

Etude par rayons X à haute température des transformations polymorphiques des pérovskites $LnAlO_3$ ($Ln =$ élément lanthanidique)

J. COUTURES ET J. P. COUTURES

CNRS, Laboratoire des Ultra-Refractaires, b.p.5, 66120
Odeillo/FontRomeu, France

Received March 30, 1983, and in revised form October 11, 1983

The temperatures of phase transitions of the rare earth aluminates have been determined by high temperature X-ray diffractometry. All of the transitions are reversible and occur respectively for Rh \rightleftharpoons C at 500°C ($LaAlO_3$), 1330°C ($PrAlO_3$), 1550°C ($NdAlO_3$), and 1950°C ($SmAlO_3$) and for O \rightleftharpoons Rh at 770°C ($SmAlO_3$), 1330°C ($EuAlO_3$), and 1700°C ($GdAlO_3$). $LnAlO_3$ perovskites from $TbAlO_3$ up to $LuAlO_3$ are orthorhombic without any phase transition.

Introduction

A température ambiante les aluminates de lanthanides se présentent sous deux formes cristallographiques: rhomboédrique (D_{3d}^6) du lanthane au néodyme (1-6) et orthorhombique (D_{2h}^{16}) du samarium au lutétium (1, 2, 7, 8). Les aluminates d'ytterbium et de lutetium n'ont été obtenus que sous forme de monocristaux soit par la méthode du flux (7-9) soit par la méthode Czochralsky (10). Dernier et Maines (8) ont étudié à partir de monocristaux élaborés par flux sous pression (32,5 kbar, 1200°C) l'évolution des paramètres a , b , c de la maille orthorhombique en fonction de Z ($62 < Z < 71$). Les paramètres a et c décroissent linéairement de $SmAlO_3$ à $LuAlO_3$ alors que le paramètre b croît de façon asymptotique jusqu'à $LuAlO_3$. L'évolution du paramètre b est semblable à celle observée pour $LnGaO_3$ (11), $LnFeO_3$ (12), $LnCrO_3$ (13), $LnCoO_3$ et $LnNiO_3$ (14). Sous l'effet de la température on observe des

transitions polymorphiques. C'est ainsi que pour $LaAlO_3$, $PrAlO_3$, et $NdAlO_3$ on note une transformation rhomboédrique \rightleftharpoons cubique et pour $SmAlO_3$ une transformation orthorhombique \rightleftharpoons rhomboédrique. Ces transitions de phase ont fait l'objet d'un certain nombre d'études que nous avons reprises et complétées essentiellement par radiocristallographie de rayons X à haute température.

II. Methodes d'obtention et techniques expérimentales

Les oxydes de départ (Al_2O_3 : 99,9; Ln_2O_3 : 99,99) mélangés en proportions convenables sont fondus à l'air, excepté $PrAlO_3$ fondu sous atmosphère réductrice à 10% H_2 sur sole réfrigérée, au moyen d'un four solaire de laboratoire à axe vertical. Cette technique ne nous a pas permis de préparer à partir de mélanges équimoléculaires les pérovskites $TmAlO_3$, $YbAlO_3$, et $LuAlO_3$ monophasées. Ces composés sont

toujours accompagnés du grenat $Ln_3Al_5O_{12}$ et du composé $Ln_4Al_2O_9$ correspondants. Ces observations sont cohérentes avec les travaux de Garton et Wanklin (7) et Ananeva *et coll.* (15). On ne dispose pas actuellement du diagramme de phase du système binaire $Tm_2O_3-Al_2O_3$ par contre ces diagrammes sont disponibles pour $Yb_2O_3-Al_2O_3$ [Mizuno et Noguchi (16)] et $Lu_2O_3-Al_2O_3$ [Shirvinskya et Popova (17)]. Dans les deux cas seuls les composés définis $Ln_4Al_2O_9$ et $Ln_3Al_5O_{12}$ ont été observés. Ivanov *et coll.* (10) ont obtenu par tirage (méthode Czochralsky) des monocristaux d'aluminate de lutetium dopé au néodyme. Toutefois la température du bain liquide et surtout la pureté de Lu_2O_3 ne sont pas précisées (dopage 1 atome Nd-100 atomes Lu). Nous avons obtenu ces pérovskites pures en procédant à une surchauffe au-dessus de la température de fusion dans des nacelles d'iridium au moyen d'un laser CO_2 continu ($\lambda = 10,6 \mu m$; $P = 550 W$) des mélanges équimoléculaires de $Tm_2O_3-Al_2O_3$, $Yb_2O_3-Al_2O_3$, et $Lu_2O_3-Al_2O_3$ préalablement héliofondus. Afin de minimiser les déplacements en composition dus aux vaporisations préférentielles la durée du traitement était d'environ une vingtaine de secondes.

Les produits fondus après broyage fin sont recuits pendant 48 hr à $1400^\circ C$ ($LnAlO_3$; $Ln = La \rightarrow Gd$) dans l'air, $PrAlO_3$ est recuit sous argon à 10% H_2 . Ces échantillons sont ensuite examinés par radiocristallographie de rayons X à température ambiante et dans le domaine 20-2000°C. Les examens à haute température au-dessus de $1600^\circ C$ utilisent une chambre à ruban chauffant de rhénium et sont effectués dans une atmosphère neutre d'hélium sauf dans le cas de $PrAlO_3$ où une atmosphère légèrement réductrice a été utilisée. Les mesures de température sont effectuées au moyen d'un micropyromètre à disparition de filament ($\lambda = 0,63 \mu m$) associé à un laser hélium-néon permettant d'appréhender le

facteur monochromatique d'émission selon une méthode déjà décrite (18). En dessous de $1600^\circ C$ les essais ont été réalisés dans l'air sur un ruban chauffant en platine et la température mesurée au moyen d'un thermocouple Pt-Pt Rh 10% (diamètre 2/10 mm) soudé au centre du ruban. La précision sur la mesure de la température est de $\pm 20^\circ C$ par pyrométrie optique et de $\pm 5^\circ C$ par thermocouple.

III. RESULTATS

3.1. Etude cristallographique à température ambiante

L'évolution à température ambiante des paramètres cristallins des aluminates orthorhombiques montre une diminution linéaire en fonction du rLn^{3+} de a et c , ainsi que du volume de la maille alors que b croît jusqu'à une valeur constante obtenue à partir de $YbAlO_3$ ($b = 5,330 \pm 0,002 \text{ \AA}$). Nos résultats sont en bon accord avec ceux de Dernier et Maines (8).

3.2. Etude de la transformation rhomboédrique \rightleftharpoons cubique

La température de cette transition pour $PrAlO_3$ et $NdAlO_3$ est respectivement de 1330 et $1550^\circ C$. A titre d'exemple la figure 1 montre l'effet de la température sur $NdAlO_3$. Pour plus de commodité nous avons utilisé l'indexation en maille hexagonale, la transformation est effective lorsque $c/a = \sqrt{6}$ soit à $1550^\circ C$, et se produit sans variation significative du volume de la maille (courbe V/Z).

Pour $LaAlO_3$ la température de cette transformation est de $435 \pm 25^\circ C$ selon Geller et Bala (1), et évaluée entre 500 et $550^\circ C$ par (19-21), nos résultats indiquent une température de $500^\circ C$.

3.3. Etude de la transformation orthorhombique \rightleftharpoons rhomboédrique

La figure 2 montre l'évolution structurale de $SmAlO_3$ en fonction de la température

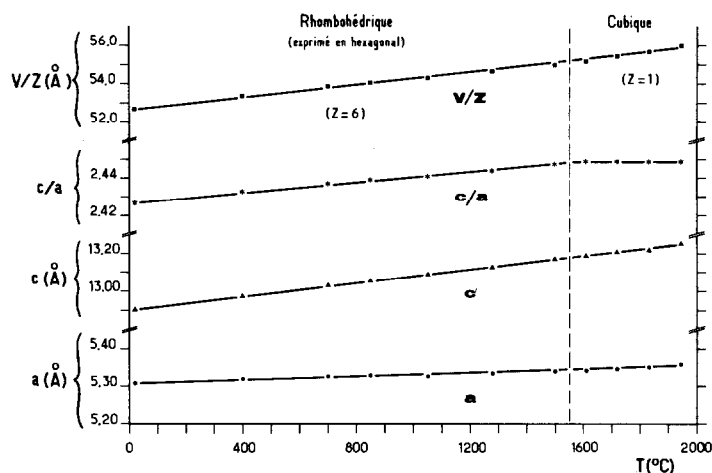


FIG. 1. Evolution en fonction de la température des paramètres cristallins de NdAlO_3 ($T_{\text{transition Rh} \rightleftharpoons \text{C}} = 1550^\circ\text{C}$).

jusqu' à 2000°C (40°C en dessous de la température de fusion). On note que la transformation orthorhombique \rightleftharpoons rhomboédrique se produit à 770°C valeur en bon accord avec les résultats de Alain et Piriou (22) ($T = 787^\circ\text{C}$) et Mizuno *et coll.* (23) ($T = 750^\circ\text{C}$) ainsi que notre détermination précédente ($T = 770 \pm 2^\circ\text{C}$) (24) obtenue par analyse calorimétrique différentielle (753 ± 167 J

mole^{-1}). La transition rhomboédrique \rightleftharpoons cubique a lieu à 1950°C , le paramètre de la maille cubique étant alors de $3,809 \text{ \AA}$. Nous avons également porté sur la figure 2 l'évolution de V/Z en fonction de T pour SmAlO_3 orthorhombique $Z = 4$, rhomboédrique $Z = 2$ (et $Z = 6$ lorsque la maille rhomboédrique est exprimée en hexagonal), cubique $Z = 1$, cette courbe montre que de très fai-

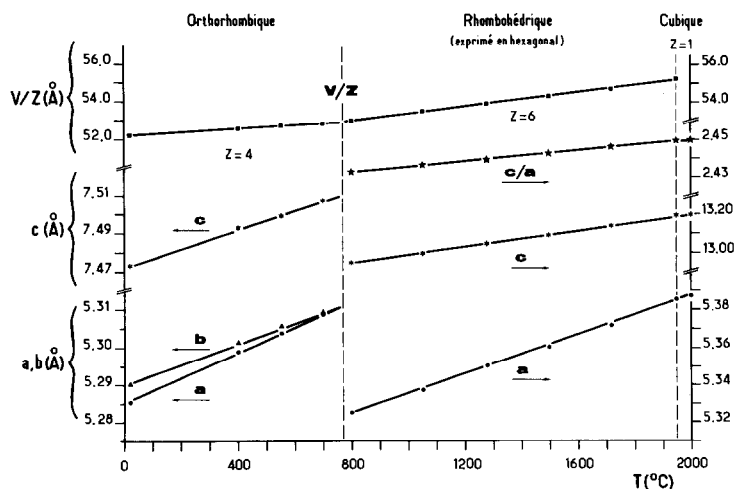


FIG. 2. Evolution en fonction de la température des paramètres cristallins de SmAlO_3 ($T_{\text{O} \rightleftharpoons \text{Rh}} = 770^\circ\text{C}$, $T_{\text{Rh} \rightleftharpoons \text{C}} = 1950^\circ\text{C}$).

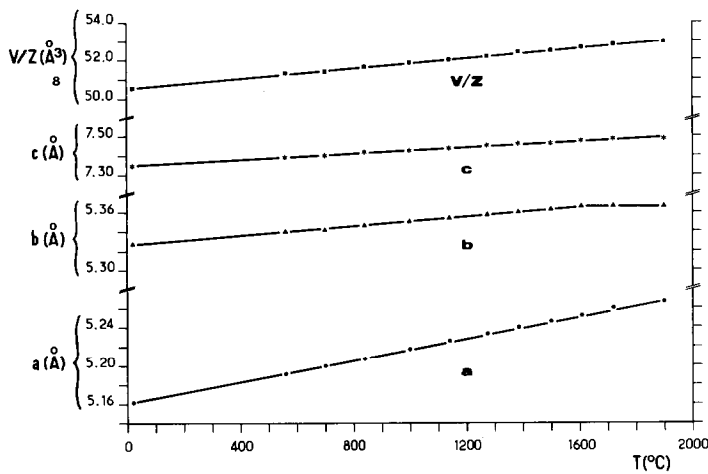


FIG. 3. Evolution en fonction de la température des paramètres cristallins de ErAlO_3 orthorhombique.

bles variations de volume accompagnent les changements de phase.

Pour les aluminates d'euporium et de gadolinium la température de la transformation orthorhombique \rightleftharpoons rhomboédrique est respectivement de 1330 et 1700°C. Dans les deux cas aucune transformation rhomboédrique \rightleftharpoons cubique n'a pu être mise en évidence. A 1950°C par exemple les valeurs des paramètres cristallins de EuAlO_3 sont de $a = 5,371 \text{ \AA}$ et $\alpha = 60^\circ 05$ et pour GdAlO_3 de $a = 5,364 \text{ \AA}$ et $\alpha = 60^\circ 08$.

En ce qui concerne les pérovskites LnAlO_3 pour $\text{Ln} = \text{Tb} \rightarrow \text{Lu} + \text{Y}$ aucune transition de phase n'a été observée. A titre d'exemple nous avons porté sur la figure 3 l'évolution des paramètres a , b , c de ErAlO_3 orthorhombique en fonction de la température. On remarquera que la variation de b est similaire à celle observée pour les pérovskites LnAlO_3 orthorhombiques en fonction de $r\text{Ln}^{3+}$.

3.4. Cas de EuAlO_3 et GdAlO_3

En ce qui concerne la transformation rhomboédrique \rightleftharpoons cubique de EuAlO_3 et GdAlO_3 à 1950°C, l'angle α est très près de 60°. On peut donc se demander si cette

transformation est susceptible de se produire très près de la fusion. La température de la transition peut être estimée à partir de l'évolution de c/a (maille rhomboédrique exprimée en hexagonal), c/a est en effet linéaire en fonction de la température tant que la valeur $\sqrt{6}$ n'est pas atteinte. Compte-tenu des résultats obtenus la température fictive de la transition $\text{Rh} \rightleftharpoons \text{C}$ pour EuAlO_3 et GdAlO_3 serait respectivement de 2180 et 2310°C température bien au dessus des températures de fusion [EuAlO_3 : 2020°C; GdAlO_3 : 2000°C (25)]. On peut donc affirmer qu'à pression atmosphérique EuAlO_3 et GdAlO_3 ne peuvent être cubiques.

IV. Conclusion

Les divers résultats obtenus sont rassemblés d'une part tableau I et d'autre part sur la figure 4. Sur celle ci nous avons rassemblé en fonction de Z l'évolution:

- de la température de fusion,
- des températures de transformation de phase $\text{O} \rightleftharpoons \text{Rh}$ et $\text{Rh} \rightleftharpoons \text{C}$.

En ce qui concerne cette figure nous avons limité les données à GdAlO_3 en effet

TABLEAU I
RÉCAPITULATIF DES TEMPÉRATURES DE FUSION ET
DE TRANSFORMATION DE PHASE DES ALUMINATES
 $LnAlO_3$ ($Ln = La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd$)

| $LnAlO_3$ | T (°C) Rh \rightleftharpoons cubique | T (°C) ortho \rightleftharpoons Rh | T (°C) Rh \rightleftharpoons cubique | T_f (°C) |
|--------------------|---|---|---|------------|
| LaAlO ₃ | 500 | | | 2110 |
| PrAlO ₃ | 1330 | | | 2080 |
| NdAlO ₃ | 1550 | | | 2090 |
| SmAlO ₃ | | 770 | 1950 | 2040 |
| EuAlO ₃ | | 1330 | | 2020 |
| GdAlO ₃ | | 1700 | | 2000 |

le problème de la stabilité thermique des aluminates de terres yttriques est très controversé. Des travaux complémentaires sont actuellement en cours sur ce sujet notamment via l'étude des diagrammes de phase $Y_2O_3-Al_2O_3$ et $Yb_2O_3-Al_2O_3$, incluant l'effet de la température du liquide sur la nature des phases obtenues (obten-

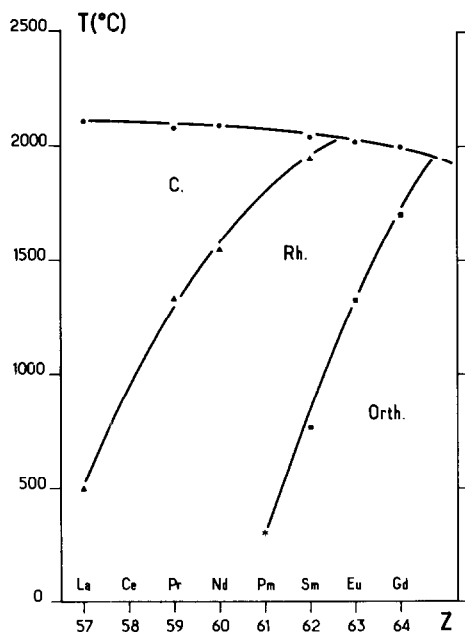


FIG. 4. Evolution en fonction de Z de la température de fusion et des températures de transition de phase $O \rightleftharpoons Rh$ et $Rh \rightleftharpoons C$ pour les aluminates $LnAlO_3$ ($Ln = La \rightarrow Dy$) (26).

tion de $YbAlO_3$ et $LuAlO_3$ qui dans les diagrammes de phase publiés n'existent pas).

Toutes les transformations mises en évidence sont réversibles et sont du premier ordre pour la transition $O \rightleftharpoons Rh$ et du second ordre pour $Rh \rightleftharpoons C$. La transition $O \rightleftharpoons Rh$ a été observée par analyse thermique pour $GdAlO_3$ ($T = 1710 \pm 20^\circ C$) et par analyse calorimétrique différentielle pour $SmAlO_3$ ($T = 770 \pm 2^\circ C$; $\Delta H = 753 \pm 167$ J mole⁻¹). On notera également que le paramètre de la phase cubique lors de la transformation $Rh \rightleftharpoons C$ est de $a = 3,809 \pm 0,002$ Å pour $LaAlO_3$, $PrAlO_3$, $NdAlO_3$, et $SmAlO_3$.

Bibliographie

1. S. GELLER ET V. B. BALA, *Acta Crystallogr.* **9**, 1019 (1956).
2. S. J. SCHNEIDER, R. S. ROTH, ET J. L. WARING, *J. Res. Natl. Bur. Stand.*, **65A**, 345 (1961).
3. C. DE RANGO, G. TSOUCARIS, ET C. ZELWER, *Acta Crystallogr.* **20**, 590 (1966).
4. Y. S. KIM, *Acta Crystallogr. B* **24**, 295 (1968).
5. M. MAREZIO, P. D. DERNIER, ET J. P. REMEIKA, *J. Solid State Chem.* **11**, 4 (1972).
6. E. FINKMAN, E. COHEN, ET L. G. VAN UITERT, *Phys. Rev. B* **7**, 2899 (1973).
7. G. GARTON ET B. M. WANKLYN, *J. Cryst. Growth* **1**, 164 (1967).
8. P. D. DERNIER ET R. G. MAINES, *Mat. Res. Bull.* **6**, 433 (1971).
9. B. DERIGHETTI, J. E. DRUMHELLER, F. LAWER, K. A. MULLER, ET F. WALDNER, *Acta Crystallogr.* **18**, 555 (1965).
10. A. O. IVANOV, L. G. MOROZOVA, I. V. MOCHALOV, ET P. P. FEOFILOV, *Opt. Spektrosk.* **37**, 405 (1975).
11. M. MAREZIO, J. P. REMEIKA, ET P. D. DERNIER, *Inorg. Chem.* **7**, 1337 (1968).
12. M. EIBCHUTZ, *Acta Crystallogr.* **19**, 337 (1965).
13. S. GELLER, *Acta Crystallogr.* **10**, 243 (1957).
14. G. DEMAZEAU, Thèse, Bordeaux (1973).
15. G. V. ANAN'eva, A. O. IVANOV, T. I. MERKULIAVEA, ET I. V. MOLHALOV, *Kristallografica* **23**, 200, (1978).
16. M. MIZUNO ET T. NOGUCHI, *Yogyo Kiokai Shi* **88**, 322 (1980).
17. A. K. SHIRVINSKYA ET V. POPOVA, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **233**, 1110 (1977).
18. J. P. TRAVERSE ET J. M. BADIE, *Rev. Prat. Cont. Indust.* **79**, 9 (1976).

19. J. D. AXE, G. SHIRANE, ET K. A. MULLER, *Phys. Rev.* **183**, 820 (1969).
20. T. J. GLYNN, R. T. HARLEY, W. HAYES, A. J. RUSHWORTH, ET S. H. SMITH, *J. Phys. C* **8**, 126 (1975).
21. H. FAY ET C. D. BRANDLE, *J. Appl. Phys.* **38**, 3405 (1967).
22. P. ALAIN ET B. PIRIOU, *Rev. Int. Htes Temp. Réfract.* **12**, 35 (1975).
23. M. MIZUNO ET T. NOGUCHI, *Yogyo Kyokai Shi* **88**, 322 (1980).
24. J. P. COUTURES, J. M. BADIE, R. BERJOAN, J. COUTURES, R. FLAMAND, ET A. ROUANET, *High Temp. Sci.* **13**, 331 (1980).
25. J. P. COUTURES, "The Rare Earth in Modern Sciences and Technology," p. 31, Plenum, New York, 1978.
26. P. ALAIN, J. P. COUTURES, ET B. PIRIOU, *J. Raman Spectrosc.* **8**, 88 (1979).