

## Ordre et Desordre dans Certains Composés du Type Pyrochlore

M. FAUCHER ET P. CARO

Laboratoire des Terres Rares du C.N.R.S.—92 Meudon-Bellevue France

Received January 25, 1974

Trois composés  $\text{Ln}_2\text{M}_2\text{O}_7$  ( $\text{Ln}^{3+}$  = Europium,  $\text{M}^{4+}$  = Etain, Titane et Zirconium), ont été étudiés par la diffraction des Rayons X et les méthodes optiques en utilisant le caractère sonde structurale ponctuelle de  $\text{Eu}^{3+}$  ( $4f^6$ ). On montre que  $\text{Eu}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$  et  $\text{Eu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  sont constitués principalement d'une phase pyrochlore ordonnée où l'euporium est effectivement dans un site  $D_{3d}$  à centre d'inversion (absence de transitions optiques dipolaires électriques). Par contre,  $\text{Eu}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  apparaît, à la fois d'après l'intensité de diffraction X et d'après les spectres optiques, comme un mélange d'une phase désordonnée comportant pour l'euporium un site sans centre d'inversion, probablement  $C_{3v}$  (présence de transitions dipolaires électriques), et d'une phase, plus abondante à haute température, qui pourrait être le pyrochlore ordonné.

Three  $\text{Ln}_2\text{M}_2\text{O}_7$  compounds ( $\text{Ln}^{3+}$  = Europium,  $\text{M}^{4+}$  = Tin, Titanium and Zirconium) are investigated by X-ray diffraction, and by optical methods making use of the local structural probe character of  $\text{Eu}^{3+}$  ( $4f^6$ ). It is shown that  $\text{Eu}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$  and  $\text{Eu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  are mainly constituted of an ordered pyrochlore phase where the europium ion is effectively in a  $D_{3d}$  site with a center of inversion (no dipolar electric optical transitions). On the other hand  $\text{Eu}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  appears to be, both from X-ray diffraction and optical spectra, a mixture of a disordered phase where the europium is at a site without inversion center, very likely  $C_{3v}$ , because of the existence of dipolarelectric transitions, and of a phase, more abundant at high temperature, which could be an ordered pyrochlore.

### 1. Introduction

Nous nous proposons, dans cette étude de préciser grâce à des mesures spectroscopiques, la structure de certains matériaux déterminée d'après leur diagramme de rayons X.

Nous avons porté notre attention sur des composés  $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$  du type pyrochlore qui ont déjà fait l'objet de nombreuses études structurales (1-7) et dont le degré d'ordre est souvent discuté.

Rappelons que A est un métal trivalent de grand rayon ionique et B un métal tétravalent de faible rayon ionique.

La structure pyrochlore appartient au groupe d'espace  $Fd\bar{3}m$  et la maille cubique face centrée de paramètre voisin de 10 Å comprend 88 atomes soit : 16 ions  $\text{A}^{3+}$  en 16c, 16 ions  $\text{B}^{4+}$  en 16d, 8  $\text{O}^{2-}$  en 8a, et la position de 48 ions  $\text{O}^{2-}$  en 48f dépend d'un seul paramètre  $x$  à déterminer par le diagramme de diffraction

( $x > 0.375$  pour que le cation  $\text{A}^{3+}$  plus gros, dispose dans la maille, d'une place plus importante que  $\text{B}^{4+}$ ).

Notons que cette structure se ramène à celle de la fluorine ( $Fm\bar{3}m$ ) si on y apporte les 3 modifications suivantes: (a) Cations identiques en 16c et 16d; (b)  $x = 0,375$ ; (c) Mise en place d'oxygène en 8b.

Les oxygènes sont alors à égale distance des 2 cations et le paramètre de la maille est divisé par deux. Dans la maille pyrochlore, la symétrie ponctuelle du site des deux métaux est unique et on a représenté Fig. 1 un environnement type des ions  $\text{A}^{3+}$  et  $\text{B}^{4+}$ .  $\text{A}^{3+}$  est placé en coordinence 8, au centre d'une bipyramide à base hexagonale gauche aux sommets de laquelle sont situés les ions  $\text{O}^{2-}$ , et  $\text{B}^{4+}$  au centre d'un octaédre déformé (coordinence 6) régulier si  $x = 0.4385$ . La symétrie de ces 2 sites est  $D_{3d}$ .

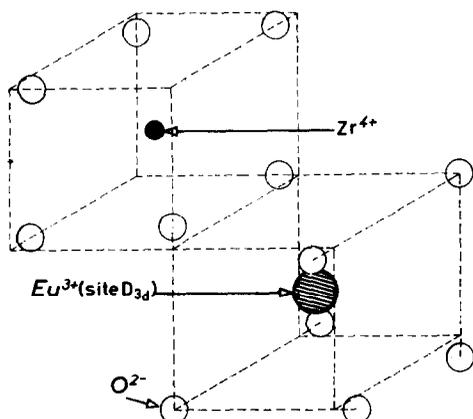


FIG. 1. Site  $D_{3d}$  de  $\text{Eu}^{3+}$  dans  $\text{Eu}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ .

Les matériaux choisis pour notre étude sont 3 composés  $\text{Eu}_2\text{M}_2\text{O}_7$ .

L'intérêt spectroscopique d'échantillons renfermant un ion lanthanide est évident. On sait que les métaux des terres rares présentent dans leur configuration la plus basse ( $4f^n$ ) des niveaux d'énergie bien définis donnant lieu à des raies très fines dont la position dans le spectre est très sensible à l'environnement de l'ion intéressé.

La présence ou l'absence de certaines raies, en accord avec les règles de sélection relatives au champ cristallin donnent des indications précises sur le site de la terre rare.

Parmi les lanthanides, et pour ces utilisations en tant que sonde structurale ponctuelle, l'euproprium est certainement un des éléments les plus intéressants, car la structure de ses premiers niveaux excités  $^5D$  est très simple et son niveau de base  $^7F_0$  n'est pas dédoublé par l'effet du champ cristallin. Il présente par conséquent dans une grande partie du visible, un spectre peu touffu et facilement identifiable.

## II. Matériaux

Nous avons étudié les 3 composés  $\text{Eu}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Eu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ , et  $\text{Eu}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ .

Les deux premiers nous ont été fournis par Sleight et Knop (Dalhousie University, Halifax). Le troisième a été préparé au laboratoire par coprécipitation ammoniacale des solutions chlorhydriques d'oxychlorure de zirconium (89.17 Merck) et d'oxyde d'euproprium (Pechiney grade P).

L'oxyde mixte est produit par décomposition thermique du précipité. Il est soumis à divers traitements thermiques en vue d'étudier l'évolution de la structure.

Pour les traitements thermiques à température relativement basse (jusqu'à  $1400^\circ\text{C}$ ), la poudre est placée dans un creuset d'alumine, disposé dans un four à enroulement de type classique.

Pour des chauffages plus intenses, nous disposons d'un four à élément chauffant zircon (8) permettant d'atteindre  $2000^\circ\text{C}$  en atmosphère oxydante. La poudre d'oxyde mixte est moulée sous la forme d'une longue plaquette mince et suspendue dans le four à l'aide d'un fil de platine.

L'extrémité supérieure de l'échantillon reliée au fil de platine est en dehors de la zone la plus chaude du four, à une température inférieure au point de fusion du platine.

L'extrémité inférieure de l'échantillon est au niveau de la région centrale du four, là où la température est la plus élevée; cette partie de l'échantillon est utilisée après trempe pour les études ultérieures.

## III. Etude Cristallographique

Des diagrammes de poudre de nos échantillons ont été obtenus à l'aide d'un diffractomètre Seifert et d'une chambre de Guinier de Wolff.

Pour chaque produit, le paramètre de maille est déterminé, et plusieurs calculs d'intensité de raies sont effectués avec les diverses hypothèses suivantes:

I. Structure pyrochlore idéale. Le calcul est effectué pour plusieurs valeurs de  $x > 0.375$ .

II. Les 8 oxygènes en  $8a$  sont placés en  $8b$ , les sites  $8a$  étant inoccupés. Cette disposition accorde une coordinence 8 pour  $\text{M}^{4+}$  et 6 pour  $\text{Eu}^{3+}$ .

III. Désordre des cations occupant indifféremment les sites  $c$  et  $d$  et des anions occupant les sites  $a$ ,  $b$ , et  $f$ .

Il s'agit dans ce cas d'une structure de type fluorine  $Fm3m$  car les conditions énoncées plus haut sont réalisées.

Statistiquement, on a une seule sorte de cation de facteur de diffusion atomique égal à la moyenne des facteurs de diffusion

TABLEAU I

RAYONS X: INTENSITÉS EXPERIMENTALES ET CALCULÉES POUR  $\text{Eu}_2\text{Sn}_2\text{O}_7^a$ 

$hkl$	$d(\text{Å})$	$I_{\text{exp}}$	I Structure ordonnée				II 8a vacants 8b occupés		III Structure fluorine désordonnée	IV Juxtaposition ordre ( $x = 0.44$ ) + désordre 50-50
			$x = 0.42$	$x = 0.43$	$x = 0.44$	$x = 0.45$	$x = 0.43$			
1 1 1	—	—	0.9	0.4	0.2	0.	0.7	0.	0.1	
1 1 3	—	—	0.1	0.1	0.1	0.2	2.1	0.	0.05	
2 2 2	3.017	100.	100.	100.	100.	100.	100.	100.	100.	
4 0 0	2.616	34.7	29.0	30.6	32.2	33.9	30.6	25.5	28.8	
1 3 3	2.402	2.1	4.0	4.5	4.8	4.9	2.0	0.	2.4	
3 3 3	2.011	1.3	1.5	1.7	1.9	1.9	3.1	0.	0.9	
1 1 5	1.850	51.5	48.7	45.9	43.0	40.2	45.9	56.0	49.5	
1 3 5	1.762	—	0.5	0.6	0.7	0.8	0.0	0.	0.3	
2 2 6	1.579	45.6	41.9	41.9	41.9	41.9	41.9	41.9	41.9	
4 4 4	1.512	10.2	9.4	10.4	11.6	12.7	10.4	7.2	9.4	

<sup>a</sup>  $a = 10.469\text{Å}$ .

atomique de  $\text{Eu}^{3+}$  et  $\text{M}^{4+}$ . Par ailleurs, les sites anioniques 8a, 8b et 48f sont supposés tous occupés avec un facteur de diffusion égal au 7/8 du facteur de diffusion de  $\text{O}^{2-}$  puisque statistiquement on a une lacune d'oxygène pour 8 sites.

Enfin dans ce cas,  $x$  vaut en moyenne 0.375. Les dimensions de la maille étant divisées par 2, l'intensité des raies de surstructure d'indices  $hkl$  impairs deviennent nulles.

*Remarque:* Si on se trouve en présence d'une juxtaposition de domaines ordonnés et désordonnés, on peut s'attendre à ce que les diagrammes de ces deux espèces apparaissent sans se perturber comme s'il s'agissait du mélange de deux sortes de cristaux, si bien qu'on peut espérer "doser" le degré d'ordre des composés.

## Résultats

### 1. $\text{Eu}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ (Tableau I)

On décèle sur le diagramme de diffraction les raies d'un composé cubique parasite non identifié de paramètre voisin de 5.8 Å.

Les autres raies du diagramme sont indexables sur la base d'une maille cubique pyrochlore de paramètre 10.469 Å. Les raies

de surstructure sont peu intenses en raison de la faible différence entre les facteurs de diffusion atomique de  $\text{Sn}^{4+}$  et  $\text{Eu}^{3+}$ .

Les raies 222, 226 et 266 sont dues aux atomes métalliques seuls. Elles ont des intensités identiques dans tous les calculs y compris dans le cas du désordre. Pour cette raison, il est difficile d'obtenir la détermination fine de la structure. Le Tableau I montre que l'intensité calculée des raies de surstructure varie peu avec  $x$  si bien qu'il est difficile de déterminer sa valeur par comparaison avec les valeurs expérimentales. Il semblerait que les intensités expérimentales des raies de surstructure soient plus faibles que les intensités calculées et il est tentant de supposer un mélange à 50% d'ordre et de désordre dans le composé étudié. La dernière colonne du Tableau I donne l'intensité des raies correspondant à un produit à moitié ordonné. La précision de ce genre de ce genre de traitement est assez illusoire étant donnée la marge d'erreur sur les résultats expérimentaux.

### 2. $\text{Eu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$

Le paramètre moyen de ce composé cubique est de 10.176 Å et les résultats des

TABLEAU II

RAYONS X: INTENSITÉS EXPERIMENTALES ET CALCULÉES POUR  $\text{Eu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7^a$ 

<i>hkl</i>	<i>d</i> (Å)	<i>I</i> exp	I Structure ordonnée				II	III
			<i>x</i> = 0.42	<i>x</i> = 0.43	<i>x</i> = 0.44	<i>x</i> = 0.45	8 <i>a</i> vacants 8 <i>b</i> occupés <i>x</i> = 0.43	Structure fluorine désordonnée
1 1 1	5.87	17	30.2	26.3	22.7	19.5	9.4	0.
1 1 3	3.068	10	14.5	14.6	15.1	15.9	28.6	0.
2 2 2	2.936	100.	100.	100.	100.	100.	100.	100.
4 0 0	2.546	26	22.7	24.5	26.6	28.6	24.5	18.5
1 3 3	2.333	24	25.1	26.7	27.7	28.1	17.6	0.
3 3 3	1.960	10	11.1	11.6	11.7	11.3	17.1	0.
1 1 5								
0 4 4	1.800	43	53.0	49.1	45.1	41.3	49.1	63.2
1 3 5	1.721	6	9.0	9.2	9.8	10.6	5.3	0.
2 2 6	1.536	31	41.2	41.2	41.2	41.2	41.2	41.2
4 4 4	1.469	9	8.4	9.7	11.2	12.7	9.7	5.7
<i>R</i>			0.17	0.144	0.127	0.132	0.217	0.392

<sup>a</sup> *a* = 10.176 Å.

calculs d'intensité sont consignés dans le Tableau II en comparaison avec les valeurs expérimentales.

Dans ce cas, on a plus de précision sur la détermination de la structure, les raies d'indices *hkl* impairs sont plus intenses car les facteurs de diffusion atomiques de  $\text{Eu}^{3+}$  et de  $\text{Ti}^{4+}$  sont très différents.

Contrairement au cas précédent, les raies de surstructure expérimentales sont aussi intenses que les raies calculées. On trouve le meilleur facteur de reliabilité  $R = 0.127$  pour  $x = 0.44$ . Dans les limites d'appréciation de la méthode la structure du composé paraît tout à fait ordonnée.

### 3. $\text{Eu}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$

Pour ce composé, on a suivi la formation du pyrochlore au cours des traitements thermiques à des températures progressivement croissantes.

Dans le produit traité à 900°C, la réaction entre les oxydes a déjà eu lieu et les produits de départ ne sont plus visibles sur le diagramme de diffraction (Fig. 2). Le composé résultant est du type fluorine avec un paramètre voisin de 5.27 Å. Les raies sont larges en raison de la petitesse des grains. Elles s'affinent pour des échantillons traités à température plus élevée. Les raies de surstructure du pyrochlore apparaissent faiblement à partir de

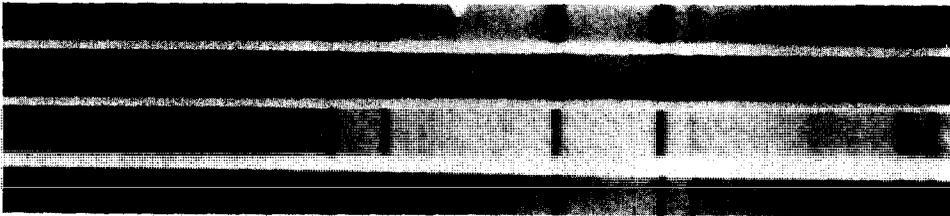


FIG. 2. Diagrammes de poudre de  $\text{Eu}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  traité à différentes températures. a = 900, b = 1100, c = 1400, and d = 1700°C.

TABLEAU III

RAYONS X: INTENSITÉS EXPERIMENTALES ET CALCULÉES POUR  $\text{Eu}_2\text{Zr}_2\text{O}_7^a$ 

<i>hkl</i>	<i>d</i> (Å)	<i>I</i> <sub>exp</sub>	I Structure ordonnée 8 <i>a</i> occupés 8 <i>b</i> vacants			II 8 <i>a</i> vacants 8 <i>b</i> occupés	III Structure fluorine désordonnée	IV Juxtaposition ordre ( <i>x</i> = 0.43) + désordre 50-50	V Désordre statistique 15%
			<i>x</i> = 0.41	<i>x</i> = 0.42	<i>x</i> = 0.43	<i>x</i> = 0.42			
1 1 1	6.10	1.7	6.23	4.92	3.8	0.5	0.	1.9	1.41
1 1 3	3.18	0.7	2.02	1.97	2.00	5.91	0.	1.	0.61
2 2 2	3.043	100.	100.	100.	100.	100.	100.	100.	100.
0 0 4	2.64	29.2	30.35	31.57	33.	31.57	28.3	31.1	27.04
1 3 3	2.42	3.8	5.64	6.3	6.82	3.54	0.	3.41	4.56
3 3 3									
1 1 5	2.03	1.8	2.15	2.43	2.6	3.97	0.	1.3	1.96
0 4 4	1.865	55.0	50.23	48.07	45.7	48.07	54.24	50.	49.09
1 3 5	1.785	1.2	1.7	1.67	1.73	0.67	0.	0.86	0.56
2 2 6	1.59	40.1	44.24	44.24	44.24	44.24	44.24	44.24	42.18
4 4 4	1.524	7.6	9.68	10.45	11.36	10.45	8.43	9.9	9.38
0 0 8	1.32	7.6	7.39	7.10	6.91	7.10	8.19	7.5	
2 6 6	1.209	19.1	18.20	18.20	18.20	18.20	18.20	18.20	
<i>R</i>			0.081	0.096	0.013	0.101	0.065	0.060	0.052

<sup>a</sup>*a* = 10.552 Å.

1400°C. Elles atteignent un maximum d'intensité vers 1700°C et on ne constate pas de renforcement ni d'atténuation à la suite d'un chauffage à 2000°C. Les intensités expérimentales qui figurent sur le Tableau III se rapportent au produit obtenu à 1700°C, de paramètre égal 10.552 Å. Considerant les intensités calculées du Tableau III, il apparaît que le cas II ne constitue pas une situation très probable. Il y en particulier inversion du rapport d'intensité des raies 111 et 113 par rapport aux résultats expérimentaux.

Comme dans le cas de  $\text{Eu}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ , les intensités expérimentales des raies de sur-structure sont plus faibles que les intensités calculées dans le cas I. On obtient par contre une bonne concordance entre les deux (*R* = 0.06) en supposant un mélange à 50% de désordre (III) et d'ordre (I) avec *x* = 0.43 (colonne IV).

Au lieu d'envisager des domaines bien séparés d'ordre et de désordre, on peut supposer, à l'intérieur de la maille, un désordre statistique des anions et des cations. Nous avons rendu compte de cela dans un nouveau

calcul (V). On obtient une bonne concordance (*R* = 0.052) entre résultats expérimentaux et calculés avec les hypothèses suivantes: (a) *x* = 0.42, (b) 15% des ions  $\text{Eu}^{3+}$  substitués aux  $\text{Zr}^{4+}$  et vice versa, (c) Facteur d'occupation des lacunes  $8b = \frac{1}{2}$ .

#### IV. Spectroscopie

A la température ordinaire, les seuls niveaux électroniques peuplés de  $\text{Eu}^{3+}$  sont le niveau de base  $^7F_0$  et beaucoup plus faiblement, le premier niveau excité  $^7F_1$  situé 200  $\text{cm}^{-1}$  plus haut dans l'échelle des énergies.

Le spectre d'absorption ou de réflexion de  $\text{Eu}^{3+}$  ( $4f^6$ ) dans le domaine visible est du aux transitions depuis ces deux niveaux, respectivement aux niveaux excités  $^5D_0$ ,  $^5D_1$ ,  $^5D_2$ . Les absorptions depuis  $^7F_1$  disparaissent généralement à la température de l'azote liquide.

En fluorescence, on observe essentiellement les transitions depuis le niveau excité  $^5D_0$  aux composantes Stark des niveaux inférieurs  $^7F$ .

Le nombre maximum de raies observées dans le cas d'une levée totale de dégénérescence par le champ cristallin est de:

- 1 pour la transition  ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_0$ .
- 3 pour la transition  ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_1$  ou  ${}^7F_1 \rightarrow {}^5D_0$ .
- 5 pour la transition  ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$  ou  ${}^7F_2 \rightarrow {}^5D_0$ .

Pour la symétrie  $D_{3d}$  du pyrochlore, le nombre de raies attendues pour ces mêmes transitions est respectivement, 0, 2, et 0.

En effet, les transitions pour lesquelles  $\Delta J = 2, 4$  ou  $6$ , de nature dipolaire électrique, sont en principe interdites pour les symétries à centre d'inversion. On dispose là d'un moyen

pour contrôler à priori si l'ion  $\text{Eu}^{3+}$  peut se trouver dans un tel site. Les transitions pour lesquelles  $\Delta J = \pm 1$ , ou  $0$  sont d'origine dipolaire magnétique et apparaissent dans tous les cas de symétrie.

Par contre la transition  ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_0$  est toujours interdite. On explique son apparition fréquente par un mélange avec des états de  $J$  différents (1 ou 2). Le nombre de raies observées pour cette transition bien isolée permet en principe de déterminer le nombre de sites. Son déplacement dans le spectre, d'un composé à un autre dans une même série rend compte d'une variation des distances terre rare-coordinat.

TABLEAU IV

## ABSORPTION

Transition	$\text{Eu}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$		$\text{Eu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$		$\text{Eu}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$	
	$\lambda$ (Å)	$1/\lambda$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\lambda$ (Å)	$1/\lambda$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\lambda$ (Å)	$1/\lambda$ ( $\text{cm}^{-1}$ )
${}^7F_1 \rightarrow {}^5D_0$	5981 f 5890 mF	16719 16978	5917 f 5900 mF	16747 16949	5860 f 5800 f	17064 17241
${}^7F_1 \rightarrow {}^5D_1$	—	—	—	—	5235 mF	18779
${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_1$	5266 mF 5256 f	18990 19026	5272 mF	18968	5268 F	18982
${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$	—	—	—	—	4675 TF 4658 TF	21390 21468

TABLEAU V

## FLUORESCENCE

	$\text{Eu}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$		$\text{Eu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$		$\text{Eu}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$	
	$\lambda$ (Å)	$1/\lambda$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\lambda$ (Å)	$1/\lambda$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\lambda$ (Å)	$1/\lambda$ ( $\text{cm}^{-1}$ )
${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$	5790	17271	—	—	5800	17241
${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$	5882	17001	—	—	5872	17030
	5929	16866			5914	16909
	5985	16708			5937	16843
${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$	Massif non résolu		—	—	5964	16767
					6124	16329
					6178	16186
				6306	15858	

## Résultats

Les spectres d'absorption déterminés par réflexion ont été relevés à l'aide d'un Cary 17 de résolution 2 Å environ. Les spectres de fluorescence ont été réalisés à l'aide d'un monochromateur HRS 1 associé à un photomultiplicateur suivi d'une détection synchrone.

L'excitation est produite à 3600 Å par une lampe à vapeur de mercure de 150 W.

### 1. $\text{Eu}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$

Le spectre de  $\text{Eu}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$  est formé d'un petit nombre de raies très fines qui sont l'indication d'un site ponctuel très bien défini.

On trouve en absorption (Fig. 3a):

- 2 raies pour  ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_1$ ,
- 2 raies pour  ${}^7F_1 \rightarrow {}^5D_0$ .

(Ces deux dernières disparaissent à 77°K) et en fluorescence (Fig. 4):

- 1 raie faible pour  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ ,
- 3 raies pour  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ ,
- Un massif non résolu pour  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ .

Le phénomène le plus remarquable réside dans le fait que les raies dipolaires électriques

apparaissent très faiblement en absorption, ceci confirme la localisation de la plupart des atomes d'Europium dans un site à centre d'inversion. Les plus fortes raies du diagramme sont dipolaires magnétiques. On distingue de faibles raies vibroniques pour la transition  ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$ .

Remarquons que trois raies apparaissent en fluorescence pour  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$  alors que dans la symétrie  $D_{3d}$ , on doit en trouver deux. Il est raisonnable d'attribuer à ce site les deux raies distantes de 300  $\text{cm}^{-1}$  qui sont visibles à la fois en absorption et en fluorescence (et que l'on retrouve également pour  $\text{Eu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ) et d'attribuer la troisième raie au composé parasite décelé aux rayons X.

Ceci soulève un autre problème car théoriquement la transition  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$  est l'homologue de  ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_1$ . On retrouve le même nombre de raies, mais plus rapprochées (écarts en  $\text{cm}^{-1}$  multipliés par 0.3). Or les 2 raies présentes sur le diagramme de  $\text{Eu}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$  pour  ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_1$  sont trop proches pour constituer les homologues des deux raies attribuées plus haut à la transition  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$  du site  $D_{3d}$ .

Il faut admettre que la raie la plus faible de

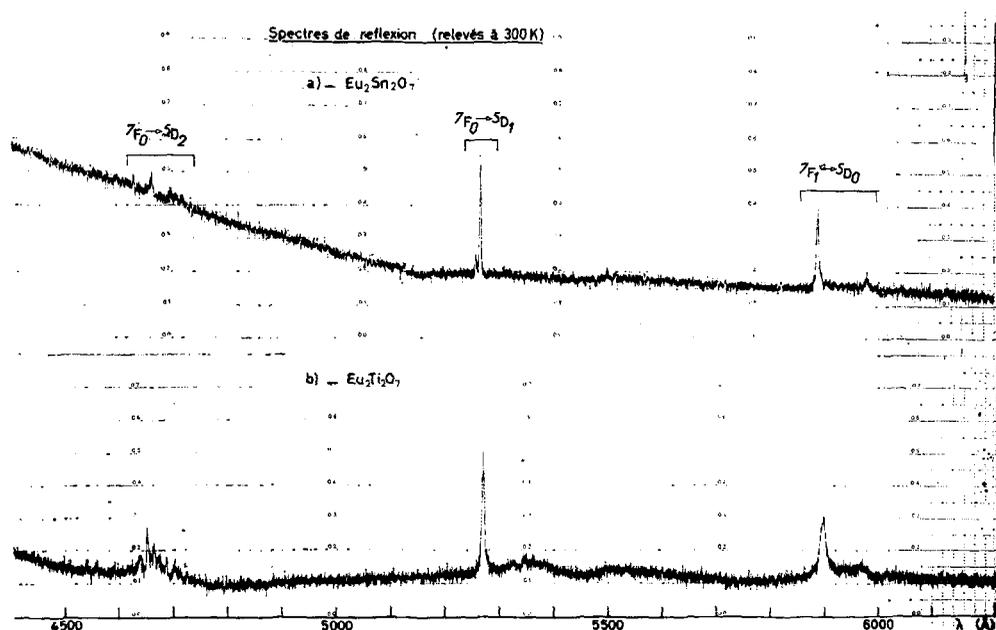


FIG. 3. Spectres de réflexion de  $\text{Eu}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$  et de  $\text{Eu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  relevés à 300°K.

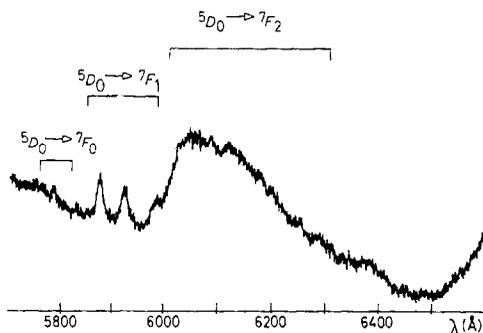


FIG. 4. Spectre de fluorescence de  $\text{Eu}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ .

${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_1$  appartient également au composé parasite non identifié. Il manque alors une raie pour la transition  ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_1$  du pyrochlore.

L'existence du massif non résolu pour la transition  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  en fluorescence pourrait être expliquée par la présence dans l'échantillon d'une certaine quantité de produit désordonné. Cet argument n'est pas en contradiction avec les résultats des calculs d'intensité et sera repris plus loin pour l'interprétation des résultats de  $\text{Eu}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ .

Les données spectroscopiques suggèrent par conséquent la présence dans l'échantillon du 2 phases bien ordonnées: une phase majoritaire à centre d'inversion, probablement la phase pyrochlore, et une phase minoritaire, probablement à centre d'inversion également, de haute symétrie (puisque le nombre de raies observées est faible), qui est probablement le composé cubique non identifié de paramètre 5.8 Å. Il renfermerait également une proportion non définie de produit désordonné décelé par fluorescence.

## 2. $\text{Eu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$

Le spectre de  $\text{Eu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  est formé, comme celui de  $\text{Eu}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ , d'un petit nombre de raies, un peu moins fines cependant que pour le composé précédent.

On relève en absorption (Fig. 3b):

- 1 raie pour  ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_1$ ,
- 2 raies pour  ${}^7F_1 \rightarrow {}^5D_0$ .

Nous n'avons pas réussi à obtenir de spectre de fluorescence.

Comme dans le cas précédent les raies *DE* sont très faibles, laissant supposer l'existence d'un centre d'inversion. Pour la transition

$DM {}^7F_0 \rightarrow {}^5D_1$ , on ne trouve pas la décomposition théorique en deux raies correspondant au groupe  $D_{3d}$ . On peut supposer, comme pour  $\text{Eu}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$  que la 2ème raie est trop faible pour être décelée.

Ceci mis à part, le site ponctuel semble bien défini, et l'ordre trouvé aux rayons X semble bien confirmé par les données du spectre optique.

## 3. $\text{Eu}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$

Le spectre obtenu pour tous les échantillons traités entre 900 et 2000°C est beaucoup plus riche que celui des deux produits précédents et les raies qui le composent sont larges, ce qui dénote à priori un désordre structural.

On relève en absorption (Fig. 5):

- 1 raie large pour  ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_0$ ,
- 1 raie large pour  ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_1$ ,
- 2 raies larges pour  ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$ .

On relève en fluorescence (Fig. 6):

- 1 raie large pour  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ ,
- 4 raies émergeant d'un massif correspondant à  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$
- 2 raies pour  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  avec peut être une troisième raie peu intense.

On remarque que l'intensité respective des raies, aussi bien en absorption qu'en fluorescence varie avec la température de traitement de l'échantillon. Contrairement aux deux cas précédents, toutes les transitions apparaissent et les *DE* sont mêmes les plus intenses du spectre ce qui prouve qu'une partie au moins des ions  $\text{Eu}^{3+}$  responsables de ces transitions se trouve dans une symétrie autre que  $D_{3d}$ .

L'existence d'un deuxième site est également suggérée par la présence de 4 raies pour la transition  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$  (le nombre maximum de raies par site est de 3).

Réservant deux raies à la transition  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$  du pyrochlore, il en reste deux à attribuer à un éventuel deuxième site.

Pour essayer de le définir, on peut se servir de la conclusion de l'étude cristallographique, à savoir que la moitié environ du produit obtenu à 1700°C est probablement désordonné, avec répartition aléatoire des oxygènes dans les sites anioniques, et des métaux dans

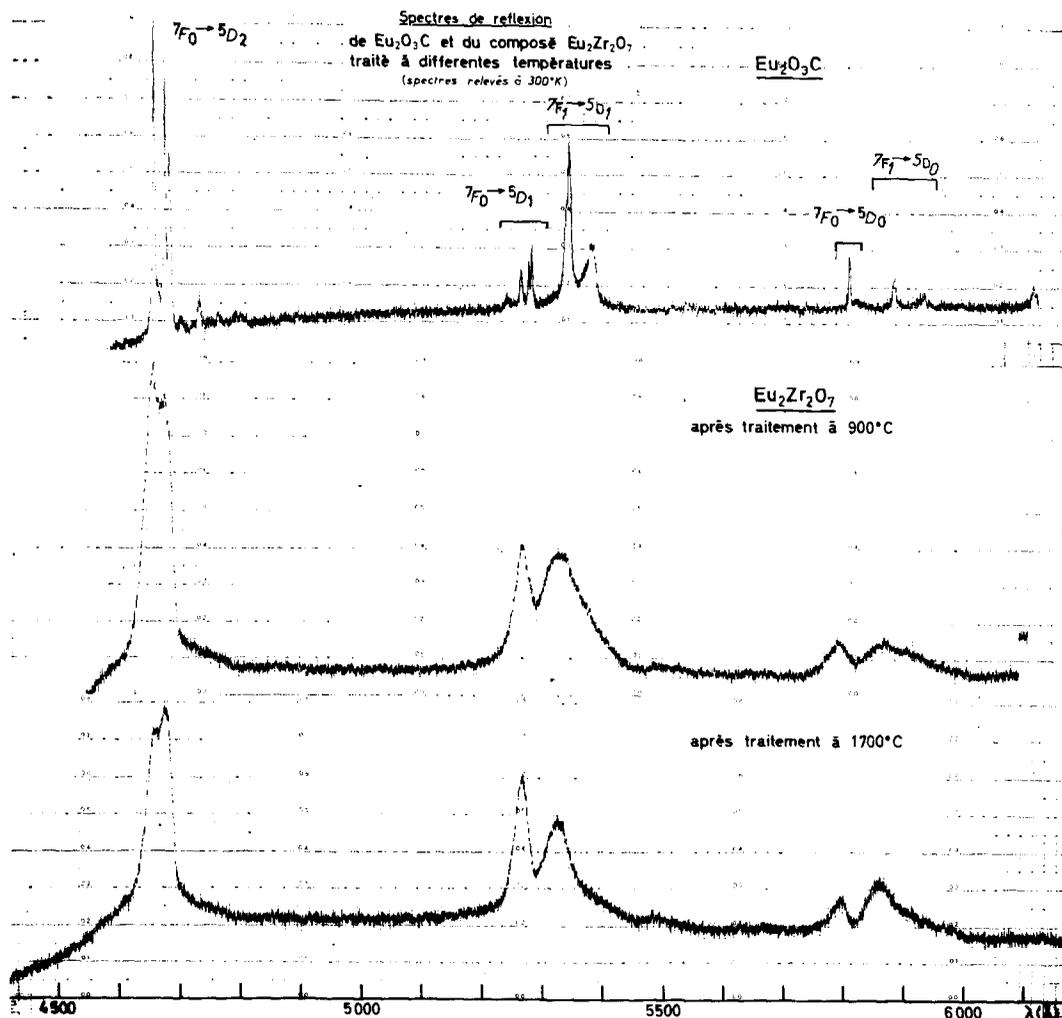


FIG. 5. Spectres de réflexion de C- $\text{Eu}_2\text{O}_3$  et de  $\text{Eu}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  traité à différentes températures (spectres relevés à 300°K).

les sites cationiques. Un site ponctuel moyen correspondant à  $\text{Eu}^{3+}$  dans cette structure (Figure 7) serait un environnement cubique d'oxygène avec une lacune à un sommet (coordination 7.) La symétrie ponctuelle est réduite à  $C_{3v}$ , et avec la disparition du centre d'inversion, les transitions  $DE$  sont permises.

Le nombre de raies autorisées dans cette symétrie pour les transitions  ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_0$ ,  ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_1$ , et  ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$  est 1, 2 et 3.

La présence de 4 raies en fluorescence pour  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$  est donc compatible avec l'hypothèse de deux sites dans le produit:  $D_{3d}$  et  $C_{3v}$ .

Quant à la transition  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ , elle semble révéler la présence de trois raies, ce qui est également en accord avec l'hypothèse faite.

Par contre, on n'observe pas la décomposition théorique en absorption (1 raie au lieu de 4 pour  ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_1$  et 2 au lieu de 3 pour  ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$ ). Toutefois, compte tenu de la contraction théorique de 0.3, l'écart extrême entre les composants Stark dus aux 2 sites pour  ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_1$  serait de 20 Å, soit la largeur approximative de la raie et on ne peut pas conclure à la non observation des règles de sélection. En fait l'arrangement décrit plus

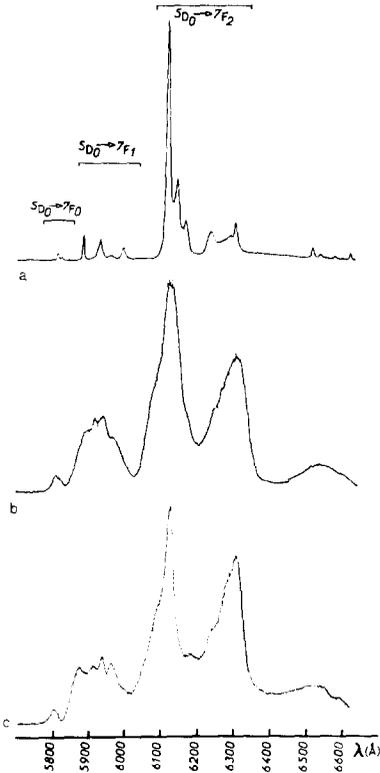


FIG. 6. Spectres de fluorescence de C-Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et de Eu<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> traité à différentes températures (spectres relevés à 300°K). a: Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. b: Eu<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> après traitement à 900°C. c: Eu<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> après traitement à 1700°C.

haut constitue seulement une moyenne de toutes les situations qui doivent se rencontrer dans le réseau désordonné, d'où l'élargissement des raies et leur mauvaise résolution. En bref, le spectre optique de Eu<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> est en fait la superposition de 2 spectres produits par des ions Eu<sup>3+</sup> placés en 2 sites différents.

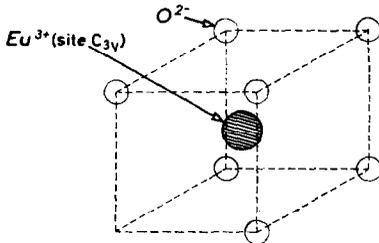


FIG. 7. Site C<sub>3v</sub> moyen de Eu<sup>3+</sup> dans Eu<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> désordonné.

Avec cette hypothèse, on explique la variation des intensités respectives des raies en fonction du traitement thermique.

La proportion de produit ordonné (Eu<sup>3+</sup> en D<sub>3d</sub>) croissant avec la température de traitement l'intensité des transitions DE doit décroître par rapport aux transitions DM. C'est bien ce qui est constaté expérimentalement.

Le composé Eu<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> est le seul où apparaisse nettement la transition <sup>7</sup>F<sub>0</sub> → <sup>5</sup>D<sub>0</sub>.

Par conséquent elle semblerait principalement de nature DE et correspondre au site désordonné. On sait d'autre part que cette transition apparaît fréquemment si l'euporium occupe un site C<sub>nv</sub>. Elle est déplacée de 40 cm<sup>-1</sup> vers le bleu par rapport à la raie homologe de l'oxyde C-Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, cela indique que les distances Eu-O sont plus grandes dans Eu<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> désordonné, ce qui est en accord avec la coordination plus élevée de l'Euporium (7).

## V. Conclusion

Ces expériences nous permettent d'apprécier les aspects complémentaires des rayons X et de la spectroscopie pour l'analyse structurale d'un composé.

Dans le cas de Eu<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, la spectroscopie révèle l'existence de 2 sites cristallographiques, dont l'un, très bien défini, à centre d'inversion est certainement le site D<sub>3d</sub> du pyrochlore.

Pour Eu<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, on ne décèle que le site D<sub>3d</sub>.

En ce qui concerne Eu<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, les calculs d'intensité de raies de rayons X suggèrent l'existence de 2 phases.

Ce fait est corroboré par l'étude optique qui met en évidence 2 sites, l'occupation de l'un des deux (probablement D<sub>3d</sub>) devenant plus importante à haute température. On le décèle cependant dès 900°C alors que le produit est encore trop mal cristallisé pour fournir cette indication par étude aux rayons X.

Le composé Eu<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> est probablement formé d'une mosaïque de domaines désordonnés et de domaines pyrochlore. Dans les conditions de nos expériences, nous n'avons jamais obtenu d'échantillons pyrochlore monophasés.

Toutes les raies du spectre de Eu<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> sont

larges y compris celles attribuées au site  $D_{3d}$  ce qui suppose même une mauvaise définition du site dit "ordonné."

En effet, quand une structure est cristallographiquement bien définie, quelle que soit sa complexité, les raies de réflexion ou de fluorescence sont fines. On peut en prendre pour exemple les structures C-Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ou bien B-Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pour laquelle on distingue nettement sur  ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_0$  les 3 sites nettement séparés par l'effet nephelauxétique. On peut en déduire que Eu<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> ne contient pas de zones cristallographiquement bien définies, étendues.

On peut imaginer la structure formée de microdomaines soumis par épitaxies multiples à des contraintes mécaniques déformant les sites d'une façon continue. En fait le spectre correspond à ce que l'on peut attendre d'un verre. Certains d'entre eux sont en effet constitués de microdomaines plus ou moins étendus en relations syntaxiques. Il s'agit en tout cas d'un problème complexe qui ne peut être résolu par l'étude optique et qui serait intéressant d'aborder par microscopie électronique à haute résolution.

## Acknowledgments

Les auteurs remercient MM. O. Knop et A. Sleight (Dalhousie University, Halifax, N.S. Canada) pour leur collaboration et la fourniture des échantillons de Eu<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>O<sub>7</sub> et Eu<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub>.

## Références

1. F. JONA, G. SHIRANE, AND R. PEPINSKY, *Phys. Rev.* **90**, **98**, (1955).
2. R. ROTH, *J. Res. Natl. Bur. Stand.* **17** **56**, (1956).
3. M. PEREZ Y JORBA, "Contribution à l'étude des systèmes zircone-oxydes de Terres Rares." Thèse Doctorat Paris 1962.
4. C. K. JORGENSEN AND E. RITERSHAUS, *Kgl. Danske. Selak. mat. fys. Medd.* **3** **35**, (1967).
5. O. KNOP, F. BRISSE, AND L. CASTELLIZ, *Canad. J. Chem.* **47**, 1971 (1969).
6. W. BARKER, J. GRAHAM, O. KNOP AND F. BRISSE. "Chemistry of Extended Defects in Non Metallic Solids," p. 198. Amsterdam 1970.
7. J. PANNETIER, "Etude structurale et dielectrique de nouveaux pyrochlores." Thèse 3ème cycle. Rennes 1970.
8. M. FAUCHER, K. DEMBINSKI, AND A. M. ANTHONY, *J. Amer. Ceram. Soc.* **49**, 707 (1970).