



**HAL**  
open science

## Propriétés ferroélastiques et ferroélectriques de quelques nouvelles phases de structure "bronzes de tungstène quadratiques" contenant l'argent monovalent

Annie Simon, Paul Hagenmuller, Jean Ravez, Jean Thoret, William Freundlich

### ► To cite this version:

Annie Simon, Paul Hagenmuller, Jean Ravez, Jean Thoret, William Freundlich. Propriétés ferroélastiques et ferroélectriques de quelques nouvelles phases de structure "bronzes de tungstène quadratiques" contenant l'argent monovalent. *Nouveau Journal de Chimie*, 1978, 2, pp.229-232. hal-00132857

**HAL Id: hal-00132857**

**<https://hal.science/hal-00132857>**

Submitted on 30 Aug 2022

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

PROPRIÉTÉS FERROÉLASTIQUES ET FERROÉLECTRIQUES  
DE QUELQUES NOUVELLES PHASES DE STRUCTURE  
« BRONZES DE TUNGSTÈNE QUADRATIQUES » CONTENANT L'ARGENT MONOVALENT

Annie Simon <sup>a</sup>, Jean Ravez <sup>a</sup>, Paul Hagenmuller <sup>a</sup>  
Jean Thoret <sup>b</sup> et William Freundlich <sup>b</sup>

<sup>a</sup> Laboratoire de Chimie du Solide du C.N.R.S., Université de Bordeaux-I,  
351, cours de la Libération, 33405 Talence Cedex (France).

<sup>b</sup> Laboratoire de Chimie minérale, Université Pierre-et-Marie-Curie,  
4, place Jussieu, 75230 Paris (France).

ABSTRACT. — The insertion of Ag<sup>+</sup> ions in the TKWB type lattice allows to isolate six new compounds: Sr<sub>2</sub>AgNb<sub>5</sub>O<sub>15</sub>, Sr<sub>2</sub>AgTa<sub>5</sub>O<sub>15</sub>, Ba<sub>2</sub>AgNb<sub>5</sub>O<sub>15</sub>, Ba<sub>2</sub>AgTa<sub>5</sub>O<sub>15</sub>, Pb<sub>2</sub>AgNb<sub>5</sub>O<sub>15</sub> et Pb<sub>2</sub>AgTa<sub>5</sub>O<sub>15</sub>. All show ferroelastic-ferroelectric properties, but they are coupled only for Pb<sub>2</sub>AgNb<sub>5</sub>O<sub>15</sub> and Pb<sub>2</sub>AgTa<sub>5</sub>O<sub>15</sub>. Applications as optical windows or memories may be expected in the case of Pb<sub>2</sub>AgTa<sub>5</sub>O<sub>15</sub>.

Au cours des dernières années, les phases de structure « bronzes oxygénés de tungstène quadratiques » ont donné lieu à de nombreuses études dans le domaine de la ferroélectricité <sup>1-10</sup>. La grande stabilité du réseau cristallin avait permis d'insérer des ions de nature et de taille très variées (ions alcalins, alcalino-terreux, terre rare, Tl<sup>+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, Bi<sup>3+</sup>) <sup>6</sup>.

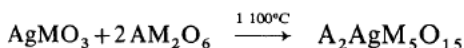
Nous nous sommes proposés ici la préparation et l'étude de phases de ce type contenant des ions Ag<sup>+</sup>. Notre choix s'est porté en premier lieu sur les composés de formule A<sub>2</sub>AgM<sub>5</sub>O<sub>15</sub> (A = Ca, Sr, Ba, Pb; M = Nb, Ta) pour lesquels on pouvait prévoir le remplissage des gros sites de coordinences 15 et 12 <sup>6, 11</sup>. Un seul cristal oxygéné de structure TKWB et contenant des ions Ag<sup>+</sup> avait été synthétisé et étudié antérieurement, il présentait toutefois une formule particulière : Ba<sub>2</sub>Ag<sub>0,5</sub>Nb<sub>5,1</sub>O<sub>15</sub> <sup>12</sup>.

Étude cristallographique

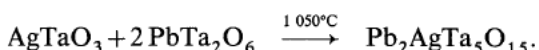
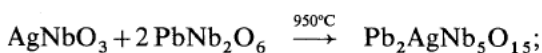
Les niobates et tantalates alcalino-terreux et de plomb AM<sub>2</sub>O<sub>6</sub> (A = Ca, Sr, Ba, Pb; M = Nb, Ta) ont été préparés par action de M<sub>2</sub>O<sub>5</sub> sur les carbonates ACO<sub>3</sub> ou sur PbO, à 1 200 et 950°C respectivement.

Les niobates et tantalates d'argent ont été obtenus par action du sulfate d'argent sur M<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, respectivement à 1 000°C (24 heures) et 880°C (100 heures) <sup>13, 14</sup>.

Les composés A<sub>2</sub>AgM<sub>5</sub>O<sub>15</sub> sont alors synthétisés par interaction de AgMO<sub>3</sub> et de AM<sub>2</sub>O<sub>6</sub> :



(A = Ca, Sr, Ba; M = Nb, Ta);



Six nouveaux composés de type bronze ont ainsi été obtenus : Sr<sub>2</sub>AgNb<sub>5</sub>O<sub>15</sub>, Sr<sub>2</sub>AgTa<sub>5</sub>O<sub>15</sub>, Ba<sub>2</sub>AgNb<sub>5</sub>O<sub>15</sub>, Ba<sub>2</sub>AgTa<sub>5</sub>O<sub>15</sub>, Pb<sub>2</sub>AgNb<sub>5</sub>O<sub>15</sub>, Pb<sub>2</sub>AgTa<sub>5</sub>O<sub>15</sub>.

Les compositions « Ca<sub>2</sub>AgM<sub>5</sub>O<sub>15</sub> » ne conduisent pas à des phases de type bronze, même au voisinage des températures de fusion. L'explication en est sans nul doute le fait que la faible taille des ions Ca<sup>2+</sup> (r<sub>Ca<sup>2+</sup></sub> = 1,00 Å) ne permet pas d'assurer la cohésion du réseau cristallin <sup>15</sup>.

Les six spectres de diffraction X ont été indexés dans le système orthorhombique avec les paramètres qui figurent au tableau I.

Tableau I. Paramètres cristallins.

	a <sub>0</sub> (Å)	b <sub>0</sub> (Å)	c <sub>0</sub> (Å)
Sr <sub>2</sub> AgNb <sub>5</sub> O <sub>15</sub>	17,45 ± 0,01	17,54 ± 0,01	7,756 ± 0,004
Sr <sub>2</sub> AgTa <sub>5</sub> O <sub>15</sub>	17,52 ± 0,02	17,61 ± 0,02	7,732 ± 0,004
Ba <sub>2</sub> AgNb <sub>5</sub> O <sub>15</sub>	17,53 ± 0,01	17,56 ± 0,01	7,892 ± 0,004
Ba <sub>2</sub> AgTa <sub>5</sub> O <sub>15</sub>	17,68 ± 0,02	17,71 ± 0,02	7,834 ± 0,004
Pb <sub>2</sub> AgNb <sub>5</sub> O <sub>15</sub>	17,65 ± 0,01	17,84 ± 0,01	7,748 ± 0,004
Pb <sub>2</sub> AgTa <sub>5</sub> O <sub>15</sub>	17,66 ± 0,01	17,67 ± 0,01	7,740 ± 0,004

Étude diélectrique

Les échantillons utilisés se présentent sous forme de pastilles de 13 mm de diamètre et de 1 à 2 mm d'épaisseur, frittées à l'air à 1 100°C pour les composés alcalino-terreux et à 1 050°C pour ceux du plomb; les spectres X des échantillons sont identiques avant et après frittage. La compacité des céramiques varie de 0,85 à 0,90.

Des mesures diélectriques ont été réalisées à la fréquence de 1 kHz et pour des températures comprises entre 90 et 900 K.

Dans la gamme de température envisagée, tous les niobates ainsi que  $\text{Pb}_2\text{AgTa}_5\text{O}_{15}$  comportent une transition ferroélectrique-paraélectrique (fort maximum de la constante diélectrique associé à la disparition du cycle d'hystérésis à la température de transition).

Pour les tantalates  $\text{Sr}_2\text{AgTa}_5\text{O}_{15}$  et  $\text{Ba}_2\text{AgTa}_5\text{O}_{15}$ , l'accroissement de  $\epsilon_r'$  lorsque la température décroît implique que la transition se produit à une température inférieure à 90 K. Par ailleurs, divers autres maximums interviennent dans l'évolution thermique de la permittivité dans les régions ferroélectriques ou paraélectriques. Nous verrons plus loin quelle est leur origine.

Le tableau II donne les températures de Curie. Les valeurs correspondantes diminuent lorsqu'on remplace le niobium par le tantal, résultat lié à l'affaiblissement du degré de covalence des liaisons M-O<sup>6</sup>.

Tableau II.

	$T_c$ (K)	$\alpha = \frac{\sqrt{5} c_0}{\sqrt{a_0 b_0}}$
$\text{Sr}_2\text{AgNb}_5\text{O}_{15}$	$555 \pm 10$	0,991
$\text{Sr}_2\text{AgTa}_5\text{O}_{15}$	< 90	0,984
$\text{Ba}_2\text{AgNb}_5\text{O}_{15}$	$515 \pm 10$	1,006
$\text{Ba}_2\text{AgTa}_5\text{O}_{15}$	< 90	0,990
$\text{Pb}_2\text{AgNb}_5\text{O}_{15}$	$700 \pm 10$	0,976
$\text{Pb}_2\text{AgTa}_5\text{O}_{15}$	$315 \pm 5$	0,979

Les niobates alcalino-terreux et d'argent comportent un axe polaire selon la direction [001]. La polarisation s'oriente suivant l'axe [010] pour les composés du plomb<sup>6</sup>. L'évolution de la valeur de  $\alpha = \sqrt{5}(c_0/\sqrt{a_0 b_0})$  est en bon accord avec les études de E. A. Giess *et al.* qui relie  $\alpha$  à la distorsion de l'octaèdre : les valeurs les plus faibles provenant d'une contraction de l'octaèdre selon Oz sont celles obtenues pour les composés du plomb pour lesquels l'allongement s'effectue selon [010] (tableau II)<sup>16</sup>.

La phase  $\text{Pb}_2\text{AgTa}_5\text{O}_{15}$  est à notre connaissance le seul tantalate de structure TKWB et de formulation  $\text{A}_2\text{BTa}_5\text{O}_{15}$  qui possède une température de Curie supérieure à 300 K.

#### Étude du couplage ferroélastique-ferroélectrique

Les transitions de phases avec changement de système cristallin sont de type ferroélastique-paraélastique<sup>8</sup>. Nous avons récemment montré que la phase de plus haute température des composés de type bronze présentait toujours la symétrie quadratique  $4/mmm$ <sup>17</sup>. Ainsi l'apparition d'une distorsion orthorhombique entraîne-t-elle la présence de propriétés ferroélastiques, qui peuvent par ailleurs coexister avec des propriétés ferroélectriques. Lorsque les éléments

insérés sont des alcalins ou des alcalino-terreux, les propriétés ferroélastiques-ferroélectriques sont découplées; le couplage devient partiel dans le cas du plomb<sup>7-9</sup>.

#### LES PHASES $\text{A}_2\text{AgM}_5\text{O}_{15}$ (A = Sr, Ba; M = Nb, Ta)

Les niobates alcalino-terreux et d'argent comportent des propriétés ferroélastiques en raison de la distorsion orthorhombique qui apparaît à 300 K (tableau I). La valeur de la déformation spontanée [ $e_s = (b_0 - a_0)/(b_0 + a_0)$ ] du niobate de strontium et d'argent est nettement supérieure à celles des phases homologues contenant des éléments alcalins (tableau III)<sup>16</sup>.

Tableau III. — Déformations spontanées à 300 K.

	$e_s = \frac{b_0 - a_0}{b_0 + a_0}$
$\text{Sr}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$	$11.10^{-4}$ <sup>16</sup>
$\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$	$6.10^{-4}$
$\text{Sr}_2\text{AgNb}_5\text{O}_{15}$	$26.10^{-4}$
$\text{Ba}_2\text{AgNb}_5\text{O}_{15}$	$9.10^{-4}$
$\text{Pb}_2\text{AgNb}_5\text{O}_{15}$	$54.10^{-4}$
$\text{Sr}_2\text{AgTa}_5\text{O}_{15}$	$26.10^{-4}$
$\text{Ba}_2\text{AgTa}_5\text{O}_{15}$	$8.10^{-4}$
$\text{Pb}_2\text{AgTa}_5\text{O}_{15}$	$10^{-4}$

L'évolution thermique de  $\epsilon_r'$  laisse apparaître trois maximums pour  $\text{Sr}_2\text{AgNb}_5\text{O}_{15}$  et  $\text{Ba}_2\text{AgNb}_5\text{O}_{15}$ . La figure 1 donne l'évolution observée pour ce dernier. Si le pic de haute température correspond à la transition ferroélectrique-paraélectrique, ceux de plus basse température proviennent par analogie avec  $\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ , vraisemblablement de transitions de phases dans le domaine ferroélectrique ( $4mm \rightarrow mm2 \rightarrow 4mm \rightarrow 4/mmm$ )<sup>10</sup>.

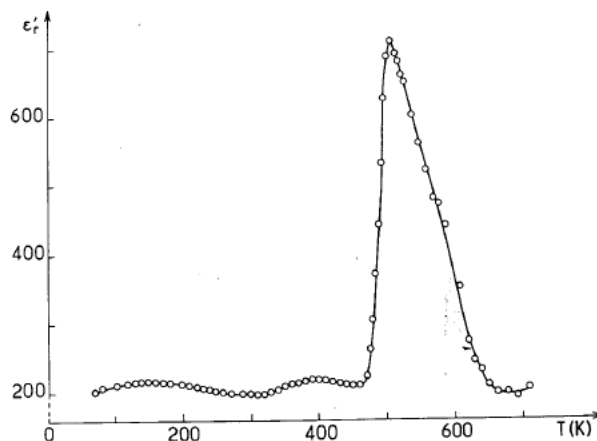


Figure 1. — Évolution thermique de  $\epsilon_r'$  pour  $\text{Ba}_2\text{AgNb}_5\text{O}_{15}$ .

Les composés paraélectriques  $\text{Sr}_2\text{AgTa}_5\text{O}_{15}$  et  $\text{Ba}_2\text{AgTa}_5\text{O}_{15}$  comportent également des propriétés ferroélastiques (tableau I). La valeur de la déformation spontanée à 300 K observée pour  $\text{Sr}_2\text{AgTa}_5\text{O}_{15}$  est importante également (tableau III). La disparition de la distorsion orthorhombique de cette phase ( $mmm \rightarrow 4/mmm$ ), observée à 750 K lors de l'étude de la variation thermique des paramètres, coïncide avec l'apparition d'un faible maximum de  $\epsilon_r'$ <sup>17</sup>.

#### LES PHASES $\text{Pb}_2\text{AgNb}_5\text{O}_{15}$ ET $\text{Pb}_2\text{AgTa}_5\text{O}_{15}$

Contrairement à ce qui avait été observé pour les composés alcalins et alcalino-terreux, la disparition de la distorsion orthorhombique correspond ici également à la perte de propriétés ferroélectriques ( $mm2 \rightarrow 4/mmm$ ). La figure 2 montre à titre d'exemple l'évolution thermique des paramètres, de  $e_s$  et de  $\epsilon_r'$  pour  $\text{Pb}_2\text{AgNb}_5\text{O}_{15}$ . Les valeurs de  $e_s$  à 300 K sont données au tableau III.

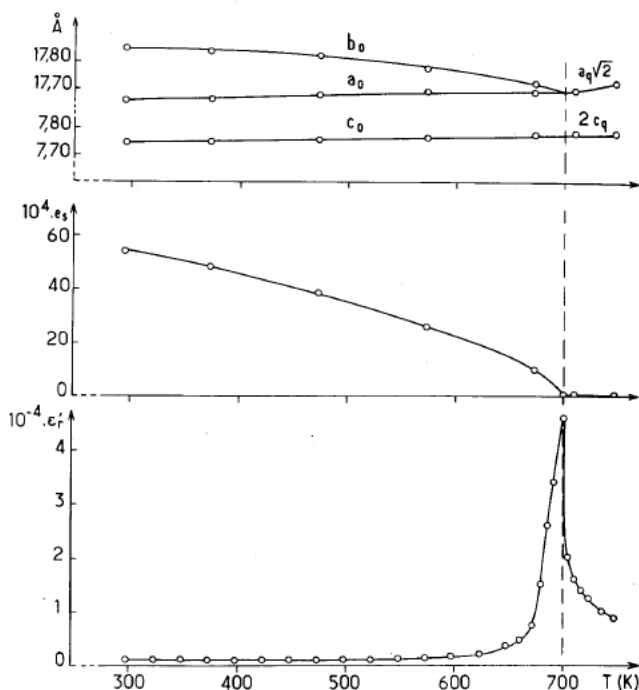


Figure 2. — Évolution thermique des paramètres, de  $e_s$  et de  $\epsilon_r'$  pour  $\text{Pb}_2\text{AgNb}_5\text{O}_{15}$ .

Les deux phases  $\text{Pb}_2\text{AgNb}_5\text{O}_{15}$  et  $\text{Pb}_2\text{AgTa}_5\text{O}_{15}$  possèdent donc des propriétés ferroélastiques-ferroélectriques couplées. L'importance du champ de couplage est fonction de la déformation spontanée à 300 K et de la température de Curie<sup>9</sup>.

#### LE SYSTÈME $\text{Pb}_2\text{AgNb}_5\text{O}_{15}$ - $\text{Pb}_2\text{AgTa}_5\text{O}_{15}$

L'utilité de moduler  $e_s$  et  $T_C$  pour contrôler la valeur du champ de couplage nous a conduits à étudier l'évolution de ces propriétés au sein du système  $\text{Pb}_2\text{AgNb}_5\text{O}_{15}$ - $\text{Pb}_2\text{AgTa}_5\text{O}_{15}$ . Une solution solide continue de type bronze apparaît. La figure 3 montre que la substitution tantale-niobium entraîne simultanément une chute de la déformation spontanée et de la température de Curie.

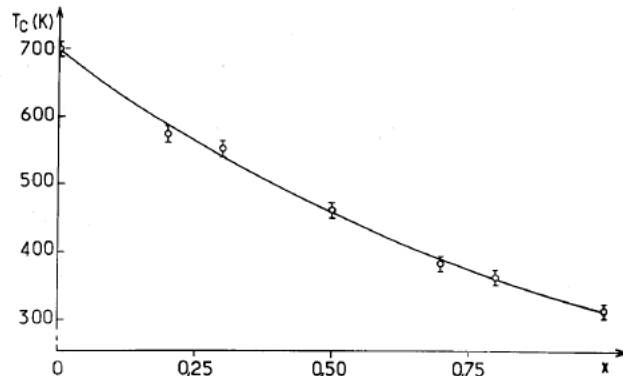
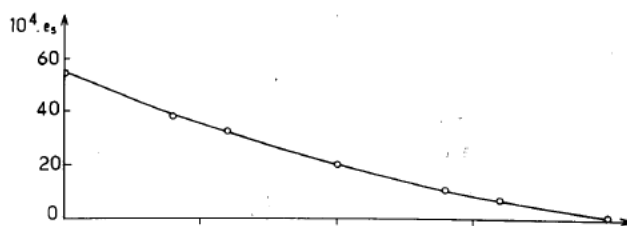
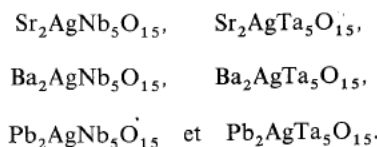


Figure 3. — Variations de  $e_s$  à 300 K et de  $T_C$  en fonction de la composition pour la solution solide  $\text{Pb}_2\text{Ag}(\text{Nb}_{1-x}\text{Ta}_x)_5\text{O}_{15}$ .

L'emploi de matériaux ferroélastiques-ferroélectriques couplés nécessite un champ de couplage relativement faible. La phase  $\text{Pb}_2\text{AgTa}_5\text{O}_{15}$  présente un intérêt certain en raison de la valeur très faible de  $e_s$  à 300 K ( $e_s \approx 10^{-4}$ ), conséquence d'une température de Curie qui n'est que très légèrement supérieure à l'ambiante ( $T_C = 315$  K).

#### Conclusions

Six nouveaux composés de type bronze et contenant l'argent monovalent ont été synthétisés :



Ils possèdent des propriétés ferroélastiques-ferroélectriques qui sont couplées dans le cas des composés du plomb. Le tantalate  $\text{Pb}_2\text{AgTa}_5\text{O}_{15}$  présente un intérêt potentiel en vue d'applications comme portes ou mémoires optiques en raison de la valeur très faible de sa déformation spontanée à 300 K<sup>19</sup>.

#### RÉFÉRENCES

- 1 G. Goodman, *J. Amer. Ceram. Soc.*, **36**, 368 (1953).
- 2 M. H. Francombe et B. Lewis, *Acta Crystallogr.*, **11**, 696 (1958).
- 3 E. A. Giess, G. Burns, D. F. O'Kane et A. W. Smith, *Appl. Phys. Letters*, **11**, 233 (1967).
- 4 J. E. Geusic, H. J. Levinstein, J. J. Rubin, S. Singh et L. G. von Uiter, *Appl. Phys. Letters*, **11**, 269 (1967).
- 5 J. Ravez et J. P. Budin, *C. R. Acad. Sc.*, Paris, sér. C, **274**, 635 (1972).
- 6 J. Ravez, A. Perron-Simon et P. Hagenmuller, *Ann. Chim.*, **1**, 3, 251 (1976).
- 7 S. C. Abrahams, *Mat. Res. Bull.*, **6**, 881 (1971).

- <sup>8</sup> J. C. Toledano, *Ann. Télécomm.*, **29**, 249 (1974).
- <sup>9</sup> J. Ravez, B. Elouadi, J. P. Chaminade, A. Levasseur et P. Hagenmuller, *Ferroelectrics*, **15**, 155 (1977).
- <sup>10</sup> J. Schneck, J. Primot, R. von der Mühl et J. Ravez, *Solid State Commun.*, **21**, 57 (1977).
- <sup>11</sup> A. Magneli, *Arkiv. Kemi.*, **24**, 213 (1949).
- <sup>12</sup> T. Sugai et M. Wada, *Japan J. Appl. Phys.*, **13**, 1291 (1974).
- <sup>13</sup> H. Brusset, H. Gillier-Pandraud et J. P. Belle, *Bull. Soc. chim. Fr.*, **7**, 2276 (1967).
- <sup>14</sup> H. Brusset, J. P. Martin et G. Ianson, *Bull. Soc. chim. Fr.*, **4**, 1323 (1968).
- <sup>15</sup> R. D. Shannon et C. T. Prewitt, *Acta Crystallogr.*, **25**, 925 (1969).
- <sup>16</sup> E. A. Giess, B. A. Scott, G. Burns, D. F. O'Kane et A. Segmuller, *J. Amer. Ceram. Soc.*, **52**, 276 (1969).
- <sup>17</sup> J. Ravez et P. Hagenmuller, *Mat. Res. Bull.*, **12**, 769 (1977).
- <sup>18</sup> J. Ravez et B. Elouadi, *Mat. Res. Bull.*, **10**, 1249 (1975).
- <sup>19</sup> Les auteurs souhaitent remercier J. P. Chaminade (L.C.S.-C.N.R.S.) avec lequel ils ont eu de fructueuses discussions.