

Préparation et caractérisation d'oxynitrides $Ln_2W(O,N)_{6-x}$ à structure fluorine déficitaire

R. MARCHAND,* P. ANTOINE, ET Y. LAURENT

Laboratoire de Chimie des Matériaux, UA CNRS N° 1496 "Verres et Céramiques,"
Université de Rennes I, Campus Beaulieu, 35042 Rennes Cedex, France

Received October 15, 1992; accepted February 11, 1993

L'action de l'ammoniac sur les tungstates de lanthanides Ln_2WO_6 à 800°C permet de préparer une nouvelle famille d'oxynitrides à structure fluorine déficitaire, de formule $Ln_2W(O,N)_{6-x}$ ($Ln = Nd \rightarrow Yb, Y$). Leur composition générale de type $A_4X_{6,6}$ est intermédiaire entre la stoechiométrie de la fluorine $CaF_2(A_4X_8)$ et celle de la bixbyite $Mn_2O_3(A_4X_6)$ qui en dérive. La maille cristalline est cubique avec un paramètre, fonction de la taille du lanthanide, compris entre 5,16 et 5,39 Å. L'étude cristallographique démontre que les atomes de lanthanide et de tungstène occupent une même position cristallographique. © 1993 Academic Press, Inc.

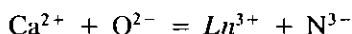
New oxynitrides corresponding to the general formulation $Ln_2W(O,N)_{6-x}$ ($Ln = Nd \rightarrow Yb, Y$) have been prepared by reaction at 800°C between ammonia and Ln_2WO_6 tungstates, and characterized as defect fluorite type compounds. Their general composition $A_4X_{6,6}$ is intermediate between the $CaF_2(A_4X_8)$ fluorite and $Mn_2O_3(A_4X_6)$ bixbyite stoichiometries. The parameter of the cubic unit cell, comprised between 5.16 and 5.39 Å, depends on the size of the lanthanide. Ln and W atoms occupy a same crystallographic position. © 1993 Academic Press, Inc.

Introduction

On a montré précédemment que l'action de l'ammoniac sur les tungstates de lanthanides de composition $Ln_2W_2O_9$ conduisait, selon le rayon de la terre rare:

—soit à des phases à structure pérovskite dérivée de $BaTiO_3$, pour les rayons les plus grands. Ainsi, lorsque Ln est le lanthane, on obtient l'oxynitride à valence mixte $LaW_{1-x}^{VI}W_x^{IV}O_7N_{3-x}$ ($0,6 \leq x \leq 0,8$) (1, 2).

—soit à des composés à structure scheelite, lorsque le rayon diminue. Par rapport à la scheelite $CaWO_4$, la substitution couplée peut s'écrire:



On obtient ainsi, pour le samarium, l'oxynitride $SmWO_3N$ (3).

A partir du dysprosium dans la série des

lanthanides, l'oxyde correspondant au rapport atomique Ln/W égal à 1 n'existe pas. Par contre, on peut préparer pour l'ensemble de la série les oxydes Ln_2WO_6 . L'étude de la réaction de l'ammoniac avec ceux-ci montre qu'il se forme des phases de symétrie cubique pour les lanthanides allant du néodyme à l'ytterbium, ainsi que pour l'yttrium.

Préparation et caractérisation

La réaction de l'ammoniac avec les oxydes simples peut conduire à la formation de nitrures binaires, formation qui ne favorise pas l'obtention de phases ternaires nitrures ou oxynitrides. Il est donc nécessaire de préparer dans une première étape des oxydes ternaires précurseurs par réaction mutuelle des oxydes simples.

L'obtention des composés Ln_2WO_6 par voie sèche (4–6) nécessite des températures

* To whom correspondence should be addressed.

TABLEAU I

TAUX D'AZOTE EXPÉRIMENTALE, COMPOSITION CORRESPONDANTE ET PARAMÈTRE DE MAILLE DES PHASES DE SYMÉTRIE CUBIQUE ISSUES DE LA RÉACTION Ln₂WO₆ + NH₃.

Ln	N % (massique)	Formulation expérimentale	a (Å)
Nd	5,05	Nd ₂ WO _{3,03} N _{1,97}	5,383(1)
Sm	5,18	Sm ₂ WO _{2,89} N _{2,07}	5,326(3)
Gd	4,90	Gd ₂ WO _{3,00} N _{2,00}	5,289(2)
Dy	5,05	Dy ₂ WO _{2,84} N _{2,10}	5,240(2)
Ho	5,03	Ho ₂ WO _{2,83} N _{2,11}	5,221(3)
Er	4,98	Er ₂ WO _{2,81} N _{2,12}	5,201(3)
Tm	4,80	Tm ₂ WO _{2,93} N _{2,05}	5,178(3)
Yb	4,83	Yb ₂ WO _{2,85} N _{2,09}	5,164(2)
Y	5,69	Y ₂ WO _{3,31} N _{1,78}	5,215(3)

élevées. Afin d'éviter la sublimation de l'oxyde de tungstène, on effectue d'abord un chauffage de 15 heures au four à moufle, à la température de 800°C, du mixte 1 Ln₂O₃-1 WO₃. Le mélange obtenu, dans lequel WO₃ est totalement combiné, est ensuite soigneusement broyé au mortier d'agate puis chauffé à nouveau à des températures comprises entre 1100°C et 1200°C selon le lanthanide utilisé. La durée du chauffage est fixée à 72 heures.

La réaction avec l'ammoniac s'effectue à la température de 800°C pendant une durée de 15 heures. Dans ces conditions, la réaction est totale tandis qu'à la température de 750°C on n'observe qu'une transformation partielle de l'oxyde de départ.

Les produits après réaction, de couleur marron, sont caractérisés par analyses radiocristallographique et chimique. Leur diagramme de diffraction présente les raies caractéristiques d'une maille cubique à faces centrées s'indexant avec un paramètre compris entre 5,15 et 5,40 Å selon le lanthanide considéré.

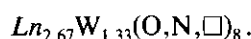
Les résultats du dosage de l'azote sont donnés dans le tableau I qui rassemble en outre, pour les différents lanthanides, les paramètres de maille et les compositions correspondantes. Celles-ci sont établies de la façon suivante:

—le rapport Ln/W est égal à 2 comme fixé au départ.

—le tungstène est formellement au degré d'oxydation VI comme l'indique la couleur marron et le caractère isolant de ces phases.

—le respect de l'électronneutralité permet de déduire la quantité d'oxygène.

La mesure de la masse spécifique des différents oxynitrides permet de connaître le contenu matériel de la maille cristalline. Compte tenu de la précision expérimentale, on détermine ainsi pour la série des composés préparés une formulation de type:



Avec l'ytterbium, par exemple, on a Yb_{2,67}W_{1,33}O_{3,80}N_{2,78}□_{1,42}, avec ρ_{exp.} = 9,63, ρ_{calc.} = 9,70 g·cm⁻³.

Le tableau II donne l'ensemble des résultats correspondants.

On peut remarquer que pour les lanthanides de rayon élevé (Ln = Nd, Sm ou Gd), la masse spécifique observée est supérieure à la valeur calculée. La seule explication est une proportion plus grande de tungstène dans les oxynitrides correspondants, c'est-à-dire un rapport Ln/W inférieur à 2. L'analyse par rayons X n'a cependant pas permis de mettre en évidence la présence d'oxyde Ln₂O₃ résiduel.

La stabilité sous oxygène a été suivie par

TABLEAU II

MASSE SPÉCIFIQUE OBSERVÉE ET VALEUR CALCULÉE POUR UNE FORMULATION DE TYPE Ln_{2,67}W_{1,33}(O,N,□)₈.

Ln	ρ _{exp.} (g·cm ⁻³)	ρ _{calc.} (g·cm ⁻³)	Formulation (A ₄ X ₈)
Nd	8,16	7,76	Nd _{2,67} W _{1,33} O _{4,04} N _{2,63} □ _{1,33}
Sm	8,27	8,20	Sm _{2,67} W _{1,33} O _{3,86} N _{2,76} □ _{1,38}
Gd	8,80	8,60	Gd _{2,67} W _{1,33} O _{4,00} N _{2,66} □ _{1,34}
Dy	8,66	8,96	Dy _{2,67} W _{1,33} O _{3,78} N _{2,80} □ _{1,42}
Ho	8,90	9,15	Ho _{2,67} W _{1,33} O _{3,77} N _{2,81} □ _{1,42}
Er	9,18	9,32	Er _{2,67} W _{1,33} O _{3,75} N _{2,83} □ _{1,42}
Tm	9,35	9,51	Tm _{2,67} W _{1,33} O _{3,90} N _{2,73} □ _{1,37}
Yb	9,63	9,70	Yb _{2,67} W _{1,33} O _{3,80} N _{2,78} □ _{1,42}
Y	6,74	6,85	Y _{2,67} W _{1,33} O _{4,41} N _{2,37} □ _{1,22}

thermogravimétrie pour les composés de l'ytterbium et de l'yttrium. Dans les deux cas, la réaction débute vers 300°C et le produit final obtenu après montée en température jusqu'à 1200°C est l'oxyde Ln_2WO_6 . L'augmentation de masse observée concorde avec le remplacement de deux atomes d'azote par trois atomes d'oxygène.

Etude cristallographique

Le diagramme de diffraction X des oxynitrides indique sans ambiguïté que les atomes de lanthane et de tungstène forment un arrangement de type cubique à faces centrées. Etant donné les numéros atomiques des éléments en présence: Z des lanthanides compris entre 60 et 70 (39 pour l'yttrium), 74 pour le tungstène et respectivement 7 et 8 pour l'azote et l'oxygène, les intensités observées des pics de diffraction de rayons X des diagrammes de poudre sont dues aux atomes lourds et la contribution des atomes légers, azote et oxygène, est secondaire.

Considérons le cas de l'ytterbium, par exemple. Le contenu matériel de la maille cristalline est $Yb_{2,67}W_{1,33}O_{3,80}N_{2,78}$ (Tableau II). Cette composition implique, compte tenu de la valeur du paramètre de la maille cubique, de placer les deux atomes métalliques dans une même position 4.

On peut remarquer que, si on ne différencie pas les cations A ni les anions X , la formulation des oxynitrides peut s'écrire:



Elle est intermédiaire entre la stoechiométrie de la fluorine CaF_2 (A_4X_8) et celle de la bixbyite Mn_2O_3 (A_4X_6).

Afin d'étayer cette hypothèse de structure, on a effectué un calcul des facteurs de structure en plaçant 4 cations (2,67 Yb + 1,33 W) dans la position $4a$ et 6,6 anions (3,8 O + 2,8 N) dans la position $8c$ du groupe spatial $Fm\bar{3}m$. Le tableau III permet de comparer les intensités calculées avec celles qui ont été mesurées à partir du diagramme RX de poudre ($R = 0,034$).

La structure fluorine est constituée par

TABLEAU III
INTENSITÉS OBSERVÉES ET CALCULÉES DES PICS DE DIFFRACTION X DANS LE CAS DE L'YTTERBIUM

$h k l$	$I_{obs.}$	$I_{calc.}$
1 1 1	100	99
2 0 0	29	31
2 2 0	38	39
3 1 1	31	31
2 2 2	9	7
4 0 0	3	4

des cubes d'anions F^- , les cations Ca^{++} occupant de façon ordonnée un cube sur deux. Il en résulte que les ions Ca^{++} forment un arrangement de type cubique à faces centrées.

Lorsque 6 seulement des 8 sommets des cubes anioniques sont occupés, il y a formation de deux sites vides et la stoechiométrie passe de A_4X_8 à A_4X_6 . On obtient la structure de type Mn_2O_3 . Les deux possibilités de répartition des lacunes, soit selon la diagonale d'une face, soit selon la diagonale principale du cube anionique, sont illustrées dans la structure. La figure 1 représente l'environnement des cations dans CaF_2 et dans Mn_2O_3 .

L'étude cristallographique des oxydes de lanthanides montre que les deux types structuraux, fluorine et bixbyite, sont communs à certains de ceux-ci. En particulier, PrO_2 possède la structure fluorine et Pr_2O_3 la structure bixbyite. Avec ce lanthanide, il existe de plus une série d'oxydes intermédiaires. Le nombre de lacunes d'oxygène varie avec la composition et celles-ci sont ordonnées ou désordonnées selon le cas.

En ce qui concerne les phases oxynitrides étudiées ici, s'il est tout à fait normal de placer les atomes de lanthanides dans des sites cubiques, l'existence du tungstène au degré d'oxydation VI implique, par contre, pour cet élément, une coordinence plus faible. Elle est de 6 dans la wolframite et de 4 dans les composés à structure scheelite.

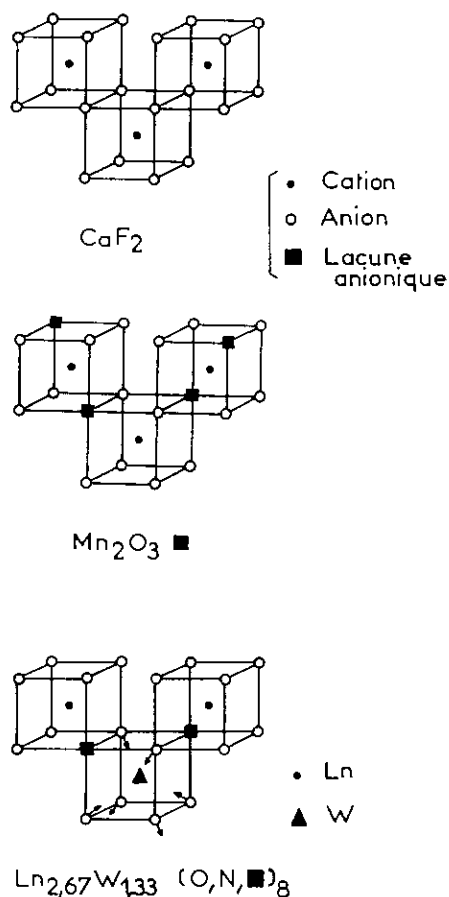


FIG. 1. Représentation schématique partielle de CaF₂, Mn₂O₃ et Ln_{2,67}W_{1,33}(O,N,□)₈ illustrant les filiations structurales.

La figure 1 montre qu'en gardant l'arrangement cationique, un déplacement de certains anions à partir de leur position idéale permet de conserver une coordination élevée pour le lanthanide et d'obtenir pour le tungstène une coordination tétraédrique. Ce déplacement est probable puisque la distance moyenne cation-anion calculée avec, pour tous les atomes, des coordonnées idéales, est égale, dans l'exemple de l'ytterbium, à 2,24 Å ($a\sqrt{3}/4$), valeur inférieure à la distance Yb-(O,N) et supérieure à la distance W-(O,N).

A partir de cette hypothèse, on peut calculer un nombre moyen d'anions compatible avec ce modèle d'environnement. On a,

pour 2,67 atomes Ln: $2,67 \times 8 = 21,33$ anions, auxquels s'ajoutent, pour 1,33 atomes W: $1,33 \times 4 = 5,33$ anions, soit au total $21,33 + 5,33 = 26,67$ anions pour 4 atomes coordinateurs. La valeur moyenne pour un atome est $26,67/4 = 6,67$ anions. Il faut remarquer la très bonne concordance entre ce nombre et la somme des atomes d'oxygène et d'azote déterminée par l'analyse chimique: 6,63 en moyenne pour l'ensemble des composés de la série.

Les résultats de cette approche structurale sont étayés par les conclusions de McCarthy *et al.* (4) sur la structure des tungstates de lanthanides. L'étude des systèmes Ln₂O₃-WO₃ a, en effet, permis à ces auteurs de caractériser un grand nombre de composés. Parmi ceux-ci, il existe en particulier trois séries de phases, de formule Ln₆WO₁₂, Ln₁₀W₂O₂₁ et Ln₁₄W₄O₃₃, dont la structure dérive de la fluorine, c'est-à-dire qu'elles se rattachent du point de vue structural aux oxydes de lanthanides intermédiaires entre LnO₂ (structure fluorine) et Ln₂O₃ (structure bixbyite): ainsi Ln₆WO₁₂ est analogue à Ln₇O₁₂, Ln₁₀W₂O₂₁ à Ln₄O₇ et Ln₁₄W₄O₃₃ à Ln₆O₁₁.

En ce qui concerne l'oxyde Ln₆WO₁₂, le contenu de la maille cubique est Ln_{3,43}W_{0,57}O_{6,86}□_{1,14}. Selon McCarthy *et al.* (4) "Les atomes de Ln et W sont répartis statistiquement sur la position 4a, les oxygène et les lacunes sur la position 8c du groupe spatial Fm3m. Les réflexions supplémentaires pour lesquelles on doit doubler la maille simple, dans le cas de La₆WO₁₂, sont probablement dues à un ordre, soit entre cations, soit entre atomes d'oxygène et lacunes d'oxygène, soit les deux. Lorsqu'une détermination structurale sur monocristal sera faite, il ne serait pas surprenant de trouver les lacunes d'oxygène rassemblées autour du tungstène puisque W⁶⁺, dans la plupart des oxydes, a une coordination de 4 ou, dans les composés Ln₆WO₁₂ rhomboédriques, une coordination de 6. Cette association lacunes d'oxygène-atomes de tungstène favoriserait ainsi le site de coordination la plus faible."

Références

1. P. BACHER, P. ANTOINE, R. MARCHAND, P. L'HARIDON, Y. LAURENT, ET G. ROULT, *J. Solid State Chem.* **77**, 67 (1988).
2. P. ANTOINE, R. MARCHAND, Y. LAURENT, C. MICHEL, ET B. RAVEAU, *Mater. Res. Bull.* **23**, 953 (1988).
3. P. ANTOINE, R. MARCHAND, ET Y. LAURENT, *Rev. Int. Hautes Temp. Réfract.* **24**, 239 (1987).
4. G. J. MCCARTHY, R. D. FISCHER, G. G. JOHNSON, JR., ET C. E. GOODEN, *Nat. Bur. Stand. U.S. Spec. Publ.* **364**, 397 (1972).
5. G. TRUNOV, *Russ. J. Inorg. Chem.* **13**, 491 (1968).
6. H. J. BORCHARDT, *Inorg. Chem.* **2**, 170 (1963).