



**HAL**  
open science

# Quelques exemples de modifications structurales liées à la dimension des ions dans des composés inorganiques contenant des éléments de la série des terres rares

Monique Gondrand

## ► To cite this version:

Monique Gondrand. Quelques exemples de modifications structurales liées à la dimension des ions dans des composés inorganiques contenant des éléments de la série des terres rares. Physique [physics]. Université scientifique et médicale de Grenoble, 1972. Français. NNT: . tel-03805178

**HAL Id: tel-03805178**

**<https://theses.hal.science/tel-03805178>**

Submitted on 7 Oct 2022

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

T0069  
1972 DS

1972-3  
(043) D.E.

# THESE

présentée à

L'UNIVERSITE SCIENTIFIQUE  
ET MEDICALE DE GRENOBLE

pour obtenir le grade de

*DOCTEUR ES-SCIENCES PHYSIQUES*

par

**Monique GONDRAND**

---

**Quelques exemples de modifications structurales  
liées à la dimension des ions dans des composés  
inorganiques contenant des éléments  
de la série des terres rares**

---

Soutenue le 16 septembre 1972, devant la commission d'examen

MM. P. DUCROS

*Président*

E.F. BERTAUT

J.C. JOUBERT

R.D. SHANNON

} *Examineurs*

Président : Monsieur Michel SOUTIF  
Vice-Président : Monsieur Gabriel CAU

PROFESSEURS TITULAIRES

MM.	ANGLES D'AURIAC Paul	Mécanique des fluides
	ARNAUD Georges	Clinique des maladies infectieuses
	ARNAUD Paul	Chimie
	AUBERT Guy	Physique
	AYANT Yves	Physique approfondie
Mme	BARBIER Marie-Jeanne	Electrochimie
MM.	BARBIER Jean-Claude	Physique expérimentale
	BARBIER Reynold	Géologie appliquée
	BARJON Robert	Physique nucléaire
	BARNOUD Fernand	Biosynthèse de la cellulose
	BARRA Jean-René	Statistiques
	BARRIE Joseph	Clinique chirurgicale
	BENOIT Jean	Radioélectricité
	BERNARD Alain	Mathématiques Pures
	BESSON Jean	Electrochimie
	BEZES Henri	Chirurgie générale
	BLAMBERT Maurice	Mathématiques Pures
	BOLLIET Louis	Informatique (IUT B)
	BONNET Georges	Electrotechnique
	BONNET Jean-Louis	Clinique ophtalmologique
	BONNET-EYMARD Joseph	Pathologie médicale
	BONNIER Etienne	Electrochimie Electrometallurgie
	BOUCHERLE André	Chimie et Toxicologie
	BOUCHEZ Robert	Physique nucléaire
	BRAVARD Yves	Géographie
	BRISSENEAU Pierre	Physique du Solide
	BUYLE-BODIN Maurice	Electronique
	CABANAC Jean	Pathologie chirurgicale
	CABANEL Guy	Clinique rhumatologique et hydrologie
	CALAS François	Anatomie
	CARRAZ Gilbert	Biologie animale et pharmacodynamie
	CAU Gabriel	Médecine légale et Toxicologie
	CAUQUIS Georges	Chimie organique
	CHABAUTY Claude	Mathématiques Pures
	CHARACHON Robert	Oto-Rhino-Laryngologie
	CHATEAU Robert	Thérapeutique
	CHENE Marcel	Chimie papetière
	COEUR André	Pharmacie chimique
	CONTAMIN Robert	Clinique gynécologique
	COUDERC Pierre	Anatomie Pathologique
	CRAYA Antoine	Mécanique
Mme	DEBELMAS Anne-Marie	Matière médicale
MM.	DEBELMAS Jacques	Géologie générale
	DEGRANGE Charles	Zoologie
	DESSAUX Georges	Physiologie animale
	DODU Jacques	Mécanique appliquée
	DOLIQUE Jean-Michel	Physique des plasmas
	DREYFUS Bernard	Thermodynamique
	DUCROS Pierre	Cristallographie
	DUGOIS Pierre	Clinique de Dermatologie et Syphillographie
	FAU René	Clinique neuro-psychiatrique
	FELICI Noël	Electrostatique
	GAGNAIRE Didier	Chimie physique
	GALLISSOT François	Mathématiques Pures
	GALVANI Octave	Mathématiques Pures
	GASTINEL Noël	Analyse numérique
	GERBER Robert	Mathématiques Pures

MM.	GIRAUD Pierre	Géologie
	KLEIN Joseph	Mathématiques Pures
Mme	KOFLER Lucie	Botanique et Physiologie végétale
MM.	KOSZUL Jean-Louis	Mathématiques Pures
	KRAVTCHENKO Julien	Mécanique
	KUNTZMANN Jean	Mathématiques Appliquées
	LACAZE Albert	Thermodynamique
	LACHARME Jean	Biologie végétale
	LATREILLE René	Chirurgie générale
	LATURAZE Jean	Biochimie pharmaceutique
	LAURENT Pierre	Mathématiques Appliquées
	LEDRU Jean	Clinique médicale B
	LLIBOUTRY Louis	Géophysique
	LOUP Jean	Géographie
Mlle	LUTZ Elisabeth	Mathématiques Pures
	MALGRANGE Bernard	Mathématiques Pures
	MALINAS Yves	Clinique obstétricale
	MARTIN-NOEL Pierre	Sémiologie médicale
	MASSEPORT Jean	Géographie
	MAZARE Yves	Clinique médicale A
	MICHEL Robert	Minéralogie et Pétrographie
	MOURIQUAND Claude	Histologie
	MOUSSA André	Chimie nucléaire
	NEEL Louis	Physique du Solide
	OZENDA Paul	Botanique
	PAUTHENET René	Electrotechnique
	PAYAN Jean-Jacques	Mathématiques Pures
	PEBAY-PEYROULA Jean-Claude	Physique
	PERRET René	Servomécanismes
	PILLET Emile	Physique Industrielle
	RASSAT André	Chimie systématique
	RENARD Michel	Thermodynamique
	REULOS René	Physique Industrielle
	RINALDI Renaud	Physique
	ROGET Jean	Clinique de pédiatrie et de puériculture
	SANTON Lucien	Mécanique
	SEIGNEURIN Raymond	Microbiologie et Hygiène
	SENGEL Philippe	Zoologie
	SILBERT Robert	Mécanique des fluides
	SOUTIF Michel	Physique générale
	TANCHE Maurice	Physiologie
	TRAYNARD Philippe	Chimie générale
	VAILLAND François	Zoologie
	VALENTIN Jacques	Physique Nucléaire
	VAUQUOIS Bernard	Calcul électronique
Mme	VERAIN Alice	Pharmacie galénique
M.	VERAIN André	Physique
Mme	VEYRET Germaine	Géographie
MM.	VEYRET Paul	Géographie
	VIGNAIS Pierre	Biochimie médicale
	YOCOZ Jean	Physique nucléaire théorique

PROFESSEURS ASSOCIES

MM.	BULLEMER Bernhard	Physique
	HANO JUN-ICHI	Mathématiques Pures
	STEPHENS Michaël	Mathématiques Appliquées

PROFESSEURS SANS CHAIRE

MM.	BEAUDOING André	Pédiatrie
Mme	BERTRANDIAS Françoise	Mathématiques Pures
MM.	BERTRANDIAS Jean-Paul	Mathématiques appliquées
	BIAREZ Jean-Pierre	Mécanique
	BONNETAIN Lucien	Chimie minérale
Mme	BONNIER Jane	Chimie générale
MM.	CARLIER Georges	Biologie végétale
	COHEN Joseph	Electrotechnique
	COUMES André	Radioélectricité
	DEPASSEL Roger	Mécanique des Fluides
	DEPORTES Charles	Chimie minérale
	DESRE Pierre	Métallurgie
	GAUTHIER Yves	Sciences biologiques
	GEINDRE Michel	Electroradiologie
	GERMAIN Jean Pierre	Mécanique
	GIDON Paul	Géologie et Minéralogie
	GLENAT René	Chimie organique
	HACQUES Gérard	Calcul numérique
	JANIN Bernard	Géographie
Mme	KAHANE Josette	Physique
MM.	MULLER Jean-Michel	Thérapeutique
	PERRIAUX Jean-Jacques	Géologie et minéralogie
	POULOUJADOFF Michel	Electrotechnique
	REBECQ Jacques	Biologie (CUS)
	REVOL Michel	Urologie
	REYMOND Jean-Charles	Chirurgie générale
	ROBERT André	Chimie papetière
	SARRAZIN Roger	Anatomie et chirurgie
	SARROT-REYNAULD Jean	Géologie
	SIBILLE Robert	Construction Mécanique
	SIROT Louis	Chirurgie générale
Mme	SOUTIF Jeanne	Physique générale

MAITRES DE CONFERENCES ET MAITRES DE CONFERENCES AGREGES

Mie	AGNIUS-DELORD Claudine	Physique pharmaceutique
	ALARY Josette	Chimie analytique
MM.	AMBLARD Pierre	Dermatologie
	AMBROISE-THOMAS Pierre	Parasitologie
	ARMAND Yves	Chimie
	BEGUIN Claude	Chimie organique
	BELORIZKY Elie	Physique
	BENZAKEN Claude	Mathématiques Appliquées
	BILLET Jean	Géographie
	BLIMAN Samuel	Electronique (EIE)
	BLOCH Daniel	Electrotechnique
Mme	BOUCHE Liane	Mathématiques (CUS)
MM.	BOUCHET Yves	Anatomie
	BOUSSARD Jean-Claude	Mathématiques Appliquées
	BOUVARD Maurice	Mécanique des Fluides
	BRIERE Georges	Physique expérimentale

MM.	BRODEAU François	Mathématiques (IUT B)
	BRUGEL Lucien	Energétique
	BUISSON Roger	Physique
	BUTEL Jean	Orthopédie
	CHAMBAZ Edmond	Biochimie médicale
	CHAMPETIER Jean	Anatomie et organogénèse
	CHIAVERINA Jean	Biologie appliquée (EFP)
	CHIBON Pierre	Biologie animale
	COHEN-ADDAD Jean-Pierre	Spectrométrie physique
	COLOMB Maurice	Biochimie médicale
	CONTE René	Physique
	CROUZET Guy	Radiologie
	DURAND Francis	Métallurgie
	DUSSAUD René	Mathématiques (CUS)
Mme	ETERRADOSSI Jacqueline	Physiologie
MM.	FAURE Jacques	Médecine légale
	GAVEND Michel	Pharmacologie
	GENSAC Pierre	Botanique
	GIDON Maurice	Géologie
	GRIFFITHS Michaël	Mathématiques Appliquées
	GROULADE Joseph	Biochimie médicale
	HOLLARD Daniel	Hématologie
	HUGONOT Robert	Hygiène et Médecine préventive
	IDELMAN Simon	Physiologie animale
	IVANES Marcel	Electricité
	JALBERT Pierre	Histologie
	JOLY Jean-René	Mathématiques Pures
	JOUBERT Jean-Claude	Physique du Solide
	JULLIEN Pierre	Mathématiques Pures
	KAHANE André	Physique générale
	KUHN Gérard	Physique
Mme	LAJZEROWICZ Jeannine	Physique
MM.	LAJZEROWICZ Joseph	Physique
	LANCIA Roland	Physique atomique
	LE JUNTER Noël	Electronique
	LEROY Philippe	Mathématiques
	LOISEAUX Jean-Marie	Physique Nucléaire
	LONGEQUEUE Jean-Pierre	Physique Nucléaire
	LUU DUC Cuong	Chimie Organique
	MACHE Régis	Physiologie végétale
	MAGNIN Robert	Hygiène et Médecine préventive
	MARECHAL Jean	Mécanique
	MARTIN-BOUYER Michel	Chimie (CUS)
	MAYNARD Roger	Physique du Solide
	MICHOULIER Jean	Physique (I.U.T. "A")
	MICLOUD Max	Maladies Infectieuses
	MOREAU René	Hydraulique (INP)
	NEGRE Robert	Mécanique
	PARAMELLE Bernard	Pneumologie
	PECCOUD François	Analyse (IUT B)
	PEFFEN René	Métallurgie
	PELMONT Jean	Physiologie animale
	PERRET Jean	Neurologie
	PERRIN Louis	Pathologie expérimentale
	PFISTER Jean-Claude	Physique du Solide
	PHÉLIP Xavier	Rhumatologie
Mlle	PIERY Yvette	Biologie animale

MM.	RACHAIL Michel	Médecine Interne
	RACINET Claude	Gynécologie et obstétrique
	RICHARD Lucien	Botanique
Mme	RINAUDO Marguerite	Chimie macromoléculaire
MM.	ROMIER Guy	Mathématiques (IUT P)
	ROUGEMONT (DE) Jacques	Neuro-Chirurgie
	SHAN Jean Claude	Chimie Générale
	STIEGLITZ Paul	Anesthésiologie
	STOEBNER Pierre	Anatomie pathologique
	VAN CUTSEM Bernard	Mathématiques Appliquées
	VEILLON Gérard	Mathématiques Appliquées (INP)
	VIALON Pierre	Géologie
	VOOG Robert	Médecine interne
	VIROUSSOS Constantin	Radiologie
	ZADWORNÝ François	Electronique

MAITRES DE CONFERENCES ASSOCIES

MM.	BOUDOURIS Georges	Radioélectricité
	CHEEKE John	Thermodynamique
	GOLDSCHMIDT Hubert	Mathématiques
	SIDNEY STUARD	Mathématiques Pures
	YACOUD Mahmoud	Médecine légale

CHARGES DE FONCTIONS DE MAITRES DE CONFERENCES

Mme	BERIEL Héliène	Physiologie
Mme	RENAUDET Jacqueline	Microbiologie

Fait le 16 Novembre 1971

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Rayons X de Grenoble.

J'exprime ma respectueuse gratitude à Monsieur le Professeur P. Ducros qui me fait l'honneur de présider cette commission d'examen.

J'adresse ma plus vive reconnaissance à Monsieur E.F. Bertaut, Directeur scientifique au C.N.R.S., pour l'accueil qu'il m'a réservé dans son laboratoire. Je lui dois mon initiation à la recherche ; je tiens à le remercier pour les conseils iminents qu'il m'a donnés au cours de cette étude.

Monsieur R.D. Shannon, Maître de Conférence associé, a bien voulu accepter de faire partie de mon jury. Qu'il me soit permis de lui adresser mes plus vifs remerciements.

Ce fut un plaisir pour moi, de travailler sous la direction de Monsieur J.C. Joubert, Maître de Conférence, qui par son dynamisme m'a permis de mener à bien ce travail. Je suis heureuse de l'en remercier ici.

Mes remerciements s'adressent à tous les membres de l'équipe des hautes pressions, techniciens et chercheurs, tout spécialement Messieurs J. Chenavas et J.J. Capponi qui ont consacré beaucoup de leur temps à la mise au point des appareils utilisés pour l'étude des transformations sous pression.

Je ne saurais oublier l'aide que m'ont apportée Messieurs A. Christensen, M. Marezio et M. Brunel ainsi que tous les membres du Laboratoire de Rayons X.

Enfin, je remercie Madame Benayoun et Mademoiselle Chabre pour le soin qu'elles ont apporté à la frappe de cette thèse.

## S O M M A I R E

Le présent travail est consacré, principalement aux structures cristallographiques de composés inorganiques répondant à la formule générale  $A^{3+}B^+O_2$ . Nous avons choisi les ions trivalents ( $T^{3+}$ ) des quatorze éléments de la série des terres rares pour cette étude. La substitution d'un cation  $T^{3+}$  par un autre cation  $T^{3+}$ , de taille différente, peut donner lieu à des modifications de structures cristallographiques. Nous avons pris comme exemple les composés  $TNaO_2$  et  $TLiO_2$ .

En première partie, nous avons étudié les composés dont la structure est dérivée de celle de NaCl.

Les composés  $TLiO_2$  de structures différentes de celle de NaCl ont fait l'objet de la deuxième partie.

La plupart des transformations cristallographiques mises en évidence dans les composés  $TLiO_2$  et  $TNaO_2$  ont été induites à très haute pression, haute température. Nous avons étudié les phases induites à haute pression pour les composés  $TLiO_2$ , ainsi que pour les oxyhydroxydes et les oxyfluorures de terres rares, ce qui a fait l'objet de la troisième partie.

## TECHNIQUES EXPERIMENTALES GENERALES

Nous exposerons la préparation des composés nouveaux  $TNaO_2$  et  $TLiO_2$  que nous avons étudiés. L'étude cristallographique a été faite par la diffraction des rayons-X et des neutrons. Ces techniques sont classiques. Nous donnerons des précisions sur les méthodes expérimentales que nous avons utilisées et ferons quelques remarques applicables à l'ensemble de ces composés.

### PREPARATION DES COMPOSES $TMO_2$

Nous les avons obtenus par action du carbonate alcalin anhydre sur l'oxyde de terre rare préalablement calciné. Le mélange a été porté à une température supérieure à celle de la décomposition du carbonate alcalin. Nous avons utilisé des nacelles en alumine plutôt qu'en platine car l'alumine est moins attaquée que le platine par les sels alcalins. La préparation des composés  $TMO_2$  est assez délicate car ils s'hydrolysent très facilement.

#### Composés $TNaO_2$ ( $T = Dy ; Ho ; Er ; Y$ ) :

Le mélange, d'oxyde de terre rare et de carbonate de sodium en excès, a été comprimé en pastille, puis porté à  $920^\circ$  pendant 12 heures et trempé à partir de cette température.

#### Composés $TLiO_2$ :

Le mélange d'oxyde de terre rare et de carbonate de lithium était en proportion équimoléculaire ou contenait un léger excès de carbonate de lithium (10 à 20%). Avant de comprimer le mélange en pastille, il a été broyé pendant une heure, en présence d'alcool

absolu. Cette technique a été utilisée pour la préparation des composés  $T\text{LiO}_2$  ( $T = \text{La} ; \text{Pr} ; \text{Nd} ; \text{Sm} ; \text{Tb}$ ). Plus le rayon ionique de la terre rare est gros, plus il est difficile d'obtenir le composé à l'état pur.

Le mélange a été calciné pendant 12 heures à la température indiquée ci-dessous et trempé à partir de cette température. Nous avons obtenu différentes formes cristallines. Nous donnons (TABLEAU I) la nomenclature que nous avons adoptée.

TABLEAU I

*Nomenclature des formes  $T\text{LiO}_2$  avec leur température de préparation à la pression atmosphérique*

T = La, Pr, Nd	T = Sm, Eu	T = Gd, Tb	T = Dy, Ho	T = Y	T = Er, Tm, Yb, Lu
$\delta\text{-TLiO}_2$ (850°)	$\delta\text{-TLiO}_2$ (750°)	$\gamma\text{-TLiO}_2$ (900°)	$\beta\text{-TLiO}_2$ (900°)	$\beta\text{-TLiO}_2$ (800°)	$\alpha\text{-TLiO}_2$ (900°)
	$\gamma\text{-TLiO}_2$ (900°)			$\alpha\text{-TLiO}_2$ (900°)	

N.B. : Les oxydes  $\text{Tb}_4\text{O}_7$  et  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  du commerce ont été réduits par l'hydrogène à 700° pendant 12 heures. Le sesquioxyde  $\text{Tb}_2\text{O}_3$  ou  $\text{Pr}_2\text{O}_3$ , alors obtenu, a été ensuite calciné avec  $\text{CO}_3\text{Li}_2$  sous hydrogène. Les produits n'ont été retirés du four qu'après son complet refroidissement.

#### ETUDES CRISTALLOGRAPHIQUES :

Toutes les études ont été faites sur des poudres.

#### Mesure des paramètres cristallins :

Les positions des raies de diffraction ont été mesurées, avec précision, sur un film obtenu par une chambre à focalisation associée à un monochromateur à cristal courbé (chambre type

Guinier). L'étalon choisi a été le germanium. L'affinement des paramètres de maille a été fait par la méthode des moindres carrés sur l'ordinateur CAE 510.

Détermination des paramètres de positions des ions dans la maille :

a) Diffraction des rayons x :

Les intensités  $I$  des raies de diffraction ont été obtenues par un diffractomètre utilisé à la radiation du cuivre. Nous donnerons, au cours de l'exposé les détails propres à chaque détermination de structure.

Soit  $pF^2$  l'intensité  $I$  corrigée du facteur de Lorentz. On en déduit  $|F_{\text{obs.}}|$  que l'on compare à la valeur calculée  $F_{\text{cal.}}$

$$F_{\text{cal.}}(\vec{H}) = \sum_j f_j \exp 2\pi i \vec{H} \cdot \vec{r}_j$$

$$\text{avec } \vec{H} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*$$

$$\vec{r}_j = x_j\vec{a} + y_j\vec{b} + z_j\vec{c}$$

$f_j$  : facteur de diffusion atomique de l'ion  $j$ .

La contribution de  $\text{Li}^+$  dans la valeur de  $F^2$  est négligeable devant celle de la terre rare : en effet  $f_{\text{Li}^+} = 2$  ;  $f_T = 50$ . La position de Li, dans la maille, ne peut alors être déterminée que par des considérations stériques.

Les affinements de paramètres ont été effectués sur l'ordinateur CAE 510 par la méthode des moindres carrés appliquée à l'ensemble des  $pF^2$ . Dans le calcul de  $F$ , il a été tenu compte du facteur de diffusion anormale des différents ions.

b) Diffraction par les neutrons :

Nous avons utilisé la diffraction neutronique pour l'étude de la structure  $\gamma\text{-TLiO}_2$ . Les diagrammes ont été exécutés au laboratoire de diffraction neutronique du centre d'études nucléaires de Grenoble.

Les intensités des raies de diffraction sont enregistrées "point par point" par intervalles réguliers de 3' (cas des fentes larges) ou 1'5 (fente fine) en angle  $\theta$ ,  $\theta$  variant de  $2^\circ$  à  $30^\circ$ . La longueur d'onde des neutrons utilisée est de l'ordre de 1,2 Å. Bien que le pouvoir de résolution soit faible, cela apporte des renseignements précieux pour la détermination d'une structure.

Dans le calcul de l'intensité des raies nucléaires, le facteur de diffusion atomique  $f_j$  est remplacé par la longueur de Fermi  $b_j$ . Les valeurs correspondant aux différents atomes pour le composé  $TbLiO_2$ , par exemple, sont les suivantes (<sup>1</sup>)

$$\begin{aligned} b_{Li} &= -0,19 \cdot 10^{-12} \text{ cm} ; & b_{Tb} &= 0,76 \cdot 10^{-12} \text{ cm} \\ b_O &= 0,58 \cdot 10^{-12} \text{ cm} \end{aligned}$$

La position du lithium peut donc être déterminée par diffraction neutronique. La méthode des moindres carrés a été appliquée simultanément aux différents  $pF^2$  des rayons X et des neutrons.

### c) Autres méthodes :

Des informations supplémentaires pour la détermination des structures des composés  $TLiO_2$  ont pu être apportées par des méthodes optiques et de résonance.

#### 1) Tests de non-centrosymétrie :

Ils ont été effectués par Messieurs VALLADE & DOLINO au laboratoire de spectrométrie physique de Grenoble. Ces tests consistent à rechercher s'il y a génération de deuxième harmonique. Ces tests effectués sur des échantillons de structure  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ - ou  $\delta$ - $TLiO_2$  ont tous été négatifs donc l'écart à la centrosymétrie, s'il existe, est faible.

#### 2) Spectres de luminescence :

L'étude des spectres d'excitation et d'émission de certains composés  $TLiO_2$  dopés avec  $Eu^{3+}$  fait l'objet d'une partie de la thèse que Madame BLANCHARD prépare au laboratoire de spectroscopie

et de luminescence à l'université de Lyon.

Le nombre de raies de dégénérescence dépend de la symétrie locale du site de l'ion  $T^{3+}$ . Cela permet donc de confirmer le groupe spatial choisi pour une structure donnée.

### 3) Infra rouge

Les mesures d'absorption par infra rouge n'ont pas pu nous apporter beaucoup de renseignements : l'appareil dont nous disposions, ne permet que l'étude de l'absorption correspondant à des nombres d'onde supérieurs à  $500 \text{ cm}^{-1}$ . Or des fréquences de valence des tétraèdres  $\text{LiO}_4$  sont observables dans un domaine bien défini :  $500 ; 400 \text{ cm}^{-1}$  les fréquences de valence des octaèdres  $\text{LiO}_6$  : en dessous de  $300 \text{ cm}^{-1}$  (2), (3). Les spectres d'absorption nous ont permis, cependant, de vérifier si les composés, de formule supposée  $\text{TLiO}_2$ , étaient exempts de groupements  $\text{OH}^-$ .

o  
o      o

PREMIERE PARTIE

ETUDE D'OXYDES DOUBLES  $T^{3+}M^+O_2$   
( $T^{3+}$  : ION TERRE RARE,  $M^+$  : ION ALCALIN)  
DONT LA STRUCTURE CRISTALLINE  
DERIVE DE CELLE DE NaCl.

# CHAPITRE I

## STRUCTURE ET SURSTRUCTURE NaCl POUR LES COMPOSES $A^{3+}B^+X_2^-$

La structure de type NaCl est caractérisée par un empilement cubique compact des anions dont les cations occupent tous les sites octaédriques.

Un calcul d'énergie <sup>(4)</sup> dans une approximation de sphères rigides montre que pour un composé  $R^+X^-$ , la structure de type NaCl est stable si les rayons ioniques  $r_{R^+}$  du cation et  $r_{X^-}$  de l'anion sont tels que :

$$0,42 < r_{R^+}/r_{X^-} < 0,72$$

La plupart des oxydes  $R^{2+}O^{2-}$  présentent cette structure ; il en est de même pour un certain nombre de composés obtenus en remplaçant, dans la formule  $R^{2+}X^{2-}$ , le cation  $R^{2+}$  par  $(0,5 A^{3+} + 0,5 B^+)$ , à condition que les rayons  $r_{A^{3+}}$  et  $r_{B^+}$  vérifient la relation précédente.

Répartition des ions  $A^{3+}$  et  $B^+$  sur les sites cationiques de la structure de type NaCl (Fig. I)

Dans des plans perpendiculaires aux directions [111] de la maille NaCl, on rencontre des plans ( $\Pi$ ) ne contenant que des cations qui alternent avec des plans ne contenant que des anions.

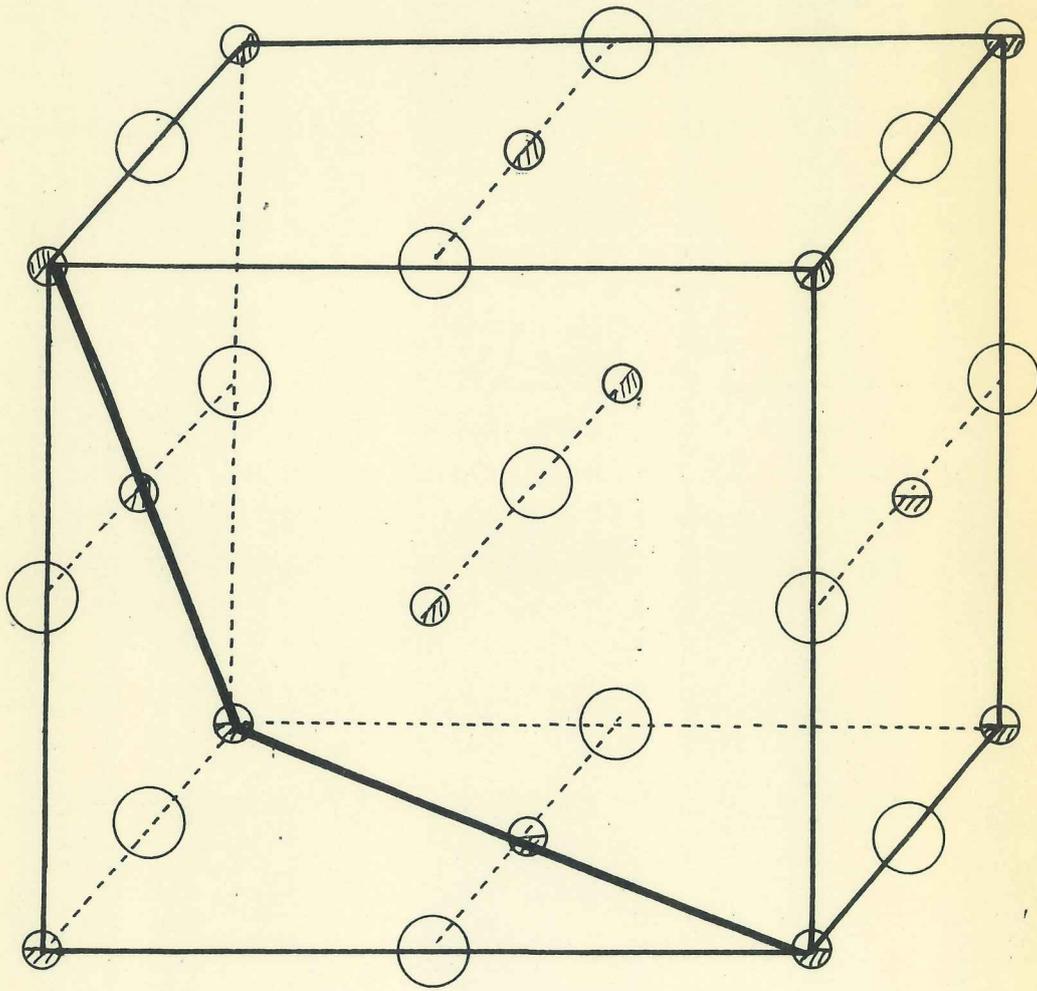


Figure 1 : Répartition des ions  $A^{3+}$  et  $B^+$  sur les sites cationiques de la structure de type NaCl.

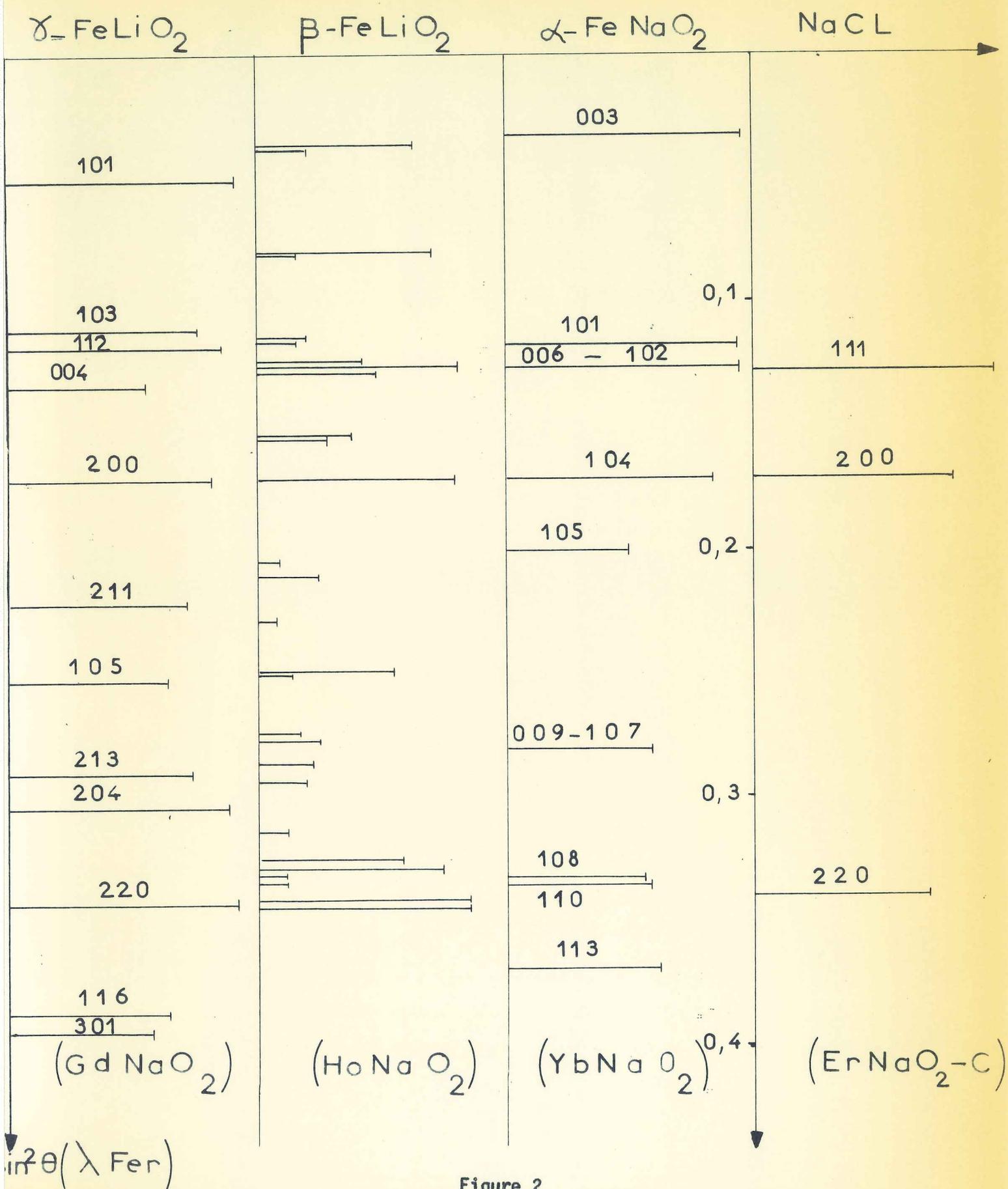


Figure 2

Positions des réflexions de Bragg relatives aux structures et surstructures de NaCl

Si les ions  $A^{3+}$  et  $B^+$  sont répartis au hasard sur le site des cations, la symétrie est celle du réseau cristallin NaCl.  $FeLiO_2$  peut présenter cette structure. C'est la forme  $\alpha$  <sup>(7)</sup>.

Si les ions  $A^{3+}$  et  $B^+$  n'occupent pas les mêmes plans ( $\Pi$ ), c'est-à-dire que suivant  $[110]$ , on rencontre successivement : un plan ( $A^{3+}$ ), un plan ( $O^=$ ), un plan ( $B^+$ )... la structure décrite correspond à la structure de  $\alpha$ - $FeNaO_2$  <sup>(5)</sup>.

Si les cations  $A^{3+}$  et  $B^+$  s'ordonnent à l'intérieur d'un même plan ( $\Pi$ ), la surstructure qui en découle dépend de l'arrangement existant entre les cations  $A^{3+}$  et  $B^+$ . Dans la structure de  $\gamma$ - $FeLiO_2$ , encore appelée  $FeLiO_2-Q_I$  <sup>(6)</sup>, la succession des cations suivant les directions  $[110]$ ,  $[1\bar{1}0]$  et  $[001]$  est  $A^{3+}$ ,  $B^+$ ,  $A^{3+}$ ... ce qui oblige à doubler la maille suivant la direction  $[001]$ . Une troisième forme de  $FeLiO_2$  a été observée : forme  $\beta$ , encore appelée  $Q_{II}$  <sup>(8)</sup>. C'est un autre type de surstructure de NaCl. Nous l'étudierons lors du chapitre qui sera consacré aux composés  $TNaO_2$  (T étant un ion Terre rare). Le graphique (Fig. 2) schématise la position des réflexions de Bragg pour des composés cristallisant dans ces quatre types de structure.

Les composés  $TKO_2$  sont tous isomorphes de  $\alpha$ - $FeNaO_2$  <sup>(9)</sup> ; il n'en est pas de même des composés  $TNaO_2$  et  $TLiO_2$ . Leurs structures pourront être comparées à celles de nombreux composés,  $ABO_2$  ou plus généralement  $ABX_2$ , connus.

o  
o      o

## C H A P I T R E   I I

### ETUDE DES COMPOSES $TNaO_2$

#### 1°) TRAVAUX ANTERIEURS :

Les composés  $TNaO_2$  ont fait l'objet de plusieurs publications. BLASSE (10), en particulier, a montré que, suivant le rayon ionique de l'ion terre rare T, trois formes cristallines étaient observées : du lanthane au gadolinium, le composé  $TNaO_2$  est isomorphe de  $\gamma\text{-FeLiO}_2$ , du thulium au lutétium il est isomorphe de  $\alpha\text{-FeNaO}_2$ . Ce sont des surstructures de NaCl. Les références sont indiquées dans le TABLEAU I.

TABLEAU I

*Références et type de structure pour les composés  $TNaO_2$*

$TNaO_2$ Réf.	La... Gd	Tb... Ho	Y	Er			Tm... Lu
	(10)	(10)	(11) : (10)	(10) : (12) : (13)			(10)
structure type Réf.	Q (6)	*	Rh : * (5) :	* : C : Rh (7) : (5)			Rh (5)

\* Inconnue

BLASSE (<sup>10</sup>) avait préparé les composés suivants : TbNaO<sub>2</sub>, DyNaO<sub>2</sub>, HoNaO<sub>2</sub>, YNaO<sub>2</sub> et les avait supposés isomorphes de β-FeLiO<sub>2</sub>.

Cette phase β de FeLiO<sub>2</sub> a été mise en évidence par plusieurs auteurs (<sup>8</sup>) (<sup>14</sup>). C'est également, une surstructure de NaCl. BRUNEL et De BERGEVIN (<sup>15</sup>) (<sup>16</sup>) ont montré que les taches de surstructure produites par un monocristal de β-FeLiO<sub>2</sub> pouvaient être expliquées par deux types différents d'arrangements ordonnés de cations. L'un de ceux-ci conduit à une structure de symétrie quadratique, l'autre de symétrie monoclinique. A cause de l'existence possible de macles, ils n'ont pu déterminer laquelle de ces deux structures apparaissait réellement.

Nous avons étudié les composés TNaO<sub>2</sub> (T = Tb... Er) et avons pu montrer qu'ils présentaient l'une de ces surstructures et qu'il était possible de la déterminer sans ambiguïté, même par une étude sur poudre (<sup>17</sup>). Cette étude a été faite en collaboration avec MM. BRUNEL & de BERGEVIN.

## 2°) ETUDE DES COMPOSES TNaO<sub>2</sub> (T = Dy ; Ho ; Y ; Er)

### Partie expérimentale :

La préparation de ces composés a été exposée au début de ce mémoire. BLASSE ayant signalé que TbNaO<sub>2</sub> était isomorphe des composés que nous voulions étudier, nous n'avons pas refait la préparation de ce dernier composé.

Les indexations des raies de diffraction ont été obtenues à partir des clichés de rayons X (λ Fe) avec une chambre à focalisation (type Guinier) et les intensités ont été mesurées au moyen d'un diffractomètre CGR (λ Cu). Celui-ci est piloté par un ruban perforé qui définit les points de mesures (pas à pas). Les intensités, recueillies sur bande, sont ensuite traitées par ordinateur.

### Indexation et mailles :

Nous avons pu indexer toutes les raies de diffraction

en choisissant une maille monoclinique\*, définie par les vecteurs  $\vec{a}$  ;  $\vec{b}$  ;  $\vec{c}$ . Les vecteurs théoriques, prévus par BRUNEL (15), sont déduits de ceux ( $\vec{a}_1$ ,  $\vec{b}_1$ ,  $\vec{c}_1$ ) de la maille type NaCl ; par la relation :

$$\vec{a} = -2\vec{c}_1 ; \vec{b} = 2(\vec{a}_1 + \vec{b}_1) ; \vec{c} = \frac{\vec{a}_1 + \vec{b}_1}{2} + \vec{c}_1$$

ce qui conduit à une pseudo-maille dont les valeurs de paramètres sont :

$$a = 2c_1 ; b = 2a_1\sqrt{2} ; c = \sqrt{\frac{a_1^2}{2} + c_1^2}$$

$$\cos\beta = -\sqrt{2} \frac{c_1}{\sqrt{a_1^2 + 2c_1^2}}$$

L'indexation des raies de diffraction de  $\text{ErNaO}_2$  est reproduite dans le TABLEAU II. Les extinctions systématiques

h k l	si	h + k = 2n+1
h 0 l	"	l = 2n+1

sont celles du groupe C2/c.

Parmi les raies d'indice h pair, seules celles pour lesquelles k = 4n apparaissent.

$\text{ErNaO}_2$  ;  $\text{YNaO}_2$  ;  $\text{HoNaO}_2$  ;  $\text{DyNaO}_2$  sont isomorphes. Le TABLEAU III indique les paramètres des mailles qui sont, de plus, très voisins des valeurs idéales prévues par BRUNEL (15) pour une telle structure. Nous avons calculé l'écart des paramètres observés par rapport à ceux de la maille théorique, pour  $\text{ErNaO}_2$  :

\* Une deuxième maille monoclinique II ( $\vec{a}'$ ,  $\vec{b}'$ ,  $\vec{c}'$ ) possible peut être construite à partir de la maille I ( $\vec{a}$ ,  $\vec{b}$ ,  $\vec{c}$ ) que nous avons choisie. Elle est telle que  $\vec{a}' = -\vec{a}$  ;  $\vec{b}' = -\vec{b}$  ;  $\vec{c}' = \vec{a} + \vec{c}$ . La matrice de transformation est donc

$$\begin{pmatrix} \bar{1} & 0 & 0 \\ 0 & \bar{1} & 0 \\ 1 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

l'indice 1 1 0 dans la maille I devenant l'indice  $\bar{1}$  1 1 dans la maille II, etc... Le groupe d'espace C2/c est donc conservé.

TABLEAU II  
*ErNaO<sub>2</sub>*  
 Dépouillement de deux diagrammes de rayons X

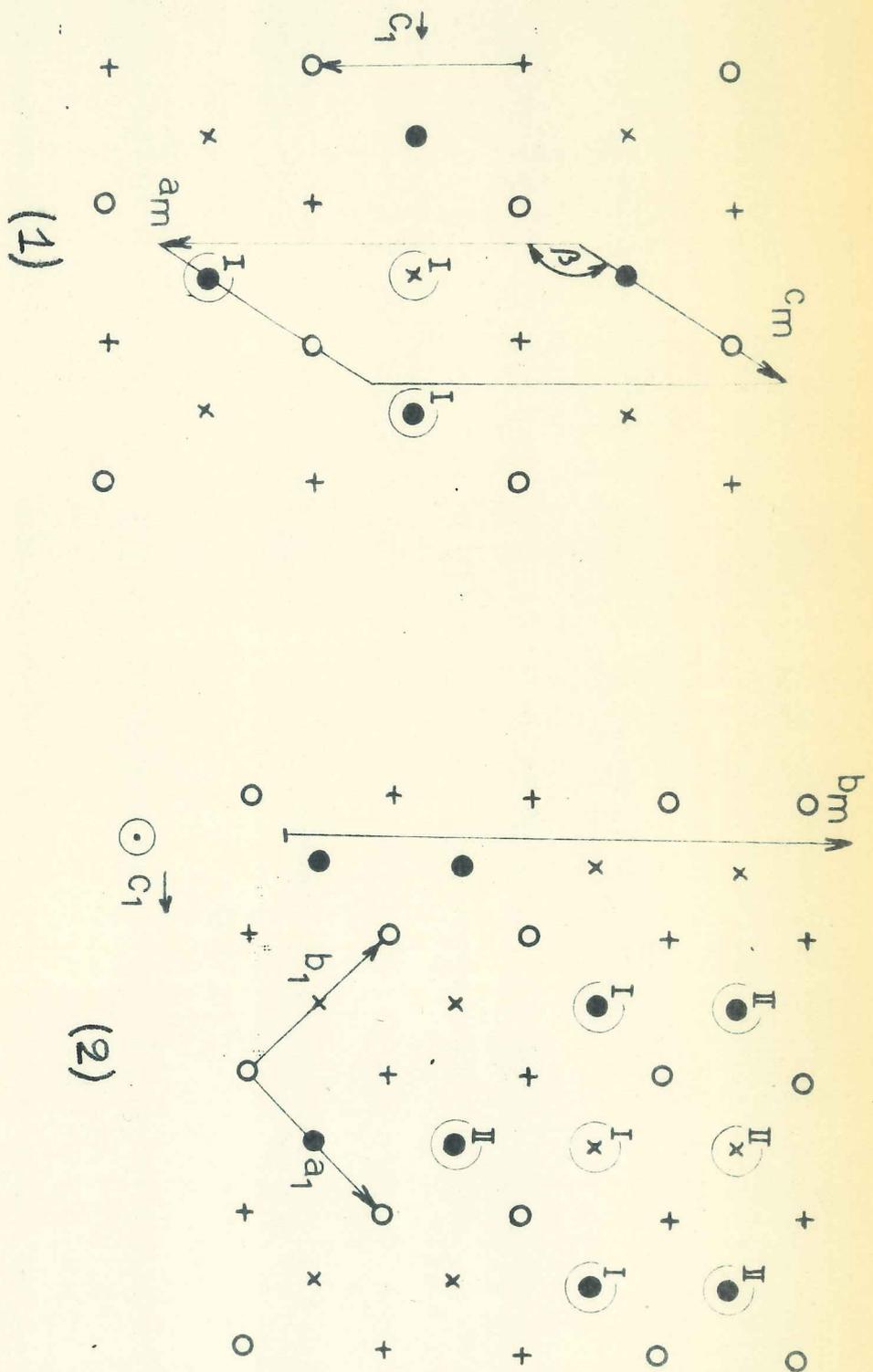
h k l	d <sub>Calc.</sub>	d <sub>Obs.*</sub>	I <sub>Obs.*</sub>	PF <sub>Obs.**</sub> <sup>2</sup>	PF <sub>Calc.</sub> <sup>2</sup>	∑PF <sub>Calc.</sub> <sup>2</sup>
$\bar{1}$ 1 1	5,12	5,13	M		22,8	
1 1 0	5,03	5,05	f		4,1	
$\bar{1}$ 3 1	3,439	3,434	ff	26,2	1,8	26,8
1 3 0	3,412	3,408	F		25,0	
$\bar{3}$ 1 2	2,913	2,951	f		3,9	
$\bar{3}$ 1 1	2,8651	2,869	m		12,7	
2 0 $\bar{2}$	2,7795	2,770	M	102	25,8	97
$\bar{2}$ 4 1	2,7395	2,736	F		47,3	
2 0 0	2,7238	2,723	M		24,0	
$\bar{4}$ 0 2	2,4847	2,482	F	69,1	55,3	73,1
$\bar{3}$ 3 2	2,4679	2,471	m		16,0	
$\bar{3}$ 3 1	2,4383	2,437	ff		1,8	
$\bar{1}$ 5 1	2,3750	2,36	ff		3,2	
1 5 0	2,3661			8,2		
0 4 1	2,3289	2,330	FF	103,0	105,6	105,6
$\bar{1}$ 1 2	2,1317	2,128	f	12,5	2,1	13,1
1 1 1	2,1125	2,110	m		11,0	
$\bar{3}$ 5 2	1,9728	1,977	ff	3,2	4,7	4,7
$\bar{3}$ 5 1	1,9576	-			3,2	
$\bar{1}$ 3 2	1,9373	1,935	F	22,3	21,4	23,2
1 3 1	1,9229	1,923	f		1,8	
$\bar{5}$ 1 3	1,8950	1,892	m	16,0	16,3	16,3
$\bar{5}$ 1 2	1,8727	1,865	f		2,2	
$\bar{3}$ 1 3	1,8348	1,833	m	8,2	7,6	7,6
3 1 0	1,7987	1,80	f	1,2	2,1	2,1
$\bar{1}$ 7 1	1,7778	1,775	f	21,0	23,3	23,8
1 7 0	1,7740				0,5	
$\bar{5}$ 3 3	1,7546	1,756	ff	17,2	1,1	20,4
$\bar{5}$ 3 2	1,7368	1,735	f		19,3	
$\bar{4}$ 4 3	1,7125	1,713	F	76,4	70,1	71,8
$\bar{3}$ 3 3	1,7064	-	-		1,7	
$\bar{4}$ 4 1	1,6862	1,685	F		73,3	
3 3 0	1,6773	1,676	f	97,8	14,9	96,2
$\bar{1}$ 5 2	1,6685	1,667	f		8,0	

TABLEAU II (suite)

h k l	d <sub>Calc.</sub>	d <sub>Obs.*</sub>	I <sub>Obs.*</sub>	pF <sub>Obs.**</sub> <sup>2</sup>	pF <sub>Calc.</sub> <sup>2</sup>	∑pF <sub>Calc.</sub> <sup>2</sup>
1 5 1	1,6593	-	-		3,0	
0 0 2	1,6519	1,652	m		35,5	
0 8 0	1,6418	1,641	m		33,5	
$\bar{3}$ 7 2	1,5890		-	19,1	0,5	17,4
$\bar{3}$ 7 1	1,5810	1,579	f		16,9	
$\bar{5}$ 5 3	1,5475	1,555	-		2,1	
$\bar{5}$ 5 2	1,5352	1,535	f	4,0	7,4	7,4
$\bar{3}$ 5 3	1,5131	-			2,8	
$\bar{6}$ 0 4	1,4950	1,499			18,8	76,2
3 5 0	1,4950				5,2	
$\bar{5}$ 1 4	1,4813	1,477		69,2	1,5	76,2
$\bar{6}$ 4 3	1,4779					
$\bar{6}$ 0 2	1,4679	1,460			16,6	
$\bar{5}$ 1 1	1,450	1,45			9,9	
$\bar{2}$ 4 3	1,4211	1,420			32,5	
$\bar{1}$ 7 2	1,4153				0,2	
$\bar{2}$ 8 2	1,4123				28,1	
$\bar{5}$ 3 4	1,4108			158	16,2	150
1 7 1	1,4097	1,41			15,0	
1 9 0	1,4085				2,1	
2 4 1	1,4059				29,6	
2 8 0	1,4051				26,7	
$\bar{4}$ 0 4	1,3882				25,5	
$\bar{7}$ 1 4	1,3856	1,38		32	1,9	28
$\bar{5}$ 3 1	1,3838				1,0	
$\bar{7}$ 1 3	1,3731				5,8	
$\bar{4}$ 8 2	1,3686	1,36		80	49,4	81
4 0 0	1,3609				27,6	

\* mesures déduites d'un film (chambre à focalisation  $\lambda$  Fer),

\*\* mesures déduites d'un enregistrement ( $\lambda$  Cu).



- $M^{1+}$   $\left\{ \begin{array}{l} \times \text{ cote } 1/2 \\ + \text{ cote zéro} \end{array} \right.$   
 $M^{3+}$   $\left\{ \begin{array}{l} \bullet \text{ cote } 1/2 \\ \circ \text{ cote zéro} \end{array} \right.$

Figure 3 : Construction de la structure monoclinique à partir de la structure cubique ( $\vec{a}_1, \vec{b}_1, \vec{c}_1$ )  
 (1) proj. orthogonale selon  $[110]$  cubique  
 (2) proj. orthogonale selon  $[001]$  cubique

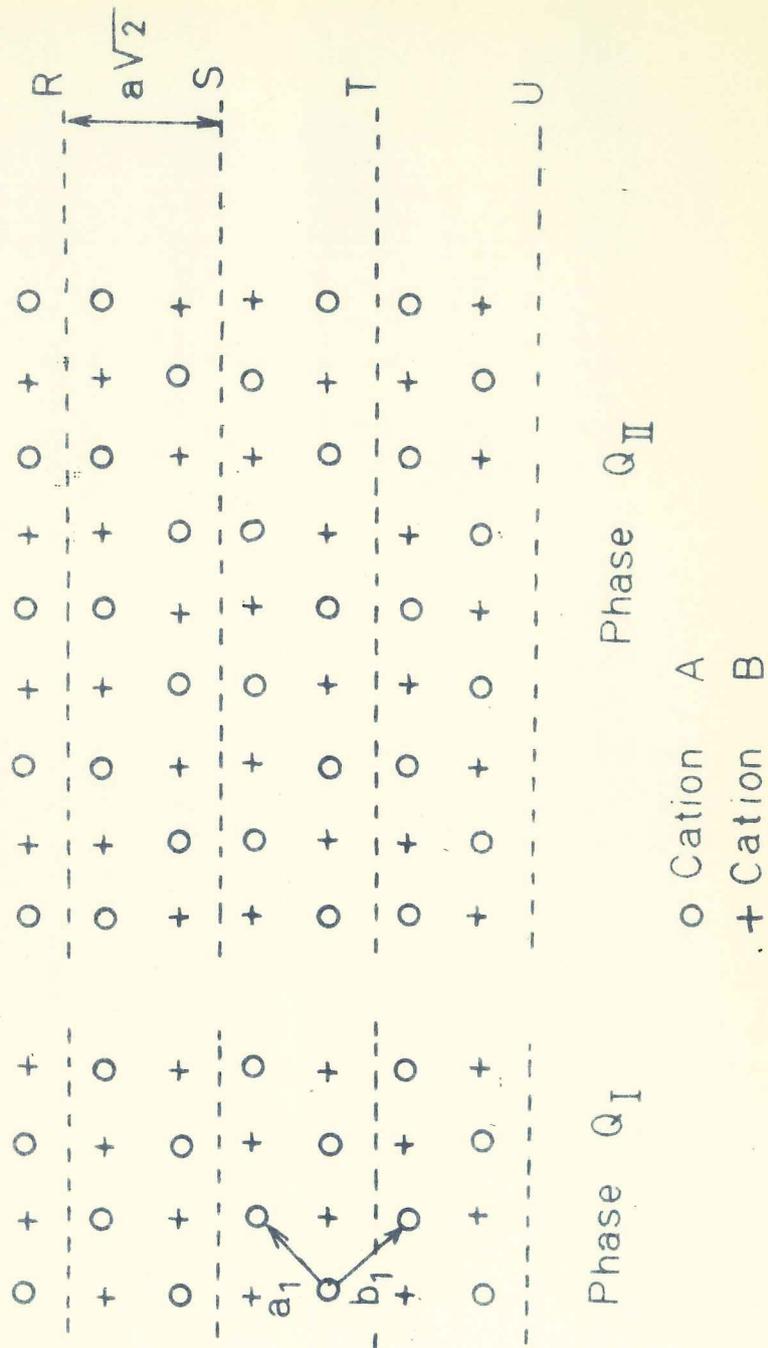


Figure 4 : Arrangement des cations dans le plan (001) cubique

$$\frac{\left(\frac{b}{a}\right)_{\text{obs.}}}{\left(\frac{b}{a}\right)_{\text{th.}}} = 0,93 \qquad \frac{c_{\text{obs.}}}{c_{\text{th.}}} = 1,03$$

$$\beta_{\text{obs.}} - \beta_{\text{th.}} = 0,17^\circ$$

La déformation prépondérante est donc celle du rapport  $\frac{b}{a}$  ( $\left(\frac{b}{a}\right)_{\text{th.}} = \frac{a_1\sqrt{2}}{c_1}$ ) ; la maille peut apparaître pseudo-quadratique car  $a_1$  est très peu différent de  $b_1$  et la déformation ne se fait pratiquement que suivant  $c_1$  (c'est-à-dire la direction  $[001]$  du pseudo-cube).

#### Structure :

Rappelons brièvement quel type d'arrangement entre cations  $A^{3+}$  et  $B^{1+}$  entraîne une telle maille monoclinique (<sup>15</sup>). Les références cristallographiques sont celles de la maille cubique de type NaCl dont nous décrivons une surstructure. L'empilement des anions reste de type cubique compact mais les ions ( $3^+$ ) et ( $1^+$ ) s'ordonnent différemment suivant les directions  $[1\ 1\ 0]$  et  $[\bar{1}\ 1\ 0]$  : selon l'une des directions, l'ordre est A - A - B - B - A - A... ; selon l'autre, A - B - A - B... . Selon  $[0\ 0\ 1]$  l'arrangement est le même que pour  $\text{FeLiO}_2$  ( $Q_I$ ), c'est-à-dire A - B - A - B... (Fig. 3). Il y a ainsi formation, par rapport à cette structure, de domaines en "antiphases" limités par des plans, parallèles à  $(1\ 1\ 0)$ , distants de  $a\sqrt{2}$  (domaines R - S, T - U... mis en évidence sur la figure 4.

Dans la maille monoclinique ainsi obtenue, les indices  $h\ k\ l$  des raies de structure sont tels que  $h = 2n$ ,  $k = 4n$ , et ceux des raies de surstructure sont tels que  $h = 2n+1$ ,  $k = 2n+1$ , ce qui conduit au groupe d'espace  $C2/c$ . Les réflexions de type ( $h = 2n$ ,  $k = 4n+2$ ) n'existent pas si les atomes sont en position idéale. Comme nous n'avons observé aucune raie de ce type, la structure réelle s'écarte donc très peu de l'idéale, décrite dans le TABLEAU IV.

TABLEAU III

*Mailles des composés obtenus*  
*groupe spatial C2/c (8TNaO<sub>2</sub> par maille)*

	a(Å)	b(Å)	c(Å)	β(°)
DyNaO <sub>2</sub>	10,03 <sub>5</sub>	13,24 <sub>7</sub>	6,07 <sub>2</sub>	146,83
HoNaO <sub>2</sub>	9,96 <sub>2</sub>	13,20 <sub>3</sub>	6,04 <sub>3</sub>	146,74
Y NaO <sub>2</sub>	9,99 <sub>9</sub>	13,18 <sub>7</sub>	6,05 <sub>1</sub>	146,84
ErNaO <sub>2</sub>	9,94 <sub>1</sub>	13,15 <sub>5</sub>	6,02 <sub>8</sub>	146,77

TABLEAU IV

*Structure théorique monoclinique*  
*déduite de la maille cubique (a<sub>1</sub> = b<sub>1</sub> = c<sub>1</sub>)*

$$a = 2c_1 \quad b = 2a_1\sqrt{2} \quad c = \sqrt{\frac{a_1^2}{2} + c_1^2} \quad \cos\beta = -\frac{\sqrt{2} c_1}{\sqrt{a_1^2 + 2c_1^2}}$$

groupe spatial C2/c

8 T<sup>3+</sup>Na<sup>+</sup>O<sub>2</sub> par maille

$$4 \text{ T en } 4e \quad y = \frac{1}{16}$$

$$4 \text{ T en } 4e \quad y = \frac{5}{16}$$

$$4 \text{ Na en } 4e \quad y = \frac{9}{16}$$

$$4 \text{ Na en } 4e \quad y = \frac{13}{16}$$

$$8 \text{ O en } 8f \quad x = \frac{1}{4}, y = \frac{1}{16}, z = \frac{1}{4}$$

$$8 \text{ O en } 8f \quad x = \frac{1}{4}, y = \frac{5}{16}, z = \frac{1}{4}$$

Les relations entre intensités observées sont conformes aux prévisions\*.

Affinement de la structure :

Nous l'avons fait pour deux des quatre composés monocliniques préparés : d'une part pour  $\text{ErNaO}_2$  parce que nous l'avons obtenu pur, d'autre part pour  $\text{YNaO}_2$  à cause du facteur de diffusion de l'yttrium, plus faible que celui des terres rares, ce qui permettait d'améliorer la précision sur les positions des ions sodium et oxygène.

Par diffractométrie, nous n'avons pu observer qu'une vingtaine de réflexions (ou groupes de réflexions) indépendantes, le pouvoir séparateur du goniomètre étant bien inférieur à celui que l'on peut avoir avec la chambre à focalisation. Nous n'avons donc libéré, lors de l'affinement, que les trois paramètres qui paraissaient devoir être les plus importants : un seul paramètre pour les deux positions de l'ion  $\text{T}^{3+}$  (l'autre étant fixé pour empêcher la structure de glisser selon  $y$ ), le paramètre  $x$  de  $\text{O}_I$  et le paramètre  $z$  de  $\text{O}_{II}$ . En effet, les cations, premiers voisins d'un ion oxygène, forment un octaèdre ; l'arrangement de ces cations n'est pas le même sur un octaèdre qui entoure  $\text{O}_I$  que sur celui qui entoure  $\text{O}_{II}$ , ce qui est mis en évidence sur les figures 5 et 7<sub>a</sub>. On voit que le déplacement de  $\text{O}_I$  se fera principalement dans la direction  $\vec{a}$ , celle de la liaison  $\text{Na}^+ - \text{O}^- - \text{T}^{3+}$ , pour rapprocher  $\text{O}^-$  de l'ion  $3^+$  puisque l'environnement est symétrique dans les deux directions perpendiculaires.

Nous avons donc libéré le paramètre  $x$  de  $\text{O}_I$  dans l'affinement de la structure ; pour  $\text{O}_{II}$ , le déplacement tendra à rapprocher  $\text{O}_{II}$  de la face ABC (Fig. 5), donc il se fera dans la direction perpendiculaire à la face de l'octaèdre, l'angle de cette direction avec  $\vec{c}$  étant faible (de l'ordre de  $18^\circ$ ). Nous n'avons donc libéré que le paramètre  $z$ .

\* Intensité calculée  $I$  des raies de surstructure

$$h = 2n + 1$$

$$\left. \begin{array}{l} l = 2n \quad , \quad k = 8n \pm 1 \\ l = 2n+1, \quad k = 8n \pm 3 \end{array} \right\} I = K \left(1 - \frac{\sqrt{2}}{2}\right) (f_T - f_{\text{Na}})^2$$

$$\left. \begin{array}{l} l = 2n \quad , \quad k = 8n \pm 3 \\ l = 2n+1, \quad k = 8n \pm 1 \end{array} \right\} I = K \left(1 + \frac{\sqrt{2}}{2}\right) (f_T - f_{\text{Na}})^2$$

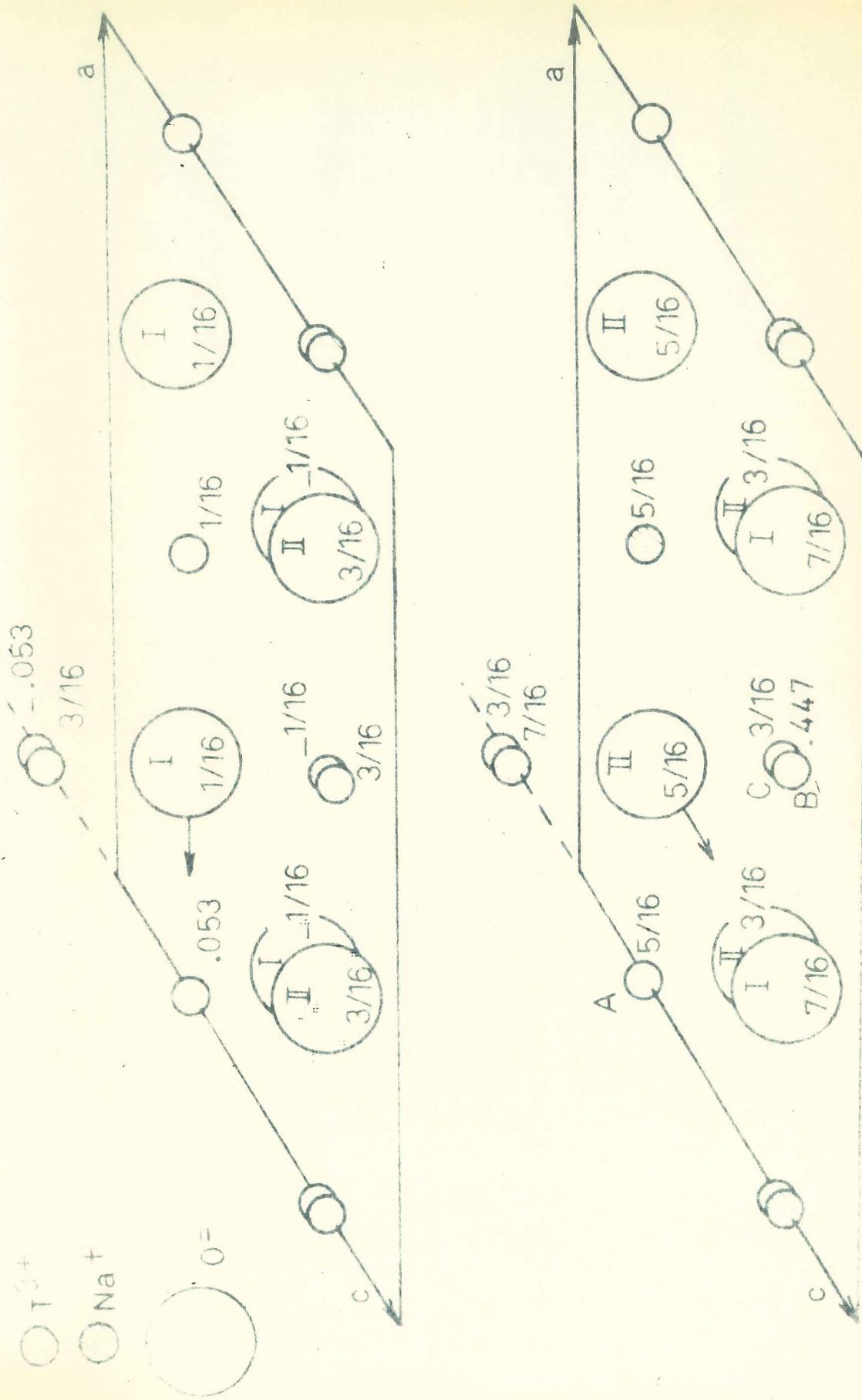


Figure 5 : Projections partielles de la structure dans le plan (010) suivant une direction presque parallèle à [010]

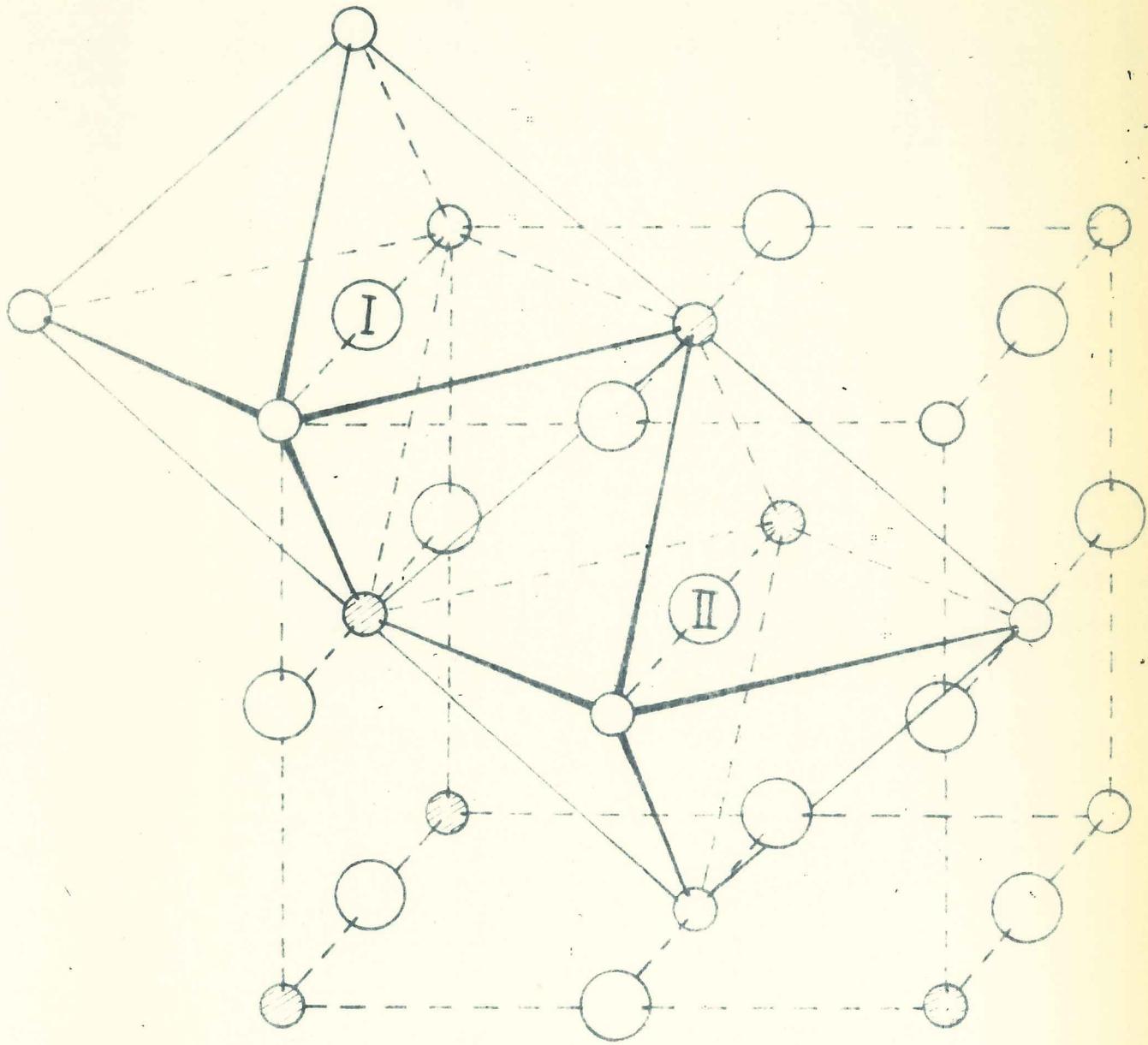
Le TABLEAU V indique les valeurs obtenues indépendamment pour les deux composés. Le TABLEAU II permet de comparer les intensités observées et calculées. Les distances interatomiques (cation-anion) sont résumées dans le TABLEAU VI ; elles sont mises en évidence sur la figure 6. On remarque que le sens de déplacement de l'ion oxygène est correct puisque celui-ci se rapproche des ions  $+3$ , de charge élevée, ce qui diminue l'énergie électrostatique. Les distances (cation-cation) et (cation-anion) sont celles qui sont généralement admises dans les liaisons à caractère fortement ionique.

### 3°) COMPARAISON DES STRUCTURES DES COMPOSÉS $TNaO_2$

Selon le rayon de l'ion  $T^{3+}$ , la structure des composés est de type rhomboédrique ( $FeNaO_2$ ), quadratique ( $\gamma$ - $FeLiO_2$ ) ou monoclinique. Dans la structure monoclinique, nous avons mis en évidence deux types d'environnement en cations pour les ions oxygène, correspondant aux deux positions 8f du groupe C2/c (Fig. 7a). Dans la structure type  $\gamma$ - $FeLiO_2$ , tous les octaèdres entourant les ions oxygène (une seule position cristallographique) sont analogues à ceux qui entourent  $O_I$  (Fig. 7b), alors que, dans la structure type  $\alpha$ - $FeNaO_2$ , ils sont analogues à ceux qui entourent  $O_{II}$  (Fig. 7c). La structure monoclinique qui contient 50% d'octaèdres I et 50% d'octaèdres II est donc une structure de transition entre celles de type  $\gamma$ - $FeLiO_2$  et  $\alpha$ - $FeNaO_2$ . Dans le cas de la structure cubique "désordonnée", pour que la règle de Pauling, sur la compensation des charges, soit globalement vérifiée, il doit exister des groupements d'octaèdres I, d'octaèdres II, d'octaèdres I et II définissant un ordre à courte distance, ces groupements seraient séparés par des octaèdres dont les sommets seraient occupés soit par quatre  $M^{3+}$  et deux  $M^+$ , soit par deux  $M^{3+}$  et quatre  $M^+$ . La règle de Pauling ne serait ainsi pas toujours vérifiée localement.

Nous avons rassemblé dans le TABLEAU VII les valeurs des mailles et volumes moléculaires des différents composés  $TNaO_2$  ainsi que les données correspondantes de  $InNaO_2$  ;  $ScNaO_2$  ; et  $\alpha$ - $FeNaO_2$ . Nous avons calculé pour les composés  $MNaO_2$  à structure quadratique ou rhomboédrique le rapport  $c_1/a_1$  des axes de la maille type  $C1Na$





Structure monoclinique type  $\beta\text{-FeLiO}_2$

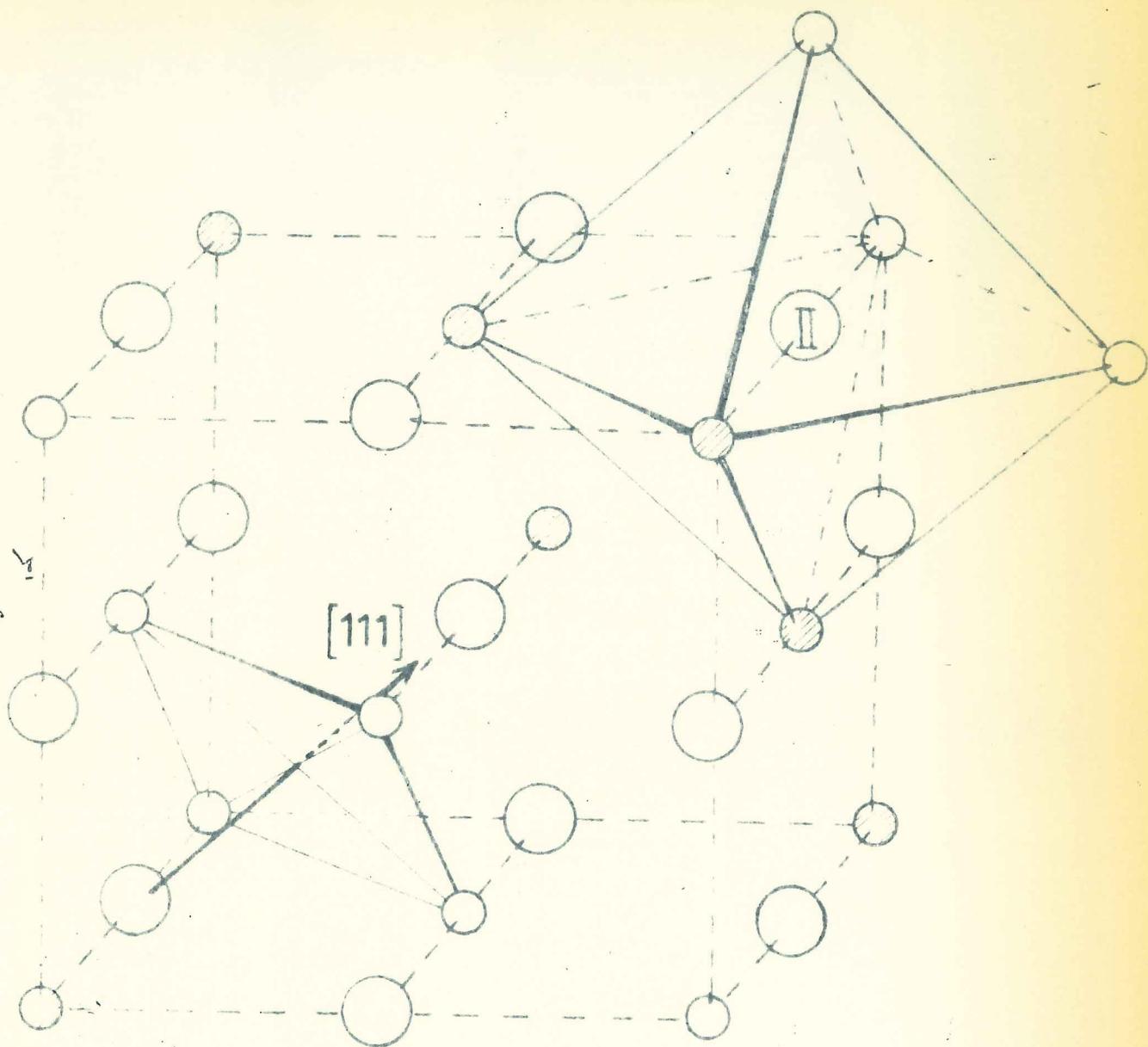
Figure 7a



Structure of a tree with root node 1

Root  
Level  
Level

Level



Structure rhomboédrique

type  $\alpha$  - Na Fe O<sub>2</sub>

Figure 7c

TABLEAU V  
Positions atomiques  
Groupe spatial C2/c

		ErNaO <sub>2</sub>						YNaO <sub>2</sub>			
		x	y	z	T			x	y	z	T
Er <sub>I</sub>		0,0	0,054	0,25	0,4	Y <sub>I</sub>		0,0	0,046	0,25	0,4
Er <sub>II</sub>		0,0	$\sigma=0,0016$ 0,312	0,25	0,4	Y <sub>II</sub>		0,0	$\sigma=0,0018$ 0,312	0,25	0,4
Na <sub>I</sub>		0,0	0,562	0,25	0,4	Na <sub>I</sub>		0,0	0,562	0,25	0,4
Na <sub>II</sub>		0,0	0,812	0,25	0,4	Na <sub>II</sub>		0,0	0,812	0,25	0,4
O <sub>I</sub>		0,24	0,0625	0,25	0,5	O <sub>I</sub>		0,231	0,0625	0,25	0,5
O <sub>II</sub>		$\sigma=0,018$ 0,25	0,312	0,30	0,5	O <sub>II</sub>		$\sigma=0,009$ 0,25	0,312	0,290	0,5
		$\sigma=0,015$						$\sigma=0,002$			

$$R = \frac{\sum (PF^2_{Obs.} - PF^2_{Calc.})}{\sum PF^2}$$

$$R = 5,0 \%$$

$$R = 4,9 \%$$

TABLEAU VI  
Distances interatomiques exprimées en Å

$$\text{Er}_I - O \begin{cases} 2,40 \times 2 \\ 2,24 \times 2 \\ 2,51 \times 2 \end{cases}$$

$$\text{moyenne} : 2,31$$

$$\text{Er}^{VI} - O = 2,21^*$$

$$\text{Na}_I - O \begin{cases} 2,57 \times 2 \\ 2,33 \times 2 \\ 2,48 \times 2 \end{cases}$$

$$\text{moyenne} : 2,45$$

$$\text{Na}^{VI} - O = 2,35^*$$

$$\text{Er}_{II} - O \begin{cases} 2,33 \times 2 \\ 2,20 \times 2 \\ 2,21 \times 2 \end{cases}$$

$$\text{moyenne} : 2,24$$

$$\text{Na}_{II} - O \begin{cases} 2,49 \times 2 \\ 2,78 \times 2 \\ 2,33 \times 2 \end{cases}$$

$$\text{moyenne} : 2,53$$

\*distances minimales calculées (18).

correspondante. Il y a dilatation de la maille suivant l'axe  $c_1$  et cette déformation croît lorsque le rayon ionique de  $T^{3+}$  s'écarte de celui de  $Er^{3+}$  ( $ErNaO_2$  existe sous les trois formes cristallographiques). La courbe (Fig. 8) montre la variation du volume moléculaire des composés  $TNaO_2$  en fonction du cube du rayon ionique de l'ion  $T^{3+}$ . La courbe obtenue est une droite : la partie I correspond aux composés de structure rhomboédrique, la partie II à ceux de structure monoclinique, la partie III à ceux de structure quadratique. Les changements de structure ne sont pas accompagnés de changements de volume. Ces structures ne diffèrent, en effet, les unes des autres, que par l'arrangement des cations entre eux sur les sites octaédriques de l'empilement cubique compact formé par les ions oxygène.

#### 4°) EXISTENCE DE PLUSIEURS STRUCTURES POUR UN MEME COMPOSE $TNaO_2$ :

Un léger écart à la stoechiométrie permet d'obtenir une phase de préférence à une autre ; par exemple un excès de  $Na^+$  dans la préparation de  $TmNaO_2$  a permis d'obtenir ce composé sous les formes rhomboédrique et monoclinique, et il a été possible d'obtenir  $DyNaO_2$  sous forme quadratique, (cf. TABLEAU VII). Etant donné la difficulté de préparation, nous n'avons pas pu faire une étude systématique.

Nous avons effectué les analyses thermiques différentielles entre la température ambiante et  $1000^\circ$  sur les composés suivants :

- $YbNaO_2$  (phase rhomboédrique)
- $ErNaO_2$  (mélange de phases rhomboédrique et monoclinique)
- $DyNaO_2$  (phase quadratique)

Aucun changement de structure n'a été observé pour les composés  $YbNaO_2$  et  $ErNaO_2$ , par contre  $DyNaO_2$  s'est décomposé. Cette décomposition peut être due à une hydrolyse du composé par suite de la présence accidentelle de traces d'eau ou à l'instabilité de cette phase quadratique pour le composé  $DyNaO_2$ .

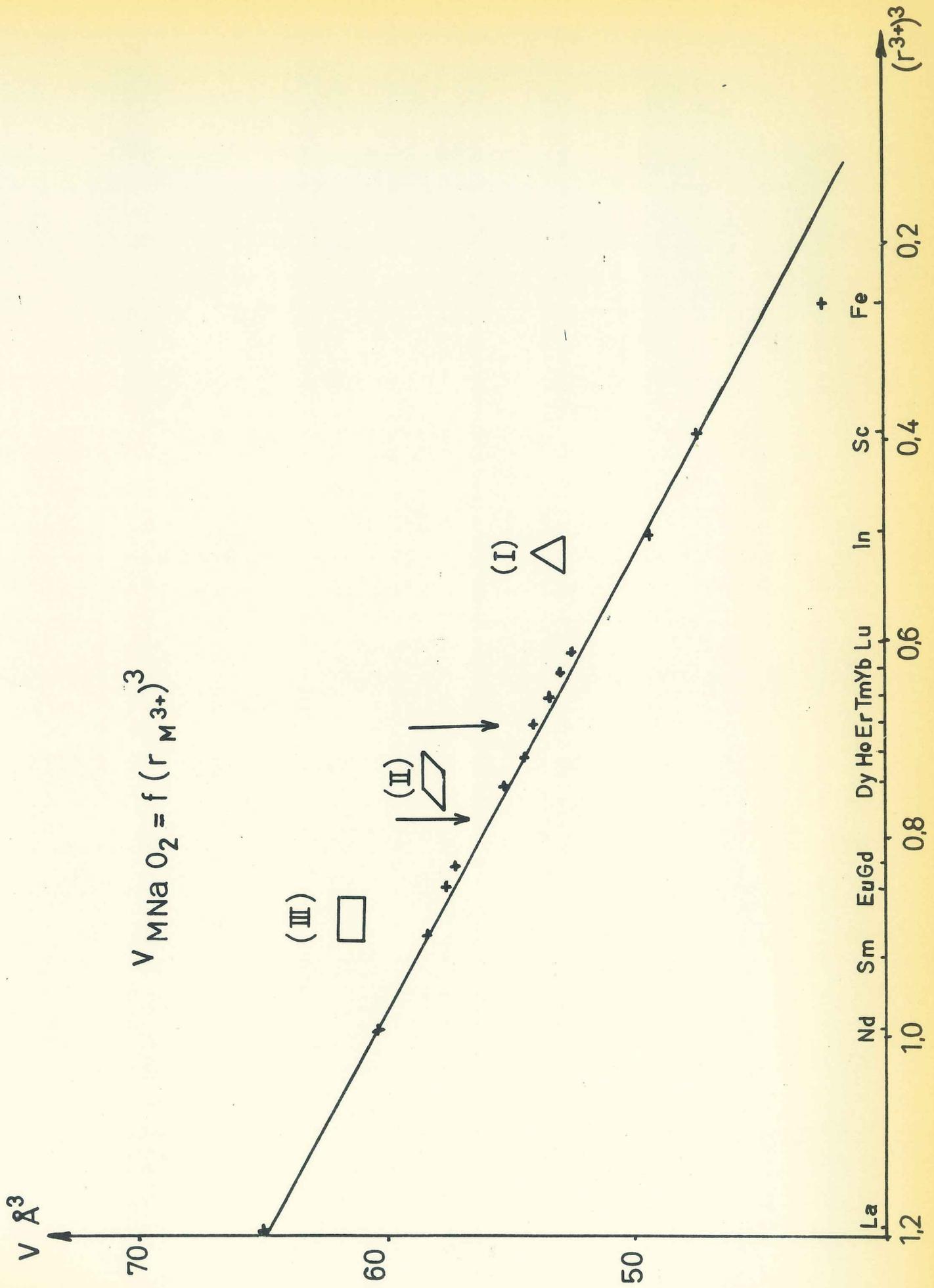


Figure 8

TABLEAU VII

Paramètres cristallins ( $\text{\AA}$ ) et volume moléculaires ( $\text{\AA}^3$ )  
des composés  $T\text{NaO}_2$  à structures dérivées de celle de  $\text{NaCl}$

	$r_T$ ( $^{18}$ )	a	V	Réf.
$\text{InNaO}_2$	0,800	4,62	49,3	(12)
$\text{ErNaO}_2$	0,890	4,76	53,9	(12)

(I) type  $\alpha\text{-FeNaO}_2$   $R\bar{3}m$ 

	$r_T$	$a_H$	$c_H$	$\frac{c_H}{2a_H\sqrt{6}}$	V	Réf.
$\text{FeNaO}_2$	0,645	3,02	15,93	1,07	42,0	(5)
$\text{ScNaO}_2$	0,745	3,17	16,27	1,04	47,2	(20)
$\text{InNaO}_2$	0,800	3,23	16,39	1,03	49,3	(19)
$\text{LuNaO}_2$	0,861	3,32	16,52	1,01	52,5	(10)
$\text{YbNaO}_2$	0,868	3,33	16,55	1,01	53,0	(10)
$\text{TmNaO}_2$	0,880	3,35	16,58	1,01	53,7	(10)
$\text{ErNaO}_2$	0,890	3,37	16,57	1,00	54,5	(13)
$\text{Y NaO}_2$	0,900	3,39	16,43	0,99	54,5	(11)

(II) monoclinique  $C2/c$ 

	$r_T$	$a_M$	$b_M$	$c_M$	$\beta$	V	Réf.
$\text{ErNaO}_2$	0,890	9,94 <sub>1</sub>	13,13 <sub>5</sub>	6,02 <sub>8</sub>	146,77	53,9	
$\text{Y NaO}_2$	0,900	9,99 <sub>9</sub>	13,18 <sub>7</sub>	6,05 <sub>1</sub>	146,84	54,4	
$\text{HoNaO}_2$	0,901	9,96 <sub>2</sub>	13,20 <sub>3</sub>	6,04 <sub>3</sub>	146,74	54,5	
$\text{DyNaO}_2$	0,912	10,03 <sub>5</sub>	13,24 <sub>7</sub>	6,07 <sub>2</sub>	146,83	55,1	
$\text{TbNaO}_2$	0,923						

(III) type  $\gamma\text{-FeLiO}_2$   $I4_1/amd$ 

	$r_T$	$a_q$	$c_q$	$c_q/2a_q$	V	Réf.
$\text{DyNaO}_2$	0,912	4,58	10,37	1,13	54,4	
$\text{GdNaO}_2$	0,938	4,66	10,53	1,13	57,2	(10)
$\text{EuNaO}_2$	0,947	4,67	10,57	1,13	57,6	(10)
$\text{SmNaO}_2$	0,958	4,69	10,62	1,13	58,4	(10)
$\text{NdNaO}_2$	0,983	4,74	10,88	1,15	61,1	(10)
$\text{LaNaO}_2$	1,045	4,80	11,29	1,18	65,0	(10)

Dans le chapitre IV, nous étudierons les domaines de stabilité des différentes structures en fonction du rayon ionique de l'ion trivalent et essaierons de voir si les résultats que nous avons trouvés pour les composés  $TNaO_2$  présentent un caractère général.

o  
o      o

## C H A P I T R E   I I I

### COMPOSES $T\text{LiO}_2$ A STRUCTURES DERIVEES DE CELLE DE NaCl

Les composés  $T\text{LiO}_2$  formés avec un ion  $T^{3+}$  de petit rayon ionique ( $T = \text{Lu} \dots \text{Dy}$ ) présentent une structure cristalline dérivée de celle de NaCl. La structure a la symétrie quadratique, de type  $\text{FeLiO}_2\text{-Q}_I$  pour les composés  $T\text{LiO}_2$  ( $T = \text{Lu} ; \text{Yb} ; \text{Tm} ; \text{Er} ; \text{Y}$ ) (<sup>21</sup>), nous l'appellerons forme  $\alpha\text{-T}\text{LiO}_2$ . Une déformation de la structure apparait pour les autres composés ( $T = \text{Y} ; \text{Ho} ; \text{Dy}$ ) (<sup>21</sup>). Nous l'appellerons forme  $\beta\text{-T}\text{LiO}_2$ . Pour ces derniers composés, les raies de surstructure ont pu être indexées en choisissant une maille monoclinique dont les paramètres sont  $\vec{a}'$ ,  $\vec{b}'$ ,  $\vec{c}'$ . Les paramètres de la pseudo-maille quadratique  $\vec{a}$ ,  $\vec{b}$ ,  $\vec{c}$ , ont été calculés en appliquant la transformation vectorielle :

$$\begin{aligned}\vec{a} &= 1/2 (\vec{a}' + \vec{c}' - \vec{b}') \\ \vec{b} &= 1/2 (\vec{a}' + \vec{c}' + \vec{b}') \\ \vec{c} &= \vec{a}' - \vec{c}'\end{aligned}$$

Le TABLEAU I donne les paramètres cristallins des différents composés et met en évidence la déformation de la maille quadratique pour les composés  $\beta\text{-T}\text{LiO}_2$ . Nous avons indiqué les valeurs relatives à  $\text{InLiO}_2$ ,  $\text{ScLiO}_2$  et  $\text{FeLiO}_2$ , isotypes. Pour tous les composés, nous avons calculé la valeur du rapport  $c/2a$  qui permet de mettre en évidence l'écart des paramètres cristallins observés par rapport à ceux de la maille correspondante de type NaCl.  $c/2a$  augmente avec le rayon de l'ion  $3^+$  : la dilatation de la maille suivant

TABLEAU I  
 Paramètres cristallins (Å) et volumes moléculaires (Å<sup>3</sup>)  
 des composés TLiO<sub>2</sub> à structures dérivées de celle de NaCl

(α-TLiO<sub>2</sub>) I4<sub>1</sub>/amd

	r <sub>T</sub> (18)	a	c	c/2a	V	Réf.
FeLiO <sub>2</sub>	0,645	4,057	8,759	1,08	35,4	(6)
SeLiO <sub>2</sub>	0,745	4,182	9,318	1,11	40,7	(32)
InLiO <sub>2</sub>	0,800	4,316	9,347	1,08	43,1	(33)
LuLiO <sub>2</sub>	0,861	4,37	9,95	1,14	47,6	(21)
YbLiO <sub>2</sub>	0,868	4,39	10,06	1,14	48,3	(21)
TmLiO <sub>2</sub>	0,880	4,405	10,15	1,15	49,7	(21)
ErLiO <sub>2</sub>	0,890	4,42	10,20	1,15	49,8	(21)
Y LiO <sub>2</sub>	0,900	4,44	10,35	1,16	51,0	(21)

(β-TLiO<sub>2</sub>) P2<sub>1</sub>/c

Pseudomaille Quadratique

$$a = b ; \alpha = \beta = 89^\circ ; \gamma = 89^\circ 30'$$

	r <sub>T</sub>	a'	b'	c'	β'	a	c	c/2a	V	Réf.
Y LiO <sub>2</sub>	0,900	6,12	6,135	6,21	118°48'	4,40	10,61	1,20	51,5	(21)
HoLiO <sub>2</sub>	0,901	6,14	6,19	6,23	119°2'	4,41	10,66	1,21	51,7	(21)
DyLiO <sub>2</sub>	0,912	6,21	6,17	6,30	119°13'	4,43	10,77	1,21	52,8	(21)

la direction  $\vec{c}$  est plus accentuée pour  $\beta$ -YLiO<sub>2</sub> que pour  $\alpha$ -YLiO<sub>2</sub> (cf. TABLEAU I).

La figure 22 représente la variation de volume des composés M<sup>3+</sup>Li<sup>+</sup>O<sub>2</sub> en fonction du cube du rayon ionique. La phase  $\beta$  est légèrement moins dense que la phase  $\alpha$  ( $\frac{\Delta V}{V} \approx 1\%$ ).

Dans la structure  $\gamma$ -FeLiO<sub>2</sub>, les sites cristallographiques sont les suivants (groupe spatial I4<sub>1</sub>/amd)

4 ions M<sup>3+</sup> en 4a  
 4 " Li<sup>+</sup> en 4b  
 8 " O<sup>=</sup> en 8e avec  $z \approx 0,25$

Dans le chapitre précédent, nous avons montré que dans cette structure, tous les octaèdres centrés sur les ions oxygène étaient de type I (Fig. 7b). Pour que l'ion O<sup>=</sup> puisse se rapprocher de l'ion T<sup>3+</sup>, le paramètre de position de l'ion O<sup>=</sup> devrait être inférieur à 0,25, ceci augmenterait la distance M<sup>+</sup>-O<sup>=</sup> suivant l'axe  $\vec{c}$ . Dans le cas des composés TLiO<sub>2</sub> où  $r_{T^{3+}}$  est bien plus grand que  $r_{Li^+}$ , cela déformerait l'octaèdre d'ions oxygène autour de Li<sup>+</sup>, ce qui pourrait expliquer la diminution de symétrie du réseau cristallin pour les composés  $\beta$ -TLiO<sub>2</sub>.

#### 1°) DISCUSSION DE LA STRUCTURE DES COMPOSÉS $\alpha$ -TLiO<sub>2</sub> :

KURTZ & PERRY (<sup>22</sup>) ont montré que la structure des composés YbLiO<sub>2</sub> et ErLiO<sub>2</sub> n'était pas centrosymétrique par un test positif en optique non linéaire. VALLADE qui a refait pour nous ces mesures, a trouvé un test négatif. L'écart à la centrosymétrie doit être faible. Le groupe spatial I4<sub>1</sub>md serait possible.

Des études de fluorescence sur LiScO<sub>2</sub> et LiYbO<sub>2</sub>, dopés avec Eu<sup>3+</sup>, ont été effectuées par Madame BLANCHARD (<sup>23</sup>). Le groupe spatial I4<sub>1</sub>md n'est pas compatible avec le nombre de raies de dégénérescence observées. Seul, le groupe I4<sub>1</sub>/amd est possible. Les composés  $\alpha$ -TLiO<sub>2</sub> sont donc isotypes de  $\gamma$ -FeLiO<sub>2</sub>.

L'affinement du paramètre  $z$  de l'ion  $O^{\equiv}$  a convergé vers la valeur  $z = 0,237$  ( $\sigma = 0,007$ ). Le facteur de véracité est alors de 15,2%. D'une façon générale, on peut faire la constatation suivante :

$$\frac{I_{\text{obs.}(001)}}{I_{\text{cal.}(001)}} < 1 ; \frac{I_{\text{obs.}(hk0)}}{I_{\text{cal.}(hk0)}} > 1$$

Une orientation préférentielle selon (001) des microcristaux constituant la poudre de l'échantillon peut expliquer ce résultat. Pour le vérifier, nous avons pondéré les intensités observées par le facteur  $\alpha$  tel que :

$$I_R = \left(1 + \frac{\alpha l^2}{h^2 + k^2 + l^2}\right) I_{\text{obs.}}$$

La fonction de pondération que nous avons choisi est la plus simple qui tienne compte de la symétrie quadratique. Les intensités des raies  $hk0$  sont diminuées par rapport aux autres.

Pour déterminer la meilleure valeur de  $\alpha$ , nous avons effectué des affinements de structure en donnant successivement à  $\alpha$  les valeurs :

0 ; 0,4 ; 0,5 ; 0,6 ; 0,7.

Le paramètre de position de l'ion  $O^{\equiv}$  ( $z \approx 0,23$ ) n'est pratiquement pas modifié d'un affinement à l'autre, par contre le facteur de véracité

$$\frac{\sum |pF_R^2 - pF_{\text{cal.}}^2|}{\sum pF^2}$$

varie de 15% pour  $\alpha = 0$  à 10% pour  $\alpha = 0,4$ . Le facteur de véracité est le meilleur pour  $\alpha = 0,6$ . Cette dernière valeur a été retenue. Le TABLEAU II indique les paramètres obtenus.

TABLEAU II  
*ErLiO<sub>2</sub>*  
 Paramètres de position  
 Groupe spatial  $I4_1/amd$ .

	x	y	z	T
Er	0.0	0.0	0.0	0.3
				$\sigma=0.15$
O	0.0	0.0	0.234	0.5
			$\sigma=0.004$	
Li	0.0	0.0	1/2	0.5

Le TABLEAU III permet de comparer les intensités calculées aux intensités observées.

Les distances interatomiques sont les suivantes :

Er-O	2,21 Å (x4)
	2,40 Å (x2)
Li-O	2,21 Å (x4)
	2,7 Å (x2)

Le polyèdre d'anions autour de Li est très déformé suivant (001).

## 2°) DISCUSSION DE LA STRUCTURE DES COMPOSES $\beta$ -TLiO<sub>2</sub> :

Rappel : L'ordre entre cations est le même que dans la structure  $\alpha$ -TLiO<sub>2</sub>. La distorsion de la maille est accompagnée d'un léger déplacement des ions par rapport à leurs positions idéales (TABLEAU IV), déduites de la transformation que nous avons indiquée au début de ce chapitre. Dans le groupe d'espace  $P2_1/c$ , tous les atomes sont en position 4c

$$\pm (x, y, z ; x, 1/2-y, 1/2+z)$$

TABLEAU III  
*Intensités observées et calculées*

	<i>ErLiO<sub>2</sub></i>				
	$PF_{Obs.}^2$	$PF_R^2$	$PF_{Calc.}^2$	$ F_R $	$ F_{Calc.} $
1 0 1	126	138	157	8,3	8,8
1 0 3	} 223	272	100		
1 1 2			153		
0 0 4	59	79	101	8,9	10,0
2 0 0	208	174,5	182,5	13,2	13,5
2 1 1	237	219	190	7,4	7,0
1 0 5	81	107	107	7,3	7,3
2 1 3	170	* 197 *	138		
2 0 4	231	287	254	12,0	11,3
2 2 0	151	127	124	8,0	7,9
1 1 6	90	118	122,5	5,4	5,5
3 0 1	73	64,5	75	5,7	6,1
2 1 5	141	178	168	6,7	6,5
1 0 7	22	28,5	51,5	3,8	5,1
3 0 3	} 294	262	56		
3 1 2			202		
2 2 4	157	184,5	193	6,8	6,9
0 0 8	20	28	40,5	5,3	6,3
3 2 1	116	101,5	103,5	5,0	5,1
3 0 5	51	62	57	5,5	5,3
2 1 7	45	58	72,5	3,8	4,2
3 2 3	80	84	81	4,6	4,5
2 0 8	} 228	272	123		
0 4 0			67		
1 0 9			58		
3 1 6	177	148,5	142	6,1	6,0
1 4 1	81	70,5	81,5	4,2	4,5
2 3 5	73	85,5	90,5	4,6	4,7

$$R_1 = 8,7 \%$$

$$R_2 = 6,5 \%$$

\* Il n'a pas été tenu compte de cette observation lors de l'affinement.

TABLEAU IV  
Paramètres de position  $\beta\text{-TLiO}_2$

	x	y	z
T	1/4	1/8	0
O <sub>I</sub>	0	1/8	1/4
O <sub>II</sub>	1/2	1/8	3/4
Li	3/4	1/8	1/2

Les paramètres de position de  $\text{Li}^+$ , supposés voisins de ceux du TABLEAU IV n'avaient pas permis d'obtenir des distances  $\text{Li}^+\text{-O}$  acceptables lors de l'affinement des paramètres (<sup>24</sup>).

Résultats : Nous avons effectué un affinement des paramètres de positions des ions T, O<sub>I</sub> et O<sub>II</sub> (3x3 paramètres à déterminer). Nous disposions de deux enregistrements des intensités de diffraction des rayons-X sur poudres pour les deux composés isotypes  $\text{DyLiO}_2$  et  $\beta\text{-YLiO}_2$ . Le diagramme de diffraction neutronique très imprécis n'a servi qu'à contrôler les résultats obtenus.

Etant donné le grand nombre de paramètres à déterminer et le petit nombre de raies de diffraction utilisables pour l'affinement, nous n'avons pu déterminer ces paramètres avec une bonne précision. Le TABLEAU V indique les valeurs que nous avons retenues et les TABLEAUX VI et VII permettent de comparer les intensités observées et calculées. Par des considérations stériques, il a été possible de déterminer la position du lithium. Les distances interatomiques sont résumées dans le TABLEAU VIII.

Remarque : STEWNER & HOPPE ont affiné les paramètres de cette structure. Ils ont localisé T, O<sub>I</sub> et O<sub>II</sub> dans des positions légèrement différentes des nôtres. Le facteur de véracité est le même que celui que nous avons obtenu. Ils n'ont pas localisé l'ion  $\text{Li}^+$  (<sup>25</sup>).

Description de la structure :

Sur la Figure 9 représentant la projection orthogonale des atomes selon  $\vec{b}'$ , nous avons indiqué la direction de l'axe (001)



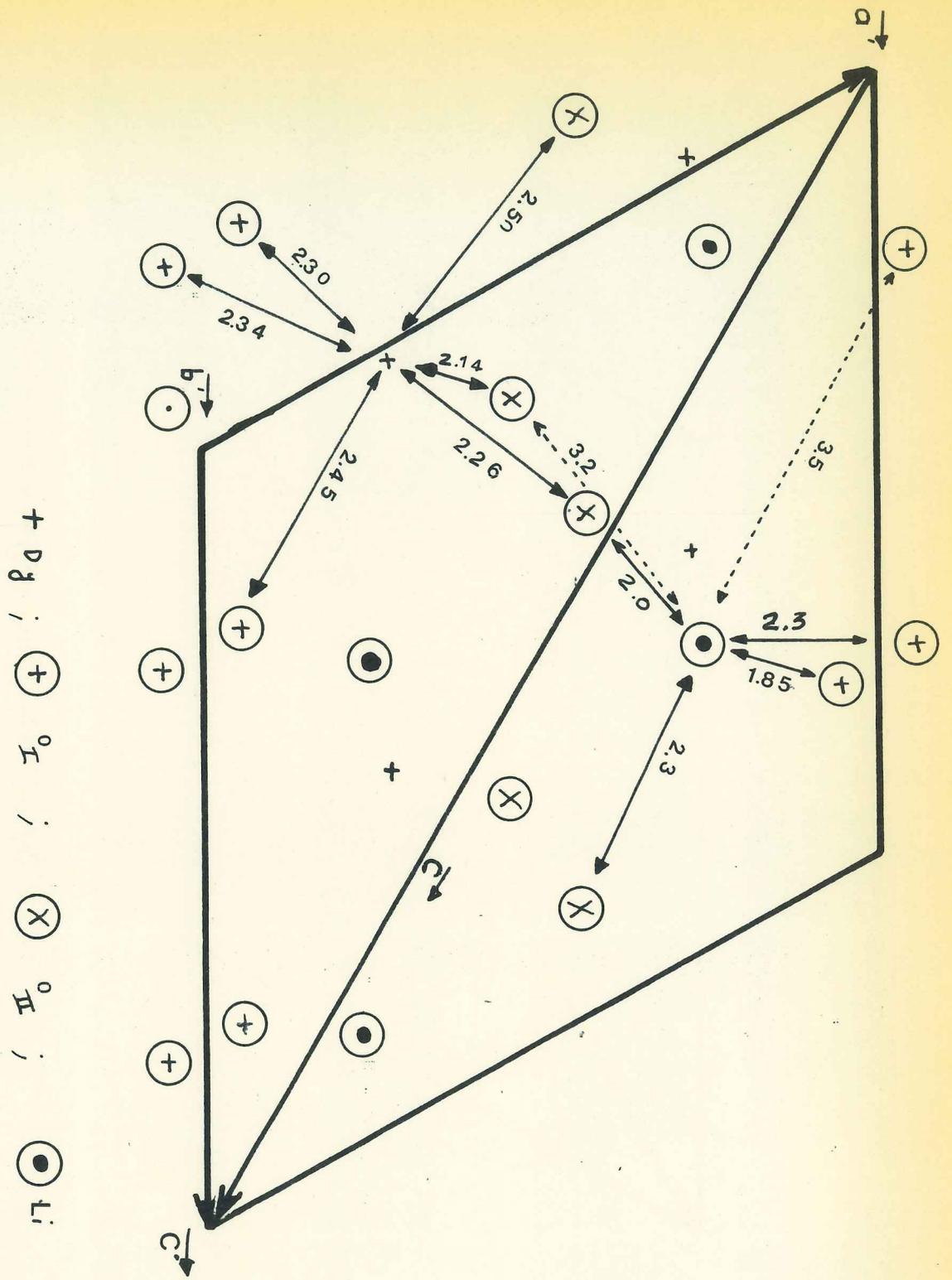


Figure 10 : Distances interatomiques de la structure de  $DyLiO_2$

de la pseudo-maille quadratique. Les distances interatomiques sont inscrites sur la figure 10.

TABEAU V  
*Paramètres de position*

	x	y	z
T	0,272	0,123	0,017
O <sub>I</sub>	0,05	0,11	0,245
O <sub>II</sub>	0,55	0,18	0,84
Li	0,75	0,125	0,61

Les distances (T-O) et (Li-O) sont trouvées plus grandes suivant la direction (001)<sub>quadr.</sub> que dans le plan perpendiculaire. La déformation des polyèdres de coordination suivant cette direction est également observée pour les composés  $\alpha$ -T<sub>2</sub>LiO<sub>2</sub>.

Le modèle de structure, type  $\gamma$ -FeLiO<sub>2</sub>, est conservé. Cependant deux des six ions oxygène entourant Li<sup>1+</sup> en sont très éloignés et le voisinage de l'ion monovalent devient un tétraèdre déformé. Un ion oxygène en position O<sub>I</sub> a trois ions T hexacoordinés (noté T<sup>VI</sup>) et deux ions Li tétracoordinés (noté Li<sup>IV</sup>) comme voisins, il en est de même pour l'ion O<sub>II</sub>. La règle de Pauling sur les compensations de charges est donc vérifiée ( $\frac{3 \times 3}{6} + \frac{2 \times 1}{4} = 2$ ). Les sites de M<sup>3+</sup> et de M<sup>1+</sup> ne sont donc pas équivalents, cela provient de la grande différence entre les rayons ioniques des deux cations.

TABLEAU VI

Comparaison des intensités observées et calculées par rayons X ( $\lambda\text{Cu}$ )

$\text{DyLiO}_2$

	$pF_{\text{Obs.}}^2$	$pF_{\text{Calc.}}^2$	$ F_{\text{Obs.}} $	$ F_{\text{Calc.}} $
1 0 0	2	2	2	2
0 1 1	104	94	10,2	9,7
1 1 0	96	75	9,8	8,7
1 1 $\bar{1}$	0	0		
1 0 $\bar{2}$	0	0		
0 2 0	0	0		
1 1 1	52	9	7,2	7,7
1 1 $\bar{2}$	47	50		
2 1 $\bar{1}$	47	60	6,9	7,8
0 0 2	42	47	9,7	9,7
2 0 0	86	45	9,2	9,5
2 0 $\bar{2}$		109	13,2	14,7
0 2 1		2		
1 2 0	83	1		
1 2 $\bar{1}$		96	9,2	9,8
0 1 2	1	1		
2 1 0	1	1		
2 1 $\bar{2}$	0	0		
1 2 1	172	175	13,2	13,2
1 2 $\bar{2}$	0	0		
2 2 $\bar{1}$	0	5		
1 0 2	15	10	5,5	4,5
0 2 2	0	0		
2 2 0	0	0		
3 0 $\bar{2}$	0	4		
2 2 $\bar{2}$	0	0		
1 1 2	68	63	8,2	8,0
1 1 $\bar{3}$	79	3	8,9	7,0
2 1 1		49		
2 1 $\bar{3}$	75	80	8,6	9,0
3 1 $\bar{1}$		9		
3 1 $\bar{2}$		66		
0 3 1	180	59		
1 3 0		63		
1 3 $\bar{1}$		0		

$$\frac{\sum |pF_{\text{Obs.}}^2 - pF_{\text{Calc.}}^2|}{\sum pF^2} = 12 \%$$

$$\frac{\sum |F_{\text{O}} - F_{\text{C}}|}{\sum F} = 7 \%$$

TABLEAU VII

Comparaison des intensités observées et calculées

 $\beta\text{-YLiO}_2$ 

Rayons X $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$				Neutrons $\lambda = 1,182 \text{ \AA}$				Rayons X $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$				Neutrons $\lambda = 1,182 \text{ \AA}$			
$pF_{\text{Obs.}}^2$		$pF_{\text{Cal.}}^2$		$pF_{\text{Obs.}}^2$		$pF_{\text{Cal.}}^2$		$pF_{\text{Obs.}}^2$		$pF_{\text{Cal.}}^2$		$pF_{\text{Obs.}}^2$		$pF_{\text{Cal.}}^2$	
1 0 0	0	0.5				0		1 2 0		29	24			13	
0 1 1	52	34		M	}	42		1 2 $\bar{1}$				F	}	6	
1 1 0		24				25		2 0 $\bar{2}$	47	47					97
1 1 $\bar{1}$	0	0				0		0 1 2	0	0		f		13	
1 0 $\bar{2}$	0	0				0		2 1 0	0	0		f		9	
0 2 0	0	0		ff		2		2 1 $\bar{2}$	0	0		f		0	
1 1 1	2	5		f		8		1 2 1	77	74		FF	}	140	
1 1 $\bar{2}$	11	13		f	}	0		1 2 $\bar{2}$		0					
2 1 $\bar{1}$	13	17				12		1 0 2	2	4					
0 0 2	12	12				0		0 2 2	0	0					
0 2 1	0	1		ff		10		2 2 0	0	0					
2 0 0	17	11				4		3 0 $\bar{2}$	0	2					
								2 2 $\bar{2}$	0	0					
								1 1 2	29	24					
								2 1 1	18	15					
								1 1 $\bar{3}$			1				

$$\frac{\sum pF_{\text{Obs.}}^2 - pF_{\text{Cal.}}^2}{pF^2} = 12,5 \%$$

TABLEAU VIII

Distances interatomiques exprimées en  $\text{\AA}$ 

Dy-O	}	2,45	Li-O	}	1,85	O-O $\geq$ 3
		2,34			2,29	
		2,30			2,32	
		2,50			1,97	
		2,14				
	2,26				Dy-Dy $\geq$ 3,3	
moyenne	2,33	moyenne	2,11		Li-Li $\geq$ 3,1	
Dy <sup>VI</sup> -O	= 2,31*	Li <sup>IV</sup> -O	= 2,0*		Dy-Li $\geq$ 2,8	

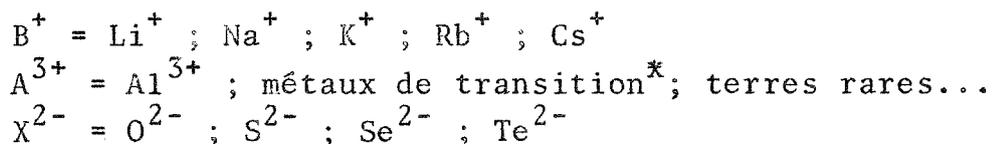
\*Distances minimales calculées (18).

## C H A P I T R E   I V

### ETUDE DES DOMAINES DE STABILITE DES DIFFERENTES SURSTRUCTURES EN FONCTION DU RAYON IONIQUE DE L'ION TRIVALENT

Cette étude a été faite en collaboration avec BRUNEL et de BERGEVIN (<sup>26</sup>).

Trois types non isométriques de surstructures de NaCl vérifient la règle d'électroneutralité de Pauling. L'étude des composés  $TNaO_2$  nous a permis de comparer ces trois structures (cf. Chapitre II). Au cours de ce présent chapitre, nous allons étudier quelle est la surstructure, de NaCl, qui est stable pour un composé répondant à la formule générale  $ABX_2$  avec :



Nous allons rechercher dans la littérature les domaines d'existence de ces trois surstructures suivant la nature de l'ion  $A^{3+}$  et essayer d'expliquer pourquoi une structure apparaît de préférence à une autre pour un composé donné.

---

\* Les composés  $Mn^{3+}B^+X_2$  existent sous un type de surstructure différent, à cause, sans doute de l'effet Jahn-Teller présenté par  $Mn^{3+}$

1°) RESULTATS EXPERIMENTAUX :a) Composés ABO<sub>2</sub> :

Sur la figure 11, nous avons porté en abscisse le rayon de l'ion A<sup>3+</sup> (<sup>18</sup>) et en ordonnée le rapport  $r_{A^{3+}}/r_{B^{+}}$ . Les domaines de stabilité des différentes structures apparaissent sous forme de bandes horizontales.

L'existence d'une structure est donc fonction du seul paramètre  $r_{A^{3+}}/r_{B^{+}}$ . La structure rhomboédrique est stable si :

$$r_{A^{3+}}/r_{B^{+}} < 0,86^*$$

La structure quadratique est stable si :

$$r_{A^{3+}}/r_{B^{+}} > 0,91$$

Entre les deux domaines de stabilité se trouve celui de la phase monoclinique.

b) Cas des composés ABS<sub>2</sub> et ABSe<sub>2</sub> :

Le TABLEAU I résume les structures observées. La structure de type NaFeO<sub>2</sub> est stable pour des rapports  $r_{3+}/r_{1+}$  plus grands que dans les composés ABO<sub>2</sub>. D'autre part, la phase monoclinique n'est pas observée et est remplacée par la phase désordonnée cubique (il apparaît, cependant, une différence entre les valeurs  $r_{3+}/r_{1+}$  aux changements de phase des composés LiTS<sub>2</sub> et NaTS<sub>2</sub>).

\* Pour les ions monovalents K<sup>+</sup>, Rb<sup>+</sup>, Cs<sup>+</sup>, une structure dérivée de celle de NaCl ne devrait théoriquement pas exister puisque

$$r_{\text{cation}}/r_{\text{anion}} \gg 0,7$$

(cf. Introduction, 1ere partie)

Figure 11.14

... ..  
 ... ..  
 ... ..

... ..  
 ... ..

... ..  
 ... ..

... ..

... ..

... ..

... ..

... ..

... ..

... ..

... ..

Figure 11

Quadratique

Monoclinique

Rhombédrique

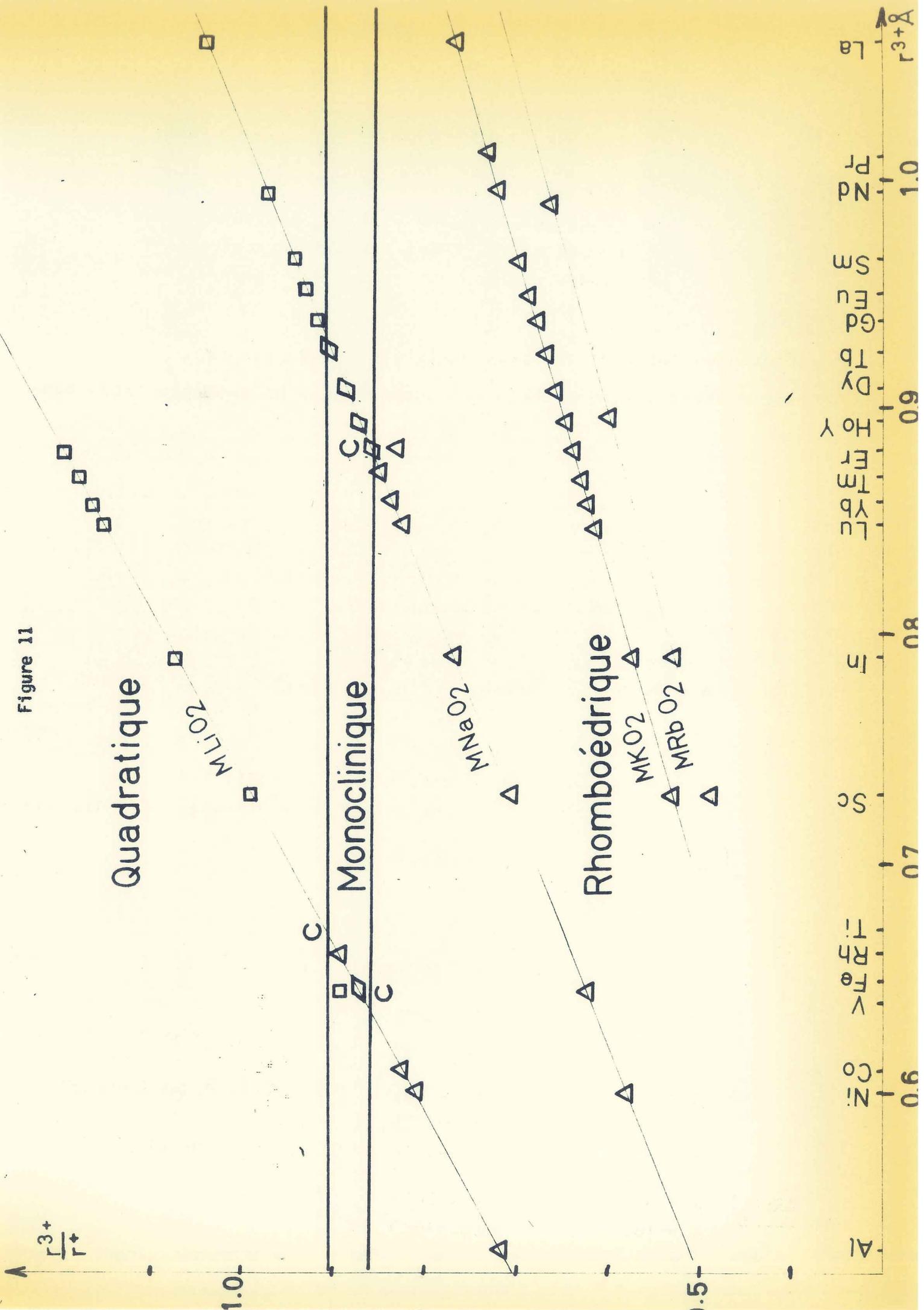


TABLEAU I\*

Structures des composés  $ABSe_2$  ET  $ABSe_2$ EN FONCTION DU RAPPORT  $\frac{r_{3+}}{r_{1+}}$  $(r_{Li^+} = 0,74 \text{ \AA}, r_{Na^+} = 1,02 \text{ \AA}, r_{K^+} = 1,38 \text{ \AA})$ 

	Er	Ho	Dy	Tb	Gd	Eu	Sm	Nd	Pr	La
$r_{3+} \text{ \AA}$	0.88	0.89	0.91	0.92	0.94	0.95	0.96	0.99	1.01	1.06
$\frac{r^T}{r_{Li^+}}$	1.19	1.21	1.22	1.24	1.27	1.28	1.30	1.34	1.37	1.43
TLiS <sub>2</sub>	← $\alpha\text{-NaFeO}_2$ →			← désordonnée →						
$\frac{r^T}{r_{Na^+}}$	0.86	0.87	0.89	0.90	0.92	0.93	0.94	0.97	0.99	1.04
TNaS <sub>2</sub>	← $\alpha\text{-NaFeO}_2$ →							← désordonnée →		
TNaSe <sub>2</sub>	← $\alpha\text{-NaFeO}_2$ →									← dés. →
$\frac{r^T}{r_{K^+}}$	0.63	0.65	0.66	0.67	0.68	0.69	0.70	0.72	0.73	0.77
TKS <sub>2</sub>	← $\alpha\text{-NaFeO}_2$ →									

## \*Références Tableau I

- .TLiS<sub>2</sub> : R. Ballestracci, Bull. Soc. Franç. Min. Crist., 88, 207 (1965)  
 .TKS<sub>2</sub> : Idem.  
 .TNaS<sub>2</sub> : R. Ballestracci et E. F. Bertaut, Soc. Franç. Minér. Crist., 87, 512 (1964)  
 .TNaSe<sub>2</sub> : R. Ballestracci et E. F. Bertaut, Bull. Soc. Franç. Minér. Crist., 88, 136 (1965)

Dans les composés  $\text{NaTSe}_2$  (TABLEAU I), la phase rhomboédrique est encore plus stable, ce qui tendrait à montrer que cette surstructure est d'autant plus stable que l'anion  $2^-$  est plus gros.

Remarques :

La phase désordonnée n'est observée que si le rapport  $r_{3^+}/r_{1^+}$  des rayons ioniques est compris dans le domaine de stabilité de la phase monoclinique ( $\text{FeLiO}_2$ ,  $\text{ErNaO}_2$ ,  $\text{ABS}_2$ ,  $\text{ABSe}_2$  pour  $r_{3^+}/r_{1^+}$  grand). Ceci paraît normal puisque pour ces deux phases, les arrangements locaux sont identiques (cf. Chapitre II).

La courbe donnant la variation de volume moléculaire en fonction du cube du rayon ionique de  $\text{A}^{3+}$  est linéaire (Fig. 8) pour  $\text{ANaO}_2$  et Fig. 22 pour  $\text{ALiO}_2$ ). Aucune variation notable de volume n'accompagne les changements de phases.

Le volume moléculaire s'écarte peu de

$$V_{(\text{ABX}_2)} = \frac{1}{4} (r_{\text{A}^{3+}} + r_{\text{B}^+} + 2r_{\text{X}^-})^3$$

Le paramètre  $a$  de la maille NaCl peut donc être considéré comme égal à la somme des rayons ioniques

$$a_{(\text{NaCl})} = 2r_{\text{X}^-} + r_{\text{A}^{3+}} + r_{\text{B}^+}$$

Discussion de ces résultats :

L'apparition de l'une ou l'autre de ces phases est déterminée par la condition d'énergie interne minimale. Le gain d'énergie lié à l'ordre entre les ions  $\text{A}^{3+}$  et  $\text{B}^+$  n'est pas le même pour tous les types de surstructures. Si l'on considère uniquement l'énergie d'ordre (en supposant que les atomes restent en position idéale), l'un de ces types de structure est le plus stable et tous les composés  $\text{A}^{3+}\text{B}^+\text{X}_2$ , à structure dérivée de celle de NaCl, doivent présenter la même surstructure. Or, il n'en est rien. Les déplacements d'ions jouent donc un rôle important puisqu'ils permettent d'expliquer l'existence de ces trois surstructures. Ces déplacements dépendent de la taille des ions  $\text{A}^{3+}$  par rapport à celle des ions  $\text{B}^+$ ,

la taille de l'anion n'intervient pratiquement pas. Ces trois surstructures sont construites à partir d'octaèdres de type I et II (Fig. 12), centrées sur les ions oxygène (cf. Chapitre II). L'énergie électrostatique, supposée limitée aux interactions entre premiers voisins, est minimale si l'on rapproche le plus possible les anions des cations les plus chargés.

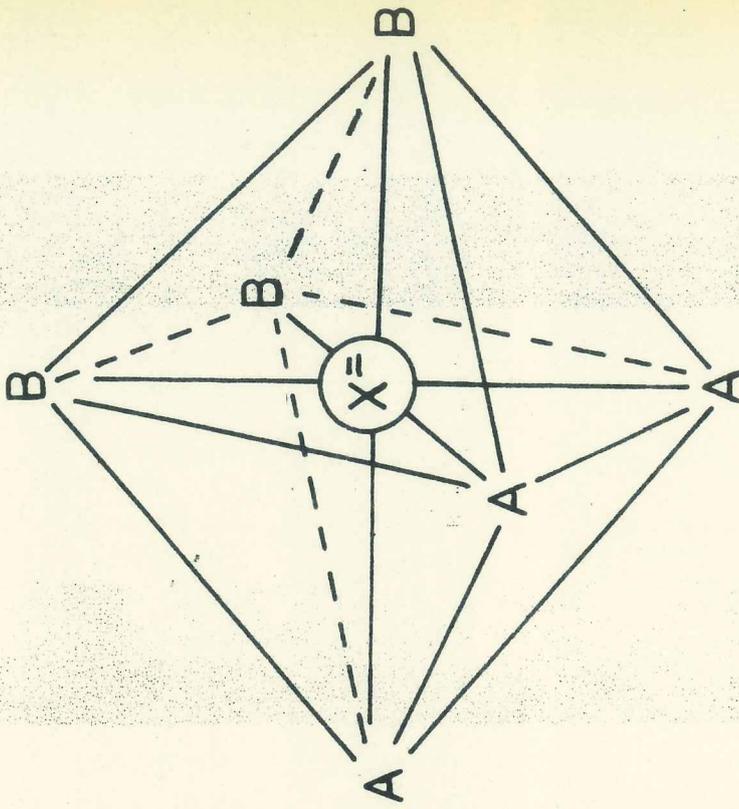
Examinons comment cette condition peut être remplie pour chacune des surstructures. Nous nous intéresserons plus spécialement, en vue du calcul d'énergie interne des trois phases, aux composés  $\text{TNaO}_2$  pour lesquels apparaissent successivement les trois types de surstructures lorsque  $r_{3+}$  varie et nous calculerons le déplacement des ions par rapport à leur position idéale. Nous ferons une approximation de sphères rigides de rayons égaux aux rayons ioniques. La position d'un ion, donc du centre d'une sphère, est alors définie par les contacts avec les sphères voisines.

a) Structure rhomboédrique :

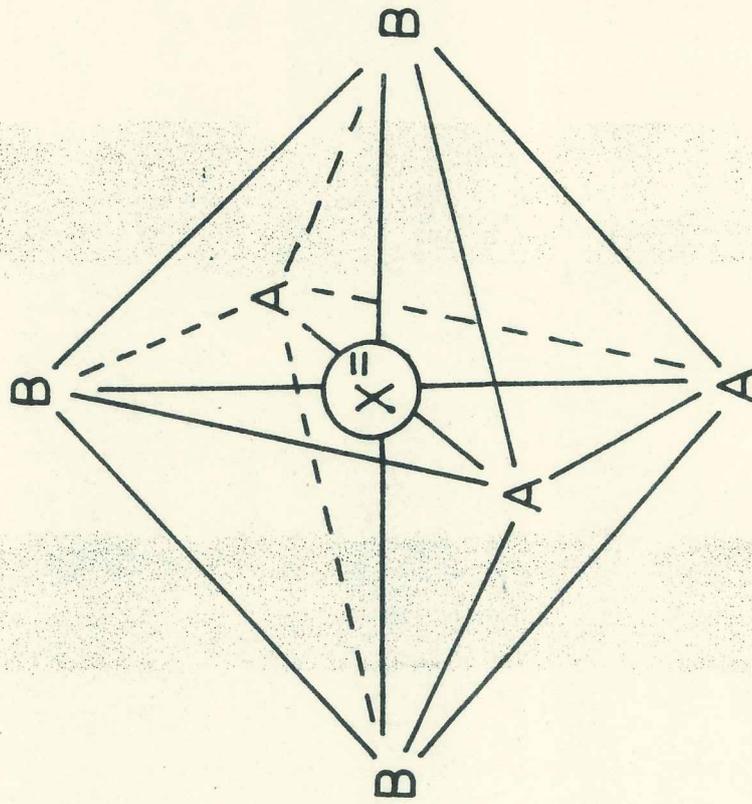
Elle apparaît lorsque le rayon  $r_{3+}$  du cation  $A^{3+}$  est très inférieur au rayon  $r_{1+}$ , l'arrangement qui est formé d'octaèdres II (Fig. 12) est très favorable puisque l'anion  $2^-$  peut se rapprocher des trois ions  $A^{3+}$ .

Il n'apparaît qu'un seul paramètre de position correspondant à un déplacement des plans compacts d'ions oxygène parallèlement à l'axe de symétrie ternaire, la position idéale est située dans le plan équidistant des plans de cations A et B successifs. L'octaèdre, environnant un ion oxygène reste régulier car la déformation rhomboédrique est très faible ( $c_1/a_1 \approx 1$ , cf. TABLEAU VII, Chap. II), mais la position de l'ion  $2^-$ , sur l'axe de symétrie 3, dépend de l'encombrement des ions  $A^{3+}$  et  $B^+$ , dans l'octaèdre. Les déplacements sont faibles.

$$1 = \frac{r_{3+} + r_{1+} + r_{2-}}{2} - (r_{3+} + r_{2-})$$



(II)



(I)

Figure 12

Les deux types d'octaédres de cations existant dans les surstructures de NaCl

si  $l$  est le déplacement d'un ion oxygène sur l'une des diagonales de l'octaèdre. Le déplacement total sur l'axe 3 est  $l\sqrt{3}$ . Il en résulte un paramètre de position,  $\epsilon$ , par rapport à la position idéale au centre de l'octaèdre, tel que :

$$\epsilon = \frac{1}{4} - \frac{r_{3+} + r_{2-}}{2(r_{3+} + r_{1+} + 2r_{2-})}$$

$\epsilon$  étant défini en unité de maille hexagonale  $c_H$  ( $c_H = 2a\sqrt{3}$ ). Expérimentalement, cette relation paraît vérifiée puisque dans

$$\begin{array}{ll} \text{NaFeO}_2 & \epsilon_{\text{exp}} \approx 0,028 & \epsilon_{\text{Cal.}} \approx 0,022 \quad (27) \\ \text{NaInO}_2 & \epsilon_{\text{exp}} \approx 0,007 & \epsilon_{\text{Cal.}} \approx 0,01 \quad (27) \end{array}$$

#### b) Structure quadratique

Elle apparaît lorsque le rayon  $r_{3+}$  est supérieur au rayon  $r_{1+}$ , l'octaèdre II devenant défavorable, vu la taille de l'ion  $A^{3+}$ . La maille n'étant plus cubique, les octaèdres de type I formant la structure sont déformés : en effet  $c_q/2a_q$  est supérieur à 1 (cf. TABLEAU VII, chapitre II). Dans la suite du calcul, nous le fixerons à 1,13 valeur moyenne. Le seul déplacement possible pour l'anion est sur la diagonale dissymétrique  $A^{3+}-X^{2-}-B^{1+}$  qui est d'ailleurs plus longue que les autres. Dans cette direction, l'ion  $2^-$  vient en contact avec le cation trivalent qui l'attire, ce qui permet de relier son paramètre de position au rayon ( $r^{3+}$ ). Dans les deux directions perpendiculaires, il faut admettre que l'ion  $X^-$  n'est plus de révolution puisque l'une au moins des deux diagonales, celle qui correspond à l'ion le plus gros, est trop courte.

Si  $l$  est le déplacement de l'ion  $X^-$  par rapport au centre de l'octaèdre, on a :

$$l = (r_{3+} + r_{2-}) - \frac{c_q}{4}$$

$c_q$  paramètre de la maille quadratique peut s'exprimer en fonction des rayons ioniques des ions puisque

$$a_q^2 \frac{C_q}{2} = (2r_{2-} + r_{3+} + r_{1+})^3$$

si nous prenons

$$\frac{C_q}{2a_q} = 1,13$$

Nous en déduisons

$$C_q = (2r_{2-} + r_{3+} + r_{1+}) 1,13^{2/3} \times 2$$

en unité  $C_q$ , la variation,  $\epsilon$ , du paramètre de position par rapport au paramètre théorique est donnée par :

$$\epsilon = \frac{(r_{3+} + r_{2-})}{2,16(2r_{2-} + r_{3+} + r_{1+})} - \frac{1}{4}$$

c) Structure monoclinique :

Dans cette structure, nous avons montré (cf. Chapitre II) qu'il y avait 50% d'octaèdres I et 50% d'octaèdres II. Elle apparaît pour les ions  $A^{3+}$  de taille intermédiaire, ce qui est observé pour les composés  $ANaO_2$  et  $ALiO_2$ .

Lors de l'étude de cette structure (Chapitre II), nous avons montré que cette maille monoclinique pouvait se déduire de la maille cubique (ou plutôt d'une maille multiple) par une déformation quadratique ( $c/a = 1,06$ ) suivie d'une déformation monoclinique négligeable devant la première.

Pour les anions placés dans un environnement de type I, la détermination du paramètre de position se fera de la même façon que dans la structure quadratique en supposant que l'anion se rapproche de l'ion  $A^{3+}$ . En fonction du paramètre  $a_m$  dans la direction  $\vec{a}$  de la maille monoclinique parallèle à la direction A-X-B de l'octaèdre, la variation du paramètre de position est :

$$\epsilon_1 = \frac{r_{3+} + r_{2-}}{2,08 (r_{3+} + r_{1+} + 2r_{2-})} - \frac{1}{4}$$

Pour les ions oxygène placés dans un environnement de type II, nous avons confondu (cf. Chapitre II) le déplacement suivant l'axe 3 de l'octaèdre avec un déplacement selon la direction  $\vec{c}$  de la maille monoclinique (angle de l'ordre de  $18^\circ$  entre les deux directions), ce qui permet de n'introduire qu'un seul paramètre  $\epsilon_2$ . En prenant comme unité  $C_m$  (paramètre de la maille monoclinique), la valeur de  $\epsilon_2$  est :

$$\sqrt{2}\epsilon_2 = 1 - \frac{2(r_{3+} + r_{2-})}{r_{3+} + r_{1+} + 2r_{2-}}$$

Dans le cas de  $\text{YNaO}_2$ , on obtient pour  $\epsilon_1$  et  $\epsilon_2$ , les valeurs de  $-0,015$  et  $0,02$  respectivement à comparer aux valeurs de  $-0,02$  et  $+0,04$  expérimentales.

### 3°) CALCUL DE LA STABILITE DES DIFFERENTES SURSTRUCTURES :

Nous avons montré que l'apparition de l'une ou l'autre phase dépendait des tailles relatives des cations  $A^{3+}$  et  $B^+$ . Ces tailles interviennent dans les calculs d'énergie électrostatique par l'intermédiaire des paramètres de position, des anions en particulier. Nous allons introduire ces déplacements dans un calcul d'énergie.

L'énergie interne est la somme de plusieurs contributions

1) L'énergie due à l'interaction anion-cation : ce serait l'énergie d'interaction dans la phase supposée totalement désordonnée.

2) L'énergie électrostatique due à l'ordre entre les cations  $3^+$  et  $1^+$ , supposés en positions idéales, indépendante de la taille des ions (proportionnelle cependant, comme la précédente, à  $(V)^{-1/3}$  si  $V$  est le volume moléculaire) et qui devrait donc stabiliser la même phase pour tous les composés.

3) L'énergie liée aux déplacements des ions par rapport à leurs positions dans la structure primitive NaCl.

4) L'énergie de polarisation liée à l'environnement dissymétrique de certains ions, principalement des anions par les cations. On remarque, en particulier, que les anions seront beaucoup plus polarisés (du moins par les premiers voisins) lorsqu'ils sont placés au centre d'un octaèdre II qu'au centre d'un octaèdre I puisque le champ électrique y sera  $\sqrt{3}$  fois plus important. Nous avons supposé que cette énergie ne dépendait pas des paramètres de position puisque les ions restaient très près de leurs positions idéales.

5) L'énergie de répulsion.

La phase stable à 0°K est celle pour laquelle la somme de toutes ces contributions est minimale

Nous allons évaluer successivement les différentes contributions de l'énergie interne.

1) Energie d'interaction coulombienne :

Les énergies 1), 2) et 3) sont calculables simultanément.

a) Méthode de calcul : Les calculs ont été effectués dans l'espace réciproque en utilisant la méthode de Bertaut (<sup>28</sup>). L'énergie électrostatique d'un réseau ionique est donnée par la relation :

$$W_i = \frac{18\pi R^2}{V_m} \sum_{\vec{h}} |F(\vec{h})|^2 \frac{(\sin\beta - \beta\cos\beta)^2}{\beta^8} - \frac{3}{5R} \sum_j q_j^2 \quad (1)$$

dans laquelle  $\vec{h}$  est un vecteur de l'espace réciproque.

$F(\vec{h})$  "facteur de structure" est la transformée de Fourier du réseau des charges

$$F(h) = \sum_{\substack{\text{ions} \\ \text{maille}}} q_i \exp(2i\pi\vec{h} \cdot \vec{r}_i)$$

si  $q_i$  est la charge de l'ion  $i$  situé en  $\vec{r}_i$ ,

$V_m$  le volume de la maille, et

$R$  un rayon fictif des ions choisi de telle façon que ceux-ci ne s'interpénètrent pas. La valeur  $R = 0,5 \text{ \AA}$  a été choisie.

$$\beta = 2\pi R h.$$

Le dernier terme de (I) est la self-énergie des ions.

Les déterminations de l'énergie  $W_i$  en fonction des paramètres de position ont été faites à l'ordinateur, en limitant dans (1) la valeur de  $\beta$  à 6, soit une précision de l'ordre de 0,5% (<sup>29</sup>). L'erreur est pratiquement la même et de même sens pour l'énergie des 3 phases ; l'erreur sur les différences d'énergie est donc inférieure à 0,005  $W_i$ . Nous avons introduit environ 300 réflexions indépendantes dans le calcul.

Connaissant l'énergie électrostatique en fonction du paramètre de position, et celui-ci en fonction du rayon  $r^{3+}$  (nous ne nous intéressons qu'aux composés  $TNaO_2$ ), on obtient donc l'énergie électrostatique en fonction de  $r^{3+}$  si l'on a, au préalable, corrigé les valeurs données par le calcul des variations de volume reliées à  $(r^{3+} + r^{1+} + 2r^{2-})^3$ .

## 2) ENERGIE DE POLARISATION

Nous avons, uniquement, tenu compte de la polarisation des anions, les cations étant, en général, beaucoup moins polarisables.

Le gain d'énergie entraîné par la polarisation est

$$1/2 \sum_i q_i V_i$$

dans laquelle  $V_i$  est le potentiel créé par les dipôles oxygène,  $\vec{P}_{(\text{oxy.})}$ , sur l'ion  $i$  de charge  $q_i$ .

Cette relation est équivalente à :

$$-1/2 \sum \vec{P}_{(\text{oxy.})} \cdot \vec{E}_{c(\text{oxy.})}$$

dans laquelle  $E_{c(\text{oxy.})}$  représente le champ créé par les charges des cations sur l'oxygène.

En réalité, la valeur d'un dipôle est influencée par les autres dipôles et

$$\vec{P}_{(\text{oxy})} = A\vec{P}(u) = \alpha_e(\vec{E}_c + A\vec{E}_d)$$

$\vec{P}(u)$  : dipôle unité ( $P(u) = 1$  électron . Å) placé en chaque position d'un ion oxygène,  $AP(u)$  est la valeur du dipôle  $P$  réel.

$\alpha_e$  est la polarisabilité électronique de l'ion oxygène  
( $\alpha_e = 2,4 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3$ ) (30)

$\vec{E}_d$  est le champ créé par ces dipôles placés sur les ions oxygène.

Des potentiels calculés à l'ordinateur par la méthode d'EVJEN (<sup>30</sup>), ont été déduites les valeurs de  $E_c$ ,  $E_d$  et de l'énergie de polarisation, supposée indépendante des paramètres de position mais variant en  $V^{-4/3}$  avec le volume moléculaire (<sup>31</sup>).

### 3) ENERGIE DE REPULSION

Il est très difficile de la calculer. Sa valeur n'est cependant que de l'ordre de 10% de l'énergie  $W_i$  (<sup>30</sup>). De plus, les coefficients de compacité sont les mêmes pour toutes les structures (il n'apparaît pas de changement de volume aux changements de phase) et les ions gardent le même environnement (octaédrique). Les variations de l'énergie de répulsion sont sans doute très faibles.

### 4) RESULTATS

Les énergies des différentes surstructures en fonction des paramètres de position ont été calculées pour le même volume moléculaire (celui de  $\text{TmNaO}_2$ ) et corrigées ensuite des variations de ce dernier.

Avec le signe adopté pour les énergies calculées, une phase est d'autant plus stable que son énergie est plus grande.

Dans le cas de paramètres de position idéaux, et pour un volume moléculaire égal à celui de  $\text{TmNaO}_2$ , les valeurs des différentes contributions de l'énergie sont :

- Energie électrostatique coulombienne ( $-W_i$ )

Dans l'hypothèse d'un désordre complet et d'une maille cubique, celle-ci est de 1965 Kcal/mole.

Cette énergie est commune à toutes les surstructures. Pour obtenir l'énergie de chacune d'elles, on doit ajouter les contributions dues à l'ordre entre les ions  $\text{B}^{3+}$  et  $\text{A}^{1+}$ , différentes selon l'arrangement, et les contributions liées à la déformation de maille.

A la valeur de 1965 Kcal/mole, déjà obtenue, s'ajoute :  
 190 Kcal/mole dans le cas d'une surstructure quadratique type  $\text{FeLiO}_2$  (avec  $c/2a = 1,13$ ),  
 130 Kcal/mole dans le cas de la surstructure rhomboédrique (et de la structure cubique isométrique),  
 165 Kcal/mole dans le cas de la surstructure monoclinique (déformation de maille de  $\text{ErNaO}_2$ ).

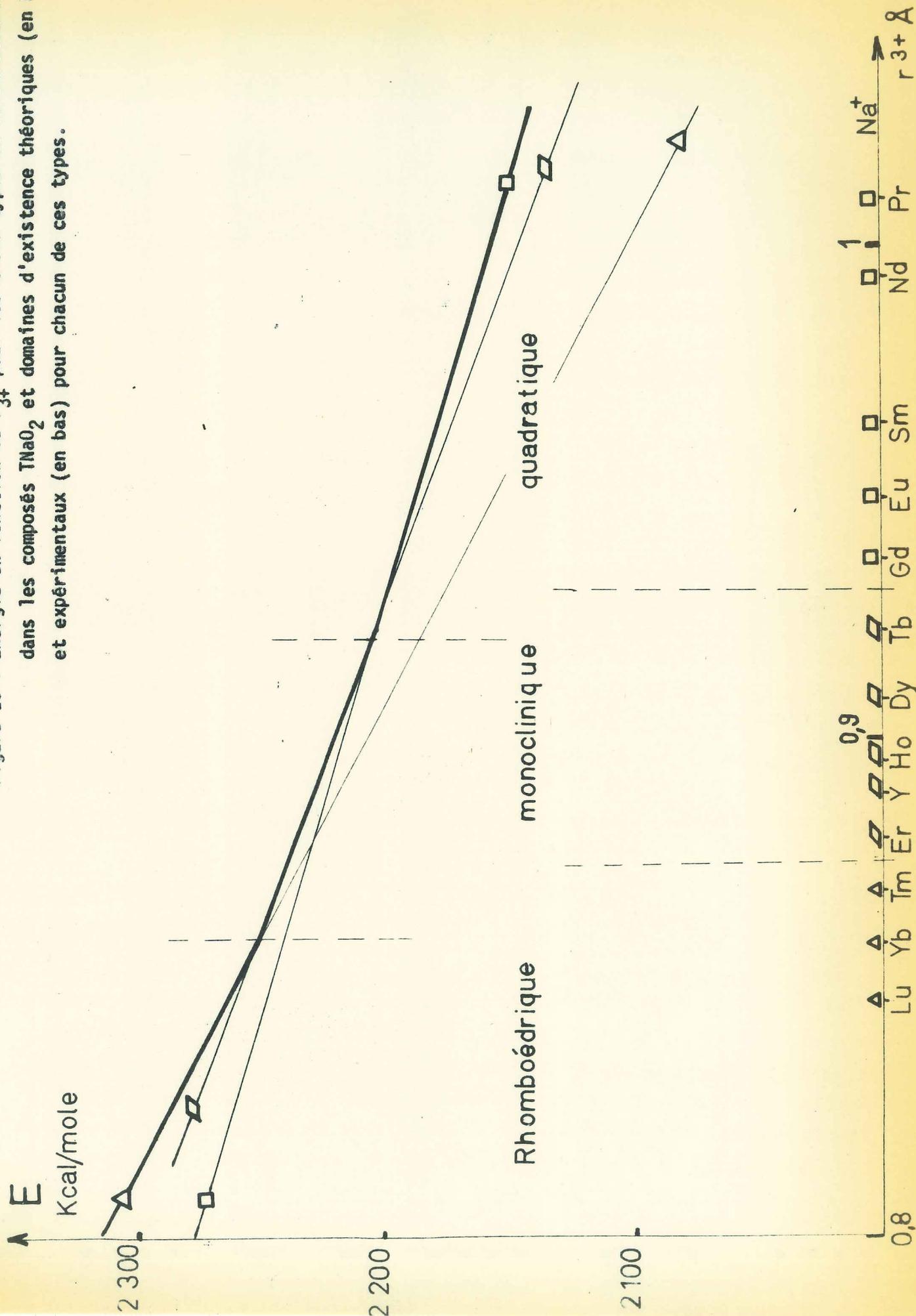
L'énergie d'ordre favorise donc la phase quadratique.

- Energie de polarisation : toujours pour le même volume moléculaire, les gains apportés par la création de dipôles sont de :  
 31 Kcal/mole pour la structure quadratique,  
 70 Kcal/mole pour la structure rhomboédrique, et  
 80 Kcal/mole pour la troisième (dans cette dernière, les interactions dipôles-dipôles n'ont pu être introduites dans le calcul. Nous avons supposé qu'elles étaient égales à la moyenne entre les 2 structures extrêmes).

On remarque que, dans les 2 dernières structures, l'ion oxygène, placé dans des octaèdres de type II (Fig. 12), est beaucoup plus polarisé. Le fait que le gain d'énergie soit plus important dans la structure monoclinique est sans doute lié à l'action des voisins plus éloignés.

Sur la figure 13, nous avons reporté les variations de l'énergie interne des 3 types de surstructures en fonction du rayon de l'ion  $\text{A}^{3+}$  pour les composés  $\text{TNaO}_2$ . On remarque que la variation  $\Delta W/\Delta r_{3+}$  de l'énergie en fonction du rayon  $r_{3+}$  est d'autant plus importante que la structure est constituée par une plus grande proportion d'octaèdres II.

Figure 13 : Energie en fonction de  $r_{3+}$  pour les trois types de surstructures dans les composés  $TNaO_2$  et domaines d'existence théoriques (en haut) et expérimentaux (en bas) pour chacun de ces types.



Pour  $r_{3+} < 0,87$ , la structure rhomboédrique a l'énergie la plus favorable. Pour  $r_{3+} > 0,93 \text{ \AA}$ , c'est la structure quadratique type  $\text{FeLiO}_2$ , et, entre les deux, la structure monoclinique.

On retrouve donc par le calcul la succession des phases en fonction du rayon  $r_{3+}$  de l'ion  $A^{3+}$ , décelée expérimentalement.

Nous avons également reporté sur la figure 13 les limites expérimentales des 3 phases pour les composés  $\text{TNaO}_2$ . L'accord avec les limites théoriques est excellent, et les zones de stabilité des différentes surstructures se recouvrent très bien.

Même si l'accord observé n'était dû qu'au hasard, la séquence

structure quadratique  $r_{3+}$  grand ( $r_{3+}/r_{1+}$  grand)  
 structure rhomboédrique pour  $r_{3+}$  petit ( $r_{3+}/r_{1+}$  petit)

subsisterait, quelles que soient les hypothèses et les méthodes de calcul, les différences d'énergie entre ces deux phases étant importantes. Par contre, l'apparition d'une troisième phase, liée à la valeur absolue des énergies calculées (dans le calcul effectué, il suffit d'une erreur de 10Kcal/mole sur 2000 Kcal/mole pour que la phase monoclinique n'apparaisse pas (cf. Fig. 13)), dépend beaucoup plus des hypothèses. L'accord avec l'expérience montre d'ailleurs la validité de nos approximations et hypothèses : interaction totalement ionique, sphères compactes, énergie de répulsion constante quel que soit le type de structure.

Le calcul effectué dans le cas des composés  $T^{3+}\text{NaO}_2$  est aussi applicable à tous les composés  $A^{3+}B^{1+}X_2^{2-}$ .

Dans le cas des sulfures, l'anion  $S^{2-}$  est beaucoup plus polarisable que l'anion  $O^{2-}$  ( $\alpha_e S^{2-} = 5,5 \times 10^{-24} \text{ cm}^3$ ) <sup>(30)</sup> et bien que les distances interioniques soient plus grandes que dans les composés  $A^{3+}B^{1+}O_2$ , l'énergie de polarisation est plus importante et favorise, là encore, les phases rhomboédrique et monoclinique. On retrouve expérimentalement ce résultat puisque la phase rhomboédrique des composés  $T^{3+}\text{Na}^+\text{S}_2$  est encore stable si  $r_{3+}$  est égal à 0,95 Å,

limite au dessus de laquelle apparaît la phase cubique désordonnée (analogue à la phase monoclinique (cf. Chap. II).

Dans le cas des séléniures et des tellures, seule la forme rhomboédrique est observée. Les ions  $\text{Se}^{2-}$  et  $\text{Te}^{2-}$  sont plus polarisables que  $\text{S}^{2-}$  ( $^{30}$ ) ( $\alpha_e \text{Se}^{2-} = 10^{-23} \text{cm}^3$  ;  $\alpha_e \text{Te}^{2-} = 9 \cdot 10^{-24} \text{cm}^3$ ).

Si l'on se réfère à la figure 13, on voit qu'une variation du rayon  $r_{3+}$  de 0,01 Å entraîne une variation d'énergie entre deux phases successives de 3 Kcal/mole environ. Un traitement thermique ne peut apporter plus de 2 Kcal/mole environ. Il ne pourra donc apparaître de composés dimorphes que pour des rayons d'ions bien définis et très près des points de concours des droites  $W(r^{3+})$ . On peut expliquer ainsi le fait qu'il existe très peu de composés dimorphes (cf. Chap. II).

$\text{FeLiO}_2$  : structure quadratique et monoclinique (et désordonnée)

et  $\text{ErNaO}_2$  : structure rhomboédrique et monoclinique.

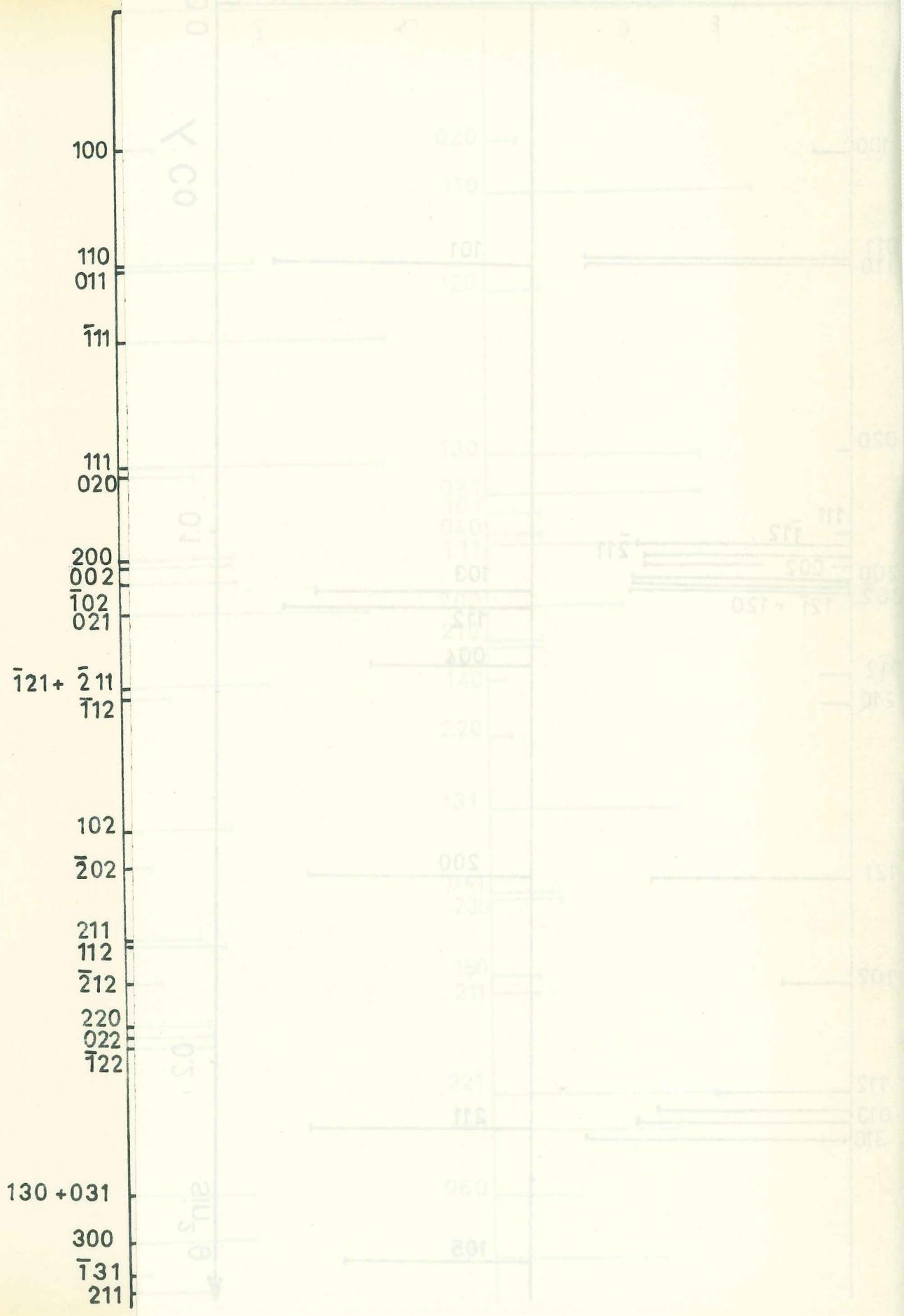
o  
o      o

## I N T R O D U C T I O N

Nous avons signalé au début de ce mémoire que nous avons obtenu les composés de formule  $T\text{LiO}_2$  quel que soit l'ion  $T^{3+}$ . Le graphique (Fig. 14) schématise les diagrammes de diffraction des rayons-X pour les composés  $T\text{LiO}_2$  cristallisant dans les quatre types de structures  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$ . Les diagrammes  $\alpha$ ,  $\gamma$  et  $\delta$  sont très différents, ce qui permet de penser que les réseaux cristallins correspondants, ne se déduisent pas les uns des autres par une simple déformation.

Si le rayon de  $T^{3+}$  est supérieur à celui de  $\text{Dy}^{3+}$ , la structure dérivée de celle de  $\gamma\text{-FeLiO}_2$  n'est probablement pas stable car le rapport  $r_{T^{3+}}/r_{\text{Li}^+}$  est trop grand. Nous pouvons donc supposer que les modifications structurales, pour les composés  $T\text{LiO}_2$  de structure différente de  $\text{NaCl}$ , sont liées également à la valeur  $r_{T^{3+}}/r_{\text{Li}^+}$ .

Le calcul du rapport  $r_{T^{3+}}/r_{\text{O}^{2-}}$  montre que le voisinage VI, bien que possible n'est pas favorable pour  $\text{La}^{3+}$  ( $r_{\text{La}^{3+}}/r_{\text{O}^{2-}} = 0,75$ ). la coordinence des ions  $T^{3+}$  est habituellement supérieure à VI principalement pour les terres cériques. Aussi est-il possible de prévoir que des changements de structure pourront être accompagnés d'une augmentation de la coordinence.



## C H A P I T R E V

### ETUDE DE LA PHASE $\gamma$ DES COMPOSES $TLiO_2$

Nous avons obtenu sous cette forme cristalline les composés suivants :

$SmLiO_2$ ,  $EuLiO_2$ ,  $GdLiO_2$  (<sup>35</sup>) et  $TbLiO_2$ .

Pour le composé  $TbLiO_2$ , nous avons utilisé la méthode de préparation de SEVOST'YANOVA (<sup>36</sup>)\*.

#### PARTIE EXPERIMENTALE :

La préparation de ces composés a été exposée au début de ce mémoire. Notons que trois préparations de  $EuLiO_2$  ont été conduites simultanément à partir d'un mélange de  $Eu_2O_3$  et de  $xCO_3Li_2$  ( $x = 1$  ;  $x = 3$  ;  $x = 7$ ). Aucune variation de paramètres cristallins n'a été décelée.

Les études cristallographiques ont été faites par la diffraction des rayons X et celle des neutrons sur des échantillons de poudre. Les microcristaux qui se présentaient sous forme de plaquettes avaient tendance à s'orienter. Nous pensons avoir éliminé cette cause d'erreur en mélangeant la poudre à un diluant organique. Ce mélange, broyé, est utilisé pour l'étude par rayons-X.

\* HOPPE a signalé (<sup>37</sup>) qu'il avait obtenu le composé  $TbLiO_2$  sous la forme  $\beta$ - $TbLiO_2$ . Ses conditions expérimentales étaient différentes des nôtres.

TABLEAU I

Paramètres de mailles et volumes moléculaires des composés  $\gamma$ -T<sub>1</sub>LiO<sub>2</sub>  
*a, b, c, exprimés en Å, v en Å<sup>3</sup>*

$\gamma$ -T <sub>1</sub> LiO <sub>2</sub>	a	b	c	v
Sm	5,34 <sub>5</sub>	11,4 <sub>5</sub>	3,48 <sub>5</sub>	53,3
Eu	5,33 <sub>7</sub>	11,4 <sub>1</sub>	3,48	52,9
Gd	5,32 <sub>6</sub>	11,3 <sub>4</sub>	3,4 <sub>5</sub>	52,9
Tb	5,31	11,2 <sub>8</sub>	3,4 <sub>2</sub>	51,2

TABLEAU II

Diagramme de poudres de  $\gamma$ -T<sub>1</sub>LiO<sub>2</sub> (T = Gd)

h k l	sin <sup>2</sup> $\theta$ <sub>Obs.</sub>	sin <sup>2</sup> $\theta$ <sub>Cal.</sub>	I <sub>Obs.</sub>	h k l	sin <sup>2</sup> $\theta$ <sub>Obs.</sub>	sin <sup>2</sup> $\theta$ <sub>Cal.</sub>	I <sub>Obs.</sub>
0 2 0	0,02453	0,02488	f	1 6 1	} 0,32163	0,32011	M
1 1 0	0,03464	0,03447	FF	1 2 2		0,32264	
1 2 0	0,05293	0,05313	f	3 0 1		0,32163	
1 3 0	0,08378	0,08423	F	3 1 1	0,32858	0,32783	m
0 2 1	0,09244	0,09225	F	2 5 1	0,33353	0,33587	m
1 0 1	0,09573	0,09562	m	2 6 0	0,33763	0,33700	
0 4 0	0,09990	0,09952	M	1 7 0		0,34303	
1 1 1	0,10147	0,10174	F	3 2 1		0,34651	
2 0 0	0,11280	0,11300	M	1 3 2	} 0,35460	0,35374	M
2 1 0	0,11959	0,11922	m	3 4 0		0,35416	
1 2 1	0,1209	0,12050	m	0 4 2	0,37020	0,36915	
1 4 0	0,12758	0,12798	ff	3 3 1	0,37842	0,37661	
2 2 0	0,13731	0,13788	f	2 0 2	0,38370	0,38251	
1 3 1	0,15144	0,15160	M	1 4 2	} 0,39903	0,39720	
0 4 1	0,16706	0,16689	m	0 8 0		0,39990	
2 3 0	0,16874	0,16900	m	2 6 1	} 0,40503	0,40437	
1 5 0	0,18398	0,18375	m	2 2 2		0,40739	
2 1 1	0,18600	0,18659	m	3 5 0		0,40976	
1 4 1	-	0,19514		1 7 1		0,41040	
2 2 1	0,20540	0,20525	FF	3 4 1	0,42180	0,42153	
2 4 0	0,21249	0,21290	F	1 8 0	} 0,42740	0,42725	
0 6 0	0,22402	0,22402	M	2 7 0		0,42778	
2 3 1	0,23613	0,23637	F	2 3 2	0,43999	0,43749	
1 6 0	} 0,25753	0,25217	F	4 0 0	0,45210	0,45200	
1 5 1		0,25079			1 5 2	-	0,45325
3 1 0	0,26026	0,26046	m	4 1 0	} 0,45840	0,45820	
2 5 0	0,26836	0,26850	m	0 8 1		0,45735	
0 0 2	0,26951	0,26951	m	3 5 1	} 0,46861	0,47713	
2 4 1	0,27927	0,27989	m	4 2 0		0,47688	
3 2 0	0,27886	0,27914	m	3 6 0	0,47950	0,47828	
0 6 1	0,29186	0,29139	m	2 4 2	} 0,48560	0,48202	
1 1 2	0,30342	0,30273		1 8 1		0,48452	
3 3 0	0,30906	0,31024					

Techniques expérimentales : chambre de Guinier (périmètre 360 mm) ; radiation monochromatique  $K\alpha_1$  du cobalt.

## INDEXATION ET MAILLES DES COMPOSES :

Les clichés de rayons-X présentaient de grandes analogies avec celui du diaspore  $\alpha\text{-AlOOH}$  (<sup>38</sup>), ce qui nous a suggéré une indexation orthorhombique qui a été, effectivement, possible. Les règles d'extinctions :

$$0\ k\ l : k = 2n+1$$

$$h\ 0\ l : l = 2n+1$$

sont les mêmes que pour le diaspore. Elles conduisent au groupe d'espace Pbnm, en supposant que la structure est centrosymétrique. Le TABLEAU I résume les paramètres de mailles. Les valeurs obtenues sont en accord avec celles trouvées par BLASSE pour  $\text{GdLiO}_2$  (<sup>39</sup>) et par BARNIGHAUSEN (<sup>40</sup>) pour  $\text{EuLiO}_2$ . Le TABLEAU II fournit un exemple d'indexation.

### Confirmation de la formule chimique :

Le spectre d'infra-rouge effectué sur  $\text{EuLiO}_2$  a montré que le composé était exempt de groupement  $\text{OH}^-$  mais contenait des traces de  $\text{CO}_3^{=}$ . La préparation du composé avait été faite avec un léger excès (10%) de carbonate de lithium, ce qui peut expliquer la présence de groupements carbonates (sous forme de  $\text{CO}_3\text{Li}_2$ , non détecté aux rayons X).

Le volume de la maille du composé  $\text{TbLiO}_2$  est de  $204 \text{ \AA}^3$  ; or le volume de  $\text{Tb}_2\text{O}_3$  ajouté à celui de  $\text{Li}_2\text{O}$  est de  $102 \text{ \AA}^3$ , ce qui laisse prévoir qu'il y a quatre groupements formulaires  $\text{TbLiO}_2$  par maille.

### STRUCTURE (41)

#### 1°) Recherche préliminaire :

Les paramètres cristallins  $a$ ,  $b$ ,  $c$  des composés  $\gamma\text{-TLiO}_2$  sont comparables à ceux de  $\text{SrZnO}_2$  (<sup>27</sup>) ( $a_1 = 5,8 \text{ \AA}$  ;  $b_1 = 3,35 \text{ \AA}$  ;  $c_1 = 11,37 \text{ \AA}$  ; groupe spatial Pnma). On remarque que  $b_1$  est de l'ordre



Du fait de la petite dimension du paramètre  $c$ , tous les atomes ne peuvent être qu'en position  $(4c)$ .

$$\pm (x, y, 1/4 ; 1/2-x, 1/2+y, 1/4).$$

Nous avons donc  $2 \times 4$  paramètres de position à déterminer.

#### a) Etude par rayons X

Pour déterminer la position de la terre rare, nous avons utilisé la méthode classique de l'atome lourd en supposant que T occupait une position voisine de celle de Al dans le diasprose (<sup>38</sup>).

$$x = 0,045 ; y = 0,856 ; z = 1/4$$

Cette méthode consiste à effectuer soit une projection de Fourier, soit une section de Fourier en affectant aux facteurs de structure observés, le signe correspondant à la seule contribution de l'atome lourd. Ceci permet de mieux localiser cet atome et de situer les autres dans la maille.

Il a été possible de localiser approximativement les deux positions des ions oxygène en effectuant une section de Fourier dans le plan ( $z = 1/4$ ). Les paramètres déterminés sont les suivants :

$$\begin{array}{ll} \text{T} & : x = 0,05 \quad y = 0,86_5 \\ \text{O}_I & : x = 0,3 \quad y = 0,7 \\ \text{O}_{II} & : x = 3/4 \quad y = 0,02 \end{array}$$

Un premier affinement des paramètres a été entrepris conduisant à un facteur de véracité de l'ordre de 20%. Arrivé à ce stade de connaissance de la structure, nous en avons poursuivi l'étude aux neutrons.

#### b) Etude par diffraction neutronique

Dans le cas des composés  $\text{TLiO}_2$ , il est particulièrement intéressant d'utiliser la diffraction neutronique pour localiser

la position des atomes, les facteurs de diffusion des différents éléments étant :

$$b_{Tb} = 0,76 ; b_O = 0,58 ; b_{Li} = -0,19 \quad (1)$$

Nous avons effectué une section de Fourier ( $\omega = 1/4$ ) en donnant aux facteurs de structure observée ( $F_{obs.}$ ) le signe de  $b_{Tb}A_{Tb} + b_O(A_{O_I} + A_{O_{II}})^*$  qui ne diffère d'ailleurs pas du signe de  $A_{Tb}$  pour la plupart des raies, afin de mieux localiser les ions oxygène et d'essayer de déterminer la position des ions  $Li^+$ .

N.B. Pour éviter l'effet de sommation finie (62 termes), nous avons multiplié  $F_{obs.}$  par le terme correctif  $1 - \sin^2\theta / \sin^2\theta_{Max}$   $\theta$  étant l'angle de diffraction correspondant à l'observation ;  $\theta_{Max}$  l'angle maximal de diffraction.

La section de Fourier a été effectuée avec le calculateur CAE 510.

Nous avons obtenu les paramètres suivants :

Tb x = 0,04	$O_I$ x = 0,30	$O_{II}$ x = 0,75	Li x = 0,42
y = 0,86	y = 0,70	y = 0,015	y = 0,06

Nous avons alors effectué, par la méthode des moindres carrés, un affinement des paramètres à partir des intensités données par les rayons X et par les neutrons. Le facteur de véracité a convergé. Le TABLEAU III donne les paramètres de positions. Le TABLEAU IV permet de comparer les intensités observées aux intensités calculées.

La position de Li n'est pas déterminée avec précision. Les distances interatomiques (T-T) ; (T-O) calculées avec ces paramètres sont acceptables; par contre une distance (Li-Li) de même qu'une distance (Li-O) sont trop courtes. (Li-Li = 2,3 Å ; Li-O = 1,74 Å)

---

\* A : partie géométrique du facteur de structure

TABLEAU III  
*Positions atomiques\**  
*Groupe spatial Pbnm*

	x	y	z	T
Tb	0,043	0,859	1/4	0,4
	$\sigma = 0,003$	$\sigma = 0,002$		
O <sub>I</sub>	0,321	0,706	1/4	0,4
	$\sigma = 0,008$	$\sigma = 0,003$		
O <sub>II</sub>	0,753	0,023	1/4	0,4
	$\sigma = 0,006$	$\sigma = 0,003$		
Li	0,43	0,06	1/4	0,4
	$\sigma = 0,02$	$\sigma = 0,01$		

\* paramètres utilisés dans le calcul des intensités  $pF_{cal.}^2$ , tableau IV a

Avec les paramètres de position de Li :

$$x = 0,43 ; y = 0,08 ; z = 1/4 \quad ;$$

les plus courtes distances Li-Li et Li-O sont respectivement de 2,6 Å et 1,82 Å, ce qui est acceptable. Il n'y a pas de changement notable dans le calcul des intensités (cf. TABLEAU IV b)

#### d) Discussion

Nous avons cherché si les ions pouvaient occuper la position (4a) du groupe spatial  $Pbn2_1$ .

La position des atomes est alors

$$\pm (x, y, z ; 1/2-x, 1/2+y, z)$$

TABLEAU IV

*Diffraction neutronique*

*Comparaison des intensités observées et calculées  
pour différentes positions de Li<sup>+</sup>*

(a) *valeurs obtenues après affinement de paramètres  
dans le groupe Pbnm (tableau III)*

(c) *après affinement dans le groupe Pbn2<sub>1</sub> (tableau V)*

(b) *paramètres Li : x = 0,43 ; y = 0,08 ; z = 1/4*

	(a) pF <sub>Cbs.</sub> <sup>2</sup>	(a) pF <sub>Calc.</sub> <sup>2</sup>	(b) pF <sub>Calc.</sub> <sup>2</sup>	(c) pF <sub>Calc.</sub> <sup>2</sup>
0 2 0	0,1	1,5	1,1	1,1
1 1 0	34	30,7	29,8	30,7
1 2 0	2	1,2	1,5	1,4
1 3 0	36	35,5	41,4	38,7
0 2 1	11	9,9	11,4	11,7
1 0 1	-	0,3	0,3	0,5
0 4 0	1	0,0	0,5	0,8
1 1 1	11	8,7	7,6	9,2
2 0 0	11	5,4	5,1	4,8
2 1 0	1	1,9	2,4	2,4
1 2 1	141	148,6	145,5	147,5
1 4 0	45	37,3	37,2	34,8
2 2 0	8	13,4	11,8	10,8
1 3 1	12	15,5	14,5	18,2
0 4 1	1	0,5	0,3	0,7
2 3 0	6,5	8,7	7,8	8,0
1 5 0		0,0	0,4	0,3
2 1 1	} 36	{ 27,2	27,0	20,7
1 4 1	20	23,9	20,0	18,9
2 2 1	140	141,4	144,9	135
2 4 0	81	95,6	87,3	94,2
0 6 0	29,5	28,6	32,4	31,7
2 3 1	45	50,1	57,4	58,6
1 5 1		100,4	87,4	89,0
1 6 0	} 121	{ 2,2	3,4	4,2
3 1 0	-	2,4	2,0	0,9
2 5 0		19,6	16,6	16,6
0 0 2	} 141	{ 90,5	90,5	104,7
2 4 1	7	2,3	3,0	6,1
3 2 0	11	18,9	20,9	22,0
0 6 1	117	135	156,7	151
1 1 2	48,5	57,3	55,5	44,7
3 3 0	0,1	0,1	0,3	1,4
3 0 1		40,5	39,9	39,5
1 6 1	148	3,3	2,2	6,0
3 1 1		101,8	102,3	108,6
	R =	13 %	15 %	13 %

$z$  étant, dans ce cas, voisin de  $1/4$ .

Par un affinement mixte (rayons X, neutrons), nous avons vérifié que la valeur  $z = 0,25$  était la meilleure pour Tb, O<sub>I</sub> et O<sub>II</sub>. Par contre, nous avons trouvé une position possible du lithium pour laquelle le facteur de véracité pour la diffraction neutronique est de 13%. Les paramètres de position du TABLEAU V rendent le facteur de véracité minimal, les distances (Li-Li) et (Li-O) étant plausibles. Le TABLEAU IV permet de comparer les intensités observées à celles calculées (TABLEAU IV, colonne c). Les différences que l'on peut noter dans les calculs d'intensité d'une même raie sont faibles et de l'ordre de grandeur de la précision des mesures ; nous ne retiendrons donc pas les valeurs du TABLEAU V puisqu'il n'a pas été possible de prouver par d'autres mesures physiques, que cette structure n'était pas centrosymétrique. Du point de vue structural, il n'y a aucune différence notable entre ces modèles.

TABLEAU V  
Positions atomiques\*  
Groupe spatial  $Pbn2_1$

	x	y	z
Tb	0,042	0,859	0,25
	$\sigma = 0,0015$	$\sigma = 0,003$	
O <sub>I</sub>	0,319	0,708	0,25
	$\sigma = 0,008$	$\sigma = 0,003$	
O <sub>II</sub>	0,758	0,021	0,25
	$\sigma = 0,007$	$\sigma = 0,003$	
Li	0,42	0,08	0,35
	$\sigma = 0,03$	$\sigma = 0,01$	$\sigma = 0,02$

\* Paramètres utilisés dans le calcul des intensités :  
 $pF_{cal}^2$ . Tableau IVc

Le TABLEAU VII permet de comparer les intensités observées par la diffraction des rayons X et celle des neutrons aux intensités calculées avec les paramètres de position que nous avons retenus (TABLEAU VI). Les distances interatomiques sont résumées dans le TABLEAU VIII.

TABLEAU VI  
*Paramètres de positions TbLiO<sub>2</sub>*

	x	y	z
Tb	0,043	0,859	1/4
O <sub>I</sub>	0,32 <sub>1</sub>	0,70 <sub>6</sub>	1/4
O <sub>II</sub>	0,75 <sub>3</sub>	0,02 <sub>3</sub>	1/4
Li	0,43	0,08	1/4

5°) Description de la structure :

La figure 15a représente la projection côtée de la structure selon l'axe (001). Nous avons noté sur la figure 15b les distances interatomiques. Les anions premiers voisins forment autour de l'ion T<sup>3+</sup> un octaèdre, autour de Li<sup>+</sup> un tétraèdre. Les voisinages des ions O<sub>I</sub> et O<sub>II</sub> sont différents. O<sub>II</sub> est au centre d'un octaèdre formé par les cations (analogue à celui entourant un ion O<sup>=</sup> dans la structure type α-NaFeO<sub>2</sub>) alors que O<sub>I</sub> est entouré d'un tétraèdre de cations (Fig. 15c). La règle d'électroneutralité est vérifiée pour O<sub>II</sub>:  $\frac{3 \times 3}{6} + \frac{1 \times 2}{4} = 2$  ;

pour O<sub>I</sub> :  $\frac{3 \times 3}{6} + \frac{1}{4} = 1,75$  ; si on ne tient compte que des plus proches voisins. Mais les distances O<sub>I</sub>-T sont trouvées plus courtes que la moyenne habituellement admise. Les études de luminescence de Madame BLANCHARD laissent prévoir que ces composés présentent des liaisons à caractère partiellement covalent (<sup>42</sup>), ce qui expliquerait les résultats que nous avons obtenus.

TABLEAU VI

Paramètres de positions TbLiO<sub>2</sub>

	x	y	z
Tb	0,043	0,859	1/4
O <sub>I</sub>	0,32 <sub>1</sub>	0,70 <sub>6</sub>	1/4
O <sub>II</sub>	0,75 <sub>3</sub>	0,02 <sub>3</sub>	1/4
Li	0,43	0,08	1/4

TABLEAU VII

Intensités observées et calculées

Rayons X : λ = 1,544 Å

Neutrons : λ = 1,155 Å

	pF <sup>2</sup> <sub>Obs.</sub>	pF <sup>2</sup> <sub>Calc.</sub>	F <sub>Obs.</sub>	F <sub>Calc.</sub>	pF <sup>2</sup> <sub>Obs.</sub>	pF <sup>2</sup> <sub>Calc.</sub>	F <sub>Obs.</sub>	F <sub>Calc.</sub>
0 2 0	2	2	32	31	0,1	1,1		0,7
1 1 0	44	53,6	105	115	34	29,8	2,9	2,7
1 2 0	7	6,2	42	40	2	1,5	0,75	0,6
1 3 0	91,5	97,6	150	156	36	41,4	3,0	3,2
0 2 1	111	80	166	141	11	11,4	1,6	1,7
1 0 1	8,5	8,6	46	46	-	0,3		0,3
0 4 0	19,5	32,2	100	127	1	0,5	0,75	0,5
1 1 1	96	112,7	109	119	11	7,6	1,15	1,0
2 0 0	23	22,8	107	107	11	5,1	2,35	1,6
2 1 0	11	10,5	52	51	1	2,4	0,5	0,8
1 2 1	15,5	17,8	44	47	141	145	4,1	4,3
1 4 0	2	0,5	22	12	45	37,2	3,3	3,1
2 2 0	2	4,7	23	34	8	11,8	1,4	1,7
1 3 1	51	53,5	80	82	12	14,5	1,25	1,35
0 4 1	13	13,9	57	59	1	0,3	0,5	0,3
2 3 0	13	11,1	57	53	6,5	7,8	1,3	1,4
1 5 0		3		28		0,4		0,3
2 1 1	16	17,9		47	36	27		1,8
1 4 1	21	16,7	51	46	20	20,0	1,55	1,6
2 2 1	133	139	129	132	140	145	4,2	4,3
2 4 0	68,5	74,6	131	137	81	87,3	4,5	4,6
0 6 0	11,5	15,5	76	88	29,5	32,4	3,8	4,0
2 3 1	45	45,0	75	75	45	57,4	2,3	2,7
1 5 1		129,9				87,4		3,1
1 6 0	151	4,4			121	3,4		0,9
3 1 0	-	12			-	2,0	0,2	0,7
2 5 0		17,7				19,6		2,0
0 0 2	60	60,5			141	90,5		6,7
2 4 1					7	3,0	0,95	0,6
3 2 0					11	21	1,7	2,3
0 6 1					117	157		
1 1 2					48,5	56		
3 3 0					0,1	0,3		
3 0 1						40		
1 6 1					148	2,2		
3 1 1						102		

R = 15 %

R' = 9 %

R = 15 %

R' = 11 %

$$R = \frac{\sum |pF_{Obs.}^2 - pF_{Calc.}^2|}{\sum pF^2}$$

$$R' = \frac{\sum |F_{Obs.} - F_{Calc.}|}{\sum F}$$

TABLEAU VIII  
Distances interatomiques exprimées en Å

Tb-O	{	2,27	}	Tb-O <sub>I</sub>
		2,20		
		2,20		
	{	2,41	}	Tb-O <sub>II</sub>
		2,42		
		2,42		

moyenne : 2,32

Tb<sup>VI</sup>-O = 2,32\*

Tb-Tb	{	3,42	}	(x2)
		3,64		(x2)
		4,00		(x4)

Li-Li	{	2,6	}	(x2)
		3,42		(x2)
		4,6		(x4)

Li-O	{	2,1	}	Li-O <sub>I</sub>
		2,3		
	{	2,3	}	Li-O <sub>II</sub>
		1,8		

moyenne : 2,1

Li<sup>IV</sup>-O = 1,99\*

Tb-Li	{	3,11	}	(x2)
		3,15		
		3,23		
		3,35		(x2)

O <sub>I</sub> -O <sub>I</sub>	> 3,1
O <sub>I</sub> -O <sub>II</sub>	> 3,0
O <sub>II</sub> -O <sub>II</sub>	> 3,4

\*Distances minimales calculées (18).



Figure 1

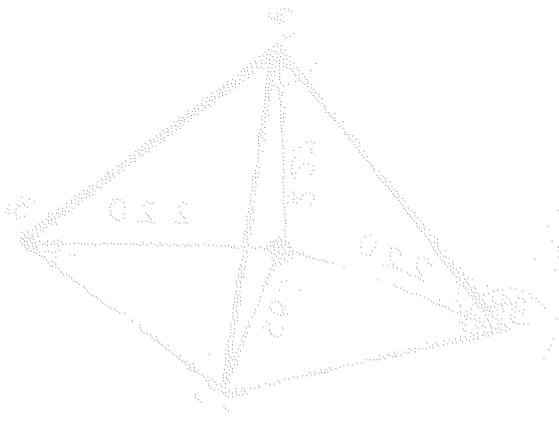
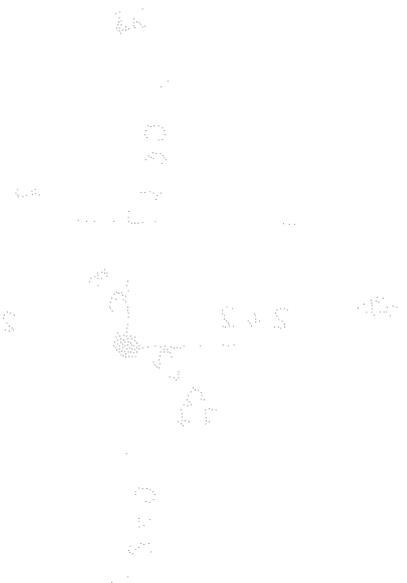


Figure 2

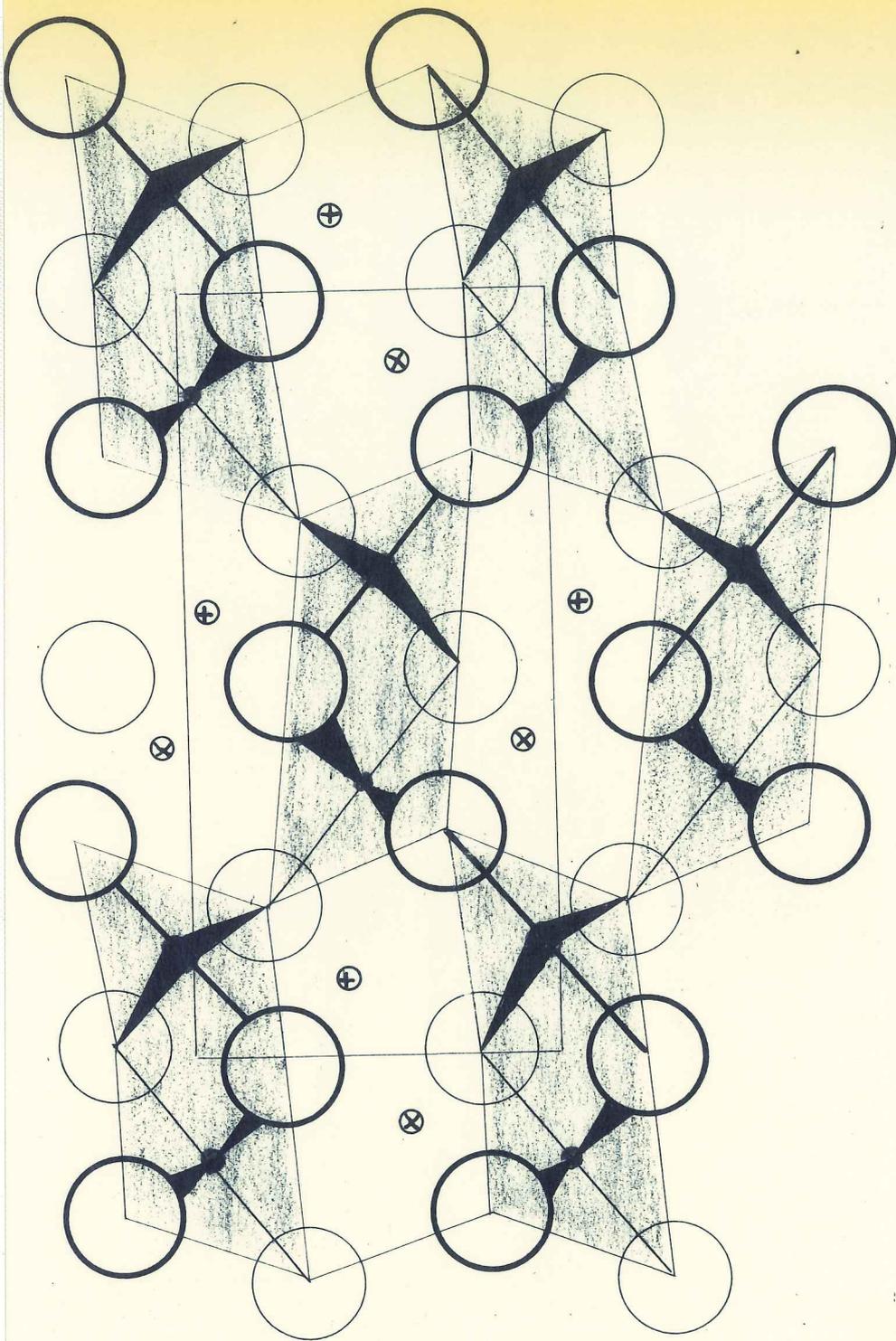
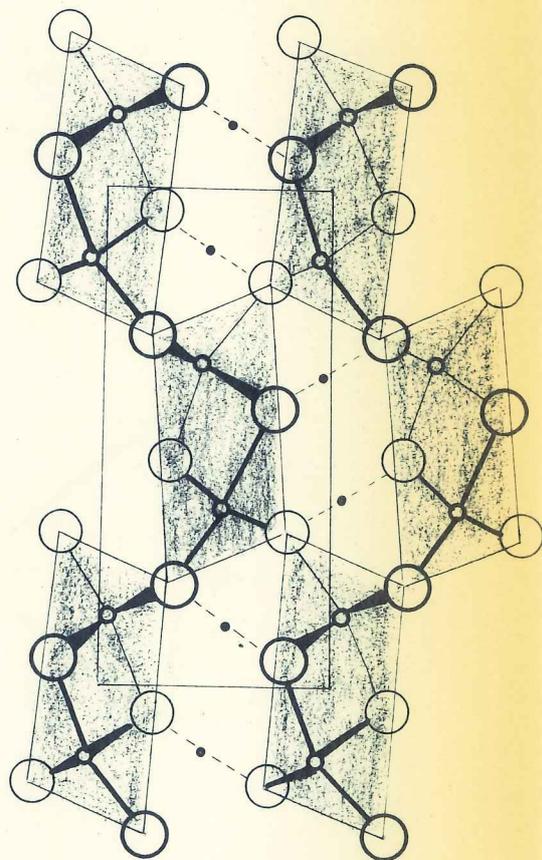
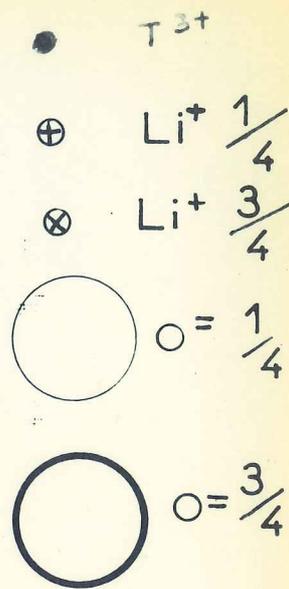


Figure 16 : Chaînes d'octaèdres dans la structure  $\gamma$ -TliO<sub>2</sub> et la structure diaspore.



Il est intéressant de comparer cette structure à celle du diaspore. Dans ces deux structures, suivant l'axe  $(100)$ , les ions oxygène sont dans des plans A, de cote voisine de  $1/4$ , et des plans B, de cote voisine de  $3/4$ ; l'enchaînement respectif de ces plans constitue un empilement hexagonal qui est de type presque compact pour le diaspore alors qu'il est déformé dans le cas de la structure  $T\text{LiO}_2$ . Les cations trivalents occupent la moitié des octaèdres formés par l'empilement. Examinons l'enchaînement des octaèdres (d'ions  $\text{O}^{2-}$ ) centré sur les cations trivalents.

Soit un octaèdre centré sur  $\text{T}^{3+}$  en position  $x, y, 1/4$ ; il a en commun :

une arête avec l'octaèdre centré sur	$(x, y, 5/4)$
"                    "          "	$(x, y, 5/4)$
"                    "          "	$(\bar{x}, \bar{y}, 1/4)$
un sommet                    "	$(x-1/2, y+1/2, 3/4)$
"                    "          "	$(x+1/2, y+1/2, 3/4)$

L'ensemble de tous les octaèdres constitue des doubles chaînes reliées entre elles, comme l'indique la figure 16. Ceci constitue la charpente : elle est la même pour les deux structures. A maille égale, la charpente  $T\text{LiO}_2$  pourrait être superposée à celle de  $\text{AlOOH}$  après une symétrie par rapport au plan  $(001)$ . Ceci provient du fait qu'au début de l'étude de la structure de  $T\text{LiO}_2$ , nous avons donné arbitrairement à  $x_T$  le signe de  $x_{\text{Al}} = +(0,05)$ .

Dans les canaux, les ions  $\text{Li}^+$  sont localisés dans des tétraèdres formés par les ions  $\text{O}^{2-}$ . Les liaisons Hydrogène resserrent les chaînes (1) et (2) dans la structure diaspore.

## RECHERCHE D'UN ORDRE MAGNETIQUE DES IONS TERRE RARE A TRES

### BASSE TEMPERATURE

Le diagramme de diffraction neutronique enregistré à  $1.6^\circ\text{K}$  est identique à celui effectué à la température ambiante ; aucune déformation du fond continu n'est apparue, ce qui permet de penser qu'aucun ordre magnétique ne serait susceptible de s'établir à plus basse température.

Nous comparerons les différentes structures des composés  $T\text{LiO}_2$  dans le dernier chapitre de la deuxième partie. Notons, cependant que l'empilement des ions  $\text{O}^{2-}$  est de type hexagonal (A,B,A,B...) alors qu'il est de type cubique (A,B,C, A,B,C..) dans les structures dérivées de celle de NaCl.

Trois des quatre composés  $T\text{LiO}_2$ , connus sous la forme  $\gamma$  sont dimorphes à la pression ambiante. Cette forme cristalline  $\gamma$  apparait comme une structure de transition.



## C H A P I T R E VI

### ETUDE DE LA PHASE ( $\delta$ ) DES COMPOSES $T\text{LiO}_2$

Nous avons obtenu sous cette forme  $\delta$ , les composés suivants (<sup>44</sup>) :

La  $\text{LiO}_2$  ;  $\text{PrLiO}_2$  ;  $\text{NdLiO}_2$  ;  $\text{SmLiO}_2$  ;

qui avaient été préparés à la pression ordinaire par l'action du carbonate de lithium sur l'oxyde de terre rare à haute température. Nous avons montré que d'autres composés  $T\text{LiO}_2$  pouvaient présenter cette structure à très haute pression (<sup>45</sup>) (cf. 3<sup>o</sup> Partie).  $\text{EuLiO}_2$ , que nous avons obtenu sous la forme  $\gamma$  peut aussi exister sous la phase  $\delta$ . BARNIGHAUSEN en a identifié les raies de diffraction (<sup>43</sup>).

#### I - INDEXATION DES RAIES DE DIFFRACTION ET MAILLES DES COMPOSES

La diffraction par les rayons X permet de conclure que tous ces composés sont isotypes.

Le TABLEAU I reproduit le dépouillement d'un diagramme de poudre effectué à la radiation  $K\alpha$  du cobalt. Les règles d'extinction sont les suivantes :

$$\begin{array}{ll} 0\ k\ 0 & k = 2n+1 \\ h\ 0\ 1 & l = 2n+1 \end{array}$$

Elles conduisent au groupe spatial le plus probable  $P2_1/c$ .

TABLEAU I

*Indexation des raies de diffraction pour SmLiO<sub>2</sub> :  
étude par rayons X ( $\lambda$ Co) (chambre de Guinier)*

h k l	$\sin^2\theta_{\text{Obs.}}$	$\sin^2\theta_{\text{Cal.}}$	$I_{\text{Obs.}}$	h k l	$\sin^2\theta_{\text{Obs.}}$	$\sin^2\theta_{\text{Cal.}}$	$I_{\text{Obs.}}$
1 0 1	0,02583	0,02594	f	$\bar{2}$ 1 2	0,18432	0,18435	f
1 1 0	0,04772	0,04802	m	2 2 0	0,19183	0,19206	M
0 1 1	0,04833	0,04855	m	0 2 2	0,19460	0,19424	M
$\bar{1}$ 1 1	0,06248	0,06264	F	$\bar{2}$ 2 1		0,19493	
1 1 1	0,08597	0,08633	F	$\bar{1}$ 2 2	0,19631	0,19644	M
0 2 0	0,08818	0,08829	m	1 3 0	0,22476	0,22476	M
2 0 0	0,10389	0,10377	m	0 3 1		0,22512	
0 2 2	0,10573	0,10589	m	3 0 0	0,23319	0,23348	M
$\bar{1}$ 0 2	0,10815	0,10814	m	$\bar{1}$ 3 1	0,23949	0,23922	fff
0 2 1	0,11474	0,11474	F	2 1 1	0,24211	0,24223	M
1 2 0		0,11419		1 2 2	-	0,24398	0
2 1 0	-	0,12563	0	$\bar{3}$ 1 1	0,24661	0,24660	f
0 1 2	0,12843	0,12797	0	$\bar{1}$ 1 3	-	0,25076	0
$\bar{2}$ 1 1		0,12867	F	3 1 0	0,25600	0,25569	fff
$\bar{1}$ 2 1		0,12885		2 0 2	0,25683	0,25721	m
$\bar{1}$ 1 2	0,12939	0,13022	f	0 1 3	0,26027	0,26030	m
1 2 1	0,15267	0,15255	fff	1 3 1	0,26219	0,26295	ff
1 0 2	0,15551	0,15553	m	3 0 2	0,26635	0,26835	m
$\bar{2}$ 0 2	0,16285	0,16228	fff	$\bar{3}$ 1 2	-	0,29050	0
2 1 1	0,17694	0,17601	f	$\bar{2}$ 1 3	0,29226	0,26305	m
1 1 2	0,17760	0,17760	m				

TABLEAU II

*Paramètres cristallins des différents composés isotypes*

	$\delta$ -SmLiO <sub>2</sub>	NdLiO <sub>2</sub>	PrLiO <sub>2</sub>	LaLiO <sub>2</sub>
a (Å)	5,704	5,77	5,83	5,88
b (Å)	6,024	6,09	6,14	6,22
c (Å)	5,647	5,72	5,76	5,84
$\beta$	103°03'	103°07'	102°53'	102°32'
V (Å <sup>3</sup> )	199	195	200	203
d g/cm <sup>3</sup>	6,64	6,20	5,95	5,67

La maille élémentaire et le volume correspondant, pour les différents composés, sont résumés dans le TABLEAU II.

Le volume de la maille, de l'ordre de  $200 \text{ \AA}^3$ , permet de supposer qu'elle contient quatre groupements formulaires  $\text{TLiO}_2$ . La densité  $d_\delta$  de  $\text{SmLiO}_2$  (6,64) est supérieure à celle de la phase orthorhombique  $\gamma$  ( $d_\gamma = 5,88$ ) (cf. 3<sup>o</sup> partie).

## II - STRUCTURE

Dans la littérature, nous n'avons pas trouvé de composés susceptibles d'avoir une structure analogue. La structure de l'oxyde de zirconium, dont la phase haute température est isotype de la fluorine, peut présenter plusieurs déformations (<sup>46</sup>) (<sup>47</sup>) l'une d'elles a la symétrie monoclinique : les paramètres cristallins sont alors voisins de ceux de  $\delta\text{-TLiO}_2$ . L'analogie bien que faible, nous a aidés à déterminer et interpréter la structure (<sup>48</sup>).

### Détermination des paramètres de position des ions :

Dans le groupe spatial  $P2_1/c$ , si les atomes sont en position générale  $4c$

$$\pm (x, y, z ; x, 1/2-y, 1/2+z)$$

il y aura  $4 \times 3$  paramètres de position à déterminer à partir de 40 observations. Nous ne pouvons donc pas espérer avoir beaucoup de précision dans la détermination de la structure.

La position de l'atome lourd a été, d'abord, localisée approximativement en supposant que les extinctions fortuites :  $\bar{2} 0 2$  ;  $2 1 0$  ;  $1 2 2$  ;  $\bar{1} 1 3$  étaient dues à la contribution nulle de T dans le facteur de structure correspondant. La raie  $0 2 1$  est forte tandis que la  $0 2 0$  est faible. Cela permet d'attribuer aux paramètres de position les valeurs

$$x = 0,2 ; y = 0,07 ; z = 0,3$$

(la position de Zr dans  $ZrO_2$  est  $x = 0,27$  ;  $y = 0,04$  ;  $z = 0,21$ ). Les distances (T-T) sont de l'ordre de 3 Å. Nous avons fait un premier affinement des paramètres de T en faisant abstraction des autres atomes. L'affinement n'ayant pas divergé (le facteur de véracité R a varié de 0,35 à 0,33), nous avons alors cherché à déterminer la position des ions oxygène.

L'atome de terre rare occupant une position voisine de celle de Zr, nous avons essayé de donner aux ions oxygène de  $TLiO_2$ , les positions de ceux de  $ZrO_2$ . Le facteur de véracité a varié de 0,30 à 0,25 au cours de 4 itérations, ce qui était insuffisant, les distances terre-rare oxygène n'étant pas vraisemblables.

Etant donné que la forme  $\delta$  peut être considérée (cf. 3<sup>o</sup> partie) comme une forme "haute pression" de  $TLiO_2$ , nous pouvons faire l'hypothèse que la coordinence de T est plus grande que VI (celle de T dans la forme  $\gamma$ ) car il est admis qu'une augmentation de la coordinence accompagne, en général, un changement de structure favorisé par l'action d'une forte pression. Nous avons fait plusieurs séries d'affinement en donnant aux paramètres de position des ions oxygène, différentes valeurs correspondant à des environnements possibles pour la terre rare (coordinence VI, VII, VIII) et des distances (T-O) acceptables ; ces essais ont conduit aux valeurs suivantes qui ont été retenues :

$$\begin{array}{l} O_I \quad x = -0,11 ; y = 0,27 ; z = 0,48 \\ O_{II} \quad x = 0,46 ; y = 0,15 ; z = 0,72 \end{array}$$

ce qui correspond à une coordinence VII pour l'ion terre rare.

Nous avons alors cherché quelle pouvait être la position de l'ion  $Li^+$  par des considérations stériques. Les positions particulières du groupe  $P2_1/c$  :  $2a$  ;  $2c$  ;  $2d$  ; ont dû être éliminées, les distances (T-Li) étant trop courtes, seule, la position  $2b$

pouvait convenir mais il n'y aurait alors que deux Li par maille\* ce qui serait en contradiction avec la formule supposée  $T\text{LiO}_2$ . Nous avons donc retenu la position 4e :

$$x = 0,67 ; y = 0,10 ; z = 0,15$$

Après avoir effectué un dernier affinement, nous avons retenu les valeurs de paramètres de position indiquées dans le TABLEAU III pour lesquelles les distances interatomiques sont vraisemblables. Le TABLEAU IV permet de comparer les intensités calculées et observées, l'accord est satisfaisant.

TABLEAU III  
Positions atomiques 4e  
Groupe spatial  $P2_1/c$

	x	y	z
Sm	0,199	0,067	0,303
	$\sigma = 0,003$	$\sigma = 0,003$	$\sigma = 0,004$
$O_I$	-0,11	0,27	0,48
	$\sigma = 0,02$	$\sigma = 0,02$	$\sigma = 0,03$
$O_{II}$	0,46	0,15	0,72
	$\sigma = 0,03$	$\sigma = 0,03$	0,03
Li	0,67	0,10	0,15

---

\* Le spectre d'infra-rouge effectué sur  $Nd\text{LiO}_2$  n'a pas permis de mettre en évidence les bandes d'absorption caractéristiques des groupements  $\text{OH}^-$ , par contre celles correspondant aux groupements  $\text{CO}_3^-$  étaient présentes mais très faibles. Le composé  $Nd\text{LiO}_2$  avait été préparé avec un excès de  $\text{CO}_3\text{Li}_2$ . Il est difficile d'éliminer complètement cet excès après réaction, ce qui explique la présence des traces de  $\text{CO}_3^-$ .

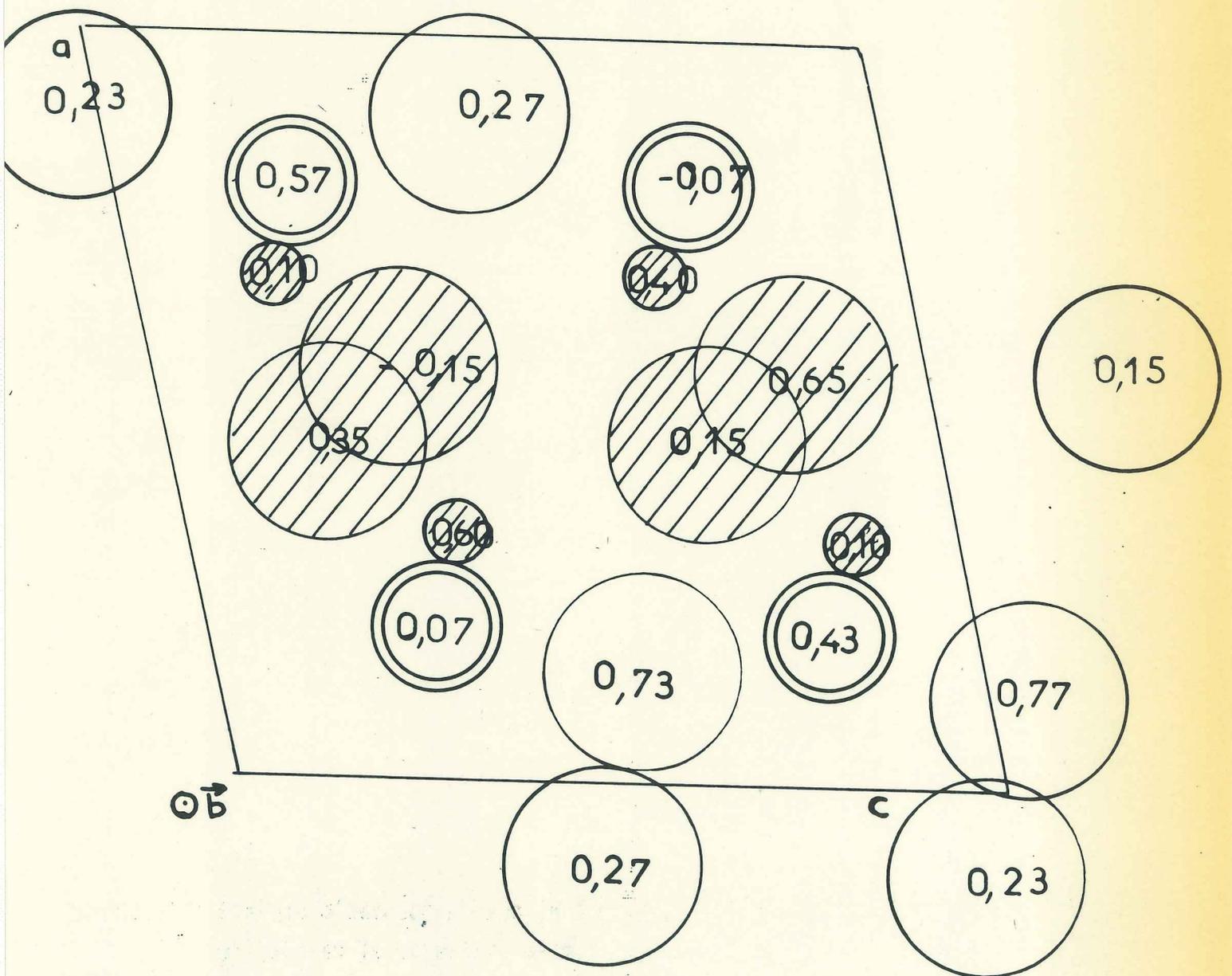
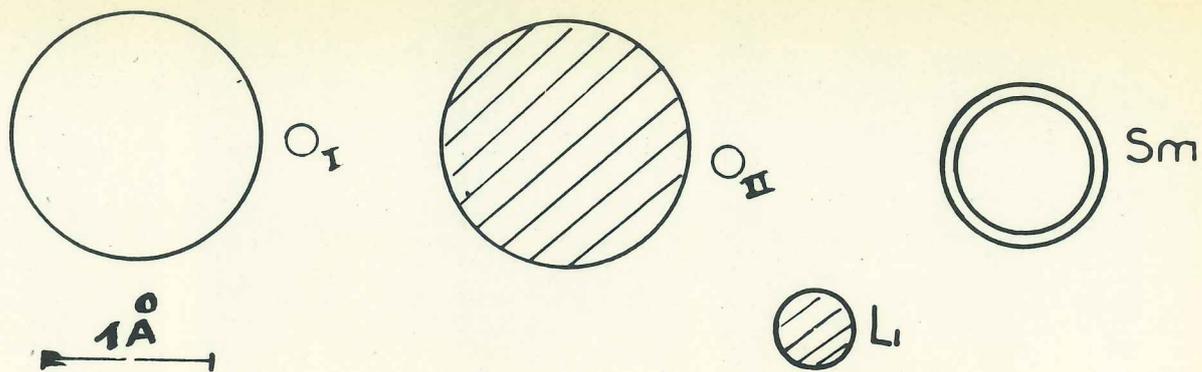


Figure 17 : Projection orthogonale de la structure de  $\delta\text{-SmLiO}_2$  dans le plan  $(010)$



01  
 02  
 03  
 04  
 05  
 06  
 07  
 08  
 09  
 10  
 11  
 12  
 13  
 14  
 15  
 16  
 17  
 18  
 19  
 20  
 21  
 22  
 23  
 24  
 25  
 26  
 27  
 28  
 29  
 30  
 31  
 32  
 33  
 34  
 35  
 36  
 37  
 38  
 39  
 40  
 41  
 42  
 43  
 44  
 45  
 46  
 47  
 48  
 49  
 50  
 51  
 52  
 53  
 54  
 55  
 56  
 57  
 58  
 59  
 60  
 61  
 62  
 63  
 64  
 65  
 66  
 67  
 68  
 69  
 70  
 71  
 72  
 73  
 74  
 75  
 76  
 77  
 78  
 79  
 80  
 81  
 82  
 83  
 84  
 85  
 86  
 87  
 88  
 89  
 90  
 91  
 92  
 93  
 94  
 95  
 96  
 97  
 98  
 99  
 100

This diagram illustrates the relationships between various nodes, with arrows indicating the direction of flow or connection. The nodes are labeled with alphanumeric codes, and some are circled. The diagram is oriented vertically on the page.

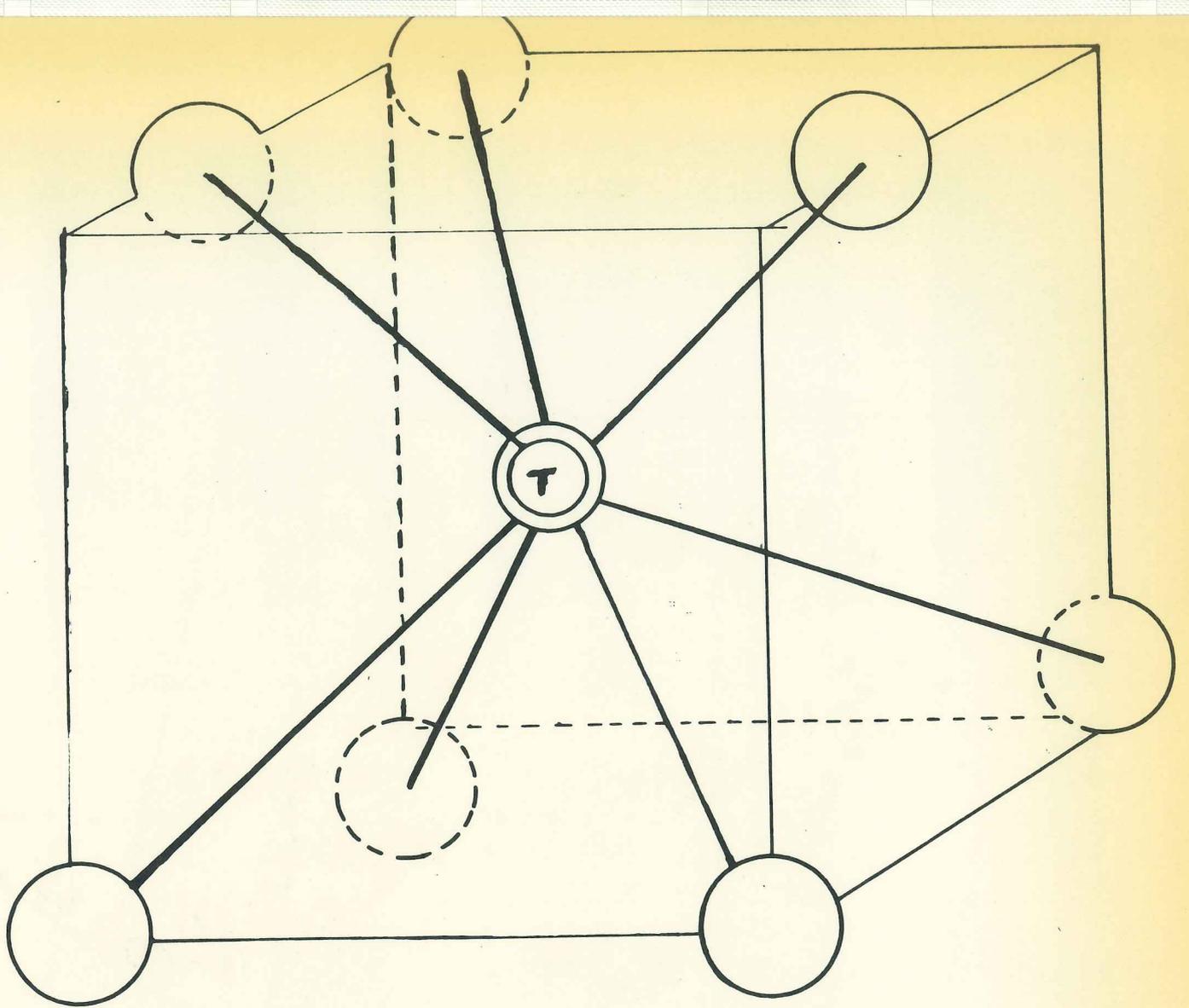


Figure 19 : Polyèdres d'anions centrés sur les cations  $T^{3+}$  et  $Li^+$

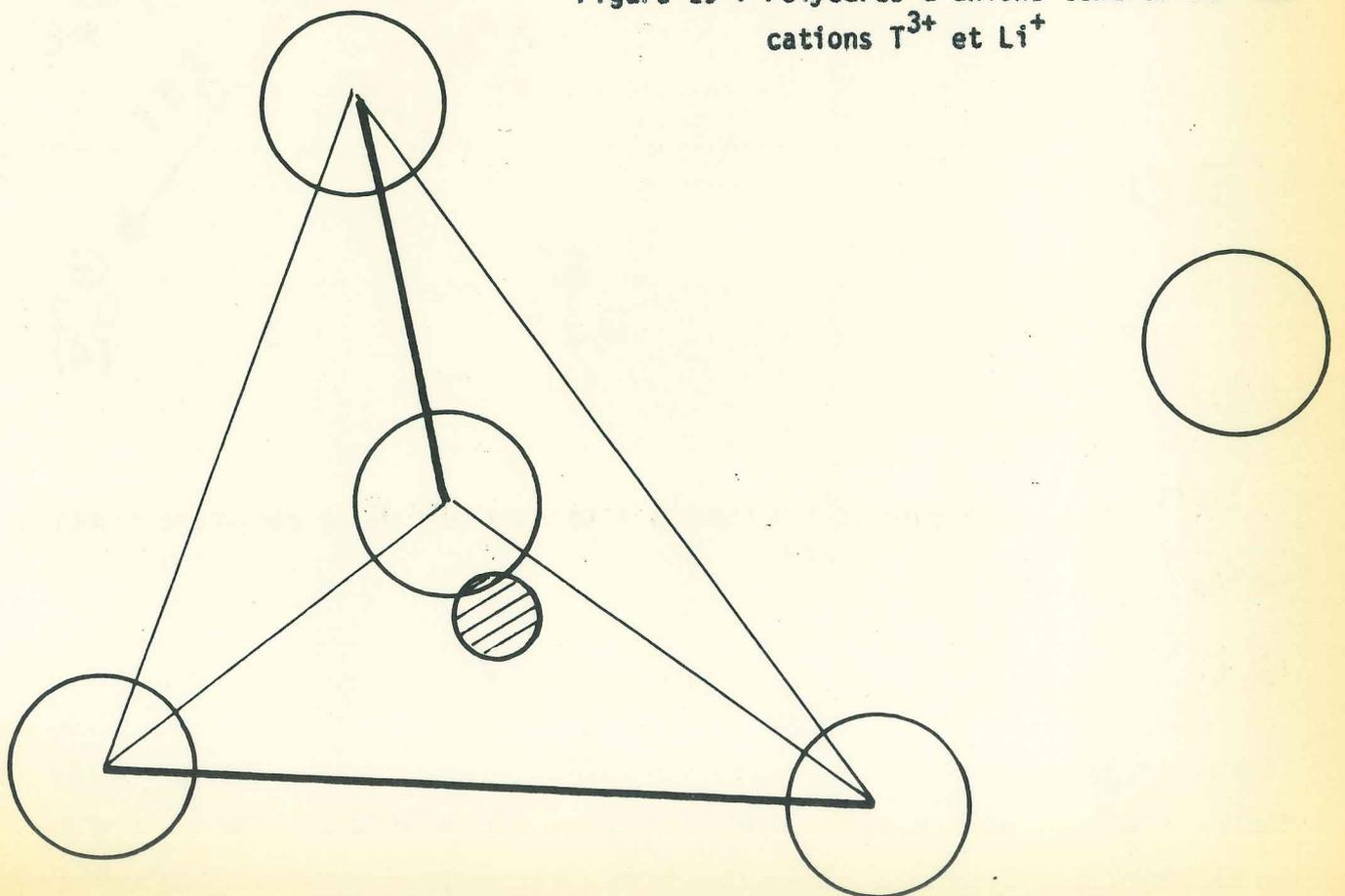


TABLEAU IV  
 $\delta\text{-SmLiO}_2$   
 Dépouillement du diagramme de rayons X

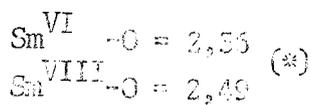
	$P^2_{\text{Obs.}}$	$P^2_{\text{Cal.}}$	$F_{\text{Obs.}}$	$F_{\text{Cal.}}$
1 0 0	0,9	0,6	73	54
1 1 0	} 1,70	1,4	72	58
0 1 1		1,2	72	54
$\bar{1}$ 1 1	7,0	7,2	144	134
1 1 1	7,6	9,7	151	156
0 2 0	1,4	1,7	93	92
2 0 0	4,0	3,0	155	122
0 0 2	4,0	4,0	155	141
$\bar{1}$ 0 2	2,1	2,4	120	109
0 2 1	} 4,1	4,6	} 110	107
1 2 0		0,2		26
2 1 0	0	0,1	0	17
0 1 2	0	0,6	0	39
$\bar{2}$ 1 1	} 12,5	7,5	137	137
$\bar{1}$ 2 1		4,3	104	104
$\bar{1}$ 1 2		0,7	43	43
1 2 1	0,2	0	20	7
1 0 2	1,8	1,7	70	92
$\bar{2}$ 0 2	0,1	0,3	17	38
2 1 1	1,2	1,3	60	58
1 1 2	2,7	3,2	91	89
$\bar{2}$ 1 2	2,1	2,5	80	79
2 2 0	3,9	3,7	110	96
0 2 2	3,5	3,8	102	97
$\bar{2}$ 2 1	3,5	3,0	102	86
$\bar{1}$ 2 2	4,7	5,1	119	113
1 3 0	} 9,4	8,9	149	149
0 3 1		0,2	20	20
3 0 0	5,0	4,1	174	143
$\bar{1}$ 3 1	0,2	0,5	24	35

TABLEAU V

Distances interatomiques exprimées en Å

Sm-O	{ 2,43 }	Sm-O <sub>I</sub>
	{ 2,37 }	
	{ 2,40 }	
	{ 2,53 }	
Sm-O	{ 2,58 }	Sm-O <sub>II</sub>
	{ 2,37 }	
	{ 2,53 }	

moyenne : 2,44

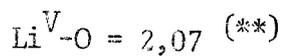


Sm-Sm	{ 3,58 (x2)
	{ 3,60
	{ 3,73 (x4)

Li-Li	{ 2,6
	{ 3,5 (x2)
	{ 3,9 (x2)

Li-O	{ 2,2 }	Li-O <sub>I</sub>
	{ 1,9 }	
Li-O	{ 2,5 }	Li-O <sub>II</sub>
	{ 1,9 }	
	{ 2,0 }	

moyenne : 2,1



Sm-Li	{ 2,9
	{ 2,95 (x2)
	{ 3,05
	{ 3,3
	{ 3,6 (x2)

O <sub>I</sub> -O <sub>I</sub>	d > 2,83
O <sub>II</sub> -O <sub>II</sub>	d > 3,1
O <sub>I</sub> -O <sub>II</sub>	d > 2,6

\*Distances minimales calculées (18)

\*\*Références (49).

$$\frac{\sum |pF_{\text{obs.}}^2 - pF_{\text{cal.}}^2|}{\sum pF^2} = 12\%$$

$$\frac{\sum ||F_{\text{obs.}}| - |F_{\text{cal.}}||}{\sum |F|} = 10\%$$

Remarque : Dans le calcul de F, nous avons tenu compte du facteur  $f''$  de la diffusion anormale de T ( $f''_{\text{Sm}} = 13$ ) mais étant donné le petit nombre d'observations, nous n'avons pas cherché à déterminer les facteurs d'agitation thermique.

Description et discussion de la structure :

La figure 17 représente une projection côtée de la structure selon (010). Le TABLEAU V donne les distances interatomiques que nous avons mis en évidence sur la figure 18.

Le polyèdre (T) formé par les ions oxygène entourant la terre rare est constitué de quatre  $O_I$  et trois  $O_{II}$ . Nous avons représenté sur la figure 19 ce polyèdre (T) ainsi que celui formé par les ions oxygène autour de  $\text{Li}^+$ . On peut considérer que la coordinence de Li est IV + I. Ce voisinage, peu fréquent, a été trouvé, entre autres, dans le métaborate de lithium (<sup>49</sup>). Un ion  $O_I$  est entouré par quatre ions  $\text{T}^{3+}$  et deux ions  $\text{Li}^+$  (les quatre  $\text{T}^{3+}$  forment un tétraèdre autour de  $O_I$ ). Un ion  $O_{II}$  est entouré par un octaèdre déformé, constitué par  $3\text{T}^{3+}$  et  $3\text{Li}^+$ . Cet octaèdre est analogue à ceux rencontrés dans la structure de type  $\gamma\text{-FeLiO}_2$ .

La règle de Pauling se trouve pratiquement vérifiée

$$\frac{4 \times 3}{7} + \frac{1 \times 2}{5} = 2,1 \quad \text{pour la charge de } O_I$$

$$\frac{3 \times 3}{7} + \frac{1 \times 3}{5} = 1,9 \quad \text{" } O_{II}$$

Cette règle n'est cependant pas toujours vérifiée pour des structures présentant des liaisons chimiques à caractère partiellement covalent.

Dans cette structure, tous les ions sont position  $4c$

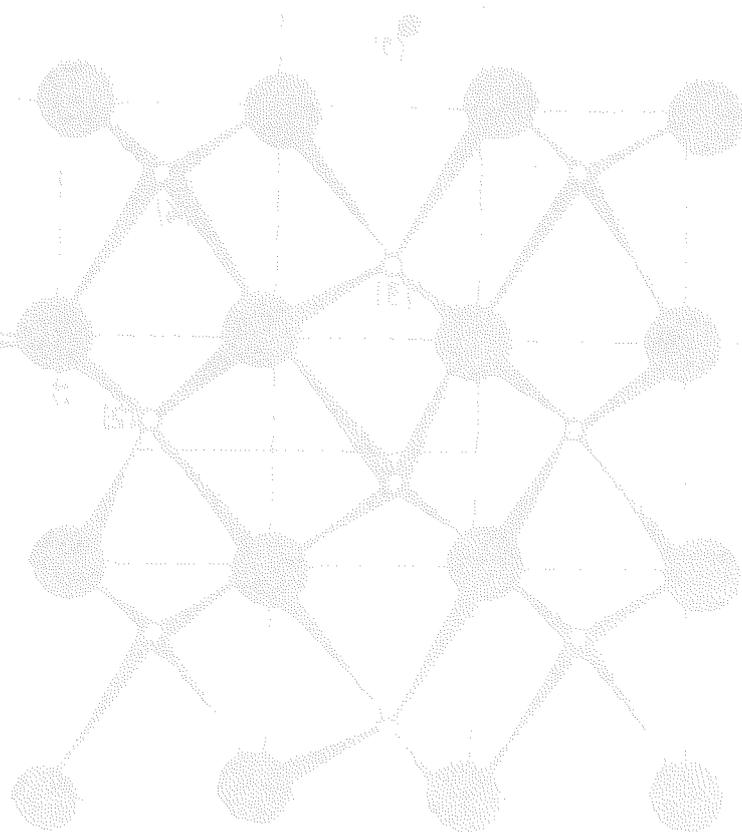
$$\pm (x, y, z ; x, 1/2-y, 1/2+z)$$

Comme  $O_I$  est voisin de 0,0 et  $O_{II}$  de 0,5, on peut donc considérer que les anions se trouvent sensiblement dans des plans parallèles à (100). Ainsi des plans (A) ne contenant que des ions  $O_I$  alternent avec ceux (B) qui ne contiennent que  $O_{II}$ . La distance entre deux plans est  $\frac{a}{2}$  (2,85 Å pour  $\text{SmLiO}_2$ ). La succession des plans est A,B,A,B... La figure 29 schématise les projections orthogonales partielles selon [100] des deux sous-réseaux  $O_I$  et  $O_{II}$  respectivement dans les plans de cotes  $x = 0$  et  $x = 1/2$ . La couche  $O_I$  se projette suivant un réseau carré. Les cotes des ions étant, en fait,  $\pm 0,1$ , la couche est légèrement ondulée parallèlement à (001), ce qui la rend plus compacte. Le sous-réseau  $O_{II}$  est un plan compact de symétrie hexagonale. Nous avons représenté sur la figure 20, les ions  $T^{3+}$  des couches adjacentes. Les quatre  $O_I$  du polyèdre d'anions autour de  $T^{3+}$  appartiennent à la même couche  $O_I$  ; les trois  $O_{II}$  à la même couche  $O_{II}$  voisine. Les ions  $T^{3+}$  forment ainsi avec les ions  $O_I$  des couches de tétraèdres ( $T_2O_2$ ) où chacun d'eux partage une arête avec chacun des quatre tétraèdres voisins. Ces couches alternent avec celles de  $O_{II}$ \*

L'empilement des ions  $T^{3+}$  et  $O^{=}$  constitue la charpente de la structure. Les ions  $\text{Li}^+$  se logent dans des lacunes de cette

---

\* Dans la structure de la baddeleyite  $\text{ZrO}_2$  (<sup>46</sup>), on retrouve cette même succession : plans  $O^{IV}$  formant des couches de tétraèdres avec des  $\text{Zr}^{4+}$  séparés par des couches  $O^{III}$ . Cependant l'arrangement des  $O^{III}$  dans ce plan n'est pas le même que dans la structure étudiée; nous le donnons à titre de comparaison Fig. 21).



Zr O<sub>2</sub> (M)  
Plan (100)

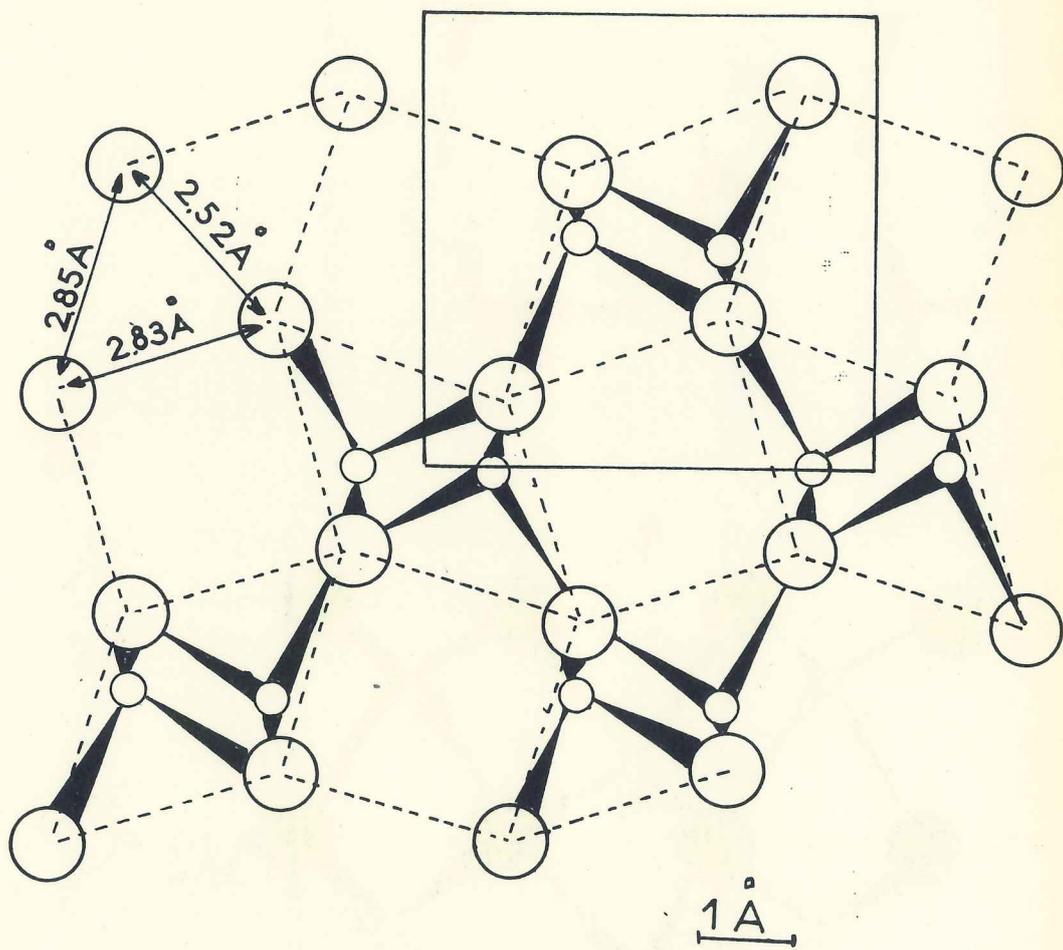
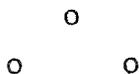


Figure 21 : Sous-réseau d'anion de la structure de la Baddeleyite.  
Les ions Zr<sup>2+</sup> des plans supérieur et inférieur ont été représentés.

charpente. Dans la figure (Fig.20 ) qui schématise la couche d'ions  $O_{II}$ , les cations trivalents occupent les centres d'un triangle sur deux, nous avons supposé que les ions  $Li^+$  centraient les triangles restants. Le polyèdre ainsi formé par les ions  $O^-$  autour d'un ion  $Li^+$  partage une arête avec deux des polyèdres (Li) premiers voisins un sommet avec les autres, une arête ou un sommet avec les polyèdres (T) premiers voisins et met une face en commun avec un de ces polyèdres (T) ; la distance de Li à T (2,90 Å) est plus courte que les autres distances Li-T ( $\approx 3,5$  Å) .



## C H A P I T R E VII

### RECHERCHE DES MODIFICATIONS STRUCTURALES INDUITES A HAUTE TEMPERATURE.

De même que pour les composés  $TNaO_2$ , l'apparition d'une structure, de préférence à une autre, est liée à la taille de l'ion trivalent ; un petit nombre de composés peuvent donc exister sous deux phases différentes. Nous avons recherché si des changements de structures pouvaient être induits à haute température.

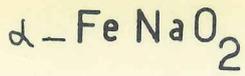
#### TRANSFORMATION DE $\alpha-TLiO_2$ EN $\beta-TLiO_2$ ET INVERSEMENT :

Parmi les composés cristallisant sous les formes  $\alpha$  et  $\beta$ , seul,  $YLiO_2$  semble être dimorphe, les deux phases pouvant d'ailleurs coexister. Au dessus de  $1000^\circ$ , on obtient de préférence  $\alpha$  à  $\beta$ .

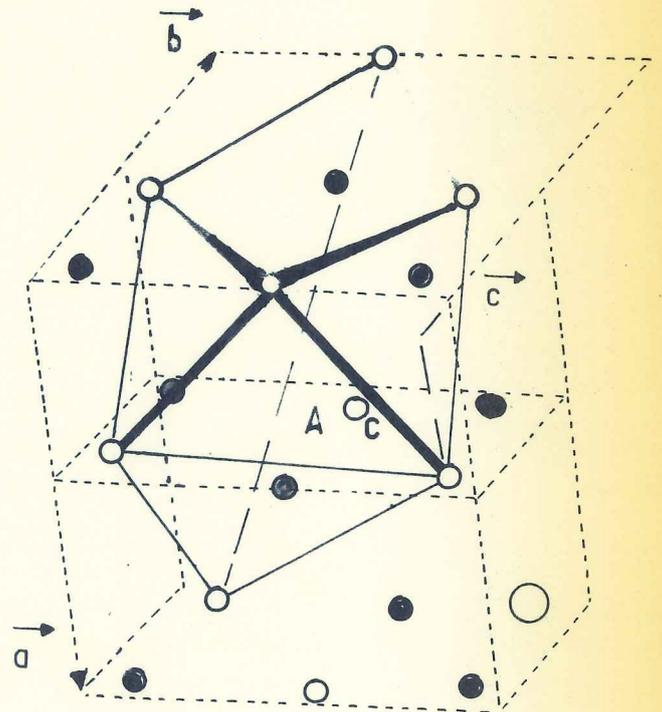
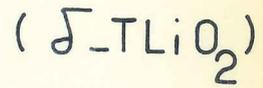
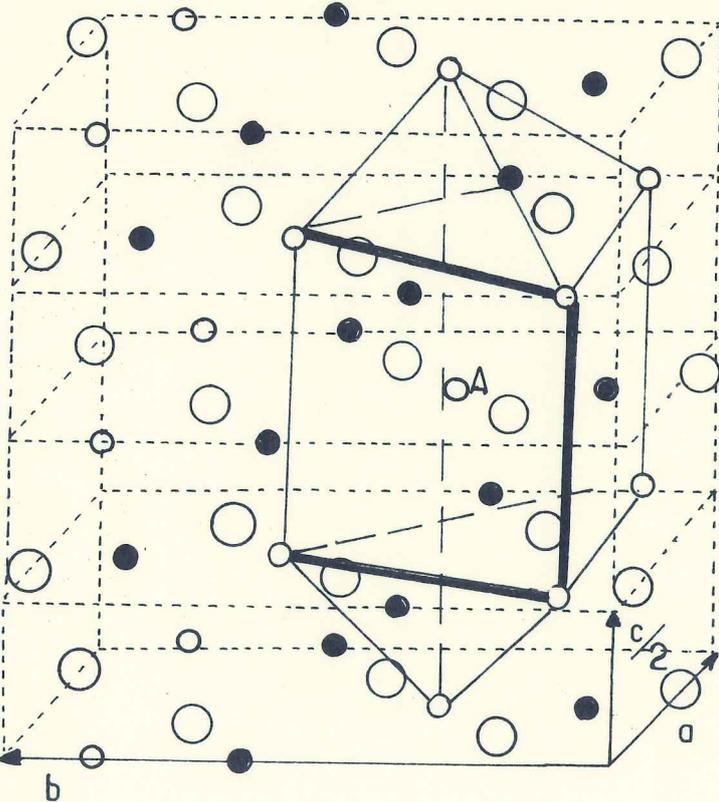
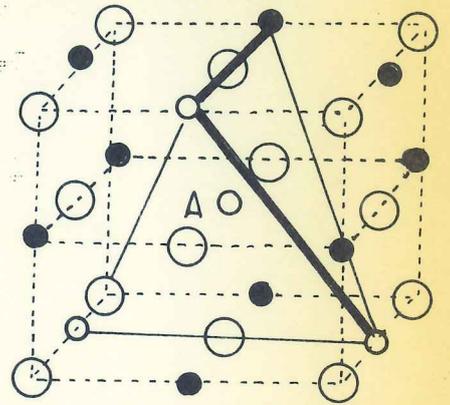
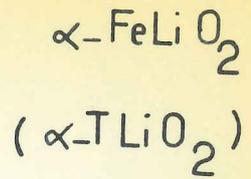
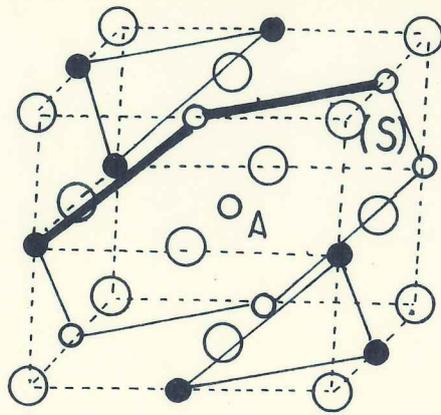
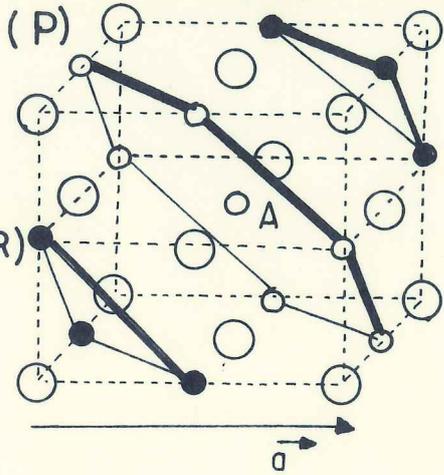
Nous avons effectué des traitements thermiques sur des échantillons de  $YLiO_2$  provenant de préparations différentes. Aucune transformation n'a pu être décelée par analyse thermique différentielle. Par contre, une lente transformation de la phase  $\alpha$  en  $\beta$  s'effectue à la température ambiante (<sup>24</sup>).

La phase  $\alpha$  de  $YLiO_2$  est donc métastable à la température ambiante.

Dans aucun cas, nous n'avons observé la transformation  $\beta-YLiO_2$  en  $\alpha-YLiO_2$ .



(Q)

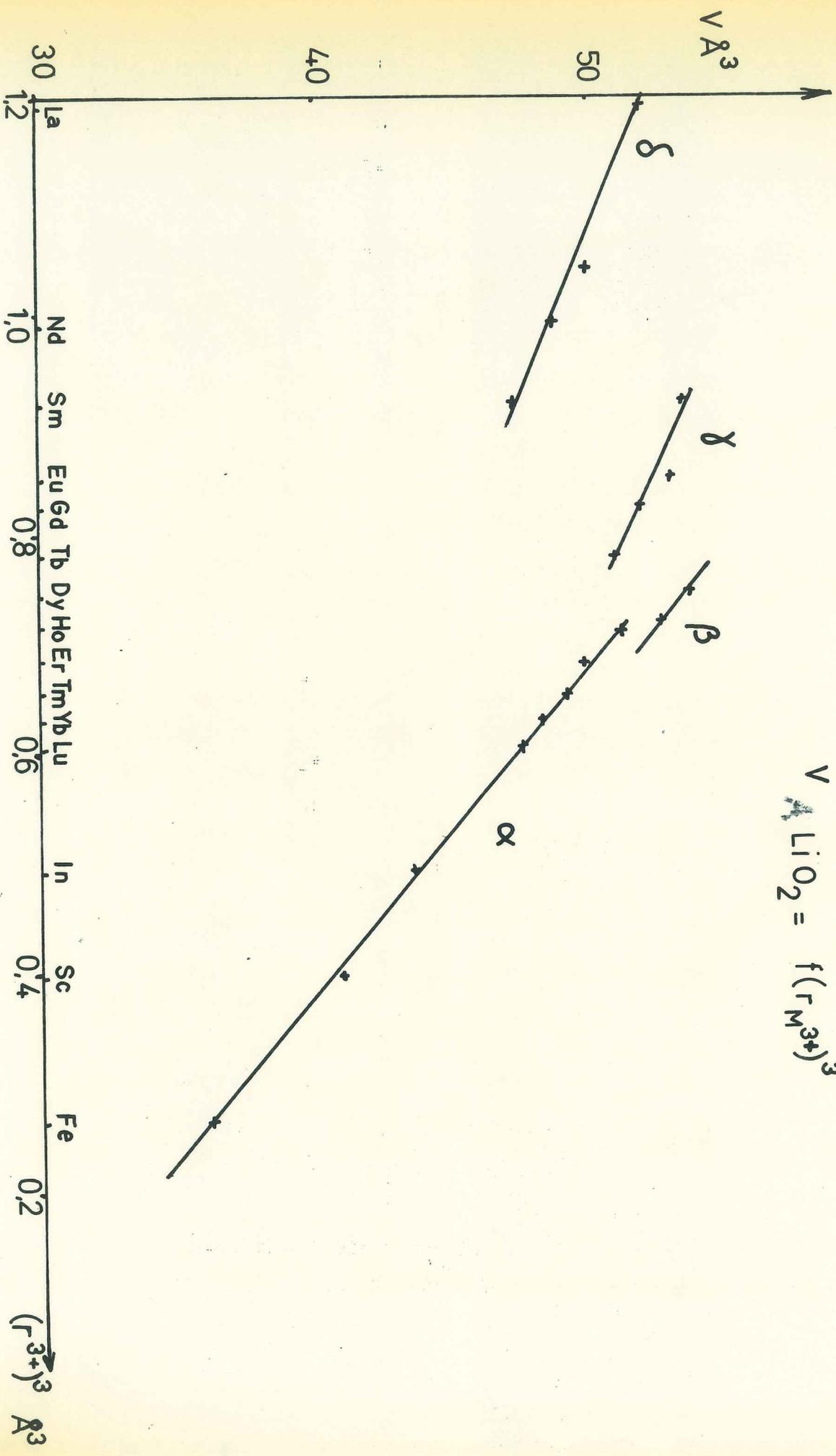


- $A^{3+}$
- $B^+$
- $O =$

Figure 23 : Répartition spatiale des premiers voisins d'un cation  $A^{3+}$ .

Figure 22

$$V_{LiO_2} = f(r_{M^{3+}})^3$$



Transformation de  $\beta$ -T $\text{LiO}_2$  en  $\gamma$ -T $\text{LiO}_2$  et inversement :

Nous n'avons pas pu mettre en évidence cette transformation au moyen d'un traitement thermique.

Transformation de  $\gamma$ -T $\text{LiO}_2$  en  $\delta$ -T $\text{LiO}_2$  et inversement :

Un mélange contenant environ 80% de  $\delta$ -Sm $\text{LiO}_2$  et 20% de  $\gamma$ -Sm $\text{LiO}_2$  a été porté à 750° pendant 12 heures et refroidi lentement, en 5 heures, jusqu'à la température ambiante. Au cours de ce traitement, la forme  $\gamma$  s'est intégralement transformée en la phase  $\delta$ . La même expérience effectuée sur  $\gamma$ -Eu $\text{LiO}_2$  pur a conduit à une décomposition partielle en oxydes constituants.

La transformation de la phase  $\gamma$  en  $\delta$  est possible, à la pression ambiante pour Sm $\text{LiO}_2$ .

$\delta$ -Sm $\text{LiO}_2$  pur a été porté à 950° à la vitesse de 600°/heure. Ce traitement a été suivi par analyse thermique différentielle. Une décomposition lente a été observée à partir de 500°. Après refroidissement du produit, nous avons décelé  $\delta$ -Sm $\text{LiO}_2$  et Sm $_2\text{O}_3$  monoclinique par analyse aux rayons X.

La transformation de la phase  $\delta$  en  $\gamma$  n'a pas été observée.

Le type de structure d'un composé T $\text{LiO}_2$  donné ne dépend que de la taille du rayon ionique de l'ion  $\text{T}^{3+}$ , c'est pourquoi il existe très peu de composés dimorphes. Un traitement thermique n'est pas suffisant pour permettre le changement de structure. Cette même conclusion a été tirée de l'étude des composés T $\text{NaO}_2$ .

o

o o

## C H A P I T R E   V I I I

### COMPARAISON DES STRUCTURES $T\text{LiO}_2$ ET DES SURSTRUCTURES DE $\text{NaCl}$

Nous avons regroupé les résultats obtenus sur le graphe (fig. 22) où ont été portés en abscisses les cubes des rayons ioniques de l'ion trivalent et en ordonnées les volumes moléculaires des composés  $T\text{LiO}_2$  auxquels nous avons joint ceux des composés  $A^{3+}\text{Li}^+\text{O}_2$  dont les structures dérivent de celle de  $\text{NaCl}$ . Quatre courbes distinctes peuvent être tracées. La première à droite correspond aux volumes des surstructures de  $\text{NaCl}$ , les suivantes respectivement aux volumes des phases  $\beta$ -,  $\gamma$ - et  $\delta$ - $T\text{LiO}_2$ . L'ensemble des composés  $T\text{LiO}_2$  ne constitue pas, en effet, une série isostructurale comme c'est le cas pour les composés  $T\text{NaO}_2$ .

Pour les surstructures de  $\text{NaCl}$ , les modifications structurales portent uniquement sur le réseau de cations. Il nous a donc paru intéressant de rechercher quelle était la répartition spatiale des cations dans les différentes structures étudiées. Nous avons inventorié les cations premiers voisins de l'ion  $A^{3+}$  dans le TABLEAU I. Les figures 23 schématisent le voisinage de  $A^{3+}$  formé par les cations trivalents. Dans les structures dérivées de celle de  $\text{NaCl}$ , les cations premiers voisins sont au nombre de 12 : ils sont à la distance  $\frac{a\sqrt{2}}{2}$  (\*) c'est-à-dire 3,2 Å ; les deuxièmes voisins sont à la distance 4,5 Å.

---

\*  $a$  : paramètre cristallin de la maille de type  $\text{NaCl}$  ( $a \approx 4,5 \text{ \AA}$ ).

TABLEAU I

Distances des premiers cations voisins du cation trivalent  $A^{3+}$ 

Types de structures	CINa ( $\alpha$ -FeLiO <sub>2</sub> )	$\alpha$ -FeNaO <sub>2</sub>	$\beta$ -FeLiO <sub>2</sub>	$\gamma$ -FeLiO <sub>2</sub> ( $\alpha$ -TlLiO <sub>2</sub> ) ( $\beta$ -TlLiO <sub>2</sub> )
1ers voisins $A^{3+}$	(12/2X) $d = a_o \frac{\sqrt{2}}{2}$	(6X) Plan P	(5X) Plan S	(4X) tétraèdre
2èmes voisins $A^{3+}$	(6X) $d = a_o = 4,5$	0	(2X)	(4X) carré
1ers voisins $B^+$	(12/2X) $d = \frac{a_o \sqrt{2}}{2}$	(3X) Plan Q (3X) Plan R	(7X) Plan S Plans // S	(8X) tétraèdre carré

	$\gamma$ -TlLiO <sub>2</sub>	$\delta$ -TlLiO <sub>2</sub>
1ers voisins $A^{3+}$	(8X) $3,4 < d < 4,0$	(7X) $3,5 < d < 3,8$
2èmes voisins $A^{3+}$	(2X) 5,3	(3X) 4,7 (5X) 5,5
1ers voisins $B^+$	(7X) $3,1 < d < 4,0$	(7X) $3,0 < d < 3,6$

Le nombre n de voisins situés à la distance d est indiqué par (nX)

La répartition spatiale des cations trivalents premiers voisins d'un cation trivalent est plus symétrique dans la structure  $\gamma$ -FeLiO<sub>2</sub> que dans la structure  $\alpha$ -FeNaO<sub>2</sub> où les six voisins sont dans un même plan. D'autre part, les deuxièmes voisins sont beaucoup plus près dans la structure  $\gamma$ -FeLiO<sub>2</sub>. Si l'on compare la répartition des cations trivalents dans les structures  $\gamma$ - et  $\delta$ -TlLiO<sub>2</sub>, on constate qu'il y a moins de premiers voisins dans la structure  $\delta$ - mais que les deuxièmes voisins sont beaucoup moins éloignés que dans  $\gamma$ -TlLiO<sub>2</sub>.

Dans les surstructures de NaCl, le réseau d'anions formé d'une succession de couches planes (A,B,C, A,B,C...) suivant l'axe (111) de la maille de type NaCl, constitue un réseau cubique compact si les tailles des cations sont petites devant celle des anions. Ce réseau n'est plus compact dans les structures  $\alpha$ -TlLiO<sub>2</sub>. Les couches d'anions (A,B,C, A,B,C...) sont distordues dans le réseau de  $\beta$ -TlLiO<sub>2</sub>. Dans les structures  $\gamma$ - et  $\delta$ -TlLiO<sub>2</sub>, la succession des couches d'anions est (A,B,A,B...) : dans la structure  $\gamma$ - le réseau est à rapprocher d'un réseau hexagonal compact tandis que dans la structure  $\delta$ -TlLiO<sub>2</sub>, les couches A et B constituent deux sous-réseaux distincts (cf. Fig. 20)

Alors que dans les surstructures de NaCl, les cations monovalents jouent le même rôle que les trivalents dans la construction de l'édifice cristallin, il n'en est plus de même dans les structures  $\gamma$ - et  $\delta$ -TlLiO<sub>2</sub> où la charpente de la structure est constituée par l'assemblage des ions T<sup>3+</sup> et O<sup>=</sup>, les ions Li<sup>+</sup> se logeant dans les lacunes de l'édifice : nous avons à ce sujet montré les analogies de la structure  $\gamma$ -TlLiO<sub>2</sub> avec celle diaspore  $\alpha$ -AlOOH d'une part et de  $\delta$ -TlLiO<sub>2</sub> avec la baddeleyite ZrO<sub>2</sub> d'autre part.

o

o o

TROISIEME PARTIE

ETUDE DE QUELQUES TRANSFORMATIONS  
OBTENUES A TRES HAUTE PRESSION  
A HAUTE TEMPERATURE DANS DES COMPOSES IONIQUES  
CONTENANT DES TERRES RARES

## CHAPITRE IX

### GENERALITES SUR LES TRANSFORMATIONS INDUITES PAR PRESSION

Le mécanisme des transformations solide-solide, induites par pression est encore mal connu. A une pression  $P$  et une température  $T$  données, parmi toutes les combinaisons de phases possibles pour un système en équilibre thermodynamique, la plus favorable est celle pour laquelle l'enthalpie libre  $G$  du système est minimale. Du point de vue théorique, la différence d'énergie entre toutes les combinaisons de phases possibles est faible ; étant données les approximations nécessaires au calcul de ces énergies, il n'est pas possible de prévoir l'état du système le plus stable dans les conditions expérimentales. Ce sont donc généralement sur des règles empiriques que sont basées les prévisions des transformations solide-solide à haute pression (<sup>51</sup>)

L'assemblage de phases "haute pression" est plus dense que la phase "basse pression", c'est la seule règle inviolée.

#### Remarques :

a) dans une phase stable à haute pression, l'empilement des atomes est plus compact ce qui peut parfois résulter d'une augmentation de coordinence des différents cations.

b) Les anions sont plus compressibles que les cations.

c) Les variations relatives de volume sont généralement plus grandes pour les transformations accompagnées d'un changement de coordinence que pour celles où il n'y en a pas.

La règle et les remarques précédentes permettent de prévoir si un composé chimique donné peut exister sous une forme cristalline plus dense. Il restera à rechercher les conditions expérimentales de la transformation. La forme plus dense ou "haute pression" HP est soit une forme HP, "haute température" soit HP, "basse température". La cinétique chimique étant fonction de la température une forme HP, "basse température" sera plus difficile à mettre en évidence.

Suivant les conditions expérimentales, l'action d'une haute pression sur un composé chimique A peut conduire

- soit à une phase plus dense de A,
- soit à une autre combinaison des éléments de A, par exemple une décomposition de A en plusieurs phases,
- soit à une réaction chimique de A avec le milieu ambiant par exemple l'eau.

La transformation produite rend minimale l'enthalpie libre du système.

TECHNIQUES EXPERIMENTALES  
A HAUTE PRESSION, HAUTE TEMPERATURE

Nous disposons de deux appareillages "Belt" dont les performances techniques maximales sont les suivantes

50 KB 800° pour le premier  
100 KB 1200° " deuxième.

L'appareillage et le principe de fonctionnement, assez classiques ont été décrits dans les thèses de WAIN TAL (<sup>52</sup>) et CHENAVAS (<sup>53</sup>). Nous ne précisons que quelques détails utiles à l'interprétation des résultats que nous avons obtenus.

Nous reproduisons la coupe longitudinale de la cellule sur laquelle est appliquée la haute pression (<sup>52</sup>) (Fig. 24). L'échantillon à presser (quelques mm<sup>3</sup>), sous forme de poudre est placé dans une capsule de platine ou de tantale. Les premières études (transformation des composés TLiO<sub>2</sub>) ont été effectuées sans capsule ; le produit, préalablement comprimé, était directement en contact avec la pyrophyllite (silicate hydraté d'aluminium) qui pouvait donc réagir chimiquement avec le composé à presser.

Mesure de la pression :

Tout au long de la manipulation, on enregistre les contraintes en un point de la "Belt". Elles sont à peu près reproductibles. Les contraintes correspondant à différentes transformations allotropiques à température ambiante permettent d'étalonner l'appareil, en pression.

Nous avons constaté que cet étalonnage devait être refait après quelques dizaines de montées en pression. Compte tenu du fait que les pressions-étalon sont plus ou moins bien connues et que l'étalonnage est incorrect, nous ne pensons pouvoir déterminer la pression agissant sur l'échantillon qu'à 10 KB près.

### MESURE DE LA TEMPERATURE

Elle est faite à l'aide d'un thermocouple (voir figure). Celui-ci n'est pas directement en contact avec le produit, il existe donc une différence de température entre les deux, d'autre part, il doit y avoir un gradient de température à l'intérieur de l'échantillon. Nous pensons que la température au niveau de l'échantillon n'est pas connue à mieux que 50° près.

### MODE OPERATOIRE DES EXPERIENCES "HAUTE PRESSION - HAUTE TEMPERATURE"

L'échantillon sous forme A est soumis aux conditions expérimentales suivantes :

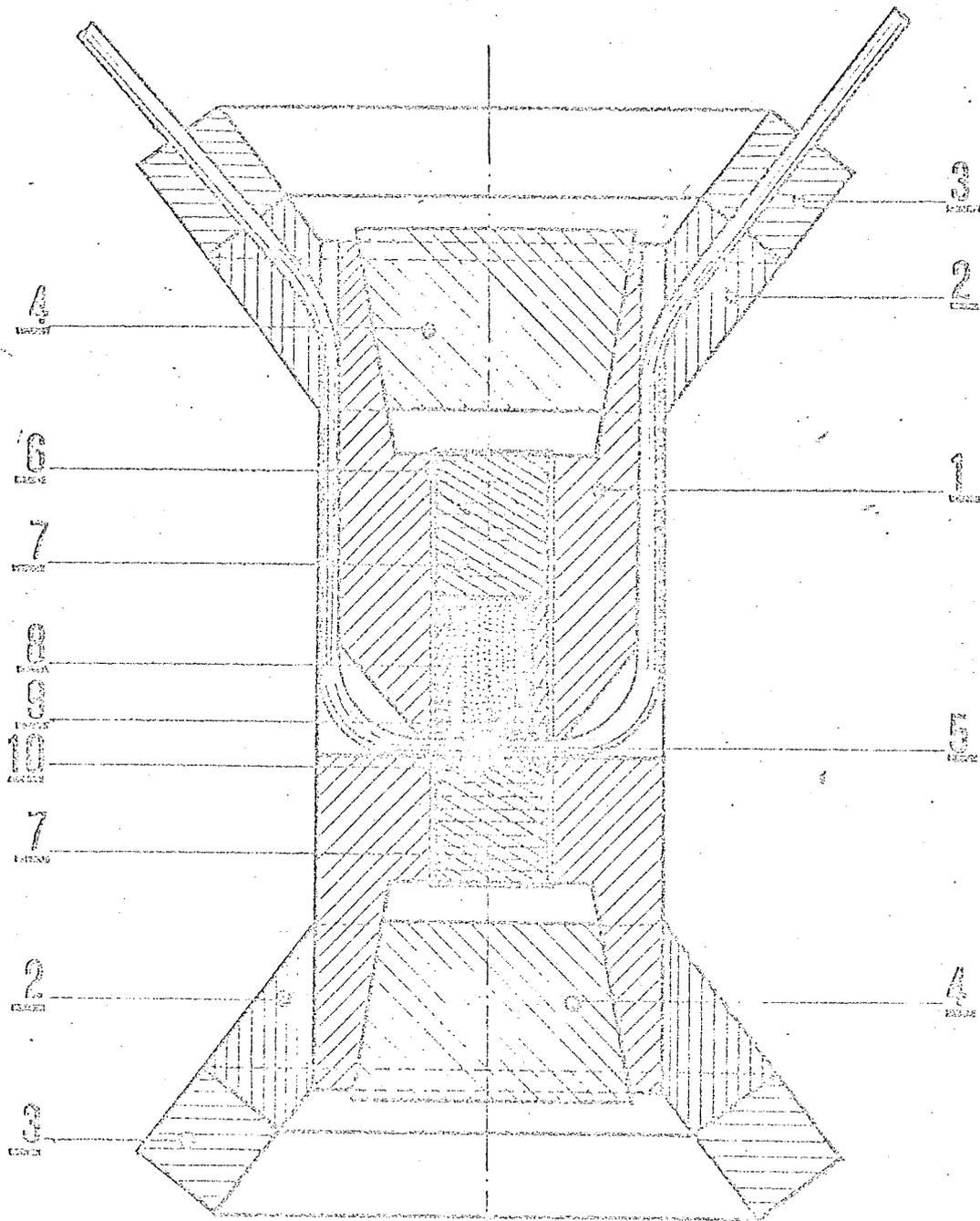
- I - Augmentation lente en pression de  $P_0$  à  $P_M$ ,  
1/2 heure pour atteindre 40 KB, 2 heures pour 100 KB
- II - Augmentation rapide de la température de  $T_0$  à  $T_M$  en  
10 mn
- III - Maintien des conditions  $P_M$ ,  $T_M$  pendant 1 heure
- IV - Coupure brusque du courant de chauffage qui correspond  
à une descente quasi-instantanée de la température de  
 $T_M$  à  $T_0$ .
- V - Diminution lente de la pression de  $P_M$  à  $P_0$  (même durée  
que pour l'opération I)

Le produit de la réaction est alors analysé par rayons X.

Dans la plupart des cas, si une transformation (A→B) a eu lieu dans les conditions ( $T_M, P_M$ ), l'analyse par rayons-X permet de

Figure 24

CELLULE MONTÉE — Echelle: 4  
Coupe longitudinale



- |   |                                 |
|---|---------------------------------|
| 1 . Corps en pyrophyllite               | 6 . Fourne en molybdène         |
| 2 . Bague en pyrophyllite               | 7 . Piston en alumine biscuitée |
| 3 . Joint en téflon                     | 8 . Creuset en platine          |
| 4 . Piston en KOR                       | 9 . Produit à presser           |
| 5 . Thermo-couple C.A soudé bout à bout | 10 . Pastille en platine        |

décélérer B qui est conservé sous forme métastable ; notre appareillage permet d'effectuer des trempes correctes, par contre "la chute" de la pression, s'effectuant en deux heures, nous ne sommes pas sûrs de conserver la phase HP. C'est une question de cinétique de réaction. Une analyse in situ du composé serait préférable mais elle nécessite un tout autre appareillage.

Remarques :

1) Les expériences à "haute pression, haute température" sont longues et coûteuses, ce qui nous oblige à nous limiter à un petit nombre d'essais et à n'effectuer que des expériences susceptibles de réussir.

2) Il est nécessaire de passer les produits à l'étuve ou même parfois de les calciner pour éviter une combinaison avec l'eau à haute température, très haute pression, avant d'effectuer les manipulations.

o  
o o

## CHAPITRE X

### COMPORTEMENT DES COMPOSES $T\text{LiO}_2$ A TRES HAUTE PRESSION, HAUTE TEMPERATURE

#### 1°) TRANSFORMATION CRISTALLOGRAPHIQUE PREVISIBLE

Les composés  $\text{EuLiO}_2$  et  $\text{SmLiO}_2$  peuvent être obtenus sous deux formes cristallographiques  $\gamma$  et  $\delta$  (cf. Chap. VI). Les courbes de la figure 22 montrant la variation du volume moléculaire en fonction du cube du rayon ionique de  $T^{+3}$  ont apparaître une différence de volume  $\Delta V$  ( $\Delta V/V \approx 10\%$ ) entre les formes  $\gamma$  et  $\delta$  de  $\text{EuLiO}_2$  ou  $\text{SmLiO}_2$ . Nous avons extrapolé la courbe  $V_\delta$  : à rayon ionique égal  $V_\delta$  est toujours inférieur à  $V_\gamma$ ,  $V_\beta$  ou  $V_\alpha$  expérimental. La pression doit donc favoriser la transformation  $\gamma \rightarrow \delta$  : en conséquence  $\gamma\text{-GdLiO}_2$  et  $\gamma\text{-TbLiO}_2$  doivent se transformer sous pression en une forme  $\delta$ . Celle-ci devrait être la forme stable à haute pression pour tous les composés  $T\text{LiO}_2$ .

Plusieurs essais ont été effectués à des températures et des pressions différentes. La phase de départ a été préparée sans excès de carbonate de lithium. Nous avons rassemblé une première série de manipulations vérifiant l'hypothèse avancée (<sup>45</sup>). Nous étudierons ensuite les résultats d'une autre série qui nous aidera à interpréter les réactions secondaires.

## 2°) ETUDE DE LA TRANSFORMATION

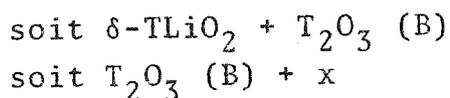
### CONDITIONS EXPERIMENTALES ET ANALYSE DES PRODUITS OBTENUS

Nous les avons rassemblées dans le TABLEAU I. L'action d'une haute pression à haute température sur un composé donné  $T\text{LiO}_2$  a conduit à la formation de trois phases en proportions variables :

- La première a été trouvée isomorphe de  $\delta\text{-SmLiO}_2$
- La deuxième identifiée à la forme monoclinique B <sup>(54)</sup> du sesquioxyde de terre rare,
- La troisième x, identifiée à la phase dense des oxyhydroxydes de terre rare (cf. Chapitre suivant).

A titre de vérification, nous avons pressé  $\delta\text{-SmLiO}_2$  (préparé à la pression ordinaire). Nous n'avons observé aucune transformation mais une décomposition partielle en oxydes.

La transformation cristallographique  $\beta \rightarrow \delta$  ou  $\gamma \rightarrow \delta$  a pu être totale lorsque l'expérience a été réalisée en capsule. Dans les autres cas, l'analyse par rayons X a mis en évidence :



La phase  $\delta$  de  $\text{YLiO}_2$  a pu être induite à  $900^\circ$  sous 80 Kb mais le composé  $\delta\text{-YLiO}_2$  était mal cristallisé.  $\alpha\text{-ErLiO}_2$  a été comprimé à  $900^\circ$  sous 80 Kb en capsule. L'analyse par rayons-X n'a pas permis d'identifier toutes les raies de diffraction. La compression de  $\alpha\text{-YbLiO}_2$  à 90 Kb et  $900^\circ$  n'a donné lieu à aucune modification de structure.

### STABILITE DES PHASES DE HAUTE PRESSION

Nous avons vérifié qu'aucune altération n'est apparue après trois mois de séjour à la température ambiante. Dans les conditions normales, la phase  $\delta$  est donc métastable.

TABLEAU I

Conditions expérimentales					Analyse par rayons X des produits obtenus					
Phase initiale	N°	P Kb	Temp. °C	Durée h	γ-	Tl <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		Impuretés		
						α-β-	δ-		(B)	(C)
δ-SmLiO <sub>2</sub>	1	45	700	2	0		50 %	50 %	0	
	* 1'	80	900	1			95 %			5 %
γ-EuLiO <sub>2</sub>	2	30	450	2	0		95 %	0		5 %
	* 3	70	1 050	1			95 %	0		5 %
γ-GdLiO <sub>2</sub>	4	45	700	2	0		45 %	45 %	0	10 % **
γ-TbLiO <sub>2</sub>	5	45	600	2	0		45 %	45 %	0	10 % **
β-DyLiO <sub>2</sub>	6	40	650	2	0	0	0	20 %	0	80 % **
	* 7	50	700	2		0	90 %	10 %	0	0
β-HoLiO <sub>2</sub>	8	40	700	2		0	5 %	25 %		70 % **
	* 9	80	1 000	1		0	70 %	30 %		
β-YLiO <sub>2</sub>	* 10	80	1 000	1		0	100 % ***			
α-ErLiO <sub>2</sub>	* 11	80	900	1			?			?
α-YbLiO <sub>2</sub>	* 12	80	1 000	1			100 %			

Seules les expériences \* ont été réalisées en capsule.

\*\* Composé x, identifié à T00E HP (cf. chapitre suivant).

\*\*\* Composé mal cristallisé.

Les composés ont été portés à différentes températures. Les résultats sont résumés dans le TABLEAU II. Les phases  $\delta$  induites à haute pression se décomposent très facilement par chauffage à la pression atmosphérique. Dans toutes les expériences, nous n'avons obtenu

ni la transformation inverse  $\delta\text{-TLiO}_2 \rightarrow \gamma\text{-TLiO}_2$   
 ni " " "  $\delta\text{-TLiO}_2 \rightarrow \beta\text{-TLiO}_2$

La transformation observée n'est donc pas réversible.

La même conclusion avait été déduite de l'analyse thermique différentielle effectuée sur  $\text{SmLiO}_2$  (cf. Chap. VII).

#### ETUDE CRISTALLOGRAPHIQUE

Le TABLEAU III permet de comparer mailles, volumes et variations relatives de volume des formes "basse et haute pression" des composés. Nous reproduisons dans le TABLEAU IV l'indexation de  $\delta\text{-TbLiO}_2$ .

La figure 25 montre que les volumes  $V_\delta$  de ces nouvelles phases induites par pression correspondent à ceux qui avaient été extrapolés à partir des volumes correspondant aux composés déjà connus.

Le graphique (fig. 26) met en évidence le changement de coordonnée des cations, lié à la transformation cristallographique.

#### DISCUSSION DES RESULTATS

Les transformations  $\gamma \rightarrow \delta$  et  $\beta \rightarrow \delta$  ont pu être réalisées à haute pression, haute température. Nous avons vu qu'aucune modification de structure n'a été observée après compression de  $\alpha\text{-YbLiO}_2$  à 80 Kb, 900°. L'augmentation de compacité ( $\Delta V/V \approx -10\%$ ) de  $\delta\text{-YbLiO}_2$  hypothétique par rapport à la forme  $\alpha$  existante était suffisamment importante pour laisser espérer la transformation  $\alpha \rightarrow \delta$  à très haute pression. Nous pouvons donc conclure que la structure  $\alpha\text{-TLiO}_2$  (de type  $\gamma\text{-FeLiO}_2$ ) est très stable si la taille de l'ion trivalent n'est pas trop grande devant celle de l'ion monovalent.

TABLEAU II

*Quelques exemples de décomposition thermique  
des phases ( $\delta$ ) obtenues par synthèse sous pression*

Produit de départ	N°	2 heures à 400°	2 heures à 500°	2 heures à 800°	Remarques
$\delta$ -SmLiO <sub>2</sub>	1	$\delta$ -SmLiO <sub>2</sub>	-	$\delta$ -SmLiO <sub>2</sub> + Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (B)	Peu de Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (B) à 800°
$\delta$ -EuLiO <sub>2</sub>	3	$\delta$ -EuLiO <sub>2</sub> + Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (C)	-	Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (C)	
$\delta$ -GdLiO <sub>2</sub>	4	Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (C)	-	Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (C) + Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (B)	
$\delta$ -TbLiO <sub>2</sub>	5	Tb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (B) + Tb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (C) + Tb <sub>4</sub> O <sub>7</sub>	Tb <sub>4</sub> O <sub>7</sub>		
$\delta$ -DyLiO <sub>2</sub>	7	Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (B) + Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (C)		Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (C)	

T<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (C) phase cubique du sesquioxyde de terre rare.

T<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (B) phase monoclinique du sesquioxyde de terre rare.

TABLEAU III

*Paramètres cristallins et volumes moléculaires des composés TLiO<sub>2</sub> dimorphes*

Composé	phase	a (Å)	b (Å)	c (Å)	$\beta^\circ$	V (Å <sup>3</sup> )	$\frac{\Delta V}{V}$
SmLiO <sub>2</sub>	$\gamma$	5,34	11,45	3,48	103°05	53,3	- 11,5 %
	$\delta$	5,70	6,02	5,64		47,2	
EuLiO <sub>2</sub>	$\gamma$	5,34	11,41	3,48	103°16	53,0	- 12 %
	$\delta$	5,68	5,98	5,62		46,5	
GdLiO <sub>2</sub>	$\gamma$	5,33	11,34	3,45	103°32	52,0	- 11,5 %
	$\delta$	5,68	5,94	5,62		46	
TbLiO <sub>2</sub>	$\gamma$	5,27	11,16	3,41	103°27	50,0	- 11,2 %
	$\delta$	5,65	5,91	5,56		45,5	
DyLiO <sub>2</sub>	$\beta$	6,21	6,17	6,30	119°20	52,8	- 16 %
	$\delta$	5,61	5,88	5,53	103°43	44,6	
HoLiO <sub>2</sub>	$\beta$	6,14	6,19	6,23	119°0	51,7	- 15 %
	$\delta$	5,56	5,85	5,50	103°44	43,5	
YLiO <sub>2</sub>	$\beta$	6,12	6,18 <sub>5</sub>	6,21	118°80	51,5	- 15 %
	$\delta$	5,56	5,85	5,50	103°44	43,5	

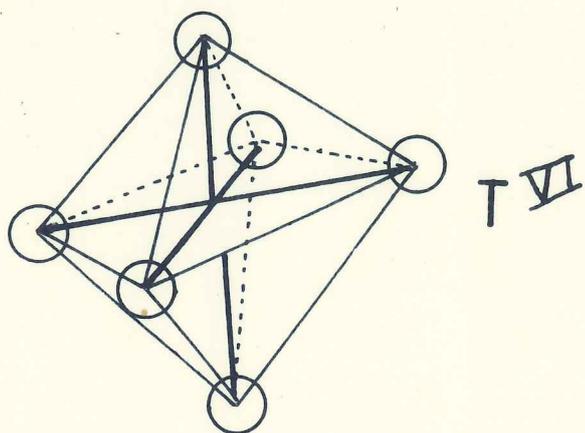
TABLEAU IV

*Indexation de TbLiO<sub>2</sub> (forme  $\delta$ ) Groupe spatial P2<sub>1</sub>/C*

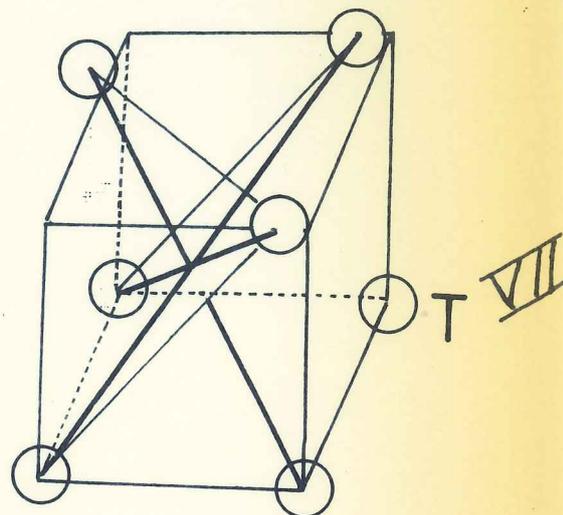
h k l	$\sin^2\theta_{\text{Cal.}}$	$\sin^2\theta_{\text{Obs.}}$	I <sub>Obs.</sub>	h k l	$\sin^2\theta_{\text{Cal.}}$	$\sin^2\theta_{\text{Obs.}}$	I <sub>Obs.</sub>
1 0 0	0,03105	0,03136	f	$\bar{1}$ 1 2	0,15677	-	-
1 1 0	0,05791	0,05771	f	1 2 1	0,18466	-	-
0 1 1	0,05894	0,05852		1 0 2	0,18806	0,18806	m
$\bar{1}$ 1 1	0,07528	0,07551	F	$\bar{2}$ 0 2	0,19423	-	-
1 1 1	0,10439	0,10385	F	2 1 1	0,21178	-	-
0 2 0	0,10734	0,10734	f	1 1 2	0,21464	0,21428	m
2 0 0	0,12408	0,12408	m	$\bar{2}$ 1 2	0,22113	0,22113	m
0 0 2	0,12784	0,12784	m	2 2 0	0,23172	0,23172	M
$\bar{1}$ 0 2	0,12989	0,13018	m	0 2 2	0,23541	0,23467	M
0 2 1	0,13942	0,13851	M	$\bar{2}$ 2 1	0,23467		
1 2 0	0,13852	0,13851	M	$\bar{1}$ 2 2	0,23764	0,23689	M
2 1 0	0,15079	-	-	1 3 0	0,27262	0,27184	M
0 1 2	0,15487	-	-	0 3 1	0,27378		
$\bar{2}$ 1 1	0,15393	0,15487	F	3 0 0	0,27925	0,27964	m
$\bar{1}$ 2 1	0,15582	0,15550		$\bar{1}$ 3 1	0,29027	-	-



$\beta$  ou  $\gamma$ - $T\text{LiO}_2$



$\delta$ - $T\text{LiO}_2$



HP  
→

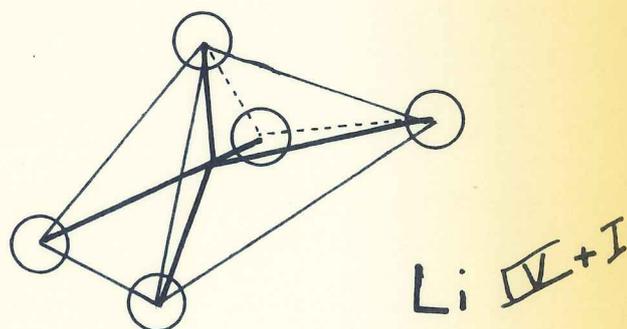
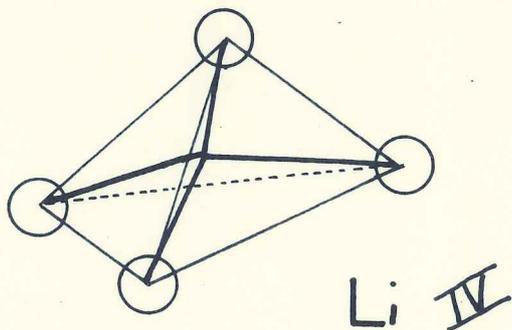


Figure 26 : Polyèdres de coordination des cations dans les phases basse et haute pression des composés  $\text{TLiO}_2$ .

Remarque sur les oxydes de terres rares

C'est la phase dense ( $T_2O_3$ -B) qui a été décelée lors de l'analyse des produits obtenus après compression (TABLEAU I). Les mesures des paramètres cristallins sont en accord avec ceux de HOCKSTRA (<sup>55</sup>).

Les courbes de la figure 27 montrent la variation du volume moléculaire d'après (<sup>55</sup>), (<sup>27</sup>) des sesquioxides de terres rares  $T_2O_3$ , en fonction du cube du rayon ionique de  $T^{3+}$ . Sur cette figure, il apparaît une faible augmentation de compacité ( $\Delta V/V \sim -2,5\%$ ) de la phase hexagonale A par rapport à la phase monoclinique B. FOEX (<sup>56</sup>) a obtenu la phase hexagonale A, de  $Sm_2O_3$  à  $1900^\circ$  et de  $Eu_2O_3$  à  $2050^\circ$ . Cette phase A est donc une phase "haute pression, haute température".

Dans le but d'obtenir la transformation  $B-T_2O_3 \rightarrow A-T_2O_3$ , nous avons effectué les manipulations suivantes dont nous donnons les conditions expérimentales :

<u>Produit initial</u>	<u>P(K bars)</u>	<u>T (°C)</u>	<u>Durée</u>
$SmLiO_2$	80	1100°	1 h
$Sm_2O_3$	80	1250	1 h
		1500	

Nous n'avons pas obtenu la phase A de  $Sm_2O_3$ .

Les structures des formes B et A sont en fait très voisines. Comme l'a montré CARO (<sup>57</sup>) dans la structure B, un faible déplacement des ions oxygène par rapport à leur position dans la structure A, est suffisant pour supprimer la symétrie hexagonale. Dans la structure  $A-T_2O_3$ , un ion oxygène de type I est entouré par un tétraèdre de terres rares alors que celui de type II est entouré par six ions terre rare. Les ions  $O_I$  forment avec les ions  $T^{3+}$  des couches de tétraèdres ( $T_2O_2$ ) séparées par des couches ( $O^=$ ). Dans la structure C, tous les ions  $O^=$  ont même voisinage (tétraèdre de terre rare).

Le graphique (Fig. 28) permet de comparer le voisinage de l'ion  $T^{3+}$  dans les trois structures. L'augmentation de coordinence de l'ion  $T^{3+}$ , accompagnée de l'augmentation de compacité permet d'interpréter la transformation  $C-T_2O_3 \rightarrow B-T_2O_3$  et pouvait laisser prévoir la transformation  $B-T_2O_3 \rightarrow A-T_2O_3$ .

Figure 27 : Volume moléculaire des différentes phases des sesquioxides de terres rares en fonction du cube du rayons ionique de la terre rare.

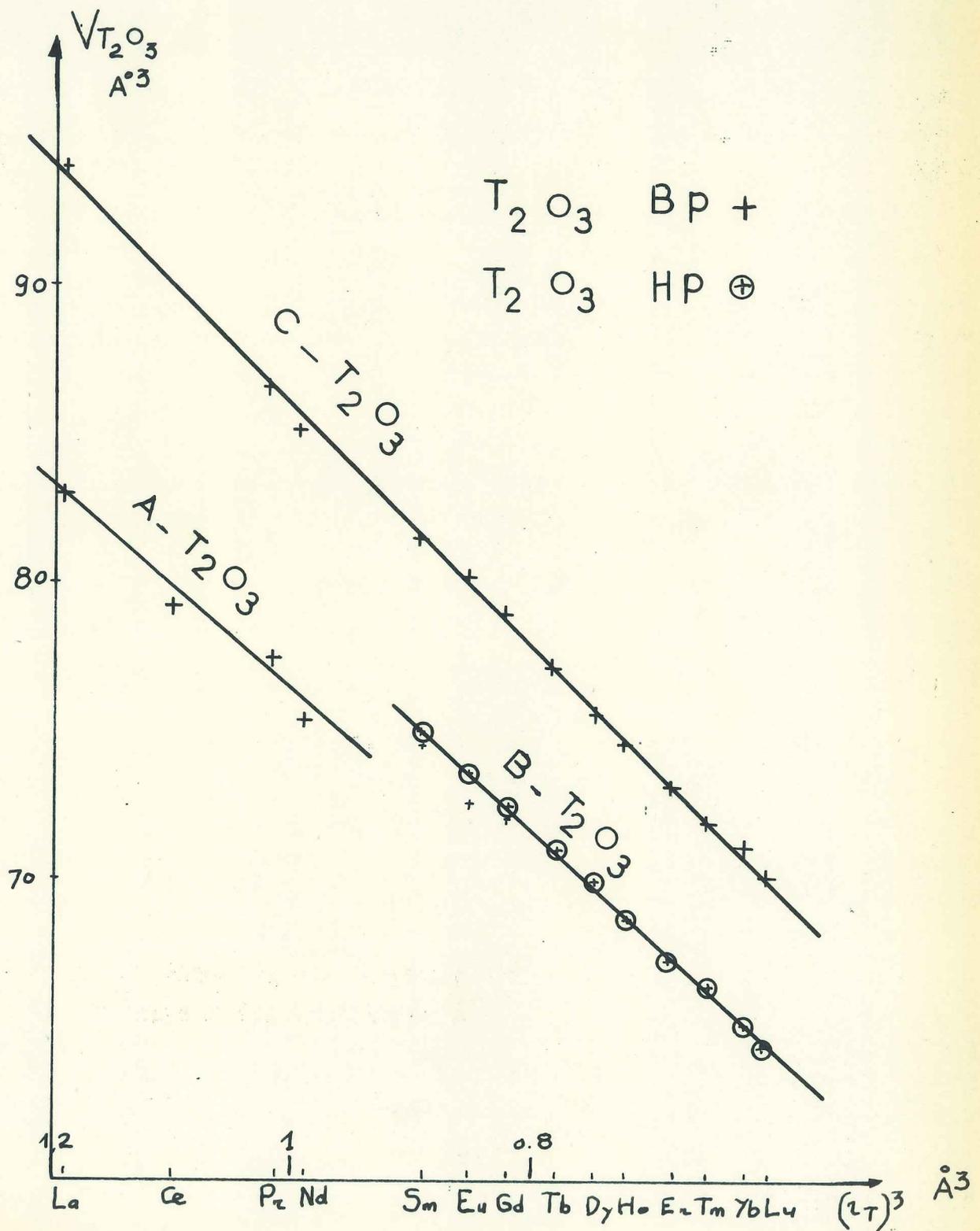
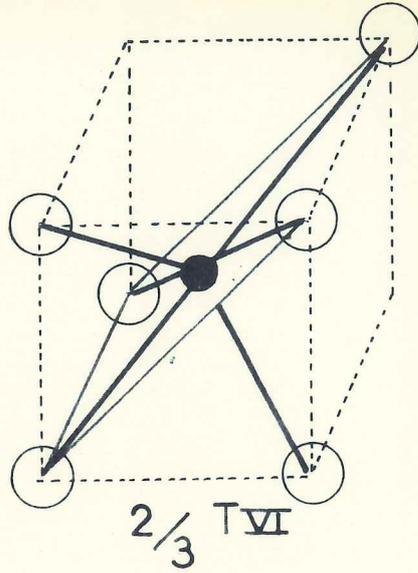
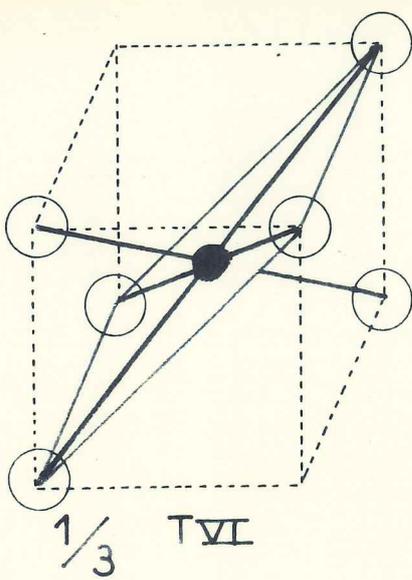
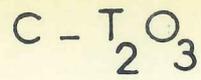
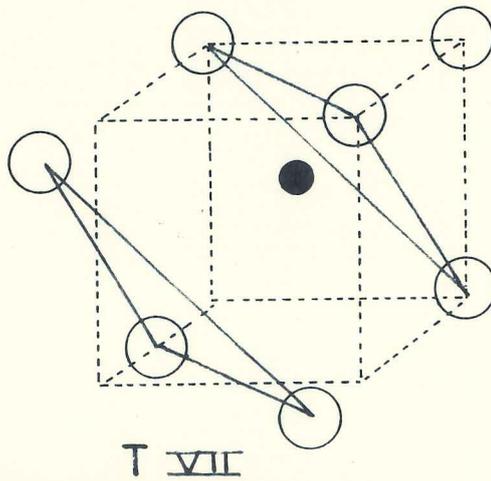
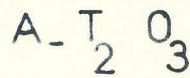
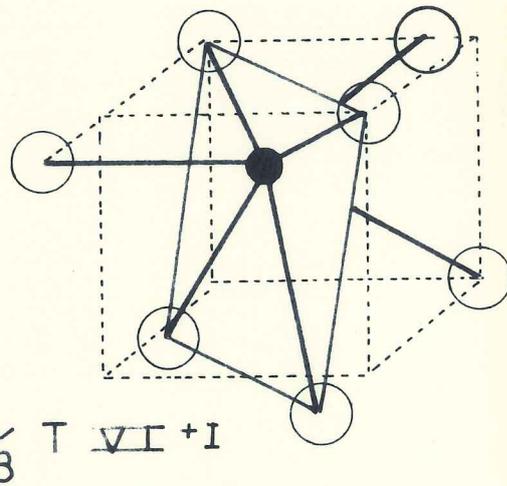
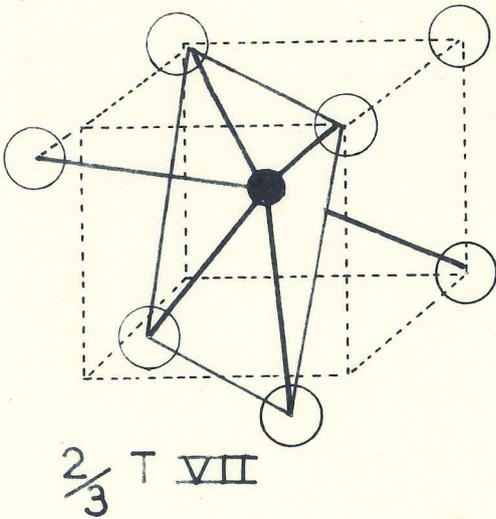
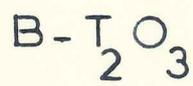


Figure 28 : Polyèdres de coordination de l'ion  $T^{3+}$  dans les structures des oxydes de terres rares.



H.P. ↓

H.T. ↓

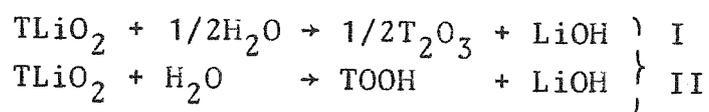


H.T. ↓

#### 4°) HYDROLYSE

Les réactions secondaires accompagnant la transformation cristallographique peuvent s'interpréter par une hydrolyse plus ou moins poussée du composé  $T\text{LiO}_2$  due à l'eau adsorbée par celui-ci et à l'humidité de la pyrophyllite lorsque les expériences ont été réalisées sans enfermer l'échantillon dans une capsule de platine.

Les réactions suivantes sont possibles



Pour vérifier ces hypothèses, nous avons rassemblé une deuxième série de manipulations (cf. Tableau V)

TABLEAU V

*Hydrolyse des composés  $T\text{LiO}_2$*

$T_2O_3$  HP phase "haute pression" (<sup>55</sup>) du sesquioxyde de terre rare  
 $T_2O_3$  BP "Habituelle"

Conditions expérimentales					Analyse des produits obtenus				
Produit départ	N°	P(Kb)	T°C	Durée h	Produit départ	x	$T_2O_3$ HP	$T_2O_3$ BP	Impuretés
$\delta\text{-NdLiO}_2$ *	13	45	700	1	0	50%		50%	
$\gamma\text{-EuLiO}_2$	14	45	700	2	0	75%	25%		
$\gamma\text{-TbLiO}_2$ *	15			1	0	100%			
$\beta\text{-DyLiO}_2$	16	40	650	2	0	75%	25%		
$\beta\text{-HoLiO}_2$	17	40	650	2		50%	50%		
$\beta\text{-YLiO}_2$	18	40	700	2	0	70%	30%		
$\alpha\text{-ErLiO}_2$	19	40	700	2	20%	0	80%		
$\alpha\text{-ErLiO}_2$	20	50	900	2	0	50%	50%		
$\alpha\text{-TmLiO}_2$	21	50	900	2	20	10%	40%	40%	10%

\* seules ces expériences ont été réalisées en capsule et en ajoutant une goutte d'eau.

Dans ces expériences, la transformation cristallographique  $T\text{LiO}_2$  BP  $\rightarrow$   $T\text{LiO}_2$  HP n'a pas eu lieu, par contre le composé X a été obtenu en grande proportion. Deux tests ont été réalisés sur  $\text{NdLiO}_2$  et  $\text{TbLiO}_2$  : l'échantillon, auquel on a ajouté une goutte d'eau, a été mis en capsule de platine avant l'expérience. Des composés analogues à X ont été obtenus, ce qui permet de conclure sans ambiguïté que la réaction secondaire est une hydrolyse.

#### RESULTATS EXPERIMENTAUX

Il est possible d'indexer toutes les raies de diffraction de cette nouvelle phase x, en choisissant une maille quadratique (<sup>58</sup>). Cette phase que nous supposons être une phase HP des oxyhydroxydes de terre rare, doit pouvoir être obtenue par action directe de l'eau sur l'oxyde à haute pression, haute température. Cette étude fera l'objet du chapitre suivant.

o  
o      o

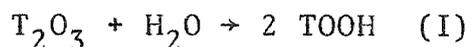
## C H A P I T R E    X I

### ACTION DE L'EAU A HAUTE PRESSION, HAUTE TEMPERATURE SUR LES OXYDES DE TERRES RARES

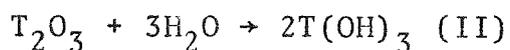
#### ETUDE DES PHASES HAUTE PRESSION DES OXYHYDROXYDES DE TERRES RARES

Nous avons complété l'étude précédente par celle de l'action de l'eau à haute pression, haute température sur les oxydes de terres rares (<sup>59</sup>). Ce travail a été fait en collaboration avec CHRISTENSEN.

Suivant la quantité d'eau entrant en réaction, différentes réactions sont possibles



un excès d'eau pourra conduire à la réaction



#### 1°) PARTIE EXPERIMENTALE

##### CONDITIONS EXPERIMENTALES ET ANALYSE DES PRODUITS OBTENUS

Pour éviter un excès d'eau et favoriser la réaction I, nous avons dosé la quantité d'eau nécessaire avant de l'introduire dans la capsule de platine. Pour favoriser l'hydrolyse, au lieu de l'eau, nous avons utilisé une solution de soude à la concentration de 50% ; la soude est, en effet, un excellent agent minéralisant, à haute pression, haute température

Le TABLEAU I rassemble les conditions expérimentales et le résultat de l'analyse des différentes phases obtenues.

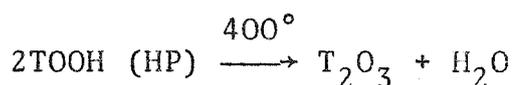
Nous avons pu mettre en évidence deux phases en proportions variables :

- la première a été trouvée isomorphe de la phase haute pression de HoOOH obtenue par CHRISTENSEN (<sup>60</sup>),
- la deuxième, identifiée à l'hydroxyde de terre rare.

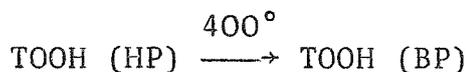
Le spectre infrarouge effectué sur YbOOH HP (<sup>60</sup>) a permis de mettre en évidence une bande d'absorption ( $1/\lambda = 3380 \text{ cm}^{-1}$ ) caractéristique des liaisons O-H. Cette bande est présente également dans le spectre de YbOOH BP ( $1/\lambda = 3610 \text{ cm}^{-1}$ ) (<sup>61</sup>). Une légère différence de fréquence d'absorption est donc observée, pour ces deux phases.

#### STABILITE DES PHASES FORMEES A HAUTE PRESSION

Elles peuvent être conservées à l'état métastable, à la pression atmosphérique et la température ambiante. Un chauffage pendant deux heures, à 400° décompose TOOH (HP) et l'analyse par rayons X permet de déceler la présence du sesquioxyde de terre rare sous sa forme habituelle



Nous n'avons pas obtenu par chauffage la transformation



Pour interpréter ce résultat, nous avons effectué les analyses thermiques différentielles des deux phases de HoOOH. Nous reproduisons les courbes obtenues (Fig. 29). La décomposition de HOOH(BP) a lieu à 500°, celle de la phase HP à 420° environ. L'écart entre ces températures est faible. La décomposition de HoOOH (HP) pourrait se produire en même temps que la transformation HoOOH (HP) → HoOOH (BP). Les courbes ne permettent pas de conclure si la transformation étudiée est réversible.

TABLEAU I

Conditions expérimentales					Analyse des produits obtenus			
Produit de départ	N°	P Kb	Temp. °C	Durée	T <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	T(OH) <sub>3</sub> *	TOOH HP	Impuretés Remarques
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	22	80	700	1		100 %		
Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	23	80	700	1			100 %	
Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	24	80	700	1		50 %	50 %	
Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	25	80	700	1		50 %	50 %	
Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	26	50	700	1		50 %	50 %	
HoOOH BP	27	50	800	1			100 %	
Ho <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	28	60	900	1		50 %	50 %	
YOOD BP	29	45	800	1			100 %	
Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	30	55	700	1			100 %	
Tm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	31	50	800	1			100 %	
Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	32	55	700	1			100 %	
Lu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	33	40	800	1			100 %	
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 50 % La(OH) <sub>3</sub> 50 %	} 34	80	1 100	1	50 %	50 %		**
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 50 % La(OH) <sub>3</sub> 50 %	} 35	40	1 250	1	50 %	50 %		**

\* phase usuelle des T(OH)<sub>3</sub>

\*\* préparation effectuée sans addition d'eau

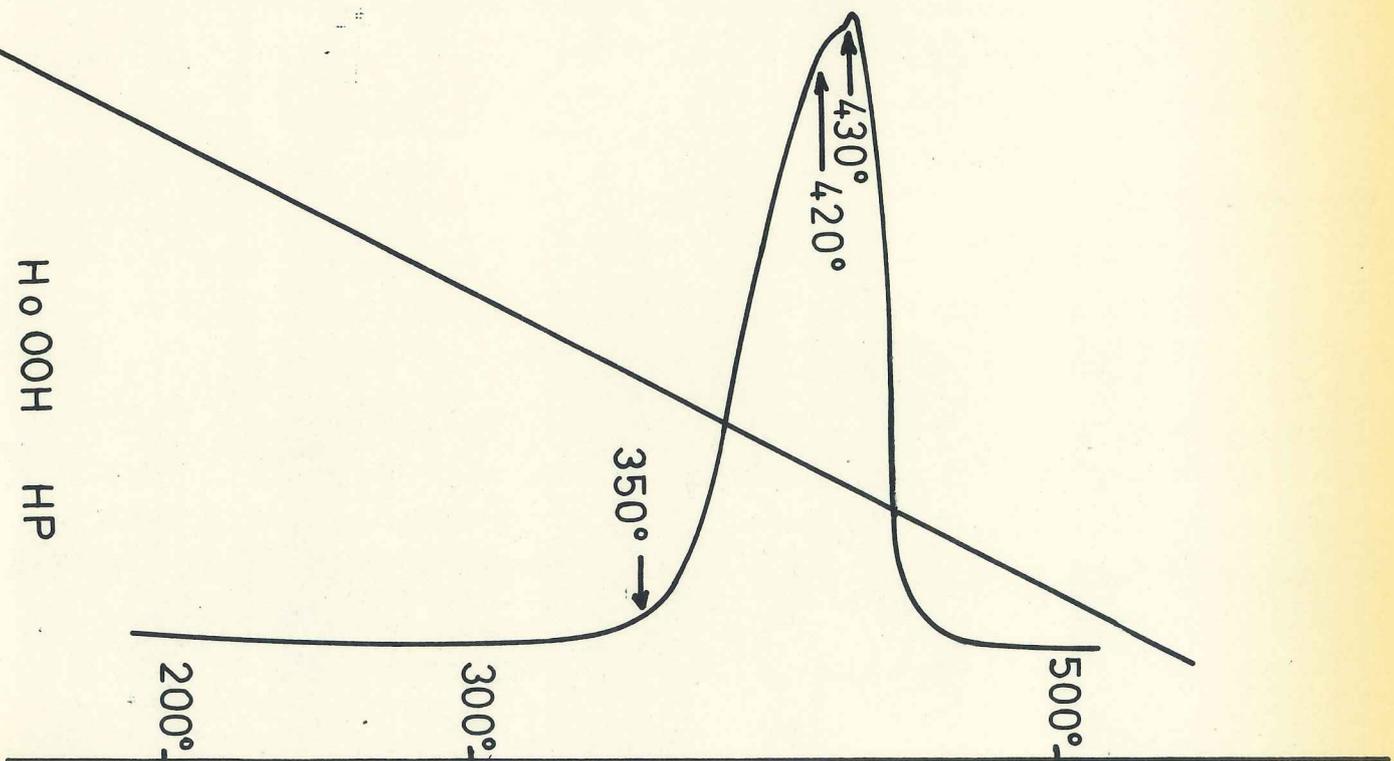
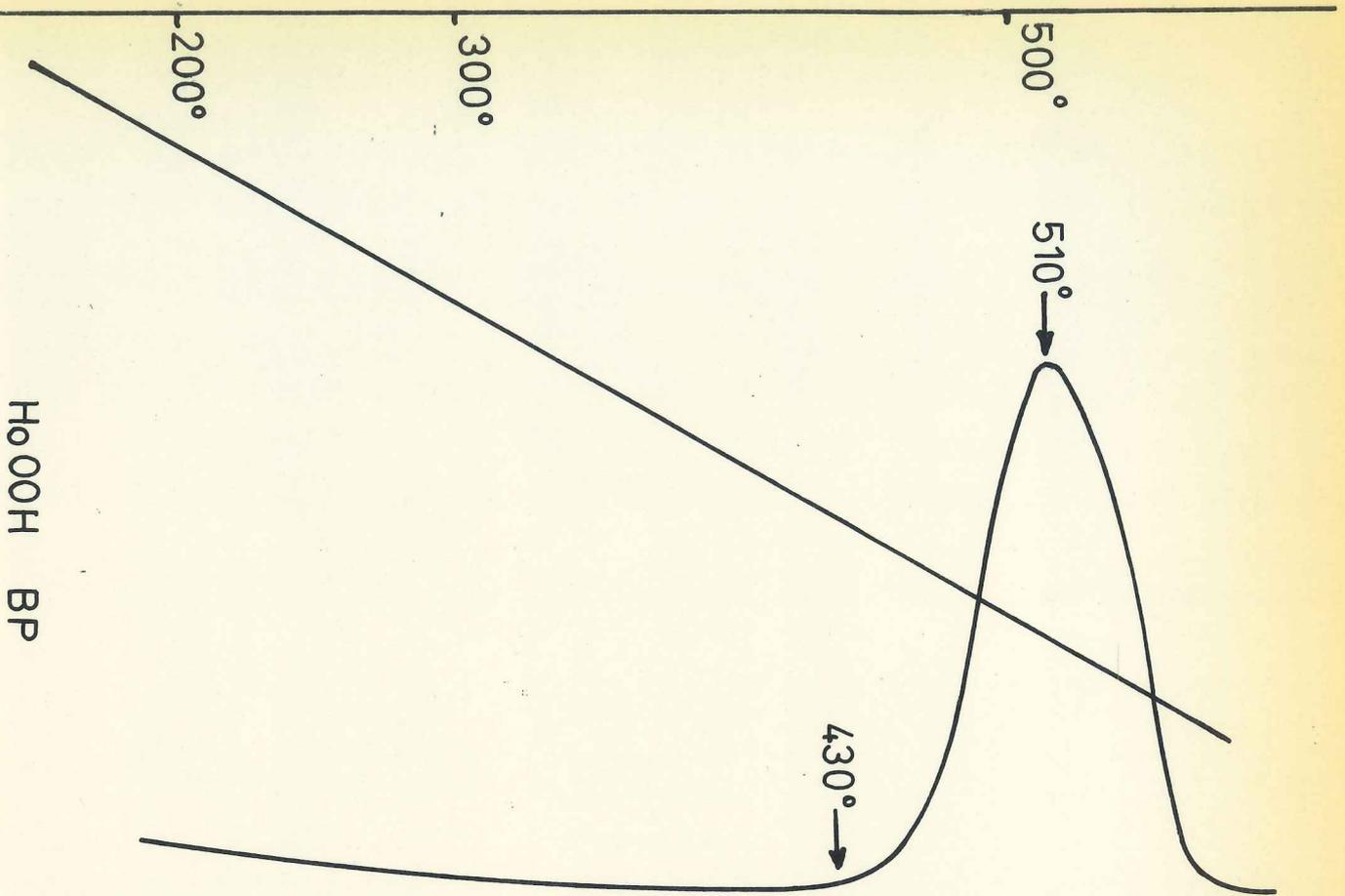


Figure 29 : Analyses thermiques différentielles

des deux phases des oxyhydroxydes de terres rares

2°) ETUDE CRISTALLOGRAPHIQUE DE LA PHASE HAUTE PRESSION DES OXY-  
HYDROXYDES DE TERRE RARE

Paramètres cristallins :

Les raies de diffraction des différents composés TOO<sub>H</sub> peuvent être indéchiffrées d'une manière analogue. Ils sont donc isomorphes. Nous avons pu interpréter toutes les raies en choisissant une maille quadratique. Les seules extinctions observées correspondent aux indices  $h\ 0\ 0$  où  $h = 2n+1$ , ce qui conduit aux deux groupes d'espace  $P42_1$  et  $P\bar{4}2_1m$ . Le groupe  $P\bar{4}2_1m$  est confirmé par l'étude d'un monocristal de YbOOH (<sup>60</sup>). Le TABLEAU II reproduit l'indexation des raies de LuOOH (HP). Le TABLEAU III rassemble les paramètres de mailles et les volumes moléculaires de la phase tétragonale des oxyhydroxydes de terres rares. Nous avons calculé la différence  $\Delta V$  entre le volume moléculaire de la phase tétragonale (HP) et celui de la phase monoclinique (BP) ( $\Delta V/V \approx -5\%$ ). L'augmentation de compacité est mise en évidence sur la figure 30. La figure 31 reproduit la variation des paramètres  $a$  et  $c$  de la modification tétragonale en fonction du rayon ionique de  $T^{3+}$ .

Comparaison des structures des phases basse et haute pressions :

Le TABLEAU IV rassemble les données cristallographiques relatives à ces structures déterminées par CHRISTENSEN (<sup>62</sup>) (<sup>60</sup>). Nous allons comparer les arrangements des ions dans chacune des structures pour interpréter la transformation cristallographique.

Dans la phase basse pression, il n'y a pas de liaison hydrogène. La bande d'absorption dans l'infra-rouge ( $1/\lambda = 3610\text{ cm}^{-1}$ ) correspond au groupement  $\text{OH}^-$  libre (<sup>63</sup>). Les distances O-D déterminées par CHRISTENSEN lors de l'affinement de YOOD, sont en accord avec ce résultat. Dans la structure TOO<sub>H</sub> BP, la coordinence de l'ion  $T^{3+}$  est VII. Le polyèdre formé par les ions oxygène entourant la terre

TABLEAU II

*Indexation des raies de diffraction de la phase HP tétragonale de LuOOH  
( $\lambda$ Fer, chambre à focalisation)*

h k l	d <sub>obs.</sub> (Å)	d <sub>cal.</sub> (Å)	I <sub>obs.</sub>	h k l	d <sub>obs.</sub> (Å)	d <sub>cal.</sub> (Å)	I <sub>obs.</sub>
0 0 1	5,32	5,337	m	0 0 3	1,775	1,776	f
1 0 1	3,814	3,814	f	3 1 0	} 1,723	1,726	} f
1 1 1	3,127	3,128	FF	3 0 1		1,722	
2 0 0	2,735	2,732	F	1 0 3	-	1,709	
0 0 2	2,665	2,664	f	3 1 1	1,643	1,642	F
2 1 0	2,447	2,442	f	1 1 3	1,612	1,614	f
2 0 1	-	2,430		2 2 2	1,563	1,563	f
0 1 2	-	2,394		3 2 0	1,515	1,515	ff
1 2 1	2,222	2,219	f	3 0 2	1,502	1,503	ff
1 1 2	2,192	2,188	m	2 0 3	1,490	1,489	f
2 2 0	1,933	1,930	m	3 2 1	1,459	1,457	m
2 0 2	1,906	1,908	m	3 1 2	-	1,446	
2 2 1	1,818	1,815	f	2 1 3	1,437	1,437	f
2 1 2	1,800	1,800	f				

TABLEAU III

*Paramètres de maille et volume moléculaire.  
de la phase tétragonale des oxyhydroxydes de terres rares*

TOOH	a(Å)	c(Å)	V(Å <sup>3</sup> )	$\frac{\Delta V^*}{V}$
Nd	5,77(3)	5,68(9)	47,4	- 4,3 %
Sm	5,71(0)	5,59(9)	45,6	- 4,4 %
Eu	5,68(4)	5,57(3)	45,0	- 4,6 %
Gd	5,65(6)	5,55(2)	44,4	- 3,8 %
Tb	5,62(3)	5,49(8)	43,5	- 4,8 %
Dy	5,57(3)	5,44(6)	42,3	- 5,1 %
Ho	5,54(1)	5,41(0)	41,5	- 5,5 %
Er	5,51(7)	5,38(3)	40,9	- 5,5 %
Tm	5,50(7)	5,36(4)	40,6	- 4,1 %
Yb	5,48(2)	5,32(6)	40,0	- 5,1 %
Lu	5,46(4)	5,33(2)	39,7	- 4,0 %
YOOD	5,56(4)	5,42(9)	42,0	- 4,9 %

\* $\Delta V$  est la différence entre le volume moléculaire de la phase tétragonale HP et celui de la phase monoclinique PB (<sup>61</sup>).

## TABLEAU IV

*Données cristallographiques relatives  
aux phases basse pression et haute pression  
des oxyhydroxydes de terres rares*

TOOH BP ( <sup>62</sup> )				TOOH HP ( <sup>60</sup> )			
Groupe spatial : P2 <sub>1</sub> /m				Groupe spatial : P $\bar{4}$ 2 <sub>1</sub> m			
YbOOH				YbOOH			
a = 5,87				a = 5,48			
b = 3,58				c = 5,32			
c = 4,27							
$\beta = 109^{\circ}3$							
	x	y	z		x	y	z
T	0,1898	3/4	0,3314	T	0,2195	0,7195	0,2000
O <sub>I</sub>	0,065	3/4	0,770	O <sub>I</sub>	1/2	0	0,10
O <sub>II</sub>	0,566	3/4	0,755	O <sub>II</sub>	0	0	0
H	0,643	3/4	0,989	O <sub>III</sub>	0,324	0,824	0,59
				H	0,22	0,72	0,70

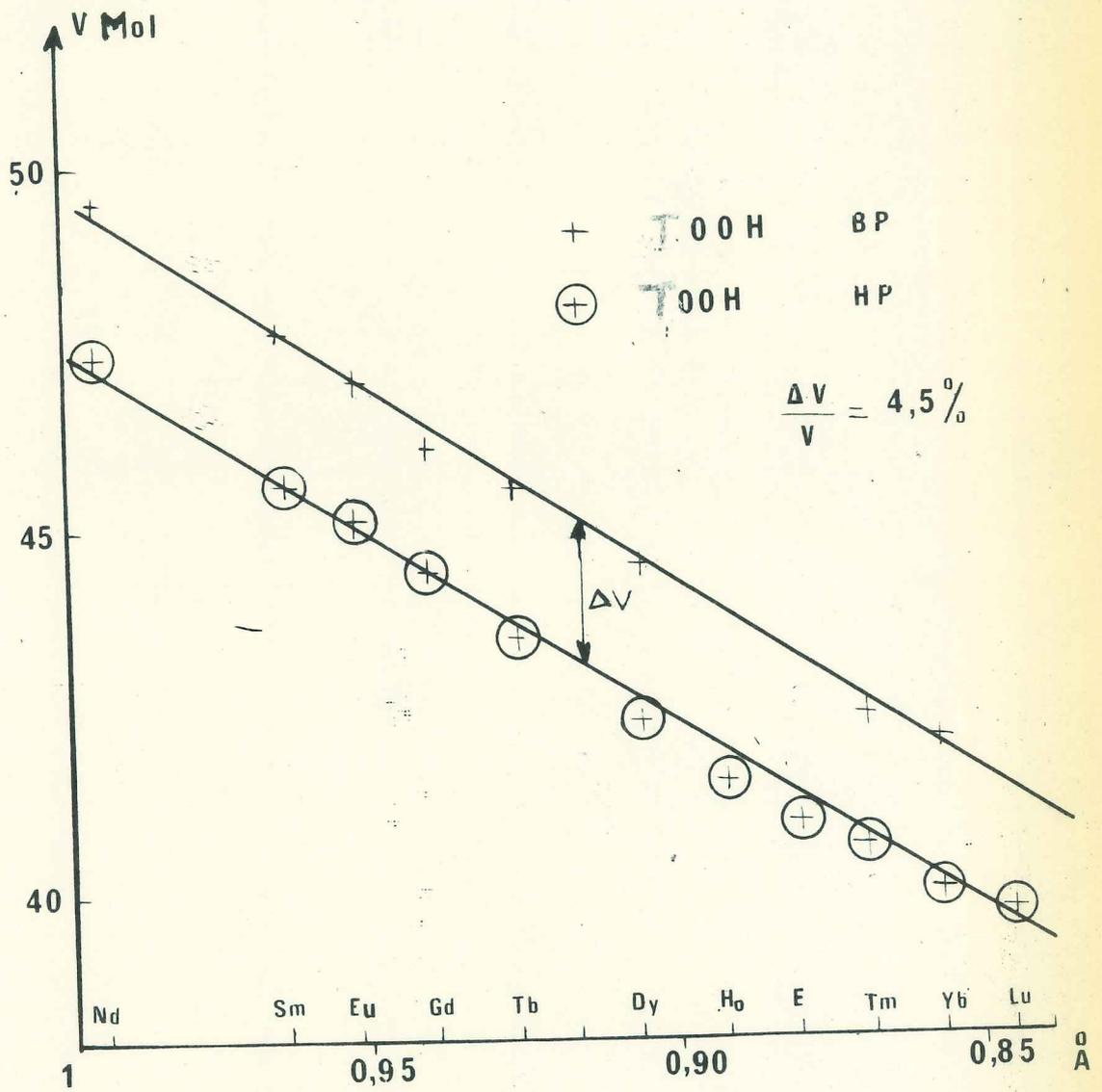


Figure 30 : Volume moléculaire des phases basse et haute pression des oxyhydroxydes de terres rares en fonction du cube du rayon ionique de la terre rare.

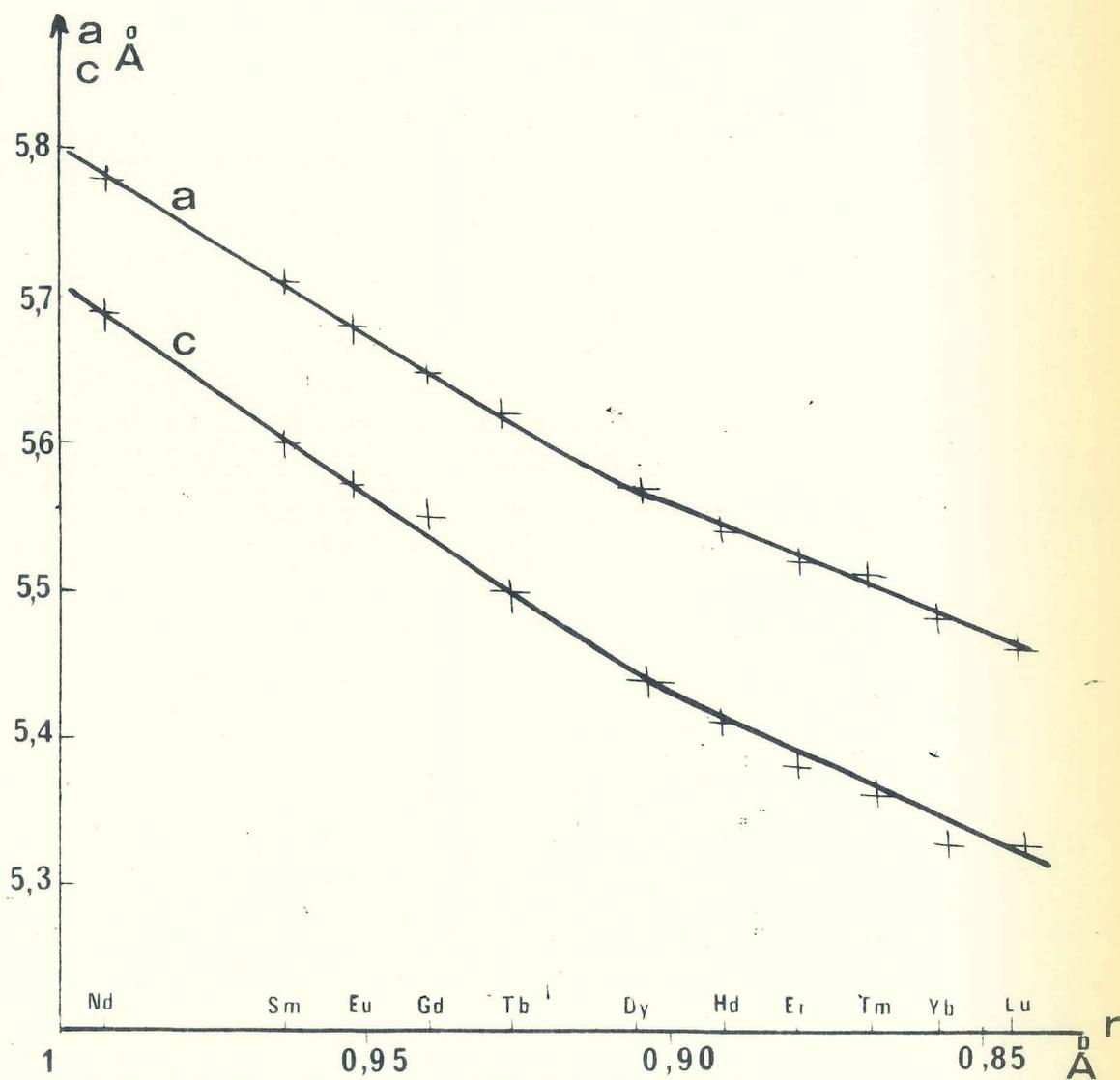


Figure 31 : Paramètres cristallins de la phase haute pression des oxyhydroxydes de terres rares en fonction du rayon ionique de l'ion  $T^{3+}$ .

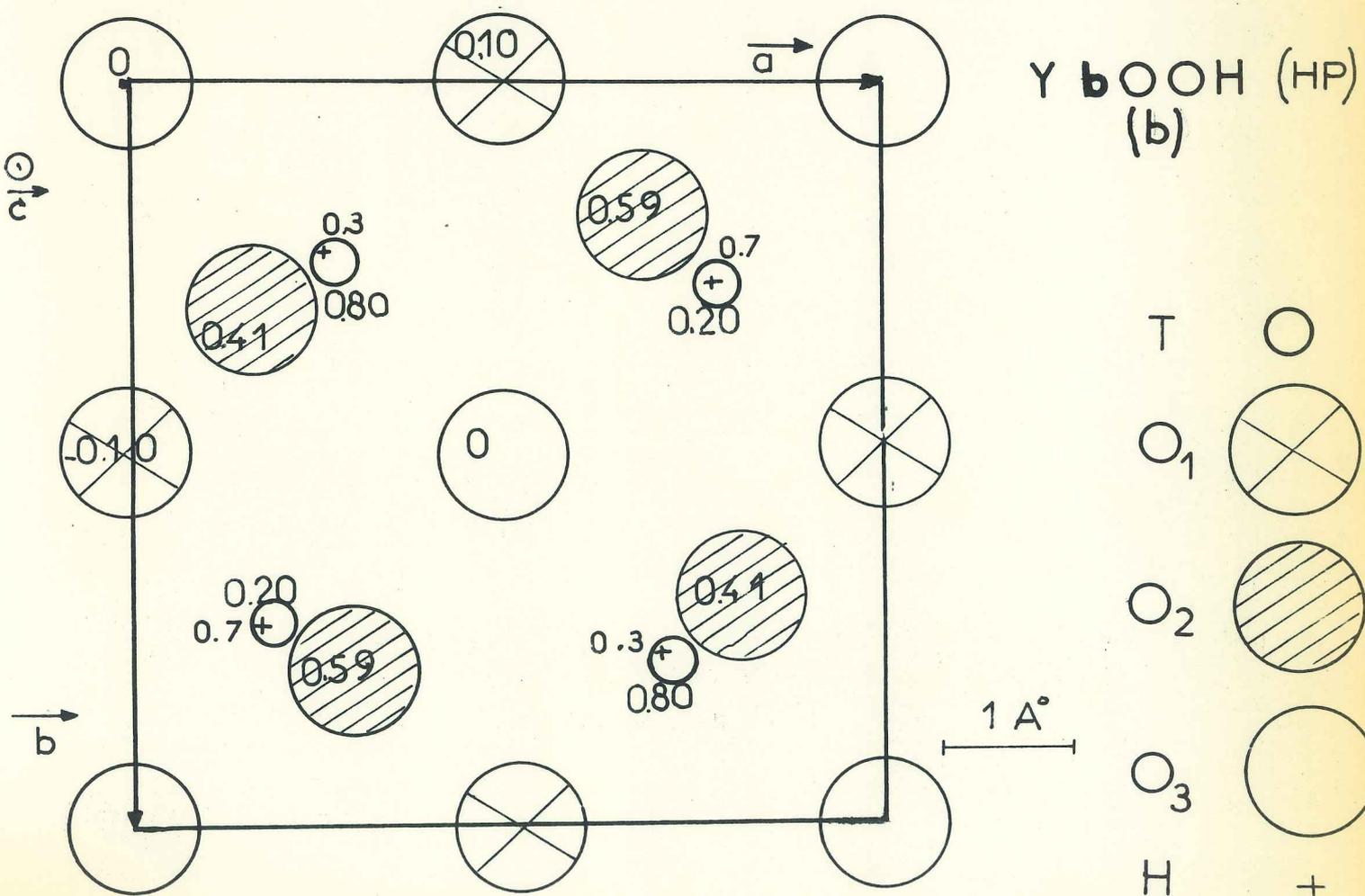
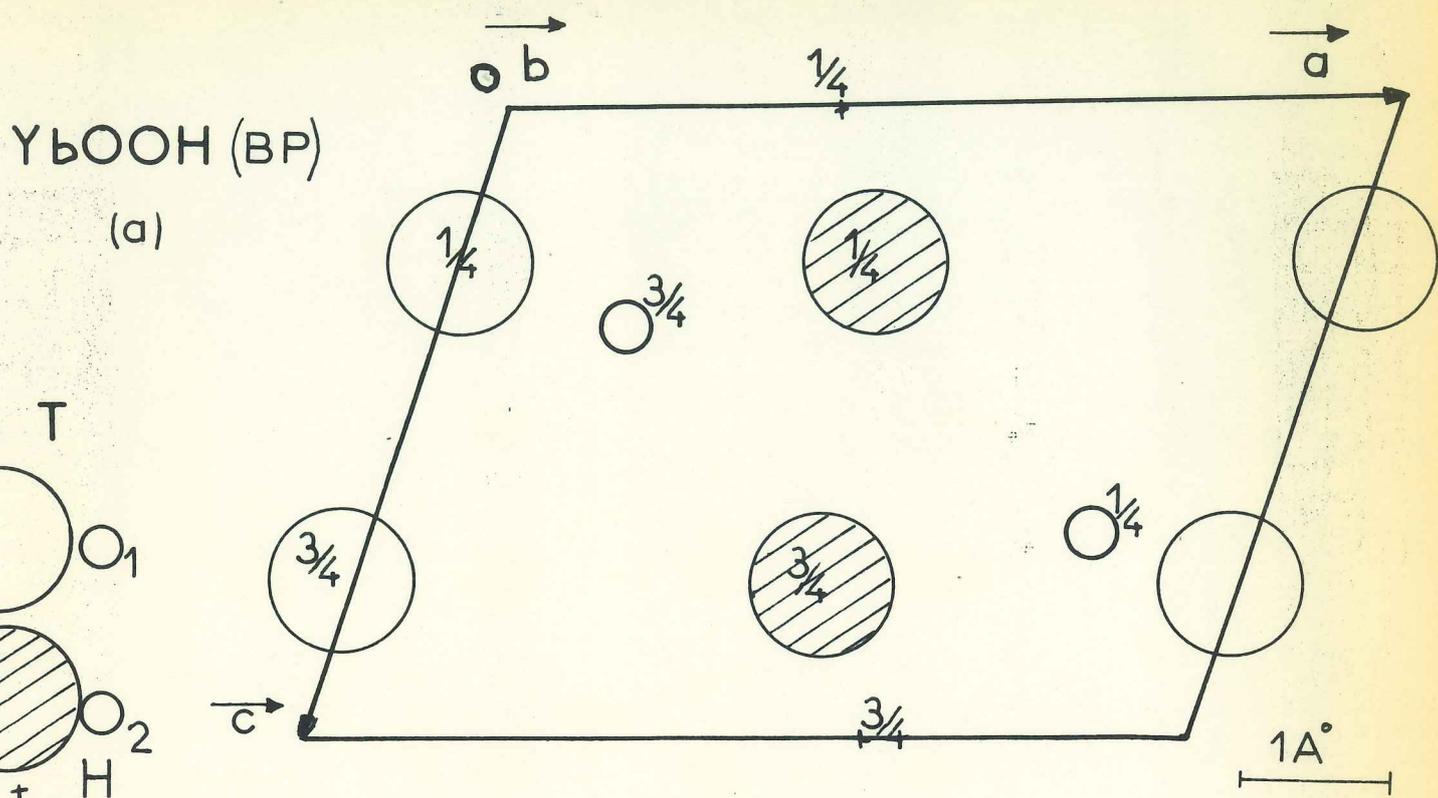
rare est constitué de quatre ions  $O^{\equiv}$  (type  $O_I$ , fig. 32a) et de trois ions  $OH^-$  (type  $O_{II}$ , fig. 32a). L'assemblage des ions  $T^{3+}$  autour des  $O^{\equiv}$  constitue des couches de tétraèdres  $(T_2O_2)^{2+}$  alternées avec des couches  $OH^-$ , toutes sont parallèles au plan (100), (cf. fig. 33<sub>1</sub>) suivant la direction perpendiculaire à ce plan. La périodicité est  $\vec{d}$

$$d = 2a \sin \beta \quad (d = 11,1 \text{ \AA pour YbOOH})$$

Le réseau d'anions est constitué par une succession de plans distants de  $d/4$  (2,77 Å pour YbOOH), on trouve alternativement un plan d'anions  $O^{\equiv}$ , un plan d'anions  $OH^-$ . La projection partielle de la structure suivant  $\vec{d}$  (fig. 33<sub>2</sub>) met en évidence la répartition des ions, à l'intérieur d'un plan. Elle est la même dans un plan ( $OH^-$ ) que dans un plan ( $O^{\equiv}$ ). C'est un assemblage de losanges égaux (carrés un peu déformés). La position des anions d'un plan se déduit de celle du plan précédent par la translation  $(\vec{d}/4 - \vec{c}/4)$ . Nous avons indiqué sur la figure 33<sub>2</sub> la position des ions terre rare adjacents. Chaque polyèdre (T), d'anion autour de T, partage une arête ou un sommet avec chacun des polyèdres (T) voisins. Cela constitue des couches parallèles à  $(\bar{1}01)$ . Nous avons hachuré la projection de deux couches sur la figure 33<sub>1</sub>.

Dans la phase "haute pression", il y a création d'une faible liaison hydrogène (<sup>63</sup>). En effet, la bande d'absorption correspondant au groupement OH, est légèrement décalée par rapport à celle observée pour la phase "basse pression" ( $\Delta \lambda^1 = 230 \text{ cm}^{-1}$ ). La structure TOOHP est à rapprocher de celle de la phase "basse pression". On y retrouve le même voisinage pour la terre rare, cependant le polyèdre de coordination est plus déformé ; de même, des couches de tétraèdres  $(T_2O_2)$  (les ions  $O^{\equiv}$  sont de type  $O_I$  et  $O_{II}$ ) alternent avec des couches  $OH^-$  ( $O^{\equiv}$  de type  $O_{III}$ ), toutes parallèles au plan (001). La distance entre une couche d'ions  $OH^-$  et une d'ions  $O^{\equiv}$  est  $|\vec{c}_q^-|/2$  (2,66 Å pour YbOOH). Nous avons représenté sur la figure 34 les sous-réseaux ( $O^{\equiv}$ ) et ( $OH^-$ ). La couche ( $O^{\equiv}$ ) se projette sur le plan (001) suivant un réseau carré. Les cotes des ions  $O^{\equiv}$  étant en fait : 0 ;  $\pm 0,1$ , la couche est légèrement "ondulée", ce qui la rend plus compacte. Les ions  $OH^-$  se projettent sur le plan (001) suivant un réseau  $3^2, 4, 3, 4$ . C'est le réseau le plus compact qui conserve la symétrie quadratique (<sup>64</sup>).

Figure 32 : a) projection orthogonale dans le plan (010) de la structure YbOOH BP  
 b) projection orthogonale dans le plan (001) de la structure YbOOH HP



AM

1000

1000

1000

1000

1000

1000

1000

1000

1000

1000

1000

1000

1000

1000

1000

1000

1000



TOOH

BE

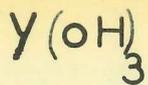
AR

1000

Les cotes des ions  $\text{OH}^-$  sont  $1/2 \pm 0,1$ . Le réseau d'anions peut être considéré comme une déformation de celui de la phase "basse pression". Nous avons représenté sur cette figure (Fig. 34) les ions  $\text{T}^{3+}$  aux cotes  $\pm 0,2$ . Les polyèdres d'anions entourant la terre rare se groupent par paires, autour d'un carré, mettant en commun une face. L'union avec les autres polyèdres voisins se fait par une arête ou un sommet. Les chaînes de polyèdres que nous avons hachurées sur la figure (Fig. 33<sub>1</sub>) de  $\text{TOOH BP}$  n'existent pas dans cette structure ; seules les couches ( $\text{T}_2\text{O}_2$ ) sont conservées.

En comparant les volumes des phases "basse pression" et "haute pression", nous avons trouvé une augmentation de compacité faible (-5%) pour la phase HP, ce qui laissait prévoir que le changement de structure accompagnant la transformation était peu important : c'est ce que nous venons de constater.

La coordinence des ions est la même dans les deux structures, cependant l'empilement des anions est plus compact dans la forme "haute pression". Dans cette structure, nous avons trouvé des polyèdres (T) partageant deux à deux une face, ceci est à rapprocher de la transformation HP de  $\text{In}_2\text{O}_3$  : structure bixbyite en celle de type corindon (<sup>65</sup>). CHENAVAS (<sup>66</sup>) qui a fait l'étude systématique des oxyhydroxydes des métaux de transition, a été amené à faire les hypothèses suivantes qui se sont toujours trouvées vérifiées : si, lors d'une transformation cristallographique induite par haute pression, il n'y a pas de changement de coordinence, il se produit un réarrangement des cations de manière à augmenter le nombre de premiers voisins ; le réseau de cations tend vers une symétrie plus élevée. C'est ce qui est également observé ici : le nombre de premiers voisins d'un cation, dans la structure de  $\text{TOOH BP}$  est de 10, alors qu'il est de 12 dans  $\text{TOOH HP}$ . La répartition des cations et leurs distances respectives sont mises en évidence pour les deux structures sur la figure 35.

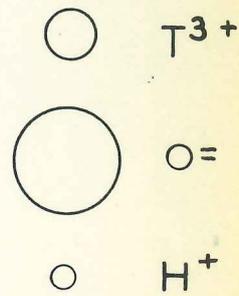
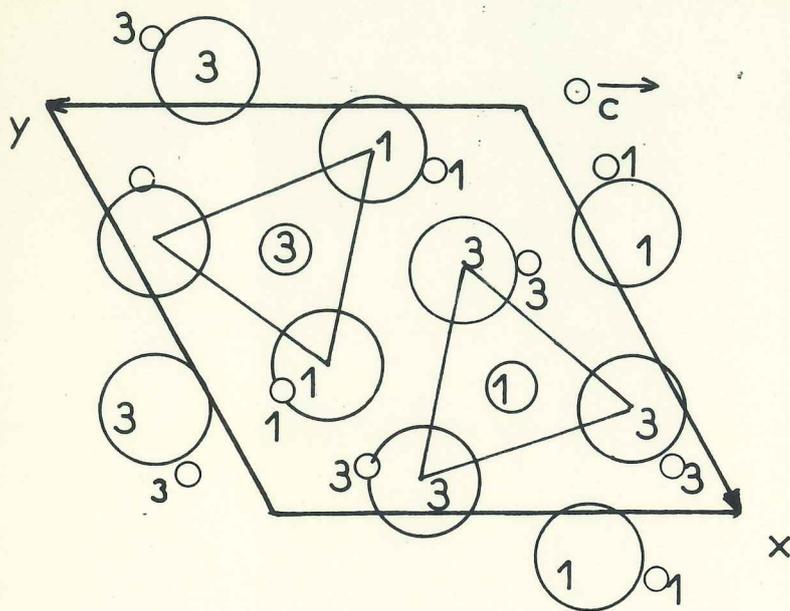


$a = 6,241 \text{ \AA}$

$c = 3,539 \text{ \AA}$

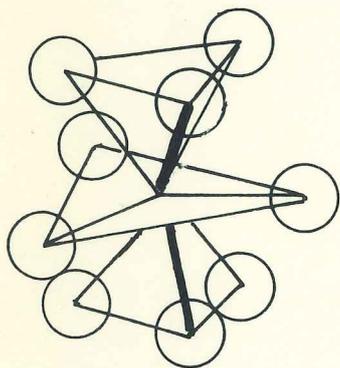
$P6_3/m$

$Z = 2$

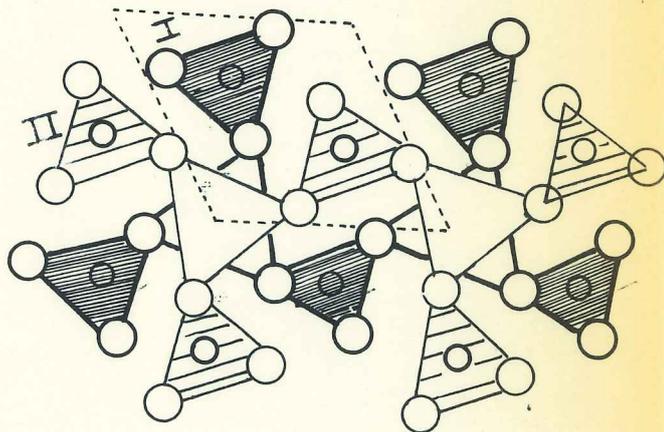
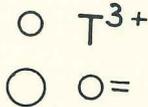


(1)

cote en  $\frac{1}{4} C$



(2)



(3)

Figure 36

Remarque sur la structure des hydroxydes de terres rares :

Au cours de nos expériences, à 80 Kb, 700°, nous avons constaté la présence d'hydroxydes de terres rares sous leur forme cristalline usuelle qui est donc stable à haute pression. Nous allons rappeler comment est constituée cette structure <sup>(27)</sup> (Fig. 36<sub>1</sub>). Cette structure est du type  $UCl_3$ , de symétrie hexagonale. Les distances O-H sont courtes (0,93 Å), il n'y a pas de liaison hydrogène. Les ions  $OH^-$  entourant un ion  $T^{3+}$  sont sur un polyèdre à neuf sommets représenté sur la figure 36<sub>2</sub> suivant la direction  $(001)$ , les polyèdres sont reliés deux à deux par une face triangulaire qui est perpendiculaire à cette direction. La structure est ainsi constituée par des chaînes de polyèdres parallèles à  $(001)$ . Sur la figure 36<sub>3</sub>, nous avons hachuré de deux façons différentes les chaînes (I) dont le centre T du polyèdre a pour cote  $z = 3/4$  et celles (II) dont le centre est en  $z = 1/4$ . Six chaînes sont réunies autour d'un canal constitué par une chaîne de polyèdres analogues mais vides.

La présence de ces canaux et l'absence de liaisons hydrogène auraient pu faire supposer que cette structure ne devait pas être stable à haute pression. Les canaux doivent favoriser l'élasticité du réseau qui se déformerait à haute pression en conservant la symétrie.



## C H A P I T R E   X I I

### ETUDE DES OXYFLUORURES DE TERRES RARES A HAUTE PRESSION, HAUTE TEMPERATURE

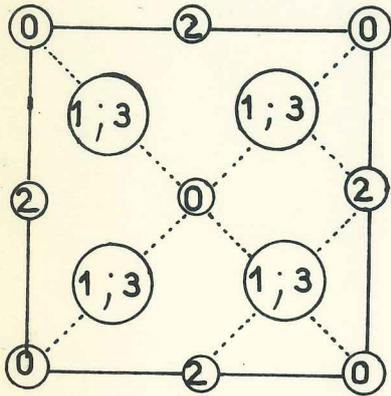
Après avoir étudié le comportement sous haute pression de quelques composés où la terre rare a la coordinence VI ou VII, nous avons cherché quel était celui d'un composé où la terre rare avait la coordinence VIII. Nous avons pris comme exemple les oxyfluorures de terres rares (<sup>67</sup>).

#### 1°) TRANSFORMATION CRISTALLOGRAPHIQUE PREVISIBLE

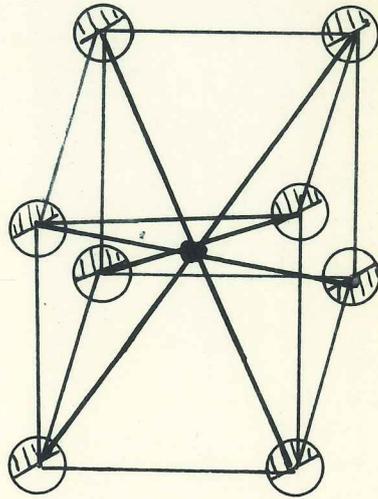
Les oxyfluorures de terres rares présentent la structure de la fluorine si les ions oxygène et fluor occupent les mêmes sites d'anions, la maille est cubique (C) :  $\alpha$ -TOF ; un ordre oxygène-fluor suivant l'axe (111) de la fluorine, conduit à la forme rhomboédrique (Rh) :  $\beta$ -TOF ; un ordre oxygène-fluor suivant l'axe (001) conduit à la forme quadratique (Q) :  $\gamma$ -TOF. L'ordre entre les anions est accompagné d'une légère déformation de la maille, ce qui explique la diminution de la symétrie du réseau.

Dans les conditions normales de pression, ZACHARIASEN (<sup>68</sup>) puis SHINN et EICK (<sup>69</sup>) ont montré que si le composé formé est stoechiométrique, sa forme cristalline est  $\beta$ -TOF ou  $\alpha$ -TOF ; un excès  $x$  de fluor, par rapport à la stoechiométrie, est nécessaire à la formation de  $\gamma$ -TOF :  $x$  peut atteindre 20% pour  $\text{ErO}$  mais peut être de 0% pour  $\text{LaOF}$ .

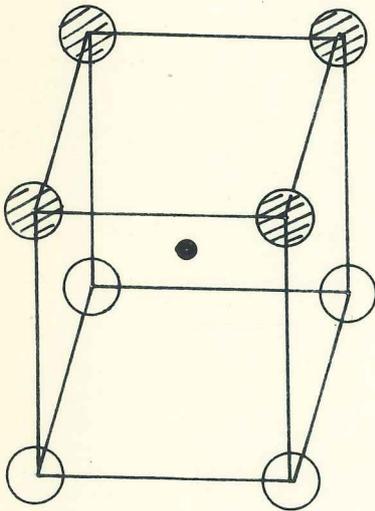
Figure 37 : Voisinage de l'ion  $T^{3+}$  dans les différentes structures des oxyfluorures de terres rares.



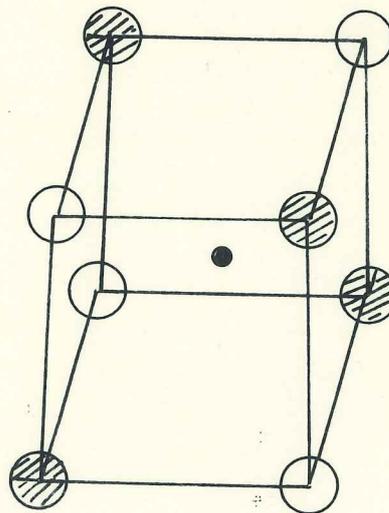
cote en  $\frac{1}{4}$



TOF (C)



TOF (Q)



TOF (Rh)

●  $T^{3+}$

○  $O^{2-}$

○  $F^{-}$

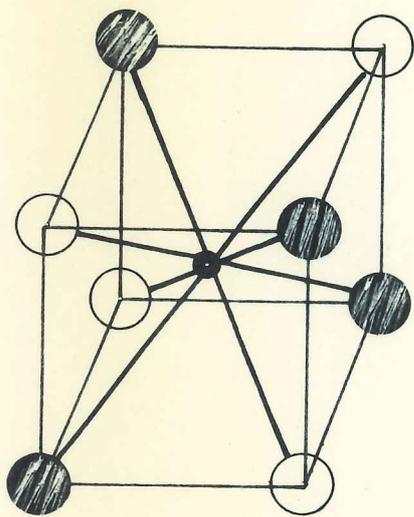
Quelle que soit la forme cristalline, l'empilement des anions suivant la direction  $(111)$  de la fluorine est une succession de plans A, B, C, A, B, C... Il serait de type cubique compact si les anions étaient jointifs. Huit anions ( $4O^-$  et  $4F^-$ ) répartis aux sommets d'un cube (Fig. 37) entourent la terre rare. Un anion est au centre d'un tétraèdre formé par les cations, premiers voisins. Chaque tétraèdre partage une arête avec les six tétraèdres voisins. Bien que cet édifice de tétraèdres soit fréquent dans les structures des oxyels de terres rares, nous avons cherché si un voisinage de neuf anions autour du cation pouvait exister à haute pression pour les composés TOF, ce qui conduirait à deux structures possibles : celle de BiOF de type  $PbFCl$  <sup>(70)</sup> ou celle de  $PbCl_2$  <sup>(70)</sup> (Fig. 38). Nous mettons en évidence le polyèdre de coordination du cation, correspondant à chacune des deux structures. Dans la structure  $PbFCl$ ,  $F^-$  est entouré d'un tétraèdre formé par les cations,  $Cl^-$  d'une pyramide à base carrée (coordinnence V pour l'ion  $Cl^-$ ) ; dans la structure de type  $PbCl_2$ , la coordinnence des anions est V pour ceux qui occupent la position I, elle est de IV pour ceux en position II (cf. Fig. 38). Dans la structure  $PbFCl$ , les anions tétracoordinés constituent avec les cations  $Pb^{2+}$  des couches  $(Pb_2F_2^-)^{2+}$  entre lesquelles se logent les anions de coordinnence V.

La transformation allotropique de  $PbF_2$  de type fluorine en une forme orthorhombique de type  $PbCl_2$ , a été obtenue par broyage prolongé <sup>(71)</sup>. Récemment, SEIFERT <sup>(72)</sup> a obtenu une transformation de même genre avec  $SrF_2$  et  $BaF_2$  en comprimant ces composés à 50 Kbars, à une température de  $200^\circ$ , ce qui laisse prévoir que la modification orthorhombique est une "forme haute pression, basse température". SEIFERT <sup>(72)</sup> n'a pas réussi à mettre en évidence une transformation cristallographique de YOF en comprimant ce composé à 115 Kbars à la température de  $500^\circ C$ .

Malgré l'échec de SEIFERT, nous avons cherché si cette forme type  $PbCl_2$  "haute pression, basse température" pouvait être mise en évidence pour les oxyfluorures de terres rares et nous avons cherché si une autre forme "haute pression" de type  $PbFCl$  pouvait être observée dans d'autres conditions expérimentales.

Figure 38 : Structures hypothétiques pour la phase haute pression des oxyfluorures de terres rares.

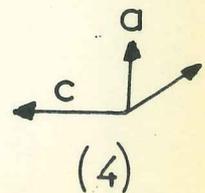
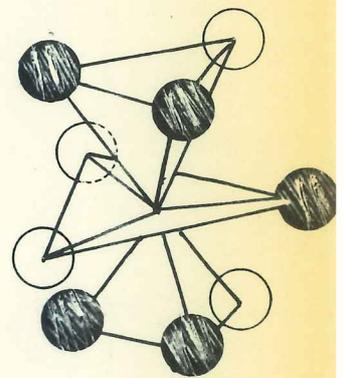
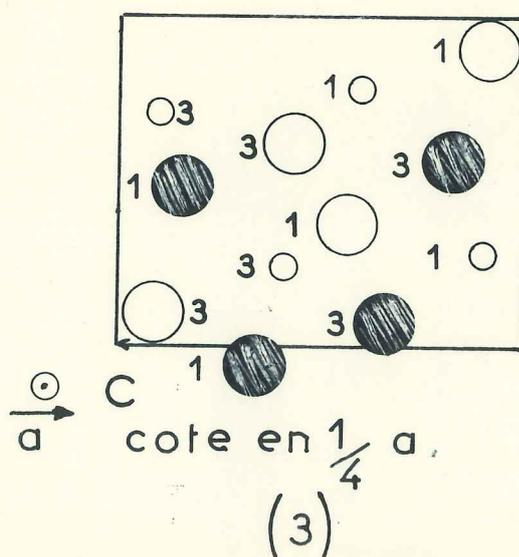
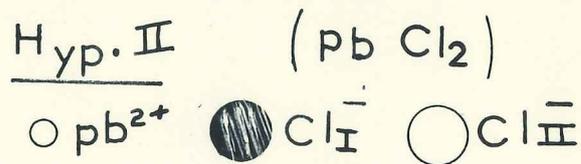
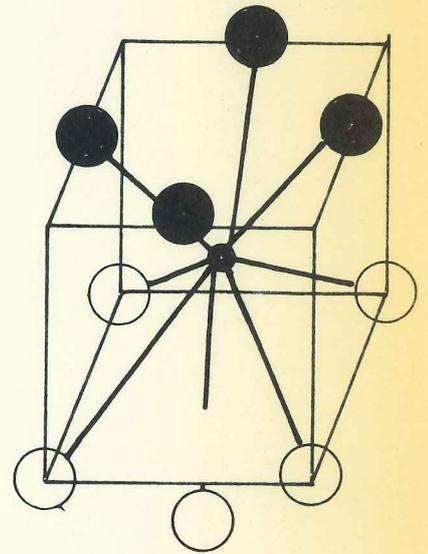
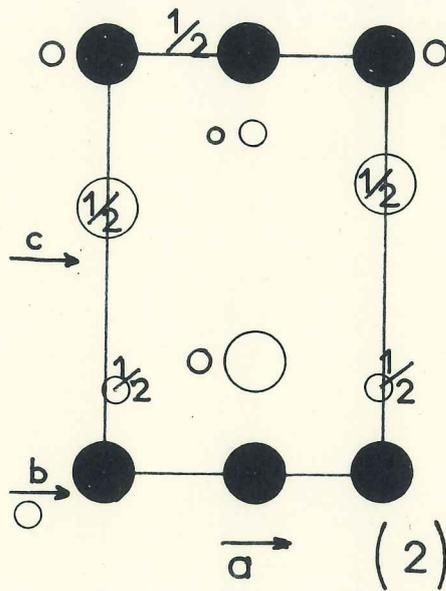
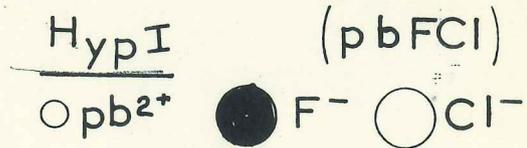
B P



TOF (Rh)

(1)

HP



## 2°) ETUDE DE LA TRANSFORMATION

### CONDITIONS EXPERIMENTALES ET ANALYSE DES COMPOSES OBTENUS :

Comme produits de départ, nous avons utilisé des oxyfluorures ne contenant pas d'excès de fluor par rapport à la formule TOF. Le composé a été mis en capsule avant l'expérience. Plusieurs essais à des températures et des pressions différentes ont été effectuées. Le TABLEAU I résume nos conditions expérimentales.

Nous avons obtenu en plus ou moins grande quantité une seule forme nouvelle que nous désignerons par TOF HP. Nous montrerons que sa structure est de type  $PbCl_2$ . La transformation n'a pas été accompagnée d'une décomposition, car nous n'avons pas décelé la présence d'oxydes ou de fluorures de terres rares.

Contrairement à nos prévisions, nous avons constaté qu'une température très élevée, de l'ordre de  $1000^\circ C$  est nécessaire pour permettre la transformation (cf. expériences N°3 et 4). D'autre part, la transformation s'effectue très lentement (cf. expériences N° 6, 7 et 8). Dans des conditions expérimentales identiques (température, pression, durée), la proportion d'oxyfluorure transformé diminue du lanthane à l'euprimum et nous avons observé aucune modification dans le cas de l'oxyfluorure d'yttrium.

### STABILITE DES COMPOSES OBTENUS :

Ils sont stables à la température ordinaire. Chauffés à  $400^\circ C$  sous argon, ils se transforment en la phase de départ. Par microanalyse thermique différentielle sous argon, effectuée sur la "forme haute pression" de LaOF, nous avons décelé une transformation à une température de  $340^\circ C$ .

### Remarque :

TbOF (Rh) soumis pendant une heure à 90 Kbars à la température de  $1100^\circ C$  se transforme presque intégralement en la forme TbOF (Q). La mesure de maille effectuée, conduit à un volume moléculaire identique à celui de TbOF (Rh). Cette phase quadratique, chauffée ensuite

TABLEAU I  
*Conditions expérimentales et résultats obtenus*

Produit de départ	N°	Nature	P Kb	Temp. °C	Durée h	TOF			Impuretés
						Q	Rh	HP	
LaOF	1	Q	10 <sup>-3</sup>	1 000	1	100 %			
	2	Q	40	1 000	1	50 %		50 %	
	3	Q	75	800	1	50 %		50 %	ε
	4	Q	80	1 000	1	40 %		60 %	
PrOF	5	C	90	1 000	3/4	ε		~ 100 %	
NdOF	6	Q	50	700	1/4	100 %			
	7	Rh	50	1 180	1	ε	60 %	40 %	
	8	Rh	90	1 000	2	ε	0	100 %	ε
SmOF	9	Rh	90	1 000	2	70 %		25 %	5 %
EuOF	10	Rh	80	1 000	1	60 % *		40 %	ε
GdOF	11	Rh	90	1 000	2	40 % *		60 %	
TbOF	12	Rh	98	1 100	1	85 %			15 %
DyOF	13	Rh	90	1 100	1	90 % *			10 %
YOF	14	Rh	82	1 000	1		100 %		

\* produit mal cristallisé

ε : % très faible

TOF(HP) : nouvelle forme cristalline obtenue

à 400°C sous argon, se transforme en la phase rhomboédrique de départ.

Cette transformation TOF(Rh) → TOF (Q) est également observée comme réaction secondaire lors de la transformation incomplète :

TOF (Rh) → TOF (HP) + TOF (Q) pour T = Sm ; Eu ; Gd (cf. expériences n° 9, 10, 11)

### NATURE DE LA TRANSFORMATION

Si nous comparons les résultats des expériences réalisées à 1000° pour LaOF, nous constatons qu'une plus grande proportion de LaOF s'est transformée, lorsque l'expérience a été réalisée à plus forte pression. A une température donnée, la pression favorise donc la formation de la phase orthorhombique, qui, de même que pour SrF<sub>2</sub> ou PbF<sub>2</sub>, est probablement une phase "haute pression", basse température mais la cinétique de la transformation des oxyfluorures est beaucoup plus faible, que celle des fluorures alcalino-terreux et il faut atteindre une température de plus de 1000° pour que la transformation soit observable.

### 3°) ETUDE CRISTALLOGRAPHIQUE :

#### INDEXATION DES RAIES DE DIFFRACTION :

Les composés obtenus avec les différentes terres rares sont isomorphes. Toutes les raies de diffraction peuvent être indexées en prenant une maille orthorhombique. Les extinctions conduisent au groupe d'espace le plus probable Pmnb. La similitude de maille et d'intensités observées entre nos composés et PbF<sub>2</sub> (HP) permet de conclure que les composés sont isotypes (structure type PbCl<sub>2</sub>). Il y a quatre molécules TOF par maille.

Nous reproduisons dans le TABLEAU II, l'indexation de PrOF (HP). Le TABLEAU III donne les paramètres et le volume de la maille des différents composés obtenus. La variation de volume est de l'ordre de 6,5%

TABLEAU II  
*Indexation des raies de diffraction de PrOF*  
*(chambre à focalisation type Guinier)*

h k l	d <sub>Obs.</sub>	d <sub>Cal.</sub>	I <sub>Obs.</sub>	h k l	d <sub>Obs.</sub>	d <sub>Cal.</sub>	I <sub>Obs.</sub>
0 1 1	-	-	O	1 2 2	-	2,0045	O
0 0 2	3,5050	3,5172	ff	1 0 3	1,9982	1,9998	m
1 0 1	3,3560	3,3550	m	2 0 0	-	1,9165	O
0 2 0	3,1620	3,1579	m	1 1 3	-	1,9058	O
0 1 2	3,0767	3,0707	M	0 2 3	-	1,8808	O
1 1 1	2,9720	2,9712	F	0 3 2	1,8065	1,8065	m
0 2 1	-	-	O	1 3 1	-	1,7845	O
1 2 0	-	2,4390	O	2 1 1	1,7809	1,7760	m
1 1 2	2,3985	2,3975	m	0 0 4	1,7561	1,7561	f
0 2 2	2,3488	2,3488	f	0 1 4		1,6913	
1 2 1	2,2991	2,3040	F	1 2 3	1,6897	1,6897	M
0 1 3	-	2,1944	O	2 0 2		1,6834	
0 3 1	-	2,0165	O				

F : forte ; M : forte moyenne ; m : faible moyenne ; f : faible ; ff : très faible.

TABLEAU III

*Paramètres de mailles et volumes moléculaires des composés TOF étudiés*

Composés	a(Å)	b(Å)	c(Å)	V(Å <sup>3</sup> )	$\frac{\Delta V^*}{V}$
LaOF	3,92	6,42 <sub>6</sub>	7,15 <sub>0</sub>	46,5	- 6,1 %
PrOF	3,84	6,32	7,03	42,65	- 6,9 %
NdOF	3,83 <sub>6</sub>	6,27 <sub>6</sub>	6,93 <sub>0</sub>	41,7	- 6,4 %
SmOF	3,76	6,25	6,88	40,4	- 6 %
EuOF	3,76 <sub>5</sub>	6,16 <sub>3</sub>	6,81 <sub>0</sub>	39,5	- 6,4 %
GdOF	3,76	6,15	6,81	39,4	- 5,5 %
TbO <sub>x</sub> F <sub>y</sub>	3,86 <sub>4</sub>	-	5,50 <sub>8</sub>	41	0

\* $\Delta V$  représente la différence entre le volume moléculaire de la forme haute pression et celui de la forme rhomboédrique.

Elle est de 10% pour  $\text{PbF}_2$  et de 9% pour les fluorures alcalino-terreux. La figure 39 permet de mettre en évidence la contraction de volume. Nous avons rassemblé dans le TABLEAU III, les paramètres cristallins des oxyfluorures de terres rares dont nous avons obtenu la phase de haute pression.

### Structure

Alors que le type de structure  $\text{PbFCI}$  est fréquent parmi les composés où les deux anions ont des rayons ioniques différents, les composés, où les deux anions ont même rayon, se rencontrent plus fréquemment sous la forme  $\text{PbCl}_2$  (<sup>70</sup>). Dans cette structure, il existe deux sites cristallographiques pour les ions  $\text{Cl}^-$ , nous les avons mis en évidence sur la figure 38. A partir de nos données expérimentales, il n'est pas possible de conclure si les ions  $\text{O}^-$  et  $\text{F}^-$  sont statistiquement répartis sur ces deux sites ou si  $\text{O}^-$  occupe l'un d'eux et  $\text{F}^-$  l'autre. Appliquons la règle de Pauling relative aux compensations de charges (soit,  $s$ , la valence électrostatique de liaison).

Pour l'anion (site II) entouré d'un tétraèdre de T :

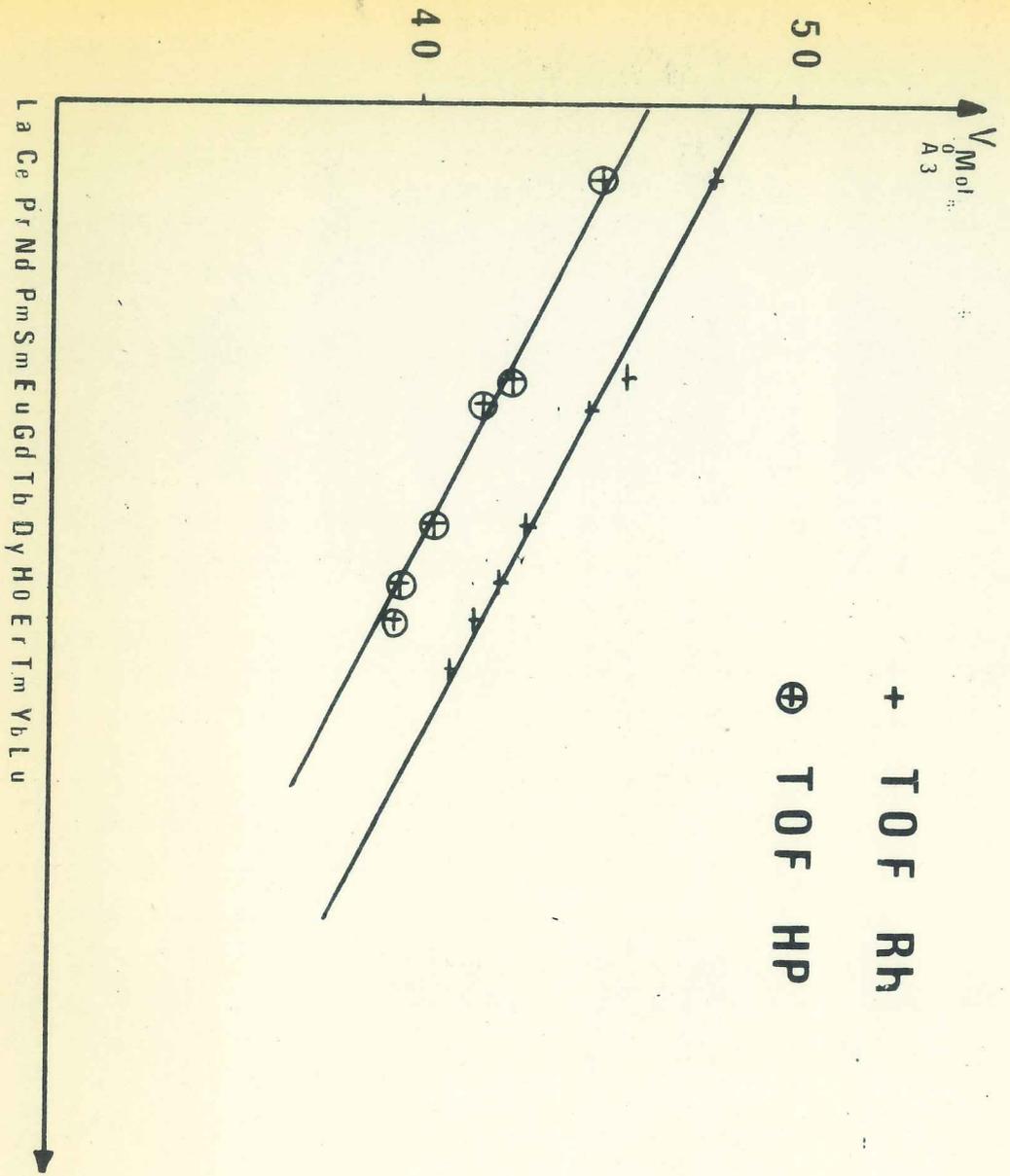
$$s_1 = \frac{4 \times 3}{9} = 1,33$$

Pour l'anion (site I) entouré d'une pyramide de T :

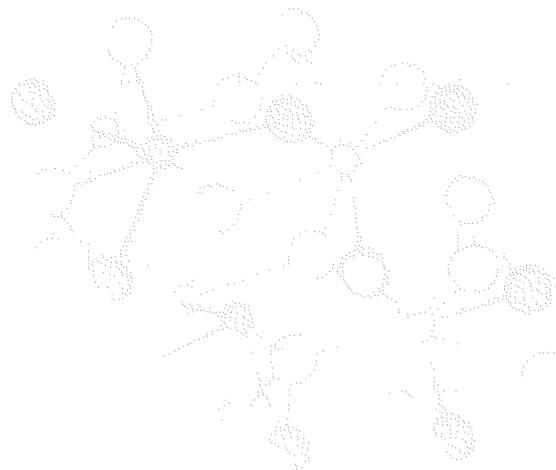
$$s_2 = \frac{5 \times 3}{9} = 1,66$$

Le site II conviendrait mieux à l'ion  $\text{F}^-$ , et le site I à  $\text{O}^-$ . Dans les structures  $\text{ScOF}$  (<sup>73</sup>) (de type Baddeleyite) et  $\text{YOF}$  (Rh) (<sup>74</sup>), (<sup>75</sup>), il a été montré que la distance  $\text{M}^{3+}-\text{O}^-$  était plus courte que  $\text{M}^{3+}-\text{F}^-$ , s'il en est de même dans la structure  $\text{TOF HP}$ , alors la valence électrostatique de liaison,  $s$ , pour  $\text{O}^-$  sera supérieure à la valeur calculée, celle de  $\text{F}^-$ , inférieure. La compensation de charges sera réalisée si  $\text{O}^-$  occupe le site I et  $\text{F}^-$ , le site II.

Figure 39



1957



1957

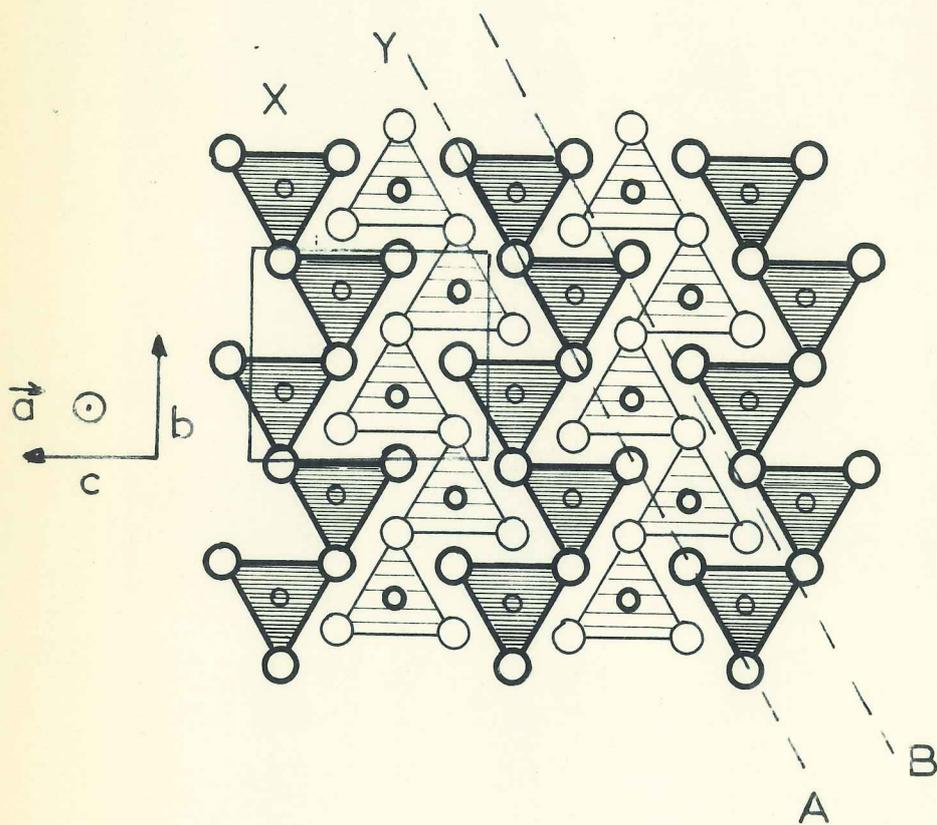
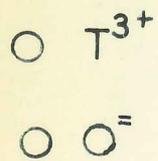


Figure 41 : Structure idéalisée des oxyhydroxydes de terres rares  
 (phase haute pression)

Projection orthogonale dans le plan (100)

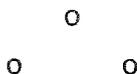
traits forts : cote 1/4

traits légers : cote 3/4

Remarque : Pour la structure  $\text{LaOCl}$ , de type  $\text{PbFCl}$ , la règle de Pauling n'est pas vérifiée mais ne peut pas s'appliquer à ce genre de composés<sup>\*</sup> : en effet l'ion  $\text{O}^{2-}$  occupe la position tétracoordinée, l'ion  $\text{Cl}^-$  la position pentacoordinée.

La figure 40 reproduit un modèle de la structure. Le polyèdre de coordination autour de la terre rare est le même que dans la structure de  $\text{T(OH)}_3$ . Ces polyèdres sont liés deux à deux par une face triangulaire perpendiculaire à  $(100)$  qui est la direction des chaînes de polyèdres. Plusieurs mailles consécutives ont été représentées (Fig. 41). Dans un plan parallèle à  $(100)$ , nous avons hachuré de deux façons différentes les chaînes (X) dont le centre T du polyèdre a pour cote  $x = 3/4$  et celles (Y) dont le centre est en  $x = 1/4$ . Cette représentation nous permet de la comparer à celle que nous avons donnée de la structure de  $\text{T(OH)}_3$ . Les chaînes de polyèdres, groupées autour d'un canal dans  $\text{T(OH)}_3$ , constituent dans la structure de TOF (HP) des feuillets alternés X et Y.

Dans cette structure, on ne retrouve pas les couches  $(\text{T}_2\text{O}_2)$  mises en évidence dans de nombreuses structures d'oxysels de terre rare. Les anions des sites (I) et (II) sont répartis dans les mêmes plans A, B, A, B... perpendiculairement à la direction indiquée sur la figure 41.



<sup>\*</sup> Dans toutes les structures où il y avait des couches  $(\text{T}_2\text{O}_2)$ , CARO<sup>(57)</sup> a montré que  $(\text{T}_2\text{O}_2)$  devait être considéré comme un ion complexe formant ses propres sels. L'étude des spectres optiques laissent prévoir qu'il y a une contribution covalente importante de la terre rare.

## RESUME ET CONCLUSION

Composés  $ABO_2$  :

Beaucoup de travaux avaient déjà été entrepris sur les composés  $A^{3+}B^+O_2$  à structures dérivées de celle de NaCl. Nous les avons complétés par l'étude de la structure de  $ErNaO_2$  qui a permis de vérifier les hypothèses faites par BRUNEL et de BERGEVIN sur le type de structure  $\beta$ - $FeLiO_2$ . C'est une structure de transition entre celle de type  $\alpha$ - $FeNaO_2$  et  $\gamma$ - $FeLiO_2$ . Nous avons ainsi pu faire la synthèse des résultats concernant ces composés  $A^{3+}B^+O_2$ . Le type de surstructure de NaCl est fonction du seul rapport  $r_{A^{3+}}/r_{B^+}$ . Cette conclusion peut être étendue à l'ensemble des composés  $A^{3+}B^+X_2$  mais les rapports  $r_{A^{3+}}/r_{B^+}$  qui délimitent les types de surstructure dépendent de la polarisabilité de l'anion  $X^-$ .

Lors de l'étude des composés  $TLiO_2$ , nous avons distingué quatre types de structure suivant la taille de l'ion  $T^{3+}$ , de rayon  $r_{T^{3+}}$ . La structure de type  $\gamma$ - $FeLiO_2$  n'est possible que pour les composés où  $T^{3+}$  a un petit rayon ionique ( $T=Lu...Y$ ). Vu la différence entre les tailles des ions trivalent et monovalent, le site de l'anion est très dissymétrique. Une déformation de cette structure apparait si  $r_{Y^{3+}} \leq r_{T^{3+}} \leq r_{Tb^{3+}}$ . Nous avons enfin rencontré deux nouvelles structures  $\gamma$ - $TLiO_2$  existant pour  $r_{Tb^{3+}} \leq r_{T^{3+}} \leq r_{Sm^{3+}}$   
 et  $\delta$ - $TLiO_2$  " "  $r_{Sm^{3+}} \leq r_{T^{3+}} \leq r_{La^{3+}}$

Dans ces deux dernières structures, l'assemblage des anions et des ions trivalents, constitue la charpente de la structure, les ions monovalents se logent dans les lacunes du réseau. Le réseau

de  $\gamma$  -  $T\text{LiO}_2$  a été trouvé analogue à celui du diaspore tandis que celui de  $\delta$ - $T\text{LiO}_2$  est à rapprocher de celui de la baddeleyite. L'ion  $T^{3+}$  est au centre d'un octaèdre plus ou moins déformé dont les sommets sont occupés par les ions  $O^{2-}$  dans toutes les structures  $T\text{LiO}_2$  sauf dans la structure  $\delta$ - où l'ion  $T^{3+}$  est entouré de sept ions oxygène.

Il a été possible d'induire, à haute pression et à haute température, la phase  $\delta$  des composés  $T\text{LiO}_2$  ( $T = Y, \text{Ho} \dots$  ou  $\text{Eu}$ ). La transformation cristallographique a été accompagnée d'une augmentation de compacité de l'ordre de 12%. La phase  $\delta$  est donc une phase de haute pression.

TOOH :

La transformation cristallographique des oxyhydroxydes de terres rares, induite à haute pression, haute température s'effectue sans changement de coordinence des ions (VII pour l'ion  $T^{3+}$ ), mais les réseaux de cations et d'anions sont modifiés. Dans la phase de haute pression, le nombre de cations trivalents, premiers voisins d'un cation  $T^{3+}$  est plus grand que dans la phase de basse pression et leur répartition est plus symétrique. Une conclusion analogue avait été tirée par CHENAVAS lors de l'étude des oxyhydroxydes des métaux de transition (<sup>66</sup>).

TOF :

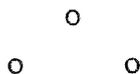
La modification structurale des oxyfluorures de terres rares induite à haute pression correspond au passage de la structure de type fluorine à celle de type  $\text{PbCl}_2$ . La coordinence de l'ion  $T^{3+}$  qui est VIII dans la phase usuelle devient IX dans celle de haute pression.

---

Nous n'avons pas cherché à mettre en évidence une phase "haute pression" des composés  $T\text{NaO}_2$ . Si les conclusions auxquelles nous sommes parvenus présentent un caractère général, il devrait être possible d'induire à haute pression la transformation de la structure de type  $\alpha\text{-FeNaO}_2$  en une autre surstructure ( $\beta\text{-FeLiO}_2$ ,

$\gamma$ -FeLiO<sub>2</sub>) ou structure de NaCl, la répartition des cations trivalents autour de l'un d'eux serait plus favorable. La structure de type NaCl de YbNaO<sub>2</sub> a effectivement été obtenue après compression sous 80 Kbars à 1000°. InNaO<sub>2</sub>, par contre, dans les mêmes conditions ne s'est pas transformé, le rapport  $r_{In^{3+}}/r_{Na^+}$  est sans doute trop éloigné de  $r_{Er^{3+}}/r_{Na^+}$  pour lequel est observé normalement le changement de structure.

Dans toutes ces études, nous avons pu montrer l'influence de la taille des ions sur le type de structure possible pour un composé donné. Peu de modifications peuvent être apportées par traitement thermique ; par contre des transformations cristallines ont pu être obtenues par l'action d'une haute pression à haute température.





---

BIBLIOGRAPHIE

---

- (1) *The neutron diffraction commission*  
*Acta Cryst A* 25, 391 (1969)
- (2) TARTE P.  
*Spectrochimica Acta* 20 238 (1964)
- (3) TARTE P.  
*Spectrochimica Acta* 21 313 (1965)
- (4) BORN M., HUANG K.  
*"Dynamical theory of crystal lattices"*  
Oxford University press (1956)
- (5) GOLDSZTAUB S.  
*Bull. Soc. Fr. Mineral. Cristallogr.* 58, 6 (1935)
- (6) BARBLAN F., BRANDENBERGER E., NIGGLI P.  
*Helv. Chim. Acta* 27 88 (1944)
- (7) POSNAJAK E. & BARTH T.  
*Phys. Rev.* 38 2234 (1931)
- (8) COLLONGUES E.  
*C. R. Acad. Sci. Paris* 241, 1577 (1955)
- (9) CLOS R., DELAVALLETTE M., HAGENMULLER P., HOPPE R., PALETTA E.  
*C. R. Acad. Sci. Paris* 265 c 801 (1967)

- (10) BLASSE G.  
*J. Inorg. Nucl. Chem.* 28 2444 (1966)
- (11) HOPPE R.  
*Bull. Soc. Chim. Fr.* 4 1115 (1965)
- (12) HESTERMANN K., HOPPE R.  
*Z. anorg. u. allg. chem.* 361 121 (1968)
- (13) MURAV'eva I.A., KOVBA L.M., SPITSYN I.  
*Dokl. Acad. Nauk SSSR* 172 N°6 1380 (1967)
- (14) ANDERSON J.C., SCHIEBER M.  
*J. Phys. Chem. Solids*, 25 961 (1964)
- (15) BRUNEL M.  
*Thèse A.O. 2719, Grenoble* (1969)
- (16) BRUNEL M., de BERGEVIN F.  
*J. Phys. Chem. Solids* 29 163 (1968)
- (17) GONDRAND M., BRUNEL M., de BERGEVIN F.  
*Acta Cryst.* B28 722 (1972)
- (18) SHANNON R.D., PREWITT C.T.  
*Acta Cryst.* B25 925 (1969)  
*Acta Cryst.* B26 1046 (1970)
- (19) HOPPE R., SCHEPERS B.  
*Z. anorg. allg. chem.* 295 233 (1958)
- (20) HOPPE R., SCHEPERS B., RÖHRBORN H.J., VIELHABER E.  
*Z. anorg. allg. chem.* 339 130 (1965)
- (21) BERTAUT F., GONDRAND M.  
*C. R. Acad. Sci.* 255 1135 (1962)

- (22) KURIZ S.K., PERRY T.T.  
*J. of applied phys.* 39 8 3798 (1968)
- (23) BLANCHARD M., LINARES C., GAUME-MAHN F.,  
*C. R. Acad. Sc. Paris* 271 523 (1970)
- (24) GONDRAND M.  
*D. E. S.* (1962)
- (25) F. STEWNER & R. HOPPE  
*Z. für anorg. allg. chem.* 380 250 (1971)
- (26) BRUNEL M., de BERGEVIN F. GONDRAND M.  
*J. Phys. Chem. Solids* (sous presse)
- (27) WYCKOFF R. W. G.  
"Crystal structures"  
vol. II Interscience Publishers  
John Wiley - New York
- (28) BERTAUT E. F.  
*J. Phys. Rad.* 13 499 (1952)
- (29) TEMPLETON D.H.  
*J. Chem. Phys.* 23 1969 (1955)
- (30) KITTEL C.  
"Solid State Physics"  
John Wiley New York (1956)
- (31) BRUNEL M., de BERGEVIN F.  
*J. Phys. Chem. Solids* 30 2011 (1969)
- (32) ROOYMANS G.J.M.  
*Z. für anorg. allg. chem.* 313 3-4 234 (1961)

- (33) HOPPE R., SCHEPERS B.  
*Z. anorg. allg. chem.* 295 233 (1958)
- (34) HOPPE R.  
*ANG. chem.* 71 457 (1959)
- (35) GONDRAND M., BERTAUT E. F.  
*Bull. Soc. Fr. Minér. Crist.* 86 301 (1963)
- (36) SEVOST'YANOVA N.I., MURAV'EVA I.A., KOVKA L.M., MARTYNYENKO L.I.,  
academician VIKT I SPITSYN  
*Dokl. Akad. Nauk SSSR* 161 6 1359 (1965)
- (37) HOPPE R.  
*Les éléments des terres rares*  
*Colloque international du CNRS N° 180 191* (1970)
- (38) BUSING W.R. et LEVY H.A.  
*Acta Cryst.* 11 798 (1958)
- (39) BLASSE G.  
*Journal of inorganic and nuclear chemistry* 26 5 901 (1964)
- (40) BÄRNIGHAUSEN H.  
*Acta Cryst.* 16 1073 (1963)
- (41) GONDRAND M.  
*Bull. soc. fr. miner. crist. (à paraître)* (1972)
- (42) GAUME-MAHN F., LINARES C., BLANCHARD M.  
*9 th rare earth research conference*  
10-14 oct. 1971 Blacksburg (USA) (1971)
- (43) BÄRNIGHAUSEN H.  
*Acta Cryst.* 19 1048 (1965)

- (44) GONDRAND M.  
*Bull. soc. fr. minér. crist.* XC 107 (1967)
- (45) WAIN TAL A., GONDRAND M.  
*Materials research bulletin* 2 889 (1967)
- (46) Mc. CULLOUGH J.D., TRUEBLOOD K.N.  
*Acta Cryst.* 12 507 (1959)
- (47) TEUFER G.  
*Acta Cryst.* 15 1187 (1962)
- (48) GONDRAND M.  
*Bull. soc. fr. minér. crist.* 93 421 (1970)
- (49) ZACHARIASEN W.H.  
*Acta Cryst.* 17 749 (1964)
- (51) KLEMENT W., J.R., JAYARAMAN A.  
*Progress in solid state chemistry, vol. 3* 290  
Pergamon press Oxford et New York (1966)
- (52) WAIN TAL A.  
*thèse N° A.O.* 3696 (1969) Grenoble
- (53) CHENAVAS J.  
*Thèse Grenoble* (1972)
- (54) CROMER D.T.  
*J. Phys. Chem.* 61 753 (1957)
- (55) HOCKSTRA H.R.  
*Inorg. chem.* 5 754 (1966)
- (56) FOEX M., TRAVERSE J.P.  
*Rev. int. Hte temperatures et refractaires* 3 429 (1966)

- (57) CARO P.E.  
*J. Less. Common Metals* 16 367 (1968)
- (58) GONDRAND M., WAIN TAL A.  
*Les éléments des terres rares*  
I N° 180 249 CNRS Paris (1970)
- (59) GONDRAND M., CHRISTENSEN A.N.  
*Mat. res. bull.* 6 239 (1971)
- (60) CHRISTENSEN A.N., HAZELL R.G.  
*Acta Chem. Scand.*, sous presse (1972)
- (61) CHRISTENSEN A.N.  
*Acta Chem. Scand.* 20 896 (1966)
- (62) CHRISTENSEN A.N., VON HEIDENSTAM O.  
*Acta Chem. Scand.* 20 2658 (1966)
- (63) PIMENTEL G.C., SEDERHOLM C.H.  
*J. Chem. Phys.* 24 4 639 (1956)
- (64) FRANK F.C., KRASPER J.S.  
*Acta Cryst.* 12 483 (1959)
- (65) SHANNON R.D.  
*Solid State Common* 4 629 (1966)
- (66) CHENAVAS J., JOUBERT J.C., CAPPONI J.J., MAREZIO M.  
*J. solid. state chem.* (à paraître) (1972)
- (67) GONDRAND M., JOUBERT J.C., CHENAVAS J., CAPPONI J.J., FERROUD M.  
*Mat. res. bull.* 5 769 (1970)
- (68) ZACHARIASEN W.H.,  
*Acta Cryst.* 4 231 (1951)

- (69) SHINN D.B., EICK H.A.  
*Inorg. chemistry* 2 232 (1969)
- (70) WYCKOFF R.W.G.  
"Crystal structures"  
vol. I Interscience Publishers John Wiley, New York
- (71) BYSTRÖM A.  
*Kemi Mineral geol.* 24 A, 33, 18p (1947)
- (72) SEIFERT K.F.  
*Fortschr. Minér.* 45 214 (1968)
- (73) HOLMBERG B.  
*Acta Chem. Scand.* 20 1082 (1966)
- (74) MANN A.W., BEVAN D.J.M.  
*Acta cryst.* 26B 2129 (1970)
- (75) TEMPLETON D.H.  
*Acta Cryst.* 10 788 (1957)
- o  
o      o

## TABLE DES MATIERES

<u>TECHNIQUES EXPERIMENTALES GENERALES</u>	2
Préparation des composés $TMO_2$	2
Etudes cristallographiques	3
<u>1ere Partie</u> : Etude d'oxydes doubles $TMO_2$ ( $T^{3+}$ : ion terre rare, $M^+$ : ion alcalin) dont la structure cristalline dérive de celle de NaCl	
CHAPITRE I : <u>Structure et surstructures NaCl pour les composés <math>A^{3+}B^+X_2^-</math></u>	
CHAPITRE II : <u>Etude des composés <math>TNaO_2</math></u>	9
Travaux antérieurs	
Etude des composés $TNaO_2$ ( $T = Dy ; Ho ; Y ; Er$ )	10
Comparaison des structures des composés $TNaO_2$	17
Existence de plusieurs structures pour un même composé	19
CHAPITRE III : <u>Composés <math>TLiO_2</math> à structures dérivées de celle de NaCl</u>	22
Discussion de la structure des composés $\alpha-TLiO_2$	23
Discussion de la structure des composés $\beta-TLiO_2$	26
CHAPITRE IV : Etude des domaines de stabilités des différentes surstructures en fonction du rayon ionique de l'ion trivalent	32

<b>2me Partie</b>	: Etude des composés $T\text{LiO}_2$ dont la structure est différente de celle de $\text{NaCl}$	
CHAPITRE V	: <u>Etude de la phase <math>\gamma</math> des composés <math>T\text{LiO}_2</math></u>	47
CHAPITRE VI	: <u>Etude de la phase <math>\delta</math> des composés <math>T\text{LiO}_2</math></u>	61
CHAPITRE VII	: <u>Recherche des modifications structurales induites à haute température</u>	71
CHAPITRE VIII	: <u>Comparaison des structures <math>T\text{LiO}_2</math> et des surstructures de <math>\text{NaCl}</math></u>	73
<b>3me Partie</b>	: Etude de quelques transformations obtenues à très haute pression et à haute température dans des composés ioniques contenant des terres rares	
CHAPITRE IX	: <u>Généralités sur les transformations induites par pression</u>	75
	: <u>Techniques expérimentales à haute pression, haute température</u>	77
CHAPITRE X	: <u>Comportement des composés <math>T\text{LiO}_2</math> à très haute pression, haute température</u>	80
	: Remarque sur les oxydes de terres rares	87
CHAPITRE XI	: <u>Action de l'eau à haute pression, haute température sur les oxydes de terres rares</u>	89
	: <u>Etude des phases haute pression des oxyhydroxydes de terres rares</u>	92
	: Remarque sur la structure des hydroxydes de terres rares	98
CHAPITRE XII	: <u>Etude des oxyfluorures de terres rares à haute pression, haute température</u>	99
CONCLUSION		106

Dernière page d'une thèse

VU

Grenoble, le 28/7/72

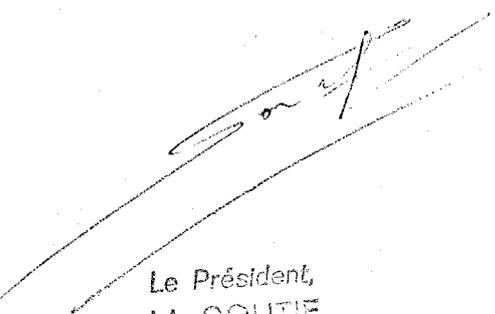
le Président de la thèse



VU, et permis d'imprimer,

Grenoble, le

le Président de l'Université  
Scientifique et Médicale



Le Président,  
M. SOUTIF