

Une nouvelle famille de pyrochlores: les oxynitrides $Ln_2Ta_2O_5N_2$. Préparation et étude cristallographique

F. PORS, R. MARCHAND,* ET Y. LAURENT

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

Received October 15, 1992; accepted February 11, 1993

Par action de l'ammoniac à 900–950°C sur les tantalates de terres rares $LnTaO_4$, on a mis en évidence une nouvelle famille d'oxynitrides dont la structure est de type pyrochlore. Ces composés $Ln_2Ta_2O_5N_2$ ont été obtenus pour les lanthanides de rayon inférieur ou égal à celui du néodyme, ainsi que pour l'yttrium. La maille cristalline est de symétrie cubique ($10,2 \text{ \AA} < a < 10,6 \text{ \AA}$). La stoechiométrie anionique impose un désordre oxygène–azote au moins partiel entre les deux sites cristallographiques correspondants.

New oxynitrides $Ln_2Ta_2O_5N_2$ ($Ln = Nd \rightarrow Yb, Y$), belonging to the pyrochlore type structure, have been prepared by heating at 900–950°C the $LnTaO_4$ corresponding tantalates. The a parameter of the cubic unit cell is comprised between 10.2 and 10.6 Å. Because of the anionic stoichiometry, oxygen and nitrogen atoms are disordered, at least partially. © 1993 Academic Press, Inc.

Introduction

La substitution de l'oxygène par de l'azote dans le réseau anionique d'un oxyde provoque une augmentation de charge négative qu'on peut compenser parallèlement dans le réseau cationique en remplaçant un élément de degré d'oxydation donné par un élément de degré d'oxydation plus élevé. Ainsi, par rapport à $BaTiO_3$, si on remplace soit le titane par un élément au degré d'oxydation V tel que le tantale, soit le baryum par un lanthanide Ln^{III} , on obtient des pérovskites de formule générale ABO_2N (1–5). Si on substitue à la fois baryum et titane, par lanthane et tantale par exemple, on obtient la pérovskite $LaTaON_2$ (5). Cette phase est la seule qui se forme lorsqu'on fait agir de l'ammoniac sur l'oxyde $LaTaO_4$, mais lorsque le rayon du lanthanide diminue dans la série des tantalates $LnTaO_4$, l'action

de l'ammoniac fait aussi apparaître une phase $Ln_2Ta_2O_5N_2$ de type pyrochlore. Celle-ci coexiste avec la phase pérovskite, du néodyme au dysprosium, et sa stabilité augmente au fur et à mesure que le rayon du lanthanide diminue. Elle existe seule pour l'holmium, l'erbium, l'ytterbium et l'yttrium.

Préparation

La synthèse des oxydes ternaires $LnTaO_4$ s'effectue en phase solide selon (6–8):



Après dessiccation préalable des oxydes de terres rares, les quantités stoechiométriques des deux oxydes sont précombinées par un chauffage à 1000°C. Le mélange obtenu est ensuite broyé puis porté à haute température (1400°C). Deux ou trois cycles de chauffage avec broyage intermédiaire sont alors nécessaires pour obtenir une réaction complète.

* To whom correspondence should be addressed.

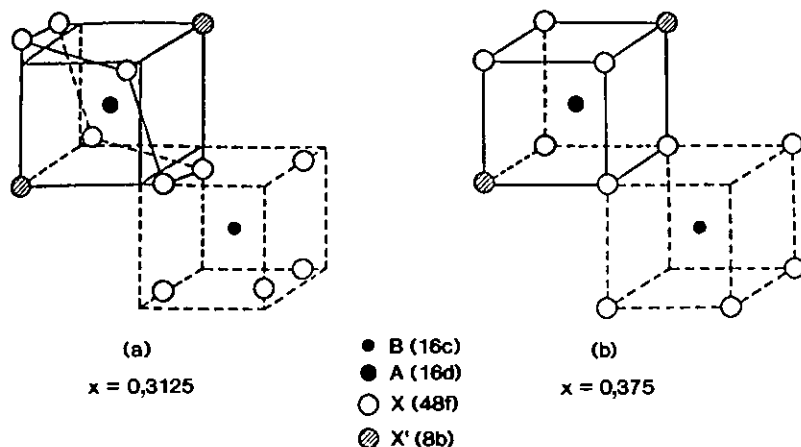
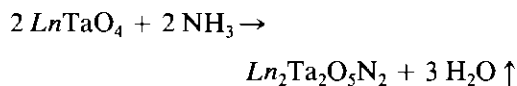


FIG. 1. Environnement des deux cations A et B selon la valeur de la coordonnée x anionique dans les pyrochlores $A_2B_2X_6X'$.

La réaction de l'ammoniac avec les tantalates $LnTaO_4$ débute aux environs de 900°C . Dans ces conditions, c'est la phase pyrochlore, moins riche en azote que la phase pérovskite, qui se forme la première. Néanmoins, aux températures inférieures à 950°C , la cinétique de nitruration est lente. Il est donc nécessaire de jouer sur le couple température-débit d'ammoniac pour favoriser la formation de l'une ou de l'autre phase. Ainsi, on obtient préférentiellement la phase pyrochlore en opérant à 950°C sous faible débit d'ammoniac. La réaction est suivie par mesure de la perte de masse du produit conformément à l'équation:



Les oxynitrides obtenus sont de couleur marron pour les lanthanides de grand rayon. La couleur s'éclaircit lorsque le rayon diminue pour devenir verdâtre à partir du dysprosium.

Analyse radiocristallographique

L'analyse radiocristallographique révèle que ces oxynitrides possèdent une maille cubique. Leur stoechiométrie $A_2B_2X_6X_7$ est

caractéristique des composés présentant la structure de type pyrochlore. Cette famille, qui comprend plus de 150 composés, accepte de nombreuses possibilités de substitution dans les différents sites cationiques et anioniques de la structure. De plus, il peut y avoir des vacances sur les sites A et X(9).

Sur le plan cristallographique, la formule générale peut s'écrire $A_2B_2X_6X'$. Le groupe spatial est $Fd3m$ et le nombre d'unités formulaires par maille élémentaire est 8. Les quatre atomes indépendants sont placés dans les positions suivantes du groupe spatial:

atome	position	x	y	z
16A	16d	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$
16B	16c	0	0	0
48X	48f	x	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$
6X'	8b	$\frac{3}{8}$	$\frac{3}{8}$	$\frac{3}{8}$

avec: $x = 0,3125$ ($\frac{5}{16}$) pour un octaèdre régulier autour de l'atome B,
 $x = 0,375$ ($\frac{3}{8}$) pour un cube régulier autour de l'atome A.

Les deux cations A et B possèdent des coordinations différentes. Ainsi, le cation A

TABLEAU I
 DIAGRAMMES RX DE POUVRE DES OXYNITRURES Sm₂Ta₂O₅N₂, Yb₂Ta₂O₅N₂
 ET Y₂Ta₂O₅N₂.

hkl	Sm ₂ Ta ₂ O ₅ N ₂			Yb ₂ Ta ₂ O ₅ N ₂			Y ₂ Ta ₂ O ₅ N ₂		
	<i>d</i> _{obs.} (Å)	<i>d</i> _{calc.} (Å)	<i>I</i> / <i>I</i> ₀	<i>d</i> _{obs.} (Å)	<i>d</i> _{calc.} (Å)	<i>I</i> / <i>I</i> ₀	<i>d</i> _{obs.} (Å)	<i>d</i> _{calc.} (Å)	<i>I</i> / <i>I</i> ₀
111	6,067	6,063	2						
220							3,633	3,642	2
311	3,169	3,166	2						
222	3,038	3,031	100	2,954	2,955	100	2,969	2,974	100
400	2,625	2,625	34	2,560	2,559	41	2,571	2,575	36
440	1,857	1,856	30	1,809	1,809	24	1,821	1,821	25
622	1,584	1,583	25	1,543	1,543	18	1,553	1,553	19
444	1,515	1,516	6	1,477	1,477	5	1,486	1,487	5
800	1,311	1,313	3				1,289	1,288	2
662							1,182	1,182	3
840							1,152	1,152	3

de plus grande taille a un environnement 8 correspondant à un cube déformé (scalénoèdre), dans lequel les six atomes de type *X* sont à une distance légèrement supérieure aux distances *A-X'*. Le cation *B* a une coordinnence 6 consistant en un antiprisme trigonal d'atomes *X*, qui devient un octaèdre lorsque *x* = 0,3125. Il faut noter qu'on ne peut avoir simultanément un cube régulier autour de *A* (*x* = 0,375) et un octaèdre autour de *B* (*x* = 0,3125). Etant donné la stoechiométrie de ces composés et la valeur variable de la coordonnée *x* anionique, il existe de nombreuses descriptions de cette structure qui ont été analysées par Rao and co-workers (9).

La figure 1 représente une vue idéalisée de l'environnement des deux cations *A* et *B* selon la valeur de la coordonnée *x*.

Le tableau I donne quelques diagrammes de diffraction *X* caractéristiques des oxynitrures Ln₂Ta₂O₅N₂. Les paramètres de maille ont été affinés par une méthode de moindres carrés (sauf dans les cas du néodyme où il est difficile d'obtenir la phase pure, du gadolinium et du dysprosium où la précision sur les valeurs expérimentales de *d*_{*hkl*} est faible à cause d'une mauvaise cristallisation du composé). Les valeurs du paramètre *a* sont les suivantes:

Ln	Nd	Sm	Gd	Dy
<i>a</i> (Å)	10,56	10,501(3)	10,44	10,34
Ho	Er	Yb	Y	
10,327(3)	10,282(1)	10,235(1)	10,301(2)	

La figure 2 représente l'évolution du paramètre de maille en fonction du rayon ionique du lanthanide en coordinnence 8.

Pannetier et Lucas (10) ont montré que, dans les oxydes, la distance *A-O* entre le cation *A* et l'oxygène varie en fonction de *x*. Cette distance est plus grande lorsque *x* est voisin de 0,3125. Avec les lanthanides les plus gros, il est donc normal d'envisager la déformation de l'empilement anionique (cf. figure 1a), alors qu'avec les lanthanides les plus petits on peut tendre vers une structure fluorine déficitaire (cf. figure 1b). De fait, l'examen comparé des diagrammes de diffraction *X* des différents oxynitrures montre qu'il existe des raies faibles de surstructure dans le cas du samarium (réflexions d'indices *h k l*: 1 1 1 et 3 1 1) et que celles-ci sont inobservables avec les lanthanides de plus petit rayon comme l'ytterbium. Il paraît logique dans ce cas d'associer la disparition de ces raies de faible intensité

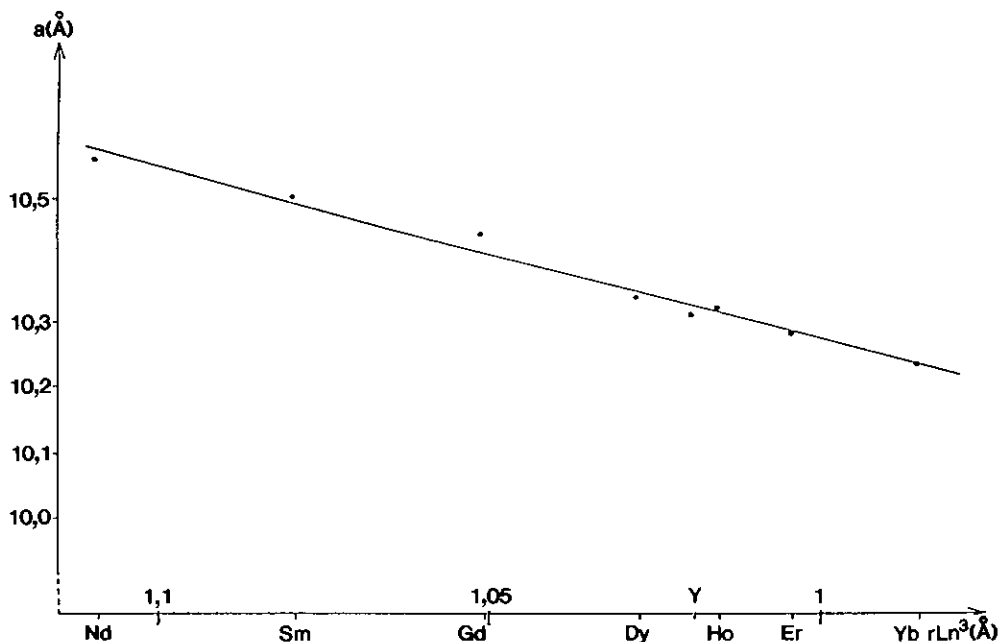


FIG. 2. Variation du paramètre a de la maille cubique en fonction du rayon ionique du lanthanide en coordination 8.

à une plus grande symétrie de l'arrangement anionique.

Enfin, alors que les positions atomiques du groupe spatial permettent de rendre compte de la stoechiométrie O_6X , rencontrée, par exemple, dans des oxyfluorures et oxysulfures, l'existence de phases telles que $Cd_2Ti_2O_5F_2$ (11) nécessite un désordre partiel sur au moins une des deux positions anioniques. Les trois hypothèses qui peuvent être envisagées avec les pyrochlores oxynitrurés $Ln_2Ta_2O_5N_2$ sont rassemblées dans le tableau II.

TABLEAU II

POSSIBILITÉS DE RÉPARTITION ANIONIQUE DANS LES OXYNITRURES $Ln_2Ta_2O_5N_2$ DE STRUCTURE PYROCHLORE

Site	Formule $A_2B_2X_6X'$	Stoechiométrie $Ln_2Ta_2O_5N_2$		
		hyp. 1	hyp. 2	hyp. 3
48f	X_6	O_3N	O_4N_2	$(O,N)_6$
8b	X'	N	O	$(O,N)_1$

Alors que, dans le cas des oxyfluorures, ni les rayons X ni les neutrons ne permettent de lever l'ambiguïté, les longueurs de Fermi de l'oxygène et de l'azote sont suffisamment différentes pour permettre dans le cas des oxynitrures une détermination de la répartition anionique par diffraction de neutrons.

Références

1. R. MARCHAND, F. PORS, ET Y. LAURENT, *Rev. Int. Hautes Temp. Réfract.* **23**, 11 (1986).
2. R. MARCHAND, F. PORS, Y. LAURENT, O. REGRENY, J. LOSTEC, ET J. M. HAUSSONNE, *J. Phys.* **47**, C1-901 (1986).
3. F. PORS, P. BACHER, R. MARCHAND, Y. LAURENT, ET G. ROULT, *Rev. Int. Hautes Temp. Réfract.* **24**, 239 (1987).
4. F. PORS, R. MARCHAND, Y. LAURENT, P. BACHER, ET G. ROULT, *Mater. Res. Bull.* **24**, 1447 (1988).
5. R. MARCHAND, F. PORS, ET Y. LAURENT, *Ann. Chim. Fr.* **16**, 553 (1991).
6. C. KELLER, *Z. Anorg. Chem.* **318**, 89 (1962).
7. V. S. STUBICAN, *J. Am. Ceram. Soc.* **47**, 55 (1964).
8. G. WOLTEN, *Acta Crystallogr.* **23**, 939 (1964).
9. M. A. SUBRAMANIAN, G. ARAVAMUDAN, ET G. V. SUBBA RAO, *Prog. Solid State Chem.* **15**, 55 (1983).
10. J. PANNETIER ET J. LUCAS, *Mater. Res. Bull.* **5**, 797 (1970).
11. D. LAGUITTON ET J. LUCAS, *C. R. Acad. Sci. Paris Ser. C* **269**, 228 (1969).