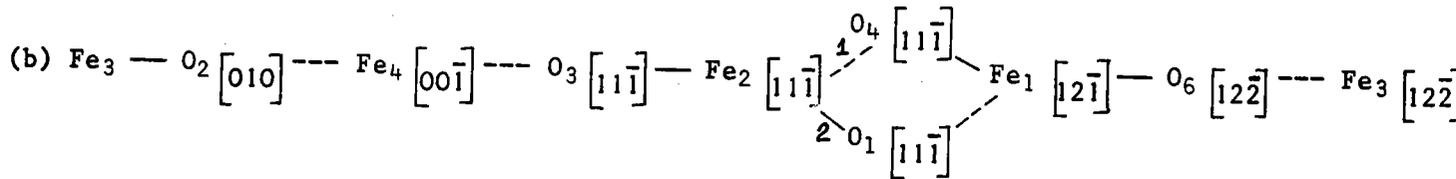
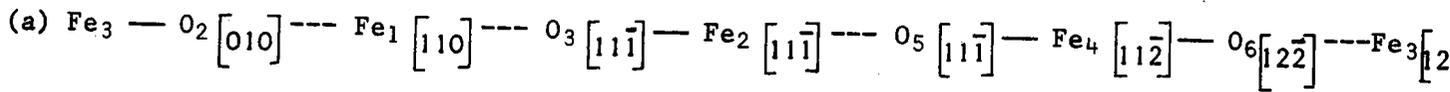


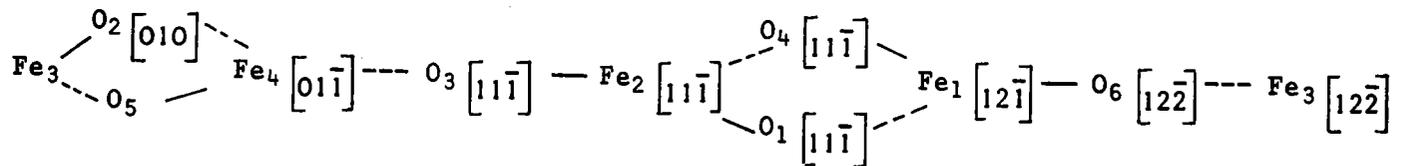
Figure 26 : projection suivant la direction $[011]$.
 La chaîne (d) n'admettant pas de point de symétrie,
 il n'existe pas de P.B.C. $[011]$.

2.12. PROJECTION DE LA STRUCTURE SUIVANT LA DIRECTION $\langle \bar{1}2\bar{2} \rangle$

Nous pouvons, comme au paragraphe 2.10, définir un repère trirectangle à partir du plan de zone (011) et de l'axe de zone $\langle \bar{1}2\bar{2} \rangle$. Suivant cette direction nous trouvons trois types de chaînes possibles.



Nous obtenons une chaîne symétrique par rapport à un point et satisfaisant la condition de stoechiométrie en combinant les chaînes (b₁) et (c₂), soit :



Cette combinaison représente le P.B.C. de la direction $\langle \bar{1}2\bar{2} \rangle$ et permet de tracer les tranches (011), (212) et (201) (figure 27).

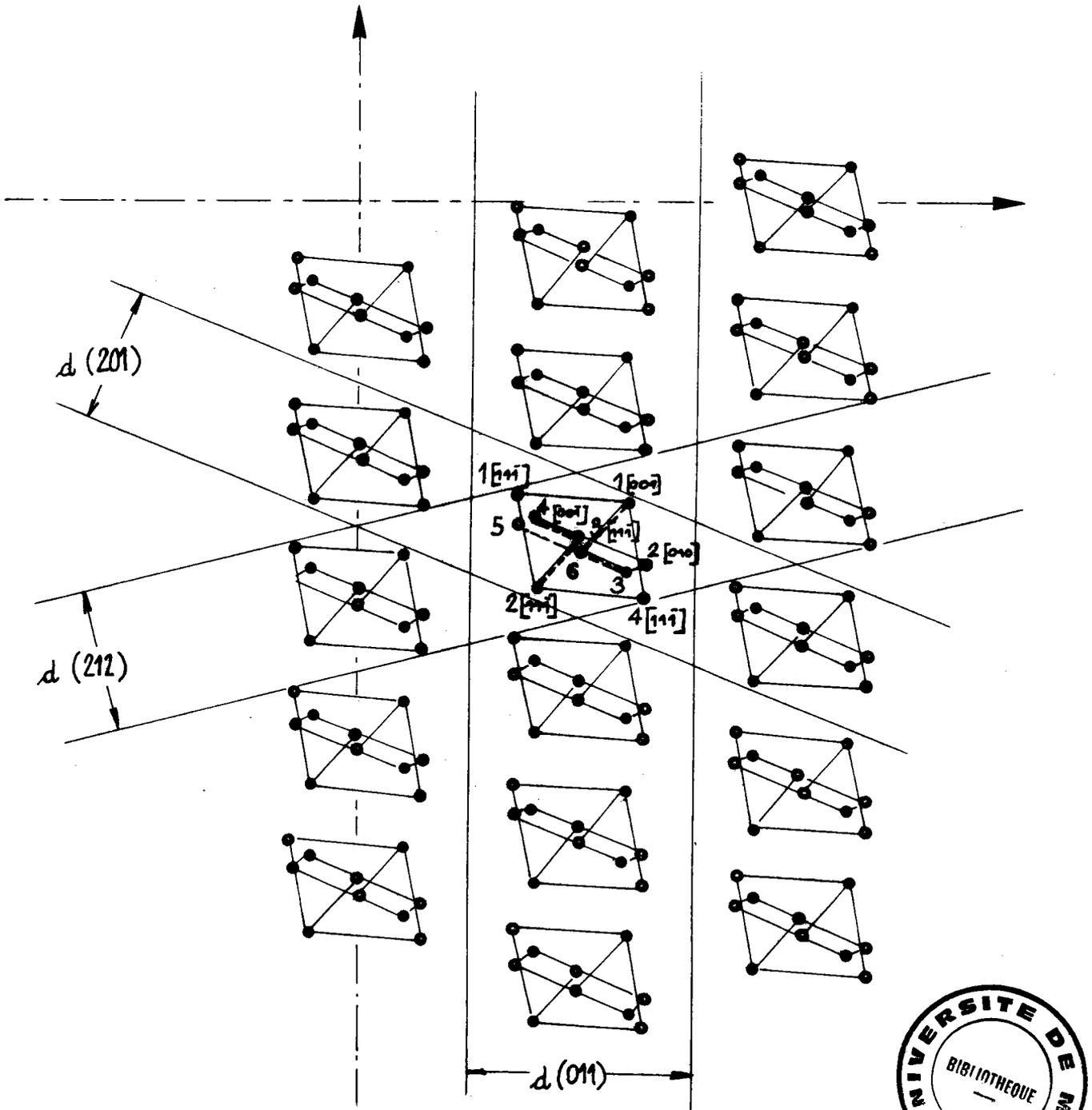


Figure 27 : projection suivant la direction $[12\bar{2}]$.

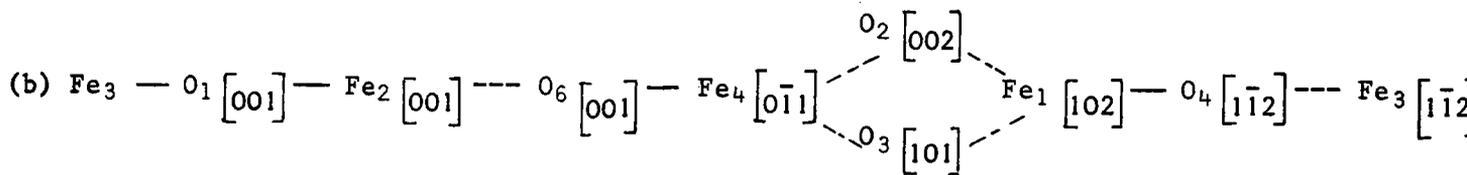
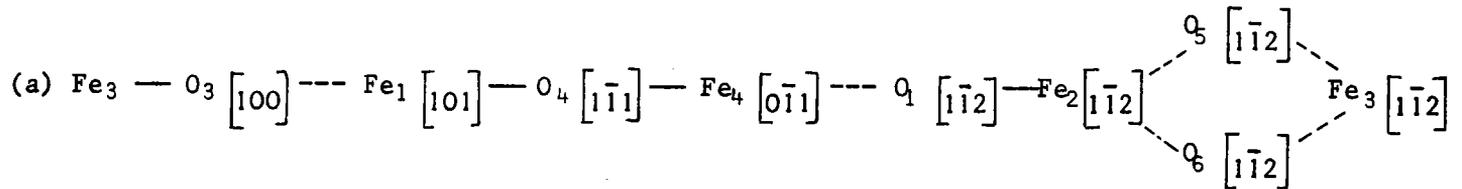
Le P.B.C. $[12\bar{2}]$ permet de mettre en évidence les couches de croissance (011), (201) et (212).

— chaîne (b_1)

- - - - - chaîne (c_2)

2.13. PROJECTION DE LA STRUCTURE SUIVANT LA DIRECTION $\bar{1}\bar{1}2$

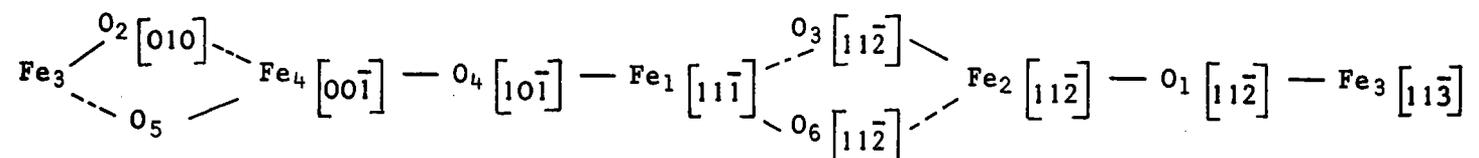
Dans cette direction il existe deux chaînes ininterrompues dans le réseau.



En combinant ces chaînes nous ne pouvons trouver de centre de symétrie. Dans la direction $\bar{1}\bar{1}2$ il n'existe pas de P.B.C..

2.14. PROJECTION DE LA STRUCTURE SUIVANT LA DIRECTION $\bar{1}1\bar{3}$

Le repère de projection est déterminé à partir de l'axe de zone $\bar{1}1\bar{3}$ et du plan en zone $(1\bar{1}0)$. Il existe une seule chaîne ininterrompue, stoechiométrique admettant un centre de symétrie.



Cette chaîne constitue le P.B.C. de la direction $\langle \bar{1}1\bar{3} \rangle$.
 Il permet de délimiter les tranches (121), (211) et (1 $\bar{1}$ 0) (figure 28).

En regroupant les résultats précédents, nous voyons que les différents P.B.C. ont permis de mettre en évidence des tranches parallèles à onze types de faces :

(100), (011), (012), (01 $\bar{1}$), (200), (111), (1 $\bar{1}\bar{1}$), (122), (123),
 (211) et (222).

Remarquons que ce résultat est déjà obtenu à partir des projections correspondant aux trois directions les plus denses.

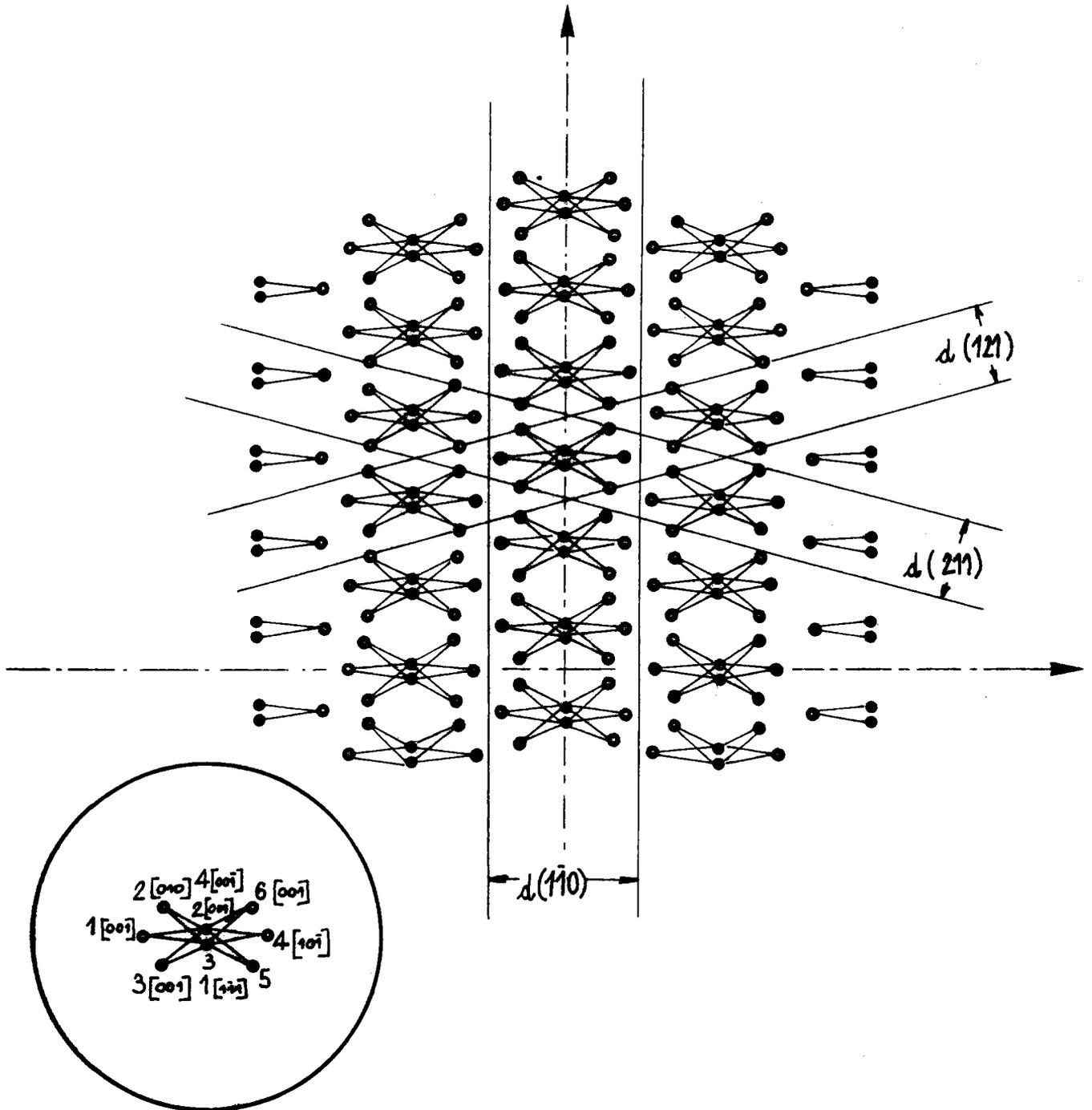


Figure 28 : projection suivant la direction $[11\bar{3}]$.
 Le P.B.C. $[11\bar{3}]$ permet de délimiter
 les tranches (121) , (211) et (110) .

C - ETUDE THEORIQUE DE LA MORPHOLOGIE DE
L'HEMATITE DEDUITE DE LA RECHERCHE DES
FACES D'EQUILIBRE

2.15. DETERMINATION DES TYPES DE FACES

2.15.1. Recherche des faces du type F.

A partir du tableau V, nous pouvons nous attendre à ce que les couches de croissance (111), (011), (122), (100), (211), (012) et (0 $\bar{1}$ 1), qui contiennent au moins deux P.B.C., soient des faces du type F.

Dans la tranche (222) (voir figure 15) les P.B.C. $\langle \bar{0}\bar{1}1 \rangle$ sont liés entre eux dans la direction $\langle \bar{2}11 \rangle$. Nous définissons ainsi un P.B.C. $\langle \bar{2}11 \rangle$. La tranche (222) est une face F. Elle correspond en fait aux couches contenant les ions oxygène, de même orientation que ceux du groupement Fe_2O_3 situé à l'intérieur de la maille à la côte $1/2 (\vec{a} + \vec{b} + \vec{c})$ (voir figure 9). La présence de la face (222) se traduit par la présence de marches sur la face (111) dans la direction $\langle \bar{1}11 \rangle$ limitées par arêtes parallèles à $\langle \bar{0}\bar{1}\bar{1} \rangle$. Ces marches ont été observées par SUNAGAWA $\langle \bar{1}7 \rangle$.

Direction de projection [uvw] Couche de croissance (hkl)	$[0\ 1\ \bar{1}]$	$[1\ 0\ 0]$	$[1\ 1\ \bar{1}]$	$[1\ 1\ \bar{2}]$	$[0\ 1\ \bar{2}]$	$[1\ 2\ \bar{2}]$	$[1\ 1\ \bar{3}]$
(1 1 1)	X			X			
(0 1 1)	X	X	X			X	
(1 2 2)	X				X	X	
(1 0 0)	X	X			X		
(1 $\bar{1}$ $\bar{1}$)	X						
(2 2 2)	X						
(2 1 1)	X		X		X		X
(2 0 0)	X						
(0 1 2)		X		X		X	
(0 $\bar{1}$ 1)		X		X			X
(1 2 3)			X				

Tableau V : Fréquence d'apparition des couches de croissance suivant les directions de projection.

La même remarque peut être faite pour la tranche (200) (voir figure 16). En effet les P.B.C. $\overline{[0\bar{1}1]}$ sont liés entre eux dans la direction $\overline{[011]}$. La face (200) correspond également au plan des ions oxygène d'orientation opposée.

2.15.2. Recherche des faces du type S.

Les faces du type S sont celles qui ne contiennent qu'un vecteur P.B.C., c'est-à-dire $(1\bar{1}\bar{1})$ et (123) .

NIGGLI $\overline{[18]}$ a montré que si l'on combine deux faces importantes, en zone, d'indices $(h_1 k_1 l_1)$ et $(h_2 k_2 l_2)$, on obtient une nouvelle face, appartenant à la même zone, et d'indices (hkl) tels que :

$$h = h_1 + h_2 \quad k = k_1 + k_2 \quad l = l_1 + l_2$$

Nous remarquons que la face $(1\bar{1}\bar{1})$ résulte de l'addition des indices des deux faces F (100) et $(0\bar{1}\bar{1})$. De même la face (123) est formée de séquences (011) et (112) . Les couches de croissance $(1\bar{1}\bar{1})$ et (123) sont donc des faces du type S, et formées de facettes parallèles aux faces composantes.

Les faces (222) et (200) correspondent aux faces (111) et (100) dont l'orientation des ions oxygène est différente.

La forme d'équilibre d'un monocristal d'hématite devrait donc être composée des sept faces suivantes :

$$(100), (011), (01\bar{1}), (012), (111), (122), (211).$$

2.16. MECANISME DE CROISSANCE

Considérons la figure 29 et essayons d'interpréter la croissance des faces (111) et (011). Supposons que la face (111) du cristal soit en équilibre avec son milieu ambiant. La ligne xWZYz représente la limite entre la phase vapeur et le cristal sur lequel se trouve un gradin de hauteur $d_{(111)}$. Au bord de ce gradin il existe un site dans lequel vient se fixer l'unité de croissance (WXYZ), c'est-à-dire le P.B.C. $\langle \bar{0}1\bar{1} \rangle$.

La ligne wWZYy représente également la limite entre la phase vapeur et le cristal sur lequel se trouve un gradin de hauteur $d_{(011)}$. Dans ce gradin prend la place la même unité de croissance (WXYZ).

La figure 30 représente les faces (111) et (011) d'un cristal sur lesquelles apparaissent les couches de croissance définies au paragraphe 2.6.1.(1), dans les sites favorables, jusqu'à ce que le gradin soit complet. Le mécanisme se répète dès qu'un nouveau site favorable apparaîtra sur la couche.

Ce procédé sera le même pour toutes les faces du type F.

2.17. DETERMINATION DE LA FREQUENCE DES FACES

P. HARTMAN admet que la nombre de liaisons libres, par unité de surface, caractérise en première approximation l'énergie de surface d'une face. Considérons, par exemple sur la figure 31, la face (012). Supposons, comme précédemment, que la ligne xXYZy représente la limite entre la face cristallite (au dessous de la ligne de séparation) et la phase vapeur (au dessus

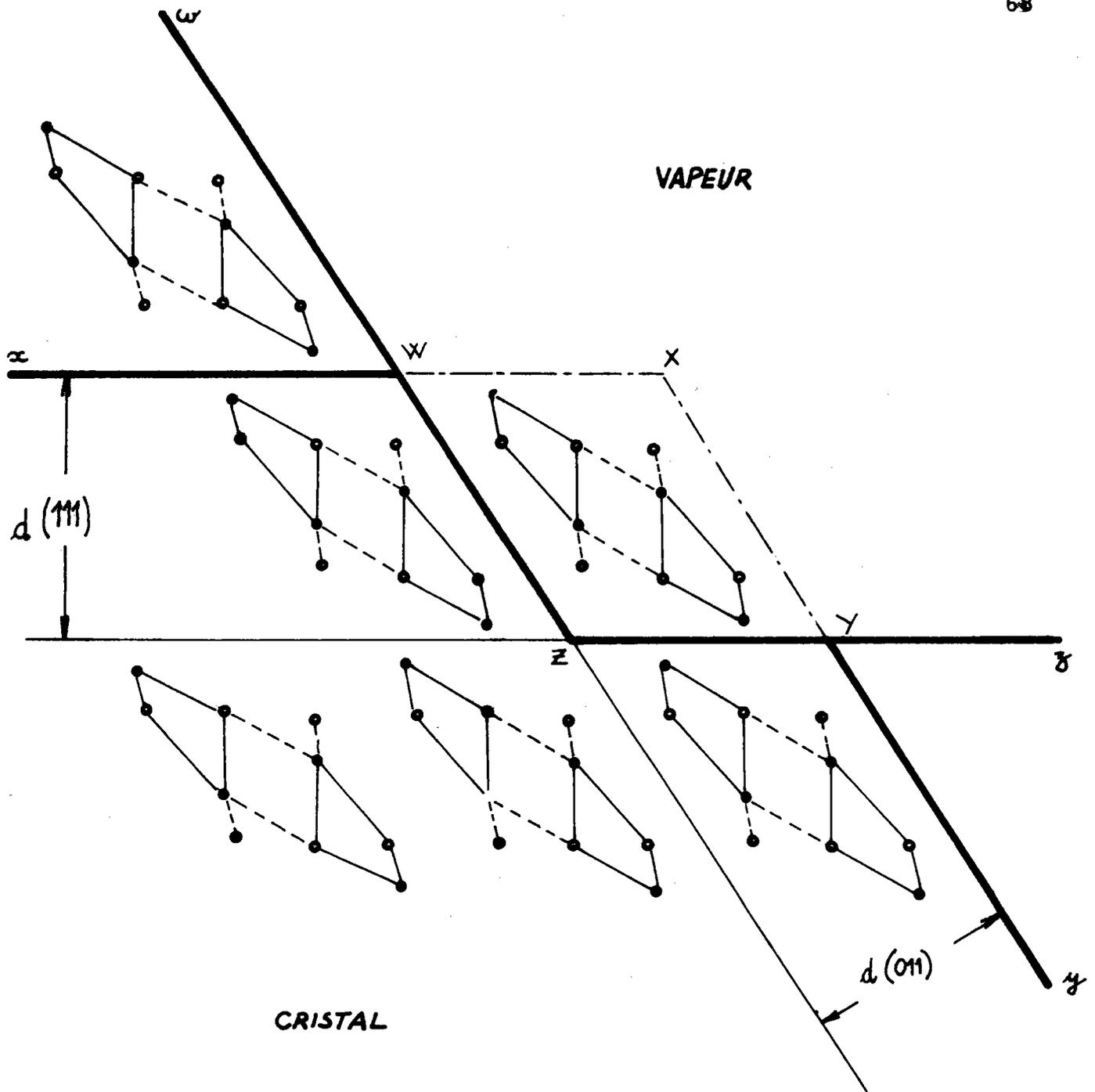


Figure 29 : La ligne $xwZy$ représente la ligne de séparation entre la face (111) du cristal et la phase vapeur. La ligne $xwZYy$ représente la séparation entre la face (011) du cristal et la phase vapeur. $WXYZ$ est l'unité de croissance dans la direction $[01\bar{1}]$ pour les deux faces (011) et (111) .

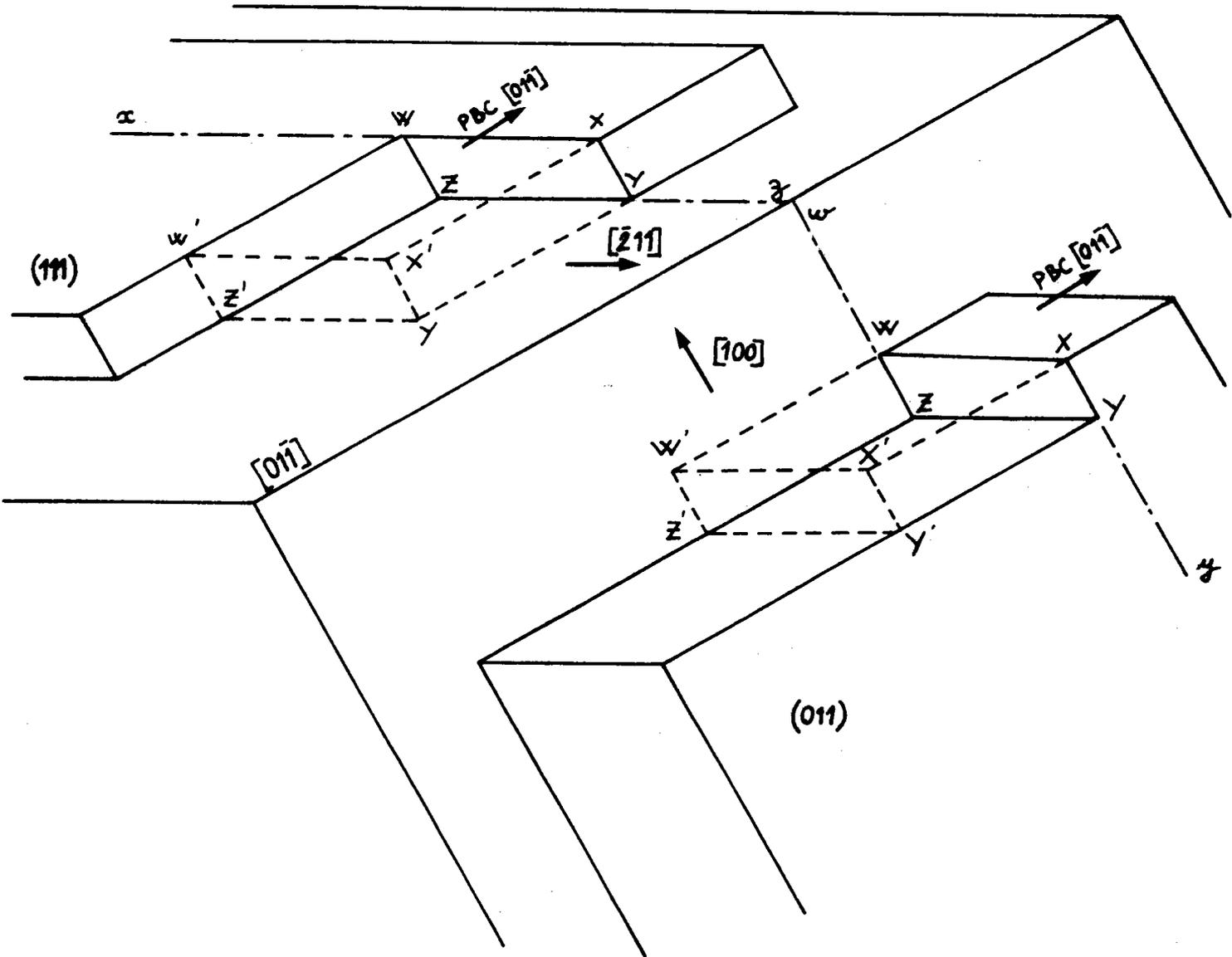


Figure 30 : Croissance des faces (011) et (111) par l'incorporation d'une même unité de croissance $(WXYZ, W'X'Y'Z')$ dans la direction $[0\bar{1}1]$.

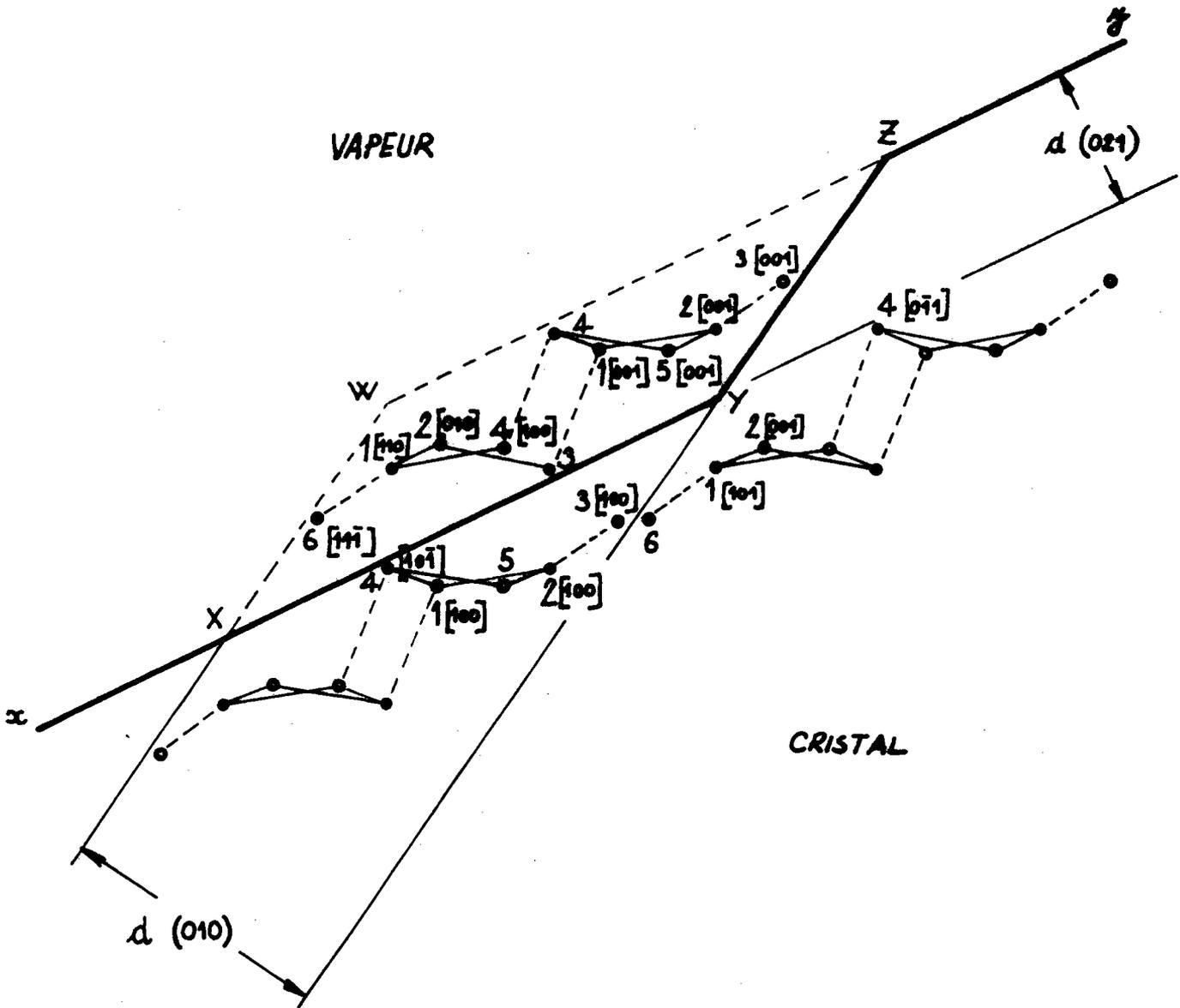
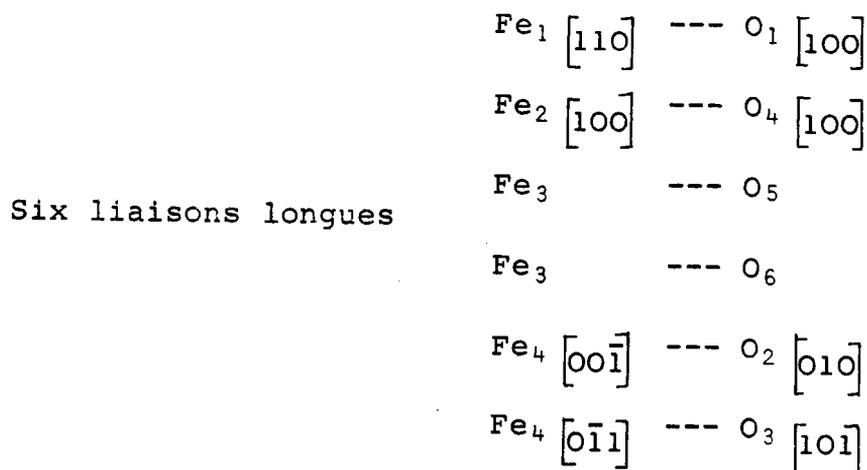
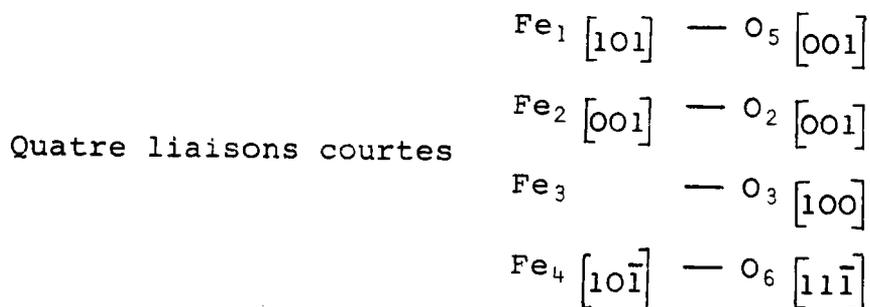


Figure 31 : La ligne $xXYZy$ représente la séparation entre le cristal et la phase vapeur. L'unité de croissance ($WXYZ$) doit réaliser dix liaisons intenses pour se fixer dans le gradin de la face (021) .

de la ligne de séparation). Le P.B.C. $\langle \bar{1}00 \rangle$ défini au paragraphe 2.7 constitue l'unité de croissance (WXYZ).

Lorsque cette unité de croissance va se fixer à la surface du cristal, les liaisons suivantes vont être réalisées :



Ces dix liaisons correspondent à celles qui étaient libres à la surface de l'unité de croissance de la face.

Pour calculer l'aire de la surface de contact, il suffit de multiplier la distance comprise entre deux noeuds voisins suivant l'axe de zone $\langle \bar{1}00 \rangle$ soit 5,42 Å (voir tableau IV) par la longueur XY, mesurée sur la projection, soit 8,60 Å.

L'aire de la surface de contact de l'unité de croissance est donc :

$$S_{(012)} = 5,42 \times 8,60 = 46,612 \text{ \AA}^2$$

L'énergie de surface de cette face est alors caractérisée par le rapport :

$$\begin{aligned} \frac{n}{S_{(hkl)}} &= \frac{\text{nombre de liaisons libres}}{S_{(012)}} \\ &= \frac{10}{46,612} = 0,214 \text{ liaison libre / \AA}^2 \end{aligned}$$

Le tableau VI donne la valeur de ce rapport pour les différentes faces F.

La face qui possède la plus petite énergie de surface, c'est-à-dire celle qui correspond au rapport $n/S_{(hkl)}$ le plus petit, est celle qui est la plus probable et la plus développée du cristal.

Si nous faisons une construction analogue à celle de WULFF, pour la zone $[\bar{0}1\bar{1}]$, en prenant comme unité l'énergie de la face (011), qui est la plus faible, nous obtenons la figure 32. Nous voyons que la face (122) n'appartient pas à la forme d'équilibre car elle ne coupe pas le polyèdre.

En fait une face du type F contient au moins deux P.B.C., mais toute face contenant 2 ou 3 P.B.C. n'est pas nécessairement une face F $[\bar{7}]$. La valeur des angles entre les

Faces (hkl)	Nombre de liaisons courtes	Nombre de liaisons longues	Nombre total de liaisons intenses	Aire de la surface de contact de l'unité de croissance (\AA^2)	Nombre de liaison libre par unité d'aire
(1 0 0)	2	4	6	24,144	0,248
(0 1 1)	4	0	4	26,660	0,150
(0 1 $\bar{1}$)	4	4	8	39,566	0,202
(0 1 2)	4	6	10	46,612	0,214
(1 1 1)	0	6	6	22,384	0,268
(1 2 2)	4	6	10	43,509	0,230
(1 1 2)	8	0	8	35,772	0,223

Tableau VI : Valeurs du rapport (dernière colonne) caractérisant l'énergie de surface des différentes faces d'équilibre de l'hématite.

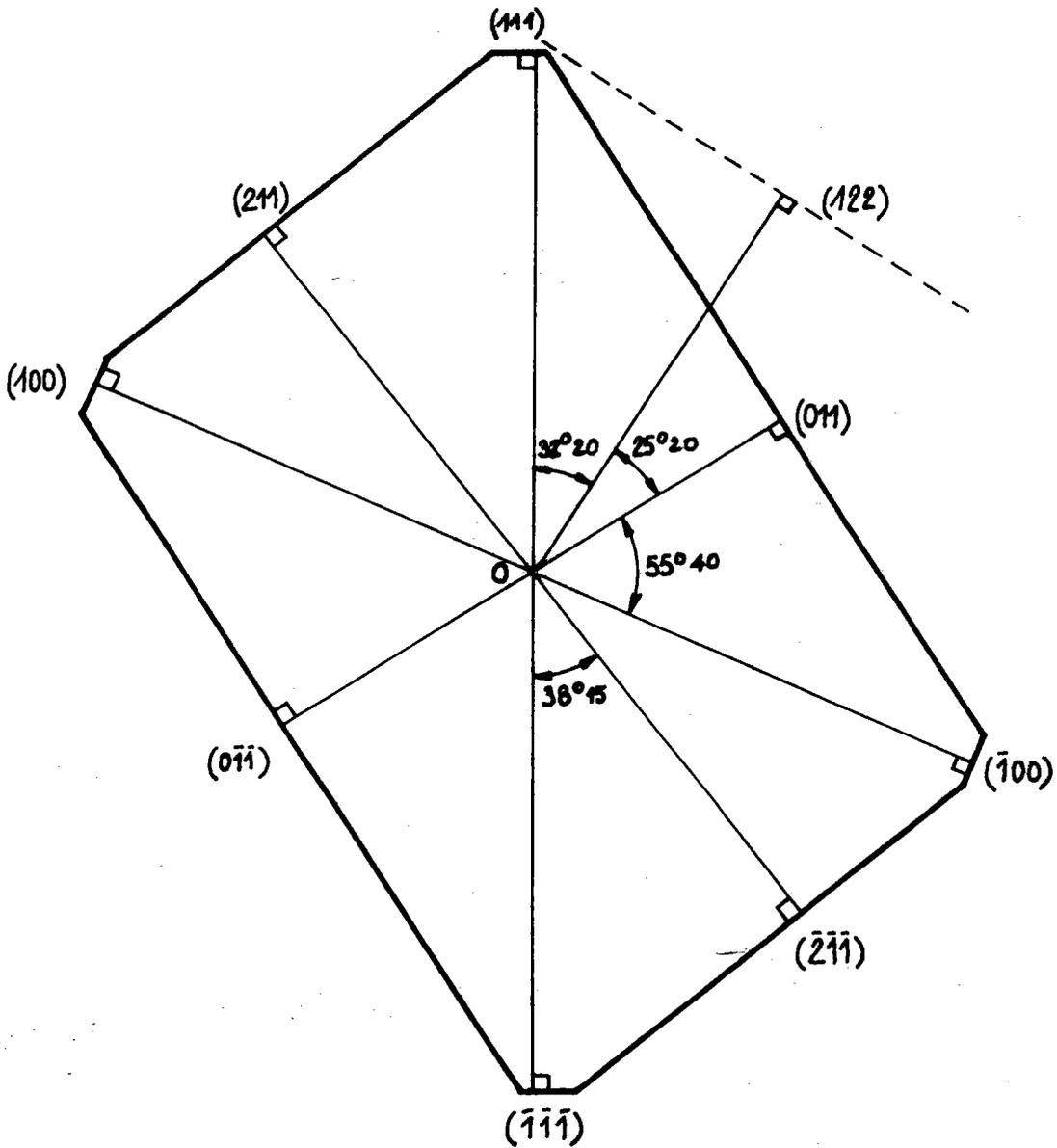


Figure 32 : Construction indiquant le développement des faces F possibles dans la zone $[01\bar{1}]$.

normales des faces (111), (122) et (011) étant faible et l'unité de croissance étant la même pour chacune d'entre elles, nous pouvons considérer la croissance de la face (122) comme le résultat d'un empilement de facettes (111) et (011). La face (122) est alors une face S. Remarquons que l'addition des indices, d'après NIGGLI, montre que ceux de la face (122) sont la somme de ceux des faces (111) et (011). Remarquons également que les faces {100} et {111} sont peu développées.

L'ordre d'importance des faces présentes sur la forme d'équilibre est alors :

{011} , {01 $\bar{1}$ } , {012} , {112} , {100} , {111} .

2.18. MORPHOLOGIE DE L'HEMATITE

Nous venons de déterminer les faces de croissance de l'hématite. Ces faces sont limitées par les arêtes correspondant aux axes de zone. Nous pouvons alors construire la forme théorique d'un monocristal d'hématite.

Dans la plupart des travaux sur l'hématite, ce sont les indexations relatives à la maille hexagonale qui sont utilisées. Le tableau VII indique les correspondances des indices des faces du type F dans les deux systèmes (rhomboédrique et hexagonal).

Rappelons que tous les plans équivalents dans la notation hexagonale ne sont pas à retenir pour l'hématite puisque ce corps fait partie du système rhomboédrique.

La figure 33 montre un exemple possible de la morphologie d'un cristal. La projection stéréographique (figure 34) indique toutes les faces F que nous pouvons prévoir théoriquement d'après la méthode de P. HARTMAN.

Indices des faces F dans le système rhomboédrique	{011}	{01 $\bar{1}$ }	{012}	{112}	{100}	{111}
Indices des faces F correspondantes, dans le système hexagonal	{0I.2}	{11.0}	{11.3}	{10.4}	{10.1}	{00.1}

Tableau VII : Correspondance entre les indices des plans réticulaires dans le système rhomboédrique et le système hexagonal.

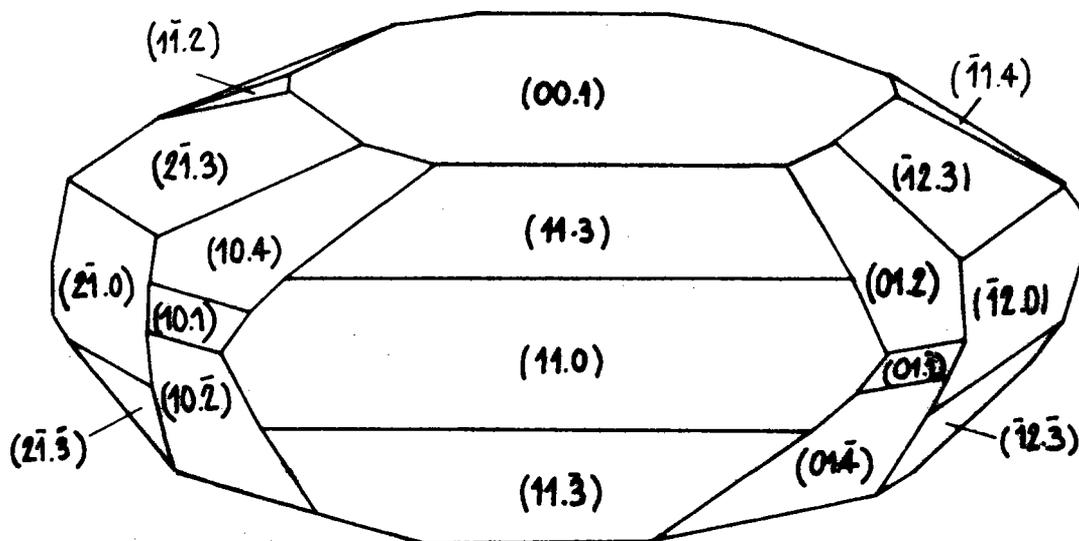


Figure 33 : Morphologie d'un cristal d'hématite déduite de notre étude (indexations dans le système hexagonal).

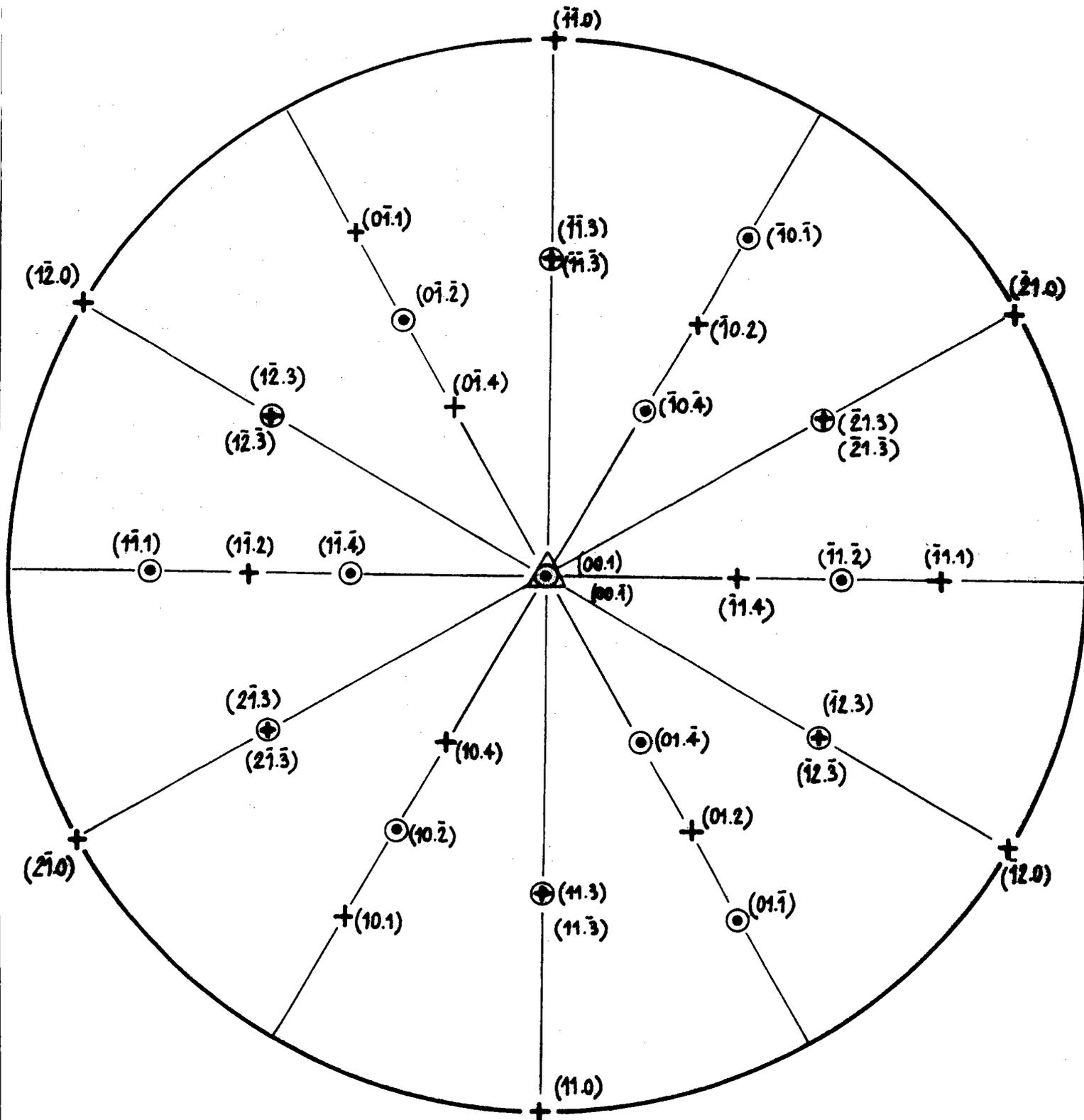


Figure 34 : Projection stéréographique selon (00.1) de toutes les faces F d'un monocristal d'hématite prévues par la méthode de P. HARTMAN (indexations dans le système hexagonal).

- ⊙ symbole des faces situées au dessus du plan de projection
- + symbole des faces situées au dessous du plan de projection

CHAPITRE 3

FABRICATION DE MONOCRISTAUX D'HEMATITE

3. FABRICATION DE MONOCRISTAUX D'HEMATITE

3.1. RAPPEL DES PRINCIPALES METHODES DE CROISSANCE

Le point de fusion de l'hématite est non congruent. Vers 1400°C elle se décompose en magnétite Fe_3O_4 . Les méthodes de croissance utilisant soit un bain fondu (méthodes de CZOCHRALSKI (1918) et de BRIDGMAN et STOCKBARGER (1923) soit le passage dans une flamme oxydante (méthode de fusion par flamme ou de VERNEUIL (1902) ne peuvent donc convenir.

Des couches lamellaires d'hématite ont été obtenues par la méthode de fusion de zone (19), par chauffage dans un four à image d'arc. La charge est constituée par un mélange NiO , FeO , Fe_2O_3 . L'atmosphère d'oxygène doit être soigneusement réglée à 10^{-4} atm.

3.1.1. Méthode des fondants

Pour éviter le problème du contrôle de l'atmosphère pendant la croissance, pour des matériaux nécessitant des températures élevées, il faut diminuer la température de fusion à l'aide de fondants.

Soit un diagramme liquide solide, de deux espèces A et B entièrement miscibles à l'état liquide (figure 35). Supposons que A soit constitué par le fondant et B par l'oxyde.

Considérons le point M correspondant à une concentration C_0 à la température T_0 . Si nous abaissons progressivement la température, en gardant la concentration constante, une germination va apparaître au point M_I à la température T_I . En diminuant la température très lentement de manière à décrire la courbe d'équilibre, le germe va se développer.

Cette méthode est applicable à l'hématite. Un choix convenable du fondant permet de travailler à des températures raisonnables.

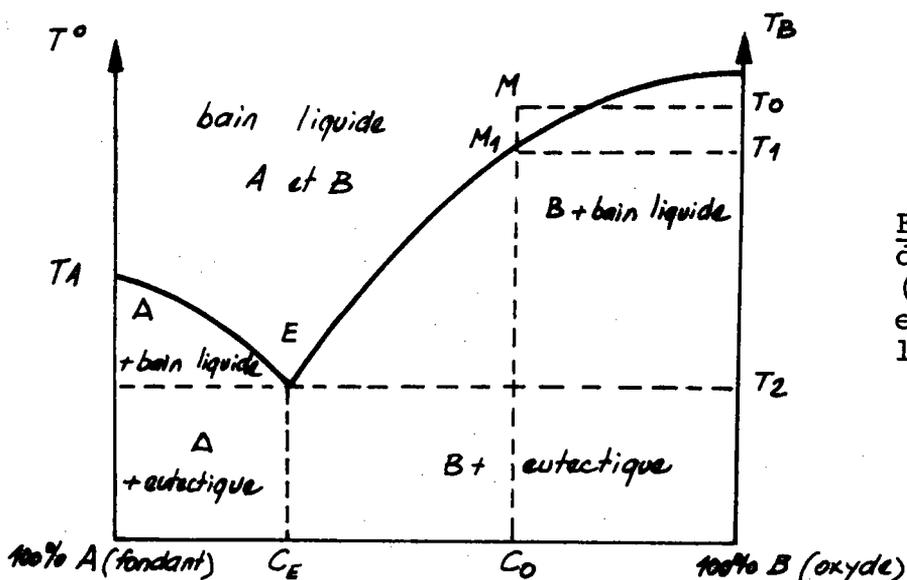


Figure 35 : Diagramme liquide de solide de deux espèces A (considérée comme le fondant) et B (considérée comme l'oxyde).

Les cristaux obtenus sont lamellaires. Le tableau (VII) donne les principaux fondants et le mode opératoire.

L'avantage de cette méthode est que pour obtenir un cristal de taille moyenne (10 x 10 x 1 mm) la durée du refroidissement est relativement courte (environ 10 jours).

Le principal inconvénient est que les cristaux obtenus sont très impurs. Les impuretés sont dues à la présence du fondant dans le cristal. De plus, il est très difficile d'obtenir un monocristal car lors du refroidissement, il y a création spontanée de plusieurs germes. Enfin la taille du cristal est limitée par la dimension du creuset de platine employé.

3.1.2. Méthode par transport chimique

Cette méthode a été mise au point par H.

SCHAFFER [25_7].

AUTEURS	CRISTAUX OBTENUS	COMPOSITION DU FONDANT	TEMPERATURES DE TRAVAIL	TAILLE DES CRISTAUX	VITESSE DE REFROIDISSEMENT
WICKHAM [20]	Fe_2O_3	$Pb_2 P_2O_7 + MgO$	$1300^{\circ}C \rightarrow 900^{\circ}C$	Forme tabulaire de 5 mm de large	Vitesse de refroidissement $4,3^{\circ}/h$ Des précautions sont à prendre car l'oxyde de plomb est très toxique
ANDERSON [21]	Fe_2O_3	$Li_2 O - B_2O_3$	$1200^{\circ}C \rightarrow 800^{\circ}C$	Plus grande dimension 1,5 mm poids 8 mg	Refroidissement très lent $v = 2^{\circ}/h$
KUNNMAN [22]	Fe_2O_3	$Na_2O - CoO$	$1400^{\circ}C$	Très petites plaquettes	$v = 3^{\circ}/mm$
VICHR [23]	Fe_2O_3	$Na_2O - B_2O_3$	$1300^{\circ}C \rightarrow 1000^{\circ}C$		$v = 2^{\circ}/h$
VOSKANYAN [24]	Fe_2O_3	$Bi_2O_3 - Na_2 CO_3$	$1350^{\circ}C \rightarrow 900^{\circ}C$	Taille : 80 x 80 x 1mm Poids 5 gr Pds de la charge 800 gr	Le refroidissement est brutal jusqu'à $1120^{\circ}C$. La température est ensuite abaissée de $1^{\circ}/h$

Tableau VII : Composition des différents fondants employés dans la croissance de l'hématite.

Il y a réaction de transport chimique lorsqu'on transporte une substance solide ou liquide $A_{(s,l)}$, par l'intermédiaire d'une phase gazeuse, obtenue par réaction chimique, c'est-à-dire lorsqu'on fait réagir des substances gazeuses $B_{(g)}$, $C_{(g)}$ suivant la réaction :



Il faut que la réaction soit réversible. La tension de vapeur de A doit être faible aux températures de travail pour permettre à la substance d'être transportée chimiquement. Un gradient de concentration s'établit alors. Ce dernier peut être le résultat d'un gradient de température (variation des pressions partielles).

Un raffinement de cette méthode a été donné par H. SCHOLZ [28]; le gradient de température est réversible et ajustable.

Nous avons finalement retenu la méthode de croissance par transport chimique pour les raisons suivantes :

- Les cristaux d'hématite obtenus devraient être chimiquement purs.
- Le matériel nécessaire à l'expérience est relativement simple à réaliser.
- La pression de travail est faible, ce qui diminue les risques d'explosion.

- La température de travail est très inférieure à la température de décomposition de l'hématite.

3.2. DETERMINATION DES CONDITIONS EXPERIMENTALES

3.2.1. Choix du tube de travail

Nous avons vu que le transport de la substance solide suppose le mouvement d'un gaz. Ce transport peut avoir lieu soit dans un tube ouvert, soit dans un tube fermé.

3.2.1.1. Technique du tube ouvert (fig. 36a)

Un courant gazeux $B_{(g)}$ passe sur la substance poudreuse $A_{(s)}$, qui réagit avec lui. Le gaz agit alors comme moyen de transport et amène la substance à l'extrémité du tube où elle se dépose sous forme de petits cristaux.

3.2.1.2. Technique du tube fermé (fig. 36b)

Cette méthode est très employée. Le solide en poudre est placé dans un tube, l'agent transporteur est ajouté, puis l'ensemble est scellé. Pour obtenir des monocristaux purs, il faut procéder avec beaucoup de soin lors du chargement du tube. Il a été montré [25] qu'une très petite quantité d'impuretés pouvait changer les effets du transport.

Nous avons choisi cette dernière technique car elle ne demande pas une installation spéciale et onéreuse pour assurer la circulation de l'agent transporteur $B_{(g)}$.

La longueur moyenne de l'ampoule utilisée est de 20 cm pour un diamètre de 18 mm.

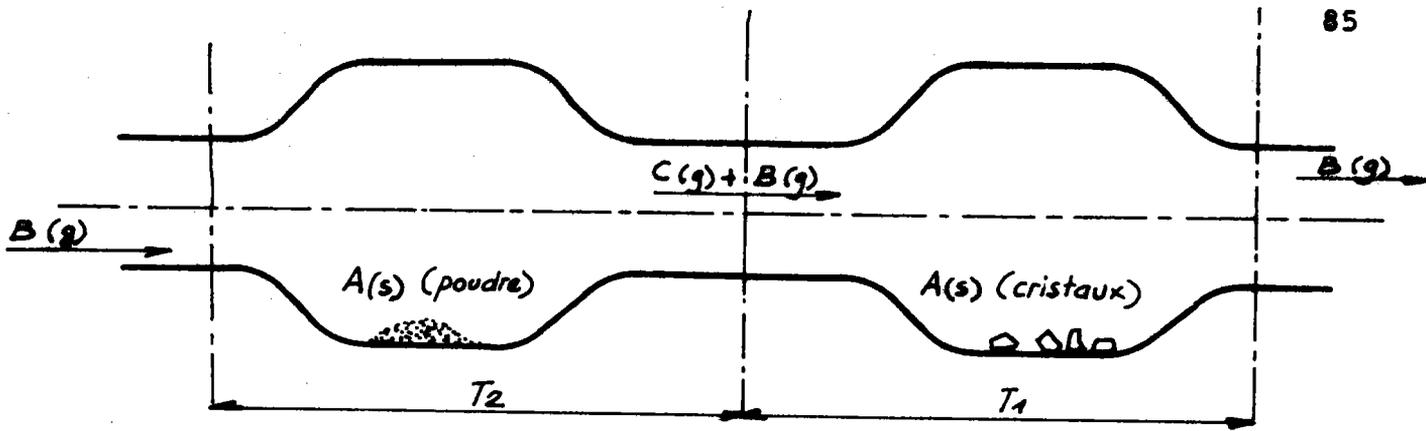


Figure 36a: Transport en tube ouvert. La substance $A_{(s)}$, en poudre, à la température T_2 se dépose en cristaux, à la température T_1 , après avoir été transportée sous la forme gazeuse $C_{(g)}$ par le gaz transporteur $B_{(g)}$

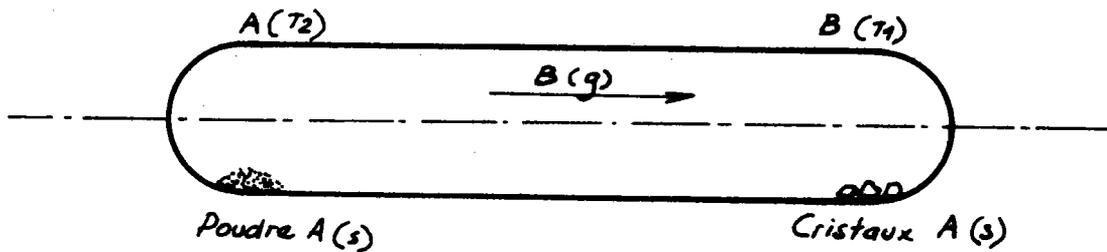


Figure 36b: Transport en tube fermé.

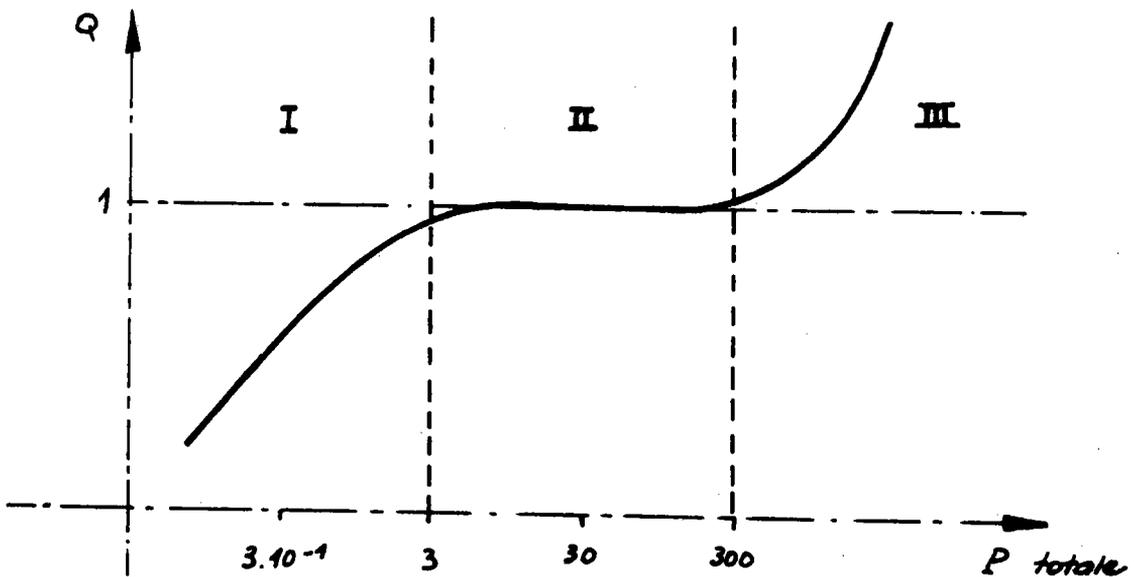
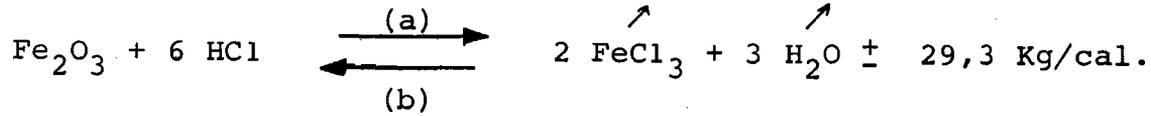


Figure 37 : Courbe $Q = f(p)$

$$Q = \frac{\text{quantité de matière transportée effectivement}}{\text{taux de diffusion contrôlé}}$$

3.2.2. Choix du gradient de température

Nous avons choisi comme substance solide, la poudre d'hématite MERCK et comme agent transporteur, l'acide chlorhydrique. La réaction chimique réversible est alors :



La réaction se fait dans le sens (a) pour une température T_2 (A) de l'ordre de 1000°C . Elle se fait dans le sens (b) pour une température T_1 (B) de l'ordre de 800°C (voir figure 36).

Pour des températures de travail inférieures à celles indiquées, H. SCHAFER [26] remarque que l'état d'équilibre est plus long à atteindre. La méthode de H. SCHOLZ [28] permet de travailler à des températures de l'ordre de 600°C .

3.2.3. Choix de la pression de travail

L'effet de transport, à partir de la réaction précédente, fut calculé par H. SCHAFER [27] à l'aide du modèle suivant :

- 1 - réaction entre l'agent transporteur et la substance à transporter à la température T_1 .
- 2 - transport de la matière par la phase gazeuse.
- 3 - réaction entre la phase gazeuse et la substance à la température T_2 .

Quand il y a équilibre total entre la phase gazeuse et la substance, le mouvement du gaz (2) détermine la cinétique. Le mouvement peut s'effectuer par diffusion ou par convection.

H. SCHAFER [19] a montré que le rapport Q , de la quantité de matière transportée effectivement par la quantité de matière transportée, calculée à partir du mécanisme de diffusion seule, dépendait de la pression totale. La courbe $Q = f(p)$ est représentée par la figure 37.

Il distingue trois zones principales :

- La zone I. Pour des pressions très faibles (inférieures à 10^{-3} atm.) le transport est contrôlé par la réaction chimique.
- La zone II. Pour des pressions comprises entre 10^{-2} atm. et 1 atm., $Q = 1$, le transport est alors contrôlé par un régime de diffusion.
- La zone III. Pour des pressions supérieures à 1 atm., le transport est contrôlé par un régime de convection.

D'après la courbe $Q = f(p)$, il semblerait logique de se placer dans la zone III, car la quantité de matière transportée est très importante. Seulement le cristal obtenu est très irrégulier car les courants de convection perturbent la croissance.

Nous avons donc choisi de travailler avec des pressions initiales comprises entre 0,1 torr et 300 torrs.

3.3. PREPARATION DE L'AMPOULE A REACTION

3.3.1. Production de l'agent transporteur HCl

Les pressions que nous avons choisies étant faibles,

il est nécessaire de travailler sous vide. Dans ces conditions les difficultés techniques sont telles que nous ne pouvons introduire l'agent transporteur de l'extérieur. Nous devons alors produire l'acide chlorhydrique à l'intérieur même de l'enceinte. Nous avons réalisé le montage indiqué par la figure 38.

L'acide chlorhydrique gazeux, nécessaire au transport de la substance, est obtenu par l'action de l'acide sulfurique sur le chlorure de sodium selon la réaction :



3.3.2. Mode opératoire

- Introduire l'acide sulfurique dans l'ampoule à brome supérieure, le chlorure de sodium dans le tube à réaction et la poudre d'hématite dans l'ampoule à réaction.

- Faire le vide (10^{-5} torrs) dans l'ensemble de l'appareillage (seul le robinet 7 est fermé) et chauffer la poudre d'hématite à 250°C pour la déshydrater.

- Après 24 heures, arrêter le chauffage. Fermer le robinet 6. Régler le robinet 7 pour que l'acide sulfurique tombe goutte à goutte dans la deuxième ampoule à brome (dégazage de l'acide).

- Après 2 à 3 heures fermer les robinets 4, 3 et 1. Ouvrir le robinet 6. L'acide sulfurique tombe alors sur le chlorure de sodium. L'acide chlorhydrique produit est ainsi emmagasiné, jusqu'à ce que la pression désirée, lue sur le manomètre à mercure, soit atteinte.

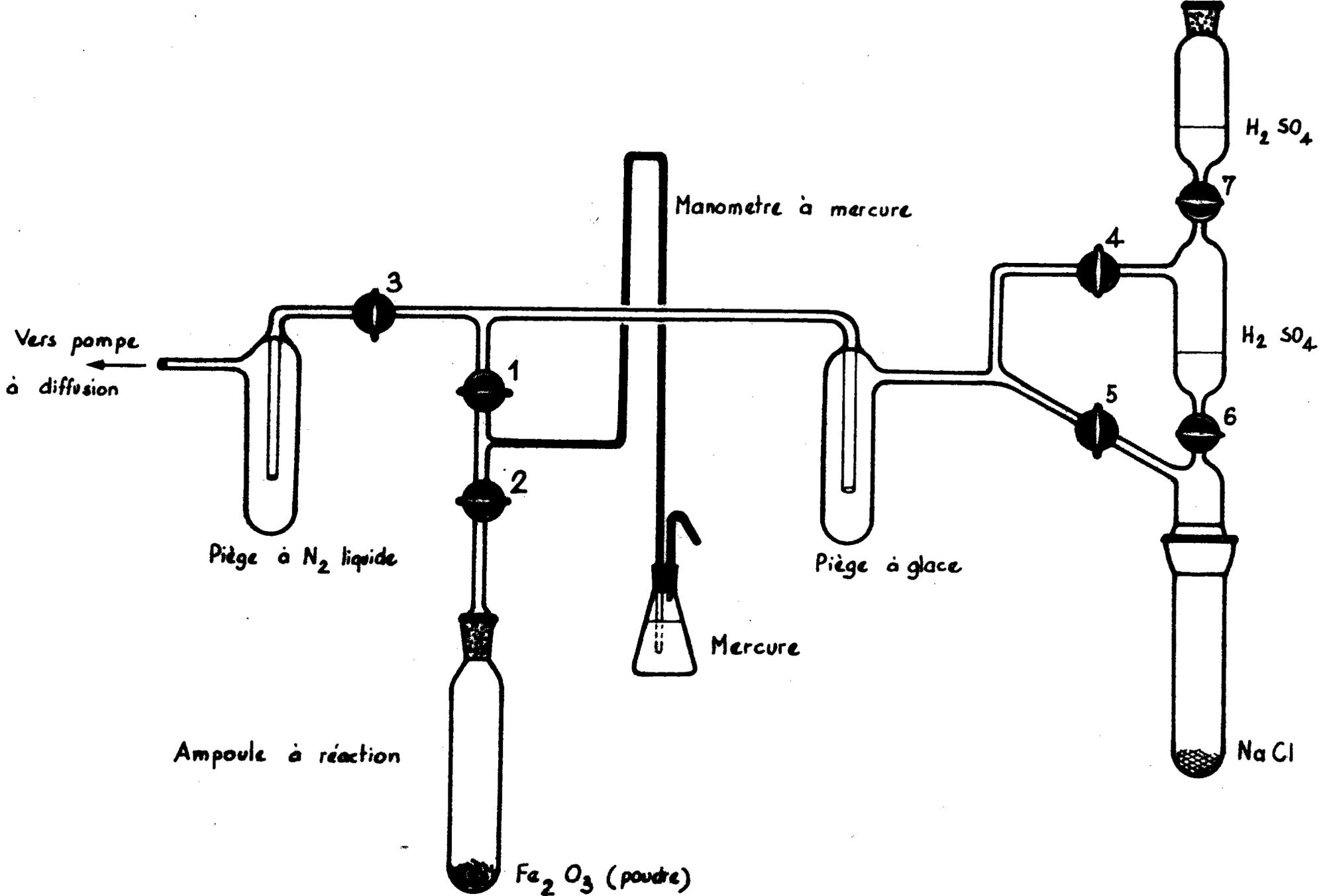


Figure 38 : Schéma du montage permettant d'introduire HCl gazeux dans le tube à réaction.

- Fermer le robinet 5. Piéger l'acide chlorhydrique par de l'azote liquide dans l'ampoule à réaction, après l'ouverture du robinet 2.

- Fermer le robinet 2 et sceller l'ampoule.

L'ampoule est alors prête pour être introduite dans le four à gradient de température.

3.4. CONSTRUCTION DU FOUR A GRADIENT DE TEMPERATURE

Pour obtenir la réaction de transport de l'hématite, nous avons réalisé un four dont la température, d'une extrémité à l'autre, varie de 800°C à 1000°C. Nous avons le choix entre deux procédés :

1 - Mettre en série trois résistances chauffantes, chacune d'elles étant alimentée par une tension variable. L'avantage de cette méthode est la possibilité d'ajuster le gradient de température en faisant varier les valeurs de l'intensité. Pourtant nous n'avons pu retenir ce procédé car le four dont nous disposions était trop court.

2 - Bobiner une résistance chauffante sur un tube réfractaire et tenir compte du refroidissement de chaque extrémité.

C'est ce deuxième procédé que nous avons retenu. La principale difficulté fut la répartition adéquate des spires sur le tube, pour d'une part obtenir le gradient voulu et d'autre part, diminuer les pertes thermiques. L'ensemble a ensuite été noyé dans du ciment puis entouré de briques réfractaires. Plusieurs essais furent interrompus par suite de la rupture soit du

tube, soit de la résistance.

Nous avons effectué l'étalonnage en supposant que l'équilibre thermique, en tout point, était atteint et qu'il n'était pas perturbé par le déplacement du thermocouple (fig.39)

3.5. RESULTATS EXPERIMENTAUX

Sur une vingtaine d'expériences complètes, nous donnons, dans le tableau (VIII) les résultats et les conditions expérimentales des principales. Nous avons constaté que :

- Les cristaux les plus grands ont été produits pour une pression d'acide chlorhydrique de l'ordre de 250 torrs et pour une durée moyenne de chauffage 72 heures.
- Si la durée de l'expérience dépassait 4 jours et pour des pressions supérieures à 250 torrs, l'hématite était transportée à l'extrémité du tube sous forme d'un aggloméré cristallisé.
- Pour des pressions de l'ordre de 160 torrs, les cristaux obtenus sont très petits. Pour qu'ils atteignent une taille équivalente aux cristaux précédents, il faudrait attendre plusieurs semaines. Ces cristaux seront cependant utilisés comme germes dans une étape de croissance ultérieure.
- La plupart des cristaux obtenus ont des faces cristallines parfaitement définies. Sur certaines faces, nous avons remarqué des couches de croissance, caractéristiques des faces du type F.

Par analyse chimique nous n'avons pas trouvé d'autres

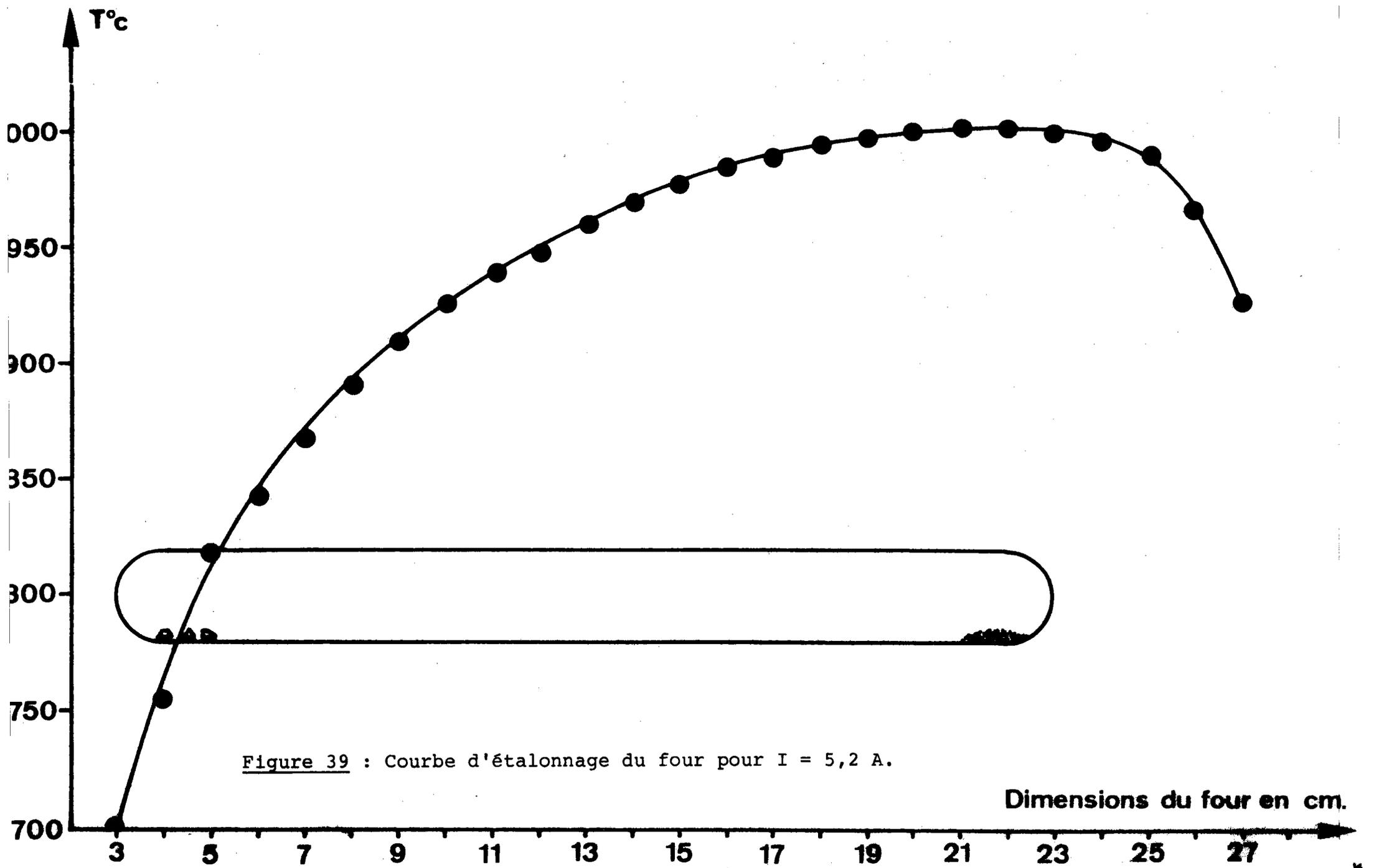


Figure 39 : Courbe d'étalonnage du four pour $I = 5,2$ A.

Dimensions du four en cm.

Expériences	Poids (en gr) de la poudre d'hématite initiale	Pression (en torrs) du gaz chlorhydrique dans l'ampoule	Durée (en H.) de l'expé- rience	Poids (en gr) total des cris- taux obtenus	Poids (en gr) des cristaux étudiés
3	0,880	310	28	0,043	
4	1,025	300	12	0,120	0,045
5	1,107	250	72	0,334	$s_1 = 0,058$ $s_2 = 0,053$ $s_3 = 0,043$
7	1,167	200	120	0,525	
8	1,145	250	72	0,400	
9	0,850	250	98	0,702	0,132
10	0,990	260	48	0,337	0,031
13	1,012	250	60	0,282	
14	1,056	240	36	0,430	0,012
16	0,900	160	60	0,100	
17	0,917	160	24	0,065	

Tableau (VIII) - Conditions expérimentales et
résultats obtenus

impuretés que des composés du fer. Ceci a été confirmé par une analyse de la surface à l'aide du spectromètre à R.X au microscope électronique à balayage.

Ces cristaux sont légèrement magnétiques. Cette propriété est due à la présence du Fe^{2+} . Un dosage du fer ferreux nous a montré qu'il entrerait pour 0,6 à 0,8 % dans la composition du cristal. Cette présence a également été signalée par H. SCHAFER dans ses travaux.

CHAPITRE 4

ETUDE MORPHOLOGIQUE DES CRISTAUX OBTENUS PAR REACTION DE
TRANSPORT ET COMPARAISON DE CES RESULTATS A CEUX OBTENUS
PAR LA METHODE DES P.B.C.

4. ETUDE MORPHOLOGIQUE DES CRISTAUX OBTENUS PAR REACTION DE TRANSPORT ET COMPARAISON DE CES RESULTATS A CEUX OBTENUS PAR LA METHODE DES P.B.C.

Pour comparer la morphologie de nos cristaux artificiels à la forme d'équilibre théorique, prévue par la méthode de P. HARTMAN, nous avons dû repérer et indexer toutes leurs faces. Seuls les cristaux les plus développés (dernière colonne du tableau VIII) ont fait l'objet de l'étude qui suit.

4.1. METHODES EMPLOYEES POUR INDEXER LES FACES D'UN CRISTAL

Les cristaux ont été observés par microscopie optique et microscopie électronique à balayage.

Pour indexer les différentes faces, nous avons supposé être en présence de monocristaux. Nous avons utilisé deux méthodes complémentaires, la goniométrie optique et les clichés de LAUE.

4.1.1. Goniométrie optique.

Cette méthode consiste à déterminer les angles entre les faces observées et à comparer ces valeurs à celles déterminées par le calcul, à partir de la structure théorique (figure 40).

Seuls ont pu être mesurés les angles entre les faces qui ont une arête commune et sont de dimensions suffisantes.

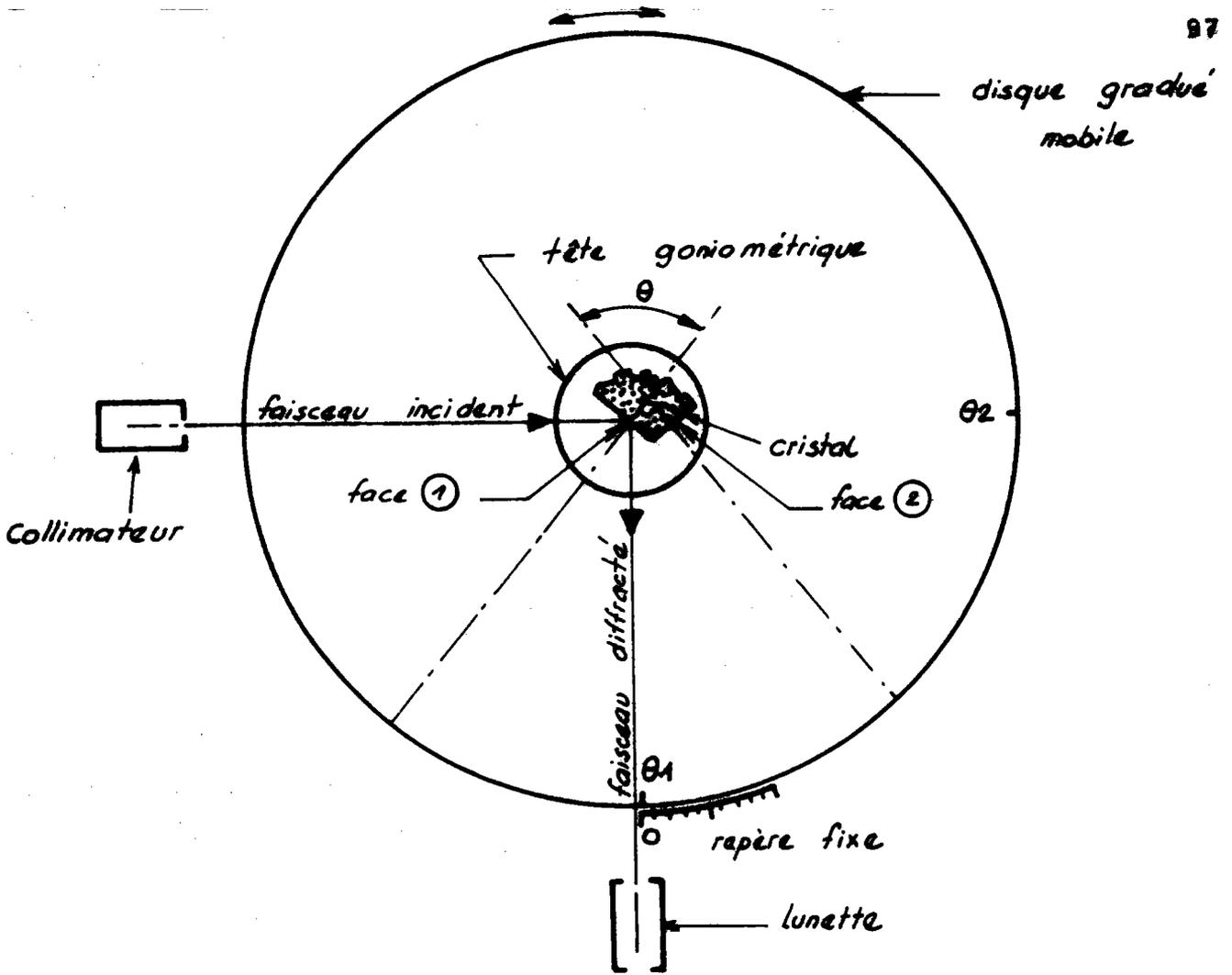


Figure 40 : Goniomètre optique. L'angle θ entre les normales aux faces (1) et (2) est égal à $\theta = \theta_1 - \theta_2$.

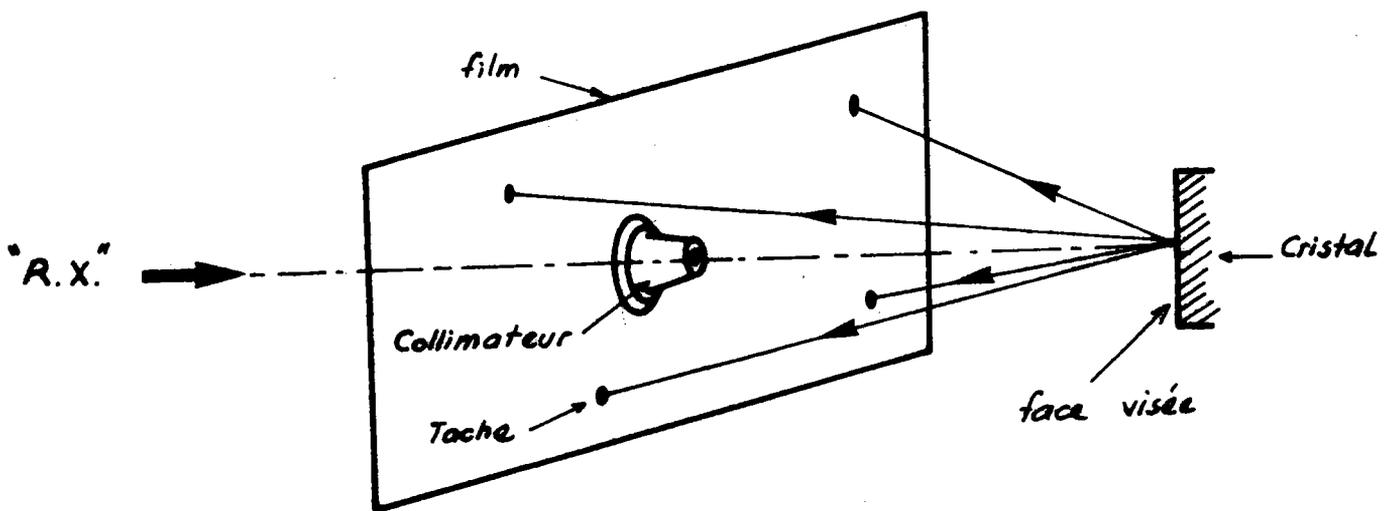


Figure 41 : Schéma de principe d'un cliché de LAUE en retour.

4.1.2. Cliché de LAUE.

Le cristal est monté sur la tête orientable du goniomètre précédent. La normale de la face à indexer est confondue avec les rayons X incidents (figure 41).

L'observation de la répartition des taches de diffractions indique la symétrie de la face.

Une méthode directe, mise au point par J.J. HEIZMANN [29] nous permet de déterminer le type de la face.

4.2. INDEXATION DES CRISTAUX

4.2.1. Indexation du cristal n° 4.

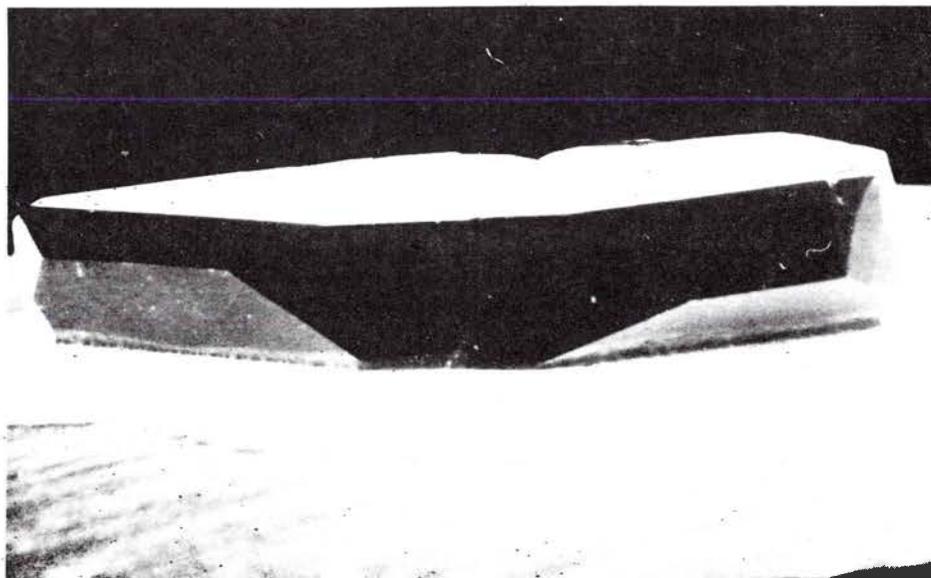
La figure 42 représente la photographie prise au microscope électronique à balayage (M.E.B.) de notre cristal et la figure 43 le schéma correspondant.

Les figures 44 et 51 montrent l'aspect des faces étudiées et les clichés de LAUE correspondants.

Le tableau IX indique les angles mesurés entre les différentes faces.

Après dépouillement des clichés de LAUE, nous obtenons les résultats suivants :

- les faces A et D sont des faces {01.2}
- les faces B et E sont des faces {10.4}
- les faces C et F sont des faces {11.0}
- la face G est une face {00.1}



0 0,08cm

Figure 42 : Vue d'ensemble du cristal n° 4 (photographie prise au microscope électronique à balayage).

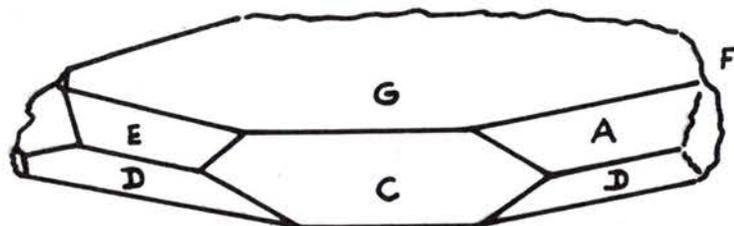
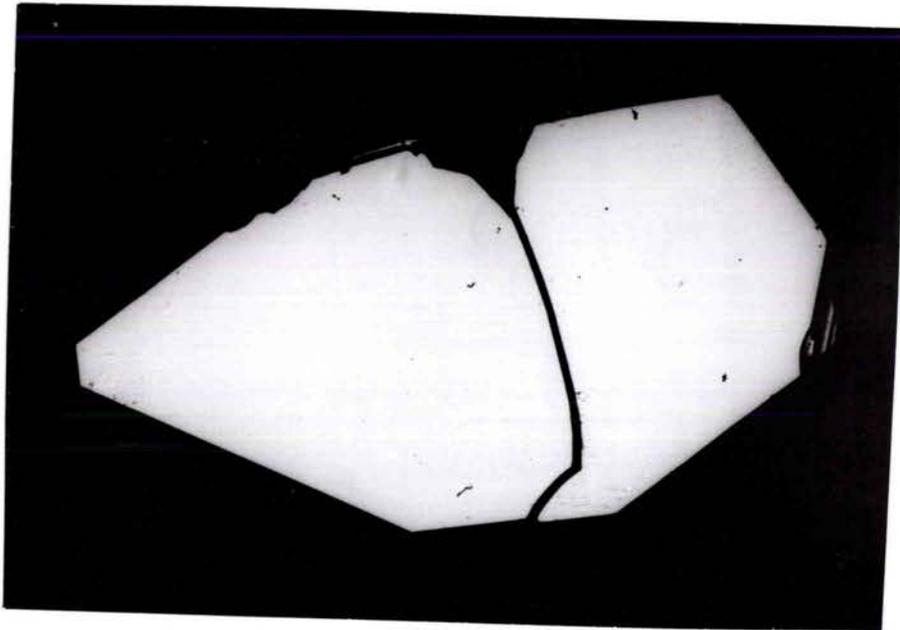


Figure 43 : Représentation schématique du cristal n° 4.



0 0,08cm

Figure 44 : Face G ou (00.1) du cristal n° 4 (photographie prise au microscope optique (M.O.)).

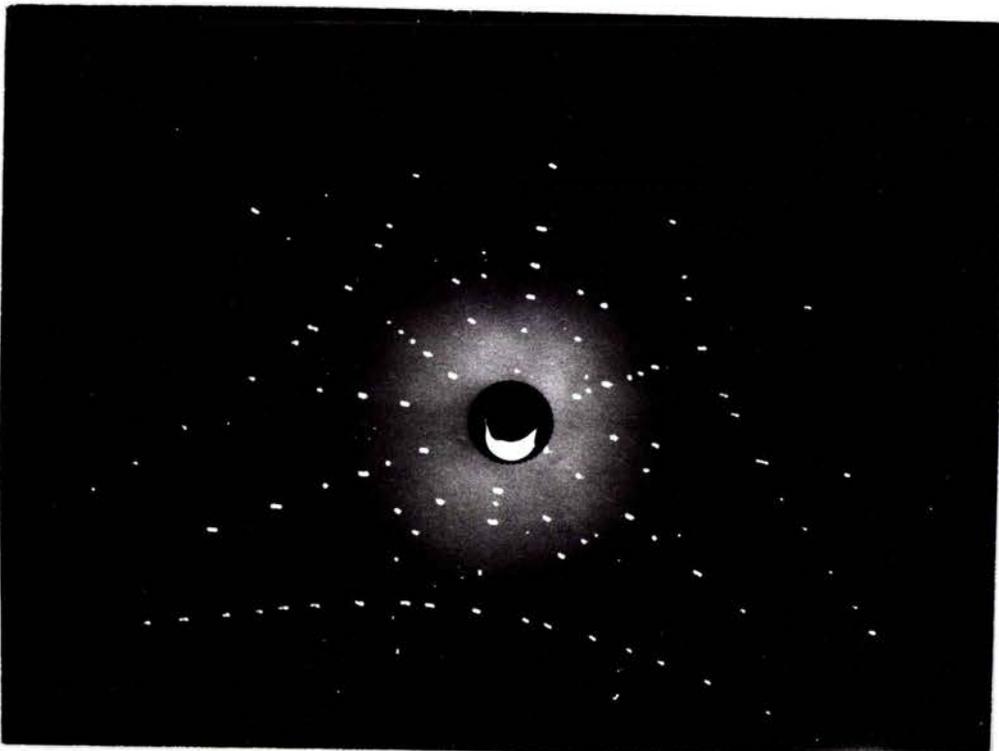
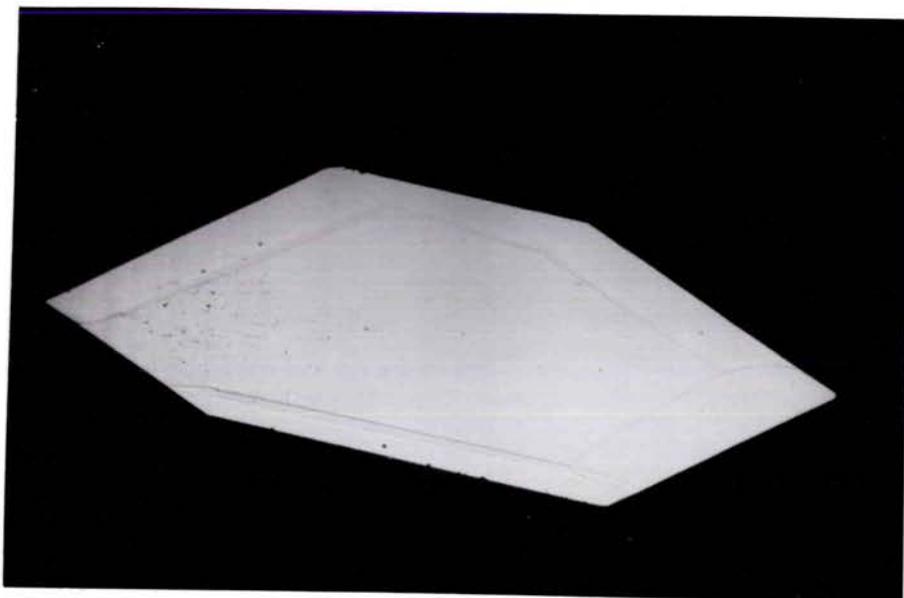


Figure 45 : Cliché LAUE de cette même face.



0 0,04cm

Figure 46 : Face C ou (11.0) du cristal n° 4 (M.O.)

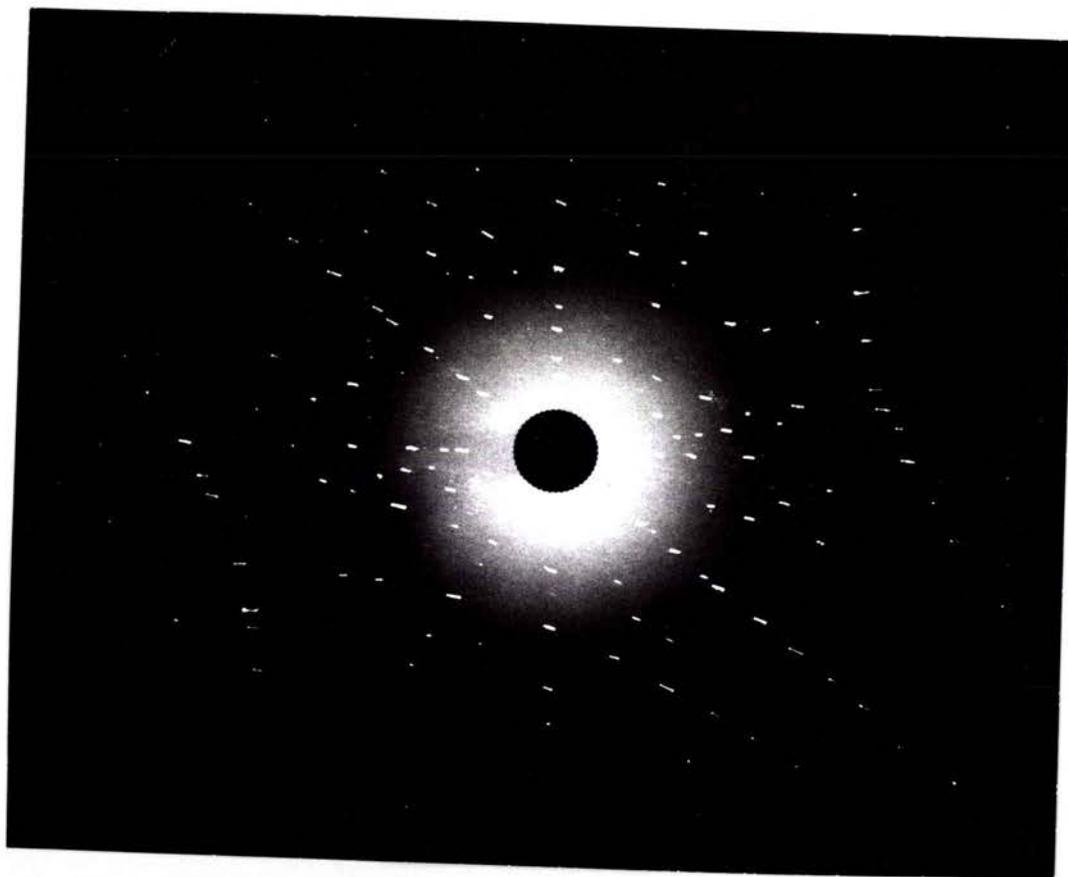
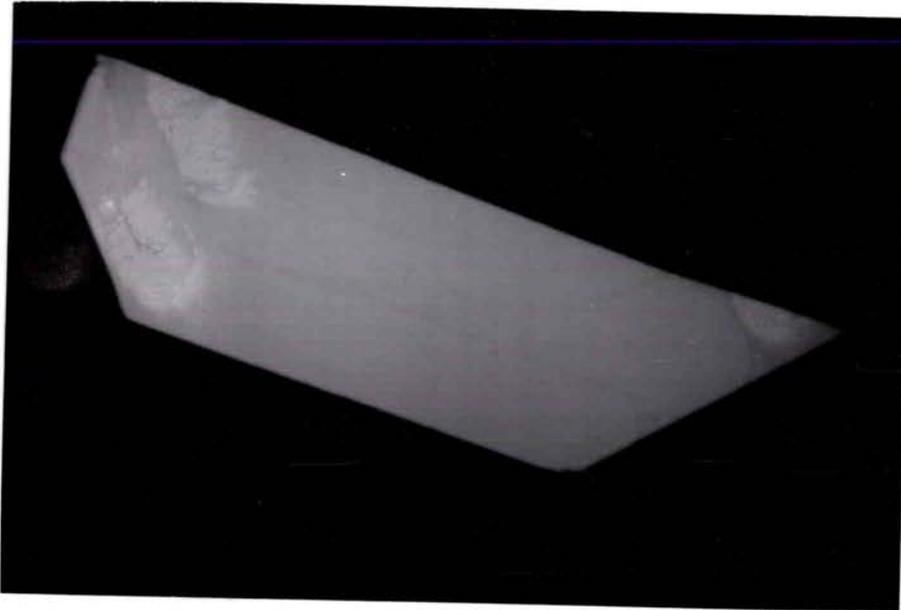


Figure 47 : Cliché de LAUE de cette même face.



0 0,04 cm

Figure 48 : Face D ou $(01.\bar{2})$ du cristal n° 4 (M.O.)

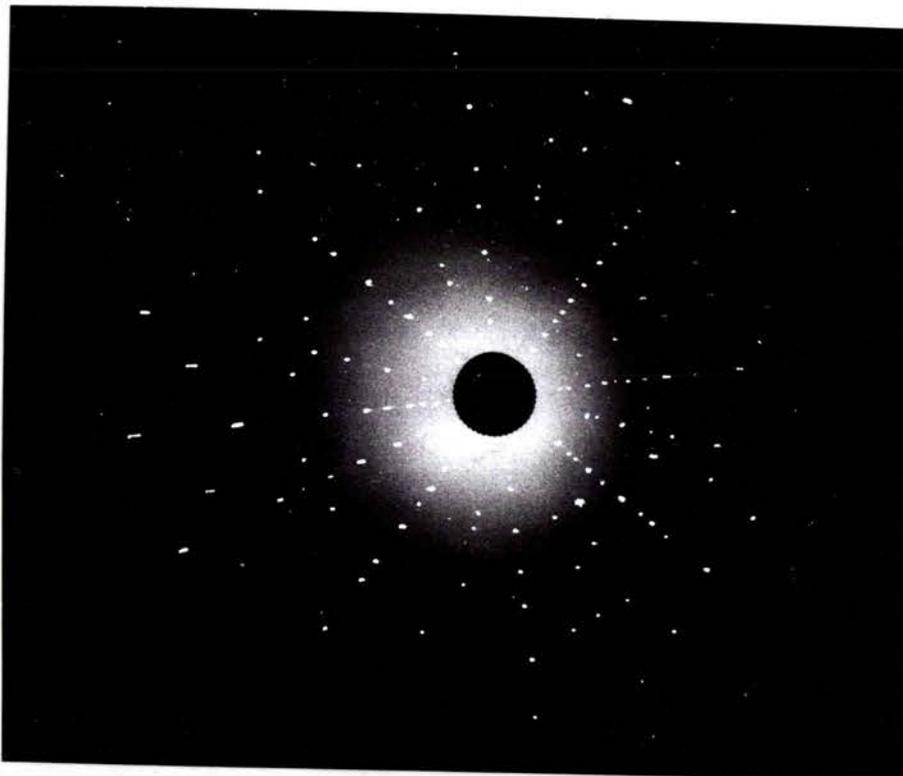
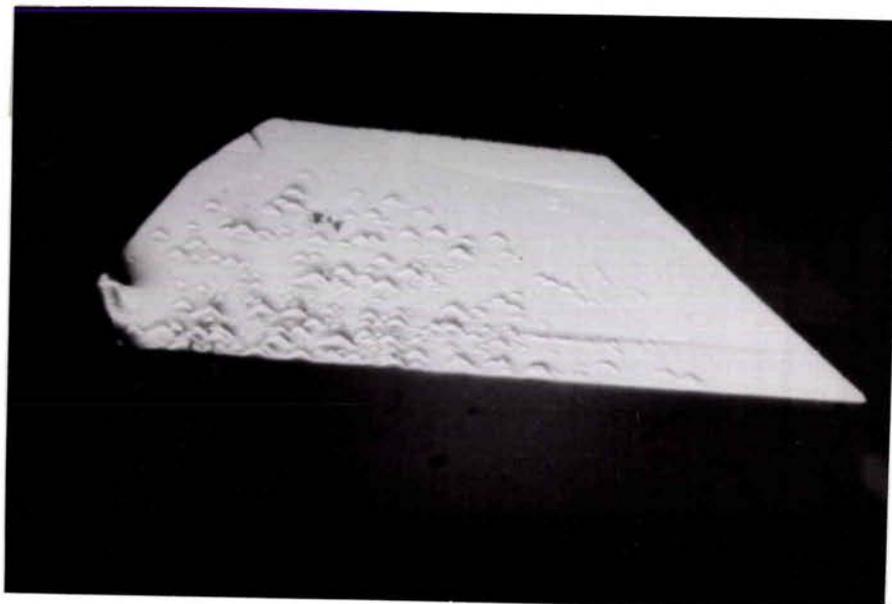


Figure 49 : Cliché de LAUE de cette même face



0 0,04cm

Figure 50 : Face E ou (10.4) du cristal n° 4 (M.O.)

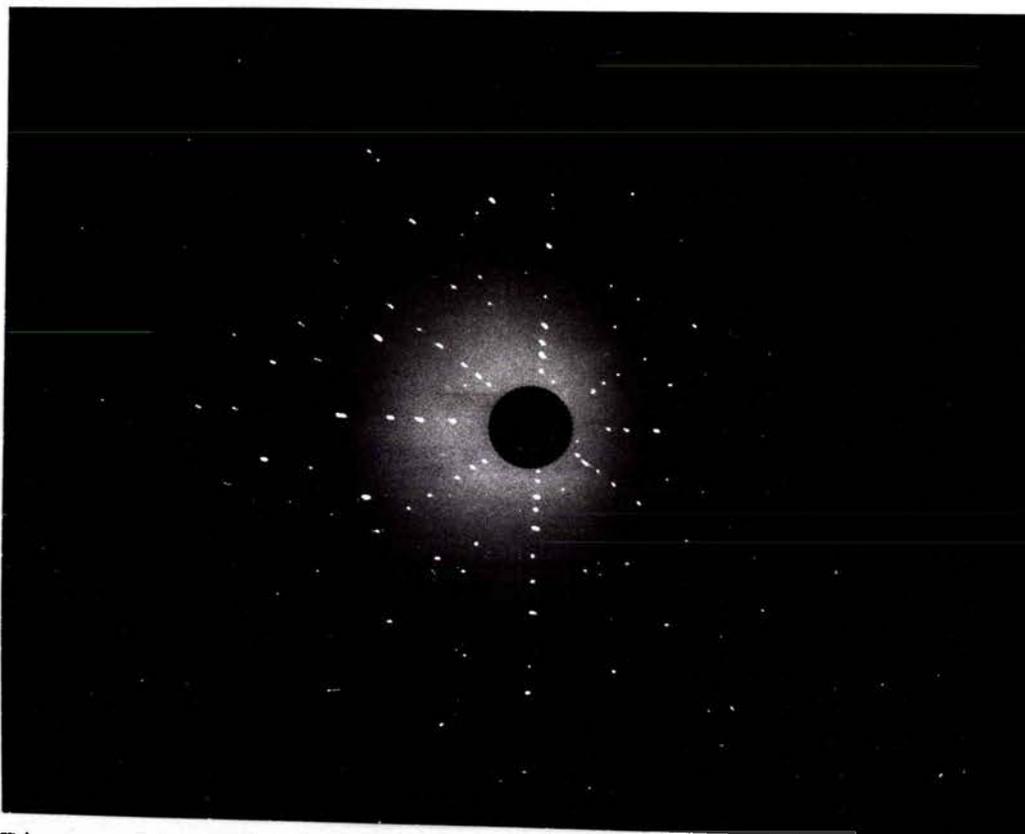


Figure 51 : Cliché de LAUE de cette même face

L'hématite n'a que deux plans (00.1) équivalents et parallèles entre eux. En prenant (00.1) pour indices de la face G, la comparaison des résultats obtenus nous permet de conclure que :

- la face A est la face (01.2)
- la face B est la face (01. $\bar{4}$)
- la face C est la face (11.0)
- la face D est la face (10. $\bar{2}$)
- la face E est la face (10.4)
- la face F est la face ($\bar{1}$ 2.0)

La projection stéréographique selon (00.1) (figure 52) représente ces résultats.

Faces	A	B	C	F	E
G	57°45'	38°05'	90°05'	89°34'	38°10'
A		92°10'			

Tableau IX : Valeurs des angles entre les différentes faces du cristal n° 4.

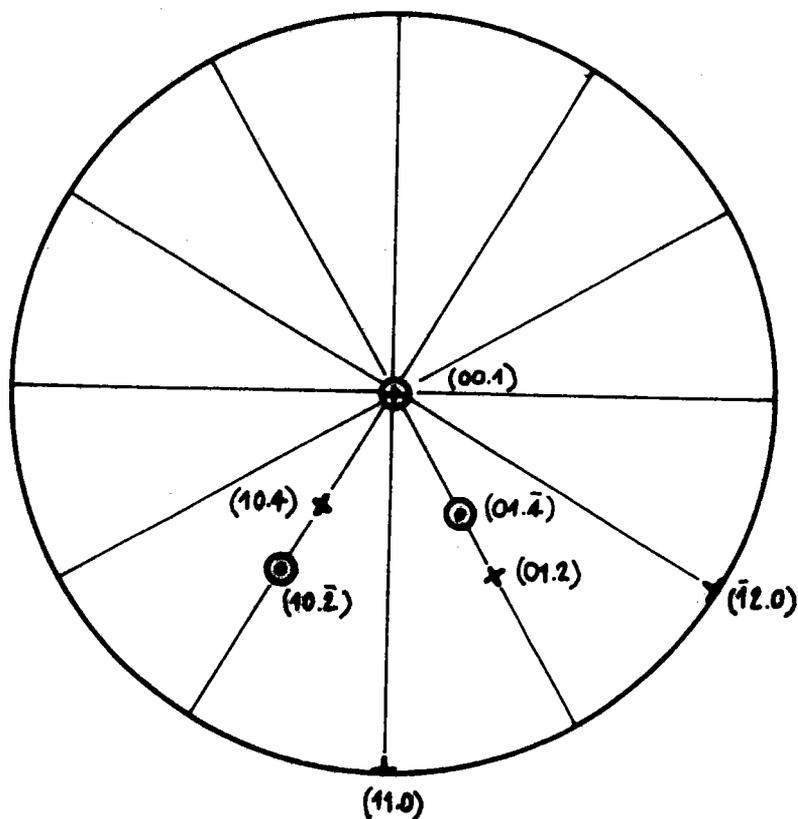


Figure 52 : Projection stéréographique selon (00.1) du cristal n° 4

+ face située au-dessus du plan de projection

⊙ face située en-dessous du plan de projection

4.2.2. Indexation du cristal n° 5₁ .

La figure 53 représente la vue d'ensemble de ce cristal et la figure 54 le schéma correspondant. Le tableau X nous indique les valeurs des angles mesurés entre les deux faces.

Faces	B	C	D	E	G	H
A	90°	44°		89°30'	28°30'	29°
E	179°30'		59°		60°	
F	60°	75°				

Tableau X

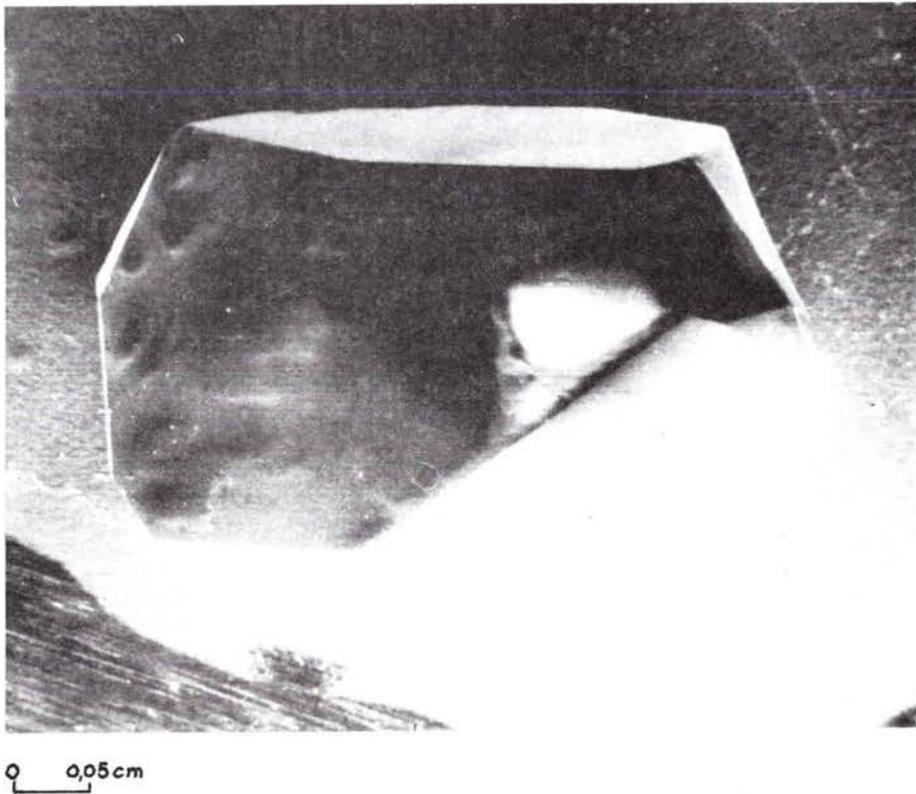


Figure 53 : Vue d'ensemble (au M.E.B.) du cristal 5₁

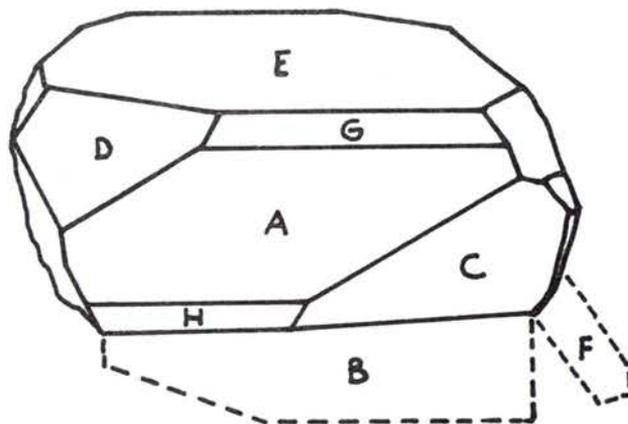


Figure 54 : Représentation schématique de ce cristal.

Il suffit généralement d'identifier le type de l'une des faces pour en déduire les indices des autres. Nous avons identifié E comme étant (00.1).

Le type des faces déduit de l'étude des clichés de LAUE nous permet alors d'indexer les faces (tableau XI) et de les reporter sur la projection stéréographique (figure 55).

Faces	A	B	C	D	E	F	G	H
Indexation	$(\bar{1}2.0)$	$(00.\bar{1})$	$(\bar{1}\bar{1}.\bar{2})$	(01.2)	(00.1)	$(\bar{1}\bar{1}.\bar{3})$	$(\bar{1}2.3)$	$(1\bar{2}.\bar{3})$

Tableau XI

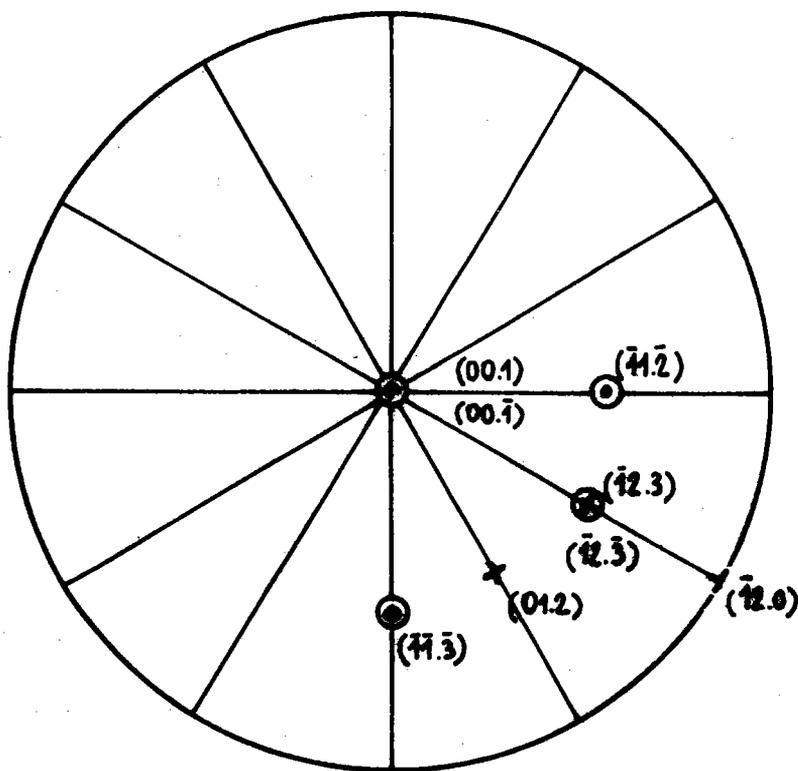


Figure 55 : Projection stéréographique du cristal n°5₁ .

4.2.3. Indexation du cristal n° 5₂

Le cristal 5₂ correspond aux figures 56 et 57.

Les clichés de LAUE ont été faits sur les faces A et B. Les valeurs des angles entre les faces et l'indexation des faces sont données respectivement par les tableaux XII et XIII.

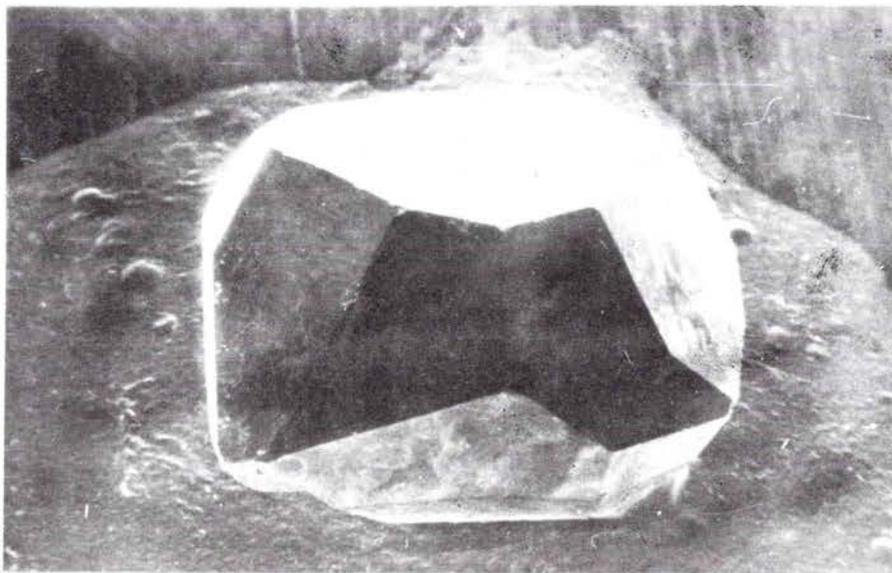
Faces	B	C	D	E	F	G	I	J	K	L
A	58°	61°30'	62°	58°30'	61°30'					38°
C	26°		52°				28°			
E					25°	44°				
H			26°				43°30'			
B									27°	47°
I								29°		

Tableau XII

Faces	A	B	C	D	E	F
Indexations	(00.1)	(01.2)	(11.3)	(2 $\bar{1}$.3)	(1 $\bar{1}$.2)	(1 $\bar{2}$.3)

Faces	G	H	I	J	K	L
Indexations	(1 $\bar{2}$.0)	(10. $\bar{2}$)	(11.0)	(11. $\bar{3}$)	($\bar{1}$ 2.3)	($\bar{1}$ 1.4)

Tableau XIII



0 906 cm

Figure 56 : Vue d'ensemble du cristal 5₂ (M.E.B.).

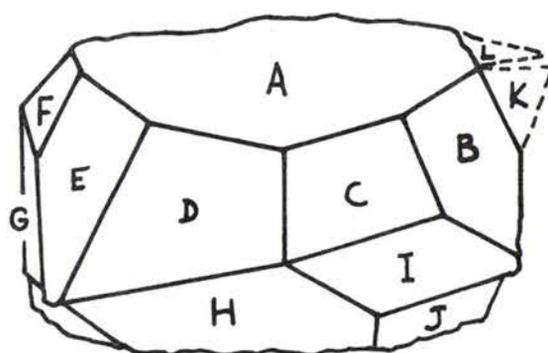


Figure 57 : Représentation schématique de ce cristal.

Un bilan des faces du cristal nous donne :
 5 faces $\{11.3\}$, 3 faces $\{01.2\}$, 2 faces $\{11.0\}$, 1 face $\{10.4\}$
 et la face (00.1) .

Ces faces sont reportées sur la projection stéréographique de la figure 58.

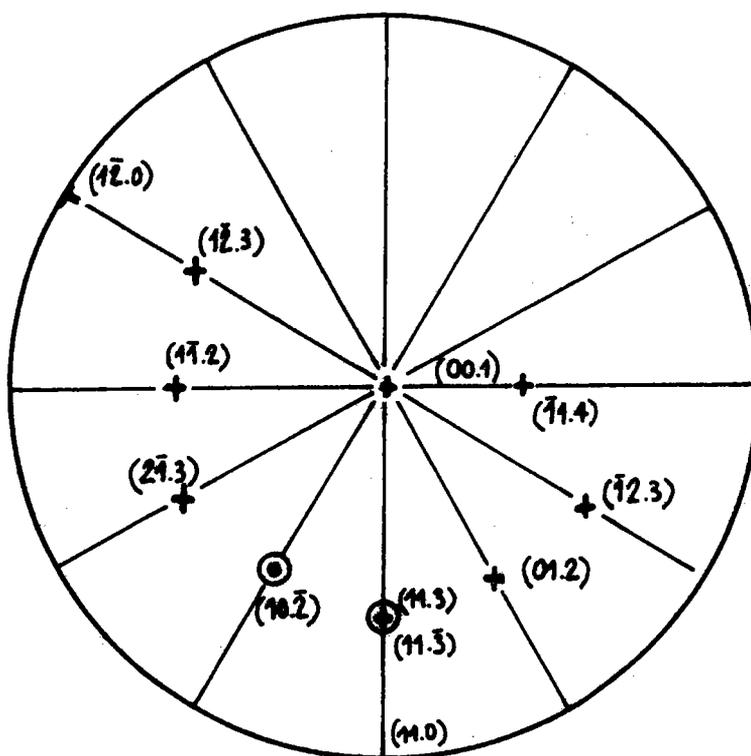


Figure 58 : projection stéréographique du cristal 5_2 .

4.2.4. Indexation du cristal n° 5₃

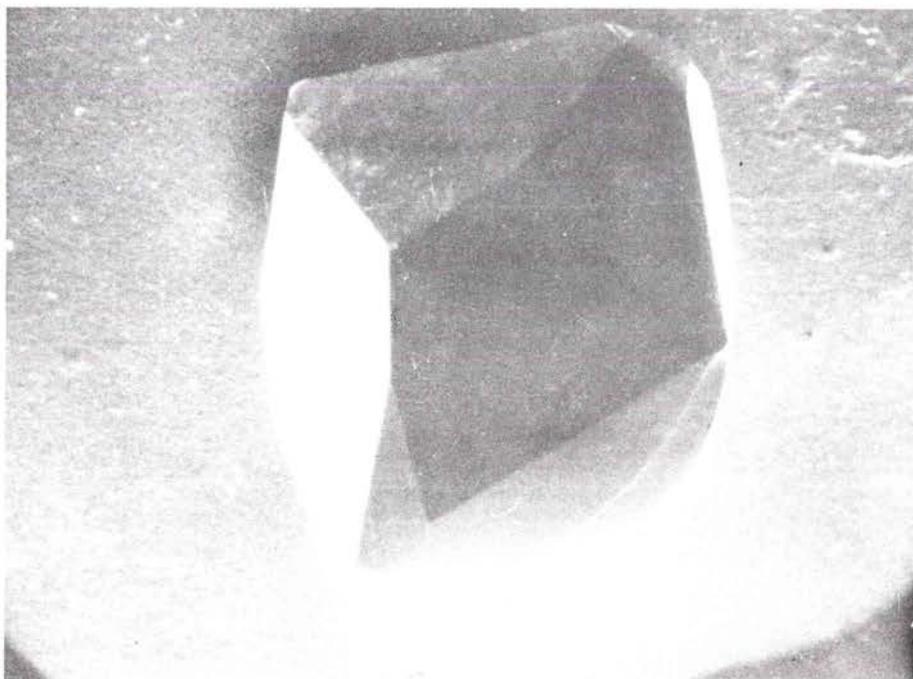
Des clichés de LAUE des faces D et E, nous déduisons qu'elles sont respectivement $\{11.3\}$ et $\{01.2\}$. Le cristal est représenté sur les figures 59 et 60. Les tableaux XIV et XV indiquent la valeur des angles entre les faces et leur indexation. La figure 61 représente la projection stéréographique correspondante.

Faces	A	B	C	E	F	G	H	I
D	64°30'		26°30'	77°		52°	29°30'	
E	58°				27°	28°30'		
C		27°30'						29°
H						65°		

Tableau XIV

Faces	A	B	C	D	E	F	G	H	I
Indexations	(00.1)	($\bar{1}2.3$)	(01.2)	(11.3)	($1\bar{1}.2$)	($1\bar{2}.3$)	($2\bar{1}.3$)	(11.0)	($\bar{1}2.\bar{3}$)

Tableau XV



0 0,06cm

Figure 59 : Vue d'ensemble du cristal 5_2 (M.E.B.).

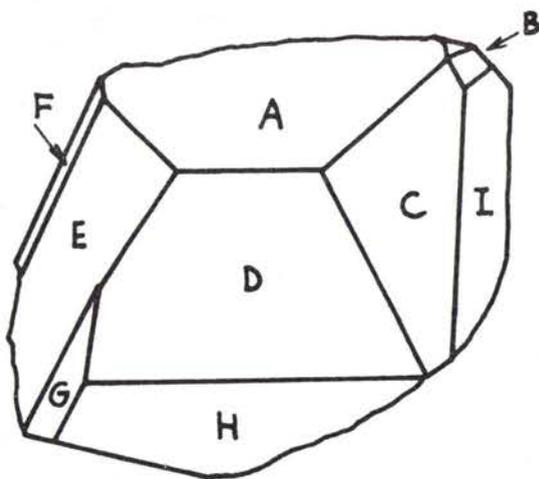


Figure 60 : Représentation schématique de ce cristal.

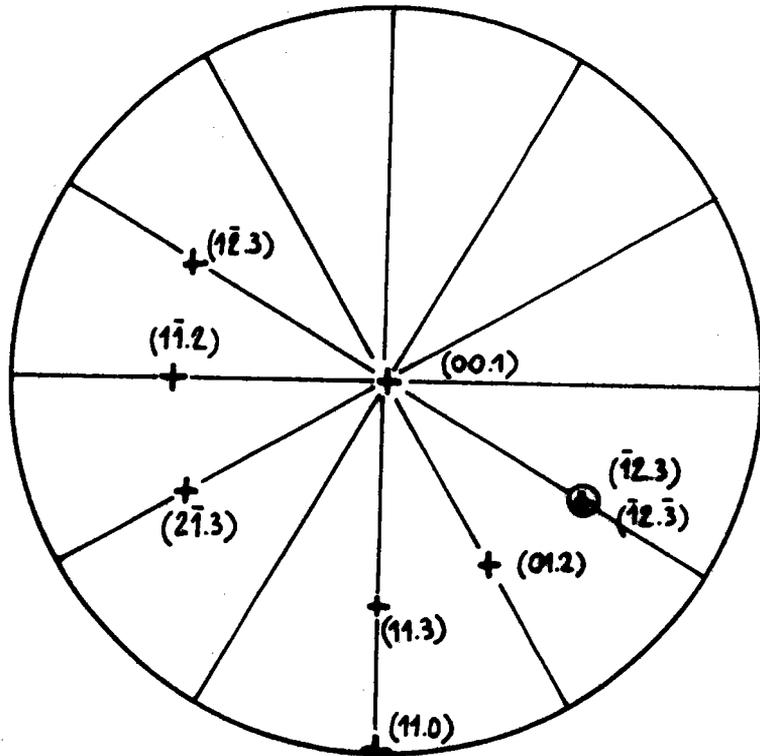


Figure 61 : Projection stéréographique du cristal n° 5₂

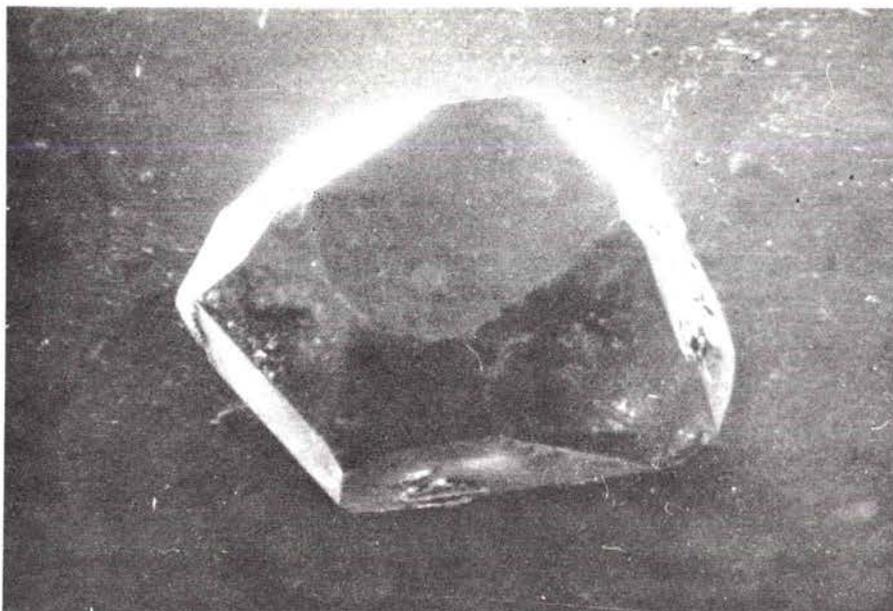
4.2.5. Indexation du cristal n° 10

A partir de la mesure des angles entre les faces (tableau XVI), nous avons voulu indexer celles-ci. Par comparaison avec la projection stéréographique de l'hématite (figure 34) nous avons constaté que la partie (11) du cristal correspondait en fait à une macle (figure 63).

Nous limiterons l'indexation des faces à la partie (1) située à gauche du plan de symétrie xyz (tableau XVII).

Faces	A	B	E	G	L	O	P	Q
B	58°							
C	61°	26°30'			29°			
D	59°30'				43°30'			
E	62°							
F	38°							
G	60°							
H	62°							
I	56°30'							
J	61°							
K	60°30'							
L		43°30'						30°
M			28°		59°30'	30°		
N				26°				
P								38°
Q						60°30'	38°	62°

Tableau XV



0 907cm

Figure 62 : Vue d'ensemble du cristal n° 10 (M.E.B.).

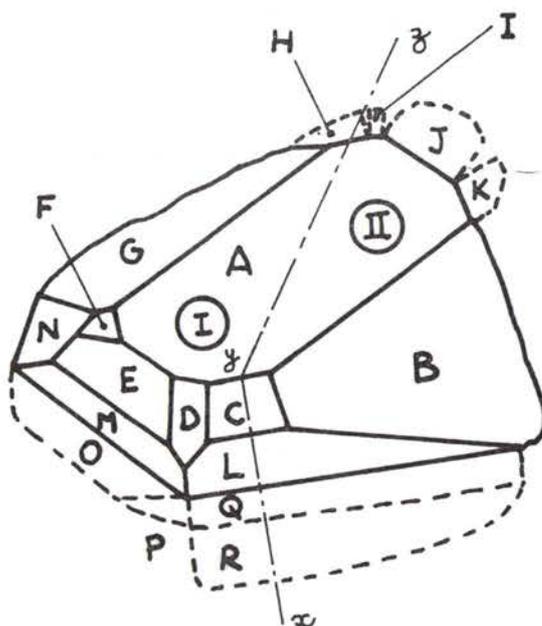


Figure 63 : Représentation schématique de ce cristal.

Le bilan des faces montre que le cristal est formé de 2 faces $\{00.1\}$, 2 faces $\{01.2\}$, 2 faces $\{10.4\}$, 2 faces $\{11.0\}$ et 6 faces $\{11.3\}$. La figure 64 représente la position de ces faces sur une projection stéréographique.

Les faces B et I d'une part et J et K d'autre part de la partie (11) sont respectivement du type $\{01.2\}$ et $\{11.3\}$.

Faces	A	C	D	E	F	G	H
Indexations	(00.1)	$(\bar{1}2.3)$	(01.2)	(11.3)	(10.4)	$(1\bar{1}.2)$	$(1\bar{2}.3)$

Faces	L	M	N	O	P	Q	R
Indexations	$(\bar{1}2.0)$	(11.0)	$(2\bar{1}.3)$	$(11.\bar{3})$	$(01.\bar{4})$	$(\bar{1}2.\bar{3})$	$(00.\bar{1})$

Tableau XVII : Indexation des faces de la partie I.

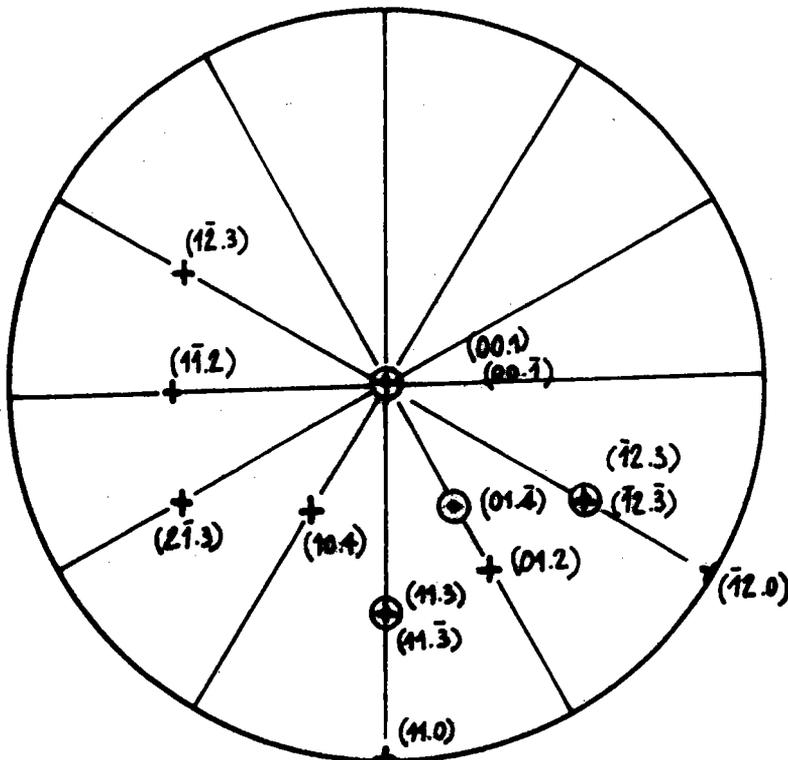


Figure 64 : Projection stéréographique de la partie (1) du cristal n° 10.

4.2.6. Indexation du cristal n° 14

Le cristal est représenté par les figures 65 et 66. Les tableaux XVIII et XIX donnent respectivement la valeur des angles entre les faces et leur indexation. La position des faces est donnée par la projection stéréographique de la figure 67.

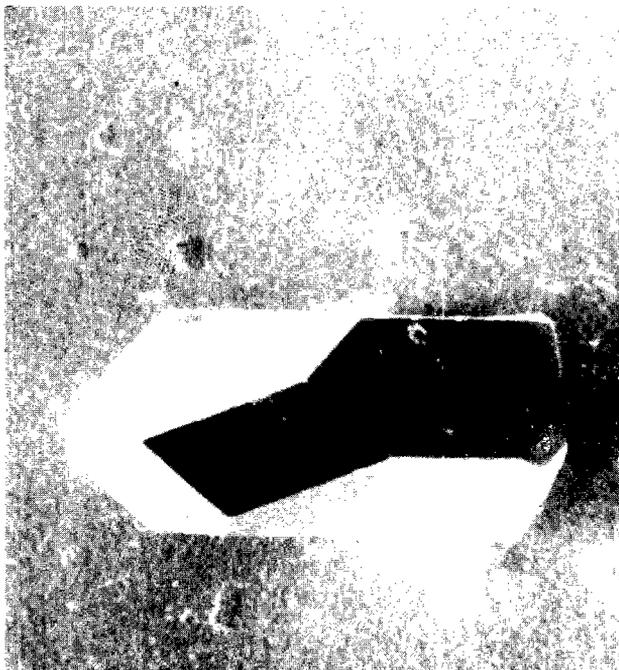
Faces	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K
A	58°30'	39°30'	58°	38°30'						
C	48°							58°		57°
E					84°50'	57°15'				
G					43°		58°30'			
L		85°			58°				58°15'	

Tableau XVIII

Faces	A	B	C	D	E	F
Indexations	(00.1)	($\bar{1}0.2$)	($\bar{1}1.4$)	(01.2)	(10.4)	(10. $\bar{2}$)

Faces	G	H	I	J	K	L
Indexations	(11.0)	(01. $\bar{4}$)	($\bar{1}2.0$)	($\bar{1}1.\bar{2}$)	($\bar{2}1.0$)	(00. $\bar{1}$)

Tableau XIX



0 0,005 cm

Figure 65 : Vue d'ensemble du cristal n° 14 (M.E.B.).

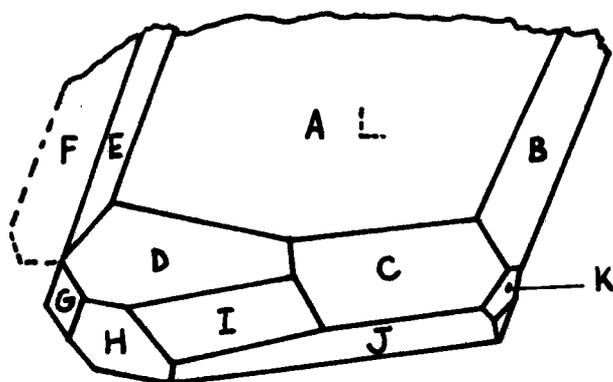


Figure 66 : Représentation schématique de ce cristal.

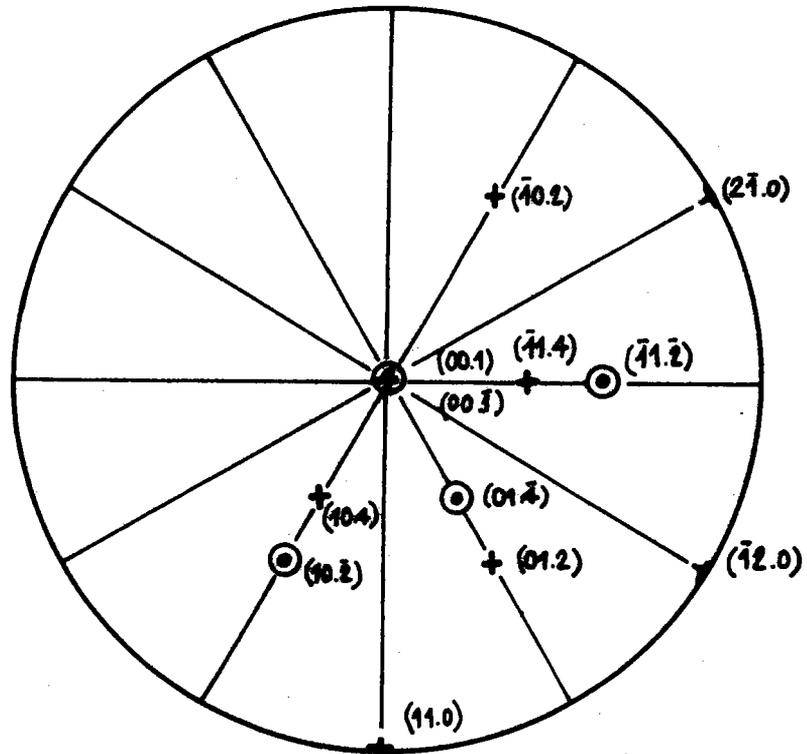


Figure 67 : Projection stéréographique du cristal n° 14

4.3. BILAN DES FACES OBSERVEES

Nous avons dressé le bilan des faces observées pour ces 6 cristaux. Ce nombre est relativement peu important, mais dans l'immédiat, il nous est difficile d'obtenir un grand nombre de cristaux synthétiques exploitables.

Nous pouvons faire ce bilan de deux manières : soit en comptant le nombre total des faces suivant leur type, soit leur fréquence dans un même cristal.

4.3.1. Nombre total des faces suivant leur type.

Le nombre des faces d'un type donné, dans un cristal dépend des symétries. Dans l'hématite il y a par exemple deux faces {00.1} et 12 faces {11.3} (voir projection stéréographique figure 34). Pour tenir compte de la multiplicité variable M des différentes faces, nous avons divisé le nombre total des faces observées par M pour faire le classement des faces (tableau XX).

Type des faces observées	{00.1}	{01.2}	{11.3}	{11.0}	{10.4}
Nombre total	9	15	19	11	8
Nombre de faces équivalentes du monocristal	2	6	12	6	6
Nombre caractéristique de la fréquence des faces	4,50	2,50	1,58	1,83	1,33

Tableau XX

Nous constatons que, par ordre d'importance, nous obtenons le classement suivant :

{00.1} , {01.2} , {11.0} , {11.3} , {10.4} .

4.3.2. : Fréquence d'apparition d'un type de face par cristal.

Le classement qui tient compte du type des faces présentes dans nos cristaux est indiqué par le tableau XXI.

Type des faces observées	{00.1}	{01.2}	{11.0}	{11.3}	{10.4}
Nombre de cristaux dans lesquels les faces sont présentes	6	6	6	4	4

Tableau XXI

Malgré le peu d'échantillons les résultats sont conformes à ceux du paragraphe 6.3.1.

4.4. COMPARAISON AVEC L'ETUDE THEORIQUE

Nous avons établi, dans le chapitre 2, un ordre d'importance pour les faces d'équilibre, à savoir,

{01.2} , {11.0} , {11.3} , {10.4} , {10.1} et {00.1} .

La comparaison de ce classement avec celui établi au paragraphe précédent, nous amène à faire quelques remarques.

La face (00.1) qui devrait être la moins fréquente est toujours présente sur nos cristaux et occupe la première place dans notre classement. De plus cette face est très développée. En fait SUNAGAWA $\angle \bar{3}0 \bar{7}$ montre, après observation de nombreux cristaux naturels, que la croissance de l'hématite s'effectue souvent par couches parallèles à {00.1} et en particulier grâce à des dislocations vis dont le vecteur de Burgers est perpendiculaire à {00.1} . Ceci expliquerait son importance.

Par contre nous n'avons pas observé la face {10.1}.

De plus nous avons remarqué que lorsque les faces {11.3} et {10.4} sont présentes simultanément, la face {11.3} est très développée alors que la face {10.4} l'est très peu (figures 57 et 63). Par contre lorsque les faces {11.3} sont absentes, les faces {10.4} sont très développées (figures 42, 50 et 65).

H. BIASCH $\angle \bar{3}1 \bar{7}$ a fait une étude approfondie sur environ 300 cristaux naturels d'hématite provenant de sites différents et constate l'ordre de fréquence de présence des faces suivantes :

{00.1} , {01.2} , {11.3} , {11.0} , {10.4} .

Ce classement concorde avec celui obtenu à partir de nos cristaux artificiels excepté une permutation entre {11.3} et {11.0} qui pourrait certainement s'expliquer par les présences d'impuretés différentes.

Les faces {10.1} sont observées surtout sur les cristaux provenant du Pic de CAVRADI (Suisse) donc apparaissent rarement.

Comme la face (00.1) est très développée, son énergie de surface réelle doit être faible. Si nous nous reportons à la construction de la figure 32, la distance de la face (00.1) (c'est-à-dire (111)) au point O devrait être inférieure à celle de {01.2} (c'est-à-dire (011)). La présence de la face {01.5} (c'est-à-dire (122)) est encore moins probable, et justifie d'autant plus son élimination de la forme d'équilibre. En fait, dans le classement donné par BIASCH, les faces {01.5} occupent le 21ème rang, c'est-à-dire ne sont presque jamais observées, bien qu'elles aient 3 P.B.C. dans leur couche de croissance.

CONCLUSION

Nous avons montré en utilisant la méthode de HARTMAN que la forme d'équilibre de l'hématite était constituée par les faces du type F suivantes :

{01.2} , {11.0} , {11.3} , {10.4} , {10.1} , {00.1}

Le résultat obtenu montre que l'ordre d'importance des faces est le même que pour le corindon en éliminant toutefois la face {01.5}. En effet, en comparant nos résultats à ceux obtenus par P. HARTMAN pour le corindon, nous avons pu montrer que cette face {01.5} pouvait être assimilée, dans le cas de l'hématite, à une face S. Les couches de croissance que nous avons déterminées sont mieux définies que dans le cas du corindon et en particulier, ne présentent pas de zig-zag. Ces différences sont dues aux écarts entre les paramètres des deux mailles.

Les cristaux que nous avons préparés, par la méthode de transport chimique, nous ont permis d'établir l'ordre d'importance des faces suivant :

{00.1} , {01.2} , {11.0} , {11.3} , {10.4}

Les classements théoriques et expérimentaux que nous avons obtenus concordent, excepté pour la face {00.1} dont l'ordre est différent dans les deux classements et la face {10.1} qui est absente.

D'après l'étude systématique des cristaux naturels d'hématite faite par BIASCH, beaucoup de face présentes sur les cristaux naturels ne sont ni prévues par l'étude théorique, ni présentes sur nos cristaux. Cette divergence est certainement due à l'environnement. Un prolongement naturel de ce travail sera l'étude de l'influence des impuretés, introduites artificiellement, sur la morphologie d'un cristal d'hématite.

BIBLIOGRAPHIE

- [1_] R. BARO et J.J. HEIZMANN
Cinétique de réduction de l'hématite $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ en magnétite Fe_3O_4 selon une face (00.1)
Bull. Soc. Fr. Miné. Cristallogr. 92 394 (1969)
- [2_] H. MOINEAU et R. BARO
Cinétique de réduction en magnétite de monocristaux d'hématite $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ selon leurs faces naturelles
Bull. Soc. Fr. Miné. Cristallogr. 94 444-445 (1971)
- [3_] R. BARO, A. JANOT et C. BALTZINGER
Contribution à l'étude physique de l'attaque de cristaux d'hématite $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ par HCl
Microscopy I 539-540 (1968)
- [4_] C. BALTZINGER et R. BARO
Contribution to the study of etch figures on hematite due to hydrochloric acid
Beitr. Elektronenmikroskop Direktabb. Oberfl. Munster 4/2 615-623 (1971)
- [5_] C. BALTZINGER et R. BARO
Contribution à l'interprétation de la forme des figures d'attaques observées sur certaines faces de l'hématite (en préparation)
- [6_] B. HONIGMANN
Forme d'équilibre et forme de croissance des cristaux
Bull. Soc. Fr. Miné. Cristallogr. 86 408-413 (1963)
- [7_] P. CURIE
Bull. Soc. Fr. Miné. Cristallogr. 8 145 (1885)
- [8_] J.W. GIBBS
Sci. Papers Trans. Connecticut Acad. 3 343-524 (1875-1878)
- [9_] IN. STRANSKI et R. KAISCHEW
Ann. Phys. 23 330 (1935)

- [10] P. HARTMAN et W. PERDOK
A theorie of crystal morphology
Proc. K. Ned. Akad. Wet. B 55 134 (1952)
- [11] P. HARTMAN et W.G. PERDOK
On the relation between structure and morphology of
crystals I
Acta Cryst. 8 49 (1955)
- [12] P. HARTMAN et W.G. PERDOK
On the relation between structure and morphology of
crystals II
Acta Cryst. 8 521 (1955)
- [13] P. HARTMAN et W.G. PERDOK
On the relation between structure and morphology of
crystals III
Acta Cryst. 8 525 (1955)
- [14] L. PAULING et S.B. HENDRICKS
The crystal structures of hematite and Corundum
J. Am. Chem. Soc. 47 781-790 (1925)
- [15] R.L. BLACKKE, T. ZOLTAI, R.E. HESSVICK and L.W. FINGER
Refinement of hematite crystal structure
United States Department of the Interior Bureau of
Mines (1970)
- [16] P. HARTMAN
Morphologie of corundum.
Bull. Acad. Sc. d'U.R.S.S. - MOSCOU - 670 (1962)
- [17] I. SUNAGAWA
Mineral. Journal 3 59 (1960)
- [18] P. NIGGLI
Lehrbuch der Mineralogie (1924)
- [19] E.A. WEAVER et H.D. MERCHANT
Growth of Fe-Ni Oxide spinel single crystals by Arc
Image Technique
J. Amer. Cer. Soc. 52 215-216 (1969)

- [20] D.G. WICKHAM
Use of lead Pyrophosphate as a flux for crystal growth.
J. Appl. Phys. 33 3597 (1962)
- [21] J.C. ANDRESON and M. SCHIERER
Crystal growth in the system Lithium oxide - Boron trioxide - Ferric oxide.
J. Phys. Chem. 67 1838 (1963)
- [22] W. KUNNMANN, A. WOLD and E. BANKS
Cobalt ferrite crystal growth from the ternary flux systeme $\text{Na}_2\text{O}-\text{CoO}-\text{Fe}_2\text{O}_3$.
J. Appl. Phys. 33 1364 (1962)
- [23] M. VICHR
Krist. Tech. 1 581 (1966)
- [24] R.A. VOSKANYAN and I.S. ZHELUDEV
Growth of large hematite crystals from solution in a $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{Na}_2\text{CO}_3$ (flux) melt.
Soviet Phys. Crystal 12 473 (1967)
- [25] H. SCHAFFER
Chemical Transport Reactions
New-York (1964)
- [26] H. SCHAFFER
Influence de HCl sur $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ et exploitation des équilibres de réaction.
Z. Anorg. Chemie 259 53-74 (1949)
- [27] H. SCHAFFER, H. JACOB et K. ERTZEL
Réaction de traction à l'aide de réactions hétérogènes.
Z. Anorg. Chemie 286 27-41 (1956)
- [28] H. SCHOLZ
Crystal growth by temperature alternating methods.
Philips Technical Review 28 n° 10 316-319 (1967)
- [29] J.J. HEIZMANN et R. BARO
Méthode directe convergente pour la détermination de l'orientation d'un cristal de structure connue à l'aide d'un cliché de LAUE.
Bull. Soc. Fr. Miné. Cristallogr. 90 41-43 (1967)

[30] I. SUNAGAWA
Mechanism of growth of hematite.
The American Mineralogist 47 1139-1155 (1962)

[31] H. BIASCH
Morphologische Untersuchung am Hämatit.
Zeitsch. f. Kristallogr. 70 1-159 (1929)

