

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

⑪

N° 83 04600

⑤4 Procédé de préparation de cristaux de la classe de symétrie ponctuelle 32 et de formule brute chimique $A BO_4$.

⑤1 Classification internationale (Int. Cl.³). C 30 B 29/22.

②2 Date de dépôt..... 21 mars 1983.

③3 ③2 ③1 Priorité revendiquée : AT, 30 mars 1982, n° A 1260/82.

④1 Date de la mise à la disposition du
public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 40 du 7-10-1983.

⑦1 Déposant : Société dite : AVL GESELLSCHAFT FÜR VERBRENNUNGSKRAFTMASCHINEN
UND MESSTECHNIK MBH. — AT.

⑦2 Invention de : Hermenegild Mang et Günter Engel.

⑦3 Titulaire : *Idem* ⑦1

⑦4 Mandataire : Cabinet Bert, de Keravenant et Herrburger,
115, bd Haussmann, 75008 Paris.

" Procédé de préparation de cristaux de la classe de symétrie ponctuelle 32 et de formule brute chimique $A B O_4$ ".

5 L'invention concerne un procédé pour la préparation de cristaux de la classe de symétrie ponctuelle 32 et de formule brute chimique $A B O_4$, où A représente un élément du groupe Fe, Al, Ga et B un élément du groupe P, As, à partir de solutions chauffées de sels du groupe A dans
10 des acides du groupe B.

Les sels peuvent être obtenus ici également par chauffage de l'oxyde correspondant dans l'acide souhaité, sous reflux.

Dans les procédés de ce type connus jusqu'à présent, pour produire des monocristaux du type indiqué, il
15 est nécessaire, en raison des paramètres du procédé utilisé tels que la pression, la température et la concentration en acide, d'utiliser des récipients fermés sous pression, ce qui rend généralement difficile la surveillance visuelle de la croissance des cristaux, et qui in-
20 dépendamment de cela, en raison de la pression totale élevée régnant à l'intérieur, représente un danger certain pour la sécurité, dont il faut tenir compte et qui augmente naturellement les coûts.

25 Comme exemple, on ne donnera ici qu'un procédé connu pour l'obtention du monocristal $AlPO_4$, pour lequel on utilise à l'intérieur de l'autoclave contenant la solu-

tion chauffée, une pression totale de 7 à 35 bars. On connaît aussi à cet égard, l'utilisation de H_3PO_4 6,1 M à 250°C ou sous 70 à 700 bars.

L'objectif de l'invention consiste à perfectionner le procédé du type décrit en introduction, de façon à pouvoir travailler sous des pressions plus faibles et obtenir simultanément de façon simple, sûre et économique, des cristaux exempts de défauts.

A cet effet, l'invention propose un procédé caractérisé en ce que les concentrations d'acide utilisées sont de l'ordre de 11 à 20 moles/l, les températures des solutions de 150 à 190° et les pressions totales, dans la zone des pressions de vapeur d'équilibre concernées, se montent jusqu'à 2,5 bars.

Il est connu en soi que l'on peut abaisser dans les systèmes en solution mentionnés la pression de vapeur au-dessus de la solution et par conséquence la pression interne globale pour une température donnée, par augmentation de la concentration en acide. Une telle augmentation de la concentration en acide comporte cependant un risque, à savoir que ce ne soit pas le cristal ABO_4 souhaité qui se forme mais des sels acides avec l'acide ou les polyacides correspondants. Pour cette raison, on a toujours évité jusqu'à présent, dans les milieux spécialisés, d'élever la concentration en acide à une valeur supérieure à 6,1 moles/l, et la littérature mettait carrément en garde vis-à-vis de cette étape pour les motifs mentionnés.

Or, il est apparu de façon tout à fait inattendue que si on élève la concentration en acide au-dessus de 11 moles/l, tout en maintenant les plages mentionnées plus haut, de pression totale et de température, la formation des cristaux ABO_4 souhaités ne sera pas perturbée, et il ne se produira aucune formation de sels acides.

En se basant sur les données de la littérature, il

ressort par exemple pour le système acide phosphorique-eau, avec un acide phosphorique 20,7 fois molaire, qui ne contient plus d'eau libre, une température d'ébullition normale de 300°C. Cette température est encore élevée par la dissolution de sel, de sorte qu'avec une solution de ce type à 190°C, on peut déjà opérer à la pression atmosphérique. Dans les procédés connus par contre, pour une concentration d'acide phosphorique de 6,1 moles/l utilisée à titre d'exemple, il ressort un point d'ébullition de 160°C environ et donc à 190°C, une pression supérieure à 20 bars.

Un procédé décrit dans le brevet US N° 4 247 358, travaille bien à des températures relativement basses (150-165°C), mais comme tous les autres procédés mentionnés concernant AlPO_4 , il opère avec 6 moles/l d'acide phosphorique. La pression de 7 bars qui s'instaure exige donc des dispositions appropriées.

Selon le procédé de l'invention, par suite de l'élévation de la concentration en acide, on peut donc travailler à des températures et sous des pressions plus faibles, ce qui conduit, en raison d'une plus faible formation de défauts, à une amélioration de la qualité des cristaux. Par suite de la plus faible concentration en eau, la probabilité d'incorporation de défauts par présence d'eau est réduite, ce qui augmente encore la qualité du monocristal.

De plus, par suite des températures et pressions plus faibles utilisées, on peut abaisser les coûts du maintien de la sécurité et l'on peut utiliser des récipients en verre qui permettent un contrôle visuel de la croissance des cristaux.

Il est particulièrement avantageux ici que, suivant un mode de réalisation avantageux de l'invention, la pression totale utilisée soit égale à la pression atmosphérique, car ainsi on peut éviter l'utilisation de sys-

tèmes d'étanchéité compliqués, et de dispositifs permettant le maintien à un niveau constant de la pression totale. Par pression totale, il faut toujours entendre ici la somme des pressions partielles, d'après lesquelles les degrés de remplissage du vase sont toujours inférieurs à 100 %, c'est-à-dire que l'on peut toujours travailler dans un domaine à deux phases, gaz-liquide. Dans ce cas, s'il n'y a pas de gaz étranger présent, la pression totale est égale à la pression de vapeur d'équilibre de la solution à la température donnée.

Lorsqu'un gaz étranger est présent, ce qui est généralement le cas lorsque l'air n'est pas exclu, on peut opérer par exemple au moyen d'une soupape de sécurité de façon que la pression totale soit égale à la pression atmosphérique, aussi longtemps que la pression de vapeur de la solution reste inférieure à la pression atmosphérique. Par une forte tension préalable de la soupape de sécurité, on peut alors régler la pression totale de façon à ne pas dépasser 2,5 bars.

20 Exemple :

On chauffe 29 g d'oxyde de gallium avec 300 ml d'acide phosphorique à 85 % (14,6 moles/l) dans un flacon Erlenmayer surmonté d'un réfrigérant à reflux, dans un bain d'huile pendant 70 heures à 150°C ; la solution obtenue est décantée, centrifugée, et introduite dans un tube à essai à paroi épaisse, muni de fermeture à vis, en verre résistant à la chaleur.

Le taux de remplissage est de 60 % au maximum. Une partie des tubes a été fermée, l'autre partie laissée ouverte, et tous ont été soumis, dans un liquide thermostaté ($\pm 0,01^\circ\text{C}$) ou dans une étuve ($\pm 0,5^\circ\text{C}$), en partant de 150°C, pendant 20 jours, à une augmentation de la température de 0,5°C à 1°C par jour. Les pressions totales variaient ici de 0,6 bar à 150°C à environ 2,5 bars à 190°C. Il s'est produit dans les tubes fermés une cris-

tallisation, en raison de la solubilité rétrograde du GaPO_4 dans le H_3PO_4 , tandis que dans les tubes ouverts, il s'est produit une cristallisation combinée, par extraction de solvant et solubilité rétrograde. Il s'est
5 formé des cristaux rhomboédriques, limpides comme l'eau, de maximum 200 mg, qui ont pu être utilisés comme germes pour des essais de cristallisation ultérieurs.

R E V E N D I C A T I O N S

- 1°) Procédé pour la préparation de cristaux de la classe de symétrie ponctuelle 32 et de formule brute chimique ABO_4 ; où A représente un élément du groupe Fe, Al, Ga et B un élément du groupe P, As, à partir de solutions chauffées de sels du groupe A dans des acides du groupe B, procédé caractérisé en ce que les concentrations d'acide utilisées sont de l'ordre de 11 à 20 moles/l, les températures des solutions de 150 à 190°C et les pressions totales, dans la zone des pressions de vapeur d'équilibre concernées, se montent jusqu'à 2,5 bars.

2°) Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la pression totale utilisée est égale à la pression atmosphérique.