

Les orthoarseniates de sodium et de terre rare

CLAUDE PARENT, ROGER SALMON, GÉRARD DEMAZEAU, ET
GILLES LE FLEM

*Laboratoire de Chimie du Solide du CNRS, Université de Bordeaux I, 351,
cours de la Libération, 33405 Talence Cedex, France*

Received September 27, 1979; in revised form November 26, 1979

Sodium rare-earth arsenates $\text{Na}_3\text{Ln}(\text{AsO}_4)_2$ may occur in five allotropic varieties. Their structural evolution has been studied as a function of rare-earth size, temperature, and pressure. The structures are isotypic with those of homologous phosphates and vanadates previously described.

La recherche de nouveaux luminophores a motivé ces dernières années de nombreux travaux relatifs à des composés de terres rares. L'étude des mécanismes de luminescence des ions activateurs implique la connaissance approfondie de la structure cristalline.

Dans le cadre d'une étude générale des composés de formule $\text{Na}_3\text{Ln}(\text{XO}_4)_2$ ($X = \text{P}$, V ou As) entreprise depuis quelques années (1-8), nous donnons ici les résultats obtenus lorsque X est l'arsenic.

I. Préparation des orthoarseniates

Les orthoarseniates $\text{Na}_3\text{Ln}(\text{AsO}_4)_2$ ont été préparés à partir d'un mélange stoechiométrique de Na_2CO_3 , Ln_2O_3 (Pr_6O_{11} , Tb_4O_7) et $(\text{NH}_4)_2\text{HAsO}_4$. Celui-ci est pastillé et porté 8 hr à 400°C , puis 15 hr à 800°C sous courant d'oxygène.

Dans ces conditions, on obtient les composés $\text{Na}_3\text{Ln}(\text{AsO}_4)_2$ mélangés à de petites quantités de LnAsO_4 et d'arseniates ou d'arsénites de sodium.

Les sels alcalins sont éliminés par lavage à l'eau bouillante. Les pertes en arsenic et

en sodium qui en résultent sont déterminées par analyse chimique et compensées par addition au mélange de $\text{Na}_3\text{Ln}(\text{AsO}_4)_2$ et de LnAsO_4 de quantités appropriées de Na_2CO_3 et de $(\text{NH}_4)_2\text{HAsO}_4$. Un traitement thermique similaire au précédent conduit alors à l'arséniate pur $\text{Na}_3\text{Ln}(\text{AsO}_4)_2$.

Pour vérifier cette formulation, les terres rares sont dosées par complexométrie en présence de dithizone et l'arsenic par iodométrie. A titre d'exemple, les résultats analytiques relatifs aux composés du lanthane et de l'erbium sont donnés au Tableau I.

II. Caractères cristallographiques des phases $\text{Na}_3\text{Ln}(\text{AsO}_4)_2$

Suivant la nature de la terre rare et la température, les orthoarseniates $\text{Na}_3\text{Ln}(\text{AsO}_4)_2$ comportent diverses structures dont les domaines d'existence ont été schématisés à la Fig. 1.

Les cinq types structuraux rencontrés lors de cette étude sont répertoriés au Tableau II. La nomenclature utilisée est celle à

TABLEAU I
ANALYSE CHIMIQUE DE $\text{Na}_3\text{La}(\text{AsO}_4)_2$ ET DE
 $\text{Na}_3\text{Er}(\text{AsO}_4)_2$

	As		Ln	
	% Théor.	% Exp. ^a	% Théor.	% Exp. ^b
$\text{Na}_3\text{La}(\text{AsO}_4)_2$	30,85	30,8	28,60	28,5
$\text{Na}_3\text{Er}(\text{AsO}_4)_2$	29,15	29,2	32,54	32,4

^a $\pm 0,1\%$.

^b $\pm 0,3\%$.

laquelle nous avons eu recours pour l'ensemble des phases $\text{Na}_3\text{Ln}(\text{XO}_4)_2$.

II. 1. Caractères cristallographiques des variétés de basse température

Suivant la nature de la terre rare, la méthode de préparation décrite à la Section I conduit à des phases de structures différentes.

Les diagrammes de diffraction X ont été indexés par isotypie avec des orthophosphates ou orthovanadates dont la structure a été décrite antérieurement (Tableau II).

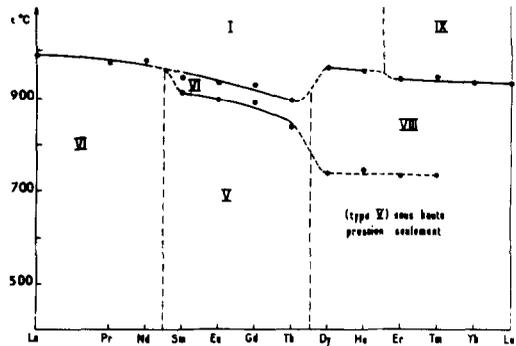


FIG. 1. Comportement thermique des arsénates $\text{Na}_3\text{Ln}(\text{AsO}_4)_2$.

La variété obtenue lorsque $\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}$ est la variété V.

Pour $\text{Ln} = \text{Y}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}, \text{Lu}$, c'est la variété VIII.

Lorsque $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$ le diagramme de diffraction X ne permet pas de choisir entre la variété de basse température de $\text{Na}_3\text{La}(\text{VO}_4)_2$ (3) et celle de $\text{Na}_3\text{Nd}(\text{PO}_4)_2$ (5).

Ces deux structures très proches diffèrent entre elles en fait par le nombre de sites occupés par l'ion terre rare: deux pour $\text{Na}_3\text{La}(\text{VO}_4)_2$ et six pour $\text{Na}_3\text{Nd}(\text{PO}_4)_2$.

TABLEAU II
TYPES STRUCTURAUX RENCONTRÉS LORS DE L'ÉTUDE DES PHASES $\text{Na}_3\text{Ln}(\text{AsO}_4)_2$

Type structural	Structure de référence pour l'isotypie	Groupe spatial	Relations entre les paramètres de la maille et ceux de la maille hexagonale de la glasérite	Z	Ordre cationique dans le sous-réseau B dans la direction [210]
I	$\text{K}_3\text{Na}(\text{SO}_4)_2$ glasérite	$P\bar{3}m1$ (D_{3d}^3)	a_h c_h	1	
V	$\text{Na}_3\text{Nd}(\text{VO}_4)_2$ (B.T.) (8)	Cc (C_2^1)	$a_{\text{mon}} \approx 3a_h 3^{1/2}$ $b_{\text{mon}} \approx a_h$ $c_{\text{mon}} \approx 2c_h$	12	2-1
VI	$\text{Na}_3\text{Nd}(\text{PO}_4)_2$ (B.T.) (5)	$Pbc2_1$ (C_{2v}^2)	$a_{\text{orth}} \approx 3a_h$ $b_{\text{orth}} \approx 2c_h$ $c_{\text{orth}} \approx 2a_h 3^{1/2}$	24	2-2
VIII	$\text{Na}_3\text{Tm}(\text{PO}_4)_2$ (T.I.) (9)	$Pnmm$, $Pnm2_1$ (D_{2h}^2 , C_{2v}^2)	$a_{\text{orth}} \approx 2a_h 3^{1/2}$ $b_{\text{orth}} \approx c_h$ $c_{\text{orth}} \approx 3a_h$	12	2-2
IX	$\text{Na}_3\text{Yb}(\text{PO}_4)_2$ (H.T.) (7)	$R\bar{3}c$ (D_{3d}^6)	$a_{\text{hex}} \approx a_h 3^{1/2}$ $c_{\text{hex}} \approx 3c_h$	9	

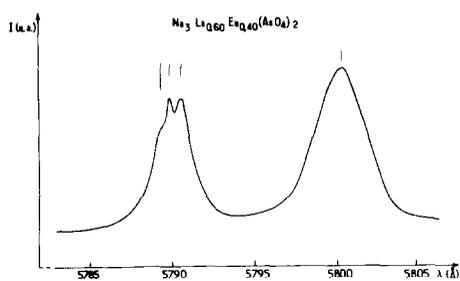


FIG. 2. Spectre d'émission sous excitation uv de $\text{Na}_3\text{La}_{0,60}\text{Eu}_{0,40}(\text{AsO}_4)_2$ (émission ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ pour $T = 100$ K).

Afin de lever cette ambiguïté, nous avons effectué l'étude optique de la phase $\text{Na}_3\text{La}_{0,60}\text{Eu}_{0,40}(\text{AsO}_4)_2$ dans laquelle

l'euprimum joue le rôle de sonde structurale ponctuelle: la transition ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ de l'ion Eu^{3+} associe deux niveaux non décomposés par le champ cristallin. Dans la mesure où cette transition est permise, ce qui est le cas pour les deux types structuraux concernés (dans lesquels tous les sites de la terre rare sont de symétrie C_1), le nombre de raies d'émission ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ doit donc être égal à celui des sites de l'ion Eu^{3+} .

Nous avons représenté à la Fig. 2 le spectre d'émission enregistré sous excitation uv à 100 K dans le domaine de longueur d'onde correspondant à la transition ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$. Trois pics d'émission sont observés à 5789,4, 5790 et 5790,6 Å ainsi

TABLEAU III

DONNÉES CRISTALLOGRAPHIQUES RELATIVES AUX VARIÉTÉS DE BASSE TEMPÉRATURE DES ORTHOARSÉNATES $\text{Na}_3\text{Ln}(\text{AsO}_4)_2$

Type VI						
<i>Ln</i>	$a \pm 0,02$ (Å)	$b \pm 0,01$ (Å)	$c \pm 0,02$ (Å)	$\rho_{\text{obs}}^{20} \pm 0,02$ (g·cm ⁻³)	ρ_{calc}^{20} (g·cm ⁻³)	
La	16,65	14,33	19,40	4,14	4,18	
Pr	16,60	14,32	19,31	4,24	4,23	
Nd	16,57	14,28	19,25	4,30	4,30	
Type V						
<i>Ln</i>	$a \pm 0,02$ (Å)	$b \pm 0,005$ (Å)	$c \pm 0,01$ (Å)	$\beta \pm 0,1^\circ$	$\rho_{\text{obs}}^{20} \pm 0,02$ (g·cm ⁻³)	ρ_{calc}^{20} (g·cm ⁻³)
Sm	28,71	5,515	14,34	91,7	4,34	4,37
Eu	28,69	5,512	14,29	91,8	4,38	4,40
Gd	28,68	5,499	14,27	91,9	4,43	4,47
Tb	28,66	5,499	14,18	92,0	4,50	4,51
Type VIII						
<i>Ln</i>	$a \pm 0,03$ (Å)	$b \pm 0,01$ (Å)	$c \pm 0,02$ (Å)	$\rho_{\text{obs}}^{20} \pm 0,02$ (g·cm ⁻³)	ρ_{calc}^{20} (g·cm ⁻³)	
Y	19,19	7,13	16,35	3,86	3,88	
Dy	19,23	7,14	16,40	4,47	4,51	
Ho	19,23	7,13	16,36	4,54	4,55	
Er	19,19	7,13	16,36	4,55	4,58	
Tm	19,18	7,12	16,33	4,59	4,61	
Yb	19,18	7,12	16,27	4,64	4,68	
Lu	19,17	7,12	16,23	4,68	4,70	

qu'une bande ayant son maximum pour 5800,2 Å et correspondant vraisemblablement à la superposition de plusieurs raies.

Ce résultat permet d'exclure l'isotypie avec $\text{Na}_3\text{La}(\text{VO}_4)_2$ et de classer les phases $\text{Na}_3\text{Ln}(\text{AsO}_4)_2$ de basse température dans le type VI pour $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$.

Les paramètres des diverses mailles des variétés de basse température sont portés au Tableau III.

TABLEAU IV
DONNÉES CRISTALLOGRAPHIQUES
RELATIVES AUX VARIÉTÉS DE
TEMPÉRATURE INTERMÉDIAIRE ET DE
HAUTE TEMPÉRATURE DES
ORTHOARSÉNATES $\text{Na}_3\text{Ln}(\text{AsO}_4)_2$

Type I (1000°C)			
<i>Ln</i>	$a \pm 0,02$ (Å)	$c \pm 0,02$ (Å)	
Y	5,56	7,63	
La	5,68	7,74	
Pr	5,67	7,72	
Nd	5,65	7,71	
Sm	5,62	7,69	
Eu	5,60	7,69	
Gd	5,56	7,63	
Tb	5,59	7,62	
Dy	5,56	7,61	
Ho	5,56	7,61	
Type VI (900°C)			
<i>Ln</i>	$a \pm 0,04$ (Å)	$b \pm 0,02$ (Å)	$c \pm 0,04$ (Å)
Sm	16,81	14,92	19,41
Eu	16,79	14,90	19,39
Gd	16,76	14,89	19,37
Tb	16,72	14,88	19,30
Type IX (25°C)			
<i>Ln</i>	$a \pm 0,01$ (Å)	$c \pm 0,06$ (Å)	
Er	9,49	22,35	
Tm	9,48	22,32	
Yb	9,47	22,28	
Lu	9,45	22,25	

II. 2. Evolution thermique des phases $\text{Na}_3\text{Ln}(\text{AsO}_4)_2$

L'évolution thermique des phases $\text{Na}_3\text{Ln}(\text{AsO}_4)_2$ a été étudiée simultanément par analyse thermique différentielle et par diffraction X à haute température. Les résultats de cette étude sont schématisés à la Fig. 1.

Les diagrammes de diffraction des variétés de température intermédiaire et de haute température ont été indexés par isotypie avec la glasérite ou avec les orthophosphates décrits antérieurement (Tableau II). Les paramètres des diverses mailles élémentaires sont portés au Tableau IV.

Toutes les transformations sont réversibles excepté la transformation V \rightarrow VIII.

III. Ordres cationiques observés dans les phases $\text{Na}_3\text{Ln}(\text{AsO}_4)_2$

Toutes les phases rencontrées constituent des surstructures du type glasérite $\text{K}_3\text{Na}(\text{SO}_4)_2$. Au Tableau II ont été portées les relations existant entre les paramètres et ceux de la maille hexagonale de la glasérite qui caractérise le type I.

La structure de la glasérite présente deux traits caractéristiques:

a. Un octaèdre central dont l'un des axes d'ordre 3 est perpendiculaire au plan (001), mettant en commun ses sommets avec trois tétraèdres "pointe en haut" et trois tétraèdres "pointe en bas" (Fig. 3).

b. Des files se développant dans le plan

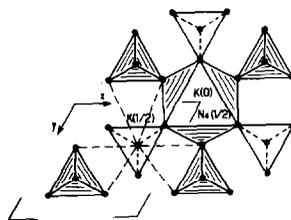


FIG. 3. Projection sur le plan (001) de la structure glasérite.

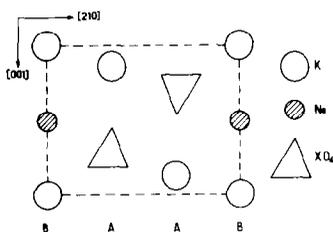


FIG. 4. Files A et B dans la glasérite.

(210), parallèlement à l'axe Oz : les unes, de type A, constituées de tétraèdres $[SO_4]$ et d'atomes de potassium; les autres, de type B, constituées alternativement d'atomes de Na et de K (Fig. 4).

Dans les phases $Na_3Ln(AsO_4)_2$, les groupements $[AsO_4]$ se substituent aux groupements $[SO_4]$ et le sodium au potassium au sein des files A, tandis que les files B sont formées d'atomes de sodium et de terre rare.

III. 1. Les structures des variétés I, V, VI et VIII

Dans les structures des variétés I, V, VI et VIII, l'ordre est de type 1-1 entre atomes de sodium et de terre rare, parallèlement à l'axe Oz . Ces types structuraux diffèrent par le nombre de sites occupés par l'ion terre rare et la nature de l'ordre entre plans cationiques du sous-réseau B, perpendiculairement à la direction [210] du réseau glasérite: l'ordre y est de type 2-2 pour les types VI et VIII et de type 2-1 pour le type V. Il est mis en évidence à la Fig. 5, où ne sont représentés que les cations appartenant au sous-réseau B.

Aucun ordre entre plans cationiques de ce type ne peut plus être défini dans le cas de la glasérite, qui constitue la variété la plus désordonnée et qui est en fait la phase haute-température de la plupart de nos composés.

Pour ces quatre types structuraux, l'ordre croît lorsque nous passons de la glasérite à l'ordre 2-2, puis à l'ordre 2-1,

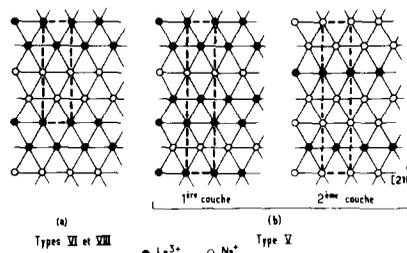


FIG. 5. Ordres entre plans cationiques du sous-réseau B dans la direction [210] de la glasérite.

c'est-à-dire lorsque la température ou la taille de la terre rare décroissent.

III. 2. La variété de type IX

La variété de type IX constitue un cas très particulier. La structure de cette variété, apparentée à celle de la glasérite, est très proche de celle de $NaZr_2(PO_4)_3$ (10). Elle autorise une non-stoechiométrie qui se traduit par la formulation $Na_{3(1+x)}Ln_{2-x}(AsO_4)_3$. La difficulté de contrôler exactement la composition lors de la synthèse ne facilitait pas une étude systématique du domaine d'existence, semblable à celle menée précédemment pour $Na_{3(1+x)}Yb_{2-x}(PO_4)_3$ (7).

IV. Evolution des orthoarséniates $Na_3Ln(AsO_4)_2$ avec la pression

L'obtention pour les terres rares plus

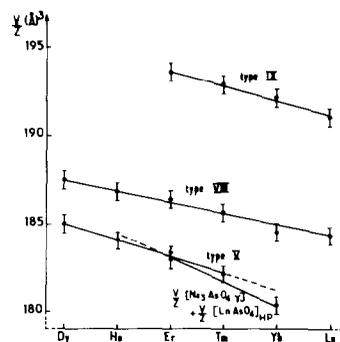
FIG. 6. Comparaison entre volumes formulaires à température ordinaire ($Ln = Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu$).

TABLEAU V
DONNÉES CRISTALLOGRAPHIQUES RELATIVES AUX ORTHOARSÉNIATES $\text{Na}_3\text{Ln}(\text{AsO}_4)_2$ DE TYPE V OBTENUS
SOUS HAUTES PRESSIONS

<i>Ln</i>	$a \pm 0,02$ (Å)	$b \pm 0,005$ (Å)	$c \pm 0,01$ (Å)	$\beta \pm 0,1^\circ$	$\rho_{\text{obs}}^{2\theta} \pm 0,02$ (g·cm ⁻³)	$\rho_{\text{calc}}^{2\theta}$ (g·cm ⁻³)
Y	28,62	5,485	14,05	92,1	3,93	3,94
Dy	28,64	5,493	14,12	92,0	4,55	4,57
Ho	28,63	5,488	14,07	92,1	4,61	4,62
Er	28,61	5,483	14,02	92,1	4,62	4,66
Tm	28,59	5,466	13,98	92,3	4,69	4,71

petites que le terbium d'une variété de type VIII moins ordonnée que celle de type V obtenue pour les terres rares plus grosses nous a conduits à étudier l'évolution des arsénates de type VIII et IX sous l'effet de la pression.

Le produit de départ placé dans une capsule d'or au sein d'un appareillage de type belt est soumis à une pression de 60 kbar environ à 600°C pendant 10 mn (11). Ce traitement est suivi d'une trempe en température.

Pour $Ln = Y, Dy, Ho, Er$, la diffraction X met en évidence une variété V analogue à celle obtenue à pression ordinaire pour des terres rares plus volumineuses. Elle se retransforme bien entendu par augmentation de température en variété stable de type VIII.

Dans le cas du thulium, le type V est présent concurremment avec $\text{Na}_3\text{AsO}_4\gamma$ (12) et la variété "haute pression" de TmAsO_4 (13).

Pour les terres rares plus petites que le thulium, seul un mélange des phases $\text{Na}_3\text{AsO}_4\gamma$ et LnAsO_4 a pu être mis en évidence sous haute pression.

Les paramètres des mailles des phases de type V sont donnés au Tableau V.

Les variations des volumes formulaires v/Z des diverses variétés, ainsi que les produits de décomposition éventuels expliquent aisément les résultats obtenus (Fig. 6).

Le type structural V comporte un volume

formulaire nettement inférieur à ceux des types VIII et IX. En revanche pour les terres rares de plus petite taille, on a la relation suivante:

$$\frac{v}{Z} [\text{Na}_3\text{Ln}(\text{AsO}_4)_2]_V > \frac{v}{Z} (\text{Na}_3\text{AsO}_4\gamma) + \frac{v}{Z} (\text{LnAsO}_4)_{\text{HP}}$$

Pour $Ln = \text{Tm}$, ces deux volumes formulaires sont sensiblement égaux.

Conclusions

L'examen de l'évolution structurale des arsénates $\text{Na}_3\text{Ln}(\text{AsO}_4)_2$ en fonction de la taille de la terre rare et de la température permet de faire ressortir les caractéristiques dont dépendent les propriétés optiques.

1. Les ions Ln^{3+} , dans les variétés stables à température ordinaire, occupent un nombre de sites différents assez important: 6 pour la variété VI et 3 pour la variété V.

2. Lorsque la taille de l'ion Ln^{3+} et la température diminuent, l'ordre cationique du sous-réseau B tend à s'accroître. Dans tous les cas, cet ordre cationique donne naissance à des distances minimales entre terres rares proches voisines relativement grandes, 4,9 Å environ. Cette propriété semble être un facteur favorable à l'affaiblissement du phénomène d'extinction par effet de concentration.

Bibliographie

1. R. SALMON, C. PARENT, A. BERRADA, R. BROCHU, A. DAUDI, M. VLASSE, ET G. LE FLEM, *C.R. Acad. Sci. Paris* **280**, 805 (1975).
2. R. SALMON, C. PARENT, A. DAUDI, ET G. LE FLEM, *Rev. Chim. Mineral.* **12**, 448 (1975).
3. M. VLASSE, R. SALMON, ET C. PARENT, *Inorg. Chem.* **15**, 1440 (1976).
4. R. SALMON, C. PARENT, G. LE FLEM, ET M. VLASSE, *Acta Crystallogr. B* **32**, 2799 (1976).
5. R. SALMON, C. PARENT, M. VLASSE, ET G. LE FLEM, *Mater. Res. Bull.* **13**, 439 (1978).
6. C. PARENT, R. SALMON, ET G. LE FLEM, *C.R. Acad. Sci. Paris* **286**, 365 (1978).
7. R. SALMON, C. PARENT, M. VLASSE, ET G. LE FLEM, *Mater. Res. Bull.* **14**, 85 (1979).
8. C. PARENT, J. FAVA, R. SALMON, M. VLASSE, G. LE FLEM, P. HAGENMULLER, E. ANTIC-FIDANCEV, M. LEMAITRE-BLAISE, ET P. CARO, *Nouv. J. Chim.* **3**, 523 (1979).
9. S. K. APINITIS ET Y. IA. SEDMALIS, *Izv. Nauk Latv. SSR* **3**, 373 (1978).
10. L. O. HAGMAN ET P. KIERKEGAARD, *Acta Chem. Scand.* **22**, 1822 (1968).
11. G. DEMAZEAU, Thèse de Doctorat ès-Sciences Physiques, Bordeaux (1973).
12. M. PALAZZI ET F. REMY, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **8**, 2795 (1971).
13. V. S. STUBICAN ET R. ROY, *Z. Kristallogr.* **119**, 90 (1963).