



AVERTISSEMENT

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

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

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

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

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

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

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

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



FACULTE DES SCIENCES

U. F. R. : Sciences et Techniques de la Matière et des Procédés

E. D. : P.R.O.M.E.N.A.

F. D. : Physique et Chimie de la Matière Condensée



Thèse présentée

en co-tutelle avec la Faculté des Sciences de l'Université de Lausanne

pour l'obtention du titre de

Docteur de l'Université Henri Poincaré, Nancy 1

en Sciences et Génie des Matériaux

par **Loïc Perring**

**ETUDE THERMODYNAMIQUE ET STRUCTURALE DES
ALLIAGES BINAIRES ET TERNAIRES DU RUTHENIUM
AVEC LE SILICIUM, LE GERMANIUM ET L'ETAIN
ET DE LEUR STABILITE DANS L'AIR ET L'OXYGENE.**

Soutenue publiquement le 19 décembre 1997 devant la commission d'examen

Membres du jury :

Président :

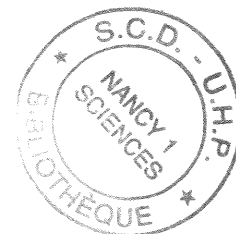
P. Hainard Professeur, Université de Lausanne (CH)
représentant du doyen de la Faculté des Sciences de l'Université de Lausanne

Rapporteurs :

G. Borzone Professeur, Université de Gênes (I)
J. L. Jorda Professeur, Université de Savoie-Annecy (F)

Examineurs :

M. Dirand Professeur, ENSIC- INPL-Nancy (F)
P. Feschotte Professeur, ICMA, Université de Lausanne (CH) - co-directeur de thèse
J. C. Gachon Professeur, Université H. Poincaré, Nancy 1 (F) - co-directeur de thèse
A. Merbach Professeur, ICMA, Université de Lausanne (CH)
J. C. Schuster Professeur, Université de Vienne (A)



REMERCIEMENTS & GRATITUDE

Ce travail a été effectué à l'Institut de Chimie Minérale et Analytique de l'Université de Lausanne (Suisse) et à l'UMR 7555, groupe de Thermodynamique Métallurgique de l'Université Henri Poincaré, Nancy 1 (France)

● *Mes plus sincères remerciements vont aux deux co-directeurs de thèse :*

*le Professeur **Pierre Feschotte** pour m'avoir accueilli dans son laboratoire et m'avoir engagé comme assistant à l'Université de Lausanne,*

*le Professeur **Jean-Claude Gachon** pour avoir accepté la co-tutelle de direction de thèse et dirigé le travail à distance,*

faisant preuve d'une disponibilité, d'une patience et d'un soutien de tous les instants.

● *Je tiens à remercier l'Etat de Vaud et l'Institut de Chimie Minérale et Analytique de l'Université de Lausanne pour le poste d'assistant et la qualité des moyens de recherche mis à ma disposition.*

● *Je suis profondément reconnaissant envers les membres du jury d'avoir accepté d'expertiser ce travail :*

*Madame le Professeur **Gabriella Borzone**
(Département de Chimie et de Chimie Industrielle - Université de Gênes - Italie),*

*Monsieur le Professeur **Michel Dirand**
(Ecole Nationale Supérieure des Industries Chimiques de Nancy - France), qui de plus, a fait réalisé quelques expériences préliminaires dans son laboratoire,*

*Monsieur le Professeur **André Merbach**
(Facultés des Sciences - Université de Lausanne - Suisse),*

et aussi plus spécialement

*Monsieur le Professeur **Julius Clemens Schuster**
(Département de Chimie Physique - Université de Vienne - Autriche)
pour m'avoir fait part de ses avis éclairés au cours de cette étude
et*

*Monsieur le Professeur **Jean Louis Jorda**
(LAIMAN - Université de Savoie - Annecy - France)
pour m'avoir prodigué ses multiples conseils tout au long de ces dernières années, m'avoir toujours soutenu et m'avoir donné la possibilité d'utiliser certaines des installations du Laboratoire d'Instrumentation et des Matériaux d'Annecy : le four à arc et la thermobalance.*

Je souhaite remercier tout particulièrement

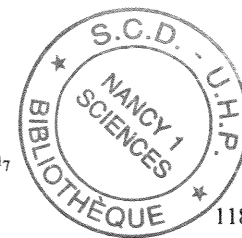
- **Jean-Jacques Kuntz** (UMR 7555, groupe de Thermodynamique Métallurgique - Nancy - France) pour son travail plus que conséquent lors des mesures de calorimétrie différentielle à balayage,
- **Marc Lomello-Tafin** (ICMA-UNI Lausanne et LAIMAN-Annecy) pour sa participation aux manipulations de thermogravimétrie lors des études d'oxydation, pour son savoir-faire lors de la mise au point d'appareillages, pour les discussions quotidiennes, pour les échanges de points de vues, pour ses coups de mains (et de pieds) et son intérêt général pour ce travail.
- le Docteur **Franz Weitzer** (Département de Chimie Physique - Vienne - Autriche) pour son enthousiasme et ses compétences lors des affinements cristallographiques,
- le Docteur **François Bussy** (Institut de Minéralogie et Pétrographie - Lausanne - Suisse) pour ses conseils et son aide lors de l'utilisation de la microsonde électronique,
- le Docteur **Jean Charles** (UMR 7555, groupe de Thermodynamique Métallurgique - Nancy - France) pour son travail de modélisation numérique des systèmes Ruthénium-Germanium et Ruthénium-Etain,

sans eux une grande part de ce sujet n'aurait pas pu être traitée.

- Merci aussi au Docteur **Philippe Durussel** (UNI Lausanne) pour ses multiples conseils, en analyse thermique différentielle notamment et au Docteur **Kamal Mahdouk** (Agadir et Nancy) pour son aide lors des manipulations de calorimétrie à haute température.
- Merci à **Peter Hones** (EPF Lausanne) pour son aide lors des mesures de microdureté, à **Samuel Marguerat** pour ses synthèses, à **Jean-Frédéric Trillat** (IRC - Lyon) pour ses facilités d'accès aux données cristallographiques, à **Eric Sapin** (IPSC - UNI Lausanne) pour ses conseils lors des tirages de micrographies et **Renaud Podor** (SCMA - Nancy) pour avoir vérifié certaines de nos mesures à la microsonde.
- Merci encore aux **voisins du 4^{ème} étage** pour l'humeur, l'ambiance, les conseils et les traitements d'images.
- Merci vraiment à **Maddalena** pour son soutien, ses avis et sa très grande patience.
- Merci enfin à **Danièle et Bertrand**.

Introduction	1
I) Etat des connaissances sur les systèmes binaires étudiés	3
I-1) Le système Ruthénium - Silicium	5
I-2) Le système Ruthénium - Germanium	7
I-3) Le système Ruthénium - Etain	8
I-4) Les points communs et les applications de ces trois systèmes	11
II) Méthodes expérimentales	13
II-1) Obtention des alliages	15
II-1-1) Les éléments de départ	
II-1-2) La synthèse au four à induction	
II-1-3) La synthèse au four à arc	
II-1-4) La synthèse par mélange de poudres	
II-1-5) Les recuits	
II-2) La caractérisation des alliages	18
II-2-1) La préparation des pastilles pour analyses	
II-2-2) La diffraction des rayons X	
II-2-3) La microanalyse par sonde électronique	
II-3) Les méthodes d'investigations thermiques et calorimétriques	20
II-3-1) L'analyse thermique différentielle	
II-3-2) La calorimétrie différentielle à balayage	
II-3-3) La calorimétrie à chute	
II-4) La modélisation des diagrammes d'équilibre par le logiciel NancyUn	32
III) Le système Ruthénium-Silicium	35
III-1) Le diagramme d'équilibre	37
III-1-1) Les transformations de type eutectique	
III-1-2) Les composés intermédiaires	
III-1-3) Les solutions terminales	
III-2) Les affinements cristallographiques par la méthode de Rietveld	50
III-2-1) La phase Ru_2Si	
III-2-2) La phase Ru_4Si_3	
III-2-3) Les phases $RuSi$: type FeSi et type CsCl	
III-2-4) La phase Ru_2Si_3	
III-3) Les grandeurs thermodynamiques	55
III-3-1) Les capacités thermiques molaires	
III-3-2) Les enthalpies de formation	
III-3-3) Les enthalpies standards de formation	
IV) Le système Ruthénium-Germanium	63
IV-1) Le diagramme d'équilibre	65
IV-1-1) Les transformations de type eutectique	
IV-1-2) Les composés intermédiaires	
IV-1-3) Les solutions terminales	
IV-2) Les affinements cristallographiques par la méthode de Rietveld	70
IV-2-1) La phase RuGe	

IV-2-2) La phase Ru_2Ge_3	
IV-3) Les grandeurs thermodynamiques	72
IV-3-1) Les capacités thermiques molaires	
IV-3-2) Les enthalpies de formation	
IV-3-3) Les enthalpies standards de formation	
IV-4) L'optimisation numérique du système	78
V) Le système Ruthénium-Etain	81
V-1) Le diagramme d'équilibre	83
V-1-1) Les transformations de type eutectique	
V-1-2) Les composés intermédiaires	
V-1-3) Les solutions terminales	
V-2) Les affinements cristallographiques par la méthode de Rietveld	90
V-2-1) La phase Ru_2Sn_3	
V-2-2) La phase Ru_3Sn_7	
V-3) Les grandeurs thermodynamiques	92
V-3-1) Les capacités thermiques molaires	
V-3-2) Les enthalpies de formation	
V-3-3) Les enthalpies standards de formation	
VI) Les systèmes ternaires : coupes isothermes à 900°C	99
VI-1) Le système Ruthénium-Silicium-Germanium	101
VI-1-1) La coupe du système ternaire à 900 °C	
VI-1-2) Les solutions solides	
VI-1-3) Les capacités thermiques molaires de la solution solide $Ru_2Si_{(3-x)}Ge_x$	
VI-2) Le système Ruthénium-Silicium-Etain	104
VI-1-1) La coupe du système ternaire à 900 °C	
VI-1-2) Les solubilités du tiers élément dans les composés binaires	
VI-3) Le système Ruthénium-Germanium-Etain	106
VII) La résistance à l'oxydation sous air et sous oxygène des principaux composés rencontrés dans les systèmes binaires	109
VII-1) Les but et les méthodes d'une telle étude	111
VII-1-1) Le but	
VII-1-2) L'oxydation des phases sous air et analyse des produits par diffraction des rayons X	
VII-1-3) L'oxydation des phases sous oxygène pur suivie par ATD/TG et DSC	
VII-2) Les phases du système Ruthénium-Silicium	112
VII-2-1) Les phases RuSi	
VII-2-2) La phase Ru_2Si_3	
VII-2-3) Etude par DSC des oxydations sous oxygène pur des composés RuSi et Ru_2Si_3	
VII-3) Les phases du système Ruthénium-Germanium	115
VII-3-1) La phase RuGe	
VII-3-2) La phase Ru_2Ge_3	
VII-3-3) Etude par DSC des oxydations sous oxygène pur des composés RuGe et Ru_2Ge_3	
VII-4) Les phases du système Ruthénium-Etain	118



- VII-4-1) La phase Ru_2Sn_3
VII-4-2) La phase Ru_3Sn_7
VII-4-3) Etude par DSC des oxydations sous oxygène pur des composés Ru_2Sn_3 et Ru_3Sn_7

VII-5) Bilan provisoire

VIII) Discussion - conclusion **123**

- VIII-1) L'évolution dans les trois systèmes binaires 126
VIII-2) Comparaison des informations issues des affinements cristallographiques avec les résultats des dosages par microsonde 126
VIII-3) Les relations entre les différentes grandeurs physiques observées dans ces systèmes 128
VIII-4) Le comportement des alliages binaires soumis à l'oxydation 130
VIII-5) Les systèmes ternaires à 900°C 130
VIII-6) Bilan global 131

Références bibliographiques **133**

Annexes

- Annexe 1 : Tableaux récapitulatifs des données cristallographiques concernant les diagrammes de phase des systèmes Ruthénium-Silicium, Ruthénium-Germanium et Ruthénium-Etain A-1
Annexe 2 : Spectres de diffraction des rayons X du scotch et de la pâte à modeler A-2
Annexe 3 : Changement de référence dans l'expression des enthalpies de formation A-3
Annexe 4 : Paramètres cristallographiques utilisés pour les calculs de Lazy-Pulverix A-5
Annexe 5 : Significations mathématique et statistique des facteurs de profils utilisés dans les affinements cristallographiques par la méthode de Rietveld A-7
Annexe 6 : Tableaux de comparaison des pics de diffraction X : expérience-littérature-calcul A-8
Annexe 7 : Valeurs expérimentales des capacités thermiques molaires déterminées par calorimétrie différentielle à balayage A-18
Annexe 8 : Enregistrements de calorimétrie différentielle à balayage des transitions du second ordre A-20
Annexe 9 : Spectres de diffraction des rayons X obtenus lors des études d'oxydation sous air A-21
Annexe 10 : Spectres de diffraction des rayons X des produits à l'issue des ATD/TG et DSC sous oxygène A-24
Annexe 11 : Enthalpies libres standards de formation des oxydes en fonction de la température A-27
Annexe 12 : Programme source en Tpsascal 6.0 de calcul des enthalpies de formation selon le modèle de Miedema A-28
Annexe 13 : Calcul de la contraction d'une phase A-34
Annexe 14 : Diagrammes binaires Si-Ge, Ge-Sn et Si-Sn A-35
Annexe 15 : Travaux de la thèse ayant fait l'objet de publication ou de présentation A-36

Résumés en français et en anglais

INTRODUCTION

La connaissance des diagrammes d'équilibre entre phases et des grandeurs thermodynamiques s'y rapportant sont nécessaires à la compréhension du comportement des alliages et de leurs applications dans le domaine industriel.

L'objectif du présent travail est l'étude systématique des interactions thermodynamiques et structurales du ruthénium avec le silicium, le germanium et l'étain (éléments de la colonne 14). Pour cela, diverses investigations ont été menées : établissement des diagrammes d'équilibre entre phases, caractérisation des grandeurs thermodynamiques et des structures des phases rencontrées dans ces systèmes, étude de la stabilité de leurs alliages binaires dans l'air et l'oxygène.

Un tel travail s'appuie sur les spécialités et savoir-faire scientifique de plusieurs laboratoires européens :

à Lausanne : pour l'établissement des diagrammes d'équilibre entre phases

à Nancy : pour la détermination des grandeurs thermodynamiques et la modélisation numérique

à Vienne : pour les affinements cristallographiques

MOTS CLES

Ruthénium, silicium, germanium et étain

Systèmes binaires, systèmes ternaires, oxydation

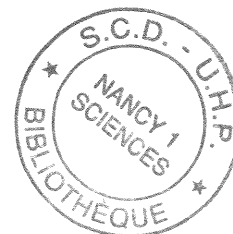
Diagramme de phases, enthalpie de formation, capacité thermique molaire

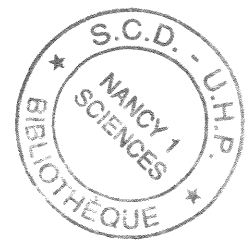
Analyse thermique différentielle / thermogravimétrie

Calorimétrie différentielle à balayage, calorimétrie à chute

Diffraction des rayons X, affinement cristallographique, microsonde électronique

Microdureté





CHAPITRE 1

ETAT DES CONNAISSANCES SUR LES SYSTEMES BINAIRES ETUDIES

I-1) Le système Ruthénium-Silicium

A notre connaissance, le premier composé intermédiaire de ce système, RuSi_2 , a été suggéré en 1944 par Wallbaum [44Wal]. Buddery et Welch [51Bud], lors d'une étude globale des siliciures et borures de métaux de la famille du platine, ont identifié 3 phases : Ru_3Si_2 , RuSi (de deux types cubiques différents) et Ru_2Si_3 , en précisant le système cristallin et les paramètres de maille des composés équiatomiques et du sesquisiliciure.

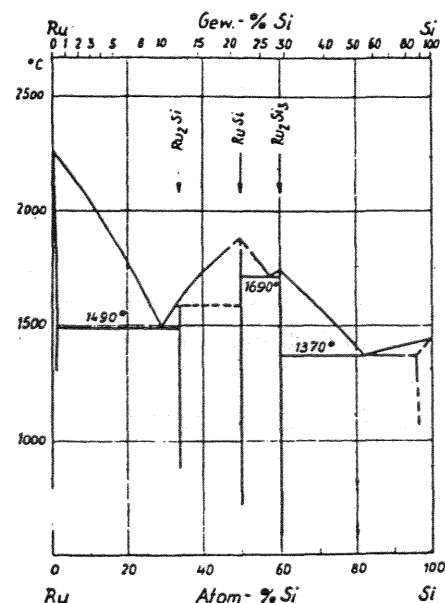
Reinacher [57Rei] pour sa part a étudié, par microscopie optique à dispositif chauffant, l'abaissement du point de fusion du ruthénium par addition de silicium. Il a déterminé le palier eutectique attendant au silicium pur, et a noté une température de fusion de 1488°C pour un alliage comportant 10 at. % de silicium.

Lors de l'étude de monosiliciures d'osmium, d'iridium et de ruthénium, Korst *et al* [57Kor] ont précisé les structures cubiques (de types CsCl et FeSi) du composé équiatomique. Aronsson [59Aro-61Aro] a établi la structure orthorhombique de la phase Ru_2Si (type anti- PbCl_2) et donné les paramètres de maille. Il a remarqué qu'une fusion des éléments de départ et un refroidissement rapide permettaient d'observer Ru_2Si , alors qu'un recuit à 1100°C des mélanges de produits purs ne faisait pas apparaître cette phase. Il en a conclu que Ru_2Si existait à haute température, à laquelle ce composé était en équilibre avec une solution solide de Si dans Ru, et que si cette phase, la plus riche en Ruthénium du système Ru-Si, était refroidie rapidement elle pouvait être retenue à température ambiante. De plus Aronsson conclut à un domaine d'homogénéité étroit de ce composé en raison des très faibles variations des paramètres de maille.

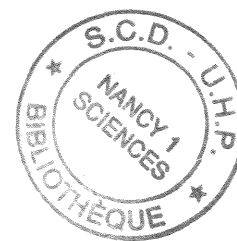
Finnie [62Fin] a complété les travaux précédents : RuSi (CsCl) est observé du côté riche en Ru, c'est à dire en équilibre avec Ru_2Si , alors que RuSi (FeSi) est uniquement observé en équilibre avec $\text{RuSi}_{1,8}$ (en remplacement de RuSi_2 non confirmé). Une année plus tard, Shwomma [63Sch] a synthétisé le composé $\text{RuSi}_{1,5}$ (de structure tétragonale) par fusion au four à induction et envisagé la congruence de cette phase et son implication dans deux équilibres : RuSi (FeSi) + Ru_2Si_3 et Ru_2Si_3 + Si.

La première version du diagramme de phase Ru-Si a été proposée par Obrowski [65Obr] sur la base d'observations métallographiques sur des échantillons obtenus par fusion, quelques analyses thermiques non précisées et des données de la littérature (figure I-1)

Fig I-1 : Diagramme d'équilibre Ruthénium-Silicium selon [65Obr]



- $\text{Ru}_5\text{Si}_3 = \text{Ru}_2\text{Si} + \text{Ru}_4\text{Si}_3$ à 1330 °C
- $\text{Ru}_2\text{Si} = \text{Ru} + \text{Ru}_4\text{Si}_3$ à 1225 °C



Les trois paliers eutectiques sont confirmés :

- liquide = $\text{Ru} + \text{Ru}_2\text{Si}$ à 1505 °C, avec le point eutectique situé à 30 at.% Si
- liquide = $\text{RuSi} + \text{Ru}_2\text{Si}_3$ à 1690°C, avec le point eutectique situé à 56 at.% Si
- liquide = $\text{Ru}_2\text{Si}_3 + \text{Si}$ à 1370°C, avec le point eutectique situé à 83 at.% Si

En 1995 dans une étude cristallographique générale sur les monosiliciures de la famille du platine, Göransson *et al* [95Gör] ont affiné par la méthode de Rietveld [69Rie] les deux structures cubiques de type CsCl et de type FeSi et donné des valeurs plus précises des positions atomiques, mais comme tous les auteurs qui avaient étudié le composé équiatomique, ils n'ont pas pu tirer de conclusion définitive quant aux relations existant entre les deux formes de ce composé.

Ce n'est qu'en 1997 [97 Bus] qu'a été publiée une étude proposant la transformation du composé équiatomique de sa forme cubique de type FeSi en forme CsCl, à 1305 °C.

Différents modèles de prévisions thermodynamiques ont permis de calculer l'enthalpie de formation de certaines phases intermédiaires : le modèle de Miedema [81Nie], aux concepts semi-empiriques, et les modèles de Machlin [81Mac], de Gelatt [83Gel], Colinet et Pasturel [84Pas] fondés tous trois sur la physique du solide.

D'un point de vue expérimental, l'énergie de dissociation du monosiliciure de ruthénium a été déterminée par spectrométrie de masse [69Van]. Schlesinger [90Sch], dans une compilation concernant les grandeurs thermodynamiques relatives aux siliciures des métaux de transition, a référencé les travaux suivants : l'enthalpie standard de formation du composé équiatomique établie à - 58.1 (\pm 3.7) kJ/mol par Topor et Kleppa [88Top] par calorimétrie de dissolution à haute température et les enthalpies standards de formation situées entre - 33 et - 42 kJ/mol ont été estimées par [62Sea - 72Cha - 73Cha].

Depuis plus d'une dizaine d'années, bon nombre de travaux aussi bien expérimentaux [80Sus - 82Don - 82Pet - 86Cha - 86Fra - 90Cha - 91Cro - 93Got - 93Oht - 94Saw] que théoriques, [85Zur-91Pec-96Vek-97Wol] concernent les propriétés thermoélectriques, électroniques et semi-conductrices des siliciures de ruthénium, ainsi que la technologie des films minces s'y rapportant.

I-2) Le système Ruthénium-Germanium

Wallbaum [44Wal] ainsi que Weitz *et al* [60Wei] ont proposé l'existence du composé RuGe_2 de symétrie tétragonale isotypique de RuSi_2 qui n'a cependant pas été confirmée par les travaux de Raub et Fritzsche [62Rau], lesquels ont étudié le système binaire et proposé l'existence de deux composés intermédiaires :

- la phase congruente RuGe ($T_{\text{fusion}} = 1475^\circ\text{C}$) de structure cubique (type FeSi)
- le composé Ru_2Ge_3 de structure tétragonale, formé par réaction péritectique à 1460°C

liquide + RuGe = Ru₂Ge₃

Durant cette étude ils ont placé deux paliers eutectiques :

- liquide = Ge + Ru₂Ge₃ à 937°C, le point eutectique étant très proche du germanium pur
- liquide = RuGe + Ru à une température supérieure à 1100°C, le point eutectique étant aux environs de 41 at. % de Ge.

La figure I-3 est une reproduction du diagramme selon [62Rau] tel que qu'il a été publié par Massalki [90Mas].

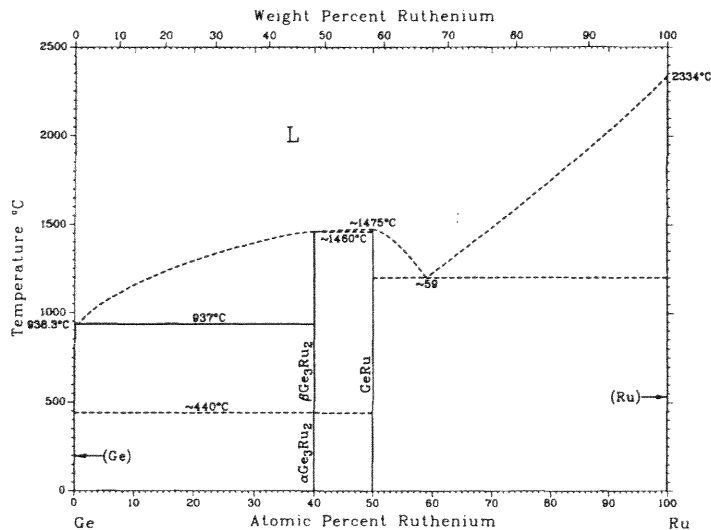


Figure I-3 : Diagramme d'équilibre du système Ruthénium-Germanium selon [62 Rau]

L'année suivante, Schwomma [63Sch] a proposé également une structure tétragonale pour le composé Ru₂Ge₃. Dans une étude cristallographique générale sur des phases Ru₂X₃ (avec X = Si, Ge et Sn) Poutcharovsky *et al* [74Pou - 75Pou] et Susz [76Sus] ont attribué une structure orthorhombique à Ru₂Ge₃ à la température ambiante et donné des résultats très proches de ceux obtenus par Völlenkne [74Völ].

Susz *et al* [76Sus - 80Sus] ont étudié aussi les propriétés électriques et magnétiques du composé Ru₂Ge₃ et ont confirmé une transition solide-solide Ru₂Ge₃α (orthorhombique) = Ru₂Ge₃β (tétragonale) aux alentours de 440°C, préalablement détectée par cristallographie [75Pou]. Cette transition sans diffusion a été trouvée entre 500 et 550°C au cours d'études sur les composés thermoélectriques du Jet Propulsion Laboratory en Californie [93Fle - 94Bor]. Par la méthode de synthèse directe, Jung et Kleppa [91Jun] ont établi l'enthalpie standard de formation du composé équiatomique à une valeur de -28.4 (± 0.7) kJ/mol d'atomes. Cette valeur est la seule donnée thermodynamique que nous ayons trouvée dans la littérature.

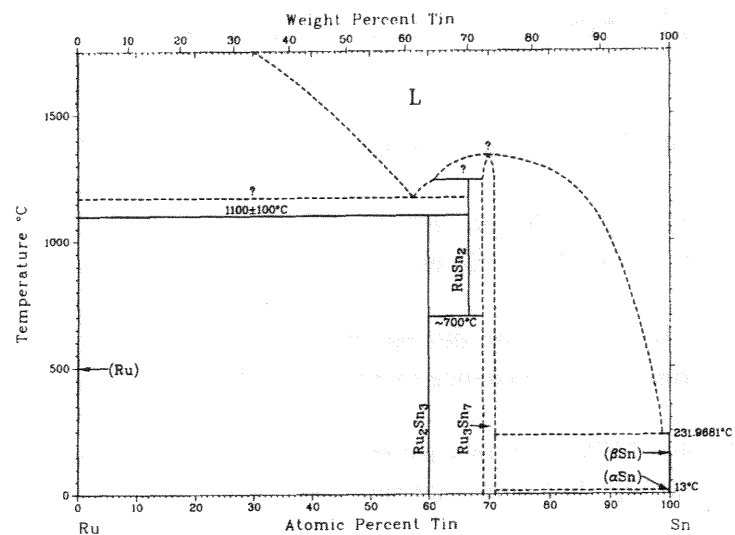
I-3) Le système Ruthénium-Etain

A notre connaissance, la détermination précise de structure cristallographique la plus ancienne relative aux composés intermédiaires formés entre le ruthénium et l'étain a été effectuée par Nial [47Nia], qui dans une étude générale sur les alliages binaires de l'étain avec les métaux de transition, a identifié Ru₃Sn₇ et lui a attribué une structure cubique. En 1964 Schwomma *et*

al [64Sch] ont travaillé sur le système binaire Ru-Sn et ont suggéré qu'il existait trois composés intermédiaires :

- Ru_2Sn_3 (tétraogonal) formé par réaction péritectoïde
 $\text{Ru} + \text{RuSn}_2 = \text{Ru}_2\text{Sn}_3$ à $1100 (\pm 100) \text{ }^\circ\text{C}$
- RuSn_2 (tétraogonal) formé par réaction péritectique,
 liquide + $\text{Ru}_3\text{Sn}_7 = \text{RuSn}_2$, la température de réaction n'étant pas précisée,
 et décomposé par une réaction eutectoïde $\text{RuSn}_2 = \text{Ru}_2\text{Sn}_3 + \text{Ru}_3\text{Sn}_7$ à environ $700 \text{ }^\circ\text{C}$
- Ru_3Sn_7 (cubique) défini comme un composé à fusion congruente, de température non déterminée.

Figure I-4 : Diagramme d'équilibre Ruthénium-Etain selon [64Sch]



Schwomma *et al* ont placé dans ce système deux paliers eutectiques :

- liquide = Ru + RuSn₂ situé approximativement au dessus de $1150 \text{ }^\circ\text{C}$
- liquide = Ru₃Sn₇ + Sn estimé aux environs de la température de fusion de l'étain à $230 \text{ }^\circ\text{C}$

Susz [76Sus] (figure I-5), pour sa part, a pu déterminer la température de fusion de la phase congruente Ru₃Sn₇ à $1275 (\pm 5) \text{ }^\circ\text{C}$, mais n'a confirmé ni l'existence du composé RuSn₂ (et ceci malgré l'application de divers traitements thermiques), ni sa stabilisation par l'oxygène.

Une formation de type péritectoïde a été attribuée au Ru₂Sn₃ :

$$\text{Ru} + \text{Ru}_3\text{Sn}_7 = \text{Ru}_2\text{Sn}_3 \text{ à } 1240 (\pm 5) \text{ }^\circ\text{C}$$

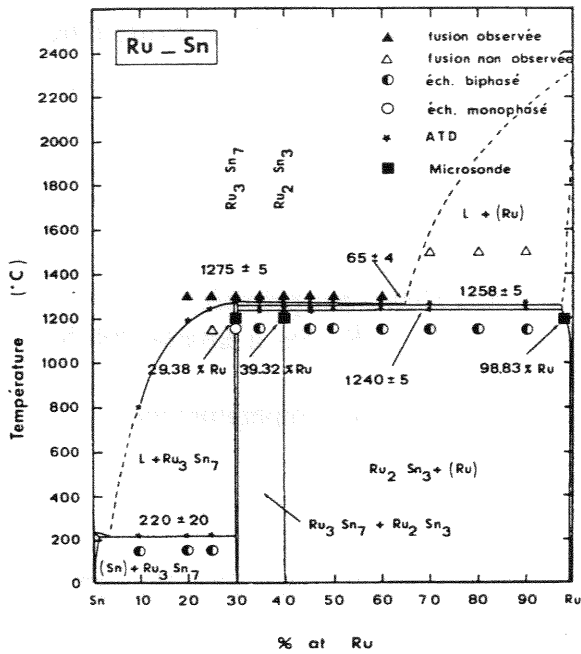


Figure I-5 : Diagramme d'équilibre Ruthénium-Etain selon [76Sus]

Les paliers eutectiques précédemment identifiés par Schwomma ont été confirmés :

- liquide = Ru + Ru₃Sn₇ estimé à 1258 (± 5) °C
- liquide = Ru₃Sn₇ + Sn estimé à 220 °C

De la faible variation des paramètres de mailles des deux phases observées, Susz en a déduit des domaines d'existence extrêmement étroits.

Meschel [97Mes] a très récemment établi l'enthalpie standard de formation de Ru_{0,3}Sn_{0,7} par calorimétrie de réaction à haute température, $\Delta_f H^0 = -18.1 (\pm 1.7) \text{ kJ/mol}$.

Le tableau I-1 indique les fiches JCPDS [91Jcp] disponibles pour les phases rencontrées dans les trois systèmes binaires envisagés.

Tableau I-1
Fiches JCPDS

Phase	n° fiche JCPDS	référence
RuSi	10-213	[57Kor]
Ru ₂ Si	14-334	[61Aro]
RuSi	18-1140	[62Fin]
Ru ₂ Si ₃	18-1141	[63Sch]
Ru ₂ Si ₃	32-978	[74Isr]
RuGe	15-589	[62Rau]
Ru ₂ Ge ₃	30-594	[74Pou]
RuSn ₂	18-1143	[74Sea]
Ru ₃ Sn ₇	26-504	[64Sch]
Ru	6-663	
Si	27-1402	
Sn	4-673	
Ge	4-545	

I-4) Les points communs et les applications de ces trois systèmes binaires

Suite à l'observation des diagrammes de phases existants dans la littérature, nous pouvons noter une tendance générale : les températures des paliers eutectiques et péritectiques semblent décroître avec le numéro atomique croissant de l'élément associé au ruthénium. De plus, ces trois systèmes sont caractérisés par de très faibles domaines de solubilité et par l'existence d'une phase Ru_2X_3 (composé de type Chimney-Ladder [69Now]), de structure tétragonale ou orthorhombique.

Au niveau des applications industrielles intéressant ces systèmes, nous ne citerons que quelques exemples :

- 1) l'emploi de films Ru-Sn pour des procédés électrolytiques [95Hod].
- 2) la vaste utilisation de catalyseurs sous forme d'alliages bimétalliques supportés par l'alumine (Ru avec Sn, Pb, Ge, Si ou Sb) [90Des - 91Coq - 93Paf - 94Gou - 94Ner - 95Gou - 95Pic - 96Pou - 96Ner - 97Tah - 97Klu], permettant une hydrogénation des aldéhydes α ou β insaturés en alcools insaturés et l'hydrogénation du benzène.
- 3) les propriétés semi-conductrices et thermoélectriques de certaines phases des systèmes Ruthénium-Silicium et Ruthénium-Germanium dans le domaine de l'industrie aérospatiale.

Une connaissance approfondie de ces systèmes binaires et des grandeurs thermodynamiques s'y rapportant ne pourra que faciliter l'investigation de systèmes plus complexes, dont la littérature se fait l'écho :

- 1) l'étude de systèmes et de composés ternaires Terre Rare - Ru - Si et Terre Rare - Ru - Ge [95Sol - 96Sal - 96Mor1 - 96Mor2 - 97Sal]
- 2) l'application de composés Fe - Ru - Si [93Tak] dans le domaine des matériaux thermoélectriques
- 3) l'étude des produits de fission dans l'industrie du nucléaire : U - Ru - Si [94Uga] ou des systèmes plus complexes [97Che]
- 4) l'utilisation de catalyseurs Ru - Sn - B [90Des].

CHAPITRE 2

METHODES EXPERIMENTALES

CHAPITRE 2

CHAPITRE 2

II-1) Obtention des alliages

II-1-1) Les éléments de départ

Les éléments utilisés dans ce travail, leurs puretés et origines sont indiqués dans le tableau II-1.

Tableau II-1
Eléments utilisés dans ce travail

Eléments	Fournisseur	Pureté	Présentation
Ruthénium	Métalor	99.96 % min	Poudre 1-25 μm
Silicium	Alfa	99.5 %	Poudre < 44 μm
Silicium	Balzers	99.999 %	Morceaux
Germanium	Balzers	99.999 %	Morceaux 0.7-3.5 mm
Etain	Goodfellow	99.9 %	Poudre 45 μm
Etain	Balzers	99.9995 %	Granulés 1.5-3.5 mm

Nous avons choisi d'utiliser du ruthénium en poudre en raison de sa grande dureté à l'état massif mais son utilisation lors des synthèses au four à induction et au four à arc n'a été possible qu'après compactage de la poudre. Pour son utilisation en poudre, le germanium a été broyé à l'échelle de quelques dizaines de microns, à l'aide d'un broyeur à billes Fritsch.

Les trois types de synthèse que nous avons utilisés et que nous allons décrire, sont classiques.

II-1-2) La synthèse au four à induction

Les éléments sont préalablement pesés en fonction de la stœchiométrie choisie, puis placés dans des tubes de silice où 3 purges successives sont effectuées afin d'évacuer l'air initialement présent et ainsi d'éviter la formation d'oxydes. Il s'agit ensuite, pour la fusion proprement dite, de revenir à une pression d'argon de 1 atm ou légèrement supérieure, afin d'éviter la vaporisation éventuelle des éléments de départ lors du chauffage et donc la modification de composition. Le mélange est chauffé grâce à un générateur de hautes fréquences, l'alliage obtenu est homogénéisé par maintien de l'état liquide pendant plusieurs secondes, étant admis que les courants de convection rencontrés au sein de l'alliage liquide assurent une homogénéisation de la composition de la bille. La bille d'alliage et son contenant de silice sont alors trempés brusquement dans un bœcher rempli d'eau froide. Nous n'avons jamais constaté d'attaque de la silice par l'alliage.

Le tableau II-2 résume les pertes constatées lors des synthèses.

Tableau II-2
Pertes constatées lors des synthèses au four à induction

Système	Pertes moyennes en masse (g)	Masse moyenne des échantillons (g)	Pertes moyennes massiques en %
Ru-Si	0.0033	1.11	0.38
Ru-Ge	0.0059	0.92	0.76
Ru-Sn	0.0034	1.93	0.32

Les pertes constatées lors de ce type de synthèse ont toujours été attribuées à l'élément le plus volatil, c'est à dire au partenaire du ruthénium (figure II-1).

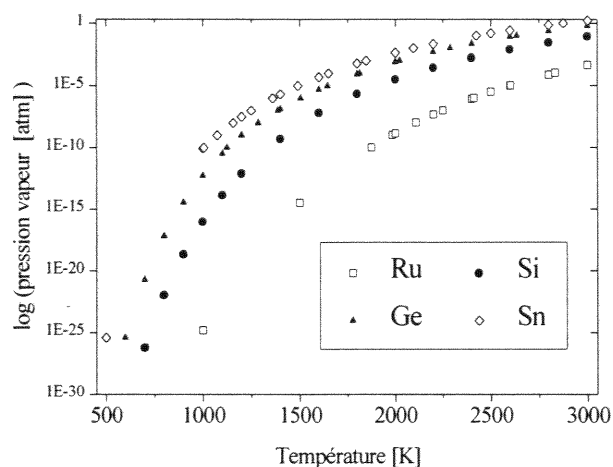


Figure II-1 : Courbe des pressions de vapeurs des éléments ruthénium, silicium, germanium et étain d'après [73Hul-95Bar].

II-1-3) La synthèse au four à arc

Dans un souci de vérification de la non-contamination des alliages par la silice lors des synthèses au four à induction, quelques alliages ont été confectionnés par fusion au four à arc sur sole de cuivre refroidie à l'eau. Les échantillons obtenus ont été étudiés par microsonde électronique, diffraction des rayons X et analyse thermique différentielle. La très grande similitude des résultats obtenus après préparation selon les deux modes nous a permis de valider les synthèses par fusion à l'induction.

II-1-4) La synthèse par mélange de poudres

Les échantillons des composés étudiés ont été obtenus par mélange stœchiométrique de poudres des éléments purs. Des mélanges de 1 à 2 grammes ont été pesés et minutieusement homogénéisés dans un mortier en agathe, sous air. Les préparations ont été ensuite mises sous argon puis soumises à un recuit tel que la formation de l'alliage se produisait, sans compactage préalable afin d'éviter le piégeage de gaz.

II-1-5) Les recuits

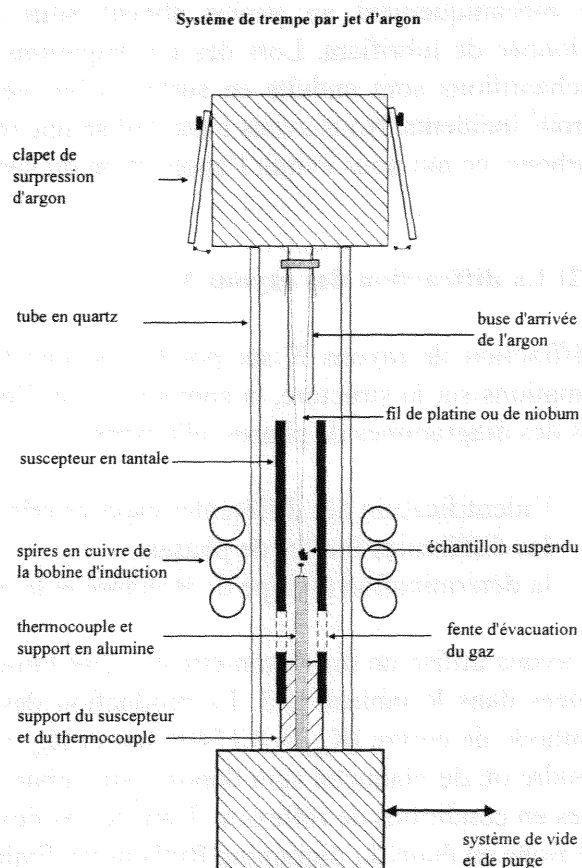
a) Recuits en ampoule de silice avec refroidissement lent

Ce type de recuit est utilisé entre 100 et 1100°C pour des morceaux d'alliage synthétisés par fusion à l'induction, à l'arc ou pour les mélanges de poudres.

Les alliages ou mélanges préalablement obtenus sont placés dans des tubes en quartz qui sont purgés plusieurs fois avec de l'argon de type 48, et scellés sous pression partielle de gaz protecteur. Les recuits sont effectués dans des fours tubulaires Adamel régulés électroniquement, avec un contrôle de la température par un thermocouple Pt - PtRh10. La température de recuit est vérifiée par un second thermocouple placé au milieu des échantillons et indépendant de la régulation. Les échantillons sont refroidis rapidement par immersion dans l'eau froide. Nous avons mesuré une vitesse de refroidissement de l'ordre de 40°C/s.

b) Recuits par four à induction, suivis d'une trempe rapide
 Le four à induction est utilisé pour des températures de recuits supérieures à 1200°C, afin d'éviter la cristallisation de la silice et la contamination des échantillons. La nécessité d'une trempe efficace a conduit Marc Lomello-Tafin à équiper le montage d'une buse d'arrivée d'argon, s'inspirant ainsi d'un dispositif analogue utilisé à Genève par Flükiger [72Flu], Jorda [80Jor] et Schellenberg [88Sch].
 La figure II-2 schématise l'ensemble mis au point, qui permet les recuits à hautes températures sous argon et les trempes par jet d'argon.

Figure II-2 : Représentation schématique du système de trempe par jet d'argon



L'échantillon, d'une masse inférieure à 500 mg, suspendu par un fil de platine (ou niobium) ou encore déposé dans un creuset d'alumine reposant sur le thermocouple, est chauffé par induction au centre d'un suscepteur cylindrique en tantale, lui-même situé à l'intérieur d'une bobine d'induction. Simultanément à l'arrêt du générateur hautes fréquences, l'argon, à température ambiante sous une pression de 7 atm, est libéré par une électrovanne et vient refroidir l'échantillon. Des vitesses de trempe d'environ 4000°C/s ont été mesurées avec une température de départ de 1400°C [97Lom]. La température maximale utilisée lors de nos recuits est de 1500°C. Il est à noter qu'un tel montage exclut la possibilité de trempe des échantillons en poudre.

II-2) La caractérisation des alliages

II-2-1) La préparation des pastilles d'analyse

Les morceaux d'alliages destinés aux études par microscopies électronique et optique et aux mesures de microdureté sont enrobés dans une résine acrylique thermodurcissable suivant les conditions suivantes : 300 atm de pression, 120°C pendant 30 minutes, puis refroidissement lent jusqu'à la température ambiante. La pastille ainsi obtenue, de 21 mm de diamètre, est polie mécaniquement au papier abrasif sous courant d'eau puis à la pâte diamantée additionnée de lubrifiant. Lors des investigations à la microsonde électronique, la pastille et les échantillons sont enduits en surface d'un vernis à l'argent qui assure l'évacuation des électrons incidents. Nous avons aussi utilisé une résine thermodurcissable conductrice chargée en carbone, ce qui nous évitait l'application du vernis argent sur la pastille d'analyse.

II-2-2) La diffraction des rayons X

La diffraction de rayons X sur poudre est une technique de base utilisée pour obtenir des informations sur la structure, la composition et l'état de matériaux polycristallins. Dans le cas précis des diagrammes de phases, elle permet :

- l'identification des différentes espèces cristallines présentes dans l'échantillon et donc les différentes limites de phases,
- la détermination du type de structure et le calcul des paramètres cristallins.

Nous avons utilisé un diffractomètre $\Theta - 2\cdot\Theta$ Philips dont les caractéristiques matérielles sont résumées dans le tableau II-3. La production des rayons X est assurée par un tube scellé à anticathode de cuivre ($K_{\alpha 1} = 0.15406$ nm et $K_{\alpha 2} = 0.15438$ nm). Les échantillons sous forme de poudre ou de plaquette sont déposés sur ruban adhésif double face (3M type 2-4600), puis montés en conditions de réflexion. Dans le cas des plaquettes, uniquement rencontrées dans la partie riche en étain du digramme Ruthénium-Etain, nous utilisons une bille de pâte à modeler afin de les fixer sur le scotch. Les spectres de diffraction des rayons X du scotch et de la pâte à modeler sont placés en annexe 2.

Tableau II-3
Caractéristiques du matériel de diffraction des rayons-X

Générateur RX	PW 1729
Tube RX	PW 2233/20, focus N, 2000W
Goniomètre	PW 1051/81
Détecteur (compteur à gaz)	PW 1711/10
Contrôleur	PW1740
Enregistreur sur papier thermique	PM 8210
Logiciels d'acquisition et de traitement	PC-APD 2.1a et 3.6a

Les conditions classiques d'acquisition des spectres pour les contrôle de routine sont données dans le tableau suivant. Lors de l'acquisition des spectres utilisés pour les affinements cristallographiques effectués par le Docteur Franz Weitzer à Vienne (Autriche), nous avons modifié ces conditions expérimentales afin de minimiser le bruit de fond et d'obtenir une meilleure résolution des pics de diffraction.

Tableau II-4
Conditions d'acquisition des spectres de diffraction RX

Paramètres	Routine	Affinement
Domaine angulaire	5° → 145°	(PR-2°) → 145°
Pas	0.04°	0.02°
Largeur de la fente de réception	0.2 mm	0.1 mm
Temps de comptage par pas	1 s	max
Temps total du spectre	~1 h	40 → 50 h (LP)

PR : première raie de diffraction du produit étudié, LP : limitation du logiciel Philips

L'addition d'un standard (produit pur aux raies de diffraction bien connues tel que le silicium ou le germanium) à la poudre étudiée nous a fourni un étalon interne nous permettant de déterminer avec précision les distances interréticulaires des phases rencontrées. A partir de celles-ci, le programme U-Fit [92Eva] nous a permis de remonter aux paramètres de maille de chaque phase. Les positions et intensités des réflexions de Bragg ont été calculées avec le logiciel Lazy-Pulverix [77Yvo].

II-2-3) La microanalyse par sonde électronique

(electron probe microanalysis : EPMA)

Il s'agit de déterminer ponctuellement les éléments chimiques présents dans un échantillon et leurs proportions. «Le microanalyseur à sonde électronique peut-être considéré comme un tube à rayons X à foyer fin dont on aurait remplacé l'anticathode en métal pur par un échantillon à étudier, le rayonnement X caractéristique de chaque élément est alors analysé par spectrométrie» [89Ebe]. Les concentrations respectives des éléments sont tirées des intensités des rayonnements X.

Tableau II-5
Conditions expérimentales d'utilisation de la microsonde électronique

	Ru	Si	Ge	Sn
Standards	100 % Ru	100 % Si	100% Ge	100% Sn
Raies de détection	L _{α1}	K _{α1}	K _{α1}	L _{α1}
Cristaux diffracteurs	PET	TAP	LiF	PET
Temps comptage sur pic (s)	30	30	30	30
Temps comptage sur bruit de fond (s)	15	15	15	15
Réglage PHA (pulse height analysis)	comptage	en	mode	intégral
Position des spectromètres pour la mesure du bruit de fond (sin Θ · 10 ⁵)	-700 +700	-750 +750	-700 +700	-700 +700
Conditions de mesures quantitatives	15kV/30nA	15 kV/30nA	15 kV/30nA	15kV/20nA

PET = Pentaerythritol, TAP = Phtalate de thallium

Les mesures de microsonde électronique ont été effectuées sur deux types d'appareils différents :

ARL/SEMQ : (Institut de Physique Expérimentale-BSP-Université de Lausanne)
avec correction de matrice [70Col]

Cameca SX 50 : (Institut de Minéralogie et Pétrographie-BFSH2-Université de Lausanne)
(Service Commun de Microanalyse-Université Henri Poincaré-Nancy 1)
avec correction de matrice [84Pou].

II-3) Les méthodes d'investigations thermiques et calorimétriques

II-3-1) L'analyse thermique différentielle

a) Principe

L'analyse thermique différentielle est une technique d'investigation qui consiste à suivre la différence de température entre l'échantillon soumis à l'étude et un témoin inerte, tous deux placés dans les mêmes conditions de chauffage ou de refroidissement.

Toute transformation de premier ordre affectant l'échantillon se traduit par une variation généralement détectable du signal. Les capteurs de température employés sont des thermocouples dont la nature est adaptée au domaine d'étude.

Historiquement, les thermocouples étaient en contact direct avec l'échantillon étudié et la référence (type classique), les systèmes plus récents utilisent le modèle de type Boersma (cf. figure II-3), où les thermocouples sont placés au contact des creusets d'échantillon et de référence. Dans les deux cas, l'échantillon et la référence sont chauffés par une source unique de chaleur.

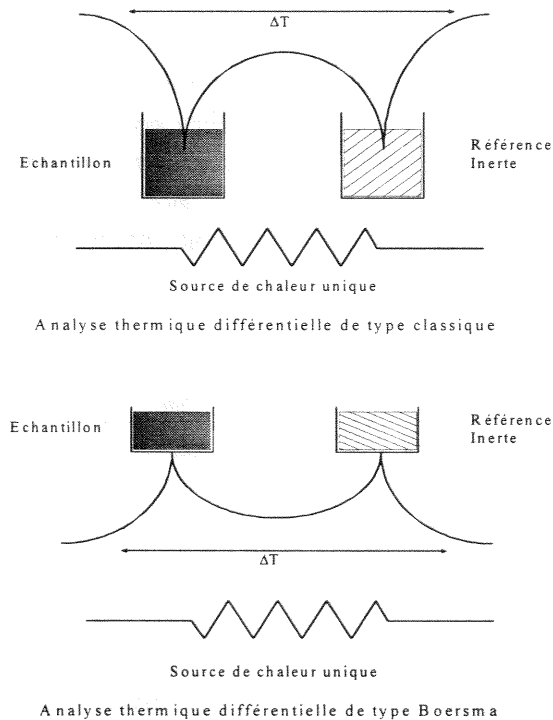


Figure II-3 : Montages d'analyse thermique différentielle

Cette méthode se révèle être un puissant outil d'étude des diagrammes de phases. Les applications majeures sont les déterminations de changements de phases tels que transitions allotropiques, fusions, franchissements de paliers invariants par exemple.

Si l'on écrit la règle des phases sous la forme

$$v = c + 1 - \varphi \text{ où}$$

v représente le nombre de variable indépendantes du système,

c est le nombre de constituants indépendants

1 correspond à la variable température (en négligeant l'effet de la pression, qui est toujours très voisine de la pression atmosphérique),

ϕ est le nombre de phases du système, et si l'on admet que l'échantillon ne s'éloigne pas de façon notable de son état d'équilibre à la température de travail (hypothèse raisonnable au chauffage, à température élevée, lorsque la vitesse de chauffage n'est pas très grande par rapport aux cinétiques de transformation) on peut interpréter les signaux obtenus de façon simple, particulièrement dans le cas d'alliages binaires.

Le franchissement d'un fuseau biphasé entre deux domaines monophasés se traduit par

$$v = c + 1 - \phi = 2 + 1 - 2 = 1$$

ce qui lie la température d'équilibre aux compositions des phases, lesquelles seront, pendant toute la durée de la transition, différentes de la composition nominale de l'échantillon de l'alliage. Le signal ATD traduira alors le retard de température de l'échantillon vis à vis du témoin, retard qui s'accroîtra progressivement au fur et à mesure de l'absorption dans l'échantillon de la chaleur nécessaire à la transition de phase. Puis la transition terminée, le signal reviendra à un niveau proche de zéro, les températures d'échantillon et de témoin se rééquilibrant. Le franchissement d'un palier (eutectique ou péritectique) ou d'un point de congruence, se fait à une température d'échantillon strictement constante. En effet, dans le cas d'un palier rencontré dans un système binaire, nous avons un équilibre entre trois phases, donc la variance est nulle. Dans le cas d'un point de congruence, la variance est de 1, mais la composition est fixée, ce qui fixe aussi la température. Le signal impliqué par cette situation est un accroissement de la différence de la température entre l'échantillon et le témoin, beaucoup plus brutal que dans le cas d'un franchissement d'un domaine biphasé, alors que le retour à l'équilibre thermique entre l'échantillon et le témoin se fait de la même façon. Il dépend essentiellement pour son aspect de l'appareillage et des conditions expérimentales utilisées (loi de Newton). Dans la plupart des cas, l'aspect des signaux est suffisamment caractéristique pour qu'il n'y ait pas de confusion. Cependant il faut tenir compte de la capacité thermique du creuset qui n'est pas forcément négligeable par rapport à celle de l'échantillon, ce qui rend alors moins facile la distinction entre les divers types de transformation.

On peut également citer les sources de difficultés suivantes :

- le franchissement de plusieurs points de transformation proches en température, dans ce cas la transformation suivante se produit avant que l'échantillon ne soit revenu à l'équilibre thermique avec le témoin, et les signaux sont donc partiellement superposés.
- les variations de contact thermique creuset-échantillon, au cours d'une liquéfaction en particulier, pouvant donner un signal confus, ou les variations de conductivités thermiques dans l'échantillon apportant une variation de transmission du signal.
- les réactions parasites se manifestant entre le creuset et l'échantillon aux températures les plus élevées.

L'étalonnage de l'appareil est assuré par la détermination des points de fusion de métaux purs. Les métaux utilisés ainsi que leurs températures et enthalpies de fusion sont consignés dans le tableau II-6.

Tableau II-6

Données relatives aux fusions des étalons [91Din]		
Élément	$T_{\text{fusion}} (^{\circ}\text{C})$	$H_{\text{fusion}} (\text{J/mol})$
Étain	231.9	7029
Argent	961.8	11297
Or	1064.2	12552
Nickel	1455.1	17480
Palladium	1554.8	16736

Triangles de Tammann :

La traversée d'un palier de type péritectique ou eutectique implique un échange de chaleur à température constante, proportionnel à la quantité de matière concernée. Pour des conditions de chauffage analogues, et en reportant l'aire, la hauteur ou la longueur du pic observé, rapportée à la même quantité de matière, en fonction de la composition globale de l'échantillon, il est possible d'obtenir en extrapolant le maximum d'effet thermique, lequel indique la composition du point invariant (cf. figure II-4).

Les effets thermiques sont notés par les bâtonnets verticaux, perpendiculaires aux paliers.

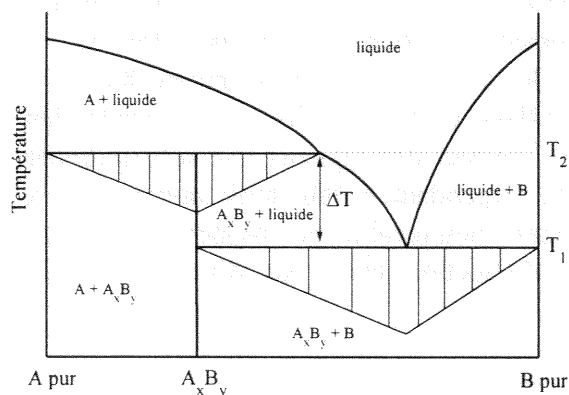


Figure II-4 : Allure des triangles de Tammann en fonction de la composition

Lors du passage de paliers successifs (T_1 et T_2), l'utilisation d'une telle méthode n'est possible que lorsque l'écart de température (ΔT) est suffisant pour avoir la possibilité de bien déconvoluer les pics engendrés.

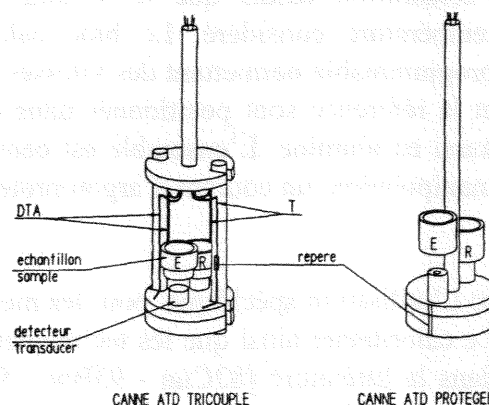
b) L'appareillage utilisé

Les mesures d'analyse thermique différentielle ont été faites sur un dispositif DTA 92 16-18 Setaram. Plusieurs types de cannes de détection peuvent être installées (figure II-5), en fonction du domaine de température étudié et de la réactivité des vapeurs des échantillons avec les thermocouples de mesure.

Tableau II-7
Cannes d'analyse thermique différentielle

T °C maximale d'utilisation	Thermocouples utilisés	Nombre thermocouples par creuset	Type de canne
1600	Pt - PtRh 10	1	protégée
1600	Pt - PtRh 10	3	classique
1750	PtRh 6 - PtRh 30	1	protégée
1750	PtRh 6 - PtRh 30	3	classique

Figure II-5 : Différentes cannes d'analyse thermique différentielle (reproduction de documentation Setaram)



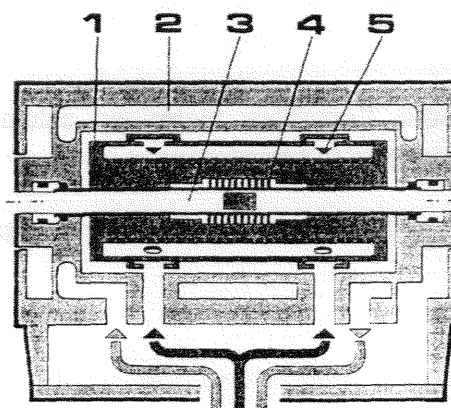
Nous avons effectué toutes nos manipulations et étalonnages sous atmosphère protectrice d'argon. Les échantillons de masse comprise entre 50 et 150 mg ont été chauffés à une vitesse de 5°C/min dans des creusets en alumine de 100µl, recouverts de couvercles en alumine. Les vitesses de chauffe de 1 et 2 °C/min ont été utilisées pour séparer les pics superposés de transformations trop proches l'une de l'autre en température.

II-3-2) La calorimétrie différentielle à balayage (Differential Scanning Calorimetry, DSC)

a) La description de l'appareillage

Outre la détermination des capacités thermiques molaires à pression constante des composés binaires rencontrés dans les systèmes étudiés, la calorimétrie différentielle à balayage a été utilisée pour préciser certaines transformations, l'analyse thermique différentielle n'étant pas assez précise dans le domaine des températures peu élevées (100-250°C).

Figure II-6 : Représentation schématique d'un calorimètre DSC 111 (reproduction de documentation Setaram)



Le calorimètre (DSC 111 de chez Setaram), présentant un domaine d'utilisation de -100 à 820°C, est un microcalorimètre de type Calvet constitué de deux fluxmètres de faibles dimensions (cellules de 6 mm de diamètre et 10 mm de longueur utile) placés à l'intérieur d'un bloc métallique dont la température est contrôlée avec précision. Chaque fluxmètre (4) est en fait constitué d'une série de thermocouples entourant, sur 20 mm de longueur, la partie centrale d'un tube d'alumine (3) très fin traversant de part en part le bloc calorimétrique (1). Les deux fluxmètres sont connectés en opposition.

Tout comme pour l'analyse thermique différentielle, un premier fluxmètre contient l'échantillon tandis que le second renferme une référence inerte dans le domaine de température considéré. Le bloc calorimétrique est entouré d'un système de chauffage programmable permettant des vitesses de 1°C/h jusqu'à plus de 10°C/min. L'alliage à étudier et la référence sont positionnés dans des creusets en alumine recouverts d'un couvercle lui aussi en alumine. L'ensemble est centré dans chaque fluxmètre. Durant toute la durée de la manipulation, un courant d'argon protecteur est maintenu autour des creusets.

b) L'utilisation spécifique pour les mesures de capacités thermiques molaires

Le calorimètre ainsi que les techniques de mesure ont fait l'objet de nombreuses descriptions dans la littérature [82Cun - 93Bor - 93Wan]. Les capacités thermiques molaires à pression constante des plusieurs phases rencontrées dans les trois systèmes Ruthénium-Silicium, Ruthénium-Germanium et Ruthénium-Etain ont été mesurées tous les 10°C entre la température ambiante et 800°C à l'aide d'un calorimètre à balayage (DSC111 Sétaram). Toutes nos expériences ont été effectuées dans des creusets d'alumine et sous flux constant d'argon afin d'éviter l'oxydation des alliages. L'absence de réactivité des échantillons avec l'alumine a été vérifiée lors des mesures des enthalpies de formation et des manipulations d'analyse thermique différentielle.

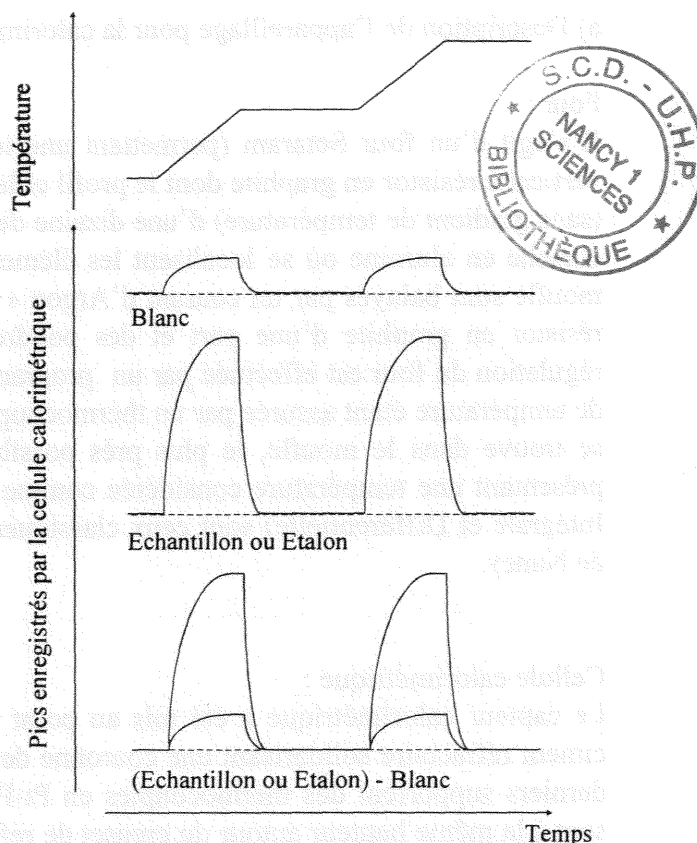
La méthode de détermination est fondée sur le principe des incréments de température. L'enceinte calorimétrique, initialement à une température constante T et en équilibre thermique avec l'échantillon, est portée à $T + \Delta T$ dans un temps Δt , puis stabilisée à cette nouvelle température de consigne. La quantité de chaleur $\Delta H_T^{T+\Delta T}$ nécessaire pour faire passer l'échantillon de T à $T + \Delta T$ est déterminée par le capteur fluxmétrique, la capacité thermique moyenne sur l'intervalle ΔT est

$$\bar{C}_p\left(T + \frac{\Delta T}{2}\right) = \frac{\Delta H_T^{T+\Delta T}}{\Delta T}$$

Lorsque l'équilibre thermique échantillon - calorimètre est rétabli, on peut à nouveau incrémenter la température.

La figure II-7 nous montre les étapes de cette mesure.

Figure II-7 : Etapes de la détermination des capacités thermiques molaires.



Cette méthode impose de pratiquer plusieurs expériences successives. En effet, l'échantillon est contenu dans un creuset qui subit donc le même traitement et dont la capacité thermique s'ajoute à celle de l'échantillon. De plus, la sensibilité du calorimètre varie de façon non négligeable dans son domaine de température, ce qui impose un étalonnage. Il est donc nécessaire de reproduire le même programme de température avec le creuset vide (expérience dite « blanc ») puis avec un creuset laboratoire contenant un étalon. Les contributions propres à l'étalon et à l'échantillon sont obtenues en soustrayant des enregistrements bruts correspondant aux signaux du « blanc ». Le dépouillement de chaque signal correspondant à un incrément de température est alors immédiat. L'étalon de capacité thermique connue engendre un signal de surface proportionnelle $C_p \cdot \Delta T$. La surface correspondante relative à l'échantillon peut être alors convertie en capacité thermique. En pratique les incréments de température durent 200 secondes à une vitesse de $3^\circ\text{C}/\text{min}$, soit $\Delta T = 10^\circ\text{C}$, et les paliers de mises à l'équilibre 400 secondes. Le domaine de température exploré est compris entre la température ambiante et 800°C .

II-3-3) La calorimétrie à chute

L'appareillage utilisé et les procédures de travail sont identiques à ceux précédemment utilisés par Gachon [83Gac - 86Gac], Selhaoui [92Sel] et Mahdouk [95Mah], nous nous contenterons donc d'une description rapide du matériel, de la préparation des échantillons et du principe de mesure des enthalpies de formation.

a) Description de l'appareillage pour la calorimétrie à chute

Four :

Il s'agit d'un four Setaram (permettant une température de travail allant de 300 à 1800K) vertical à résistor en graphite dont le profil et les découpes permettent d'assurer une zone utile (sans gradient de température) d'une dizaine de centimètres. A l'intérieur se trouve un moufle étanche en alumine où se localisent les éléments de mesure et de réaction. Le résistor et le moufle sont balayés par un courant d'Argon « U » (Air Liquide) afin d'éviter l'oxydation du résistor en graphite d'une part et des poudres métalliques mises en jeu d'autre part. La régulation du four est effectuée par un programmateur-régulateur TGC 85 (Setaram), la prise de température étant assurée par un thermocouple de type S (Pt - PtRh (10 %)) dont la soudure se trouve dans le moufle, le plus près possible de la cellule calorimétrique, dans la zone présentant une température considérée comme uniforme. Les réglages PID (Proportionnelle-Intégrale et Différentielle) sont ceux classiquement utilisés par les chercheurs du laboratoire de Nancy.

Cellule calorimétrique :

Le capteur calorimétrique a été mis au point par Gachon [83Gac]. Il s'agit d'un noyau de ciment réfractaire solidarissant une couronne de 21 perles bifilaires jointives en alumine. Ces derniers supportent des thermocouples en Pt-PtRh 10 % montés en série, dont les soudures sont à la même hauteur autour du creuset de référence (soudures basses) mais se répartissent à deux niveaux différents autour du creuset de réaction (soudures hautes). Cette répartition étagée des soudures hautes permet d'assurer une détection la meilleure possible du flux de chaleur entre le creuset de réaction et son environnement, et de s'affranchir de l'évolution de la sensibilité de la cellule calorimétrique en fonction du niveau de remplissage du creuset (figure II-8).

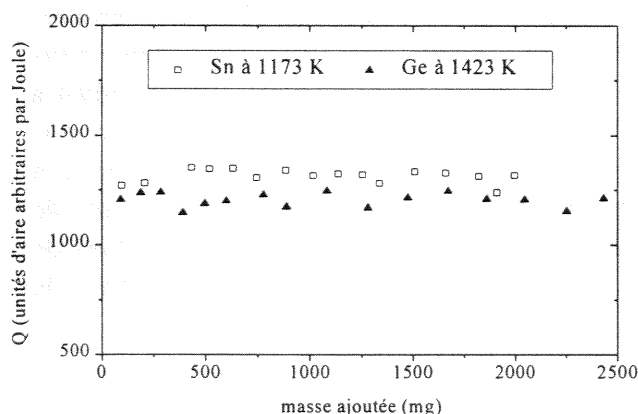


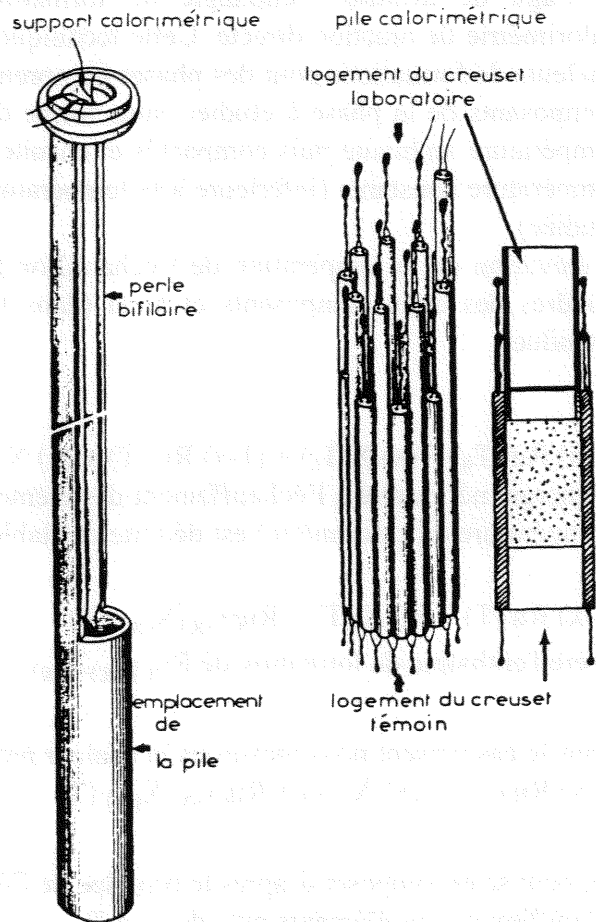
Figure II-8 : Evolution de la sensibilité de la cellule calorimétrique en fonction du remplissage du creuset

Les creusets de référence et de réaction sont cylindriques, en alumine, leurs dimensions sont : diamètre externe 10 mm, diamètre interne 9 mm et hauteur 40 mm dont la moitié seulement est gainée par les soudures des thermocouples. Les échantillons, lors de leur chute entre le distributeur et le creuset de réaction, sont guidés par un tube d'alumine (paroi 0.5 mm) qui pénètre de quelques millimètres dans le creuset.

L'ensemble pile calorimétrique-creuset de réaction-creuset de référence-guide d'échantillon est logé dans un support en alumine taillé d'une seule pièce (diamètre externe 20 mm, diamètre interne 15 mm) qui pénètre dans le moufle du four.

La force électromotrice de la série de thermocouples est proportionnelle - en première approximation - à la différence de température entre les soudures basses et hautes. Elle est de ce fait proportionnelle au flux de chaleur transitant par conduction entre la partie haute et la partie basse de la pile. Ce flux est lui-même proportionnel au flux total échangé entre le creuset de réaction et son environnement.

Figure II-9 : Représentation schématique de la cellule calorimétrique et de son support [86Gac]



Chaîne d'acquisition :

La chaîne d'acquisition est représentée par la figure II-10.

Un microvoltmètre numérique Keitley (197 DMM) recueille le signal envoyé par la pile calorimétrique et l'envoie d'une part, par l'intermédiaire d'une interface RS 232, à un ordinateur de type PC pour constituer le fichier d'acquisition, le stocker et permettre son traitement ultérieur, et d'autre part sur un enregistreur papier qui reçoit également une information de température donnée par un thermocouple situé à proximité du creuset réaction.

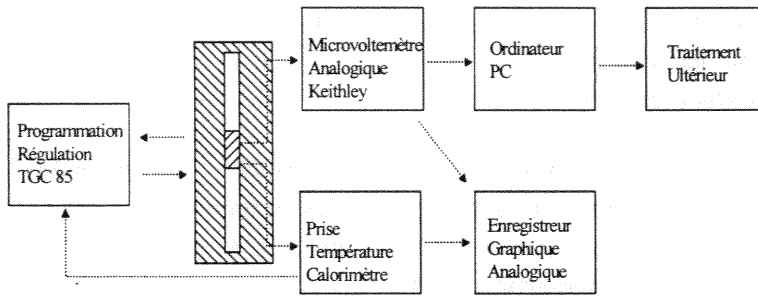


Figure II-10 : Chaîne d'acquisition lors de l'utilisation du calorimètre à chute

b) Principe de la détermination de l'enthalpie de formation par réaction directe

Il s'agit de mesurer l'enthalpie de formation d'alliages, binaires dans notre cas, par calorimétrie de réaction directe. Cette technique permet tout aussi facilement de mesurer des chaleurs de formations pour des phases comprenant plus de deux éléments [96Mah]. Les deux composants de la phase à étudier, sous forme de poudres fines, sont intimement mélangés à la température ambiante puis compactés et ensuite introduits dans le calorimètre présentant une température constante (inférieure à la température de fusion ou de décomposition de la phase étudiée).

L'élévation de la température de l'échantillon provoque la diffusion et la réaction entre les poudres des deux composants et ainsi (dans les cas favorables) la formation de la phase attendue.

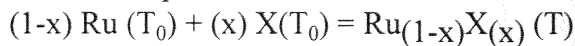
$$(1-x) Ru (T_0) + (x) X(T_0) = (1-x) Ru (T) + (x) X (T) \quad \text{Eq. [1]}$$

L'énergie nécessaire à l'échauffement des éléments purs entre T_0 (température ambiante) et T (température du calorimètre) est déduite des tables de Barin [95Bar]

$$(1-x) Ru (T) + (x) X (T) = Ru_{(1-x)}X_{(x)} (T) \quad \text{Eq. [2]}$$

libère l'enthalpie de formation de $Ru_{(1-x)}X_{(x)}$, valeur recherchée

Dans le cas présent nous mesurons la chaleur produite par la réaction (figure II-11)



qui peut se décomposer d'après le principe de l'état initial et de l'état final en

échauffement des éléments purs de T_0 à T

et enthalpie de formation de la phase $Ru_{(1-x)}X_{(x)}$ à T

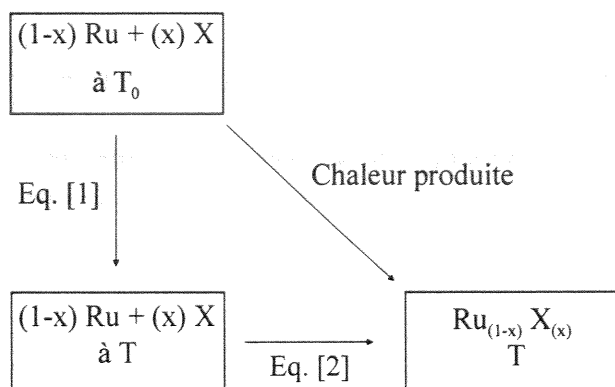


Figure II-11 : Cycle thermochimique relatif à la mesure de l'enthalpie de formation à la température T.

c) Préparation des échantillons :

Les fines poudres utilisées pour ces manipulations étant oxydables voire pyrophoriques, nous avons préparé nos échantillons en boîte à gants. Dans un premier temps, avant leur introduction dans cette dernière, les poudres dès leur réception sont mises à dégazer sous vide dans le sas. Au moins 24 heures après, elles sont alors introduites dans l'enceinte de la boîte à gants où circule un courant d'argon protecteur. Les poudres sont ensuite intimement mélangées dans un mortier dans les proportions stoechiométriques correspondant aux compositions des phases étudiées. Ces mélanges homogènes de poudres sont alors compressés à froid, toujours dans la boîte à gants, grâce à une presse manuelle permettant d'obtenir des pastilles de 4 mm de diamètre présentant des masses de quelques dizaines de milligrammes. Les pastilles sont introduites en alternance avec des morceaux d'alumine de masses connues dans le distributeur d'échantillons qui sera transporté, hermétiquement fermé, jusqu'à sa connexion au calorimètre.

Etalonnage et mesures :

Les échantillons (étalonnage ou mesure) tombent depuis le distributeur disposé au dessus du four et sont guidés par un tube en alumine jusque dans la cellule calorimétrique. Le distributeur, préalablement chargé sous argon dans la boîte à gants, contient 12 compartiments. Pour nos mesures, nous alternons les morceaux d'alumine et pastilles de poudres compactées.

Le calorimètre est un dispositif dit « à flux partiel » qui, à une température donnée, délivre un signal électrique proportionnel à une fraction constante du flux total de chaleur échangée entre l'échantillon et son environnement. L'intégration, au cours du temps, du signal électrique est donc proportionnelle à la quantité de chaleur échangée, dans le même temps, entre l'échantillon et le calorimètre. La constante de proportionnalité est déterminée grâce à des effets thermiques connus, ceux provoqués par la chute de morceaux d'alumine α , initialement à la température ambiante T_0 et portés à la température T de manipulation. L'enthalpie d'échauffement de l'alumine α a été déterminée de façon très précise par une équipe américaine du NIST [82Dit], et nous nous servons de leurs résultats pour étalonner le calorimètre, en alternant au cours des expériences un échantillon d'alumine avec un mélange de poudres métalliques.

L'alumine en tant qu'étalon présente de nombreux avantages :

1) ses enthalpies d'échauffement entre deux températures sont calculables, avec une précision très supérieure à celle de nos mesures, grâce au polynôme de Ditmars *et al*

$$H(T)-H(273.15K)=A/T^2+B/T+C\ln T+K+DT+ET^2+FT^3+GT^4+HT^5 \text{ (J/mole Al}_2\text{O}_3)$$

A =	6.6253 10 ⁷	F =	4.299063 10 ⁻⁵
B =	-4.54238 10 ⁶	G =	-1.15192 10 ⁻⁸
C =	-5.475599 10 ⁴	H =	1.26351 10 ⁻¹²
D =	2.574076 10 ²	K =	2.5819702 10 ⁵
E =	-8.57517 10 ⁻²		

2) le creuset de réaction étant lui même en alumine, le risque de réaction avec lui est nul.

3) le risque de réaction entre les échantillons métalliques et les échantillons d'étalonnage est limité, le même qu'entre le creuset de réaction et les échantillons étudiés.

La figure II-12 nous montre le signal calorimétrique endothermique dû à l'échauffement de l'alumine.

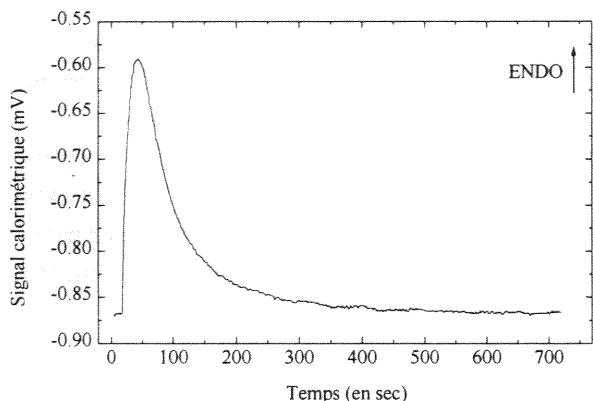


Figure II-12 : Allure du signal calorimétrique provoqué par l'échauffement de l'alumine.

L'aire du pic est calculée numériquement par le microordinateur qui reçoit et stocke les signaux du voltmètre :

$$Q = k \int_{t=0}^{t=700s} S \cdot dt$$

avec Q la quantité de chaleur mise en jeu
 k la constante d'étalonnage
 t le temps

La figure II-13 nous montre les étapes successives d'un enregistrement type de calorimétrie de réaction directe.

A-B : lorsque le mélange de poudres compactées tombe dans le calorimètre, le creuset de réaction se refroidit pendant que l'échantillon se réchauffe.

Au point B, avant même que l'échantillon n'ait atteint la température du calorimètre, la réaction exothermique s'amorce et en quelques instants la température de l'échantillon et du creuset de réaction devient supérieure à celle de la cellule calorimétrique, (partie C-D). Le retour à l'équilibre thermique est achevé au point E.

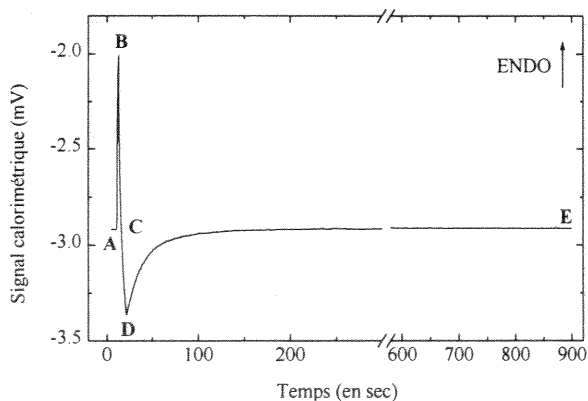


Figure II-13 : Allure du signal calorimétrique type observé lors de la chute d'un échantillon en calorimétrie de réaction directe.

Par une procédure identique à celle employée pour déterminer les enthalpies de formation des alliages, Gachon et Berkane [86Gac - 89Ber] ont testé la cohérence des enthalpies d'échauffement mesurées dans le calorimètre et tabulées dans la littérature pour différents

métaux : Co, Cr, Ti, Zr et Ru, s'assurant ainsi de la bonne détermination des enthalpies de formation des alliages étudiés. Celle-ci dépend en grande partie des déterminations des chaleurs d'échauffement, dans la mesure où l'effet thermique global enregistré par le calorimètre est faible (proche de zéro) mais en fait égal à la somme

des enthalpies d'échauffement des éléments purs (contribution endothermique) et de l'enthalpie de réaction (contribution exothermique).

Il résulte de cet état de fait que l'étalonnage du calorimètre n'est pas obligatoirement la partie la plus cruciale du processus de mesure des enthalpies de réaction. Les enthalpies d'échauffement des éléments purs sont particulièrement importantes elles aussi.

d) Détermination des enthalpies d'échauffement de nos échantillons par calorimétrie à chute

La calorimétrie à chute est utilisable pour déterminer l'enthalpie d'échauffement ($H_2' - H_1'$) entre deux températures différentes (T_1 et T_2). Des morceaux d'alumine pour l'étalonnage et des morceaux d'alliages sont introduits alternativement dans le calorimètre à chute.

Les capacités thermiques molaires déterminées par calorimétrie différentielle à balayage sont exprimées sous forme de polynômes $C_p = a + bT + cT^{-2}$

En intégrant entre les mêmes bornes de températures l'expression de C_p

$$H(T) = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT$$

$$(H_2 - H_1) = a(T_2 - T_1) + \frac{b}{2}(T_2^2 - T_1^2) + C\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$$

il devient alors possible de comparer les valeurs de ($H_2' - H_1'$) et ($H_2 - H_1$) et de valider ainsi nos polynômes décrivant l'évolution des capacités thermiques molaires en fonction de la température.

Il faut cependant noter que l'incertitude expérimentale constatée lors des déterminations d'enthalpies d'échauffement de l'ordre de ± 1500 J/mol sur 780 K correspond à une incertitude moyenne de ± 2 J/(mole·K) sur les valeurs des C_p .

e) Détermination des enthalpies standards de formation

Si les enthalpies d'échauffement des composés sont déterminées, il est possible de calculer les enthalpies standards à partir des enthalpies de formation déterminées aux températures élevées.

En complétant le cycle thermochimique envisagé dans la partie des enthalpies de formation, nous pouvons envisager de déterminer les enthalpies standards des réactions de formation.

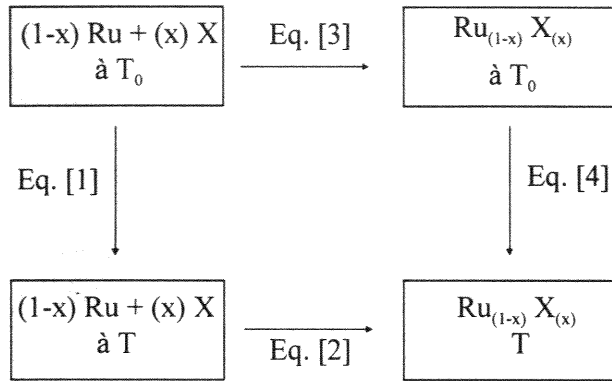


Figure II-14 : Cycle thermochimique relatif à la détermination de l'enthalpie standard de formation

Il s'agit ici de combiner les résultats d'enthalpies de formation obtenus par calorimétrie de réaction directe à la température T et les valeurs des capacités thermiques molaires issues de la calorimétrie différentielle à balayage entre T_0 et T.

$$(1-x) Ru (T_0) + (x) X(T_0) = (1-x) Ru (T) + (x) X (T) \quad \text{Eq. [1]}$$

nécessite la somme des enthalpies d'échauffement de Ru et X entre T_0 et T
référéncées par Barin [95Bar]

$$(1-x) Ru (T) + (x) X (T) = Ru_{(1-x)}X_{(x)} (T) \quad \text{Eq. [2]}$$

libère l'enthalpie de formation de $Ru_{(1-x)}X_{(x)}$ à la température T, valeur recherchée

$$(1-x) Ru (T_0) + (x) X (T_0) = Ru_{(1-x)}X_{(x)} (T_0) \quad \text{Eq. [3]}$$

représente l'enthalpie standard de formation de $Ru_{(1-x)}X_{(x)}$

$$Ru_{(1-x)}X_{(x)}(T_0) = Ru_{(1-x)}X_{(x)} (T) \quad \text{Eq. [4]}$$

représente l'enthalpie d'échauffement de $Ru_{(1-x)}X_{(x)}$ entre T_0 et T
donnée par l'intégration des C_p des phases intermédiaires

Nous obtenons ainsi

$$\text{Eq. [3]} = \text{Eq. [1]} + \text{Eq. [2]} - \text{Eq. [4]}.$$

La combinaison des résultats obtenus par ces deux types de techniques calorimétriques nous permet ainsi d'obtenir les enthalpies standards de formation des composés binaires étudiés.

II-4) Modélisation numérique de diagrammes d'équilibre par NancyUn

L'étude des équilibres et des transformations par les méthodes telles que l'analyse thermique différentielle, la diffraction des rayons X, l'analyse à la microsonde et la métallographie peut être complétée par la modélisation numérique du diagramme en s'appuyant sur la règle fondamentale des équilibres chimiques à pression constante, c'est à dire en minimisant l'enthalpie libre du système.

Le principe général de tous les logiciels utilisables pour réaliser une modélisation de diagramme est le même : chaque phase $A_xB_{(1-x)}$ susceptible d'exister dans le système A-B étudié, est décrite numériquement par un polynôme qui est une fonction de la température et

de la composition et qui donne dans tout le domaine ($0 \leq x \leq 1$) la valeur de l'enthalpie libre de formation de cette phase, référée aux éléments A et B purs à la même température. Il suffit alors de choisir à chaque température la combinaison des phases qui minimise l'enthalpie libre du système pour retrouver le diagramme d'équilibre.

Ce principe est très simple à énoncer mais l'est beaucoup moins à mettre en pratique. En effet, les données expérimentales nécessaires à l'écriture rigoureuse des enthalpies libres des diverses phases font très souvent défaut. Si l'on écrit une enthalpie libre de formation sous sa forme simple

$$\Delta_f G = \Delta_f H - T \cdot \Delta_f S$$

on peut parfois trouver une valeur de l'enthalpie de formation de la phase considérée, et très rarement trouver une valeur de l'entropie de formation, tout au moins dans le cas des alliages métalliques. De plus tant $\Delta_f H$ que $\Delta_f S$ sont des fonctions de la température, et là, à de très rares exceptions près, aucune donnée n'est disponible. Dans ces conditions les logiciels de modélisation numérique des diagrammes ne peuvent réaliser un travail parfait. Des approximations, ou des hypothèses «réalistes» doivent être faites pour rendre possible le calcul. A ce moment deux types de démarches peuvent être suivis, soit on essaye de faire le maximum d'hypothèses «réalistes» en faisant appel à des modèles empiriques afin de restituer par le calcul un diagramme aussi près de la réalité que possible mais sans véritable certitude quant à sa validité, soit on fait un minimum d'hypothèses hors celle qui consiste à admettre que les enthalpies libres sont représentables par des fonctions polynomiales (et qui est systématique), et alors on utilise la modélisation numérique comme outil supplémentaire d'investigation expérimentale.

C'est cette dernière démarche qui est à l'origine du programme NancyUn. Chaque phase, dans ce logiciel, est représentée par son enthalpie libre de formation qui s'écrit sous la forme

$$g^{\text{ex}}(x, T) = x(1-x) \sum_{i=0}^{i=n} [(a_i + b_i T)L_i(x)]$$

avec a_i et b_i : coefficients indépendants de la température et de la composition
 x : fraction atomique de ruthénium
 $L_i(x)$: $i^{\text{ème}}$ polynôme de Legendre
 n : degré de l'expression polynomiale

Les coefficients a_i et b_i sont les inconnues. Leur détermination passe par la construction d'un système d'équations exprimant, à une température donnée, que les enthalpies libres partielles des phases en équilibre sont égales. Ces équations sont écrites en tenant compte des données expérimentales connues : températures des équilibres, concentrations des phases en présence, enthalpies de formation des alliages, enthalpies et entropies de fusion des corps purs et éventuellement des composés définis. Des poids sont affectés aux diverses informations introduites afin de refléter le degré de confiance qui peut être accordé à chacune d'elles. La pondération présente un caractère incertain et ne peut être considérée comme admissible qu'après de nombreux essais, mais elle offre l'intérêt d'alerter l'utilisateur du programme qui peut être amené à vérifier par les techniques appropriées une donnée qui ne pourrait être affectée d'un poids autre que zéro ou proche de zéro dans le calcul.

Les équations doivent être en nombre supérieur à celui des inconnues afin de limiter les conséquences des incertitudes expérimentales. La résolution du système surdéterminé mène

aux valeurs numériques de l'ensemble des coefficients, ce qui permet un calcul des enthalpies libres de formation des phases, et donc au tracé d'un diagramme d'équilibre.

La comparaison entre celui-ci et le diagramme expérimental permet de juger de la validité du calcul et de la cohérence de l'ensemble des données qui ont été introduites. Par une succession d'essais et d'erreurs, il est possible d'observer l'influence de la modification d'une donnée sur le résultat et de recueillir aussi des indications pour orienter les expériences ultérieures d'analyse thermique, de calorimétrie ou autres....

Le programme NancyUn [85Cha - 92 Cha - 95 Not] a été développé au laboratoire de Thermodynamique Métallurgique pour servir à ce propos. Nous l'avons utilisé dans le cadre de notre travail pour l'étude du système Ruthénium-Germanium et nous développerons sa mise en oeuvre dans le chapitre 4.

CHAPITRE 3

LE SYSTEME RUTHENIUM-SILICIUM

III-1) Le diagramme d'équilibre

La figure III-1 représente le diagramme d'équilibre Ruthénium-Silicium que nous avons tracé d'après les investigations d'analyse thermique différentielle, de diffraction des rayons X et de dosages par microsonde électronique.

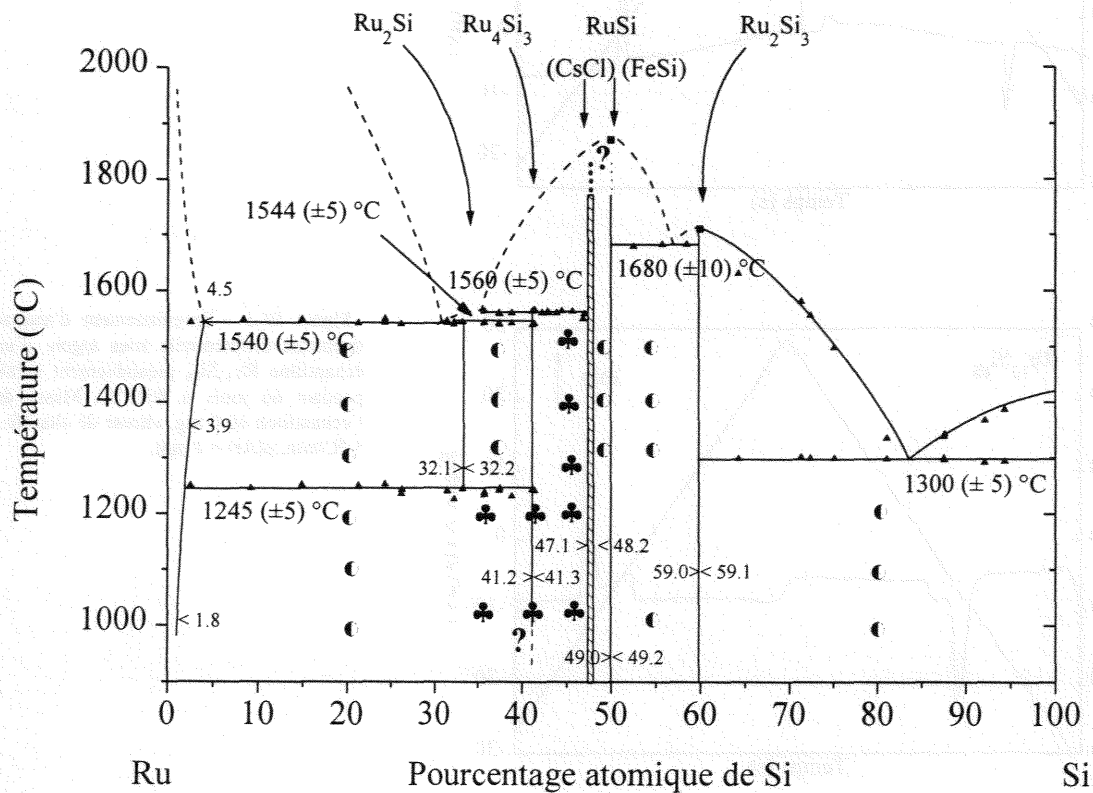


Figure III-1 : Diagramme d'équilibre Ruthénium-Silicium : ● domaine biphasé, ♣ domaine triphasé (situation de non-équilibre), ▲ résultats ATD, ■ points de fusion d'après [75Sav], ? : domaine où il est impossible de définir précisément les équilibres, < > limites de phase obtenues par dosage microsonde (l'écart-type est de 0.3 at.% sur des nombres de mesures supérieurs à 20), il faut noter que le total des concentrations massiques obtenu après les opérations de correction est compris entre 99 et 101 %.

III-1-1) Les transformations de type eutectique

Trois transformations eutectiques ont été identifiées :

- a) Liquide = Ru₂Si₃ + Si à 1300 (± 5)°C, le point eutectique étant situé à 83-84 at.% Si
 Les figures III-2 et III-3 sont des reproductions des courbes d'analyse thermique différentielle sur des alliages de compositions comprises entre le silicium pur et la phase Ru₂Si₃.

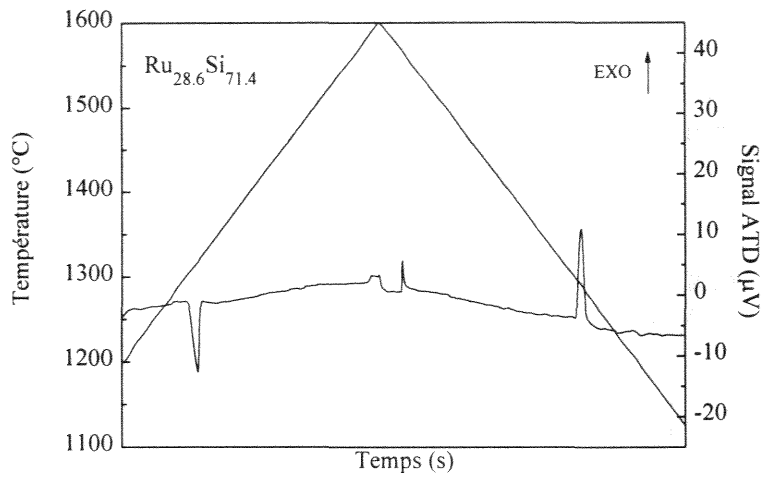


Figure III-2 : Enregistrement d'analyse thermique différentielle sous argon, d'un échantillon $Ru_{28.6}Si_{71.4}$ préalablement recuit pendant 7 jours à 1000 °C. Masse de l'échantillon 61.3 mg, vitesse de chauffe : 5 °C/min, p(Ar) = 1 atm.

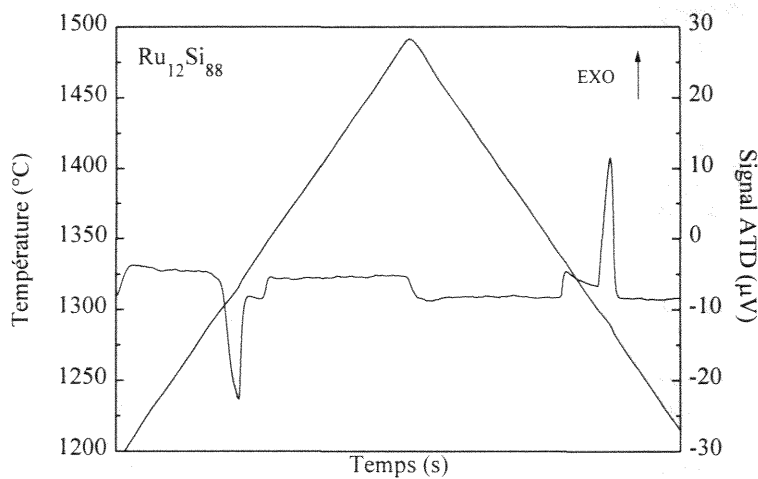


Figure III-3 : Enregistrement d'analyse thermique différentielle sous argon, d'un échantillon $Ru_{12}Si_{88}$ préalablement recuit pendant 66 jours à 800 °C. Masse de l'échantillon 60.0 mg, vitesse de chauffe : 5 °C/min, p(Ar) = 1 atm.

Nous pouvons remarquer sur ces figures le pic endothermique correspondant au passage du plateau eutectique aux environs de 1300 °C, suivi du deuxième pic de passage du liquidus. La figure III-4 est un cliché de métallographie nous confirmant la transformation de type eutectique.

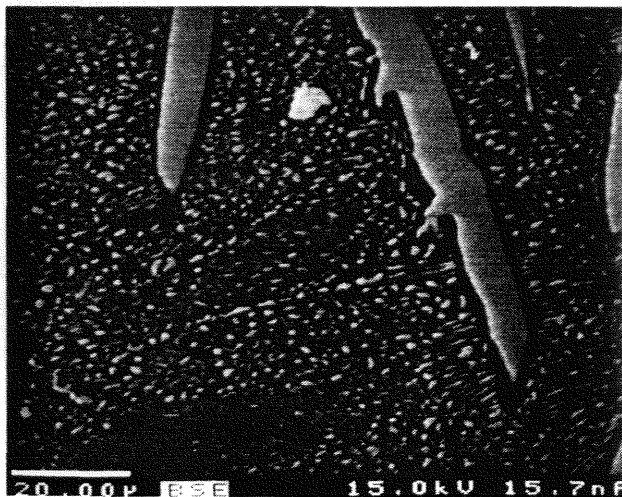
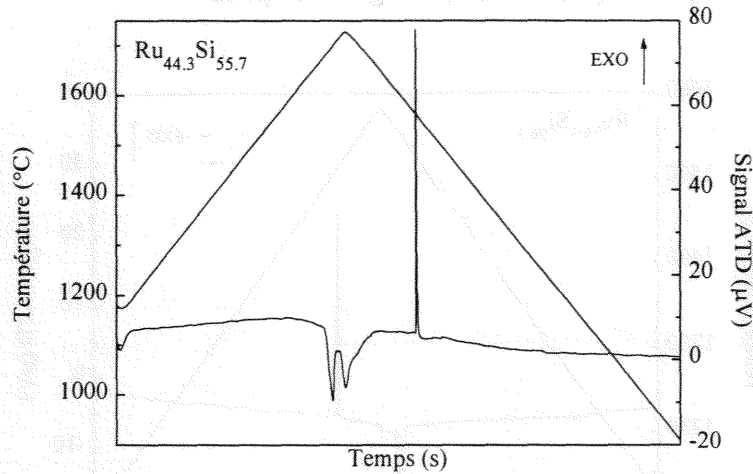


Figure III-4 : Cliché de microscopie électronique à balayage (électrons rétrodiffusés) d'un échantillon de composition $Ru_{19}Si_{81}$ recuit à 1000°C pendant 14 jours et refroidi à l'eau. La phase claire est constituée par Ru_2Si_3 , la phase noire est du silicium pur.

b) Liquide = Ru_2Si_3 + RuSi à $1680 (\pm 5)^\circ\text{C}$, la position du point eutectique n'est pas précisément localisée.

Figure III-5 : Enregistrement d'analyse thermique différentielle sous argon, d'un échantillon $\text{Ru}_{44.3}\text{Si}_{55.7}$ recuit préalablement pendant 7 jours à 1000°C . Masse de l'échantillon 58.8 mg, vitesse de chauffe : $5^\circ\text{C}/\text{min}$, $p(\text{Ar}) = 1 \text{ atm}$.



La figure III-5 nous montre un enregistrement d'analyse thermique différentielle sur un échantillon pour lequel nous observons, à 1680°C , le pic endothermique caractéristique du passage du palier eutectique existant entre RuSi et Ru_2Si_3 . Le passage du liquidus n'a pas pu être observé en totalité, nous atteignons en effet les limites de température de notre installation d'analyse thermique différentielle.

La figure III-6 présente deux micrographies électroniques (électrons rétrodiffusés) d'alliages de composition respectives $\text{Ru}_{45}\text{Si}_{55}$ et $\text{Ru}_{42}\text{Si}_{58}$.

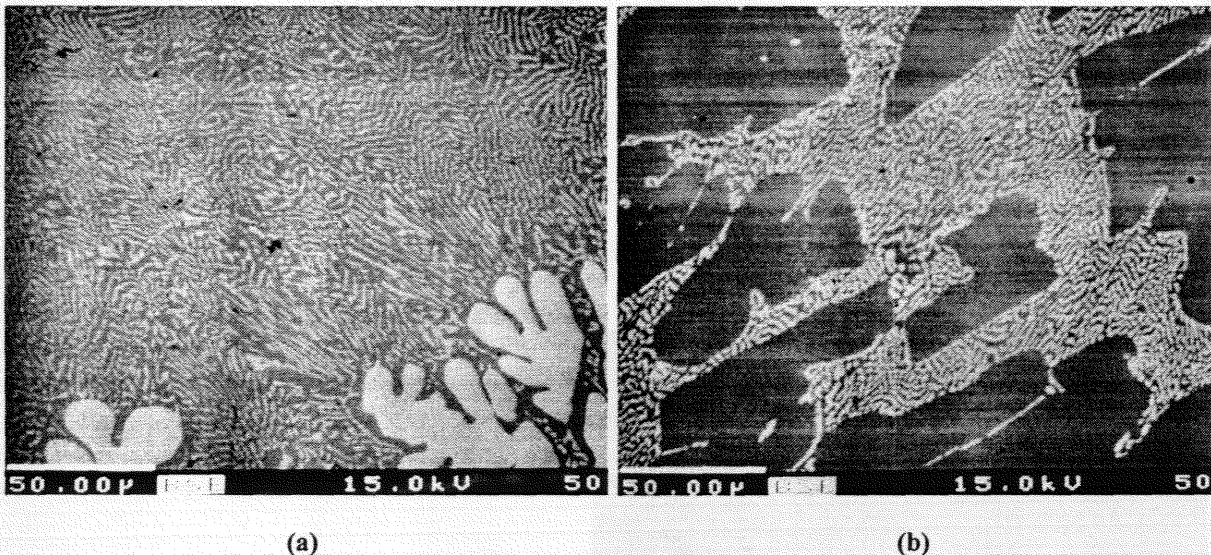


Figure III-6 : Micrographies électroniques à balayage (électrons rétrodiffusés) d'alliages de composition $\text{Ru}_{45}\text{Si}_{55}$ (a) et $\text{Ru}_{42}\text{Si}_{58}$ (b) recuits à 1000°C pendant 14 jours. Deux phases ont été identifiées par diffraction des rayons X : RuSi (FeSi) (phase claire) et Ru_2Si_3 (phase sombre).

D'après les phases primaires différentes observées sur les deux clichés, nous pouvons situer la composition du point eutectique entre 55 et 58 at.% de silicium.

c) Liquide = α Ru + Ru₂Si à 1540 (± 5)°C, le point eutectique étant situé à 30-31 at.% Si.

Les pics observés à 1540°C sur les courbes d'analyse thermique différentielle (figures III-2a et 2b) correspondent au passage de ce palier.

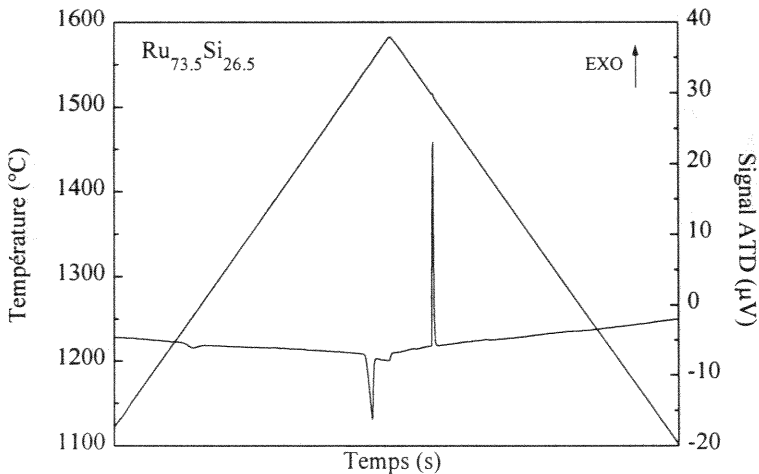


Figure III-7 : Enregistrement d'analyse thermique différentielle, sous argon, d'un échantillon Ru_{73.5}Si_{26.5} préalablement recuit pendant 7 jours à 1000 °C. Masse de l'échantillon 100.7 mg, vitesse de chauffe : 5 °C/min, p(Ar) = 1 atm.

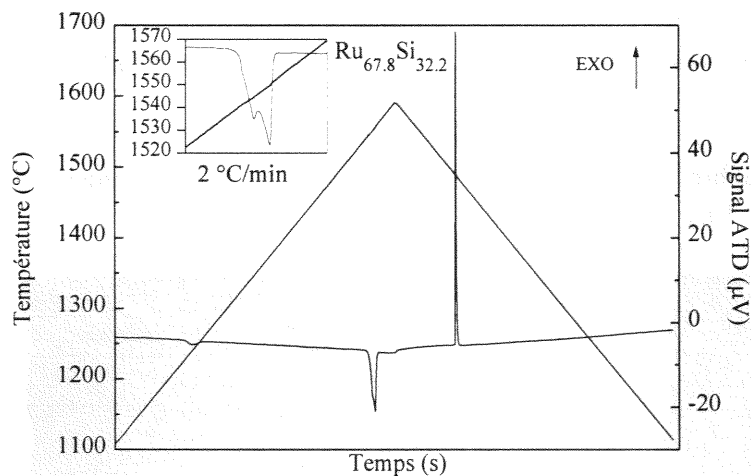


Figure III-8 : Enregistrement d'analyse thermique différentielle, sous argon, d'un échantillon Ru_{67.8}Si_{32.2} recuit préalablement pendant 7 jours à 1000 °C. Masse de l'échantillon 66.5 mg, vitesse de chauffe : 5 °C/min, p(Ar) = 1 atm.

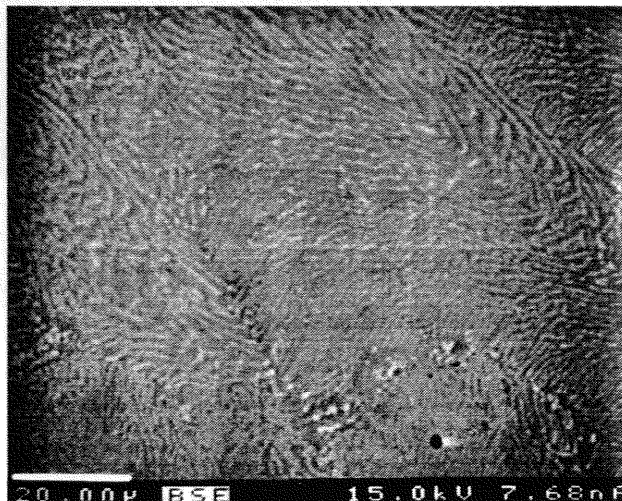


Figure III-9 : Cliché de microscopie électronique à balayage sur un échantillon de composition Ru₇₀Si₃₀ brut de fusion au four à induction. La phase claire est du ruthénium contenant moins de 5 at.% de silicium. la phase sombre correspond à Ru₂Si

III-1-2) Les composés intermédiaires

a) La phase Ru_2Si

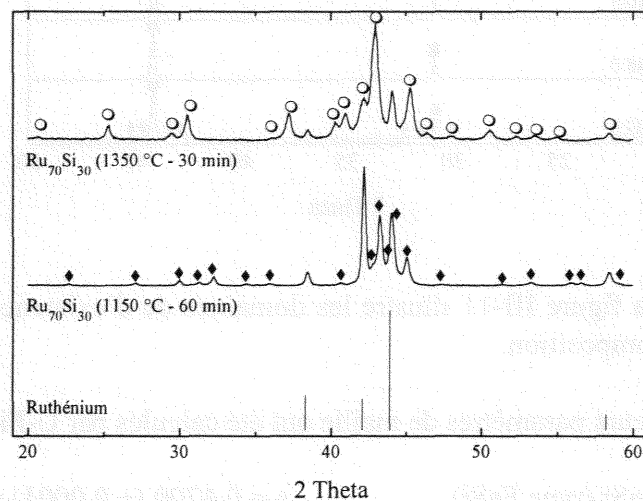
Nous proposons

une formation péritectique de ce composé : $\text{Liquide} + \text{Ru}_4\text{Si}_3 = \text{Ru}_2\text{Si}$ à $1544 (\pm 5)^\circ\text{C}$;

la figure III-8 illustre la difficulté de séparer convenablement, à une vitesse de chauffe de $5^\circ\text{C}/\text{min}$, les deux pics attribués au franchissement des paliers eutectique à 1540°C et péritectique à 1543°C . En effectuant la même expérience à $2^\circ\text{C}/\text{min}$, les pics très proches en température peuvent être mieux distingués ;

et une décomposition eutectoïde : $\text{Ru}_2\text{Si} = \alpha \text{Ru} + \text{Ru}_4\text{Si}_3$ à $1250 (\pm 5)^\circ\text{C}$ mise en évidence par le faible effet endothermique visible sur les courbes des figures III-7 et III-8, à 1240°C . Cette transformation ne nous a jamais donné d'effets thermiques brutaux, mis en évidence par des pics abrupts. Ceci peut être expliqué par la cinétique de la transformation qui se passe dans l'état solide.

Figure III-10 : Spectre de diffraction des rayons X sur un échantillon de composition $\text{Ru}_{70}\text{Si}_{30}$ recuit à 1150°C et 1350°C , $\blacklozenge = \text{Ru}_4\text{Si}_3$, et $\circ = \text{Ru}_2\text{Si}$



Nous constatons sur la figure III-10 que le ruthénium est en équilibre avec Ru_2Si à 1350°C , alors qu'à une température inférieure le ruthénium est en équilibre avec Ru_4Si_3 . Ceci confirme la décomposition eutectoïde de Ru_2Si .

Nous avons déterminé les paramètres de la maille orthorhombique :

$$a = 0.5287 (\pm 0.0002) \text{ nm}$$

$$b = 0.4005 (\pm 0.0001) \text{ nm}$$

$$c = 0.7413 (\pm 0.0001) \text{ nm}$$

La comparaison des pics de diffraction observés pour le composé Ru_2Si avec ceux obtenus par Lazy Pulverix est donnée en annexe 6 .

Ru_2Si n'a jamais été observé sur des échantillons recuits en-dessous de $1240\text{-}1250^\circ\text{C}$, ce qui est en accord avec les résultats de Weitzer *et al* [88Wei], mais contredit les résultats de

Morozkin *et al* [96Mor] qui, lors d'études de différents systèmes ternaires à 600°C, avaient mis en évidence Ru₂Si dans des échantillons recuits pendant 2 semaines. Nous pouvons donc penser que ce temps de recuit à 600°C ne permettait pas la restauration de l'équilibre.

b) Les phases RuSi

Les observations par diffraction des rayons X montrent que la structure cubique de type CsCl apparaît dans la partie riche en Ru du système Ruthénium-Silicium, alors que la structure cubique de type FeSi est uniquement observée du côté riche en silicium, en équilibre avec la phase Ru₂Si₃.

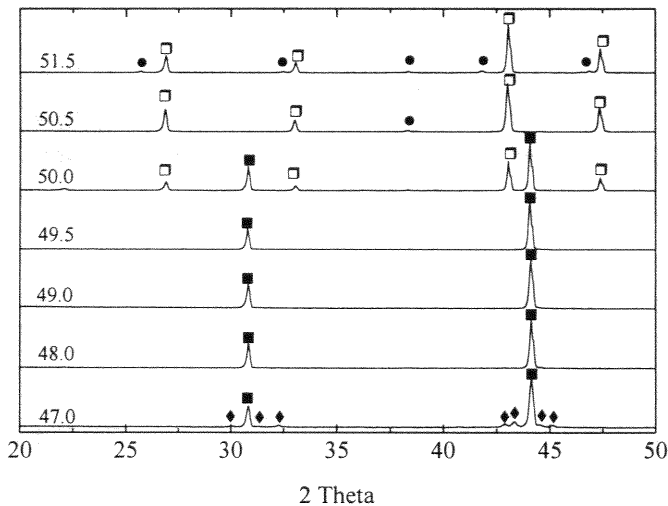


Figure III-11 : Spectres de diffraction des rayons X, effectués à température ambiante sur des mélanges de poudres recuits à 1200°C pendant 3 jours. Les compositions en pourcentage atomique de silicium sont indiquées sous chaque spectre. (♦ = Ru₄Si₃, ■ = RuSi (CsCl), □ = RuSi (FeSi), ● = Ru₂Si₃)

La figure III-11 illustre les domaines d'existence des deux phases RuSi en fonction de la composition.

Leurs paramètres de maille ont été calculés par U-Fit [92Eva] :

RuSi (type FeSi) $a = 0.4700 (\pm 0.0001)$ nm

RuSi (type CsCl) $a = 0.2910 (\pm 0.0001)$ nm du côté de la phase RuSi (type FeSi)

RuSi (type CsCl) $a = 0.2902 (\pm 0.0001)$ nm du côté de la phase Ru₄Si₃

La comparaison des pics de diffraction observés pour les deux phases dénommées RuSi avec ceux obtenus par Lazy Pulverix est donnée en annexe 6 .

Des analyses à la microsonde électronique nous ont clairement montré que ces deux phases présentaient des compositions chimiques certes proches mais différant de moins de 1 at.% en silicium. Des moyennes calculées sur la base de plusieurs dizaines de points d'analyse confirment ces observations.

type CsCl	47.1 - 48.2 (0.1) at.% de silicium
type FeSi	49.1 (0.1) at.% de silicium

Le paramètre de maille de la phase de type CsCl et sa composition en silicium évoluent dans le même sens. Ceci est en accord avec les rayons atomiques du ruthénium et du silicium $r_{\text{Ru}} = 0.1480 \text{ nm} < r_{\text{Si}} = 0.1669 \text{ nm}$ confirmant l'existence du domaine d'homogénéité détecté par les mesures de microsonde électronique. La phase présente un paramètre de maille plus grand du côté riche en silicium (c'est à dire en équilibre avec RuSi (de type FeSi)) que du côté moins riche en silicium, lorsque que la phase est en équilibre avec Ru_4Si_3 .

Figure III-12 : Cliché de microscopie électronique à balayage (électrons rétrodiffusés) d'un échantillon de composition nominale $\text{Ru}_{50,45}\text{Si}_{49,55}$ recuit 1 semaine à 1100°C . Deux phases ont été identifiées par diffraction des rayons X dans cet échantillon : RuSi (CsCl) et RuSi (FeSi), présentant, lors du dosage microsonde, des compositions très voisines : phase blanche $48.2 (\pm 0.1) \text{ at.}\%$ en silicium et phase sombre : $49 (\pm 0.1) \text{ at.}\%$ en silicium.

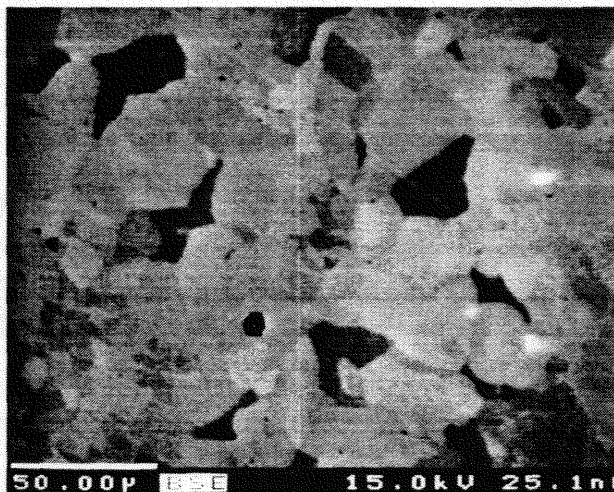


Figure III-13 : Cliché de microscopie électronique à balayage (électrons rétrodiffusés) d'un échantillon de composition nominale $\text{Ru}_{50,45}\text{Si}_{49,55}$ ayant subi une analyse thermique différentielle jusqu'à 1720°C .



La diffraction des rayons X et les dosages par microsonde électronique (figure III-13) révèlent, après un chuffage à 1720°C , la présence des deux mêmes phases. L'analyse thermique différentielle ne révèle aucun accident en dessous de cette température. Nous ne sommes donc pas en mesure de préciser les relations qui existent entre ces deux phases et le liquide.

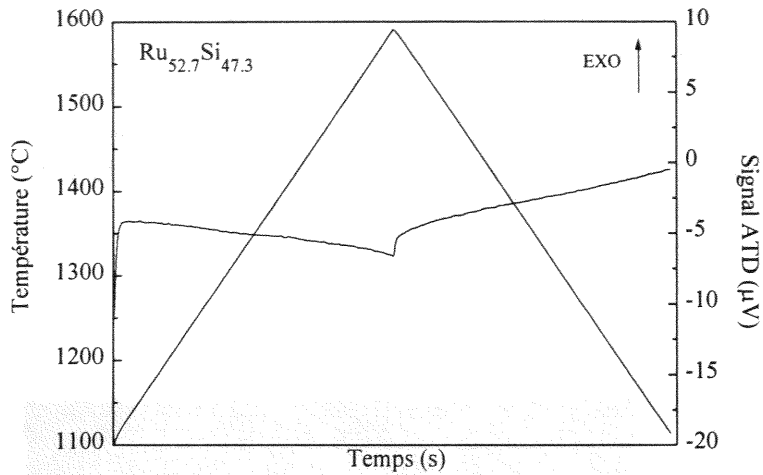


Figure III-14 : Enregistrement d'analyse thermique différentielle sous argon, d'un échantillon $\text{Ru}_{52.7}\text{Si}_{47.3}$ préalablement recuit pendant 5 jours à $1100\text{ }^\circ\text{C}$. Masse de l'échantillon 72.1 mg, vitesse de chauffe : $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, $p(\text{Ar}) = 1\text{ atm}$.

L'absence de pic visible laisse à penser que nous nous trouvons soit au bout du palier péritectique, et que l'effet thermique lié au franchissement de celui-ci n'est plus détectable, soit que nous nous trouvons déjà dans la solution solide RuSi (type CsCl) sans avoir détecté le passage du solvus de la phase, ce qui n'est pas surprenant.

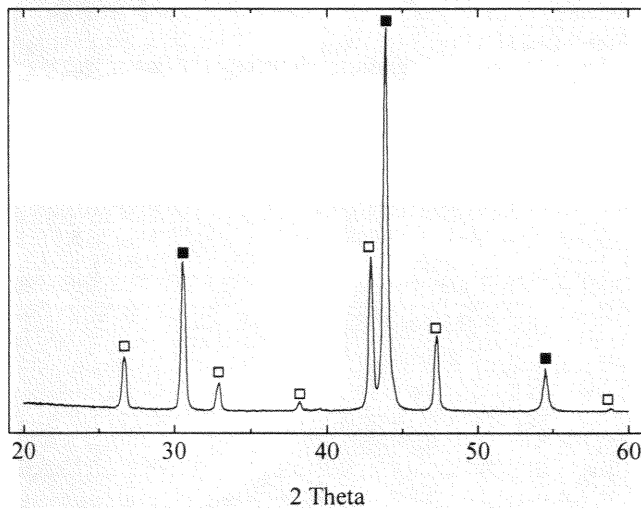


Figure III-15 : Spectre de diffraction des rayons X, effectué sur un échantillon $\text{Ru}_{50.5}\text{Si}_{49.5}$ préalablement équilibré à $1100\text{ }^\circ\text{C}$ durant 5 jours, recuit à $1300\text{ }^\circ\text{C}$ pendant 60 minutes puis trempé par jet d'argon (■ = RuSi (CsCl), □ = RuSi (FeSi))

Les alliages préalablement équilibrés à $1100\text{ }^\circ\text{C}$ puis recuits à $1300\text{ }^\circ\text{C}$, $1400\text{ }^\circ\text{C}$ ou $1500\text{ }^\circ\text{C}$ et trempés par jet d'argon, présentent tous le même spectre de diffraction. Les traitements thermiques n'ont pas modifié les deux phases en présence, comme le confirme la figure III-15. Ceci semble confirmer le fait que nous ayons affaire à deux phases voisines et bien distinctes.

c) La phase Ru_4Si_3

Cette phase est formée par une réaction péritectique :
 Liquide + $\text{RuSi} = \text{Ru}_4\text{Si}_3$ à une température de $1560 (\pm 5)\text{ }^\circ\text{C}$

Nous avons déterminé les paramètres de la maille orthorhombique :

$$a = 0.5187 (\pm 0.0001) \text{ nm}$$

$$b = 0.4021 (\pm 0.0001) \text{ nm}$$

$$c = 1.7128 (\pm 0.0001) \text{ nm}$$

La comparaison des pics de diffraction observés pour le composé Ru_4Si_3 avec ceux obtenus par Lazy Pulverix est donnée en annexe 6.

Figure III-16 : Enregistrement d'analyse thermique différentielle sous argon, d'un échantillon $\text{Ru}_{58.6}\text{Si}_{41.4}$ préalablement recuit pendant 7 jours à 1000°C . Masse de l'échantillon 98.9 mg, vitesse de chauffe : $5^\circ\text{C}/\text{min}$, $p(\text{Ar}) = 1 \text{ atm}$.

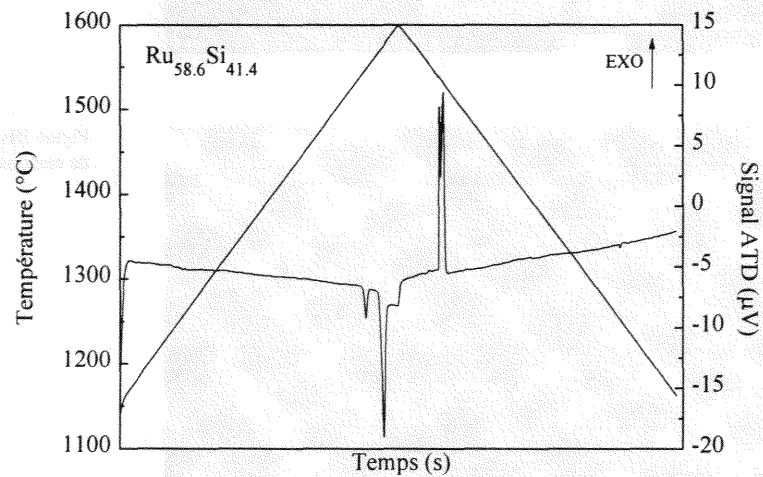
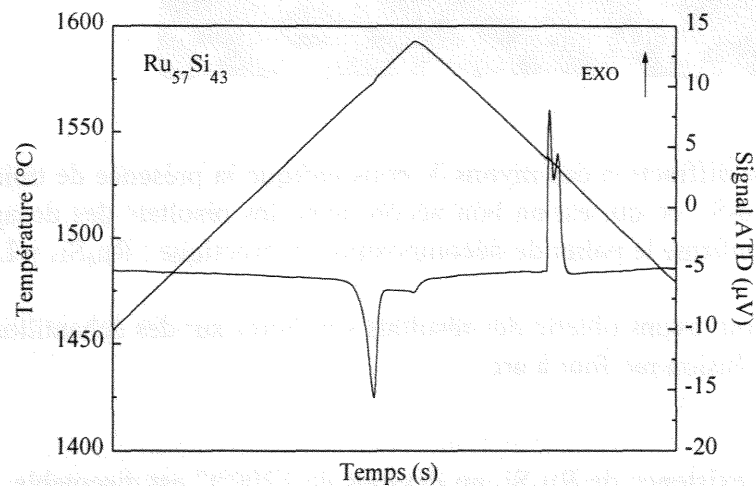


Figure III-17 : Enregistrement d'analyse thermique différentielle sous argon, d'un échantillon $\text{Ru}_{57}\text{Si}_{43}$ recuit au préalable pendant 5 jours à 1100°C . Masse de l'échantillon 92.1 mg, vitesse de chauffe : $5^\circ\text{C}/\text{min}$, $p(\text{Ar}) = 1 \text{ atm}$.



Les deux figures précédentes nous indiquent le franchissement du palier péritectique de décomposition de Ru_4Si_3 à 1560°C . Nous pouvons remarquer sur la figure III-16 un pic supplémentaire lors du refroidissement attribué au passage du palier de décomposition péritectique de la phase Ru_2Si à 1544°C . La figure III-17 révèle cette dernière transformation au refroidissement, conséquence de la ségrégation.

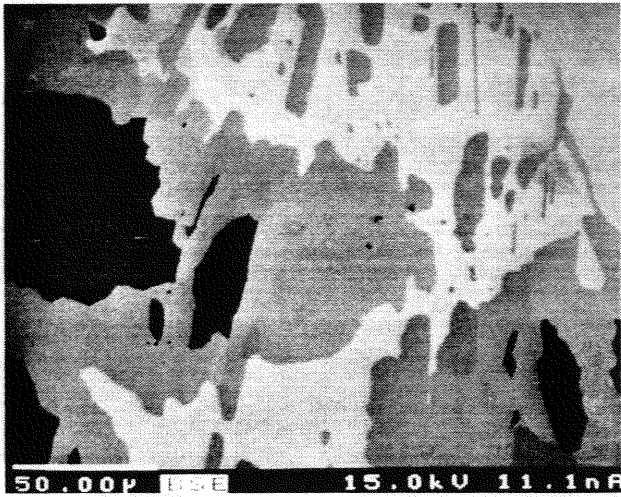


Figure III-18 : Cliché de microscopie électronique à balayage (électrons rétrodiffusés) d'un échantillon de composition $\text{Ru}_{57}\text{Si}_{43}$ ayant subi une analyse thermique différentielle. Les phases de couleurs gris sombre, gris clair et blanche présentent respectivement des composition de $47.6 (\pm 0.1)$, $41.5 (\pm 0.1)$ et $32.0 (\pm 0.1)$ at.% en silicium.

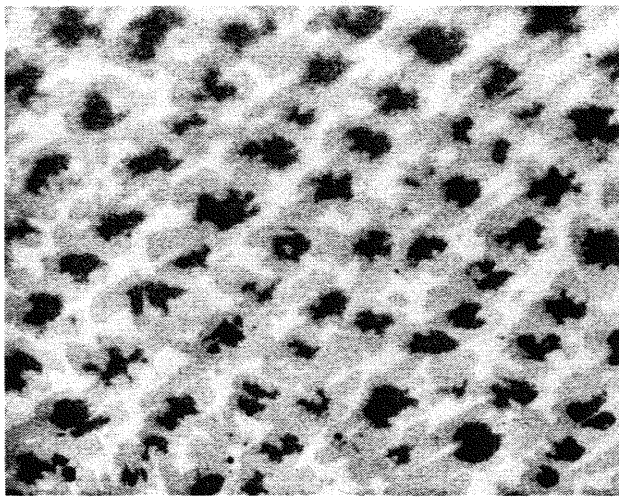


Figure III-19 : Cliché de microscopie optique d'un alliage de composition $\text{Ru}_{58}\text{Si}_{42}$ brut de fusion au four à arc.

La diffraction des rayons X nous indique la présence de trois phases : RuSi (CsCl), Ru_4Si_3 et Ru_2Si , ce qui est en bon accord avec les résultats des dosages microsonde (figure III-18) et confirme le palier de décomposition péritectique : $\text{Ru}_4\text{Si}_3 = \text{Liquide} + \text{RuSi}$.

Nous avons obtenu des résultats similaires sur des échantillons de même composition issus de la fusion par four à arc.

L'existence de Ru_4Si_3 en dessous de 1200°C est discutable. Les alliages dont la composition est comprise entre Ru pur et RuSi (CsCl), synthétisés par fusion à l'arc ou induction, recuits à 1200 , 1000 , 800 ou 600°C et trempés à l'eau en ampoules de silice sont tous constitués de 3 phases : $\alpha\text{Ru} + \text{Ru}_4\text{Si}_3 + \text{RuSi}(\text{CsCl})$.

Figure III-20 : Micrographie électronique à balayage (électrons rétrodiffusés) d'un alliage de composition $Ru_{57}Si_{43}$ recuit à $1000^{\circ}C$ pendant deux semaines.

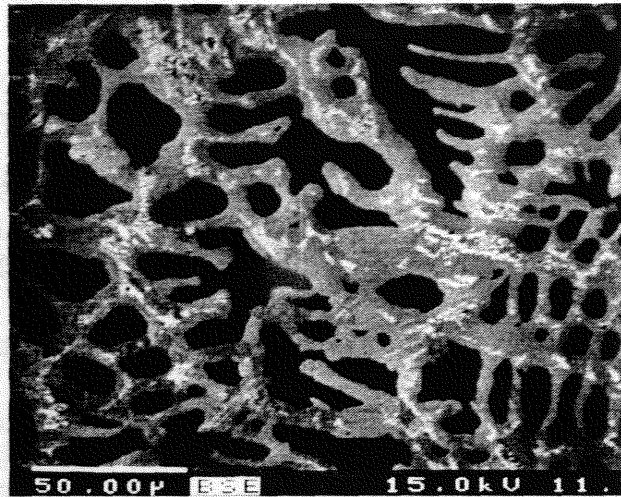
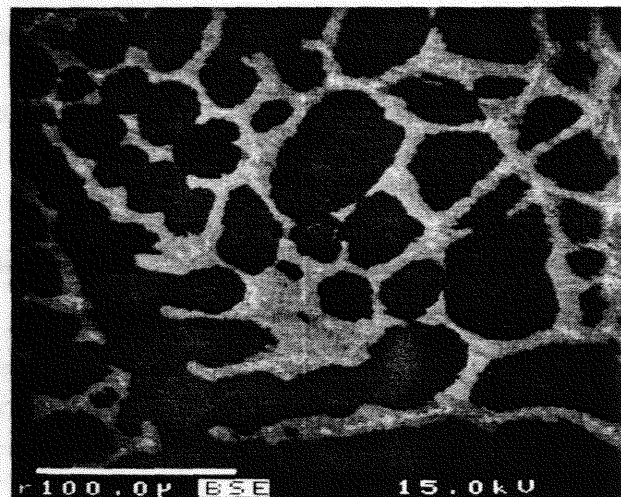


Figure III-21 Micrographie électronique à balayage (électrons rétrodiffusés) d'un alliage de composition $Ru_{54}Si_{46}$ recuit pendant 2 semaines à $1000^{\circ}C$



La proportion de la phase sombre ($RuSi$ de type $CsCl$) croît lorsque nous augmentons la concentration en silicium alors que les quantités de phase blanche (ruthénium α) et phase intermédiaire grise (Ru_4Si_3) diminuent conformément à la règle des leviers.

Ceci peut-être expliqué par deux hypothèses .

soit une cinétique de diffusion trop lente interdit d'obtenir Ru_4Si_3 pur par fusion. En effet le passage au dessus de $1560^{\circ}C$, lors des synthèses par fusion à l'induction, génère une quantité de $RuSi$ ($CsCl$) qui peut ne pas se décomposer au cours des traitements thermiques ultérieurs,

soit Ru_4Si_3 subit une décomposition eutectoïde très lente selon la réaction $Ru_4Si_3 = \alpha Ru + RuSi$ ($CsCl$), bien que les micrographies ne soient pas en faveur de ce cas de figure.

d) La phase Ru_2Si_3

La structure orthorhombique de cette phase donnée par Israiloff [74Isr] et Poutcharovsky [75Pou] a été confirmée par diffraction des rayons X et les paramètres cristallins suivants ont été calculés :

$$a = 1.1052 (\pm 0.0004) \text{ nm}$$

$$b = 0.8937 (\pm 0.0001) \text{ nm}$$

$$c = 0.5525 (\pm 0.0001) \text{ nm}$$

La comparaison des pics de diffraction observés pour le composé Ru_2Si_3 avec ceux obtenus par Lazy Pulverix est donnée en annexe 6 .

La faible variation des résultats de microsonde obtenus pour cette phase, à gauche en équilibre avec RuSi (FeSi) et à droite avec Si , nous indique un domaine restreint de solubilité. Le composé peut être considéré comme stœchiométrique.

III-1-3) Etudes des solutions terminales dans le système Ruthénium-Silicium.

Les dosages chimiques effectués par microsonde électronique n'ont pas révélé de solubilité détectable de ruthénium dans le silicium pour des températures de recuits situées entre à 1300°C (palier eutectique $\text{Ru}_2\text{Si}_3\text{-Si}$) et 800°C .

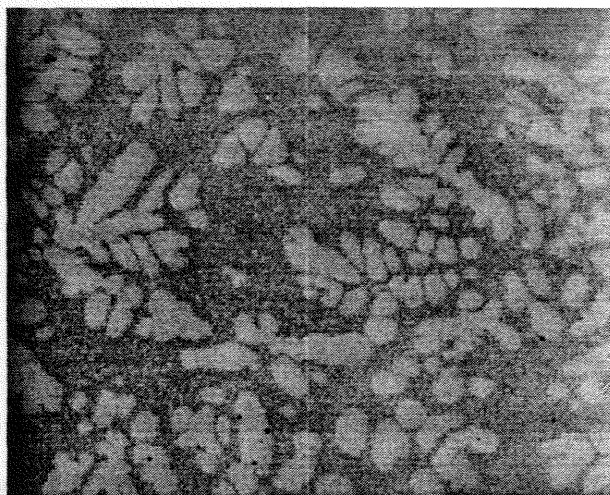
A l'inverse, la solubilité du silicium dans le ruthénium est détectable comme indiqué dans le tableau III-1.

Tableau III-1
Pourcentage atomique de silicium dans le ruthénium

Température de recuit	at.% Si
800 °C	1.9
1000 °C	1.8
1200 °C	2.5
1350 °C	3.8
1500 °C	3.7
alliage fondu puis trempé	4.5

Nos mesures suggèrent que la solubilité maximale est de l'ordre de 4.5 %. Cette valeur est entachée d'incertitude : d'une part la zone excitée par le faisceau de la microsonde peut être d'une taille supérieure à celle des domaines d'homogénéité des phases figées par la trempe, d'autre part l'analyse thermique différentielle réalisée sur un alliage à 2.6 at.% de Si préalablement recuit à 1000°C pendant trois semaines montre la trace du palier eutectique à 1540°C . Ce dernier point renforce l'idée de la faible cinétique de diffusion dans ces alliages, la limite stable du palier eutectique est peut-être effectivement vers 4.5 at.% Si, mais si la phase Ru_2Si ne se dissout pas suffisamment vite au chauffage, elle peut subsister jusqu'à la température du palier eutectique et donner alors un signal en analyse thermique différentielle.

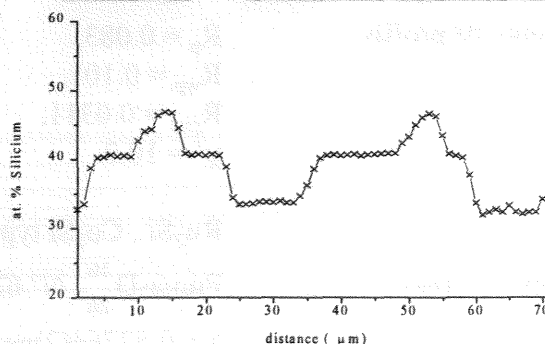
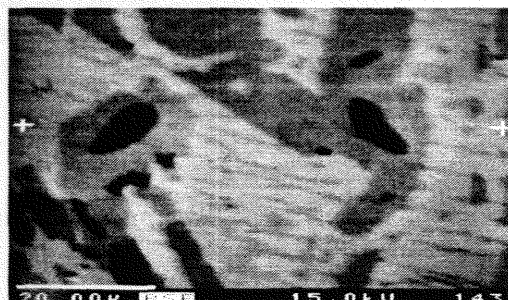
Figure III-22 : Cliché de microscopie optique d'un échantillon $\text{Ru}_{80}\text{Si}_{20}$ brut de synthèse au four à induction.



III-1-4) Le cas de la phase Ru_5Si_3

Le composé Ru_5Si_3 trouvé par [70Eng] et confirmé par [88Wei] n'a pas été observé au cours de notre étude. Nous avons synthétisé des alliages à la stœchiométrie Ru_5Si_3 au four à induction et nous les avons recuits à 1300°C (60 min), 1400°C (30 min) et 1500°C (15 min) respectivement, puis nous les avons trempés par jet d'argon. Sur les spectres de diffraction RX (figure III-24) nous n'avons jamais observé d'autres produits que les phases Ru_2Si et Ru_4Si_3 . Les analyses thermiques différentielles effectuées sur tous les alliages compris entre Ru_2Si et Ru_4Si_3 n'ont jamais indiqué de transformations pouvant laisser soupçonner l'apparition de Ru_5Si_3 au chauffage.

Figure III-23: Micrographie électronique à balayage (électrons rétrodiffusés) d'un alliage de composition $\text{Ru}_{62,5}\text{Si}_{37,5}$ brut de fusion au four à arc. Trois phases sont visibles et confirmées par le dosage par microsonde électronique (profil) et confirmées par le spectre de diffraction des rayons X.



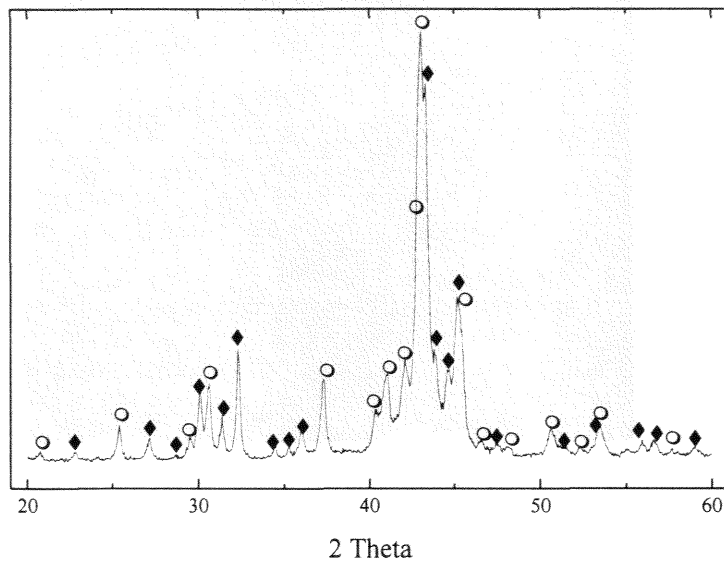


Figure III-24: Spectre de diffraction des rayons X, effectués sur un alliage de composition $\text{Ru}_{62.5}\text{Si}_{37.5}$ recuit pendant 30 minutes à 1400 °C et trempé par jet d'argon : ◆ = Ru_4Si_3 , ○ = Ru_2Si

Nous pouvons distinguer trois phases d'après la figure III-23 : la phase noire (RuSi (de type CsCl), la phase grise (Ru_4Si_3) et la phase claire donc la plus riche en ruthénium : Ru_2Si .

III-2) Les affinements cristallographiques par la méthode de Rietveld

Ce travail n'a été effectué ni à Lausanne, ni à Nancy mais au Département de Chimie Physique de l'Université de Vienne (Autriche), par le Docteur Franz Weitzer, que nous remercions pour son aimable coopération. Les clichés de diffraction des rayons X ont été réalisés à Lausanne sur des alliages préparés par nos soins. Les traitements mathématiques d'affinements cristallographiques ont été effectués à Vienne. Nous rapportons ici les résultats qui ont été obtenus. Les significations mathématique et statistique des facteurs de profil sont données en annexe 5.

III-2-1) La phase Ru_2Si

Facteurs de profils

$$\begin{aligned} R_p &= 0.083, \\ R_{wp} &= 0.101, \\ R_{exp} &= 0.0311, \\ \chi^2 &= 10.9 \end{aligned}$$

phase 1

Ru_2Si , Co_2Si type

groupe d'espace

Pnma-D_{2h}^{16} , N° 62, $oP12$, $Z=4$, origine en $\bar{1}$

paramètres de maille

$a = 0.52764(2)\text{nm}$, $b = 0.40031(1)\text{nm}$, $c = 0.74152(3)\text{nm}$

facteurs de profils

$$\begin{aligned} R_1 &= 0.0494 \\ R_f &= 0.0352 \end{aligned}$$

Tableau III-2a
Données cristallographiques pour Ru₂Si

Atome	Site	x	y	z	B	Occupation
Ru1	4c	0.0165(2)	0.25	0.7180(1)	0.20	0.82(5)
Ru2	4c	0.1689(2)	0.25	0.0653(1)	0.20	0.82(5)
Si1	4c	0.1980(6)	0.25	0.3962(4)	0.90	1.0

phase 2

Ru, type Mg

groupe d'espace

$P6_3/mmc -D_{6h}^4$, N° 194, $hP2$, $Z=2$, origine en $\bar{3}m1$

paramètres de maille

$a = 0.27006(1)\text{nm}$, $c = 0.42818(2)$

facteurs de profils

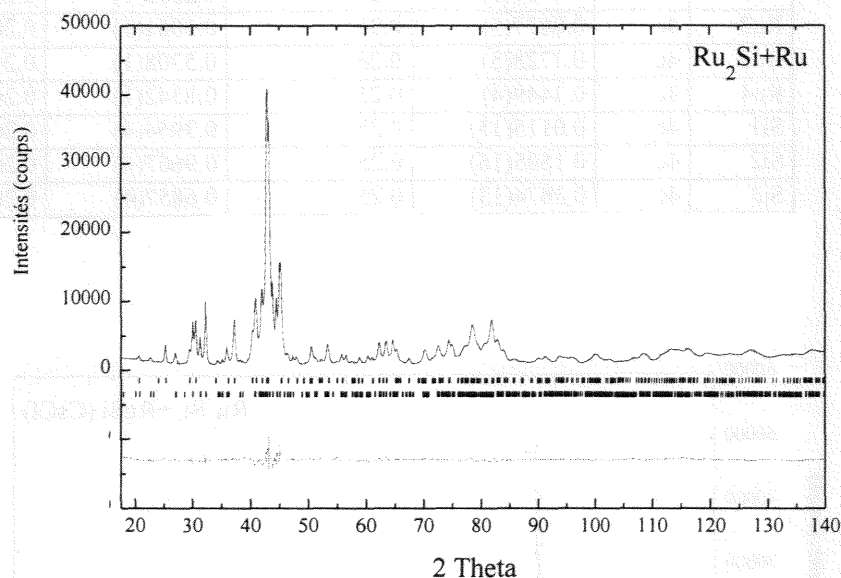
$R_1 = 0.0402$

$R_f = 0.0202$

Tableau III-2b
Données cristallographiques pour Ru

Atome	Site	x	y	z	B	Occupation
Ru1	2c	0.33333	0.66667	0.25	0.3	1.0

Figure III-25 : Spectres de diffraction des rayons X de Ru₂Si, observé (points) et calculé (traits). La différence entre les intensités observées et calculées ($I_{\text{obs}} - I_{\text{cal}}$) ainsi que les positions des réflexions (bâtonnets verticaux) sont tracés dans la partie inférieure de la figure



III-2-2) La phase Ru₄Si₃

Facteurs de profils

$R_p = 0.114$

$R_{wp} = 0.130$

$R_{\text{exp}} = 0.0301$

$\chi^2 = 18.7$

phase 1

RuSi, type CsCl

groupe d'espace

$Pm\bar{3}m - O_h^1$, N° 221, $cP2$, $Z=1$, origine en $m\bar{3}m$

paramètre de maille

$a = 0.290717(2)\text{nm}$

facteurs de profils

$R_1 = 0.0467$

$$R_f = 0.0364$$

Tableau III-3a
Données cristallographiques pour RuSi (CsCl)

Atome	Site	x	y	z	B	Occupation
Ru1	1a	0.0	0.0	0.0	0.3	1.0
Si1	1b	0.5	0.5	0.5	0.3	1.0

phase 2

paramètres de maille

groupe d'espace

facteurs de profils

Ru₄Si₃, type Rh₄Si₃

a = 0.51875(1) nm, b = 0.401935(8) nm, c = 1.71380(3) nm

Pnma-D_{2h}¹⁶, N° 62, oP28, Z=4, origine en $\bar{1}$ R₁ = 0.0745R_f = 0.0450

Tableau III-3b
Données cristallographiques pour Ru₄Si₃

Atome	Site	x	y	z	B	Occupation
Ru1	4c	0.3436(3)	0.25	0.2356(1)	0.20	0.92(1)
Ru2	4c	0.0077(5)	0.25	0.1061(1)	0.20	0.933(9)
Ru3	4c	0.1728(5)	0.25	0.5308(1)	0.20	0.928(9)
Ru4	4c	0.3449(4)	0.25	0.8342(1)	0.20	0.93(1)
Si1	4c	0.0115(15)	0.25	0.3954(4)	0.20	1.0
Si2	4c	0.1505(16)	0.25	0.9667(4)	0.20	1.0
Si3	4c	0.3674(13)	0.25	0.6857(4)	0.20	1.0

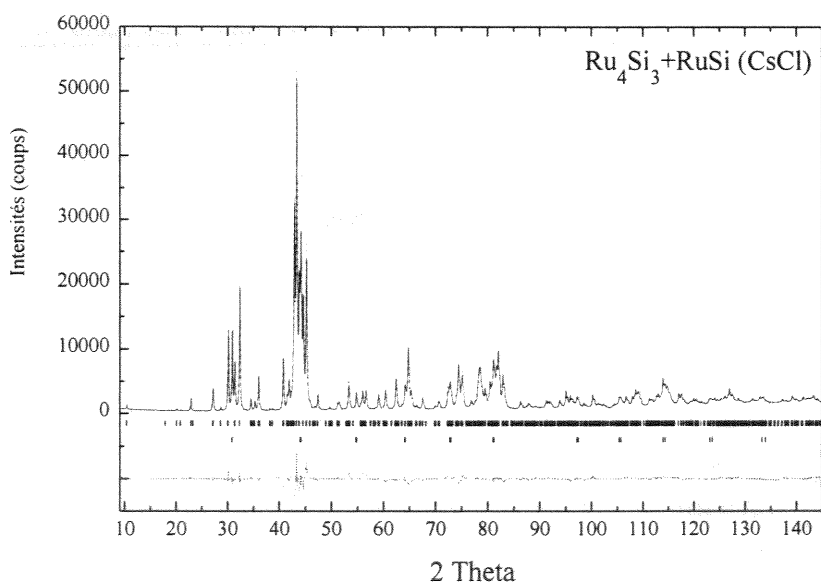


Figure III-26 : Spectres de diffraction des rayons X de Ru₄Si₃, observé (points) et calculé (traits). La différence entre les intensités observées et calculées ($I_{\text{obs}} - I_{\text{cal}}$) ainsi que les positions des réflexions (bâtonnets verticaux) sont tracées dans la partie inférieure de la figure.

III-2-3) Les phases RuSi

Facteurs de profils $R_p = 0.094$
 $R_{wp} = 0.105$
 $R_{exp} = 0.0337$
 $\chi^2 = 9.8$

phase 1 RuSi , type FeSi
 groupe d'espace $P2_13-T^4$, N° 198, $cP8$, $Z=4$, origine en 3
 paramètre de maille $a = 0.470626(1)$ nm
 facteurs de profil $R_1 = 0.0598$
 $R_f = 0.0669$

Tableau III-4a
 Données cristallographiques pour RuSi (FeSi)

Atome	Site	x	y	z	B	Occupation
Ru1	4a	0.1303(4)	0.1303(4)	0.1303(4)	0.32(3)	1.0
Si1	4b	0.8393(7)	0.8393(7)	0.8393(7)	0.88(9)	1.0

phase 2 RuSi , type CsCl
 groupe d'espace $Pm\bar{3}m-O_h^1$, N° 221, $cP2$, $Z=1$, origine en $m\bar{3}m$
 paramètre de maille $a = 0.291063(1)$ nm
 facteurs de profils $R_1 = 0.0366$
 $R_f = 0.0225$

Tableau III-4b
 Données cristallographiques pour RuSi (CsCl)

Atome	Site	x	y	z	B	Occupation
Ru1	1a	0.0	0.0	0.0	0.57(2)	1.0
Si1	1b	0.5	0.5	0.5	0.5	0.997(9)

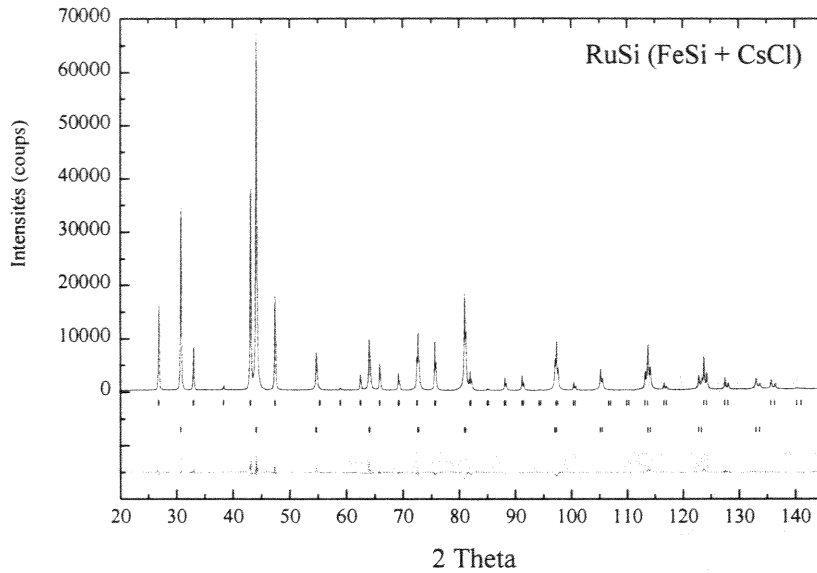


Figure III-27 : Spectres de diffraction des rayons X de RuSi, observé (points) et calculé (traits). La différence entre les intensités observées et calculées ($I_{obs}-I_{cal}$) ainsi que les positions des réflexions (bâtonnets verticaux) sont tracées dans la partie inférieure de la figure.

III-2-4) La phase Ru₂Si₃

Facteurs de profils

$$R_p = 0.126$$

$$R_{wp} = 0.136$$

$$R_{exp} = 0.036$$

$$\chi^2 = 14.3$$

phase

Ru₂Si₃, type Ru₂Ge₃

paramètre de maille

a = 1.10607(1) nm, b = 0.895130(7) nm et c = 0.553448(6) nm

groupe d'espace

Pbcn-D_{2h}¹⁴, N° 60, oP40, Z=8, origine en $\bar{1}$

Tableau III-5
Données cristallographiques pour Ru₂Si₃

Atome	Site	x	y	z	B	Occupation
Ru1	8d	0.2463(1)	0.1871(3)	0.2385(3)	0.19(4)	0.978(8)
Ru2	4c	0.0	0.0419(3)	0.25	0.99(8)	1.000(1)
Ru3	4c	0.0	0.5761(3)	0.25	0.67(5)	1.0
Si1	8d	0.4300(6)	0.2917(7)	0.4467(10)	0.73(13)	1.0
Si2	8d	0.3206(5)	0.4357(7)	0.0792(10)	0.27(10)	1.0
Si3	8d	0.1335(6)	0.3952(7)	0.3886(11)	0.82(13)	1.0

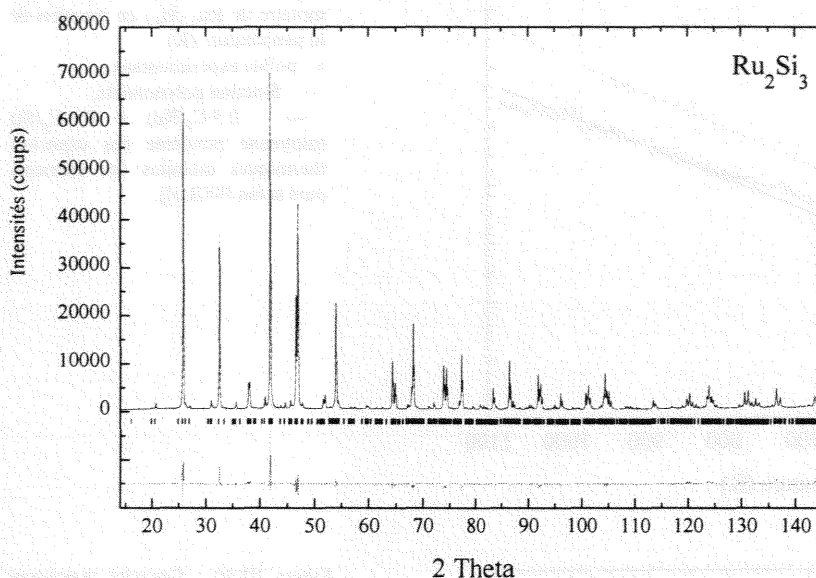


Figure III-28 : Spectres de diffraction des rayons X de Ru_2Si_3 , observé (points) et calculé (traits). La différence entre les intensités observées et calculées ($I_{\text{obs}} - I_{\text{cal}}$) ainsi que les positions des réflexions (bâtonnets verticaux) sont tracées dans la partie inférieure de la figure.

III-3) Les grandeurs thermodynamiques

III-3-1) Les capacités thermiques molaires

Les valeurs expérimentales sont données en annexe 7. Nous avons utilisé la forme classique polynomiale $C_p = a + bT + cT^2$ [83Cah - 83Lup] pour exprimer mathématiquement les résultats obtenus. Le tableau III-6 donne les valeurs des coefficients polynomiaux obtenus. Lorsque nous avons constaté des changements d'allure des courbes de C_p , nous avons exprimé les fonctions polynomiales par domaine de température.

Tableau III-6
Coefficients des polynomes $C_p = a + bT + cT^2$

phase	domaine de température (K)	a	b	c
$\text{Ru}_{0,5}\text{Si}_{0,5}$	310-1080	21.1	$5.18 \cdot 10^{-3}$	$0.1 \cdot 10^6$
$\text{Ru}_{0,4}\text{Si}_{0,6}$	310-620	21.5	$3.01 \cdot 10^{-3}$	$0.1 \cdot 10^6$
	620-1080	9.7	$13.49 \cdot 10^{-3}$	$-2.0 \cdot 10^6$

Les figures III-29 et III-30 nous présentent les valeurs expérimentales des capacités thermiques molaires, leur lissage polynomial et la comparaison avec la moyenne pondérée des capacités thermiques molaires de leurs éléments purs constitutifs.

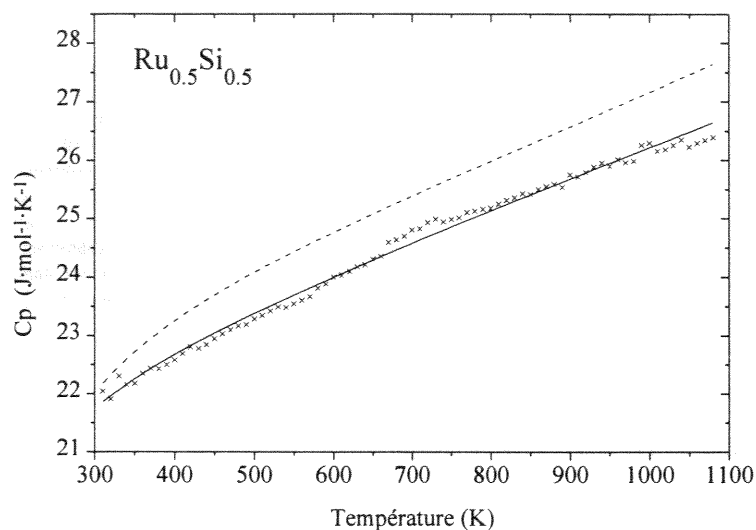


Figure III-29 : Capacité thermique molaire de $\text{Ru}_{0.5}\text{Si}_{0.5}$ en fonction de la température (K).

x : points expérimentaux ,
 — : fonction polynomiale,
 --- : $0.5 \cdot C_p(\text{Ru}) + 0.5 \cdot C_p(\text{Si})$
 (moyenne pondérée des capacités thermiques molaires des éléments purs selon [95Bar]).

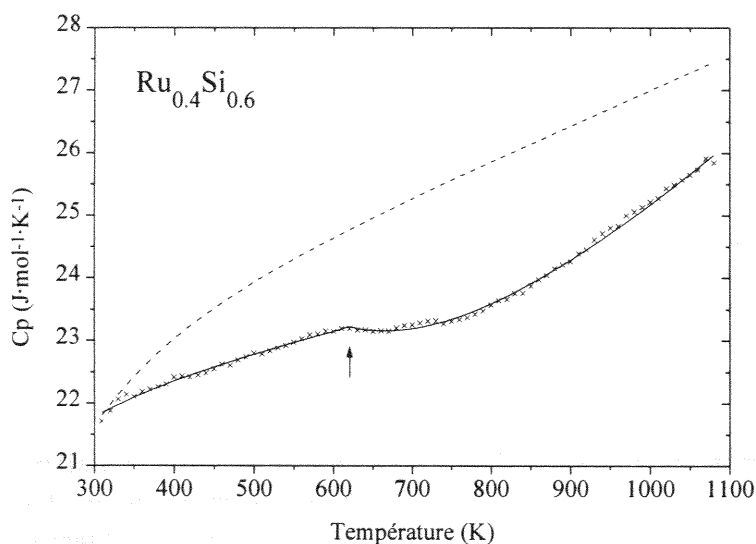


Figure III-30 : Capacité thermique molaire de $\text{Ru}_{0.4}\text{Si}_{0.6}$ en fonction de la température (K).

x : points expérimentaux ,
 — : fonction polynomiale,
 --- : $0.4 \cdot C_p(\text{Ru}) + 0.6 \cdot C_p(\text{Si})$
 (moyenne pondérée des capacités thermiques molaires des éléments purs selon [95Bar]), \uparrow : transition solide-solide suggérée

L'allure des courbes de capacités thermiques molaires de $\text{Ru}_{0.4}\text{Si}_{0.6}$ semble confirmer une transition du second ordre, précédemment mise en évidence par [91Vin - 91Oht].

L'intégration des capacités thermiques molaires nous a permis de donner les équations générales d'enthalpies d'échauffement des phases étudiées. Le tableau III-7 nous donne l'expression mathématique des enthalpies d'échauffement en fonction de la température

Tableau III-7
 Enthalpies d'échauffement (J/mol) en fonction de T(K)

phases	Domaine de température	$H(T) - H(298.15)$
$\text{Ru}_{0.5}\text{Si}_{0.5}$	310-1080	$21.1 \cdot T + 2.59 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 + 0.1 \cdot 10^6 \cdot T^{-1} - 6809$
$\text{Ru}_{0.4}\text{Si}_{0.6}$	310-620	$21.5 \cdot T + 1.50 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 + 0.1 \cdot 10^6 \cdot T^{-1} - 6739$
	620-1080	$9.7 \cdot T + 6.75 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 - 2.0 \cdot 10^6 \cdot T^{-1} + 1860$

Afin de valider nos déterminations des capacités thermiques molaires, nous avons mesuré directement les enthalpies d'échauffement par calorimétrie à chute. Le tableau III-8 compare les valeurs obtenues par cette méthode et les valeurs obtenues par calcul grâce aux fonctions du tableau précédent.

Tableau III-8
Tableau comparatif des enthalpies d'échauffement calculées par intégration des C_p et de celles mesurées par calorimétrie à chute ($J \cdot mol^{-1}$)

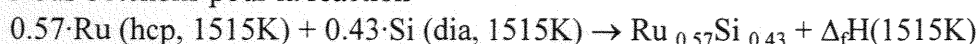
Phases	Domaine de température	Masses des échantillons mg	Nombre de mesures	H mesurées (écart-type)	H calculées	Ecart %
$Ru_{0.5}Si_{0.5}$	293-1072 K	35-120	5	19400 (± 1100)	19000	2.1
$Ru_{0.4}Si_{0.6}$	292-1072K	70-130	5	18800 (± 350)	18300	2.8

Nous pouvons noter un très faible écart entre les valeurs obtenues par les deux méthodes : la mesure directe d'échauffement par calorimétrie à chute et l'intégration des capacités thermiques molaires.

III-3-2) Les enthalpies de formation

a) Le composé $Ru_{0.57}Si_{0.43} = 1/7(Ru_4Si_3)$

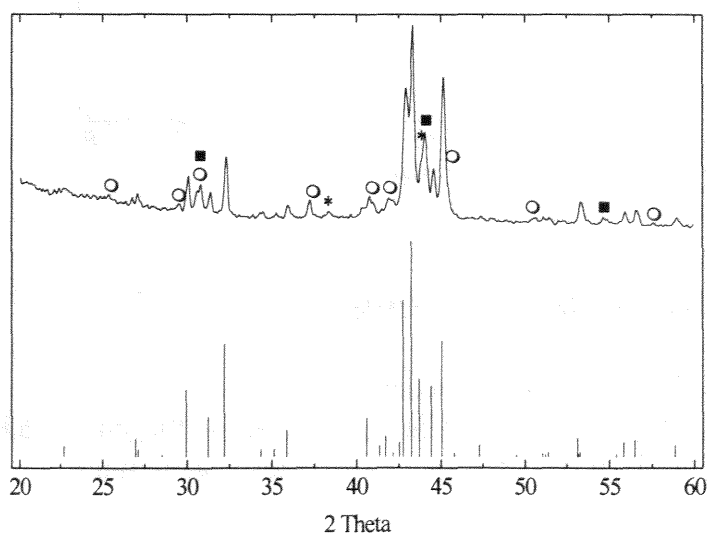
Nous obtenons pour la réaction



$\Delta_f H(1515K) = -45.3 \text{ kJ/mol } (\pm 0.6)$ après quatre mesures

Dans l'échantillon obtenu, quatre phases ont été mises en évidence par diffraction X (figure III-12) et microsonde (figure III-13) : αRu , Ru_2Si , Ru_4Si_3 et $RuSi$ (CsCl). La coexistence de ces espèces peut-être expliquée par les franchissements successifs des paliers péritectiques de Ru_4Si_3 et Ru_2Si mises en évidence lors de notre étude du diagramme. Cette valeur d'enthalpie de formation ne peut être considérée comme correcte, elle n'a qu'une valeur indicative.

Figure III-31 : Comparaison du spectre de diffraction des rayons X, réalisé sur la poudre de l'alliage à la composition $Ru_{0.57}Si_{0.43}$ (Ru_4Si_3) obtenu par calorimétrie à chute et des pics de diffraction calculés par Lazy-Pulvérix selon les données cristallographiques de [68Eng] (avec \square indiquant les pics de $RuSi$ (type CsCl), \circ indiquant les pics de Ru_2Si et * indiquant les pics de Ru)



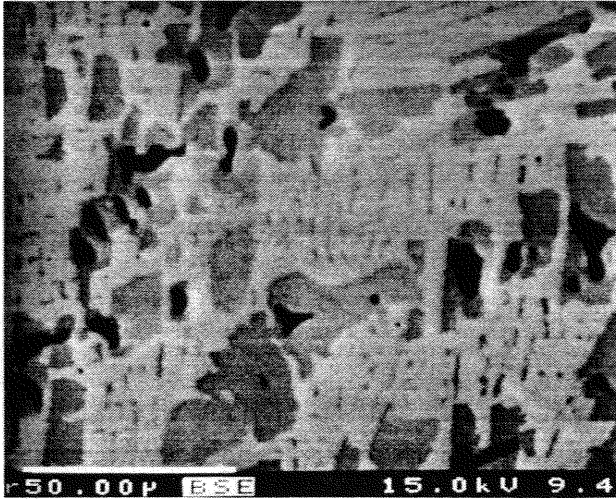
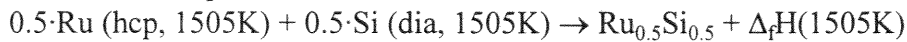


Figure III-32 : Cliché de microsonde du produit obtenu par calorimétrie : Ru_4Si_3 (gris intermédiaire), RuSi (CsCl) (noir) et Ru_2Si (gris clair).

b) Le composé $\text{Ru}_{0.5}\text{Si}_{0.5} = 1/2(\text{RuSi})$

Nous obtenons pour la réaction



$\Delta_f H(1505\text{K}) = -57.7 \text{ kJ/mol} (\pm 1.4)$ après quatre mesures

La formation de ce composé est complète, l'étude du spectre X (Figure III-14) nous indique que le produit obtenu est le composé équiatomique RuSi de type cubique CsCl.

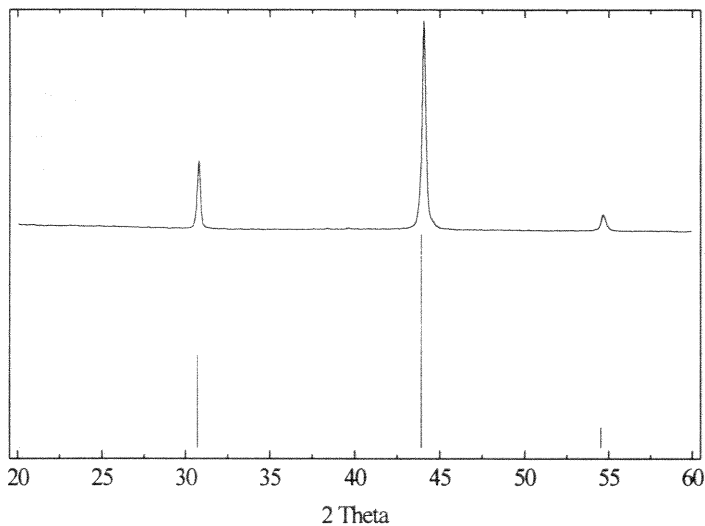
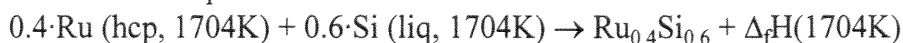


Figure III-33 : Comparaison du spectre de diffraction des rayons X, réalisé sur la poudre de l'alliage à la composition $\text{Ru}_{0.5}\text{Si}_{0.5}$ obtenu par calorimétrie à chute et des pics de diffraction calculés de la structure RuSi (type CsCl) par Lazy-Pulvérix selon les données cristallographiques de [95Gor]

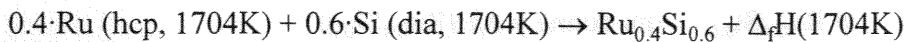
c) Le composé $\text{Ru}_{0.4}\text{Si}_{0.6} = 1/5(\text{Ru}_2\text{Si}_3)$

Nous obtenons pour la réaction



$\Delta_f H(1704\text{K}) = -80.4 \text{ kJ/mol} (\pm 1.0)$ après cinq mesures

Cette valeur est alors corrigée pour nous référer aux Ru et Si solides à 1704K.



$$\Delta_f H(1704\text{K}) = -50.3 \text{ kJ/mol } (\pm 1.0)$$

L'examen par diffraction des rayons X et microsonde électronique du produit obtenu nous indique une très grande majorité de Ru_2Si_3 ainsi que la présence de petites quantités de RuSi (de type cubique FeSi) (Figure III-15-16). La faible influence de cette phase parasite sur la validité de la mesure de l'enthalpie de formation est discutée dans le paragraphe suivant.

Figure III-34 : Comparaison du spectre de diffraction des rayons X, réalisé sur la poudre de l'alliage à la composition $\text{Ru}_{0.4}\text{Si}_{0.6}$ obtenu par calorimétrie à chute et des pics de diffraction calculés par Lazy-Pulvérix selon les données cristallographiques de [74Isr] (avec \square indiquant les pics de $\text{Ru}_{0.5}\text{Si}_{0.5}$ (type FeSi) et * indiquant les pics de Ru)

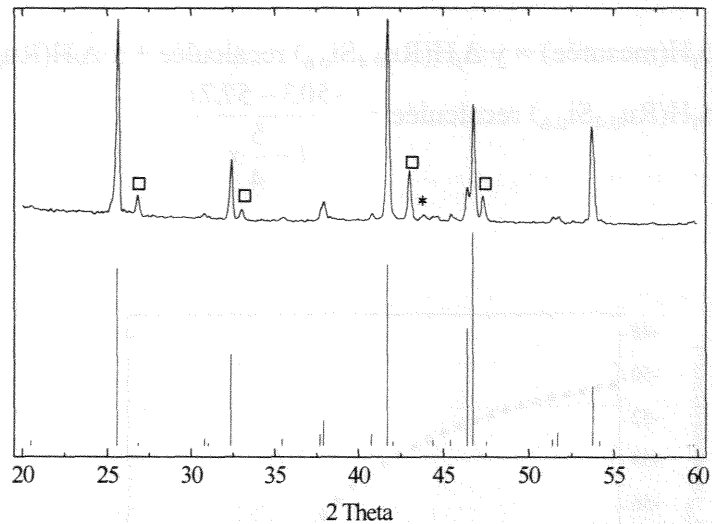
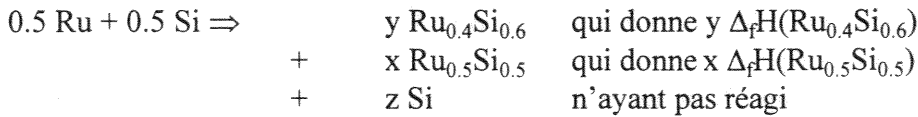


Figure III-35 Cliché de microscopie électronique à balayage (électrons rétrodiffusés) du produit de calorimétrie obtenu pour la composition $\text{Ru}_{0.4}\text{Si}_{0.6}$



c) Analyse de la perturbation introduite sur la mesure de $\text{Ru}_{0.4}\text{Si}_{0.6}$

Lors du dépouillement du cliché de diffraction des rayons X, effectué avec la poudre d'alliage obtenu par calorimétrie à chute, nous avons identifié la phase attendue, c'est-à-dire $\text{Ru}_{0.4}\text{Si}_{0.6}$ ainsi qu'une petite proportion de $\text{Ru}_{0.5}\text{Si}_{0.5}$, que nous qualifierons de phase parasite. En admettant que la stoechiométrie de départ est correcte, le bilan matière de notre produit impose un peu de silicium libre, non détecté par rayons X car trop peu abondant vis-à-vis des deux autres phases en présence (règle des leviers). Nous devons donc considérer que la réaction dans le calorimètre se déroule de la manière suivante :



Nous pouvons écrire pour la conservation du ruthénium

$$0.4 = 0.4 \cdot y + 0.5 \cdot x$$

$$\text{avec } y = 1 - 5/4 \cdot x$$

$$\Delta_f H(\text{mesurée}) = y \cdot \Delta_f H(\text{Ru}_{0.4}\text{Si}_{0.6}) \text{ recalculée} + x \cdot \Delta_f H(\text{Ru}_{0.5}\text{Si}_{0.5})$$

$$\Delta_f H(\text{Ru}_{0.4}\text{Si}_{0.6}) \text{ recalculée} = \frac{-50.3 - 57.7x}{1 - \frac{5}{4}x}$$

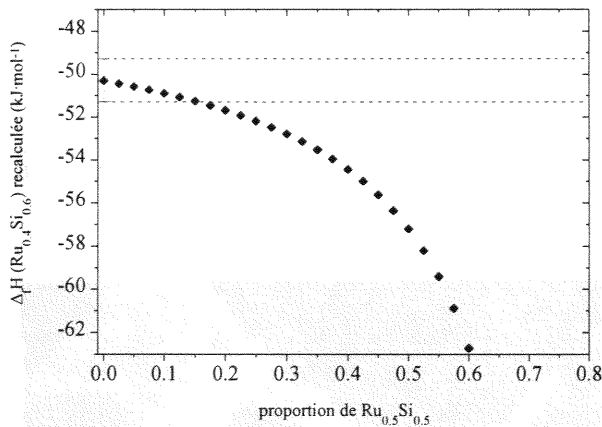


Figure III-36 : Enthalpie de formation de Ru_{0.4}Si_{0.6} recalculée en fonction de x, la proportion de Ru_{0.5}Si_{0.5} présente dans le mélange à l'issue de la manipulation.

Une proportion maximale de 20 % de Ru_{0.5}Si_{0.5} dans Ru_{0.4}Si_{0.6} n'affecterait pas suffisamment Δ_fH(Ru_{0.4}Si_{0.6}) recalculée, la variation restant inférieure à l'écart-type expérimental. Nous pouvons donc considérer comme correcte la valeur brute expérimentale.

III-3-3) Les enthalpies standards de formation

La connaissance des enthalpies d'échauffement obtenues par intégration des capacités thermiques molaires nous permet, grâce à leurs expression et extrapolation sous forme de fonctions de la température, de corriger les enthalpies de formation que nous avons précédemment données pour une température (celle de la pile calorimétrique).

Tableau III-9
Enthalpies standard de formation (J/mol)

phases	T(K) de mesure	Enthalpie de formation à T(K)* (écart-type)	Enthalpie d'échauffement de (1-x)Ru+(x)X	Enthalpie d'échauffement de Ru _(1-x) X _(x)	Enthalpie standard de formation à 298.15K
		Eq. [2] #	Eq. [1] #	Eq. [4] #	Eq. [3] #
Ru _{0,5} Si _{0,5}	1515	-57700 (± 1400)	32400	31200 (± 1700)	-56500 (± 3100)
Ru _{0,4} Si _{0,6}	1704	-80400 (± 1000)	68000	36800 (± 700)	-49200 (± 1700)

(*) en référence aux éléments purs pris dans leur état de référence à la température de réaction (T mesure)

(#) équations détaillées en référence dans la figure II-14

Le tableau précédent reprend les équations données dans la partie expérimentale pour le cycle thermochimique et donne les valeurs des enthalpies standards ainsi obtenues.

La température limite de détermination des enthalpies d'échauffement des phases (1080K) étant largement inférieure aux températures de détermination d'enthalpies de formation, il se pose le problème de l'extrapolation de l'incertitude sur les incréments d'enthalpies entre ces deux températures. D'une manière simpliste, certes, mais étant la seule facile à appliquer, nous avons opté pour une estimation de l'incertitude proportionnelle à l'écart de température.

Par exemple pour la phase Ru_{0,5}Si_{0,5} :

$$\text{incertitude sur } H_{298}^{1515} \approx \text{incertitude sur } H_{298}^{1072} \cdot \frac{(1515 - 298)}{(1072 - 293)} \quad 1700 \approx 1100 \cdot \frac{(1515 - 298)}{(1072 - 293)}$$

Nos résultats d'enthalpies standards de formation sont comparés dans le tableau III-10 avec les valeurs trouvées dans la littérature.

Tableau III-10
Comparaison de nos résultats d'enthalpies standard de formation des phases du système
Ru-Si, avec les valeurs de la littérature (kJ/mol)

Phase	ΔH_F^0 nos résultats	[62Sea]	[73Cha]	[81Mac]	[82Pet]	[83Gel]	[84Pas]	[88Boe]	[88Top]
<i>méthode</i>	<i>C</i>	<i>E</i>	<i>E</i>	<i>M</i>	<i>M</i>	<i>M</i>	<i>M</i>	<i>M</i>	<i>C</i>
Ru _{0,5} Si _{0,5}	- 56.5 (3.1)	- 33.4	- 42	- 39.2	- 33.2	-94.6	- 43.9	- 32.4	- 58.1 (3.7)
Ru _{0,4} Si _{0,6}	- 49.2 (1.7)	- 29.3			- 26.8			- 26.0	

C : calorimétrie, *M* : méthode numérique, *E* : estimation

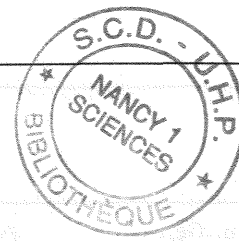
L'examen du tableau précédent nous indique que la valeur d'enthalpie standard de formation de Ru_{0,5}Si_{0,5} déterminée lors de notre étude est en bon accord avec la seule donnée expérimentale disponible dans la littérature, celle de Topor et Kleppa [88Top] obtenue par calorimétrie de mélange à haute température. Les autres données issues d'estimations et de modélisations numériques se répartissent sur une large gamme de valeurs sans réel accord avec nos propres valeurs expérimentales. La concordance entre les valeurs d'enthalpies standard de formation et la stabilité des phases étudiées sera discutée en conclusion.

CHAPITRE 4

LE SYSTEME RUTHENIUM-GERMANIUM

4. INTRODUCTION

INTRODUCTION
MATHÉMATIQUES - MÉTHODES



IV-1) Le diagramme d'équilibre

La figure IV-1 représente le diagramme d'équilibre Ruthénium-Germanium tracé d'après nos investigations d'analyse thermique différentielle, de diffraction des rayons X et de dosages par microsonde électronique.

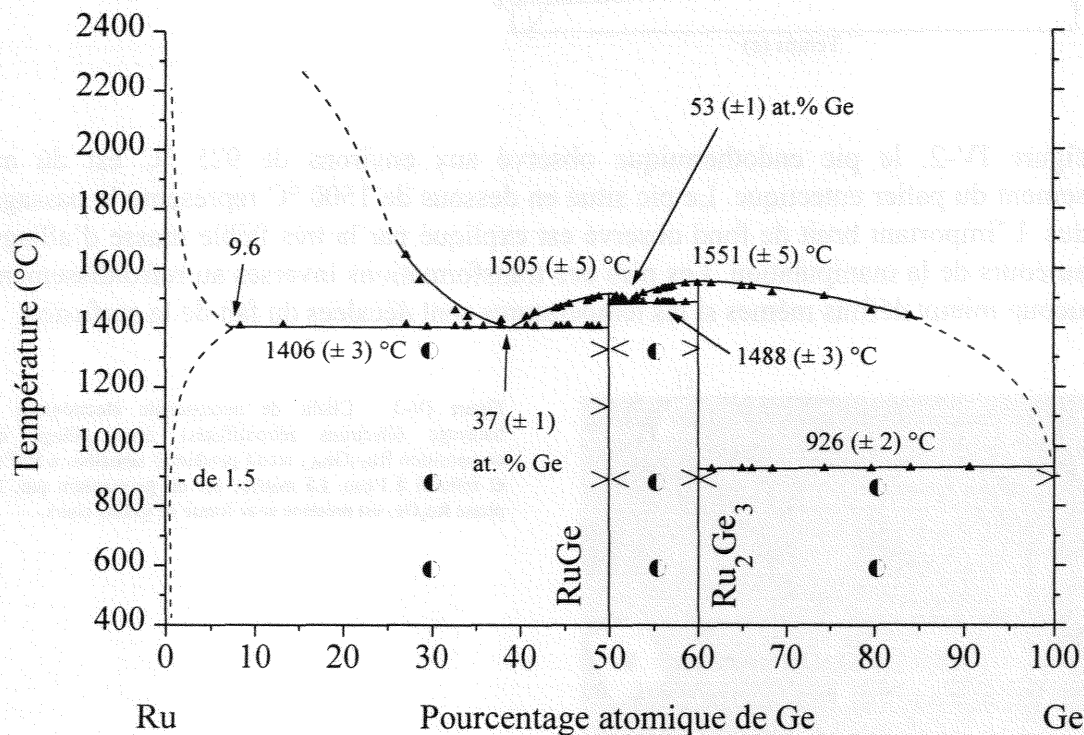


Figure IV-1 : Diagramme d'équilibre Ruthénium-Germanium : ● domaine biphasé, ▲ résultats ATD, <> limites de phase obtenues par dosage microsonde (l'écart-type est de 0.3 at.% sur des nombres de mesures supérieurs à 20), il faut noter que le total des concentrations massiques obtenu après les opérations de correction est compris entre 100 et 104 %.

IV-1-1) Les transformations de type eutectique

Trois paliers eutectiques ont été mis en évidence dans ce système :

- a) liquide = $\text{Ru}_2\text{Ge}_3 + \text{Ge}$ à $926^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$,
avec le point eutectique très proche du germanium pur. Au voisinage du germanium la courbe de liquidus n'a pas pu être clairement définie en raison de sa pente abrupte.

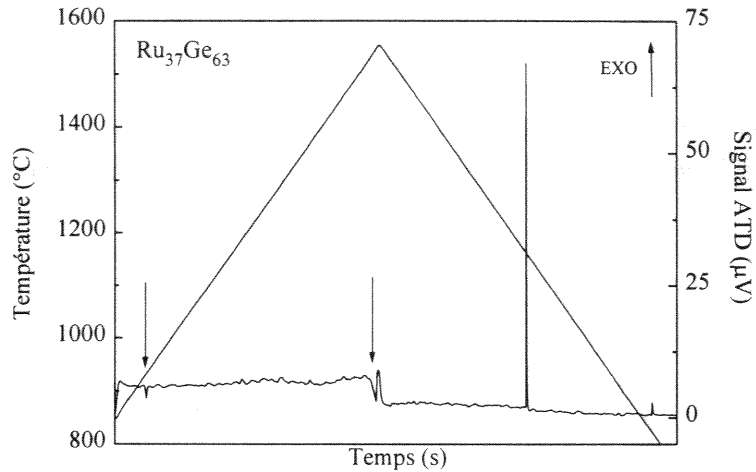


Figure IV-2 : Enregistrement d'analyse thermique différentielle sous argon, d'un échantillon $\text{Ru}_{37}\text{Ge}_{63}$ recuit pendant 47 jours à 900 °C . Masse de l'échantillon 19.2 mg , vitesse de chauffe : 5 °C/min , $p(\text{Ar}) = 1\text{ atm}$.

Sur la figure IV-2, le pic endothermique observé aux environs de 925 °C est dû au franchissement du palier eutectique. Le pic situé en dessous de 1500 °C représente le passage du liquidus. L'important bruit de fond observé est expliqué par la très faible masse d'alliage utilisée au cours de la manipulation. Les pics des transformations inverses au refroidissement sont beaucoup mieux définis même si les températures sont décalées du fait de la surfusion.

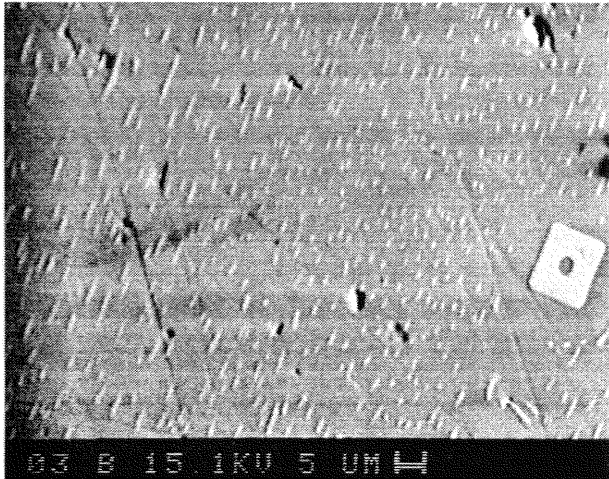


Figure IV-3 : Cliché de microscopie électronique à balayage (électrons rétrodiffusés) d'un alliage de composition $\text{Ru}_{3,7}\text{Ge}_{96,3}$ recuit pendant 3 semaines à 800 °C et refroidi à l'eau. La matrice est du germanium pur, la phase Ru_2Ge_3 est présente sous forme de grains clairs.



Figure IV-4 : Cliché de microscopie électronique à balayage (électrons rétrodiffusés) d'un alliage de composition $\text{Ru}_{19}\text{Ge}_{81}$ brut de fusion au four à induction. Nous pouvons noter la présence de phase primaire claire (Ru_2Ge_3), de la matrice de germanium pur, ainsi que de l'eutectique.

b) liquide = RuGe + Ru₂Ge₃ à 1488°C ± 3°C, le point eutectique étant situé à 53 ± 1 at. % Ge

Figure IV-5 : Enregistrement d'analyse thermique différentielle sous argon, d'un échantillon Ru₄₄Ge₅₆ recuit pendant 7 jours à 1000 °C. Masse de l'échantillon = 268.2 mg, vitesse de chauffe : 5 °C/min, p(Ar) = 1 atm. Le passage du palier eutectique suivi du franchissement du liquidus sont aisément détectés.

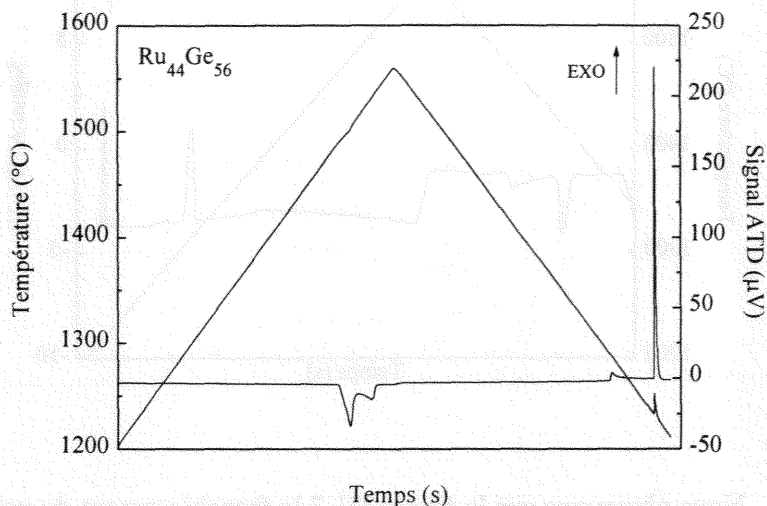
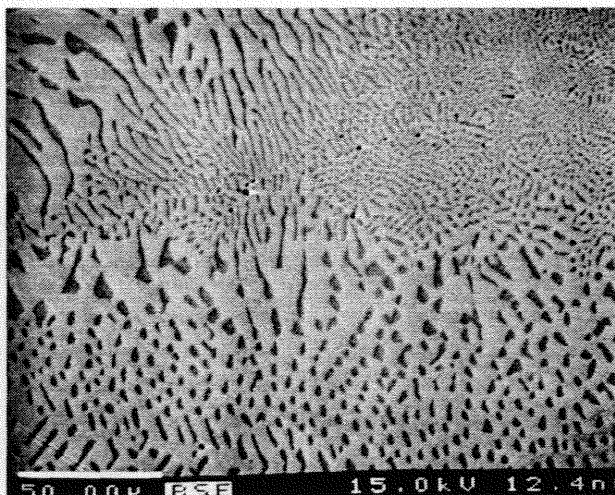


Figure IV-6 : Cliché de microscopie électronique à balayage (électrons rétrodiffusés) d'un alliage de composition Ru₄₇Ge₅₃ recuit pendant 2 semaines à 900°C et refroidi à l'eau. La phase primaire (Ru₂Ge₃) nous montre que le point eutectique est situé du côté plus riche en ruthénium, c'est à dire entre la composition de l'alliage Ru₄₇Ge₅₃ et la phase RuGe, mais est très proche de la composition de l'alliage présenté ici.



La figure IV-6 est cohérente avec les mesures d'analyse thermique différentielle sur les échantillons étudiés dans cette zone.

c) liquide = Ru + RuGe à 1406°C ± 3°C, le point eutectique étant localisé à 37 ± 1 at.%Ge

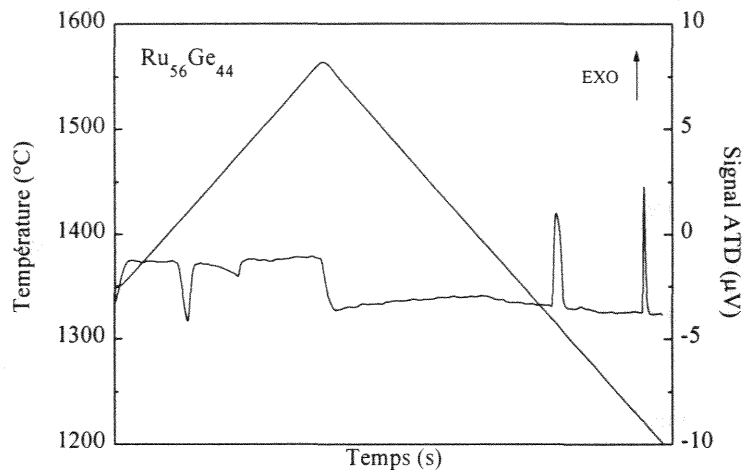


Figure IV-7: Enregistrement d'analyse thermique différentielle sous argon, d'un échantillon $\text{Ru}_{56}\text{Ge}_{44}$ recuit pendant 17 jours à 900 °C. Masse de l'échantillon = 52.6 mg, vitesse de chauffe : 5 °C/min, $p(\text{Ar}) = 1 \text{ atm}$.

Nous observons sur la figure IV-7 le franchissement du palier eutectique situé à 1488 °C entre RuGe et Ru. Le passage du liquidus est bien visible sur cette figure.

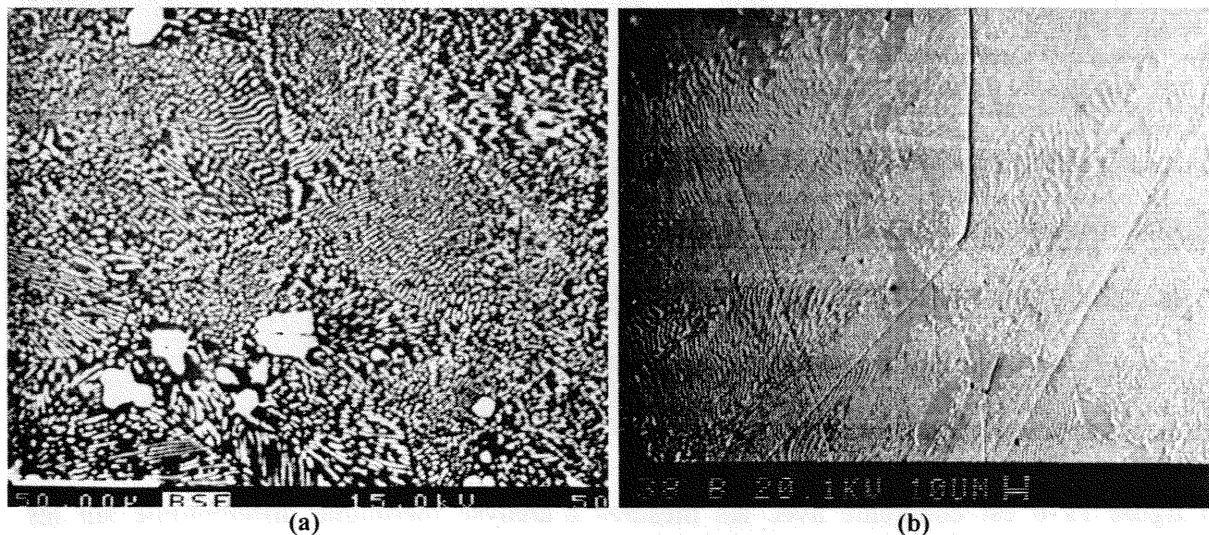


Figure IV-8 : Clichés de microscopie électronique à balayage (électrons rétrodiffusés) d'alliages de composition $\text{Ru}_{63}\text{Ge}_{37}$ (a) $\text{Ru}_{60}\text{Ge}_{40}$ (b) recuits pendant 2 semaines à 900°C et refroidis à l'eau. La phase claire est du ruthénium contenant 1.5 at. % de germanium, la phase sombre est RuGe. Le point eutectique existant entre RuGe et le ruthénium est situé entre ces deux compositions d'après les phases primaires détectées. Il faut noter que les deux clichés n'ont pas été obtenus sur le même appareil et que le contraste de la photo a) a été difficile à reproduire.

Les figures IV-8 a et b relatives à la position du point eutectique sont compatibles avec les mesures d'analyse thermique différentielle.

IV-1-2) Les composés intermédiaires

a) La phase RuGe

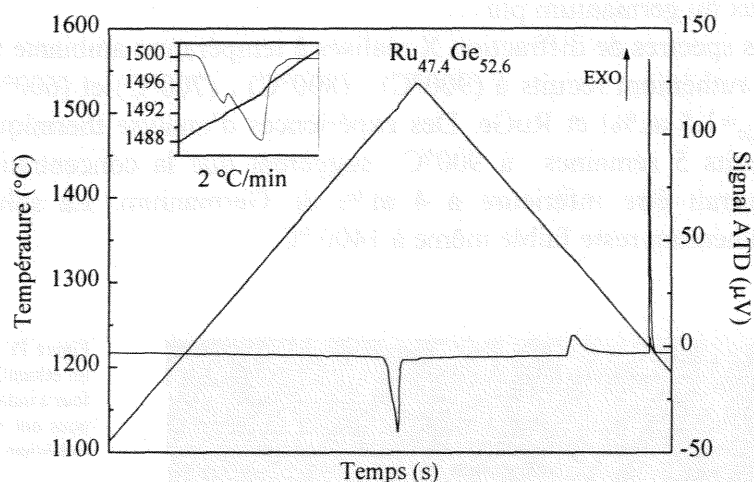
Les investigations par microsonde ont confirmé qu'il s'agissait d'un composé strictement stœchiométrique (« line compound » en anglais)

Il présente une fusion congruente à $1505^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$, et sa structure cubique est de type FeSi, le paramètre de maille mesuré est :

$$a = 0.4846 \pm (0.0004) \text{ nm}$$

La comparaison des pics de diffraction observés pour le composé RuGe avec ceux obtenus par Lazy Pulverix est donnée en annexe 6.

Figure IV-9: Enregistrement d'analyse thermique différentielle sous argon, d'un échantillon $\text{Ru}_{47.4}\text{Ge}_{52.6}$ recuit pendant 7 jours à 1000°C . Masse de l'échantillon = 188.1 mg, vitesse de chauffe : $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$, $p(\text{Ar}) = 1 \text{ atm}$.



La différence de température entre le palier eutectique (situé entre Ru_2Ge_3 et RuGe) et celle de la fusion de RuGe est très faible. La figure IV-9 illustre le domaine de température très serré existant entre ce palier et le liquidus situé juste au-dessus. Nous avons refait, sur un échantillon présentant la même composition, la manipulation à $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ afin de bien séparer les deux effets thermiques s'y rapportant.

b) La phase Ru_2Ge_3

Ce composé présente une fusion congruente à $1551 (\pm 5^{\circ}\text{C})$

Le spectre de poudre confirme la structure orthorhombique avec les paramètres cristallins suivants :

$$a = 1.1432 (\pm 0.0002) \text{ nm}$$

$$b = 0.9232 (\pm 0.0004) \text{ nm}$$

$$c = 0.5713 (\pm 0.0005) \text{ nm}$$

La comparaison des pics de diffraction observés pour le composé Ru_2Ge_3 avec ceux obtenus par le calcul de Lazy Pulverix est donnée en annexe 6.

L'état de haute température de cette phase, identifié par Poutcharovsky [75Pou] au-dessus de 440°C , n'a pas pu être figé. Nous avons tenté d'étudier la transition par analyse thermique différentielle sur un échantillon préalablement recuit pendant 4 mois à 400°C . L'échantillon a été chauffé au-delà de 440°C , mais comme cela était indiqué par Poutcharovsky *et al* [75Pou], cette transformation ne donne pas d'effet thermique; elle est du second ordre, comme le confirmeront les mesures de capacités thermiques molaires.

IV-1-3) Etudes des solutions terminales dans le système Ruthénium-Germanium

Le dosage chimique par microsonde sur des alliages contenant plus de 90 at.% de Ge et recuits à 800°C (15 jours) et 900°C (10 jours) puis refroidis à l'eau n'a pas révélé la présence de ruthénium solubilisé dans le germanium, cette solubilité étant probablement plus faible que les limites de détection de l'appareil. Ces résultats sont confirmés par les spectres de diffraction des rayons X, les pics de diffraction ne présentant pas de déplacement vis à vis de ceux du germanium pur.

Les spectres de diffraction X réalisés à température ambiante sur des poudres d'alliages riches en ruthénium recuits à (900°C), (800°C), (700°C) et (600°C) révèlent deux phases : α Ru ($x_{\text{Ge}}=1.5$ at.%) et RuGe. Des expériences d'analyse thermique différentielle sur des alliages recuits 5 semaines à 900°C suggèrent que la concentration limite de la solution solide pourrait être inférieure à 4 at.% de Germanium. La solubilité de Germanium dans le Ruthénium reste faible même à 1400 °C.

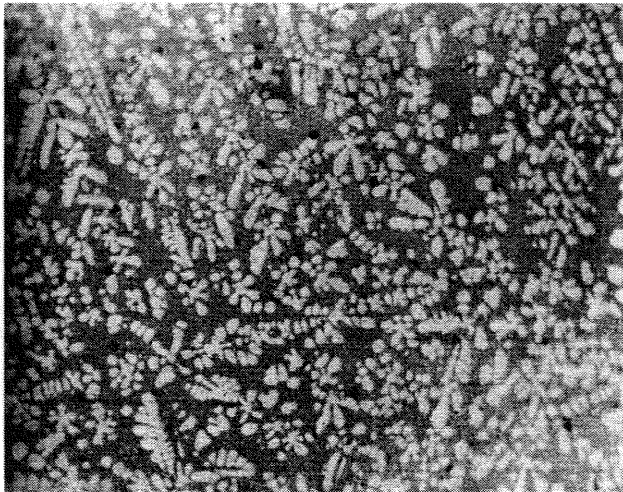


Figure IV-10 : Photographie de microscopie optique sur un échantillon de composition $\text{Ru}_{74}\text{Ge}_{26}$ brut de fusion au four à induction. Les dosages par microsonde électronique nous ont révélé que les dendrites étaient constituées de ruthénium pouvant contenir jusqu'à 9 at.% de germanium.

IV-2) Les affinements cristallographiques par la méthode de Rietveld

Les clichés de diffraction des rayons X ont été effectués à Lausanne sur des alliages que nous avons préparés, l'ensemble des traitements numériques d'affinement cristallographique a été effectué par le Docteur Franz Weitzer à Vienne (Autriche). Nous nous contentons ici de reproduire ses résultats.

IV-2-1) La phase RuGe

phase :	RuGe , type FeSi
Groupe d'espace :	$P2_13-T^4$, N° 198, $cF8$, $Z=4$, origine en 3.
Paramètre de maille :	$a = 0.484685(2)$ nm

Facteurs de profil :

$$R_p = 0.100$$

$$R_{wp} = 0.125$$

$$R_{exp} = 0.0506$$

$$\chi^2 = 6.12$$

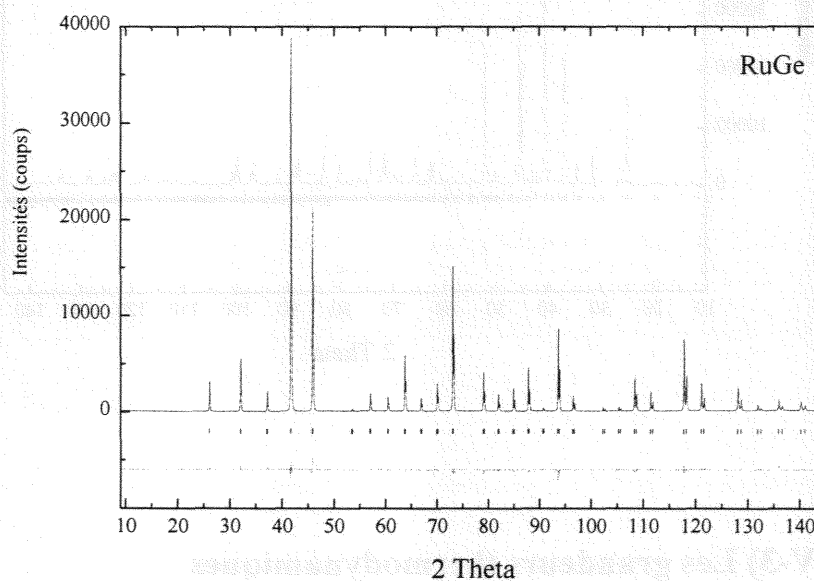
$$R_I = 0.0504$$

$$R_f = 0.0346$$

Tableau IV-1
Données cristallographiques pour RuGe

Atome	Site	x	y	z	B	Occupation
Ru1	4a	0.1297(2)	0.1297(2)	0.1297(2)	0.14(5)	1.0
Ge1	4b	0.8365(2)	0.8365(2)	0.8365(2)	0.36(9)	0.991(5)

Figure IV-11 : Spectres de diffraction des rayons X de RuGe, observé (points) et calculé (traits). La différence entre les intensités observées et calculées ($I_{obs} - I_{cal}$) ainsi que la position des réflexions (bâtonnets verticaux) sont tracés dans la partie inférieure de la figure.



IV-2-2) La phase Ru_2Ge_3

phase : Ru_2Ge_3 , type Ru_2Ge_3

groupe espace : $Pbcn-D_{2h}^{14}$, N° 60, $oP40$, $Z=8$, origine en $\bar{1}$.

paramètres de mailles : $a = 1.14469(1)nm$, $b = 0.924320(8)nm$, $c = 0.571782(7)nm$

Facteurs de profils :

$$R_p = 0.104$$

$$R_{wp} = 0.124$$

$$R_{exp} = 0.0417$$

$$\chi^2 = 8.85$$

$$R_I = 0.0689$$

$$R_f = 0.0622$$

Tableau IV-2
Données cristallographiques pour Ru₂Ge₃

Atome	Site	x	y	z	B	Occupation
Ru1	8d	0.2472(1)	0.1867(3)	0.2412(3)	0.77(3)	1.0
Ru2	4c	0.0	0.0479(3)	0.25	0.58(5)	1.0
Ru3	4c	0.0	0.5709(3)	0.25	0.65(4)	1.0
Ge1	8d	0.4273(3)	0.2792(2)	0.4664(4)	1.10(5)	1.0
Ge2	8d	0.3280(2)	0.4328(3)	0.0893(5)	0.64(5)	1.0
Ge3	8d	0.1368(2)	0.4019(2)	0.4023(5)	0.96(5)	1.0

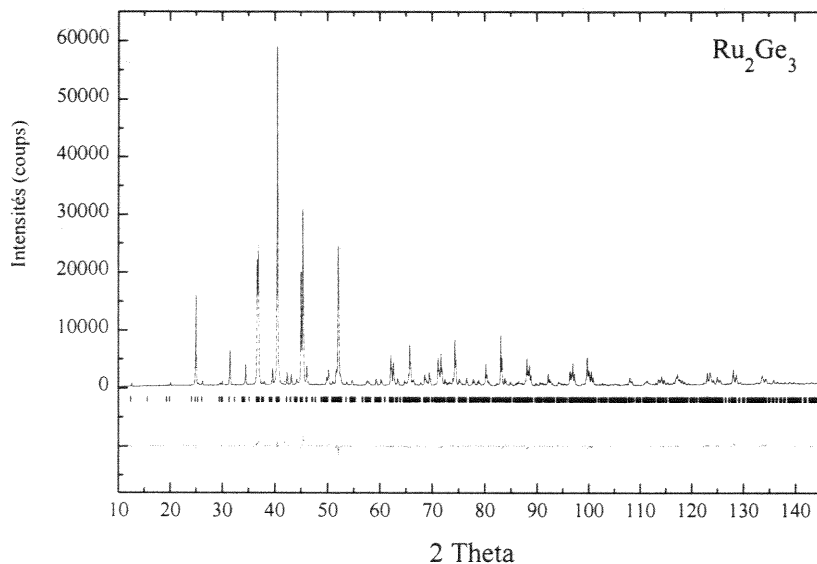


Figure IV-12 : Spectres de diffraction des rayons X de Ru₂Ge₃, observé (points) et calculé (traits). La différence entre les intensités observées et calculées ($I_{\text{obs}} - I_{\text{cal}}$) ainsi que la position des réflexions (bâtonnets verticaux) sont tracées dans la partie inférieure de la figure.

IV-3) Les grandeurs thermodynamiques

IV-3-1) Les capacités thermiques molaires

Les valeurs expérimentales sont données en annexe 7. Nous avons utilisé la forme classique polynomiale $C_p = a + bT + cT^{-2}$ [83Cah - 83Lup] pour exprimer mathématiquement les résultats obtenus. Le tableau IV-3 donne les valeurs des coefficients polynomiaux obtenus. Lorsque nous avons constaté des changements d'allure des courbes de C_p , nous avons exprimé les fonctions polynomiales par domaine de température.

Tableau IV-3
Coefficients des polynômes $C_p = a + b \cdot T - c \cdot T^{-2}$

phase	domaine de température (K)	a	b	c
Ru _{0,5} Ge _{0,5}	310-1080	20.4	$6.63 \cdot 10^{-3}$	$-0.1 \cdot 10^6$
Ru _{0,4} Ge _{0,6}	310-860	19.1	$7.44 \cdot 10^{-3}$	$-0.2 \cdot 10^6$
	860-1080	17.8	$6.59 \cdot 10^{-3}$	$-0.8 \cdot 10^6$

Les valeurs expérimentales des capacités thermiques molaires, leur lissage polynomial et la comparaison avec la moyenne pondérée des capacités thermiques molaires de leurs éléments purs constitutifs sont présentées sur les figures IV-13 et IV-14.

Figure IV-13 : Capacité thermique molaire de $\text{Ru}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}$ en fonction de la température (K),
 x : points expérimentaux,
 — : fonction polynomiale,
 --- : $0.5 \cdot C_p(\text{Ru}) + 0.5 \cdot C_p(\text{Ge})$ (moyenne pondérée des capacités thermiques molaires des éléments purs selon [95Bar]).

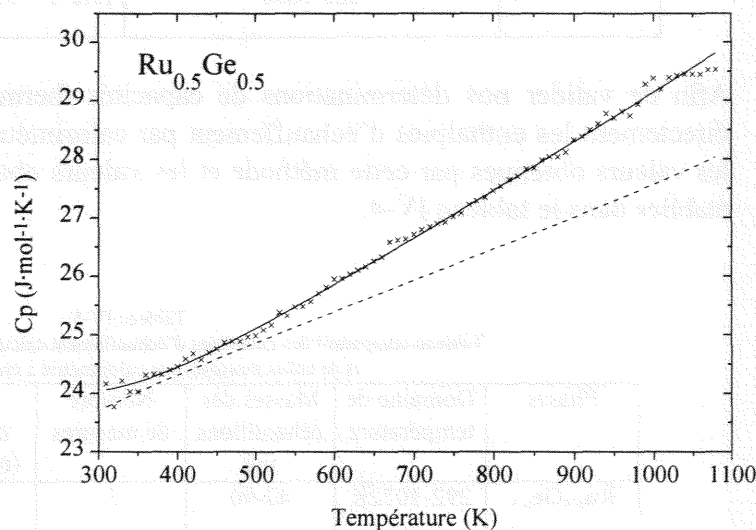
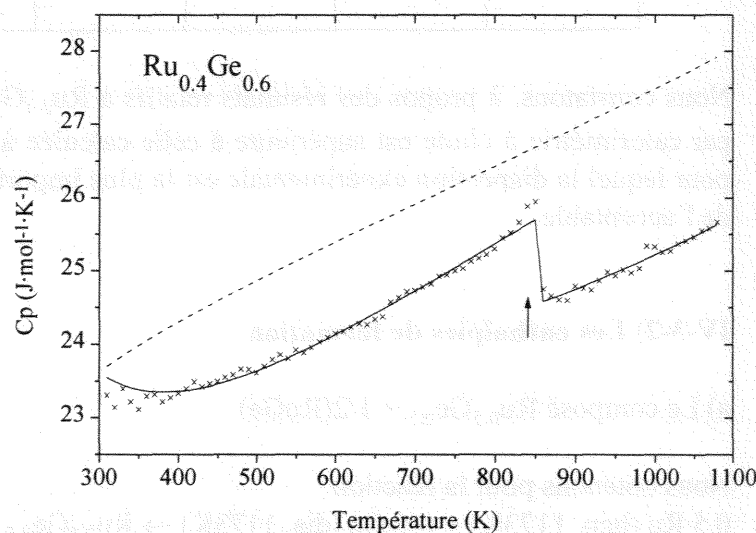


Figure IV-14 : Capacité thermique molaire de $\text{Ru}_{0.4}\text{Ge}_{0.6}$ en fonction de la température (K) :
 x : points expérimentaux,
 — : fonction polynomiale,
 --- : $0.4 \cdot C_p(\text{Ru}) + 0.6 \cdot C_p(\text{Ge})$ (moyenne pondérée des capacités thermiques molaires des éléments purs selon [95Bar]), \uparrow : transition solide-solide.



L'allure de la variation des capacités thermiques molaires de $\text{Ru}_{0.4}\text{Ge}_{0.6}$ confirme l'existence d'une transition du second ordre, précédemment mise en évidence par [75Pou - 76Sus - 80Sus - 93Fle - 94Bor]. Un enregistrement de calorimétrie différentielle à balayage de cette transformation est placé en annexe 8.

L'intégration des capacités thermiques molaires nous a permis de donner les équations générales d'enthalpies d'échauffement des phases étudiées. Le tableau IV-4 nous donne l'expression mathématique des enthalpies d'échauffement en fonction de la température.

Tableau IV-4
Enthalpies d'échauffement (J/mol) en fonction de T(K)

phases	Domaine de température	H(T) - H(298.15)
Ru _{0.5} Ge _{0.5}	310-1080	$20.4 \cdot T + 4.31 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 - 0.1 \cdot 10^6 \cdot T^{-1} - 6164$
Ru _{0.4} Ge _{0.6}	310-860	$19.1 \cdot T + 3.72 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 - 0.2 \cdot 10^6 \cdot T^{-1} - 5329$
	860-1080	$17.8 \cdot T + 3.29 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 - 0.8 \cdot 10^6 \cdot T^{-1} - 3223$

Afin de valider nos déterminations de capacités thermiques molaires, nous avons mesuré directement les enthalpies d'échauffement par calorimétrie à chute. Le tableau IV-5 compare les valeurs obtenues par cette méthode et les valeurs obtenues par calcul grâce aux fonctions établies dans le tableau IV-4.

Tableau IV-5
Tableau comparatif des enthalpies d'échauffement calculées par intégration des C_p et de celles mesurées par calorimétrie à chute (J·mol⁻¹)

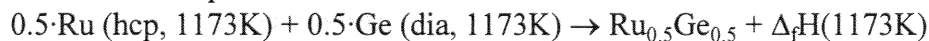
Phases	Domaine de température	Masses des échantillons mg	Nombre de mesures	H mesurées (écart-type)	H calculées	Ecart %
Ru _{0.5} Ge _{0.5}	292-1072K	40-90	5	19710 (± 610)	20800	5.5
Ru _{0.4} Ge _{0.6}	292-1073K	45-85	5	20200 (± 1520)	19100	5.8

Nous constatons, à propos des résultats relatifs à Ru_{0.4}Ge_{0.6}, que la valeur de H_{292}^{1073} mesurée par calorimétrie à chute est supérieure à celle calculée à partir des C_p. C'est aussi le résultat pour lequel la dispersion expérimentale est la plus importante, tout en restant dans le domaine de l'acceptable.

IV-3-2) Les enthalpies de formation

a) Le composé Ru_{0.5}Ge_{0.5} = 1/2(RuGe)·

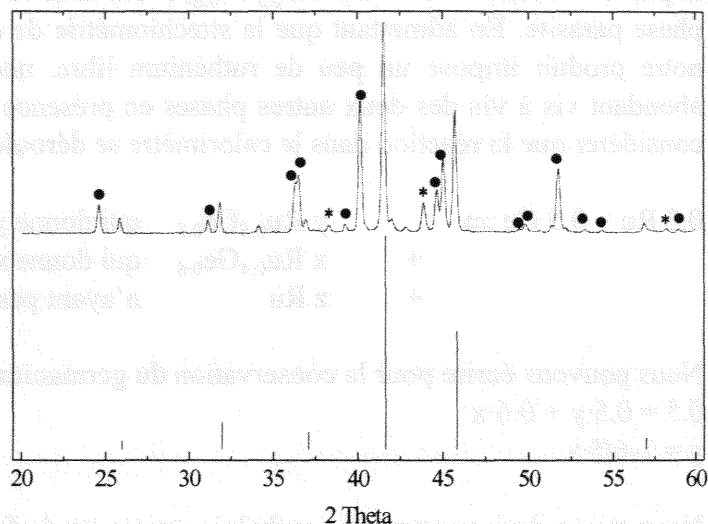
Nous obtenons pour la réaction



$\Delta_f H(1173\text{K}) = -28.7 \text{ kJ/mol } (\pm 1.3)$ après cinq mesures

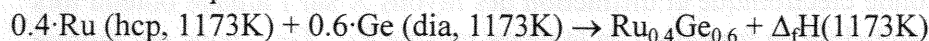
Le spectre de diffraction des rayons X (figure IV-12) obtenu nous montre une prédominance de la phase attendue (RuGe), mais aussi la présence d'une petite quantité de la phase Ru₂Ge₃ pouvant être expliquée par son enthalpie de formation plus négative (stabilité plus grande). La perturbation de cette mesure par la présence de Ru₂Ge₃ est discutée plus loin.

Figure IV-15 : Comparaison du spectre de diffraction des rayons X, réalisé sur la poudre de l'alliage à la composition $\text{Ru}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}$ obtenu par calorimétrie à chute, et des pics de diffraction calculés par Lazy-Pulvérix selon les données cristallographiques de [62Rau], (avec ● indiquant les pics de Ru_2Ge_3 et * indiquant les pics de Ru).



b) Le composé $\text{Ru}_{0.4}\text{Ge}_{0.6} = 1/5(\text{Ru}_2\text{Ge}_3)$

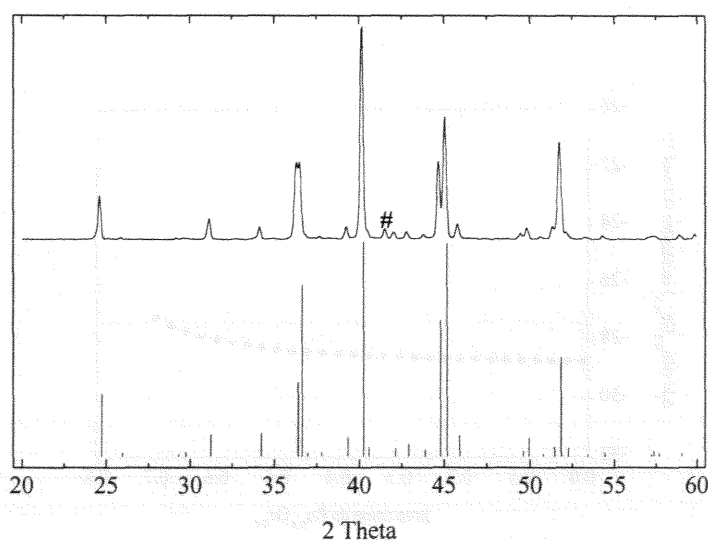
Nous obtenons pour la réaction



$\Delta_f H(1173\text{K}) = -34.8 \text{ kJ/mol} (\pm 1.0)$ après cinq mesures

L'examen du cliché de diffraction des rayons X du produit ainsi obtenu (figure IV-14), nous révèle que la réaction est pratiquement totale. Nous pouvons noter l'absence des pics caractéristiques du ruthénium et du germanium.

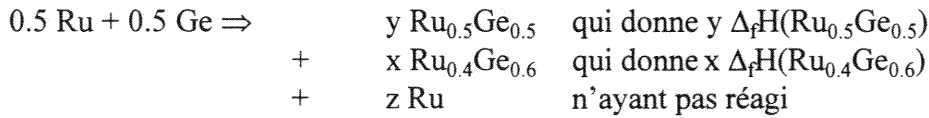
Figure IV-16 : Comparaison du spectre de diffraction des rayons X, réalisé sur la poudre de l'alliage à la composition $\text{Ru}_{0.4}\text{Ge}_{0.6}$ obtenu par calorimétrie à chute et des pics de diffraction calculés par Lazy-Pulvérix selon les données cristallographiques de [75Pou] (avec # indiquant le pic 100% de RuGe).



c) Analyse de la perturbation introduite sur la mesure de $\text{Ru}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}$

Lors du dépouillement du cliché de diffraction des rayons X, effectué avec la poudre d'alliage obtenu par calorimétrie à chute, nous avons identifié deux phases : la première étant bien sûr

la phase attendue c'est-à-dire $\text{Ru}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}$, la seconde étant $\text{Ru}_{0.4}\text{Ge}_{0.6}$, que nous qualifierons de phase parasite. En admettant que la stœchiométrie de départ est correcte, le bilan matière de notre produit impose un peu de ruthénium libre, non détecté par rayons X, car trop peu abondant vis à vis des deux autres phases en présence (règle des leviers). Nous devons donc considérer que la réaction dans le calorimètre se déroule de la manière suivante :



Nous pouvons écrire pour la conservation du germanium

$$0.5 = 0.5 \cdot y + 0.6 \cdot x$$

$$y = 1 - 6/5 \cdot x$$

Nous avons donc mesuré une enthalpie apparente de formation qui est en fait la combinaison linéaire des enthalpies réelles de formation de $\text{Ru}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}$ et $\text{Ru}_{0.4}\text{Ge}_{0.6}$.

$$\Delta_f\text{H}(\text{mesurée}) = y \cdot \Delta_f\text{H}(\text{Ru}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}) + x \cdot \Delta_f\text{H}(\text{Ru}_{0.4}\text{Ge}_{0.6})$$

Les analyses par microsonde électronique et diffraction des rayons X sur l'alliage obtenu lors de la détermination de l'enthalpie de formation de la phase voisine $\text{Ru}_{0.4}\text{Ge}_{0.6}$ nous ont montré la présence pratiquement unique ce composé. Nous pouvons donc considérer que l'enthalpie mesurée dans ce cas est correcte.

Nous nous proposons d'étudier l'évolution et la validité de l'enthalpie de formation $\Delta_f\text{H}(\text{Ru}_{0.5}\text{Ge}_{0.5})$ recalculée en fonction de la fraction de phase parasite obtenue

$$\text{Nous obtenons alors par remplacement : } \Delta_f\text{H}(\text{Ru}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}) \text{ recalculée} = \frac{-28.7 - 34.8x}{1 - \frac{6}{5}x}$$

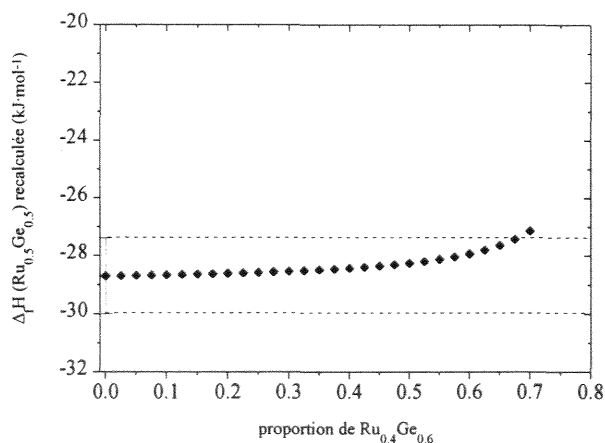


Figure IV-17 : Enthalpie de formation de $\text{Ru}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}$ recalculée en fonction de x, la proportion de $\text{Ru}_{0.4}\text{Ge}_{0.6}$ présente dans le produit obtenu par calorimétrie pour la phase $\text{Ru}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}$.

Nous pouvons observer d'après le graphe que $\Delta_f\text{H}(\text{Ru}_{0.5}\text{Ge}_{0.5})$ recalculée varie très peu avec x, proportion de $\text{Ru}_{0.4}\text{Ge}_{0.6}$, phase parasite présente dans le mélange final issu de la calorimétrie. La petite quantité de $\text{Ru}_{0.4}\text{Ge}_{0.6}$, observée par diffraction des rayons X, ne perturbe pratiquement pas la détermination de l'enthalpie de formation de $\text{Ru}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}$, la faible variation constatée par calcul restant inférieure à la valeur de l'écart-type de la mesure.

IV-3-2) Les enthalpies standards de formation

La connaissance des enthalpies d'échauffement obtenues par intégration des capacités thermiques molaires nous permet, grâce à leur expression et extrapolation sous forme de fonctions de la température, de corriger les enthalpies de formation que nous avons précédemment données pour une température (celle de la pile calorimétrique). Le tableau IV-6 reprend les équations données dans la partie II-3-3) du chapitre Méthodes Expérimentales et donne les valeurs des enthalpies standards ainsi obtenues.

Tableau IV-6
Enthalpies standard de formation (J/mol)

phases	T (K) de mesure	Enthalpie de formation à T(K) (écart-type)*	Enthalpie d'échauffement de (1-x)Ru+(x)X	Enthalpie d'échauffement de Ru _(1-x) X _(x)	Enthalpie standard de formation à 298.15K
		Eq. [2] #	Eq. [1] #	Eq. [4] #	Eq. [3] #
Ru _{0.5} Ge _{0.5}	1173	-28700 (± 1000)	22900	23700 (± 700)	-29500 (± 1700)
Ru _{0.4} Ge _{0.6}	1173	-34800 (± 1300)	22800	21500 (± 1700)	-33500 (± 3000)

(*) en référence aux éléments purs pris dans leur état de référence à la température de réaction (T mesure)

(#) équations détaillées en référence dans la figure II-14

Tableau IV-7

Comparaison de nos résultats d'enthalpies standards de formation des phases du système Ru-Ge, avec les valeurs de la littérature, les valeurs sont exprimées en kJ/mol

Phase	ΔH_F^0 nos résultats (écart-type)	ΔH_F^0 Jung et Kleppa [91Jun]	ΔH_F^0 Modèle de Miedema [88Boe]
<i>méthode</i>	<i>C</i>	<i>C</i>	<i>M</i>
Ru _{0.5} Ge _{0.5}	-29.5 (1.7)	-28.4 (0.7)	-14
Ru _{0.4} Ge _{0.6}	-33.5 (3.0)		-9

C : calorimétrie, *M* : méthode numérique

La valeur d'enthalpie standard de formation de Ru_{0.5}Ge_{0.5} déterminée lors du présent travail est en très bon accord avec la seule donnée expérimentale disponible dans la littérature, celle de Jung et Kleppa [91Jun]. La concordance entre les valeurs d'enthalpies standard de formation et la stabilité des phases étudiées sera discutée en conclusion.

V-4) La modélisation numérique du système Ruthénium-Germanium

La modélisation numérique du diagramme d'équilibre Ruthénium-Germanium a été effectuée par le docteur Jean Charles (Laboratoire de Thermodynamique Métallurgique-Nancy-France) grâce au logiciel NancyUn [85 Cha - 92 Cha - 95Not].

Tableau IV-8
Résultats de différentes optimisations numériques

ordre polynôme		n = 2	n = 2	n = 3	n = 3
		18	40	18	40
Coefficients des développements en polynômes de Legendre		équations	équations	équations	équations
	a_0	-83076	-83903	-80480	-79190
	a_1	127277	124991	129560	127898
	a_2	82876	82157	93092	97252
	a_3			18305	22198
	b_0	20.44	21.48	17.60	16.84
	b_1	-81.34	-80.16	-83.02	-81.69
	b_2	-37.14	-37.20	-42.89	-45.64
	b_3			-11.92	-14.52
La phase $Ru_{0.4}Ge_{0.6}$					
	$\Delta_f H$	-35543	-35545	-35274	-35201
	$\Delta_f S$	-3.96	-4.15	-3.38	-3.36
	T_{fusion}	1549.5	1549.5	1549.6	1549.6
	S_{fusion}	21.04	21.03	21.26	21.33
La phase $Ru_{0.5}Ge_{0.5}$					
	$\Delta_f H$	-27962	-27969	-28241	-28306
	$\Delta_f S$	-0.76	-0.98	-0.58	-0.66
	T_{fusion}	1508.1	1507.1	1508.2	1507.5
	S_{fusion}	19.43	19.38	19.23	19.16
Eutectique : Ge/liq/ $Ru_{0.4}Ge_{0.6}$					
	T	935.2	935.2	935.1	935.1
	x_{Ru}	0.01	0.01	0.01	0.01
Eutectique : $Ru_{0.4}Ge_{0.6}$ /liq/ $Ru_{0.5}Ge_{0.5}$					
	T	1507.7	1506.9	1507.7	1507.1
	x_{Ru}	0.492	0.494	0.490	0.492
Eutectique : $Ru_{0.5}Ge_{0.5}$ /liq/Ru					
	T	1409.6	1409.9	1409.2	1408.7
	x_{Ru}	0.628	0.628	0.627	0.627

Figure IV-18 : Le diagramme Ruthénium-Germanium selon la modélisation numérique par NancyUn

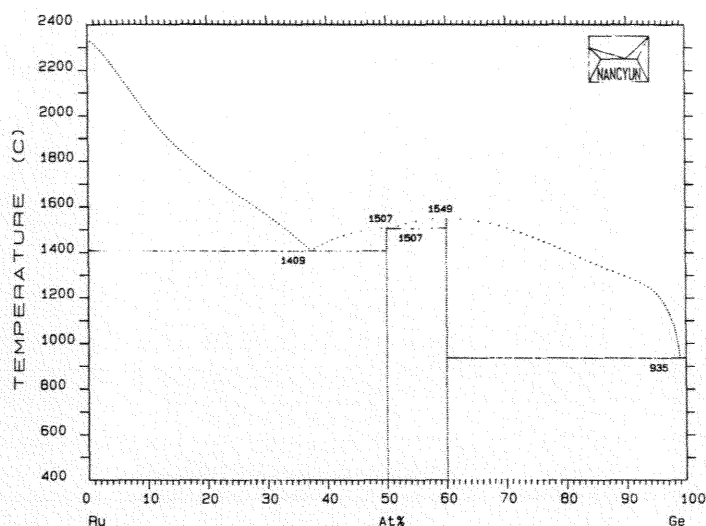
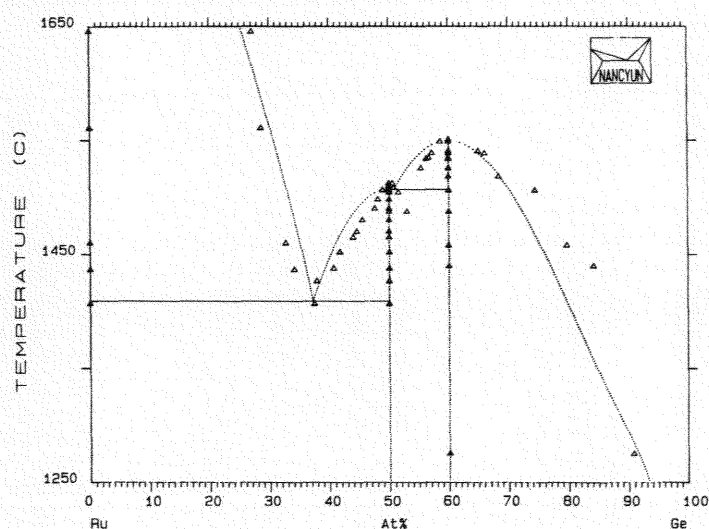


Figure IV-19 : Détail de la région centrale. Les triangles indiquent les points expérimentaux obtenus par analyse thermique différentielle



Dans la majorité des essais effectués les courbes de liquidus calculées se sont avérées très différentes de celles obtenues expérimentalement et il était impossible de lisser simultanément celles-ci des deux côtés du diagramme. Afin d'obtenir une courbe de liquidus proche de celle déterminée expérimentalement, les entropies de fusion des deux composés intermédiaires ont été majorées jusqu'à 20 J/mole d'atomesK), soit 1.5 à 2 fois supérieures à celles estimées par analyse thermique différentielle.

L'impossibilité de modéliser les transitions solide-liquide avec les valeurs expérimentales d'entropies est certainement due au fait que le modèle utilisé ne tient pas compte des variations de capacités thermiques molaires entre le solide et le liquide.

Nous pouvons suggérer dans ce système l'existence d'associations dans la phase liquide juste au dessus des courbes de liquidus, expliquant ainsi les différences entre les entropies de fusion estimées expérimentalement et celles obtenues par l'optimisation numérique.

Il conviendrait donc de mesurer les capacités thermiques molaires du liquide à des températures supérieures à 1500°C et ceci en fonction de la composition. De telles mesures posent de gros problèmes technologiques.

CHAPITRE 5

LE SYSTEME RUTHENIUM-ETAIN

CHAPTER 5

CHAPTER 5

V-1) Le diagramme d'équilibre

La figure V-1 représente le diagramme d'équilibre Ruthénium-Etain tracé d'après nos investigations d'analyse thermique différentielle, de diffraction des rayons X et de dosages par microsonde électronique.

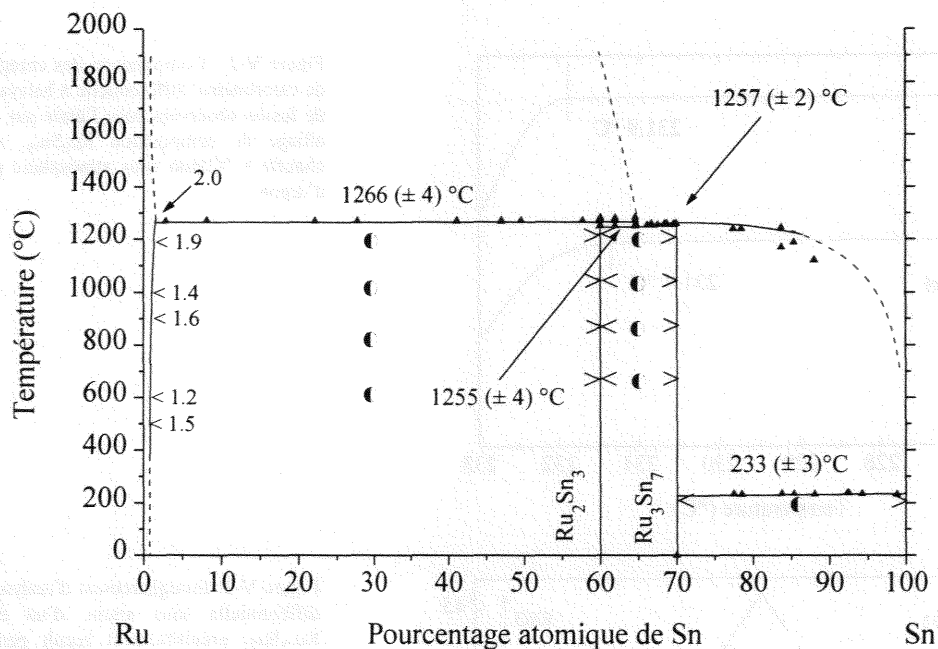
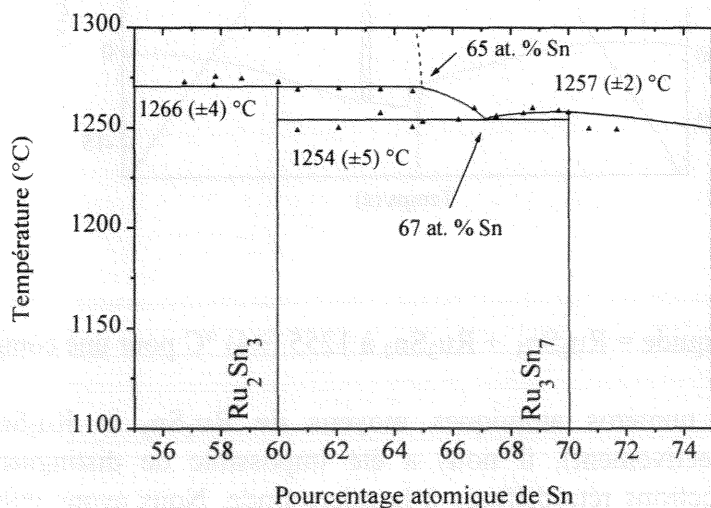


Figure V-1 : Diagramme d'équilibre Ruthénium-Etain : ● domaine biphasé, ▲ résultats ATD, <> limites de phase obtenues par dosage microsonde (l'écart-type est de 0.3 at.% sur des nombres de mesures supérieurs à 20), il faut noter que le total des concentrations massiques obtenu après les opérations de correction est compris entre 99 et 101 %.



V-1-1) Les équilibres eutectiques :

a) Liquide = Ru_3Sn_7 + Sn à $233 (\pm 3)^\circ\text{C}$

La trop faible différence de température de fusion de l'étain pur et de l'étain additionné de ruthénium ne nous a pas permis de conclure par analyse thermique différentielle quant à la nature de l'équilibre existant entre Ru_3Sn_7 et Sn. La courbe de calorimétrie différentielle à balayage (figure V-2) semble montrer une transformation de type eutectique, dont la température serait située 0.5°C en dessous de la température de fusion de l'étain pur (231.9°C).

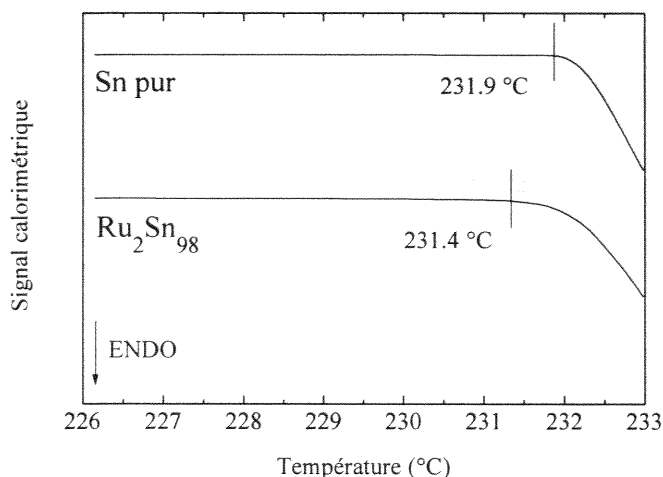


Figure V-2 : Comparaison des enregistrements de calorimétrie différentielle à balayage des pics de fusion observés pour l'étain pur et pour un alliage de composition $\text{Ru}_2\text{Sn}_{98}$, vitesse de chauffe $1^\circ\text{C}/\text{min}$ sous atmosphère protectrice d'argon.

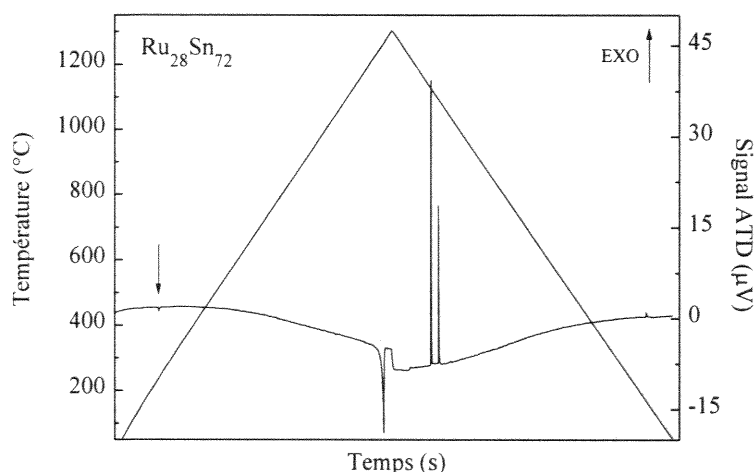


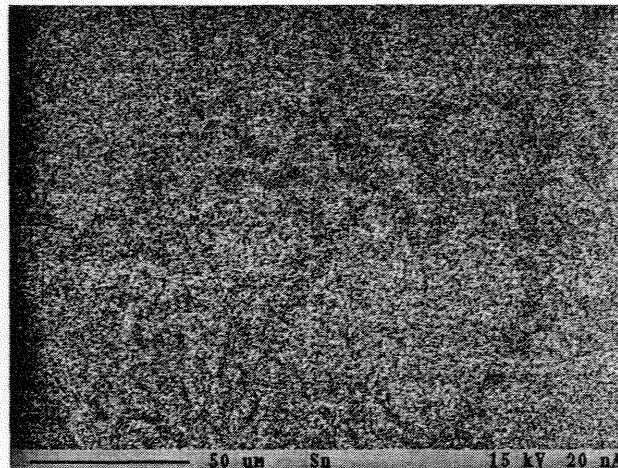
Figure V-3: Enregistrement d'analyse thermique différentielle sous argon, d'un échantillon $\text{Ru}_{28}\text{Sn}_{72}$ préalablement recuit pendant 120 jours à 200°C , masse de l'échantillon 54.0 mg, vitesse de chauffe : $5^\circ\text{C}/\text{min}$, $p(\text{Ar}) = 1 \text{ atm}$.

b) liquide = Ru_2Sn_3 + Ru_3Sn_7 à $1255 (\pm 4)^\circ\text{C}$ pour une composition de $67 (\pm 1) \text{ at.}\% \text{ Sn}$

Les numéros atomiques moyens de Ru_2Sn_3 et Ru_3Sn_7 étant proches (47.6 et 48.2 respectivement), il nous a été impossible de distinguer ces deux phases par imagerie d'électrons rétrodiffusés à la microsonde. Nous avons utilisé l'imagerie X, que nous avons superposée à des profils de dosage pour étudier les alliages situés dans ce domaine, après les avoir recuits à 1000°C pendant 1 semaine. Les résultats obtenus ont permis de confirmer

l'existence et la stœchiométrie des deux phases, nous donnant ainsi des résultats compatibles à ceux de la diffraction des rayons X.

Figure V-4 : Image X (Sn L α 1) d'alliages de composition recuit à 1000°C pendant une semaine. Les zones claires sont constituées de Ru₃Sn₇ et les zones plus sombres de Ru₂Sn₃. Plusieurs passages ont été nécessaires pour bien distinguer les deux phases, dont la présence a été confirmée par diffraction des rayons X.



V-1-2) Les composés intermédiaires

Des analyses systématiques ont été faites dans tous les domaines diphasés afin de déterminer le caractère purement stœchiométrique des composés intermédiaires. En considérant l'incertitude des dosages effectués par microsonde, aucune déviation significative des stœchiométries types des deux composés intermédiaires n'est notable.

a) La phase Ru₃Sn₇

Le composé présente une fusion congruente à 1257 (\pm 3) °C, les spectres de poudres confirment la structure cubique (Im3m) décrite par Nial [47Nia]. Par étalonnage interne, le paramètre de maille a été estimé :

$$a=0.9342 (\pm 0.0002) \text{ nm.}$$

La comparaison des pics de diffraction observés pour le composé Ru₃Sn₇ avec ceux obtenus par Lazy Pulverix est donnée en annexe 6.

Une confirmation de la fusion congruente de ce composé a été obtenue par l'analyse du spectre de diffraction des rayons X d'un alliage ayant subi, lors d'une analyse thermique différentielle, une fusion et une solidification sans recuit ultérieur. Les pics de diffraction sont identiques à ceux du produit de départ, l'analyse par microsonde électronique confirme également la présence d'une seule phase de composition Ru₃Sn₇.

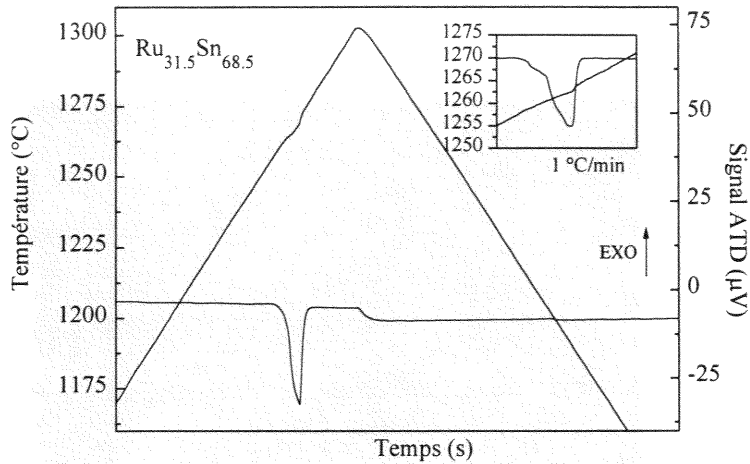


Figure V-5: Enregistrement d'analyse thermique différentielle sous argon, d'un échantillon $\text{Ru}_{31.5}\text{Sn}_{68.5}$ préalablement recuit pendant 7 jours à $1000\text{ }^\circ\text{C}$, masse de l'échantillon 60.9 mg , vitesse de chauffe : $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, $p(\text{Ar}) = 1\text{ atm}$.

La figure V-5 représente l'enregistrement d'analyse thermique différentielle d'un alliage dont la composition est très proche de Ru_3Sn_7 . Nous pouvons déceler, à une vitesse de chauffe de $1^\circ\text{C}/\text{min}$, une superposition des deux pics liés au franchissement du palier eutectique et de la courbe de liquidus. La difficulté de séparation de ces deux accidents thermiques est due à la proximité des températures du palier eutectique et de la fusion congruente de Ru_3Sn_7 .

b) La phase Ru_2Sn_3

Nous confirmons la structure tétragonale de Ru_2Sn_3 , déjà établie par Poutcharovsky *et al* [75Pou]. Les paramètres cristallins ont été calculés en utilisant le logiciel U-Fit [92Eva].

$$a = 0.6177 \pm (0.0001)\text{ nm}$$

$$c = 0.9909 \pm (0.0003)\text{ nm}.$$

La comparaison des pics de diffraction observés pour le composé Ru_2Sn_3 avec ceux obtenus par Lazy Pulverix est donnée en annexe 6.

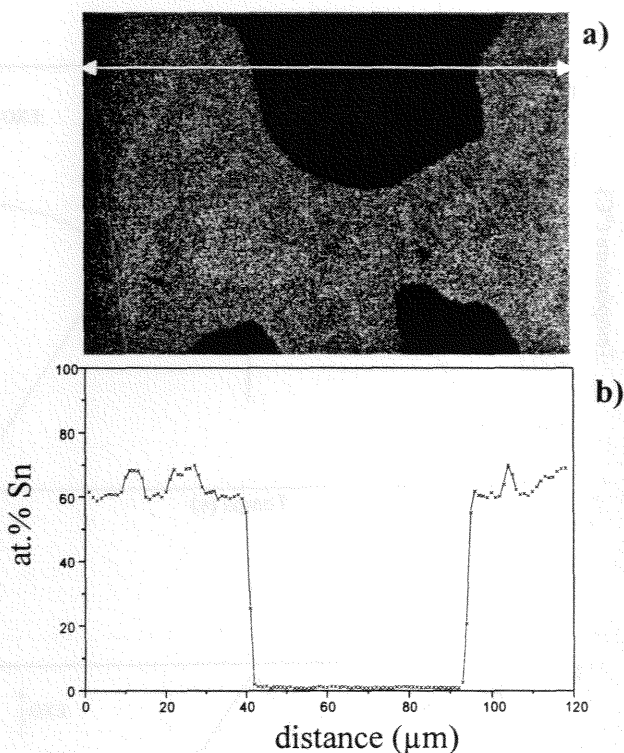
Le spectre de diffraction des rayons X effectué sur un échantillon Ru_2Sn_3 ayant subi une fusion lors d'une analyse thermique différentielle, révèle la présence de phases supplémentaires. Nous avons identifié : $\alpha\text{ Ru}$ avec environ 2 at.% de Sn, Ru_2Sn_3 et Ru_3Sn_7 .

Ceci confirme la formation péritectique du composé Ru_2Sn_3 selon la réaction

liquide (65 at.% Sn) + Ru = Ru_2Sn_3 à $1266 \pm 4^\circ\text{C}$.

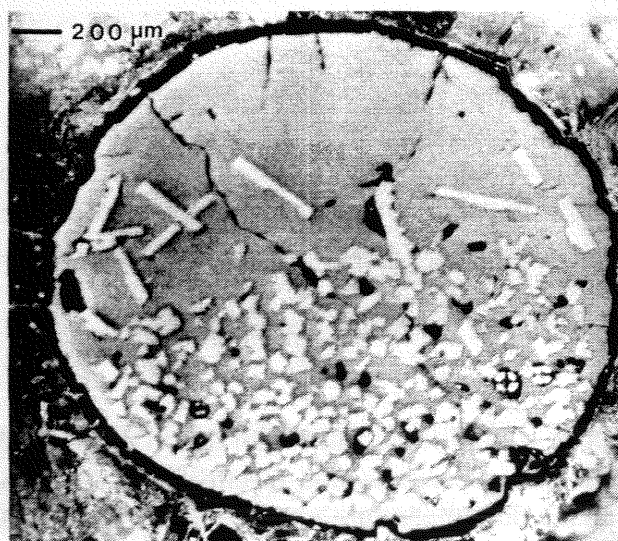
Partant d'un alliage biphasé de composition 58 at.% de Sn recuit à 1000°C pendant 7 jours, contenant du ruthénium et de la phase Ru_2Sn_3 nous avons fait une analyse thermique différentielle jusqu'à 1650°C ($5^\circ\text{C}/\text{min}$), après laquelle nous avons trouvé trois phases par dosage à la microsonde : $\alpha\text{ Ru}$ avec de 0 à 2 at. % de Sn, Ru_2Sn_3 et Ru_3Sn_7 .

Figure V-6 : (a) Image X (Sn $L\alpha_1$) d'un alliage de composition $Ru_{42}Sn_{58}$ (recuit à $1000^\circ C$ pendant une semaine) à l'issue d'une analyse thermique différentielle jusqu'à une température supérieure à $1300^\circ C$. (b) Profil de concentration d'étain effectué suivant la flèche blanche. La zone noire correspond au ruthénium contenant 2 at.% d'étain, la matrice grise s'avère être un mélange de Ru_2Sn_3 et Ru_3Sn_7 , les proportions des trois phases en présence ne sont pas représentatives de leur abondances respectives dans la globalité de l'échantillon.



Les résultats de la diffraction des rayons X sur le même échantillon sont identiques à ceux mis en évidence par la figure V-6. L'ensemble de ces résultats confirme la formation péritectique de Ru_2Sn_3 . Nous n'avons pu obtenir d'image BSE satisfaisante, en raison des numéros atomiques moyens trop proches de Ru_2Sn_3 et Ru_3Sn_7 (respectivement 116.6 et 113.4).

Figure V-7 : Cliché métallographique d'une bille (coupée selon un plan vertical) obtenue après fusion lors d'une analyse thermique différentielle effectuée sur un alliage de composition $Ru_{59}Sn_{41}$ (préalablement recuit pendant 2 semaines à $1000^\circ C$). Les dosages par microsonde révèlent que la matrice grise est constituée d'un mélange de Ru_2Sn_3 et Ru_3Sn_7 , les cristaux blancs sont constitués de ruthénium α .



La figure V-7 nous montre le résultat de la ségrégation du ruthénium par gravité ayant eu lieu dans le liquide au cours d'une manipulation d'analyse thermique différentielle.

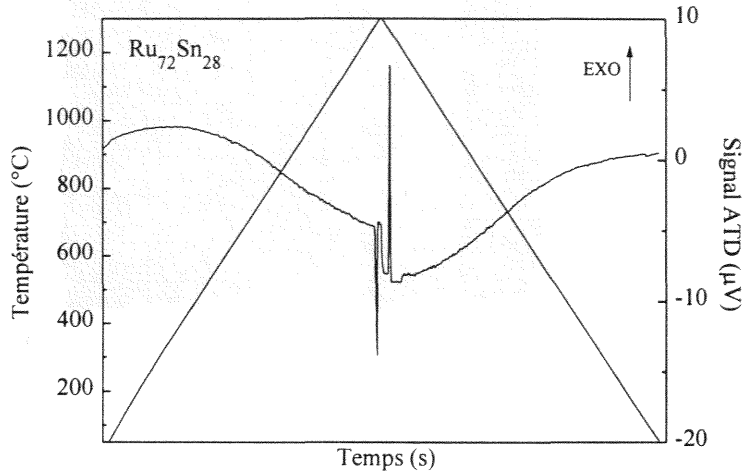


Figure V-8: Enregistrement d'analyse thermique différentielle sous argon, d'un échantillon $\text{Ru}_{72}\text{Sn}_{28}$ préalablement recuit pendant 7 jours à $1000\text{ }^\circ\text{C}$. Masse de l'échantillon 61.9 mg , vitesse de chauffe : $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, $p(\text{Ar}) = 1\text{ atm}$.

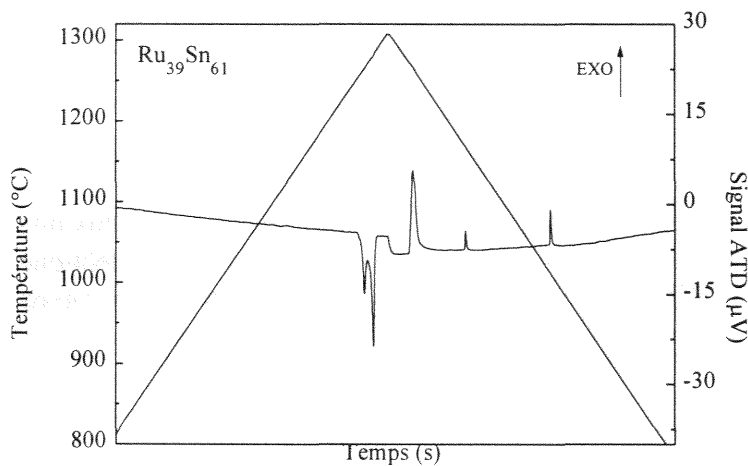


Figure V-9: Enregistrement d'analyse thermique différentielle sous argon, d'un échantillon $\text{Ru}_{39}\text{Sn}_{61}$ préalablement recuit pendant 7 jours à $1000\text{ }^\circ\text{C}$. Masse de l'échantillon 71.2 mg , vitesse de chauffe : $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, $p(\text{Ar}) = 1\text{ atm}$.

Les pics observés entre 1265 et $1270\text{ }^\circ\text{C}$ sur les figures V-8 et V-9 nous indiquent le franchissement du palier péritectique. Nous pouvons aussi noter sur la figure V-9 le pic lié au passage du palier eutectique, situé environ $10\text{ }^\circ\text{C}$ en dessous du palier péritectique.

V-1-3) Etude des solutions terminales

Aucune solubilité du ruthénium dans l'étain n'a été détectée par diffraction des rayons X ou par mesure de microsonde électronique. A l'opposé, le ruthénium peut dissoudre, dans le domaine de température compris entre 500 et $1000\text{ }^\circ\text{C}$, environ $1.4 (\pm 0.5)$ at.% de Sn. Cette solubilité atteint un maximum au niveau du palier péritectique. En trempant, après fusion à l'induction, un échantillon de composition $\text{Ru}_{70}\text{Sn}_{30}$, nous avons obtenu des dendrites de Ru contenant approximativement 2% at. d'étain. Une légère augmentation des paramètres de maille du ruthénium a été mesurée :

$$a=0.2712 (\pm 0.0003) \text{ nm}$$

$$c=0.4284 (\pm 0.0005) \text{ nm}$$

$$c/a = 1.5796$$

à comparer de ceux du ruthénium pur indiqué par [91JCP]

$$a=0.27058 \text{ nm}$$

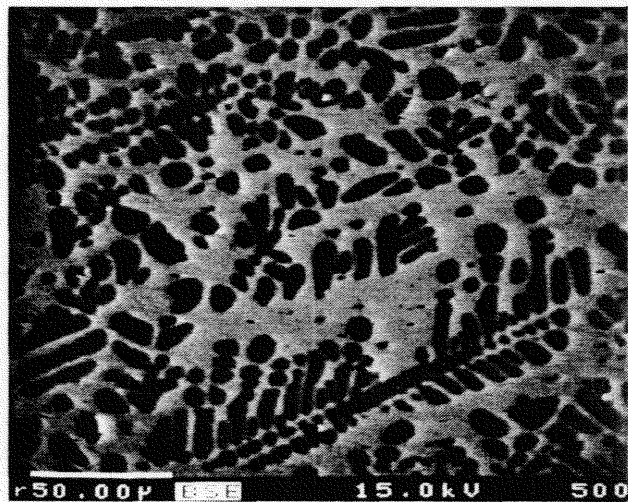
$$c=0.42819 \text{ nm}$$

$$c/a = 1.5825.$$

Cette évolution est en bon accord avec l'extension du réseau hexagonal de la maille de ruthénium, le rayon atomique de l'étain étant supérieur à celui du ruthénium [83Cah]

$$r_{\text{Sn}} = 0.1862 \text{ nm} > r_{\text{Ru}} = 0.1480 \text{ nm}$$

Figure V-10 : Cliché de microscopie électronique (électrons rétrodiffusés) sur un alliage de composition $\text{Ru}_{70}\text{Sn}_{30}$ brut de fusion au four à induction. Les dendrites noires sont constituées de ruthénium contenant environ 2 at.% d'étain. La matrice présente une composition variable.



V-1-4) Discussion relative aux courbes de liquidus

Les liquidus dans ce système ne sont pas correctement définis et cela est explicable pour plusieurs raisons :

- dans la partie riche en ruthénium les températures de la courbe de liquidus semblent très élevées et non accessibles à notre appareil d'analyse thermique différentielle ;
- dans la partie riche en étain, le liquidus est difficilement détectable. Des travaux récents [93Pal-95Pal1-95Pal2] à propos des systèmes $\langle \text{U-Sn} \rangle$, $\langle \text{Sc-Sn} \rangle$ et $\langle \text{Terres Rares-Sn} \rangle$ nous montrent le même type de difficulté à déterminer les courbes de liquidus dans le voisinage de l'étain. Ceci est dû à la forte différence existant entre les températures de fusion ou de décomposition de l'étain et du composé intermétallique le plus voisin. Les fortes pentes de liquidus qui en sont la conséquence rendent l'analyse thermique peu précise.

La phase RuSn_2 mentionnée par Schwomma [64Sch] n'a été observée qu'une seule fois sur un échantillon de composition $\text{Ru}_{35}\text{Sn}_{65}$ brut de synthèse au four à induction (figure V-11) Malgré plusieurs tentatives, nous n'avons jamais pu retrouver cette phase, que ce soit dans des échantillons issus directement de la fusion au four à induction ou sur des échantillons recuits à diverses températures (figure V-12).

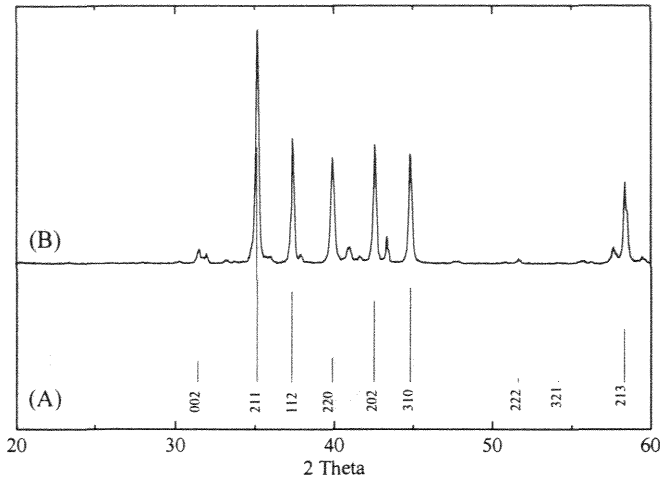


Figure V-11 : Comparaison du spectre de diffraction des rayons X d'un échantillon de composition $\text{Ru}_{35}\text{Sn}_{65}$ brut de fusion au four à induction et des pics calculés de RuSn_2 par Lazy-Pulverix d'après les données cristallographiques de Schwomma [64Sch].

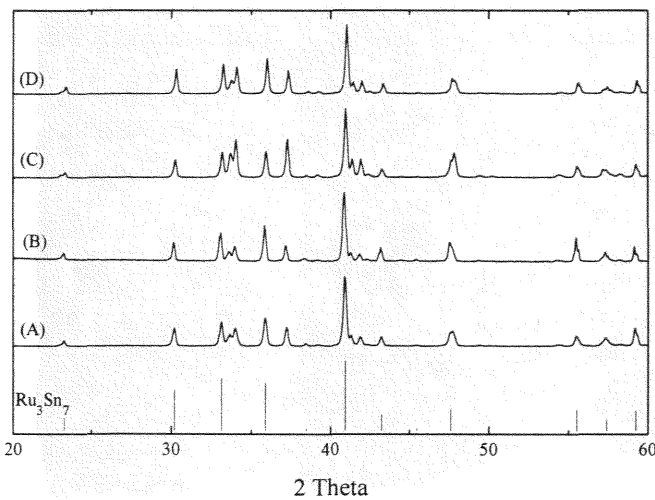


Figure V-12 : Comparaison des spectres de diffraction des rayons X d'alliages recuits à 600°C (A), 800°C (B), 1000°C (C) et 1200°C (D) dans le domaine biphasé Ru_2Sn_3 - Ru_3Sn_7 , avec les raies de diffraction de Ru_3Sn_7 calculées par Lazy-Pulverix. Les raies n'appartenant pas à Ru_3Sn_7 sont celles de Ru_2Sn_3 .

La phase RuSn_2 est très certainement métastable, en effet aucune information n'a pu être tirée des expériences d'analyse thermique différentielle quant à sa formation ou décomposition.

V-2) Les affinements cristallographiques par la méthode de Rietveld

Les clichés de diffraction des rayons X ont été effectués à Lausanne sur des alliages que nous avons préparés, l'ensemble des traitements numériques d'affinements cristallographiques ont été effectués par le Docteur Franz Weitzer à Vienne (Autriche).

V-2-1) La phase Ru_2Sn_3

phase : Ru_2Sn_3 , type Ru_2Sn_3
 groupe d'espace : $P\bar{4}c2-D_{2d}^6$, N° 116, $tP20$, $Z=4$, origine en $\bar{4}$
 paramètres de maille $a = 0.617488(7)$ nm et $c = 0.99159(1)$ nm

Facteurs de profils :

$$R_p = 0.125$$

$$R_{wp} = 0.142$$

$$R_{exp} = 0.0335$$

$$\chi^2 = 18.1$$

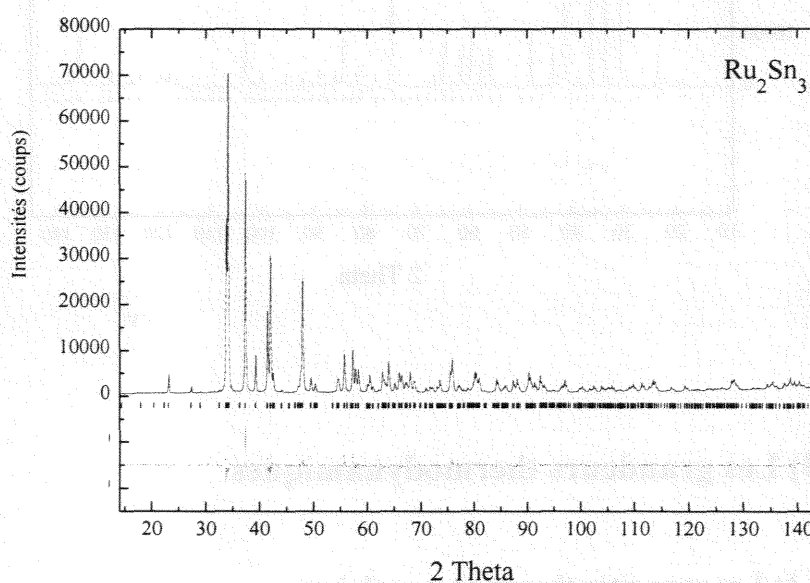
$$R_1 = 0.0656$$

$$R_f = 0.0536$$

Tableau V-1
Données cristallographiques pour Ru_2Sn_3

Atom	Site	x	y	z	B	Occupation
Ru1	4i	0.0	0.5	0.3734(3)	0.3	0.971(5)
Ru2	2b	0.5	0.5	0.25	0.14(7)	1.0
Ru3	2c	0.0	0.0	0.0	0.69(8)	1.0
Sn1	8j	0.2217(3)	0.3434(2)	0.0844(2)	0.99(4)	1.0
Sn2	4f	0.1777(3)	0.1777(3)	0.75	0.93(6)	1.0

Figure V-13 : Spectres de diffraction des rayons X de Ru_2Sn_3 , observé (points) et calculé (traits). La différence entre les intensités observées et calculées ($I_{obs} - I_{cal}$) ainsi que les positions des réflexions (bâtonnets verticaux) sont tracées dans la partie inférieure de la figure.



V-2-2) La phase Ru_3Sn_7

phase : Ru_3Sn_7 , type Ge_7Ir_3
 paramètre de maille : $a = 0.935446(6)$ nm
 groupe d'espace : $Im\bar{3}m-O_h^9$ N° 229, $cI40$, $Z=4$, origine en $m\bar{3}m$.

Facteurs de profils :

$$R_p = 0.132.$$

$$R_{wp} = 0.152$$

$$R_{exp} = 0.0383$$

$$\chi^2 = 15.7$$

$$R_1 = 0.0745$$

$$R_f = 0.0692$$

Tableau V-2
Données cristallographiques pour Ru_3Sn_7

Atom	Site	x	y	z	B	Occupation
Ru1	12e	0.3446(2)	0.0	0.0	0.21(0)	0.994(2)
Sn1	12d	0.25	0.0	0.5	0.40(2)	1.0
Sn2	16f	0.16175(7)	0.16175(7)	0.16175(7)	0.33(2)	1.0

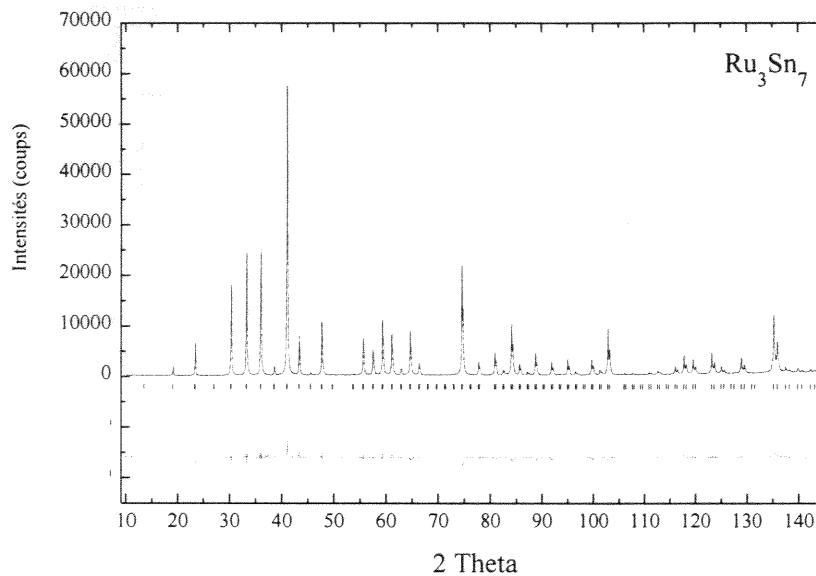


Figure V-14 : Spectres de diffraction des rayons X de Ru_3Sn_7 , observé (points) et calculé (traits). La différence entre les intensités observées et calculées ($I_{\text{obs}} - I_{\text{cal}}$) ainsi que les positions des réflexions (bâtonnets verticaux) sont tracées dans la partie inférieure de la figure.

V-3) Les grandeurs thermodynamiques

V-3-1) Les capacités thermiques molaires

Les valeurs expérimentales sont données en annexe 7. Nous avons utilisé la forme classique polynomiale $C_p = a + bT + cT^2$ [83Cah - 83 Lup] pour exprimer mathématiquement les résultats obtenus. Le tableau V-3 nous donne les valeurs des coefficients polynomiaux obtenus.

Tableau V-3
Coefficients des polynomes $C_p = a + b \cdot T + c \cdot T^2$

phase	domaine de température (K)	a	b	c
$\text{Ru}_{0.4}\text{Sn}_{0.6}$	310-1080	20.3	$5.85 \cdot 10^{-3}$	$-0.2 \cdot 10^6$
$\text{Ru}_{0.3}\text{Sn}_{0.7}$	310-1080	19.4	$8.37 \cdot 10^{-3}$	$-0.4 \cdot 10^6$

Les graphiques V-15 et V-16 nous présentent les valeurs expérimentales des capacités thermiques molaires, leur lissage polynomial et la comparaison avec la moyenne pondérée des capacités thermiques molaires de leurs éléments purs constitutifs.

Figure V-15 : Capacité thermique molaire de $\text{Ru}_{0.4}\text{Sn}_{0.6}$ en fonction de la température (K), avec
 x : points expérimentaux,
 — : fonction polynomiale, --- : $0.4 \cdot C_p(\text{Ru}) + 0.6 \cdot C_p(\text{Sn})$ (moyenne pondérée des capacités thermiques molaires des éléments purs selon [95Bar]).

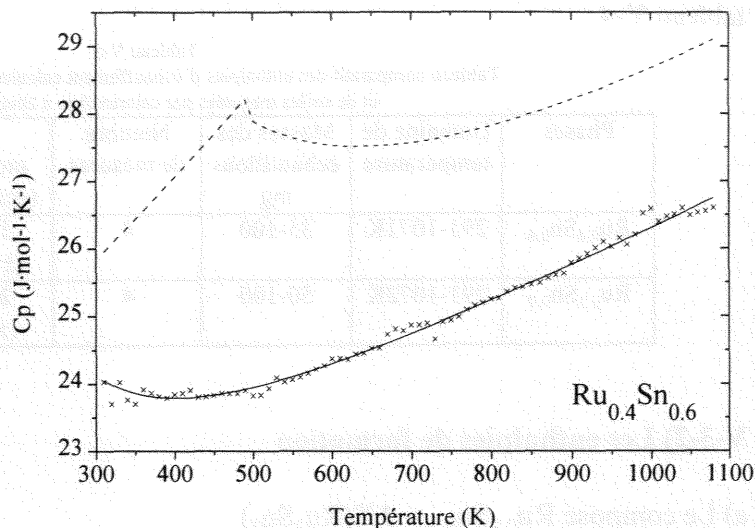
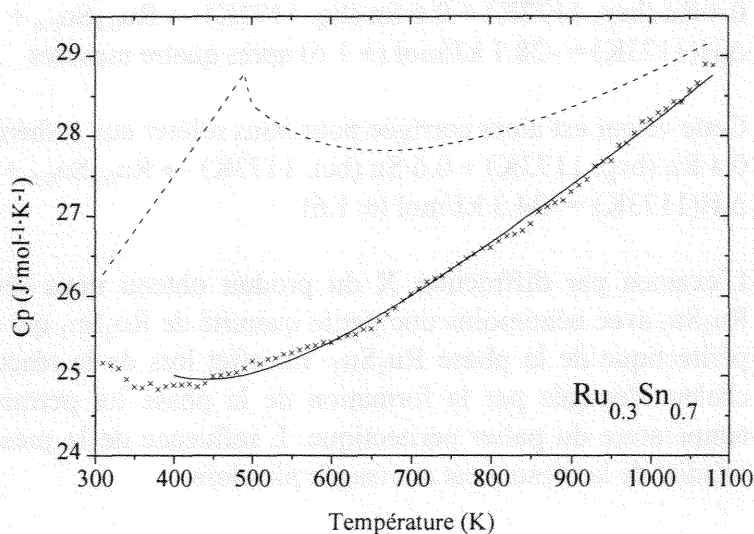


Figure V-16 : Capacité thermique molaire de $\text{Ru}_{0.3}\text{Sn}_{0.7}$ en fonction de la température (K) avec
 x : points expérimentaux,
 — : fonction polynomiale,
 --- : $0.3 \cdot C_p(\text{Ru}) + 0.7 \cdot C_p(\text{Sn})$ (moyenne pondérée des capacités thermiques molaires des éléments purs selon [95Bar]).



L'intégration des capacités thermiques molaires nous a permis de donner les équations générales d'enthalpies d'échauffement des phases étudiées.

Le tableau V-4 nous donne l'expression mathématique d'enthalpies d'échauffement en fonction de la température.

Tableau V-4
 Enthalpies d'échauffement (J/mol) en fonction de T(K)

phases	Domaine de température	$H(T) - H(298.15)$
$\text{Ru}_{0.4}\text{Sn}_{0.6}$	310-1080	$20.3 \cdot T + 2.93 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 - 0.2 \cdot 10^6 \cdot T^{-1} - 5665$
$\text{Ru}_{0.3}\text{Sn}_{0.7}$	310-1080	$19.4 \cdot T + 4.18 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 - 0.4 \cdot 10^6 \cdot T^{-1} - 4950$

Afin de valider nos déterminations de capacités thermiques molaires, nous avons mesuré directement les enthalpies d'échauffement par calorimétrie à chute. Le tableau V-5 compare

les valeurs obtenues par cette méthode et celles obtenues par calcul grâce aux fonctions du tableau V-4.

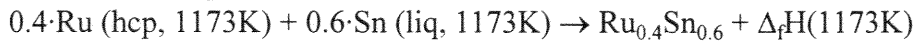
Tableau V-5
Tableau comparatif des enthalpies d'échauffement calculées par intégration des C_p
et de celles mesurées par calorimétrie à chute ($J \cdot mol^{-1}$)

Phases	Domaine de température	Masses des échantillons mg	Nombre de mesures	H mesurées (écart-type)	H calculées	Ecart %
$Ru_{0.4}Sn_{0.6}$	291-1071K	35-100	4	19500 (± 1230)	19400	0.5
$Ru_{0.3}Sn_{0.7}$	291-1072K	50-100	4	20600 (± 680)	20500	0.5

V-3-2) Les enthalpies de formation

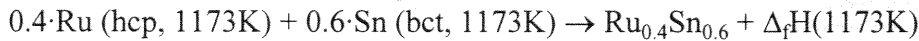
a) Le composé $Ru_{0.4}Sn_{0.6} = 1/5(Ru_2Sn_3)$

Nous obtenons pour la réaction



$$\Delta_f H(1173K) = -28.1 \text{ kJ/mol } (\pm 1.6) \text{ après quatre mesures}$$

Cette valeur est alors corrigée pour nous référer aux ruthénium et étain solides à 1173K.



$$\Delta_f H(1173K) = -24.3 \text{ kJ/mol } (\pm 1.6)$$

L'examen par diffraction X du produit obtenu nous révèle la prédominance de la phase Ru_2Sn_3 avec néanmoins une petite quantité de Ru_3Sn_7 qui semble confirmer la décomposition péritectique de la phase Ru_2Sn_3 . En effet lors de la réaction de formation exothermique, la chaleur dégagée par la formation de la phase lui permet de s'échauffer et de dépasser la température du palier péritectique. L'influence de la présence de cette phase parasite sur la validité de la mesure est envisagée plus loin.

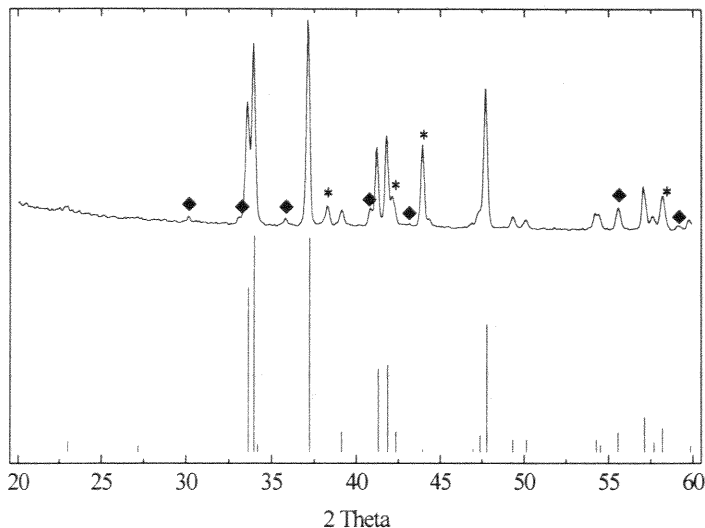
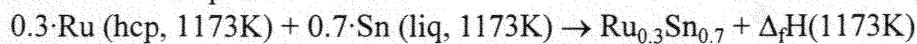


Figure V-17 : Comparaison du spectre de diffraction des rayons X réalisé sur la poudre de l'alliage de composition $Ru_{0.4}Sn_{0.6}$ obtenu par calorimétrie à chute et des pics de diffraction calculés par Lazy-Pulvérix selon les données cristallographiques de [75Pou] (avec \circ indiquant les pics de $Ru_{0.3}Sn_{0.7}$ et * indiquant les pics de Ru)

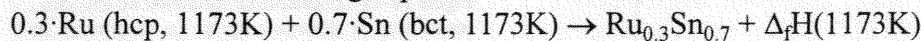
b) Le composé $\text{Ru}_{0.3}\text{Sn}_{0.7} = 1/10(\text{Ru}_3\text{Sn}_7)$

Nous obtenons pour la réaction



$\Delta_f H(1173\text{K}) = -29.8 \text{ kJ/mol} (\pm 0.8)$ après quatre mesures

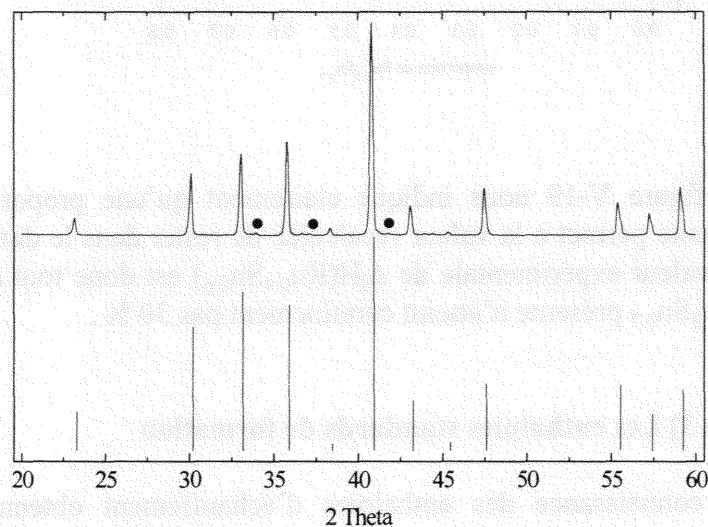
Cette valeur est alors corrigée pour nous référer aux ruthénium et étain solides à 1173K.



$\Delta_f H(1173\text{K}) = -25.4 \text{ kJ/mol} (\pm 0.8)$

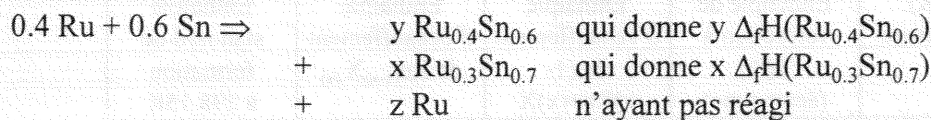
L'analyse par diffraction des rayons X du produit obtenu par calorimétrie de réaction directe, nous indique un produit pratiquement monophasé, l'absence des raies caractéristiques de Ru et Sn confirme une réaction totale (figure V-17).

Figure V-18 : Comparaison du spectre de diffraction des rayons X réalisé sur la poudre de l'alliage de composition $\text{Ru}_{0.3}\text{Sn}_{0.7}$ obtenu par calorimétrie à chute et des pics de diffraction calculés par Lazy-Pulvérix selon les données cristallographiques de [47Nia] (avec ● indiquant les pics de $\text{Ru}_{0.4}\text{Sn}_{0.6}$)



c) Analyse de la perturbation introduite sur la mesure de $\text{Ru}_{0.4}\text{Sn}_{0.6}$

Lors du dépouillement du cliché de diffraction des rayons X effectué avec la poudre d'alliage obtenu par calorimétrie à chute de $\text{Ru}_{0.4}\text{Sn}_{0.6}$, nous avons identifié trois phases : la première étant bien sûr la phase attendue, c'est-à-dire $\text{Ru}_{0.4}\text{Sn}_{0.6}$, la seconde étant $\text{Ru}_{0.3}\text{Sn}_{0.7}$, que nous qualifierons de phase parasite, et la troisième du ruthénium. Nous devons donc considérer que la réaction dans le calorimètre se déroule de la manière suivante :



Nous pouvons écrire pour la conservation de l'étain

$$0.6 = 0.6 \cdot y + 0.7 \cdot x$$

$$\text{avec } y = 1 - 7/6 \cdot x$$

$$\Delta_f H(\text{mesurée}) = y \cdot \Delta_f H(\text{Ru}_{0,4}\text{Sn}_{0,6}) \text{ recalculée} + x \cdot \Delta_f H(\text{Ru}_{0,3}\text{Sn}_{0,7})$$

avec $y = 1 - 7/6 x$

$$\Delta_f H(\text{Ru}_{0,4}\text{Sn}_{0,6}) \text{ recalculée} = \frac{-24.3 - 25.4x}{1 - \frac{7}{6}x}$$

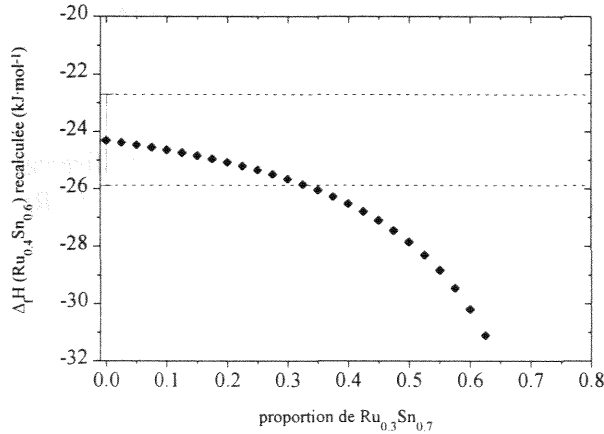


Figure IV-19 : Enthalpie de formation de $\text{Ru}_{0,4}\text{Sn}_{0,6}$ recalculée en fonction de x , la proportion de $\text{Ru}_{0,3}\text{Sn}_{0,7}$ présente dans le mélange à l'issue de la manipulation.

La figure V-19 nous indique clairement qu'une proportion maximale de 30% de phase parasite permet à la valeur recalculée de rester dans le domaine de l'écart-type de la mesure. La valeur expérimentale de $\Delta_f H(\text{Ru}_{0,4}\text{Sn}_{0,6})$ est donc tout à fait acceptable car la quantité de $\text{Ru}_{0,3}\text{Sn}_{0,7}$ présente n'atteint certainement pas 30 % .

V-3-3) Les enthalpies standards de formation

La connaissance des enthalpies d'échauffement obtenues par intégration des capacités thermiques molaires nous permet, grâce à leur expression sous forme de fonctions de la température, de corriger les enthalpies de formation que nous avons précédemment données pour une température (celle de la pile calorimétrique). Le tableau suivant reprend les équations données dans la partie II-3-3 du chapitre Méthodes Expérimentales et donne les valeurs des enthalpies standards ainsi obtenues.

Tableau V-6
Enthalpies standard de formation (J/mol)

phases	T(K) de mesure	Enthalpie de formation à T(K) (écart-type)	Enthalpie d'échauffement de (1- x)Ru+(x)X	Enthalpie d'échauffement de $\text{Ru}_{(1-x)}\text{X}_{(x)}$	Enthalpie standard de formation à 298.15K
		Eq. [2] #	Eq. [1] #	Eq. [4] #	Eq. [3] #
$\text{Ru}_{0,4}\text{Sn}_{0,6}$	1173	-28100 (± 1600)	28500	22000 (± 1400)	-21600 (± 3000)
$\text{Ru}_{0,3}\text{Sn}_{0,7}$	1173	-29800 (± 800)	29400	23300 (± 800)	-23700 (± 1600)

(*) en référence aux éléments purs pris dans leur état de référence à la température de réaction (T mesure)
(#) équations détaillées en référence dans la figure II-14

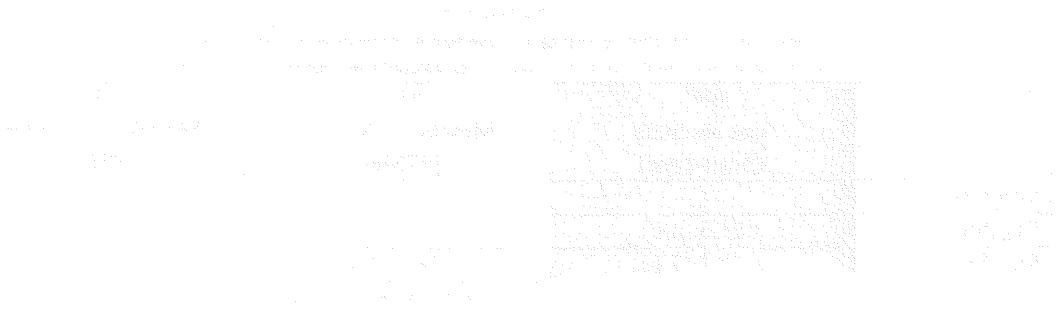
L'explication de la quantification des incertitudes d'enthalpies d'échauffement des phases a été abordée dans le paragraphe III-3-3.

Tableau V-7
 Comparaison de nos résultats d'enthalpies standard de formation des phases du système Ru-Sn, avec les valeurs de la littérature. Les valeurs sont exprimées en kJ/mol

Phase	ΔH_F^0 nos résultats (écart-type)	ΔH_F^0 Meschel et Kleppa [97Mes]	ΔH_F^0 Modèle de Miedema [88Boe]
<i>technique</i>	<i>C</i>	<i>C</i>	<i>M</i>
Ru _{0.4} Sn _{0.6}	- 21.6 (3.0)		- 11.4
Ru _{0.3} Sn _{0.7}	- 23.7 (1.6)	- 18.1 (1.4)	- 8.8

C : calorimétrie, *M* : méthode numérique

Nous pouvons noter un écart conséquent de 30 % entre notre valeur d'enthalpie standard de formation de la phase Ru_{0.3}Sn_{0.7} et celle donnée par S. Meschel et O. J. Kleppa, unique valeur disponible dans la littérature. Nous pouvons constater que le modèle de Miedema donne des valeurs très éloignées des valeurs expérimentales.



The diagram illustrates a multi-layered system. At the center is a rectangular area with a grid-like pattern, possibly representing a sensor array or a data matrix. This central area is surrounded by several layers of rectangular blocks, some of which are labeled with text. The overall structure suggests a complex, multi-stage process or a layered architecture.

CHAPITRE 6

**COUPES ISOTHERMES A 900°C
DES SYSTEMES TERNAIRES :**

**RUTHENIUM-SILICIUM-GERMANIUM
RUTHENIUM-GERMANIUM-ETAIN
RUTHENIUM-SILICIUM- ETAIN**



CHAPITRE 6

COMPTES RENDUS DE LA COMMISSION
DES SYSTÈMES D'ÉVALUATION

LE 15 MARS 1994, LA COMMISSION
DES SYSTÈMES D'ÉVALUATION
A ÉMIS LE RAPPORT SUIVANT :

Les systèmes ternaires Ruthénium-Silicium-Germanium, Ruthénium-Germanium-Etain et Ru-Silicium-Etain ont été étudiés par diffraction des rayons X et microsonde électronique. Les échantillons ont été synthétisés par fusion au four à induction. Les recuits ont été effectués dans des tubes de silice, sous atmosphère protectrice d'argon, à 900°C pendant 10 jours. Nous nous proposons de présenter ici les relations existant entre phases solides à 900°C dans ces trois systèmes ternaires.

VI-1) Le système Ruthénium-Silicium-Germanium

VI-1-1) La coupe du système ternaire à 900°C

La figure VI-1a nous montre la coupe isotherme à 900°C de ce système ternaire, dont les différents domaines sont répertoriés dans le tableau VI-1. La représentation graphique ne fait pas de distinction entre RuSi (CsCl) et RuSi (FeSi) du fait de l'échelle mais il importe de garder présente à l'esprit la différence qui existe entre les deux phases et qui induit l'existence du domaine biphasé ③ entre $\text{RuSi}_{(1-x)}\text{Ge}_x$ (FeSi) et le domaine triphasé [9] RuSi (CsCl) + Ru_4Si_3 + $\text{RuSi}_{(1-x)}\text{Ge}_x$ (FeSi). Il faut également noter que la profondeur des domaines ③ et [9] dans le système ternaire n'est pas actuellement définie.

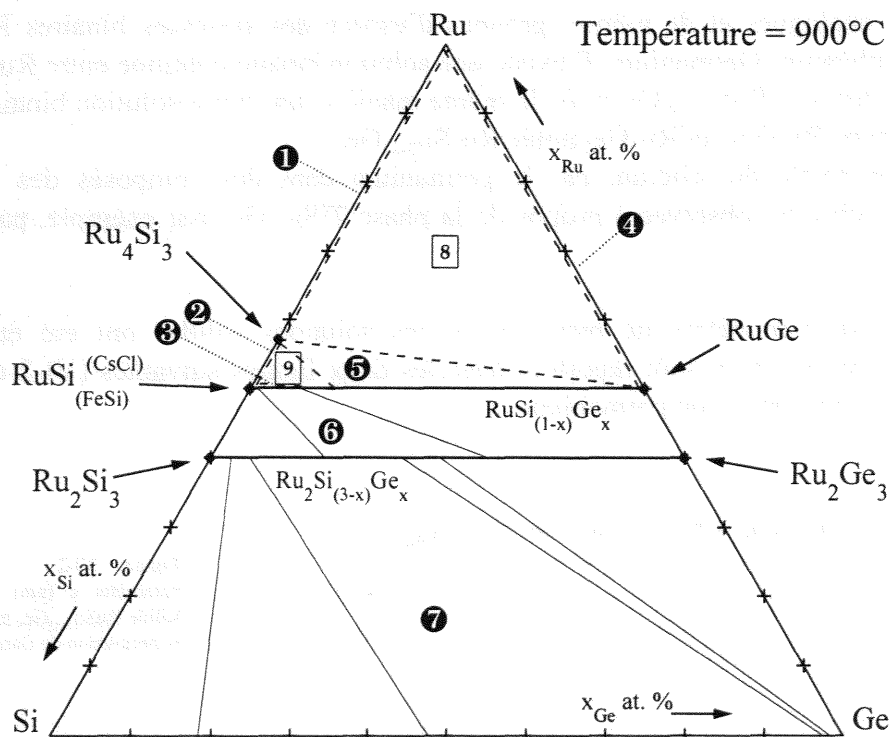


Figure VI-1a : Coupe à 900°C du système ternaire Ru-Si-Ge.

Figure VI-1b : Agrandissement schématique de la zone RuSi

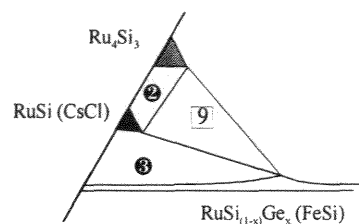


Tableau VI-1 :
Inventaire des domaines rencontrés dans le système ternaire Ru-Si-Ge à 900°C

Numéro du domaine	Domaine	Phase 1	Phase 2	Phase 3
①	biphasé	Ru	Ru_4Si_3	
②	biphasé	Ru_4Si_3	RuSi (CsCl)	
③	biphasé	RuSi (CsCl)	$\text{RuSi}_{(1-x)}\text{Ge}_x (\text{FeSi})$	
④	biphasé	Ru	RuGe	
⑤	biphasé	Ru_4Si_3	$\text{RuSi}_{(1-x)}\text{Ge}_x (\text{FeSi})$	
⑥	biphasé	$\text{RuSi}_{(1-x)}\text{Ge}_x (\text{FeSi})$	$\text{Ru}_2\text{Si}_{(3-x)}\text{Ge}_x$	
⑦	biphasé	$\text{Ru}_2\text{Si}_{(3-x)}\text{Ge}_x$	$\text{Si}_{(1-x)}\text{Ge}_x$	
[8]	triphasé	Ru	Ru_4Si_3	RuGe
[9]	triphasé	Ru_4Si_3	RuSi (CsCl)	$\text{RuSi}_{(1-x)}\text{Ge}_x (\text{FeSi})$

Aucun composé de type ternaire n'a été identifié dans le système ternaire Ruthénium-Silicium Germanium à 900°C.

VI-1-2) Les solutions solides

Nous avons noté une possibilité de substitution totale entre le germanium et le silicium dans les composés analogues et de mêmes groupes d'espace des systèmes binaires Ruthénium-Silicium et Ruthénium-Germanium. Il existe une solution binaire continue entre RuSi et RuGe (type FeSi), notée ici : $\text{RuSi}_{(1-x)}\text{Ge}_x$ et de la même manière, une autre solution binaire continue entre Ru_2Si_3 (type Ru_2Ge_3) et Ru_2Ge_3 notée $\text{Ru}_2\text{Si}_{(3-x)}\text{Ge}_x$.

La substitution totale du silicium par le germanium dans des composés des métaux de transition 3d a déjà été observée à propos de la phase $\text{TiSi}_{2-x}\text{Ge}_x$ par exemple, par Boutarek [93Bou].

Les variations de paramètres de maille dans ces solutions solides ont été étudiées par diffraction des rayons X et sont reportées dans les deux figures suivantes (VI-2 et VI-3) en fonction de x , la proportion de germanium.

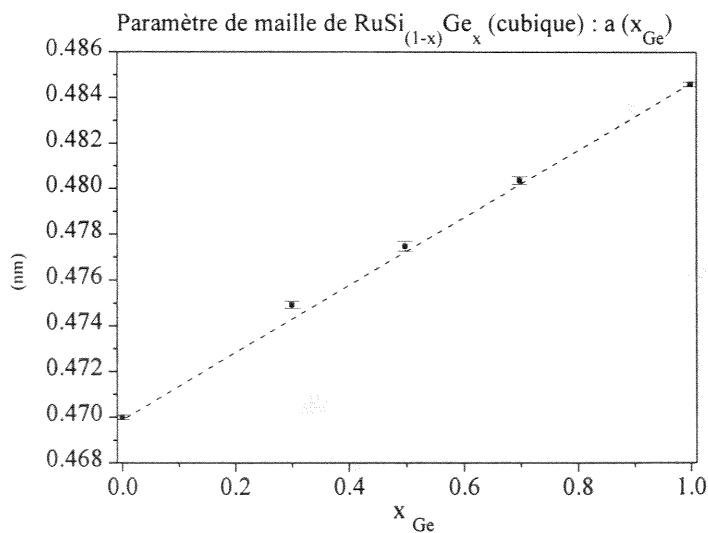
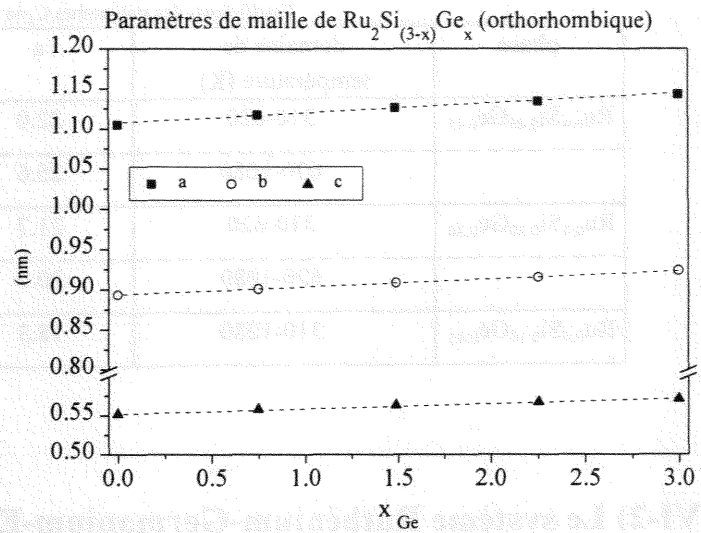


Figure VI-2 : Evolution du paramètre a (nm) de la solution solide $\text{RuSi}_{(1-x)}\text{Ge}_x$ en fonction de x , la proportion de Germanium

Figure VI-3 : Evolution des paramètres a, b et c (nm) de la solution solide orthorhombique $\text{Ru}_2\text{Si}_{(3-x)}\text{Ge}_x$ en fonction de x la proportion de Germanium. Les barres d'incertitude des paramètres a, b et c n'ont pas été représentées, car elles sont comprises dans l'épaisseur des traits pointillés.



VI-1-2) Les capacités thermiques molaires de la solution solide $\text{Ru}_2\text{Si}_{(3-x)}\text{Ge}_x$

Celles ci ont été déterminées par calorimétrie différentielle à balayage tous les 10 K entre 310 et 1080K. Les valeurs expérimentales sont placées en annexe 7.

Figure VI-4 : Capacités thermiques molaires ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) en fonction de la température (K), avec

- A) $\text{Ru}_{0.4}\text{Si}_{0.45}\text{Ge}_{0.15}$
- B) $\text{Ru}_{0.4}\text{Si}_{0.30}\text{Ge}_{0.30}$
- C) $\text{Ru}_{0.4}\text{Si}_{0.15}\text{Ge}_{0.45}$

Les flèches verticales (\uparrow) marquent les ruptures de pente observées

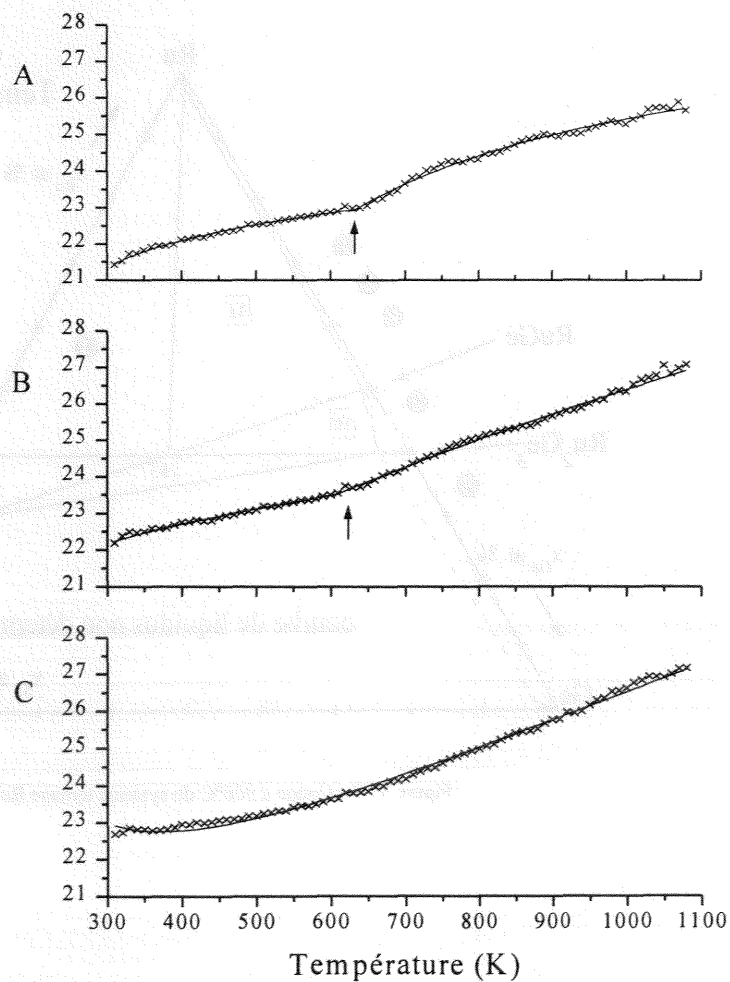


Tableau VI-2
Coefficients des polynomes $C_p = a + b \cdot T - c \cdot T^2$

phase	domaine de température (K)	a	b	c
$\text{Ru}_{0,4}\text{Si}_{0,45}\text{Ge}_{0,15}$	310-620	22.0	$1.92 \cdot 10^{-3}$	$0.10 \cdot 10^6$
	620-1080	25.6	$1.19 \cdot 10^{-3}$	$1.36 \cdot 10^6$
$\text{Ru}_{0,4}\text{Si}_{0,30}\text{Ge}_{0,30}$	310-620	21.7	$3.18 \cdot 10^{-3}$ </td <td>$0.04 \cdot 10^6$</td>	$0.04 \cdot 10^6$
	620-1080	20.7	$5.99 \cdot 10^{-3}$	$0.31 \cdot 10^6$
$\text{Ru}_{0,4}\text{Si}_{0,15}\text{Ge}_{0,45}$	310-1080	18.3	$8.03 \cdot 10^{-3}$	$-0.21 \cdot 10^6$

VI-2) Le système Ruthénium-Germanium-Etain

VI-2-1) La coupe du système ternaire à 900°C

La figure VI-5 nous montre la coupe isotherme à 900°C de ce système ternaire dont les différents domaines sont répertoriés dans le tableau VI-3.

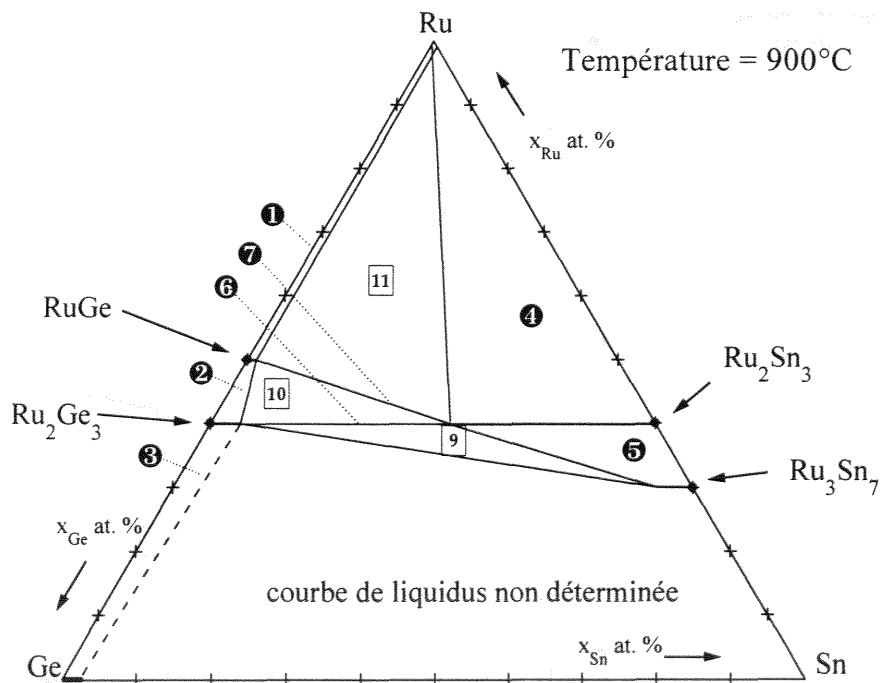
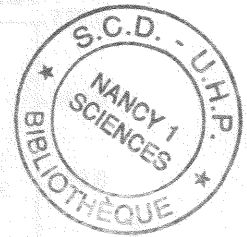


Figure VI-5 : Coupe à 900°C du système ternaire Ru-Ge-Sn.

Tableau VI-3 :
Inventaire des domaines rencontrés dans le système ternaire Ru-Ge-Sn à 900°C

Numéro du domaine	Domaine	Phase 1	Phase 2	Phase 3
①	biphasé	Ru	RuGe	
②	biphasé	$\text{RuGe}_{(1-x)}\text{Sn}_x$	$\text{Ru}_2\text{Ge}_{(3-x)}\text{Sn}_x$	
③	biphasé	$\text{Ru}_2\text{Ge}_{(3-x)}\text{Sn}_x$	Ge	
④	biphasé	Ru	$\text{Ru}_2\text{Sn}_{(3-x)}\text{Ge}_x$	
⑤	biphasé	$\text{Ru}_2\text{Sn}_{(3-x)}\text{Ge}_x$	$\text{Ru}_3\text{Sn}_{(7-x)}\text{Ge}_x$	
⑥	biphasé	$\text{Ru}_2\text{Ge}_{(3-x)}\text{Sn}_x$	$\text{Ru}_2\text{Sn}_{(3-x)}\text{Ge}_x$	
⑦	biphasé	$\text{RuGe}_{(1-x)}\text{Sn}_x$	$\text{Ru}_2\text{Sn}_{(3-x)}\text{Ge}_x$	
[8]	triphasé	Ru	$\text{RuGe}_{(1-x)}\text{Sn}_x$	$\text{Ru}_2\text{Sn}_{(3-x)}\text{Ge}_x$
[9]	triphasé	$\text{Ru}_2\text{Ge}_{(3-x)}\text{Sn}_x$	$\text{Ru}_2\text{Sn}_{(3-x)}\text{Ge}_x$	$\text{Ru}_3\text{Sn}_{(7-x)}\text{Ge}_x$
[10]	triphasé	$\text{RuGe}_{(1-x)}\text{Sn}_x$	$\text{Ru}_2\text{Ge}_{(3-x)}\text{Sn}_x$	$\text{Ru}_2\text{Sn}_{(3-x)}\text{Ge}_x$



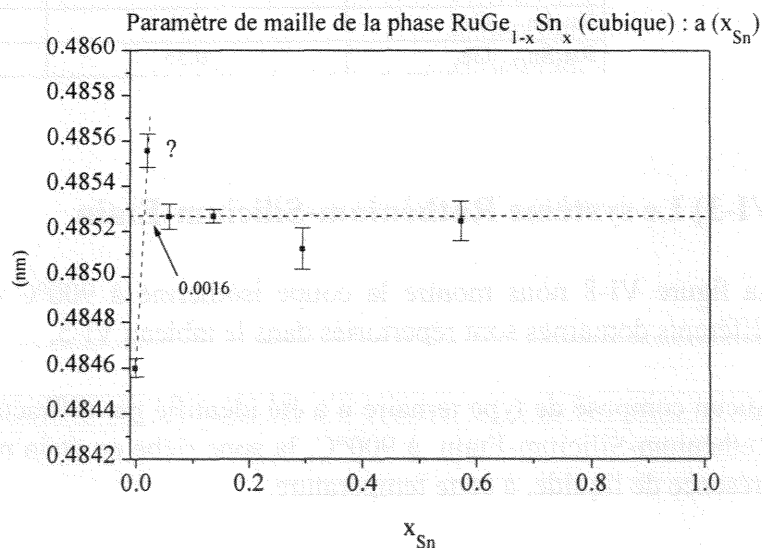
La zone riche en étain n'a pas été étudiée en raison de la présence de liquide à 900°C. Il est à noter qu'à cette température aucun composé de type ternaire n'a été identifié dans le système Ru-Ge-Sn.

VI-2-2) Les solubilités du tiers élément dans les composés binaires

Les composés rencontrés dans les systèmes binaires peuvent accepter une certaine proportion du tiers élément en substitution.

a) L'évolution des paramètres de maille de $\text{RuGe}_{(1-x)}\text{Sn}_x$ et $\text{Ru}_3\text{Sn}_{(7-x)}\text{Ge}_x$ a été tracée en fonction de la proportion x du tiers élément.

Figure VI-6 : Evolution du paramètre a (nm) de la solution solide $\text{RuGe}_{(1-x)}\text{Sn}_x$ en fonction de x , la proportion d'étain. Vérifiée plusieurs fois la valeur annotée par « ? » peut être considérée comme surprenante, la raison de cette valeur reste inexplicquée à ce stade de l'étude.



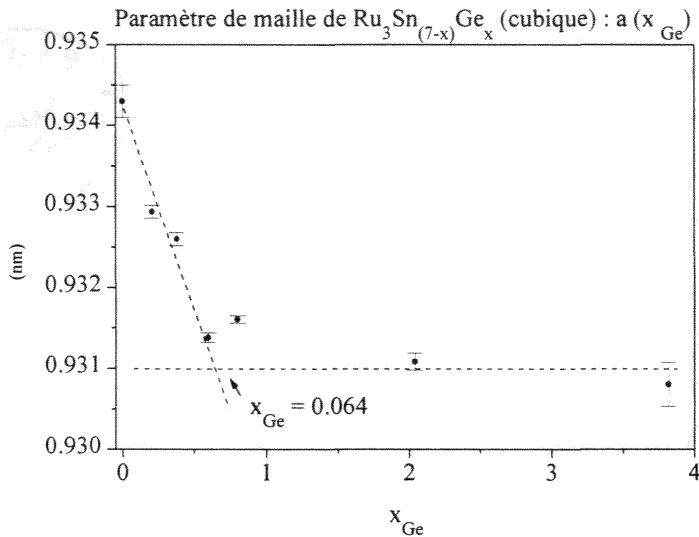


Figure VI-7: Evolution du paramètre a (nm) de la solution solide $\text{Ru}_3\text{Sn}_{(7-x)}\text{Ge}_x$ en fonction de x , la proportion de Germanium

Concernant les deux phases Ru_2Ge_3 et Ru_2Sn_3 , l'évolution de leurs paramètres de maille n'a pas pu être clairement établie en raison de la superposition des raies de diffraction des deux composés dans le domaine biphasé $\text{Ru}_2\text{Ge}_{(3-x)}\text{Sn}_x$ et $\text{Ru}_2\text{Sn}_{(3-y)}\text{Ge}_y$.

b) Les valeurs maximales des solubilités déterminées par dosage à la microsonde sont données dans le tableau VI-4 et comparées aux valeurs issues des extrapolations des évolutions des paramètres de mailles observés dans les deux figures précédentes (VI-6 et VI-7).

Tableau VI-4
Valeurs maximales des solubilités par dosage à la microsonde
et la mesure de variation des paramètres de maille

Phase	x max (microsonde)	x max (diffraction RX)
$\text{RuGe}_{(1-x)}\text{Sn}_x$	0.024	0.016
$\text{Ru}_2\text{Ge}_{(3-x)}\text{Sn}_x$	0.2	non déterminée
$\text{Ru}_2\text{Sn}_{(3-x)}\text{Ge}_x$	1.4	non déterminée
$\text{Ru}_3\text{Sn}_{(7-x)}\text{Ge}_x$	0.55	0.64 (= 7-6.36)

VI-3) Le système Ruthénium-Silicium-Etain

La figure VI-8 nous montre la coupe isotherme à 900°C de ce système ternaire, dont les différents domaines sont répertoriés dans le tableau VI-5.

Aucun composé de type ternaire n'a été identifié par diffraction des rayons X dans le système Ruthénium-Silicium-Etain à 900°C , la zone riche en étain n'a pas été étudiée en raison de la présence de liquide, à cette température.

La diffraction des rayons X ne nous a, dans un premier temps, pas révélé de solubilité de tiers éléments dans les composés binaires. Les dosages à la microsonde sur les alliages du système

Ru-Si-Sn sont à nouveau en cours d'investigation, les premières mesures n'ayant pas donné de résultats cohérents.

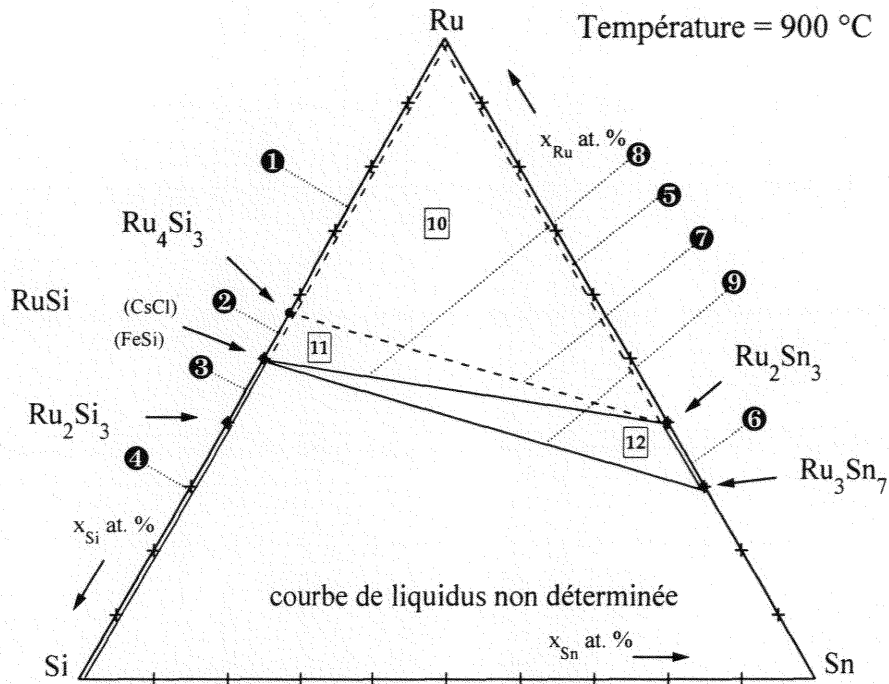


Figure VI-8 : Coupe à 900°C du système ternaire Ru-Si-Sn.

Tableau VI-5 :
Inventaire des domaines rencontrés dans le système ternaire Ru-Si-Sn à 900°C

Numéro du domaine	Domaine	Phase 1	Phase 2	Phase 3
①	biphasé	Ru	Ru ₄ Si ₃	
②	biphasé	Ru ₄ Si ₃	RuSi (CsCl)	
③	biphasé	RuSi (FeSi)	Ru ₂ Si ₃	
④	biphasé	Ru ₂ Si ₃	Si	
⑤	biphasé	Ru	Ru ₂ Sn ₃	
⑥	biphasé	Ru ₂ Sn ₃	Ru ₃ Sn ₇	
⑦	biphasé	Ru ₄ Si ₃	Ru ₂ Sn ₃	*
⑧	biphasé	RuSi (CsCl)	Ru ₂ Sn ₃	*
⑨	biphasé	RuSi (CsCl)	Ru ₃ Sn ₇	*
[10]	triphasé	Ru	Ru ₄ Si ₃	Ru ₂ Sn ₃
[11]	triphasé	Ru ₄ Si ₃	RuSi (CsCl)	Ru ₂ Sn ₃
[12]	triphasé	RuSi (CsCl)	Ru ₂ Sn ₃	Ru ₃ Sn ₇

* ces domaines ont une épaisseur vraisemblablement très faible, non représentable par deux traits distincts



CHAPITRE 7

**LA RESISTANCE A L'OXYDATION
SOUS AIR ET SOUS OXYGENE
DES PRINCIPAUX COMPOSES
RENCONTRES DANS
LES SYSTEMES BINAIRES**

FORMAL

ADDITIONNELLEMENT, IL EST POSSIBLE DE
REPRÉSENTER LES ÉLÉMENTS D'UN
ENSEMBLE À L'AIDE D'UN POINT
DANS UN DIAGRAMME DE VENN
ET D'UN SYMBOLE ALGÈBRE

VII-1) Le but et les méthodes d'une telle étude

VII-1-1) Le but

Les laboratoires d'IBM notamment ont déjà effectué des études de cinétiques d'oxydation sur des siliciures de ruthénium [85dHe - 87 Fra - 87 dHe], grâce à des mesures d'ellipsométrie ou en utilisant de marqueurs, sur des couches déposées sur des substrats de silicium.

Nous nous sommes intéressés à la résistance à l'oxydation des 6 composés rencontrés dans les systèmes binaires : RuSi (type CsCl et type FeSi), Ru₂Si₃, RuGe, Ru₂Ge₃, Ru₂Sn₃ et Ru₃Sn₇, c'est-à-dire que nous avons cherché jusqu'à quelles températures ces composés (sous forme de poudres) restent stables sous air ou sous oxygène. Pour cela deux types d'investigations ont été menées.

VII-1-2) L'oxydation des phases sous air et analyse des produits par diffraction des rayons X

Des températures espacées de 100°C, entre 100°C et 1000°C, ont été sélectionnées pour pratiquer des recuits à l'air en ampoules ouvertes de silice sur des échantillons de poudre pendant trois semaines. Les produits obtenus ont été alors ramenés à température ambiante par refroidissement à l'air calme et analysés par diffraction des rayons X. Ces mêmes échantillons ont été à nouveau recuits aux mêmes températures pendant cinq semaines supplémentaires (soit un total de huit semaines de traitement) et examinés par diffraction des rayons X. Les différentes espèces identifiées dans chaque spectre sont répertoriées en fonction de la température et du temps de recuit.

L'évolution de différentes phases présentes dans les mélanges issus de l'oxydation ne sera pas discutée. En effet nos expériences sont trop sommaires pour permettre d'établir les mécanismes et les équilibres. Nous nous contenterons ici de définir les domaines de températures dans lesquels nous observons les différents constituants.

VII-1-3) L'oxydation des phases sous oxygène pur suivie en direct par analyse thermique différentielle couplée à la thermogravimétrie et par calorimétrie différentielle à balayage

Des échantillons identiques à ceux utilisés lors des oxydations sous air ont été étudiés au Laboratoire d'Instrumentation et des Matériaux d'Annecy par analyse thermique différentielle couplée à la thermogravimétrie (ATD-TG) ainsi qu'au Laboratoire de Thermodynamique Métallurgique de Nancy par calorimétrie différentielle à balayage (DSC). Nous avons utilisé une vitesse de chauffage de 10°C/min sous balayage d'oxygène pur à la pression atmosphérique et des creusets en alumine. Les produits de réaction ont été analysés après leur retour à température ambiante par diffraction des rayons X, les spectres obtenus sont placés en annexe 9. Il ne sera pas discuté des allures des courbes issues des investigations thermiques et calorimétriques.

En effet, vouloir combiner ici les deux techniques VII-1-1) et VII-1-2) afin d'en tirer des renseignements sur les mécanismes d'oxydation mis en jeu ne nous semble pas cohérent. Il ne serait pas fondé de comparer les résultats obtenus avec des longs recuits isothermes sous air avec d'autres résultats obtenus en régime dynamique sous oxygène. Ainsi nous nous contenterons d'établir les températures de début d'oxydation et d'accélération des processus (très visible en thermogravimétrie).

VII-2) Les phases du système ruthénium-silicium

VII-2-1) Les phases RuSi (types CsCl et FeSi)

a) l'oxydation sous air

Les spectres de diffraction des rayons X obtenus avec les composés RuSi (CsCl et FeSi) recuits sous air pendant 3 et 8 semaines sont placés en annexe 9. Le tableau VII-1 dresse la liste des phases identifiées dans ces spectres

Tableau VII-1
Phases observées par diffraction des rayons X après des recuits sous air des phases RuSi (CsCl + FeSi)

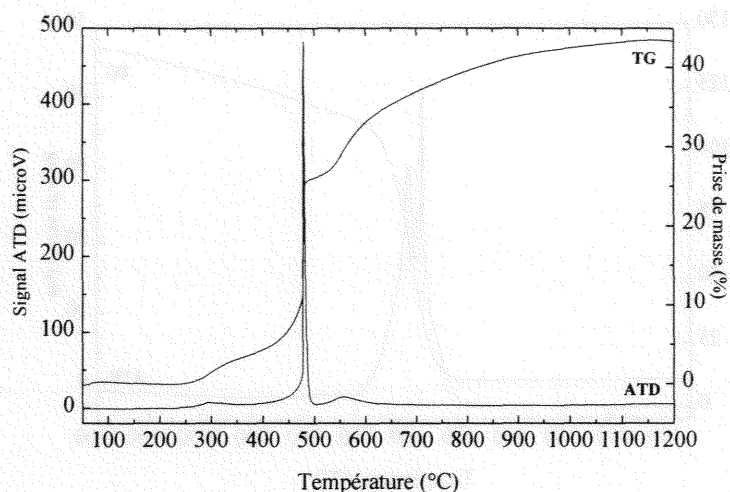
	T amb.	100 °C	200 °C	300 °C	400 °C	500 °C	600 °C	700 °C	800 °C	900 °C	1000 °C
3 sem.	RuSi		RuO ₂			Ru					
8 sem.	RuSi		RuO ₂						Ru		

L'étude du tableau précédent nous montre qu'au dessus de 100°C, les phases RuSi (type CsCl et type FeSi) sont totalement oxydées sous forme d'oxyde de ruthénium RuO₂ et d'oxyde de silicium SiO₂ amorphe, non visible dans les spectres de diffraction des rayons X. La présence de ruthénium dans les échantillons oxydés aux températures les plus élevées peut être expliquée par l'enthalpie libre de la réaction : $\text{Ru} + \text{O}_2 = \text{RuO}_2$, qui devient de moins en moins négative et se rapproche de 0, ne favorisant ainsi pas la formation de l'oxyde RuO₂.

Les courbes d'enthalpies libres de formation des oxydes de ruthénium, silicium, germanium et étain sont tracées en annexe 11.

b) l'oxydation sous oxygène

Figure VII-1 : Enregistrement ATD/TG de l'oxydation de RuSi à une vitesse de chauffe de 10°C/min sous pression atmosphérique d'oxygène.



D'après la figure VII-1, le début de l'oxydation des phases RuSi sous oxygène pur et en régime dynamique (vitesse de 10 °C/min) a lieu entre 200 et 300 °C.

VII-2-2) La phase Ru_2Si_3

a) l'oxydation sous air

Les spectres de diffraction des rayons X obtenus avec les composés Ru_2Si_3 recuits sous air pendant 3 et 8 semaines sont placés en annexe 9. Le tableau VII-2 dresse la liste des phases identifiées dans ces spectres

Tableau VII-2
Phases observées par diffraction des rayons X après des recuits sous air de la phase Ru_2Si_3

	T amb.	100 °C	200 °C	300 °C	400 °C	500 °C	600 °C	700 °C	800 °C	900 °C	1000 °C
3 sem.	Ru_2Si_3				RuO_2			Ru	RuSi (CsCl)	RuSi (FeSi)	
8 sem.	Ru_2Si_3				RuO_2			Ru			

D'après le tableau VII-2 le composé Ru_2Si_3 reste intact jusqu'à une température de 300 °C, malgré un recuit sous air de trois semaines, voire de 8 semaines. A des températures supérieures, nous pouvons noter la présence systématique de RuO_2 , l'oxyde de silicium SiO_2 amorphe est non visible dans les spectres.

b) l'oxydation sous oxygène

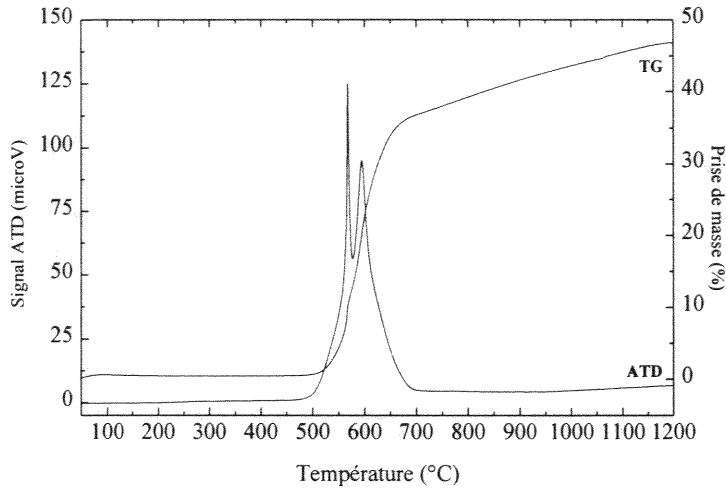


Figure VII-2 : Enregistrement ATD/TG de l'oxydation de Ru_2Si_3 à une vitesse de chauffe de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ sous pression atmosphérique d'oxygène.

La figure VII-2 nous permet de situer le début de l'oxydation de la phase Ru_2Si_3 vers $450\text{--}500^\circ\text{C}$, sous pression atmosphérique d'oxygène pur et à une vitesse de chauffe de $10^\circ\text{C}/\text{min}$.

VII-2-3) Etude par calorimétrie différentielle à balayage des oxydations sous oxygène pur des composés RuSi et Ru_2Si_3

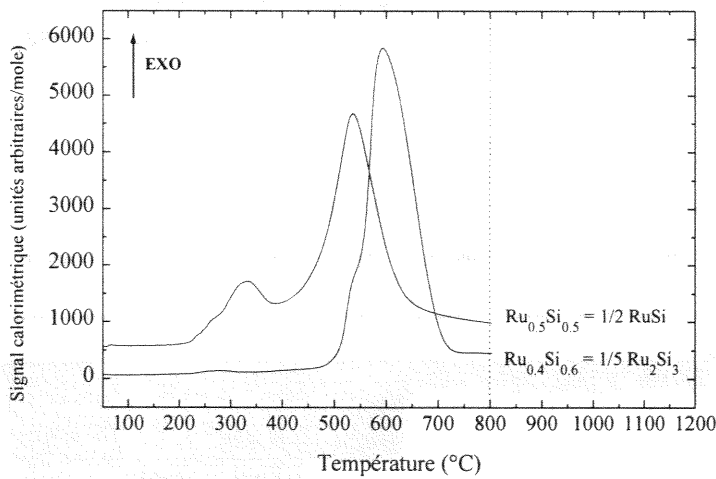


Figure VII-3 : Enregistrements DSC de l'oxydation de RuSi et Ru_2Si_3 à une vitesse de chauffe de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ sous pression atmosphérique d'oxygène.

La précision de la calorimétrie différentielle à balayage (figure VII-3), nous permet de mieux distinguer les débuts de l'oxydation des deux phases, entre $200\text{--}250^\circ\text{C}$ pour RuSi et Ru_2Si_3 .

VII-3) Les phases du système ruthénium-germanium

VII-3-1) La phase RuGe

a) l'oxydation sous air

Les spectres de diffraction des rayons X obtenus sur la phase RuGe recuite sous air pendant 3 et 8 semaines sont placés en annexe 9. Le tableau VII-3 dresse la liste des phases identifiées dans ces spectres

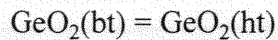
Tableau VII-3
Phases observées par diffraction des rayons X après des recuits sous air de la phase RuGe

	T amb.	100 °C	200 °C	300 °C	400 °C	500 °C	600 °C	700 °C	800 °C	900 °C	1000 °C
3 sem.	RuGe										
							RuO ₂				
						Ru					
						GeO ₂ argutite (bt)					
								GeO ₂ (ht)			
8 sem.	RuGe										
							RuO ₂				
						Ru					
						GeO ₂ argutite (bt)					
								GeO ₂ (ht)			

(bt : forme basse température, ht : forme haute température)

D'après le tableau récapitulatif VII-3, il apparaît que la phase RuGe commence à s'oxyder entre 400 et 500 °C.

De plus nous constatons, à partir de 600°C, la présence de deux formes d'oxydes de germanium : les formes « basse température » et « haute température » : GeO₂(bt) et GeO₂(ht). Ceci n'est pas en accord avec [91Mas] qui situe à 1033°C la transition :



b) l'oxydation sous oxygène

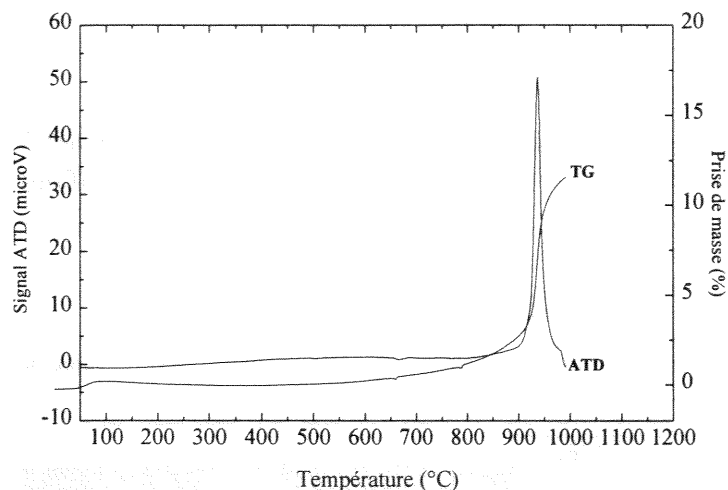


Figure VII-4 : Enregistrement ATD/TG de l'oxydation de RuGe à une vitesse de chauffe de 10°C/min sous pression atmosphérique d'oxygène

D'après la figure VII-4, l'oxydation du composé RuGe sous oxygène pur et en régime dynamique (vitesse de 10 °C/min) semble débuter entre 500 et 600 °C. Les investigations d'analyse thermique différentielle ont été stoppées à 1000 °C en raison de la réactivité du creuset d'alumine avec le mélange (Ge-GeO₂).

VII-3-2) La phase Ru₂Ge₃

a) l'oxydation sous air

Les spectres de diffraction des rayons X obtenus sur la phase Ru₂Ge₃ recuite sous air pendant 3 et 8 semaines sont placés en annexe 9. Le tableau VII-4 dresse la liste des phases identifiées dans ces spectres.

Tableau VII-4
Phases observées par diffraction des rayons X après des recuits sous air de la phase Ru₂Ge₃

	T amb.	100 °C	200 °C	300 °C	400 °C	500 °C	600 °C	700 °C	800 °C	900 °C	1000 °C
3 sem.	Ru ₂ Ge ₃										
	RuO ₂										
	Ru										
	GeO ₂ argutite (bt)										
	GeO ₂ (ht)										
	RuGe										
8 sem.	Ru ₂ Ge ₃										
	RuO ₂										
	Ru										
	GeO ₂ argutite (bt)										
	GeO ₂ (ht)										
	RuGe										

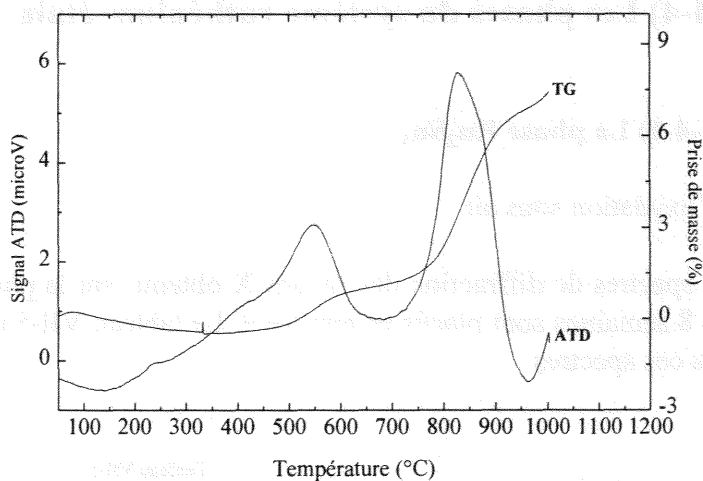
(bt : forme basse température, ht : forme haute température)

Le tableau VII-4 nous indique qu'une température comprise entre 400 °C et 500°C des recuits de trois et huit semaines sous air permettent d'oxyder la phase Ru_2Ge_3 . Nous pouvons aussi noter la présence des deux formes d'oxydes de germanium dès 600°C.

b) l'oxydation sous oxygène

Les investigations d'analyse thermique différentielle ont été arrêtées vers 1000 °C en raison de la réaction entre le creuset d'alumine et le mélange ($\text{Ge}+\text{GeO}_2$).

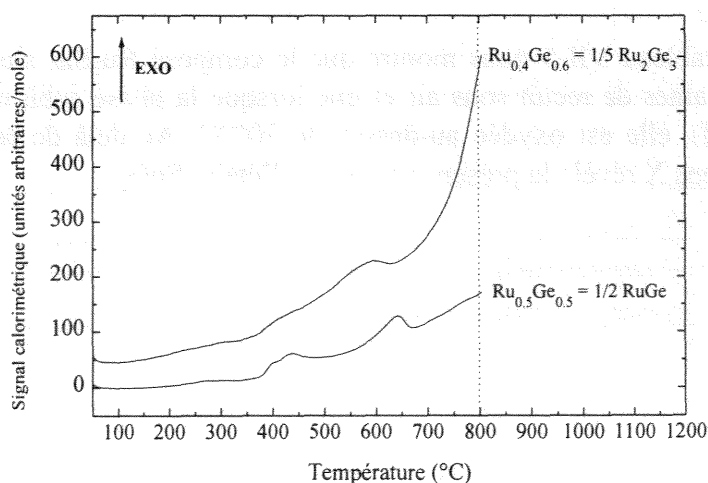
Figure VII-5 : Enregistrement ATD/TG de l'oxydation de Ru_2Ge_3 à une vitesse de chauffe de 10°C/min sous pression atmosphérique d'oxygène



Grâce à la figure VII-5 nous pouvons estimer le début de l'oxydation de la phase Ru_2Ge_3 vers 350-450°C sous des conditions de pression atmosphérique d'oxygène pur et de régime dynamique avec une vitesse de chauffe de 10 °C/min.

VII-3-3) Etude par calorimétrie différentielle à balayage des oxydations sous oxygène pur des composés RuGe et Ru_2Ge_3

Figure VII-6 : Enregistrements DSC de l'oxydation de RuGe et Ru_2Ge_3 à une vitesse de chauffe de 10°C/min sous pression atmosphérique d'oxygène.



La détection du début d'oxydation des deux phases RuGe et Ru₂Ge₃ sous oxygène pur à une vitesse de 10°C/min par calorimétrie différentielle (figure VII-6) à balayage se révèle beaucoup plus sensible qu'en analyse thermique différentielle. Nous pouvons situer le début des oxydations des deux phases aux environs de 350 °C.

VII-4) Les phases du système ruthénium-étain

VII-4-1) La phase Ru₂Sn₃

a) l'oxydation sous air

Les spectres de diffraction des rayons X obtenus sur la phase Ru₂Sn₃ recuite sous air pendant 3 et 8 semaines sont placés en annexe 9. Le tableau VII-5 dresse la liste des phases identifiées dans ces spectres

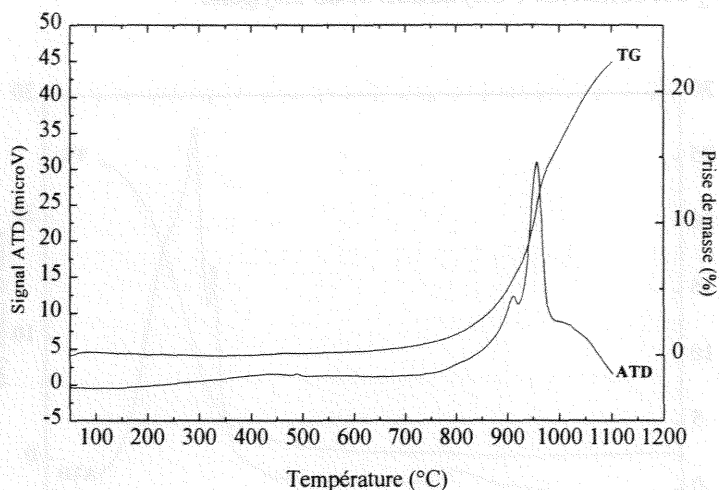
Tableau VII-5
Phases observées par diffraction des rayons X après des recuits sous air de la phase Ru₂Sn₃

	T amb.	100 °C	200 °C	300 °C	400 °C	500 °C	600 °C	700 °C	800 °C	900 °C	1000 °C	
3 sem.	Ru ₂ Sn ₃					RuO ₂						
						Ru						
						SnO ₂						
8 sem.	Ru ₂ Sn ₃			RuO ₂								
				Ru								
				SnO ₂								

Le tableau VII-5 nous montre que le composé Ru₂Sn₃ s'oxyde au dessus de 400 °C pour 3 semaines de recuit sous air et que lorsque la phase subit un recuit plus long (8 semaines au total), elle est oxydée au-dessus de 300°C. Au delà de ces températures, la diffraction des rayons X révèle la présence d'oxyde d'étain, SnO₂.

b) l'oxydation sous oxygène

Figure VII-7 : Enregistrement ATD/TG de l'oxydation de Ru₂Sn₃ à une vitesse de chauffe de 10°C/min sous pression atmosphérique d'oxygène.



D'après la figure VII-7, il est relativement difficile de situer précisément de début de l'oxydation de la phase Ru₂Sn₃ sous oxygène pur et en régime dynamique (vitesse de 10 °C/min). Nous nous contentons d'estimer le début de l'oxydation de ce composé entre 400 et 700°C.

VII-4-2) La phase Ru₃Sn₇

a) l'oxydation sous air

Les spectres de diffraction des rayons X obtenus sur la phase Ru₃Sn₇ recuite sous air pendant 3 et 8 semaines sont placés en annexe 9. Le tableau VII-6 dresse la liste des phases identifiées dans ces spectres

Tableau VII-6
Phases observées par diffraction des rayons X après des recuits sous air de la phase Ru₃Sn₇

	T amb.	100 °C	200 °C	300 °C	400 °C	500 °C	600 °C	700 °C	800 °C	900 °C	1000 °C	
3 sem.	Ru ₃ Sn ₇											
											RuO ₂	
												Ru
												SnO ₂
8 sem.	Ru ₃ Sn ₇											
											RuO ₂	
												Ru
												SnO ₂

Jusqu'à une température comprise entre 400 °C et 500°C des recuits de trois et huit semaines sous air ne permettent pas d'oxyder la phase Ru_3Sn_7 . A partir de 500°C, de l'oxyde d'étain SnO_2 est formé. b) l'oxydation sous oxygène

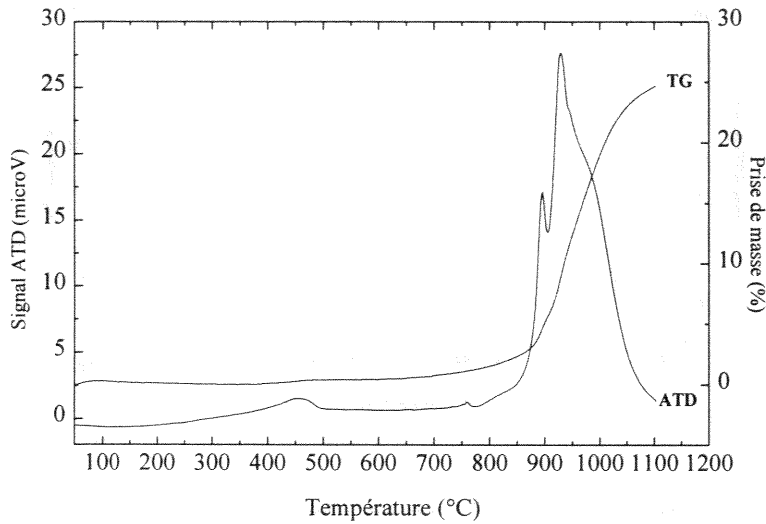


Figure VII-8 : Enregistrement ATD/TG de l'oxydation de Ru_3Sn_7 à une vitesse de chauffe de 10°C/min sous pression atmosphérique d'oxygène.

Grâce à la figure VII-8, nous pouvons estimer le début prise de masse liée de l'oxydation de la phase Ru_3Sn_7 vers 300-350°C sous pression d'oxygène pur d'une atmosphère et en régime dynamique à une vitesse de chauffe de 10 °C/min.

VII-2-3) Etude par calorimétrie différentielle à balayage des oxydations sous oxygène pur des composés Ru_2Sn_3 et Ru_3Sn_7

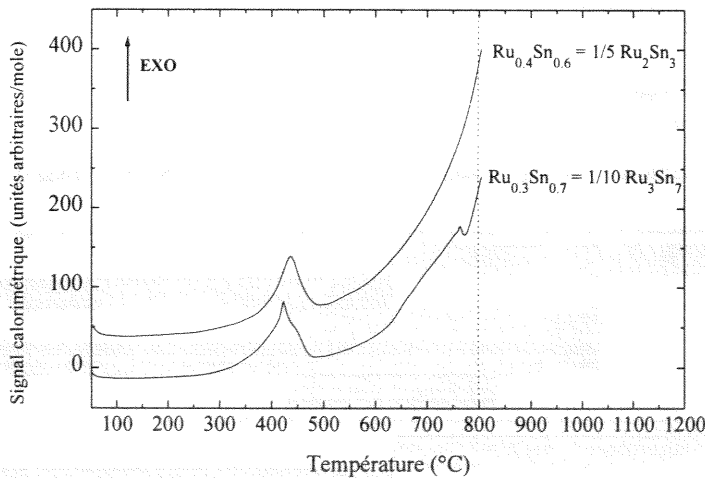


Figure VII-9 : Enregistrements DSC de l'oxydation de Ru_2Sn_3 et Ru_3Sn_7 à une vitesse de chauffe de 10°C/min sous pression atmosphérique d'oxygène.

Les accidents thermiques observés en calorimétrie différentielle à balayage (figure VII-9) nous permettent de situer le début de l'oxydation des deux composés intermédiaires du système Ruthénium-Etain aux environs de 250 à 300 °C.

VII-5) Bilan provisoire

Dans un premier temps, ces différentes méthodes nous ont permis de fixer les domaines (tableau VII-7) de résistance à l'oxydation des 6 composés : RuSi (type CsCl et type FeSi), Ru₂Si₃, RuGe, Ru₂Ge₃, Ru₂Sn₃ et Ru₃Sn₇.

Tableau VII-7
Limites de stabilité (°C) des différents composés

Phases	rayons X air	ATD/TG O ₂	DSC O ₂
RuSi	100-200	200-300	200-250
Ru ₂ Si ₃	300-400	450-500	200-250
RuGe	400-500	500-600	~ 350
Ru ₂ Ge ₃	400-500	350-450	~ 350
Ru ₂ Sn ₃	300-400	400-700	250-300
Ru ₃ Sn ₇	400-500	300-350	250-300

Il nous apparaît clairement que les investigations de calorimétrie différentielle à balayage, permettent de détecter les premiers effets thermiques liés aux interactions poudre de composé-oxygène, sans qu'il n'y ait nécessairement une prise de masse détectable par thermogravimétrie.

L'avantage de l'étude des recuits sous air est d'autoriser de longues périodes d'investigation sans mobilisation d'appareillages d'analyse thermique.

Les mécanismes réactionnels d'oxydation de ces phases sont en cours d'étude grâce à la diffraction des rayons X en temps réel et l'analyse thermique différentielle couplée à la thermogravimétrie notamment.

... ..

... ..

TABLE			
TITLE			
Year	Value	Value	Value
1970	100	100	100
1971	105	105	105
1972	110	110	110
1973	115	115	115
1974	120	120	120
1975	125	125	125
1976	130	130	130
1977	135	135	135
1978	140	140	140
1979	145	145	145
1980	150	150	150

... ..

... ..

CHAPITRE 8

**DISCUSSION
CONCLUSION**

1. $\frac{1}{2} \ln \left| \frac{x+1}{x-1} \right| + \frac{1}{2} \ln \left| \frac{x+2}{x-2} \right| + \frac{1}{2} \ln \left| \frac{x+3}{x-3} \right| + \dots$

$\frac{1}{2} \ln \left| \frac{x+1}{x-1} \right| + \frac{1}{2} \ln \left| \frac{x+2}{x-2} \right| + \frac{1}{2} \ln \left| \frac{x+3}{x-3} \right| + \dots$

Les trois diagrammes de phases des systèmes binaires Ruthénium-Silicium, Ruthénium-Germanium et Ruthénium-Etain ont été retracés grâce à l'utilisation des techniques :

- d'analyse thermique différentielle jusqu'à 1700 °C environ
- de diffraction des rayons X
- de dosage par microsonde électronique.

L'étude des systèmes binaires a été enrichie par :

- la détermination de grandeurs thermodynamiques telles que les enthalpies de formation et les capacités thermiques molaires des composés intermédiaires,
- la confirmation des structures cristallines rencontrées ainsi que leurs affinements,
- la modélisation numérique des équilibres entre phases,
- une étude préliminaire de résistance à l'oxydation de certains composés intermédiaires.

Nous avons enfin tracé les coupes isothermes à 900°C des trois systèmes ternaires Ruthénium-Silicium-Germanium, Ruthénium-Silicium-Etain et Ruthénium-Germanium-Etain

Nous présentons ici, nos observations globales à la suite des études précédentes.

VIII-1) L'évolution dans les trois systèmes binaires

Les composés intermédiaires rencontrés dans les trois systèmes binaires ainsi que leur température de fusion ou de décomposition ont été tracés en fonction de la composition atomique de silicium, de germanium et d'étain.

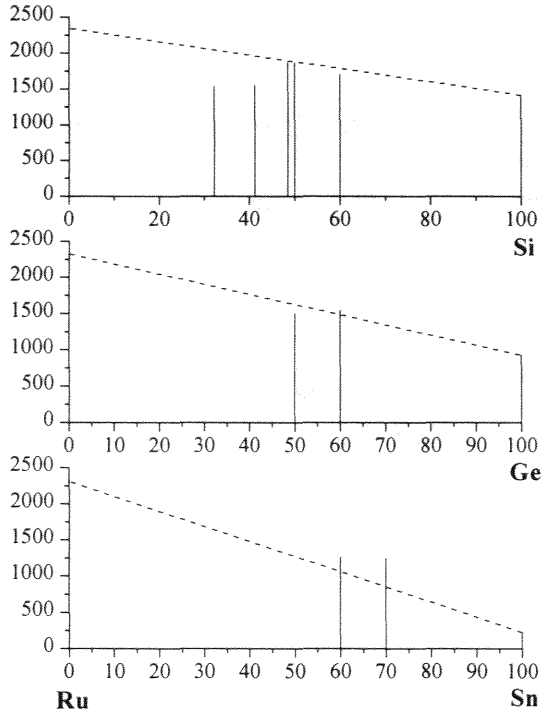


Figure VIII-1 : Compositions atomiques et températures de fusion ou de décomposition des différentes phases rencontrées dans les systèmes binaires Ru-Si, Ru-Ge et Ru-Sn. Chaque barre verticale représente une phase du système, les températures sont placées en ordonnées.

Lorsque l'on passe du silicium à l'étain, nous pouvons remarquer dans un premier temps une diminution du nombre de phases intermédiaires couplée à un appauvrissement de la composition en ruthénium de celles-ci ainsi qu'une diminution des températures de transformations solide-liquide. Il existe donc un « optimum » de comportement des éléments de la colonne du carbone vis à vis du ruthénium, aussi bien le carbone que le plomb de donnant pas de composé stable.

VIII-2) Comparaison des informations issues des affinements cristallographiques avec les résultats des dosages par microsonde

Outre les positions atomiques, les affinements cristallographiques nous renseignent sur la stœchiométrie des phase étudiées grâce aux facteurs d'occupation de chacune des positions dans la maille.

Tableau VIII-1
 Comparaison des stœchiométries des phases mesurées par dosage à la microsonde et calculées par les affinements cristallographiques (X = Si, Ge ou Sn) avec celles tirées des formules chimiques

Phase	Structure Pearson	formule chimique (at.% X)	dosages à la microsonde (at.% X)	affinements cristallographiques (at.% X)
Ru ₂ Si	<i>oP12</i>	33.3	32.1 - 32.2	37.9
Ru ₄ Si ₃	<i>oP28</i>	42.8	41.2 - 41.3	44.7
RuSi (CsCl)	<i>cP2</i>	50.0	47.1 - 48.2	49.9
RuSi (FeSi)	<i>cP8</i>	50.0	49.0 - 49.2	50.0
Ru ₂ Si ₃	<i>oP40</i>	60.0	59.0 - 59.1	60.3
RuGe	<i>cF8</i>	50.0	50.1 - 50.3	49.8
Ru ₂ Ge ₃	<i>oP40</i>	60.0	60.0 - 60.5	60.0
Ru ₂ Sn ₃	<i>tP20</i>	60.0	60.3 - 60.6	60.3
Ru ₃ Sn ₇	<i>cI40</i>	70.0	70.3 - 70.8	70.1

Globalement pour les systèmes Ruthénium-Germanium et Ruthénium-Etain, les compositions des différentes phases déterminées par les deux méthodes semblent relativement comparables aux stœchiométries calculées à partir des formules chimiques.

Quant aux alliages composés de ruthénium et de silicium, les dosages par microsonde électronique nous ont indiqué des concentrations atomiques de silicium systématiquement inférieures de 1 à 2 % de celles déduites des compositions telles que préparées. L'utilisation de différents programmes de correction (ZAF ou PAP) ne nous a pas permis de résoudre ce problème. Il semble que les effets de matrice rencontrés pourraient être induits par la nature semi-conductrice des matériaux envisagés, ces effets, rencontrés aussi lors des dosages des alliages de germanium, n'étant pas ou peu corrigés par les programmes utilisés.

L'utilisation d'un composé intermédiaire (Ru₂Si₃) comme étalon a permis de minimiser ces écarts par rapport à la stœchiométrie «attendue» d'après la formule chimique mais ne résout en rien le problème de la détermination de la composition atomique exacte des phases. En effet nous ne connaissons pas la composition propre de la phase Ru₂Si₃. Une étude plus poussée est en cours sur la forme des pics obtenus en microsonde et sur la mesure des intensités de rayonnements, non plus par mesure de la hauteur maximale du pic (mode pic) mais par intégration de la totalité du pic (mode intégral).

Il est à noter que pour les phases de la région riche en ruthénium (Ru₂Si et Ru₄Si₃), les affinements structuraux semblent surévaluer la teneur en silicium alors que les résultats tendent à devenir quasiment égaux quand la teneur de silicium atteint 50 at.%. et que ceci n'est pas semble-t-il lié directement à la complexité de la maille. De telles anomalies sont aussi en cours d'examen plus approfondis.

Il apparaît, au vu de cette confrontation que la détermination stricte de la stœchiométrie d'une phase est moins immédiate qu'il n'y paraît. Aucune des techniques invoquées n'est à l'abri d'une incertitude de détermination. Quant à la composition massique initiale qui peut-être déterminée avec une incertitude relative du 1/10000 elle ne garantit pas non plus une

stœchiométrie de phase avec la même précision. Indépendamment des pertes de masse lors de la formation de l'alliage, il peut se manifester des hétérogénéités dans le produit de synthèse. Une seconde phase présente en faible quantité passant inaperçue en diffraction des rayons X ou à la microsonde peut alors introduire une incertitude quant à la stœchiométrie réelle comparée à celle déduite des pesées.

Il se pose alors le problème de seuil de détection des phases présentes en petites ou très petites proportions.

VIII-3) Les relations entre les différentes grandeurs physiques observées dans ces systèmes

Le tableau VIII-2 résume les grandeurs caractéristiques mesurées lors de la présente étude, ces grandeurs ont été obtenues par des investigations thermiques, calorimétriques et mécaniques.

Tableau VIII-2

Phase	type de décomposition	T (°C) décomposition	$-\Delta_f H^0$ en kJ/mole d'atomes	Contraction (%)	Dureté Vickers \blacklozenge en kg/mm ² (écart-type)
Ru ₄ Si ₃	péritectique	1560	45.3#	21.97	--
RuSi (CsCl)	congruence *	1870 *	56.5	22.7	1439 (35)
RuSi (FeSi)	congruence *	1870 *	--	26.5	1439 (35)
Ru ₂ Si ₃	congruence	1710	49.2	21.8	1503 (13)
RuGe	congruence	1500	29.5	21.42	1012 (23)
Ru ₂ Ge ₃	congruence	1551	33.5	20.72	1033 (78)
Ru ₂ Sn ₃	péritectique	1266	21.6	12.74	637 (106)
Ru ₃ Sn ₇	congruence	1257	23.7	11.4	685 (9)

enthalpie de formation à 1232 °C, en référence au ruthénium et silicium solides à cette température

\blacklozenge mesurées avec une indentation comprise entre 0.5 et 0.6 N, moyennes sur trois mesures

* tiré de [76Sav] en l'absence d'informations ultérieures,

Les figures VIII-2 (a-f) représentent les évolutions de ces différentes grandeurs les unes en fonction des autres.

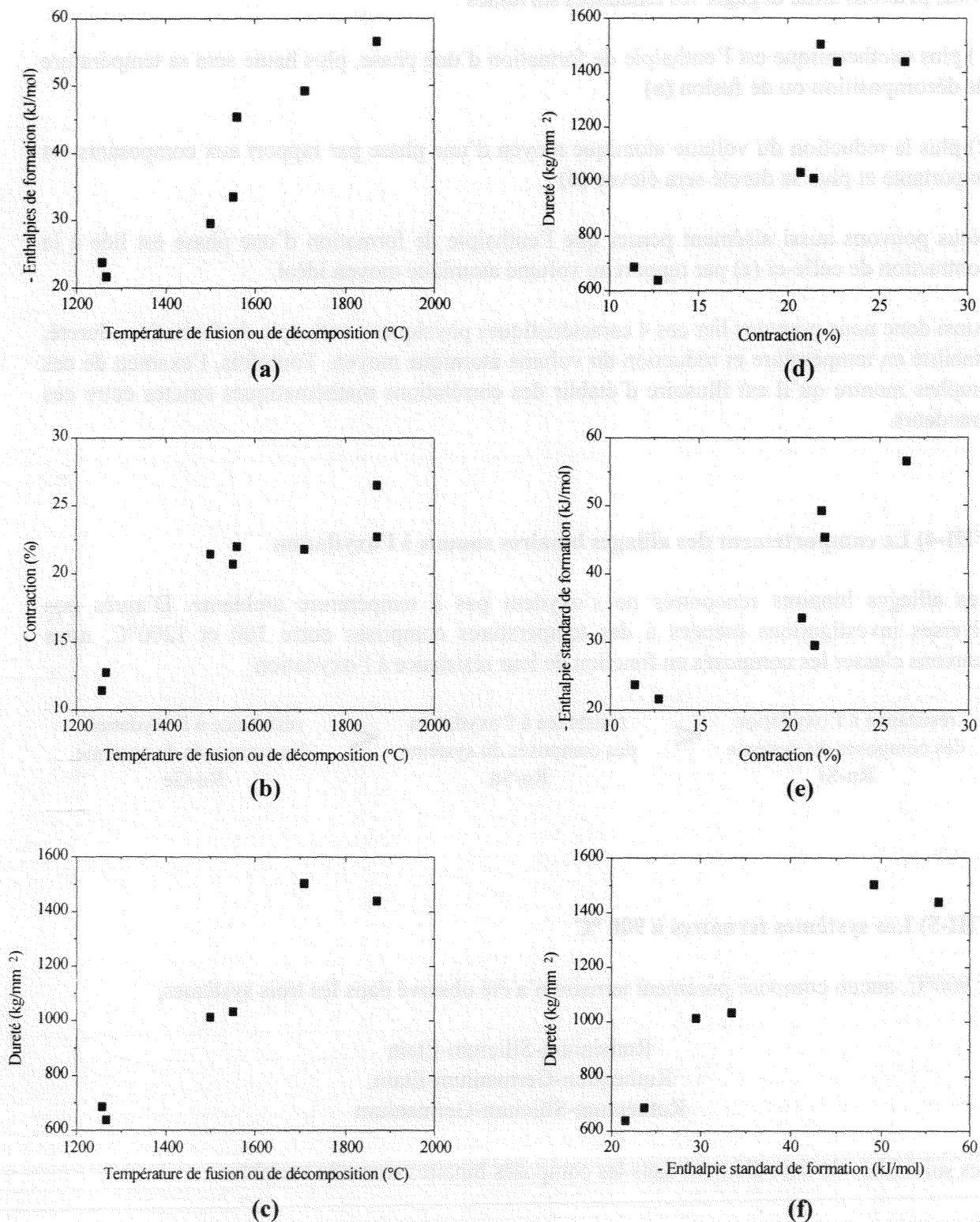


Figure VIII-2(a-f) : Valeurs du tableau VIII-2 : Enthalpies standards de formation, température de fusion ou de décomposition, dureté et contraction, tracées les unes en fonction des autres.

Nous pouvons ainsi dégager les tendances suivantes :

1) plus exothermique est l'enthalpie de formation d'une phase, plus haute sera sa température de décomposition ou de fusion (**a**)

2) plus la réduction du volume atomique moyen d'une phase par rapport aux composants est importante et plus sa dureté sera élevée (**d**)

Nous pouvons aussi aisément penser que l'enthalpie de formation d'une phase est liée à la contraction de celle-ci (**e**) par rapport au volume atomique moyen idéal.

Ainsi donc nous pouvons lier ces 4 caractéristiques physiques : enthalpie de formation, dureté, stabilité en température et réduction du volume atomique moyen. Toutefois, l'examen de ces graphes montre qu'il est illusoire d'établir des corrélations mathématiques strictes entre ces grandeurs.

VIII-4) Le comportement des alliages binaires soumis à l'oxydation

Les alliages binaires rencontrés ne s'oxydent pas à température ambiante. D'après nos diverses investigations menées à des températures comprises entre 100 et 1200°C, nous pouvons classer les composés en fonction de leur résistance à l'oxydation

$$\begin{array}{ccccc} \text{résistance à l'oxydation} & < & \text{résistance à l'oxydation} & < & \text{résistance à l'oxydation} \\ \text{des composés du système} & & \text{des composés du système} & & \text{des composés du système} \\ \text{Ru-Si} & & \text{Ru-Sn} & & \text{Ru-Ge} \end{array}$$

VIII-5) Les systèmes ternaires à 900 °C

A 900°C, aucun composé purement ternaire n'a été observé dans les trois systèmes,

Ruthénium-Silicium-Etain
Ruthénium-Germanium-Etain.
Ruthénium-Silicium-Germanium

Les solubilités de tiers élément dans les composés binaires sont très variables :

- * apparemment inexistantes dans le cas du système Ruthénium-Silicium-Etain
- * faibles à moyennes dans le système Ruthénium-Germanium-Etain
- * permettant des substitutions totales dans le cas de $\text{RuSi}_{(1-x)}\text{Ge}_x$ ou $\text{Ru}_2\text{Si}_{(3-x)}\text{Ge}_x$

Ceci est cohérent avec le comportement des systèmes binaires correspondants (Annexe 14)

Silicium-Etain : laissant apparaître une absence de solubilité réciproque,
Germanium-Etain : donnant des solubilités très limitées et
Silicium-Germanium : présentant une solution solide continue.

La présence du ruthénium ne modifie pas sensiblement ces comportements.

VIII-6) Bilan global

Notre travail fait progresser de façon sensible la connaissance des systèmes binaires Ruthénium-Silicium, Ruthénium-Germanium et Ruthénium-Etain et des systèmes ternaires Ruthénium-Silicium-Etain, Ruthénium-Germanium-Etain, Ruthénium-Silicium-Germanium. Nous apportons, en plus d'une révision des diagrammes binaires, des caractéristiques thermodynamiques qui n'avaient à notre connaissance, pour la plupart, pas encore été déterminées jusqu'à présent, ainsi que les affinements cristallographiques des phases rencontrées. Nos études préliminaires des comportements à l'oxydation montrent clairement des domaines de températures dans lesquels ces composés sont immunes. Elles posent aussi quelque problème quant à la stabilité relative du ruthénium et de son oxyde en présence d'autres phases. Pour ce qui concerne les systèmes ternaires, nous apportons ici les tout premiers résultats.

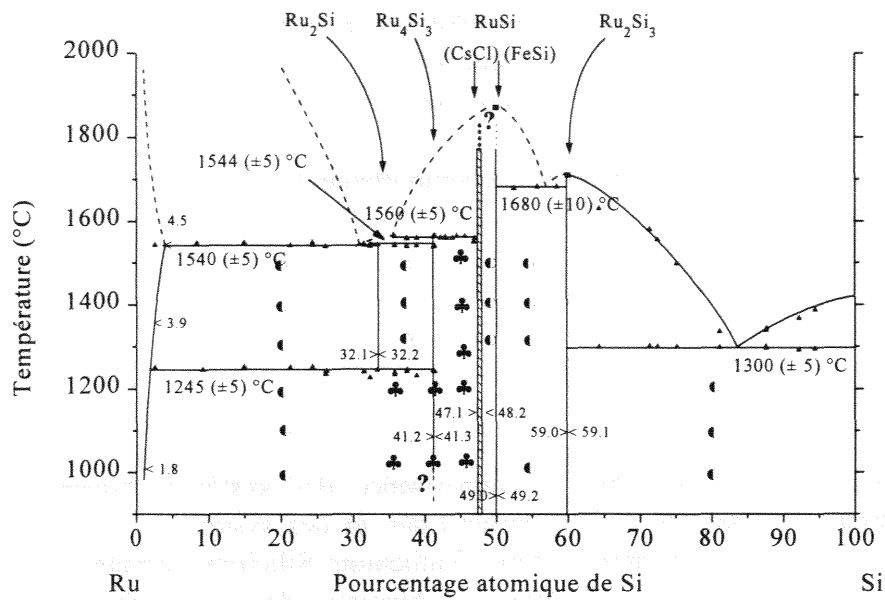
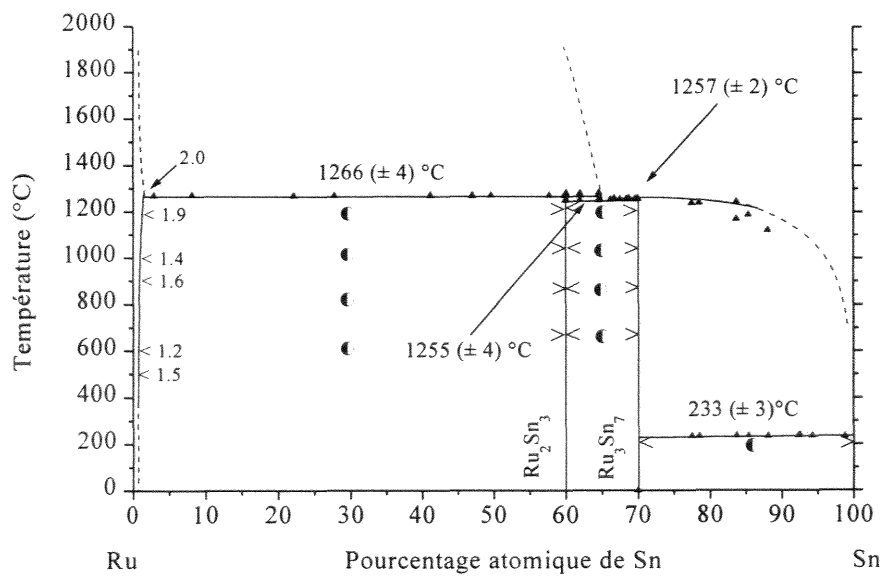
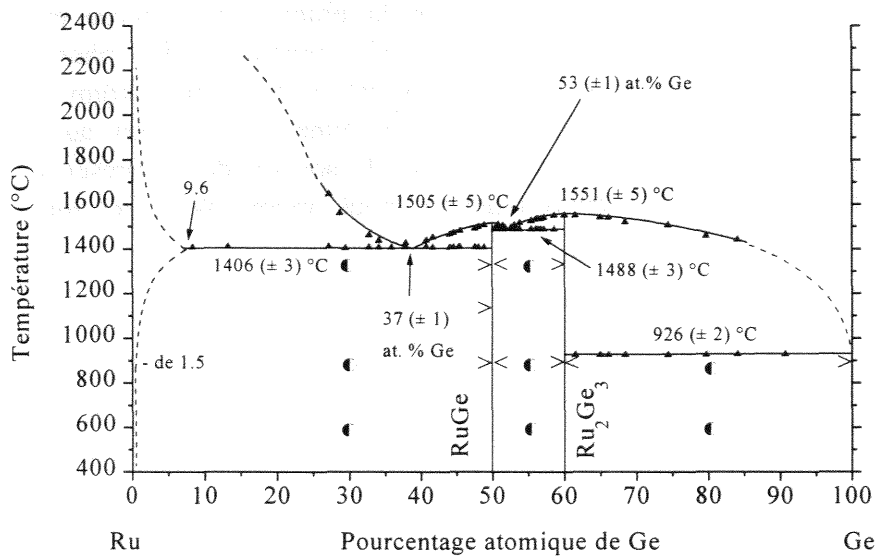


Fig VIII-3 : Comparaison des systèmes Ru-Si, Ru-Ge et Ru-Sn retracés à l'issue de ce travail



REFERENCES

BIBLIOGRAPHIQUES

RESEARCH
BIBLIOGRAPHY

- 44Wal H.J. Wallbaum : *Naturwiss.*, 1944, 32, 76
- 47Nia O. Nial : *Svensk Kem. Tidskr.* , 1947, 59, 165-183
- 51Bud J. H. Buddery et A. J. E. Welch : *Nature*, 1951, 167, 362.
- 57Kor W. L. Korst, L. N. Finnie et A. W. Searcy : *J. Phys. Chem.*, 1957, 61, 1541-43.
- 57Rei G. Reinacher : *Rev. Métallurgie*, 1957, 54, 321
- 59Aro B. Aronsson, J. Åselius et E. Stenberg : *Nature* ,1959, 183, 1318-1319
- 60Wei G. Weitz, I. Born et E. Hellner : *Z. Metallkunde*, 1960, 51, 238-
- 61Aro B. Aronsson et J. Åselius : *Acta Chem. Scand.*, 1961, 15, 1571-1574.
- 62Fin L. N. Finnie : *J. Less-Comm. Met.*: 1962, 4, 24-34
- 62Rau E. Raub et W. Fritzsche : *Z. Metallkunde*, 1962, 53, 779-781
- 62Sea A. W. Searcy et L.N. Finnie : *J. Am. Ceram. Soc.*, 1962, 45(6), 268-273.
- 63Sch O. Schwomma, H. Nowotny et A. Wittman : *Monatshefte für Chemie*, 1963, 94, 681-685
- 64Sch O. Schwomma, H. Nowotny et A. Wittman : *Monatshefte für Chemie*, 1964,95, 1538-43
- 65Obr W. Obrowski : *Metallwis und Techn.*, 1965, 19(7), 741-742
- 68Eng I. Engström et T. Johnsson : *Arkiv för Kemi*, 1968, 30(13), 141-147.
- 69Now H. Nowotny : *Proceedings of the Institute for Advanced Study on the Chemistry of Extended Defects in non-Metallic Solids*, avril 1969, Scottsdale-Arizona-USA
- 69Rie H. M. Rietveld : *J. Appl. Cryst.*,1969, 2, 65-71
- 69Van A. Van der Auwera-Mahieu, R. Peeters, N. S. McIntyre et J. Drowart : *Faraday Transactions*, 1969, 809-816
- 70Col J. W. Colby : *Magic IV, A Computer Program For Quantitative Electron Microprobe Analysis*, Bell Telephone Laboratories Pennsylvania, 1970
- 70Eng I. Engström : *Acta Chem. Scand.* , 1970, 24(4), 1466-68
- 72Cha T. G. Chart : *A critical assessment of thermochemical data for transition metal-silicon systems*, NPL report, 1972
- 72Flu R. Flükiger, *Thèse n° 1570*, Université de Genève - Suisse
- 73Cha T. G. Chart : *High Temperatures High Pressures*, 1973, 5, 241-252.
- 73Hul R. Hultgren, P.D. Desai, D.T. Hawkins, M. Gleiser, K.K. Kelley et D.D. Wagman, *Selected Values of the Thermodynamic Properties of Elements*, American Society for the Metals, Metals Park, OH, 1973
- 74Isr P. Israiloff et H. Völlenke : *Monatshefte für Chemie*, 1974, 105, 1313-1321.
- 74Pou D. J. Poutcharovsky et E.Parthé : *Acta Cryst.*, 1974, B30, 2692-2696.
- 74Völ H. Völlenke : *Monatshefte für Chemie*, 1974, 105, 1217-1227
- 74Yun M. S. Yunusov et N. A. Tursunov : *Sov. Phys. Semicond.*: 1974, 8(6), 744-747
- 75And S. Anderson, C. Leygraf et T. Johnsson : *J. Solid State. Chem.*, 1975, 14, 78-84
- 75Pou D. J. Poutcharovsky, K. Yvon et E.Parthé : *J. Less-Common Metals*, 1975, 40, 139-144
- 76Sus C. P. Susz, *Thèse n°1758*, 1976, Université de Genève - Suisse
- 77Gac J. C. Gachon : *Thèse d'Université*, 1977, Université de Nancy 1, France
- 77Yvo K. Yvon, W. Jeischko et E. Parthé : *J. Appl. Cryst.*, 1977, vol 10, 73-74
- 78Sav E. Savitsky, V. Polyakova , N. Gonina et N. Roshan : *Physical Metallurgy of Platinum Metals*; Mir Publishers, 1978

- 80Jor J. L. Jorda, *Thèse n°1934*, 1980, Université de Genève - Suisse
- 80Sus C. P. Susz, J. Muller, K. Yvon et E. Parthé : *J. Less-Common Metals*, 1980, 71, P1-P8
- 81Gac J. C. Gachon, M. Notin et J. Hertz : *Thermochim. Acta*, 1981, 48, 155-164.
- 81Mac E. S. Machlin : *Calphad*, 1981, 5, 1-17.
- 81Nie A. K. Niessen, F. R. De Boer : *J. Less-Comm. Met*, 1981, 82, 75-80
- 82Cun C. Cunat and J. Charles: *Mémoires et Etudes Scientifiques, Revue de Métallurgie* - Avril 1982, 177-187
- 82Dit D. A. Ditmars, S. Ishihara, S.S. Chang, G. Bernstein et E.D. West : *J. Res.N.B.S.*, 1982, 87, 159-163.
- 82Don D. Donoval, L. Stolt, H. Norde, J. de Sousa Pires, P. A. Tove et C.S. Petersson : *J. Appl. Phys.*, 1982, 53(7), 5352-5353
- 82Pet C. S. Petersson, J. E. E. Baglin, J. J. Dempsey, F. M. d'Heurle et S. J. La Placa : *J. Appl. Phys.*, 1982, 53(7), 4866-4883.
- 82You R. A. Young et D. B. Wiles : *J. Appl. Cryst.*, 1982, 15, 430-438
- 83Cah *Physical Metallurgy*, part 1, R.W. Cahn et P. Haasen editors, North-Holland Physics Publishing, 1983
- 83Gac J. C. Gachon et J. Hertz : *CALPHAD*, 1983, 7(1), 1-12
- 83Gel C. D. Gelatt Jr., A. R. Williams et V. L. Moruzzi : *Phys. Rev.*, 1983, B27, 2005-2013.
- 83Lup C. H. P. Lupis : *Chemical Thermodynamics of Materials*, North Holland, 1983
- 84Lun T. Lundström : *J. Less-Common Met.*, 1984, 100, 215-228
- 84Pas A. Pasturel, P. Hicter, F. Cyrot-Lackmann : *Physica B*, 1984, 124, 247-250.
- 84Pou J. L. Pouchou, F. Pichoir : *Rech. Aérop.*, 1984, 3, 167-192.
- 85Heu F. M. d'Heurle, R. D. Frampton, E. A. Irene, H. Jiang et C. S. Petersson : *Appl. Phys.Lett.*, 1985, 47(11), 1170-1172
- 85Sch L. Schellenberg, J. L. Jorda et J. Muller : *J. Less-Common Met.*, 1985, 109, 261-274.
- 85Zur A. Zur, T. C. McGill et M-A. Nicolet : *J. Appl. Phys*, 1985, 57(2), 600-603
- 86Cha Y. S. Chang, J. J. Chu et L. J. Chen : *Mat. Res. Soc. Symp. Proceedings*, 1986, 54, 57-62
- 86Gac J. C. Gachon, Thèse d'Etat : 1983
- 87Dhe F. M. d'Heurle : *Thin Solid Films*, 1987, 151, 41-50
- 87Fra R. D. Frampton, E. A. Irene et F. M. d'Heurle : *J. Appl. Phys.*, 1987, 62(7), 2972-2980
- 88Boe F. R. de Boer, R. Boom, W.C.M. Mattens, A.R. Miedema et A.K. Niessen : *Cohesion in Transition Metals Alloys*, North-Holland, Amsterdam, 1988.
- 88Dun T. M. Duncan et D. M. Hamilton : *J. Mater. Res.*, 1988, 3(5), 943-950
- 88Gac J. C. Gachon : *J. Phys. Chem. Solids*, 1988, 49, 435-440
- 88Mof W. G. Moffatt : *The Handbook of binary phase diagrams*, Genium Publishing Corporation, Schenectady, New-York 12303 USA, 1988
- 88Sch L. Schellenberg : *Thèse n° 2295*, Université de Genève - Suisse
- 88Top L. Topor et O. J. Kleppa : *Z. Metallkd*, 1988, 79, 623-628.
- 88Wei F. Weitzer, P. Rogl et J.C. Schuster : *Z. Metallkde*, 1988, 79(3), 154-156.
- 89Ber R. Berkane, *Thèse d'Université*, 1989, Université de Nancy 1, France
- 89Ebe J. P. Eberhart : *Analyse structurale et chimique des matériaux*, 1989, Dunod
- 89Hel E. Hellstern, H. J. Fecht, Z. Fu et W. L. Johnson : *J. Mater. Res.*, 1989, 4(6), 1292-1295

- 90Cha Y. S. Chang et M. L. Chou : *J. Appl. Phys.*, 1990, 68(5), 2411-2414
- 90Des V. M. Deshpande, K. Ramnarayan et C. S. Narasimhan : *J. Catalysis*, 1990, 121, p 165-182
- 90Mas T.B. Massalski, L.H. Bennett, J.L. Murray, H.(Baker eds), *Binary AlloyPhase diagrams*, American Society of Metals International, Metals Park, OH, 1990
- 90Sch M. E. Schlesinger : *Chem. Rev.*, 1990, 90, 607-628
- 91Coq B. Coq, A. Bittar, R. Dutartre et F. Figueras : *J. Catalysis*, 1991, 128, p 275-286
- 91Din A.T. Dinsdale : *CALPHAD*, 1991, 15(4), 319-425.
- 91JCP JCPDS-ICDD, 1991.
- 91Jun W.G. Jung, O.J. Kleppa : *J. Less-Common Met.*, 1991, 169, 93-103.
- 91Oht T. Ohta : *Proc. Int. Conf. Therm. 11th*, 1991, 74-77
- 91Pec P. Pécheur; et G. Toussaint : *Phys. Let. A*, 1991, 160, 193-196
- 91Vin C. B. Vining, J. A. McCormack, A. Zoltan et L. D. Zoltan : *Am. Inst. Phys. Conference Proceedings*, 1991, 217(1), 458-463
- 92Cha J. Charles, M. Notin, M. Rahmane et J.Hertz : *J. Phase Equilibria*, 1992, 13(5), 497-505
- 92Eva M. Evain : *U-Fit program*, I.M.N. Internal Report, Nantes (France), 1992.
- 92Gac J.C. Gachon, N. Selhaoui, B. Aba et J. Hertz : *J. Phase Equilibria*, 1992, 13(5), 506-511
- 92Nic G. Nichterwitz, H. Oppermann et W. Reichelt : *Z. anorg. allg. Chem.*, 1992, 615, 61-65
- 92Sel N. Selhaoui, J.C. Gachon et J.Hertz : *Met. Transactions B*, 1992, 23B, 815-819.
- 92Win D. L. Windt, R. Hull et W. K. Waskiewicz : *J. Appl. Phys.*, 1992, 71(6), 2675-2678
- 93Bor G. Borzone, N. Parodi, R. Ferro, M. Gambino et J. P. Bros : *JALCOM*, 1993, 201, 17-22
- 93Bou N. Boutarek et R. Madar : *Appl. Surf. Sc.*, 1993, 73, 209-213
- 93Bzo A. Bzowski, T. K. Sham, B. X. Yang et J. M. Chen : *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1993, 32(2), 746-748
- 93Fle J. P. Fleurial et A. Borshchevsky : *Proc. Int. Conf. Therm. 12th*, 1993, 236-241
- 93Got U. Gottlieb, O. Laborde, A. Rouault et R. Madar : *Appl. Surf. Sc.*, 1993, 73, 243-245
- 93Kub O. Kubaschewski, C.B. Alcock et P.J Spencer. : *Materials Thermochemistry*, 6th edition, Pergamon Press, 1993, 180-181.
- 93Oht T. Ohta, A. Yamamoto, T. Tanaka, Y. Sawade, K. Kamisako et T. Horigome : *Proc. Int. Conf. Therm. 12th*, 1993, 303-306
- 93Paf M. T. Paffett, A. D. Logan et T. N. Taylor : *J. Phys. Chem.*, 1993, 97, 690-6957
- 93Pal A. Palenzona, P. Manfrinetti : *JALCOM*, 1993, 201, 43-47
- 93Tak H. Takizawa, P. F. Mo, T. Endo et M. Shimada : *Proc. Int. Conf. Therm. 12th*, 1993, 299-302
- 93Wan H. Wang, R. Lück, B. Predel : *Z. Metallkd*, 1993, 84, 230-236
- 94Bor A. Borshchevsky et J. P. Fleurial : *J. Cryst. Growth.*, 1994, 137, 283-288
- 94Gou A. Goursot, L. Pedocchi et B. Coq : *J. Phys. Chem.*, 1994, 98, 8747-8751
- 94Ner G. Neri, R. Pietropaolo, S. Galvagno, C. Milone et J. Schwank : *J. Chem. Soc. Faraday. Trans.*, 1994, 90(18), 2803-2807
- 94Saw Y. Sawade, T. Ohta, A. Yamamoto, T. Tanaka et K. Kamisako : *Proc. Int. Conf. Therm. 13th*, 1994, 99-104
- 94Sel N. Selhaoui, J.C. Gachon et J.Hertz : *JALCOM*, 1994, 204, 157-164.
- 94Uga M. Ugajin et A. Itoh : *JALCOM*, 1994, 213/214, 369-371

- 94Vas V. Vassiliev, M. Mathon, M. Gambino et J. P. Bros : *JALCOM*, 1994, 215, 141-149
- 95Bar I. Barin: *Thermochemical Data of Pure Substances*, third edition, part 1 and 2, VCH, Weinheim, Germany, 1995.
- 95Gam M. Gambino, J. P. Bros, V. Vassiliev, F. Sommer, G. Borzone, N. Parodi, G Cacciamani et R. Ferro : *Pure & Appl. Chem.*, 1995, 67(11), 1831-1838
- 95Gme E. Gmelin et St. M. Sarge : *Pure & Appl. Chem.* , 1995, 67(11), 1789-1800
- 95Gör K. Göransson, I. Engström et B. Noläng : *JALCOM*, 1995, 219, 107-110.
- 95Gou A. Goursot, L. Pedocchi et B. Coq : *J. Phys. Chem.*, 1995, 99, 12718-12722
- 95Hod D. R. Hodgson : *J. Mat. Sc. Lett*, 1995, 14, 275
- 95Mah K. Mahdouk : *Thèse d'Université*, 1995, Université de Nancy 1, France
- 95Not M. Notin, J. Mejbar, A. Bouhajib, J. Charles, J. Hertz : *JALCOM*, 1995, 220, 62-75.
- 95Pal1 A. Palenzona et P. Manfrinetti: *JALCOM*, 1995, 220, 157-160
- 95Pal2 A. Palenzona et P. Manfrinetti: *JALCOM*, 1995, 221, 157-160
- 95Pic A. Piricilli, Y. Pouilloux, S. Pronier et J. Barrault : *Bull. Soc. Chim. Fr.* , 1995, 132, 1109-1117
- 95Sol O. L. Sologub, Y. M. Prots, P. S. Salamakha, O. I. Bodak et J. Stepn-Damm : *Polish J. Chem.*, 1995, 69, 423-426
- 96Arb J. W. Arblaster : *Plat. Met. Review*, 40(2), 62-63
- 96Har K. D. M. Harris, M. Tremayne : *Chem. Mater.*, 1996, 8, 2554-2570
- 96Mah K. Mahdouk et J. C. Gachon : *Journal of Phase Equilibria*, 1996, 17(3), 218-227
- 96Mor1 A.V. Morozkin, Yu. D. Seropegin et O.I. Bodak : *JALCOM*, 1996, 234, p 143-150.
- 96Mor2 A.V. Morozkin et Yu. D. Seropegin : *JALCOM*, 1996, 237, p 124-138.
- 96Ner G. Neri, L. Mercadante, C. Milone, R. Pietropaolo et S. Galvagno : *J. Mol. Catal. A*, 1996; 108,41-50
- 96Pou Y. Pouilloux, A. Piricilli et J. Barrault : *J. Mol. Catal. A*, 1996, 108, 95-105
- 96Sal P. Salamakha, O. Sologub, O. Bodak et J. Stepien Damm : *Polish J. Chem.*, 1996, 70, 708-711
- 96Vek J. van Ek, P. E. A. Turchi et P. A. Sterne : *Phys. Rev. B*, 1996, 54(11), 7897-7908
- 97Bus B. Buschinger, C. Geibel, J. Diehl, M. Weiden, W. Guth, A. Wildbrett, S. Horn et F. Steglich : *JALCOM*, 1997, 256, 57-60
- 97Che P. Y. Chevalier, E. Fischer, B. Cheynet, A. Rivet et G. Cénérino : *J. Chim. Phys.*, 1997, 94, 849-860
- 97Klu P. Kluson et L. Cerveny : *Chem. Listy*, 1997, 91, 100-104
- 97Lom M. Lomello-Tafin, P. Galez, J.C. Gachon, P.Feschotte et J.L.Jorda : *JALCOM*, 1997, 257, 215-223
- 97Mah K. Mahdouk, K. Elaissaoui, J. Charles, L. Bouriden et J. C. Gachon : *Intermetallics*, 1997, 5, 111-116
- 97Mes S. Meschel et O. J. Kleppa : accepté par *Thermochimica Acta*
- 97Mor A.V. Morozkin, Yu. D. Seropegin, A. V. Gribano et J. M. Baraktova : *JALCOM*, 1997, 256, 175-191
- 97Sal P. Salamakha, D. Demchenko et J. Stepien Damm : *JALCOM*, 1997, 260, L1-L3
- 97Tah K. Tahara, E. Nagahara, Y. Itoi, S. Nishiyama, S. Tsuruya et M. Masai : *Applied Catalysis Letters*, 1997, 154-75-86
- 97Wol W. Wolf, G. Bihlmayer et S. Blügel : *Phys. Rev B*, 1997, 55(11), 6918-6926

ANNEXES

Tableau A-1
Données cristallographiques rencontrées pour les phases du système Ruthénium-Silicium

Phase	Structure	Isotype	G. Espace	a (nm)	b (nm)	c (nm)	Référence
RuSi ₂							[44Wal]
Ru ₃ Si ₂							[51Bud]
Ru ₂ Si	orthorhombique	anti PbCl ₂	Pnma	0.527	0.400	0.741	[59Aro]
Ru ₂ Si	orthorhombique	anti PbCl ₂	Pnma				[61Aro]
Ru ₂ Si	orthorhombique	anti PbCl ₂	Pnma	0.52835	0.40044	0.74186	[88Wei]
Ru ₅ Si ₃				0.5246	0.9815	0.4023	[70Eng]
Ru ₅ Si ₃	orthorhombique	Rh ₅ Ge ₃	Pbam	0.5246	0.9819	0.40236	[88Wei]
Ru ₄ Si ₃	orthorhombique		Pnma	0.5194	0.4022	1.7134	[68Eng]
Ru ₄ Si ₃	orthorhombique		Pnma	0.51872	0.40239	1.71584	[88Wei]
RuSi	cubique	CsCl		0.290			[51Bud]
RuSi	cubique	CsCl		0.2909			[57Kor]
RuSi	cubique	CsCl	Pm3m	0.29073			[88Wei]
RuSi	cubique	CsCl		0.29125			[95Gör]
RuSi	cubique	FeSi		0.470			[51Bud]
RuSi	cubique	FeSi		0.473			[57Kor]
RuSi	cubique	FeSi		0.4703			[61Fin]
RuSi	cubique	FeSi	P2 ₁ 3	0.47075			[88Wei]
RuSi	cubique	FeSi		0.470061			[95Gör]
Ru ₂ Si ₃	orthorhombique	Mn ₁₁ Si ₉ Ru ₂ Ge ₃		0.553	1.106	0.8952	[73Isr]
Ru ₂ Si ₃	orthorhombique		Pbcn	1.1057	0.8934	0.5533	[75Pou]
Ru ₂ Si ₃	orthorhombique	Ru ₂ Ge ₃	Pbcn	1.10678	0.89512	0.55339	[88Wei]
Ru ₂ Si ₃	tétraгонаle			0.552		0.446	[51Bud]
Ru ₂ Si ₃	tétraгонаle			1.107		0.895	[63Sch]
Ru ₂ Si ₃	tétraгонаle	Ru ₂ Sn ₃	P 4c2				[75Pou]

Tableau A-2
Données cristallographiques rencontrées pour les phases du système Ruthénium-Germanium

Phase	Structure	Isotype	G. Espace	a (nm)	b (nm)	c (nm)	Référence
RuGe ₂	tétraгонаle	RuSi ₂					[44Wal]
RuGe	cubique	FeSi	P213	0.48449			[62Rau]
Ru ₂ Ge ₃	tétraгонаle	Ru ₂ Si ₃		0.5709		0.4650	[62Rau]
Ru ₂ Ge ₃	tétraгонаle	Ru ₂ Si ₃		1.1405		0.927	[63Sch]
Ru ₂ Ge ₃	orthorhombique	Mn ₁₁ Si ₉	Pnca	0.5718	1.1436	0.924	[74Völ]
Ru ₂ Ge ₃ α	orthorhombique	Ru ₂ Ge ₃	Pbcn	1.1436	0.9238	0.5716	[74Pou] [75Pou]
Ru ₂ Ge ₃ β	tétraгонаle	Ru ₂ Sn ₃	P 4c2	0.573911		0.995217	[75Pou]

Tableau A-3
Données cristallographiques rencontrées pour les phases du système Ruthénium-Etain

Phase	Structure	Isotype	G. Espace	a (nm)	b (nm)	c (nm)	Référence
RuSn ₂	tétraгонаle	Al ₂ Cu	I4/mcm	0.6389		0.5693	[64Sch]
Ru ₃ Sn ₇	cubique	Ru ₃ Sn ₇	Im3m	0.9351			[47Nia] [64Sch]
Ru ₂ Sn ₃	tétraгонаle	Ru ₂ Si ₃	P 4c2	0.6172		0.9915	[64Sch]
Ru ₂ Sn ₃	tétraгонаle	Ru ₂ Sn ₃	P 4c2	0.6178		0.9916	[74Pou] [75Pou]

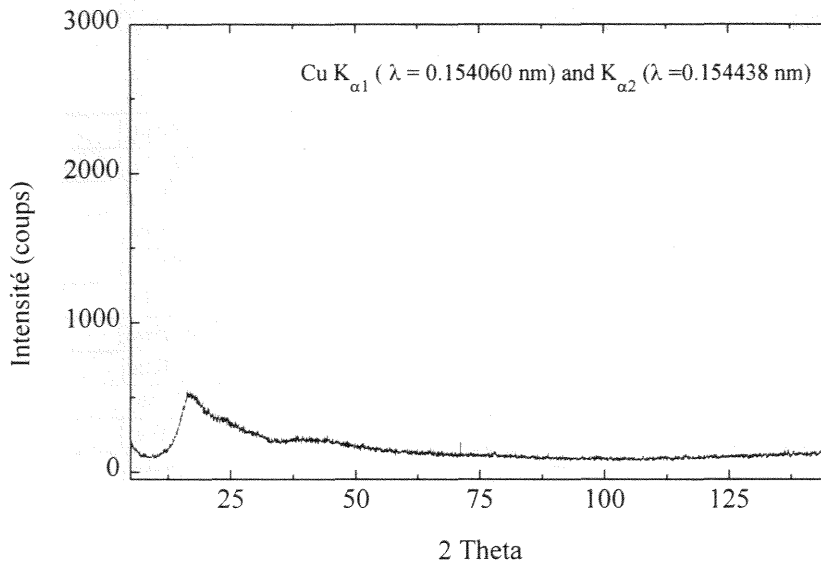
Spectres de diffraction des rayons X du scotch et de la pâte à modeler

Figure A-1 : Spectre de diffraction des rayons X du scotch

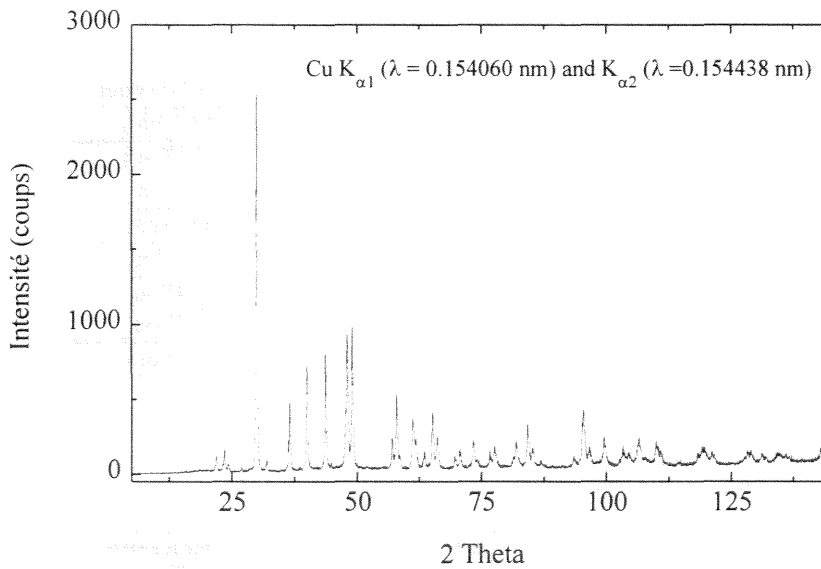


Figure A-2 : Spectre de diffraction des rayons X de la pâte à modeler

Changement de référence dans l'expression d'une enthalpie de formation

Lors de la détermination des enthalpies de formation, les comparaisons et discussions des grandeurs mesurées ne peuvent se faire qu'à partir du moment où ces grandeurs sont toutes exprimées à partir des mêmes références, c'est-à-dire des mêmes états d'équilibre des éléments purs à la température de réaction. Lors de déterminations d'enthalpies de formation par calorimétrie, nous n'avons pu, pour les 7 phases étudiées, nous référer aux mêmes états d'équilibre des éléments constitutifs (cf tableau suivant), ceci en raison de la large gamme de températures de fusion des composants purs d'une part et du choix les températures de manipulation (T réaction) d'autre part.

Tableau A-4
Etats d'équilibre des éléments purs aux températures de mesure des enthalpies de formation

Phases	X	T fusion de X (K)	T réaction (K)	Etat de Ru à T réaction	Etat de X à T réaction
$Ru_{0.57}Si_{0.43}$	Si	1685	1505	solide	solide
$Ru_{0.5}Si_{0.5}$	Si	1685	1515	solide	solide
$Ru_{0.4}Si_{0.6}$	Si	1685	1704	solide	liquide
$Ru_{0.5}Ge_{0.5}$	Ge	1210.4	1173	solide	solide
$Ru_{0.4}Ge_{0.6}$	Ge	1210.4	1173	solide	solide
$Ru_{0.4}Sn_{0.6}$	Sn	505.6	1173	solide	liquide
$Ru_{0.3}Sn_{0.7}$	Sn	505.6	1173	solide	liquide

Les valeurs des enthalpies pour les corps purs dans leur état d'équilibre de référence nous sont données par la littérature [95Bar].

Sous une pression donnée, à la température de fusion du corps pur, l'enthalpie de fusion est la différence entre l'enthalpie du corps pur liquide et l'enthalpie du corps pur solide à cette température.

Pour une température supérieure à la température de fusion du corps pur, l'enthalpie de fusion peut-être néanmoins obtenue par la différence entre l'enthalpie du liquide et l'enthalpie, extrapolée, du solide.

Pour $T > T_{\text{fusion}}$

$$H_{\text{solide, extrapolée}} \approx H_{\text{solide, Tf}} + C_{p,(\text{solide, Tf})} \cdot (T - T_{\text{fusion}})$$

De plus, la capacité thermique molaire du liquide peut être en première approximation assimilée à une constante et l'enthalpie du liquide est une fonction linéaire de la température.

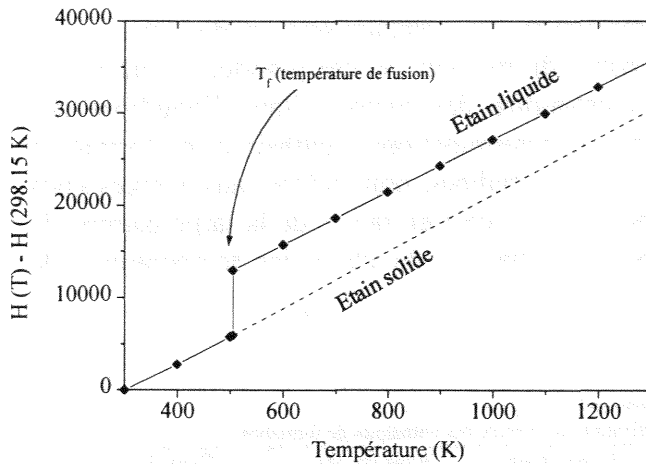


Figure A-3 : Enthalpie de l'étain pur en fonction de la température (K), les valeurs de la littérature sont représentées par des \blacklozenge , les pointillés représentent l'enthalpie extrapolée de l'étain pur solide. L'enthalpie de fusion est donc représentée par la différence d'ordonnées à chaque température entre les deux courbes.

Equation de l'enthalpie de fusion du **silicium** pour une température supérieure à $T_f = 1685\text{K}$:

$$\begin{aligned} H_{\text{solide}} &= H_{1685,\text{solide}} + C_{p1685,\text{solide}} \cdot (T-1685) &&= 35981 + 29.199 \cdot (T-1685) \text{ J/mol} \\ H_{\text{liquide}} &= H_{1685,\text{liquide}} + C_{p1685,\text{liquide}} \cdot (T-1685) &&= 86189 + 27.196 \cdot (T-1685) \text{ J/mol} \\ \mathbf{H_{\text{fusion}} \text{ à } T} &= \mathbf{H_{\text{liquide}} - H_{\text{solide}}} &&= \mathbf{50208 - 2.003 \cdot (T-1685) \text{ J/mol}} \end{aligned}$$

Equation de l'enthalpie de fusion du **germanium** pour une température supérieure $T_f = 1210.4\text{K}$:

$$\begin{aligned} H_{\text{solide}} &= H_{1210.4,\text{solide}} + C_{p1210.4,\text{solide}} \cdot (T-1210.4) = 23730 + 28.756 \cdot (T-1210.4) \text{ J/mol} \\ H_{\text{liquide}} &= H_{1210.4,\text{liquide}} + C_{p1210.4,\text{liquide}} \cdot (T-1210.4) = 60675 + 27.614 \cdot (T-1210.4) \text{ J/mol} \\ \mathbf{H_{\text{fusion}} \text{ à } T} &= \mathbf{H_{\text{liquide}} - H_{\text{solide}}} &&= \mathbf{36945 - 1.142 \cdot (T-1210.4) \text{ J/mol}} \end{aligned}$$

Equation de l'enthalpie de fusion de l'**étain** pour une température supérieure à $T_f = 505.6\text{K}$:

$$\begin{aligned} H_{\text{solide}} &= H_{505.6,\text{solide}} + C_{p505.6,\text{solide}} \cdot (T-505.6) &&= 5972 + 30.733 \cdot (T-505.6) \text{ J/mol} \\ H_{\text{liquide}} &= H_{505.6,\text{liquide}} + C_{p505.6,\text{liquide}} \cdot (T-505.6) = 13001 + 29694 \cdot (T-505.6) \text{ J/mol} \\ \mathbf{H_{\text{fusion}} \text{ à } T} &= \mathbf{H_{\text{liquide}} - H_{\text{solide}}} &&= \mathbf{7029 - 1.039 \cdot (T-505.6) \text{ J/mol}} \end{aligned}$$

Les équations données ci-dessus nous permettent de transformer les enthalpies de formation référées à l'un des constituants liquides, en enthalpies de formation référées à deux éléments purs solides.

Tableau A-5

Phase	Type	Système	Gr. Espace	a	b	c
Ru ₂ Si	anti PbCl ₂ Co ₂ Si	ortho.	P n m a	0.527	0.400	0.741
Atome	Position	x	y	z	B	F
Ru	4(c)	0.8319	0.25	0.065	0	1
Ru	4(c)	0.982	0.25	0.7119	0	1
Si	4(c)	0.2964	0.25	.1013	0	1

Tableau A-6

Phase	Type	Système	Gr. Espace	a	b	c
Ru ₄ Si ₃		ortho.	Pnma	0.5194	0.4022	1.7134
Atome	Position	x	y	z	B	F
Ru	4(c)	0.347460	0.25	0.235610	0.11	1
Ru	4(c)	0.007530	0.25	0.106590	0.19	1
Ru	4(c)	0.173940	0.25	0.529580	0.16	1
Ru	4(c)	0.341760	0.25	0.835480	0.17	1
Si	4(c)	0.004420	0.25	0.394790	0.56	1
Si	4(c)	0.147770	0.25	0.966010	0.32	1
Si	4(c)	0.377590	0.25	0.688690	0.33	1

Tableau A-7

Phase	Type	Système	Gr. Espace	a	b	c
RuSi	FeSi	cubique	P2 ₁ 3	0.470061		
Atome	Position	x	y	z	B	F
Ru	4(a)	0.1284	0.1284	0.1284	0.7	
Si	4(a)	0.8357	0.8357	0.8357	1	

Tableau A-8

Phase	Type	Système	Gr. Espace	a	b	c
RuSi	CsCl	cubique	Pm 3m	0.291250		
Atome	Position	x	y	z	B	F
Ru	1(a)	0	0	0	0.7	
Si	1(b)	0.5	0.5	0.5	1	

Tableau A-9

Phase	Type	Système	Gr. Espace	a	b	c
Ru ₂ Si ₃	Ru ₂ Ge ₃	ortho.	P b c n	1.1057	0.8934	0.5533
Atome	Position	x	y	z	B	F
Ru	4(c)	0.2472	0.1864	0.2401		
Ru	4(c)	0	0.0451	0.25		
Ru	4(c)	0	0.5748	0.25		
Si	4(c)	0.4275	0.2841	0.4537		
Si	4(c)	0.3253	0.4350	0.0934		
Si	4(c)	0.1366	0.3994	0.3946		

Tableau A-10

Phase	Type	Système	Gr. Espace	a	b	c
RuGe	FeSi	cubique	P 2 1 3	0.48449		
Atome	Position	x	y	z	B	F
Ru		0.137	0.137	0.137	0	0.9
Ru		0.637	0.363	-0.137	0	0.9
Ge		-0.158	-0.158	-0.158	0	1
Ge		0.342	0.658	0.158	0	1

Tableau A-11

Phase	Type	Système	Gr. Espace	a	b	c
Ru ₂ Ge ₃	Ru ₂ Ge ₃	ortho.	P b c n	1.14365	0.92384	0.57162
Atome	Position	x	y	z	B	F
Ru	8(d)	0.2476	0.1869	0.2418	0	1
Ru	4(c)	0	0.0476	0.250	0	1
Ru	4(c)	0	0.5719	0.250	0	1
Ge	8(d)	0.4260	0.2774	0.4658	0	1
Ge	8(d)	0.3288	0.4317	0.0879	0	1
Ge	8(d)	0.1373	0.4014	0.3996	0	1

Tableau A-12

Phase	Type	Système	Gr. Espace	a	b	c
Ru ₂ Ge ₃	Ru ₂ Sn ₃	tétragonal	P -4 c 2	0.573911		0.995217
Atome	Position	x	y	z	B	F
Ru	4(i)	0	0.5	0.375	0	1
Ru	2(b)	0.5	0.5	0.250	0	1
Ru	2(c)	0	0	0	0	1
Ge	8(j)	0.216	0.345	0.083	0	1
Ge	4(f)	0.177	0.177	0.750	0	1

Tableau A-13

Phase	Type	Système	Gr. Espace	a	b	c
RuSn ₂	Al ₂ Cu	tétragonal	I 4/m c m	0.6389	0.5693	
Atome	Position	x	y	z	B	F
Ru		0	0	0.250	1	0
Sn		0.158	0.658	0	1	0

Tableau A-14

Phase	Type	Système	Gr. Espace	a	b	c
Ru ₂ Sn ₃	Ru ₂ Sn ₃	tétragonal	P -4 c 2	0.6178		0.9916
Atome	Position	x	y	z	B	F
Ru		0	1/2	3/8		
Ru		1/2	1/2	1/4		
Ru		0	0	0		
Sn		0.216	0.345	1/12		
Sn		0.177	0.177	3/4		

Tableau A-15

Phase	Type	Système	Gr. Espace	a	b	c
Ru ₃ Sn ₇	Ru ₃ Sn ₇	cubique	I m 3 m	0.9332		
Atome	Position	x	y	z	B	F
Ru	12(e)	0.342	0	0		
Sn	12(d)	0.25	0	0.5		
Sn	16(f)	0.156	0.156	0.156		

Significations mathématique et statistique des facteurs de profils rencontrés lors des affinements cristallographiques par la méthode Rietveld [69Rie - 82You- 96Har]

$$R_{wp} = 100 * \left(\frac{\sum_i w_i (y_i(obs) - y_i(calc))^2}{\sum_i w_i (y_i(obs))^2} \right)^{1/2}$$

$$R_p = 100 * \frac{\sum_i |y_i(obs) - y_i(calc)|}{\sum_i |y_i(obs)|}$$

$$R_f = 100 * \left(\frac{\sum_k |(I_k(obs))^{1/2} - (I_k(calc))^{1/2}|}{\sum_k (I_k(obs))^{1/2}} \right)^{1/2}$$

$$R_I = 100 * \left(\frac{\sum_k |I_k(obs) - I_k(calc)|}{\sum_k |I_k(obs)|} \right)^{1/2}$$

$$R_{exp} = 100 * \left(\frac{N - P}{\sum_i w_i (y_i(obs))^2} \right)^{1/2}$$

$$\chi^2 = (R_{wp} / R_{exp})^2$$

avec

$y_i(obs)$ = intensité du $i^{\text{ème}}$ point du spectre expérimental

$y_i(calc)$ = intensité du $i^{\text{ème}}$ point du spectre calculé

w_i = facteur de poids attribué au $i^{\text{ème}}$ point

$I_k(obs)$ = intensité de la $k^{\text{ème}}$ réflexion de Bragg déterminée à partir du spectre expérimental

$I_k(calc)$ = intensité de la $k^{\text{ème}}$ réflexion de Bragg déterminée à partir du spectre calculé

N = nombre de points du spectre expérimental

P = nombre de paramètres de l'affinement

Tableau A-16 : Comparaison des pics de diffraction des rayons X de la phase Ru₂Si : obtenus par l'expérience, disponibles dans le fichier JCPDS et calculés à partir du programme Lazy-Pulverix

EXPERIENCE FICHE JCPDS CALCUL LAZY-PULVERIX
 n° 14-334

dhkl	I/I0	dhkl	I/I0	h k l	dhkl	I/I0	h k l
					4.2946	4.0	1 0 1
3.5266	17	3.5140	55	0 1 1	3.5199	18.0	0 1 1
3.0455	9	3.0310	45	1 0 2	3.0309	13.6	1 0 2
2.9326	30	2.9260	75	1 1 1	2.927	41.9	1 1 1
					2.635	1.3	2 0 0
					2.4827	2.0	2 0 1
2.4194	26	2.4170	75	1 1 2	2.4157	43.5	1 1 2
2.2395	17	2.2390	60	1 0 3	2.2365	22.7	1 0 3
2.2042	26	2.2020	80	2 1 0	2.2005	45.9	2 1 0
2.1524	35	2.1480	80	2 0 2	2.1473	46.1	2 0 2
		2.1120	100	2 1 1	2.1094	87.9	2 1 1
2.1062	100	2.1060	100	0 1 3	2.1016	100.0	0 1 3
2.0025	46	2.0020	80	0 2 0	2	58.0	0 2 0
1.9539	6	1.9540	20	1 1 3	1.9521	8.7	1 1 3
1.8958	4	1.8920	20	2 1 2	1.8919	7.0	2 1 2
1.8045	7	1.8030	60	2 0 3	1.8021	20.0	2 0 3
1.7515	3	1.7470	20	1 0 4	1.7477	5.6	1 0 4
1.7122	5	1.7110	55	3 0 1	1.7093	12.4	3 0 1
1.6714	3				1.6693	4.5	1 2 2
					1.6015	2.9	1 1 4
					1.5873	1.0	3 0 2
1.5176	3				1.5155	5.5	2 0 4
1.4934	5				1.4909	12.0	1 2 3
1.4658	11				1.4635	25.9	2 2 2
1.4272	4				1.4267	8.1	1 0 5
					1.3897	1.7	0 1 5
1.3397	6				1.3388	14.5	2 2 3
1.3171	2				1.316	4.2	1 2 4
1.3005	4				1.2994	9.7	3 2 1
					1.2972	4.5	4 0 1
					1.2917	2.3	2 0 5
1.2754	1				1.2734	3.0	1 3 1
1.2559	1				1.2514	2.3	4 1 0
1.2463	4				1.2414	5.3	4 0 2
					1.235	2.8	0 0 6
1.2362	4				1.2339	8.7	4 1 1
					1.2292	5.7	2 1 5
					1.2205	4.6	1 3 2
1.2170	10				1.2145	22.7	3 1 4
					1.2079	5.2	2 2 4
					1.2024	2.9	1 0 6
1.1888	3				1.1897	6.1	2 3 0
					1.1856	9.0	4 1 2
1.1749	8				1.1747	12.8	2 3 1
					1.1733	14.7	0 3 3
					1.1625	2.1	4 0 3
					1.1614	8.4	1 2 5
1.1525	3				1.1515	13.1	1 1 6
1.1422	3				1.1453	1.5	1 3 3
					1.1327	1.4	3 0 5
					1.1327	1.3	2 3 2
					1.0899	1.5	3 1 5
1.0886	1				1.0883	5.5	4 2 1
					1.0851	2.8	2 2 5
					1.077	4.1	2 1 6
1.0527	2				1.0547	7.0	4 2 2

suite du tableau A-16 (Ru₂Si)

				1.0508	3.7	0 2 6
				1.037	1.6	4 1 4
1.0294	1			1.0305	4.0	1 2 6
1.0134	2			1.0097	4.8	5 1 1
				1.005	3.1	4 2 3
				1.0046	2.4	1 1 7
1.0010	3			1	7.2	0 4 0

Tableau A-17 : Comparaison des pics de diffraction des rayons X de la phase Ru₄Si₃ : obtenus par l'expérience, disponibles dans le fichier JCPDS et calculés à partir du programme Lazy-Pulverix

EXPERIENCE FICHE JCPDS CALCUL LAZY-PULVERIX
aucune

dhkl	I/I0	dhkl	I/I0	h k l	dhkl	I/I0	h k l
8.6020	2				8.567	2.3	0 0 2
4.4313	2				4.4415	1.4	1 0 2
3.9144	7				3.9156	5.3	0 1 1
3.2980	10				3.3047	8.4	1 0 4
					3.2884	3.4	0 1 3
3.1355	33				3.1266	1.2	1 1 1
2.9790	34				2.9813	31.1	1 1 2
2.8582	17				2.8604	18.7	1 0 5
2.7760	51				2.7784	52.2	1 1 3
2.6080	5				2.6084	3.6	0 1 5
2.5519	3				2.5533	3.8	1 1 4
2.5009	11				2.5024	12.6	1 0 6
2.2187	14				2.2207	18.2	2 0 4
2.1792	6				2.1817	5.3	2 1 0
2.1605	9				2.1642	9.6	2 1 1
					2.1418	2.1	0 0 8
					2.1247	7	1 1 6
2.1123	59				2.1142	72.3	2 1 2
2.0909	100				2.0909	100	0 1 7
2.0688	36				2.0698	36	2 0 5
2.0363	33				2.0381	32.8	2 1 3
2.0095	48				2.011	53.5	0 2 0
1.9776	3				1.98	2.1	1 0 8
1.9197	22				1.9213	5.7	2 0 6
1.8367	1				1.8404	1	2 1 5
1.7762	2				1.7875	1.8	1 0 9
					1.7812	1.1	2 0 7
					1.7764	2.3	1 1 8
					1.7226	8.9	3 0 1
1.7196	8				1.7207	1.6	0 1 9
1.6262	6				1.7179	2.4	1 2 4
1.5673	4				1.6569	1.4	3 0 3
1.5353	3				1.6451	6.8	1 2 5
1.4900	6				1.6272	7.8	1 0 10
1.4537	6				1.5675	5.6	1 2 6
					1.5354	6.6	2 0 9
					1.492	1.3	1 0 11
					1.4906	9.6	2 2 4
					1.466	1.2	0 2 8
1.4416	11				1.4423	21.2	2 2 5
1.4288	3				1.4302	4.8	2 0 10
1.4103	1				1.4109	1.3	1 2 8
1.3867	2				1.3892	3.7	2 2 6
					1.3475	1	2 1 10
1.3360	1				1.336	1.3	1 2 9
					1.3358	1.2	2 0 11

suite du tableau A-17 (Ru₄Si₃)

1.3072	4				1.3082	6.8	3 2 1
1.2999	5				1.3026	3	1 1 12
					1.2838	1.1	4 0 2
					1.2835	2.1	1 3 2
					1.2788	1.1	3 2 3
					1.2775	2	1 0 13
1.2766	7				1.2768	15.6	3 1 8
					1.2677	4.1	2 1 11
					1.2658	4.1	1 3 3
1.2649	7				1.2649	6.5	1 2 10
1.2428	2				1.2427	3.1	4 0 4
					1.2325	1.5	4 1 1
					1.2239	4.3	0 0 14
1.2216	7				1.223	6.3	4 1 2
					1.2204	6	2 2 9
1.2176	7				1.2176	6	1 1 13
					1.2142	3.6	4 0 5
1.2049	3				1.2078	7.2	4 1 3
					1.1982	1.2	1 2 11
1.1949	3				1.1947	6.6	2 1 12
					1.1884	1.3	2 3 1
1.1853	7				1.182	1.1	4 0 6
					1.1818	1	1 3 6
					1.1799	10.1	2 3 2
1.1752	10				1.1758	14.3	0 3 7
					1.1662	4.9	2 3 3
					1.1656	1.5	3 1 10
1.1652	6				1.1655	4.9	2 2 10
1.1615	4				1.1624	2	4 1 5
1.1281	1				1.1281	2.7	2 1 13
					1.1127	1.4	2 2 11
					1.0821	1.3	4 2 2
1.0783	1				1.0783	2.5	1 2 13
1.0712	1				1.075	1.5	1 1 15
					1.0727	1.1	4 0 9
					1.0709	1.1	0 0 16
1.0558	1				1.0571	4	4 2 4
1.0450	4				1.0455	5.7	0 2 14
1.0384	2				1.0395	4.8	4 2 5
					1.0349	2.3	4 0 10
					1.019	1.5	4 2 6
1.0046	2				1.0055	6.1	0 4 0

Tableau A-18 : Comparaison des pics de diffraction des rayons X de la phase RuSi (type CsCl) : obtenus par l'expérience, disponibles dans le fichier JCPDS et calculés à partir du programme Lazy-Pulverix

EXPERIENCE FICHE JCPDS CALCUL LAZY-PULVERIX
n° 10-213

dhkl	I/I0	dhkl	I/I0	h k l	dhkl	I/I0	h k l	h k l
2.9047	71	2.9200	80	1 0 0	2.9125	43.4	1 0 0	
2.0538	100	2.0580	100	1 1 0	2.0594	100	1 1 0	
1.6784	12	1.6780	30	1 1 1	1.6815	9.7	1 1 1	
1.4549	15	1.4550	60	2 0 0	1.4562	14.8	2 0 0	
1.3013	10	1.3020	60	2 1 0	1.3025	10.6	2 1 0	
1.1888	26	1.1880	70	2 1 1	1.1890	28.8	2 1 1	
1.0300	9	1.0290	30	2 2 0	1.0297	9.7	2 2 0	
0.9714	7	0.9690	20	3 0 0	0.9708	5.5	3 0 0	2 2 1
0.9217	17	0.9190	50	3 1 0	0.9210	17.6	3 1 0	
0.8790	5	0.8770	20	3 1 1	0.8782	4.4	3 1 1	
0.8418	4	0.8405	10	2 2 2	0.8408	7.1	2 2 2	
		0.8065	10	3 2 0	0.8078	6.4	3 2 0	

Tableau A-19 : Comparaison des pics de diffraction des rayons X de la phase RuSi (type FeSi) obtenus par l'expérience, disponibles dans le fichier JCPDS et calculés à partir du programme Lazy-Pulverix

EXPERIENCE		FICHE JCPDS n° 18-1140		CALCUL LAZY-PULVERIX						
dhkl	I/I0	dhkl	I/I0	h k l	dhkl	I/I0	h k l	h k l	h k l	h k l
3.3188	51.6	3.330	80	1 1 0	3.3238	44.2	1 1 0			
2.7097	23.4	2.722	60	1 1 1	2.7139	21.3	1 1 1			
2.3485	3.1	2.338	10	2 0 0	2.3503	1.9	2 0 0			
2.1006	100.0	2.108	100	2 1 0	2.1022	100.0	1 2 0	2 1 0		
1.9167	67.2	1.923	80	2 1 1	1.919	46.3	2 1 1			
1.5672	1.6	1.571	20	2 2 1	1.5669	1.3	2 2 1			
1.4874	6.3	1.490	50	3 1 0	1.4865	6.9	1 3 0	3 1 0		
1.4185	10.9	1.421	60	3 1 1	1.4173	12.4	3 1 1			
1.3543	3.1	1.360	50	2 2 2	1.3569	7.0	2 2 2			
1.3052	4.7	1.306	55	3 2 0	1.3037	10.0	3 2 0	2 3 0		
1.2542	9.4	1.259	60	3 2 1	1.2563	21.7	3 2 1	2 3 1		
1.1770	4.7	1.178	50	4 0 0	1.1752	7.1	4 0 0			
1.1420	0.8	1.140	5	4 1 0	1.1401	1.1	1 4 0	3 2 2	4 1 0	
1.1064	3.1	1.110	50	3 3 0	1.1079	5.4	3 3 0	4 1 1		
1.0803	4.7	1.080	50	3 3 1	1.0784	6.5	3 3 1			
1.0300	14.1	1.026	60	4 2 1	1.0258	15.8	2 4 1			
1.0277	18.8	1.003	40	3 3 2	1.0022	3.5	3 3 2	4 2 1		
0.9243	6.3	0.923	60	5 1 0	0.9219	8.6	5 1 0	3 4 1	1 5 0	4 3 1
0.9070	3.1	0.905	50	5 1 1	0.9046	4.2	5 1 1	3 3 3		
0.8752	12.5	0.874	80	5 2 0	0.8729	22.2	5 2 0	4 3 2		
0.8607	4.7	0.859	60	5 2 1	0.8582	8.3	2 5 1	5 2 1	3 4 2	2 5 0
0.8335	4.7	0.831	60	4 4 0	0.8310	9.7	4 4 0			
		0.807	50	5 3 0	0.8183	1.3	5 2 2	4 4 1		

Tableau A-20 : Comparaison des pics de diffraction des rayons X de la phase Ru₂Si₃ : obtenus par l'expérience, disponibles dans le fichier JCPDS et calculés à partir du programme Lazy-Pulverix

EXPERIENCE		FICHE JCPDS n° 32-978		CALCUL LAZY-PULVERIX						
dhkl	I/I0	dhkl	I/I0	h k l	dhkl	I/I0	h k l	h k l	h k l	h k l
6.9464	2	6.99	20	0 1 1	6.9583	1.1	1 1 0			
4.3264	3	4.34	40	1 1 1	4.3293	1.5	1 1 1			
3.4764	100	3.48	100	1 0 2	3.4792	91.0	2 2 0	0 2 1		
3.3205	7	3.32	20	1 1 2	3.3188	1.0	1 2 1			
2.9015	3	2.919	40	1 3 1	2.9019	2.2	3 1 1			
		2.905	20	0 1 3	2.881	0.9	1 3 0			
2.7625	58	2.766	80	2 0 0	2.765	52.1	4 0 0	0 0 2		
2.7160	3									
2.5292	2	2.532	40	1 3 2	2.5303	2.1	3 2 1			
2.3846	7	2.385	60	2 2 1	2.3838	6.8	4 1 1	2 1 2		
2.3700	7	2.372	60	1 2 3	2.3722	7.3	2 3 1			
2.3455	1					0.0				
2.2121	4	2.213	40	2 3 0	2.212	3.5	3 0 2			
2.1644	83	2.165	100	2 2 2	2.1647	100.0	4 2 1	2 2 2		
		2.148	40	2 3 1	2.1474	1.5	3 1 2	5 1 0		
2.1019	11					0.0				
2.0732	1	2.063	20	1 0 4	2.0746	0.8	2 4 0	0 4 1		

suite du tableau A-20 (Ru₂Si₃)

2.0363	3	2.039	20	1 1 4	2.039	1.8	1 4 1			
1.9938	2	1.996	20	2 1 3	1.9949	1.9	1 3 2			
1.9553	27	1.956	80	2 4 0	1.9552	33.4	4 0 2			
1.9404	44	1.942	80	1 2 4	1.9424	60.5	2 4 1			
1.9189	7	1.91	40	2 4 1	1.9101	1.3	4 1 2			
1.7762	2	1.778	40	2 3 3	1.777	2.6	3 3 2	5 3 0		
1.7652	3	1.767	40	0 1 5	1.7674	4.1	1 5 0			
		1.715	20	3 2 1	1.7163	0.7	6 1 1	2 1 3		
1.7041	20	1.704	80	3 0 2	1.7045	32.9	6 2 0	0 2 3		
		1.691	20	1 5 3	1.6918	1.7	5 3 1			
1.6368	1									
1.5534	1	1.557	10	0 7 1	1.5527	0.8	1 3 3			
1.5436	1	1.547	10	3 3 2	1.5463	0.7	3 5 1			
1.4870	1	1.489	10	2 1 5						
1.4506	8	1.451	60	3 4 2	1.4509	12.7	6 2 2	4 2 3		
					1.4502	1.2	2 5 2			
1.4393	4	1.44	60	1 0 6	1.4405	7.2	2 6 0	0 6 1		
1.4354	2									
1.4175	1									
1.3936	1	1.399	20	0 7 3	1.3963	1.3	7 3 0			
		1.391	20	2 3 5	1.3917	0.7	3 5 2	5 5 0		
1.3825	4	1.383	60	4 0 0	1.3825	6.3	8 0 0	0 0 4		
1.3774	15	1.377	60	3 2 4	1.378	23.4	2 4 3	6 4 1		
1.3268	1	1.328	20	3 3 4	1.3274	0.6	3 4 3			
		1.313	40	2 0 6	1.313	0.6	0 6 2	4 6 0		
1.3117	1				1.3116	1.2	7 2 2	1 2 4		
1.2843	7	1.285	60	4 2 2	1.2848	13.6	8 2 1	2 2 4		
1.2761	5	1.277	60	2 2 6	1.2775	11.0	2 6 2	4 6 1		
1.2724	3									
1.2562	2									
1.2440	3	1.243	40	2 5 5	1.2431	2.2	5 5 2			
1.2360	6	1.237	60	2 3 6	1.2365	15.3	8 0 2	4 0 4		
		1.208	20	0 3 7	1.2071	0.7	5 6 1			
1.1880	1	1.189	20	1 9 1	1.189	1.2	7 1 3			
		1.18	20	1 3 7	1.1804	1.2	3 7 1			
1.1748	1									
1.1584	3	1.16	40	3 0 6	1.1597	5.8	0 6 3	6 6 0		
1.1553	2	1.154	20	2 1 7	1.1544	0.9	1 7 2			
1.1252	6									
		1.126	60	3 6 4	1.1263	13.2	6 4 3			
		1.119	40	0 0 8	1.119	2.2	0 8 0			
1.1172	1									
1.1141	1									
1.1074	1									
1.0840	1				1.0856	1.2	5 7 1			
1.0777	1				1.0737	11.1	8 2 3	6 2 4	10 2 0	0 2 5
1.0725	4									
1.0650	1				1.0695	7.0	4 6 3	6 6 2		
1.0444	1				1.046	1.5	1 7 3			
1.0354	2				1.0373	5.3	0 8 2	4 8 0		
1.0326	1									
1.0250	1									
0.9994	2				1.0009	7.0	10 2 2	4 2 5		

Tableau A-21 : Comparaison des pics de diffraction des rayons X de la phase RuGe : obtenus par l'expérience, disponibles dans le fichier JCPDS et calculés à partir du programme Lazy-Pulverix

EXPERIENCE		FICHE JCPDS n° 15-589		CALCUL LAZY-PULVERIX						
dhkl	I/I0	dhkl	I/I0	h k l	dhkl	I/I0	h k l	h k l	h k l	h k l
3.4275	14	3.3999	70	1 1 0	3.4259	4.1	1 1 0			
2.7979	21	2.7689	70	1 1 1	2.7972	12.2	1 1 1			
2.4234	7	2.4089	30	2 0 0	2.4225	8.0	2 0 0			
2.1673	100	2.1550	100	2 1 0	2.1667	100.0	1 2 0	2 1 0		
1.9789	51	1.9699	100	2 1 1	1.9779	53.5	2 1 1			
		1.7110	5	2 2 0	1.7129	0.6	2 2 0			
1.6159	3	1.6120	30	2 2 1	1.615	5.2	2 2 1			
1.5331	2	1.5290	30	3 1 0	1.5321	1.4	3 1 0			
1.4618	9	1.4590	80	3 1 1	1.4608	11.4	3 1 1			
1.3993	2	1.3960	10	2 2 2	1.3986	1.2	2 2 2			
1.3445	4	1.3420	70	3 2 0	1.3437	4.7	2 3 0	3 2 0		
1.2956	18	1.2940	80	3 2 1	1.2949	32.2	2 3 1	3 2 1		
1.2118	4	1.2110	70	4 0 0	1.2112	8.4	4 0 0			
1.1756	2	1.1750	30	4 1 0	1.1751	4.1	4 1 0	1 4 0	3 2 2	
1.1424	2	1.1420	70	3 3 0	1.142	3.6	4 1 1	3 3 0		
1.1119	5	1.1110	70	3 3 1	1.1115	9.7	3 3 1			
		1.0830	5	4 2 0	1.0834	1.4	2 4 0	4 2 0		
1.0575	8	1.0560	80	4 2 1	1.0572	15.6	2 4 1	4 2 1		
1.0331	2	1.0320	30	3 3 2	1.0329	3.3	3 3 2			
		0.9880	10	4 2 2	0.989	0.4	4 2 2			
		0.9680	5	4 3 0	0.969	0.7	4 3 0	3 4 0		
0.9502	3	0.9500	70	5 1 0	0.9502	6.9	5 1 0	1 5 0	4 3 1	3 4 1
0.9325	2	0.9310	30	5 1 1	0.9324	6.1	5 1 1	3 3 3		
0.8997	7	0.8990	80	5 2 0	0.8997	19.7	2 5 0	4 3 2	3 4 2	5 2 0
0.8845	3	0.8840	70	5 2 1	0.8846	10.1	5 2 1	2 5 1		
0.8564	3	0.8570	70	4 4 0	0.8565	9.3	4 4 0			
		0.8430	10	4 4 1	0.8434	5.5	4 4 1	5 2 2		
		0.8310	30	5 3 0	0.8309	3.1	3 5 0	5 3 0	4 3 3	
		0.8190	30	5 3 1	0.8189	3.1	5 3 1	3 5 1		

Tableau A-22 : Comparaison des pics de diffraction des rayons X de la phase Ru₂Ge₃ : obtenus par l'expérience, disponibles dans le fichier JCPDS et calculés à partir du programme Lazy-Pulverix

EXPERIENCE		FICHE JCPDS n° 30-594		CALCUL LAZY-PULVERIX						
dhkl	I/I0	dhkl	I/I0	h k l	dhkl	I/I0	h k l	h k l	h k l	h k l
		4.4700	<1	1 1 1	4.4736	1.9	1 1 1			
3.5905	33	3.5899	13	0 2 1	3.5928	52.8	0 2 1	2 2 0		
3.4290	7	3.4299	2	1 2 1	3.4276	2.0	1 2 1			
		3.0400	1	2 2 1	3.0421	1.4	2 2 1			
		2.9999	<1	3 1 1	2.9997	2.2	3 1 1			
2.8571	14	2.8590	7	4 0 0	2.8581	20.7	0 0 2	4 0 0		
		2.8579	4	0 0 2	2.6558	0.4	1 1 2			
2.6125	7	2.6140	9	3 2 1	2.6146	11.1	3 2 1			
2.4636	40	2.4639	70	2 1 2	2.4644	34.2	4 1 1			
					2.4639	34.7	2 1 2			
2.4467	43	2.4499	65	2 3 1	2.4497	79.7	2 3 1			
		2.4309	<1	4 2 0	2.4311	0.6	4 2 0			
		2.4299	1	0 2 2	2.4305	2.1	0 2 2			
2.3655	3	2.3770	2	1 2 2	2.3774	2.1	1 2 2			
2.2840	7	2.2869	11	3 0 2	2.2868	9.2	3 0 2			
2.2355	100	2.2370	100	4 2 1	2.2372	198.6	4 2 1	2 2 2		
		2.2199	7	5 1 0	2.2198	5.1	3 1 2	5 1 0		
2.1390	5	2.1409	4	0 4 1	2.1415	7.3	2 4 0	0 4 1		
2.1041	5	2.1049	6	1 4 1	2.1048	5.8	1 4 1			

suite du tableau A-22 (Ru₂Ge₃)

2.0575	2	2.0599	3	1 3 2	2.0494	0.8	3 2 2	
2.0204	26	2.0209	90	4 0 2	2.0213	63.2	4 0 2	
2.0028	60	2.0050	100	2 4 1	2.0054	99.3	2 4 1	
1.9740	7	1.9739	19	4 1 2	1.9746	10.0	4 1 2	
1.835	2.4	1.8360	16	5 3 0	1.8359	2.8	3 3 2	
1.8228	5	1.8240	12	1 5 0	1.824	8.9	1 5 0	
		1.7960	13	0 4 2	1.7964	0.4	0 4 2	
					1.7745	3.2	6 1 1	
					1.774	4.7	2 1 3	
1.7732	5							
1.7610	33				1.762	43.5	6 2 0	
					1.7614	46.2	0 2 3	
1.4974	5				1.4976	6.0	4 5 1	
					1.4975	9.2	2 5 2	
					1.4872	2.8	7 2 1	
1.4865	5				1.4868	4.4	2 6 0	
					1.4867	6.0	0 6 1	
					1.4296	3.6	8 0 0	
					1.429	3.3	0 0 4	
1.4234	10				1.4238	12.1	6 4 1	
					1.4235	11.3	2 4 3	
1.4189	5				1.4184	1.5	7 0 2	
1.4130	26				1.4128	2.1	5 4 2	
1.4087	12				1.4098	2.5	6 3 2	4 3 3
					1.3283	8.2	8 2 1	
1.3278	5				1.3279	8.7	2 2 4	
					1.3222	3.0	5 3 3	
1.3186	5				1.319	15.5	2 6 2	4 6 1
1.2973	33				1.2989	1.3	7 4 1	
1.2934	19				1.2936	1.8	6 2 3	
					1.2785	14.2	8 0 2	
					1.2783	14.2	4 0 4	
1.2779	10				1.2779	0.2	1 7 1	
1.2743	5				1.2772	0.7	3 6 2	
					1.2665	2.3	8 1 2	
1.1974	5				1.1978	5.6	7 2 3	6 6 0
					1.1976	5.4	0 6 3	
1.1635	7				1.1639	29.7	6 4 3	
1.1603	5				1.1611	0.3	9 0 2	
1.1543	12				1.1578	0.2	3 4 4	
1.1511	7				1.1548	3.7	0 8 0	
1.1095	5				1.1099	6.2	6 2 4	
					1.1089	2.5	2 5 4	
					1.1047	10.8	6 6 2	4 6 3
1.0852	7				1.0851	2.4	3 8 1	
1.0081	5				1.0088	11.7	10 4 1	
					1.0085	12.6	2 4 5	

Tableau A-23 : Comparaison des pics de diffraction des rayons X de la phase Ru₂Sn₃ : obtenus par l'expérience, disponibles dans le fichier JCPDS et calculés à partir du programme Lazy-Pulverix

EXPERIENCE FICHE JCPDS CALCUL LAZY-PULVERIX
aucune

dhkl	I/I0	dhkl	I/I0	h k l	dhkl	I/I0	h k l	h k l
					3.8668	5.2	1 0 2	
					3.2777	3.0	1 1 2	
2.6656	56				2.6615	75.9	2 1 1	
2.6347	100				2.6359	100.0	1 1 3	
					2.6218	3.7	2 0 2	
2.4140	87				2.4135	99.1	2 1 2	

suite du tableau A-23 (Ru₂Sn₃)

2.2996	8			2.3007	9.6	1 0 4	
2.1838	29			2.1843	38.0	2 2 0	
2.1561	34			2.1560	39.8	1 1 4	
2.1317	5			2.1331	9.5	2 2 1	
2.0815	3						
2.0306	3						
				1.9168	7.7	3 1 1	
1.9013	38			1.9018	58.6	3 0 2	
1.8427	3			1.8451	5.8	2 1 4	
1.8140	2			1.8176	5.7	3 1 2	
1.6807	4			1.6884	5.7	3 2 1	
				1.6818	3.4	3 1 3	
1.6507	7			1.6527	9.2	0 0 6	
1.6091	11			1.6111	16.3	2 1 5	
				1.5965	4.8	1 0 6	
1.5805	5			1.5841	11.4	3 0 4	
1.5442	2			1.5445	3.1	4 0 0	
1.5336	4			1.5344	6.5	3 1 4	
				1.5212	2.9	3 2 3	
1.4811	5			1.4816	11.5	4 1 1	
				1.4746	4.1	4 0 2	
				1.4683	2.8	2 2 5	
1.4546	5			1.4572	9.5	2 0 6	
1.4346	3			1.4343	4.8	4 1 2	
1.4180	4			1.4183	5.8	2 1 6	
1.4071	3			1.4095	8.5	3 2 4	
1.3931	2			1.3972	5.5	3 3 2	
				1.3918	2.6	3 1 5	
1.3808	5			1.3814	11.6	4 2 0	
1.3654	3			1.3682	7.4	4 2 1	
				1.3647	2.9	4 1 3	
1.3298	1			1.3308	2.4	4 2 2	
				1.3179	2.0	2 2 6	
1.3113	1			1.3109	2.8	4 0 4	
				1.2966	2.3	3 2 5	
1.2885	2			1.2889	5.0	3 0 6	
				1.2605	7.1	2 1 7	
1.2552	9			1.2556	17.0	3 3 4	
				1.2356	4.4	4 3 0	5 0 0
				1.2027	4.2	5 1 1	
1.1985	5			1.1989	6.9	4 3 2	5 0 2
				1.1955	5.7	4 1 5	
1.1885	3			1.1895	4.3	3 2 6	
				1.1503	4.0	2 0 8	
1.1485	2						
1.1371	1			1.1376	3.2	5 1 3	
1.1335	1			1.1335	4.1	4 2 5	
1.1173	3			1.1177	7.1	5 2 2	
1.1091	4			1.1101	6.7	4 1 6	
1.0884	5			1.0885	11.9	5 1 4	
				1.0856	2.3	4 4 1	
				1.0838	4.1	5 2 3	
1.0775	2			1.0780	3.2	2 2 8	
1.0677	2			1.0683	6.1	1 1 9	
1.0598	1			1.0620	3.3	3 0 8	
				1.0361	3.7	5 3 2	
				1.0339	2.9	5 1 5	
1.0298	3			1.0297	5.2	6 0 0	
				1.0294	4.0	4 1 7	
				1.0090	2.0	5 3 3	
1.0043	1			1.0043	3.4	3 2 8	

Tableau A-24 : Comparaison des pics de diffraction des rayons X de la phase RuSn_2 : obtenus par l'expérience, disponibles dans le fichier JCPDS et calculés à partir du programme Lazy-Pulverix

EXPERIENCE FICHE JCPDS CALCUL LAZY-PULVERIX
n° 18-1143

dhkl	I/I0	dhkl	I/I0	h k l	dhkl	I/I0	h k l	h k l
4.5007	8				4.5177	3.7	1 1 0	
2.8427	7	2.8378	5	0 0 2	2.8465	9.2	0 0 2	
2.5538	100	2.5458	100	2 1 1	2.5537	100.0	2 1 1	
2.4059	47	2.4051	50	1 1 2	2.4083	38.6	1 1 2	
2.2606	39	2.2541	25	2 2 0	2.2589	10.6	2 2 0	
2.1249	39	2.1173	55	2 0 2	2.1252	34.6	2 0 2	
2.0233	35	2.0144	55	3 1 0	2.0204	40.1	3 1 0	
1.7711	1				1.7694	2.0	2 2 2	
					1.6919	1.1	3 2 1	
1.5842	20	1.5767	55	2 1 3	1.5808	22.5	2 1 3	
1.5804	12							
1.5108	3	1.4998	5	3 3 0	1.5059	2.4	3 3 0	
1.5000	13	1.4928	50	4 1 1	1.4952	12.1	4 1 1	
1.4964	8							
1.4339	5	1.4268	20	4 2 0	1.4286	6.6	4 2 0	
		1.4199	20	0 0 4	1.4232	6.8	0 0 4	
1.3981	9	1.3919	50	4 0 2	1.3929	15.1	4 0 2	
1.3361	10	1.3299	100	3 3 2	1.3311	20.9	3 3 2	
1.2052	20	1.2020	25	2 2 4	1.2042	2.7	2 2 4	
		1.1991	50	4 1 3	1.2002	5.8	4 1 3	
1.1678	12	1.1620	100	3 1 4	1.1635	13.0	3 1 4	
1.1646	7				1.1615	10.9	5 2 1	
1.1524	4				1.1468	4.3	5 1 2	
1.1350	3				1.1294	2.5	4 4 0	
1.1011	2				1.0957	2.7	5 3 0	
1.0707	4				1.0648	5.3	6 0 0	
1.0620	4				1.0577	6.5	2 1 5	
1.03904	1				1.0344	1.6	3 3 4	
1.0108	6				1.0083	5.1	4 2 4	
					1.006	8.1	5 2 3	
1.00287	1				0.9973	1.4	6 0 2	

Tableau A-25 : Comparaison des pics de diffraction des rayons X de la phase Ru_3Sn_7 : obtenus par l'expérience, disponibles dans le fichier JCPDS et calculés à partir du programme Lazy-Pulverix

EXPERIENCE FICHE JCPDS CALCUL LAZY-PULVERIX
n° 26-504

dhkl	I/I0	dhkl	I/I0	h k l	dhkl	I/I0	h k l	h k l	h k l
					6.6122	0.8	1 1 0		
4.6660	7	4.6760	5	2 0 0	4.6755	5.3	2 0 0		
3.8100	19	3.8168	25	2 1 1	3.8175	10.3	2 1 1		
2.9531	50	2.9555	75	3 1 0	2.957	32.4	3 1 0		
2.6965	42	2.6988	95	2 2 2	2.6994	41.4	2 2 2		
2.4957	56	2.4989	95	3 2 1	2.4992	38.1	3 2 1		
2.3363	6	2.3371	<2	4 0 0	2.3377	1.9	4 0 0		
2.2014	100	2.2031	100	3 3 0	2.2041	100.0	4 1 1	3 3 0	
2.0887	18	2.0903	40	4 2 0	2.0909	13.1	4 2 0		
1.9974	14	1.9933	<2	3 3 2	1.9936	2.2	3 3 2		
1.9067	17	1.9074	50	4 2 2	1.9088	17.6	4 2 2		
1.6517	11	1.6526	35	4 4 0	1.653	17.1	4 4 0		
1.6029	7	1.6017	25	5 3 0	1.6037	0.1	5 3 0	4 3 3	
1.5574	23	1.5577	50	6 0 0	1.5585	18.2	4 4 2	6 0 0	
1.5160	13	1.5157	40	6 1 1	1.5169	10.9	6 1 1	5 3 2	
1.4774	2	1.4768	5	6 2 0	1.4785	1.2	6 2 0		
1.4419	11	1.4418	40	5 4 1	1.4429	12.5	5 4 1		

1.4087	4	1.4078	5	6 2 2	1.4097	4.9	6 2 2		
1.2718	17	1.2709	60	7 2 1	1.2725	32.9	7 2 1	6 3 3	
1.2272	3	1.2250	8	7 3 0	1.2278	6.0	7 3 0		
1.1870	5	1.1850	15	6 5 1	1.1876	6.7	6 5 1	7 3 2	
1.1681	2	1.1650	20	8 0 0	1.1689	2.7	8 0 0		
1.1503	11	1.1500	40	7 4 1	1.151	19.1	8 1 1	5 5 4	7 4 1
1.1013	4				1.102	6.2	8 2 2	6 6 0	
1.0885	3				1.087	1.2	7 5 0	8 3 1	7 4 3
1.0718	2				1.0726	3.5	6 6 2		
1.0448	3				1.0455	3.7	8 4 0		
1.0076	3				1.0083	6.7	6 5 5	9 2 1	7 6 1

Tableau A-26 :
Valeurs expérimentales des capacités thermiques molaires
des composés binaires en $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ (moyenne de deux expériences)

T (K)	$\text{Ru}_{0.5}\text{Si}_{0.5}$	$\text{Ru}_{0.4}\text{Si}_{0.6}$	$\text{Ru}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}$	$\text{Ru}_{0.4}\text{Ge}_{0.6}$	$\text{Ru}_{0.4}\text{Sn}_{0.6}$	$\text{Ru}_{0.3}\text{Sn}_{0.7}$	$\text{Ru}_{0.4}\text{Si}_{0.45}$ $\text{Ge}_{0.15}$	$\text{Ru}_{0.4}\text{Si}_{0.30}$ $\text{Ge}_{0.30}$	$\text{Ru}_{0.4}\text{Si}_{0.15}$ $\text{Ge}_{0.45}$
310	22.05	21.71	24.17	23.31	24.04	25.17	21.87	22.19	22.69
320	21.91	21.88	23.77	23.15	23.71	25.13	21.76	22.38	22.73
330	22.31	22.07	24.22	23.40	24.03	25.10	21.68	22.50	22.86
340	22.16	22.14	24.04	23.23	23.77	24.96	21.96	22.47	22.82
350	22.18	22.11	24.03	23.12	23.71	24.86	21.89	22.50	22.82
360	22.35	22.19	24.32	23.30	23.92	24.85	21.93	22.59	22.78
370	22.44	22.22	24.33	23.32	23.87	24.91	21.99	22.58	22.80
380	22.43	22.27	24.33	23.22	23.82	24.83	21.93	22.61	22.82
390	22.50	22.31	24.41	23.28	23.80	24.87	22.03	22.68	22.88
400	22.58	22.42	24.46	23.34	23.85	24.89	22.11	22.76	22.95
410	22.70	22.44	24.60	23.40	23.87	24.89	22.06	22.77	22.95
420	22.81	22.42	24.69	23.49	23.91	24.90	22.16	22.82	23.01
430	22.78	22.45	24.59	23.43	23.80	24.87	22.27	22.78	22.99
440	22.85	22.49	24.70	23.48	23.82	24.91	22.48	22.80	23.02
450	22.95	22.55	24.77	23.50	23.83	25.00	22.48	22.89	23.07
460	23.03	22.63	24.87	23.56	23.86	25.01	22.50	22.95	23.09
470	23.10	22.61	24.89	23.59	23.86	25.03	22.52	22.96	23.10
480	23.17	22.69	24.89	23.67	23.86	25.05	22.55	23.03	23.11
490	23.19	22.74	24.97	23.67	23.90	25.10	22.65	23.06	23.18
500	23.29	22.80	24.99	23.62	23.83	25.19	22.62	23.10	23.18
510	23.35	22.79	25.09	23.71	23.84	25.15	22.63	23.20	23.25
520	23.43	22.84	25.17	23.80	23.94	25.22	22.63	23.19	23.28
530	23.50	22.89	25.38	23.87	24.10	25.23	22.74	23.21	23.32
540	23.49	22.92	25.33	23.81	24.03	25.27	22.78	23.28	23.31
550	23.55	22.98	25.48	23.93	24.07	25.29	22.87	23.31	23.41
560	23.61	23.03	25.49	23.89	24.10	25.32	22.94	23.36	23.46
570	23.68	23.10	25.57	23.96	24.16	25.37	23.00	23.37	23.45
580	23.82	23.11	25.70	24.04	24.22	25.38	23.06	23.40	23.50
590	23.89	23.16	25.81	24.10	24.27	25.42	23.14	23.47	23.56
600	24.00	23.15	25.95	24.15	24.38	25.42	23.14	23.50	23.63
610	24.04	23.20	25.96	24.17	24.38	25.48	23.16	23.56	23.65
620	24.10	23.20	26.03	24.23	24.37	25.51	23.35	23.75	23.81
630	24.18	23.17	26.11	24.28	24.45	25.52	23.29	23.70	23.79
640	24.22	23.18	26.16	24.27	24.45	25.58	23.27	23.72	23.81
650	24.31	23.15	26.26	24.35	24.53	25.59	23.30	23.79	23.84
660	24.36	23.16	26.33	24.38	24.54	25.69	23.45	23.91	23.96
670	24.60	23.15	26.59	24.58	24.74	25.77	23.50	24.03	23.99
680	24.65	23.21	26.63	24.64	24.82	25.85	23.60	24.11	24.11
690	24.70	23.25	26.64	24.71	24.80	25.94	23.68	24.13	24.13
700	24.82	23.26	26.72	24.73	24.88	26.03	23.81	24.23	24.18
710	24.83	23.29	26.80	24.78	24.88	26.10	23.91	24.36	24.28
720	24.94	23.32	26.85	24.83	24.90	26.18	23.91	24.44	24.38
730	25.00	23.32	26.91	24.93	24.67	26.22	24.06	24.55	24.45
740	24.95	23.27	26.93	24.95	24.92	26.25	24.09	24.59	24.49

750	24.99	23.32	27.03	25.01	24.95	26.33	24.20	24.69	24.60
760	25.02	23.34	27.09	25.04	25.00	26.40	24.30	24.83	24.71
770	25.11	23.38	27.23	25.13	25.10	26.47	24.26	24.90	24.78
780	25.14	23.43	27.29	25.18	25.16	26.52	24.20	24.97	24.86
790	25.17	23.49	27.36	25.23	25.20	26.60	24.28	25.04	24.93
800	25.18	23.58	27.47	25.31	25.26	26.61	24.32	25.08	24.98
810	25.26	23.65	27.54	25.45	25.27	26.69	24.34	25.15	25.05
820	25.32	23.67	27.66	25.53	25.37	26.75	24.42	25.20	25.10
830	25.37	23.76	27.72	25.67	25.42	26.78	24.40	25.25	25.22
840	25.44	23.76	27.84	25.89	25.44	26.82	24.46	25.30	25.32
850	25.42	23.88	27.86	25.95	25.47	26.90	24.54	25.33	25.39
860	25.51	23.98	27.99	24.76	25.50	27.06	24.58	25.40	25.44
870	25.56	24.04	28.05	24.66	25.57	27.12	24.75	25.40	25.46
880	25.59	24.16	28.05	24.61	25.61	27.17	24.77	25.47	25.51
890	25.54	24.22	28.13	24.60	25.64	27.20	24.89	25.59	25.66
900	25.76	24.27	28.34	24.80	25.79	27.31	24.92	25.67	25.77
910	25.72	24.40	28.40	24.77	25.86	27.39	24.92	25.74	25.78
920	25.80	24.46	28.51	24.74	25.92	27.46	24.96	25.81	25.97
930	25.89	24.62	28.61	24.87	26.02	27.62	25.01	25.83	25.95
940	25.96	24.72	28.78	24.99	26.11	27.69	24.90	25.90	26.00
950	25.90	24.81	28.71	24.94	26.03	27.69	25.13	26.01	26.16
960	26.02	24.84	28.82	25.02	26.16	27.88	25.20	26.10	26.29
970	25.97	25.01	28.75	24.98	26.07	27.91	25.27	26.12	26.35
980	25.99	25.07	28.95	25.04	26.21	28.03	25.43	26.32	26.53
990	26.27	25.14	29.28	25.34	26.53	28.18	25.46	26.37	26.55
1000	26.30	25.23	29.38	25.34	26.60	28.20	25.45	26.34	26.62
1010	26.16	25.28	29.19	25.26	26.40	28.29	25.63	26.53	26.77
1020	26.19	25.44	29.40	25.28	26.48	28.34	25.73	26.67	26.83
1030	26.26	25.50	29.43	25.37	26.51	28.43	26.04	26.71	26.93
1040	26.36	25.58	29.45	25.41	26.61	28.43	26.01	26.78	26.93
1050	26.23	25.65	29.46	25.47	26.50	28.57	26.04	27.06	26.92
1060	26.30	25.74	29.45	25.55	26.53	28.65	26.09	26.84	27.01
1070	26.35	25.92	29.53	25.58	26.55	28.89	26.29	26.98	27.14
1080	26.40	25.85	29.54	25.67	26.60	28.88	26.33	27.08	27.17

Enregistrements des transitions du second ordre par calorimétrie différentielle à balayage

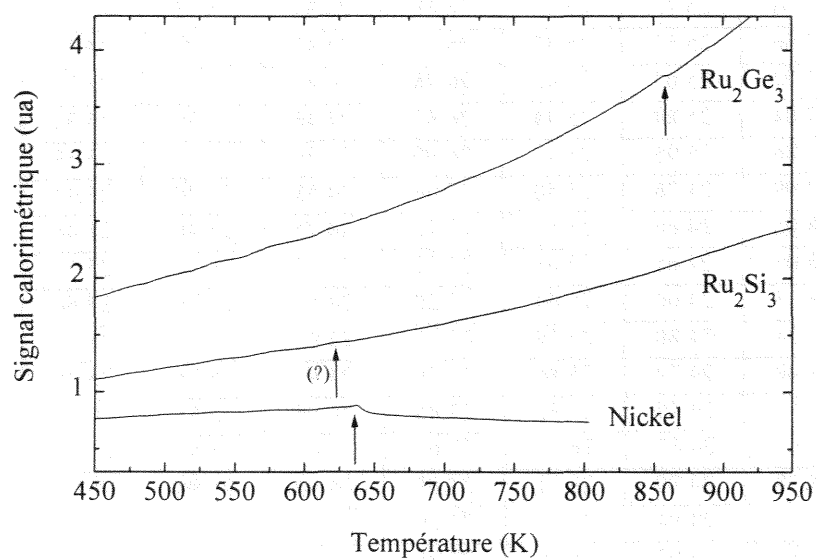


Figure A-4 : Enregistrements de calorimétrie différentielle à balayage mettant en évidence les transitions du second ordre du Nickel, de Ru_2Ge_3 et peut-être de Ru_2Si_3 .

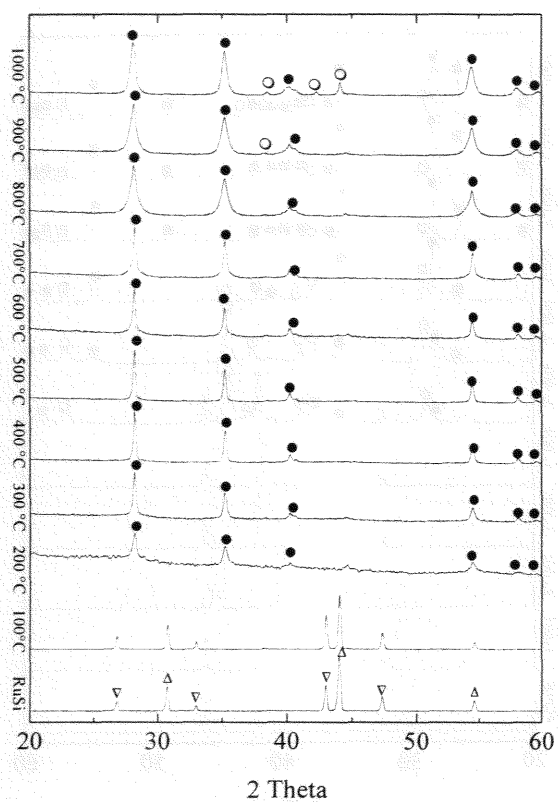


Figure A-5 : Spectres de diffraction des rayons X des produits obtenus après 3 semaines de recuit dans l'air des phases RuSi : ○ = Ru, ● = RuO₂, Δ = RuSi (CsCl), ▽ = RuSi (FeSi)

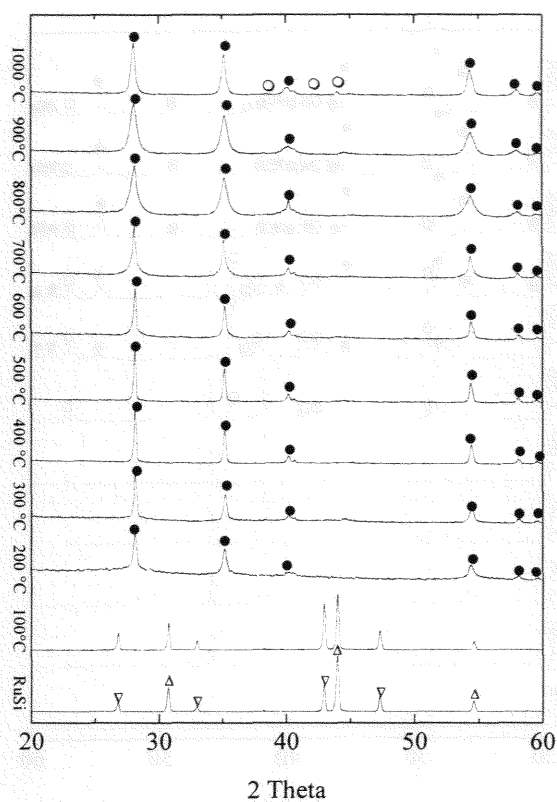


Figure A-6 : Spectres de diffraction des rayons X des produits obtenus après 8 semaines de recuit dans l'air des phases RuSi : ○ = Ru, ● = RuO₂, Δ = RuSi (CsCl), ▽ = RuSi (FeSi)

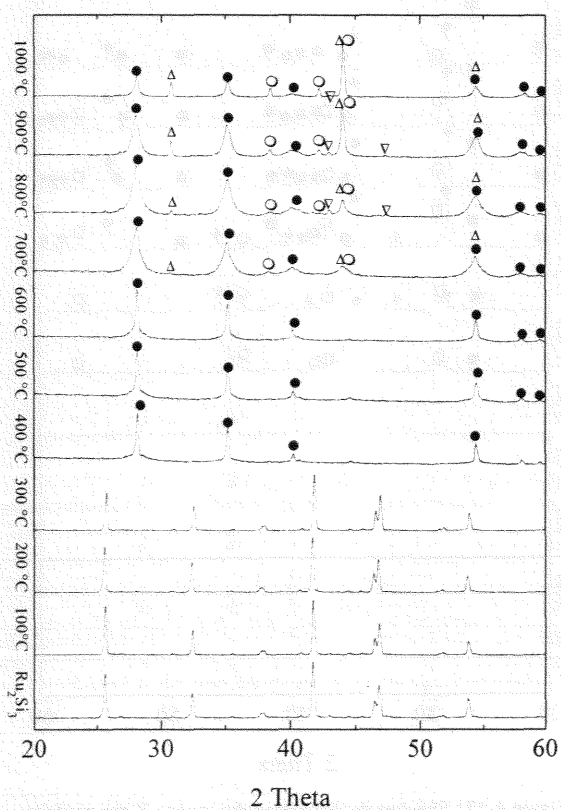


Figure A-7 : Spectres de diffraction des rayons X des produits obtenus après 3 semaines de recuit dans l'air de la phase Ru₂Si₃ : ○ = Ru, ● = RuO₂, Δ = RuSi (CsCl), ▽ = RuSi (FeSi)

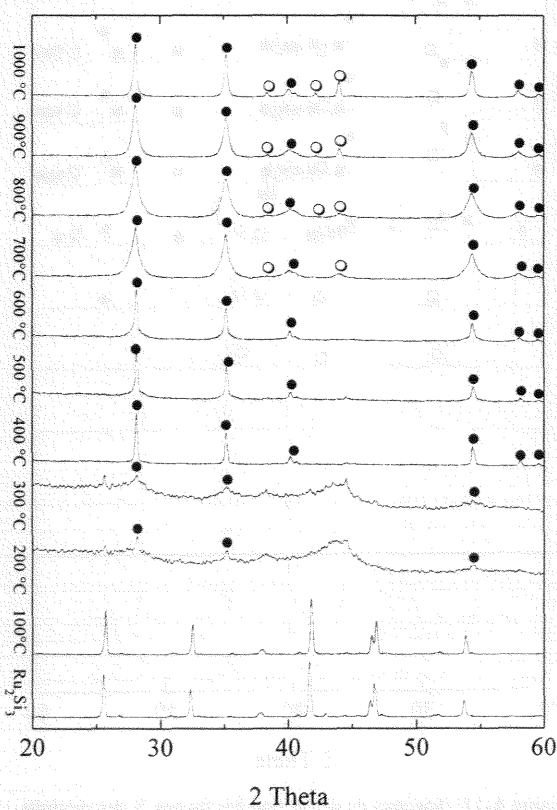


Figure A-8 : Spectres de diffraction des rayons X des produits obtenus après 8 semaines de recuit dans l'air de la phase Ru₂Si₃ : ○ = Ru, ● = RuO₂, Δ = RuSi (CsCl), ▽ = RuSi (FeSi)

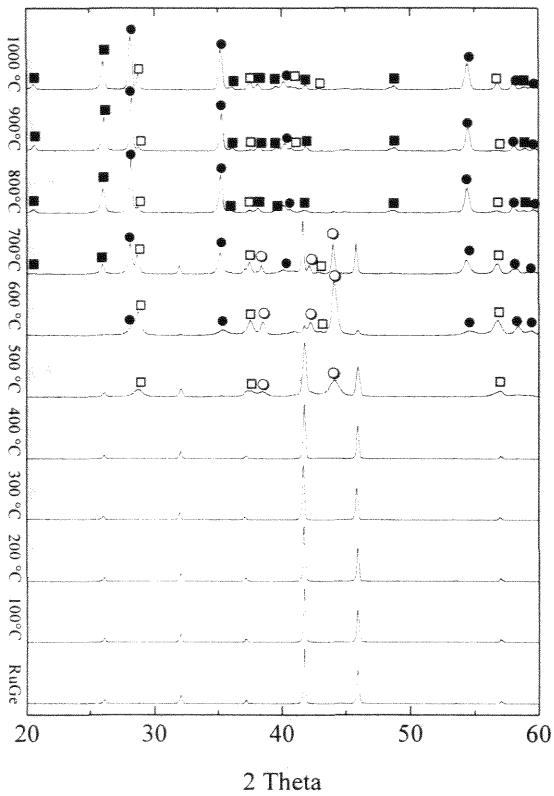


Figure A-9 : Spectres de diffraction des rayons X des produits obtenus après 3 semaines de recuit dans l'air de la phase RuGe : ○ = Ru, ● = RuO₂ ■ = GeO₂ (ht), □ = GeO₂ (bt)

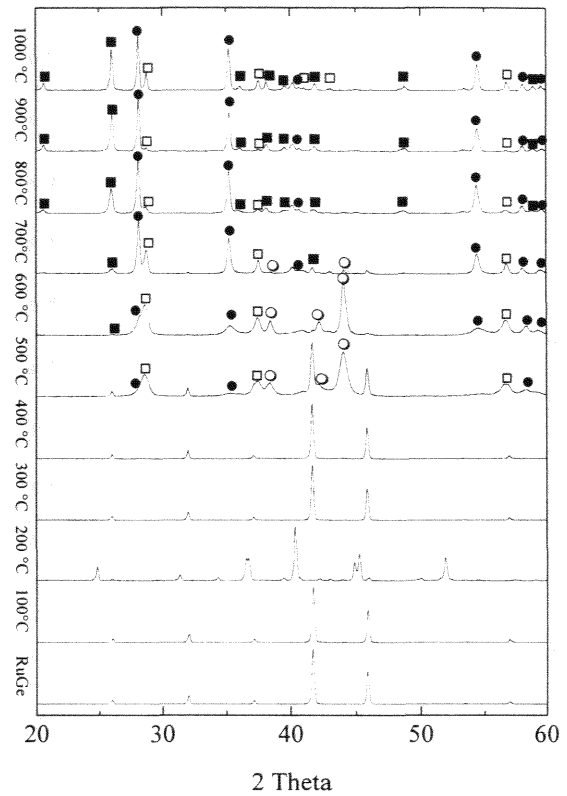


Figure A-10 : Spectres de diffraction des rayons X des produits obtenus après 8 semaines de recuit dans l'air de la phase RuGe : ○ = Ru, ● = RuO₂ ■ = GeO₂ (ht), □ = GeO₂ (bt)

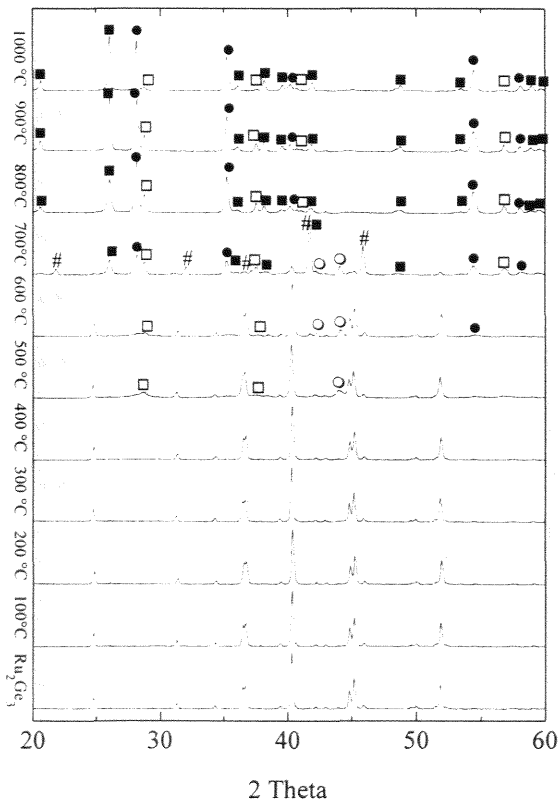


Figure A-11 : Spectres de diffraction des rayons X des produits obtenus après 3 semaines de recuit dans l'air de la phase Ru₂Ge₃ : ○ = Ru, ● = RuO₂ ■ = GeO₂ (ht), □ = GeO₂ (bt), # = RuGe

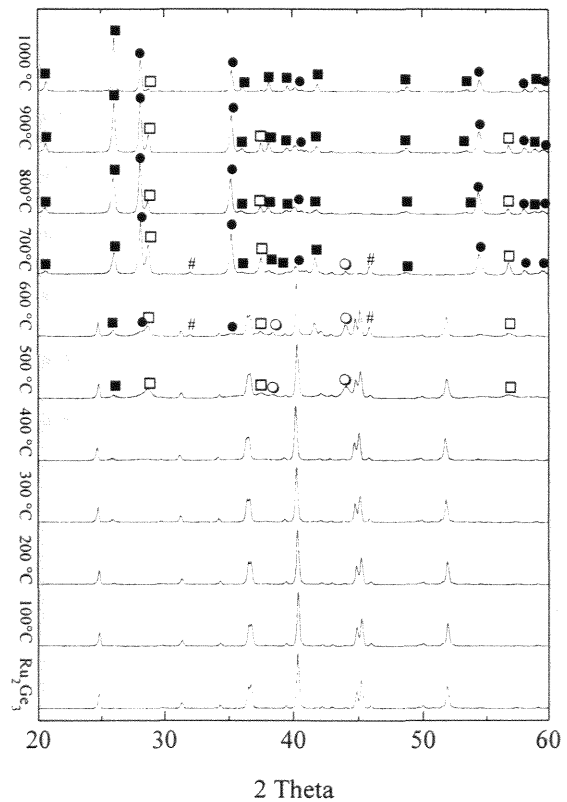


Figure A-12 : Spectres de diffraction des rayons X des produits obtenus après 8 semaines de recuit dans l'air de la phase Ru₂Ge₃ : ○ = Ru, ● = RuO₂ ■ = GeO₂ (ht), □ = GeO₂ (bt), # = RuGe

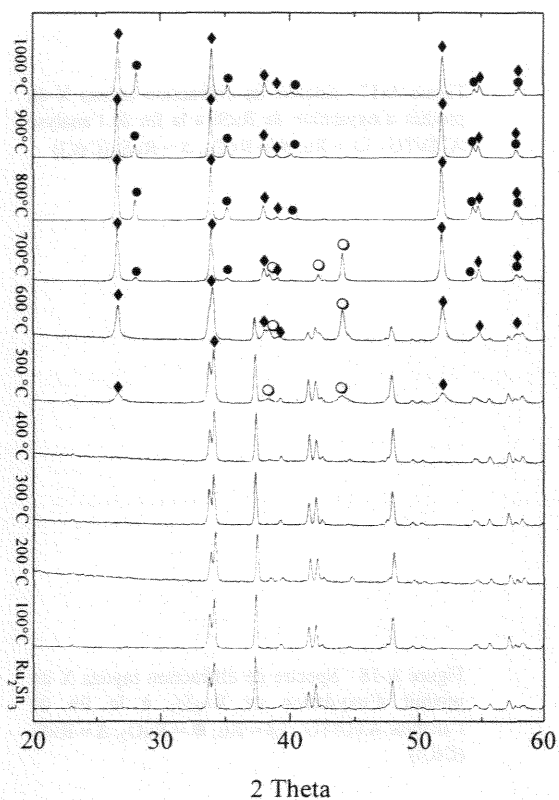


Figure A-13 : Spectres de diffraction des rayons X des produits obtenus après 3 semaines de recuit dans l'air de la phase Ru_2Sn_3 : \circ = Ru, \bullet = RuO_2 , \blacklozenge = SnO_2

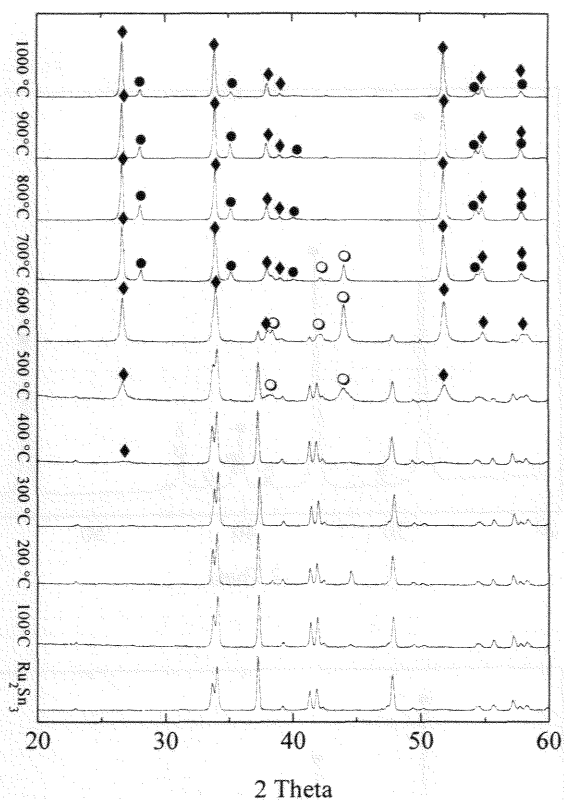


Figure A-14 : Spectres de diffraction des rayons X des produits obtenus après 8 semaines de recuit dans l'air de la phase Ru_2Sn_3 : \circ = Ru, \bullet = RuO_2 , \blacklozenge = SnO_2

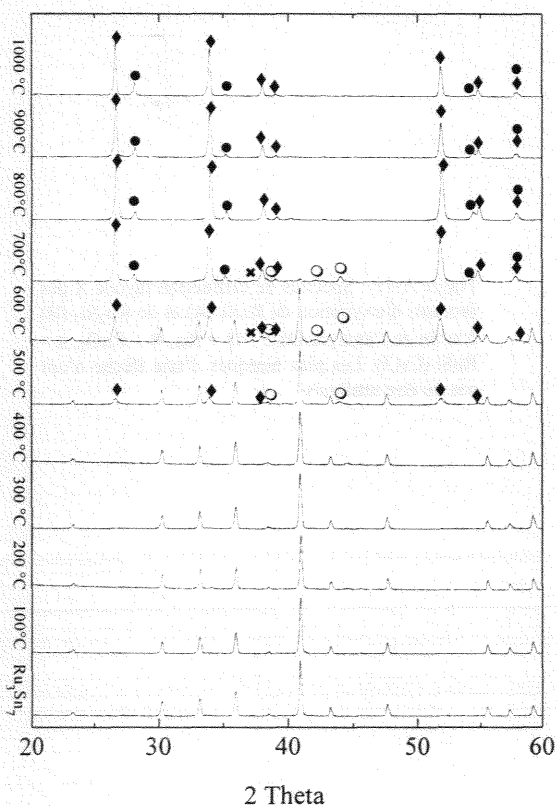


Figure A-15 : Spectres de diffraction des rayons X des produits obtenus après 3 semaines de recuit dans l'air de la phase Ru_3Sn_7 : \circ = Ru, \bullet = RuO_2 , \blacklozenge = SnO_2 , \times = Ru_2Sn_3 .

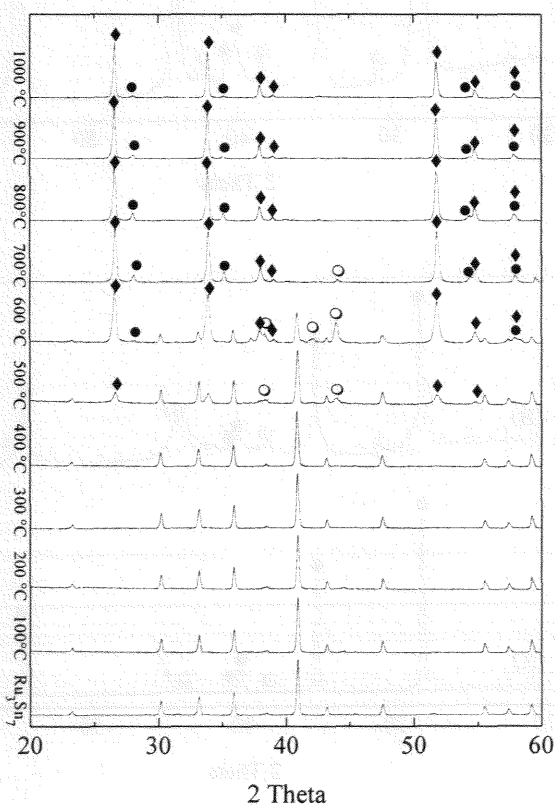


Figure A-16 : Spectres de diffraction des rayons X des produits obtenus après 3 semaines de recuit dans l'air de la phase Ru_3Sn_7 : \circ = Ru, \bullet = RuO_2 , \blacklozenge = SnO_2 , \times = Ru_2Sn_3 .

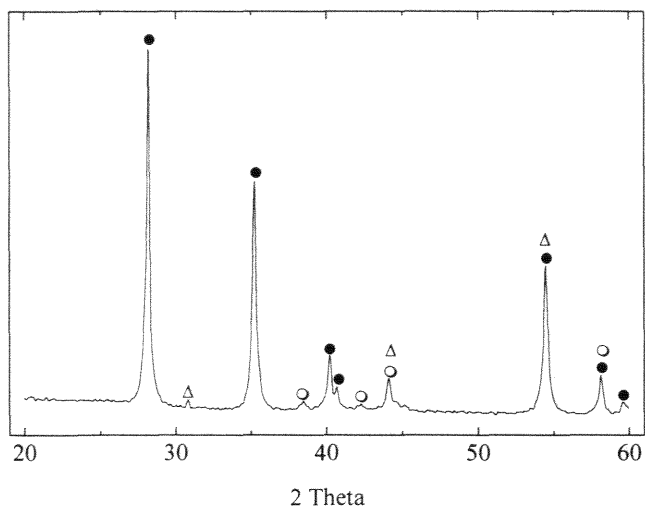


Figure A-17 : Spectre de diffraction rayons X du produit d'oxydation de RuSi à la fin de l'analyse ATD/TG : ○ = Ru, ● = RuO₂, Δ = RuSi (CsCl)

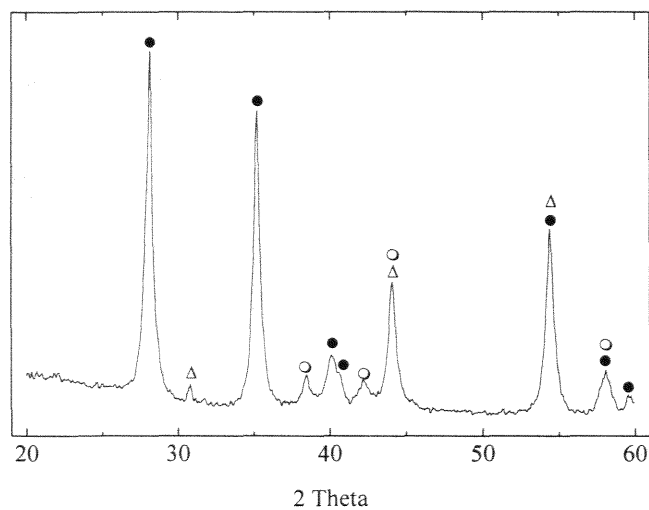


Figure A-18 : Spectre de diffraction rayons X du produit d'oxydation de Ru₂Si₃ à la fin de l'analyse ATD/TG : ○ = Ru, ● = RuO₂, Δ = RuSi (CsCl)

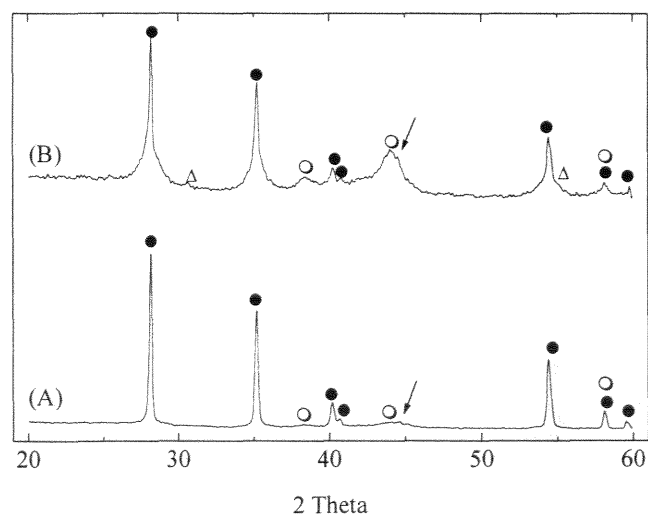


Figure A-19 : Spectres de diffraction rayons X des produits d'oxydation de RuSi (A) et de Ru₂Si₃ (B) à la fin de l'analyse DSC : ○ = Ru, ● = RuO₂, Δ = RuSi (CsCl). Les pics marqués d'une flèche n'ont pas pu être attribués

Figure A-20 : Spectre de diffraction rayons X du produit d'oxydation de RuGe à la fin de l'analyse ATD/TG : ○ = Ru, ● = RuO₂, ■ = GeO₂ (ht), □ = GeO₂ (bt), # = RuGe

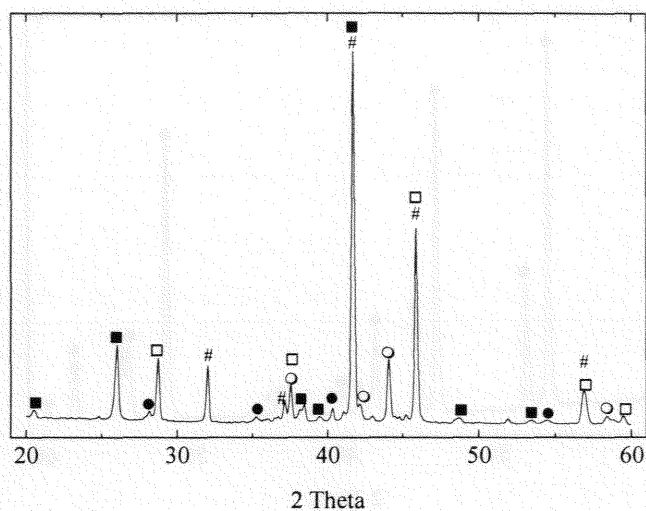


Figure A-21 : Spectre de diffraction rayons X du produit d'oxydation de Ru₂Ge₃ à la fin de l'analyse ATD/TG : ○ = Ru, ● = RuO₂, ■ = GeO₂ (ht), □ = GeO₂ (bt), # = RuGe

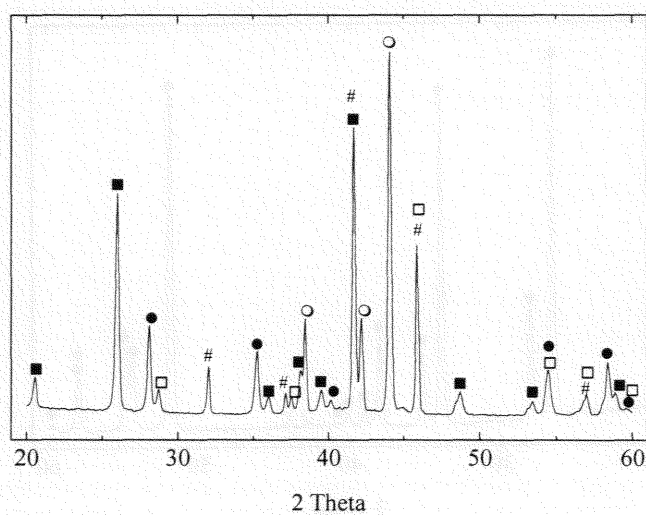
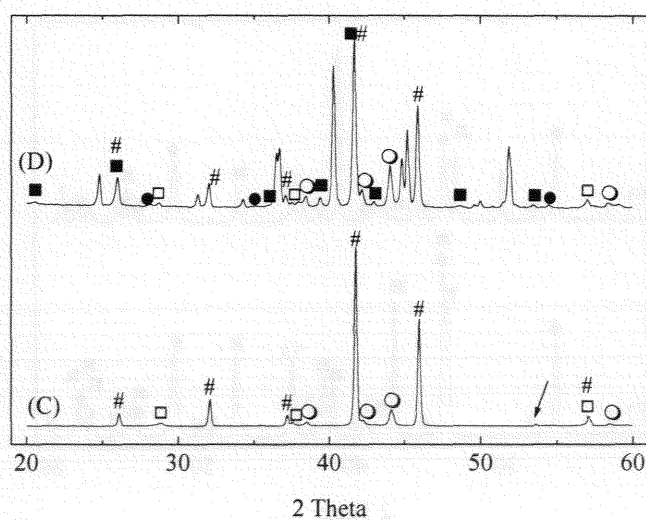


Figure A-22 : Spectres de diffraction rayons X des produits d'oxydation de RuGe (C) et Ru₂Ge₃ à (D) à la fin de l'analyse DSC : ○ = Ru, ● = RuO₂, ■ = GeO₂ (ht), □ = GeO₂ (bt), # = RuGe. Les pics non affectés de symboles sont ceux de Ru₂Ge₃. Les pics marqués d'une flèche n'ont pas pu être attribués



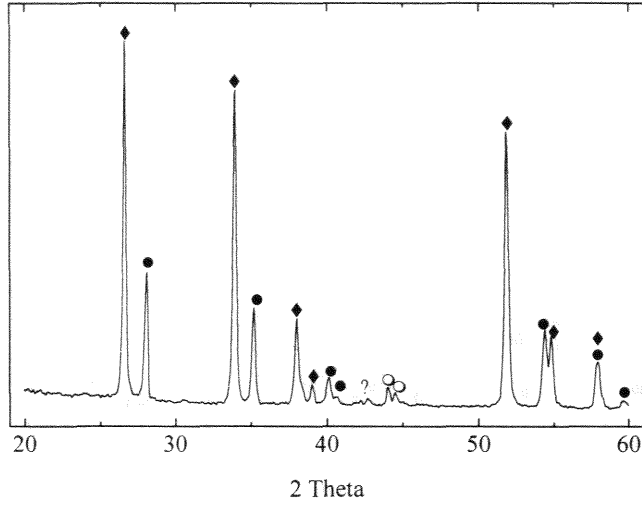


Figure A-23 : Spectre de diffraction rayons X du produit d'oxydation de Ru_2Sn_3 à la fin de l'analyse ATD/TG : \circ = Ru, \bullet = RuO_2 , \blacklozenge = SnO_2

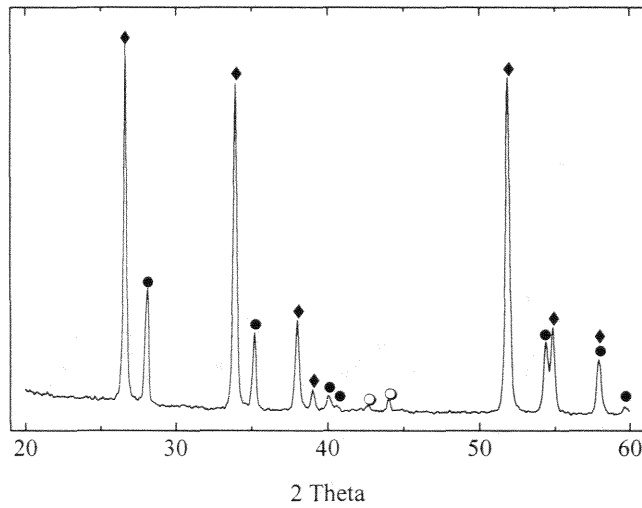


Figure A-24 : Spectre de diffraction rayons X du produit d'oxydation de Ru_3Sn_7 à la fin de l'analyse ATD/TG : \circ = Ru, \bullet = RuO_2 , \blacklozenge = SnO_2

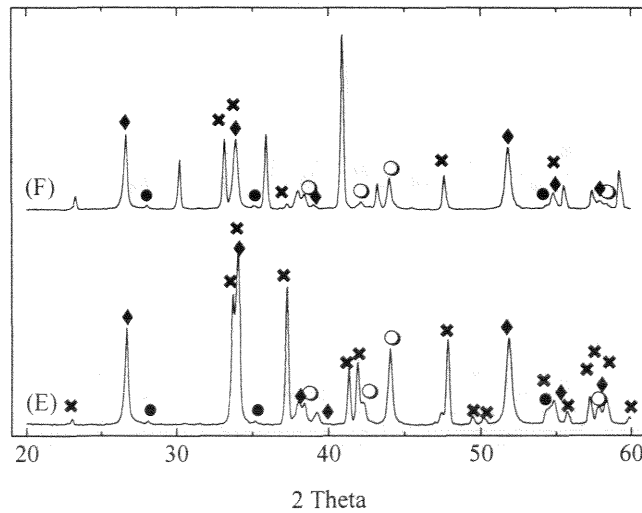
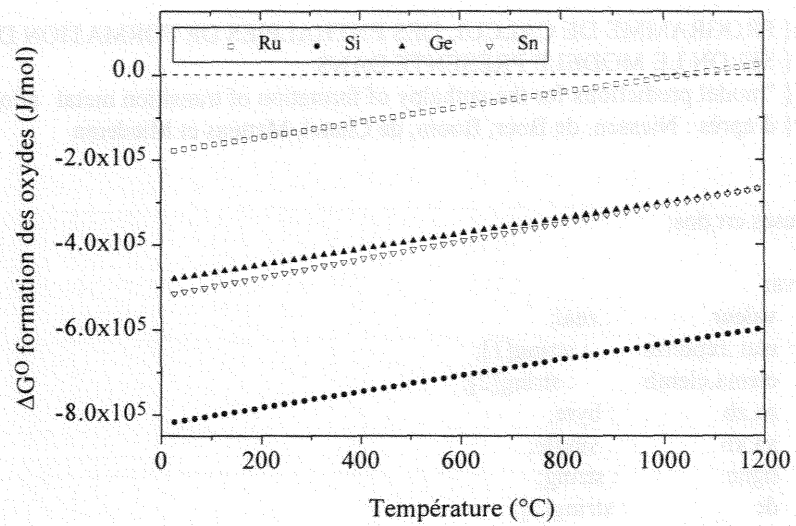


Figure A-25 : Spectres de diffraction rayons X des produits d'oxydation de Ru_2Sn_3 (E) et Ru_3Sn_7 (F) à la fin de l'analyse DSC : \circ = Ru, \bullet = RuO_2 , \blacklozenge = SnO_2 , \times = Ru_2Sn_3 . Les pics non affectés de symboles sont ceux de Ru_3Sn_7 .

Figure A-26 : Enthalpies libres de formation des oxydes RuO_2 , SiO_2 , GeO_2 et SnO_2 en fonction de la température ($^{\circ}\text{C}$)



Programme source en Tpasal 6.0 de calcul des enthalpies de formation selon le modèle de Miedema

```
{ PROGRAMME DE CALCUL DES ENTHALPIES DE FORMATION D'ALLIAGES BINAIRES }
{ SELON LE MODELE PRESENTE DANS : }
{ "model predictions for the enthalpy of formation of transition metal alloys" }
{ d'après : Niessen, de Boer, Boom, de Chatel, Mattens et Miedema }
}
```

```
uses crt,dos;
```

```
var
```

```
  valeur          : real;
  etat ,reponse   : string[1];
  elema,elemb     : string[2];
  za,zb          : byte;
  xa,xb          : single;
  ligne          : string;
  dc             : string[2];
  x1,x2,x3,x4     : single;
  v1,v2,v3,v4,
  va_23,vb_23,
  f1,f2,f3,f4,f5,f6,f7,
  c1,c2,c3,c4,c5,c6,
  acf_a,acf_b     : single;
  i,j,nb_elements,
  k,nb_sep       : byte;
  rcf_a_b,p,h_formation,dg,
  h_trans_a,h_trans_b,pq,
  phi_a,phi_b,dphi,
  ps,dl,pl,dnws13,ng,
  nws13_a,nws13_b,q,r,
  rcf_a,rcf_b    : real;
  reponse2:string[1];
  nf:string;
  fic1           : text;
  data_txt       : array [1..10,0..80] of string[8];
  codeerreur     : integer;
  v              : array [0..80] of integer;
  longueur,depart : byte;
  dh_amplitude,
  dh_formation,g1,g2 : real;

  cas,cbs,fab:real;
  fic2:text;
  ligne2,x_text,h_text:string;
```

```
procedure initialisation;
```

```
begin
```

```
  x1:=0;x2:=0;x3:=0;x4:=0;
  f1:=0;f2:=0;f3:=0;f4:=0;
  h_trans_a:=0;h_trans_b:=0;
  dg:=0;
  c1:=0;c2:=0;c3:=0;c4:=0;c5:=0;c6:=0;
  dphi:=0;ps:=0;dl:=0;pl:=0;dnws13:=0;ng:=0;
  va_23:=0;vb_23:=0;v3:=0;v4:=0;acf_a:=0;acf_b:=0;
```

```

    pq:=0;p:=0;h_formation:=0;
end;

procedure presentation;
begin
    clrscr;
    writeln(' ce programme permet de calculer l'enthalpie de formation');
    writeln(' d'un alliage A(x) B(100-x) , solide ou liquide où l'un ');
    writeln(' au moins des constituants est un élément de transition. ');
    writeln;
    writeln(' tous les paramètres nécessaires au modèle sont contenus dans');
    writeln(' MIEDEMA.CSV qui doit se situer dans ce répertoire');
    writeln;
end;

```

```

procedure lecture_donnees;
begin
    assign(fic1,'miedema.csv');
    reset(fic1);
    for j:=1 to 75 do begin
        readln(fic1,ligne);
        k:=0;
        i:=0;
        for i:=1 to length(ligne) do begin
            if copy(ligne,i,1) = ';' then begin
                k:=k+1; v[k]:=i; end;
            end;

            v[0]:=0;
            nb_sep:=k;
            v[k+1]:=length(ligne)+1;
            i:=0;
            for k:=1 to nb_sep+1 do begin
                longueur:=v[k]-v[k-1]-1;
                depart:=v[k-1]+1;
                data_txt[k,j]:=copy
                    (ligne,depart,longueur);
            end;

        end;
        nb_elements:=75;
        close(fic1);
    end;
end;

```

```

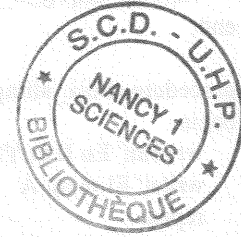
procedure attrib_a;
begin
    val(data_txt[1,j],za,codeerreur);
    val(data_txt[3,j],phi_a,codeerreur);
    val(data_txt[4,j],nws13_a,codeerreur);
    val(data_txt[6,j],va_23,codeerreur);
    val(data_txt[7,j],acf_a,codeerreur);
    val(data_txt[8,j],rcf_a,codeerreur);
    val(data_txt[9,j],h_trans_a,codeerreur);
end;

```

```

procedure attrib_b;
begin
    val(data_txt[1,j],zb,codeerreur);
    val(data_txt[3,j],phi_b,codeerreur);
    val(data_txt[4,j],nws13_b,codeerreur);
end;

```



```

    val(data_txt[6,j],vb_23,codeerreur);
    val(data_txt[7,j],acf_b,codeerreur);
    val(data_txt[8,j],rcf_b,codeerreur);
    val(data_txt[9,j],h_trans_b,codeerreur);
end;

procedure choix_alliage;
begin
    writeln(' Eu II et Yb II exclus ');
    write(' El,ment A ');readln(elema);
    repeat
        write(' El,ment B ');readln(elemb);
    until (elema < elemb);
    for j:=1 to nb_elements do begin
        dc:=copy(data_txt[2,j],1,2);
        if dc=elema then attrib_a;
        if dc=elemb then attrib_b;
    end;
end;

procedure calculs_debut;
begin
    dphi:=phi_a-phi_b;
    dnws13:=nws13_a-nws13_b;
    rcf_a_b:=rcf_a*rcf_b;
    ng:=(1/nws13_a+1/nws13_b)/2;
    if (za<47) and (zb<47) then begin
        rcf_a_b:=0;
        p:=12.35*1.15;
    end;
    if (za<47) and (zb>=47) then p:=12.35;
    if (za>=47) and (zb<47) then p:=12.35;
    if (za>=47) and (zb>=47) then p:=12.35/1.15;
    p:=p/ng;
    pq:=(dphi*dphi)+9.4*(dnws13*dnws13);
    ps:=pq-rcf_a_b;
    pl:=pq-0.73*rcf_a_b;
end;

procedure resultats;
begin
    writeln;
    write(' Enthalpie de formation de ');
    write(elema);write(' ',xa:5:2,' ');
    write(elemb);write(' ',xb:5:2,' ');
    write(etat);
    writeln(h_formation:10:2,' kJoule/mol ');
end;

procedure calcul_compose_ordonne;
begin
    dg:=(xa*h_trans_a)+(xb*h_trans_b);
    x1:=xa*va_23;
    x2:=xb*vb_23;
    c1:=x1/(x1+x2);
    c2:=x2/(x1+x2);
    f1:=c2*(1+8*c1*c1*c2*c2);
    f2:=f1*c1/c2;
end;

```



```

v1:=va_23*(1+acf_a*f1*dphi);
v2:=vb_23*(1-acf_b*f2*dphi);
x3:=xa*v1;
x4:=xb*v2;
c3:=x3/(x3+x4);
c4:=1-c3;
f3:=c4*(1+8*c3*c3*c4*c4);
f4:=f3*c3/c4;
h_formation:=x3*f3*ps*p+dg;
xa:=int(100*xa);
xb:=100-xa;
resultats;
end;

```

```

procedure calcul_compose_liquide;
begin
  g1:=h_trans_a;
  g2:=h_trans_b;
  if (za=67) or (zb=68) then g1:=0;
  if (zb=67) or (za=68) then g2:=0;
  dl:=xa*g1+xb*g2;
  x1:=xa*va_23;
  x2:=xb*vb_23;
  c5:=x1/(x1+x2);
  c6:=1-c5;
  v3:=va_23*(1+acf_a*c6*dphi);
  v4:=vb_23*(1-acf_b*c5*dphi);
  x3:=xa*v3;
  x4:=xb*v4;
  c5:=x3/(x3+x4);
  c6:=1-c5;
  h_formation:=c6*x3*p*pl+dl;
  xa:=100*xa;
  xb:=100-xa;
  resultats;
end;

```

```

BEGIN
  presentation;
  lecture_donnees;
  repeat
  initialisation;
  choix_alliage;
  repeat
    writeln;
    write(' Etat de l"alliage (S)olide ou (L)iquide ');
    readln(etat);
    calculs_debut;
    repeat
      writeln;
      writeln(' Voulez vous calculer une enthalpie');
      writeln(' pour une composition précise      -> 1 ');
      write(' ou sur la plage composition 1 ... 99 % atomique -> 2 ');
      readln(reponse2);
      until (reponse2='1') or (reponse2='2');
      writeln;
      if reponse2='2' then begin
        write(' Fichier r,sultat .:');

```

```

readln(nf);
assign(fic2,nf);
rewrite(fic2);
for i:=2 to 198 do begin
xa:=i/200;
xb:=1-xa;
str(xa:6:3,x_text);
if (etat='s') or (etat='S') then calcul_compose_ordonne;
if (etat='l') or (etat='L') then calcul_compose_liquide;
str(h_formation:7:3,h_text);
ligne2:=x_text+';'+h_text;
writeln(fic2,ligne2);
end;
close(fic2);
end;
if reponse2='1' then begin
repeat
write(' pourcentage atomique (1 -> 99) de ',elema,' ');readln(xa);
until (xa>=1) and (xa<=99);
xa:=xa/100;
xb:=1-xa;
str(xa:6:3,x_text);
if (etat='s') or (etat='S') then calcul_compose_ordonne;
if (etat='l') or (etat='L') then calcul_compose_liquide;
str(h_formation:7:3,h_text);
ligne2:=x_text+';'+h_text;
end;
writeln;
writeln(' voulez-vous recalculer une enthalpie de formation ? ');
write(' avec les éléments ',elema,' et ',elemb,' ');
readln(reponse);
until (reponse='n') or (reponse='N');
writeln;
writeln(' voulez-vous recalculer une enthalpie de formation ? ');
write(' avec les éléments diff,rents ');
readln(reponse);
writeln;
until (reponse='n') or (reponse='N');
END.

```

Le fichier Miedema.CSV, contenant les paramètres de calcul tirés de [88Boe] utilise comme séparateur de colonnes le point virgule.

nr	symbol	Phi	Nwsl 1/3	e	V 2/3	a.cf	R.cf	dH trans
1	Sc	3.25	1.27	0.11	6.09	0.07	0.7	0
2	Ti	3.8	1.52	0.21	4.82	0.04	1	0
3	V	4.25	1.64	0.21	4.12	0.04	1	0
4	Cr	4.65	1.73	0.19	3.74	0.04	1	0
5	Mn	4.45	1.61	0.13	3.78	0.04	1	0
6	Fe	4.93	1.77	0.16	3.69	0.04	1	0
7	Co	5.1	1.75	0.09	3.55	0.04	1	0
8	Ni	5.2	1.75	0.07	3.52	0.04	1	0
9	Y	3.2	1.21	0.06	7.34	0.07	0.7	0
10	Zr	3.45	1.41	0.19	5.81	0.04	1	0
11	Nb	4.05	1.64	0.26	4.89	0.04	1	0
12	Mo	4.65	1.77	0.23	4.45	0.04	1	0
13	Tc	5.3	1.81	0.1	4.21	0.04	1	0
14	Ru	5.4	1.83	0.09	4.06	0.04	1	0

15	Rh	5.4	1.76	0.02	4.1	0.04	1	0
16	Pd	5.45	1.67	0.08	4.29	0.04	1	0
17	La	3.17	1.18	0.04	7.98	0.07	0.7	0
18	Ce	3.18	1.19	0.05	7.76	0.07	0.7	0
19	Pr	3.19	1.2	0.05	7.56	0.07	0.7	0
20	Nd	3.19	1.2	0.05	7.51	0.07	0.7	0
21	Pm	3.19	1.21	0.06	7.43	0.07	0.7	0
22	Sm	3.2	1.21	0.06	7.37	0.07	0.7	0
23	Eu2	2.5	0.88	-0.08	9.43	0.1	0.4	0
24	Eu3	3.2	1.21	0.06	7.36	0.07	0.7	96
25	Gd	3.2	1.21	0.06	7.34	0.07	0.7	0
26	Tb	3.21	1.22	0.07	7.2	0.07	0.7	0
27	Dy	3.21	1.22	0.07	7.12	0.07	0.7	0
28	Ho	3.22	1.22	0.07	7.06	0.07	0.7	0
29	Er	3.22	1.23	0.08	6.98	0.07	0.7	0
30	Tm	3.22	1.23	0.08	6.9	0.07	0.7	0
31	Yb2	2.58	0.92	-0.06	8.52	0.1	0.4	0
32	Yb3	3.22	1.23	0.08	6.86	0.07	0.7	41
33	Lu	3.22	1.24	0.09	6.81	0.07	0.7	0
34	Hf	3.6	1.45	0.19	5.65	0.04	1	0
35	Ta	4.05	1.63	0.25	4.89	0.04	1	0
36	W	4.8	1.81	0.23	4.5	0.04	1	0
37	Re	5.2	1.85	0.17	4.28	0.04	1	0
38	Os	5.4	1.85	0.11	4.15	0.04	1	0
39	Ir	5.55	1.83	0.05	4.17	0.04	1	0
40	Pt	5.65	1.78	-0.02	4.36	0.04	1	0
41	Th	3.3	1.28	0.11	7.32	0.04	0.7	0
42	U	3.9	1.51	0.17	5.57	0.04	1	0
43	Pu	3.8	1.44	0.13	5.26	0.04	1	0
44	Cu	4.45	1.47	-0.01	3.7	0.07	0.3	0
45	Ag	4.35	1.36	-0.1	4.72	0.07	0.15	0
46	Au	5.15	1.57	-0.1	4.7	0.07	0.3	0
47	H	5.2	1.5	-0.15	1.42	0.14	3.9	100
48	Li	2.85	0.98	-0.07	5.53	0.14	0	0
49	Na	2.7	0.82	-0.19	8.27	0.14	0	0
50	K	2.25	0.65	-0.24	12.77	0.14	0	0
51	Rb	2.1	0.6	-0.25	14.65	0.14	0	0
52	Cs	1.95	0.55	-0.26	16.86	0.14	0	0
53	Be	4.2	1.6	0.18	2.88	0.1	0.4	0
54	Mg	3.45	1.17	-0.05	5.81	0.1	0.4	0
55	Ca	2.55	0.91	-0.06	8.82	0.1	0.4	0
56	Sr	2.4	0.84	-0.09	10.48	0.1	0.4	0
57	Ba	2.32	0.81	-0.01	11.32	0.1	0.5	0
58	Zn	4.1	1.32	-0.07	4.38	0.1	1.4	0
59	Cd	4.05	1.24	-0.14	5.53	0.1	1.4	0
60	Hg	4.2	1.24	-0.18	5.83	0.1	1.4	0
61	B	5.3	1.75	0.04	2.8	0.07	1.9	30
62	Al	4.2	1.39	-0.03	4.64	0.07	1.9	0
63	Ga	4.1	1.31	-0.08	5.19	0.07	1.9	0
64	In	3.9	1.17	-0.17	6.28	0.07	1.9	0
65	Tl	3.9	1.12	-0.22	6.67	0.07	1.9	0
66	C	6.2	1.9	-0.05	1.8	0.04	2.1	100
67	Si	4.7	1.5	-0.05	4.2	0.04	2.1	34
68	Ge	4.55	1.37	-0.14	4.6	0.04	2.1	25
69	Sn	4.15	1.24	-0.16	6.43	0.04	2.1	0
70	Pb	4.1	1.15	-0.24	6.94	0.04	2.1	0
71	N	7	1.6	-0.57	2.2	0.04	2.3	238
72	P	5.55	1.65	-0.13	4.15	0.04	2.3	17
73	As	4.8	1.44	-0.14	5.2	0.04	2.3	0
74	Sb	4.4	1.26	-0.21	6.6	0.04	2.3	0
75	Bi	4.15	1.16	-0.24	7.2	0.04	2.3	0

Définition de la contraction d'une phase

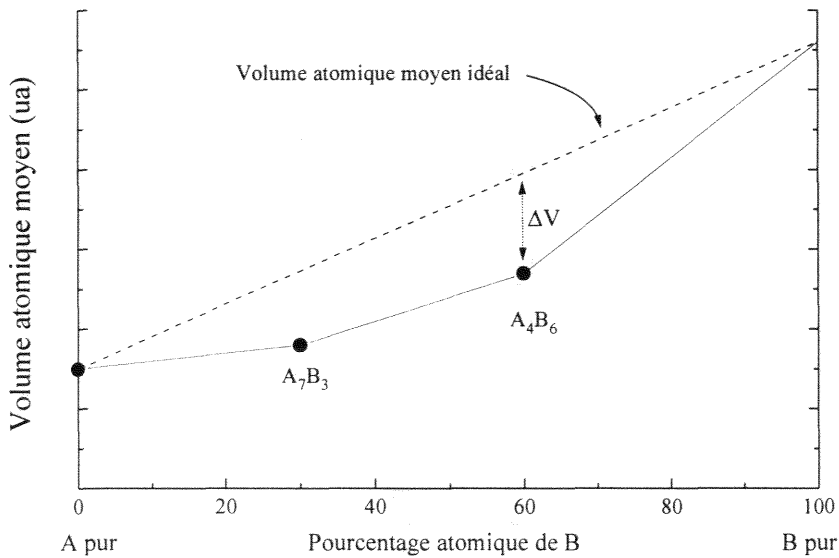


Figure A-27 : Schéma explicatif de la notion de contraction d'une phase

$$\text{Contraction (\%)} = \frac{|\text{VAMI} - \text{VAMM}|}{\text{VAMI}} \cdot 100 = \frac{\Delta V}{\text{VAMI}} \cdot 100$$

avec

VAMI = volume atomique moyen idéal
 = $x_a \cdot (\text{volumique atomique moyen de A}) + x_b \cdot (\text{volumique atomique moyen de B})$

VAMM = volume atomique moyen mesuré
 = volume maille élémentaire / nombre d'atomes de cette maille

Systèmes binaires Silicium-Germanium, Germanium-Etain et Silicium-Etain d'après [92Mas]

Fig A-28

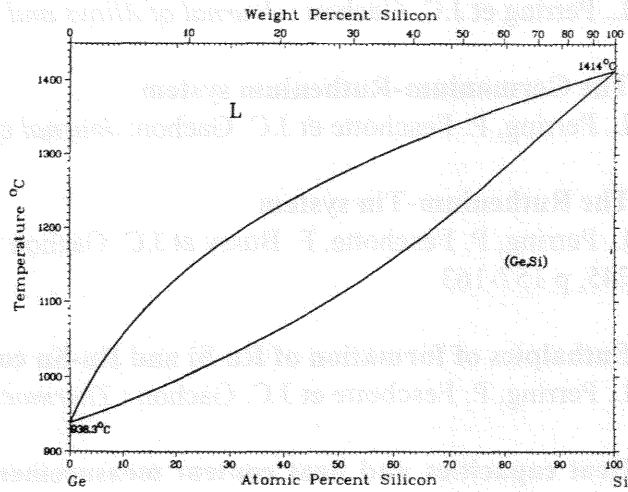


Fig A-29

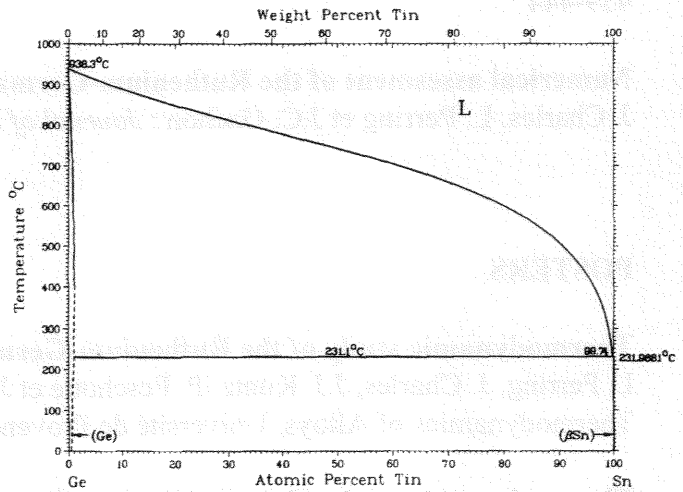
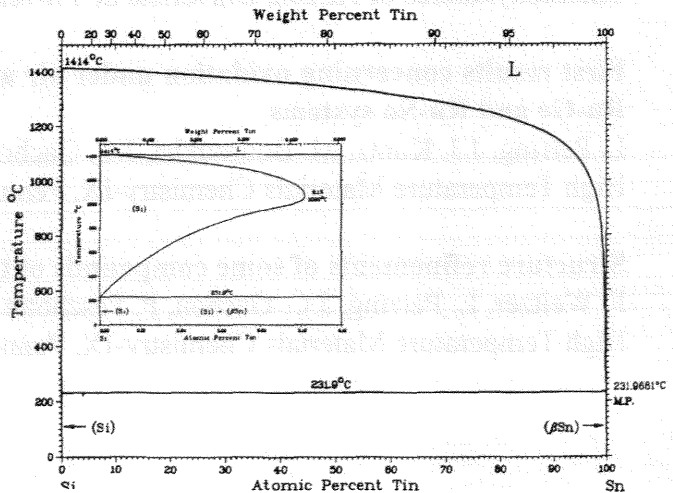


Fig A-30



ARTICLES**Enthalpies of formation of Ru-Ge compounds and of the Ge-rich RuGe liquid by direct reaction calorimetry**

L. Perring et J.C. Gachon : *Journal of Alloys and Compounds*, 1995, 224, 228-231.

The Germanium-Ruthenium system

L. Perring, P. Feschotte et J.C. Gachon: *Journal of Phase Equilibria*, 1996, 17(2), p 101-106.

The Ruthenium-Tin system

L. Perring, P. Feschotte, F. Bussy et J.C. Gachon : *Journal of Alloys and Compounds*, 1996, 245, p 157-163

Enthalpies of formation of Ru-Si and Ru-Sn compounds by direct reaction calorimetry

L. Perring, P. Feschotte et J.C. Gachon : *Thermochimica Acta*, 1997, 293, p 101-108

Heat capacities and heat content measurements on binary compounds in the Ru-Si, Ru-Ge and Ru-Sn systems

J.J. Kuntz, L. Perring, P. Feschotte et J.C. Gachon : *Journal of Solid State Chemistry*, 1997, 133, p 439-444

Numerical assesment of the Ruthenium-Germanium system

J. Charles, L. Perring et J.C. Gachon : *Journal of Phase Equilibria*, impression en cours

POSTERS**Thermodynamic study of the Ruthenium-Germanium system**

L. Perring, J. Charles, J.J. Kuntz, P. Feschotte et J.C. Gachon
Thermodynamics of Alloys, Université de Provence, Marseille, France, 2-5 septembre 1996

Thermodynamic study of the Ruthenium-Tin system

L. Perring, J.J. Kuntz, P. Feschotte et J.C. Gachon
Thermodynamics of Alloys, Université de Provence, Marseille, France, 2-5 septembre 1996

First results concerning oxidation under air and oxygen of some compounds of the Ru-Si, Ru-Ge and Ru-Sn systems

L. Perring, J.J. Kuntz, M. Bouroukba, J.C. Gachon et P. Feschotte
High Temperature Materials Chemistry-IX, Pennstate, USA, 19-23 mai 1997

Structure refinements of some compounds of the Ru-Si, Ru-Ge and Ru-Sn systems

F. Weitzer, L. Perring, J.C. Gachon, P. Feschotte et J.C. Schuster
High Temperature Materials Chemistry-IX, Pennstate, USA, 19-23 mai 1997

COMMUNICATIONS ORALES

Contribution to the thermodynamic study of the Ruthenium-Silicon system

L. Perring, J.J. Kuntz, P. Feschotte et J.C. Gachon

Thermodynamics of Alloys, Université de Provence, Marseille, France, 2-5 septembre 1996

Contribution à l'étude des systèmes ternaires Ru-Si-Ge, Ru-Si-Sn et Ru-Ge-Sn

L. Perring, J.C. Gachon et P. Feschotte

XXIII^{èmes} Journées des Equilibres entre Phases, Hammamet, Tunisie, 10-12 avril 1997

PROCEEDINGS

Contribution to the thermodynamic study of the Ruthenium-Silicon system

L. Perring, J.J. Kuntz, P. Feschotte et J.C. Gachon

Thermodynamics of Alloys, Université de Provence, Marseille, France, 2-5 septembre 1996

Journal de Chimie Physique, 1997, 94, p 939-947

First results concerning oxidation under air and oxygen of some compounds of the Ru-Si, Ru-Ge and Ru-Sn systems

L. Perring, J.J. Kuntz, M. Bouroukba, J.C. Gachon et P. Feschotte

High Temperature Materials Chemistry-IX, Pennstate, USA, 19-23 mai 1997

Proceedings of the Electrochemical Society, automne 1997

Structure refinements of some compounds of the Ru-Si, Ru-Ge and Ru-Sn systems

F. Weitzer, L. Perring, J.C. Gachon, P. Feschotte et J.C. Schuster

High Temperature Materials Chemistry-IX, Pennstate, USA, 19-23 mai 1997

Proceedings of the Electrochemical Society, en automne 1997

SOUJIS POUR COMMUNICATION ORALE

Thermodynamic investigations in the Si-Ge rich part of the Ruthenium-Silicon-Germanium system

L. Perring, F. Bussy, J. J. Kuntz et J.C. Gachon

Thermodynamics of Alloys, Université de Kiel, Allemagne, 22-26 mars 1998

Enthalpies of formation of intermediate phases in the Ru-Ge and Ru-Sn systems : comparison of Knudsen cell-mass spectrometry and direct reaction calorimetry results

G. Balducci, L. Perring, A. Ciccioli, G. Gigli et J. C. Gachon

Thermodynamics of Alloys, Université de Kiel, Allemagne, 22-26 mars 1998

RESUME

Les 3 diagrammes de phases des systèmes binaires Ruthénium-Silicium, Ruthénium-Germanium et Ruthénium-Etain ont été révisés grâce aux techniques d'analyse thermique différentielle, de diffraction des rayons X et de dosage par microsonde. La plupart des composés intermédiaires évoqués par la littérature ont été confirmés et leurs structures ont été affinées par la méthode de Rietveld.

Dans le système Ruthénium-Silicium, cinq des six phases répertoriées ont été clairement mises en évidence : Ru_2Si , Ru_4Si_3 , RuSi (type CsCl et FeSi) et Ru_2Si_3 (ces trois dernières présentant des températures de décomposition supérieures à 1720 °C).

Lors de l'étude du système Ruthénium-Germanium, toutes les transformations invariantes trouvées sont de type eutectique. L'existence et la structure cristalline des deux germaniures à fusion congruente ont été confirmées : Ru_2Ge_3 , orthorhombique, $T_f = 1551 (\pm 5)^\circ\text{C}$ et RuGe cubique, $T_f = 1505 (\pm 5)^\circ\text{C}$. Une modélisation numérique de ce système a été effectuée grâce au logiciel NancyUn.

Deux composés ont été mis en évidence lors de notre investigation du système binaire Ruthénium-Etain : la phase Ru_2Sn_3 (tétraгонаle) présentant une décomposition péritectique à une température de $1266 (\pm 4)^\circ\text{C}$ et Ru_3Sn_7 , un composé à fusion congruente ($T_f = 1257 (\pm 2)^\circ\text{C}$), de structure cubique.

Les enthalpies de formation des composés Ru_4Si_3 , RuSi , Ru_2Si_3 , RuGe , Ru_2Ge_3 , Ru_2Sn_3 et Ru_3Sn_7 ont été mesurées par calorimétrie de réaction directe à haute température et les capacités thermiques molaires de six parmi ces derniers ont été mesurées par calorimétrie différentielle à balayage (DSC) entre la température ambiante et 800°C. Les limites de stabilité sous air et oxygène de la plupart des composés binaires ont été estimées par DSC, ATD/TG et XRD.

L'absence à 900°C de composés strictement ternaires a été mise en évidence lors de l'étude des relations entre phases solides dans les systèmes Ru-Si-Ge, Ru-Si-Sn et Ru-Ge-Sn et les extensions des composés binaires dans les champs ternaires ont été précisées.

SUMMARY

The binary systems Ruthenium-Silicon, Ruthenium-Germanium and Ruthenium-Tin were re-examined by means of differential thermal analysis, X-ray diffraction and microprobe investigations. Most of the intermediate compounds in the literature were confirmed and their structures were refined by the Rietveld method.

Five silicides were identified in the binary Ruthenium-Silicon system : Ru_2Si and Ru_4Si_3 clearly present peritectic decompositions around 1540-1550°C, and RuSi (CsCl and FeSi types) as well as Ru_2Si_3 have temperatures of decomposition above 1720 °C.

In the Ruthenium-Germanium study, eutectic-type invariant transformations were found and the relevant temperatures and compositions were determined. The occurrence and crystal structures of the two congruent melting germanides were confirmed : Ru_2Ge_3 (orthorhombic) $T_m = 1551 (\pm 5)^\circ\text{C}$ and RuGe (cubic) $T_m = 1505 (\pm 5)^\circ\text{C}$. This system was numerically optimized with the NancyUn routine.

Two compounds were identified in the binary Ruthenium-Tin system : Ru_2Sn_3 (tetragonal) peritectically decomposed at 1266 (± 4) °C and for the congruent melting compound Ru_3Sn_7 (cubic) $T_m = 1257 (\pm 2)^\circ\text{C}$.

Enthalpies of formation of RuSi , Ru_2Si_3 , RuGe , Ru_2Ge_3 , Ru_2Sn_3 and Ru_3Sn_7 were measured by direct reaction calorimetry and molar heat capacities were determined by differential scanning calorimetry between room temperature and 800°C.

The oxidation behaviour of most of the binary intermediate compounds was characterized by differential thermal analysis coupled with thermogravimetry, differential scanning calorimetry and X-ray diffraction.

The lack of pure ternary phases in the systems Ru-Si-Ge, Ru-Si-Sn and Ru-Ge-Sn was established at 900°C and the extensions of the binary compounds in the ternary fields were characterized.

Monsieur PERRING Loïc

DOCTORAT de l'UNIVERSITE HENRI POINCARÉ, NANCY-I

en CHIMIE DES MATERIAUX

VU, APPROUVÉ ET PERMIS D'IMPRIMER

Nancy, le 20 JAN 1998 ~° 141

Le Président de l'Université



Loïc PERRING

Thèse de l'Université Henri Poincaré, Nancy 1
en co-tutelle avec l'Université de Lausanne (Suisse)

**ETUDE THERMODYNAMIQUE ET STRUCTURALE DES ALLIAGES BINAIRES ET
TERNAIRES DU RUTHENIUM AVEC LE SILICIUM, LE GERMANIUM ET L'ETAIN ET
DE LEUR STABILITE DANS L'AIR ET L'OXYGENE.**

RESUME :

Les 3 diagrammes de phases des systèmes binaires Ruthénium-Silicium, Ruthénium-Germanium et Ruthénium-Etain ont été révisés grâce aux techniques d'analyse thermique différentielle, de diffraction des rayons X et de dosage par microsonde. La plupart des composés intermédiaires évoqués par la littérature ont été confirmés et leurs structures ont été affinées par la méthode de Rietveld.

Dans le système Ruthénium-Silicium, cinq des six phases répertoriées ont été clairement mises en évidence : Ru_2Si , Ru_4Si_3 , RuSi (type CsCl et FeSi) et Ru_2Si_3 (ces trois dernières présentant des températures de décomposition supérieures à 1720 °C).

Lors de l'étude du système Ruthénium-Germanium, toutes les transformations invariantes trouvées sont de type eutectique. L'existence et la structure cristalline des deux germaniures à fusion congruente ont été confirmées : Ru_2Ge_3 , orthorhombique, $T_f = 1551 (\pm 5)^\circ\text{C}$ et RuGe cubique, $T_f = 1505 (\pm 5)^\circ\text{C}$. Une modélisation numérique de ce système a été effectuée grâce au logiciel NancyUn.

Deux composés ont été mis en évidence lors de notre investigation du système binaire Ruthénium-Etain : la phase Ru_2Sn_3 (tétraogonale) présentant une décomposition péritectique à une température de 1266 (± 4) °C et Ru_3Sn_7 , un composé à fusion congruente ($T_f = 1257 (\pm 2)^\circ\text{C}$, de structure cubique.

Les enthalpies de formation des composés Ru_4Si_3 , RuSi , Ru_2Si_3 , RuGe , Ru_2Ge_3 , Ru_2Sn_3 et Ru_3Sn_7 ont été mesurées par calorimétrie de réaction directe à haute température et les capacités thermiques molaires de six parmi ces derniers ont été mesurées par calorimétrie différentielle à balayage (DSC) entre la température ambiante et 800°C. Les limites de stabilité sous air et oxygène de la plupart des composés binaires ont été estimées par DSC, ATD/TG et XRD.

L'absence à 900°C de composés strictement ternaires a été mise en évidence lors de l'étude des relations entre phases solides dans les systèmes Ru-Si-Ge, Ru-Si-Sn et Ru-Ge-Sn et les extensions des composés binaires dans les champs ternaires ont été précisées.

MOTS CLES :

Ruthénium, silicium, germanium et étain,
Systèmes binaires, systèmes ternaires, oxydation
Diagramme de phases, enthalpie de formation, capacité thermique molaire
Analyse thermique différentielle / thermogravimétrie
Calorimétrie différentielle à balayage, calorimétrie à chute
Diffraction des rayons X, affinement cristallographique, microsonde électronique
Microdureté