

Elaboration et Etude Structurale des Antimoniates de Terres Rares $\text{Ln}_2\text{Ln}'\text{SbO}_7$ ($\text{Ln}, \text{Ln}' = \text{Lu}, \text{Y}, \text{Gd}, \text{ou Ga}$) a l'Aide de la Sonde Ponctuelle Eu^{3+}

J. P. FAURIE, G. BOULON,* ET M. C. DELAIGUE

Laboratoire de Chimie Minerale I, Université de Clermont-Ferrand, France, et

** Laboratoire de Spectroscopie et de Luminescence, Université de Lyon-I, Villeurbanne, France*

Received January 24, 1975; in revised form July 16, 1975

On élabore les antimoniates de terres rares $\text{Ln}_2\text{Ln}'\text{SbO}_7$ ($\text{Ln}, \text{Ln}' = \text{Lu}, \text{Y}, \text{Gd}, \text{ou Ga}$) de structure pyrochlore. L'analyse des spectres d'excitation et d'émission de la sonde ponctuelle Eu^{3+} met en évidence les deux sites cationiques et l'abaissement de leur symétrie de D_{3d} , dans la structure pyrochlore classique, probablement vers C_{3v} .

Rare-earth antimonates $\text{Ln}_2\text{Ln}'\text{SbO}_7$ ($\text{Ln}, \text{Ln}' = \text{Lu}, \text{Y}, \text{Gd}, \text{or Ga}$) have been prepared with pyrochlore structure. Excitation and emission spectra of these host lattices doped with Eu^{3+} reveal two sites for Ln^{3+} et Ln'^{3+} . The symmetry of these sites is not D_{3d} as in the pyrochlore structure but could be C_{3v} .

Introduction

Dans une publication précédente nous avons décrit les propriétés de photoluminescence de l'ion Bi^{3+} dans les antimoniates de terres rares du type Y_2BSbO_7 ($\text{B} = \text{Ga}, \text{Lu}, \text{Y}$) de structure pyrochlore (1). Nous avons mis en évidence la présence des deux sites, occupés par les cations Y^{3+} et B^{3+} , en incorporant la sonde ponctuelle fluorescente Eu^{3+} . En raison de la nature et du nombre de raies observées dans les spectres optiques, nous avons précisé aussi que ces deux sites ne peuvent pas être de symétrie D_{3d} comme cela est le cas dans les pyrochlores.

Il nous a donc paru utile d'approfondir cette première étude en élaborant d'autres matrices de composition $\text{Ln}_2\text{Ln}'\text{SbO}_7$ ($\text{Ln}, \text{Ln}' = \text{Lu}, \text{Y}, \text{Gd}, \text{or Ga}$) et d'en analyser systématiquement les spectres d'excitation et d'émission de l'activateur europium dans l'espoir de préciser, en particulier, la symétrie des sites Ln et Ln' en relation avec les données radiocristallographiques.

Etude Radiocristallographique

1. Interprétation des Spectres X

La préparation des composés étudiés a été décrite par ailleurs (1). La concentration en dopant est telle que pour $\text{Ln}_{2-x}\text{Ln}'_{1-x}\text{Eu}_x\text{SbO}_7$ les conditions sont $x = y + z$, $0.01 \leq x \leq 0.05$.

Les diagrammes de poudre des composés $\text{Ln}_2\text{Ln}'\text{SbO}_7$ sont caractéristiques des composés purs. Les raies, d'intensités très faibles et variables que nous avons décelées sur les spectres des premiers produits préparés, n'apparaissent plus lorsque la stoechiométrie est bien contrôlée.

Les spectres des différents composés sont analogues et leur indexation peut être réalisée dans le système cubique. Les paramètres sont consignés dans le Tableau I. Les diagrammes de diffraction X semblent comparables à ceux obtenus pour les composés $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$ de structure pyrochlore et l'indexation des raies est en accord avec les conditions d'extinction du groupe spatial $O_h^7\text{-Fd}3m$.

TABLEAU I
CALCUL DES PARAMETRES

Composés $Ln_2Ln'SbO_7$	a_{exp} (Å)
Y_3SbO_7	10.50 ₈
Gd_3SbO_7	10.64 ₆
Lu_3SbO_7	10.35 ₉
Y_2GaSbO_7	10.17 ₀
Y_2GdSbO_7	10.63 ₂
$Y_{1.5}Gd_{1.5}SbO_7$	10.63 ₉
Gd_2YSbO_7	10.63 ₄
Y_2LuSbO_7	10.52 ₀
$Y_{1.5}Lu_{1.5}SbO_7$	10.44 ₆
Lu_2YSbO_7	10.41 ₂

Le calcul des densités montre que la maille cristalline contient 8 motifs $Ln_2Ln'SbO_7$.

Dans le groupe O_h^7-Fd3m les positions classiques sont les sites $8b$, $16c$, $16d$ et $48f$ (1).

C'est par analogie avec $A_2B_2O_7$ que nous avons attribué aux atomes de $Ln_2Ln'SbO_7$, c'est-à-dire aux 24 atomes de Ln , aux 8 atomes d'antimoine et aux 56 atomes d'oxygène les positions suivantes: les cations Ln^{3+} , étant plus volumineux que les cations Sb^{5+} , sont placés dans le site $16d$; ce site ne pouvant contenir que 16 cations, aux 8 autres cations Ln^{3+} ainsi qu'au 8 cations Sb^{5+} est affecté le site $16c$. Les oxygènes occupent comme précédemment les sites $8b$ et $48f$.

Dans ce groupe spatial pour une valeur du paramètre x (site $48f$), compris entre 0.325 et 0.33 suivant les composés, le facteur R obtenu est inférieur à 0.07 ce qui montre qu'une telle hypothèse n'est pas absurde. Nous développerons néanmoins par la suite les raisons qui nous font supposer que certains ions n'occupent pas strictement ces positions classiques.

2. Environnement du Cation Eu^{3+}

Dans les produits activés, l'ion Eu^{3+} remplace les ions Ln^{3+} et Ln'^{3+} . Il peut donc se mettre dans deux sites différents.

Or il y a deux fois plus de cations Ln^{3+} dans le site $16d$ que dans le site $16c$. Ces deux sites ayant la même symétrie $\bar{3}m-D_{3d}$, on

pourrait penser que le cation Eu^{3+} les occupe respectivement dans la proportion 2-1.

Les atomes d'euporium du site $16c$ sont au centre d'un octaèdre (symétrie D_{3d}) plus ou moins déformé. D'après les calculs d'intensité on a trouvé que le paramètre x du site $48f$ a pour valeur $x = 0.325$ ou $x = 0.330$ suivant les composés. Dans ce cas, l'octaèdre est comprimé suivant un axe ternaire.

Dans le site $16d$ les cations Eu^{3+} ont une coordination égale à $6 + 2$. Ils sont au centre d'une bipyramide à base hexagonale gauche dont la forme évolue avec x jusqu'à devenir un cube régulier.

Le calcul des distances anion-cation montre que les longueurs $Ln-O$ sont toujours plus grandes dans le site $16d$ que dans le site $16c$.

L'euporium ayant un rayon ionique supérieur à ceux des lanthanides qu'il remplace, il pourrait se mettre préférentiellement dans le site le plus grand, à savoir en $16d$, et engendrer une légère déformation si la différence des deux rayons ioniques n'est pas négligeable.

3. Discussion

Selon l'hypothèse relative à l'occupation des sites: 8 cations Sb^{5+} se trouveraient en $16c$ et 8 cations Ln^{3+} seraient distribués au hasard puisque aucune raie de surstructure n'a été mise en évidence. Cette situation paraît fort improbable car Sb^{5+} et Ln^{3+} sont trop différents à la fois par leur charge et leur taille respectives.

Alors que les distances $Ln-O$ dans le site $16d$ sont en bon accord avec les distances publiées par Shannon et Prewitt (2), dans le site $16c$ la longueur cation-oxygène est trop courte pour $Ln-O$ et trop longue pour $Sb-O$ (Tableau II).

Dans le calcul qui est relatif à une occupation statistique du site $16c$, on obtient très logiquement une longueur moyenne mais il semble peu vraisemblable que deux cations aussi différents que Ln^{3+} et Sb^{5+} aient le même environnement.

On peut penser à un déplacement des cations avec possibilité de classement. Les positions du site $16c$ étant fixes, les cations $B(Ln^{3+}$ et $Sb^{5+})$ se trouveraient ainsi dans un site différent. Le site $32e$, par exemple,

TABLEAU II

	Distances (Å)			
	Y-O	Gd-O	Lu-O	Sb-O
Théoriques en coordinence 8 (2)	2.395	2.44	2.35	—
Expérimentales en site 16d	2.47	2.539	2.466	—
16d-48f	2.249	2.278	2.217	—
16d-8b	2.28	2.318	2.241	1.99
Théoriques en coordinence 6	2.28	2.318	2.241	1.99
Expérimentales en site 16c	2.060	2.076	2.020	—

présente l'avantage d'avoir, d'une part, un paramètre de position ajustable puisque les coordonnées sont, d'après les tables internationales de cristallographie (x, x, x) et d'autre part, de pouvoir être confondu avec les sites 16c ou 16d selon que $x=0$ ou que $x=\frac{1}{2}$.

De plus, en attribuant deux coordonnées différentes x_1 et x_2 à Ln^{3+} et Sb^{5+} , ces deux cations n'auront plus exactement le même environnement; si x_1 et x_2 sont peu différents de 0, il n'y a pas 32 sites occupables, mais seulement 16 proches des sites 16c, les 16 autres leur étant pratiquement confondus.

Une telle situation peut également engendrer une perturbation au niveau des sites 16d ce qui se traduirait par un léger déplacement du cation Ln^{3+} , celui-ci passant du site 16d à un site 32e, si x est très peu différent de $\frac{1}{2}$.

Sur le plan cristallographique, ce changement par rapport aux positions classiques, déplacement et classement, devrait se traduire par l'apparition de raies nouvelles sur le cliché de diffraction x et le passage à un autre groupe spatial en cas de classement. Les calculs d'intensités théoriques effectués en prenant des valeurs comparables des facteurs de diffusion atomique de Sb^{5+} et Ln^{3+} , montrent que les intensités des raies nouvelles rapportées à la raie 222, sont loin d'atteindre 1% pour un classement et des petits déplacements inférieurs à 0.2 Å, ce qui est indécélable sur un spectre de poudre.

C'est pourquoi il nous a paru intéressant d'étudier les propriétés spectroscopiques de l'ion Eu^{3+} engagé dans ces composés. On sait en effet que cette technique, très sensible,

permet d'analyser le nombre et la symétrie de sites.

Utilisation de l'ion Eu^{3+} Comme Sonde Ponctuelle

La sensibilité extrême de la fluorescence de l'euporium trivalent à l'environnement cristallin permet d'utiliser cet activateur comme sonde ponctuelle dans de nombreux cristaux et plus spécialement dans ceux qui contiennent des cations terres rares dont les rayons d'ions sont voisins de celui de Eu^{3+} .

Blasse analyse ainsi les distorsions des centres terres rares des pyrochlores du type $Gd_2Ti_2O_7$, $Gd_2Sn_2O_7$ et Gd_2TiSnO_7 (3), puis McCauley et Hummel étendent l'étude à toute une série de formule générale $A_2^{3+} B_2^{4+} O_7$ ($A^{3+} = La, Gd, Y, Lu, Sc$; $B^{4+} = Ti, Sn, Hf, Zr$; 4). Beaucoup d'autres réseaux ont été explorés par interprétation des spectres d'émission de l'euporium: mise en évidence des deux sites dénués de centre d'inversion dans $NaYO_2$ (5), analyse du problème ordre-désordre dans des structures scheelite ((5-7) et pyrochlores (8)) étude des oxydes mixtes de lithium (ou de strontium, ou de baryum) et de terres rares (9).

Les données spectroscopiques de l'ion Eu^{3+} sont bien connues et ont été largement exposées dans la littérature (3-5, 9).

Analyse des Propriétés Spectrales de l'ion Eu^{3+}

1. Principe de la Méthode Expérimentale

La recherche spectroscopique des niveaux de l'euporium dans les antimoniates de terres

rare est faite, à la fois, sur des spectres d'excitation et d'émission à 77 et à 295°K.

Outre l'affinement des raies, l'abaissement de la température a pour but de reconnaître les transitions ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_{0,1,2}$ et ${}^7F_1 \rightarrow {}^5D_0$ en excitation. En effet, à la température ambiante seuls les niveaux 7F_0 et 7F_1 sont peuplés. L'écart voisin de 350 cm^{-1} alors qu'il atteint 1100 cm^{-1} entre 7F_0 et 7F_2 . L'excitation portera donc principalement sur 7F_0 et 7F_1 . La diminution de la température provoque une décroissance exponentielle de la population du niveau 7F_1 (10) et 77°K est une température suffisamment basse pour que seules subsistent les raies issues de 7F_0 , les autres étant beaucoup plus faibles, ce qui permet de les repérer aisément.

La reconnaissance des niveaux supérieurs 7F_J n'est possible qu'avec le recours des spectres de fluorescence. L'excitation a lieu dans les bandes d'énergie élevées de transfert de charges par $\lambda = 2537\text{ \AA}$. Après retombées sur les niveaux 5D_J , on enregistre les raies ${}^5D_J \rightarrow {}^7F_J$.

Signalons enfin, que si les raies obtenues à 4°K sont plus faibles qu'à 77°K, elles sont néanmoins un peu plus fines. Mais comme la forme globale du spectra ne varie partiquement pas entre ces deux températures nous avons illustré les propriétés de nos produits aux basses températures en ne reproduisant que les spectres à 77°K.

Les dispositifs expérimentaux ont été décrits dans l'article qui précède (1).

2. Résultats Expérimentaux et Discussion

(a) *Spectres d'excitation.* En raison du nombre élevé de produits étudiés, nous nous bornerons à présenter les spectres de $\text{Gd}_2\text{YSbO}_7(\text{Eu})$ sur les Figs. 1 à 3. Les spectres relatifs à $\text{Y}_2\text{YSbO}_7(\text{Eu})$ ont déjà été reproduits dans la référence (1).

Selon le domaine spectral nous pouvons répertorier le nombre de raies appartenant à l'une des transitions ${}^7F_{0,1} \rightarrow {}^5D_{0,1,2}$.

Sur la Fig. 1 nous voyons que la diminution notable de l'intensité des raies situées entre 5830 et 5950 Å, lorsque la température atteint 77°K, est en accord avec l'interprétation théorique qui prévoit les niveaux 7F_1 . Vers 5800 Å nous observons deux raies bien

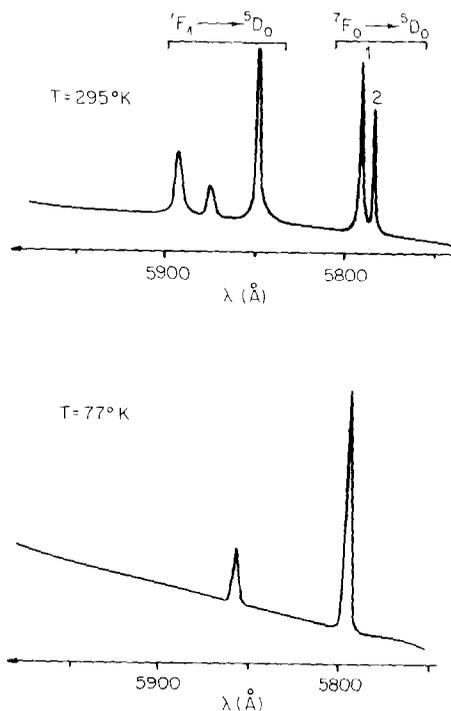


FIG. 1. Influence de la température sur le spectre d'excitation de $\text{Gd}_2\text{YSbO}_7(\text{Eu})$ entre 5750 et 5900 Å des retombées ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1, {}^7F_2$ (intensité en unités arbitraires).

distinctes, notées 1 et 2, associées aux transitions. ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_0$. Elles traduisent pour tous les produits, sauf $\text{Y}_2\text{GaSbO}_7(\text{Eu})$, l'existence des deux sites de symétrie principaux de la structure pyrochlore. Leurs intensités sont nettement différentes et fonction de la température.

Les spectres des Figs. 2 et 3 sont également en très bon accord avec la présence d'au moins deux sites principaux dans les réseaux cristallins. Dans l'hypothèse d'un abaissement important des symétries ponctuelles (orthorhombique et plus basse) nous observerions cinq composantes propres à ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$. Comme on s'en rend compte sur la Fig. 3 le nombre de raies est largement supérieur à cinq. L'indexation est rendue difficile par la présence de raies d'intensité très faible qui peuvent être liées à une légère inhomogénéité de l'environnement des sites Eu^{3+} . La même remarque est valable pour

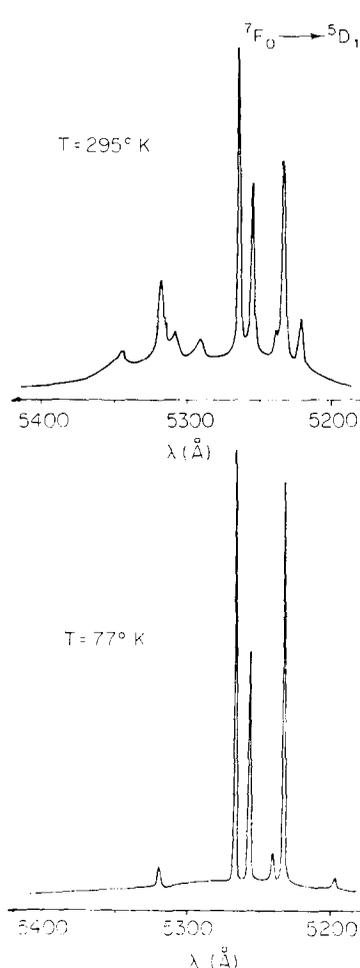


FIG. 2. Influence de la température sur le spectre d'excitation de $\text{Gd}_2\text{YSbO}_7(\text{Eu})$ entre 5200 et 5400 Å des retombées ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1, {}^7\text{F}_2$ (intensité en unités arbitraires).

la transition ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_1$ dont la décomposition maximale prévoit trois niveaux en basse symétrie. Ainsi, nous sommes contraints de faire intervenir au moins deux sites quel que soit le domaine spectral étudié lors de l'enregistrement des spectre d'excitation. En outre, la présence même de la transition dipolaire électrique ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_0$ associée au passage entre représentations irréductibles A_{1g} , exclut la symétrie ponctuelle D_{3d} ayant un centre d'inversion strict.

Si l'on se rapporte aux travaux de Blasse (3, 5, 7, 10), nous pouvons émettre l'hypothèse

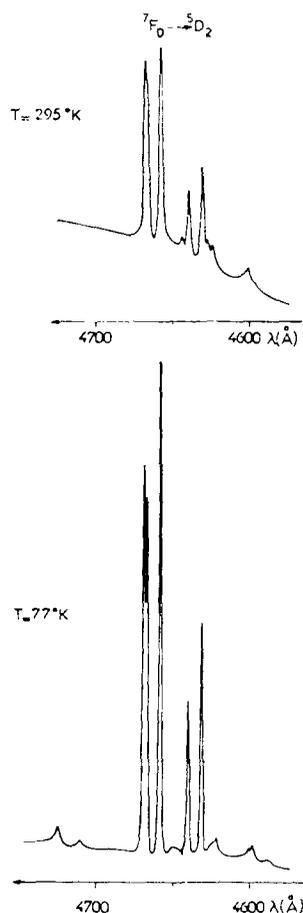


FIG. 3. Influence de la température sur le spectre d'excitation de $\text{Gd}_2\text{YSbO}_7(\text{Eu})$ entre 4600 et 4700 Å des retombées ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1, {}^7\text{F}_2$ (intensité en unités arbitraires).

de l'une des symétries C_s, C_n ou C_{nv} pour les cations Ln^{3+} .

(b) Spectre d'émission (Figs. 4 et 5). Transitions ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$. Dans tous les produits étudiés on voit nettement apparaître les deux raies ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ confirmant la présence des deux sites principaux déduits des spectres d'excitation. La situation de ces produits pour lesquels cette transition est relativement intense est comparable au cas des composés $\text{Ba}_3\text{Gd}_2\text{WO}_9(\text{Eu})$ et $\text{Sr}_2\text{TiO}_4(\text{Eu}-\text{Na})$ (10).

Les positions des deux niveaux ${}^5\text{D}_0$ sont reportées sur le Tableau III. Nous constatons que les antimoniates mixtes d'yttrium et de gadolinium présentent deux sites dont les

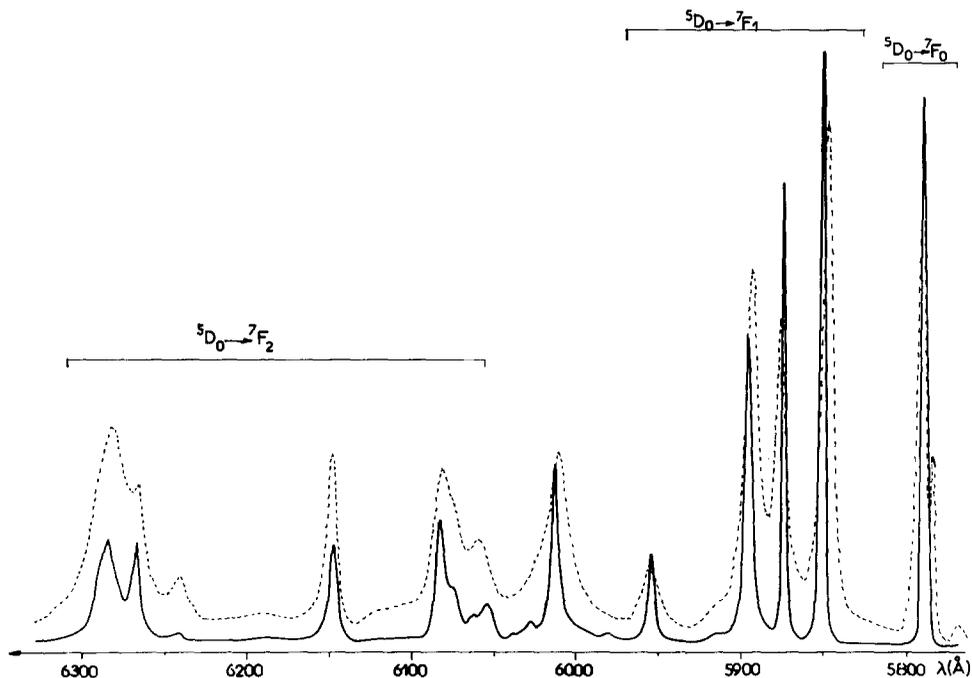


FIG. 4. Spectre d'émission (intensité en unités arbitraires) de $\text{Lu}_2\text{LuSbO}_7(\text{Eu})$ entre 5750 et 6350 Å sous excitation par $\lambda = 2537$ Å (traits pleins $T = 77^\circ\text{K}$; traits pointillés $T = 295^\circ\text{K}$).

symétries sont très proches puisque l'écart énergétique $\Delta\nu$ reste voisin de 20 cm^{-1} . Il apparaît une distorsion un peu plus grande dans $\text{Y}_2\text{YSbO}_7(\text{Eu})$ avec $\Delta\nu = 57\text{ cm}^{-1}$.

Quant aux composés à base d'yttrium et de lutécium, l'écart $\Delta\nu$ est beaucoup plus important et pratiquement proportionnel au nombre de cations Ln .

Les spectres d'émission sont comparables à celui reporté par Nath sur le composé $3\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-Sb}_2\text{O}_5\text{-}0.035\text{ Eu}$ (12) mais l'interprétation est différente en de nombreux points. Cet auteur attribue les raies situées à 5800 Å aux transitions $^5\text{D}_1 \rightarrow ^7\text{F}_3$, ce qui paraît en contradiction avec la présence d'une raie $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_0$ décelée dans le spectre de réflexion diffuse. De plus, la dispersion de l'appareillage utilisé par NATH pour enregistrer les spectres de réflexion diffuse n'est pas suffisante pour montrer les décompositions dues, à la fois, aux deux sites principaux et à l'influence du champ cristallin.

Transitions $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$. Les raies associées ont une intensité très forte. Nous observons

quatre sous-niveaux pour $^7\text{F}_1$ dans $\text{Gd}_2\text{YSbO}_7(\text{Eu})$ qui suggèrent également l'existence d'un deuxième site puisque le nombre maximum de raies par site est égal à 3.

Transitions $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$. L'ensemble des raies situées entre 6080 et 6300 Å est attribué aux composantes de la transition $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$. Nous remarquons tout d'abord l'écart important entre ces raies introduit par le champ cristallin. Leur nombre varie selon la nature des cations terres rares et le classement exact est, de plus, rendu difficile par leur élargissement. Mais là encore la pluralité des composantes peut être reliée aux deux sites Ln^{3+} .

Nath restreint le domaine spectral $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ à quelques dizaines d'angströms vers 6150 Å et attribue les autres raies aux transitions $^5\text{D}_2 \rightarrow ^7\text{F}_6$ et $^5\text{D}_1 \rightarrow ^7\text{F}_4$, l'écartement entre les sous-niveaux de $^7\text{F}_2$, particulièrement grand dans ces antimonates, n'ayant pas été soupçonné (12).

L'information la plus intéressante est donnée par l'intensité relative de ce groupe

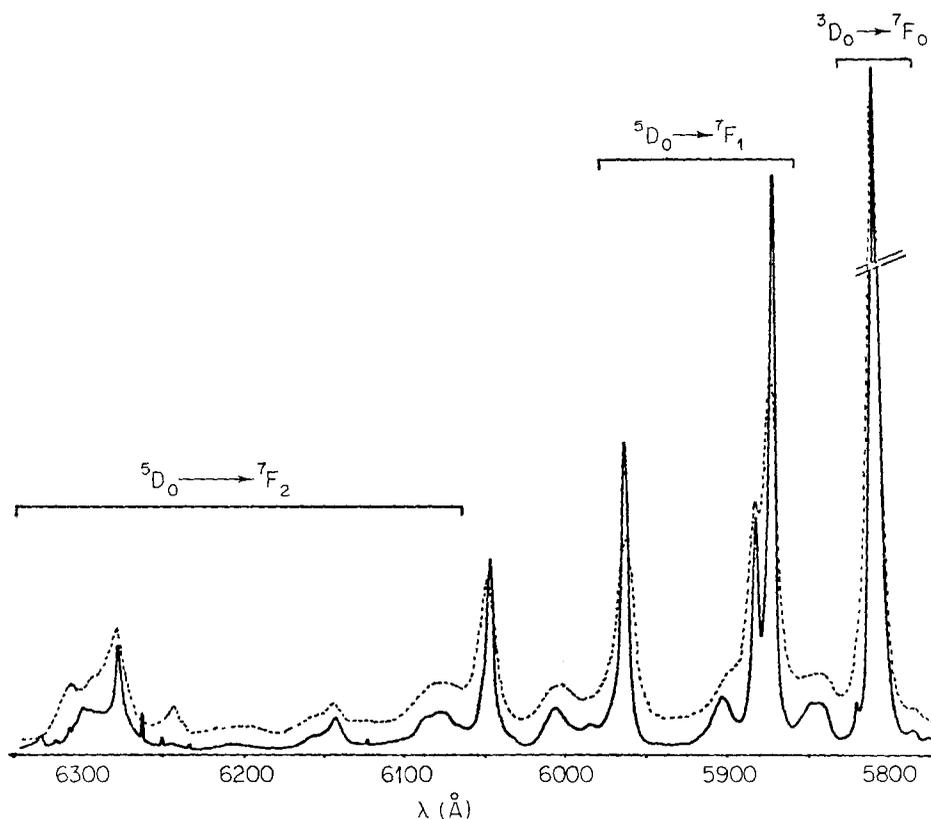


FIG. 5. Spectre d'émission (intensité en unités arbitraires) de $\text{Lu}_2\text{LuSbO}_7(\text{Eu})$ entre 5750 et 6350 Å sous excitation par $\lambda = 2537$ Å (traits pleins $T = 77^\circ\text{K}$; traits pointillés $T = 295^\circ\text{K}$).

TABLEAU III

Produits	ν du site noté 1 (cm^{-1})	ν du site noté 2 (cm^{-1})	$\Delta\nu$ (cm^{-1})
$\text{Lu}_3\text{SbO}_7\text{-Eu}$	17 209.3	17 286.4	77.1
$\text{Lu}_2\text{YSbO}_7\text{-Eu}$	17 224.1	17 283.7	59.6
$\text{Lu}_{1.5}\text{Y}_{1.5}\text{SbO}_7\text{-Eu}$	17 229.2	17 281.3	52.1
$\text{Y}_2\text{LuSbO}_7\text{-Eu}$	17 236.6	17 275.0	38.4
$\text{Y}_2\text{YSbO}_7\text{-Eu}$	17 226.2	17 283.6	57.4
$\text{Y}_2\text{GdSbO}_7\text{-Eu}$	17 267.9	17 287.6	19.7
$\text{Y}_{1.5}\text{Gd}_{1.5}\text{SbO}_7\text{-Eu}$	17 267.9	17 288.8	20.9
$\text{Gd}_2\text{YSbO}_7\text{-Eu}$	17 269.0	17 290.0	21.0
$\text{Gd}_3\text{SbO}_7\text{-Eu}$	17 266.4	17 282.5	16.1
$\text{Y}_2\text{GaSbO}_7\text{-Eu}$	17 231.5	—	—

de nature dipolaire électrique par rapport à celle de la transition dipolaire magnétique $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$. Celle-ci est permise quel que soit le site alors que $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ est interdite lorsque Eu^{3+} est en position centrosymétrique.

Plusieurs auteurs, Blasse (3), Linares (9), ont montré que le rapport d'intensité $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1 / ^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ déjà égal à 1 traduit un fort affaiblissement de $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ donc une distorsion sensible du système centrosymétrique.

C'est à peu de chose près le cas de nos composés en très bon accord avec les interprétations précédentes confirmant des distorsions notables par rapports aux symétries rhomboédriques D_{3d} ou S_6 avec centre d'inversion. Cette observation est comparable à celle déjà décrite sur l'augmentation de l'intensité de ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ par rapport à ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ lorsqu'on passe d'un pyrochlore $Gd_2Ti_2O_7$ au pyrochlore mixte Gd_2GaSbO_7 (3).

Par conséquent, dans l'hypothèse selon laquelle la distorsion demeure légère, les spectres optiques de l'ion Eu^{3+} dans ces antimonates sont compatibles avec les symétries plus basses que D_{3d} , par exemple, rhomboédriques C_{3v} ou C_3 qui ne sont pas centro-symétriques et qui permettent la transition ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ ($A \rightarrow A$ pour C_3 et $A_1 \rightarrow A_1$ pour C_{3v}).

Conclusion

Nous avons entrepris l'élaboration des antimonates de terres rares $Ln_2Ln'SbO_7$ pour lesquels l'étude radiocristallographique conduit à une structure pyrochlore avec un groupe d'espace O_h^7-Fd3m . Les cations terres rares seraient donc placés dans les sites $16c$ and $16d$ de symétrie D_{3d} . Toutefois, les différences entre les charges, les rayons ioniques et la nature des ions Ln^{3+} et Sb^{5+} sont difficilement compatibles avec une identité parfaite de leur environnement oxygéné, ce qui devrait se traduire par des distorsions du site $16c$ et sans doute aussi du site $16d$. Parmi les hypothèses envisageables, nous pourrions retenir une distorsion locale de la symétrie du site D_{3d} par passage des cations dans les sites $32e$ dont les paramètres x sont ajustables: deux valeurs x_1 et x_2 seraient associées aux cations Ln^{3+} et Sb^{5+} , mais comme x_1 et x_2 sont très faibles, les positions des sites $32e$ resteraient très proches de celles des sites $16c$ et $16d$. La symétrie des cations s'abaîsseraient de D_{3d} à C_{3v} .

Dans le but de fournir des informations supplémentaires sur la structure de ces composés, nous avons analysé les propriétés optiques de la sonde ponctuelle Eu^{3+} en substitution des cations Ln^{3+} et Ln'^{3+} . Nous montrons que l'activateur occupe les deux

sites des pyrochlores avec des populations différences et dont les symétries, voisines, peuvent être C_s , C_n et C_{nv} à cause de l'apparition, aussi bien dans les spectres d'excitation que de fluorescence, de deux raies identifiées à la transition ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$. Comme la décomposition des niveaux 7F_1 , 7F_2 , 5D_1 et 5D_2 n'est pas en désaccord avec une symétrie rhomboédrique et que, de plus, le rapport des intensités des raies attribuées à ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ et ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ témoigne d'une distorsion sensible par rapport au centre d'inversion de D_{3d} , nous pouvons penser que les raies observées caractériseraient les symétries C_3 ou C_{3v} .

Si l'on compare les deux conclusions précédentes, les cations terres rares occuperaient des positions voisines des sites habituels $16c$ et $16d$ mais avec symétrie vraisemblablement du type C_{3v} .

Remerciements

Nous sommes très reconnaissants à Madame Gaume-Mahn, Directeur de Recherche au CNRS pour ses conseils fructueux.

References

1. G. BOULON, J. P. FAURIE, ET C. MADEJ, *J. Solid State Chem.* **10**, 167 (1974).
2. R. D. SHANNON ET C. T. PREWITT, *Acta Crystallogr.* **B 25**, 925 (1969).
3. G. BLASSE, A. BRIL, ET W. C. NIEUWPOORT, *J. Phys. Chem. Solids* **27**, 1587 (1966).
4. R. A. MCCAULEY ET F. A. HUMMEL, *J. Luminescence* **6**, 105 (1973).
5. G. BLASSE, *Rev. Chim. Minér.* **10**, 39 (1973).
6. L. G. VAN UITERT, "Luminescence of Inorganic Compounds" (P. Goldberg, Ed.), Academic Press, New York (1966).
7. G. BLASSE, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **30**, 2091 (1966).
8. M. FOUCHER ET P. CARO, *J. Solid State Chem.* **12**, 1 (1975).
9. C. LINARES, M. BLANCHARD, ET F. GAUME-MAHN, Conférence sur les éléments de terres rares. *Acad. Sci. U.S.S.R. Moscow* (sept. 12-17, 1972).
10. G. BLASSE ET A. BRIL, *Philips Res. Reports* **21**, 368 (1966).
11. B. G. WYBOURNE, "Spectroscopic Properties of Rare-Earths," Interscience, New York (1965). G. H. DIEKE, "Spectra and Energy Levels of Rare Earth Ions in Crystals," Interscience, New York (1968).
12. D. K. NATH, *Inorganic Chem.* **9**, 2714 (1970).