

Étude au microscope électronique de structures modulées dans les régions du système $\text{La}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$ riches en La_2O_3

F. SIBIEUDE,* G. SCHIFFMACHER,† ET P. CARO†

*Laboratoire des Ultra-Réfractaires, CNRS, 66120, Odeillo, Font-Romeu, France, and †Laboratoire des Terres Rares, CNRS, 92190, Meudon-Bellevue, France

Received March 3, 1977; in revised form July 16, 1977

Samples in the binary system $\text{La}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$ on the La_2O_3 -rich side were melted in a solar furnace. The structure of the compounds obtained corresponds to a more or less regular insertion of lamellae of another structure, presumably ceria, within the lamellar structure of La_2O_3 . The phenomenon was first detected by X rays and can be illustrated through high-resolution electron microscopy, which shows that the period of the insertion depends on the amount of cerium in the sample.

I. Introduction

Les études effectuées sur les phases du système binaire $\text{CeO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$ (1, 2) obtenues par réaction dans l'état solide vers 1600°C des deux oxydes de base ne mettent en évidence, pour la région riche en La_2O_3 , que la coexistence d'une phase de type C, La_2O_3 ou de type fluorite avec A (La_2O_3). Il a été montré (3, 4) que si la préparation est effectuée par trempe du liquide après fusion au four solaire, on obtient une série de phases qui correspondent à l'introduction de CeO_2 dans la structure lamellaire A- La_2O_3 (5).

Ce phénomène d'abord mis en évidence par diffraction X (méthode des poudres) (3) a été ensuite étudié en microscopie électronique à haute résolution. Le caractère lamellaire des nouvelles structures ainsi obtenues a pu être montré, ainsi que le rôle du cérium tétravalent dans les modifications de structures observées.

II. Conditions de formation

Les produits de départ sont de l'oxyde de lanthane de pureté 99,99% et du bioxyde de cérium de pureté 99,99%. Les produits en poudre mélangés en proportion désirée, ont été

portés à la fusion à l'air (au voisinage de 2300°C) au foyer de petits fours solaires de 2 kW. Le refroidissement à l'air des échantillons après déplacement hors du foyer provoque un effet de trempe (10^2 °C/sec). La trempe se manifeste par l'obtention à la température ambiante de l'oxyde de cérium sous une forme partiellement réduite, ainsi que par la formation d'une solution solide hexagonale apparentée à la structure A (La_2O_3), mais présentant un état de cristallisation imparfait.

Des recuits oxydants à 1500°C (d'une durée qui peut varier de 5 hr pour 30 mole% de CeO_2 à 24 hr pour 5 mole% de CeO_2) ont pour effet de réoxyder l'oxyde de cérium, ainsi que d'améliorer l'état de cristallisation, avec formation de nouvelles structures cristallines.

III. Mise en évidence par diffraction des rayons X

Les diffractogrammes X (méthode des poudres) des échantillons ainsi traités, sont schématisés sur la Fig. 1. On peut noter que l'addition de CeO_2 modifie le diffractogramme caractéristique de A (La_2O_3) dont la position des principaux pics de diffraction est rappelée

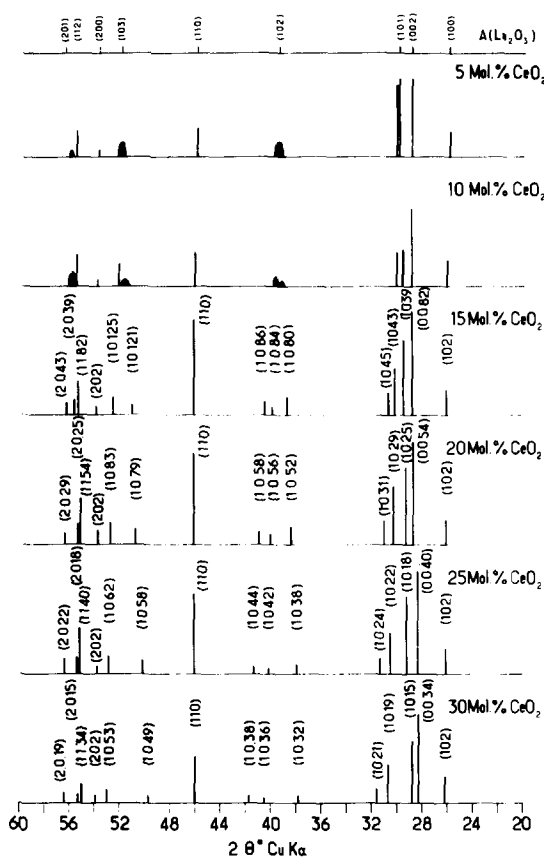


FIG. 1. Représentation schématique des diffractogrammes de poudres obtenus pour différentes teneurs en CeO_2 . Indexation suivant une maille hexagonale.

dans la partie supérieure de la Fig. 1. Les pics d'indice hkl ($h - k \neq 3n$) dans $A(\text{La}_2\text{O}_3)$ sont remplacés par un multiplet d'autant moins serré que la teneur en CeO_2 est plus forte. Une série quasi continue de diffractogrammes est ainsi obtenue, dont la "déformation" à partir de $A(\text{La}_2\text{O}_3)$ s'intensifie lorsque la teneur en CeO_2 passe de 5 à 35 mole%.

Il a été possible d'indexer chacun de ces diffractogrammes dans l'hypothèse d'une symétrie hexagonale. Le système d'indice, dans la portion angulaire considérée, est différent pour chaque composition, l'indice 1 étant seul modifié d'une composition à l'autre. On est ainsi conduit à admettre l'existence d'une série discontinue de phases hexagonales où seul le paramètre c est modifié d'une phase

à l'autre. Les mailles cristallines qui s'en déduisent sont caractérisées par la grande dimension du paramètre c , alors que le paramètre a varie peu par rapport à la maille hexagonale $A(\text{La}_2\text{O}_3)$ (Tableau I) (106 Å pour 30 mole%, 615 Å (valeur estimée) pour 8 mole%). Ces mailles apparaissent comme des mailles multiples suivant l'axe $[001]$ de la maille $A(\text{La}_2\text{O}_3)$ le facteur de multiplicité L par rapport à $c/2 A(\text{La}_2\text{O}_3)$ est donné sur le Tableau I.

IV. Examen au microscope électronique

Les échantillons ont été disposés sur la grille du microscope sous forme pulvérulente. Les observations ont été effectuées sur des bords de grains monocristallins et transparents aux électrons.

4.1. Cas de La_2O_3 pur

La Fig. 2 montre le cliché de diffraction d'une section perpendiculaire à l'axe $[001]$ où apparaît la symétrie hexagonale, tandis que la

TABLEAU I

PRODUITS RECUITS À 1550°C. PARAMÈTRES HEXAGONAUX LIÉS À L'INDEXATION PROPOSÉE FIG. 1 POUR DIFFÉRENTES TENEURS EN CeO_2 ^a

| Teneur en CeO_2 | L | c (Å) | a (Å) |
|--------------------------|-------|---------|---------------|
| 5 | 200 | — | — |
| 8 | (200) | (615) | 3.942 0.005 |
| 10 | (116) | (363) | 3.937 0.005 |
| 13 | (96) | (295) | 3.938 0.005 |
| 18 | 58 | 179 | 2 3.936 0.005 |
| 20 | 54 | 167 | 2 3.937 0.005 |
| 25 | 40 | 124 | 2 3.933 0.005 |
| 28 | 36 | 112 | 1 3.940 0.005 |
| 30 | 34 | 106 | 1 3.935 0.005 |

^a Les résultats sont imprécis sur le paramètre c et sur la valeur L pour des teneurs en CeO_2 inférieures à 18 mole% de CeO_2 en raison de la grande taille de c , et de l'influence importante de faibles écarts de composition sur ce paramètre dans l'intervalle 0–18 mole% de CeO_2 . Toutefois, il est apparu intéressant de montrer la continuité apparente dans la variation du paramètre c depuis 5 mole% jusqu'à 30 mole% de CeO_2 .

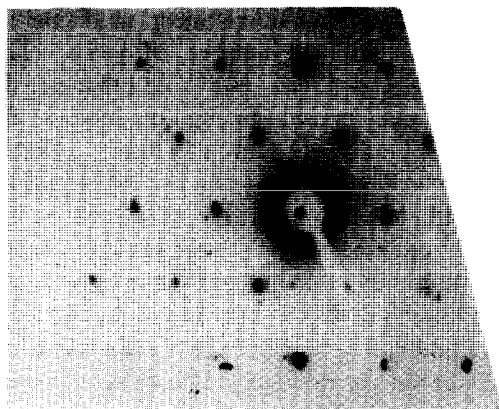


FIG. 2. Cliché de diffraction électronique: $\text{A}(\text{La}_2\text{O}_3)$, axe $[001]$.

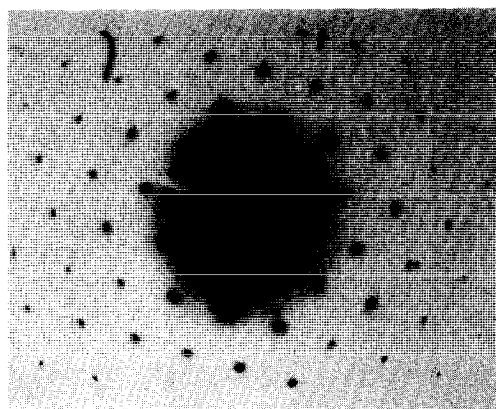


FIG. 4. Cliché de diffraction électronique: 30 mole% CeO_2 , 70 mole% La_2O_3 , axe $[001]$.

Fig. 3 montre une section parallèle à l'axe $[100]$ qui présente une coupe du réseau réciproque, où les taches sont arrangées suivant des rectangles dont le petit côté représente la valeur de $d[001]^*$.

4.2. Cas d'un échantillon contenant 30 mole% de CeO_2 pris comme exemple

Les clichés de diffraction pour les coupes suivant (001) (Fig. 4) sont analogues à ceux observés dans le cas de La_2O_3 pur, ce qui confirme la symétrie hexagonale prise comme hypothèse dans l'interprétation des diagrammes de poudre.

Par contre, on peut avoir (Fig. 5) que pour une section (100) des rangées de taches serrées

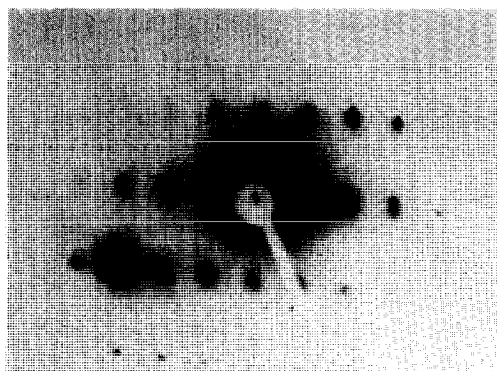


FIG. 3. Cliché de diffraction électronique: $\text{A}(\text{La}_2\text{O}_3)$, axe $[100]$.

apparaissent dans les directions réciproques parallèles à $[001]$. Les clichés de diffraction obtenus sont en accord avec les diagrammes de poudres de diffraction X et conduisent à une maille hexagonale; grand paramètre c , multiple de la maille de base $\text{A}(\text{La}_2\text{O}_3)$.

En observation microscopique, après avoir diaphragmé sur un petit nombre de taches consécutives d'une rangée $(00l)$, on observe un réseau de franges parallèles (Fig. 6a). Ces franges ne sont pas régulièrement espacées, quoique s'écartant assez peu d'une valeur moyenne. L'interfrange moyen ainsi défini est égal à:

$$i_m = 17.7 \text{ \AA}.$$

Cette valeur représente le $\frac{1}{2}$ du paramètre c , calculé par diffraction X:

$$c(\text{R. X}) = 106 \text{ \AA} \quad (\text{Tableau I}).$$

La relation entre l'interfrange et le paramètre $c(\text{R. X})$ est donc apparente, cependant l'irrégularité dans l'espacement des franges indique que la maille cristalline définie par diffraction X n'est qu'une représentation idéale, aucune période ne pouvant être réellement définie dans la direction $[00l]$. Ce désordre se manifeste en diffraction électronique par la présence de lignes diffuses superposées aux taches de diffraction dans les rangées parallèles à $[00l]^*$ (Fig. 5).

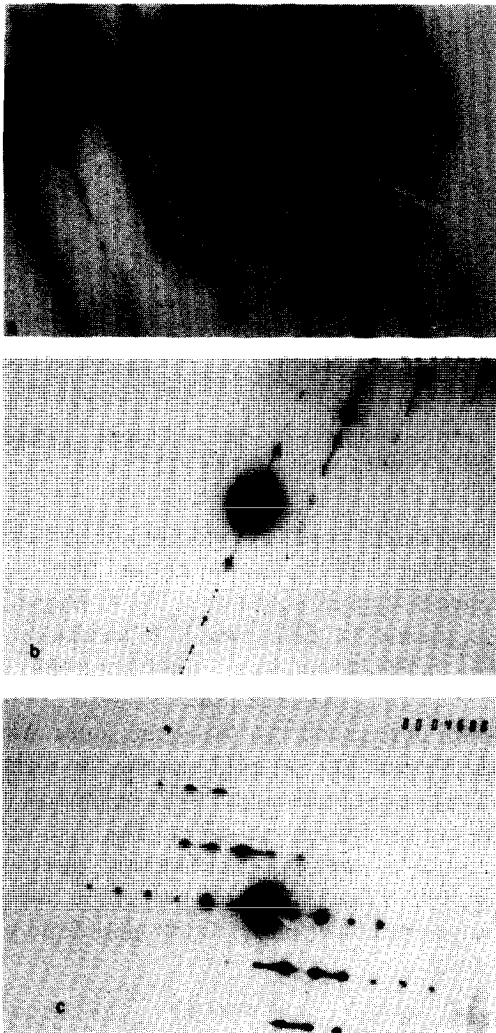


FIG. 5. Clichés de diffraction électronique, axe [100]: (a) 30 mole% CeO₂, 70 mole% La₂O₃; (b) 20 mole% CeO₂, 80 mole% La₂O₃; (c) 15 mole% CeO₂, 85 mole% La₂O₃.

4.3. Influence de la teneur en CeO₂

La variation de teneur en CeO₂ se traduit sur des diagrammes de diffraction électronique par des modifications de la distance inter-taches suivant la direction (00), un appauvrissement en CeO₂ amenant la diminution de l'intervalle entre les taches de diffraction (Figs. 5a-c).

Les images qui en résultent en diaphragmant sur un petit nombre de taches consécutives de la rangée [00]* font apparaître de même que précédemment, un réseau de franges parallèles, dont la valeur i_m (interfrange moyen) est d'autant plus faible que la teneur en CeO₂ augmente (Figs. 6a-c). Le faible désordre dans l'écartement des franges parallèles est du même ordre que dans le cas 30 mole% de CeO₂ dans La₂O₃ (paragraphe précédent) et se manifeste de la même façon en diffraction par des lignes diffuses superposées aux taches de diffraction.

Le Tableau II montre que l'écart moyen entre les franges parallèles, pour chaque composition comprise entre 5 et 35 mole% de CeO₂, est égal au $\frac{1}{4}$ du paramètre c calculé par diffraction X.

V. Discussion

Les résultats obtenus montrent que l'introduction de CeO₂ dans la maille hexagonale de La₂O₃ est formatrice de défauts qui provoquent une modification de l'ordre d'empilement dans une direction privilégiée, l'axe c [001] de la maille hexagonale de base $A(\text{La}_2\text{O}_3)$.

La structure de chacun des oxydes de base permet la réalisation de tels empilements lamellaires. En effet, $A \cdot \text{La}_2\text{O}_3$ possède déjà une structure de ce type: feuillets structuraux $(\text{LaO})_n^{n+}$ séparés par des couches O^{2-} , em-

TABLEAU II

RELATION ENTRE L'INTERFRANGE MOYEN OBSERVÉ AU MICROSCOPE ÉLECTRONIQUE ET LE PARAMÈTRE c DÉDUIT DES DIFFRACTOGRAMMES X

| Mole% CeO ₂ | Interfrange moyen (Å) | Paramètre c (R. X) (Å) | c/i_m |
|------------------------|-----------------------|--------------------------|---------|
| 15 | 41.30 | 253 | 6.13 |
| 20 | 27.5 | 167 | 6.07 |
| 25 | 20.3 | 124 | 6.10 |
| 30 | 17.7 | 106 | 5.99 |

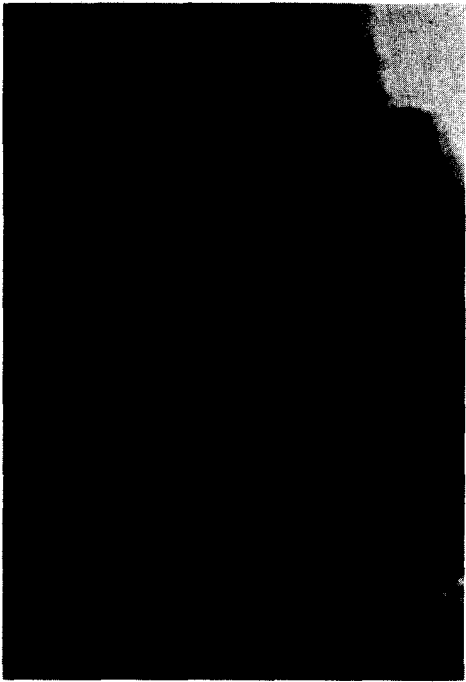
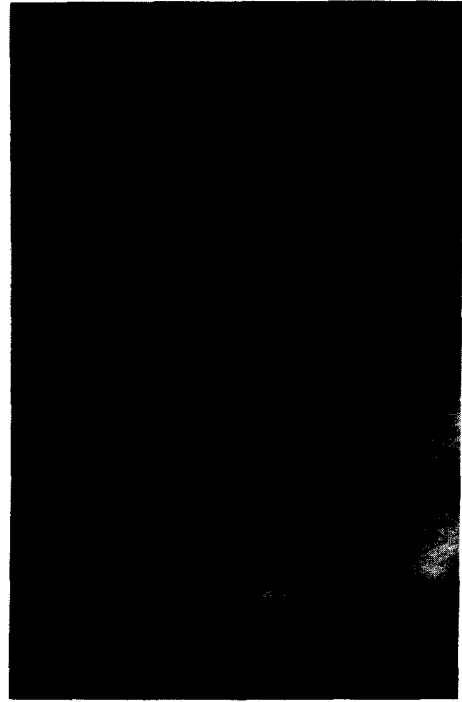


FIG. 6c

FIG. 6. Image obtenue en diffractant sur un petit nombre de taches consécutives (001) sur des coupes [100]. (a) 30 mole% CeO_2 , 70 mole% La_2O_3 ; (b) 20 mole% CeO_2 , 80 mole% La_2O_3 ; (c) 15 mole% CeO_2 , 85 mole% La_2O_3 .

pillées suivant l'axe [001] (3). CeO_2 cubique ne possède pas une structure lamellaire mais il est néanmoins possible d'isoler des tranches perpendiculaires à l'axe [111] de formule CeO_2 . L'introduction de CeO_2 dans La_2O_3 se traduit alors par des empilements de feuillets $(\text{LaO})_n^{n+}$, O^{2-} et CeO_2 , perpendiculairement aux axes [001] de La_2O_3 et [111] de CeO_2 .

On notera en outre, que dans La_2O_3 , les couches de lanthane perpendiculaires à (001) se succèdent suivant une séquence *ABAB*... et les couches de cérium dans CeO_2 perpendiculairement à [111], suivant *ABCABC*. On peut penser que les défauts observés proviennent des modifications d'empilement de la séquence *ABAB*... dues à l'insertion de motifs CeO_2 entre deux couches La_2O_3 . Ces défauts seraient perpendiculaires à l'axe *c* et plus ou moins régulièrement espacés, leur espacement moyen serait d'autant plus grand que la teneur en CeO_2 serait faible. La superposition de 6 défauts conduirait à la maille hexagonale calculée par diffraction X.



FIG. 7. Image correspondant à une coupe [100] pour CeO_2 dans La_2O_3 .

Le cliché de la Fig. 7 pris sur un échantillon à 15 mole% de CeO_2 fait apparaître un certain nombre de franges entre les contrastes correspondant aux défauts périodiques de la Fig. 6c. L'interfrange correspond à $d(001)$ de la maille $A(\text{La}_2\text{O}_3)$, ce qui est en accord avec l'hypothèse formulée ci-dessus. On en déduit de plus, que le nombre de plans "lanthane" compris entre deux insertions de plans cérium doit être pair, puisque dans la direction c la périodicité de la maille cristalline $A(\text{La}_2\text{O}_3)$ fait intervenir deux couches de lanthane.

On peut alors vérifier que le nombre de couches formant la maille cristalline, matérialisé par le facteur de multiplicité L du Tableau I, est compatible avec la composition des échantillons et le modèle proposé.

Pour une teneur de 30 mole% de CeO_2 dans La_2O_3 , on a 1 atome de cérium pour 4.7 atomes de lanthane. Si on admet l'hypothèse d'une maille de structure lamellaire dans laquelle 6 plans "cérium" sont répartis le long de l'axe c , et si on admet que le nombre de plans "lanthane" intercalés doit être pair, on est conduit à une succession de 6 blocs structuraux $(\text{La}_2\text{O}_3)_n\text{CeO}_2$ (n variable) tels que l'on ait en moyenne 4.7 lanthane pour 1 cérium. Cette succession conduit à $(4.7 + 1) \times 6 \approx 34$ couches d'atomes métalliques superposées dans la maille, ce qui correspond effectivement au nombre L calculé par diffraction X pour 30 mole% de CeO_2 (Tableau I).

Il est aisé de vérifier cette concordance pour des teneurs en CeO_2 différentes: 25, 20, 18 mole%. Toutefois, pour des teneurs inférieures à 18 mole%, cette vérification est rendue difficile par l'imprécision due à la forte influence de petites variations de composition sur le nombre de couches de la maille hexagonale.

La diffraction X et la microscopie électronique ont fourni au cours de cette étude, des informations complémentaires. En effet, la maille cristalline idéale, obtenue par diffraction X en intégrant l'observation sur une quantité importante de matière, a pu être précisée par l'examen au microscope électronique à haute résolution qui a permis de mettre en évidence des écarts sensibles à la périodicité initialement proposée conduisant à un certain désordre dans la succession des motifs structuraux le long de l'axe c hexagonal.

VI. Conclusion

Ainsi, dans l'intervalle 0–35 mole% de CeO_2 dans La_2O_3 , il existe une série quasi-continue de phases caractérisées par l'intercroissance plus ou moins régulière de motifs bidimensionnels CeO_2 et de blocs lamellaires La_2O_3 .

Pour un tel système, la notion de "domaine biphasé" rejoint celle de "solution solide" ce qui rend difficile une représentation sous forme de diagramme de phases.

Plus généralement, on observe un ensemble de phases analogues lorsqu'un oxyde de structure cubique type fluorite est introduit dans le réseau d'un oxyde de lanthanide de structure hexagonale type $A(\text{La}_2\text{O}_3)$. C'est ainsi que le même phénomène a été observé par l'un des auteurs pour les systèmes CeO_2 – Nd_2O_3 (6), $\text{ThO}_2\text{La}_2\text{O}_3$, $\text{ThO}_2\text{Nd}_2\text{O}_3$ et $\text{ThO}_2\text{Sm}_2\text{O}_3$ (7). Une des conditions nécessaires à l'obtention de ces phases est le traitement des mélanges d'oxydes à haute température au-dessus du point de fusion (2300°C environ), ce qui peut expliquer la différence entre nos résultats et ceux de Bevan

et col. (1, 2) qui ont traité leurs mélanges au-dessous de 1600°C .

La formation de structures modulées par intercroissance de motifs structuraux différents le long d'un axe privilégié est fréquente (8). L'existence de ce type de structure dans un système comme $\text{CeO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$ peut correspondre à la mise en oeuvre du mécanisme décrit par Hyde (9) qui suggère une filiation entre les structures de type $\alpha\text{-UO}_3$, CaF_2 , La_2O_3 et NaCl des oxydes d'actinides et de lanthanides due à l'intervention de phénomènes de cisaillement (C.S.). Cette hypothèse conduit Hyde à prévoir la possibilité d'existence de motifs cristallins lamellaires de structure $A(\text{La}_2\text{O}_3)$ à l'intérieur d'une matrice "fluorite". Les modifications d'empilement qui en résultent sont tout à fait comparables à celles intro-

duites par (CeO_2) dans le réseau $A(\text{La}_2\text{O}_3)$ mises en évidence dans le présent travail.

Bibliographie

1. D. J. M. BEVAN, W. W. BARKER, ET T. C. PARK, "Rare Earth Research" (L. Eyring, Ed.), Vol. III, p. 441, Gordon & Breach, New York (1965).
2. T. C. PARK ET D. J. M. BEVAN, *Rev. Chim. Mineral.* **10**, 1, 16 (1973).
3. F. SIBIEUDE, D. HERNANDEZ, ET M. FOEX, *C. R. Acad. Sci. Paris.* **278**, 1279 (1974).
4. M. FOEX, F. SIBIEUDE, ET D. HERNANDEZ, *J. Mater. Sci.* **10**, 1255 (1975).
5. P. E. CARO, *J. Less Common Metals* **16**, 1968, 237.
6. F. SIBIEUDE, communication personnelle.
7. F. SIBIEUDE, "Contribution à l'étude des systèmes formés par le bioxyde de thorium et les sesquioxydes de lanthanides jusqu'au voisinage de la fusion," Thèse C.N.R.S. A.O. 8215 (22.3.1973).
8. P. E. CARO, *J. Solid State Chem.* **6**, 396 (1973).
9. B. G. HYDE, *Acta Crystallogr. A* **27**, 617 (1971).