



**REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR  
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE  
UNIVERSITE DE BATNA**

## **MEMOIRE**

**Présenté devant  
La Faculté des Sciences  
Département des sciences de la Matière  
Pour l'obtention du Diplôme de**

**Magister en Physique**

**Option :**

**PHYSIQUE DES MATERIAUX METALLIQUES  
ET SEMI-CONDUCTEURS**

**Par :**

**Nacer eddine BOUBICHE**

**Thème :**

**Prévision et construction des diagrammes de phases  
des systèmes métalliques ternaires à partir des  
binaires limitrophes.**

**Soutenu le 08/04/2012, devant le jury :**

<b>Aïssa Belgacem Bouzida</b>	<b>Pr. Université de Batna</b>	<b>Président</b>
<b>Fouzia Adjadj Bouharkat</b>	<b>Pr. Université de Batna</b>	<b>Rapporteur</b>
<b>El Djemai Belbacha</b>	<b>Pr. Université de Batna</b>	<b>Examineur</b>
<b>Baaziz Hakim</b>	<b>MCA. Université de M'Sila</b>	<b>Examineur</b>
<b>Djaballah Yacine</b>	<b>MCA. Université Batna</b>	<b>Examineur</b>

## **REMERCIEMENT**

- *Je remercie Dieu tout puissant de m'avoir donné courage, patience et force durant toutes ces années d'étude.*
- *Je tiens à remercier profondément et chaleureusement la personne qui a accepté de me confier ce sujet Pr F. BOUHARKAT. Aussi, pour la qualité d'encadrement et pour sa disponibilité. Son soutien, l'étendue de ses connaissances scientifiques, ainsi que sa capacité à trouver des solutions aux problèmes ont permis l'aboutissement de ce travail. Je la remercie également pour les remarques très pertinentes qui ont découlé de la relecture très attentive de ce manuscrit.*
- *Je tiens à remercier profondément les personnes qui ont accepté d'examiner mon travail, et pour leur contribution à ma formation et leur soutien: Pr. A. Belgacem Bouzida, Pr. E. Belbacha et Y. Djaballah, Maître de conférences, à l'Université de Batna.*
- *Je remercie Monsieur H. Baaziz, Maître de conférences, à l'université de M'Sila, pour avoir accepté de participer à ce jury.*

*Mes remerciements s'adressent aussi aux :*

- *M. Y. Klein Maître de conférences à l'Université Pierre et Marie Curie et Pr. A. Gauzzi qui m'ont donné la possibilité de réaliser la deuxième partie de ce travail.*
- *H. Moutaabid, pour sa disponibilité.*
- *A. Selem, pour son aide et ses conseils, pour ses suggestions et éclaircissements concernant ce travail.*
- *H. Aoudidi et Y. Essediq, stagiaires dans le même laboratoire IMPMC à l'université de Paris 6, nous avons travaillé souvent ensemble et ainsi devenu les bons co-laboratoires avec lesquels j'ai échangé une très bonne relation au-delà des valeurs humaines et scientifiques.*
- *Je n'oublie pas de remercier B. Adrien, et toute personne m'ayant aidé de près ou de loin (B. Zineddine, R. Housseem ...).*
- *A mes parents, mes frères et mon oncle Messaoud qui m'ont donné un soutien moral et aide matériellement pour pouvoir suivre mes études à l'étranger et faire ce travail.*

# **SOMMAIRE**

Introduction générale.....	4
<b>PARTIE I</b>	
<b><i>Etude théorique d'établissement des diagrammes de phases des systèmes ternaires basée sur les binaires limitrophes</i></b>	
<i>I.1. Introduction.....</i>	<i>7</i>
<i>I.2. Mode de représentation des systèmes ternaires .....</i>	<i>7</i>
<i>I.3. Détermination de la composition dans les systèmes ternaires .....</i>	<i>8</i>
<i>I.4. Méthodes d'étude des systèmes ternaires.....</i>	<i>10</i>
<i>  I.4.1. Coupes isothermes .....</i>	<i>10</i>
<i>  I.4.2. Coupes isopléthiques ou isoplèthes .....</i>	<i>11</i>
<i>I.5. Règle des phases de GIBBS .....</i>	<i>12</i>
<i>I.6. Application de la règle des phases .....</i>	<i>12</i>
<i>I.7. Règles générales concernant les coupes isothermes ou verticales d'un diagramme ternaire .....</i>	<i>13</i>
<i>I.8. Etude théorique de systèmes ternaires faisant intervenir des équilibres à 3 et à 4 phases .....</i>	<i>14</i>
<i>  I.8.1. Equilibre à deux phases .....</i>	<i>15</i>
<i>    I.8.1.1. Systèmes ternaires dans les binaires limitrophe présentent trois fuseaux .....</i>	<i>15</i>
<i>  I.8.2. Equilibre à trois phases.....</i>	<i>17</i>
<i>    I.8.2.1 Système ternaire dont les binaires limitrophes présentent un eutectique et deux fuseaux.....</i>	<i>17</i>
<i>    I.8.2.2 Système ternaire dont les binaires limitrophes présentent deux eutectique et un fuseau .....</i>	<i>19</i>
<i>    I.8.2.3 Système ternaire dont les binaires limitrophes présentent et deux péritectique et un fuseau... ..</i>	<i>23</i>
<i>    I.8.2.4 Système ternaire dont les binaires limitrophes présentent et un péritectique un eutectique et un fuseau .....</i>	<i>25</i>
<i>I.9. Equilibre à quatre phases .....</i>	<i>27</i>
<i>  I.9.1. Invariants ternaires .....</i>	<i>27</i>
<i>  I.9.2. Types de transformations ternaires .....</i>	<i>29</i>
<i>    I.9.2.1. Eutectique invariant ternaire .....</i>	<i>30</i>
<i>    I.9.2.2. Invariant transitoire (ou intermédiaire) ternaire .....</i>	<i>34</i>
<i>    I.9.2.3. Invariant péritectique ternaire .....</i>	<i>39</i>
<i>I.10. Etude théorique des quasi-binaires .....</i>	<i>45</i>
<i>  I.10.1. Introduction .....</i>	<i>45</i>
<i>  I.10.2. Diagramme hypothétique présentant un composé défini D issu d'un binaire limitrophe .....</i>	<i>45</i>
<i>    I.10.2.1. Cas où la coupe D-C forme un quasi-binaire .....</i>	<i>46</i>
<i>    I.10.2.2. Cas où la coupe D-C n'est pas quasi-binaire .....</i>	<i>48</i>
<i>  I.10.3. Existence d'un composé ternaire .....</i>	<i>50</i>

<i>I.11. Conclusion</i> .....	51
<b>PARTIE II :</b>	
<b><i>Etude d'un ternaire particulier</i></b>	
<b><i>Partie II-1 Choix du système ternaires d'étude (Sr-V-S) et présentation de ses binaires</i></b>	
<b><i>limitrophes</i></b> .....	53
<i>II.1.2 Introduction</i> .....	54
<i>II.1.2. Binaires limitrophes du système Sr-V-S</i> .....	55
<i>II.1.2.1 Binaire S-Sr</i> .....	55
<i>II.1.2.2 Système S-V</i> .....	55
<i>II.1.2.3 Système Sr-V</i> .....	56
<b><i>PARTIE II-2 Techniques expérimentales utilisée pour la caractérisation des composés ternaires dans le système Sr-V-S</i></b> .....	57
<i>II .2.1 Introduction</i> .....	58
<i>II.2.2 Déroulement de la synthèse</i> .....	59
<i>II.2.2.1 Préparation des réactifs et Broyage</i> .....	59
<i>II.2.2.2 Préparation de la cellule</i> .....	60
<i>II.2.2.3 La presse et le cycle de synthèse</i> .....	62
<i>II.2.3 Méthode de diffraction de poudre</i> .....	65
<i>II.2.3.1. Principes de base de la diffraction des poudres</i> .....	65
<i>II.2.3.2 Diffractomètre Bragg-Brentano</i> .....	66
<i>II.2.3.3 Exploitation et dépouillement d'un diffractogrammes</i> .....	68
<i>II.2.4 Analyse chimique par le MEB</i> .....	69
<i>II.2.5 Diffraction de monocristaux</i> .....	70
<i>II.2.6 Mesure de résistivité électrique</i> .....	71
<i>II.2.7 Conclusion</i> .....	72
<b><i>PARTIE II-3 Résultats et discussions</i></b> .....	73
<i>II.3.1 Introduction</i> .....	74
<i>II.3.2 Mesures préliminaires</i> .....	74
<i>II.3.3 Résultats de MEB</i> .....	78
<i>II.3.4 Résultats de diffraction sur monocristaux</i> .....	83
<i>II.3.5 Résultats de la résistivité électrique</i> .....	85
<i>II.3.6 Conclusion</i> .....	86
<b><i>PARTIE II-4 Prévission du diagramme de phases du système Sr-V-S</i></b> .....	87

<i>II.4.1 Introduction</i> .....	88
<i>II.4.2 Présentation des données disponibles pour tracer le ternaire Sr-V-S</i> .....	88
<i>II.4.3.1. Cas de figure possibles du diagramme de phases Sr-V-S</i> .....	88
<i>Conclusion générale</i> .....	89
<i>Références bibliographiques</i> .....	91
<i>Résumé</i> .....	94

# **INTRODUCTION GENERALE**

L'étude des diagrammes de phases des systèmes ternaires, s'avère très complexe, même pour le spécialiste en science des matériaux. Leur construction demande un certain savoir-faire pour définir le cheminement des phases depuis l'état liquide jusqu'à la cristallisation complète de tous les phases en présence.

Un grand intérêt est, aujourd'hui, porté à l'étude des alliages métalliques et notamment les systèmes ternaires. Souvent l'étude expérimentale est un travail très lourd à mettre en œuvre d'où la nécessité d'étudier ces systèmes à travers la connaissance de leurs binaires limitrophes.

La prévision des diagrammes d'équilibre entre phase des systèmes à trois constituants est le but de cette étude.

Pour ce faire, nous avons subdivisé notre travail en deux parties.

La première est une recherche bibliographique sur les systèmes ternaires ou nous aborderons leur construction en se basant sur les binaires limitrophes. Leurs équilibres mis-en-jeu font intervenir, trois ou quatre phase selon le cas. Ceci dépend de leur binaires limitrophes, l'étude que nous présenterons ci-après est idéale pour comprendre le cheminement des phases dans un système ternaire. Dans cette partie nous détaillerons les cas classiques de diagrammes de phases ternaires en facilitant leur compréhension par le tracé de coupes isothermes.

La deuxième partie est consacrée à l'étude d'un ternaire particulier. Cette partie est elle même subdivisée en sous-parties. Dans la partie II-1, nous avons étudié un système ternaire particulier qui est le système Sr-V-S. Nous avons exposé les différents travaux concernant les binaires limitrophes de ce système.

La partie II-2, nous l'avons consacrée à l'étude expérimentale concernant l'existence de composés définis dans le système Sr-V-S. La synthèse des composés définis a nécessité l'emploi de plusieurs techniques expérimentales. Nous présenterons premièrement la technique de synthèse utilisant la presse Paris-Edinbourg pour s'intéresser ensuite aux diverses techniques de caractérisation : diffraction de rayons X sur poudre et monocristal pour la structure cristalline, microscopie électronique à balayage (MEB) pour l'analyse chimique, et enfin mesures de résistivité électriques pour les propriétés physiques. La partie II-3, est dédiée aux différents résultats obtenus.

Enfin, dans la partie II-4, nous avons tracé le diagramme de phase du ternaires Sr-V-S en se basant sur ses binaires limitrophes et sur les résultats expérimentales obtenus.

***PARTIE I***

***ET ET E RI E 'TETA ISSEMENT ES  
DIAGRAMMES DE PHASES DES SYSTEMES  
TERNAIRES BASEE SUR LES BINAIRES  
LIMITOPHES.***

## I.1 Introduction

Un diagramme de phases permet de prédire, pour un mélange donné, la constitution des phases en présence, en équilibre les unes avec les autres.

Deux facteurs physiques ont une influence sur la nature et la composition des phases présentes : la température qui joue un rôle particulièrement important lors de la coulée et dans les modifications des propriétés mécaniques des alliages, et la pression qui est habituellement négligée car elle n'a d'influence qu'à des niveaux extrêmement élevés. La grande majorité des alliages comporte plus de trois éléments d'où l'appellation systèmes poly constitués. L'étude des diagrammes de phases de ces systèmes est très souvent une tâche lourde et demande énormément de moyens expérimentaux. La difficulté est d'autant plus grande que l'ordre du système est élevé. Notre travail étant consacré à l'étude des systèmes ternaires, nous avons consacré ce chapitre aux tracés des diagrammes de phases ternaire en se basant sur les binaires limitrophes.

## I.2 Mode de représentation des systèmes ternaires

Les diagrammes ternaires sont représentés dans l'espace par la combinaison de trois diagrammes binaires formant entre eux un prisme droit (figure I.1). Un point représentatif M se projette sur le triangle de base en m : la longueur mM mesure la température, les hauteurs abaissées de m sur les côtés du triangle les concentrations des trois constituants. Les sommets du triangle correspondent à ses constituants purs. Ce type de représentation constitue le diagramme polythermique du ternaire. Dans la pratique, il est plus commode de représenter le diagramme polythermique en projection sur le plan des compositions. Seules les nappes du liquidus sont projetées. Ceci permet une représentation simplifiée du système ternaire et des transformations invariantes [1].

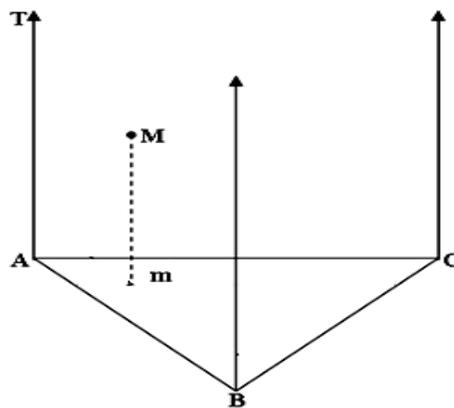
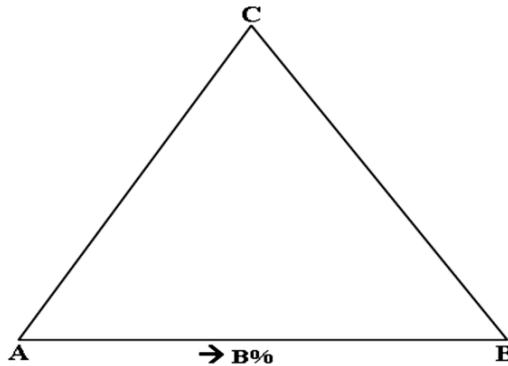
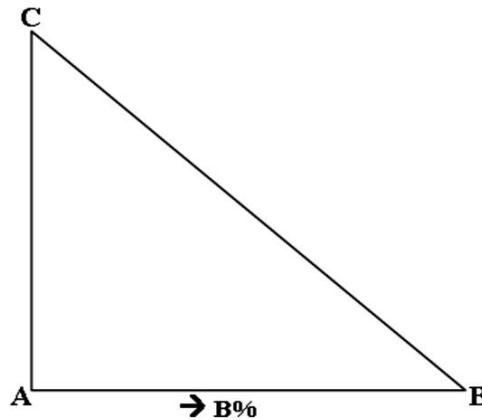


Figure I.1 : Mode de représentation des diagrammes ternaires

Si le diagramme est compliqué dans un des angles, il est avantageux de prendre comme base un triangle isocèle afin de dilater les échelles de concentration de deux éléments (figure I.2). Enfin, pour des cas où l'on ne s'intéresse qu'aux alliages riches en un élément A, on choisit souvent un triangle rectangle (figure I.3), ce qui revient à porter  $X_B$  et  $X_C$  en coordonnées cartésiennes à partir du point A.



**Figure I.2 :** Représentation des systèmes ternaires dans un triangle isocèle



**Figure I.3 :** Représentation des systèmes ternaires dans un triangle rectangle

### I.3. Détermination de la composition dans les systèmes ternaires

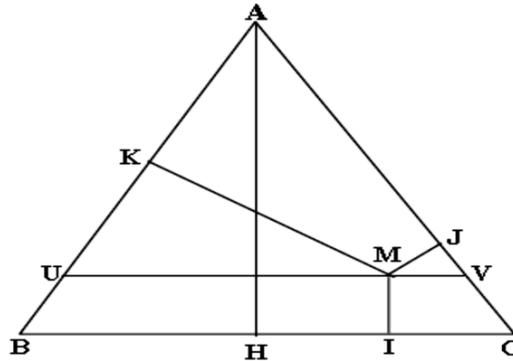
Une phase sera définie par ses concentrations  $X$ ,  $Y$ ,  $Z$  en chacun des éléments  $A$ ,  $B$  et  $C$  respectivement. Les concentrations sont liées par les relations:

En pourcentage :  $X + Y + Z = 100$

En fraction :  $X + Y + Z = 1$

La représentation la plus commode pour les concentrations, dans le plan horizontal, utilise une grille triangulaire équilatérale (figure I.4). Il existe plusieurs façons de lire les concentrations sur cette grille. Pour un point  $M$  par exemple, les compositions  $X$ ,  $Y$ ,  $Z$  en  $A$ ,  $B$  et  $C$  sont proportionnelle aux distances du point  $M$  aux côtés du triangle  $ABC$ .

Dans le triangle équilatéral  $ABC$ , la somme des trois distances du point  $M$  aux trois côtés ne dépend pas de la position du point  $M$  dans ce triangle, et qu'elle est égale à la hauteur  $AH$  de ce triangle (figure I.4) c'est la méthode des perpendiculaires [1].



**Figure I.4 :** Détermination de la composition d'un mélange  $M$  : Méthode des perpendiculaires

$$MI + MJ + MK = AH$$

Si cette longueur  $AH$  est prise pour unité de mesure, alors:

$$MI + MJ + MK = 1$$

Et :

$$X = MI \text{ (concentration en } A)$$

$$Y = MJ \text{ (concentration en } B)$$

$$Z = MK \text{ (concentration en } C)$$

$X$ ,  $Y$ , et  $Z$  sont les fractions massique ou atomiques de l'alliage représenté par le point  $M$ . Si l'on utilise les pourcentages, il faut multiplier ces valeurs par 100, et leur somme est égale à 100. Les lignes parallèles à un côté du triangle,  $BC$  par exemple, représentent l'ensemble des alliages qui ont la même composition en l'un des métaux ( $A$  dans l'exemple choisi). Sur ces parallèles, les points sont en effet tous équidistants du côté  $BC$ . Par exemple, les points de la ligne  $UV$  (figure I.4) représentent les alliages ayant tous la même teneur en  $A$ , mais des compositions variables en  $B$  et en  $C$ , depuis 0% de  $C$  en  $U$  (alliage de  $A$  et  $B$ ) jusqu'à 0% de  $B$  en  $V$  (alliage de  $A$  et  $C$ ). Pour graduer de telles lignes en composition de  $B$  et  $C$ , il est alors plus commode d'utiliser une représentation où les compositions en  $A$ ,  $B$  et  $C$  sont repère sur les

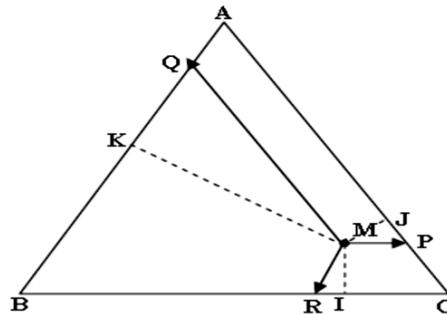
côtés du triangle (figure I.4). Sur les côtés correspondant aux alliages binaires  $AB$ ,  $AC$ , et  $BC$ , sont reportées les mêmes graduations que sur l'axe des concentrations d'un diagramme binaire normal. Si le point  $M$  (figure I.5) est mené sur les parallèles des trois côtés, il est alors possible de définir trois points  $P$ ,  $Q$ ,  $R$  tels que :

$$\frac{MR}{MI} = \frac{MQ}{MK} = \frac{MP}{MJ}$$

Comme :  $MR = CP$ ,  $MP = AQ$ ,  $MQ = BR$ . Ces relations deviennent :

$$\frac{CP}{MI} = \frac{AQ}{MJ} = \frac{BR}{MK}$$

Par conséquent  $MI$ ,  $MJ$  et  $MK$  sont respectivement proportionnels au concentration en  $A$ ,  $B$  et  $C$ , il apparaît finalement que :  $CP$ ,  $AQ$ ,  $BR$  sont aussi respectivement proportionnels aux teneurs en  $A$ ,  $B$  et  $C$  de l'alliage représenté par le point  $M$ . Par conséquent, pour lire la teneur de l'alliage représenté par un point  $M$ , en un élément donné, il faut mener par ce point la parallèle au côté opposé au sommet représentant cet élément, et lire cette teneur sur la graduation correspondant à cet élément [2,3].



**Figure I.5 :** Méthode de détermination de la composition d'un point  $M$  : méthodes des parallèles issus de  $M$ .

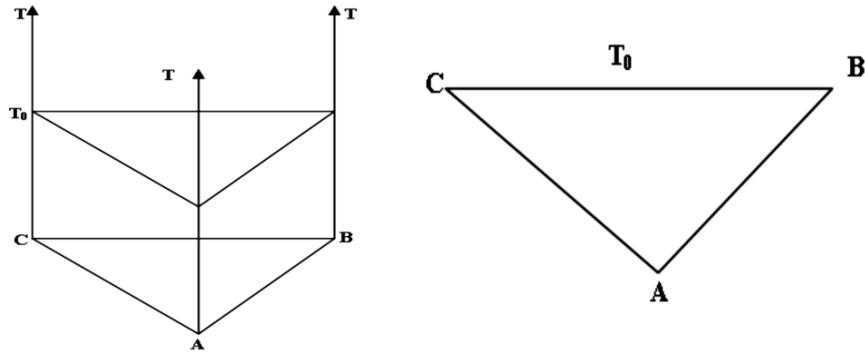
#### I.4. Méthodes d'étude des systèmes ternaires [4]

Le diagramme d'équilibre d'un système ternaire peut être établi soit par la méthode des coupes isoplèthes, soit par celle des coupes isothermes.

##### I.4.1. Coupes isothermes

Une coupe isotherme est l'intersection du diagramme polythermique avec un plan isotherme (figure I.6). Ce sont les coupes du diagramme parallèles au plan de composition, à une température imposée  $T_0$ . Dans le diagramme ternaire, ces coupes contiennent en vraie grandeur

les segments de conjugaison ou conoïdes. Elles représentent également en vraie grandeur les triangles triphasés et même les invariants eutectiques, péritectiques et quasi péritectiques qui sont situés dans les coupes planes isothermes du diagramme, à la température de l'équilibre invariant.

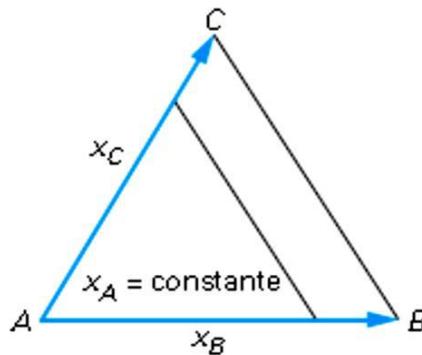


**Figure I.6 :** Section isotherme du diagramme polythermique

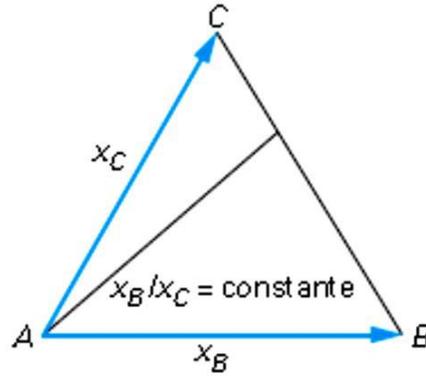
#### I.4.2. Coupes isopléthiques ou isoplèthes

La définition exacte du terme « coupe isoplèthe » d'un diagramme multiconstitué ne figure pas explicitement dans les ouvrages spécialisés. Le terme isoplèthe vient du grec « plèthore » qui signifie plénitude mais qui est pris ici au sens d'abondance constante d'un constituant. Au sens strict, la coupe isoplèthe d'un diagramme ternaire correspond donc à la condition imposée : fraction molaire  $x_i = \text{constante}$  ou fraction massique  $w_i = \text{constante}$ .

Une coupe isoplèthe d'un diagramme ternaire est toute coupe plane qui établit une relation linéaire entre deux variables de composition. Les coupes isoplèthes les plus utilisées en pratique sont, d'une part, les coupes parallèles à une face binaire du diagramme ( $x_i = \text{constante}$ ) et, d'autre part, celles qui passent par l'un des trois corps purs ( $X_J / X_K = \text{constante}$ ). Les figures I.7 et I.8 montrent les traces de ces coupes isoplèthes sur le triangle de composition.



**Figure I.7 :** Trace d'une coupe isoplèthe ( $X_A = \text{constante}$ ) dans un triangle de Gibbs.



**Figure I.8 :** Trace d'une coupe isoplèthe ( $x_B/x_C = \text{constante}$ ) dans un triangle de Gibbs.

### I.5. Règle des phases de GIBBS [3]

Un équilibre thermodynamique au sein d'un système élaboré avec  $C$  constituants indépendant peut s'établir avec  $\varphi$  phases en coexistence. L'équilibre est parfaitement défini si l'on connaît la composition chimique dans toutes les phases, la pression et la température, cela représente un total de  $\varphi(C-1)$  variables de composition chimique, et deux variables intensive  $P$  et  $T$ . Ces variables ne sont pas indépendantes, c'est ce que l'on appelle la règle de GIBBS qui dénombre parmi ces variables le nombre  $\nu$  de variables indépendantes. En effet, chaque équilibre individuel entre deux phases impose entre ces variables  $C$  équation indépendantes. avec  $\varphi$  phases au total on obtient ainsi  $C(\varphi-1)$  équations d'équilibre. La variance du système est donc :  $\nu = \varphi(C-1) + 2 - C(\varphi-1)$

Equation dans laquelle 2 représente les variables intensives pressions et température. Si l'on fixe la pression à une valeur constante  $P=P_0$  la variance diminue d'une unité.

$$\nu = c + 1 - \varphi$$

### I.6. Application de la règle des phases

Les variables intensives qui définissent l'état du système sont la température  $T$  et les concentrations  $X_A^i$  et  $X_B^i$  de deux éléments dans les diverses phases ( $X_C^i$  est automatiquement fixé puisque  $X_A^i + X_B^i + X_C^i = 1$ ).

Avec trois constituants la règle A B C des phases donne pour la variance

$$\nu = 4 - \varphi$$

est conduit donc à prévoir 4 cas seulement :

### 1- Domaine monophasé

La variance est égal à trois  $\nu = 3$  : dans tout les domaines où existe cette phase, on peut faire varier les deux concentrations  $X_A$  et  $X_B$  et la température de façon indépendante, sans modifier la nature de la phase considérée.

### 2- Domaine biphasé

La variance est égale à deux  $\nu = 2$ . Parmi les cinq variables  $T$ ,  $X_A^\alpha$ ,  $X_B^\alpha$ ,  $X_A^\beta$ ,  $X_B^\beta$  deux sont indépendantes.

Lorsque  $T$  restant constant,  $X_A^\alpha$  varie, les points  $S$  et  $L$  ou leur projections  $s$ ,  $l$  décrivent deux courbes conjuguées. Enfin, si  $T$  varie ces deux courbes engendrent deux *surfaces conjuguées*. On notera que la prévision de l'équilibre nécessite non seulement la connaissance de ces deux surfaces, mais encore dans chaque section isotherme.

### 3- Domaine triphasé

La variance est égale à un  $\nu = 1$ . Les domaines à trois phases ont un seul degré de liberté. Si l'on donne la température, les compositions des trois phases sont fixées : les points représentatifs  $a$   $b$   $c$  forment les trois sommets d'un triangle sur une section isotherme.

Pour un alliage de composition  $M$  située à l'intérieur de ce triangle, les proportions de chacune des phases sont données par la règle des aires (dans le cas des systèmes ternaires).

$$\text{Proportion } \alpha = \frac{\text{aire triangle } Mbc}{\text{aire triangle } abc}$$

### 4- Domaine quadriphasé

La variance est égale à zéro  $\nu = 0$ . Les compositions des quatre phases et la température sont fixes : le domaine se réduit à quatre points dans le diagramme. Il s'agit là d'un équilibre isotherme analogue au cas d'une réaction eutectique ou péritectique.

## I.7. Règles générales concernant les coupes isothermes ou verticales (isoplèthe) d'un diagramme ternaire

Prenons la relation de Palatnik et Landau :  $|\Delta\phi| = D - D_F$

🚦 Où:  $\underline{D}$ : la dimension géométrique du diagramme (2 pour un binaire  $T, X$  et 3 pour un ternaire  $T, X_A, X_B$ ).

🚦  $\underline{D}_F$ : la dimension d'une frontière (0 pour un point, 1 pour une ligne, 2 pour une aire, ...).

- ✚  $\Delta\phi$  : la différence du nombre de phases en équilibre dans deux domaines adjacents suivant une frontière  $D_F$ .

Pour une coupe isotherme ou verticale, on aura toujours  $D=2$  puisqu'il s'agit d'une coupe plane.

#### a- Cas des sections isothermes

- ✚ le passage d'un domaine monophasé à un domaine biphasé (ou inversement) se fait à travers une frontière dont la nature géométrique sera définie par :  $D_F=2-(2-1)=1$  cette frontière est donc une ligne.
- ✚ le passage d'un domaine biphasé à un domaine triphasé (ou inversement) se fait à travers une frontière définie par :  $D_F=2-(3-2)=1$  cette frontière est donc encore une ligne.
- ✚ le passage d'un domaine monophasé à un domaine triphasé sera tel que :  $D_F=2-(3-1)=0$ . Cette frontière est donc un point.

#### b- Cas des sections isoplèthes

Compte tenu des différents domaines de stabilité de phases, on peut arriver à des coupes plus complexes que les précédentes, laissent apparaître un nombre de phases qui peut varier de un à quatre. Ainsi :

- ✚ le passage d'un domaine monophasé à un domaine biphasé se fera à travers une ligne  $D_F=1$
- ✚ le passage d'un domaine monophasé à un domaine triphasé se fera par un point  $D_F=0$
- ✚ le passage d'un domaine biphasé à un domaine triphasé se fera à travers une ligne  $D_F=1$ .  
Le passage d'un domaine triphasé à un autre domaine triphasé se fera également par un point  $D_F=0$ . [3]

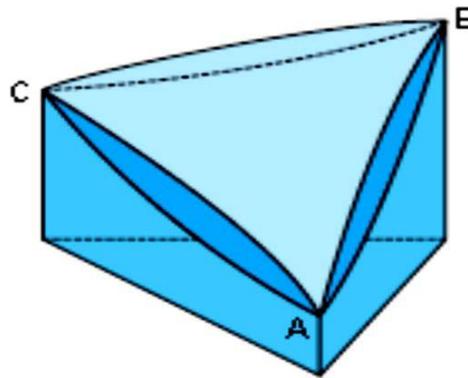
### I.8. Etude théorique de systèmes ternaires faisant intervenir des équilibres à trois et à quatre phases [3, 4]

Dans un système ternaire, quelles que soient la nature des binaires limitrophes on peut avoir au maximum trois à quatre phases en équilibre seules ces dernières engendrent des réactions invariantes

### I.8.1. Equilibres à trois phases

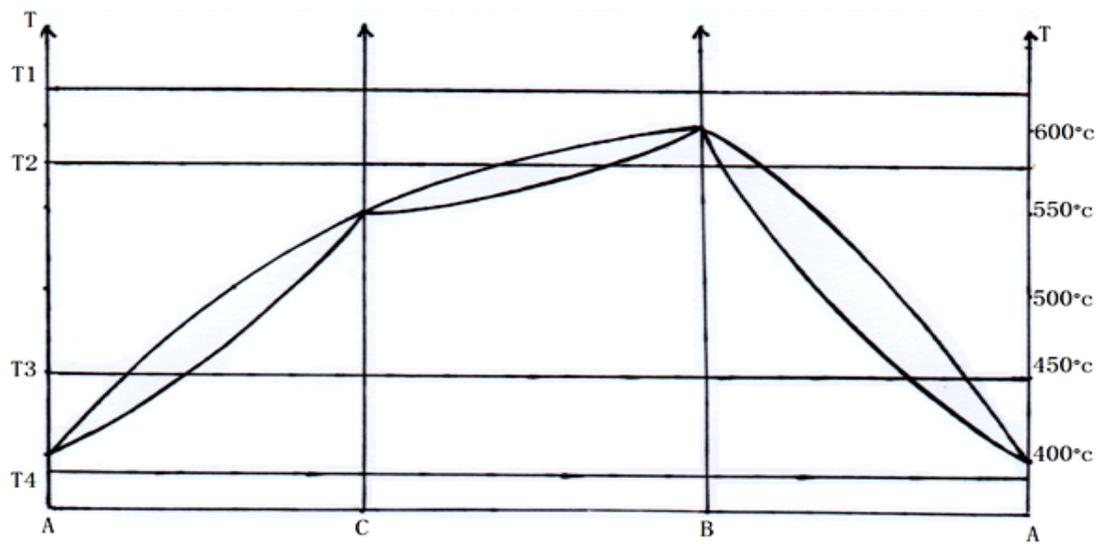
#### I.8.1.1. Systèmes ternaires dans les binaires limitrophe présentent trois fuseaux

Dans ce ternaire, les binaires limitrophes présentent chacun une solubilité illimitée. Les surfaces liquidus et solidus ternaires sont alors deux voiles qui s'appuient sur les trois fuseaux binaires limitrophes et se pincent sur les axes des corps purs aux trois points de fusion. La figure I.9 montre une vue cavalière d'un diagramme ternaire de solidification dans le cas où les phases solide et liquide forment chacune une solution homogène à toute composition i.e. miscibilité totale solide et liquide.

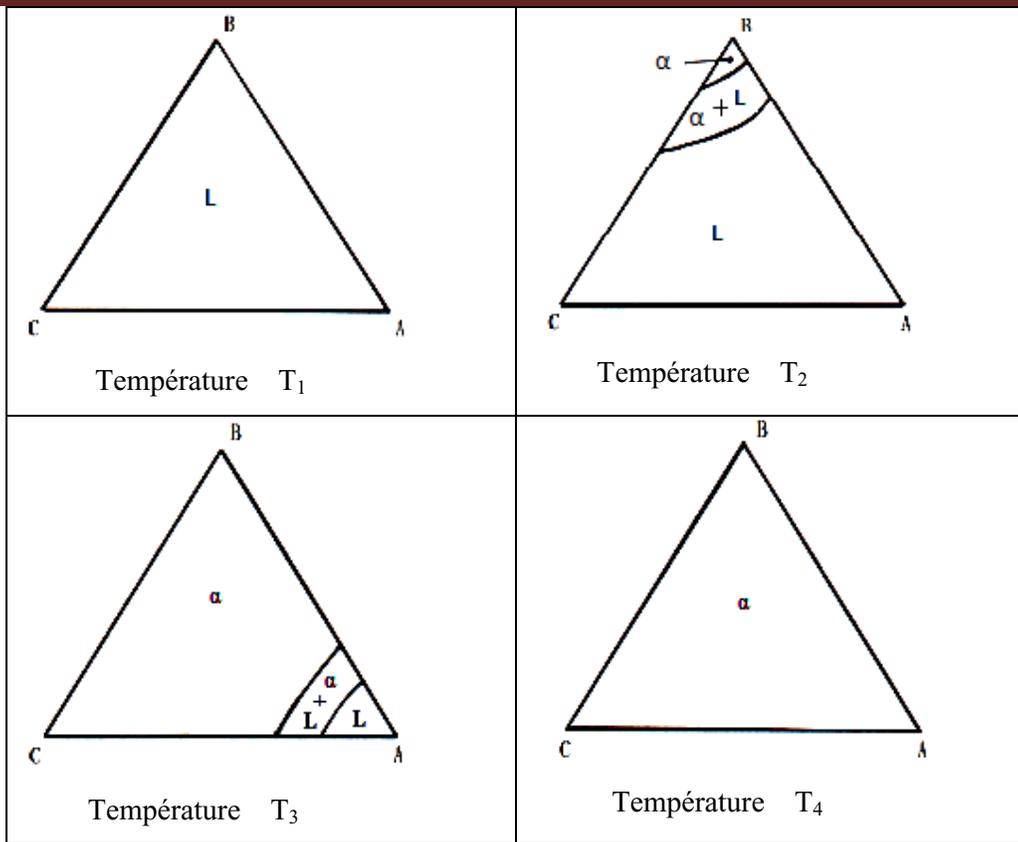


**Figure I.9 :** Vue cavalière d'un diagramme polythermique ternaire présente trois fuseaux [4]

La figure I.10 de binaires limitrophes des trois constituants purs A, B et C montre les différents domaines qui apparaissent dans le sens décroissant de la température et la figure I.11 permet d'observer l'évolution des équilibres depuis l'état liquide jusqu'à l'état solide.

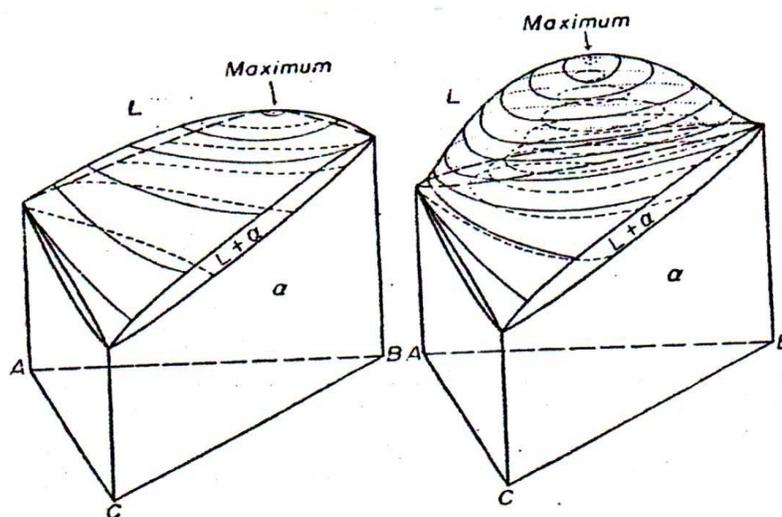


**Figure. I.10 :** coupes isothermes prises dans le sens décroissant de la température



**Figure I.11** : Évolution des coupes isothermes depuis l'état liquide jusqu'à l'état solide

Il existe un cas particulier lorsque les binaires limitrophes présentent une miscibilité totale aussi bien à l'état liquide que solide, il s'agit du cas où la nappe de liquidus s'élève au dessus des points de fusions des binaires. Ce cas est présenté sur la figure I.12.



**Figure I.12** : Cas où la nappe de liquidus présente un maximum [3]

Ce cas particulier engendre l'existence d'une phase solide ternaire alors que dans les trois binaires limitrophes sont à l'état liquide isotherme illustré par la figure I.13 le montre clairement.

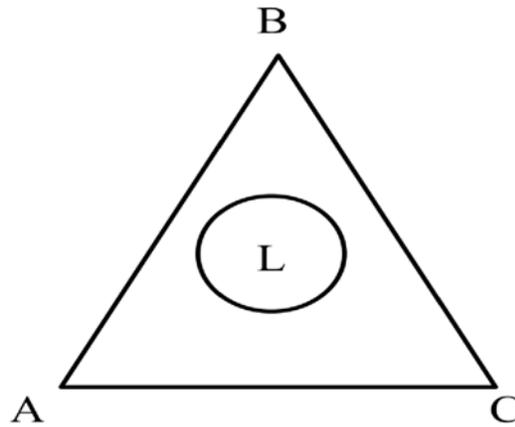


Figure I.13 : Isotherme coupant la nappe de liquidus.[3]

## I.8.2. Equilibres à trois phases

### I.8.2.1 Système ternaire dont les binaires limitrophes présentent un eutectique et deux fuseaux

La figure I.14 est une projection cavalière du type de diagramme engendré par ces interactions. Le système binaire ( $A, B$ ) présente un palier eutectique  $\alpha$  et  $\alpha'$  en équilibre avec le liquide  $E$ . Les binaires ( $A, C$ ) et ( $B, C$ ) ont chacun une solidification en un seul fuseau.

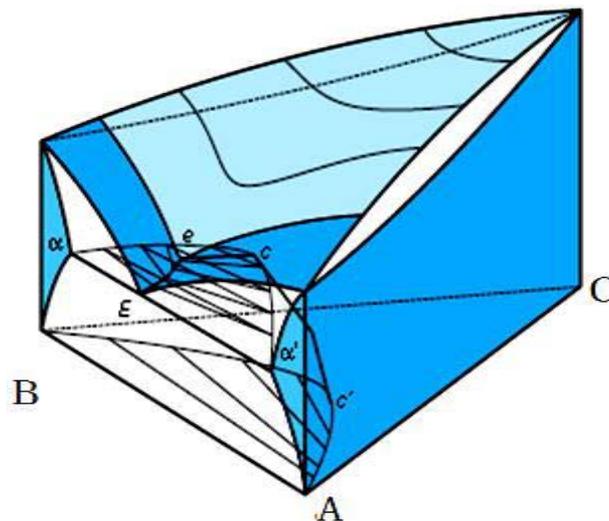
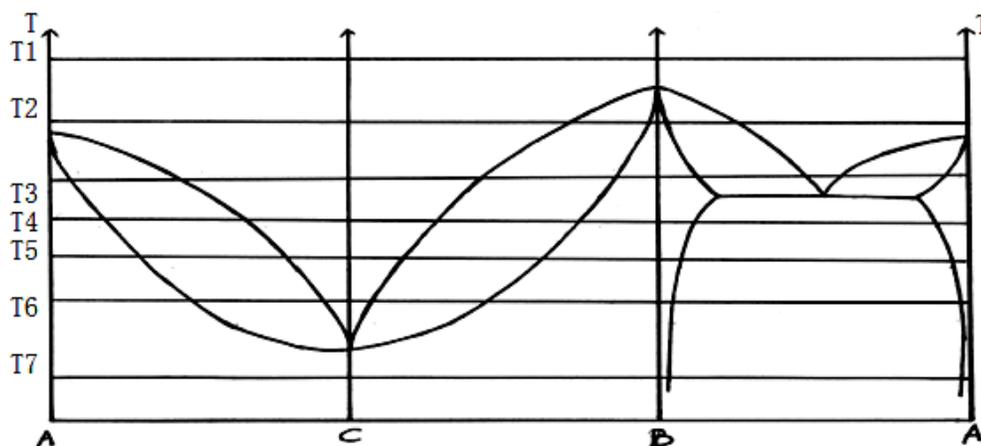
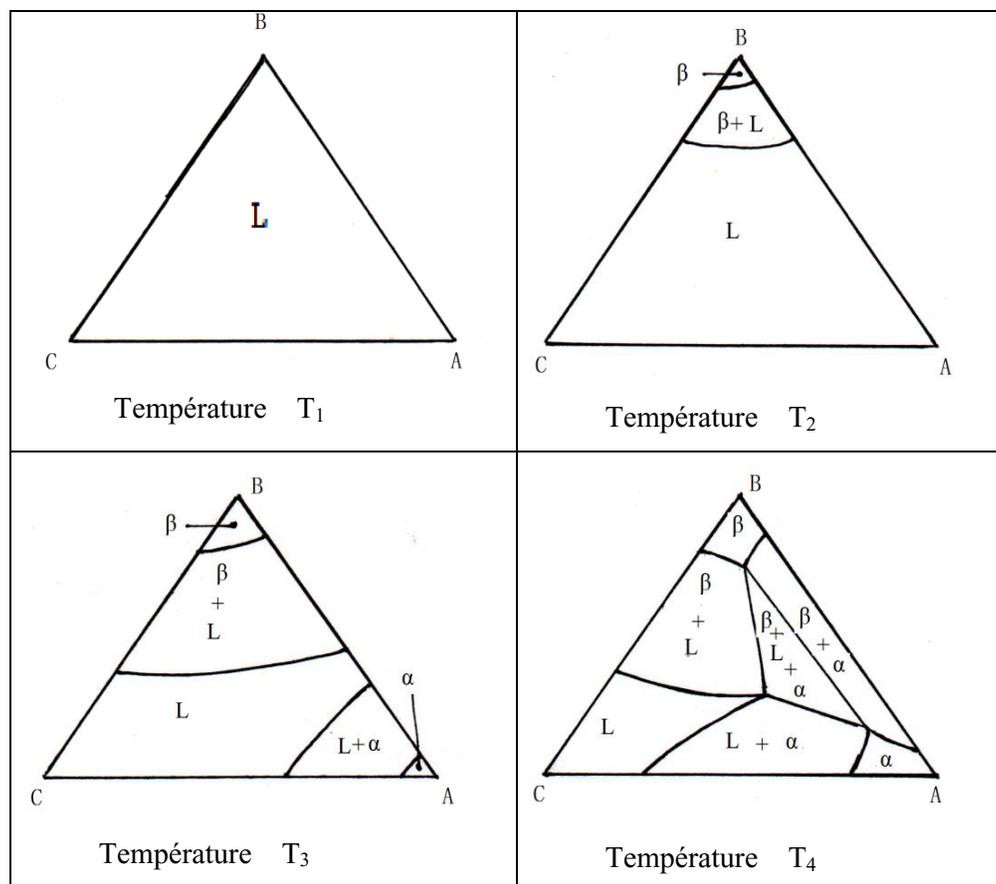


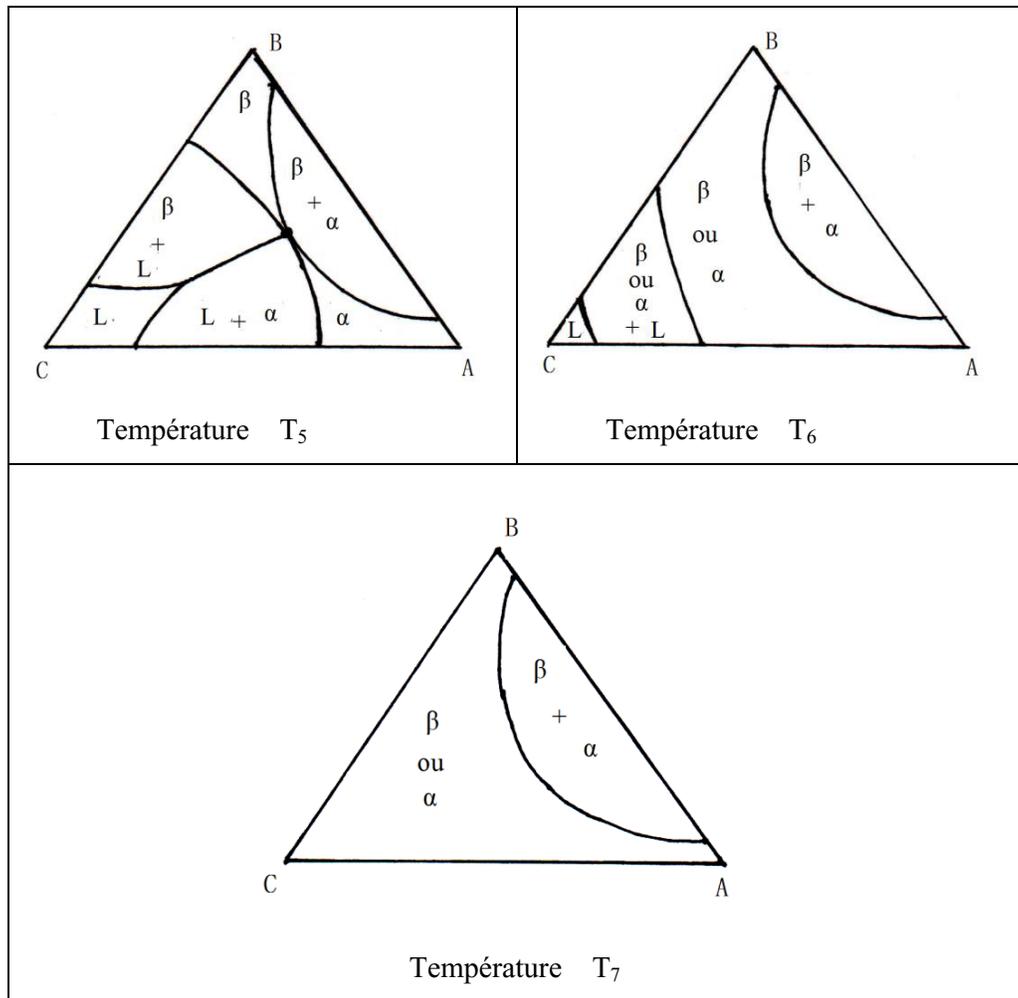
Figure I.14 : Vue cavalière d'un diagramme polythermique ternaire présente un eutectique et deux fuseaux [4]

Pour montrer les différents domaines qui apparaissent en fonction de la température sont exposés dans la figure I.15. La figure I.16 montre l'évolution des coupes isothermes du diagramme prises dans le sens décroissant de la température



**Figure. I.15 :** Binaires limitrophes pour le cas de deux fuseaux et un eutectique repère des isothermes.

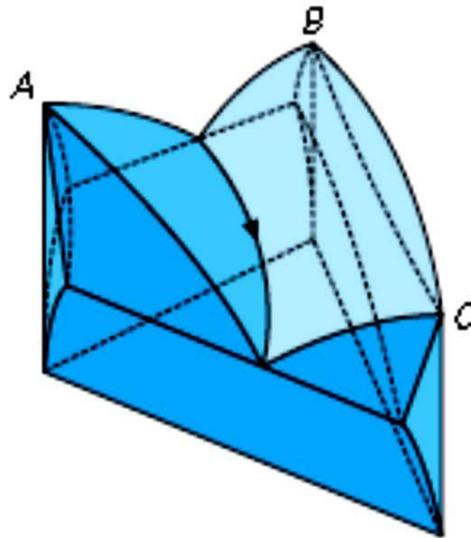




**Figure I.16 :** Évolution des coupes isothermes sur l'ensemble de l'intervalle de température de solidification (cas de deux fuseaux et un eutectique).[3]

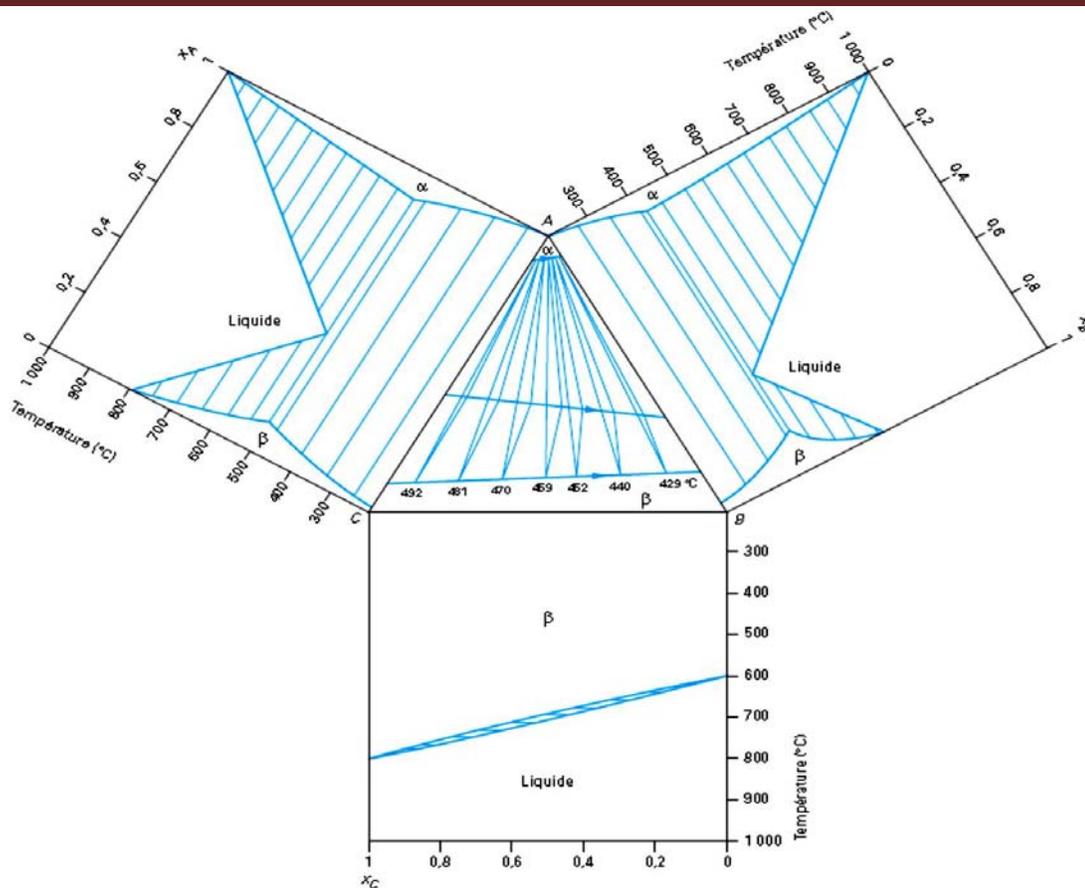
### I.8.2.2 Système ternaire dont les binaires limitrophes présentent deux eutectique et un fuseau

Les équilibres eutectiques (liquides  $\rightleftharpoons \alpha + \beta$ ) pénètrent dans les compositions ternaires: ils y engendrent un domaine triphasé monovariant. Le cas le plus simple est celui d'un système ternaire présentant sur deux faces binaires deux diagrammes eutectiques, dont les solutions solides sont isomorphes chacune à chacune, et sur la troisième face binaire un fuseau de solidification avec miscibilité totale solide et liquide. La figure I.17 est une représentation d'un tel diagramme en vue cavalière d'une vallée eutectique de type binaire balayant tout le diagramme ternaire depuis le binaire (A,B) jusqu'au binaire (A,C).



**Figure I.17 :** Vue cavalière d'un diagramme polythermique ternaire présente un fuseau et deux eutectique [4]

La figure I.18 en est une illustration numérique qui montre la projection des trois lignes monovariantes liquide,  $\alpha$  et  $\beta$  et des triangles triphasés sur le plan des compositions ternaires. On observe sur la projection des lignes monovariantes que l'équilibre monovariant (liquide +  $\alpha$  +  $\beta$ ) traverse tout le diagramme ternaire depuis le binaire  $AC$  (environ  $500^{\circ}\text{C}$ ) jusqu'au binaire  $AB$  (environ  $400^{\circ}\text{C}$ ). La surface liquidus se divise en deux voiles distincts qui se rejoignent le long d'une « vallée eutectique binaire ». Pour un alliage de composition située à l'aplomb du voile liquidus du côté  $A$  (par rapport à la vallée eutectique), la cristallisation primaire engendre la solution solide  $\alpha$ . Progressivement au cours du refroidissement le liquide s'appauvrit en constituant  $A$  et rejoint la vallée eutectique. À partir de cette composition et de cette température les deux solides  $\alpha$  et  $\beta$  syncristallisent en constituant eutectique biphasé. La solidification est complète lorsque la composition de l'alliage coupe la portion de surface solidus eutectique, formée d'un seul voile. La solidification serait semblable pour un alliage de composition située à l'aplomb du voile liquidus du côté  $B$ , mais avec la phase  $\beta$  comme solide primaire et enrichissement du liquide en constituant  $A$  jusqu'à rencontrer la vallée eutectique. Pour les compositions très riches en  $A$  ou très pauvres en  $A$ , la cristallisation primaire peut être totale, soit que l'alliage se situe à l'aplomb de la surface  $\alpha$  et coupe le solidus  $\alpha$ , ou à l'aplomb de la surface  $\beta$  sur la projection.



La figure I.18 : simulation d'un diagramme ternaire présente deux eutectique et un fuseau [4]

Pour montrer les différents domaines qui apparaissent en fonction de la température sont exposée dans la figure I.19 où la figure I.20 montre l'évolution des coupes isothermes du diagramme depuis 700 jusqu'à 300°C.

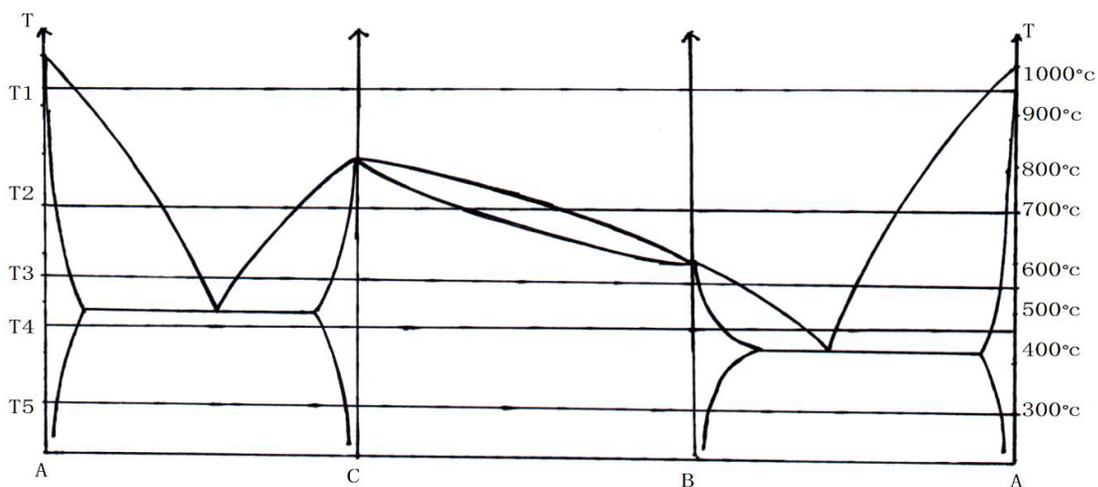
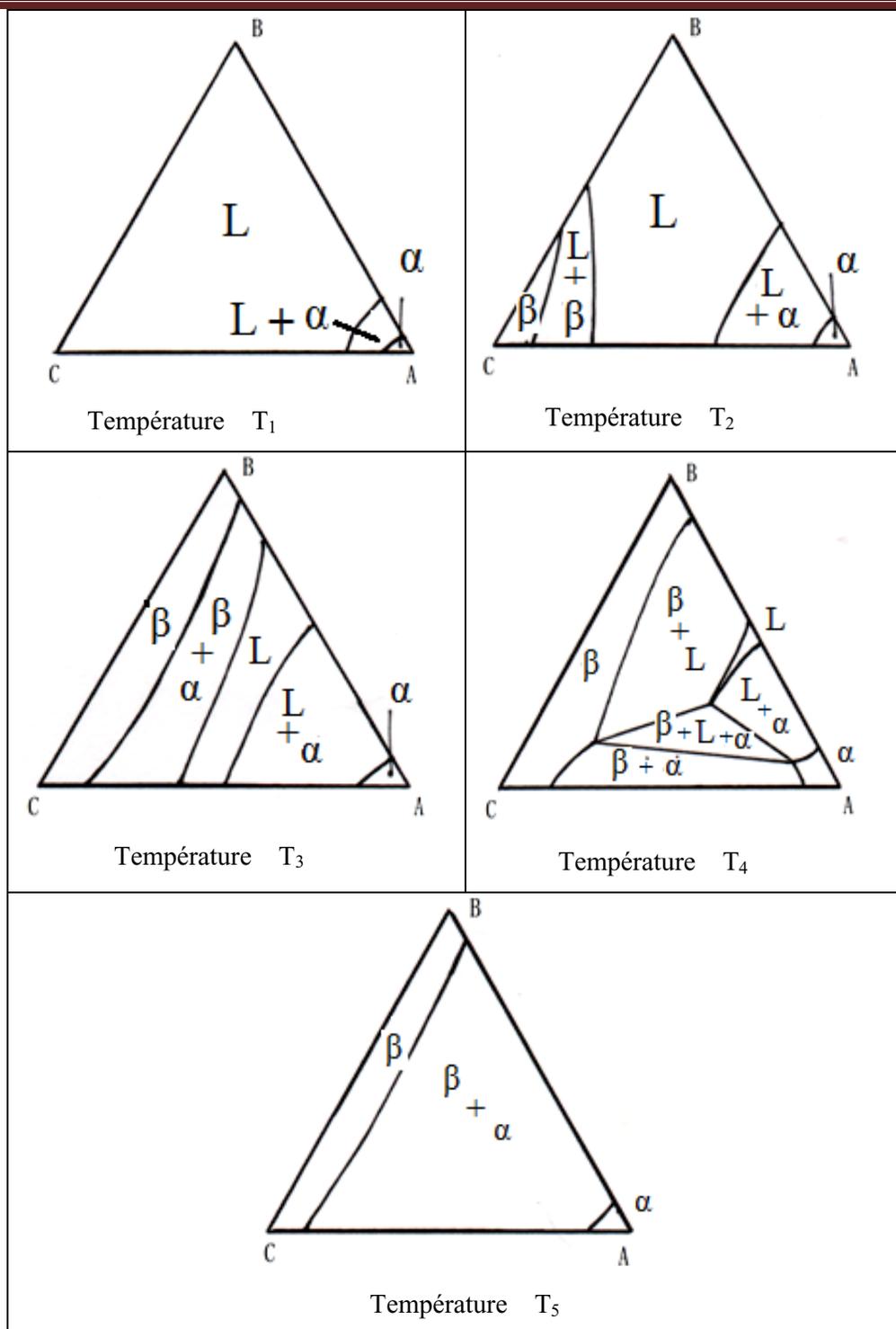


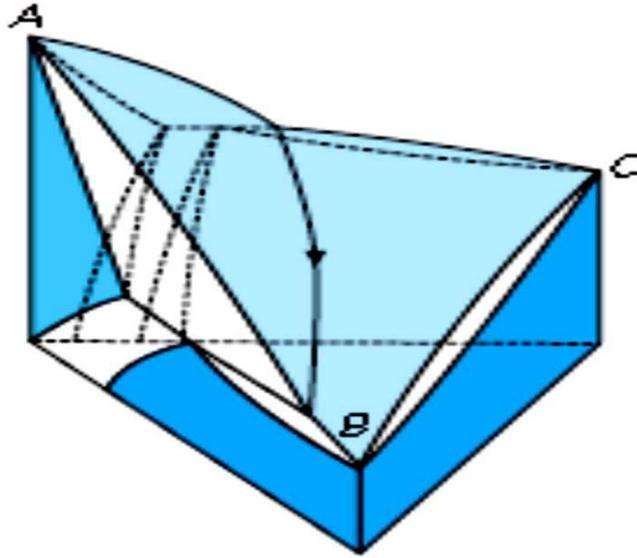
Figure. I.19 : coupe isothermes prise dans le sens décroissant de la température



**Figure I.20** : Évolution des coupes isothermes sur l'ensemble de l'intervalle de température de solidification. [3]

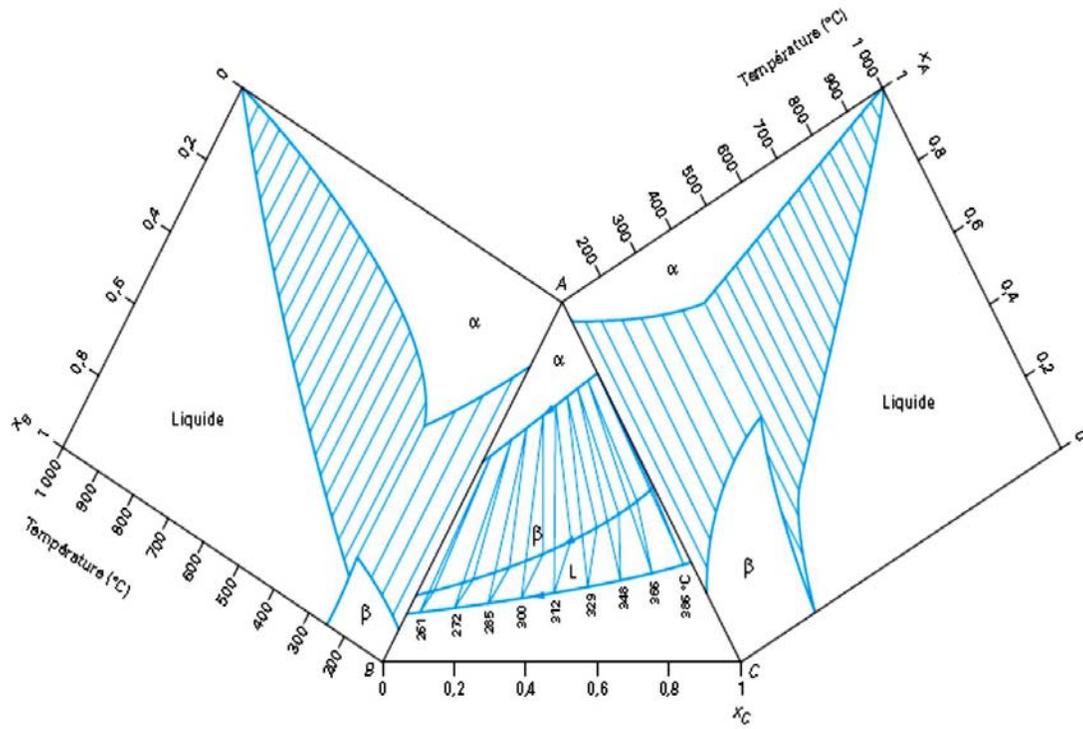
### I.8.2.3 Système ternaire dont les binaires limitrophes présentent deux péritectique et un fuseau

La Figure I.21 est une vue cavalière d'un équilibre monovariant péritectique de type binaire balayant tout le diagramme ternaire depuis le binaire  $(A, B)$  et  $(A, C)$  à travers le diagramme ternaire.



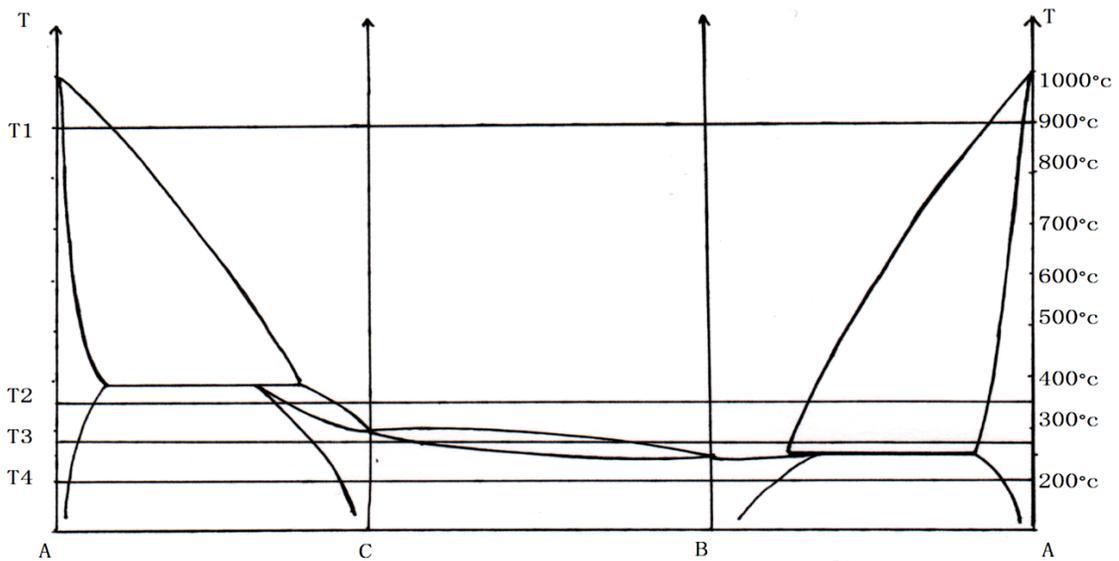
**Figure I.21 :** Vue cavalière d'un diagramme polythermique ternaire présentant deux péritectique et un fuseau [4]

Les températures de fusion des corps purs sont 1000, 250 et 300°C, respectivement pour  $A$ ,  $B$  et  $C$ . Figure I.22 montre les trois lignes monovariantes de l'équilibre ( $\alpha + \beta +$  liquide) en projection sur le triangle de composition. Les triangles triphasés isothermes ont une aire décroissante en se rapprochant des deux faces binaires  $(A, B)$  et  $(A, C)$ . Ils se réduisent progressivement à deux paliers parallèles chacun à l'une des faces binaires. Autour du triangle de composition ternaire, on a rabattu les deux diagrammes péritectiques binaires  $(A, B)$  et  $(A, C)$  qui contiennent les extrémités des lignes de l'équilibre monovariant sur les deux paliers binaires. Le diagramme binaire  $(B, C)$  à un seul fuseau de solidification très mince n'est pas représenté.

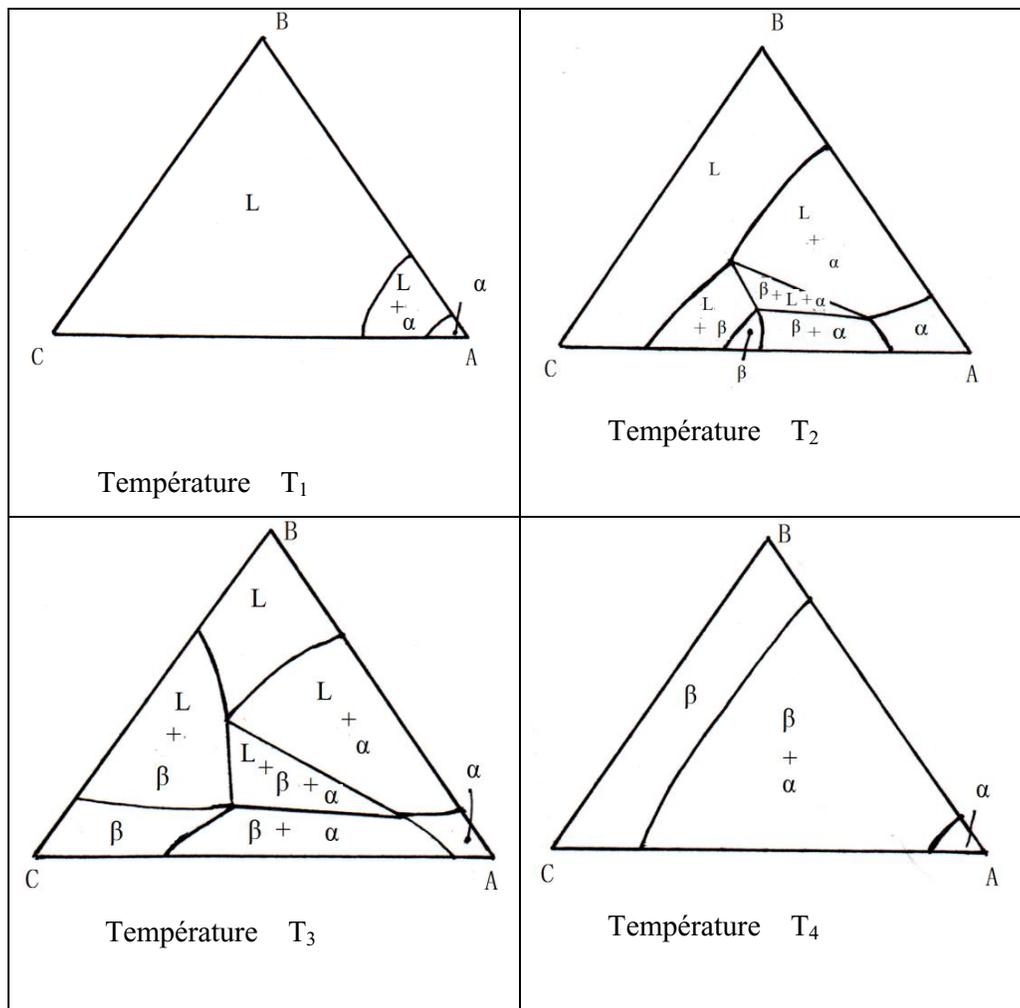


**Figure I.22:** simulation d'un diagramme ternaire présentant deux péritectiques et un fuseau [4]

Pour montrer les différents domaines qui apparaissent en fonction de la température sont exposée dans la Figure I.23 où la Figure I.24 montre l'évolution des coupes isothermes du diagramme prises dans le sens décroissant de la température



**Figure. I.23 :** coupe isothermes prise dans le sens décroissant de la température

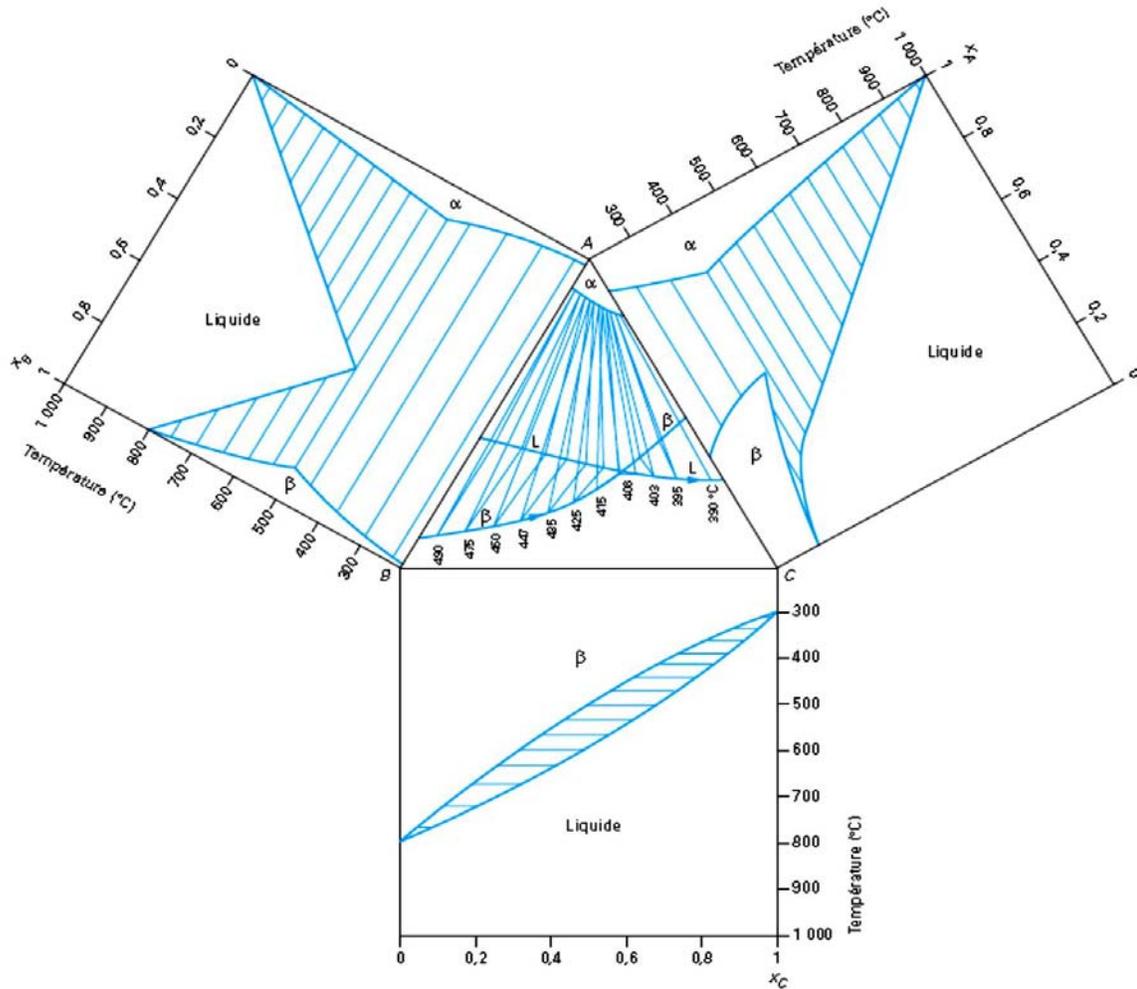


**Figure I.24** : Évolution des coupes isothermes sur l'ensemble de l'intervalle de température de solidification. [3]

#### I.8.2.4 Système ternaire dont les binaires limitrophes présentent un eutectique et un fuseau

Un équilibre monovariant eutectique  $L \rightleftharpoons \alpha + \beta$  peut se transformer en équilibre péritectique  $L + \alpha \rightleftharpoons \beta$ , ou inversement, par simple changement de composition de l'alliage ternaire. Il suffit pour cela que la ligne du liquide croise celle de la phase  $\beta$ . La Figure I.25 est une simulation de cette transition, où les températures de fusion de corps purs sont 1 000, 800 et 300 °C, respectivement pour  $A$ ,  $B$  et  $C$  cette figure montre le rabattement des trois diagrammes binaires limitrophes autour de la projection des lignes monovariantes sur le triangle des compositions : le binaire ( $A, B$ ) est eutectique, le binaire ( $A, C$ ) péritectique et le

binaire  $(B, C)$  présente un unique fuseau de solidification. Lors de la transition eutectique-péritectique les sommets  $\beta$  et  $L$  du triangle triphasé sont situés de part et d'autre du point de croisement (qui n'est pas une intersection) des lignes monovariantes  $\beta$  et  $L$ .



**Figure I.25:** Simulation de la transition eutectique-péritectique d'un équilibre monovariant traversant un ternaire depuis le binaire  $(A, B)$  eutectique jusqu'au binaire  $(A, C)$  péritectique

[4]

Pour montrer les différents domaines qui apparaissent en fonction de la température sont exposée dans la figure I.26 où la figure I.27 montre l'évolution des coupes isothermes du diagramme prises dans le sens décroissant de la température.

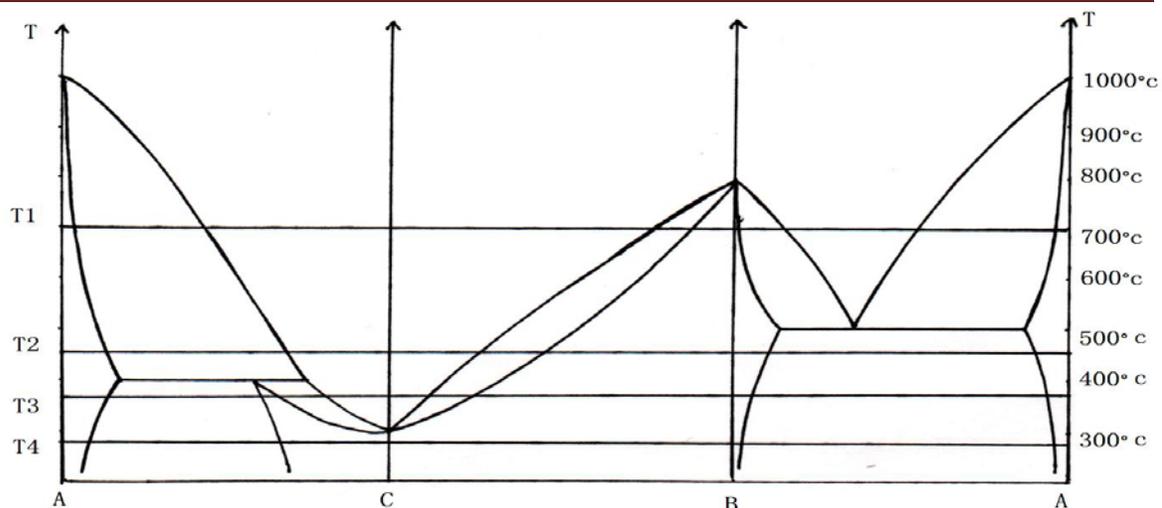


Figure. I.26 : coupe isothermes prise dans le sens décroissant de la température

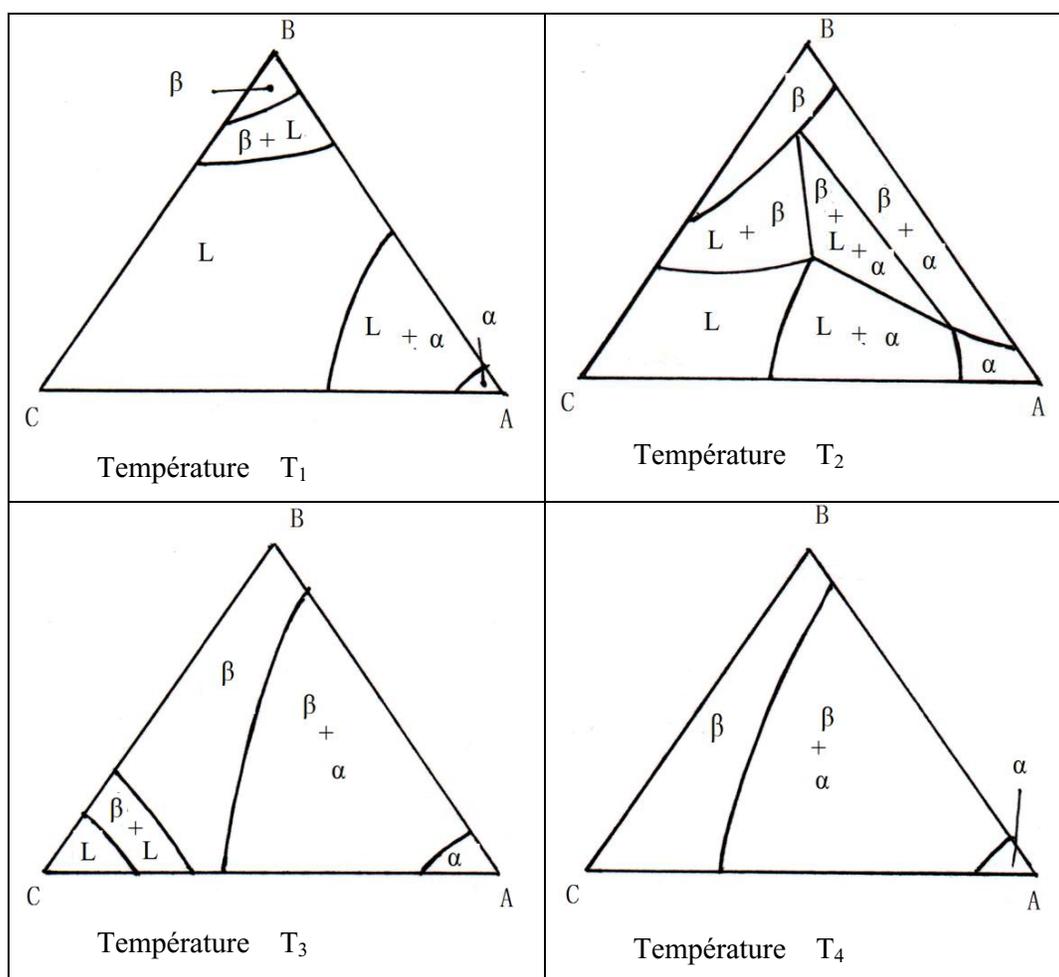


Figure I.27 : Évolution des coupes isothermes sur l'ensemble de l'intervalle de température de solidification. [3]

## I.9. Equilibre à quatre phases

### I.9.1. Invariants ternaires

Le système quadriphasé est invariant, et correspond dans le diagramme à un plan horizontal (l'axe des températures étant vertical) situé à la température invariante. Il existe quatre points représentatifs déterminant les phases en équilibre et se trouvant sur ce plan. Ces phases s'inscrivent dans un plan isotherme unique, et il forme soit un quadrilatère isotherme convexe lorsque chaque phase est extérieure au triangle formé par les trois autres, soit un triangle avec un point intérieur relié aux trois sommets par trois conodes appelé quadrilatère concave. Dans le quadrilatère concave, la transformation est de type eutectique ou péritectique (figure I.28.a). Dans le quadrilatère convexe, la transformation est transitoire ou intermédiaire (figure I.28.b) [5].

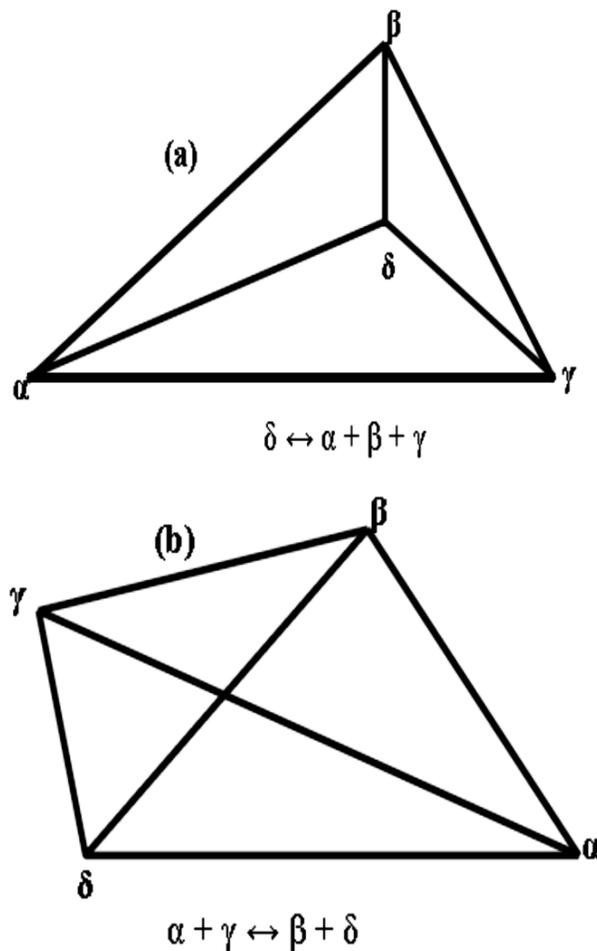


Figure I.28 : Invariants ternaires [5]

### I.9.2. Types de transformations ternaires

Lorsque la variance est nulle, on est en présence d'un équilibre invariant à quatre phases ( $v = 3 + 1 - 4$ ). Suivant la nature de ces phases (solide, liquide ou gaz) on peut avoir une multitude de réactions réparties en trois classes.

Dans le tableau I-1, nous n'avons présenté les équilibres faisant intervenir les liquides et les solides avec les trois types de transformation invariante [2].

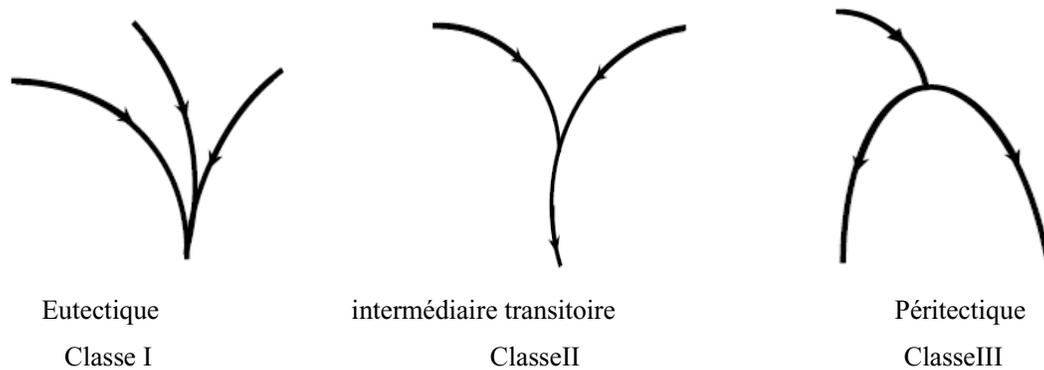
Classe I	Classe II	Classe III
$S \leftrightarrow L_1 + L_2 + L_3$	$S + L_1 \leftrightarrow L_2 + L_3$	$S + L_1 + L_2 \leftrightarrow L_3$
$S \leftrightarrow L_1 + L_2 + \alpha$	$S + L_1 \leftrightarrow L_2 + \alpha$	$S + L_1 + L_2 \leftrightarrow \alpha$
$S \leftrightarrow L_1 + \alpha + \beta$	$S + L_1 \leftrightarrow \alpha + \beta$	$S + L_1 + \alpha \leftrightarrow L_2$
$S \leftrightarrow \alpha + \beta + \gamma$	$S + \alpha \leftrightarrow L_1 + L_2$	$S + L_1 + \alpha \leftrightarrow \beta$
$L_1 \leftrightarrow S + L_2 + L_3$	$S + \alpha \leftrightarrow L_1 + \beta$	$S + \alpha + \beta \leftrightarrow L_1$
$L_1 \leftrightarrow S + L_2 + \alpha$	$S + \alpha \leftrightarrow \beta + \gamma$	$S + \alpha + \beta \leftrightarrow \gamma$
$L_1 \leftrightarrow S + \alpha + \beta$	$L_1 + L_2 \leftrightarrow L_3 + L_4$	$L + L_2 + L_3 \leftrightarrow S$
$L_1 \leftrightarrow \alpha + \beta + \gamma$	$L_1 + L_2 \leftrightarrow L_3 + \alpha$	$L_1 + L_2 + L_3 \leftrightarrow L_4$
$L_1 \leftrightarrow L_2 + L_3 + L_4$	$L_1 + L_2 \leftrightarrow \alpha + \beta$	$L_1 + L_2 + L_3 \leftrightarrow \alpha$
$L_1 \leftrightarrow L_2 + L_3 + \alpha$	$L_1 + L_2 \leftrightarrow S + L_3$	$L_1 + L_2 + \alpha \leftrightarrow S$
$L_1 \leftrightarrow L_2 + \alpha + \beta$	$L_1 + L_2 \leftrightarrow S + \alpha$	$L_1 + L_2 + \alpha \leftrightarrow L_3$
$\alpha \leftrightarrow S + L_1 + L_2$	$L_1 + \alpha \leftrightarrow S + L_2$	$L_1 + L_2 + \alpha \leftrightarrow \beta$
$\alpha \leftrightarrow S + L_1 + \beta$	$L_1 + \alpha \leftrightarrow S + \beta$	$L_1 + \alpha + \beta \leftrightarrow S$
$\alpha \leftrightarrow S + \beta + \gamma$	$L_1 + \alpha \leftrightarrow L_2 + L_3$	$L_1 + \alpha + \beta \leftrightarrow L_2$
$\alpha \leftrightarrow \beta + \gamma + \delta$	$L_1 + \alpha \leftrightarrow L_2 + \beta$	$L_1 + \alpha + \beta \leftrightarrow \gamma$
$\alpha \leftrightarrow L_1 + L_2 + L_3$	$L_1 + \alpha \leftrightarrow \beta + \gamma$	$\alpha + \beta + \gamma \leftrightarrow S$
$\alpha \leftrightarrow L_1 + L_2 + \beta$	$\alpha + \beta \leftrightarrow S + L_1$	$\alpha + \beta + \gamma \leftrightarrow L_1$
$\alpha \leftrightarrow L_1 + \beta + \gamma$	$\alpha + \beta \leftrightarrow S + \gamma$	$\alpha + \beta + \gamma \leftrightarrow \delta$
	$\alpha + \beta \leftrightarrow L_1 + L_2$	
	$\alpha + \beta \leftrightarrow L + \gamma$	
	$\alpha + \beta \leftrightarrow \gamma + \delta$	

**Tableau I-1 :** Différents types d'équilibre ternaires à quatre phases (solide-liquide). [5]

La disposition des courbes monovariantes sur le plan des compositions se subdivise en trois classes :

- ✚ Classe I : une eutexie ternaire entre le liquide et les trois solides  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$  :  
 $\text{Liq} \leftrightarrow \alpha + \beta + \gamma$
- ✚ Classe II : une transformation intermédiaire (transitoire) définie par la réaction :  
 $\text{Liq} + \alpha \leftrightarrow \beta + \gamma$
- ✚ Classe III : le domaine concernant la phase  $\gamma$  est alors en dessous de la température invariante, une péritexie groupera un solide  $\gamma$  et deux autres solides ( $\beta + \alpha$ ) avec le liquide :  $\text{Liq} + \beta + \alpha \leftrightarrow \gamma$

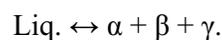
La figure I.29 présente l'allure des lignes monovariantes suivant les trois classes d'invariants ternaires [3].



**Figure I.29** : Disposition des courbes monovariantes sur le plan des compositions suivant les invariants ternaires. [3]

### I.9.2.1. Eutectique invariant ternaire [3-5]

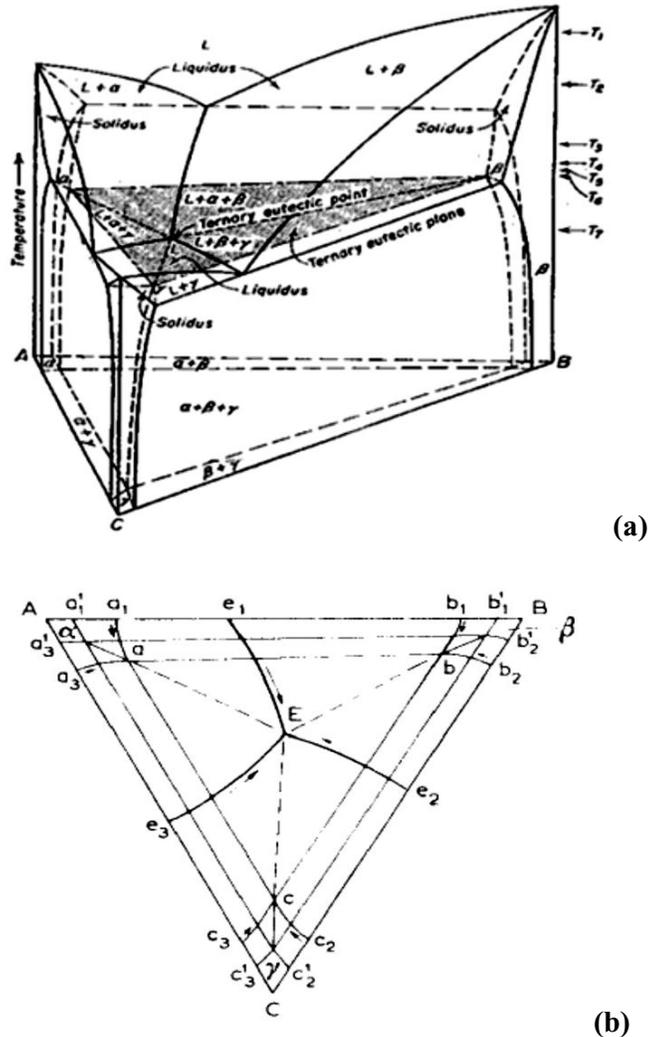
Lorsque trois vallées de liquide eutectique monovariant :  $\text{L} \leftrightarrow \alpha + \beta$ ,  
 $\text{L} \leftrightarrow \beta + \gamma$ ,  $\text{L} \leftrightarrow \gamma + \alpha$  convergent en une composition ternaire, il existe en ce point un liquide en équilibre simultané avec trois phases solides. L'application de la règle des phases donne alors  $v = 0$  : cet équilibre est donc aussi isotherme et les quatre phases en équilibre sont chacune de composition fixe. Si la composition du liquide est située à l'intérieur du triangle formé par les trois phases solides, l'extraction de la chaleur du système engendre la cristallisation simultanée des trois phases solides, selon la relation schématique :



C'est un équilibre eutectique ternaire. Il s'agit d'un équilibre tout à fait semblable à l'équilibre eutectique des systèmes binaires; le degré de liberté supplémentaire introduit par la

présence du troisième constituant est compensé par la présence d'une phase solide supplémentaire. Dans la figure I.30 l'invariant eutectique est représenté dans l'espace (a) et la projection des lignes monovariantes sur le plan des compositions (b).

Le point eutectique ternaire E situé à l'intérieur du triangle abc, ainsi, les points a, b, c et E correspondant aux compositions des phases  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  et le liquide à la température  $T_E$ .



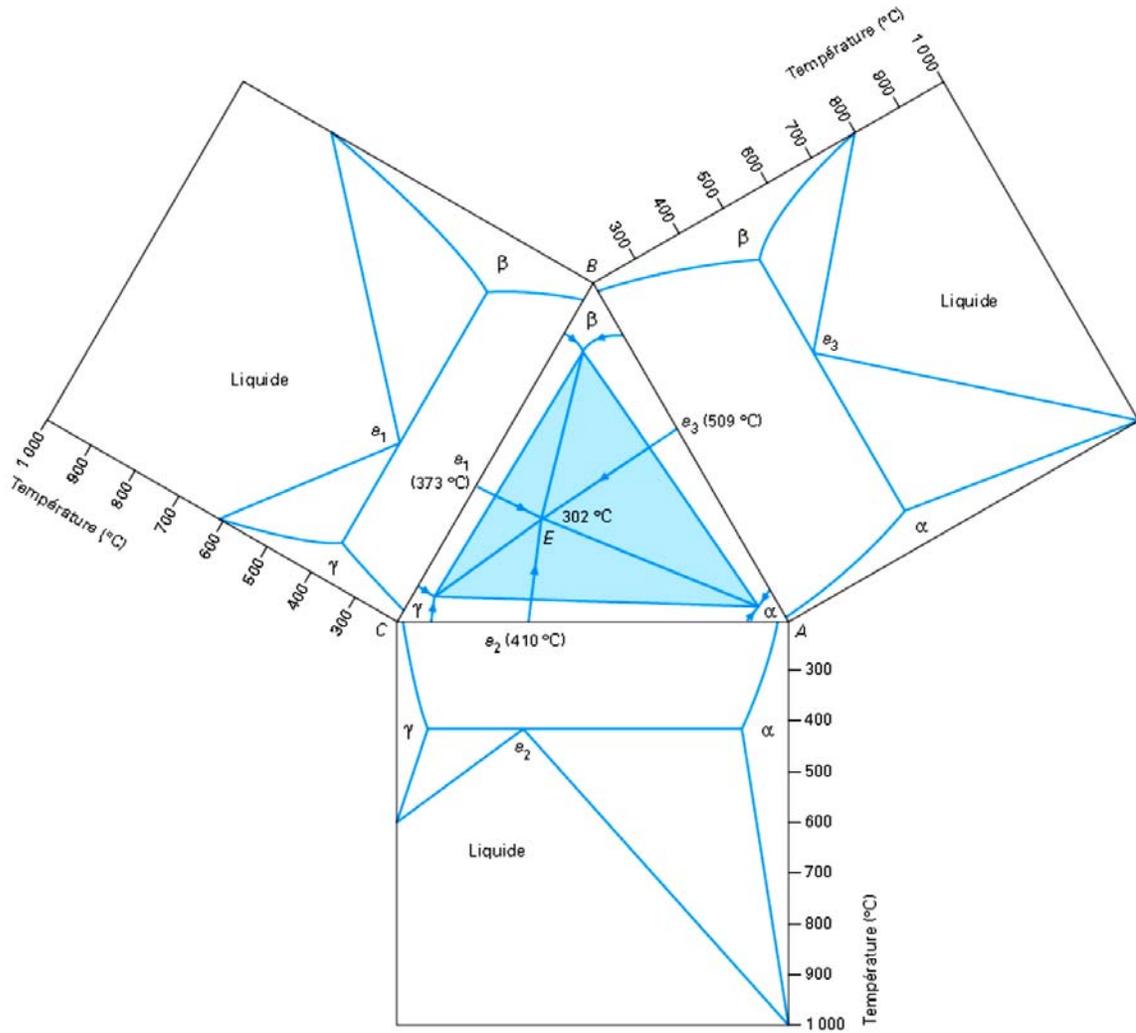
**Figure I.30 : L'eutexie ternaire [5]**

(a) : Réaction eutectique dans le diagramme polythermique

(b) : Réaction eutectique en projection sur le plan des compositions

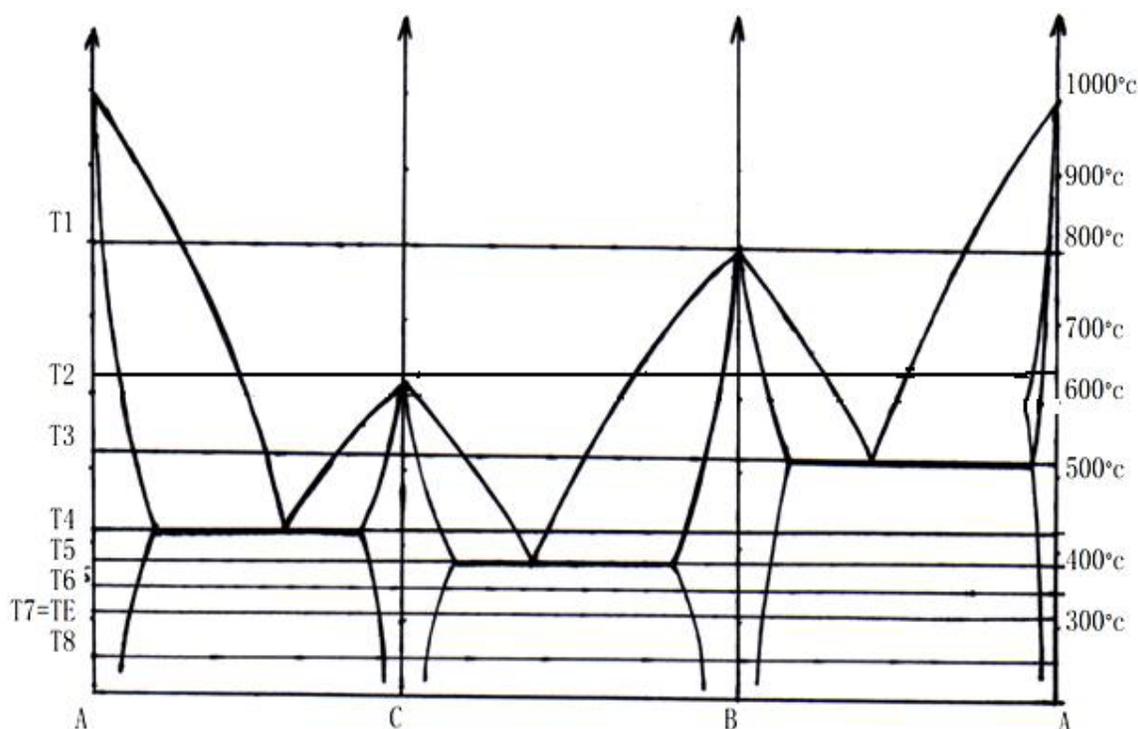
La figure I.31 montre la projection ternaire du diagramme de solidification. Les trois diagrammes binaires sont rabattus autour des côtés binaires du triangle des compositions. On observe sur la projection ternaire les lignes monovariantes eutectiques aboutissant à l'équilibre invariant ternaire. Le liquidus est composé de trois voiles distincts ( $Ae_2 Ee_3$ ,  $Be_3 Ee_1$  et  $Ce_1$

$Ee_2$ ) qui se soudent au fond des trois vallées des liquides eutectiques monovariants ( $e_1E$ ,  $e_2E$ , et  $e_3E$ ). Chaque voile liquidus représente la cristallisation primaire d'une des trois solutions solides  $\alpha$ ,  $\beta$ , ou  $\gamma$ .



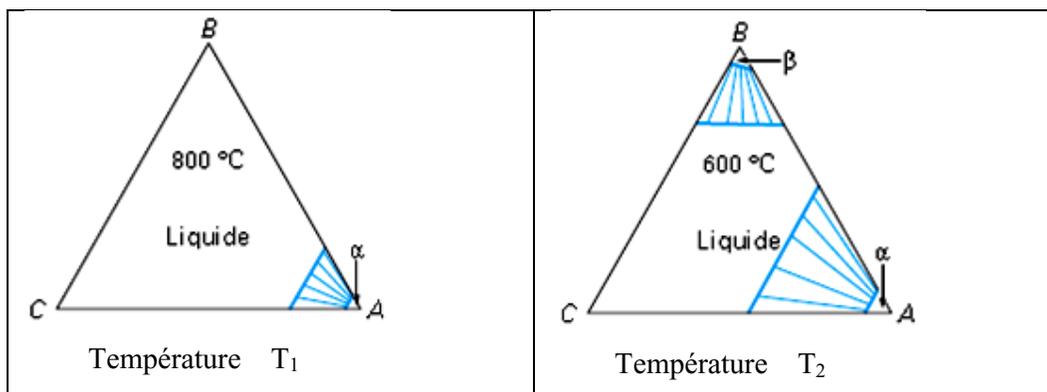
**Figure I.31 :** Simulation d'un invariant eutectique ternaire : liquide  $\rightleftharpoons$   $\alpha + \beta + \gamma$  [4]

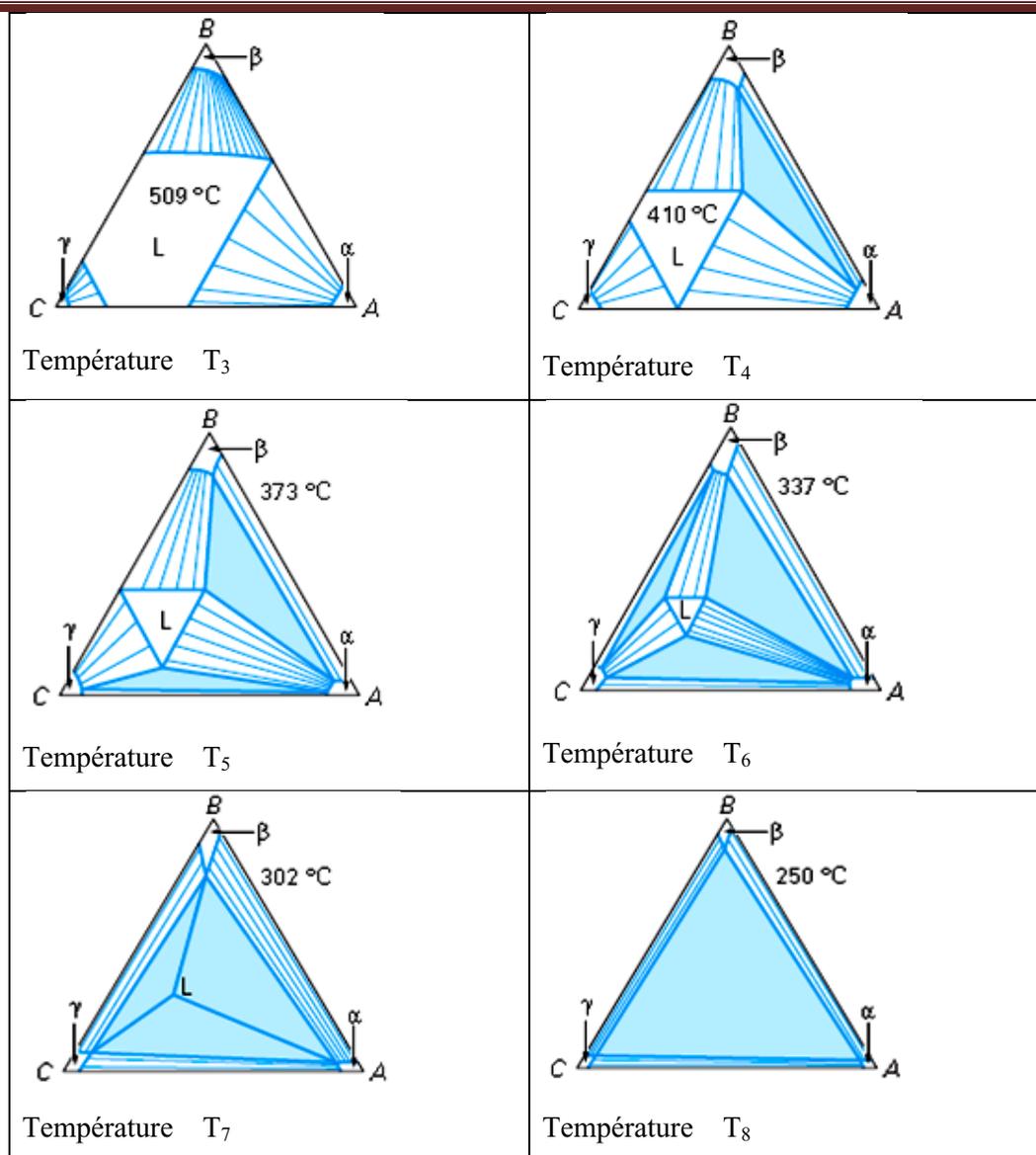
Pour montrer les différents domaines qui apparaissent en fonction de la température sont exposés dans la figure I.32 qui présente les binaires limitrophes.



**Figure I.32 :** coupe isothermes prise dans le sens décroissant de la température

La figure I.33 montre l'évolution des coupes isothermes du diagramme depuis 800 jusqu'à 250°C. Quatre de ces coupes correspondent aux températures eutectiques binaires (509,410,373°C) et ternaire (302°C). A 337°C, le liquide n'occupe plus qu'un petit triangle mixtiligne central dont les côtes bordent trois domaines biphasés et dont les sommets sont opposés à trois triangles triphasés. A la température eutectique ternaire ces domaines biphasés (liquides +solide) se réduisent à trois conodes ( $L_\alpha$ ,  $L_\beta$ ,  $L_\gamma$ ). Cet invariant ternaire fait intégralement partie de la surface solidus : en dessous de 302°C le triangle central, qui occupe presque tout le diagramme, représente le mélange des trois solides ( $\alpha + \beta + \gamma$ ).

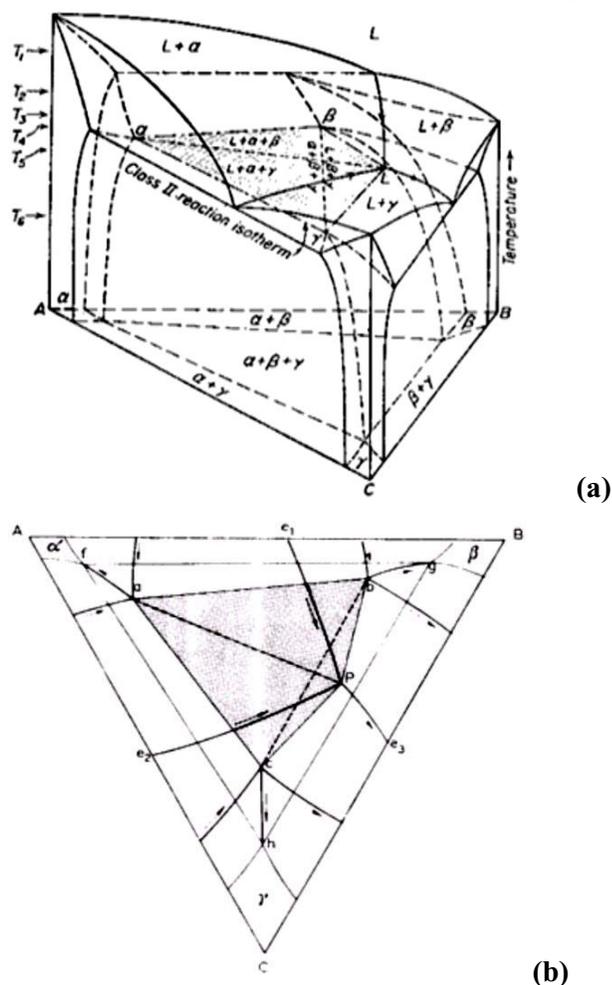




**Figure I.33 :** Évolution des coupes isothermes sur l'ensemble de l'intervalle de température de solidification [4]

### I.9.2.2. Invariant transitoire (ou intermédiaire) ternaire

Cet invariant représente également l'équilibre de trois solutions solides avec un liquide. Le diagramme polythermique et la projection sur le plan des compositions sont illustrés sur la figure I.34



**Figure I.34 :** La transformation transitoire [5]

(a) : Réaction transitoire dans le diagramme polythermique

(b) : Réaction transitoire en projection sur le plan des compositions

La projection de ces quatre phases sur le plan de composition est un quadrilatère adjacent à quatre domaines biphasés : pour que les conodes des domaines biphasés ne coupent pas l'invariant quadriphasé, il est nécessaire que ce quadrilatère soit convexe. La réaction transitoire correspond à la permutation du rôle des deux diagonales du quadrilatère, selon la réaction :

$$\text{Liq.} + \alpha \leftrightarrow \beta + \gamma$$

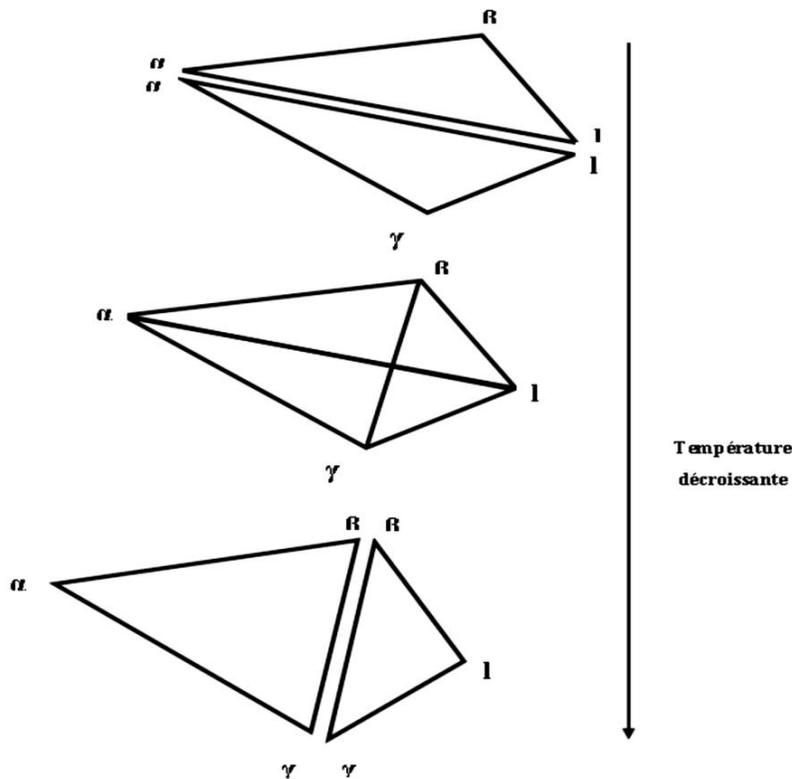
Ces quatre équilibres se rejoignent sur le quadrilatère invariant. Les trois équilibres monovariants impliquant le liquide peuvent être chacun eutectique ou péritectique, ce qui engendre huit topographies distinctes pour la surface liquidus.

La réaction transitoire implique l'apparition de deux équilibres monovariants à trois phases aux températures situées en-dessus de l'invariant à quatre phases et deux différentes réactions monovariantes à trois phases en-dessous de ce plan.

Les équilibres à trois phases (liq,  $\alpha$ ,  $\beta$ ) et (liq,  $\alpha$ ,  $\gamma$ ) sont divisés en un plan à quatre phases ; donc, les équilibres à trois phases formés à partir de la décomposition de l'équilibre à quatre phases sont : (liq,  $\beta$ ,  $\gamma$ ) et ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ).

Le système ternaire dans lequel existe la réaction transitoire peut être différent au type d'équilibre trouvé dans les deux réactions monovariantes qui précèdent la réaction invariante. Les deux réactions monovariantes (liq,  $\alpha$ ,  $\beta$ ) et (liq,  $\alpha$ ,  $\gamma$ ) peuvent être des transformations péritectiques, eutectiques ou bien l'une de ces des deux réactions est eutectique et l'autre péritectique.

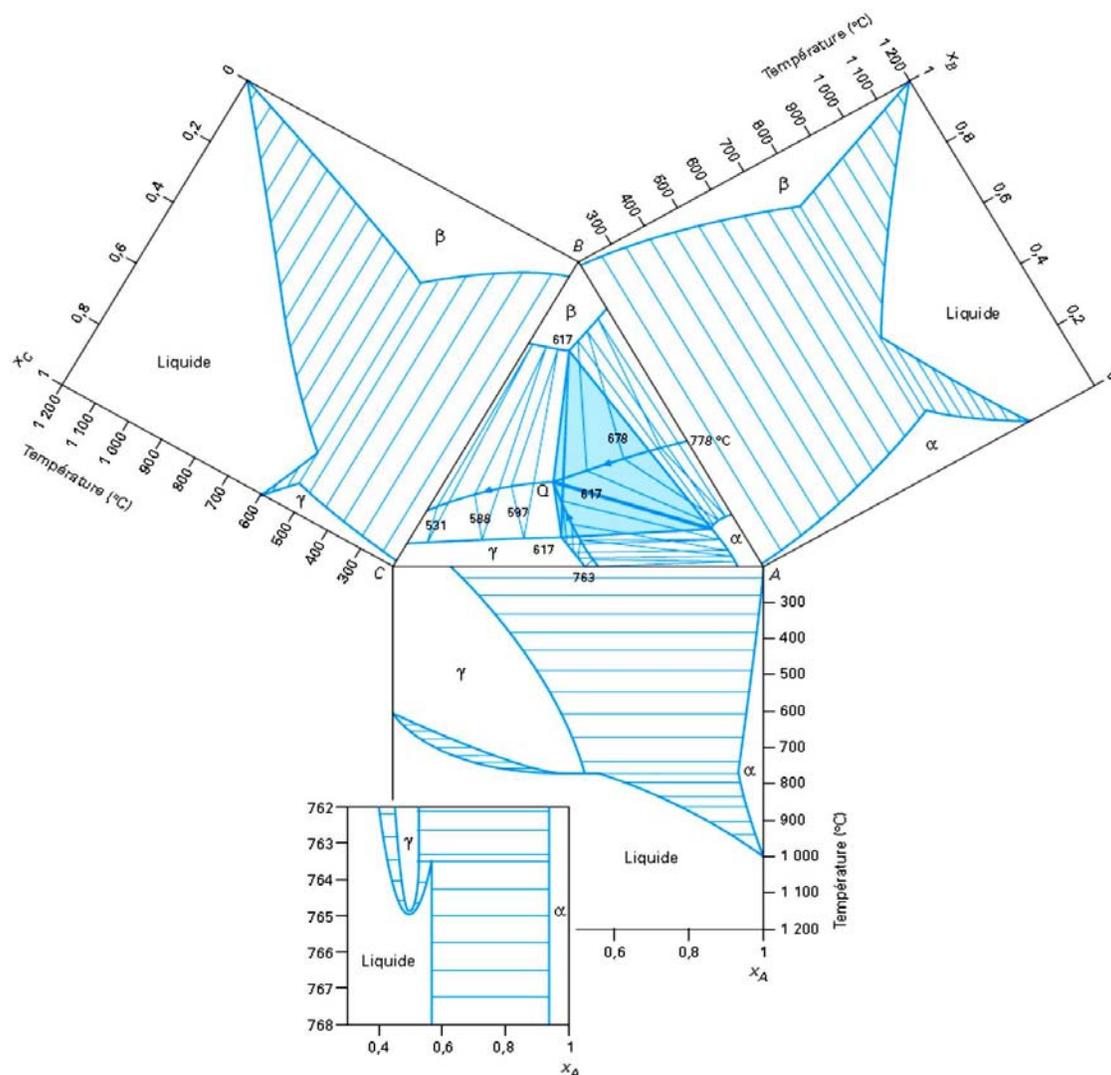
Le schéma représentatif de la série des changements de phases apparaissant au cours du refroidissement est donné par la figure I.35.



**Figure I.35 :** Evolution de la réaction transitoire au cours du refroidissement. [3]

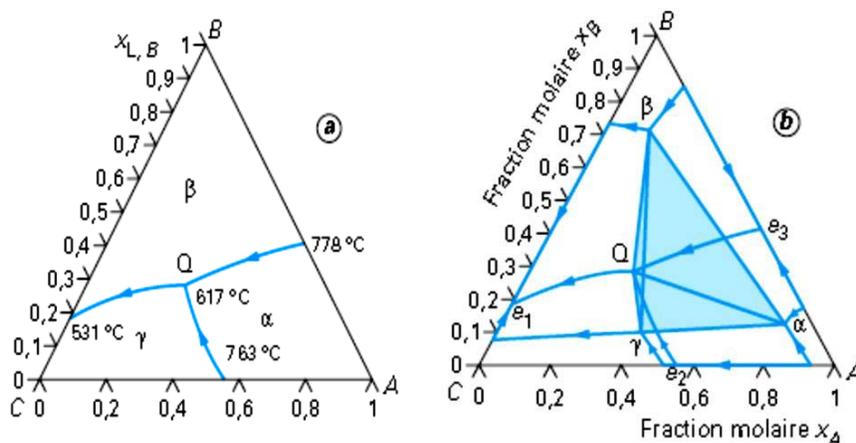
Dans les deux figures I.36 et I.37, les trois lignes monovariantes du liquide sont eutectiques. L'invariant est situé à  $617^{\circ}\text{C}$  : il se forme lorsque deux vallées eutectiques issues de plus haute température, l'une à partir du binaire ( $A, B$ ) à  $778^{\circ}\text{C}$ , l'autre du binaire ( $A, C$ ) à  $763^{\circ}\text{C}$ , se rencontrent au point Q (figure I.37b). En dessous de l'invariant une seule nouvelle vallée eutectique descend vers l'eutectique binaire ( $B, C$ ) à  $531^{\circ}\text{C}$ . La figure I.36 montre la projection des lignes monovariantes sur le triangle des compositions (avec les conodes des trois vallées) et les trois diagrammes binaires rabattus autour de trois côtés du triangle.

La figure I.37b met en évidence toutes les lignes monovariantes qui accompagnent les trois lignes liquides eutectiques.



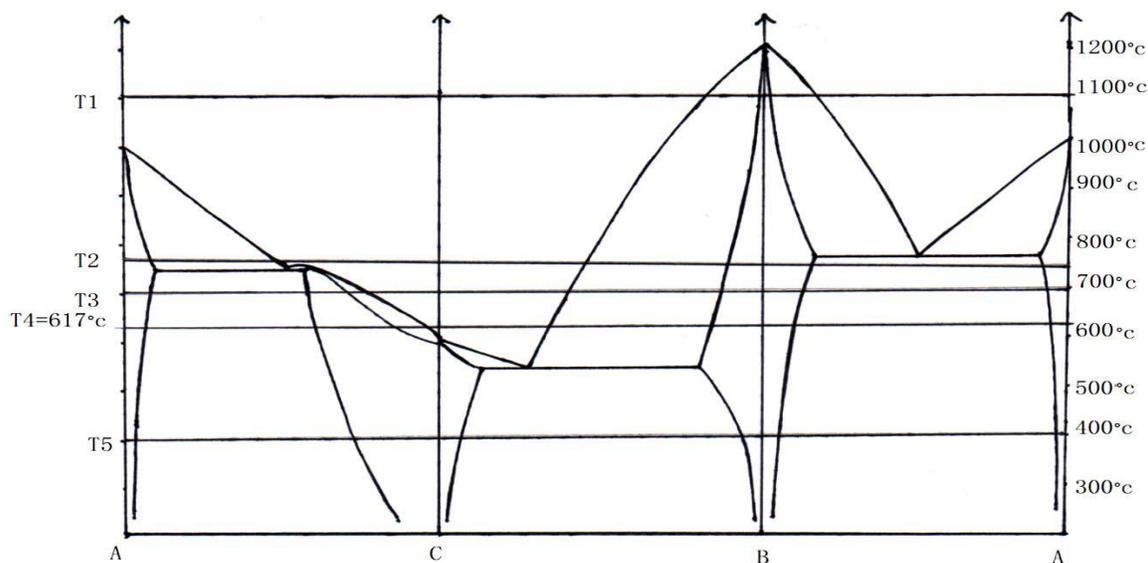
**Figure I.36 :** Projection sur le plan ternaire des lignes monovariantes (avec les triangles triphasés) engendrant un invariant quasi péritectique [4]

Généralement sur les diagrammes expérimentaux seuls les trajets du liquide sont représentés en projection comme sur la figure 37a. Cette représentation incomplète à l'avantage de bien délimiter les trois domaines de cristallisation primaire, ici les voiles liquidus  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  qui se soudent deux à deux au fond des vallées eutectiques et qu'il est bien plus difficile d'interpréter sur la figure I.37b.

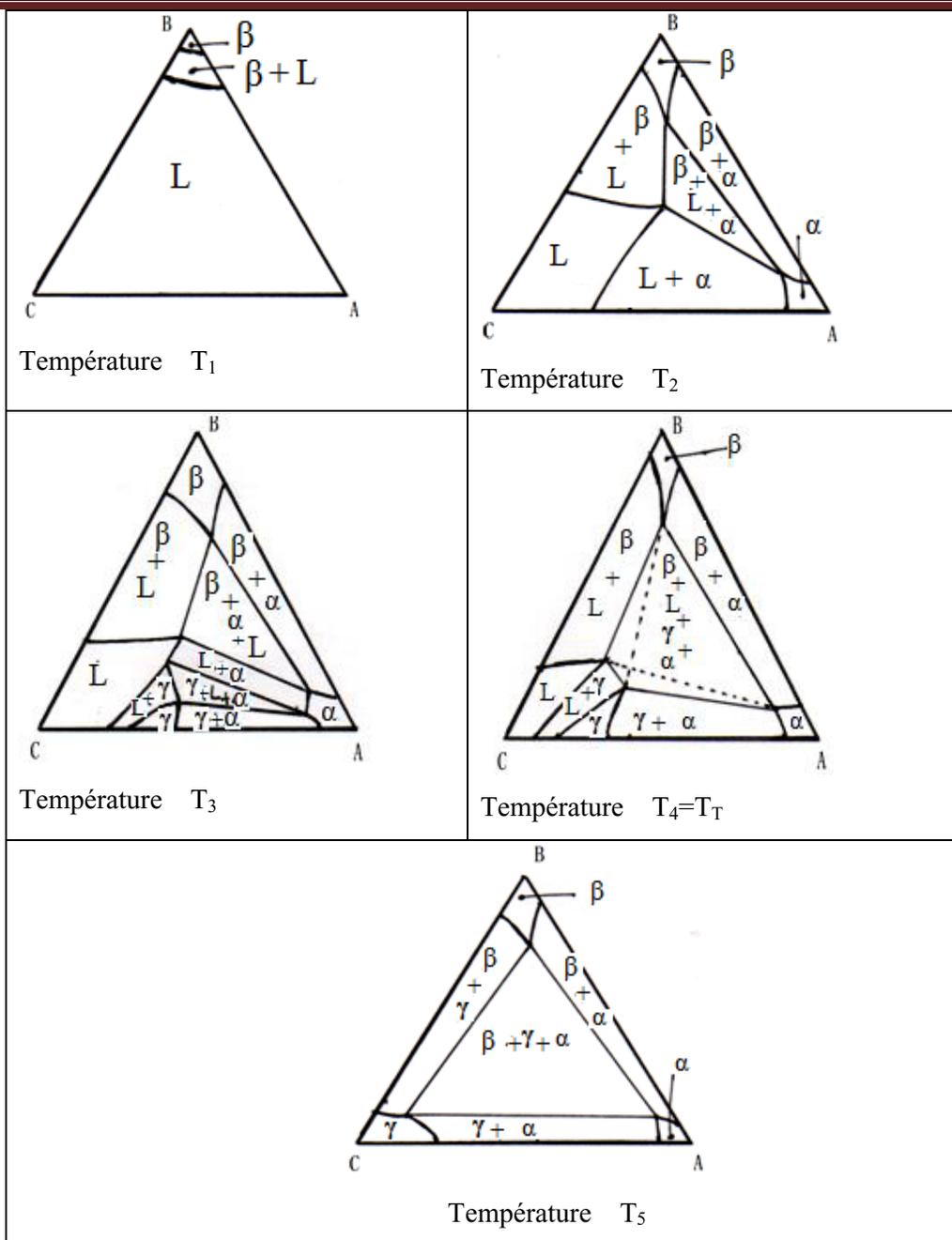


**Figure I.37 :** Même diagramme quasi péritectique que celui de la figure 36, sans les triangles triphasés [4]

La figure I.38 montre les différents domaines qui apparaissent dans le sens décroissant de la température et la figure I.39 permet d'observer l'évolution des équilibres depuis l'état liquide jusqu'à l'état solide (depuis 1100 jusqu'à 400°C)



**Figure I.38 :** coupe isothermes prise dans le sens décroissant de la température

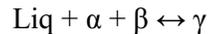


**Figure I.39** : Évolution des coupes isothermes sur l'ensemble de l'intervalle de température de solidification [3]

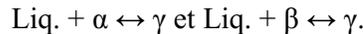
### I.9.2.3. Invariant péritectique ternaire

Cet invariant est également obtenu par l'équilibre d'un seul liquide avec trois solutions solides. La projection de l'invariant sur le plan de composition est aussi un triangle avec un point intérieur relié aux trois sommets par trois conodes, mais avec comme condition supplémentaire que le liquide soit l'un des sommets, donc le point intérieur, l'un des solides

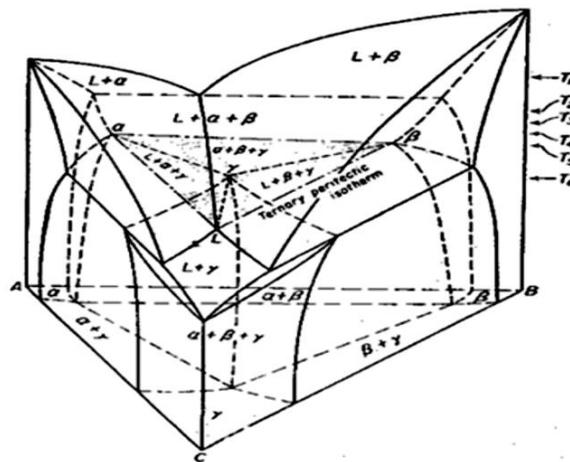
(figure I.40). Les équilibres monovariants peuvent être chacun péritectique ou eutectique ce qui peut engendrer jusqu'à huit dispositions topologiques distinctes pour la surface liquidus. Mais un cas plus fréquemment observé : une vallée monovariante liquide eutectique, située au-dessus de l'invariant ternaire, engendre deux lignes de liquide monovariant péritectique, situées en-dessous de cet invariant. La figure I.40a est une vue cavalière de cette disposition : la vallée eutectique monovariante  $\text{Liq.} \leftrightarrow \alpha + \beta$  est ici issue du binaire (A-B), elle aboutit au triangle invariant péritectique. À l'intérieur de ce triangle prend naissance une nouvelle phase  $\gamma$  selon la réaction péritectique :

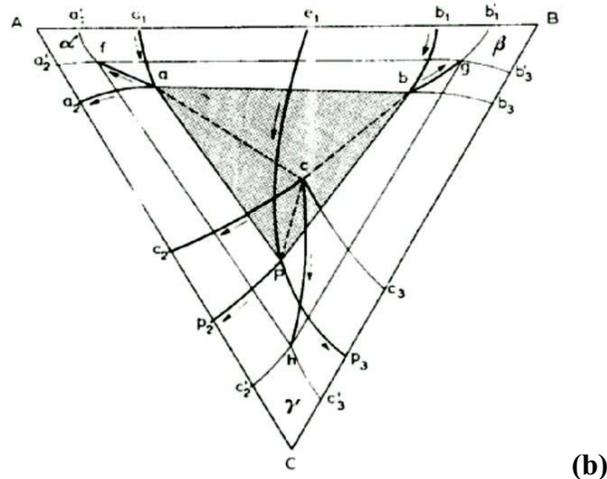


Deux phases solides se redissolvent dans le liquide pour former un nouveau solide. Mais la solidification n'est pas achevée dans l'intégralité du triangle invariant. Celui-ci se décompose en trois triangles dont les sommets sont les suivants  $(p, \alpha, \gamma)$ ,  $(p, \beta, \gamma)$  et  $(\alpha, \beta, \gamma)$ ,  $p$  désigne le liquide péritectique. La figure I.40b montre la projection des lignes monovariantes sur le plan des compositions. En dessous de l'invariant ternaire deux autres lignes monovariantes liquides prennent naissance qui sont ici les équilibres péritectiques :



Elles descendent chacune vers un équilibre péritectique binaire dans le plan (A, C) ou (B, C). En dessous du triangle  $(\alpha, \beta, \gamma)$ , la solidification est achevée à la température de l'invariant ternaire. Il est fréquent (comme dans les diagrammes péritectiques binaires) de trouver plusieurs invariants péritectiques ternaires en cascades en température décroissante, lorsque les points de fusion des corps purs sont éloignés ou lorsqu'il existe une fusion congruente à température élevée. Ces divers invariants font alors apparaître des solutions solides intermédiaires qui sont parfois purement ternaires, c'est-à-dire que leurs domaines monophasés n'atteignent aucun des trois binaires.





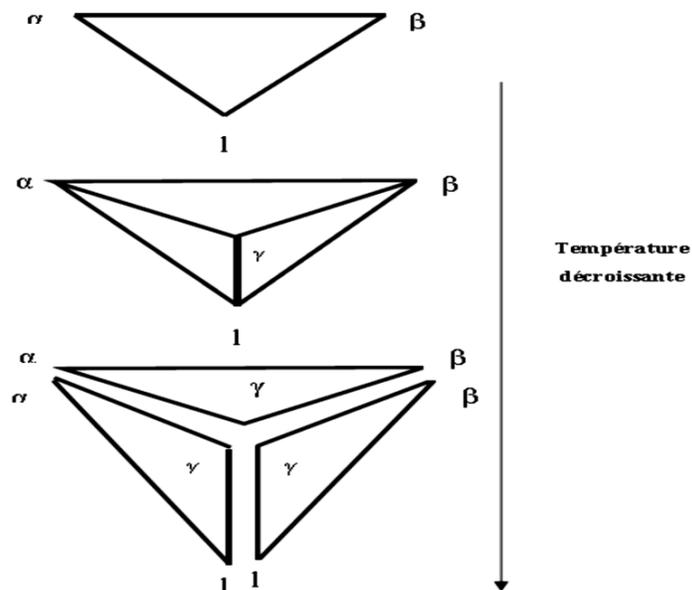
**Figure I.40 :** La péritectie ternaire [5]

(a) : Réaction péritectique dans le diagramme polythermique

(b) : Réaction péritectique en projection sur le plan des compositions

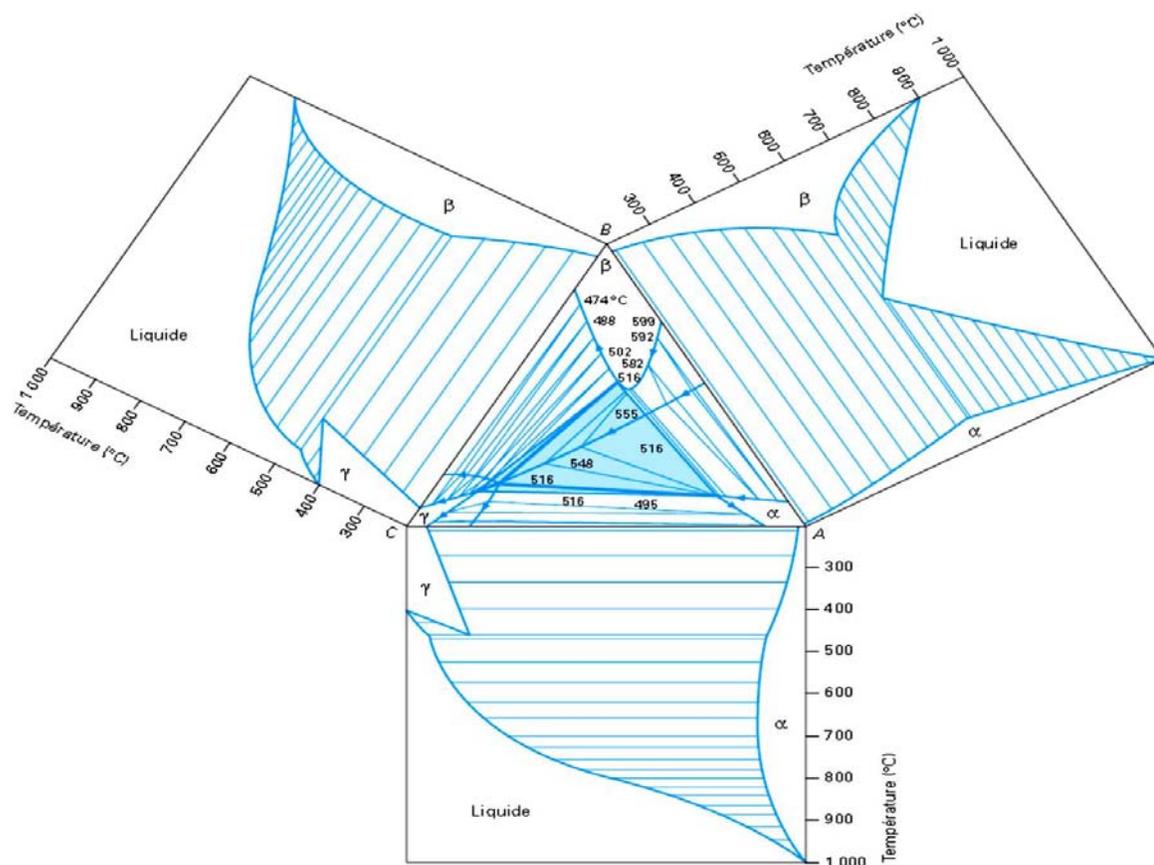
Si l'extension d'une telle solution solide ternaire est petite dans le plan de composition, on l'appelle aussi un composé ternaire et on lui attribue une formule stoechiométrique. L'équilibre ternaire péritectique doit être précédé par une réaction monovariante à trois phases entre le liquide,  $\alpha$  et  $\beta$ . Cette réaction peut être eutectique ou péritectique. Comme le plan à quatre phases contient le point de croisement des quatre équilibres à trois phases, ainsi, les trois équilibres à trois phases vont suivre la réaction invariante.

La représentation schématique des changements au cours de la solidification aux températures décroissantes le long du plan à quatre phases est donnée par la figure I.41.



**Figure I.41 :** Evolution de la réaction péritectique au cours du refroidissement [3]

La figure I.42 est la projection sur le plan des compositions des lignes monovariantes et de l'invariant ternaire. On a rabattu les trois diagrammes binaires autour des côtés de cette projection. L'eutectique à 600°C de l'invariant binaire (A, B) descend jusqu'à 516°C dans le ternaire, dessinant une vallée monovariante. Dans l'invariant ternaire à 516°C apparaît la phase  $\gamma$  en un point intérieur au triangle  $L_{\alpha\beta}$ . Le liquide engendre alors deux lignes péritectiques qui descendent vers les deux péritectiques binaires (A, C) et (B, C). Le solide  $\gamma$  parcourt aussi deux lignes monovariantes issues de l'invariant ternaire, toujours moins riches en élément C que le liquide isotherme.



**Figure I.42 :** Simulation d'une transformation péritectique [4]

Pour montrer les différents domaines qui apparaissent en fonction de la température sont exposés dans la figure I.43. La figure I.44 montre l'évolution des coupes isothermes du diagramme depuis 700 jusqu'à 300°C

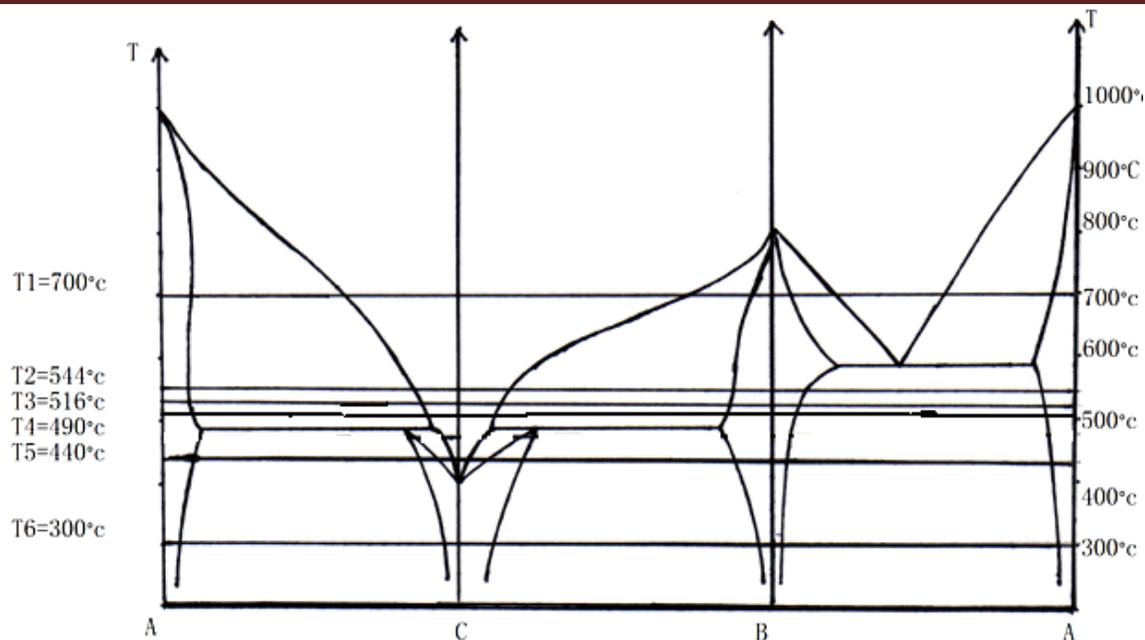
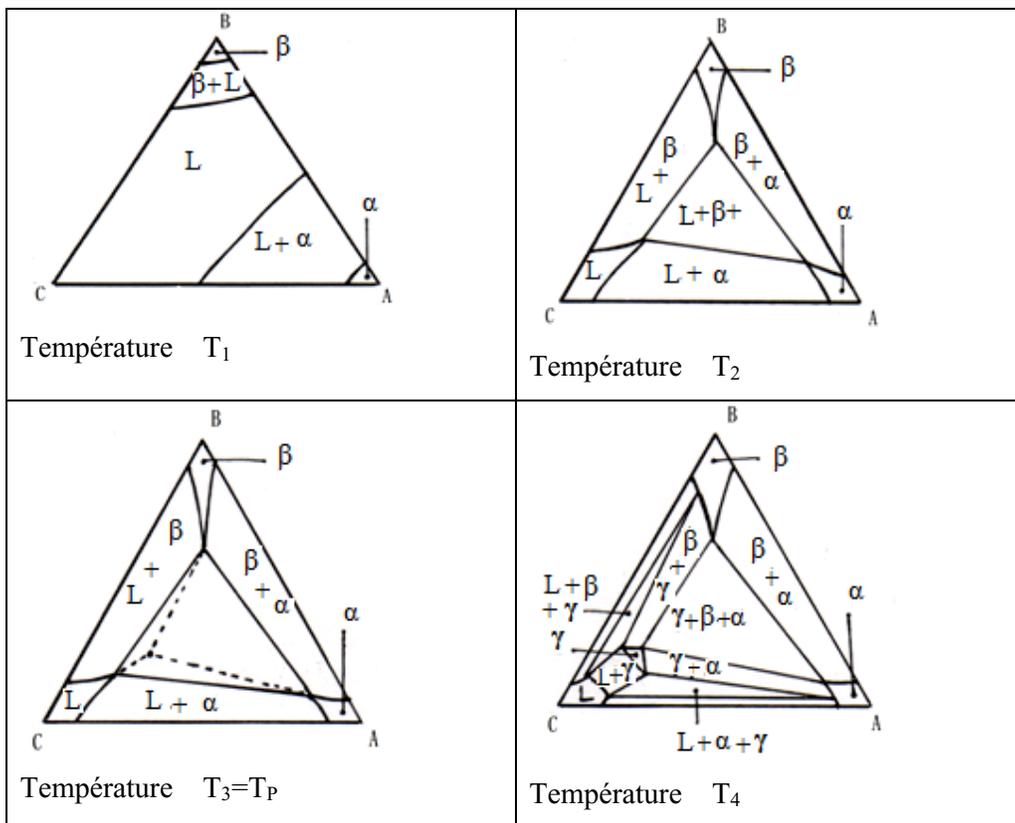
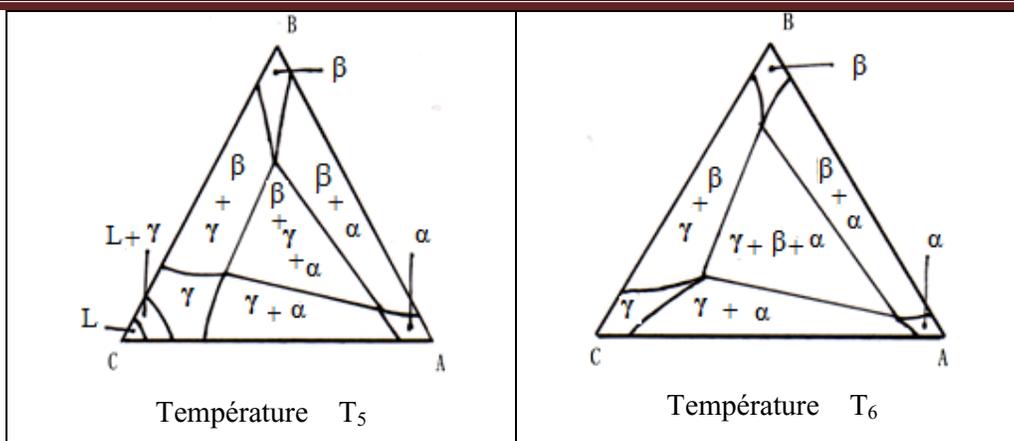


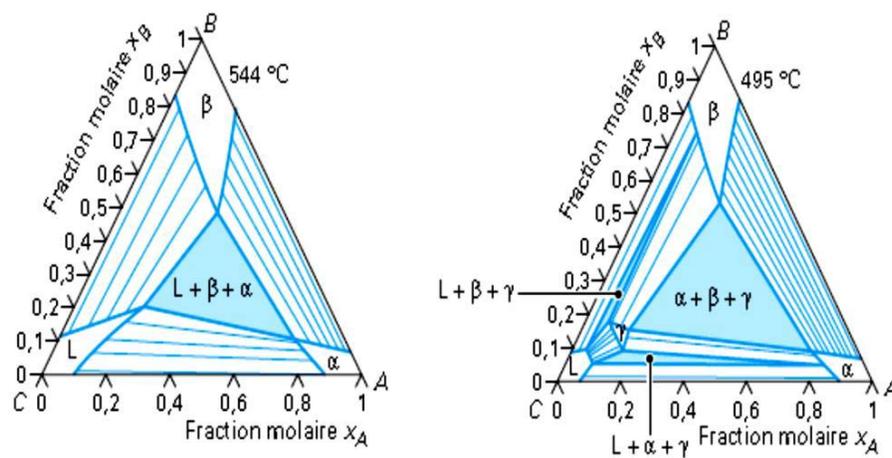
Figure I.43 : coupes isothermes prise dans le sens décroissant de la température





**Figure I.44 :** Évolution des coupes isothermes sur l'ensemble de l'intervalle de température de solidification [3]

La figure I.45 montre deux coupes isothermes du même diagramme qui encadrent la température péritectique ternaire (516°C). À 544°C, la phase  $\gamma$  n'apparaît pas et il n'existe qu'un seul domaine triphasé ( $L + \alpha + \beta$ ). À 495°C, au contraire la phase  $\gamma$  forme un petit triangle mixtiligne opposé par ses sommets à trois triangles triphasés : ( $\alpha + \beta + \gamma$ ), ( $L + \alpha + \gamma$ ) et ( $L + \beta + \gamma$ ).



**Figure I.45 :** Deux coupes isothermes encadrant la température péritectique invariante (516°C) [4]

## I.10. Etude théorique des quasi-binaires [2, 3]

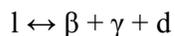
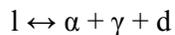
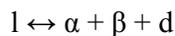
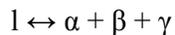
### I.10.1. Introduction

Certaines coupes isopléthiques des systèmes ternaires contiennent les conodes d'équilibre entre les phases de ce plan. Donc, ces isoplèthes jouissent des propriétés des systèmes binaires qu'on appelle coupes quasi-binaires ou pseudo-binaires

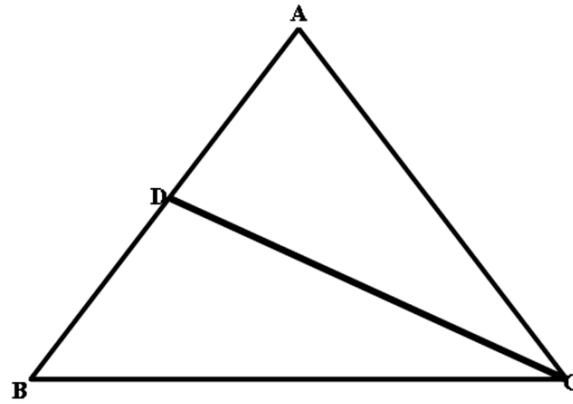
Dans cette partie, nous abordons le cas hypothétique d'un système ternaire présentant un quasi-binaire. Le cas le plus général est celui d'une coupe formée d'un composé défini binaire (composé D dans le binaire A-B) joignant le sommet adjacent du triangle (qui sera C). Le quasi-binaire le plus courant a la forme d'un eutectique binaire. C'est pourquoi ce cas a été considéré ici. Les lignes monovariantes ternaires sont tracées pour montrer leur forme si D-C est quasi-binaire mais également lorsqu'il ne l'est pas. Enfin, nous terminons cette partie par le cas de l'existence d'un composé défini ternaire qui peut engendrer trois quasi-binaires si les systèmes à deux constituants limitrophes ne présentent pas de composés définis. Nous évoquerons aussi les figures où les coupes joignant ce composé ternaire ne sont pas quasi-binaires.

### I.10.2. Diagramme hypothétique présentant un composé défini D issu d'un binaire limitrophe

Pour étudier ce type de diagrammes, on considère un système ternaire hypothétique A-B-C qui contient une seule coupe quasi-binaire, dont l'un de ces trois binaires contient un composé intermédiaire D. On considère que les éléments A, B et C sont solubles à l'état solide en formant trois solutions solides  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$  et que le composé intermédiaire D a une région de solution solide très confinée (d). Dans ce cas, le ternaire présentera cinq phases  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ , d et le liquide. D'ailleurs, le nombre maximum de phases qui peut coexister est quatre phases. Donc, les équilibres ternaires possibles sont :



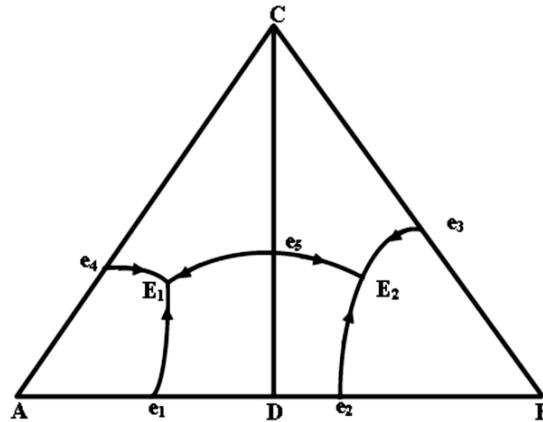
La combinaison la plus usuelle est celle des deux derniers équilibres. Ceci peut être envisagé lorsqu'il existe un équilibre entre D et  $\gamma$ . Dans ce cas le système ternaire sera divisé en deux systèmes ADC et BDC comme le montre la figure I.46.



**Figure I.46 :** Diagramme de phases ternaire avec coupe C-D [3]

### I.10.2.1. Cas où la coupe D-C forme un quasi-binaire

Dans bien des cas, le composé D forme une coupe quasi-binaire avec l'élément C (Figure I.47). Donc le diagramme de phase ternaire présente deux eutectiques ternaires E1 et E2 de part et d'autre de la coupe D-C où le maximum de la température se situe sur le quasi-binaire.



**Figure I.47 :** Subdivision du système ternaire en deux systèmes partiels [2]

La section quasi-binaire subdivise le système ternaire en deux sous-systèmes qui peuvent être étudiés séparément comme s'il s'agissait de deux systèmes ternaires indépendants.

Nous avons représenté figure I.48 la coupe isopléthique D-C, lorsqu'il s'agit d'un Pseudo-binaire. La section est simple, elle a la forme d'un eutectique binaire.

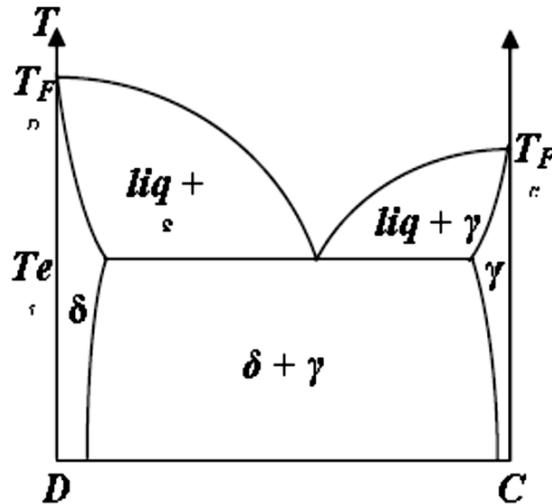


Figure I.48 : Coupe isopléthique D-C (cas d'un quasi-binaire) [2]

La figure I.49a montre le cas où le composé intermédiaire présente un domaine de solution solide ( $\delta$ ). Comme dans le ternaire la présence d'un composé intermédiaire divise le binaire en deux sous-systèmes. De la même manière, la phase intermédiaire divise le diagramme binaire en deux (figure I.49b) avec dans ce cas un composé à stœchiométrie définie.

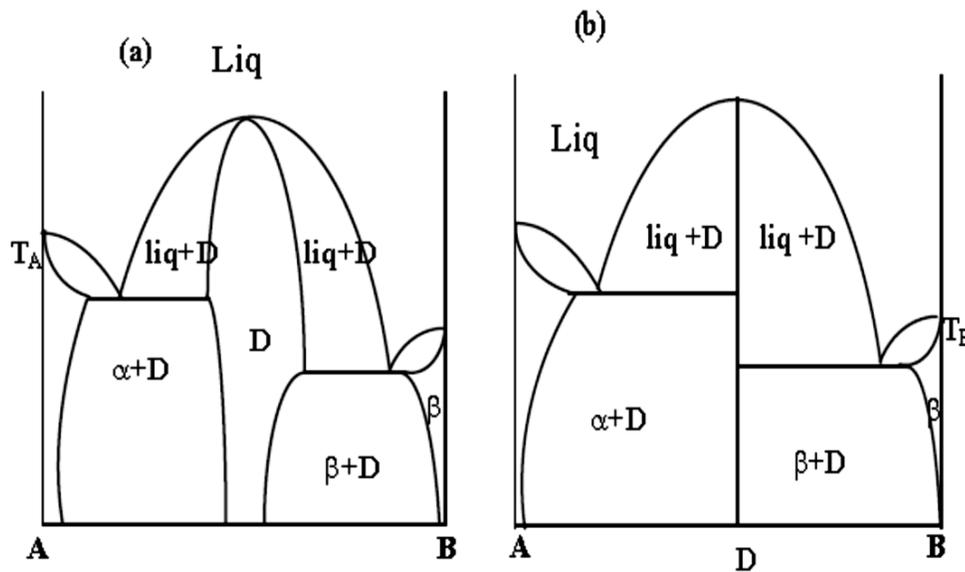


Figure I.49 : Subdivision du système binaire par le composé D [2]

(a) Diagramme de phases avec un composé intermédiaire à fusion congruente.

(b) Cas limite de la figure (a)

### I.10.2.2. Cas où la coupe D-C n'est pas quasi-binaire

Quand la section D-C n'est pas quasi-binaire, on peut obtenir deux cas différents mais assez similaires. Au lieu d'avoir deux eutectiques de part et d'autre de la coupe D-C, une seule transformation invariante type transitoire apparaît où la disposition des lignes monovariantes fait la différence des deux cas.

1<sup>er</sup> cas : C'est le cas où deux lignes monovariantes de la transformation transitoire traversent la coupe D-C comme indiqué sur la figure I.50 et sur la figure I.51.

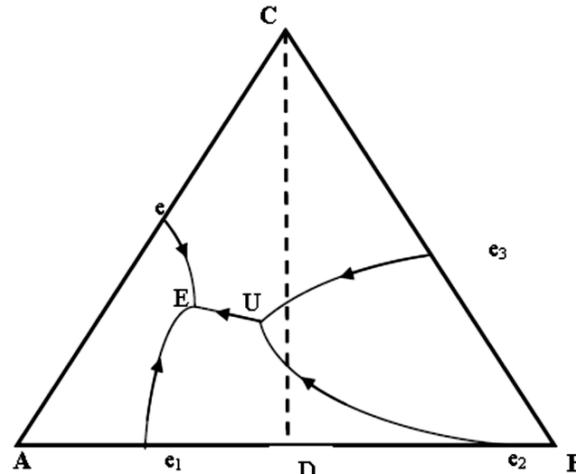


Figure I.50 : La coupe D-C ne forme pas un quasi-binaire [2]

Cas où deux lignes monovariantes traversent la coupe

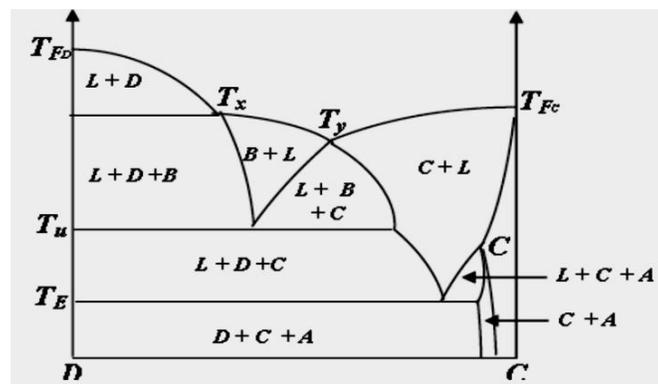
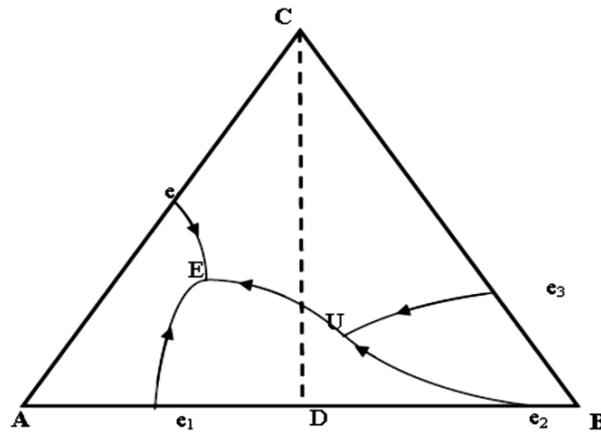


Figure I.51 : Coupe isopléthique D – C [2]

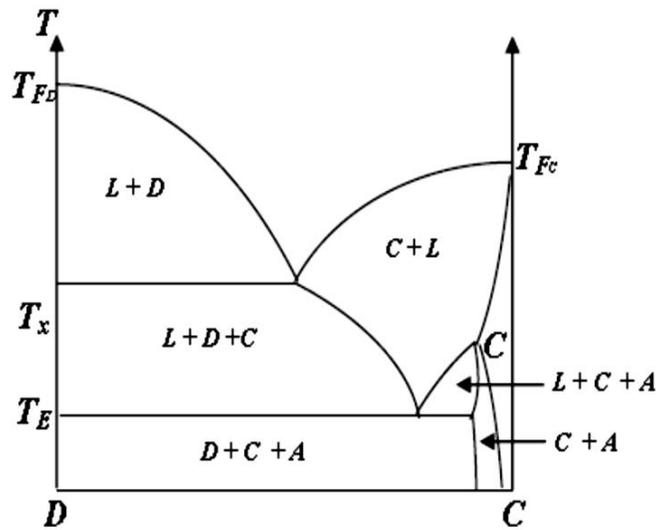
(Cas où deux lignes monovariantes traversent la coupe)

2<sup>ème</sup> cas : C'est le cas où une seule ligne monovariante de la transformation transitoire traverse la coupe D-C comme indiqué sur la figure I.52.



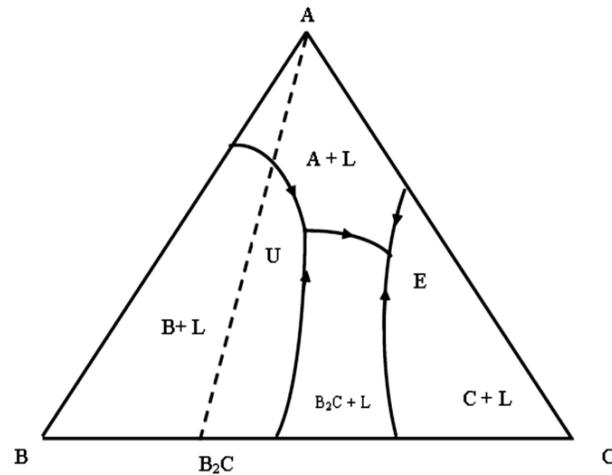
**Figure I.52 :** La coupe D-C ne forme pas un quasi-binaire. [2]  
Cas où une seule ligne monovariante traverse la coupe

La figure I.53 représente l'isoplèthe relative au 2<sup>ème</sup> cas.



**Figure I.53 :** Coupe isopléthique D-C [2]  
(Cas où une seule ligne monovariante traverse la coupe)

Dans une grande majorité l'existence de composés binaires ne conduit pas, automatiquement, à la formation de quasi-binaires. La figure I.54 reflète un exemple typique. Sur cette figure, le binaire B-C présente un composé défini de stœchiométrie  $B_2C$ . Ce dernier joint l'élément A pour former une coupe. La disposition des lignes monovariantes montre que cette coupe ne peut pas être pseudo-binaire.

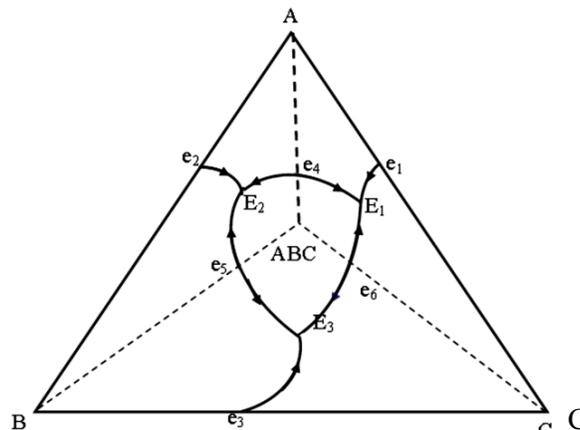


**Figure I.54 :** Exemple d'un système ternaire avec une coupe joignant un composé défini mais ne formant pas de quasi-binaire. [2]

### I.10.3. Existence d'un composé ternaire

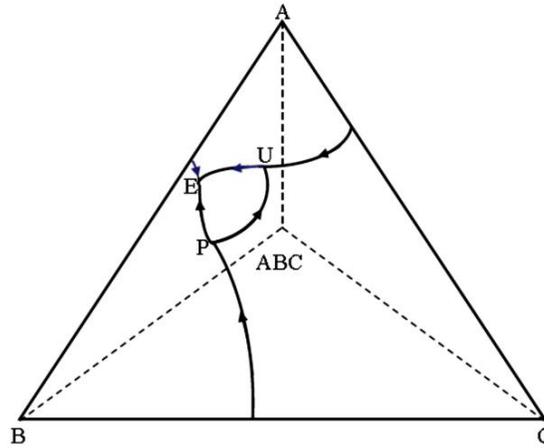
L'apparition d'un composé intermétallique ternaire peut également favoriser l'apparition de coupes quasi-binaires joignant les sommets des éléments purs ou des composés intermédiaires binaires. L'exemple que nous étudions ici est relatif au cas où il existe un composé ternaire ABC.

En effet, ce composé aboutit à la formation de trois coupes quasi-binaires : A-ABC, B-ABC et la coupe C-ABC. Sur chaque coupe se situe l'eutectique quasi-binaire correspondant à un maximum de température qui diminue au fur et à mesure qu'on s'éloigne de la coupe en prolongeant les lignes monovariantes vers les transformations eutectiques ternaires. La figure I.55 illustre l'exemple décrit ci-dessus.



**Figure I.55:** Composé ternaire entraînant la formation de trois quasi-binaires [2]

La figure I.56 présente le cas où le composé ABC ne forme aucun quasi-binaire et où les trois types de transformations invariantes ternaires vont se loger dans un seul sous-système (triangle A-B-ABC). Plusieurs autres figures sont également possibles



**Figure I.56 :** Cas où le composé ternaire ne forme pas de quasi-binaire [3]

### I.11. Conclusion

Ce chapitre a permis de décrire les équilibres à trois et quatre phases qui interviennent dans un système ternaire. Bien que ce chapitre soit assez long pour décrire les cas possibles de ces équilibres mais il est loin de montrer toute la complexité qu'il peut y avoir dans un système ternaire lorsqu'il s'agit de décrire par exemple plusieurs transformations invariantes en même temps et voir leur cheminement dans le diagramme.

***PARTIE II***

***ET E ' N TERNAIRE PARTIC IER***

## **PARTIE II-1**

# **CHOIX DU SYSTEME TERNAIRES D'ETUDE (Sr-V-S) ET PRESENTATION DE SES BINAIRE LIMITROPHES**

### II.1.1 Introduction

Depuis quelques années, une activité de recherche importante est dédiée à la recherche des structures pérovskites  $ABX_3$  ( $A = \text{Ca, Sr, Ba, Pb, Bi...}$ ;  $B = \text{Ti, Zr, Fe, Sc, V, ...}$ ;  $X = (\text{O}^{2-}, \text{S}^{2-} \text{ ou } \text{F}^-)$ ). Ces composés présentent des propriétés physiques originales et très variées en raison de la très grande variété de choix des éléments A et B : ferroélasticité ( $\text{SrTiO}_3$ ), ferroélectricité ( $\text{BaTiO}_3$ ), anti ferroélectricité ( $\text{PbZrO}_3$ ), ferromagnétisme ( $\text{YTiO}_3$ ), antiferromagnétisme ( $\text{LaTiO}_3$ ), etc [6].

Dans ce travail, on s'intéresse au cas des sulfures ayant la même structure pérovskite où le soufre occupe la position de l'oxygène. Ces systèmes sont plus compliqués à étudier à cause de l'utilisation du soufre. En effet, la présence du soufre introduit plusieurs difficultés notamment lors de l'élaboration de ces matériaux par rapport à la méthode standard de synthèse à l'état solide. Le soufre a une pression de vapeur importante dans la gamme de température nécessaire pour la préparation. Ce paramètre engendre directement des défauts en soufre et modifie ainsi la stœchiométrie des composés chimiques obtenus. Une des manières de contourner cette barrière technique est d'ajouter des quantités optimisées en excès de soufre dans les réactifs.

Pour ce faire, nous avons choisi d'étudier le système Sr-V-S. Dans ce système il a été rapporté qu'un nouveau sulfure de vanadium de strontium ;  $\text{SrV}_2\text{S}_5$ , a été synthétisé récemment, en ampoule à quartz, avec succès par Norihito et al [7]. La structure, obtenue par diffraction des rayons X sur poudre, a été indexée sur la base d'une cellule rhomboédrique avec les constantes hexagonales suivantes :  $a(\text{Å}) = 3.314$  et  $c(\text{Å}) = 35.023$ . Des mesures de diffraction d'électrons ont démontré cependant que la structure est bien plus complexe avec comme formule chimique  $\text{Sr}_6\text{V}_9\text{S}_{22.1}\text{O}_{1.2}$ . Avec une résistivité faible, elle est observé à être légèrement dépendante de la T au delà de 50K. Alors que la susceptibilité magnétique est presque indépendante de T au-dessus 80 K, elle montre un petit comportement de type Curie-Weiss en dessous de 50 K. La réponse magnétique du  $\text{SrV}_2\text{S}_5$  n'a présenté aucune transition vers un état supraconducteur autour de 2 K.

Avant de procéder à l'étude expérimentale du système Sr-V-S, notamment la synthèse de composés ternaires, nous allons uniquement procéder dans cette partie à la présentation des binaires limitrophes de ce système. A noter qu'aucune étude concernant le diagramme de phase Sr-V-S n'a été trouvée dans la bibliographie et même les binaires ne sont pas complètement définis.

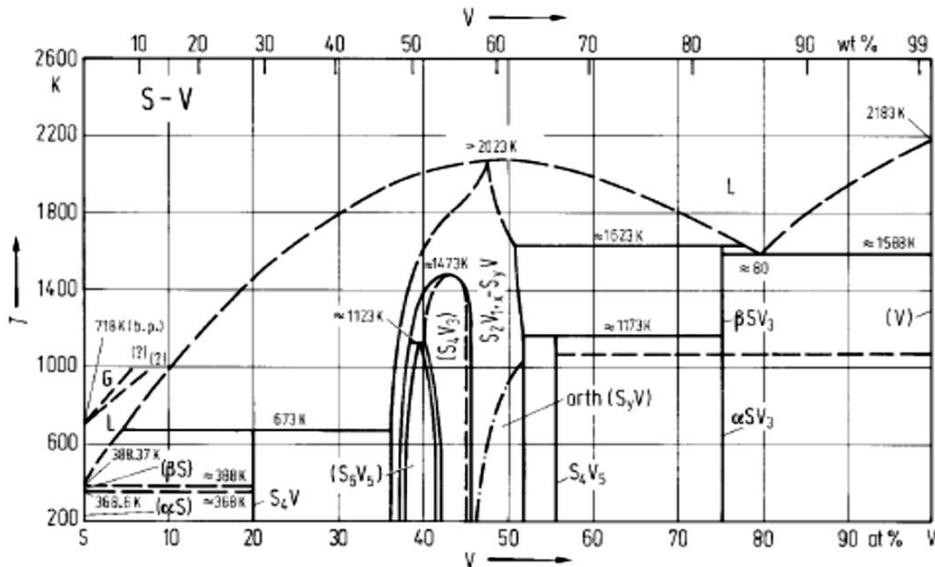
## II.1.2. Binaires limitrophes du système Sr-V-S :

**II.1.2.1 Binaire S-Sr (Soufre- Strontium):** Le diagramme de phase de ce système n'est pas connu. Khan et al [8] ont étudié le coefficient de dilatation thermique du composé S-Sr et ont déclaré qu'il est stable jusqu'à 546K. Syassen [9] a examiné ce composé par rayons X et a enregistré une transition de phase à 18 MPa. Les données cristallographiques des phases intermédiaires connues de ce système figurent dans le tableau II.1.1.

Phase	Structure	Type	a[nm]	b[nm]	c[nm]	Réf
S <sub>3</sub> Sr	orth	S <sub>3</sub> Sr	0.6982	0.8032	0.7088	[10]
S <sub>2</sub> Sr	Tetr	Al <sub>2</sub> Cu	0.6095		0.7616	[11]
SSr	Cub	NaCl	0.60233			[8]
Haute pression						
SSr	Cub	CsCl	0.3372			[9]

**Tableau II.1.1.** Paramètres de la structure cristalline des composés du système S-Sr.

**II.1.2.2. Système S-V (Soufre-Vanadium):** Plusieurs travaux ont été réalisés pour tracer le diagramme de phases du système S-V en utilisant différentes techniques [12-24]. Les résultats sont assez contradictoires. Une tentative de tracé est donnée par Smith [25,26] et présentée figure II.1.1. Les données cristallographiques des phases intermédiaires di système S-V sont listées dans le tableau II.1.2

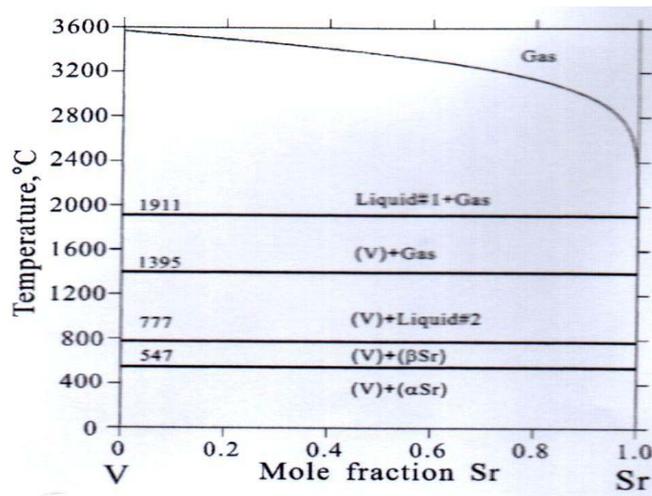


**Figure II.1.1.** Tracé du diagramme de phase S-V [25,26]

Phase	Structure	Type	$a$ [nm]	$b$ [nm]	$c$ [nm]	Ref
S4V	mon		0.678	1.042 $\beta = 100.8^\circ$	1.211	[27]
SV1+x- SyV S-rich	hex	CdI2	0.3221		0.5755	[28]
V-rich	hex	NiAs	0.3342		0.5846	[29]
S4V3	mon	Cr3S4	0.5850	0.3298 $\beta = 91.65^\circ$	1.1458	[20]
S8V5	mon		1.1395	0.6645 $\beta = 92.05^\circ$	1.1299	[20]
S4V5	tetr	Te4Ti5	0.8981		0.3223	[20]
SV3 ( $> 1223$ K)	tetr		0.94795		0.45930	
SV3 ( $< 1098$ K)	tetr		0.93804		0.46623	[30]

**Tableau II.1.2.** Paramètres de la structure cristalline des composés du système S-V.

**II.1.2.3. Système Sr-V (Strontium-Vanadium):** Aucune étude expérimentale sur le diagramme de phase Sr-V n'est à ce jour établie. Smith et al [26], par analogie avec d'autres systèmes avec le vanadium ont prédit qu'aucune solubilité mutuelle n'existe entre les constituants du système Sr-V. Une modélisation thermodynamique récente [31] sur les systèmes Sr-M (M= Fe,Mn,Ni,Ti,V) par la méthode CALPHAD le diagramme de phase solide-vapeur calculé est présenté sur la figure II.1.2.



**Figure II.1.2.** Diagramme de phase solide-vapeur du système binaire Sr-V [26]

## **Partie II-2**

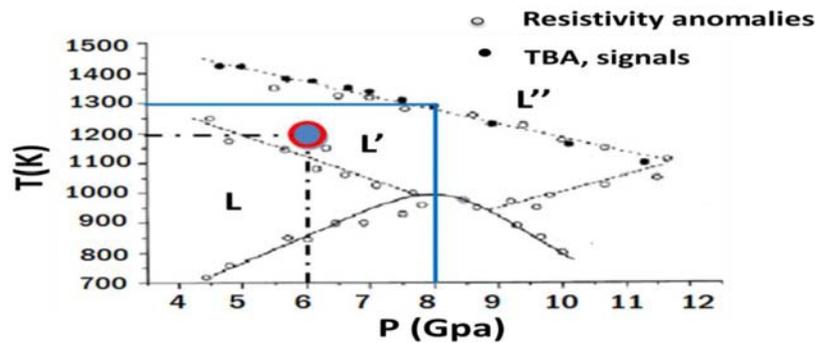
# **Techniques expérimentales utilisée pour la caractérisation des composés ternaires dans le système Sr-V-S**

## II.2.1 Introduction :

Nous allons étudier le système ternaire Sr-V-S [32] sous conditions extrêmes de pression et température. Ce type de systèmes est très compliqué à étudier à cause de l'utilisation des soufres. En effet, la présence du soufre introduit plusieurs difficultés notamment lors de l'élaboration de ces matériaux par rapport à la méthode standard de synthèse à l'état solide. Le soufre a une pression de vapeur importante dans la gamme de température nécessaire pour la préparation. Ce paramètre engendre directement des défauts en soufre et modifie ainsi la stœchiométrie des composés chimiques obtenus. Une des manières de contourner cette barrière technique est d'ajouter des quantités optimisées en excès de soufre dans les réactifs.

En plus de leur rôle principal comme paramètre thermodynamique favorisant la synthèse de nouveaux matériaux et de changer les propriétés structurales, et possiblement physiques de ceux préparés à pression ambiante, les hautes pressions permettent en outre d'assurer un confinement spatial et hermétique des réactifs chimiques. L'utilisation des hautes pressions pour nos synthèses permet en effet de garantir une réactivité et une stœchiométrie en soufre optimales des réactifs ainsi compactés.

Nous avons utilisé les propriétés de solvant du soufre sous conditions extrêmes, pour étudier la stabilité de ce composé, et pour cela nous pouvons jouer sur l'un de ces paramètres de synthèse : pression  $P$ , température  $T$ , temps de pallier  $t$ , et quantité de soufre  $\delta$ . Sur le diagramme de phase du soufre (figure II.2.1) au moins trois phases liquides peuvent être observées : L, L' tous les deux non métalliques et la phase L'' métallique. La figure montre la gamme de pression et de température en noir que l'on peut atteindre avec notre dispositif. [33]. Dans notre travail les paramètres pression, température, (la ligne rouge), ont été gardés constants. L'étude en fonction de  $T$  et  $P$  pourra faire l'objet d'un travail ultérieur.



**Figure II.2.1.** Diagramme de phase P-T de soufre présente trois phases liquides et deux phase solides [33]

## II.2.2 Déroulement de la synthèse

### II.2.2.1. Préparation des réactifs et Broyage

Nous avons essayé de synthétiser de nouveaux sulfures ayant S=3 dans le système Sr-V-S, qui est préparé par le mélange d'un binaire de sulfure de strontium SrS, vanadium V, et de soufre 2S, qui sont des précurseurs à l'état solide, et nous avons réussi à stabiliser une nouvelle phase SrV<sub>2</sub>S<sub>3</sub>.



Le tableau suivant présente la marque et le degré de pureté de chaque réactif.

	Pureté	La marque
SrS	99.9+ %	ALDRICH
V	99.7 %	CERAC
S	99.98 %	SIGMA-ALDRICH

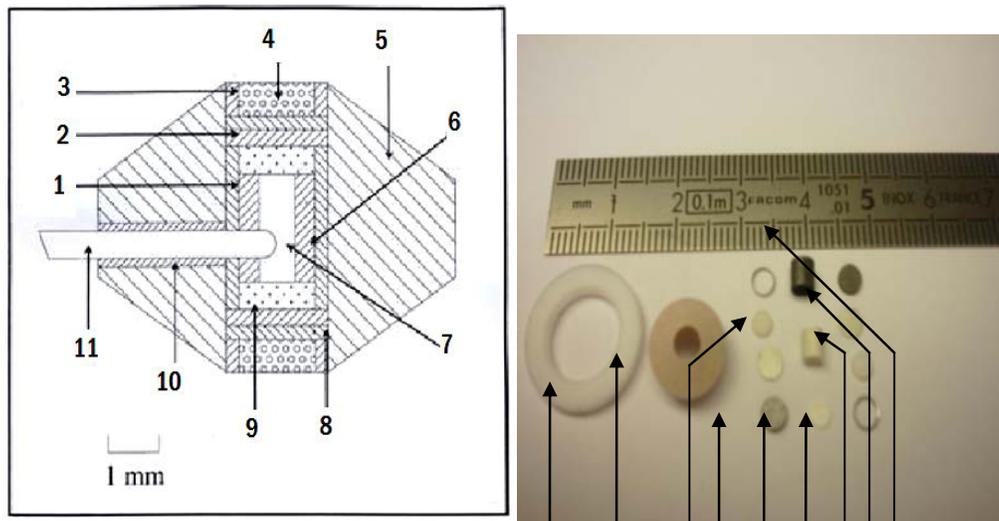
Avant de faire le broyage, on pèse les réactifs avec une balance électronique de précision 0.01mg. Puis on les mélange et broie finement, pour augmenter la surface spécifique de la poudre et donc sa réactivité. Pour cela on utilise un mortier en agate avec pilon pour broyage manuel de petites quantités d'échantillons. Ce type de mortiers présente une résistance élevée à l'abrasion pour éviter toute contamination de l'échantillon (figure II.2.2).



**Figure II.2.2.** Photo de trois mortiers en agate avec pilons pour le broyage des réactifs.

### II.2.2.2. Préparation de la cellule

La construction de la cellule est assez complexe (figure II.2.3). Elle se compose d'un joint de téflon (12), un joint de pyrophyllite (5), deux contacts en acier (3), deux disques de céramiques (4), deux disques de molybdènes (8), deux disques et un four en graphite (1 et 2), deux disques et un cylindre de BN (6 et 9) qui contient la poudre (7). Dans notre cas, nous n'avons pas utilisé de thermocouple (élément 10 et 11 absents).



12 5 6 2 9 3 4 8 1

**Figure II.2.3** A- montage introduit dans la presse

B- Photo des éléments constituant la cellule

- |                        |                         |                       |
|------------------------|-------------------------|-----------------------|
| 1- four de graphite    | 2- disque de graphite   | 3- électrode en acier |
| 4- disque de céramique | 5-joint de Pyrophyllite | 6- capsule en BN      |
| 7- la poudre           | 8- disque de molybdène  | 9- disque de BN       |
| 10- tube d'acier       | 11- thermocouple        | 12- joints de téflon  |

- **Anneau en téflon**

Nous avons placé un anneau en téflon autour des joints de pyrophyllite pour éviter la dispersion des éléments et les problèmes d'explosion. En effet, le téflon présente une grande élasticité ce qui permet de maintenir la pyrophyllite et d'atteindre une pression plus importante.

- **Joint de pyrophyllite**

Les matériaux utilisés pour la réalisation des joints doivent avoir un comportement plastique sous pression et le cas échéant à haute température pour transmettre la pression dans de bonnes conditions hydrostatiques au niveau de l'échantillon ; les joints doivent être isolants électriques puisque les enclumes en carbure de tungstène (WC) conduisent le courant pour le chauffage interne et isolants thermiques afin d'éviter la surchauffe des enclumes. Le milieu de compression ne doit pas être réactif aux conditions de pression et de température recherchées, ni avec les enclumes en carbure de tungstène, ni avec les autres constituants de l'assemblage. Pour cela on utilise la pyrophyllite qui est un minéral assez rare. C'est un silicate d'aluminium hydraté, de feuillets de forme  $Al_2(Si_4O_{10})(OH)_2$ , ne contenant pas de molécules d'eau supplémentaires entre les feuillets. La forme du joint (forme biconique) est optimisée pour avoir une contrainte qui s'approche le plus possible d'une pression hydrostatique [34].

- **Anneaux d'acier et disque de céramique**

Les deux anneaux d'acier sont des contacts électriques, par contre on a utilisé la céramique pour l'isolation thermique. Avec ce montage, les pertes de chaleur sont limitées.

- **Disques de molybdène**

Le molybdène, est utilisé comme élément conducteur pour transmettre le courant vers le four en graphite.

- **Rondelles et four en graphite**

Le four se compose d'un cylindre en graphite fermé par deux rondelles également en graphite. La montée en température dans l'échantillon est réalisée à l'aide du passage d'un courant électrique, dans ce four, qui provoque l'effet de Joule.

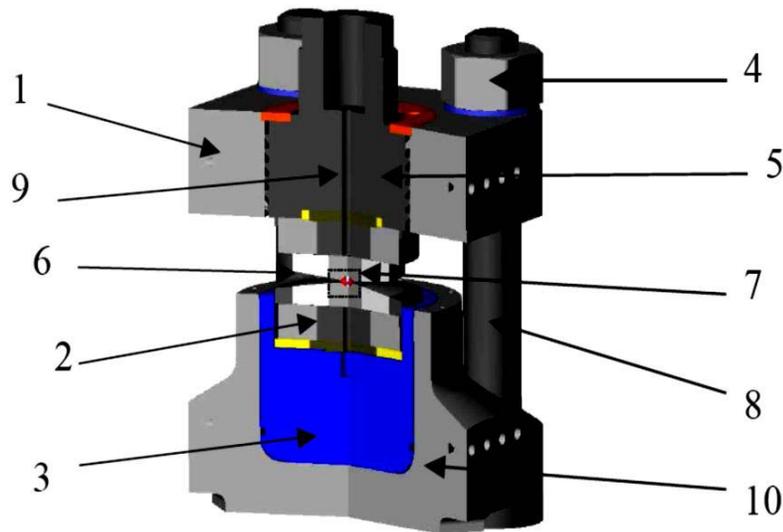
- **Le creuset en BN (nitrure de bore)**

Le creuset d'un volume de  $22.4 \text{ mm}^3$  peut être réalisé soit en BN, en Or ou en platine. Nous avons choisi le BN pour deux raisons. Premièrement, il est relativement peu coûteux par rapport à l'or et la platine. Deuxièmement, il ne présente pas de réactivité avec nos poudres aux températures explorées.

### II.2.2.3. La presse et le cycle de synthèse

- **Presse Paris-Edimbourg [35-39]**

Cette presse a été conçue et développée au Département des Hautes Pression (Paris VI) et au laboratoire de Physique des Milieux Condensés, en collaboration avec l'Université d'Edimbourg (U.K). Initialement conçue pour la diffraction de neutrons, elle a ensuite été adaptée aux mesures de diffraction X sous rayonnement synchrotron, et la synthèse de nouveaux matériaux. Elle est constituée pour l'essentiel d'acier et ne pèse que 50 kg. Ses dimensions sont réduites ( $200 \times 200 \times 309 \text{ mm}^3$ , dans sa version classique V1), ce qui en fait un instrument facilement utilisable et transportable, en particulier dans les grands instruments, centres de rayonnement synchrotron ou sources de neutrons. La figure II.2.4 montre une vue en coupe d'une presse Paris-Edimbourg V3.



**Figure II.2.4 :** Vue en coupe de la presse Paris-Edimbourg V3.

1 : plateau. 2 : siège (CW). 3 : piston. 4 : écrou. 5 : culasse. 6 : enclume. 7 : volume comprimé. 8 : colonne. 9 : Trou de la culasse (accès à l'enclume). 10 : Pot de presse.

Son principe de fonctionnement est le suivant : une pompe hydraulique, d'une capacité de 280 MPa, est reliée par un capillaire à une chambre interne au pot de la presse et applique une pression hydraulique à la base du piston. Le piston pousse alors un siège en carbure de tungstène (CW) qui transmet la force à l'enclume inférieure, l'enclume supérieure étant fixée à la culasse et donc au plateau de la cellule. La partie haute pression se trouve entre les deux enclumes. Le rapport des surfaces entre la face arrière du siège et la surface de compression effective de l'enclume est de l'ordre de 100, ce qui impliquerait en l'absence de frottements

une pression statique de 10 GPa pour une pression de fluide hydraulique de 100 MPa. La figure II.2.5 montre une image de la presse (sur la table) et la pompe (sous la table).



Figure II.2.5 : Images de la presse Paris-Edimbourg.

- Cycle de synthèse

La presse est pilotée par le logiciel FALCON F5331 (figure II.2.6) qui nous permet de contrôler la pression d'huile (P2) appliquée au niveau du piston de la presse. Grâce à une courbe de calibration réalisée précédemment nous savons à quelle pression (P1) correspond une pression appliquée sur l'échantillon.

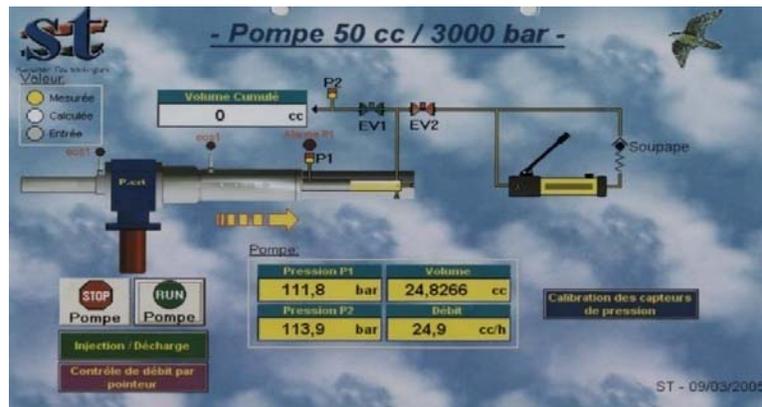
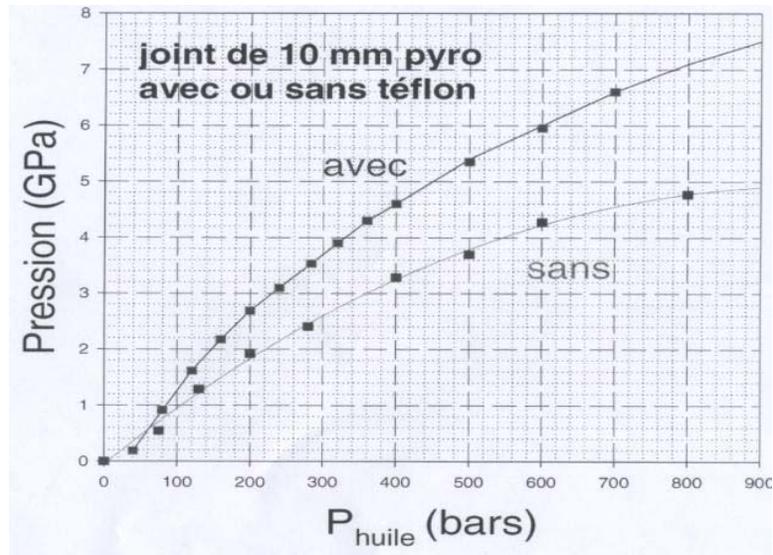
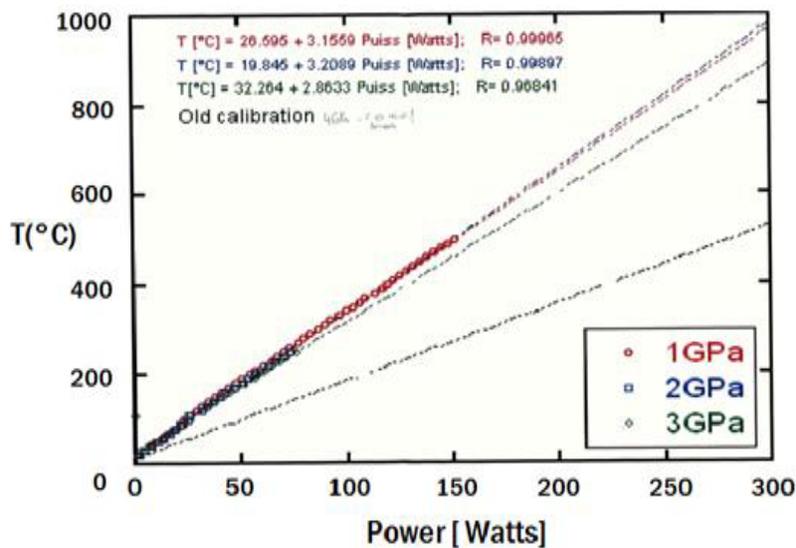


Figure II.2.6 : Image du logiciel FALCON F5331.

Pour monter en pression on choisit une rampe de 0.1 bar/s. Pour monter en température, on utilise également une courbe de calibration, qui relie la puissance dissipée par effet Joule à la température. La figure II.2.7 montre les deux courbes de calibration.



(A)

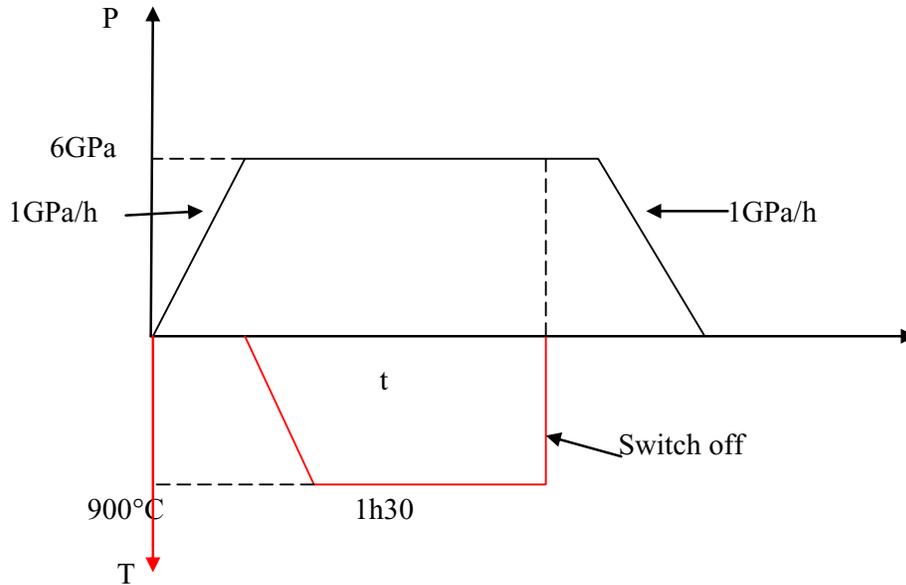


(B)

**Figure II.2.7 :** A) courbe de calibration de la pression

B) courbe de calibration de la température

La figure II.2.8 montre le cycle de synthèse utilisée pendant mon stage à Paris 6 ; tout d'abord on monte en pression jusqu'à 6 GPa, puis on monte en température en augmentant manuellement et par paliers la puissance délivrée entre les enclumes. On réalise alors un plateau d'1h30 pour laisser le temps à la réaction de se produire, puis on réalise une trempe, on coupe brutalement le courant pour figer les états métastables des phases haute pression. Après 5min, on descend en pression avec une rampe.



**Figure II.2.8 :** Exemple typique de cycle de synthèse

Une fois l'échantillon récupéré, il est conservé dans un dessiccateur pour le protéger de l'humidité.

### II.2.3. Méthode de diffraction de poudre [40-42]

Cette méthode permet de retrouver les paramètres de maille, de déterminer la structure cristalline d'un matériau, et la recherche des phases qu'existent et aussi la mesure précise d'intensité en fonction de l'angle, en considérant que le pourcentage d'un matériau est proportionnel à l'aire des pics enregistrés sur le diffractogramme. Dans le cadre de ce travail, nous nous concentrerons sur la recherche de phase.

#### II.2.3.1. Principes de base de la diffraction des poudres

La méthode générale consiste à bombarder l'échantillon (la poudre) avec des rayons X monochromatiques et parallèles de longueur d'onde connue, produits grâce à une anticathode de Cuivre, qui donne deux raies d'émission, une à 1.540598 Å et le deuxième à 1.54426 Å ou bien de Cobalt qui donne lui aussi deux raies d'émission, la première à 1.789007 Å et le deuxième à 1.792892 Å et à regarder l'intensité de rayons X qui est diffusée selon l'orientation dans l'espace. Les rayons X diffusés interfèrent entre eux, l'intensité présente donc des *maxima* dans certaines directions ; on parle de phénomène de «diffraction». L'enregistrement réalisé est la courbe de l'intensité des rayons X diffractés en fonction des

angles de diffraction (angle de déviation  $2\theta$  "deux-thêta") du faisceau ; la courbe obtenue s'appelle le «diffractogramme».

### II.2.3.2. Diffractomètre Bragg-Brentano

C'est le montage le plus courant. L'échantillon se présente comme une plaquette ; cela peut être effectivement une plaquette solide, ou bien une coupelle remplie de poudre avec un niveau bien plan. Dans la configuration dite « $\theta$ - $\theta$ » (figure II.2.9), l'échantillon est horizontal et immobile, le tube et le détecteur de rayons X se déplacent symétriquement. Si  $2\theta$  est la déviation du faisceau, l'angle entre l'horizontale et le tube vaut donc  $\theta$  de même que l'angle entre l'horizontale et le détecteur, d'où le nom du montage.

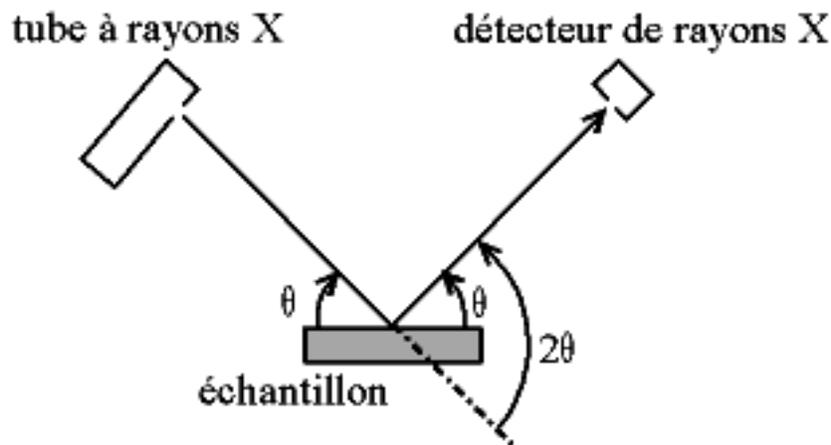


Figure II.2.9 : Schéma de la diffraction de type Bragg-Brentano

Le Figure II.2.10 montre une image de diffractomètre. A gauche l'anticathode avec ses tuyaux de refroidissement et le câble THT (très haut tension). A droite le détecteur linéaire électronique. Il est précédé par un monochromateur. De ce fait, l'axe du détecteur est décalé de la direction initiale du faisceau diffracté. L'échantillon est placé sur un disque horizontal. Ce disque est fixe. Lors du balayage en  $\theta$ , on fait tourner d'un même angle les supports de l'anticathode et du détecteur pour que le détecteur puisse détecter les rayons diffractés quand la condition de Bragg est satisfaite. Le montage de Bragg-Brentano présente l'avantage de récolter le plus d'intensité ; en effet, le faisceau sort divergent du tube, et du fait de la géométrie, il reconverge sur le détecteur. Le tout est bien entendu enfermé dans un bâti blindé afin de confiner les rayons X (une exposition prolongée aux rayons X peut provoquer des cancers).

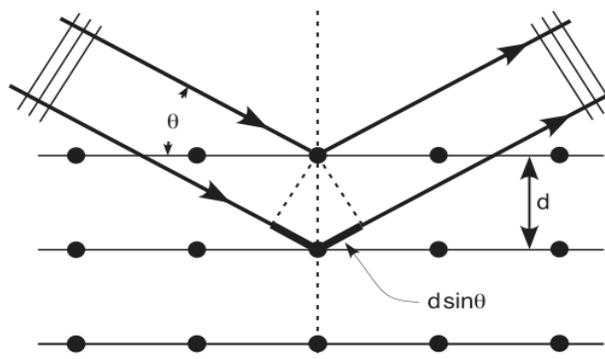


**Figure II.2.10** : Image de diffractomètre de poudre

- **Principe de diffraction de Bragg**

Dans des matériaux cristallins, pour certaines longueurs d'ondes et certaines directions incidentes définies avec précision ; Bragg observa des pics intenses de rayonnement diffracté (pics de Bragg).

W.L.Bragg les expliqua en considérant un cristal comme étant composé de plan d'atomes parallèles, séparés d'une distance  $d$  (c'est-à-dire, les plans réticulaires). Les conditions d'obtention d'un pic aigu de rayonnement diffracté étaient que les rayons X doivent être réfléchis comme dans un miroir par les atomes dans chaque plan et que les rayons réfléchis par des plans successifs devaient interférer de manière constructive. Des rayons réfléchis comme dans un miroir par plan contigus sont représentés sur la figure II.2.11. La différence de marche entre deux rayons est égale à  $2d\sin\theta$ , où  $\theta$  est l'angle d'incidence. Pour les rayons qui interfèrent de manière constructive, cette différence de chemin doit être égale à un nombre entier (appelé ordre de réflexions correspondantes) de longueur d'onde, ce qui nous mène à la célèbre condition de Bragg  $2d\sin\theta=n\lambda$ .



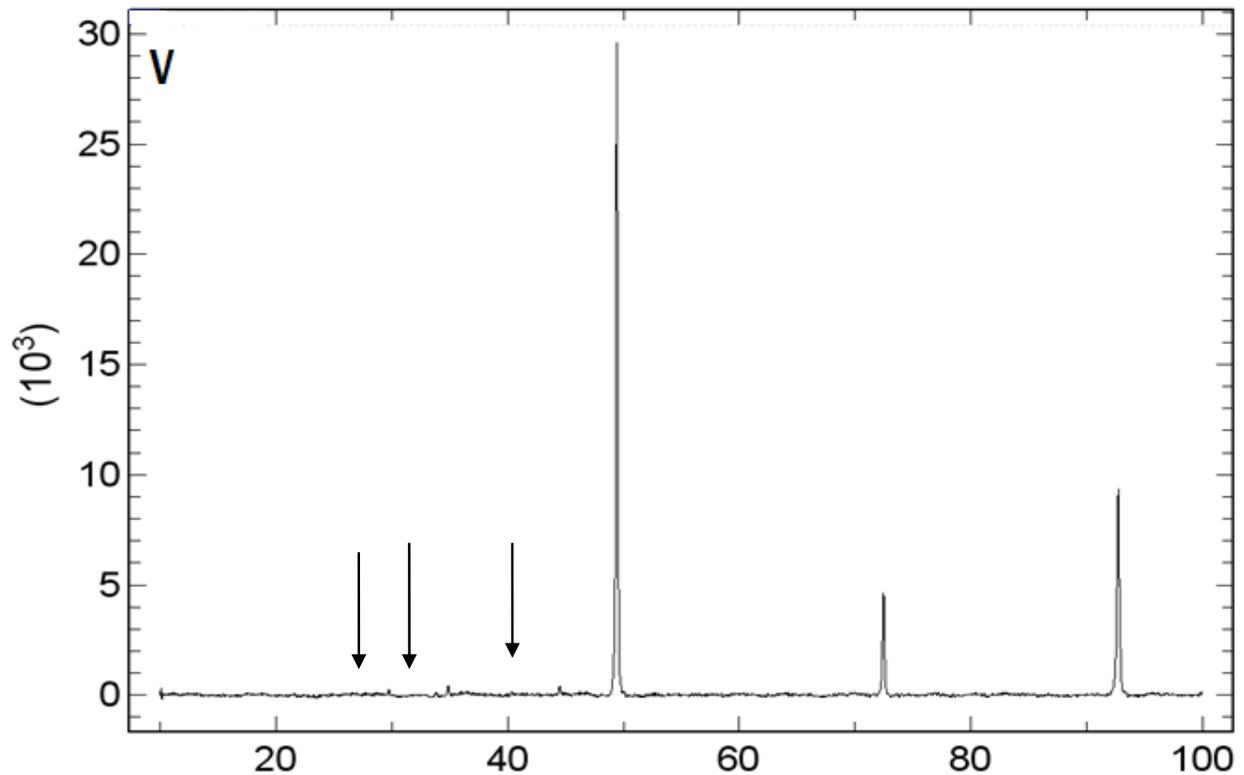
**Figure II.2.11** : Réflexions de Bragg à partir d'une famille particulière de plan réticulaires

### II.2.3.3. Exploitation et dépouillement d'un diffractogramme

Une fois qu'on a obtenu un spectre de rayons X, il faut l'analyser pour en tirer des conclusions physiques sur l'échantillon qu'on a synthétisé. Pour cela, on dispose de deux logiciels, (X'Pert High score et Powdercell). Le dépouillement des diffractogrammes sera fait à l'aide du programme X'Pert High score.

- **Dépouillement et détermination de ( $2\theta$ ,  $d_{hkl}$ ,  $I_{rel}$ ) pour chaque pic de diffraction :**

Le diffractogramme étudié en exemple est celui de V, l'un de nos précurseurs (figure II.2.12) :



**Figure II.2.12 :** Spectre de diffraction de V

La détermination des  $2\theta$ ,  $d_{hkl}$ ,  $I_{rel}$  se fait selon la procédure suivante :

- soustraction du bruit de fond (Background)
- soustraction des pics de diffraction dus au rayonnement  $CoK_{\alpha 2}$  (Strip K-Alpha2)
- recherche des pics de diffraction (Peaks search)
- étape de recherche ou bien analyse (Search/match) : se fait par comparaison du diffractogramme enregistré avec les diffractogrammes de composés de référence stockés dans la base de données ICSD (Inorganic Crystal Structure Database), et dans cette étape nous vérifions l'adéquation entre les phases proposés par le logiciel, les conditions de synthèse et le

diagramme expérimental. On peut également chercher des traces d'impuretés, par exemple on ajoute l'oxygène comme élément.

#### **II.2.4. Analyse chimique par le MEB**

Le microscope Electronique à Balayage (MEB en français ou SEM en anglais pour Scanning Electron Microscope) est un instrument scientifique permettant de réaliser des images de la surface d'objets en 3 dimensions avec une très haute résolution de l'ordre du nanomètre. La résolution d'un instrument de grossissement est définie par la taille minimale détectable par l'œil humain sur l'image produite par cet instrument. Ceci signifie qu'une image produite par un MEB permet de différencier distinctement 2 points séparés de moins d'un nanomètre. Il est basé sur le principe des interactions électrons-matière.

Le MEB n'utilise plus la lumière comme vecteur pour « voir » mais un faisceau d'électrons comme son nom le laisse suggérer car la longueur d'onde des faisceaux d'électron est beaucoup plus petite que celle des photons. De plus, le rayon d'un faisceau d'électron peut avoisiner le nanomètre. Les MEB ont une résolution qui se situe entre 0,4 et 20 nanomètres (soit 500 fois plus que le meilleur microscope optique réalisable).

Le principe général est en somme assez simple : l'échantillon à observer est balayé par un faisceau électronique et on vient détecter les électrons secondaires de très faible énergie qui sont produits suite au bombardement de l'échantillon. Ces électrons secondaires sont amplifiés, détectés puis interprétés pour reconstruire une image en fonction de l'intensité du courant électrique produit. Le MEB réalise donc une topographie de l'échantillon à analyser, c'est pourquoi le MEB fournit des images en noir et blanc où chaque nuance de gris est le résultat de l'intensité du courant détecté.

Un MEB est constitué des éléments suivants :

- Un canon à électron qui envoie un faisceau d'électrons (source d'électrons primaire).
- Une lentille magnétique qui focalise les électrons.
- Des bobines de balayage permettant de balayer la surface de l'échantillon à observer avec le faisceau d'électrons.
- Une pompe à vide permettant de faire le vide dans l'enceinte où se trouve l'échantillon.
- Un détecteur permettant de détecter les électrons secondaires.

- **Préparation et analyses des échantillons**

Les échantillons sélectionnés pour le MEB doivent être propres, bien nettoyés de la graisse, et présenter une surface qui soit plane, puis on les met sur un scotch de carbone. L'EDS (pour Energy dispersive spectroscopy X-ray) est une technique analytique utilisée pour l'analyse élémentaire ou la caractérisation de produit chimique d'un échantillon. La figure II.2.13 montre une image d'un MEB.



La figure II.2.13 : Image d'un le microscope Electronique à Balayage

### II.2.5. Diffraction de monocristaux

Pour préparer notre échantillon, on le colle sur un capillaire de verre très fin de  $7\text{mm} \pm 3$  de longueur, puis on le met dans le diffractomètre (figure II.2.14), une fois que le monocristal apparaît sur la caméra, on ajuste les trois directions X, Y et Z de telle sorte que notre monocristal reste au centre du goniomètre lors de sa rotation.

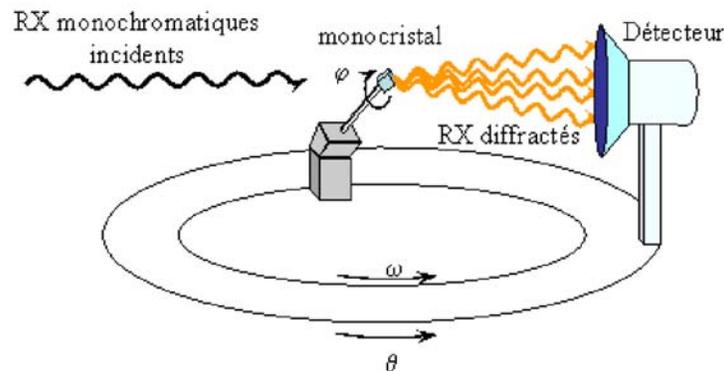


Figure II.2.14 : Schéma représentatif de l'emplacement d'un monocristal et des angles de rotations.

Une vue d'ensemble du diffractomètre pour monocristal est présentée ci-dessous (figure II.2.15). Grâce à la mesure de toutes les intensités diffractées par un monocristal, il est possible de trouver la forme et la symétrie de la maille élémentaire (groupe d'espace et paramètres de maille). La position des atomes dans la maille élémentaire sera déterminée par des logiciels de raffinement.

Une fois la position des atomes trouvée, il est facile d'en déduire les distances et les angles entre atomes. Ces propriétés structurales sont en relation étroite avec les propriétés physiques des matériaux (magnétisme, conductivité électrique, conductivité optique.....).

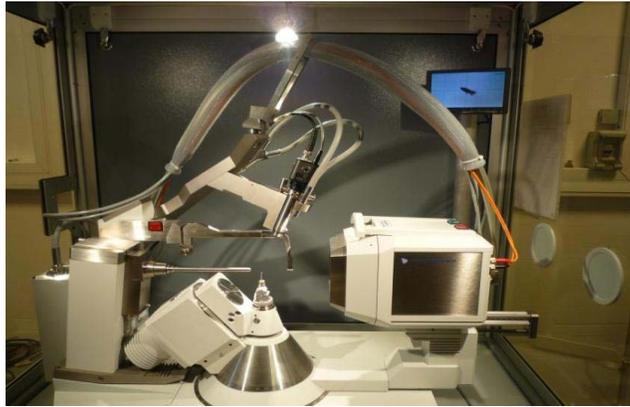
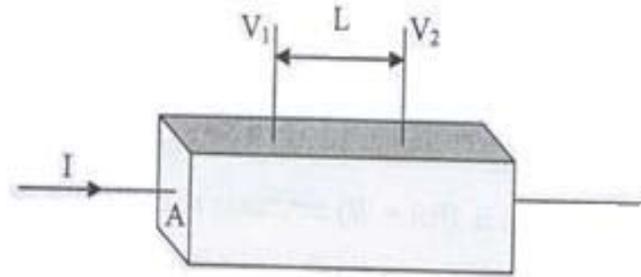


Figure II.2.15 : Image d'un diffractomètre de cristaux

## II.2.6. Mesure de résistivité électrique

La méthode à quatre contacts permet de s'affranchir des résistances parasites présentes aux contacts et le long des fils de mesure. Dans cette technique, le courant électrique alternatif  $I$  circule d'un bout à l'autre de l'échantillon et la tension  $\Delta V$  est mesurée à l'aide de deux autres connections situées entre les deux contacts de courant (figure II.2.16.A). Si  $A$  est la section de l'échantillon mesuré,  $L$  la distance entre les prises de potentiel, la résistivité électrique  $\rho$  de l'échantillon est donnée par la relation  $\rho = \frac{\Delta V}{I} \frac{A}{L}$ . Dans notre cas, chaque contact est de l'ordre de  $50\mu\text{m}$ , pour cela, on choisit un échantillon d'une taille minimale de  $300\mu\text{m}$ . Pour faire les quatre contacts nous avons utilisé un fil d'or et la pate d'argent. La figure II.2.16.B montre un cristal avec quatre contacts [42].

**A****B**

**Figure II.2.16** : Représentation schématique de la mesure de résistivité électrique

*A- Image d'un cristal avec deux contacts*

*B- Image d'un cristal avec quatre contacts*

Nous réalisons les mesures à basse température à l'aide d'un Physical Properties Measurement System (PPMS) du LM2N (Laboratoire des matériaux mésoscopiques et nanométriques). Le PPMS du laboratoire nous permet de mesurer jusqu'à trois échantillons simultanément à des températures pouvant aller de 2K à 400K sous des champs magnétiques compris entre 0 et 9T. Dans la pratique, la résolution de ces appareils est de l'ordre de  $4\mu\Omega$  pour un courant maximal de 5mA. Les résistances maximales sont de l'ordre de  $4M\Omega$  avec une précision de 1%. Le voltmètre possède une forte impédance, permettant ainsi au courant de ne circuler que dans l'échantillon.

## II.2.7. Conclusion

Nous avons abordé dans cette partie toutes les techniques expérimentales qui ont été utilisées pour synthétiser les composés ternaires du système Sr-V-S. Dans la partie suivante, nous exposons les résultats obtenus.

## **PARTIE II-3**

### **Résultats expérimentaux et discussions**

### II.3.1. Introduction

Au cours de ce travail, nous avons synthétisé quatre échantillons. Ils ont été préparés dans les mêmes conditions de température « T », pression « P » et quantité de soufre «  $\delta$  ». Seulement le temps « t » a été modifié dans une tentative de pouvoir stabiliser une nouvelle phase de composition SrVS<sub>3</sub> sous des conditions extrêmes. Nous avons synthétisé deux composés SrVS<sub>3</sub> et SrV<sub>2</sub>S<sub>3</sub>. Le premier composé est synthétisé deux fois, la première fois avec un temps de palier t=1h30, la deuxième fois avec t=20h. Exactement les mêmes conditions ont été utilisées pour le composé SrV<sub>2</sub>S<sub>3</sub>. Le tableau suivant résume les conditions et donne la forme cristalline du composé final.

Composition nominale	notation	Le temps t	Conditions P,T, $\delta$	Poudre	Cristaux
SrVS <sub>3</sub>	SVS_01	1h30	P=6GPa,T=900°C, $\delta=0$	X	X
SrVS <sub>3</sub>	SVS_02	20h	P=6GPa,T=900°C, $\delta=0$		X
SrV <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	SVS_03	1h30	P=6GPa,T=900°C, $\delta=0$	X	
SrV <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	SVS_04	20h	P=6GPa,T=900°C, $\delta=0$	X	

### II.3.2. Mesures préliminaires

Une analyse des précurseurs de sulfure de strontium (SrS), vanadium (V), et de soufre (S), par la diffractométrie de rayons X (DRX), avant le début des synthèses est importante, car les sulfures et les métaux ont tendance à réagir avec l'oxygène présent dans l'air. Elle sert à reconnaître les précurseurs qui n'ont pas ou peu réagi après la synthèse et à vérifier l'absence d'impuretés dans ces derniers. En ce qui concerne les précurseurs SrS, V, et S, leurs spectres (figure II.3.1, II.3.2, et II.3.3 successivement) ont été directement confrontés à la base de données. Les résultats de la comparaison de ces spectres avec la base de données montrent que, dans le cas du SrS et S, les deux spectres (expérimental, et théorique) correspondent. Dans le cas de V le spectre expérimental correspond au spectre théorique mais présente en plus quelques pics d'impuretés (figure II.3.2). Ces impuretés existent, peut-être, à cause du degré de pureté de V (99.7%).

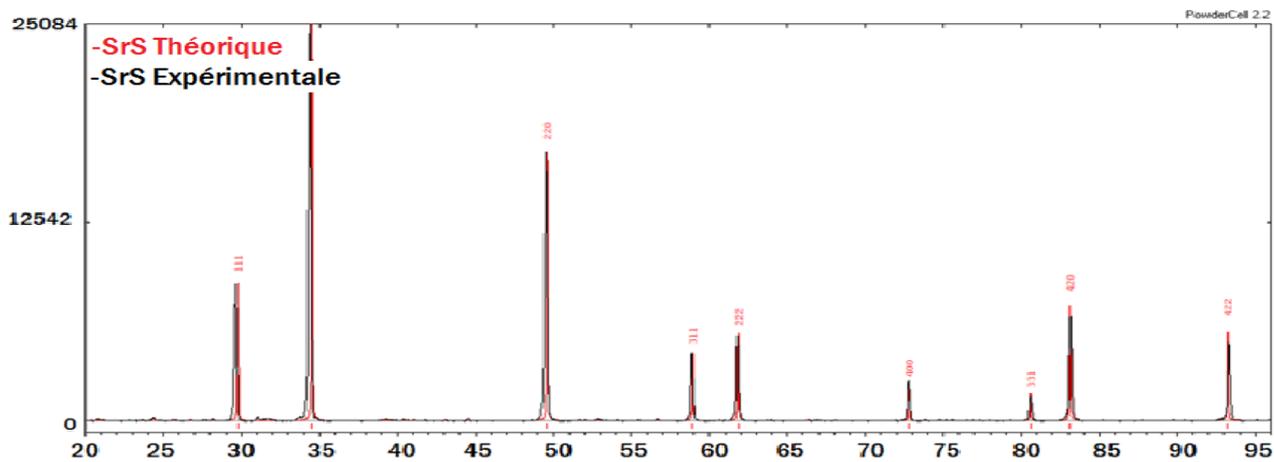


Figure II.3.1. spectre de diffraction X du précurseur SrS

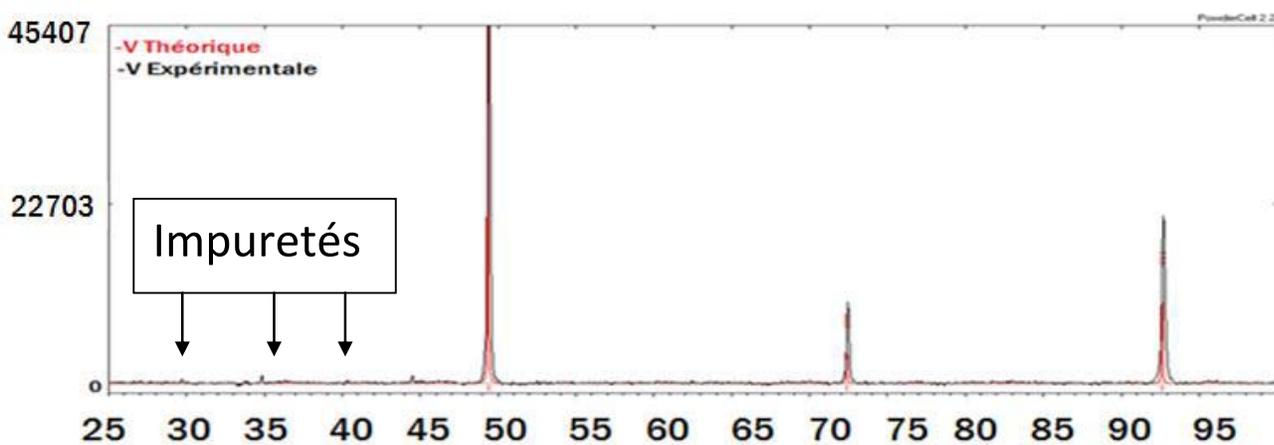


Figure II.3.2. Spectre de diffraction X du précurseur V

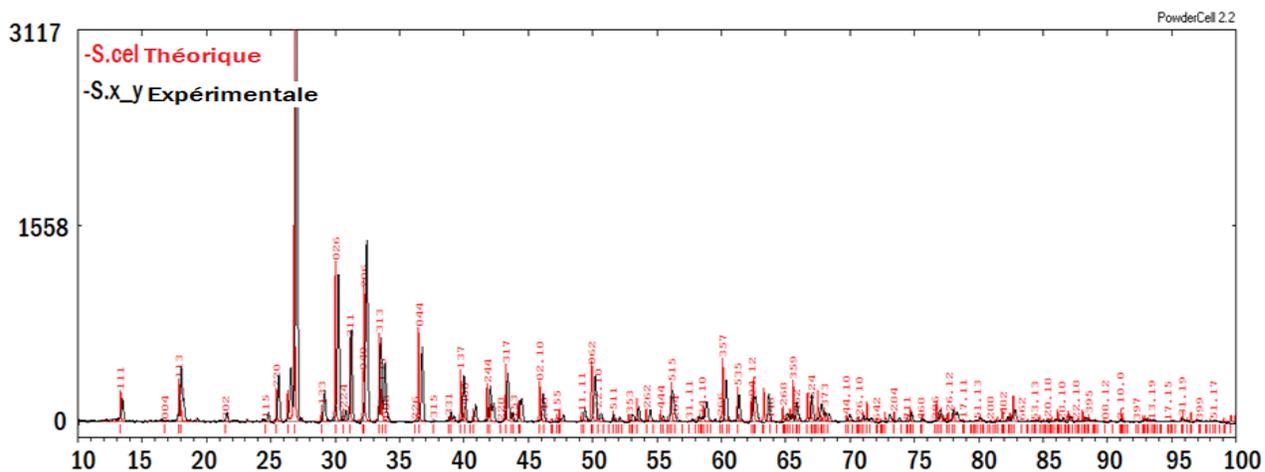
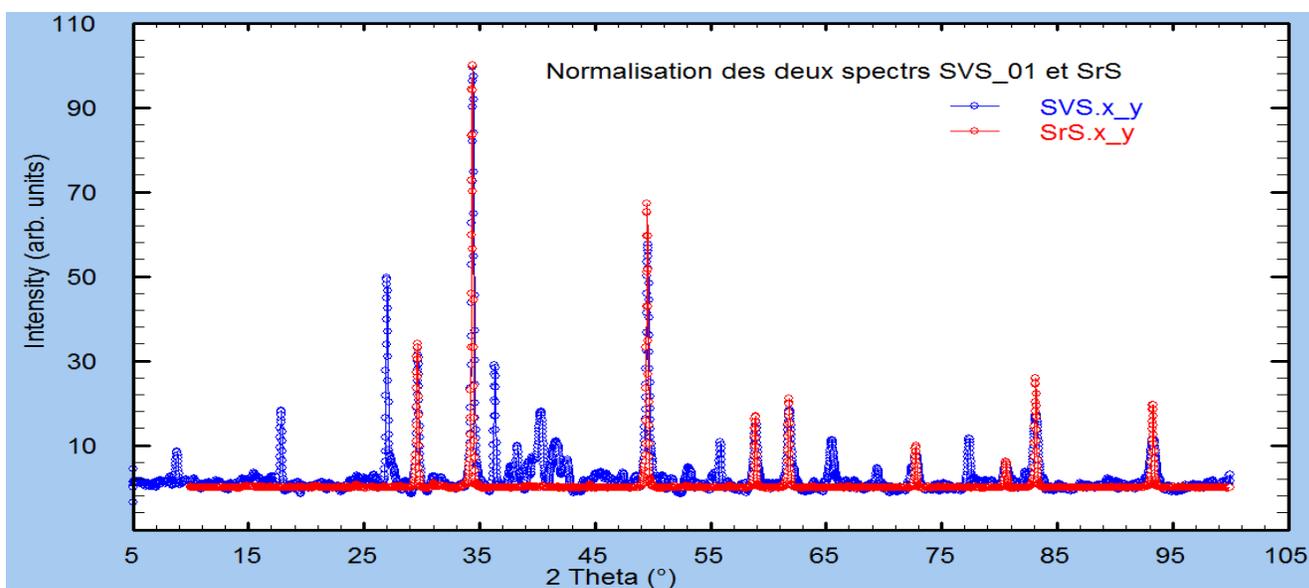


Figure II.3.3. spectre de diffraction X du précurseur S

Lors de la première synthèse de  $\text{SrVS}_3$  nous avons trouvé de la poudre et des cristaux. Nous avons analysé cette poudre par la diffraction des rayons X. Une fois le diffractogramme obtenu, normalement, on compare les positions et les intensités des pics observés avec ceux de la base de données ICSD (Inorganic Crystal Structure Database), qui contient plus de 600.000 diagrammes de référence. Cependant, nous n'avons pas trouvé le spectre théorique de ce composé dans la base de données, ce qui suggère que l'on a obtenu un nouveau composé. Sur la figure II.3.4 nous montrons le diffractogramme de cette poudre, (en noire), et le spectre théorique du sulfure de strontium (en rouge), ce qui signifie que la quantité de SrS non réagit est importante. Pour trouver les autres phases il a fallu utiliser le logiciel winPLOTR. Mais l'analyse n'a rien donné en raison de la faible qualité du graphe (peu de matière).



**Figure II.3.4.** Diffractogramme de poudre du composé  $\text{SrVS}_3$  (SVS\_01)

Les résultats de la 3<sup>ème</sup> et la 4<sup>ème</sup> synthèse donnent seulement des poudres. Les diffractogrammes (figure II.3.5 et II.3.6) de ces deux derniers montrent aussi la présence de SrS, qui n'a donc pas réagi à cent pour cent. Donc jusque là nous avons déterminé une seule phase (SrS).

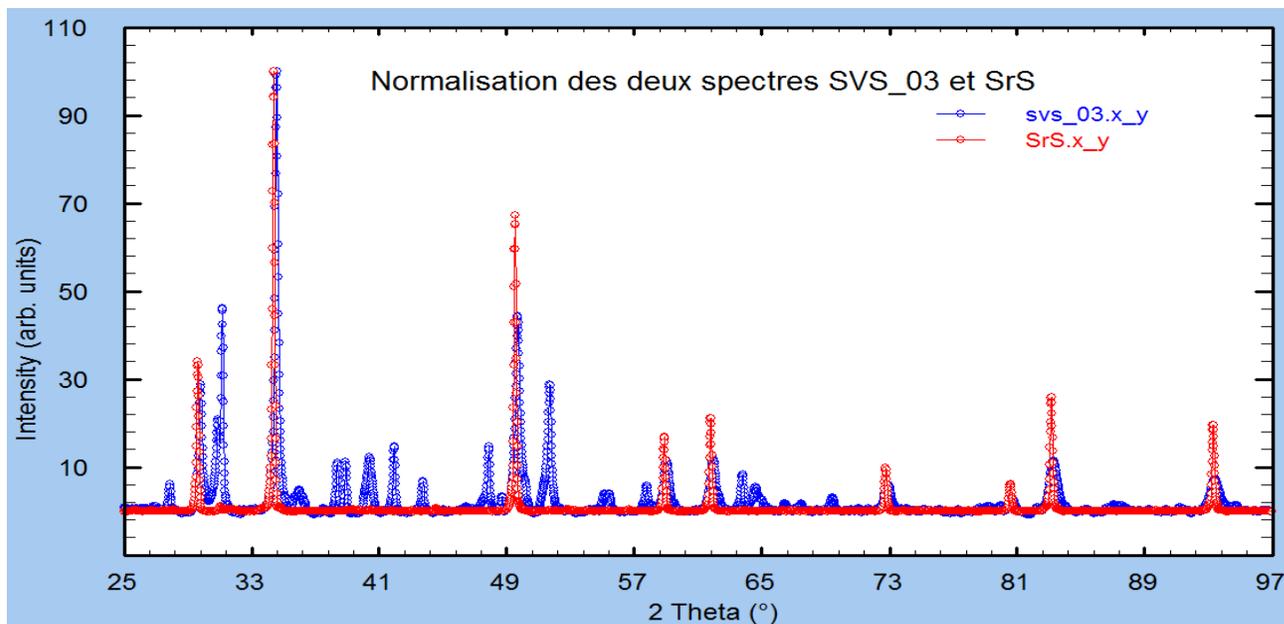


Figure II.3.5. Diffractogramme de poudre du composé  $\text{SrV}_2\text{S}_3$  (SVS\_05)

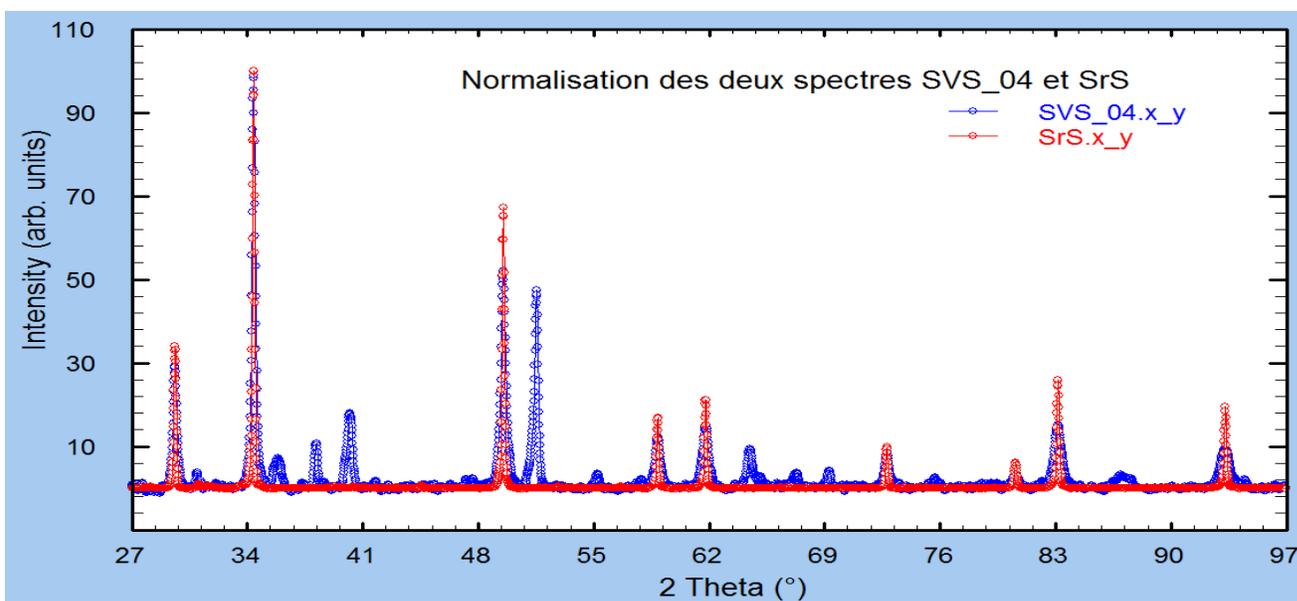


Figure II.3.6. Diffractogramme de poudre de composé  $\text{SrV}_2\text{S}_3$  (SVS\_06)

Pour comparer les deux spectres de la 3<sup>ème</sup> synthèse et la 4<sup>ème</sup> synthèse, nous avons analysé qualitativement les intensités des pics les plus grands, de chaque spectre, normalisé par rapport au pic le plus intense du précurseur SrS. Le récapitulatif de cette analyse est montré dans la figure II.3.7.

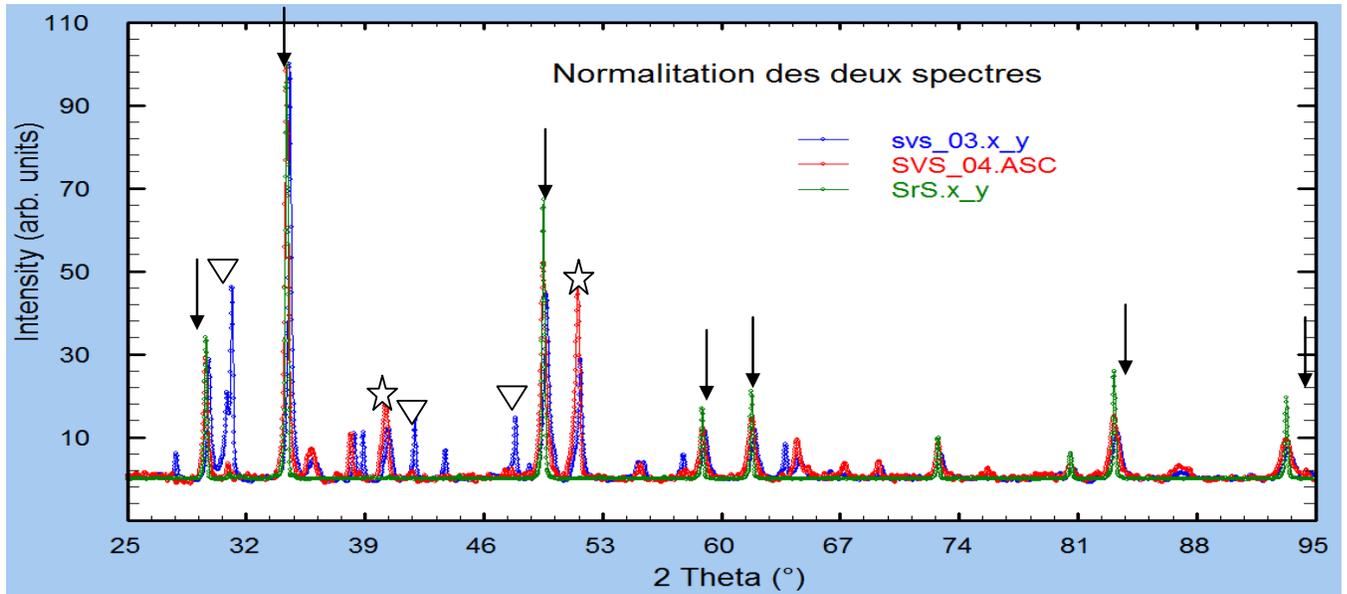


Figure II.3.7. Spectre de DRX normalisé.

La conclusion que l'on peut tirer est la suivante :

En plus de la phase SrS, il existe deux autres phases majoritaires dont les pics sont indiqués par les étoiles et les triangles :

- SVS\_03 contient majoritairement la phase SrS et la phase indiquée par les triangles.
- SVS\_04 contient majoritairement la phase SrS et la phase indiquée par les étoiles.

Ces deux phases n'ont pas encore été identifiées à l'aide de ces diagrammes.

### II.3.3. Résultats de MEB

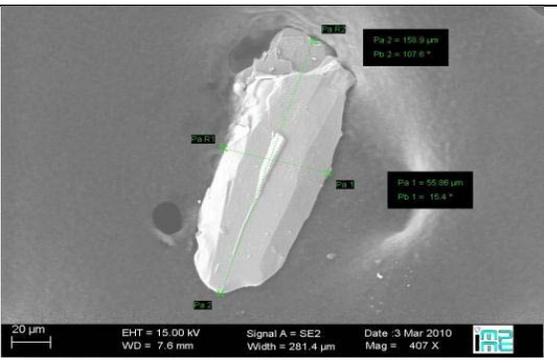
La Microscopie électronique à balayage (MEB) fournit à l'utilisateur l'analyse élémentaire en pourcentage atomique et massique. Dans tous les tableaux qui suivent, les résultats sont donnés en normalisant par rapport à un des éléments et en essayant d'obtenir des formules chimiques à stœchiométrie entière.

#### 1<sup>ère</sup> synthèse (SVS\_01)

La taille des cristaux obtenus lors de cette synthèse est de l'ordre de quelques dizaines de micromètres.

- SVS\_01\_C1 (03/2010) :

Spectrum	Sr	V	S
SVS_01_C1_1	1	1,77886272	2,96496267
SVS_01_C1_2	1	2	3,05326877
<b>Mean value:</b>	<b>1</b>	<b>1,88943136</b>	<b>3,00911572</b>
<b>ECARTYPE</b>	<b>0</b>	<b>0,15636767</b>	<b>0,06244184</b>

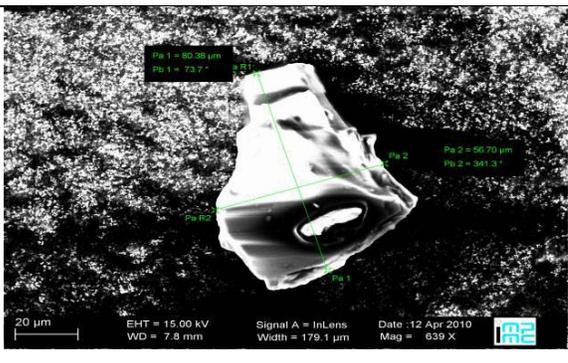


La composition chimique, à peu près,  $\text{SrV}_2\text{S}_3$

Tableau II.3.1. SVS\_01\_C1

- SVS\_01\_C1 (12/04/2010) :

Spectrum	Sr	V	S
SVS_01_C1_1	5	6,945975	14,20884
SVS_01_C1_2	5	5,262528	13,59513
<b>Mean value:</b>	<b>5</b>	<b>6,104252</b>	<b>13,90198</b>
<b>ECARTYPE</b>	<b>0</b>	<b>1,190377</b>	<b>0,433959</b>

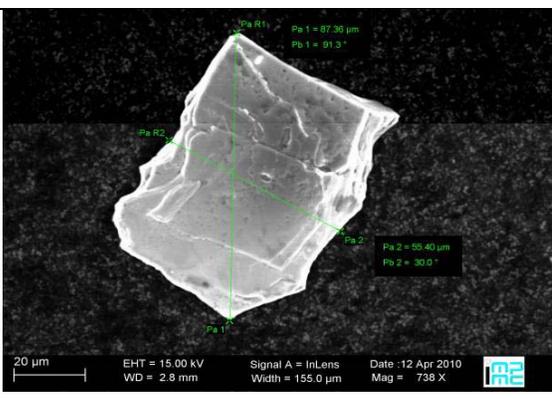


La composition chimique, à peu près,  $\text{Sr}_5\text{V}_6\text{S}_{14}$

Tableau II.3.2. SVS\_01\_C1

- SVS\_01\_C3 (12/04/2010) :

Spectrum	Sr,	V,	S,
SVS_01_C3_1	3,037688	5,081058	10
SVS_01_C3_2	3,028787	5,035818	10
SVS_01_C3_3	3,014143	5,056273	10
SVS_01_C3_4	3,097452	5,462928	10
SVS_01_C3_5	3,004844	5,012554	10
SVS_01_C3_7	3,275294	5,122274	10
SVS_01_C3_8	3,139449	5,006683	10
SVS_01_C3_6	3,075475	5,098427	10
<b>Mean value:</b>	<b>3,084142</b>	<b>5,109502</b>	<b>10</b>
<b>ECARTYPE</b>	<b>0,08965</b>	<b>0,148439</b>	<b>0</b>

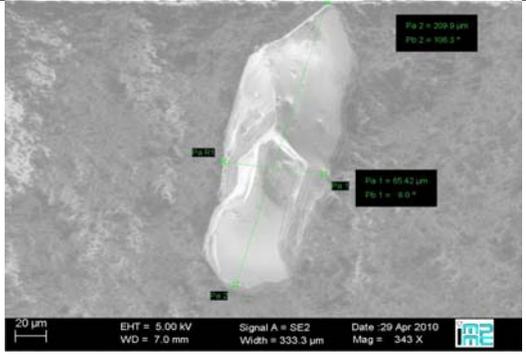


La composition chimique, à peu près,  $\text{Sr}_3\text{V}_5\text{S}_{10}$

Tableau II.3.3. SVS\_01\_C3.

- SVS\_01\_C5 (29/04/2010) :

Spectrum	Sr	V	S
SVS_01_C5_7	6	10,09439	23,10566
SVS_01_C5_8	6	10,10545	23,0388
SVS_01_C5_9	6	10,12953	23,13266
SVS_01_C5_10	6	10,1286	23,09251
SVS_01_C5_11	6	10,05009	23,17151
SVS_01_C5_12	6	10,02351	23,16994
<b>Mean value:</b>	<b>6</b>	<b>10,08859</b>	<b>23,11851</b>
<b>ECARTYPE</b>			
	<b>0</b>	<b>0,043159</b>	<b>0,050693</b>

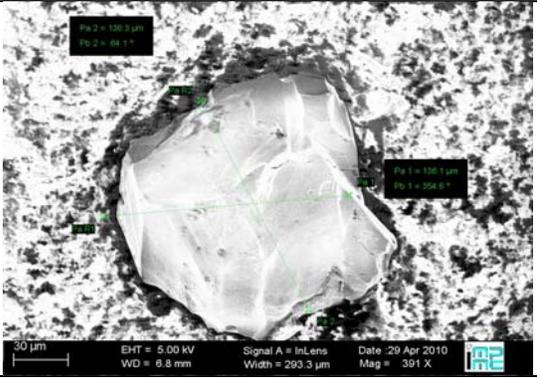


La composition chimique, à peu près,  $Sr_6V_{10}S_{23}$

Tableau II.3.4. SVS\_01\_C5.

- SVS\_01\_C6 (29/04/2010) :

Spectrum	Sr	V	S
SVS_01_C6_7	3	4,926543	11,71173
SVS_01_C6_7	3	4,926543	11,71173
SVS_01_C6_9	3	4,885948	11,63879
<b>Mean value:</b>	<b>3</b>	<b>4,913011</b>	<b>11,68742</b>
<b>ECARTYPE</b>			
	<b>0</b>	<b>0,023438</b>	<b>0,042114</b>



La composition chimique, à peu près,  $Sr_3V_5S_{11.7}$

Tableau II.3.5. SVS\_01\_C6.

- SVS\_01\_C7 (29/04/2010) :

Spectrum	Sr,	V,	S,
SVS_01_C7_1	1	1,752519	2,84084
SVS_01_C7_2	1	2,000936	3,018589
SVS_01_C7_4	1	2,438125	2,723037
SVS_01_C7_5	1	1,809276	2,868396
SVS_01_C7_6	1	2,677883	2,431344
SVS_01_C7_7	1	1,855622	2,822964
<b>Mean value:</b>	<b>1</b>	<b>2,08906</b>	<b>2,784195</b>
<b>ECARTYPE</b>			
	<b>0</b>	<b>0,380094</b>	<b>0,197477</b>

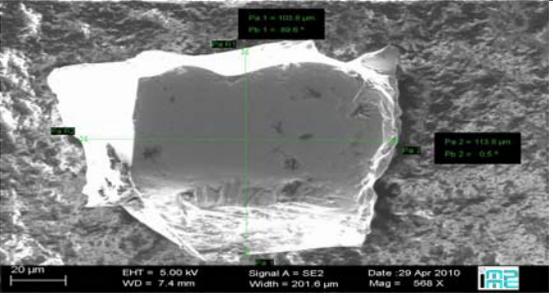


La composition chimique, à peu près,  $Sr_1V_2S_3$

Tableau II.3.6. SVS\_01\_C7.

- SVS\_01\_Cc (29/04/2010) :

Spectrum	Sr	V	S
SVS_01_Cc_2	2	2,668068	6,523232
SVS_01_Cc_3	2	3,003174	7,014256
SVS_01_Cc_4	2	3,000216	7,181607
SVS_01_Cc_5	2	3,115846	7,6287
<b>Mean value:</b>	<b>2</b>	<b>2,946826</b>	<b>7,086949</b>
<b>ECARTYPE</b>	<b>0</b>	<b>0,193476</b>	<b>0,456624</b>



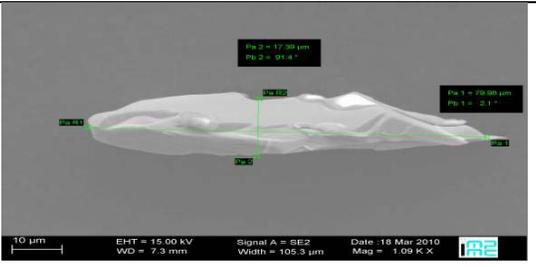
La composition chimique, à peu près,  $Sr_2V_3S_7$

Tableau II.3.7. SVS\_01\_Cc.

2<sup>ème</sup> synthèse (SVS\_02)

- SVS\_02\_C1 (18/03/2010) :

Spectrum	Sr	V	S
SVS_02_C1_20	3	4,9895	10,67989
SVS_02_C1_21	3	4,878856	10,53624
SVS_02_C1_1	3	5,436477	11,03072
<b>Mean value:</b>	<b>3</b>	<b>5,101611</b>	<b>10,74895</b>
<b>ECARTYPE</b>	<b>0</b>	<b>0,295232</b>	<b>0,254371</b>

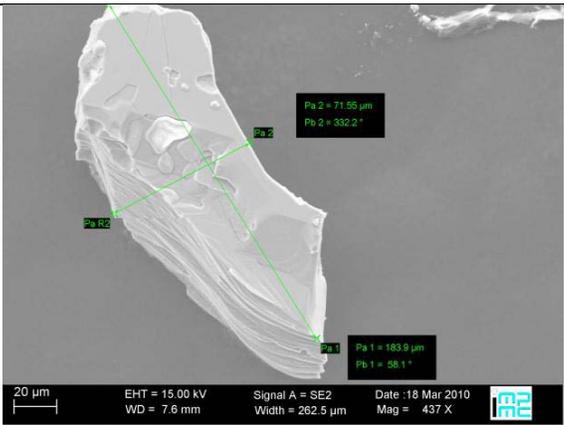


La composition chimique, à peu près,  $Sr_3V_5S_{10.7}$

Tableau II.3.8. SVS\_02\_C1.

- SVS\_02\_C2 (18/03/2010) :

Spectrum	Sr	V	S
SVS_02_C2_1	3	4,910234	10,74795
SVS_02_C2_2	3	4,812188	10,81972
SVS_02_C2_3	3	4,694703	10,6154
SVS_02_C2_4	3	4,773697	10,74182
SVS_02_C2_5	3	4,709396	10,65675
SVS_02_C2_6	3	4,97444	10,93646
SVS_02_C2_7	3	4,824102	10,6155
SVS_02_C2_8	3	4,766222	10,59819
SVS_02_C2_9	3	4,857634	10,85598
SVS_02_C2_10	3	4,838943	10,6137
SVS_02_C2_11	3	4,705598	10,60327
SVS_02_C2_12	3	4,631274	10,48675
<b>Mean value:</b>	<b>3</b>	<b>4,791536</b>	<b>10,69096</b>
<b>ECARTYPE</b>	<b>0</b>	<b>0,098072</b>	<b>0,130194</b>

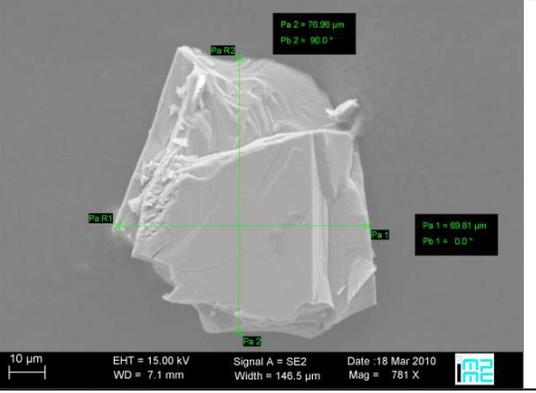


La composition chimique, à peu près,  $Sr_3V_5S_{10.7}$

Tableau II.3.9. SVS\_02\_C2.

- SVS\_02\_C4 (18/03/2010):

Spectrum	Sr	V	S
SVS_02_C4_7	3	4,854545	10,46982
SVS_02_C4_1	3	5,191629	10,96334
<b>Mean value:</b>	<b>3</b>	<b>5,023087</b>	<b>10,71658</b>
<b>ECARTYPE</b>	<b>0</b>	<b>0,238355</b>	<b>0,348969</b>

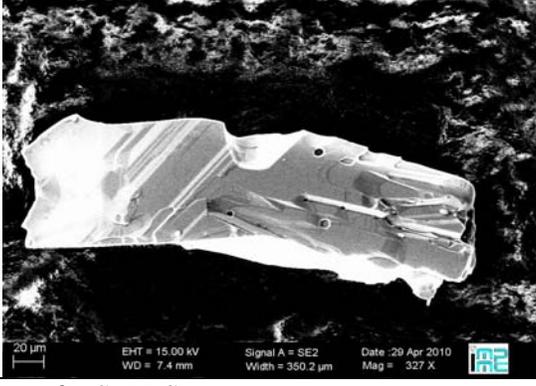


La composition chimique, à peu près,  $Sr_3V_5S_{10.7}$

Tableau II.3.10. SVS\_02\_C4 (18/03/2010).

- SVS\_02\_C9 (29/04/2010) :

Spectrum	Sr	V	S
SVS_02_C9_1	3	4,980111	11,70577
SVS_02_C9_2	3	4,967044	11,72845
SVS_02_C9_3	3	5,010581	11,77822
SVS_02_C9_4	3	4,90314	11,72966
SVS_02_C9_5	3	4,841685	11,5168
<b>Mean value:</b>	<b>3</b>	<b>4,940512</b>	<b>11,69178</b>
<b>ECARTYPE</b>	<b>0</b>	<b>0,067722</b>	<b>0,101321</b>



La composition chimique, à peu près,  $Sr_3V_5S_{11.7}$

Tableau II.3.11. SVS\_02\_C9.

- SVS\_02\_C12 (29/04/2010) :

Spectrum	Sr	V	S
SVS_02_C12_6	3	5,51228	11,02771
SVS_02_C12_7	3	5,487408	10,55041
SVS_02_C12_8	3	5,428186	11,00106
SVS_02_C12_9	3	5,665725	11,02165
SVS_02_C12_10	3	4,637284	11,23772
SVS_02_C12_11	3	4,490947	10,97601
<b>Mean value:</b>	<b>3</b>	<b>5,203638</b>	<b>10,96909</b>
<b>ECARTYPE</b>	<b>0</b>	<b>0,50367</b>	<b>0,225708</b>



La composition chimique, à peu près,  $Sr_3V_5S_{11}$

Tableau II.3.12. SVS\_02\_C12 (29/03/2010).

Le tableau suivant (tab II.3.13), nous permet de faire un résumé sur les résultats obtenus par la Microscopie électronique à balayage. Nous remarquons pour la deuxième synthèse, que tous les cristaux analysés donnent, à-peu-près, les mêmes compositions chimiques, donc, nous avons réussi à stabiliser une phase aux alentours de la composition  $\text{Sr}_3\text{V}_5\text{S}_x$  avec  $10.7 \leq X \leq 11.7$ . Nous avons comparé ces résultats avec ceux d'I.Yamada et al  $\text{Sr}_6\text{V}_9\text{S}_{22.1}\text{O}_{1.2}$  [43]. La stœchiométrie en vanadium montre que nos cristaux sont différents. Les résultats de la première synthèse donnent plusieurs phases différentes ( $\text{SrV}_2\text{S}_3$ ,  $\text{Sr}_5\text{V}_6\text{S}_{14}$ ,  $\text{Sr}_2\text{V}_3\text{S}_7$ , et  $\text{Sr}_3\text{V}_5\text{S}_x$  avec  $10 \leq X \leq 11.7$ ). Toutes ces phases excepté  $\text{Sr}_2\text{V}_3\text{S}_7$  et  $\text{Sr}_6\text{V}_9\text{S}_{22}$  [43-46] sont nouvelles. Sur le même tableau, nous montrons les cristaux choisis pour la diffraction sur monocristaux et la mesure de résistivité électrique.

Cristaux	MEB	Diff X	R(T)	Formule chimique supposée	Sr	V	S
SVS_01_C1	X	X		$\text{SrV}_2\text{S}_3$	1	1,88943136	3,00911572
SVS_01_C1	X			$\text{Sr}_5\text{V}_6\text{S}_{14}$	5	6,104252	13,90198
SVS_01_C3	X	X		$\text{Sr}_3\text{V}_5\text{S}_{10}$	3,084142	5,109502	10
SVS_01_C5	X			$\text{Sr}_6\text{V}_{10}\text{S}_{23}$	6	10,08859	23,11851
SVS_01_C6	X			$\text{Sr}_3\text{V}_5\text{S}_{11.7}$	3	4,913011	11,68742
SVS_01_C7	X	X		$\text{Sr}_1\text{V}_2\text{S}_3$	1	2,08906	2,784195
SVS_01_Cc	X			$\text{Sr}_2\text{V}_3\text{S}_7$	2	2,946826	7,086949
SVS_02_C1	X			$\text{Sr}_3\text{V}_5\text{S}_{10.7}$	3	5,101611	10,74895
SVS_02_C2	X			$\text{Sr}_3\text{V}_5\text{S}_{10.7}$	3	4,791536	10,69096
SVS_02_C4	X	X		$\text{Sr}_3\text{V}_5\text{S}_{10.7}$	3	5,023087	10,71658
SVS_02_C9	X			$\text{Sr}_3\text{V}_5\text{S}_{11.7}$	3	4,940512	11,69178
SVS_02_C12	X		X	$\text{Sr}_3\text{V}_5\text{S}_{11}$	3	5,203638	10,96909

Tab II.3.13. Tableau récapitulatif des cristaux analysés.

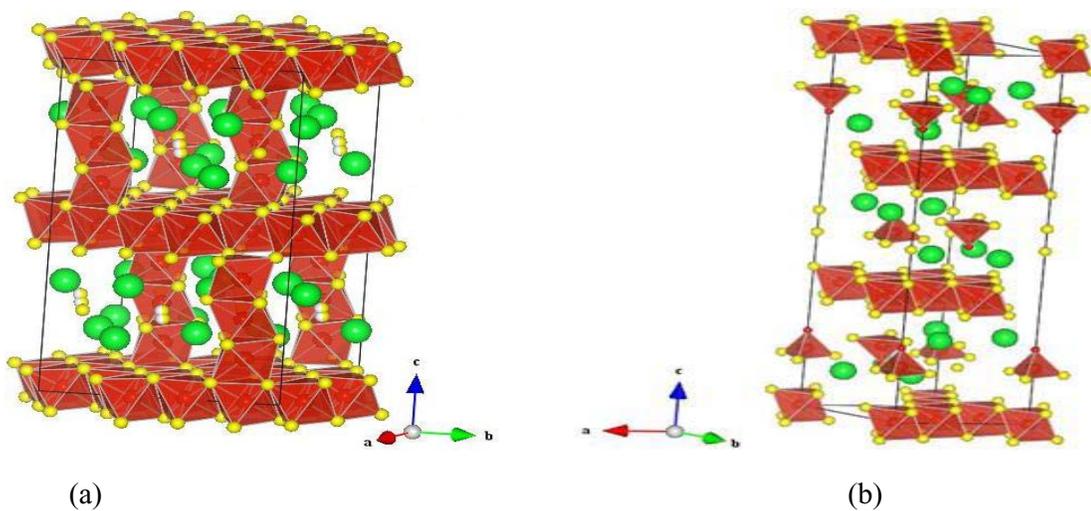
### III.3.4. Résultats de diffraction sur monocristaux

Parmi les cristaux analysés au MEB, nous en avons choisi quatre, selon la taille et l'aspect cristallin. Les résultats de la diffraction sur monocristaux donnent les paramètres de mailles et le groupe d'espace dans le tableau II.3.14 pour deux cristaux (SVS\_01\_c7 :  $\text{Sr}_1\text{V}_2\text{S}_3$ , SVS\_01\_c3 :  $\text{Sr}_3\text{V}_5\text{S}_{11}$ ). Les résultats pour des deux autres cristaux n'ont rien donné. En fait, ils présentent une mosaïcité prononcée. Par comparaison avec les cristaux obtenus par Yamada [43], les paramètres de maille et le groupe d'espace n'étant pas les mêmes, nous en déduisons que nos cristaux sont tout à fait nouveaux. Egalement, nous avons calculé le nombre de formules unitaires par maille et la densité de chaque cristal.

	Groupe d'espace	a, b, c, $\alpha$ , $\beta$ , $\gamma$ .	Volume de la maille( $\text{Å}^3$ )	Densité ( $\text{g/cm}^3$ )	Z=nb de formule par maille
Ikuya $\text{Sr}_6\text{V}_9\text{S}_{22.1}\text{O}_{1.2}$	R-3m	a=8.79 $\text{Å}$ , b=8.79 $\text{Å}$ , c=34.98 $\text{Å}$ $\alpha=90^\circ$ , $\beta=90^\circ$ , $\gamma=120^\circ$	V=2340.6	$\rho=4.0116$	Z=3
$\text{Sr}_1\text{V}_2\text{S}_3$	C2/c	a=8.71 $\text{Å}$ , b=15.10 $\text{Å}$ , c=23.109 $\text{Å}$ $\alpha=90^\circ$ , $\beta=98.74^\circ$ , $\gamma=90^\circ$	V=3005.4	$\rho=3.788$	Z=24
$\text{Sr}_3\text{V}_5\text{S}_{11}$	C2/c	a=8.76 $\text{Å}$ , b=15.14 $\text{Å}$ , c=22.85 $\text{Å}$ $\alpha=90^\circ$ , $\beta=93.46^\circ$ , $\gamma=90$	V=3025	$\rho=3.8219$	Z=8

**Tab II.3.14.** Tableau de résultats de diffraction sur monocristaux

La structure pour le cristal  $\text{Sr}_3\text{V}_5\text{S}_{11}$ , et après l'affinement, donne cette structure représentée par la figure II.3.8a. La figure II.3.8b représente la structure trouvée par Yamada  $\text{Sr}_6\text{V}_9\text{S}_{22.1}\text{O}_{1.2}$  [43]



**Figure II.3.8.** a) structure de composé  $\text{Sr}_3\text{V}_5\text{S}_{11}$

b) structure trouvée par Yamada  $\text{Sr}_6\text{V}_9\text{S}_{22.1}\text{O}_{1.2}$  [43]

Dans les deux structures la base est constituée de plans VS2 (de symétrie hexagonale) dans lesquels les octaèdres sont reliés par les arrêtes. Dans le composé d'Yamada  $\text{Sr}_6\text{V}_9\text{S}_{22.1}\text{O}_{1.2}$

[43], la structure est ouverte (= liaisons faibles). Des tétraèdres s'intercalent entre les plans VS2

Dans notre composé  $\text{Sr}_3\text{V}_5\text{S}_{11}$  de ce système ternaire Sr-V-S, la structure est fermée (=liaisons fortes) est plus compacte parce que on a fait une synthèse à haute pression. Les octaèdres qui relient les plans VS2 sont connectés par les faces. Évidemment, la stoechiométrie n'est pas la même.

### III.3.5. Résultats de la résistivité électrique :

Nous avons étudié la résistivité électrique sur le cristal SVS\_02\_C12 de composition chimique  $\text{Sr}_3\text{V}_5\text{S}_{11}$  sous un champ variable. Les mesures sont effectuées par la méthode des quatre pointes sur des échantillons polycristallins de  $304.6\mu\text{m}$  de longueur et de  $129.9\mu\text{m}$  de largeur, entre 2 et 305 K environ. Ces résultats sont comparés avec ceux de YAMADA [43]. Sur la figure II.3.9 nous représentons la courbe de la résistivité électronique sous un champ nul et sur la deuxième, figure II.3.10, la courbe de la résistivité sous un champ variable 0, 1, et 9 tesla. Ce cristal présente un comportement semi-conducteur.

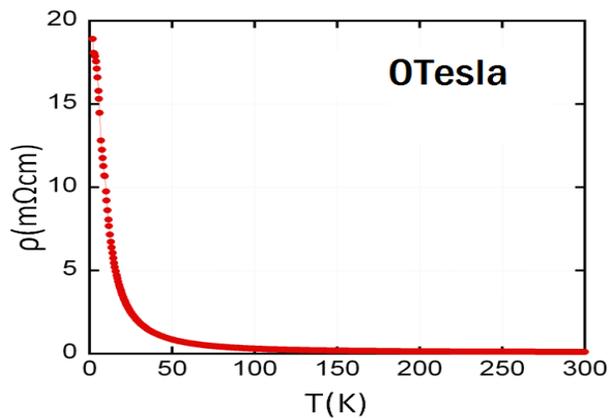


Figure II.9. Courbe de résistivité sous un champ nul

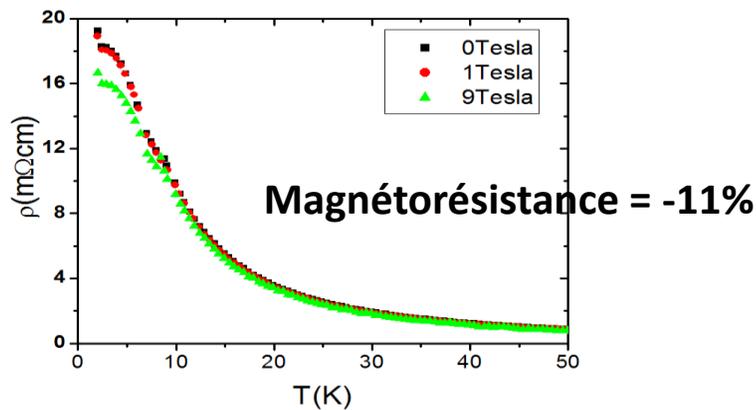


Figure II.10. Courbe de résistivité sous un champ variable

### III.3.6. Conclusion

Nous avons abouti, pour la première fois à la synthèse du composé  $\text{SrVS}_3$  sous des conditions extrêmes de pression et de température. En particulier, nous nous sommes concentrés sur la stabilité de la phase  $\text{Sr}_3\text{V}_5\text{S}_{11}$  sous une pression de 6 GPa et à une température de 900°C.

Les résultats auxquels nous avons abouti sont :

- Deux nouvelles phases ont été stabilisées
- Cristaux obtenus :  $\text{Sr}_3\text{V}_5\text{S}_X$  avec  $10.7 \leq X \leq 11.7$
- Comportement semi-conducteur.
- Magnétorésistance = -11% à 2K.

## **PARTIE II-4**

### **Prévision du diagramme de phases du système Sr-V-S**

## II-4.1 Introduction

La dernière partie de ce mémoire est consacrée à l'établissement du diagramme de phase du système ternaire Sr-V-S, en se basant sur ses binaires limitrophes et sur les résultats expérimentaux qui ont permis de définir l'existence des composés intermédiaires :

- $\text{SrV}_2\text{S}_3$
- $\text{Sr}_3\text{V}_5\text{S}_X$  avec  $10.7 \leq X \leq 11.7$

Pour envisager le tracé de ce système nous avons fixé la composition de  $\text{SrV}_5\text{S}_X$  à la stœchiométrie  $\text{SrV}_5\text{S}_{11}$ .

## II.4.2 Présentation des données disponibles pour tracer le ternaire Sr-V-S

Rappelons que le diagramme de phases du binaire S-Sr est inconnu. Par ailleurs, la bibliographie signale l'existence de trois composés définis  $\text{S}_9\text{Sr}$ ,  $\text{S}_2\text{Sr}$ ,  $\text{SSr}$ .

La littérature n'indique pas si ces composés sont à fusion congruente ou s'ils se décomposent avant de fondre. Pour simplifier le tracé nous avons supposé que ces éléments seraient congruents avec la présence d'un eutectique entre deux composés voisins et entre chaque élément de base et un composé pour le système V-Sr. La bibliographie définit le liquidus comme un palier horizontal à  $1395^\circ\text{C}$ , alors nous avons émis l'hypothèse de l'existence d'une transformation invariante eutectique voisine du strontium et de la température  $1395^\circ\text{C}$ . Enfin, le dernier binaire S-V; ce système est très complexe à cause de la présence de plusieurs composés définis et phases intermédiaires. Dans l'intervalle de composition 35-55 at, % V, nous avons tenu compte uniquement de l'existence du composé  $\text{S}_4\text{V}_3$ .

## II.4.3. Cas de figures possibles du diagramme de phases Sr-V-S

Si les composés ternaires et les constituants de base du ternaire Sr-V-S présentent des quasi-binaires entre eux, le diagramme ternaire aurait l'allure de la figure II.4.1. Seules les coupes quasi binaires sont présentées sur la figure, le liquidus n'est pas illustré. Cette figure est également représentative de l'isotherme basse température. Pour confirmer ce tracé, il faudrait préparer des échantillons d'alliage ternaire relatifs à chaque coupe et effectuer des examens d'analyse thermique directe. Pour compléter ces résultats des examens de rayons X sont nécessaires en prenant des échantillons appartenant à chaque triangle triphasé de même que sur les coupes isopléthique susceptibles de présenter des quasi-binaires. Il est à noter que seules

quelques coupes quasi-binaires peuvent subsister au détriment d'autres. En usant des techniques expérimentales, on peut affirmer leur existence ou pas.

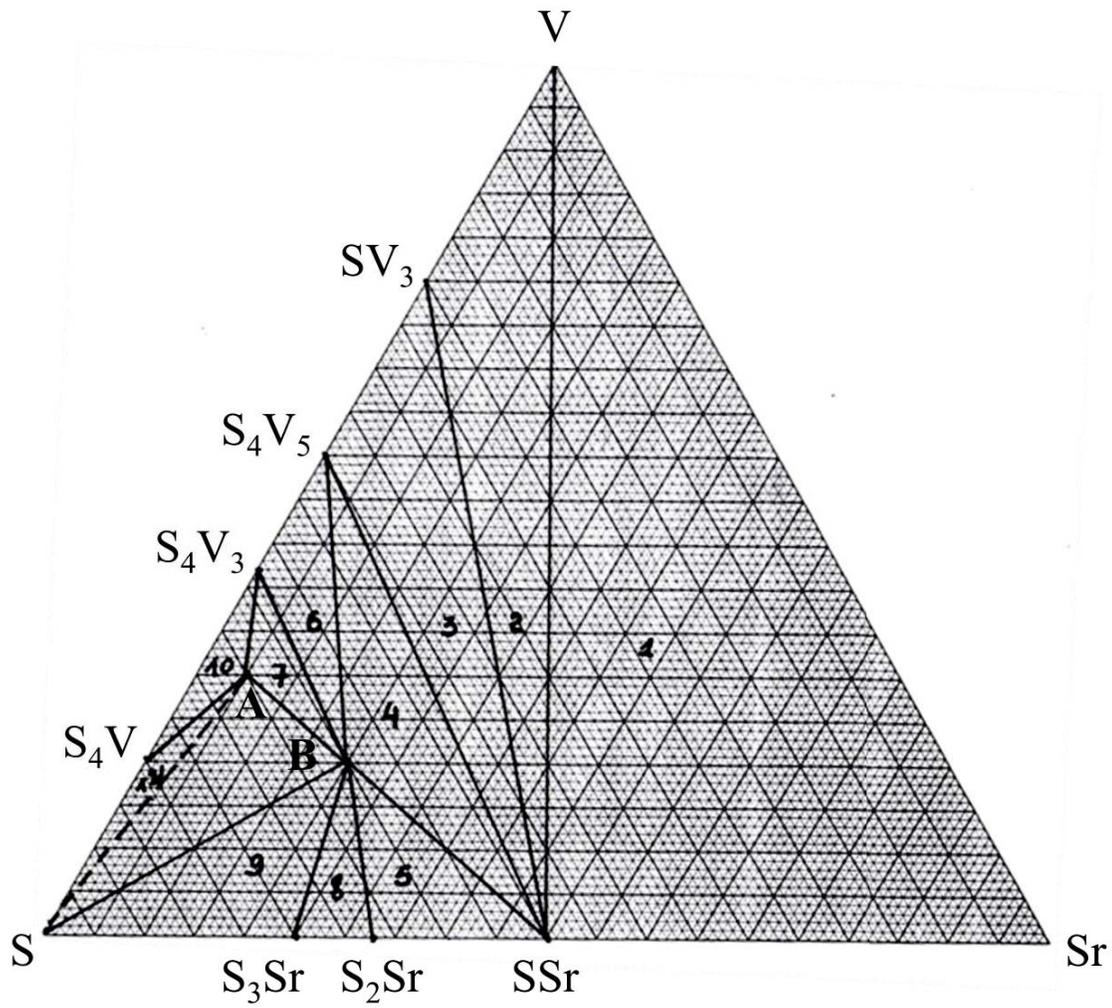


Figure II.4.1. Quasi-binaire possibles dans le ternaires Sr-V-S.

- |  |   |
|--|---|
| 1: SSr+V+Sr  | 7: A+B+S <sub>4</sub> V <sub>3</sub>                  |
| 2 : SSr+V+SV <sub>3</sub>  | 8: S <sub>2</sub> Sr+S <sub>3</sub> Sr+B              |
| 3 : SSr+SV <sub>3</sub> +S <sub>4</sub> V <sub>5</sub>             | 9: S+ B+S <sub>3</sub> Sr                             |
| 4 : SSr+S <sub>4</sub> V <sub>5</sub> +B                           | 10 : S <sub>4</sub> V+A+S <sub>4</sub> V <sub>3</sub> |
| 5 : SSr+S <sub>2</sub> Sr+B  | A: SrV <sub>5</sub> S <sub>11</sub>                   |
| 6 : B+S <sub>4</sub> V <sub>5</sub> +S <sub>4</sub> V <sub>3</sub> | B: SrVS <sub>3</sub>                                  |

La région riche en soufre présente deux événements différents pour les quasi binaires (figure II.4.2 et II.4.3) à cause de la présence de composés ternaires et de plusieurs composés intermédiaires dans les binaire S-S et S-Sr.

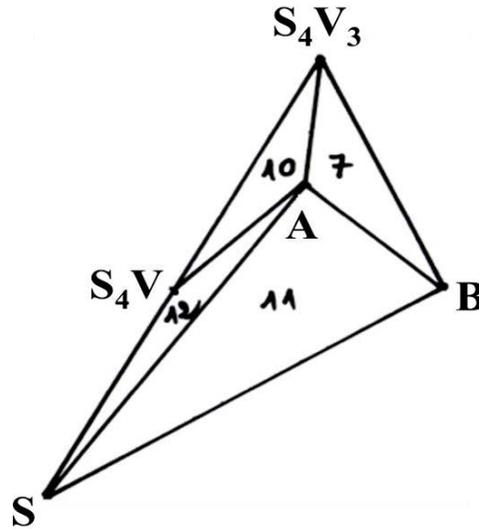


Figure II.4.2. 1<sup>er</sup> Cas éventuel de quasi-binaires dans la région riche en soufre.

11 : A+B+S      12 : S<sub>4</sub>V+A+S

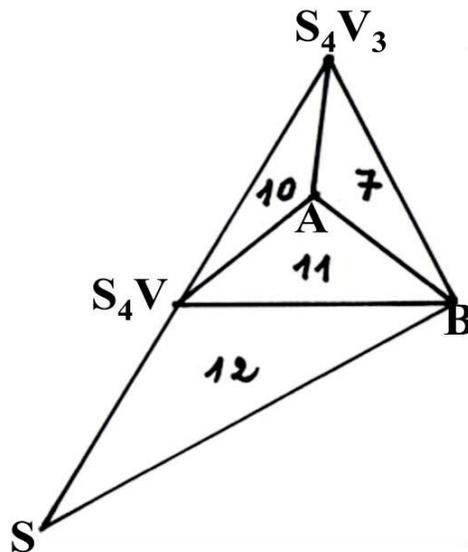


Figure II.4.3. 2<sup>er</sup> Cas éventuel de quasi-binaires dans la région riche en soufre.

11 : A+B+ S<sub>4</sub>V      12 : S<sub>4</sub>V+B+S

#### II.4.4. Conclusion

Bien que le tracé hypothétique complet ou même partiel du ternaire Sr-V-S n'ait pas été déterminé comme nous l'avons prévu, néanmoins nous sommes convaincus qu'il est nécessaire d'avoir des informations supplémentaires sur les diagrammes de phases des binaires limitrophes. Ces derniers présentent des régions mal définies et pour les cas du diagramme de phase du système S-Sr il est totalement non étudié jusqu'à l'heure actuelle.

Par ailleurs, notre étude visant à tracer les diagrammes de phases des systèmes ternaires à partir de leur binaires limitrophes a atteint son objectif dans la mesure où l'étude théorique l'a clairement montré pour des systèmes binaires simples, car plus les binaires sont compliqués, plus le tracé du ternaire devient difficile, mais toujours est-il qu'il soit envisageable lorsque les binaires limitrophes ne présentent aucun domaine ambigu et sont totalement définis.

Concernant le ternaire Sr-V-S, il serait judicieux de refaire une étude expérimentale complète de ses binaires limitrophes pour réenvisager de le tracer.

## **Conclusion générale**

Dans ce travail, nous sommes arrivés à bien expliquer les notions fondamentales des systèmes ternaires et montrer qu'il est possible de faire la prévision des systèmes ternaires à partir des systèmes binaires limitrophes.

Nous sommes arrivés à étudier un système ternaire particulier qui est le système Sr-V-S. Plus particulièrement, on s'est focalisé sur le composé  $\text{SrVS}_3$  qui est synthétisé, pour la première fois. Pour cette étude, nous avons employé la presse Paris-Edinbourg, la diffraction des rayons X sur poudre et monocristaux, ainsi que le microscope électronique à balayage et nous avons fait aussi ses mesures de résistivité électrique.

Dans ce mémoire, nous avons réussi, et pour la première fois, à synthétiser un nouveau composé  $\text{Sr}_3\text{V}_5\text{S}_x$ , x variable entre 10.7 et 11.7, qui présente un comportement semi-conducteur avec magnétorésistance de 11% à 2K.

La présentation du diagramme de phases du système Sr-V-S a été entreprise, bien que ce système n'ait jamais été étudié. Pour valider le tracé obtenu, il serait utile de faire des essais expérimentaux sur ce système par les méthodes classiques d'étude des diagrammes de phases telle que l'analyse thermique. Au préalable un examen des échantillons aux rayons X permettant de donner des indications préliminaires sur l'allure et diagramme de phases ternaire et plus particulièrement à basse température

## **Références Bibliographiques**

- [1] H. Bernard, P. Philippe, Techniques de L'ingénieur, M 76, 1999.
- [2] F. Zerara, Mémoire de magister, Batna, 2006.
- [3] Note de cours de Magiste Université de Batna
- [4] J. Hertz, Diagrammes D'équilibre, Alliages ternaires et Multiconstitués, Techniques de l'ingénieur Edition 2000
- [5] A. Prince, Alloy Phase Equilibria, Elsevier publishing, Library of congress catalog number 65, 1966
- [6] Structure pérovskite, site web
- [7] Norihito Kijima et al, A New Strontium Vanadium Sulfide, SrV<sub>2</sub>S<sub>5</sub>, VOL.126 (No 2), 189-194 (1996).
- [8] Khan, A.A., Deshpande, V.T.: Acta Crystallogr., Sect. A 24 (1968) 402
- [9] Syassen, K.: Phys. Status Solidi (a) 91 (1985) 11
- [10] Von Schnering, H.G., Ngoh-Khang Goh: Naturwissenschaften 61 (1974) 272
- [11] Kawada, I., Kato, K., Yamaoka, S.: Acta Crystallogr., Sect. B 32 (1976) 3110
- [12] Klemm, W., Hoschek, E.: Z. Anorg. Allg. Chem. 226 (1936) 359
- [13] Vogel, R., Wüstefeld, A.: Arch. Eisenhüttenwes. 12 (1938-1939) 261
- [14] Biltz, W., Kocher, A.: Z. Anorg. Allg. Chem. 241 (1939) 324
- [15] Hoschek, H., Klemm, W.: Z. Anorg. Allg. Chem. 242 (1939) 49
- [16] Gaudefroy, G.: C. R. Hebd. Seances Acad. Sci. 237 (1953) 1705
- [17] Hahn, H., de Lorent, C.: Angew. Chem. 68 (1956) 523
- [18] Jellinek, F.: Ark. Kemi 20 (1963) 447
- [19] Gronvold, F., Haraldsen, H., Pedersen, B., Tufte, T.: Rev. Chim. Miner. 6 (1969) 215
- [20] De Vries, A.B., Jellinek, F.: Rev. Chim. Miner. 11 (1974) 624
- [21] Owzarski, T.P., Franzen, H.F.: J. Chem. Phys. 60 (1974) 113
- [22] Wakihara, M., Uchida, T., Taniguchi, M.: Mater. Res. Bull. 11 (1976) 973
- [23] Oka, Y., Kosuge, K., Kachi, S.: J. Solid State Chem. 24 (1978) 41
- [24] Nakano-Onoda, M., Nakahira, M.: J. Solid State Chem. 30 (1979) 283
- [25] Smith, J.F., in: "Phase Diagrams of Binary Vanadium Alloys", J.F. Smith (ed.), ASM, Materials Park, Ohio (1989)
- [26] Smith, J.F., in: "Binary Alloy Phase Diagrams", Second Edition, Vol. 3, T.B. Massalski (editor-in-chief), Materials Information Soc., Materials Park, Ohio (1990)
- [27] Allman, R., Baumann et al, E.: Naturwissenschaften 51 (1964) 263
- [28] Wiegers, G.A.: Physica B + C (Amsterdam) 99 (1980) 151
- [29] Franzen, H.F., Burger, T.J.: J. Chem. Phys. 49 (1968) 2268

- [30] Willerstrom, J.O.: J. Less-Common Met. 92 (1983) 41
- [31] Yingbiao Peng, Dongdong zhao, Biao Hu, et al , JPEDAV(2011) 32; 42-4.
- [32] Mitchell, R.H., Perovskites : modern and ancient. Almaz Press 2000.
- [33] Yarong Wang, Nobuaki Sato et al, Synthesis of BaZrS in the presence of excess sulfur. Alloys and compounds, 311, (2000), 214.
- [34] Livre Matériaux et joints d'étanchéité pour les hautes pressions , site web
- [35] Brevet européen N° 0509928, J.M. Besson, G. Hamel et G. Weill
- [36] P. Grima, A. Polian, M. Gauthier, J.P. Itié, M. Mezouar, G. Weill et J.M. Besson, Journal of Chemicals Solids. 56, 525 (1995).
- [37] M. Mezouar, J.M. Besson, G. Syfosse, J.P. Itié, D. Häussermann et M. Hanfland, Phys. Status Solids (B), 198, 403, (1996).
- [38] G. J. Piermarini, S. Block, J.D. Barnett, and R. A. Fonnar, Journal Applied Physics, 46, 2774 (1975).
- [39] Diffraction des rayons X-2, site web
- [40] W. Neil, Ashcroft, David Mermin, Physique des solides, Page 112.
- [41] Le MEB microscope Electronique à Balayage, site web.
- [42] Y. Klein, Thèse de Doctorat, 2005
- [43] I. YAMADA, et al, two-dimension magnetic and transport properties of layered oxysulfide  $Sr_6V_9S_{22.1}O_{1.2}$  *norg. Chem.*, **2000**, 39 (3), pp 458–462
- [44] Lee chi-shen et al, Synthesis, structure, and electronic and physical properties of the two  $SrZrS_3$  modifications, VOL36, Issues 51, Page No 20, 2005.
- [45] H. Kuriyaki et al, Synthesis and characterization of BaVS<sub>3</sub> single crystals grown in melted Te, Volume 71, Issues 1-3, 1 April 1995, Pages 2049-2050.
- [46] A. Gauzzi et al chemical pressure-induced ferromagnetism and stabilization of the metallic state in Ba<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>VS<sub>3</sub>, J. Mode. Phys .B 17, 3503 (2003).

## ملخص

معظم السبائك التجارية هي سبائك بها أكثر من ثلاثة عناصر. لإنشاء رسم بياني ثلاثي، فمن الضروري أن تعرف الأنظمة الثنائية التي يتشكل منها. في هذا العمل، حاولنا رسم مخططات من الأنظمة الثلاثية وهي تستند فقط إلى ثنائي الحد. هذه المهمة صعبة خصوصا إذا كانت التحولات ثنائية الحد لديها العديد من التحولات و المركبات الوسيطة. للقيام بذلك، قمنا بدراسة نظام معين هو Sr-V-S عن طريق استعمال تقنيات تجريبية و لتحديد المركبات التي يمكن ان تتواجد في هذا النظام. وقد استخدمت تقنيات عدة مثل: الأشعة السينية على مسحوق والبلورات واحدة، والمجهر الإلكتروني الماسح. ثم رسمنا المخطط Sr-V-S مع النتائج التجريبية و استنادا لبعض النتائج التجريبية الموجودة في الأعمال السابقة.

## Résumé

La plupart des alliages commerciaux sont des alliages à plus de trois composants. Pour construire un diagramme ternaire, il est nécessaire de connaître les trois systèmes binaires qui le constituent.

Dans ce mémoire, nous avons essayé de tracer les diagrammes de phases des systèmes ternaires en se basant uniquement sur leur binaires limitrophes. Cette tâche est d'autant plus difficile si les binaires limitrophes comportent plusieurs transformations invariantes et des composés définis ou des phases intermédiaires. Pour ce faire, nous avons étudié un système particulier Sr-V-S. Par un travail expérimental qui a été préalablement effectué pour déterminer les composés définis qui existent dans ce système. Plusieurs techniques ont été utilisées telles que : la diffraction des rayons X sur poudre et sur les monocristaux, le microscope électronique à balayage. Ensuite, nous avons tracé le diagramme de phases du ternaire Sr-V-S avec comme données expérimentales et les travaux relatifs aux binaires se trouvant dans la bibliographie.

## Abstract

Most commercial alloys are alloys with more than three components. To construct a ternary diagram, it is necessary to know the three binary systems that constitute it.

In this paper, we tried to plot the phase diagrams of ternary systems based solely on their limiting binary. This task is especially difficult if the limiting binary transformation and defined compounds or intermediate phases. To do this, we studied a particular system Sr-V-S experimental work was conducted to determine the previously defined compounds that exist in this system. Several techniques were used such as: X-Ray diffraction on powder and single crystals the scanning electron microscope. Then, we plotted the phase diagram of the ternary Sr-V-S with the experimental results as data defining the existence of definite compounds and binary neighboring existing in the literature.

Mots clés : Diagrammes de phases - système Sr-V-S - Rayon X - Microscopie électronique à balayage (MEB) – Mesures de Résistivité électrique.