

Evolution de la Forme *A* des Sesquioxydes de Lanthanides par Addition D'oxyde de Thorium ThO_2

FRANÇOIS SIBIEUDE

Laboratoire des Ultra-Réfractaires du C.N.R.S.,
Odeillo—66120 Font Romeu, France

Received June 13, 1972

L'action de ThO_2 sur la forme hexagonale *A* (La_2O_3) de certains oxydes de lanthanides est examinée pour La_2O_3 , Md_2O_3 , Pr_2O_3 , Sm_2O_3 , Gd_2O_3 au moyen de la diffraction *X*. L'existence de phases intermédiaires de symétrie hexagonale ou rhomboédrique a été mise en évidence dans le domaine riche en Ln_2O_3 . Ces phases possèdent une structure qui se déduit de la forme *A* (La_2O_3) par défauts d'empilements et se caractérisent par une valeur élevée du paramètre *C*. La maille unitaire de chaque composé intermédiaire correspond à la superposition d'un nombre différent de couches cationiques.

Cinq composés ont été trouvés avec La_2O_3 : Ψ_0 (*n* couches $n > 33$), Ψ_1 (25 couches), Ψ_2 (15 couches), Ψ_3 (9 couches) et Ψ_4 (12 couches). Des phases du même type sont signalées dans le cas de Nd_2O_3 , Pr_2O_3 et Sm_2O_3 .

Introduction

Dans le cadre de l'étude des systèmes binaires ThO_2 - Ln_2O_3 (*Ln* = élément des lanthanides) la présente recherche a pour objet l'examen de l'influence de l'introduction de thorine sur les formes hexagonales *A* et *H* des sesquioxydes de lanthanides. Les oxydes considérés sont: La_2O_3 , Pr_2O_3 , Nd_2O_3 , Sm_2O_3 , Gd_2O_3 dont le polymorphisme a été étudié jusqu'à la température de fusion par Foex et Traverse (1). La_2O_3 , Pr_2O_3 , Nd_2O_3 possèdent la structure hexagonale type *A*, (La_2O_3) jusqu'à 2000°C environ, la température au-dessus de laquelle la forme *A* se transforme en une forme *H* très voisine et de même symétrie. Au-dessus de 2100, 2150 et 2180°C respectivement on note la transformation $H \rightleftharpoons X$, la forme *X* cubique centrée précédant la fusion. Sm_2O_3 et Gd_2O_3 de structure monoclinique type *B* jusqu'à 180 et 2050°C respectivement se transforment pour donner la structure *A*. La transformation $A \rightleftharpoons H$ a lieu à 1700° pour Sm_2O_3 et 2100°C pour Gd_2O_3 . Enfin la transformation $X \rightleftharpoons H$ a lieu à 2200°C et 2400°C respectivement pour Sm_2O_3 et Gd_2O_3 .

Sur la Fig. 1 on peut comparer les deux structures *A* (La_2O_3) et *C* (ThO_2) de type fluorine. On voit que si l'on considère la maille hexagonale

A suivant l'axe d'ordre 3, [001], la structure correspond à une succession de plans de cations perpendiculaires à cet axe, de type hexagonal compact: *AB, AB, ...*

De même la maille élémentaire type fluorine de ThO_2 considérée le long de l'axe [111] possède une succession de plans cationiques correspondant à la structure compacte cubique à faces centrées: *ABC, ABC, ...*. Dans les deux structures *A* (La_2O_3) et *C* (ThO_2) (Fig. 1) la succession des plans oxygène est de type *acb, acb, ...*, soit en première approximation un empilement du type cubique à faces centrées.

Dans ce qui suit, on a appliqué la notation de Ramsdell (2) pour définir les structures formées de l'empilement de type compact de *n* couches d'atomes.

Pour de mailles de symétrie hexagonale on note *nH* et *nR* pour une maille de symétrie rhomboédrique. Par exemple pour *A* (La_2O_3) on note 2*H* et pour la structure type *Sm* on note 9*R* (Fig. 2).

Methodes Experimentales

Les divers échantillons ont été préparés par cofusion à l'air des mélanges des deux oxydes.

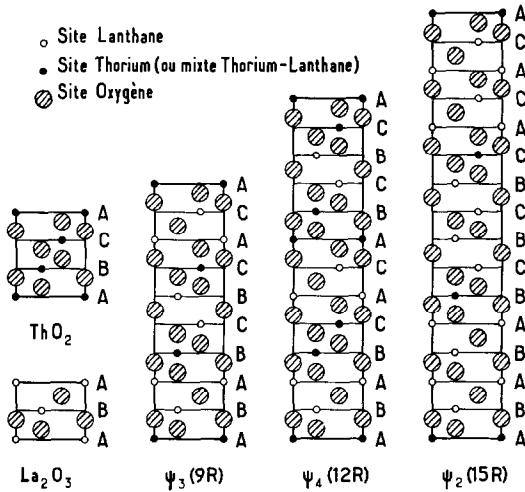


FIG. 1. Comparaison, en projection suivant le plan (110) de la maille hexagonale des structures de: ThO_2 , La_2O_3 , Ψ_3 , Ψ_4 , Ψ_2 .

Toutefois dans le cas de $\text{ThO}_2\text{-Pr}_2\text{O}_3$ la fusion a été effectuée sous atmosphère réductrice pour obtenir le praséodyme sous forme Pr^{3+} . Les fusions sont effectuées au four solaire sans contamination. La durée de séjour des échantillons au foyer est assez brève (10 sec pour 500 mg de produit).

Les différentes phases rencontrées ont été analysées par diffraction X sur des diagrammes de poudres. L'appareillage utilisé permet

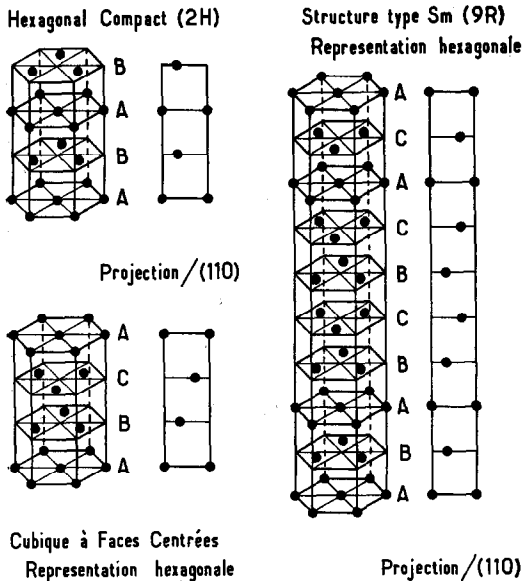


FIG. 2. Représentation schématique de quelques structure compactes.

l'examen des échantillons jusqu'au voisinage de la fusion (1). Le produit finement broyé est disposé sur une platine chauffante en rhénium dans une atmosphère d'hélium contenant 5% d'hydrogène. Après chaque essai à haute température, on contrôle l'évolution de la composition des échantillons par l'examen des diffractogrammes de retour à température-ambiante. Des variations sensibles ont été mises en évidence dans le cas des sesquioxides de lanthane et de néodyme en raison de leur volatilité importante, au-dessus de 2000°C , rendant plus difficile les déterminations de solubilité.

Resultats

1. Solution Solide Homogène $A(H)$

A l'équilibre, au-dessous de 2000°C , la solubilité de ThO_2 dans la forme A varie relativement peu en fonction de la température et se situe à environ 7 mole % à température ambiante.

Pour des températures supérieures à 2000°C quoique la détermination de la solubilité soit plus délicate dans le cas de La_2O_3 , Nd_2O_3 , on peut considérer que la solubilité maximale se situe dans tous les cas entre 15 et 20 mole % de ThO_2 .

2. Existence de Phases Intermédiaires

Nous avons signalé, lors d'une précédente publication (3) l'existence de phases intermédiaires $\Psi_1, \Psi_2, \Psi_3, \Psi_4$ dans le système $\text{ThO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$. Diness et Roy (4) avaient déjà observé deux composés nouveaux dans ce système: $\text{ThO}_2\text{-}2\text{La}_2\text{O}_3$ et $\text{ThO}_2\text{-}4\text{La}_2\text{O}_3$ dont la structure n'avait pas été déterminée, mais dont le domaine d'existence en composition était compatible avec les phases Ψ_2 et Ψ_4 . Plus récemment Keller et al. (5) dans une étude sur les systèmes binaires $\text{ThO}_2\text{-Ln}_2\text{O}_3$, ont noté l'existence de deux composés $\text{ThO}_2\text{-}11\text{LnO}_{1.5}$ et $\text{ThO}_2\text{-}3\text{LnO}_{1.5}$ pour $\text{Ln} = \text{La, Pr, Nd}$. Ils ont mis en parallèle l'existence de ces composés avec celle des phases Ψ_1 et Ψ_3 (3).

a. La_2O_3

A température ambiante, après trempe à l'air à partir de la fusion, les diagrammes de poudre font apparaître deux phases intermédiaires: Ψ_2, Ψ_3 pour des teneurs en ThO_2 respectivement voisines de 20 et 25 mole % de ThO_2 (Fig. 3). Sur les produits trempés à l'air le domaine d'homogénéité de la forme A s'étend jusqu'à 15 mole % de ThO_2 .

TABLEAU I
PHASES INTERMÉDIAIRES DANS LE SYSTÈME $\text{ThO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$

Mole % ThO_2	Température ambiante		Hautes températures		
	Produits trempés	Produits recuits 1400°C	De l'ambiante à 1800°C	De 1800°C à 1950°C	Au-dessus de 1950°C
0		Solution solide		Solution solide A	
5	Solution solide hexagonale de type $A(\text{La}_2\text{O}_3)$	A			
10		$\Psi_0 (nH)$	Ψ_0		
15		Ψ_1	Ψ_1		
20		$\Psi_2 (15 R)$	Ψ_2	Ψ_2	
25	$\Psi_3 (9 R)$		$\Psi_2 + C_1$		Solution solide $A + C_1$
30	$\Psi_3 + C_1$	$\Psi_2 + C_1$	$\Psi_2 + C_1$	$\Psi_4 (12 R)$	
35				$\Psi_4 + C_1$	

$\zeta\text{Hf}_3\text{N}_4$ mis en évidence par Rudy (6). La comparaison des diagrammes de poudres de ces composés et de ceux des phases Ψ_3 et Ψ_4 permet de vérifier que les indices et les intensités sont concordantes (si nous ne tenons pas compte des raies supplémentaires de faible intensité apparaissant

aux petits angles dans Ψ_3 et Ψ_4 qui sont la conséquence d'une surstructure dont l'existence est interprétée plus bas).

Nous sommes donc en présence de structures constituées par l'empilement de cations identiques à celui de certaines structures compactes:

la maille de la forme Ψ_3 correspond à l'empilement cationique ... $AC, ABABCBCAC, AB \dots$,

TABLEAU II

$\text{ThO}_2, 20 \text{ mole } \%; \text{La}_2\text{O}_3, 80 \text{ mole } \%; \text{Forme } \Psi_2^a$

hkl	$\sin^2 \theta$ obs	$\sin^2 \theta$ calc	Intensité
0 0 9	0.02220	0.02219	ttf
0.0 1 2	0.03949	0.03946	ttf
1 0 1	0.05099	0.05099	m
1 0 4	0.05529	0.05510	f
0.0 1 5	0.06160	0.06156	ttF
1 0 7	0.06414	0.06411	F
0 1 8	0.06817	0.06822	m
1.0 1 0	0.07815	0.07807	f
0.1 1 3	0.09690	0.09695	tf
0.1 1 4	0.10428	0.10434	m
1.0 1 6	0.12076	0.12075	m
1 1 0	0.15217	0.15217	F
1.0 2 2	0.18324	0.18313	m
0.1 2 3	0.19541	0.19544	m
2 0 2	0.20320	0.20319	f
1.1 1 5	0.21384	0.21373	m
0 2 7		0.21621	m
2 0 8	0.22020	0.22031	m
0.0 3 0	0.24623	0.24623	m

^a Maille de symétrie rhomboédrique—indices hexagonaux: $a = 3.95 \text{ \AA}; c = 46.60 \text{ \AA}$.

TABLEAU III

$\text{ThO}_2, 25 \text{ mole } \%; \text{La}_2\text{O}_3, 75 \text{ mole } \%; \text{Forme } \Psi_3^a$

hkl	$\sin^2 \theta$ obs	$\sin^2 \theta$ calc	Intensité
0 0 6	0.02659	0.02655	ttf
1 0 1	0.05118	0.05112	m
0 1 2	0.05339	0.05333	ttf
0 0 9	0.05975	0.05970	ttF
1 0 4	0.06210	0.06216	tF
0 1 5	0.06874	0.06879	m
1 0 7	0.08655	0.08649	tf
0 1 8	0.09755	0.09753	f
1.0 1 0	0.1242	0.1241	m
1 1 0	0.15110	0.15110	F
1.0 1 3	0.17494	0.17492	m
0.1 1 4	0.19507	0.19482	m
2 0 1	0.20224	0.20210	tf
1 1 9	0.21079	0.21094	m
2 0 4	0.21320	0.21327	m
2 0 5	0.21983	0.21990	m
0.0 1 8	0.23875	0.23875	m

^a Maille de symétrie rhomboédrique—indices hexagonaux: $a = 3.97 \text{ \AA}; c = 28.40 \text{ \AA}$.

TABLEAU IV

ThO₂, 40 mole %; La₂O₃, 60 mole %; FORME Ψ_4 ;
 PRODUIT TREMPÉ À PARTIR DE 1850°C; INDEXATION DE LA
 PHASE RHOMBOÉDRIQUE^a

<i>hkl</i>	sin ² θ obs	sin ² θ calc	Intensité
0 0 9	0.03340	0.03321	tff
0 1 2	0.05192	0.05182	m
0.0 1 2	0.05914	0.05909	m
0 1 5	0.06053	0.06043	F
1 0 7	0.07034	0.07027	m
1.0 1 0	0.09128	0.09118	f
0.1 1 4	0.13060	0.13054	m
1 1 0	0.15054	0.15054	F
0.1 1 7	0.16843	0.1686	m
1.0 1 9	0.19812	0.19879	m
2 0 2	—	0.20112	—
1.1 1 2	0.2100	0.21068	m
2 0 5		0.21097	
0 2 7	0.2204	0.2208	m
0.0 2 4	0.23656	0.23856	tf

^a Maille de symétrie rhomboédrique—indice hexagonal: *a* = 3.97 Å; *c* = 38.05 Å.

soit une succession de type compact de 9 plans de cations perpendiculairement à l'axe d'ordre 3 (axe 001) de la maille hexagonale (notation 9 *R*).

la maille Ψ_4 correspond à l'empilement cationique de type compact de 12 plans: ... *BC*,

ABABCACABCBC, *AB* ..., soit une notation 12 *R*.

les structures correspondant à ces empilements appartiennent au groupe de symétrie *R* $\bar{3}m$ et peuvent être considérées comme des structures polytypes de la forme hexagonale *A*(La₂O₃)(2*H*): succession *AB*, *AB*...

De nombreux exemples de structures polytypes se rencontrent dans les matériaux présentant une structure compacte comme certains métaux, carbures ou nitrures (*C* et *N* occupant des positions interstitielles). Ces structures peuvent soit exister dans les conditions normales de température et de pression comme dans le cas du samarium (structure 9 *R*) (Fig. 2) soit être provoquées par des effets mécaniques ou par introduction d'un autre élément dans la maille cristalline de base. Ainsi le gadolinium de structure 2*H* dans les conditions normales, change de structure après un traitement à 50 kbars pour prendre la forme 9 *R* (7). D'autre part le néodyme (2*H*) change de structure (2*H* → 9 *R*) par alliage avec l'yttrium (8).

Dans le cas de La₂O₃ c'est l'addition de ThO₂ qui perturbe l'ordre des cations dans la maille hexagonale de départ.

Par analogie avec les formes Ψ_3 et Ψ_4 on peut interpréter d'une manière identique les phases Ψ_0 , Ψ_1 et Ψ_2 , Ψ_2 correspondant à l'empilement

TABLEAU V

CORRESPONDANCE ENTRE LES INDICES DE LA STRUCTURE HEXAGONALE TYPE La₂O₃ ET LES INDICES DES PHASES Ψ (MAILLE HEXAGONALE)

Indices de la forme <i>A</i>	Indices de Ψ pour un nombre impair de couches (<i>l</i>)	Indices de Ψ pour un nombre pair de couches (<i>l'</i>)
1 0 0	1 0 1	1 0 2
0 0 2	0 0 <i>l</i>	0 0 <i>l'</i>
1 0 1	2 raies: $(1, 0, \frac{l-1}{2}), (1, 0, \frac{l+1}{2})$	$(1, 0, \frac{l'-2}{2}), (1, 0, \frac{l'+2}{2})$
1 0 2	2 raies: (1, 0, <i>l</i> - 1), (1, 0, <i>l</i> + 1)	(1, 0, <i>l'</i> - 2), (1, 1, <i>l'</i> + 2)
1 1 0	1 1 0	1 1 0
1 0 3	2 raies: $(1, 0, \frac{3l-1}{2}), (1, 0, \frac{3l+1}{2})$	$(1, 0, \frac{3l'-2}{2}), (1, 0, \frac{3l'+2}{2})$
2 0 0	2 0 1	2 0 2
1 1 2	1, 1, <i>l</i>	1, 1, <i>l'</i>
2 0 1	$(2, 0, \frac{l-1}{2}), (2, 0, \frac{l+1}{2})$	$(2, 0, \frac{l'-2}{2}), (2, 0, \frac{l'+2}{2})$
0 0 4	0 0 2 <i>l</i>	0 0 2 <i>l'</i>

de 15 couches de cations (15 *R*) la maille possédant la symétrie rhomboédrique

$$-h + k + l = 3n, \quad h - k \neq 3n, \quad l \neq 3n,$$

le groupe de symétrie pouvant être $R\bar{3}m$.

La forme Ψ_1 correspondrait à un empilement ordonné de 25 couches de cations. La symétrie hexagonale conduit à la notation (25 *H*).

b. Nd_2O_3 et Pr_2O_3

L'action de ThO_2 sur la forme hexagonale des oxydes Pr_2O_3 et Nd_2O_3 se manifeste au-delà de 10 mole % par l'existence de phases intermédiaires du même type que les phases Ψ rencontrées dans le cas de l'oxyde La_2O_3 .

Nd_2O_3 (Tableau VI). Phases observées à température ambiante après trempe à l'air à partir de la fusion:

Jusqu'à une teneur de 15 mole % ThO_2 on note la persistance de la solution solide de type $A(La_2O_3)$.

A partir de 20 mole % de ThO_2 , les diagrammes de diffraction rendent compte d'une structure de type 9 *R*. Au de là de cette composition, les deux phases, cubique: $S \cdot S \cdot (ThO_2)$ et 9 *R* coexistent jusqu'à la limite de solubilité de Nd_2O_3 .

Formes observées après recuit des échantillons: On a noté, comme dans le cas du système $ThO_2-La_2O_3$:

1. que les phases de type (2 *H*) ne sont pas stables à température ambiante à partir de 10 mole % de ThO_2 .

2. que la phase 9 *R* se détruit également par recuit.

Si on recuit des échantillons contenant 10 et 15 moles % de ThO_2 pendant 48 hr à $1300^\circ C$ on obtient sur les diagrammes de poudre un dédoublement des raies (*h0l*) du même type que celui obtenu pour les phases Ψ . Le faible écartement des raies dédoublées traduit une grande dimension du paramètre *c* et rend très difficile l'exploitation des diagrammes de poudres. A 15 mole % de ThO_2 on a une structure qui pourrait être du type 33 *R* avec $a = 3.84 \text{ \AA}$ et $c = 99.60 \text{ \AA}$. Pour 10 % de ThO_2 le paramètre *c* a certainement une valeur plus élevée mais difficilement déterminable. A 20 mole % de ThO_2 , un recuit à $1400^\circ C$ de la forme 9 *R* donne une forme de type 25 *H* ($a = 3.85 \text{ \AA}$; $c = 75.7 \text{ \AA}$).

L'examen in situ aux rayons *X* des échantillons a fait apparaître les transformations suivantes:

Pour 15 mole % de ThO_2 à $1600^\circ C$ le diagramme de poudres s'indexe suivant une structure de type 25 *H*.

A partir de 20 mole % de ThO_2 , au-dessus de $1700^\circ C$, les diagrammes de poudres obtenus peuvent s'indexer suivant une structure hexagonale de type Ψ qui correspondrait à l'empilement de 17 couches (17 *H*). Les paramètres de maille calculés avec ces indices sont: $a \approx 3.93 \text{ \AA}$, $c = 53.39 \text{ \AA}$.

A partir de 25 mole % à $1850^\circ C$, comme dans le système $ThO_2-La_2O_3$ on observe la transformation 17 *H* \rightarrow 12 *R*.

TABLEAU VI
PHASES INTERMÉDIAIRES DANS LE SYSTÈME $ThO_2-Nd_2O_3$

Mole % ThO_2	Température ambiante		Haute température				
	Produits trempés	Produits recuits	De 25 à $1300^\circ C$	De 1300 à $1700^\circ C$	De 1700 à $1850^\circ C$	De 1850 à $1950^\circ C$	Au-dessus de $1950^\circ C$
0							
5	Solution solide type $A(La_2O_3)$	Solution solide <i>A</i>					
10		<i>nH</i>			<i>nH</i>	$A + C_1$	
15		33 <i>R</i>	33 <i>R</i>		25 <i>H</i> (+ <i>A</i>)	$A + C_1$	
20		25 <i>H</i>	25 <i>H</i>		17 <i>H</i>	$A + C_1$	
25	$\Psi_3(9R) + C_1$				17 <i>H</i> + C_1	$A + C_1$	
30		25 <i>H</i> + C_1	25 <i>H</i> + C_1	17 <i>H</i> + C_1	$\Psi_4(12R) +$	$A + C_1$	
35					C_1	$A + C_1$	

TABLEAU VII

ThO₂, 25 mole %; Sm₂O₃, 75 mole %; 1850°C

<i>hkl</i>	sin ² θ obs	sin ² θ calc	Intensité
1 0 1	0.08248	0.08225	m
0 0 9	0.09488	0.09477	tF
1 0 4	0.09969	0.00998	tF
0 1 5	0.10924	0.10933	f
0 1 8	0.15582	0.15596	f
1.0.1.0	0.19840	0.19810	m
1 1 0	0.24324	0.24324	F
1.0.1.3	0.27866	0.27881	m
0.1.1.4	0.3106	0.3104	m
1 1 9	0.33801	0.33807	m
0 2 4	0.34304	0.34342	m
2 0 5	0.35357	0.35390	m

^a Symétrie rhomboédrique—indices hexagonaux:
 $a = 3.93 \text{ \AA}$; $c = 28.34 \text{ \AA}$.

Toutes ces phases se détruisent à 1950°C environ pour donner le domaine biphasé $A + C(\text{ThO}_2)$.

Pr_2O_3 . L'action de ThO₂ sur Pr₂O₃ est tout à fait comparable à celle de ThO₂ sur Nd₂O₃ quant à l'apparition de phases intermédiaires.

Pour une teneur de 15 mole % de ThO₂ les échantillons trempés se présentent sous la forme hexagonale A . Un recuit fait apparaître la forme 25 H .

A partir de 20 mole % de ThO₂ les échantillons trempés ont la structure 9 R en présence d'une seconde phase, cubique: $S \cdot S \cdot (\text{ThO}_2)$. Un recuit détruit 9 R pour donner la forme 25 H qui se transforme en 17 H au-dessus de 1500°C.

La forme 12 R apparaît au-dessus de 1800°C à partir de 30 mole % de ThO₂, elle apparaît en coexistence avec $C(\text{ThO}_2)$ jusqu'à la solution solide homogène cubique. Comme précédemment, au-dessus de 1950°C les seules phases en présence sont $A(\text{La}_2\text{O}_3) + C(\text{ThO}_2)$.

c. Sm₂O₃, Gd₂O₃

Nous avons vu que l'oxyde Sm₂O₃ se transformait pour donner la structure A à 1850°C et que l'addition de ThO₂ n'influe que très faiblement sur la température de transformation $B \rightleftharpoons A$. Or l'étude du diagramme de phase ThO₂-Sm₂O₃ a montré, au voisinage de 1800°C l'existence du domaine $B + C_1(S \cdot S \cdot \text{ThO}_2)$ qui s'étend de 15 mole % à 60 mole de ThO₂. A environ 1850°C on note la transformation de la phase B en une forme rhomboédrique de type 9 R dont l'indexation est donnée dans le Tableau VII. Son domaine d'existence en température est très faible. En effet, au-dessus de 1950°C elle se détruit pour donner une solution solide de type $A(\text{La}_2\text{O}_3)$. Il a été impossible d'obtenir cette forme en phase homogène, cependant, par analogie avec la forme Ψ_3 trouvée dans le système ThO₂-La₂O₃, on peut évaluer son domaine d'homogénéité autour de 25 mole % de ThO₂ (Figs. 4 et 5).

Un phénomène identique pourrait exister dans le système ThO₂-Gd₂O₃, mais sa mise en évidence par les diagrammes de poudres est très incertaine. Des raies de diffraction de faible intensité apparaissent dans un domaine de température très étroit, proche de 1950°C, dans une position correspondant au trois premières raies d'une structure $n R$ qui pourrait être 12 R . Il n'est cependant pas sans intérêt de remarquer, par raison de continuité, que l'existence d'une telle phase peut être prévue, tant que l'apparition de la forme (A) ou (H) dans le sesquioxyde pur se situait au-dessus de 1950°C. On se trouve ainsi en présence d'une forme intermédiaire entre la structure monoclinique B et la structure A .

Les composés (1-11) et (1-3) trouvés par Keller et al. (5) semblent correspondre aux phases Ψ_1 et Ψ_2 de structure respectives 25 H et 9 R , que nous avons observés dans chacun des

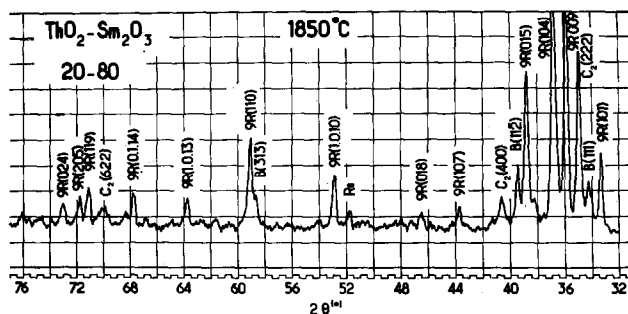


FIG. 4. Diagramme de poudre (FeK α) à 1850°C d'un mélange contenant 20 mole % de ThO₂ et 80 mole % de Sm₂O₃.

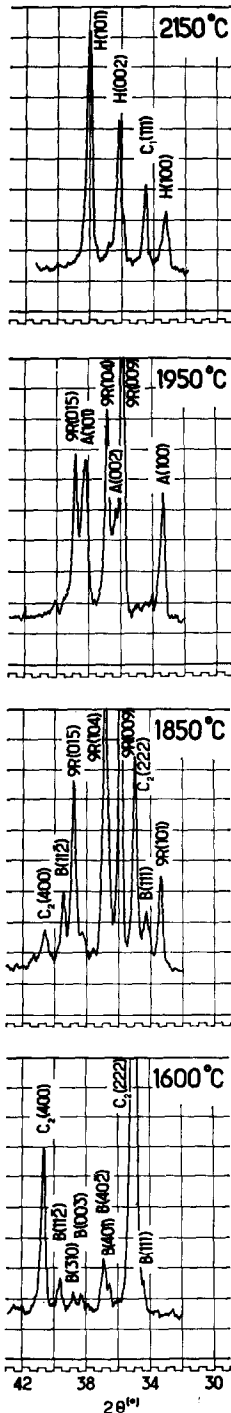


FIG. 5. Domaine d'existence de la structure $9R$ dans le système $\text{ThO}_2\text{-Sm}_2\text{O}_3$.

trois systèmes $\text{ThO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$, $\text{ThO}_2\text{-Pr}_2\text{O}_3$, $\text{ThO}_2\text{-Nd}_2\text{O}_3$. Quelques divergences apparaissent quant à la position angulaire des raies de diffraction et à

la stabilité de ces phases. D'autre part nous avons mis en évidence dans chaque système un certain nombre de phases intermédiaires non signalées par les mêmes auteurs. On peut concevoir que ces différences entre nos résultats et ceux de Keller et al. (5) provient du mode de préparation des produits. En effet la fusion des échantillons permet aux oxydes en présence de réagir entre eux à l'état liquide, les phases Ψ sont alors formées soit au cours du refroidissement, soit par recuit pour éliminer les effets de la trempe. Cette opération de recuit sur les échantillons préalablement fondus permet une réaction solide-solide des oxydes entre eux dans de très bonnes conditions puisque la diffusion des atomes a été effectuée en phase liquide, le rôle du recuit se limitant à provoquer un réarrangement des atomes. Par contre, il est probable que l'obtention des mêmes composés par réaction à l'état solide, même à partir de produits coprecipités, soit plus longue et plus difficile.

Discussion et Conclusion

La connaissance de l'arrangement des cations dans les phases Ψ_3 et Ψ_4 du système $\text{ThO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$ rendue possible par la comparaison de ces structures avec d'autres formes isotopes, nous a conduit à formuler une hypothèse permettant d'établir un modèle probable décrivant ces structures.

Ainsi nous avons vu que les empilements de cations proposés pour les structures Ψ_3 et Ψ_4 conduisaient à une maille de symétrie $R\bar{3}m$. Dans ces conditions, les seules diffractions du type (hhl) permises, devraient être telles que l'indice l soit un multiple entier du nombre de couches constituant la maille hexagonale. Par exemple, pour la structure $9R$ les raies (hhl) permises sont :

$$\begin{array}{lll} (009) & (00.18) & (00.27) \\ (110) & (11.9) & (11.18) \dots \end{array}$$

De telles conditions d'existence ne sont exactes que pour des structure où les cations Th^{4+} et La^{3+} sont répartis au hasard, l'un par rapport à l'autre.

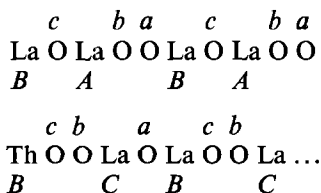
Or dans les phases Ψ_2 , Ψ_3 , Ψ_4 nous avons noté (Tableaux II, III, IV) l'existence de raies $(00l)$ aux petits angles d'intensité très faible, ne répondant pas à la condition énoncée: Ψ_2 ($15R$) possède les raies (009) et (0012) ; Ψ_3 ($9R$) possède la raie (006) ; Ψ_4 ($12R$) possède la raie (009) .

Nous admettons que ces interférences supplémentaires sont liées à une surstructure introduite

par une disposition ordonnée des sites en coordinnence 8 (Th⁴⁺) et des sites en coordinnence 7 (La³⁺) le long de l'axe d'ordre 3 de la maille hexagonale.

D'autre part nous avons vu que la structure de l'oxyde de lanthane La₂O₃ pouvait se représenter schématiquement par la séquence suivante, le long de l'axe d'ordre 3 : O La OO La O La OO La O, alors que ThO₂ considéré le long de l'axe [111] de la maille fluorine se représente : OO Th OO ThOO ThOO. ...

Considérons un certain nombre d'entités Th⁴⁺ introduites dans le réseau cristallin La₂O₃, on conçoit aisément qu'il puisse perturber la séquence AB AB ... des cations, propre à l'oxyde La₂O₃, en effet le plan oxygène supplémentaire apporté par Th⁴⁺ modifie la disposition du plan La³⁺ voisin suivant le schéma :



Dans cette hypothèse, l'introduction de ThO₂ produit un véritable effet de dislocation du réseau, la séquence AB AB, devenant CB CB. On remarque, en outre qu'une telle succession cationique n'affecte pas la succession des plans d'oxygène : abc, abc. ...

Puisque nous savons que les sites tétravalents sont ordonnés par rapport aux sites trivalents, en raison de l'existence de raies de surstructures, il devient possible d'imaginer une succession ordonnée de plans Me³⁺ et Me⁴⁺ qui correspondrait aux empilements relatifs Ψ_3 et Ψ_4 , c'est-à-dire ABABCBCAC et ABABCACABCBC.

On voit sur la Fig. 1 qu'une succession de plans (Me³⁺)₂Me⁴⁺ donne par une suite ordonnée de dislocations, un empilement de cations identique à celui qui donne la structure Ψ_3 , de même la séquence (Me³⁺)₂(Me⁴⁺)₂ donne un empilement identique à celui de la forme Ψ_4 .

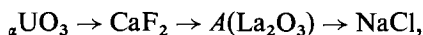
Par extension on peut proposer une solution probable pour la forme $\Psi_2(15R)$ qui correspondrait à la suite (Me³⁺)₄Me⁴⁺ qui donne l'empilement ABABABCBCBCACAC.

Nous voyons alors que le rapport numérique des sites tétravalents aux sites trivalents ne correspond pas à la composition effective des échantillons. Il faut donc admettre dans les plans Me⁴⁺ une certaine proportion d'ions Me³⁺ qui

s'introduiraient sous forme de solution. Ces plans seraient en fait des solutions solides de Ln₂O₃ dans ThO₂ et posséderaient un certain nombre de lacunes anioniques, les ions Ln³⁺ se trouvant dans les sites de même nature, propres à la structure cubique C₂ des sesquioxides de lanthanides.

Le mode de formation des phases intermédiaires de type Ψ tel que nous l'avons proposé nous conduit à une comparaison avec les différents composés intermédiaires fréquemment rencontrés dans la chimie des oxydes et en particulier dans le cas des oxydes et systèmes d'oxydes de certains lanthanides et actinides, dont les structures de base sont du type α UO₃, CaF₂, A(La₂O₃) et NaCl. Ces structures ont la propriété de pouvoir être décrite par l'empilement successif de couches homoatomiques.

Hyde (9) a montré comment on pouvait passer de l'une à l'autre de ces structures par une opération de cisaillement appelée "cristallographic shear" (CS) [Wadsley, (10)] qui consiste en une agglomération de défauts sur une des couches (lacunes anioniques ou anions interstitiels par exemple). Cette concentration de défauts crée un état thermodynamiquement instable qui est résolu par un réarrangement des deux blocs ainsi créés de part et d'autre du plan contenant les défauts. Ainsi le passage entre les types de structures



peut être décrit par une série de dislocations. Ces considérations ont conduit l'auteur à interpréter d'une façon analogue la formation des composés PrO_x étudiés principalement par Eyring (11) dont la formule intermédiaire entre Pr₂O₃ (type A La₂O₃) et PrO₂ (type CaF₂). Il en est de même pour les composés U₃O₈-U₃O₇-U₄O₉, dont la structure est intermédiaire entre α UO₃ et UO₂ (type CaF₂).

Quant à l'introduction de ThO₂ dans La₂O₃ elle se fait suivant un mécanisme comparable à celui qui fait passer de la structure CaF₂ à la structure type La₂O₃ par une opération CS. Il s'agit dans notre cas d'introduire un cation de coordinnence 8 (MO₈) entre deux couches de cations de coordinnence type La₂O₃.

Un exemple intéressant est donné par les observations de Van Der Walt et Louw (12) sur des échantillons de thorine fondue dans un arc électrique. Les lamelles observées au microscope électronique pourraient correspondre à la formation de monoxyde ThO dans le cristal qui,

d'après Hyde (9), conduirait par une opération de CS à la formation de feuillets de type *A* La_2O_3 au sein du réseau de ThO_2 . C'est exactement le mécanisme inverse par lequel l'introduction de ThO_2 dans La_2O_3 provoque la création de plans de symétrie cubique (sites cationiques MO_8) dans la réseau hexagonal *A*.

Acknowledgment

Ce travail e été effectué avec la collaboration technique de Mme Juliette Coutures que nous tenons à remercier ici.

References

1. M. FOEX ET J. P. TRAVERSE, *Rev. Int. Hautes Temp. Refract.* **3**, 429 (1966).
2. L. S. RAMSDHELL, *Amer Mineral.* **32**, 64 (1947).
3. F. SIBIEUDE, *C.R. Acad. Sci.* **271**, 130 (1970).
4. A. DINESS ET R. ROY, *J. Mater. Sci.* **4**, 613 (1969).
5. C. KELLER, U. BERNDT, H. ENGERER, ET L. LEITNER, *J. Solid State Chem.* **4**, 453 (1972).
6. E. RUDY, *Met. Trans.* **1**, 1251 (1970).
7. D. B. MCWHAM ET A. L. STEVENS, *Phys. Rev. A* **139**, 3, 682 (1965).
8. B. J. BEAUDRY, M. MICHEL, A. H. DAANE, F. H. SPEDDING, ET L. R. EYRING, *Rare Earth Res.* **3**, p. 248 (1964).
9. B. G. HYDE, *Acta Crystallogr., Sect. A* **27**, 617 (1971).
10. A. D. WADSLEY, *Rev. Pure Appl. Chem.* **5**, 165 (1955).
11. L. R. EYRING, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1190 (1965).
12. C. M. VAN DER WALT ET H. M. J. LOUW, *Acta Met.* **16**, 777 (1968).