

INVESTIGATION PAR ANALYSE THERMIQUE DIFFERENTIELLE DU SYSTEME $Gd_2(MoO_4)_3-Bi_2(MoO_4)_3$

M'HAMED CHOKAYRI¹, LOUIS RABARDEL² et BRAHIM ELOUADI^{1*}

¹ *Laboratoire de Chimie du Solide Appliquée, Faculté des Sciences, Charia Ibn Batota, Rabat (Maroc)*

² *Laboratoire de Chimie du Solide du CNRS, Université de Bordeaux I, 351 Cours de la libération, 33405 Talence (France)*

(Reçu le 7 juillet 1986)

ABSTRACT

The phase diagram of the system $Gd_2(MoO_4)_3-Bi_2(MoO_4)_3$ has been studied by differential thermal analysis (DTA). Sealed platinum tubes were used as sample holders, in order to prevent the loss of Bi_2O_3 and MoO_3 through volatilization at high temperature. Various solid solutions and new phases are reported: $\alpha-Gd_{2-x}Bi_x(MoO_4)_3$, $\beta-Gd_{2-x}Bi_x(MoO_4)_3$, $\alpha-Bi_{2-x}Gd_x(MoO_4)_3$, $3Gd_2(MoO_4)_3 \cdot 2Bi_2(MoO_4)_3$, etc.

RESUME

Le diagramme d'équilibre du système $Gd_2(MoO_4)_3-Bi_2(MoO_4)_3$ a été étudié par analyse thermique différentielle (ATD). Cette étude a été conduite en tubes scellés de platine pur afin d'éviter toute perte de Bi_2O_3 et MoO_3 par volatilisation à haute température. Plusieurs solutions solides et phases nouvelles ont été isolées: $\alpha-Gd_{2-x}Bi_x(MoO_4)_3$, $\beta-Gd_{2-x}Bi_x(MoO_4)_3$, $\alpha-Bi_{2-x}Gd_x(MoO_4)_3$, $3Gd_2(MoO_4)_3 \cdot 2Bi_2(MoO_4)_3$, etc.

INTRODUCTION

Les molybdates et les tungstates de terres rares $Ln_2(MO_4)_3$ ($Ln = La, \dots, Lu$; $M = Mo, W$), ont été initialement étudiés dans le but d'être utilisés comme matériaux laser [1,2]. Ils ont fait l'objet d'un regain d'intérêt depuis que Borchardt et Bierstedt ont découvert en 1966 que l'un d'entre eux, $Gd_2(MoO_4)_3$ possède une variété ferroélectrique notée β -GMO [3–16]. Il a été démontré plus tard que cette dernière phase est en même temps ferroélastique et ferroélectrique et que ces deux propriétés y sont totalement couplées [4–7]. Par ailleurs le couplage de ces deux propriétés au sein d'un

* Auteur à qui toute correspondance doit être adressée.

même composé revêt un intérêt pratique considérable, puisque le matériau correspondant peut être utilisé comme mémoire ou porte optique [7].

Des monocristaux de β -GMO destinés à des applications pratiques (comme modulateurs digitaux par exemple) ont été préparés par la technique de Czochralski [1,17–21]. Brixner a fait remarquer la facilité avec laquelle on peut obtenir des monocristaux de β -GMO, mais il a aussi observé qu'ils contenaient de très faibles quantités de la variété α -GMO (non ferroélectrique), qui bien qu'uniformément distribuées dans le volume de la phase, sont très gênantes lors du passage d'un faisceau laser [17]. Cet auteur a également décrit les conditions expérimentales pour l'obtention de monocristaux de très bonne qualité optique.

Ce travail a été entrepris dans le but de:

(1) Remédier à ces inconvénients en essayant de chercher au moyen de substitutions cationiques appropriées, à stabiliser la phase β du molybdate de gadolinium, dans le domaine de température compris entre 20°C et la température d'élaboration du monocristal. Notre choix s'est porté dans un premier temps sur le remplacement du gadolinium par le bismuth pour les raisons suivantes:

- (a) La proximité des rayons ioniques de Gd^{3+} et Bi^{3+} ($r_{Gd^{3+}}^{VIII} = 1,06 \text{ \AA}$; $r_{Bi^{3+}}^{VIII} = 1,11 \text{ \AA}$) [22].
- (b) L'introduction de $Bi_2(MoO_4)_3$ ($T_f = 680^\circ C$) dans β -GMO devrait abaisser sa température de fusion; ce qui constitue un avantage pour la croissance cristalline.
- (c) Les structures de α - $Bi_2(MoO_4)_3$ et de α - $Gd_2(MoO_4)_3$ dérivent toutes les deux de celle de la scheelite [23].

(2) Préparer des monocristaux de molybdates, stables entre la température ambiante et celle de leur fusion, en vue d'étudier leurs propriétés physiques: ferroélectricité, ferroélasticité, fluorescence, biréfringence, etc.

Avant d'entreprendre l'étude de la croissance cristalline, il nous a paru judicieux d'étudier tout d'abord le diagramme d'équilibre du système $Gd_2(MoO_4)_3$ - $Bi_2(MoO_4)_3$ afin de mettre en évidence toutes les phases susceptibles de précipiter lors du refroidissement d'une composition donnée à partir de son point de fusion.

L'établissement d'un tel diagramme d'équilibre s'est avéré complexe, en raison de la multitude des variétés allotropiques très voisines dans lesquelles cristallisent les molybdates de terres rares [8,13,16,23–35].

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

Analyse thermique différentielle (ATD)

Afin d'éviter toute variation de composition qui pourrait résulter du départ par volatilisation à haute température des oxydes MoO_3 et Bi_2O_3 ,

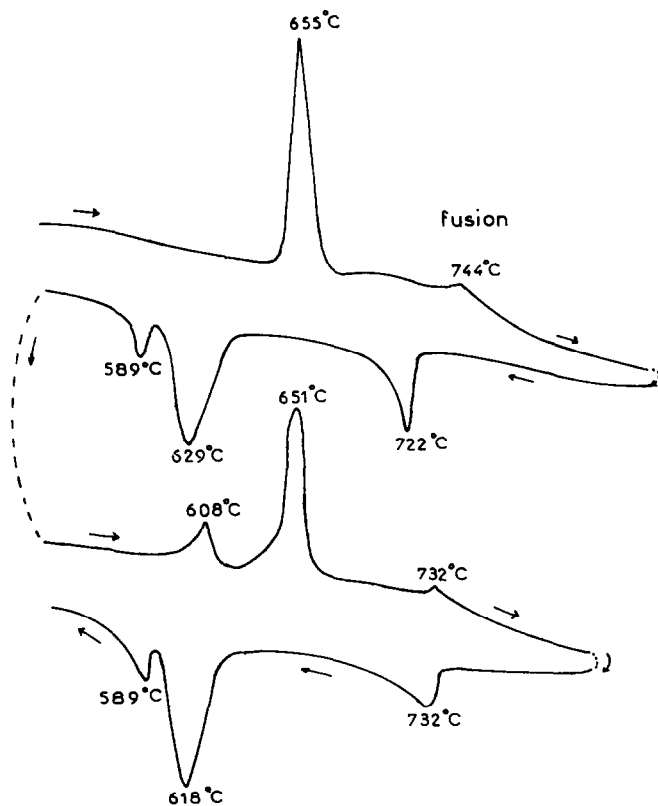


Fig. 1. Thermogramme obtenu pour la composition à 80% en moles de $\text{Bi}_2(\text{MoO}_4)_3$ du système $\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3\text{-Bi}_2(\text{MoO}_4)_3$.

nous avons entrepris l'étude thermique du système $\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3\text{-Bi}_2(\text{MoO}_4)_3$ en tubes scellés de platine pur, cette étude a été réalisée à l'aide d'un analyseur thermique différentiel dont la cellule de mesure a été adaptée pour porter des tubes scellés d'une dizaine de millimètres de longueur, trois millimètres de diamètre et un dixième de millimètre d'épaisseur. Ces tubes sont scellés à froid à l'aide d'un arc électrique, la masse de l'échantillon utilisée varie entre 60 et 120 mg. Une pesée avant et après l'étude thermique permet le contrôle des fuites éventuelles des produits par volatilisation. La cellule de mesure a été étalonnée en prenant pour référence la fusion de l'or (1063°C) et la transition $\alpha \rightarrow \beta$ du quartz (573°C). Plusieurs cycles de fusion-crystallisation ont été effectués afin de s'assurer de l'existence réelle des pics ATD et des températures auxquelles ils se situent. La vitesse de chauffe et de refroidissement était de l'ordre de 6°C min^{-1} . Un exemple de thermogramme est représenté à la Fig. 1.

Le fait d'avoir travaillé en tubes scellés à l'air à des températures élevées ne permet pas de dire en toute rigueur que le diagramme d'équilibre étudié a été réalisé à pression constante. Toutefois la calcul approximatif de la

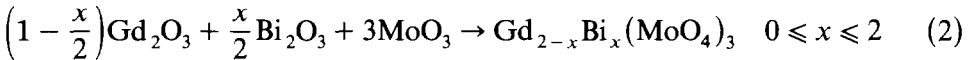
variation de pression à partir de la loi des gaz parfaits entre 20 et 1100°C donne

$$P_{1100^{\circ}\text{C}} \approx 5P_{20^{\circ}\text{C}} \quad (1)$$

En raison d'une certaine volatilité des oxydes Bi_2O_3 et MoO_3 à haute température, la pression à l'intérieur du tube scellé doit être supérieure à celle donnée par la relation (1); toutefois elle ne nous paraît pas suffisante pour modifier l'allure du diagramme d'équilibre $\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3\text{-Bi}_2(\text{MoO}_4)_3$ tel qu'il a été présenté dans ce travail. Nous la considérons donc comme négligeable.

Produits de départ et analyse radiocristallographique

Les échantillons utilisés pour l'analyse thermique différentielle ont été élaborés à partir des mélanges appropriés des oxydes de très haute pureté, Bi_2O_3 , Gd_2O_3 et MoO_3 suivant la réaction:



Les mélanges servant de matière première pour les différents cycles d'ATD ont d'abord été intimement broyés et traités à l'air à des températures variant entre 400 et 600°C pendant 24 h, afin d'obtenir des échantillons parfaitement homogènes et une reproductibilité acceptable des phénomènes observés pour chaque composition. Les pertes de poids contrôlées par pesée avant et après réaction ont été négligeables.

L'analyse radiocristallographique a été effectuée sur des échantillons pulvérulents afin d'identifier les phases cristallines en présence dans les différents points du diagrammes thermique.

LE SYSTÈME $\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3\text{-Bi}_2(\text{MoO}_4)_3$

La Fig. 2 représente une approche du diagramme d'équilibre du système $\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3\text{-Bi}_2(\text{MoO}_4)_3$, et le Tableau 1 regroupe les différents paliers qu'il contient. En raison de sa complexité et des similitudes des spectres de diffraction X des phases susceptibles d'être en équilibre, nous n'avons pu caractériser complètement que certaines régions du diagramme étudié. Les Figs. 3, 4 et 5 permettent d'ailleurs de comparer les spectres de diffraction X des principales phases rencontrées au sein du système $\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3\text{-Bi}_2(\text{MoO}_4)_3$ avec celui de SrMoO_4 de type Scheelite.

Afin de faciliter l'exposé du diagramme de phases $\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3\text{-Bi}_2(\text{MoO}_4)_3$, nous avons choisi de le discuter région par région.

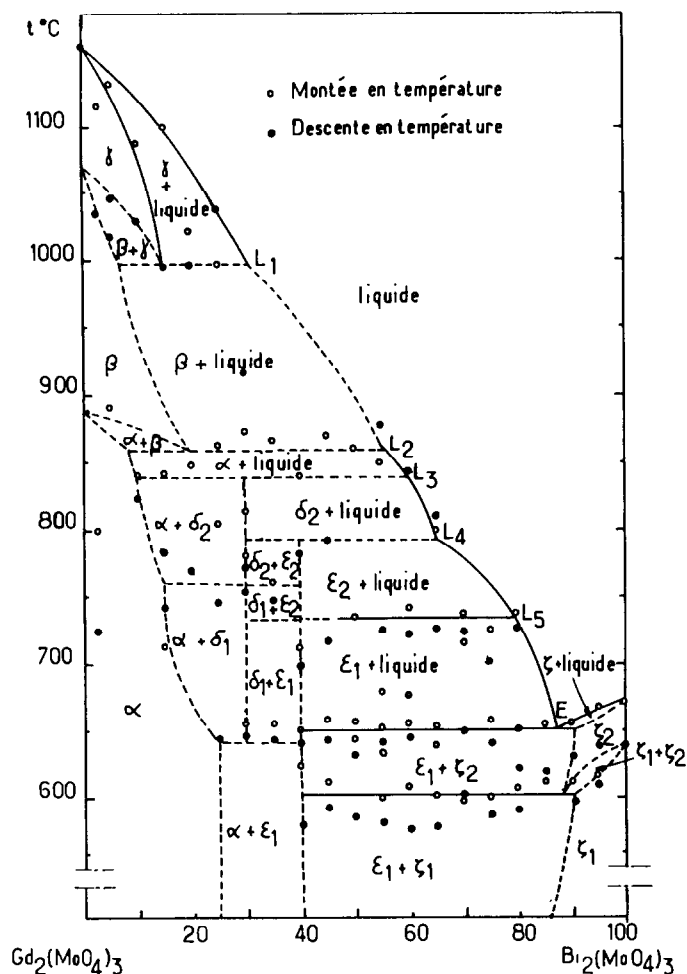


Fig. 2. Approche du diagramme d'équilibre du système $\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$ - $\text{Bi}_2(\text{MoO}_4)_3$.

Le molybdate de gadolinium

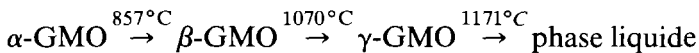
Le molybdate de gadolinium a déjà fait l'objet d'une étude détaillée de la part de plusieurs auteurs [14,15,23,24,27-32,35]. Signalons seulement que ce composé présente trois variétés allotropiques: α , β et γ à la pression ordinaire, cette dernière n'a pu être mise en évidence que sur des thermogrammes de refroidissement à partir du liquide [13]. La phase β peut exister à l'état métastable dans les conditions normales de température et de pression. Seule cette variété β présente d'ailleurs, des propriétés ferroélectriques et ferroélastiques; elle se transforme en une phase prototype à la température de Curie $T_c = 159^\circ\text{C}$. Les transitions de phases apparaissant avec l'augmentation de la température à partir de la variété α (la plus

TABLEAU 1

Différents paliers du diagramme de phases $Gd_2(MoO_4)_3-Bi_2(MoO_4)_3$

Température (°C)	Compositions limites du palier % en moles de $Bi_2(MoO_4)_3$	Nature du palier
998	7-30	Réaction métatectique: $\gamma \rightleftharpoons \beta + L_1$
860	9-55	Réaction métatectique: $\beta \rightleftharpoons \alpha + L_2$
840	10-60	Formation de δ_2 à partir de α et du liquide L_3 : $\alpha + L_3 \rightleftharpoons \delta_2$
794	30-65	Formation de ϵ_2 à partir de δ_2 et du liquide L_4 : $\delta_2 + L_4 \rightleftharpoons \epsilon_2$
760	15-40	Transformation: $\delta_2 \rightleftharpoons \delta_1$
735	30-80	Transformation: $\epsilon_2 \rightleftharpoons \epsilon_1$
650	40-90	Eutectique: $Liq E \rightleftharpoons \epsilon_1 + \zeta_2$
642	25-40	Décomposition de δ_1 : $\delta_1 \rightleftharpoons \alpha + \epsilon_1$
604	40-90	Equilibre: $\zeta_2 \rightleftharpoons \epsilon_1 + \zeta_1$

stable à la température ambiante) sont les suivantes [13]:



Domaine compris entre 0 et 25% en moles de $Bi_2(MoO_4)_3$

Dans ce domaine, nous avons pu mettre en évidence sur la base d'une étude radiocristallographique, deux solutions solides isotypes de α - et β - $Gd_2(MoO_4)_3$ de formules:



et



leurs limites ont été déterminées à 20°C par l'apparition de raies supplémentaires d'impuretés dans les spectres de diffraction X et à haute température par le contour des domaines polyphasés apparaissant au sein du diagramme d'équilibre $Gd_2(MoO_4)_3-Bi_2(MoO_4)_3$. Les Figs. 6 et 7b représentent respectivement l'évolution des paramètres cristallins et du

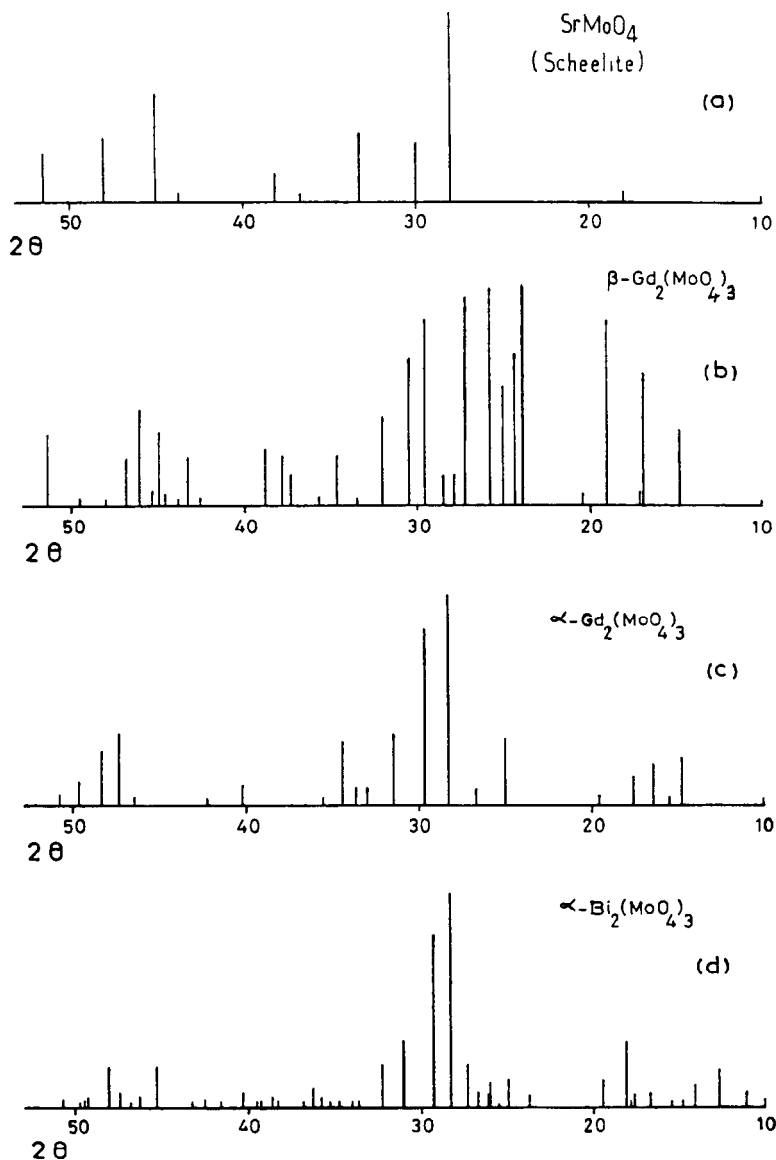


Fig. 3. Spectres de diffraction X ($\lambda_{\text{Cu}} = 1.54051 \text{ \AA}$) de quelques molybdates (le spectre de la scheelite SrMoO_4 est donné comme référence).

volume dans le cas de la phase α . La variation relativement faible de ceux-ci était prévisible car les rayons ioniques de Bi^{3+} et Gd^{3+} sont très voisins [22].

Le diagramme de la Fig. 2 laisse apparaître des températures de transitions obtenues uniquement lors du refroidissement du liquide et évoluant d'une manière continue à partir de 1070°C , température à laquelle Nassau et Schiever ont observé une température de transition de type $\beta \rightarrow \gamma$ [13].

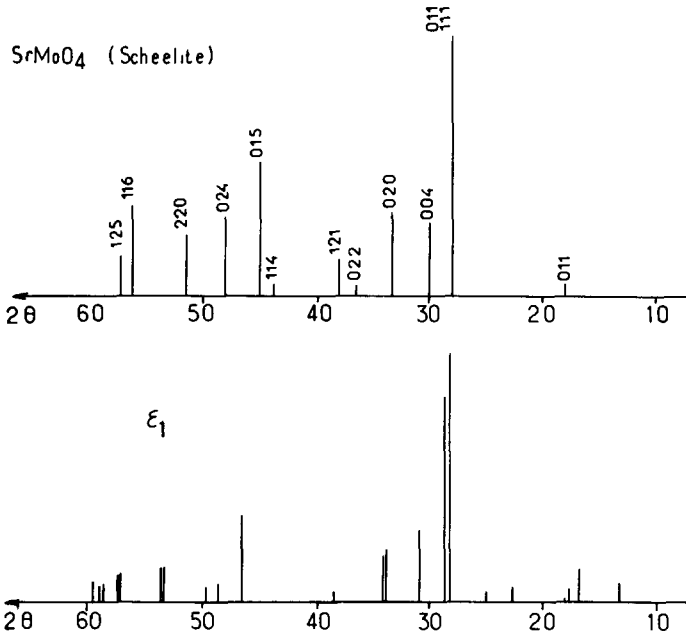


Fig. 4. Spectres de diffraction X ($\lambda_{Cu} = 1.54051 \text{ \AA}$) de $SrMoO_4$ et de la phase ϵ_1 .

Nous avons remarqué qu'ils sont compatibles avec un invariant métatectique se situant à $998^\circ C$ et d'équation: $\gamma \rightleftharpoons \beta + \text{liquide}$.

Région située entre 25 et 85% en moles de $Bi_2(MoO_4)_3$

C'est la région la plus compliquée du diagramme. L'analyse thermique et la diffraction des rayons X, nous ont cependant permis de mettre en évidence l'existence de deux phases nouvelles représentées sur la Fig. 2 par des droites en pointillés et par des lettres δ et ϵ . Leurs compositions respectives sont: $7Gd_2(MoO_4)_3 \cdot 3Bi_2(MoO_4)_3$ et $3Gd_2(MoO_4)_3 \cdot 2Bi_2(MoO_4)_3$. Leur présence, compatible avec le calcul du nombre de phases en équilibre, théoriquement prévues par la règle des phases, nous a permis le raccordement des domaines polyphasés du diagramme avec deux variétés allotropiques pour δ et ϵ . Les spectres de diffraction X réalisés sur des échantillons de composition ϵ trempés à partir de diverses températures comprises entre 20 et $735^\circ C$ sont représentés à la Fig. 5a (variété ϵ_1). La phase ϵ_1 semble être apparentée à la structure scheelite (Fig. 4). Pour des températures de trempes supérieures à $735^\circ C$, le spectre de diffraction X obtenu est représenté sur la Fig. 5b (variété ϵ_2). Plusieurs cycles de trempes et de recuits, au-dessus et au-dessous de cette température ont donné des résultats parfaitement reproductibles sur le même échantillon. Nous en avons déduit que cette température ($735^\circ C$) est bien une température de

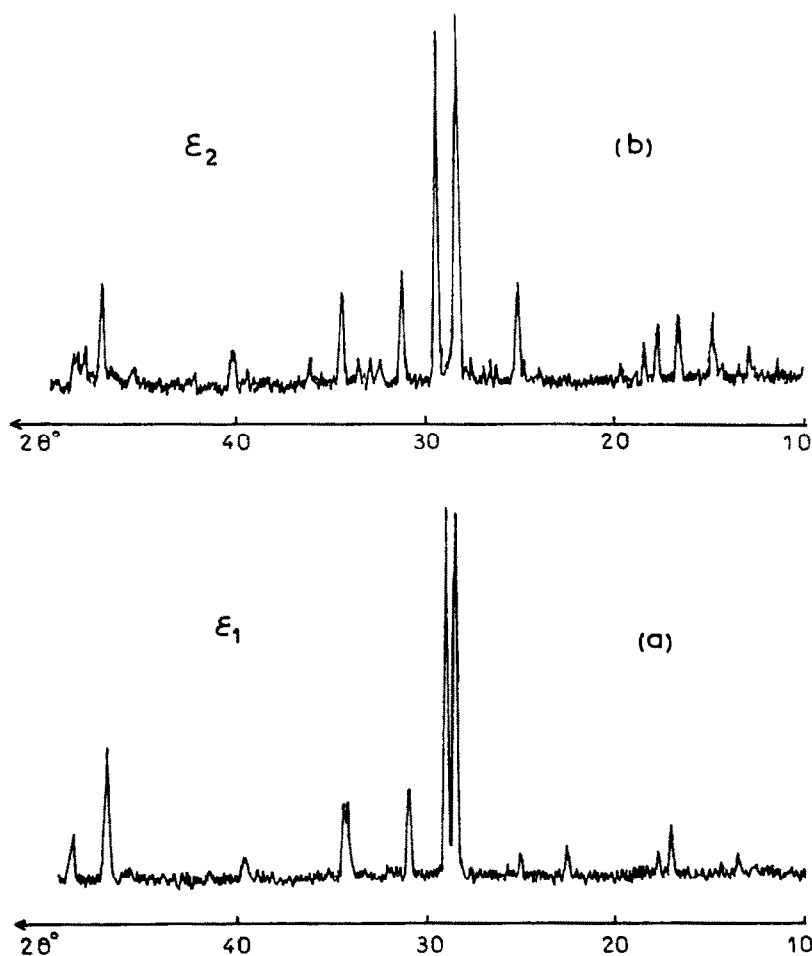


Fig. 5. Spectres de diffraction X ($\lambda_{\text{Cu}} = 1.54051 \text{ \AA}$) obtenus pour la phase ϵ [40% en moles de $\text{Bi}_2(\text{MoO}_4)_3$].

transition de phase allotropique. Ce qui permet d'ailleurs d'expliquer le palier de température observé à 735°C entre les compositions à 30% et à 80% en moles de $\text{Bi}_2(\text{MoO}_4)_3$. Le palier situé entre 30 et 65% en moles de $\text{Bi}_2(\text{MoO}_4)_3$ permet d'expliquer la décomposition de ϵ à la température 794°C . Les différents paliers observés lors du refroidissement sont rassemblés dans le Tableau 1.

Région située entre 85 et 100% en moles de $\text{Bi}_2(\text{MoO}_4)_3$

Cette région est caractérisée par l'existence d'une solution solide continue de type $\alpha\text{-Bi}_2(\text{MoO}_4)_3$ notée ζ_1 mise en évidence par une étude radiocristallographique, et une solution solide notée ζ_2 dont l'étendue très limitée sera discutée plus loin.

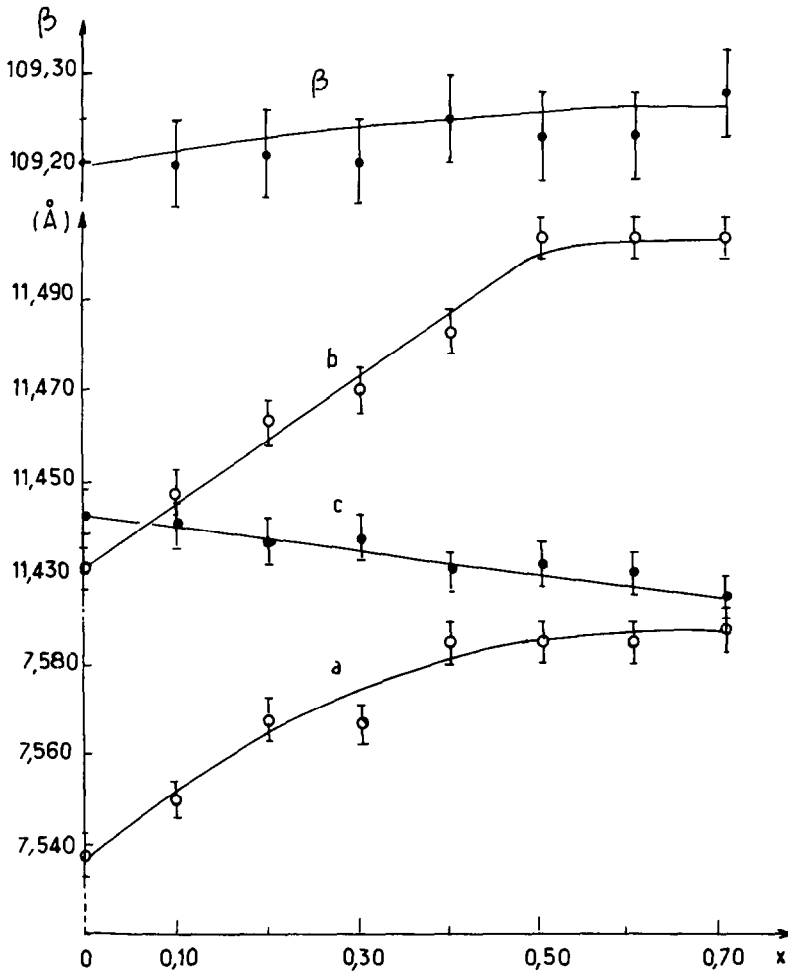


Fig. 6. Variation des paramètres cristallins en fonction de x pour la solution solide $\alpha\text{-Gd}_{2-x}\text{Bi}_x(\text{MoO}_4)_3$.

Les Figs. 7a et 8 représentent les variations du volume et des paramètres cristallins de la maille élémentaire en fonction de la composition. Leur évolution continue, montre que nous avons une solution solide continue de formule: $\alpha\text{-Bi}_{2-x}\text{Gd}_x(\text{MoO}_4)_3$ ($0 \leq x \leq 0,3$).

Le palier situé à 604°C ne nous paraît justifié que par l'existence d'une variété haute température de $\text{Bi}_2(\text{MoO}_4)_3$, qui s'étend à l'intérieur du diagramme sous forme de solution solide notée ζ_2 . Nous avons remarqué que le pic ATD de refroidissement à partir du liquide est dédoublé, ce qui expliquerait les difficultés que l'on aurait à isoler la phase ζ_2 , car son domaine d'existence est extrêmement étroit. Les thermogrammes de refroidissement réalisés sur monocristal de $\text{Bi}_2(\text{MoO}_4)_3$ par Chen et Smith, montraient des résultats similaires. En effet ces auteurs ont toujours observé

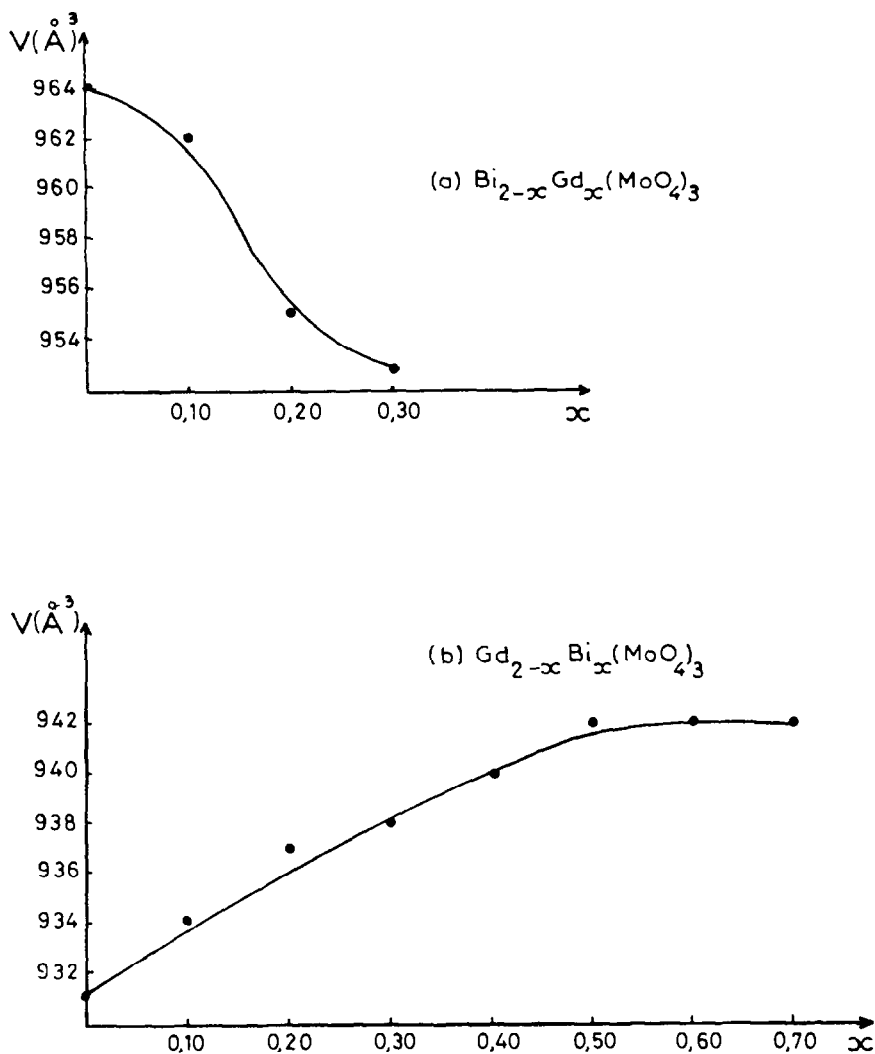


Fig. 7. Variation du volumes des solutions solides existant aux extrêmes du système $\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3\text{-Bi}_2(\text{MoO}_4)_3$.

à côté du pic de cristallisation un petit pic situé vers 630°C , qu'ils ont considéré comme étant "apocryphe" [36]. Il semblerait donc que l'introduction de Gd^{3+} dans le réseau de $\text{Bi}_2(\text{MoO}_4)_3$ ait permis de rendre compte de l'existence de la transition $\zeta_1 \rightarrow \zeta_2$. Ce résultat ne peut cependant être confirmé sans aucune ambiguïté, que par une étude radiocristallochimique approfondie (diffraction X et détermination structurale à haute température).

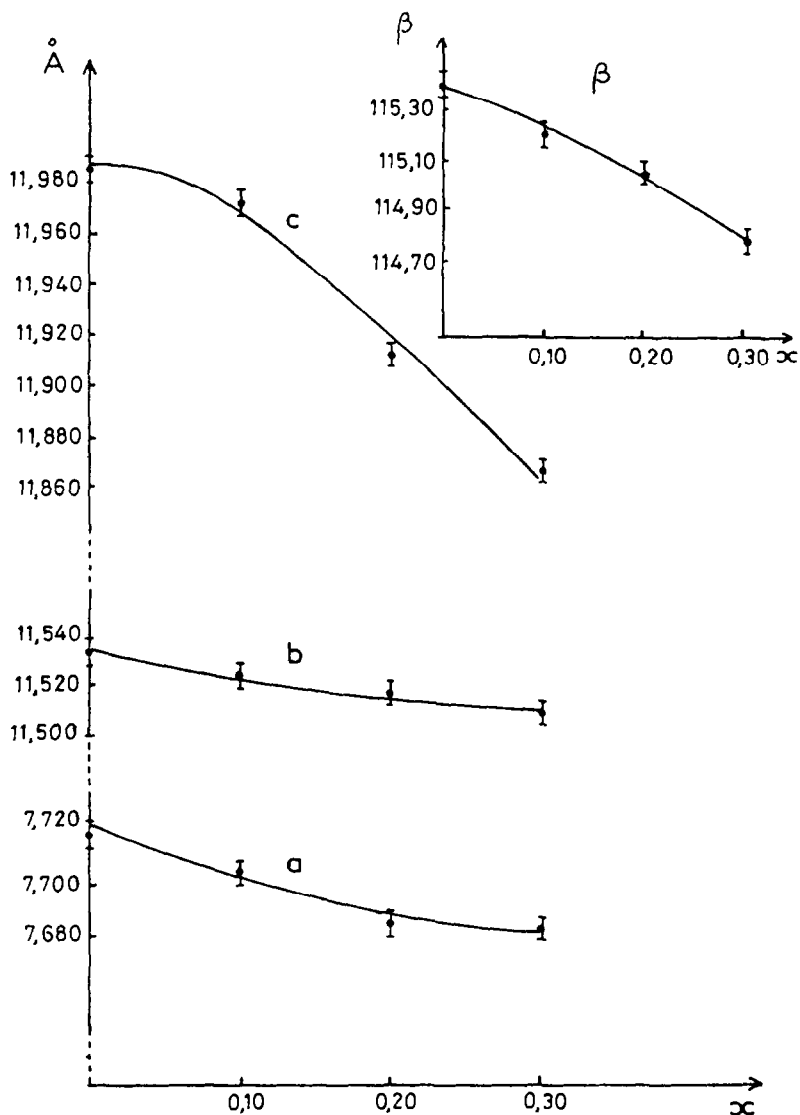


Fig. 8. Evolution des paramètres cristallins avec la composition dans le cas de la solution solide $\text{Bi}_{2-x}\text{Gd}_x(\text{MoO}_4)_3$.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 K. Nassau, H.J. Levinstein and G.M. Loicono, *J. Phys. Chem. Solids*, 26 (1965) 1805.
- 2 K. Nassau, *Rare Earth Res.*, 3 (1964) 331.
- 3 H.J. Borchardt and P.E. Bierstedt, *Appl. Phys. Lett.*, 8 (1966) 50.
- 4 K. Aizu, *J. Phys. Soc. Jpn.*, 27 (1969) 387.
- 5 K. Aizu, A. Kumada, H. Yumoto and S. Ashida, *J. Phys. Soc. Jpn.*, 27 (1969) 511.
- 6 E.T. Keve, S.C. Abrahams and J.L. Bernstein, *J. Chem. Phys.*, 54 (1971) 3185.
- 7 M.E. Lines and A.M. Glass, *Principles and Applications of Ferroelectrics and Related Materials*, the International Series of Monographs on Physics, Oxford, 1979.

- 8 S.C. Abrahams and J.L. Bernstein, *J. Chem. Phys.*, 45 (1966) 2745.
- 9 H.J. Borchardt and P.E. Bierstedt, *J. Appl. Phys.*, 38 (1967) 2057.
- 10 P.B. Jamieson, S.C. Abrahams and J.L. Bernstein, *J. Chem. Phys.*, 50 (1969) 86.
- 11 L.A. Drobyshev, V.I. Ponomarev, I.T. Frolkina and N.V. Belov, *Sov. Phys. Crystallogr.*, 15 (1970) 391.
- 12 K. Nassau, J.W. Shiever and E.T. Keve, *J. Solid State Chem.*, 3 (1971) 411.
- 13 K. Nassau and J.W. Shiever, *Natl. Bur. Stand. Spec. Publ.*, 364 (1972) 445.
- 14 L.H. Brixner, P.E. Bierstedt, A.W. Sleight and M.S. Licitis, *Mater. Res. Bull.*, 6 (1971) 545.
- 15 L.H. Brixner, *Mater. Res. Bull.*, 7 (1972) 879.
- 16 W. Jeitschko, *Acta Crystallogr., Sect. B*, 29 (1973) 2074.
- 17 L.H. Brixner, *J. Cryst. Growth*, 18 (1973) 297.
- 18 B. Joukoff, G. Grimouille, G. Leroux, C. Daguet and A.M. Pougnet, *J. Cryst. Growth*, 46 (1979) 445.
- 19 A. Kumada, *Jpn. J. Appl. Phys. Suppl.* 39 (1970) 258.
- 20 A. Kumada, *Ferroelectrics*, 3 (1972) 115.
- 21 Y. Takeda, Y. Furuhashi, A. Kumada, S. Nomura, S. Akiyama and S. Ashida, *Jpn. J. Appl. Phys. Suppl.* 43 (1974) 17B.
- 22 R.D. Shannon and C.T. Prewitt, *Acta Crystallogr., Sect. B*, 25 (1969) 925.
- 23 M. Chokayri, Thèse de D.E.S. de 3ème Cycle, Faculté des Sciences, Rabat, Maroc, 1981.
- 24 L.H. Brixner, *Rev. Chim. Miner.*, 10 (1973) 47.
- 25 L.H. Brixner, A.W. Sleight and M.S. Licitis, *J. Solid State Chem.*, 5 (1972) 247.
- 26 L.H. Brixner, J.F. Whitney and M.S. Licitis Kay, *J. Solid State Chem.*, 6 (1973) 550.
- 27 D.H. Templeton and A. Zalkin, *Acta Crystallogr.*, 16 (1963) 762.
- 28 K. Megumi, H. Yumoto, S. Ashida, S. Akiyama and Y. Furuhashi, *Mater. Res. Bull.*, 9 (1974) 391.
- 29 S.C. Abrahams and J.L. Bernstein, *Am. Cryst. Assoc. Winter Meet.*, Abstract N1, 1966.
- 30 E.T. Keve, S.C. Abrahams and J.L. Bernstein, *J. Chem. Phys.*, 54 (1971) 3185.
- 31 W. Jeitschko, *Naturwissenschaften*, 57 (1970) 544.
- 32 W. Jeitschko, *Acta Crystallogr., Sect. B*, 28 (1972) 60.
- 33 C. Gleitzer, *Le Molybdène, Complément au Nouveau Traité de Chimie Minérale*, Masson, Paris, 1976.
- 34 L.M. Playasova, R.F. Klevtsova, S.V. Borisov and L.M. Keflini, *Sov. Phys. Dokl.*, 11 (1966) 189.
- 35 A.W. Sleight and L.H. Brixner, *J. Solid State Chem.*, 7 (1973) 172.
- 36 T. Chen and G.S. Smith, *J. Solid State Chem.*, 13 (1975) 288.