

Received: August 2, 1979

CROISSANCE ET CARACTERISATION DE MONOCRISTAUX DE FLUORURE  
DE NEODYME OBTENUS PAR LA METHODE DES FLUX

J. ARIDE, J.P. CHAMINADE et M. POUCHARD

Laboratoire de Chimie du Solide du C.N.R.S., Université de  
BORDEAUX I, 351, cours de la Libération, 33405 TALENCE Cedex,  
France

SUMMARY

Single crystals of neodymium fluoride  $\text{NdF}_3$  have been grown by a flux technique using a melted mixture of neodymium chloride and potassium chloride. They have been characterized by chemical analysis X-ray diffraction and optical studies. The electrical transport properties are reported and discussed.

RESUME

Le fluorure de néodyme  $\text{NdF}_3$  a été obtenu sous forme de monocristaux par la méthode des flux à partir de mélanges fondus de  $\text{KCl}$  et  $\text{NdCl}_3$ . Les monocristaux ont été caractérisés par analyse chimique et par des études cristallographiques et optiques. Les propriétés de transport ont été déterminées et discutées.

INTRODUCTION

L'élaboration de monocristaux est la conséquence logique de l'intérêt croissant porté aux composés fluorés tant du point de vue fondamental - par leurs propriétés magnétiques ou optiques par exemple - qu'appliqué. Citons à ce dernier propos les matériaux luminescents, convertisseurs IR-visible, lasers, conducteurs ioniques, électrodes spécifiques ou détecteurs IR.

Notre étude concerne la cristallisation du fluorure de néodyme  $\text{NdF}_3$  par la méthode du flux. Cette technique n'avait guère été utilisée jusqu'ici pour l'élaboration de fluorures de terres rares. Seuls Jones et Shand ont signalé l'obtention de petits monocristaux de  $\text{ErF}_3$  à partir de flux de  $\text{KCl}$  ou  $\text{NaCl}$  [1].

La croissance cristalline des composés fluorés en flux de chlorures présente d'une manière générale de nombreux avantages [2-9] :

- les bains chlorés permettent d'abaisser considérablement la température de cristallisation tout en limitant la volatilisation du fluorure ; leur composition peut être facilement modifiée en ajustant le rapport des chlorures ajoutés. L'abaissement de la température de solidification contribue à l'amélioration de la qualité cristalline (densité de dislocations plus faible que par les autres techniques de cristallogénèse)
- le mélange des chlorures fondus se comporte en outre comme un excellent piège des traces d'oxydes éventuellement présents, grâce à la formation d'oxychlorures très stables
- la différence de rayon ionique entre l'ion fluorure et l'ion chlorure ( $r_F = 1,33 \text{ \AA}$ ,  $r_{Cl} = 1,81 \text{ \AA}$  [10]) empêche la plupart du temps la formation de solutions solides chlorofluorées
- les chlorures étant généralement solubles dans l'eau, on peut retirer aisément les cristaux du fondant
- les cristaux obtenus sont facettés, d'où la facilité avec laquelle on peut les orienter

## TECHNIQUES EXPERIMENTALES

### Four et régulation

Les fours utilisés sont des fours à résistance de Kanthal permettant d'atteindre des températures de l'ordre de  $1350^\circ\text{C}$ .

Pour certaines manipulations de croissance un dispositif approprié permet la rotation du creuset.

La régulation est assurée par une unité Eurotherm commandée par un thermocouple Pt-PtRh 10 %. Un programmeur permet des variations de température comprises entre  $0,5$  et  $20^\circ\text{C/h}$ .

## Creusets et produits chimiques

Les manipulations sont effectuées :

- soit dans des creusets en Pt à 10 % Rh, de forme cylindrique, munis de couvercles soudés et surmontés d'un tube de faible section permettant le remplissage et le scellement
- soit dans des creusets en carbone vitreux placés dans une bombe en inconel.

Le fluorure utilisé est un produit commercial de haute pureté ( $\text{NdF}_3$  Cerac titrant au moins 99,9 %). Il est traité avant emploi sous courant de fluor pendant quelques heures à  $500^\circ\text{C}$ , puis conservé en boîte sèche sous argon.

Les chlorures sont des produits commerciaux ( $\text{NdCl}_3$  Cerac 99,9 %, KCl Merck suprapur). Ils sont desséchés et conservés également en boîte sèche.

## Mode opératoire

Le caractère fortement hygroscopique de certains de ces produits ( $\text{NdCl}_3$  en particulier), ainsi que la méthode de synthèse choisie imposent le contrôle rigoureux de l'atmosphère de travail :

- absence d'eau et d'oxygène ; les manipulations préalables sont effectuées en boîte sèche sous argon purifié ( $\text{O}_2 < 10$  ppm et,  $\text{H}_2\text{O} < 10$  ppm).

Le mélange des chlorures et du fluorure de néodyme préalablement broyés est introduit dans le creuset. Celui de platine est scellé à l'intérieur de la boîte sèche à l'aide d'un poste de soudure à l'arc, celui de carbone vitreux est introduit dans la bombe en inconel, qui est ensuite fermée hermétiquement grâce à un joint de cuivre.

La bombe ou le creuset de platine est placé dans le four après établissement du gradient thermique désiré. La manipulation comporte alors les opérations suivantes :

- une montée en température
- un palier plus ou moins prolongé à la température choisie de manière à assurer une solubilisation totale

- un refroidissement lent de vitesse comprise entre 0,5 et 10°C/h jusqu'à la température de solidification du flux
- un refroidissement rapide de l'ordre de 50°C/h jusqu'à l'ambiante.

Le creuset ou la bombe est alors ouvert et les cristaux sont séparés du fondant par solubilisation de ce dernier dans l'eau.

## RESULTATS ET CARACTERISATION

Afin d'obtenir les meilleures conditions possibles de cristallisation, plusieurs essais ont été effectués et divers facteurs de croissance ont été envisagés :

- choix du fondant
- proportions fondant-soluté
- température maximale de chauffe
- durée du palier de température
- vitesse de refroidissement
- rotation accélérée du creuset ou absence de rotation.

Le tableau I rassemble les paramètres expérimentaux qui ont conduit aux meilleurs résultats.

Tableau 1

Soluté	Solvant		Creuset
NdF <sub>3</sub>	KCl, NdCl <sub>3</sub>		Creuset cylindrique de Pt à 10% Rh
Composés	Moles %	Poids %	Masse
NdF <sub>3</sub>	27,7	30	6,0329 g
KCl	28,9	70	2,3298 g
NdCl <sub>3</sub>	43,4		11,7468 g

Programme thermique : palier de 15 h à 910°C, refroidissement de 3,5°C/h jusqu'à 470°C, puis de 50°C/h jusqu'à la température ambiante.

Le choix de la composition du flux correspond sensiblement à celle de l'eutectique (c'est-à-dire 3  $\text{NdCl}_3$ , 2  $\text{KCl}$ ) dans le diagramme binaire  $\text{KCl-NdCl}_3$  ( $t_E = 470^\circ\text{C}$ ) [11].

Une rotation accélérée du creuset n'a pas permis d'améliorer sensiblement la qualité cristalline. On a pu noter dans certains cas l'apparition d'une phase parasite, caractérisée par des cristaux en paillettes fines et qui ont pu être identifiés comme étant l'oxychlorure de néodyme  $\text{NdOCl}$ . Celui-ci provient de l'hydrolyse préférentielle du chlorure de néodyme  $\text{NdCl}_3$  due malgré les précautions prises à la présence de traces d'eau au sein de l'enceinte réactionnelle.  $\text{NdCl}_3$  joue donc le rôle de piège à oxygène vis-à-vis des cristaux de fluorure.

Transparents, de couleur rose, les cristaux obtenus se présentent sous forme de plaquettes qui peuvent atteindre des dimensions de l'ordre de  $20 \times 7 \times 0,6 \text{ mm}^3$  (Fig. 1).

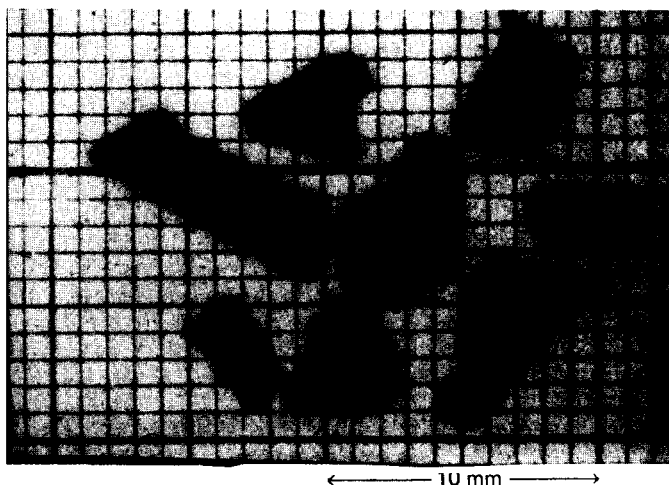


Fig. 1 Monocristaux de  $\text{NdF}_3$

La face principale de ces plaquettes correspond au plan (001) de la maille trigonale de type tysonite. Un diagramme de Laue établi perpendiculairement à cette face révèle la présence d'un pseudo-axe d'ordre 6 ; d'autre part l'observation à l'aide d'un microscope polarisant montre que l'axe perpendiculaire à cette face est bien [001]. Le cristal est monoréfringent dans cette

direction. Cet examen fait apparaître également la bonne qualité des cristaux, vu l'absence des centres biréfringents, d'inclusions de flux ou de contraintes.

Les paramètres cristallins déterminés à partir des cristaux broyés en étalonnant le diffractogramme de rayons X avec du silicium de haute pureté, sont en bon accord avec ceux des auteurs antérieurs ; nous les donnons au tableau II.

Tableau II

Ce travail	$a = 7,032 \pm 0,004 \text{ \AA}$	$c = 7,197 \pm 0,004 \text{ \AA}$
Réf. 12	$a = 7,030 \text{ \AA}$	$c = 7,199 \text{ \AA}$
	symétrie trigonale, (g.spat.) $P3\bar{C}1$ , $Z=6$	

### Caractérisation chimique de $\text{NdF}_3$

La détermination analytique des principales impuretés a été effectuée à l'aide d'un spectrographe de masse. Le tableau III réunit les résultats obtenus (en ppm poids).

Tableau III

Impuretés	ppm en poids
N	65
Na	110
Si	140
P	45
S	130
K	200
Ca	190
Ti	30
Gd	< 30

Les éléments C, O, Al et Cl n'ont pu être dosés compte-tenu des techniques d'échantillonnage (décapage et fixation des cristaux en particulier).

## Caractérisation optique de $\text{NdF}_3$

Diverses études optiques ont été effectuées de manière à nous assurer que les cristaux ne contenaient pas ou du moins peu d'ions hydroxyles  $\text{OH}^-$ . D'une manière qualitative la transparence optique des cristaux de fluorures de terres rares est une bonne indication du taux d'oxygène présent en impureté. Les cristaux transparents contiennent généralement moins de 10 ppm en poids d'oxygène, tandis que ceux qui sont translucides en contiennent au moins 20 ppm [13]. Comme le montre bien la figure 1, les cristaux que nous avons obtenus sont particulièrement transparents.

Nous avons effectué de manière plus précise une étude des propriétés optiques de nos monocristaux à l'aide d'un spectrophotomètre à double faisceau Cary 17. Les spectres d'absorption ont été relevés à 300 et à 4 K dans le domaine compris entre 2000 et 25000 Å. Ils seront décrits en détail ultérieure-

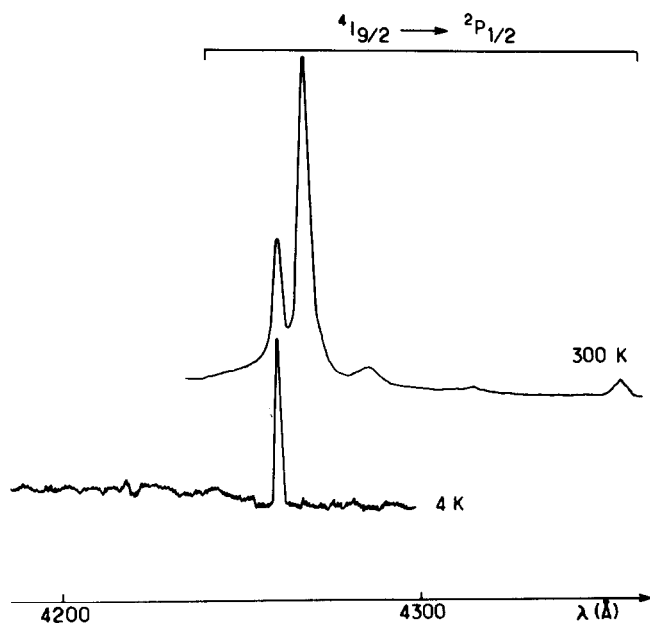


Fig. 2 Spectre d'absorption d'un cristal de  $\text{NdF}_3$

ment en vue d'une étude complète de la configuration  $4f^3$  du néodyme, et en particulier des cinq composantes du niveau fondamental  $^4I_{9/2}$ , destiné à corrélérer les propriétés optiques au comportement magnétique de  $NdF_3$  [14].

Cependant nous retiendrons ici la localisation précise du niveau  $^2P_{1/2}$  ( $23.460\text{ cm}^{-1}$ ), qui n'est pas décomposé par le champ cristallin et qui renseigne sur le degré de covalence de la liaison Nd-F (Fig. 2). L'effet néphélauxétique correspond en effet à un déplacement du spectre d'absorption vers le rouge, donnant ainsi une indication précise sur le degré de covalence de la liaison dans laquelle la terre rare est engagée. Parmi les composés du néodyme,  $NdF_3$  est le plus proche de l'ion libre, c'est donc le composé le plus ionique. La finesse de la raie  $^4I_{9/2} \rightarrow ^2P_{1/2}$  et sa position montrent que le cristal est très pur. En effet la présence d'ions  $OH^-$  entraînerait un élargissement de cette raie et un léger déplacement vers des longueurs d'onde plus élevées [15, 16].

Une étude par spectrométrie infrarouge dans le domaine de  $4200$  à  $200\text{ cm}^{-1}$  bien que moins précise, semble confirmer l'absence d'eau ou d'ions  $OH^-$  (absence totale des bandes à  $3620\text{ cm}^{-1}$  correspondant aux vibrations de valence oxygène-hydrogène et vers  $1600\text{ cm}^{-1}$  correspondant aux vibrations de déformation de la molécule d'eau).

La complexité du spectre IR de  $NdF_3$  (Fig. 3) et la proximité de telles bandes spectrales des deux massifs de bandes centrés sur  $2000$  et  $4000\text{ cm}^{-1}$  et correspondant à des transitions électroniques du néodyme incitait toutefois à une certaine prudence. Nous avons effectué une étude similaire sur des cristaux de  $LaF_3$  obtenus dans des conditions de synthèse rigoureusement identiques. Le spectre de ceux-ci (Fig. 4) montre clairement l'absence de toute bande d'absorption jusque vers  $1000\text{ cm}^{-1}$ , valeur pour laquelle débute celle qui caractérise les vibrations de réseau.

### Propriétés électriques de $NdF_3$

L'étude de la conductivité ionique d'un monocristal de  $NdF_3$  a été effectuée par la méthode des impédances complexes. Les mesures électriques ont été effectuées en courant alternatif entre  $20\text{ Hz}$  et  $200\text{ KHz}$  à des températures comprises entre  $25$  et  $350^\circ\text{C}$ .



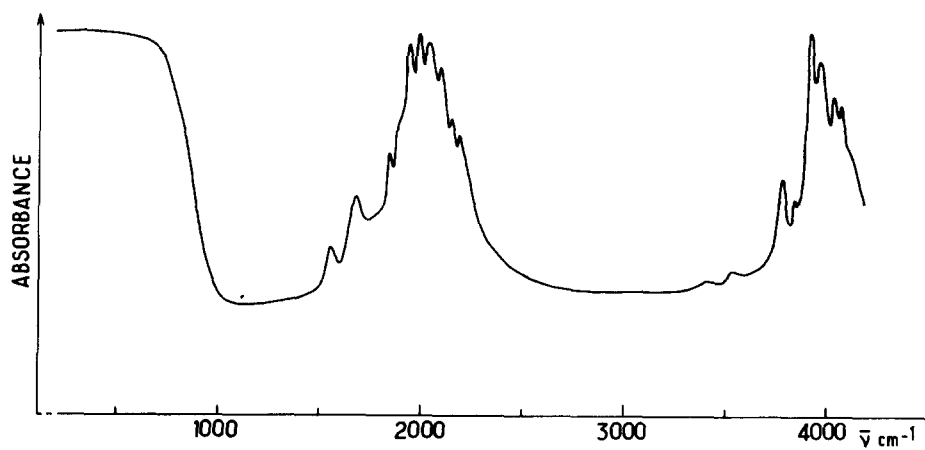


Fig. 3 Spectre d'absorption infrarouge d'un cristal de  $\text{NdF}_3$

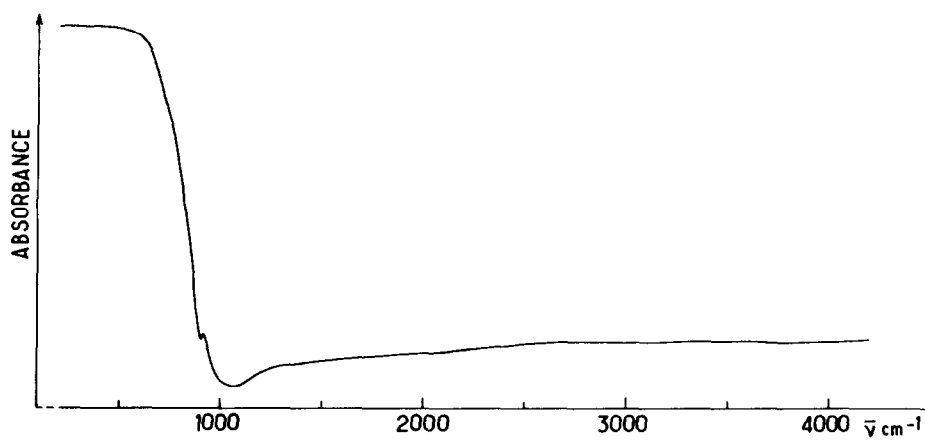


Fig. 4 Spectre d'absorption infrarouge d'un cristal de  $\text{LaF}_3$

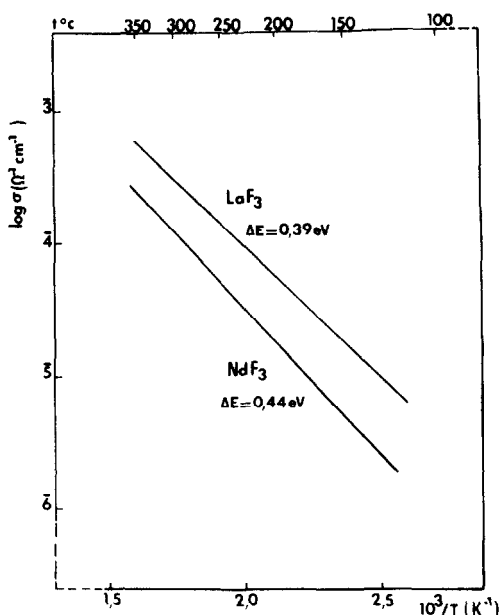


Fig. 5 Variation de  $\log \sigma$  en fonction de l'inverse de la température absolue pour des monocristaux de  $\text{NdF}_3$  et de  $\text{LaF}_3$

La figure 5 donne la variation thermique du logarithme de la conductivité le long de l'axe  $\vec{c}$  d'un cristal de  $\text{NdF}_3$ , elle suit une loi d'Arrhénius. Nous l'avons comparée à celle obtenue dans les mêmes conditions pour un monocristal de  $\text{LaF}_3$ . Dans le domaine de température considéré l'énergie d'activation est  $\Delta E = 0,44$  eV pour  $\text{NdF}_3$  et 0,39 eV pour  $\text{LaF}_3$ .

A même température la conductivité ionique de  $\text{NdF}_3$  est nettement inférieure à celle de  $\text{LaF}_3$ . La comparaison des énergies d'activation montre que parallèlement la mobilité des ions  $\text{F}^-$  dans  $\text{NdF}_3$  est beaucoup plus faible. La différence observée entre les propriétés électriques de ces deux fluorures tous deux de structure tysonite s'explique par leurs données structurales (tableau IV). Le passage de  $\text{LaF}_3$  à  $\text{NdF}_3$  s'accompagne d'une diminution importante du volume de la maille élémentaire liée à la taille des ions terre rare ( $r_{\text{La}^{3+}} = 1,14 \text{ \AA}$ ,  $r_{\text{Nd}^{3+}} = 1,04 \text{ \AA}$  [10]) et bien entendu d'un raccourcissement des distances métal-fluor (tableau IV). Tiller et al. [17] ont montré que la mobilité des trois types d'atomes de fluor au sein de  $\text{LaF}_3$  était différente. Celle correspondant aux atomes en position 12(g), c'est-à-dire les moins fortement liés au lanthane ( $\bar{d}_{\text{F-La}(12g)} = 2,529 \text{ \AA}$  >

$d_{\text{F-La}}(2a) = 2,436 \text{ \AA} > d_{\text{F-La}}(4d) = 2,421 \text{ \AA}$  est prédominante [18]. Cette distance moyenne  $d_{\text{F-Ln}}(12g)$  est nettement plus courte dans le cas du néodyme ( $\bar{d}_{\text{F-Nd}}(12g) \approx 2,476 \text{ \AA}$ ), elle rend donc bien compte de la diminution de mobilité observée. On peut penser que la polarisabilité de l'ion  $\text{Nd}^{3+}$ , légèrement plus faible que celle de  $\text{La}^{3+}$ , contribue également à ce phénomène.

Tableau IV

	$\text{LaF}_3$ (19)	$\text{CeF}_3$ (19)	$\text{NdF}_3$
$a$ (en $\overset{\circ}{\text{A}}$ )	7,185	7,131	7,032
$c$ (en $\overset{\circ}{\text{A}}$ )	7,351	7,286	7,197
$V$ (en $\overset{\circ}{\text{A}}^3$ )	328,647	320,863	308,205
$\text{Ln-2F}(2)^*(\text{en } \overset{\circ}{\text{A}})$	2,421	2,400	2,367**
$\text{Ln-1F}(3)(\text{en } \overset{\circ}{\text{A}})$	2,436	2,419	2,386**
$\text{Ln-2F}(1)(\text{en } \overset{\circ}{\text{A}})$	2,467	2,445	2,415**
$\text{Ln-2F}(1)(\text{en } \overset{\circ}{\text{A}})$	2,482	2,460	2,427**
$\text{Ln-2F}(1)(\text{en } \overset{\circ}{\text{A}})$	2,638	2,621	2,585**
$\text{Ln-2F}(1)(\text{en } \overset{\circ}{\text{A}})$	2,999	2,974	2,934**

\* Le chiffre entre parenthèse se rapporte aux diverses positions des atomes de fluor dans la maille trigonale ( $P\bar{3}Cl$ ) :

(1) : 12(g)

(2) : 4(d)

(3) : 2(a)

\*\* Distances calculées sur la base de positions atomiques semblables à celles de  $\text{CeF}_3$  [19]. Celles-ci sont d'ailleurs très proches de celles de  $\text{LaF}_3$ .

#### REMERCIEMENTS

Les auteurs remercient MM. L. Lozano, M. Reau, A. Rhandour et M. Vlasse du Laboratoire de Chimie du Solide de Bordeaux pour leur aide technique dans la purification des fluorures, les mesures de conductivité ionique et les calculs cristallographiques, M. Cousy du Laboratoire de Spectroscopie Infrarouge de Bordeaux et Mme J. Derouet du Laboratoire des Eléments de Transition dans les Solides de Meudon Bellevue pour leur concours à la détermination des propriétés optiques.

## BIBLIOGRAPHIE

- 1 D.A. Jones et W.A Shand, J. Cryst. Growth, 2 (1968), 361.
- 2 G. Garton et B.M. Wanklyn id., 1 (1967), 49.
- 3 B.M. Wanklyn, id., 5 (1969) 279.
- 4 J. Nouet, C. Jacobini , G. Ferey J.Y. Gerard et T. De Pape, id., 8 (1971), 94.
- 5 B.J. Garrard, B.M. Wanklyn et S.H. Smith, id. 22 (1974), 169.
- 6 B.M. Wanklyn, J. Mater. Science, 10 (1975), 1487.
- 7 B.J. Garrard, S.H. Smith, B.M. Wanklyn et G. Garton, J. Cryst. Growth, 29 (1975), 301.
- 8 A. Tressaud, J.M. Dance, J.M. Parenteau, J.C. Lauhay, J. Portier et P. Hagenmuller, id., 32 (1976), 211.
- 9 B.M. Wanklyn, B.J. Garrard, F. Wondre et W. Davison, id., 33, (1976), 165.
- 10 L.H. Ahrens, Geochimet Cosmochim Acta, 2 (1952), 155.
- 11 V.I. Ionov, I.S. Morozov et B.G. Korshunov, Russ. J. Inorg. Chem., (1960), 605.
- 12 Gmelin's Handbuch der Anorganischen Chemie, Rare Earth Elements, Springer, Berlin, (1976).
- 13 G. Garton et P.J. Walker, Mat. Res. Bull., 13 (1978), 129.
- 14 P. Caro et al. Communication privée.
- 15 A. Marbeuf, G. Demazeau, S. Turrell et P. Hagenmuller, J. Sol. State Chem., 3 (1971), 637.
- 16 P. Caro et J. Derouet, Bull. Soc. Chem., Fr., 1 (1972), 46.
- 17 C.O. Tillier, A.C. Lilly et B.C. Laroy, Phys. Rev., B8, (1973), n° 10, 4787.
- 18 P. Hagenmuller et W. Van Gool, Solid Electrolytes, Academic Press., New-York, (1978).
- 19 A.K. Cheethman, B.E.F. Fender, H. Fuess et A.F. Wright, Acta Cryst. B32 (1976), 94.