

# Les apports de la MET aux techniques d'analyses plus globales - Application à des matériaux nanostructurés à base de terres rares

M. Lamirand<sup>a,\*</sup>, Y. Kihn<sup>b</sup>, S. Verdier<sup>c</sup>, A. Demourgues<sup>a</sup>, J. Majimel<sup>a</sup>

<sup>a</sup> ICMCB-CNRS / Université Bordeaux 1 – 87, av. du Docteur Schweitzer – 33608 PESSAC Cedex

<sup>b</sup> CEMES-CNRS – 29, rue Jeanne Marvig – 31055 TOULOUSE Cedex 4

<sup>c</sup> RHODIA Recherches – 52, rue de la Haie Coq – 93308 AUBERVILLIERS Cedex

**Résumé** – Dans cette communication, nous montrerons comment la Microscopie Electronique en Transmission utilisée dans ses différents modes de fonctionnement complète les analyses plus globales traditionnellement mises en œuvre (microsonde, DRX, mesures magnétiques) pour améliorer la caractérisation d'un oxyde Ce-Zr-Pr qui s'avère particulièrement complexe du fait des différents états que peuvent prendre les valences du cérium et du praséodyme en fonction du vécu du matériau.

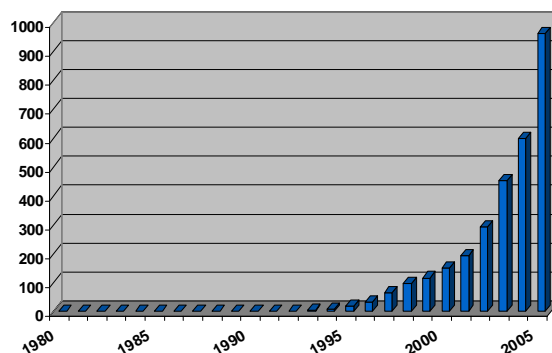
## 1. Contexte et protocole d'étude

Des oxydes Ce-Zr-Pr ont été préparés à l'ICMCB par coprécipitation et calcinés dans un premier temps à 600°C avant de subir un traitement thermique final à haute température.

Pour caractériser ces matériaux, la procédure communément appliquée est la suivante. La composition des phases Ce-Zr-Pr synthétisées est tout d'abord validée par microsonde de Castaing. La diffraction des rayons X est ensuite utilisée pour vérifier la pureté phasique et apporter les premières informations structurales sur ces composés ternaires (groupe d'espace,...). Leur structure est résolue par affinement de structures et les tailles des cristallites ainsi que les microcontraintes sont déterminées par les méthodes de Willimason-Hall et/ou Thomson-Cox-Hastings. Enfin, les degrés d'oxydation III ou IV des éléments à valences mixtes cérium et praséodyme sont déterminés par mesures magnétiques.

Ce protocole d'étude, plutôt simple et facile à mettre en œuvre de prime abord, se heurte cependant à trois problèmes majeurs : la connaissance très partielle du diagramme de phase ternaire Ce/Zr/Pr, la complexification du système par les valences mixtes du cérium et du praséodyme ainsi que les effets de la nanostructuration des particules. Il est donc important de mettre en œuvre un nouveau protocole d'étude susceptible de rendre compte de la complexité des matériaux.

Nous avons donc décidé de nous tourner vers la Microscopie Electronique en Transmission afin de compléter les informations auxquelles nous pouvons accéder en utilisant les techniques présentées précédemment. Depuis quelques années en effet, l'utilisation de la MET pour l'étude de systèmes nanostructurés connaît un essor exponentiel (Cf. *figure 1*) puisque la combinaison de ses différents modes de fonctionnement permet d'obtenir des informations rendant compte du matériau à une échelle nanométrique.



**Figure 1** – Evolution du nombre de publications scientifiques répondant aux mots clefs « Microscopie Electronique en Transmission + Nanoparticules » (source ScienceDirect)

## 2. Matériau étudié et premiers résultats

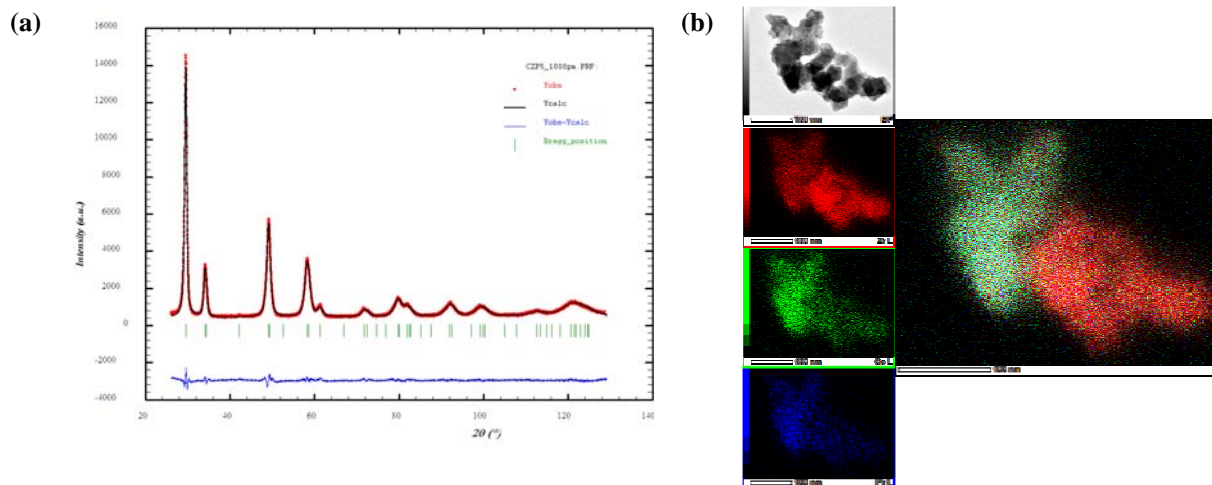
L'analyse par microsonde de Castaing d'un oxyde Ce-Zr-Pr préparé à l'ICMCB par la voie coprécipitation décrite ci-dessus confirme que la composition visée a bien été atteinte. La diffraction des rayons X sur poudre confirme par ailleurs que le produit obtenu est constitué d'une phase unique quadratique de groupe d'espace  $P4_{2/nmc}$  (Cf. *figure 2 (a)*). Enfin, le rapport trivalent/tétravalent a été déterminé par mesures magnétiques.

Malgré ces caractérisations suggérant la présence d'une seule phase, des observations en STEM-EDX

\* Auteur à contacter : [lamirand@icmcb-bordeaux.cnrs.fr](mailto:lamirand@icmcb-bordeaux.cnrs.fr)

(image 3 couleurs – *figure 2 (b)*) ont mis en évidence des ségrégations chimiques traduisant la présence de 2 phases ! Les études réalisées en DRX se trouvent donc remises en cause et les mesures magnétiques ne sont alors plus significatives d'un seul et unique composé.

Suite aux résultats STEM-EDX, des observations en MEHR visant à identifier les deux phases en présence sont actuellement en cours et permettront d'améliorer les affinements Rietveld. Des expériences d'EELS sont également programmées pour évaluer localement et par conséquent pour chaque phase formée les degrés d'oxydation du cérium et du praséodyme.



**Figure 2** – (a) Affinement Rietveld du diffractogramme du composé étudié laissant présager l'existence d'une seule phase quadratique  $P4_{2/nmc}$

(b) Image 3 couleurs de l'analyse chimique réalisée en STEM-EDX mettant en évidence la présence de ségrégations chimiques dans le composé synthétisé

L'originalité de notre étude repose donc sur la confrontation et la complémentarité des études réalisées à l'aide de techniques « globales » telles que la DRX, les mesures magnétiques ou bien la microsonde de Castaing, avec la MET dans ses modes conventionnel, haute résolution, EDX et EELS. Nous avons démontré que le protocole d'étude mis en œuvre – même s'il peut s'avérer coûteux en terme de temps d'expérience – est essentiel afin de caractériser au mieux des systèmes complexes, qui plus est, organisés à une échelle nanométrique.