

## Evolution Structurale de Quelques Solutions Solides Oxyfluorées de Structure Pyrochlore

YVON CALAGE, JEAN PANNETIER, ET JACQUES LUCAS

Laboratoire de Chimie Minérale D—Equipe Associée au C.N.R.S.  
Faculté des Sciences, Avenue du Général Leclerc—35—Rennes, France

Received January 21, 1971

Pyrochlore solid solutions  $Cd_2Nb_{2-2x}M_{2x}^{IV}O_{7-2x}F_{2x}$  are studied with  $M = Ge$  and  $Sn$ ; the domain of existence is  $0 \leq x \leq 0.5$ . We can observe two cubic domains for different values of the position parameter  $u$ . With  $M = Zr$  we obtain a pyrochlore solid solution varying between  $0 < x < 0.875$ . It offers a rhomboedric distortion for  $0.25 < x < 0.55$  due to an ordered distribution of Nb and Zr in the (111) plans of the cell.

### Introduction

Dans une précédente publication (1), nous avons signalé l'existence des composés cubiques type pyrochlore  $Cd_2NbM^{IV}O_6F$ , avec  $M = Ti, Zr, Hf, Ge, Sn$  et  $Cd_2M^{IV}O_5F_2$ , avec  $M = Ti$ , ce dernier composé formant une solution solide cubique continue avec  $Cd_2Nb_2O_7$  (2). Deux d'entre nous (3) ont également donné une description simple de la structure pyrochlore  $A_2B_2X_6X'$ , comme résultant de l'interpénétration de deux sous-réseaux  $A_2X'$  et  $B_2X_6$ . La présente étude concerne quelques substitutions sur le niobate de cadmium  $Cd_2Nb_2O_7$  considéré comme la somme des sous-réseaux  $Cd_2O_6^{2+}$  et  $Nb_2O_6^{2-}$  et plus particulièrement l'étude de l'évolution structurale du sous-réseau  $Nb_2O_6^{2-}$  lors des substitutions  $M^{IV} \leftrightarrow Nb^V$ .

### I. Substitution $Nb^V \leftrightarrow Sn^{IV}$

Nous avons obtenu une solution solide  $Cd_2Nb_{2-2x}Sn_{2x}O_{7-2x}F_{2x}$  cubique pour  $0 \leq x \leq 0.5$ . Toutes les réactions ont été effectuées en tubes scellés de nickel ou de platine à des températures variant de  $870^\circ C$  à  $1150^\circ C$  et des temps de réaction de 24 à 48 heures. Sur la Fig. 1 nous avons porté les variations du paramètre "a" de la maille cubique en fonction de taux de substitution  $x$ . Cette courbe fait apparaître deux domaines cubiques séparés par une discontinuité très nette: pour  $0 \leq x \leq 0.375$  le paramètre de maille augmente conformément aux taux de substitution ( $rSn^{4+} > rNb^V$ ); pour  $x > 0.375$  on constate une brusque diminution du paramètre

de maille puis augmentation régulière de la maille jusqu'à  $x = 0.5$ . Ce phénomène s'explique si on suppose que pour  $x > 0.375$  on assiste à une variation brusque de la position des 48 oxygène 48f de la maille. Les deux branches de la courbe correspondent alors à deux solutions solides cubiques distinctes l'une de l'autre par la position des oxygène 48f, et centrées sur deux valeurs différentes du paramètre de position  $u$  des oxygène. Ceci signifie que le

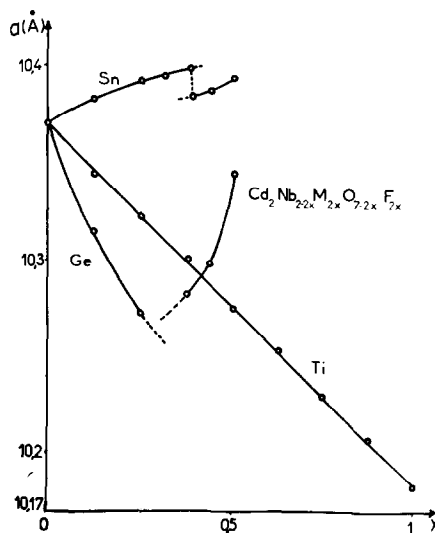


FIG. 1. Variation avec la composition du paramètre de maille des solutions solides de formule  $Cd_2Nb_{2-2x}M_{2x}O_{7-2x}F_{2x}$  avec  $M = Ti, Sn, \text{ et } Ge$ .

polyèdre de coordination du cation B qui est un octaèdre déformé change brusquement pour  $x = 0.375$ . Dans une précédente publication (3), nous avons montré comment la variation du paramètre de position  $u$  des oxygène 48f affectait la coordinence de B.

#### Mesure du paramètre de position $u$

Nous avons entrepris, pour chaque composé de la solution solide, une mesure du paramètre de position  $u$ ; ces mesures ont été effectuées au compteur proportionnel en tenant compte du fait que le facteur de structure  $F_{400}$  dépend du paramètre de position  $u$  suivant (5):

$$F_{400} = 16(f_A + f_B) - 8f_x[5 + 2 \cos 8\pi(u - 1/8)] \quad (1)$$

et que:

$$F_{222} = 16(f_A + f_B). \quad (2)$$

Nous avons pu, dès lors, tracer la courbe  $F_{400}/F_{222} = f(u)$  et relier les facteurs de structure aux intensités, en tenant compte des facteurs de Lorentz-Polarisation et des facteurs de multiplicité  $n_{400} = 6$  et  $n_{222} = 8$ .

$$\frac{F_{400}}{F_{222}} = \left[ \frac{I_{400}}{I_{222}} \times \frac{LP_{222}}{LP_{400}} \times \frac{8}{6} \right]^{1/2}. \quad (3)$$

Les mesures de comptage ont été effectuées sur des échantillons préalablement broyés dans le collodion afin d'éviter les effets de lissage, et nous avons procédé à plusieurs mesures pour chaque échantillon. Les résultats obtenus sont représentés sur la Fig. 2. La valeur trouvée pour  $u$  de  $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$  correspond à celle donnée par A. W. Sleight (4). Nous re-

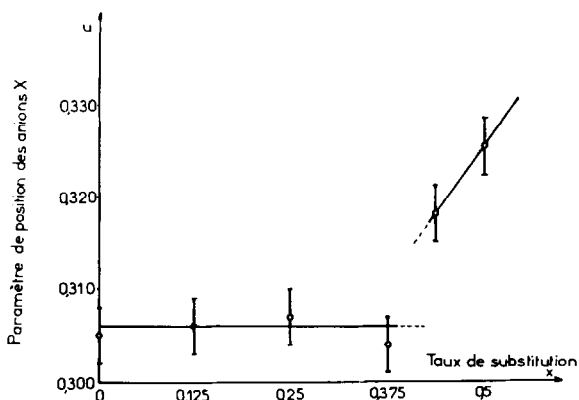


FIG. 2. Paramètre de position des anions X en fonction du taux de substitution  $x$  dans la solution solide  $\text{Cd}_2\text{Nb}_{2-2x}\text{Sn}_{2x}\text{O}_{7-2x}\text{F}_{2x}$ .

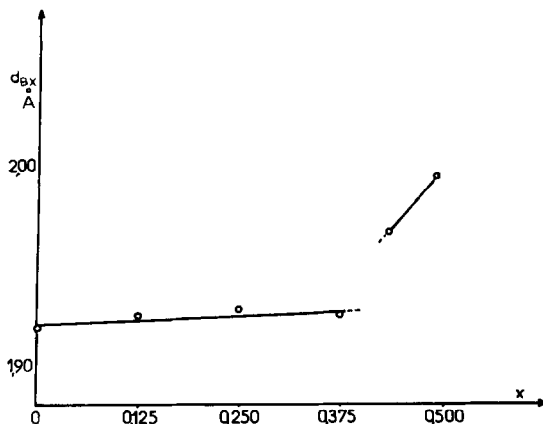


FIG. 3. Variation de la distance B-X en fonction du taux de substitution dans  $\text{Cd}_2\text{Nb}_{2-2x}\text{Sn}_{2x}\text{O}_{7-2x}\text{F}_{2x}$ .

marquons que l'évolution du paramètre de position  $u$  en fonction du taux de substitution  $x$  présente une cassure très nette qui correspond à une valeur de  $x$  analogue à celle observée pour la discontinuité du paramètre de maille "a" (Fig. 1).

Sur la Fig. 3 nous avons porté en fonction de  $x$  la variation de la distance B-X calculée à partir des valeurs de  $u$  précédemment déterminées. On constate que quand le taux de substitution est supérieur à 0.375 la distance B-X augmente rapidement, ceci se traduisant par un écrasement de l'octaèdre de coordination de B suivant un axe ternaire. Ces résultats confirment donc l'hypothèse suivant laquelle la contraction discontinue de la maille de la solution solide est due à une brusque variation de la position des oxygène 48f.

## II. Substitution $\text{Nb}^V \leftrightarrow \text{Ge}^{IV}$

Nous avons pu introduire  $\text{Ge}^{4+}$  dans les sites octaédriques déformés de la structure, et ceci pour un taux maximum correspondant à  $\text{Ge}/\text{Nb} = 1$ . La solution solide  $\text{Cd}_2\text{Nb}_{2-2x}\text{Ge}_{2x}\text{O}_{7-2x}\text{F}_{2x}$  reste cubique pour  $0 \leq x < 0.5$ , mais présente par contre une anomalie très marquée quant à l'évolution du paramètre de maille "a".

De  $0 \leq x < 0.3$  on constate une diminution rapide de "a", la contraction de la maille est en effet plus rapide que quand  $\text{M}^{IV} = \text{Ti}$ . La solution solide  $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7\text{-Cd}_2\text{Ti}_2\text{O}_5\text{F}_2$  a été portée sur la figure pour référence.

Pour  $x = 0.3$  on constate une très rapide dilatation de la maille jusqu'à  $x = 0.5$ . Nous pensons être ici en présence d'un phénomène analogue à celui observé quand  $\text{M}^{IV} = \text{Sn}$ . Il est toutefois beaucoup plus prononcé en raison du caractère essentiellement

covalent des liaisons Ge-X; quand  $x < 0.30$  la cation  $\text{Ge}^{4+}$  est engagé dans une coordinence anormale (pseudooctaédrique), puis très rapidement il impose sa coordinence à ses proches voisins, provoquant une brusque variation des oxygène 48f correspondant à un allongement de l'octaèdre de coordination suivant un axe ternaire.

Nous avons déjà remarqué de semblables discontinuités dans l'évolution des paramètres de maille en étudiant le même type de substitution sur des antimoniates de Cd (6).

### III. Substitution $\text{Nb}^V \leftrightarrow \text{Zr}^{IV}$

Dans une étude précédente (1), nous avons montré que le composé  $\text{Cd}_2\text{NbZrO}_6\text{F}$  appartenait au type pyrochlore, mais avec une déformation rhomboédrique. Ce composé n'est en fait qu'un des termes de la solution solide  $\text{Cd}_2\text{Nb}_{2-2x}\text{Zr}_{2x}^{4+}\text{O}_{7-2x}\text{F}_{2x}$  qui s'étend de  $x = 0$  à  $x = 0.875$ . L'étude de l'évolution structurale en fonction de  $x$  montre que le domaine pyrochlore rhomboédrique ne recouvre pas tout le domaine de substitution, mais est limité de part et d'autre par deux domaines cubiques. La Fig. 4 représente l'évolution de la maille en fonction du taux de substitution. Nous avons porté en ordonnée la racine cubique du volume.

Quand  $0 \leq x < 0.25$  la maille est cubique et son paramètre augmente conformément au rayon  $r_{\text{Zr}^{4+}} > r_{\text{Nb}^V}$ .

Pour une valeur de  $x$  voisine de 0.25 on constate un net dédoublement de certaines raies et l'apparition de raies nouvelles nécessitant une indexation dans le système rhomboédrique. Cette déformation de la maille existe encore jusqu'à  $x \approx 0.55$ .

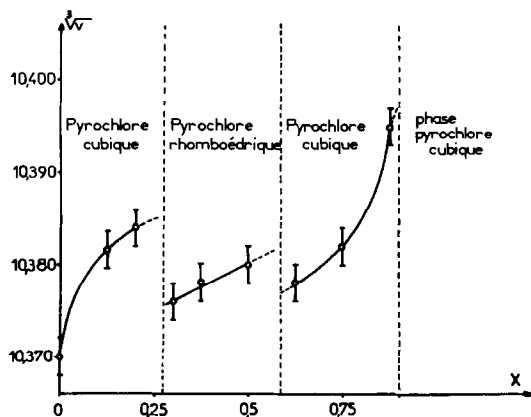


FIG. 4. Variation de la racine cubique du volume de la maille en fonction du taux de substitution dans la solution solide  $\text{Cd}_2\text{Nb}_{2-2x}\text{Zr}_{2x}\text{O}_{7-2x}\text{F}_{2x}$ .

Quand  $x > 0.55$  on constate une disparition des raies de surstructure et un retour à un pyrochlore cubique. La limite de substitution correspond à  $x = 0.875$ ; au-delà de cette valeur, apparaissent, dans le fond continu des spectres, les raies de  $\text{CdO}$  et  $\text{ZrO}_2$ . Il ne nous a pas été possible de synthétiser  $\text{Cd}_2\text{Zr}_2\text{O}_5\text{F}_2$ .

Si l'on compare les deux domaines cubiques, on constate ici aussi une discontinuité dans l'évolution du paramètre "a". Nous pensons être en présence du même phénomène observé quand  $M = \text{Sn}$  et  $\text{Ge}$ . Quand le taux de zirconium devient important, les ions  $\text{Zr}^{4+}$  imposent aux cations B un nouveau polyèdre de coordination par une translation des  $\text{O}^{2-}$  48f.

### Interprétation

On sait que le cation B de la structure  $\text{A}_2\text{B}_2\text{X}_6\text{X}'$  forme des tétraèdres  $\text{B}_4$  qui s'enchaînent comme dans la cristobalite  $\beta$ . Sur la Fig. 5 nous avons représenté l'enchaînement de ces tétraèdres. On remarque la présence d'un axe ternaire  $\lambda_3$  passant par le centre de ces tétraèdres. Les plans 111 de la maille étant des plans parallèles à la base des tétraèdres. On remarque donc que la succession des plans 111 est telle que un plan sur deux contient trois fois plus de cations B que le suivant. La périodicité d'occupation des plans 111 est donc 1B, 3B, 1B, 3B, etc., ....

Quand  $x < 0.25$  c'est-à-dire quand le rapport  $\text{Zr}/\text{Nb} < \frac{1}{3}$  nous pensons que la substitution  $\text{Nb} \leftrightarrow \text{Zr}$  se fait de façon désordonnée; le système reste cubique.

Quand le rapport  $\text{Zr}/\text{Nb} = \frac{1}{3}$  c'est-à-dire quand  $x = 0.25$  les Nb et Zr s'ordonnent. Les plans 111 sont successivement des plans Zr, 3Nb, Zr, 3Nb, etc., .... Ce phénomène d'ordre entraîne une déform-

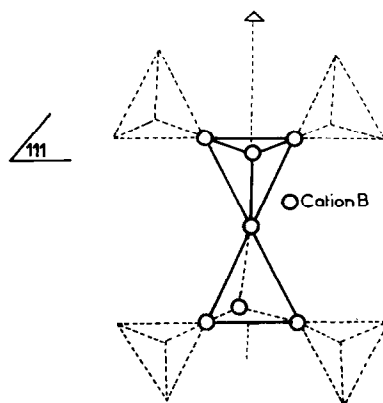


FIG. 5. Enchaînement de tétraèdres  $\text{B}_4$  dans le réseau  $\text{B}_2\text{X}_6$  montrant qu'un plan sur deux contient trois fois plus de cations B que le suivant.

ation attendue de la maille suivant l'axe  $\lambda_3$ , c'est-à-dire passage cubique  $\rightarrow$  rhomboédrique.

Quand  $x > 0.25$  l'ordre persiste: une plan sur deux contient uniquement du zirconium, la substitution n'intervenant que sur les plans de niobium; les plans 111 se succèdent suivant: Zr, 3 (Nb, Zr), Zr, 3 (Nb, Zr).

Quand  $x > 0.5$ , c'est-à-dire quand le rapport  $Zr/Nb > 1$ , les cations occupent statistiquement toutes les positions B du réseau. Actuellement, un certain nombre de résultats semblent prouver que les substitutions  $O \leftrightarrow F$  n'affectent qu'une partie de la structure, c'est-à-dire le sous-réseau  $B_2X_6$ . On constate en effet que l'on peut obtenir le même type

de solution solide en utilisant comme deuxième sous-réseau  $Cd_2S^{2+}$  au lieu de  $Cd_2O^{2+}$ .

### Bibliographie

1. D. LAGUITTON ET J. LUCAS, *C.R. Acad. Sci. Sér. C*, **269**, 105 (1969).
2. D. LAGUITTON ET J. LUCAS, *C.R. Acad. Sci. Sér. C*, **269**, 228 (1969).
3. J. PANNETIER ET J. LUCAS, *Mater. Res. Bull.* **5**, 797 (1970).
4. A. W. SLEIGHT, *Inorg. Chem.* **7**, 1704 (1968).
5. J. PANNETIER, Thèse 3e cycle, Rennes, 1970.
6. J. Y. MOISAN, J. PANNETIER, ET J. LUCAS, *C.R. Acad. Sci. Sér. C*, **271**, 403 (1970).