

Etude des Solutions Solides "CeLnO₃" et des Perovskites CeLnO₃ et PrLnO₃ (Ln = élément lanthanidique)

J. COUTURES ET J. P. COUTURES

Laboratoire des Ultra-Réfractaires, B.P. 5, 66120-Odeillo-Font-Romeu, France

Received March 9, 1976; in revised form April 27, 1976

Interlanthanide perovskites CeTmO₃, CeYbO₃, CeLuO₃, PrYbO₃, PrLuO₃, and CeLnO₃ solid solutions have been prepared by cofusion techniques. Thermal stability and the optical properties of these materials have been investigated. A very important nephelauxetic effect ($\Delta E = 3600 \text{ cm}^{-1}$) is observed. The thermal stability of the compounds or of the solid solutions increases when the ionic radius of the Ln³⁺ decreases. The behavior of these compounds under oxidizing conditions is reported.

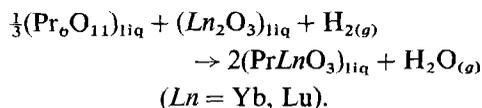
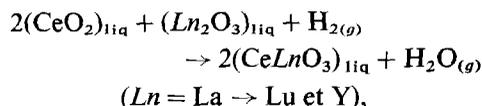
Des oxydes mixtes de formule Ln₁Ln₁₁O₃ ont été élaborés au moyen de différentes techniques. C'est ainsi que LaLnO₃ (Ln = Ho, Er, Tm, Yb, Lu et Y) (1-6) et LnScO₃ (Ln = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Y) (7-9) ont été synthétisés à partir de mélanges équimoléculaires soit par réaction en phase solide ($T \sim 1400$ à 1500°C) soit par coprécipitation et recuit ($T \sim 1000$ à 1400°C) soit par fusion. Les études radiocristallographiques de ces composés ont montrées qu'ils étaient de structure type pérovskite A^{III}B^{III}O₃, orthorhombique, isomorphe de GdFeO₃ (10) (groupe $D_{2d}^{19}P_{bnm}$).

Récemment et indépendamment de nouvelles pérovskites de formule CeLnO₃ (Ln = Tm, Yb et Lu) et PrLnO₃ (Ln = Yb, Lu) ont été préparées grâce à différentes techniques d'une part, par Berndt, Maler et Keller (11) et nous mêmes, d'autre part (12). Nous avons étendu notre étude aux solutions solides de formule "CeLnO₃". Après avoir précisé les modes d'obtentions de ces oxydes mixtes, leurs propriétés physiques et chimiques seront examinées.

I. Methodes d'Obtentions

Deux voies différentes ont été utilisées pour la synthèse de ces matériaux, la première par

réaction en phase solide sous hydrogène de coprécipités Ce(OH)₃ ou Pr(OH)₃ et Ln(OH)₃, la seconde par fusion réductrice de mélanges d'oxydes. Dans ces conditions les réactions chimiques globales mises en jeux sont les suivantes:



Les mélanges en proportions convenables des deux oxydes sont fondus sous balayage d'hydrogène, au moyen d'un appareil déjà décrit (13) et associé à un dispositif à concentration de rayonnement (four solaire à axe vertical de 2 kW). Dans ces conditions, nous obtenons directement les composés CeYbO₃, CeLuO₃ et PrLuO₃. Les autres mélanges, c'est-à-dire "CeLnO₃" et "PrYbO₃" sont obtenus sous forme de solutions solides hexagonales pour Ln = La, Pr, Nd, Sm et monocliniques pour Ln = Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Y et "PrYbO₃", ces solutions solides dérivant des formes A et B des oxydes de lanthanides. Un recuit sous hydrogène à

1400°C de l'ordre de quatre heures permet d'obtenir CeTmO_3 et PrYbO_3 orthorhombiques.

II. Techniques expérimentales

Afin d'obtenir des informations structurales, les oxydes mixtes ainsi obtenus ont été étudiés par diffraction des rayons X de la température ambiante à 2200°C environ et par réflexion diffuse. La résistance à l'oxydation de ces composés a également été abordée par microthermogravimétrie.

En ce qui concerne les examens radio-cristallographiques, ils sont effectués au moyen d'un diffractomètre Philips équipé d'un tube cuivre (radiation $K\alpha$ —filtre Ni). Les études à haute température utilisent une chambre à ruban chauffant de rhénium, associée au diffractomètre précédent (14), la température étant mesurée par pyrométrie optique (0,65 μ).

L'examen des propriétés optiques de Ce^{IV} (configuration de base $4f^1$) est effectué grâce à un spectrophotomètre UNICAM SP 700 double faisceau équipé d'un accessoire de réflexion diffuse (élément de référence MgO calciné). Pour l'étude de la résistance à l'oxydation permettant d'atteindre la stoechiométrie de ces produits, on utilise une microbalance symétrique (SETARAM MTB 10-8) associée à un four symétrique à élément chauffant de tungstène et tube laboratoire d'alumine. Le poids des échantillons disposés dans des nacelles de platine est de l'ordre de 30 à 95 mg, la sensibilité étant de $2\text{--}10^{-3}$ mg.

III. Résultats

3.1. Etude cristallographique. Comme nous l'avons précédemment mentionné le mode de préparation utilisé permet d'obtenir soit des solutions solides de type *A* (groupe d'espace $P 3 \bar{m}^1$), soit des solutions solides de type *B* (groupe d'espace $C 2/m$), soit des pérovskites (groupe d'espace P_{bnm}).

De $Ln = \text{La, Pr, Nd et Sm}$, on observe une solution solide hexagonale de type *A*, les paramètres *a* et *c* décroissants de " CeLaO_3 " à " CeSmO_3 " (Tableau I). De même que pour les sesquioxydes de lanthanides, la contrac-

TABLEAU I

PARAMÈTRES CRISTALLINS DES SOLUTIONS SOLIDES " CeLnO_3 " DE STRUCTURE HEXAGONALE À LA TEMPÉRATURE AMBIANTE

<i>Ln</i>	<i>a</i> (Å)	<i>c</i> (Å)	<i>c/a</i>	<i>V</i> (Å ³)
La	3,91 ₂	6,09 ₇	1,55 ₉	80,8
Pr	3,86 ₇	6,02 ₉	1,55 ₉	78,1
Nd	3,85 ₃	6,01 ₈	1,56 ₂	77,4
Sm	3,83 ₀	5,99 ₀	1,56 ₄	76,1

tion lanthanidique impose à partir de " CeEuO_3 " le passage de la forme *A* à la forme monoclinique *B*. Les paramètres *a*, *b*, *c*, et β calculés pour ces solutions solides de formule " CeLnO_3 " avec $Ln = \text{Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm et Y}$ sont rassemblés Tableau II.

En ce qui concerne les composés définis CeTmO_3 , CeYbO_3 , CeLnO_3 , PrYbO_3 et PrLuO_3 obtenus sous forme orthorhombique les paramètres cristallins mesurés sont réunis Tableau III.

3.2. Propriétés optiques. Dans notre étude nous ne nous sommes pas intéressés aux transitions niveau de base-niveaux excités des ions Ln^{3+} mais uniquement aux propriétés optiques de Ce^{3+} élément commun à cette série de matériaux. L'ion Ce^{3+} possédant un seul électron célibataire (structure électronique (Xe) $4f^1$ a comme Yb^{3+} ((Xe) $4f^{13}$) un seul

TABLEAU II

PARAMÈTRES CRISTALLINS DES SOLUTIONS SOLIDES " CeLnO_3 " DE STRUCTURE MONOCLINIQUE À LA TEMPÉRATURE AMBIANTE

<i>Ln</i>	<i>a</i> (Å)	<i>b</i> (Å)	<i>c</i> (Å)	β (degrees)	<i>V</i> (Å ³)
Eu	14,30 ₈	3,66 ₄	8,94 ₆	100,45	76,9
Gd	14,30 ₆	3,65 ₄	8,94 ₀	100,50	76,6
Tb	14,28 ₈	3,62 ₈	8,89 ₄	100,54	75,6
Dy	14,28 ₈	3,62 ₉	8,89 ₂	100,64	75,5
Ho	14,28 ₇	3,61 ₁	8,87 ₄	100,79	74,9
Er	14,27 ₄	3,59 ₄	8,84 ₉	100,85	74,3
Tm	14,27 ₀	3,58 ₈	8,83 ₀	100,97	73,9

TABLEAU III

PARAMÈTRES CRISTALLINS DES PÉROVSKITES
 $CeLnO_3$ ET $PrLnO_3$

Ln		a (Å)	b (Å)	c (Å)	V (Å ³)
Ce	Tm	6,02 ₄	5,82 ₁	8,39 ₉	294,5
	Yb	6,01 ₄	5,80 ₉	8,38 ₆	293,0
	Lu	5,95 ₇	5,79 ₆	8,35 ₀	288,3
Pr	Yb	5,98 ₉	5,76 ₈	8,35 ₇	288,7
	Lu	5,97 ₉	5,75 ₅	8,32 ₅	286,5

état excité. La transition niveau de base $^2F_{5/2} \rightarrow ^2F_{7/2}$ est située dans l'infrarouge dans une région (2200 cm^{-1} environ) inaccessible à notre appareil. L'observation sur les spectres obtenus d'une bande d'absorption large dans le domaine 19 000–23 000 cm^{-1} montre que sous l'action du rayonnement lumineux l'ion cérium passe dans une configuration autre que la configuration $4f^1$. Dans ces oxydes mixtes l'électron célibataire de Ce^{3+} passe facilement dans une configuration $5d$, l'explication peut en être trouvée dans la faible différence d'énergie entre les configurations (Xe) $4f^1$ et (Xe) $5d^1$.

La Figure 1 représente l'évolution du maximum de la bande d'absorption en fonction de l'ion Ln^{3+} (rayon ionique). Elle met en évidence trois domaines, définis par la nature

structurale de la solution solide examinée, à l'intérieur desquels la position du maximum de la bande d'absorption évolue de façon monotone. C'est ainsi que de " $CeLaO_3$ " à " $CeSmO_3$ " on observe la forme hexagonale A ($P 3 \bar{m} 1$), de " $CeEuO_3$ " à " $CeTmO_3$ " la forme monoclinique B ($C 2/m$) et de " $CeTmO_3$ " à " $CeLuO_3$ ", la pérovskite (P_{bnm}). On notera au niveau de $CeTmO_3$ la différence d'énergie importante ($\Delta E = 1600 \text{ cm}^{-1}$) lorsque Ce^{3+} est engagé soit sous forme monoclinique (coordination 6 et 7), soit sous forme pérovskite (coordination 12). On remarque également que la bande d'absorption est beaucoup plus large lorsque Ce^{3+} est engagé sous forme B que lorsqu'il est engagé sous forme A ou P , cette largeur de bande est attribuable aux deux types de coordination (6 et 7) de Ln^{3+} dans Ln_2O_3 (B).

3.3. *Stabilité thermique.* Les composés définis du type pérovskite n'ont pas de point de fusion congruent et se décomposent en solution solide de structure identique aux formes cristallines de haute température des oxydes de lanthanides (formes H et X). C'est ainsi par exemple, que $P \langle CeTmO_3 \rangle$ se décompose en B " $CeTmO_3$ " à 1700°C et $P \langle CeLuO_3 \rangle$ donne X " $CeLuO_3$ " à 2050°C. Pour les composés à base de praséodyme on note les réactions suivantes $P \langle PrYbO_3 \rangle \rightleftharpoons B$ " $PrYbO_3$ " à 1500°C et $P \langle PrLuO_3 \rangle \rightleftharpoons H$ " $PrLuO_3$ " à 1950°C.

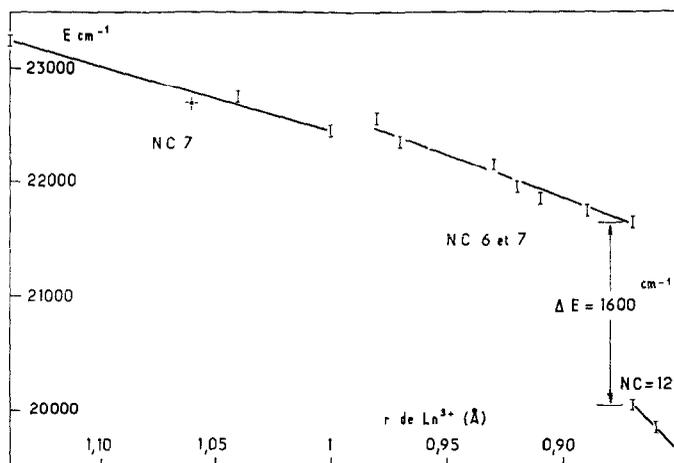


FIG. 1. Evolution du maximum de la bande d'absorption $5d^1$ de " $CeLnO_3$ " en fonction du rayon ionique de Ln^{3+} .

TABLEAU IV

EVOLUTION DE LA TEMPÉRATURE DE TRANSFORMATION
DES SOLUTIONS SOLIDES "CeLnO₃" DE TYPE B

Ln	Type de solution solide	Nature de la transformation	Température (°C)
Sm	B	B → A	1385
Eu	B	B → A	1490
Gd	B	B → A	1630
Tb	B	B → H	1650
Dy	B	B → H	1660
Ho	B	B → H	1670
Er	B	B → H	1680
Y	B	B → H	1670

Les solutions solides de type B se transforment soit en solution solide A (Ln = "CeLnO₃" égal à Sm, Eu, Gd) soit en solution solide de type H (Ln = Tb, Dy, Ho, Er, Y). Les températures de transformations croissent de "CeSmO₃" à "CeGdO₃" pour B → A et de "CeTbO₃" à "CeErO₃" pour B → H comme le montre le Tableau IV.

En ce qui concerne "CeSmO₃" obtenu après fusion sous hydrogène et à la température ambiante sous forme hexagonale A, un recuit réducteur à 1200°C permet de l'obtenir sous forme B qui se transforme à 1385°C sous forme A.

3.4. *Stabilité chimique.* Ces matériaux, que ce soit les solutions solides ou les pérovskites sont très facilement oxydables, en effet, dans l'air la réaction d'oxydation ("CeLnO₃" + $\frac{1}{4}$ O_{2(g)}) → "CeO₂, $\frac{1}{2}$ Ln₂O₃") débute à une température relativement basse (de 170 à 200°C environ). La cinétique de réoxydation est très rapide. Nous avons également examiné la structure des produits après réoxydation des solutions solides par thermogravimétrie, les résultats étant comparés à ceux obtenus soit après recuit de 24 heures à 1400°C, soit par fusion à l'air des mélanges initiaux.

Dans chaque cas on observe les réflexions intenses dues à une phase cubique type fluorine (CeO_{2,ss}) ainsi que des raies de surstructure type Tl₂O₃ dont la très faible intensité rend toute exploitation difficile. On

note toutefois, deux cas particuliers "CeLaO₃" et "CeTbO₃" qui ne donnent pas par réoxydation d'interférences type Tl₂O₃ décelables avec nos moyens expérimentaux. En ce qui concerne la dernière solution solide, les raies de surstructure n'apparaissent que sur les produits fondus à l'air, des recuits à 1400°C même prolongés (150 heures) ne permettant pas de l'observer.

Le comportement des pérovskites est identique néanmoins l'intensité des raies de surstructure étant plus importante elles peuvent être indexables ($a_{ss} = 10,69_9$ Å pour "CeO₂, $\frac{1}{2}$ Tm₂O₃"; $a_{ss} = 10,67_8$ Å pour "CeO₂, $\frac{1}{2}$ Yb₂O₃" et $a_{ss} = 10,43_4$ Å pour "CeO₂, $\frac{1}{2}$ Lu₂O₃").

Dans le cas des composés PrLnO₃ (Ln = Yb, Lu) un recuit oxydant de 8 heures à 1400°C ne détruit pas complètement la structure pérovskite. Il apparaît une nouvelle phase appartenant vraisemblablement au système Pr-O₂, néanmoins, la faible intensité des réflexions observées ne permet pas une indexation correcte de cette phase.

IV. Discussion et conclusion

4.1. *Cas des composés définis.* Selon Goldschmidt (15) pour que l'on puisse obtenir une pérovskite, il faut que la relation

$$t = \frac{R_0^{2-} + RCe^{3+}(\text{ou } Pr^{3+})}{\sqrt{2}(R_0^{2-} + R_m^{3+})} > 0,77_0$$

soit satisfaite. En utilisant les rayons ioniques déterminés par Ahrens, l'expérience montre que pour ces composés la relation précédente est vérifiée. En effet, on obtient $t = 0,77_6$ pour CeLuO₃, $t = 0,77_9$ pour CeYbO₃ et PrLuO₃ et $t = 0,77_0$ pour CeTmO₃ et PrYbO₃. Pour les oxydes mixtes Ce₂O₃-Er₂O₃ et Pr₂O₃-Tm₂O₃ dont les facteurs de tolérance sont respectivement 0,76₂ et 0,76₆ on n'observe pas de composés définis.

En ce qui concerne la stabilité thermique elle croît lorsque le rayon ionique de l'élément lanthanidique décroît, c'est-à-dire, en d'autre terme lorsque t augmente.

4.2. *Cas des solutions solides.* L'important effet néphélauxétique observé (23 250 cm⁻¹ "CeLaO₃", 19 650 cm⁻¹ "CeLuO₃"): 3600

cm^{-1} et le déplacement vers le rouge du maximum de la bande d'absorption de Ce^{3+} lorsque l'on parcourt la série lanthanidique est à relier à la diminution de la longueur de la liaison Ce-O lorsque Ln varie du lanthane au lutétium et à l'accroissement du caractère covalent de cette liaison. A titre de comparaison dans CaF_2 dopé à Ce^{3+} (0,01 at%) Szcurek et colls (16) déterminent le maximum de la bande d'absorption pour la transition $4f^1 \rightarrow 5d^1$ à $32\,470\,cm^{-1}$.

On notera également, comme pour les composés définis, que l'augmentation de la covalence des liaisons Ce-O entraîne une augmentation de la stabilité thermique des solutions solides (" $CeSmO_3$ " B \rightarrow " $CeSmO_3$ " A à $1385^\circ C$ et " $CeGdO_3$ " B \rightarrow " $CeGdO_3$ " A à $1630^\circ C$). Cette augmentation de stabilité est également à mettre en parallèle avec l'augmentation des températures des transitions A \rightarrow H ou B \rightarrow A que l'on observe dans la famille des sesquioxydes de lanthanides et qui est due également à un accroissement de la covalence des liaisons Ln-O.

Dans ce travail, nous avons montré qu'il était possible de synthétiser des pérovskites interlanthanidiques à base de cérium et de praséodyme agrandissant ainsi cette famille de composés, les résultats obtenus étant en accord avec ceux de Berndt, Maler et Keller. Certaines de leurs propriétés ont été précisées (stabilité thermique-propriétés optiques-stabilité chimique) et permettent ainsi d'avoir une meilleure vue d'ensemble de ces composés.

Nous avons également abordé l'étude des solutions solides $Ce_{2-x}La_xO_3$ ($x = 1$) les

résultats obtenus faisant apparaître l'intérêt des méthodes optiques dans ce type de recherches et la complémentarité des renseignements ainsi obtenus avec ceux issus de techniques de rayons X.

Bibliographie

1. S. J. SCHNEIDER ET R. S. ROTH, *J. Res. Nat. Bur. Stand.* **64A**, 317 (1960).
2. S. J. SCHNEIDER ET R. S. ROTH, *J. Amer. Ceram. Soc.* **43**, 115, (1960).
3. H. K. MULLER-BUSCHBAUM ET CH. TESKE, *Z. Anorg. Allgem. Chem.* **369**, 249 (1969).
4. H. K. MULLER-BUSCHBAUM ET CH. TESKE, *Z. Anorg. Allgem. Chem.* **369**, 255 (1969).
5. A. ROUANET, J. COUTURES, ET M. FOEX, *J. Solid State Chem.* **4**, 219 (1972).
6. N. N. PADUROW ET C. SCHUSTERIUS, *Ber. Deut. Keram. Ges.* **32**, 292 (1955).
7. S. GELLER, *Acta Crystallogr.* **10**, 243 (1957).
8. J. M. BADIE, *High Temp.-High Pressure* **2**, 309 (1970).
9. N. TRZEBIATOWSKI ET R. HORY, *Z. Chem.* **5**, 347 (1965).
10. S. GELLER ET E. A. NOOD, *Acta Crystallogr.* **9**, 563 (1956).
11. U. BERNDT, D. MALER, ET C. KELLER, *J. Solid State Chem.* **13**, 131 (1975).
12. J. COUTURES ET J. P. COUTURES, 11th Rare Earth Research Conference, Traverse City, Mich. (1974).
13. J. P. COUTURES ET R. RENARD, 10th Rare Earth Research Conference, Carefree, Ariz., 30 Avril-3 Mai (1973).
14. D. K. SMITH, *Norelco Rept.* **10**, 19 (1963).
15. V. M. GOLDSCHMIDT, *Skr. Norske Vidensk. Akad. Mat. Naturv. kl.*, n° 2 (1926).
16. T. SZCZUREK, G. W. DRAKE, ET M. SCHLESINGER, *Phys. Rev. B* **8**, 4910 (1973).