

# Influence des Substitutions sur les Transitions de Phases de Pyrochlores dérivées de $Cd_2Nb_2O_6S$

D. BERNARD, J. PANNETIER, J. Y. MOISAN ET J. LUCAS

*Equipe de Recherche Associée au CNRS, Laboratoire de Chimie Minérale D. Université de Rennes, Avenue du Général Leclerc - 35 - Rennes, France*

Received September 27, 1972

This paper reports the evolution of phase transitions and ferroelectric properties of the pyrochlore type compound  $Cd_2Nb_2O_7$  by substitution of  $Cd^{2+}$  by other divalent cations and of oxygen by sulfur. This study shows the existence of ferroelectric phases at room temperature when the oxygen ions in  $Cd_2Nb_2O_7$  are partially replaced by sulfur ions. The ferroelectric behavior of  $CdZnNb_2O_6S$  above room temperature is reported.

Alors que les propriétés ferroélectriques sont fréquentes dans la famille des oxydes de type pérovskite  $ABO_3$ , l'apparition de phases polaires est beaucoup moins courante pour les oxydes  $A_2B_2X_6X'$  de type pyrochlore. Quelques pyrochlores sont antiferroélectriques, comme  $Pb_2GaNbO_6$  ou  $Pb_2BiNbO_6$  (1); seul le niobate de cadmium  $Cd_2Nb_2O_7$  présente, à basse température ( $T < 185$  K) plusieurs phases ferroélectriques (2, 3).

Dans des publications précédentes (4, 5), nous avons montré l'influence des substitutions du cadmium par le zinc et de l'oxygène par le soufre sur la structure des composés pyrochlores  $A_2B_2X_6X'$ , ainsi que l'existence de la nouvelle pyrochlore ferroélectrique  $Cd_2Nb_2O_6S$ . Cette dernière possède quatre phases: paraélectrique ( $\alpha$ ), pour  $T > 555$  K, ferroélectrique ( $\beta$ ), pour  $T$  compris entre 555 et 457 K et  $T$  compris entre 457 et 379 K (phase  $\gamma$ ), la nature exacte de la phase  $\delta$  ( $T < 379$  K) n'étant pas encore déterminée.

Signalons que le type structural pyrochlore  $Fd\bar{3}m$  correspond à un réseau très symétrique et peut être considéré, selon Sleight (6), comme résultant de l'imbrication de deux sous-réseaux ( $B_2X_6$ ) et ( $A_2X'$ ): le niobate de cadmium, par exemple, résulte de l'interpénétration des motifs tridimensionnels  $Nb_2O_6^{2-}$  et  $Cd_2O^{2+}$ . La description détaillée de la structure donnée par deux d'entre nous et cette représentation en deux

sous-réseaux ont d'ailleurs été confirmées récemment par des calculs d'énergie électrostatique (7, 8).

## I. Système $Cd_2Nb_2O_7-Cd_2Nb_2O_6S$ (Fig. 1)

Les différents termes de la solution solide  $Cd_2Nb_2O_{7-x}S_x$  ont été obtenus par chauffage à

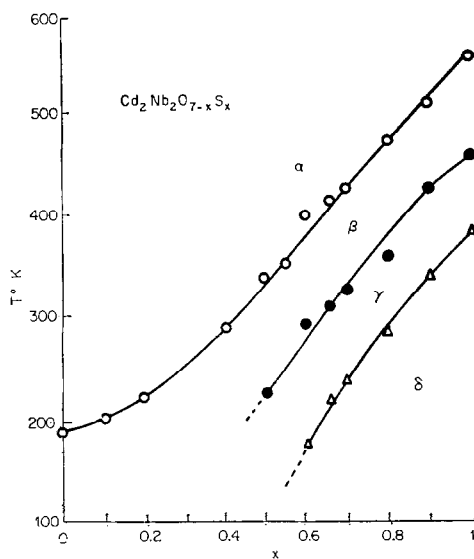


FIG. 1. Evolution des transitions de phases du système  $Cd_2Nb_2O_7-Cd_2Nb_2O_6S$  (étude diélectrique).

1000°C, en tubes scellés de platine, des composés de départ:  $\text{CdNb}_2\text{O}_6$  + du mélange pris en proportion variable  $(1-x)\text{CdO} + x\text{CdS}$ . Une fois le composé obtenu, il est pastillé et porté à 1000°C. Les échantillons se présentent alors sous forme de céramiques assez poreuses.

Dans cette solution solide, nous connaissons les caractéristiques diélectriques des deux termes extrêmes:  $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$  a en effet été étudié par Jona, Shirane et Pépinsky (2), qui ont montré l'existence d'une transition paraélectrique-ferroélectrique à 185 K et plus récemment Golovshchikova, Isupov et Myl'nikova (9) ont observé, sur des cristaux de niobate de cadmium, l'existence de quatre transitions de phases à 183, 187, 200 et 85 K difficiles à interpréter. Nous avons aussi rappelé ci-dessus le comportement diélectrique de  $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_6\text{S}$ , composé récemment isolé dans notre Laboratoire.

L'étude présentée ici montre l'évolution des températures de transition dans la solution solide  $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_{7-x}\text{S}_x$ . Nous avons utilisé deux techniques complémentaires: étude des variations de constante diélectrique avec la température, et analyse thermique différentielle, certaines transitions de phases étant plus facilement repérées par l'une ou l'autre des deux méthodes.

La Fig. 1 représente la variation des températures de transition avec la teneur en soufre  $x$  de l'échantillon étudié. L'étude des variations de la constante diélectrique avec la température des phases du système  $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_{7-x}\text{S}_x$  montre que tous les composés obtenus sont ferroélectriques

et qu'ils présentent la même succession de phases que  $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_6\text{S}$ , au moins pour  $T > 150$  K. Le point de Curie (température de transition  $\alpha \rightarrow \beta$ , où  $\alpha$  est la phase paraélectrique et  $\beta$  la première phase polaire) diminue de façon monotone avec le taux en soufre  $x$ . Le domaine des phases ferroélectriques  $\beta$  et  $\gamma$  ne présente pas d'anomalies apparentes. Ces mesures effectuées à la fréquence de 1 kHz, sous un champ de 10 V/cm, et pour des réchauffements de l'ordre du degré par minute, ont été menées sur des échantillons frittés.

L'analyse thermique différentielle a permis de confirmer l'existence des différents domaines et a montré, lors du refroidissement, une hystérèse importante (de l'ordre de 10 à 20 degrés) des températures de transition. Nous avons pu obtenir un ordre de grandeur des chaleurs de transition de  $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_6\text{S}$  par comparaison avec des ferroélectriques connus ( $\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{NaNO}_2$ ,  $\text{KNO}_3$ ).

$$\Delta Q_{\alpha \rightarrow \beta} \simeq 25 \text{ cal/mole,}$$

$$\Delta Q_{\beta \rightarrow \gamma} \simeq 75 \text{ cal/mole,}$$

$$\Delta Q_{\gamma \rightarrow \delta} \simeq 550 \text{ cal/mole.}$$

Pour tous les composés, la transition  $\gamma \rightarrow \delta$  est très marquée énergétiquement alors que  $\alpha \rightarrow \beta$  est faible. Rappelons que, pour  $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ , Danner et Pépinsky (10) trouvaient une chaleur de transition paraélectrique-ferroélectrique de 18 cal/mole.

On remarque aussi sur la Fig. 1 que les composés dont la teneur en soufre est comprise

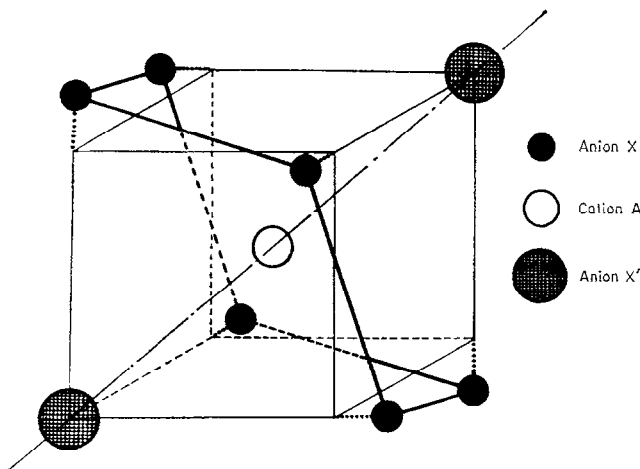


FIG. 2. Coordination de A. Le cation A a deux proches voisins  $X'$  provenant de l'enchaînement des tétraèdres  $A_4X'$  et six voisins plus éloignés X du sous-réseau  $(B_2X_6)$ . Les 6 X forment un hexagone gauche.

entre 0.4 et 0.8 appartiennent, à température ambiante, aux phases  $\beta$  et  $\gamma$ . Ces phases présentent des caractéristiques ferroélectriques très nettes, des cycles d'hystérésis  $\gamma$  sont mis en évidence sans difficultés. A notre connaissance, aucune substitution anionique ou cationique sur  $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$  n'avaient permis de remonter les points de Curie vers des températures aussi élevées (2, 3).

Une interprétation de la transition de phase paraélectrique-ferroélectrique de ces pyrochlores  $\text{A}_2\text{B}_2\text{X}_6\text{X}'$  peut être envisagée, si on considère le sous-réseau ( $\text{A}_2\text{X}'$ ) et la coordinence du cation A. Le réseau  $\text{A}_2\text{X}'$ , du type anti-cristoballite  $\beta$  est constitué par les cations A en position  $16d$  et l'anion X en  $8b$ . La coordinence des cation A présentée en Fig. 2 est  $6 + 2$ . Les ions A occupent le centre d'une bipyramide à base hexagonale gauche, formée par les six anions X; les deux anions X' se situant au sommet de la bipyramide. La liaison,  $\text{X}'\text{-A-X}'$ , linéaire à haute température (phase cubique paraélectrique) diminue lorsque T décroît, et cette linéarité disparaît. Le cation A ( $\text{Cd}^{2+}$  dans le cas de  $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ ) quitte alors le site  $16d$  pour occuper une position voisine excentrée. Dans le cas de  $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_6\text{S}$ , la taille du soufre limite plus encore la souplesse du réseau, et la transition de phase  $\alpha \rightarrow \beta$  a lieu alors à plus haute température. Les mécanismes de l'apparition de la ferroélectricité dans ces composés restent cependant encore mal connus, Golovshchikova, Isupov, et Myl'nikova (9) montrant récemment sur des cristaux de  $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$  l'existence de transitions de phases très rapprochées. Il est probable que le léger déplacement

atomique de l'anion X' provoque une distorsion du sous-réseau ( $\text{A}_2\text{X}'$ ), de telle sorte que le centre de gravité des charges du sous-réseau ( $\text{B}_2\text{X}_6$ ) ne coïncide plus avec celui du sous-réseau ( $\text{A}_2\text{X}'$ ), provoquant ainsi l'apparition de dipôles électriques.

## II. Système $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_6\text{S}-\text{CdZnNb}_2\text{O}_6\text{S}$ (Fig. 3)

Les différents termes de cette solution solide ont été obtenus par traitement thermique dans les mêmes conditions que précédemment des mélanges  $\text{CdNb}_2\text{O}_6 + (x \text{ZnS} + (1-x) \text{CdS})$ . L'évolution des températures de transition de cette solution solide formulée  $\text{Cd}_{2-x}\text{Zn}_x\text{Nb}_2\text{O}_6\text{S}$  a été suivie par ATD en fonction du taux  $x$ . Nous l'avons représentée en Fig. 3. Ce diagramme présente plusieurs caractéristiques:

a. à faible taux de substitution en zinc ( $x < 0.2$ ), les quatre phases mises en évidence dans  $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_6\text{S}$  coexistent, le domaine de la phase  $\beta$  et la température de Curie diminuant;

b. lorsque  $x$  croît, la phase  $\gamma$  disparaît pour  $x \simeq 0.4$ . Trois phases restent alors en présence jusqu'à  $x \simeq 1.2$ . Au-dessus de 1.2, les phases  $\alpha$  et  $\delta$  subsistent.

Les chaleurs de transition étant voisines de celles de  $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_6\text{S}$ , il est difficile d'observer les transitions  $\alpha \rightarrow \beta$  et  $\beta \rightarrow \gamma$  peu énergétiques lorsqu'elles se trouvent au voisinage de  $\gamma \rightarrow \delta$  beaucoup plus énergétique.

On note aussi que le composé  $\text{CdZnNb}_2\text{O}_6\text{S}$  (correspondant à  $x=1$ ) est ferroélectrique et possède trois phases. Des cycles d'hystérésis ont

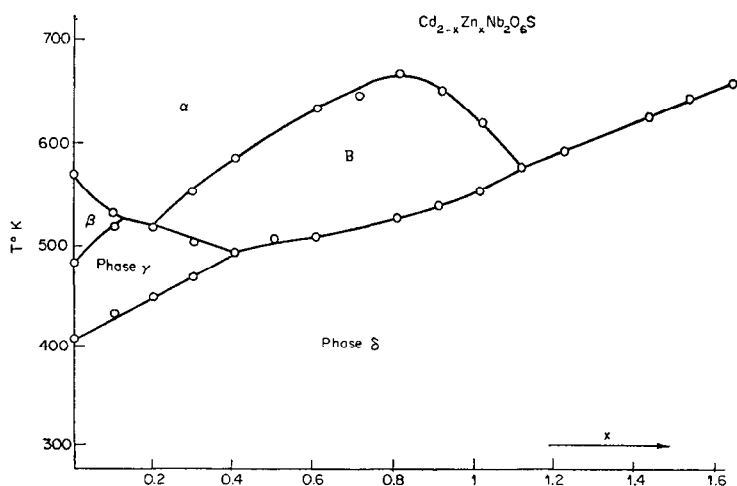


FIG. 3. Evolution des transitions de phases du système  $\text{Cd}_{2-x}\text{Zn}_x\text{Nb}_2\text{O}_6\text{S}$  (étude par ATD).

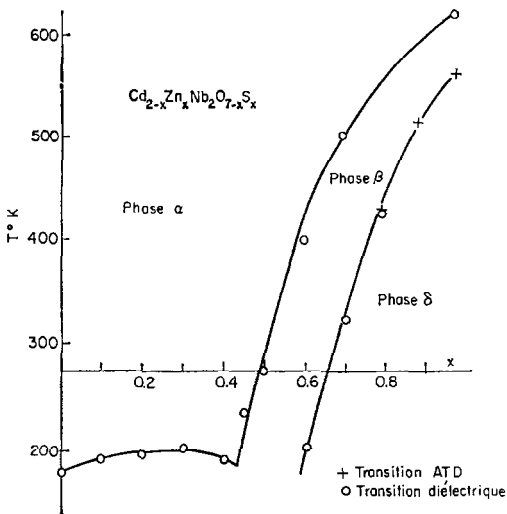


FIG. 4. Variation des températures de transition du système  $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7\text{-CdZnNb}_2\text{O}_6\text{S}$  (étude diélectrique).

d'ailleurs été observés dans la phase intermédiaire.

Isupov et Khomutetskii (3) en substituant le zinc au cadmium dans  $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ , observaient, pour de faibles taux de substitution ( $x < 0.1$ ), une décroissance du point de Curie et un affaiblissement des propriétés ferroélectriques (diminution de constantes diélectriques et un maximum aplati au point de Curie). Nos résultats sont en accord avec ceux de ces auteurs, pour de faibles taux de substitution. Cela montre, en particulier, que le zinc étant de taille plus faible que le cadmium, la

liaison  $\text{X}'\text{-A-X}'$  restera linéaire pour des températures inférieures à la température de Curie de  $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_6\text{S}$ .

### III. Système $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7\text{-CdZnNb}_2\text{O}_6\text{S}$ (Fig. 4)

Les composés étudiés dans cette solution solide sont obtenus par traitement thermique des mélanges  $\text{CdNb}_2\text{O}_6 + [(1-x)\text{CdO} + x\text{ZnS}]$ . Nous effectuons donc, à partir de  $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ , une double substitution du cadmium par le zinc, et de l'oxygène par le soufre. L'étude des variations de la constante diélectrique (à 1 kHz, et sous 10 V/cm) avec la température d'échantillons frittés fait apparaître plusieurs particularités:

a. pour des taux  $x$  compris entre 0 et 0.4, la température de Curie évolue peu et se stabilise au voisinage de 185 K. Les composés correspondants présentent des propriétés ferroélectriques voisines de  $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$  (forte constante diélectrique et maximum très marqué au point de Curie).

b. pour  $x > 0.4$ , la double influence du zinc et du soufre devient prépondérante: la température de Curie croît rapidement, tandis que les propriétés électriques s'affaiblissent. La température de transition de  $\delta \rightarrow \beta$ , que nous ne pouvons suivre par suite des limites d'appareillage, apparaît alors et croît aussi très vite avec le taux de substitution.

On voit donc que, lors de la substitution  $\text{ZnS/CdO}$ , le rôle du soufre semble être d'induire des transformations dans la maille, celui du zinc de les stabiliser en température.

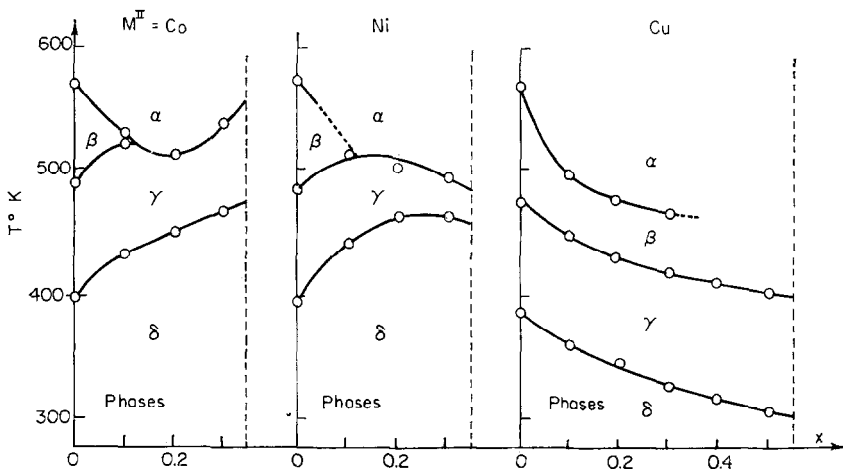


FIG. 5. Variation des températures de transition du système  $\text{Cd}_{2-x}\text{M}^{\text{II}}\text{Nb}_2\text{O}_6\text{S}$  avec  $\text{M}^{\text{II}} = \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Cu}^{2+}$  (étude par ATD).

TABLEAU I

M <sup>2+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	Ni <sup>2+</sup>	Co <sup>2+</sup>	Fe <sup>2+</sup>	Mn <sup>2+</sup>
$\frac{M^{2+}}{M^{2+} + Cd^{2+}}$	0.5/2	0.3/2	0.3/2	0.2/2	0.2/2

#### IV. Systèmes $Cd_{2-x}M_x^{II}Nb_2O_6S$ (où M<sup>II</sup> est un métal de transition)

L'étude des substitutions Cd/métal de transition avait essentiellement pour but d'introduire en position 16d un cation "coloré" servant de sonde ponctuelle pour déterminer la symétrie locale du site. Dans sa phase paraélectrique,  $Cd_2Nb_2O_6S$  contient  $Cd^{2+}$  en coordinence 6O + 2S régulière, alors que nous avons émis l'hypothèse que, dans les phases polaires ( $T < 555$  K), le cation subit un léger déplacement l'amenant en coordinence tétraédrique 2O + 2S.

Les solutions solides  $Cd_{2-x}M_x^{II}Nb_2O_6S$  ont été étudiées pour M<sup>II</sup> = Cu<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Fe<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup>. Les limites des domaines d'existence des phases pyrochlores dans ces différents systèmes sont reportées sur le Tableau I.

Les Figs. 5 et 6 montrent l'évolution des températures de transition en fonction de la nature de M<sup>2+</sup> et en fonction de x. D'une manière générale, la substitution Cd/M<sup>2+</sup> abaisse systématiquement le point de Curie et les autres températures de transformation. Dans tous les cas, les composés isolés appartiennent aux phases  $\delta$  à température ambiante.

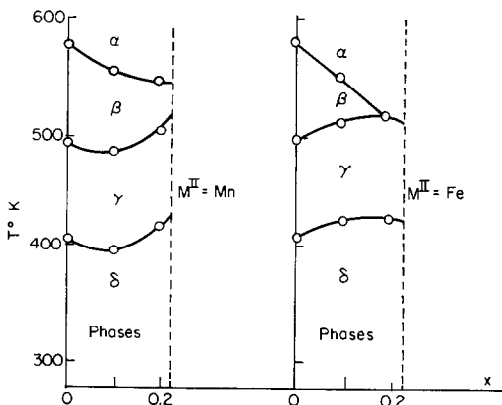


FIG. 6. Variation des températures de transition du système  $Cd_{2-x}M_x^{II}Nb_2O_6S$  avec M<sup>II</sup> = Mn<sup>2+</sup> et Fe<sup>2+</sup> (étude par ATD).

Nous avons étudié la substitution dans  $Cd_2Nb_2O_6S$  de  $Cd^{2+}$  par  $Pb^{2+}$  ou  $Mg^{2+}$ . Les résultats obtenus concordent parfaitement avec ceux de Jona et Isupov pour  $Cd_2Nb_2O_7$ : les températures de transition baissent très rapidement dans le cas de  $Pb^{2+}$ , tandis que dans le cas de  $Mg^{2+}$ , on observe un dédoublement de la transition supérieure.

Nous avons alors étudié le spectre d'absorption dans le visible de deux composés dopés au Ni<sup>2+</sup> et au Co<sup>2+</sup>. Le premier,  $Ni_{0.1}Cd_{1.9}Nb_2O_6S$  est violet. Le second,  $Co_{0.3}Cd_{1.7}Nb_2O_6S$  est vert. Les spectres d'absorption ont été réalisés sur un spectrophotomètre Cary 14. L'étude spectroscopique complète sera publiée ultérieurement (11).

L'interprétation des résultats conduit aux valeurs suivantes des paramètres du champ cristallin (B est le paramètre de Raccah):

$$Ni_{0.1}Cd_{1.9}Nb_2O_6S \quad Dq = 440 \pm 20 \text{ cm}^{-1}$$

$$B = 920 \text{ cm}^{-1}$$

$$Co_{0.3}Cd_{1.7}Nb_2O_6S \quad Dq = 510 \text{ cm}^{-1}$$

$$B = 990 \text{ cm}^{-1}$$

Ces valeurs sont tout à fait compatibles avec l'existence des cations paramagnétiques en site pseudo-tétraédrique.

L'étude des substitutions effectuées sur le sous-réseau ( $A_2X'$ ) des pyrochlores  $A_2B_2X_6X'$  montre que le remplacement du cadmium par un cation plus petit provoque une diminution de la température de Curie et des domaines de phases ferroélectriques.

L'anion X' joue cependant un rôle particulier dans le mécanisme d'apparition de la ferroélectricité des pyrochlores, puisque l'introduction du soufre à la place de l'oxygène élève de près de 400° le point de Curie. C'est cette influence du réseau ( $A_2X'$ ) sur les propriétés électriques que nous allons maintenant tenter d'approfondir.

#### References

1. D. G. DEMUROV, L. G. NIKIFOROV, A. S. VISKOV ET Y. N. VENEVTSEV, *Sov. Phys. Solid State* **11**, 3089 (1970).
2. F. JONA, G. SHIRANE ET R. PÉPINSKY, *Phys. Rev.* **98**, 903 (1955).
3. V. A. ISUPOV ET O. K. KHOMUTETSKII, *Sov. Phys. Tech. Phys.* **2**, 2513 (1957).

4. D. BERNARD, S. LE MONTAGNER, J. PANNETIER ET J. LUCAS, *Mater. Res. Bull.* **6**, 75 (1971).
5. J. Y. MOISAN, J. PANNETIER ET J. LUCAS, *C.R. Acad. Sci. Ser. C* **272**, 838 (1971).
6. A. W. SLEIGHT, *Inorg. Chem.* **7**, 9, 1704 (1968).
7. J. PANNETIER ET J. LUCAS, *Mater. Res. Bull.* **5**, 797 (1970).
8. J. PANNETIER, *J. Phys. Chem. Solids*, **34**, 583 (1973).
9. G. I. GOLOVSHCHIKOVA, V. A. ISUPOV ET I. E. MYL'NIKOVA, *Fiz. Tverd. Tela* **13**, 2349 (1971).
10. H. R. DANNER ET R. PÉPINSKY, *Phys. Rev.* **99**, 1215 (1955).
11. M. DRIFFORD, communication personnelle.