

Etude de Couches Minces de Sesquioxyde de Samarium Type *B* par Microscopie et Diffraction Electroniques

PAR C. BOULESTEIX ET B. PARDO
Institut d'Optique, 91 Orsay, France

ET P. E. CARO, M. GASGNIER ET CH. HENRY LA BLANCHETAIS
Laboratoire des Terres Rares du C.N.R.S., 92 Bellevue, France

(Reçu le 10 mars 1970)

Samarium metal films were oxidized to $C\text{-Sm}_2\text{O}_3$ which on heating recrystallized into large crystals of $B\text{-Sm}_2\text{O}_3$. Nearly all the crystals grew almost perpendicular to the $[10\bar{1}]$ direction of the monoclinic *B*-type unit cell; the plane of the film was $(20\bar{1})$. The crystals exhibited twinning with respect to the planes $\{111\}$ and $\{313\}$. The $(20\bar{1})$ plane is the basal plane for the $(\text{LnO})_n^{n+}$ packing of OLn_4 tetrahedra in *B*-type Ln_2O_3 , which is a slightly deformed *A*-type Ln_2O_3 structure. The twinning is easily explained on the basis of the close relationship to *A*- Ln_2O_3 .

Les oxydes de terres rares, Ln_2O_3 (Ln = terres rares), possèdent trois formes cristallines: le type *A* hexagonal, le type *B* monoclinique et le type *C* cubique (Roth & Schneider, 1960). D'autres formes existent à haute température (Foex & Traverse, 1966). Le diagramme de stabilité relative des phases en fonction de la température est classique bien que les températures de transition notamment $C \rightarrow A$ ou $C \rightarrow B$ soient assez mal définies. D'autre part, on admet généralement que $C \rightarrow A$ est irréversible et $C \rightarrow B$ relativement réversible. La transformation $C \rightarrow A$ a lieu à basse température du cérium au praséodyme. $C \rightarrow B$ se rencontre d'abord pour le samarium, et la température de

transformation croît rapidement jusqu'à l'holmium pour lequel elle est voisine du point de fusion.

L'un des auteurs du présent article (Caro, 1968) a récemment décrit les structures de type *A*, *B*, *C* du point de vue de la coordination de l'oxygène. Ces structures comportent des assemblages de tétraèdres OLn_4 joints par leurs arêtes qui, dans les phases *A* et *B*, forment une sorte de cation complexe $(\text{LnO})_n^{n+}$ qui se rencontre aussi, avec un autre type d'assemblage de tétraèdres, dans de nombreux oxydes de terres rares, comme les oxychlorures $(\text{LnO})\text{Cl}$ par exemple. La structure *C* est un assemblage tridimensionnel de tétraèdres OLn_4 joints par quatre de leurs arêtes sur six. D'autres con-

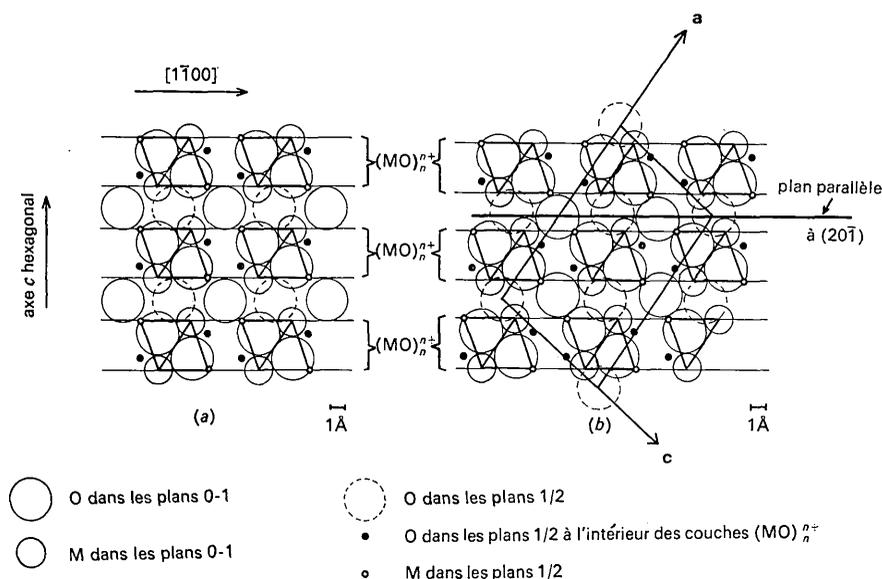


Fig. 1. (a) Structure hexagonale *A*- Ln_2O_3 ; le plan du papier est parallèle à (110) . (b) Structure monoclinique *B*- Ln_2O_3 ; le plan du papier est perpendiculaire à l'axe *b* monoclinique. La projection de la maille élémentaire est soulignée.

structures semblables se rencontrent dans les oxydes non stoechiométriques LnO_x (Ce, Pr, Tb). Une représentation des structures *A* et *B* avec individualisation des groupes de tétraèdres est donnée Fig. 1. La maille monoclinique soulignée de la structure *B* correspond étroitement à la projection expérimentale donnée par Cromer (1957).

L'importance accordée à la coordination tétraédrique de l'oxygène se justifie, d'autre part, par les propriétés optiques particulières des oxydes et oxydes de terres rares où ces constructions sont observées. Ces propriétés: déplacement du spectre d'absorption (transitions $f-f$ de Ln^{3+}) vers le rouge (effet néphélauxétique Jørgensen, Pappalardo & Rittershaus, 1964, 1965; Caro & Derouet, 1970), absorption dans l'ultraviolet et fluorescence, permettent de soupçonner l'existence d'une liaison partiellement covalente avec les atomes d'oxygène hybridés sp^3 .

Le présent travail décrit l'orientation et la structure particulière de couches minces d'oxyde de samarium Sm_2O_3 type *B*. Les phénomènes observés peuvent être aisément expliqués dans le cadre de la description nouvelle proposée pour les oxydes de terres rares.

Préparation des couches minces

De grands cristaux minces d'épaisseur comprise entre 500 et 1500 Å de $B\text{-Sm}_2\text{O}_3$ ont été préparés par oxydation de couches de samarium métal déposé sous vide. En fait, ces cristaux ont été observés d'abord au cours d'une étude portant sur des couches minces de ce métal au microscope électronique (Boulesteix, Gasgnier & Henry la Blanchetais, 1969).

La samarium métal est oxydé directement par chauffage modéré (300°C) sous vide dynamique (10^{-5} mm Hg). L'obtention de l'oxyde dans ces conditions s'explique par le fait que le samarium métal est un puis-

sant 'getter' pour l'oxygène. L'oxyde de type *C* est obtenu. L'oxyde $C\text{-Ln}_2\text{O}_3$ a été observé auparavant sur des couches minces de métaux yttriques (Er, Ho, Dy) (Murr, 1967; Singh & Srivastava, 1969). En chauffant la couche après oxydation au-dessus de 800°C, on provoque la formation de germes du type *B*, et de grands cristaux se développent rapidement aux dépens des petits cristaux du type *C*. La formation de grands cristaux au cours d'une transformation allotropique dans une couche mince est un phénomène général pour les matériaux polymorphiques [on l'observe par exemple pour l'ytterbium métal (Boulesteix, Gasgnier, Henry la Blanchetais & Valiergue, 1970)]. Les cristaux de $B\text{-Sm}_2\text{O}_3$ conservent leur structure au retour à la température ordinaire (la transformation $C \rightarrow B$ est difficilement réversible). Leur taille est de plusieurs dizaines de microns, c'est-à-dire plus de cent fois leur épaisseur. La grandeur des cristaux est certainement due au faible nombre de germes initiaux.

Structure et orientation des cristaux

Les cristaux obtenus ont de nombreux défauts plans (macles), ce qui rend la détermination de la structure et de l'orientation *a priori* difficile. Cependant, nous avons observé un cristal (Fig. 2) possédant exceptionnellement très peu de défauts. En inclinant de quelques degrés le plan de la couche mince, le faisceau électronique est amené selon une direction cristallographique principale comme le montrent les contours d'extinction. Les points du diagramme de diffraction (Fig. 3) ont pu être indexés (Fig. 4). Les plans cristallographiques correspondants ont tous en commun la direction $[10\bar{1}]$ qui est celle du faisceau électronique. Un dessin géométrique simple (Fig. 5) montre que l'angle entre la normale au plan $(20\bar{1})$ et la direction $[10\bar{1}]$ est de $3,55^\circ$. Ceci est l'angle d'inclinaison nécessaire pour amener le faisceau électronique dans la direction $[10\bar{1}]$. On en déduit que le plan des couches est $(20\bar{1})$. Cette orientation étant systématique, ce plan doit être particulier dans la structure $B\text{-Sm}_2\text{O}_3$.

En se reportant à la Fig. 1, on voit que le plan de base des couches de tétraèdres du groupe $(\text{LnO})_n^{n+}$ est précisément parallèle à $(20\bar{1})$ dans la maille monoclinique de $B\text{-Sm}_2\text{O}_3$. La couche $(\text{LnO})_n^{n+}$ est ici de symétrie ternaire (elle est quaternaire dans LnOCl). La structure $B\text{-Ln}_2\text{O}_3$ se déduit de la structure $A\text{-Ln}_2\text{O}_3$ hexagonale par un léger déplacement de la position des couches $(\text{LnO})_n^{n+}$, les unes par rapport aux autres, de telle façon que la symétrie hexagonale est détruite. Le plan de base des couches $(\text{LnO})_n^{n+}$, perpendiculaire à l'axe *c* dans $A\text{-Ln}_2\text{O}_3$, devient parallèle à $(20\bar{1})$ dans la structure $B\text{-Ln}_2\text{O}_3$. L'ancien axe *c* s'incline pour devenir la direction $[10\bar{1}]$ monoclinique, presque perpendiculaire aux couches $(\text{LnO})_n^{n+}$. En même temps, la base de l'hexagone se déforme. Les plans (111) et (202) font entre eux des angles que l'on mesure directement sur le diagramme de diffraction (Fig. 3). Ces angles sont extrêmement voisins de ceux de l'hexagone

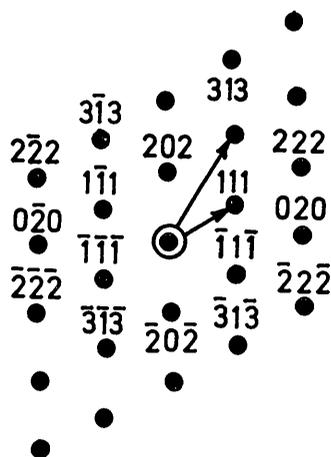


Fig. 4. Diagramme de diffraction électronique d'un cristal mince de $B\text{-Sm}_2\text{O}_3$ monoclinique quand le faisceau électronique est dans la direction $[10\bar{1}]$.



Fig. 2. Cristal non maclé de $B\text{-Sm}_2\text{O}_3$, $\times 35000$.

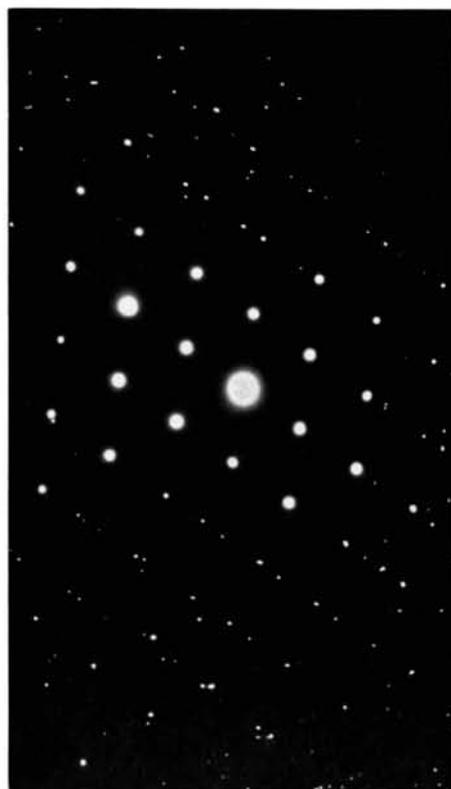


Fig. 3. Diagramme de diffraction du cristal Fig. 2.

de base car le plan de l'hexagone fait un angle de $3,55^\circ$ seulement avec le plan perpendiculaire aux trois plans (111), $(\bar{1}\bar{1}1)$, (202). On détermine donc directement la déformation de l'hexagone de base (donc de la base triangulaire des tétraèdres OLn_4) dans la structure monoclinique. L'hexagone est allongé dans la direction perpendiculaire au plan (202) (Fig. 6). Les plans (111) et $(\bar{1}\bar{1}1)$ font entre eux des angles de 55° . Les plans (111) et (202) font entre eux des angles de $62,5^\circ$. Le groupe $(LnO)_n^{n+}$ de type hexagonal est donc constitué, dans la structure B, de tétraèdres légèrement déformés.

Les cristaux des couches minces sont parallèles au plan de base des groupes $(LnO)_n^{n+}$, ce qui nous paraît indiquer l'importance de ces entités dans la structure B- Ln_2O_3 .

Maillage

Les cristaux sont maclés selon des plans presque perpendiculaires à la surface de la couche. En les inclinant, on trouve que les plans de macle contiennent toujours la direction $[10\bar{1}]$. La symétrie qui décrit la maille peut être déterminée au moyen d'une microdiffraction sur le cristal de part et d'autre du plan de macle. Nous avons pu déterminer deux types de macles. L'un est caractérisé sur le diagramme de diffraction par une symétrie par rapport aux directions $[111]$ ou $[\bar{1}\bar{1}1]$ dans l'espace réciproque, ce qui signifie une symétrie dans l'espace réel par rapport aux plans (111) ou $(\bar{1}\bar{1}1)$. Le diagramme, Fig. 8, est associé avec la microdiffraction de la zone sur la Fig. 7. La mesure de la rotation de l'image dans le microscope montre que le plan de contact est (111) lui-même. Ce premier type de maillage est extrêmement fréquent dans nos cristaux.

Mais un second type est également commun. Dans les mêmes conditions que ci-dessus, le diagramme de diffraction est caractérisé par une symétrie par rapport aux directions $[313]$ ou $[3\bar{1}3]$ dans l'espace réciproque (symétrie par rapport aux plans (313) ou $(3\bar{1}3)$ dans l'espace réel). La Fig. 9 représente un cristal ayant $(\bar{1}\bar{1}1)$, (313) et $(3\bar{1}3)$ comme plans de macle. Le diagramme, Fig. 10, représente une microdiffraction de chaque côté du plan de macle (313).

Nous observons par conséquent deux systèmes de macles par rapport aux familles de plans $\{111\}$ et $\{313\}$ qui tous ont en commun la direction $[10\bar{1}]$.

Les macles observées peuvent être aisément expliquées par la parenté étroite entre les structures A et B- Ln_2O_3 (Fig. 1). La structure B dérive de la structure A par un glissement des groupes $(LnO)_n^{n+}$ selon, par exemple, la direction $[01\bar{1}0]$ dans la structure hexagonale A- Ln_2O_3 . Mais il y a trois directions équivalentes de ce type, chacune avec deux sens pour le glissement [Fig. 11(a), (b)]. Les autres directions sont $[10\bar{1}0]$ et $[\bar{1}100]$. Si nous considérons la structure B comme une superposition de réseaux hexagonaux, légèrement déplacés les uns par rapport aux autres, comme dans la Fig. 11(c), on voit immédiatement que la coexistence de blocs cristallins correspondant à des directions de

glissement différentes produira des plans de macle $\{313\}$ et $\{111\}$.

L'ensemble des directions équivalentes de glissement [Fig. 11(b)] montre que le plan (020) ne peut être plan de macle, car il est plan de symétrie de la structure B- Ln_2O_3 ; par contre, un autre plan de macle est théoriquement possible: (202). Toutefois, une symétrie autour de ce plan transforme un plan (aka) en un plan $(a\bar{k}a)$. Ces deux plans appartiennent à la même famille de plans $\{aka\}$, mais l'orientation de nos cristaux est telle que les électrons sont diffractés uniquement par les plans du type $\{aka\}$. On ne peut donc pas mettre en évidence la macle dont le plan de macle est (202): les diagrammes de diffraction des deux cristaux en position de macle sont confondus.

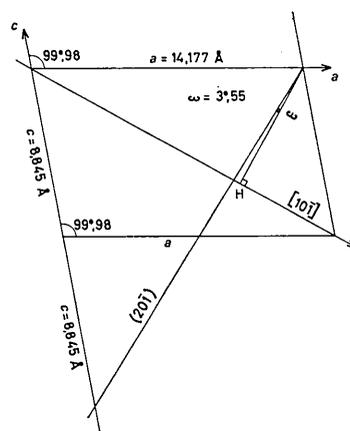
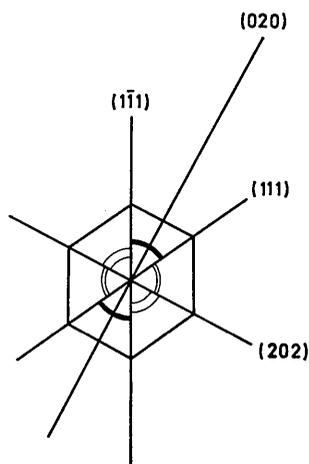


Fig. 5. Position de la direction $[10\bar{1}]$ dans la maille réelle de B- Sm_2O_3 - trace du plan (20 $\bar{1}$).



(- 55°

(- $62,5^\circ$

Fig. 6. Forme réelle de l'hexagone de base de la couche $(LnO)_n^{n+}$.



Fig. 7. Macle (111) dans $B\text{-Sm}_2\text{O}_3$, $\times 35000$.

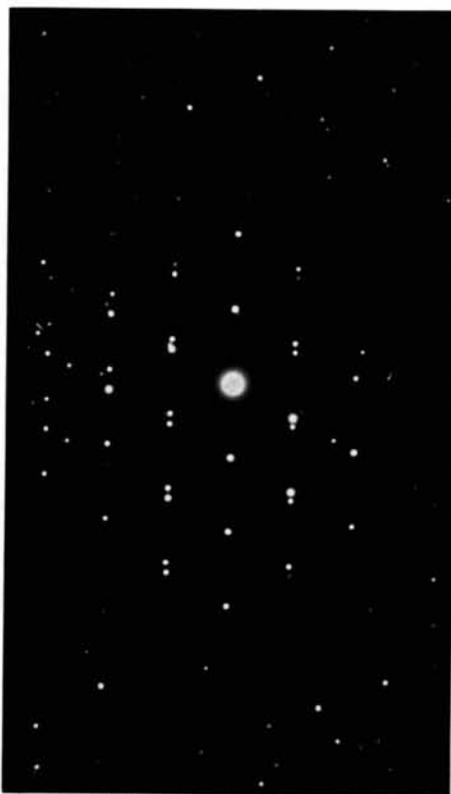


Fig. 8. Diagramme de diffraction associé à la photographie no. 7.



Fig. 9. Macles $(1\bar{1}1)$, (313) et $(3\bar{1}3)$ dans $B\text{-Sm}_2\text{O}_3$, $\times 35000$.



Fig. 10. Microdiffraction de part et d'autre du plan de macle (313) .



Fig.12. Trous de formes géométriques régulières dans la couche mince sous bombardement électronique prolongé ($\times 35000$).



Fig.14 Points supplémentaires selon (202) dans certains diagrammes de diffraction.

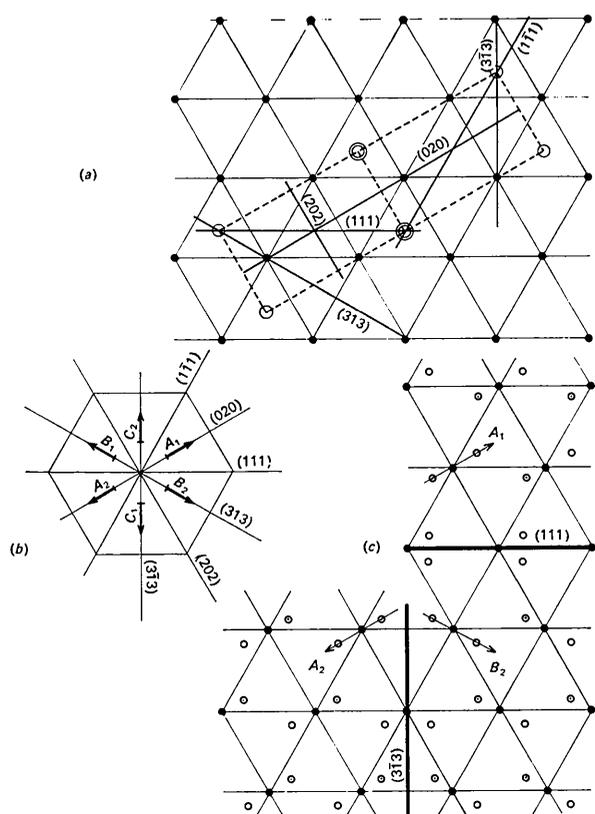


Fig. 11. Macles dans la structure $B\text{-Sm}_2\text{O}_3$. (a) Projection d'une maille monoclinique idéale $B\text{-Ln}_2\text{O}_3$ dans le réseau hexagonal de $A\text{-Ln}_2\text{O}_3$. Le plan du papier est parallèle à $(20\bar{1})$ (monoclinique). Traces des plans perpendiculaires importants pour le maillage (indices monocliniques). (b) Les six directions de glissement pour le passage de $A\text{-Ln}_2\text{O}_3$ à $B\text{-Ln}_2\text{O}_3$. (c) Réseaux hexagonaux déplacés montrant deux types de maillage dans $B\text{-Sm}_2\text{O}_3$ - O est au-dessus du plan du papier, ● dans le plan du papier, et ○ sous le plan. (Le déplacement est grandement exagéré.)

Les types de maillage observés confirment la parenté étroite de la structure $A\text{-Ln}_2\text{O}_3$ et de la structure $B\text{-Ln}_2\text{O}_3$.

L'application prolongée du faisceau électronique peut provoquer des trous dans la lame mince (Fig. 12). Les trous ont des formes géométriques régulières, avec des contours parallèles aux directions $[010]$, $[1\bar{3}2]$ et $[132]$ contenues dans les plans (020) , (111) et $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ (Fig. 13) de la structure monoclinique. C'est-à-dire qu'ils sont parallèles aux côtés du triangle de base des tétraèdres OLn_4 dans les groupes $(\text{LnO})_n^{n+}$. Le faisceau électronique à son maximum d'intensité chauffe très fortement la couche mince car $B\text{-Sm}_2\text{O}_3$ est un mauvais conducteur de la chaleur. Ces trous pourraient être dus au départ, depuis les couches $(\text{LnO})_n^{n+}$, sous vide, des molécules gazeuses très stables LnO , bien connues dans la chimie de haute température des terres rares.

Nous avons observé fréquemment l'existence de points supplémentaires sur nos diagrammes de diffraction (Fig. 14). Nous n'avons pas pu déterminer l'origine de ces points supplémentaires.

Conclusion

Les résultats présentés confirment que $B\text{-Ln}_2\text{O}_3$ est un oxyde de type $(\text{LnO})_2\text{O}$. Il a été possible d'obtenir des couches minces de sesquioxyde de samarium à microcristaux orientés parallèlement au plan $(20\bar{1})$, et présentant de nombreuses macles caractéristiques.

Ce travail a pu être réalisé grâce aux études préliminaires faites en vue d'obtenir de grands monocristaux par recristallisation de couches minces polycristallines. Ces études font, à l'Institut d'Optique (Orsay), l'objet du contrat n° 6901698 avec la D.G.R.S.T.

Références

- BOULESTEIX, C., GASGNIER, M. & HENRY LA BLANCHETAIS, C. (1969). *Colloque International du C.N.R.S. sur les Éléments des Terres Rares*, Paris, Mai 1969. Tome I. A paraître.
- BOULESTEIX, C., GASGNIER, M., HENRY LA BLANCHETAIS, C. & VALIERGUE, L. (1970). *Thin Solid Films*, No. 1.
- CARO, P. E. (1968). *J. Less-Common Metals*, **16**, 367.
- CARO, P. E. & DEROUET, J. (1970). Dans *Appareillages et Techniques de Caractérisation des Composés Minéraux*. Paris: Masson. A paraître.
- CROMER, D. T. (1957). *J. Phys. Chem.* **61**.
- FOEX, M. & TRAVERSE, J. P. (1966). *Rev. Int. Hautes Tempér. et Réfract.* **3**, 429.
- JØRGENSEN, C. K., PAPPALARDO, R. & RITTERSHAUS, (1964). *Z. Naturforsch.* **19A**, 424.
- JØRGENSEN, C. K., PAPPALARDO, R. & RITTERSHAUS (1965). *Z. Naturforsch.* **20A**, 54.
- MURR, L. E. (1967). *Phys. Stat. Sol.* **24**, 135.
- ROTH, R. S. & SCHNEIDER, S. J. (1960). *J. Res. Nat. Bur. Stand.* **64A**, 309.
- SINGH, H. & SRIVASTAVA, O. N. (1969). *Phil. Mag.* **19** (161), 1079.

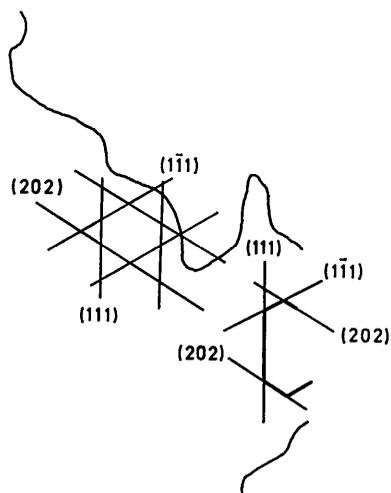


Fig. 13. Orientations des bords des trous de la Fig. 12.