

Etude des Propriétés Ferroélectriques de Quelques Oxydes Ternaires de Type Pyrochlore

GERALD JEANNE, GILBERT DESGARDIN, GERARD ALLAIS ET BERNARD RAVEAU

Groupe de Cristallographie et Chimie du Solide, ERA 305, Université de Caen, 14032 Caen Cedex, France

Received August 23, 1974

Les propriétés ferroélectriques de nouveaux pyrochlores des systèmes $Cd_2Nb_2O_7-Bi_3NbO_7$ —“ $Zn_2Nb_2O_7$ ”, $Cd_2(Nb_{2-x}Sb_x)O_7$ et $Cd_{2-x}Bi_x(Nb_{2-x}Ti_x)O_7$ ont été étudiées. L'évolution de la température de Curie de ces phases et de pyrochlores connus est discutée.

Ferroelectric properties of new pyrochlores of the systems $Cd_2Nb_2O_7-Bi_3NbO_7$ —“ $Zn_2Nb_2O_7$ ”, $Cd_2(Nb_{2-x}Sb_x)O_7$ and $Cd_{2-x}Bi_x(Nb_{2-x}Ti_x)O_7$ have been studied. The evolution of the Curie temperature of these compounds, and of known pyrochlores is discussed.

Parmi les oxydes ternaires ferroélectriques, les pyrochlores stoechiométriques $A_2B_2O_7$ se distinguent des autres types structuraux—pérovskite, type bronze de tungstène quadratique, structure en couches de type Aurivillius—par leurs températures de Curie relativement basses. A notre connaissance, le niobate $Cd_2Nb_2O_7$ possède dans cette famille la température de Curie la plus élevée:—88°C. A la différence des autres familles structurales, on ne connaît pas d'oxydes de ce type dans lesquels la présence d'un élément invité A , caractérisé par un doublet solitaire entraîne une augmentation de T_c . Le remplacement du cadmium par le plomb ou par le couple bismuth-sodium dans $Cd_2Nb_2O_7$ est en effet accompagné d'une décroissance de T_c (1, 2). Dans le but d'expliquer cette différence de comportement, et de déterminer l'influence de la nature des ions A et B sur l'évolution des propriétés ferroélectriques des oxydes de type pyrochlore, il nous a paru intéressant d'étudier les propriétés diélectriques des niobates de bismuth $Cd_{2-x}Bi_x(Nb_{2-x/3}Cd_{x/3})O_7-Zn_{2-x}Bi_x(Nb_{2-x/3}Zn_{x/3})O_7$ isolés et caractérisés précedemment au laboratoire (3, 4). Pour préciser davantage le rôle joué par les divers ions dans

cette structure nous avons été amenés, d'autre part, à étudier de nouvelles solutions solides telles que celles correspondant au remplacement du niobium par l'antimoine au même état d'oxydation et à la substitution du couple Cd-Nb par le couple Bi-Ti.

Méthodes Expérimentales

Les mesures ont été effectuées sur des échantillons frittés à environ 1200°C, usinés sous forme de pastilles d'environ 13 mm de diamètre et de 1 à 2 mm d'épaisseur. La mesure de la constante diélectrique en fonction de la température a été réalisée au moyen du pont automatique universel Wayne-Kerr à la fréquence de 1581 Hz. Les mesures sont effectuées sous hélium de 5°K à 293°K, et à l'air pour les températures supérieures à 293°K. Afin d'écarter les phénomènes de relaxation dipolaire, des études de permittivité en fonction de la fréquence pour différentes températures, ont été effectuées au moyen d'un pont d'impédance manuel 1608 A General Radio. Les mesures de la polarisation en fonction du champ appliqué, ont été réalisées par la méthode de Sawyer et Tower (5) afin de

mettre en évidence les cycles d'hystérésis caractéristiques de l'état ferroélectrique.

Résultats

Les pyrochlores $Cd_{2-x}Bi_x(Nb_{2-x/3}Cd_{x/3})O_7$, $Zn_{2-x}Bi_x(Nb_{2-x/3}Zn_{x/3})O_7$ et leurs solutions solides

L'étude du pyrochlore $Cd_2Nb_2O_7$ met en évidence un maximum de la constante diélectrique très marqué, pour une température $T_c = 189^\circ K$, très voisine de celle observée par les précédents auteurs (1, 6). Un examen de la courbe donnant l'inverse de la constante diélectrique en fonction de la température (Fig. 1) conduit à des remarques intéressantes; en plus du minimum caractérisant la température de Curie ($189^\circ K$) nous observons deux anomalies, la première située à $199^\circ K$ correspond à une cassure très nette dans l'évolution de $1/\epsilon$ en fonction de T , la seconde se traduit par une inflexion de la courbe entre $88^\circ K$ et $100^\circ K$. Ces observations sont donc en accord avec les études récentes effectuées sur monocristaux (7) qui mettent en évidence quatre transitions de phases à $85^\circ K$, $183^\circ K$, $187^\circ K$ et $200^\circ K$ difficiles à interpréter.

Les pyrochlores $Cd_{2-x}Bi_x(Nb_{2-x/3}Cd_{x/3})O_7$. L'évolution de la constante diélectrique ϵ en fonction de la température de ces composés est représentée sur la Fig. 2a. Ces courbes

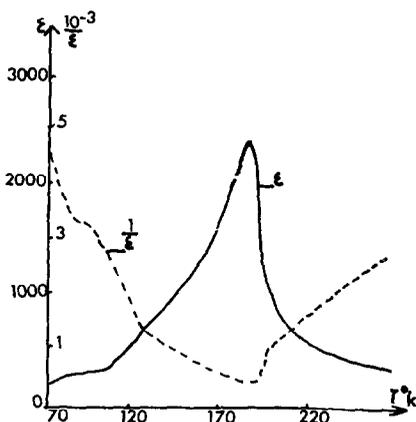


FIG. 1. Evolution de la constante diélectrique et de son inverse, en fonction de la température, pour le pyrochlore $Cd_2Nb_2O_7$. La courbe $\epsilon = f(T)$ est en traits pleins; la courbe $1/\epsilon = f(T)$ est en pointillés.

présentent un pic dont l'intensité est nettement plus faible que celle obtenue pour $Cd_2Nb_2O_7$; la variation de ϵ depuis $273^\circ K$ jusqu'à la température de transition, assez importante pour $0 \leq x \leq 0,175$ est en accord avec une transition paraélectrique-ferroélectrique. Au-delà de $x = 0,3$, le maximum de ϵ très aplati, ne peut être dû uniquement à une augmentation de la porosité des échantillons mais plutôt à une diminution de l'effet ferroélectrique en raison du remplacement du niobium par le cadmium. Au-delà de $x = 0,80$, la variation de ϵ est trop faible pour être décelable.

L'étude de la variation de la polarisation en fonction du champ électrique, effectuée pour plusieurs valeurs de x met en évidence, pour des températures inférieures à T_c des cycles d'hystérésis (Fig. 3a). Au-delà de T_c , la relation entre P et E devient linéaire. Bien que nous n'ayons pu obtenir la saturation des cycles en raison de la porosité des échantillons, il est aisé de voir que la polarisation spontanée décroît lorsque x augmente; il en est naturellement de même pour la polarisation rémanente.

La variation de $1/\epsilon$ en fonction de T (Fig. 2b) montre d'autre part que la substitution effectuée ici entraîne la disparition des "transitions de phases secondaires" observées dans $Cd_2Nb_2O_7$. Nous observons en effet, au-dessus de la température de Curie, une variation de $1/\epsilon$ en fonction de T pratiquement linéaire, montrant que la loi de Curie-Weiss est vérifiée. Cette évolution est en faveur d'une transition paraélectrique-ferroélectrique du second ordre.

L'ensemble de ces résultats permet de conclure à l'existence d'une transition paraélectrique-ferroélectrique pour la solution solide $Cd_{2-x}Bi_x(Nb_{2-x/3}Cd_{x/3})O_7$ ($0 \leq x \leq 0,80$) et montre que la température de Curie décroît lorsque x augmente (Fig. 2a). La décroissance du point de Curie ainsi que l'affaiblissement des propriétés ferroélectriques (diminution de ϵ et maximum aplati au point de Curie) sont en accord avec l'augmentation du volume de la maille lorsque x augmente et avec le remplacement du niobium des sites octaédriques, notés B, par le cadmium dont la configuration électronique caractérisée par des orbitales d^{10} totalement occupées semble peu favorable à

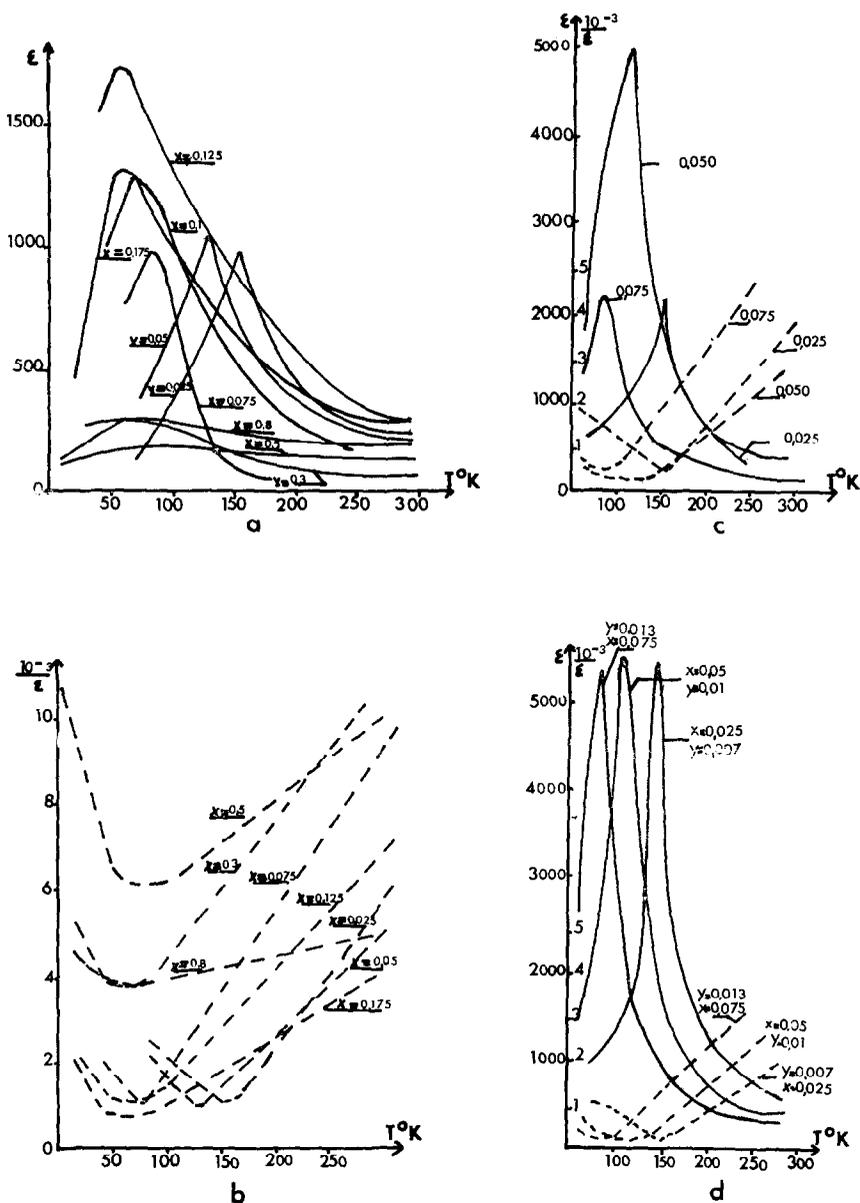


FIG. 2. Evolution de la constante diélectrique et de son inverse en fonction de la température pour les pyrochlores $Cd_{2-x}Bi_x(Nb_{2-x/3}Cd_{x/3})O_7$ (a-b), $Cd_{2-x}Bi_x(Nb_{2-x/3}Zn_{x/3})O_7$ (c) et $(Cd_{2-y}Zn_{y/2-x})(Nb_{2-x/3}Zn_{x/3})O_7$ (d). Les évolutions $\epsilon = f(T)$ sont représentées par des courbes en traits pleins. Les évolutions $1/\epsilon = f(T)$ sont données en traits pointillés. Les nombres indiquent les valeurs de x pour lesquelles ont été effectuées les mesures.

l'existence de propriétés ferroélectriques, comme le montrent les résultats établis dans le cas des pérovskites ABO_3 pour lesquelles B est un ion tel que Sn^{4+} ou Sb^{5+} caractérisé par une orbitale d^{10} externe pleine (8, 9). La

décroissance de T_c observée au cours du remplacement du cadmium des sites de coordination 8 (6 + 2) notés A, par le bismuth caractérisé par un doublet solitaire est également compatible avec les résultats obtenus

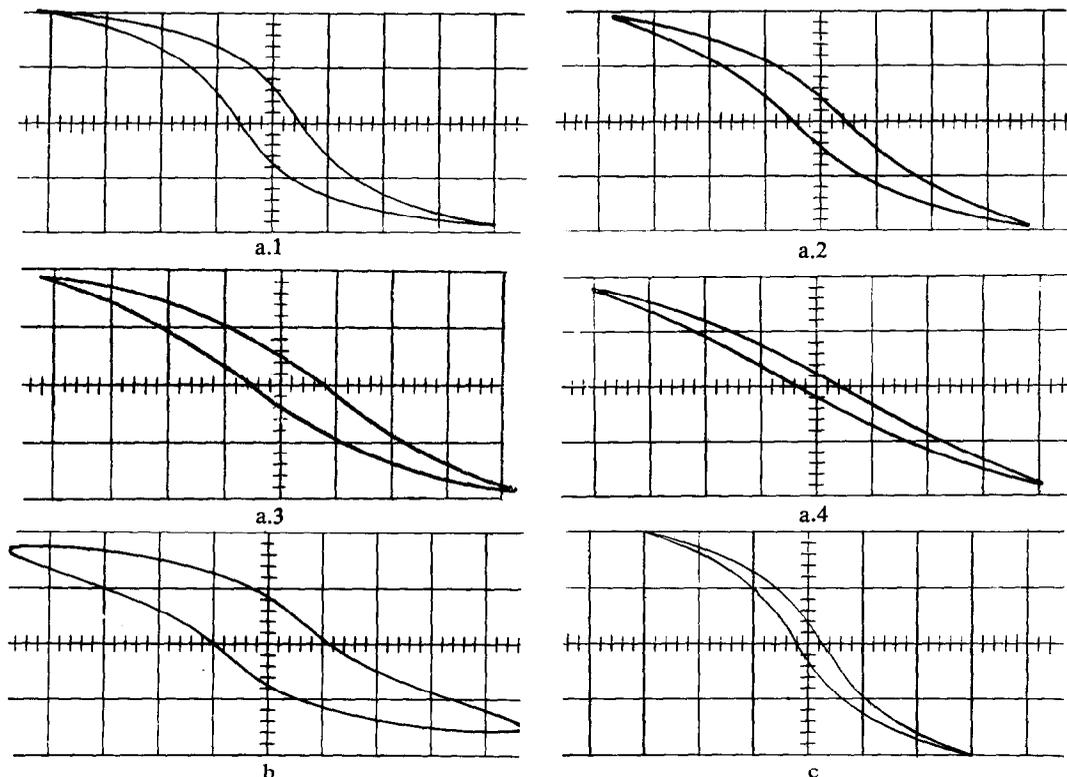


FIG. 3. Variation de la polarisation en fonction du champ appliqué pour les pyrochlores: (a), $(\text{Cd}_{2-x}\text{Bi}_x)(\text{Nb}_{2-x/3}\text{Cd}_{x/3})\text{O}_7$: (a.1) $x = 0$, $T = 78^\circ\text{K}$, $P_S = 0,96 \times 10^{-6}$ C/cm². (a.2) $x = 0,025$, $T = 83^\circ\text{K}$, $P_S = 0,58 \times 10^{-6}$ C/cm². (a.3) $x = 0,050$, $T = 81^\circ\text{K}$, $P_S = 0,43 \times 10^{-6}$ C/cm². (a.4) $x = 0,075$, $T = 78^\circ\text{K}$, $P_S = 0,27 \times 10^{-6}$ C/cm². (b), $(\text{Bi}_{0,025}\text{Cd}_{1,975})(\text{Nb}_{1,975}\text{Zn}_{0,025})\text{O}_7$ - $T = 78^\circ\text{K}$, $E = 9900$ V/cm. (c), $(\text{Bi}_{0,075}\text{Cd}_{1,90}\text{Zn}_{0,025})(\text{Nb}_{1,975}\text{Zn}_{0,025})\text{O}_7$ - $T = 80^\circ\text{K}$, $E = 5100$ V/cm.

dans le cas de la substitution du cadmium dans $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ par le plomb (1) et par le couple bismuth-sodium (2).

Les pyrochlores $\text{Zn}_{2-x}\text{Bi}_x(\text{Nb}_{2-x/3}\text{Zn}_{x/3})\text{O}_7$. Aucune anomalie n'a été observée dans l'évolution de la constante diélectrique entre 5°K et 800°K pour les pyrochlores cubiques de zinc et de bismuth ($1,33 < x < 1,60$). De la même façon, le composé $\text{Bi}_2(\text{Nb}_{4/3}\text{Zn}_{2/3})\text{O}_7$ apparenté aux pyrochlores (4) ne présente pas d'anomalie de la constante diélectrique dans le même domaine de température. Le comportement de cette phase se distingue des composés $\text{Bi}_2(\text{Nb}_{4/3}\text{M}_{2/3})\text{O}_7$ ($M = \text{Mg}, \text{Ni}$) isolés par Golovshchikova et coll. (10). Ces auteurs mettent en évidence pour ces phases une structure pyrochlore cubique et signalent une anomalie dans la variation de ϵ en fonction T . Ils suggèrent pour expliquer ce phénomène

l'existence de transitions diffuses antiferro-électriques et considèrent la possibilité d'association d'un phénomène de relaxation dipolaire. Dans un but de comparaison nous avons cherché à préparer le pyrochlore cubique $\text{Bi}_2(\text{Nb}_{4/3}\text{Mg}_{2/3})\text{O}_7$: tous nos essais ont échoué et conduisent à un mélange de Bi_3NbO_7 de type fluorine et d'un pyrochlore cubique de composition $(\text{Bi}_{1,50}\text{Mg}_{0,50})(\text{Nb}_{1,50}\text{Mg}_{0,50})\text{O}_7$. Il faut de plus remarquer que l'absence des propriétés ferroélectriques pour les pyrochlores de bismuth et zinc est compatible avec les résultats obtenus par Isupov et Khomutetski (2) qui observent un affaiblissement des propriétés ferroélectriques lors du remplacement du cadmium par le zinc dans le pyrochlore $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$.

Substitution du cadmium par le zinc dans les pyrochlores $\text{Cd}_{2-x}\text{Bi}_x(\text{Nb}_{2-x/3}\text{Cd}_{x/3})\text{O}_7$. Dans

le but de compléter cette étude nous avons étudié la substitution du cadmium par le zinc dans trois termes de la solution solide $\text{Cd}_{2-x}\text{Bi}_x(\text{Nb}_{2-x/3}\text{Cd}_{x/3})\text{O}_7$ ($x = 0,025; 0,05; 0,075$) pour lesquels la température de Curie décroît rapidement lorsque x augmente.

D'après notre hypothèse structurale (4), il est permis de penser que l'ion zinc de petite taille aura tendance à remplacer dans ces composés l'ion cadmium des sites octaédriques. L'étude des pyrochlores $(\text{Cd}_{2-x}\text{Bi}_x)_A(\text{Nb}_{2-x/3}\text{Zn}_{x/3})_B\text{O}_7$ pour lesquels le zinc remplace totalement le cadmium des sites octaédriques, et aussi des composés à taux de zinc plus élevé, correspondant au remplacement du cadmium des sites A de coordinence 8 ($6 + 2$), donc de formulation $[(\text{Cd}_{1-y}\text{Zn}_y)_{2-x}\text{Bi}_x]_A(\text{Nb}_{2-x/3}\text{Zn}_{x/3})_B\text{O}_7$ met en évidence des maxima de la constante diélectrique très marqués au point de Curie (Figs. 2c-d). La valeur de la constante diélectrique, voisine de celle obtenue pour $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$, montre que le remplacement du cadmium par le zinc n'affaiblit pas ici la constante diélectrique. Il est possible que la présence dans la structure de l'ion zinc plus petit que l'ion cadmium favorise le frittage des échantillons entraînant une meilleure mesure de la constante diélectrique. L'obtention de cycles d'hystérésis (Figs. 3b-c) confirme le caractère ferroélectrique de ces phases. La variation de l'inverse de la constante diélectrique montre également qu'au-delà de T_c la loi de Curie-Weiss est vérifiée et en faveur d'une transition paraélectrique-ferroélectrique du second ordre (Figs. 2c-d).

L'examen de la Fig. 2 montre que si la température de Curie décroît rapidement lorsque x augmente, par contre, le remplacement du cadmium par le zinc dans les sites A et B , pour un taux x constant est accompagné d'une diminution de T_c beaucoup plus faible. La décroissance de T_c observée ici est en accord avec les résultats obtenus par Isupov et Khomutetski (2) au cours du remplacement du cadmium par le zinc dans $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$; cependant, ces auteurs observent une atténuation importante des propriétés ferroélectriques alors que nous enregistrons des constantes diélectriques élevées au voisinage du point de Curie. Il faut toutefois souligner que les deux

phénomènes semblent avoir des origines différentes: alors que nos études cristallographiques mettent en évidence sans ambiguïté une solution solide de type pyrochlore, Isupov et Khomutetski (2) signalent que le système $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ - $''\text{Zn}_2\text{Nb}_2\text{O}_7''$ ne présente pas de solution solide; l'origine de la variation de T_c dans ce dernier cas est donc actuellement difficile à expliquer.

Compte tenu de la température de Curie déjà faible pour le pyrochlore $\text{Cd}_{1,90}\text{Bi}_{0,10}$ - $(\text{Nb}_{1,966}\text{Cd}_{0,033})\text{O}_7$ ($T_c = 76^\circ\text{K}$), nous n'avons pas cherché à étudier le remplacement du cadmium par le zinc dans les pyrochlores plus riches en bismuth ($x > 0,10$).

Les pyrochlores $\text{Cd}_2(\text{Nb}_{2-x}\text{Ta}_x)\text{O}_7$ et $\text{Cd}_2(\text{Nb}_{2-x}\text{Sb}_x)\text{O}_7$

La solution solide $\text{Cd}_2(\text{Nb}_{2-x}\text{Ta}_x)\text{O}_7$. Cette solution solide a déjà fait l'objet d'une étude par Jona, Shirane et Pepinsky (1). Par action directe des oxydes CdO , Nb_2O_5 et Ta_2O_5 , entre 1000°C et 1200°C , une solution solide cubique pyrochlore peut être isolée dont le paramètre ne varie pratiquement pas avec le taux de substitution ($0 \leq x \leq 1$) en accord avec les tailles voisines des ions niobium et tantale.

Les courbes d'évolution de la constante diélectrique en fonction de la température pour les compositions correspondant à $0 \leq x \leq 0,50$ (Fig. 4a) sont caractérisées par un maximum dont l'intensité décroît progressivement au cours du remplacement du niobium par le tantale. L'évolution de $1/\epsilon$ en fonction de T , à la différence des pyrochlores au bismuth, est voisine de celle observée pour le terme extrême $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ (Fig. 4b). Nous retrouvons en effet généralement au-delà de T_c une cassure très nette dans l'évolution, et au-dessous de T_c une inflexion analogues à celles rencontrées dans $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$. Ces phénomènes s'atténuent progressivement lorsque x augmente comme en témoigne l'évolution obtenue pour le pyrochlore $\text{Cd}_2(\text{Nb}_{1,50}\text{Ta}_{0,50})\text{O}_7$. Nous constatons que la température de Curie décroît progressivement lorsque x augmente; la décroissance de T_c obtenue ici est cependant moins importante que celle observée par Jona, Shirane et Pepinsky (1): ces auteurs, bien que ne donnant pas de courbe d'évolution, signalent que le remplacement du niobium par le tantale

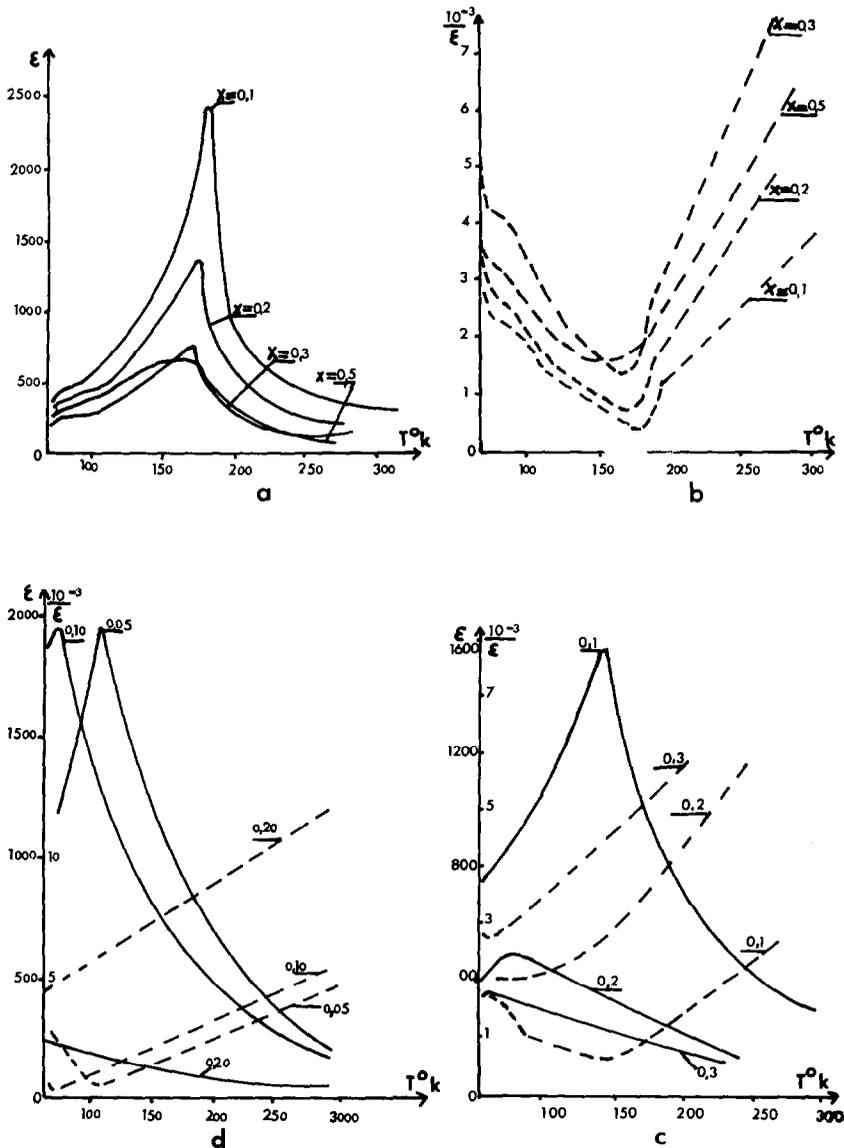


FIG. 4. Evolution de la constante diélectrique et de son inverse, en fonction de la température pour les pyrochlores $\text{Cd}_2\text{Nb}_{2-x}\text{Ta}_x\text{O}_7$ (a-b), $\text{Cd}_2\text{Nb}_{2-x}\text{Sb}_x\text{O}_7$ (c), et $\text{Cd}_{2-x}\text{Bi}_x\text{Nb}_{2-x}\text{Ti}_x\text{O}_7$ (d). Les courbes en traits pleins continus représentent $\epsilon = f(T)$; les courbes en pointillés représentent $1/\epsilon = f(T)$. Les nombres indiquent les valeurs de x pour lesquelles ont été effectuées les mesures.

conduit à une évolution voisine de celle observée pour les pyrochlores $\text{Cd}_{2-x}\text{Pb}_x\text{Nb}_2\text{O}_7$ alors que nous enregistrons une évolution comparable à celle des pyrochlores $(\text{Cd}_{2-x}\text{Ca}_x\text{Nb}_2\text{O}_7)$. De toute façon, ces résultats, décroissance de T_c et atténuation de l'effet

ferroélectrique, sont en accord avec l'augmentation du caractère ionique de l'ion des sites B octaédriques, ici le tantale.

Les pyrochlores $\text{Cd}_2(\text{Nb}_{2-x}\text{Sb}_x)\text{O}_7$ font actuellement l'objet d'une étude cristallographique au laboratoire afin de déterminer

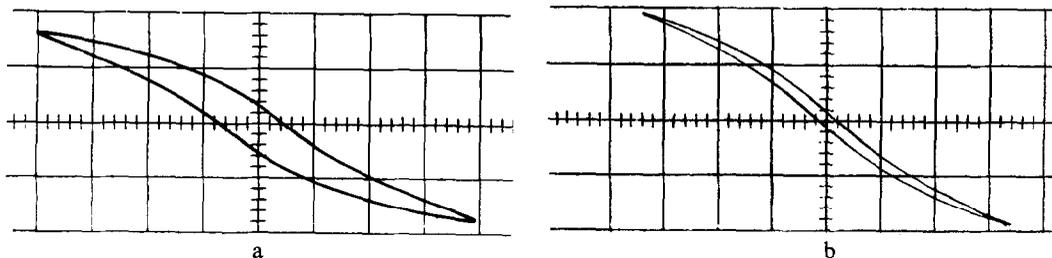
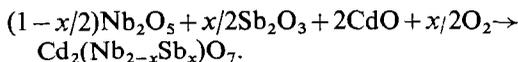


Fig. 5. Variation de la polarisation en fonction du champ appliqué pour les pyrochlores: (a) $\text{Cd}_2(\text{Nb}_{1,80}\text{Sb}_{0,20})\text{O}_7$, $T = 78^\circ\text{K}$, $E = 5880 \text{ V/cm}$. (b) $(\text{Cd}_{1,95}\text{Bi}_{0,05})(\text{Nb}_{1,95}\text{Ti}_{0,05})\text{O}_7$, $T = 98^\circ\text{K}$, $E = 6000 \text{ V/cm}$.

des critères concernant les stabilités relatives des structures wébérite et pyrochlore. Par action des oxydes CdO , Nb_2O_5 et Sb_2O_3 , nous avons pu isoler une solution solide de type pyrochlore. L'évolution de la masse au cours de la réaction suivie par A.T.G. a permis d'écrire l'équation:



Les termes de la solution solide étudiée ici ($0 < x < 0,30$) présentent une maille cubique dont le paramètre décroît progressivement lorsque x augmente ($a = 10,372$ pour $x = 0$; $a = 10,363$ pour $x = 0,30$) conformément aux tailles relatives des ions Nb^V et Sb^V .

Comme dans le cas de la substitution du niobium par le tantale, les courbes de ε en fonction de T sont caractérisées par un maximum, et la constante diélectrique à la température de transition diminue très rapidement lorsque x augmente (Fig. 4c). Les cycles d'hystérésis observés pour le pyrochlore $\text{Cd}_2(\text{Nb}_{1,80}\text{Sb}_{0,20})\text{O}_7$ confirment l'existence d'une transition paraélectrique-ferroélectrique (Fig. 5a). L'examen des variations de $1/\varepsilon$ en fonction de T (Fig. 4c) montre que les anomalies observées dans le cas de $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ ont tendance à disparaître. Il faut cependant noter l'inflexion obtenue entre 83°K et 100°K pour le pyrochlore $\text{Cd}_2(\text{Nb}_{1,90}\text{Sb}_{0,10})\text{O}_7$, dont le minimum très aplati de $1/\varepsilon$ à la température de Curie ne permet pas de mettre en évidence au-delà de T_c de cassure très nette comme pour $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$.

Ces résultats mettent en évidence une décroissance de la température de Curie et un affaiblissement de l'effet ferroélectrique importants, au cours du remplacement du niobium par l'antimoine à l'état d'oxydation + 5.

Ces observations sont en accord avec les résultats obtenus dans le cas des pérovskites ABO_3 (8, 9) pour lesquelles des évolutions analogues des propriétés ferroélectriques ont été observées au cours du remplacement de l'ion B (Ti^{4+} ou Nb^{5+}) par des ions tels que Sn^{4+} ou Sb^{5+} caractérisés par des orbitales d^{10} externes totalement occupées.

Les pyrochlores $\text{Cd}_{2-x}\text{Bi}_x(\text{Nb}_{2-x}\text{Ti}_x)\text{O}_7$

Il semble d'après les résultats précédents, que la nature des ions des sites B octaédriques joue un rôle important dans la diminution de la température de Curie observée pour ces composés. Ceci n'exclut pas pour autant le rôle joué par le bismuth dans les sites A de coordination 8: le remplacement de Cd par le couple Bi-Na conduit en effet à une diminution importante de T_c (2). C'est pourquoi il nous a paru intéressant d'étudier le remplacement du cadmium des sites A par le bismuth, tout en gardant pour les sites B un ion tel que le titane à l'état + 4, dont l'aptitude à la covalence et par suite aux propriétés ferroélectriques, est la plus proche du niobium. Par action directe des oxydes Bi_2O_3 , CdO , Nb_2O_5 et TiO_2 à des températures comprises entre 900°C et 1250°C , nous avons isolé une solution cubique de type pyrochlore, $\text{Cd}_{2-x}\text{Bi}_x(\text{Nb}_{2-x}\text{Ti}_x)\text{O}_7$, dont le paramètre ne varie pratiquement pas en fonction de la composition. Les courbes d'évolution de la constante diélectrique en fonction de la température (Fig. 4d) caractérisées par un maximum de ε , mettent en évidence une transition paraélectrique-ferroélectrique, confirmée par l'existence de cycles d'hystérésis (Fig. 5b). Nous constatons que la température de Curie décroît très rapidement lorsque x augmente: la composition correspondant à $x = 0,2$ possède en effet une température de

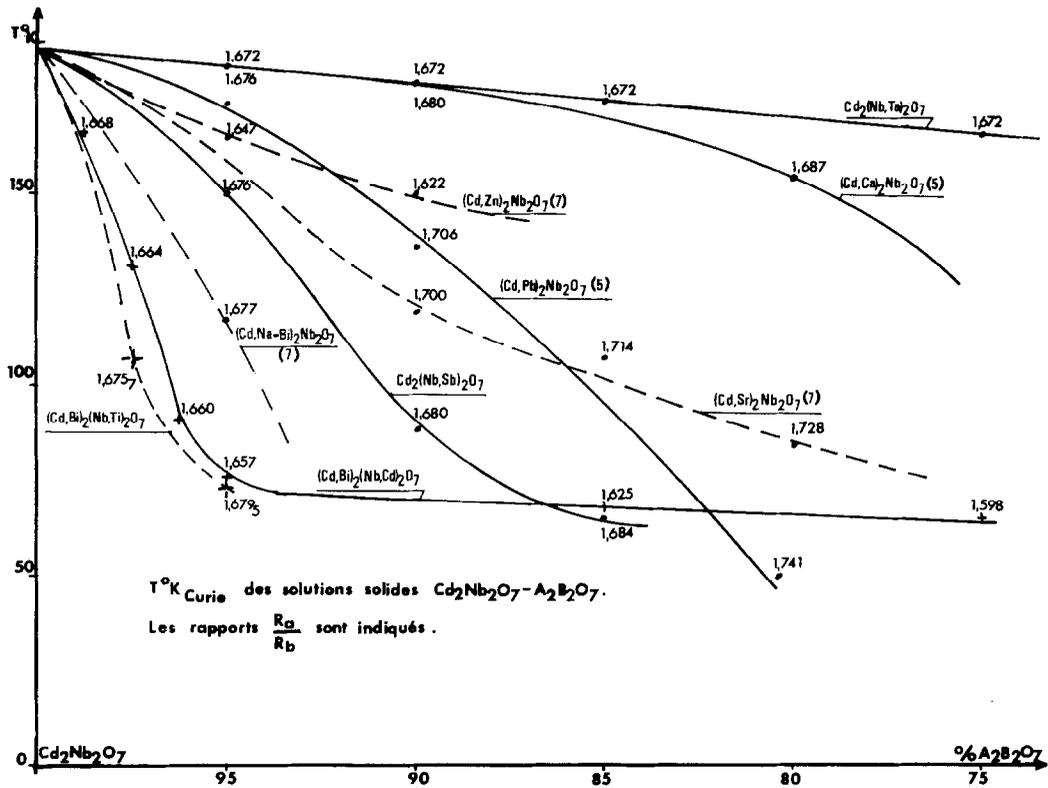


Fig. 6. Evolution de la température de Curie en fonction de la composition de différentes solutions solides des systèmes $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7 - \text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$.

Curie inférieure à $4,20^\circ\text{K}$. L'évolution de $1/\varepsilon$ en fonction de T montre que les anomalies caractéristiques de $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ ont disparu: la constante diélectrique suit au-delà de T_c la loi de Curie-Weiss; elle est en faveur d'une transition du second ordre.

Ces résultats montrent que le comportement ferroélectrique de la structure pyrochlore se distingue de celui des structures en couche de type Aurivillius, pour lesquelles Subbarao (11) met en évidence une croissance importante de la température de Curie au cours du remplacement du couple $\text{A}^{2+}/\text{B}^{5+}$ par le couple $\text{Bi}^{3+}/\text{Ti}^{4+}$. D'une façon générale, la présence d'un ion à doublet non engagé de polarisation électronique élevée, tel que le plomb ou le bismuth, ne semble pas entraîner pour les pyrochlores, contrairement aux autres types structuraux, une croissance de la température de Curie.

Discussion

A la différence des autres types structuraux, la structure pyrochlore $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$ ne fait pas apparaître un seul réseau hôte d'octaèdres BO_6 dans lequel seraient insérés les ions A . Les descriptions de Sleight (12) puis de Lucas et Pannetier (13) mettent en évidence deux sous-réseaux: un sous-réseau d'octaèdres BO_6 joints par les sommets, de formulation B_2O_6 , et un sous-réseau de tétraèdres A_4O joints par les sommets, de formulation A_2O . Ces observations posent donc le problème de l'importance du rôle joué par ces deux sous-réseaux dans l'évolution des propriétés ferroélectriques de ces phases.

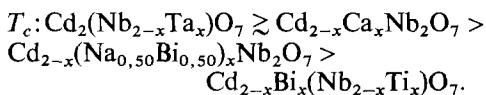
Pour déterminer l'influence relative des ions A et B , sur les propriétés ferroélectriques de ces composés, nous avons représenté sur la Fig. 6 l'évolution de la température de Curie en

fonction de la composition pour les solutions solides étudiées au laboratoire ainsi que les résultats obtenus pour d'autres solutions solides (1, 2).

Quelle que soit la substitution effectuée dans le pyrochlore $Cd_2Nb_2O_7$, nous observons toujours une diminution de la température de Curie lorsque le taux de substitution augmente.

Au vu de ces résultats, il semble que la polarisabilité électronique de l'ion A ait une contribution faible, sinon négligeable, dans les propriétés ferroélectriques des oxydes de type pyrochlore. Toutes les substitutions par les ions tels que le bismuth ou le plomb sont en effet accompagnées d'une diminution de la température de Curie contrairement à ce qui est attendu en supposant un effet prédominant de la polarisabilité électronique des ions A analogue à celui rencontré dans les oxydes de type pérovskite (8, 9) et de type Aurivillius (11).

Dans une étude récente des pyrochlores de lanthanides et de bismuth, Knop (14) montre que lorsque le rapport des rayons des ions R_A/R_B augmente, la symétrie des octaèdres BO_6 ($B = Ti, Sn$) augmente. Si une telle loi s'appliquait aux pyrochlores décrits ici, l'augmentation de R_A/R_B devrait apporter une contribution importante à la diminution de la température de Curie. Cette hypothèse est en accord avec la décroissance de T_c observée au cours du remplacement du cadmium par les ions de plus grande taille (Ca, Sr, Pb, Na-Bi) ou du niobium par un ion de taille plus faible (Sb^V), ou encore du couple Cd-Nb par le couple Bi-Ti. Elle est également compatible avec les évolutions relatives de quatre solutions solides pour lesquelles on observe à taux de substitution égal une diminution de T_c lorsque R_A/R_B augmente.



Ce modèle n'explique cependant pas les résultats observés pour les pyrochlores $Cd_{2-x}Bi_x(Nb_{2-x/3}Cd_{x/3})O_7$ et $Cd_2(Nb_{2-x}Sb_x)O_7$, pour lesquels on attendrait compte tenu du seul facteur R_A/R_B une température de Curie plus élevée. Ces observations viennent confirmer l'importance de la structure électronique de l'ion B dans la ferroélectricité de ces composés.

Les substitutions effectuées dans ces deux solutions solides correspondent en effet au remplacement de l'ion Nb^V caractérisé par des orbitales d^0 externes vacantes, par les ions Sb^V et Cd^{II} dont les orbitales d^{10} sont pleines. Des substitutions de l'ion B dans les pérovskites ABO_3 ($B = Ti^{IV}, Zr^{IV}, Nb^V$) par des ions tels que Sn^{IV} et Sb^V dont les orbitales d^{10} sont pleines conduisent également à une diminution de T_c et à une atténuation des propriétés ferroélectriques (8, 9). Récemment Goodenough et Kafalas (15) étudiant les oxydes $A^I B^V O_3$, mettent en évidence le comportement différent des ions Sb^V et Bi^V dont les orbitales d^{10} pleines ne peuvent participer à la formation de liaisons π , et des ions Ta^V et Nb^V dont les orbitales d^0 vides permettent une forte contribution à la liaison π . Il est possible que l'aptitude d'un ion B à la formation de liaison π ait un rôle important dans les propriétés ferroélectriques des oxydes ternaires de ce type.

Si on ne tenait compte que du rapport R_A/R_B et de la structure électronique de l'ion B , les pyrochlores $Cd_{2-x}Pb_xNb_2O_7$ et $Cd_{2-x}Sr_xNb_2O_7$ devraient dans ces conditions présenter des températures de Curie inférieures à celles observées. Un troisième facteur peut alors être envisagé en accord avec les interprétations proposées par Lucas (16) dans le cas des pyrochlores de type $Cd_2Nb_2O_6S$: il est en effet probable que la taille très élevée des ions A entraîne une distorsion du sous-réseau A_2O , de telle sorte que le centre des charges des deux sous-réseau ne coïncident plus, provoquant ainsi l'apparition de dipôles. Ce dernier facteur jouant en sens inverse du rapport R_A/R_B expliquerait les températures de Curie relativement plus élevées des pyrochlores au plomb et au strontium.

Il est certain que l'influence d'autres facteurs ne peut être écartée. La diminution de T_c observée au cours du remplacement du niobium par le tantale, s'explique par le caractère plus ionique de Ta^V . Le volume de la maille peut avoir une contribution notable dans l'évolution de T_c ; les températures de Curie des pyrochlores $Cd_{2-x}Bi_x(Nb_{2-x/3}Cd_{x/3})O_7$ inférieures à celles des pyrochlores $Cd_2(Nb_{2-x}Sb_x)O_7$ sont en accord avec le volume de la maille des premiers très supérieur à celui des seconds pour un même taux de

substitution. De la même façon, l'augmentation du volume de la maille des pyrochlores $\text{Cd}_{2-x}\text{Pb}_x\text{Nb}_2\text{O}_7$ et $\text{Cd}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Nb}_2\text{O}_7$, peut également intervenir dans le même sens que le rapport R_A/R_B et s'opposer à l'influence de la déformation du sous-réseau $A_2\text{O}$, empêchant ainsi une élévation importante de T_c . Enfin, la notion de taille critique des ions B , proposée par Goodenough et Kafalas (15) pour rendre compte des propriétés ferroélectriques des pérovskites ABO_3 est également en accord avec les températures de Curie plus faibles et l'atténuation des propriétés ferroélectriques observées pour les pyrochlores $\text{Cd}_{2-x}\text{Bi}_x(\text{Nb}_{2-x/3}\text{Cd}_{x/3})\text{O}_7$, dans lesquels l'ion cadmium de grande taille occupe partiellement les sites octaédriques.

L'absence de solution solide dans les systèmes $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ –“ $\text{Zn}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ ” et $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ – $\text{Mg}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ ne permet pas d'avancer une interprétation de l'évolution des propriétés ferroélectriques observées par Isupov et Khomutetski (2).

En conclusion, il semble que si la polarisabilité électronique des ions A intervient peu dans les propriétés ferroélectriques des pyrochlores $A_2B_2\text{O}_7$ que nous avons étudiés, en revanche, trois facteurs peuvent être retenus principalement.

(i) *La structure électronique des ions B.* L'effet ferroélectrique est plus prononcé, et par suite, la température de Curie plus élevée si l'ion B possède des orbitales d^0 externes vides et une plus grande tendance à la covalence.

(ii) *Le rapport de taille des ions A et B.* La contribution à l'élévation de la température de Curie semble d'autant plus importante que le rapport R_A/R_B est plus faible.

(iii) *La taille des ions A.* La contribution à l'élévation de T_c sera d'autant plus grande que l'ion A sera de plus grande taille, entraînant une déformation du sous-réseau $A_2\text{O}$.

Bibliographie

1. F. JONA, G. SHIRANE, ET R. PEPINSKY, *Phys. Rev.* **98**, 903 (1955).
2. V. A. ISUPOV ET O. K. KHOMUTETSKI, *Zhur. Tehk. Fiz.* **27**, 2704 (1956).
3. G. DESCARDIN, G. JEANNE, ET B. RAVEAU, *C.R. Acad. Sci.* **276C**, 851 (1973).
4. G. JEANNE, G. DESGARDIN, ET B. RAVEAU, *Mat. Res. Bull.*, **9**, 1321 (1974).
5. C. B. SAWYER ET C. H. TOWER, *Phys. Rev.* **35**, 269 (1930).
6. J. K. HULM, *Phys. Rev.* **92**, 504 (1953).
7. G. I. GOLOVSHCHIKOVA, V. A. ISUPOV, ET I. E. MYL'NIKOVA, *Fiz. Tverdogo Tela* **13**, 2349 (1971).
8. YU N. VENEVSTEV, *Izv. Akad. Nauk SSSR Ser. Fiz.* **33**, 1125 (1969).
9. D. G. DEMUROV, YU N. VENEVSTEV, ET G. S. ZHDANOV, *Soviet Phys. Crystallography* **16**, 297 (1971).
10. G. I. GOLOVSHCHIKOVA, V. A. ISUPOV, A. G. TUTOV, I. E. MYL'NIKOVA, P. A. NIKITINA, ET O. I. TULINOVA, *Soviet Phys. Solid State* **14**, 2539 (1973).
11. E. C. SUBBARAO, *J. Phys. Chem. Solids* **23**, 665 (1962).
12. A. W. SLEIGHT, *Inorg. Chem.* **7**, 1704 (1968).
13. J. PANNETIER ET J. LUCAS, *Mat. Res. Bull.* **5**, 797 (1970).
14. O. KNOP, F. BRISSE, ET L. CASTELLIZ, *Can. J. Chem.* **47**, 971 (1969).
15. J. B. GOODENOUGH ET J. A. KAFALAS, *J. Solid State Chem.* **6**, 493 (1973).
16. D. BERNARD, S. LE MONTAGNER, J. PANNETIER, ET J. LUCAS, *Mat. Res. Bull.* **6**, 75 (1971).