

Observation Directe par Microscopie Electronique a Haute Resolution de la Transformation des Hydroxycarbonates de Terres Rares (Type B) en Oxycarbonates (Type II)

H. DEXPERT, G. SCHIFFMACHER, ET P. CARO

Laboratoire des Terres Rares, Centre National de la Recherche Scientifique, 1, Place Aristide Briand, 92190 Meudon-Bellevue, France

Received January 31, 1975, and in revised form, June 9, 1975

Type B rare earth hydroxycarbonate $(\text{LnOH})\text{CO}_3$ is a lamellar hexagonal structure isomorphous to bastnaesite LnFCO_3 . Type II oxycarbonate $(\text{LnO})_2\text{CO}_3$ is another hexagonal lamellar structure built on an $(\text{LnO})_n^{n+}$ complex cation of ternary symmetry. Lattice images were obtained for both compounds directly exhibiting the lamellar character. The thermal decomposition of the hydroxycarbonate into the oxycarbonate was followed in the electron microscope. The transition is topotactic and the crystallographic orientations were determined. The two compounds may have their triad axes and the $[1\bar{1}0]$ (hydroxycarbonate) and $[010]$ (oxycarbonate) axes in common, or the two triad axes may be parallel and the lamellar structures may merge together. The oxycarbonate then appears in the form of bubbles in the hydroxycarbonate matrix, because of a slight deficiency (12 to 14) in the number of rare earth atom planes for the same distance along the triad axes for the oxycarbonate versus the hydroxycarbonate.

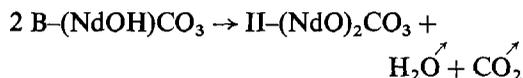
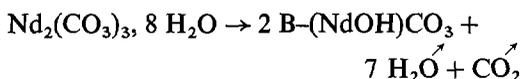
On rencontre dans le système ternaire hétérogène $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{--CO}_2\text{--H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} =$ terre rare) de nombreuses phases solides (1). Certaines de ces phases présentent plusieurs variétés cristallographiques. C'est le cas notamment des hydroxycarbonates de formule LnOHCO_3 qui appartiennent soit à la forme A pour laquelle nous venons de proposer un modèle structural (2), soit à une forme B isomorphe du minéral bastnaesite LnFCO_3 . Cette forme B peut se décrire comme une structure lamellaire formée d'une entité complexe plane $(\text{LnOH})_n^{2n+}$ de même type que l'entité $(\text{LnF})_n^{2n+}$ reconnaissable dans la bastnaesite et les minéraux apparentés, ainsi que dans la tysonite (LaF_3). Ces entités planes sont séparées par des plans anioniques, (CO_3^{2-}) verticaux type vatérite ou double plan de symétrie ternaire d'atome de fluor). Parmi les nombreux exemples de polycations lamellaires complexes des terres rares (3), les oxycarbonates hexagonaux de formule $(\text{LnO})_2\text{CO}_3$ (dits de type II) (4) sont

des sels du polycation de symétrie ternaire $(\text{LnO})_n^{n+}$ (C_3) dont l'oxyde est la forme A des sesquioxydes de terres rares. Les composés contenant les feuilletts structuraux cationiques du type $(\text{LnO})_n^{n+}$ se laissent facilement étudier par microscopie électronique, soit sous forme de couches minces (oxydes), soit directement sous la forme d'éclats minces car, étant réfractaires, ils sont généralement assez stables sous le faisceau électronique. C'est le cas notamment des oxycarbonates, qui préparés sous forme de poudre par décomposition thermique à partir des carbonates normaux, se révèlent constitués de cristaux minces de formes caractéristiques, offrant un plan de clivage perpendiculaire à l'axe d'empilement des feuilletts cationiques dont la diffraction électronique révèle clairement la symétrie ternaire (II- $(\text{LnO})_2\text{CO}_3$) ou quaternaire (I- $(\text{LnO})_2\text{CO}_3$) (5). L'examen au moyen d'un microscope électronique à haute résolution de la variété B des hydroxycarbonates a permis

de mettre en évidence directement la structure lamellaire et d'observer le mécanisme structural de décomposition de cette phase en oxycarbonate dont la structure lamellaire est également visualisable directement.

I. Synthèse et Analyse des Carbonates

La méthode de préparation utilisée est la décomposition thermique du carbonate normal octohydraté $\text{Nd}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. Elle se fait en une quinzaine d'heures dans un tube de silice scellé sous vide dynamique. L'hydroxycarbonate est obtenu dès 350°C alors que l'oxycarbonate cristallise à 600°C . Les équations réactionnelles correspondantes s'écrivent



L'analyse chimique des produits obtenus se fait par complexométrie, colorimétrie (titrage à l'arsenazo) pour la terre rare et par des procédés d'ultramicroanalyse organique (notamment combustion en atmosphère d'oxygène et mesure des rapports $\text{CO}_2/\text{Nd}_2\text{O}_3$ et $\text{H}_2\text{O}/\text{Nd}_2\text{O}_3$) pour le carbone et l'hydrogène. L'ensemble des résultats est rassemblé dans le Tableau I.

L'analyse radiocristallographique s'effectue sur une chambre Guinier-de Wolff utilisant la radiation $K\alpha_1$ du cuivre. Les diagrammes de rayons X s'indexent dans le système hexagonal (Tableau II). Un calcul d'affinement par la méthode des moindres carrés donne les paramètres de la maille cristalline à $\pm 0,003 \text{ \AA}$ à 25°C .

TABLEAU I
ANALYSE DES CARBONATES

| Composé | Elément | Pourcentage en poids | |
|----------------------------------|---------|----------------------|--------------|
| | | Théorique | Expérimental |
| B - $(\text{NdOH})\text{CO}_3$ | Nd | 65,191 | 65,25 |
| | C | 5,429 | 5,44 |
| | H | 0,456 | 0,48 |
| II - $(\text{NdO})_2\text{CO}_3$ | Nd | 75,818 | 77,58 |
| | C | 3,157 | 3,03 |
| | H | 0 | 0,06 |

TABLEAU II
DISTANCES RETICULAIRES

| B - $(\text{NdOH})\text{CO}_3$ | | | | II - $(\text{NdO})_2\text{CO}_3$ | | | |
|--------------------------------|---------------------|---------------|---------|----------------------------------|---------------------|--------------|---------|
| a = 7,123 Å | | a = 9,894 Å | | a = 3,990 Å | | c = 15,625 Å | |
| d_{exp} Å | $d_{\text{théo}}$ Å | h k l | I/I_0 | d_{exp} Å | $d_{\text{théo}}$ Å | h k l | I/I_0 |
| 4,950 | 4,947 | 002 | 60 | 7,820 | 7,613 | 002 | 30 |
| 3,970 | 3,962 | 110 | 77 | 3,900 | 3,905 | 004 | 44 |
| 2,990 | 2,981 | 112 | 100 | 3,860 | 3,855 | 100 | 32 |
| 2,610 | 2,618 | 022 | 10 | 3,380 | 3,374 | 101 | 94 |
| 2,470 | 2,473 | 004 | 23 | 3,160 | 3,160 | 102 | 31 |
| 2,055 | 2,057 | 030 | 28 | 3,120 | 3,125 | 005 | 25 |
| 2,030 | 2,032 | 114 | 76 | 2,980 | 2,979 | 103 | 100 |
| 1,900 | 1,894 | 015, 032, 123 | 31 | 2,600 | 2,604 | 006 | 35 |
| 1,780 | 1,781 | 220 | 17 | 2,580 | 2,588 | 104 | 26 |
| 1,675 | 1,676 | 222 | 22 | 2,000 | 2,000 | 106 | 28 |
| 1,547 | 1,549 | 006 | 17 | 1,992 | 1,995 | 110 | 51 |
| 1,520 | 1,521 | 008 | 21 | 1,930 | 1,933 | 112 | 11 |
| 1,495 | 1,496 | 116 | 18 | 1,872 | 1,875 | 107 | 37 |
| 1,444 | 1,445 | 224 | 15 | 1,775 | 1,777 | 114 | 25 |
| 1,345 | 1,345 | 126, 140 | 18 | 1,725 | 1,728 | 200 | 18 |
| 1,295 | 1,294 | 135, 142, 233 | 18 | 1,713 | 1,717 | 201 | 10 |
| 1,285 | 1,286 | 036 | 14 | 1,682 | 1,682 | 115 | 7 |
| | | | | 1,639 | 1,640 | 203 | 20 |
| | | | | 1,520 | 1,520 | 204 | 25 |
| | | | | 1,560 | 1,562 | 0010 | 8 |
| | | | | 1,549 | 1,551 | 109 | 20 |

II. La Structure de B-(LnOH)CO₃

La structure de la bastnaesite LnFCO₃ est connue depuis longtemps (6). Elle est constituée de plans (LnF)_n²ⁿ⁺ formés de triangles FLn₃ joints par leurs sommets (hybridation sp²) et séparés par des CO₃²⁻ verticaux. Elles est alors très proche de celle des fluorures de terre rare de type LaF₃ tysonite pour lesquels la succession des plans (LnF)_n²ⁿ⁺ selon l'axe Oz est ABAB... alors que dans la bastnaesite cet empilement est AAA... Cette différence

est due au remplacement de deux atomes de fluor interplanaires par un ion CO₃²⁻ perpendiculaire à ces plans ce qui exclue l'empilement hexagonal compact des ions lanthanidiques tel qu'il apparaît dans la tysonite. (Voir schéma de la Fig. 4.)

La structure de l'hydroxycarbonate isomorphe B-(NdOH)CO₃ vient d'être récemment précisée (7). Le groupe d'espace devient P $\bar{6}$ (au lieu de P62c) pour un nombre de motifs cristallins par maille élémentaire de 18 (au lieu de 6). On observe une légère distorsion des

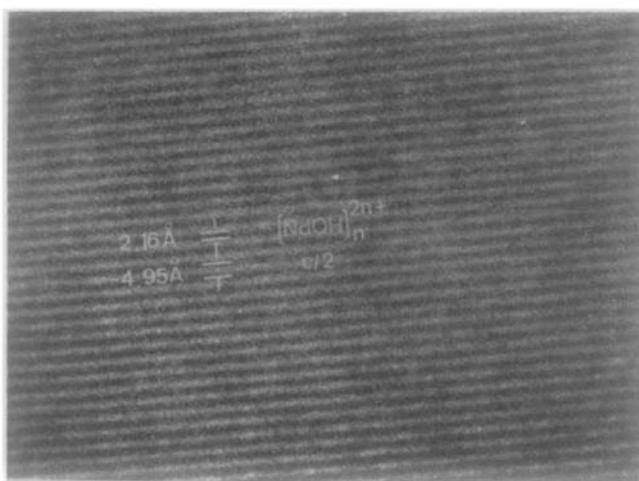


FIG. 1. Image de réseau de B-(NdOH)CO₃. L'axe ternaire Oz est perpendiculaire aux plans (NdOH)_n²ⁿ⁺. (G = 3,6 × 10⁶).

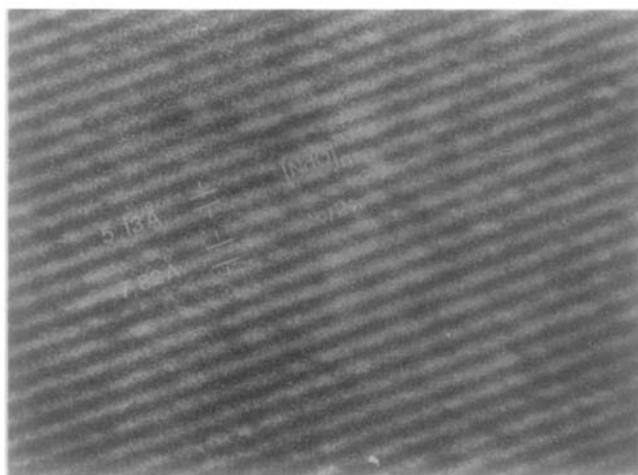


FIG. 2. Image de réseau de II-(NdO)₂CO₃. L'axe ternaire Oz est perpendiculaire aux plans (NdO)_nⁿ⁺. (G = 3,6 × 10⁶).

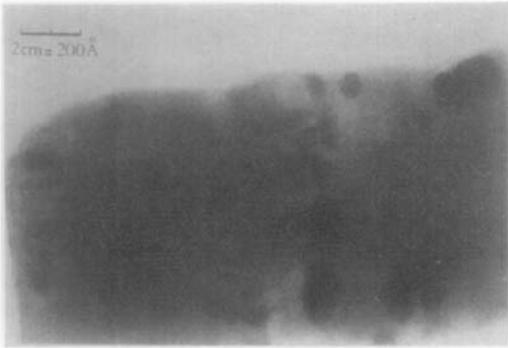


FIG. 3. Image de réseau des domaines d'oxycarbonate se formant dans la matrice de l'hydroxycarbonate. ($G = 2 \times 10^6$).

plans cationiques, mais la topologie de l'ensemble est conservée. Bien que les sites occupés par l'ion néodyme soient alors au nombre de trois, ils restent stériquement équivalents et leur coordinence demeure égale à neuf. Cela conduit toutefois à introduire un facteur multiplicatif égal à trois sur le paramètre a de la maille hexagonale de la bastnaesite, afin d'obtenir celui de l'hydroxycarbonate. Il en résulte une indexation différente des raies de diffraction X entre le composé fluoré et le composé hydroxylé. Nous avons choisi de conserver l'indexation de type bastnaesite, notamment pour les diagrammes de diffraction électronique. La

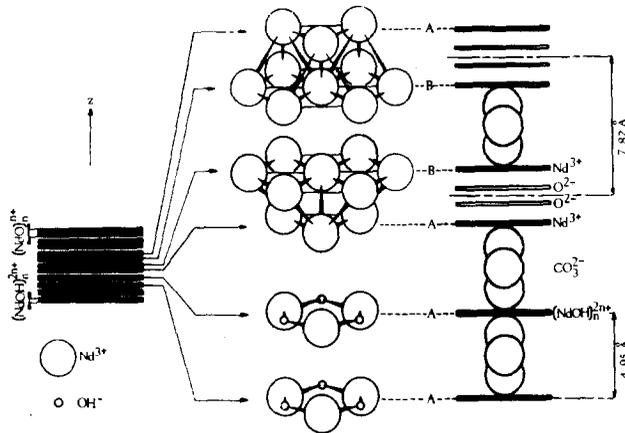


FIG. 4. Succession des plans $(\text{NdOH})_n^{2n+}$ et $(\text{NdO})_n^{n+}$ selon l'axe Oz.

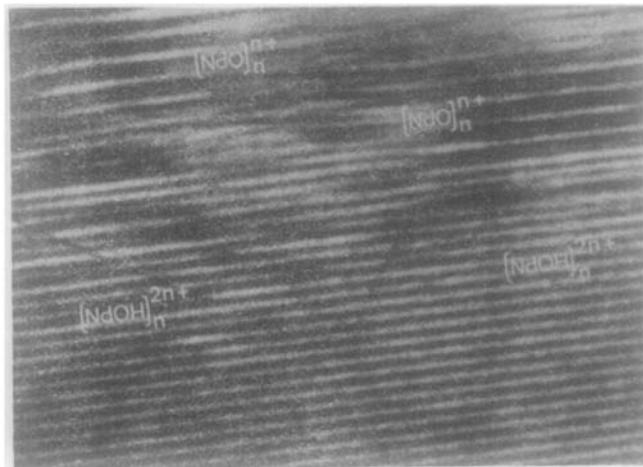


FIG. 5. Image de réseau de la syntaxie unidirectionnelle B-(NdOH)CO₃/II-(NdO)₂CO₃. ($G = 3,6 \times 10^6$).

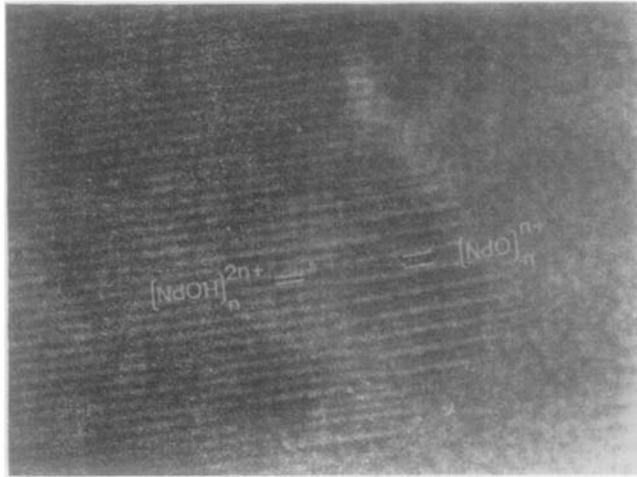


FIG. 11. Image de réseau montrant la transformation $B-(NdOH)CO_3 \rightarrow II-(NdO)_2CO_3$ en syntaxie bidirectionnelle. L'axe ternaire Oz est perpendiculaire aux différents plans. ($G = 3,2 \times 10^6$).

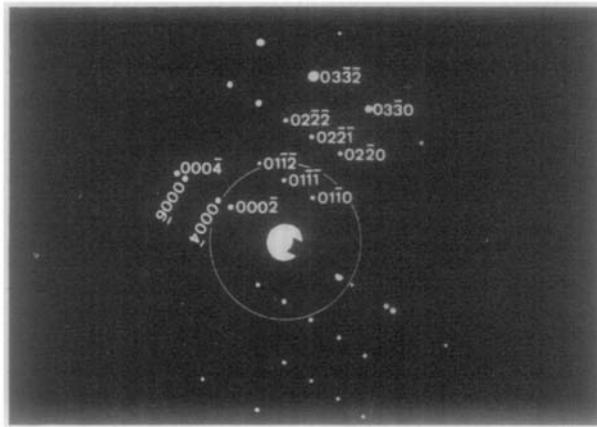


FIG. 12. Diagramme de diffraction électronique de la transformation de l'hydroxycarbonate (syntaxie bidirectionnelle). Les chiffres horizontaux sont relatifs à $B-(NdOH)CO_3$ (axe [100]) et les chiffres inclinés à $II-(NdO)_2CO_3$ (axe [100]). Le cercle représente le diaphragme utilisé pour obtenir les images de réseau.

structure proposée par A. N. Christensen présente en effet quelques écarts mineurs par rapport aux renseignements structuraux relevés sur les spectres optiques de l'hydroxycarbonate. La substitution de l'ion fluorure des plans $(LnF)_n^{2n+}$ par un ion hydroxyle échangeant des liaisons hydrogène avec les groupes carbonates explique certainement la distortion des plans cationiques. Ceci est mis en évidence par l'existence de plusieurs vibrations de valence pour l'ion OH^- à $(3615, 3635 \text{ cm}^{-1})$ et $(3465, 3485 \text{ cm}^{-1})$ sur le spectre infrarouge.

III. La Structure des Oxycarbonates $II-(LnO)CO_3$

Les oxycarbonates hexagonaux appartiennent à une deuxième famille structurale construite à partir de l'entité $(LnO)_n^{n+}$. Il s'agit d'une tranche du réseau fluorine LnO_2 constituée par une succession de plans $(111) Ln-O-O-Ln$. Cette tranche correspond à un enchaînement de tétraèdres OLn_4 (tétraèdres d'atomes de terre rare ayant à leur centre un atome d'oxygène, hybridation sp^3) joints par trois de leurs arêtes, de telle façon que chaque

sommet soit commun à quatre tétraédres. Ce feuillet structural présente alors un axe de symétrie d'ordre trois. Il possède ainsi une symétrie tridimensionnelle de type $P\bar{3}m1$ alors que chaque plan lanthanide ou oxygène dont il est constitué possède une symétrie bidimensionnelle $P6m$; les atomes métalliques ont alors C_{3v} pour symétrie ponctuelle. Le feuillet se retrouve dans un très grand nombre de composés comme les oxydes $(LnO)_2O$ A (hexagonal) et B (monoclinique), les oxysulfures ou oxysélénures $(LnO)_2S$ et $(LnO)_2Se$ ainsi que les oxycarbonates $(LnO)_2CO_3$ de type II (hexagonal). Il existe une autre forme de ce feuillet structural qui est une tranche de la structure fluorine LnO_2 perpendiculaire à l'axe [100]. La succession est Ln-O-Ln et la symétrie est quaternaire. La formule chimique est la même et l'entité lamellaire s'écrit $(LnO)_n^{n+}$ (C_4). On la rencontre dans de nombreux composés dont les oxychlorures et l'oxycarbonate de type I- $(LnO)CO_3$.

La structure de l'oxycarbonate hexagonal II- $(NdO)_2CO_3$ a été décrite par A. N. Christensen (8). Le groupe d'espace est $P6_3/mmc$ ce qui assure à l'ion néodyme une coordinence de type rhomboédrique égale à huit. Les couches $(NdO)_n^{n+}$ sont séparées par des ions carbonates en symétrie C_{2v} pour lesquels l'atome de carbone et l'atome d'oxygène en position équivalente (6h) sont répartis de manière statistique sur ces sites. Ils sont, comme dans l'hydroxycarbonate de type B, perpendiculaires aux plans cationiques. (Voir schéma de la Fig. 4.)

IV. Observations en Microscopie Electronique

L'appareil utilisé est un microscope JEOL type JEM 100C de 3 Å de résolution entre points (1,4 Å entre plans) muni d'un dispositif d'anticondensation à azote liquide. Les cristaux à observer sont broyés entre deux lames de verre puis déposés sur une grille de carbone. L'observation par transmission à fort grossissement (500 000X) est possible grâce à la faible épaisseur de certaines portions d'éclats. L'absence de platine goniométrique oblige à examiner un grand nombre de cristaux avant de rencontrer l'orientation convenable.

De nombreux clichés de diffraction sont alors obtenus pour chaque composé suivant différentes orientations. Des exemples en sont donnés Fig. 7 pour l'hydroxycarbonate initial, Fig. 8 et 12 pour le mélange en cours de transformation et Fig. 9 pour l'oxycarbonate final.

Les images correspondantes sont formées en faisant interférer le faisceau direct et les faisceaux diffractés passant à travers un diaphragme représenté par un cercle sur les diagrammes de diffraction précédents. Ces images sont légèrement sous focalisées de façon à optimiser le contraste apprécié directement sur l'écran (9), (10).

L'observation de B- $(NdOH)CO_3$ a ainsi permis de visualiser l'empilement selon l'axe ternaire [001] des plans $(NdOH)_n^{2n+}$ d'indexation (002) (Fig. 4) correspondant au diagramme de diffraction de la Fig. 7 (axe de zone $[1\bar{1}0]$). Après décomposition on observe les feuillets $(NdO)_n^{n+}$ (indexés (002)) de II- $(NdO)CO_3$ empilés suivant l'axe ternaire [001] (Fig. 5). Son diagramme de diffraction suivant l'axe de zone [010] est donné Fig. 9.

Les images de réseau ont été mises en relation avec les structures réelles pour les raisons suivantes.

- (1) La mesure de l'écartement des franges sur les clichés obtenus donne la valeur $c/2$ du paramètre (il y a en effet interférence entre les taches (0000) et (0002)).
- (2) Les épaisseurs de ces franges ont été considérées comme représentant l'épaisseur réelle des couches $(NdOH)_n^{2n+}$ et $(NdO)_n^{n+}$. Bien que le nombre de faisceaux interférants soit faible on peut admettre une correspondance entre l'image et la structure réelle. En effet le profil des franges représente la variation de densité à l'intérieur du cristal suivant la direction de l'axe ternaire et leur épaisseur (insensible aux variations de défocalisation) s'identifie avec la seule distance égale dans la structure c'est à dire l'épaisseur des couches.

V. Observation Directe dans le Microscope du Mécanisme de la Décomposition de B- $(NdOH)CO_3$

L'hydroxycarbonate n'est pas très stable sous le faisceau électronique et bien que des

images et des diagrammes de diffraction puissent être aisément obtenus, on observe visuellement une transformation cristallographique qui aboutit à la formation de cristaux de la phase II-(NdO)₂CO₃ (Fig. 3). Cette décomposition de l'hydroxycarbonate en oxycarbonate est bien connue par les courbes thermogravimétriques (11).

L'analyse des images et des diagrammes de diffraction montre que la transformation se fait d'une manière topotactique et cohérente par l'évolution d'une structure lamellaire dans l'autre. De plus on observe des relations épitactiques précises entre les deux espèces chimiques.

L'apparition de domaines d'oxycarbonates dans la matrice hydroxycarbonatée se produit généralement simultanément en plusieurs points de celle-ci. Le changement de structure se traduit localement par des contraintes qui ne peuvent se résorber lors de la jonction de ces domaines. Ces contraintes occasionnent alors des désorientations des cristaux de II-(NdO)₂CO₃ entre eux (Fig. 3).

A. Syntaxie Unidirectionnelle

Elle se développe parallèlement à l'axe d'ordre trois (Oz) des deux structures hexagonales (Fig. 4). On l'observe sur la Fig. 5. A la succession de type AAA... des plans terre rare du feuillet (NdOH)_n²ⁿ⁺ de B-(NdOH)CO₃ vient se superposer la suite AB, BA, AB, ... des plans terre rare de chaque couche (NdO)_nⁿ⁺ de II-(NdO)₂CO₃. Cette superposition se fait après rotation de 5π/6 des axes xOy de l'un ou de l'autre des deux composés de manière à ce que l'axe [110] de l'hydroxycarbonate soit confondu avec l'axe [010] de l'oxycarbonate (Fig. 6). L'empilement des plans néodyme à la jonction est de type AA constituant ainsi une suite Nd³⁺-CO₃²⁻-Nd³⁺ pour laquelle les distances Nd³⁺-Nd³⁺ dans le plan de base et le plan supérieur sont quasi identiques puisque dans le feuillet (NdOH)_n²ⁿ⁺ elles sont de 4,11 ± 0,10 Å alors que dans un plan terre rare de la couche (NdO)_nⁿ⁺ elles sont de 3,99 ± 0,10 Å. Cette transformation continue B-(NdOH)CO₃ → II-(NdO)₂CO₃ est suivie sur les diagrammes de diffraction des Fig. 7, 8 et 9. Le premier cliché est issu d'un cristallite

d'hydroxycarbonate orienté selon l'axe [110]. Après quelques minutes d'exposition au faisceau d'électrons apparaît l'oxycarbonate (Fig. 8 puis Fig. 9) selon l'axe [010]. On relève sur le cliché intermédiaire la présence des deux composés: les taches relatives aux plans réticulaires (1010) et (1013) de II-(NdO)₂CO₃ sont respectivement confondues avec les taches des plans (1120) et (1122) de B-(NdOH)CO₃. Cette correspondance se retrouve sur la liste des distances interréticulaires des deux composés (Tableau II).

B. Syntaxie Bidirectionnelle

Conjointement à l'apparition de l'oxycarbonate se développant selon l'axe Oz de l'hydroxycarbonate, les couches (NdO)_nⁿ⁺ de II-(NdO)₂CO₃ se forment dans le plan xOy des feuillettes (NdOH)_n²ⁿ⁺. Il existe en effet comme le montre la Fig. 6 un même nombre et une même répartition géométrique des atomes de terre rare entre le feuillet cationique de l'hydroxycarbonate et l'un ou l'autre des deux plans terre rare formant la couche (NdO)_nⁿ⁺.

Dans B-(NdOH)CO₃ les feuillettes cationiques indexés (002) sont séparés par 4,95 Å ce qui représente la hauteur d'un "disque" CO₃²⁻. Cette distance est portée à 7,82 Å dans II-(NdO)₂CO₃ car intervient l'épaisseur de la couche (NdO)_nⁿ⁺. Il y a alors équivalence entre sept longueurs c/2 de l'oxycarbonate et onze longueurs c/2 de l'hydroxycarbonate (respectivement 54,74 Å pour 54,45 Å) (Fig. 10). Mais cela implique la présence de 14 plans terre rare côté II-(NdO)₂CO₃ en regard de seulement 12 de ces plans côté B-(NdOH)CO₃. Cette différence se concrétise par la formation de zones peu étendues de l'oxycarbonate de forme ovale dans la matrice hydroxycarbonatée afin de rattraper cette déficience en plans terre rare (Fig. 3 et 11). Le diagramme de diffraction électronique. 12 montre ce passage bidimensionnel entre les deux carbonates: la strate centrale révèle les différents écarts existants entre leurs plans (001) respectifs.

VI. Conclusion

La microscopie électronique a donc permis de suivre la décomposition in situ de B-

(NdOH)CO₃ en II-(NdO)₂CO₃ à la fois sur les diagrammes de diffraction et sur les images de réseau (sous les conditions discutées au paragraphe IV pour ces derniers). Les images de l'étape intermédiaire de la transformation où sont en présence les deux phases permettent d'observer leurs relations épitactiques. On notera toutefois l'éventualité qu'à l'état macroscopique la nucléation de l'hydroxycarbonate se produise différemment et que les précédentes relations épitactiques soient propres aux conditions présentes c'est à dire à l'impact d'un faisceau électronique sur un éclat mince.

References

1. H. DEXPERT, M. LEMAITRE-BLAISE, AND P. CARO, 7th I.S.R.S., Bristol, p. 758 Chapman and Hall, London (1972).
2. H. DEXPERT AND P. CARO, *Mat. Res. Bull.* **9**, 1577 (1974).
3. P. CARO, 5th M.R.S., Washington, p. 367, N.B.S. 364 (1972).
4. R. P. TURCOTTE, J. O. SAWYER, AND LEROY EYRING, *Inorg. Chem.* **8**, 238 (1969).
5. P. CARO AND G. SCHIFFMACHER, 7ème Conférence Eléments des Terres Rares, Moscou (1972).
6. I. OFTEDAL, *Z. Krist.* **78**, 462 (1931).
7. A. N. CHRISTENSEN, *Acta Chem. Scand.* **27**, 2973 (1973).
8. A. N. CHRISTENSEN, *Acta Chem. Scand.* **24**, 2440 (1970).
9. J. M. COWLEY AND S. IJIMA, *Z. Naturforsch.* **27**, 445 (1972).
10. J. G. ALLPRESS AND J. V. SANDERS, *J. Appl. Cryst.* **6**, 165 (1973).
11. P. CARO, J. C. ACHARD, AND O. DE POUS, *Colloques Internationaux du CNRS*, **180-1**, 285 (1970).