

Etude Comparative des Propriétés Cristallographiques, Diélectriques et d'Optique Non Linéaire des Phases $ABCNb_5O_{15}$ ($A = Ca, Sr, Ba$, $B = Ca, Sr, Ba$, $C = Na, K$) de Type "Bronzes Oxygénés de Tungstène Quadratiques"

JEAN RAVEZ, JEAN-PIERRE BUDIN, ET PAUL HAGENMULLER

Service de Chimie Minérale Structurale de L'Université de Bordeaux I, associé au C.N.R.S., 351 Cours de la Libération, 33, Talence, France et Centre de Recherches de la Compagnie Générale d'Electricité, 91, Marcoussis, France

Received January 18, 1972

The crystallographic, dielectric and nonlinear optic properties of the $ABCNb_5O_{15}$ phases ($A = Ca, Sr, Ba$; $B = Ca, Sr, Ba$; $C = Na, K$) are compared. Nine alkali-alkaline earth niobates, of which three are new, with tetragonal bronze-like structure, have been isolated; symmetry and parameters are determined. All are ferroelectric, the Curie temperatures are measured. Four phases have been shown to be potentially good materials for the harmonic generation of 0.53μ radiation. The optical yield increases with rising Curie temperature.

Le niobate de baryum et de sodium $Ba_2NaNb_5O_{15}$ appelé communément "banana" est un composé ferroélectrique qui donne lieu à des applications en optique non linéaire et en électrooptique, en particulier pour la génération de la deuxième harmonique à 0.53μ à partir de 1.06μ (1-9).

$Ba_2NaNb_5O_{15}$ possède une structure "bronze oxygénés de tungstène" de type Magnéli; à température ambiante il cristallise avec la symétrie orthorhombique et devient quadratique au-dessus de $260^\circ C$ (10). La Fig. 1 représente la projection sur le plan xOy des mailles orthorhombiques et quadratiques. Le passage de l'une à l'autre s'effectue au moyen des transformations:

$$a_{\text{orth.}} \# \sqrt{2}a_{\text{quadr.}}$$

$$b_{\text{orth.}} \# \sqrt{2}a_{\text{quadr.}}$$

$$c_{\text{orth.}} \# 2c_{\text{quadr.}}$$

Les ions Ba^{2+} et Na^+ occupent respectivement les sites A_1 dans les tunnels à section pentagonale et A_2 dans ceux à section carrée, les sites C sont vides (Fig. 1).

Un certain nombre de nouvelles phases de type $Ba_2NaNb_5O_{15}$ ont été récemment isolées:

$Sr_2NaNb_5O_{15}$; $BaSrNaNb_5O_{15}$; $Sr_2KNb_5O_{15}$; $Ba_2KNb_5O_{15}$; et $BaSrKNb_5O_{15}$ (11-18). Leurs propriétés cristallographiques et diélectriques ont été déterminées.

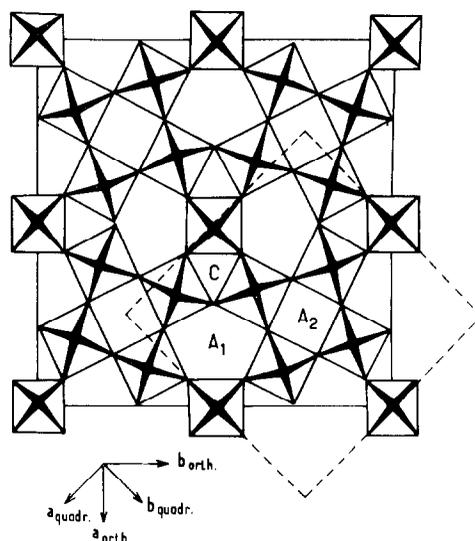


FIG. 1. Projection sur le plan xOy , du réseau des octaèdres NbO_6 des mailles orthorhombique et quadratique de $Ba_2NaNb_5O_{15}$.

Nous nous sommes proposés de réaliser une étude comparative des phases $ABCNb_5O_{15}$ ($A = Ca, Sr, Ba$; $B = Ca, Sr, Ba$; $C = Na, K$) afin de préciser l'influence des diverses substitutions sur leurs propriétés cristallographiques, diélectriques et d'optique non linéaire.

Les réactions de préparation ont été effectuées en creuset de platine à 1250°C pendant 15 hr à partir des niobates alcalins et alcalino-terreux. Des recuits de 24 hr sont réalisés après broyage à la même température. Toutes les chauffes sont suivies de refroidissements lents afin d'obtenir les variétés stables à température ambiante. Les niobates $NaNbO_3$, $KNbO_3$, $CaNb_2O_6$, $SrNb_2O_6$ et $BaNb_2O_6$ sont obtenus à partir de Nb_2O_5 et des carbonates alcalins ou alcalino-terreux à des températures respectivement égales à 900 et 1100°C.

1. Etude Cristallographique

Une étude radiocristallographique a permis de mettre en évidence neuf phases du type "bronzes

de tungstène" précédent: $Sr_2NaNb_5O_{15}$; $Ba_2NaNb_5O_{15}$; $BaSrNaNb_5O_{15}$; $Sr_2KNb_5O_{15}$; $Ba_2KNb_5O_{15}$; $BaSrKNb_5O_{15}$; $BaCaNaNb_5O_{15}$; $SrCaKNb_5O_{15}$; et $BaCaKNb_5O_{15}$. Les trois dernières sont nouvelles: à notre connaissance aucune phase de ce type contenant du calcium n'avait été obtenue jusqu'ici. Nous constatons que les compositions ($Ca_2NaNb_5O_{15}$), ($SrCaNaNb_5O_{15}$) et ($Ca_2KNb_5O_{15}$) ne conduisent pas à des phases de type "banana" même au voisinage des températures de fusion. L'explication résulte sans nul doute du fait que, si les ions Ca^{2+} et Na^{2+} se placent bien dans les sites A_2 , ils ne peuvent assurer la cohésion du réseau cristallin lorsqu'ils occupent la moitié des sites A_1 à cause de leur petite taille ($r_{Ca^{2+}} = 1.00 \text{ \AA}$, $r_{Na^{2+}} = 1.02 \text{ \AA}$) (19), sauf dans le cas de $BaCaNaNb_5O_{15}$ où soit Ca^{2+} soit Na^{2+} partage les sites A_1 avec Ba^{2+} , la forte taille de ce dernier ($r_{Ba^{2+}} = 1.36 \text{ \AA}$) assurant de toute manière la stabilité de la structure (19).

Les phases obtenues cristallisent à 20°C soit avec la symétrie quadratique ($P4bm$), soit avec la symétrie orthorhombique ($Cmm2$) (15). Par

TABLEAU I
SYMÉTRIE ET PARAMÈTRES DES MAILLES ÉLÉMENTAIRES DES PHASES $ABCNb_5O_{15}$ à 20°C

Système	Système (auteurs antérieurs)	Paramètres de la maille quadratique (Å)	Paramètres (auteurs antérieurs) (Å)
$Sr_2NaNb_5O_{15}$	Orthorhombique (7)	$a = 12.347 \pm 0.006^a$ $c = 3.895 \pm 0.002$	$a \simeq b \simeq 17.4$; $c = 3.90$ (7) $a = 17.45$; $b = 17.49$; $c = 3.892$ (18) $a = 12.37$; $c = 3.89$ (16)
$Ba_2NaNb_5O_{15}$	Orthorhombique (15)	$a = 12.465 \pm 0.006$ $c = 3.995 \pm 0.002^a$	$a = 17.626$; $b = 17.592$; $c = 3.995$ (15) $a = 17.59$; $b = 17.61$; $c = 7.982$ (18) $a = 12.42$; $c = 3.98$ (16)
$BaSrNaNb_5O_{15}$	Quadratique (15)	$a = 12.443 \pm 0.006$ $c = 3.945 \pm 0.003$	
$Sr_2KNb_5O_{15}$	Quadratique (16)	$a = 12.470 \pm 0.006$ $c = 3.937 \pm 0.002$	$a = 12.42$; $c = 3.92$ (16) $a = 12.47$; $c = 3.942$ (18)
$Ba_2KNb_5O_{15}$	Quadratique (5) (18)	$a = 12.540 \pm 0.005$ $c = 4.019 \pm 0.002$	$a = 12.55$; $c = 4.019$ (5) $a = 12.54$; $c = 3.94$ (16) $a = 12.55$; $c = 4.020$ (18)
$BaSrKNb_5O_{15}$	Quadratique (18)	$a = 12.520 \pm 0.006$ $c = 3.975 \pm 0.003$	$a = 12.51$; $c = 3.984$ (18)
$BaCaNaNb_5O_{15}$	Orthorhombique	$a = 12.421 \pm 0.005^a$ $c = 3.920 \pm 0.003$	
$SrCaKNb_5O_{15}$	Orthorhombique	$a = 12.389 \pm 0.006^a$ $c = 3.917 \pm 0.003$	
$BaCaKNb_5O_{15}$	Quadratique	$a = 12.442 \pm 0.006$ $c = 3.954 \pm 0.003$	

^a Paramètres des mailles quadratiques correspondantes.

suite de la très grande ressemblance des spectres de poudre des phases quadratiques et orthorhombiques, la détermination de la symétrie ne peut être effectuée ni sur diffractomètre à compteurs, ni sur spectre Debye-Scherrer, ni même sur spectre de Guinier. Cette détermination ne peut être réalisée qu'à partir d'un monocristal.

Nous avons préparé des monocristaux de $Ba_2NaNb_5O_{15}$ et des trois phases contenant du calcium par refroidissement lent après fusion. Les résultats obtenus, ainsi que les paramètres calculés dans le cas des mailles quadratiques, sont reportés au tableau I, où figurent également les résultats des auteurs antérieurs.

—Les phases $BaCaNaNb_5O_{15}$, $SrCaKNb_5O_{15}$, cristallisent comme $Ba_2NaNb_5O_{15}$ avec la symétrie orthorhombique à température ambiante; nous avons en particulier observé dans tous ces cas des strates intermédiaires de faible intensité sur les diagrammes de Bragg réalisés dans la direction Oz , strates impliquant:

$$c_{\text{orth.}} \neq 2c_{\text{quadr.}}$$

Nous levons ainsi un doute dans la mesure où les auteurs n'étaient pas toujours d'accord en ce qui concerne le doublement du paramètre c lors du passage de la maille quadratique à la maille orthorhombique (tableau I).

— $BaCaKNb_5O_{15}$ est quadratique.

La Fig. 2 montre la variation des paramètres a et c en fonction de la moyenne arithmétique des rayons des ions alcalino-terreux (19): c croît linéairement, a augmente de manière moins régulière. Une anomalie semble apparaître entre les valeurs de a relatives à $BaCaKNb_5O_{15}$ et à $Sr_2KNb_5O_{15}$, mais en fait ces deux phases sont difficilement comparables: si dans le premier cas il paraît indiscutable que le calcium occupe le site A_2 , il paraît moins probable dans le second cas que la totalité de celui-ci soit occupée par des ions strontium; en effet par suite des tailles voisines de ces deux cations ($r_{Sr^{2+}} = 1.16 \text{ \AA}$, $r_{K^+} = 1.38 \text{ \AA}$) (19), il peut s'établir même après un refroidissement lent et des recuits à basse température un certain désordre dans le réseau cristallin, certains ions subsistant en A_2 . Une répartition statistique est possible pour les phases $Sr_2KNb_5O_{15}$, $Ba_2KNb_5O_{15}$ et $BaSrKNb_5O_{15}$; l'ion Ba^{2+} peut malgré sa forte taille se trouver en site A_2 : ceci a été vérifié dans les phases $Na_{1.12}Ba_{4.44}Nb_{10}O_{30}$ et $Ba_6Nb_8Ti_2O_{30}$ de structure analogue (9, 20). Burns et O'Kane ont d'ailleurs montré que lorsqu'on substitue le potassium au sodium dans $Ba_2KNb_5O_{15}$, l'ordre décroît

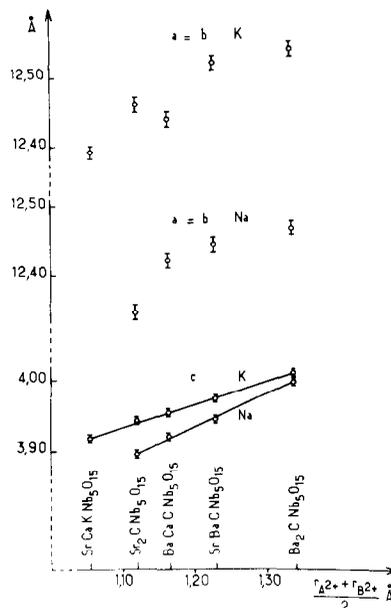


FIG. 2. Variation des paramètres des mailles cristallines des phases $ABCNb_5O_{15}$ avec la taille des cations alcalino-terreux.

fortement et dans le cas de $Ba_2KNb_5O_{15}$ le mode de refroidissement n'affecte pas la température de Curie ferroélectrique, ce qui n'est pas le cas du "banana" où des différences de $33^\circ C$ apparaissent suivant le traitement thermique (9).

2. Etude Dielectrique

L'étude de la variation de la constante diélectrique en fonction de la température a été réalisée par la méthode du pont de Schering à la fréquence de 1 KHz. Nous avons utilisé le pont automatique de capacité général Radio 1680. Les échantillons se présentent sous forme de pastilles, frittées à $1250^\circ C$, de 13 mm de diamètre et d'épaisseurs variant de 1 à 2 mm. Les électrodes sur les faces circulaires sont réalisées soit en incrustant une feuille d'or de 5μ d'épaisseur, soit en déposant une fine couche d'argent par l'intermédiaire d'une laque. Les mesures sont effectuées sous Hélium de 90 à $293^\circ K$ et à l'air de 293 à $900^\circ K$. Dans tous les cas pour un même échantillon une expérience de montée en température est suivie de mesures à température décroissante. Les courbes sont reproductibles à $\pm 10^\circ C$ près.

La Fig. 3 donne, à titre d'exemple, la variation de la constante diélectrique réelle ϵ' et de $tg\delta$ en fonction de la température dans le cas des phases contenant du calcium. Nous ne donnons pas les

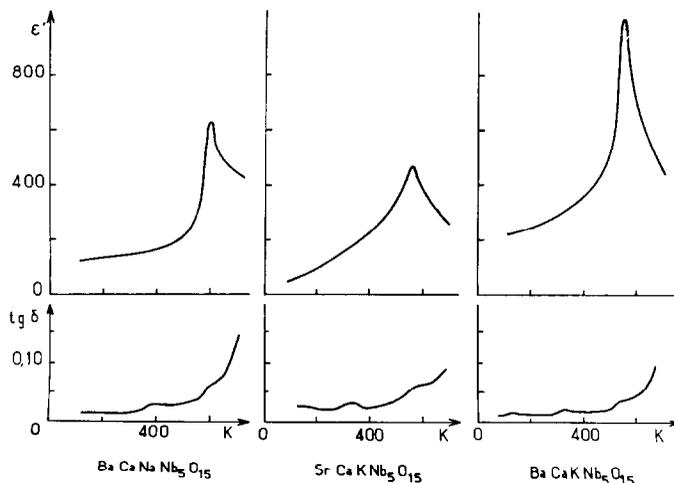


FIG. 3. Variation de ϵ' et de $tg\delta$ en fonction de la température pour les trois phases contenant du calcium.

valeurs maximales de ϵ' et de $tg\delta$ pour tous les échantillons, car elle ne sont absolument pas comparables; elles le seraient si nous avions fritté toutes les pastilles à leur température optimale de frittage. Mais cette température varie avec chaque composé et les frittages ont tous été effectués à 1250°C .

Tous les maxima de ϵ' des phases $ABCNb_5O_{15}$ se situent au-dessus de la température ambiante. Afin d'obtenir une assurance supplémentaire de la présence de transitions ferroélectriques paraélectriques, nous avons réalisé des cycles d'hystérésis par la méthode de Sawyer et Tower (21). Les essais ont été effectués sur des céramiques obtenues à 1250°C à partir de poudres comprimées, préalablement broyées finement en présence d'un liant. Nous avons effectivement constaté la disparition des cycles d'hystérésis aux températures d'anomalies diélectriques. La Fig. 4 montre les résultats obtenus dans le cas des phases contenant du calcium.

En conclusion la présence d'anomalies diélectriques réversibles dans les variations de ϵ' en fonction de la température, l'obtention de cycles d'hystérésis pour des températures inférieures à ces anomalies impliquent dans tous les cas une transition ferroélectrique \rightarrow paraélectrique.

Le tableau II donne les températures de Curie obtenues ainsi que les valeurs trouvées par les auteurs antérieurs. Il ne semble pas que la température de Curie soit directement liée à la taille des cations alcalino-terreux ou à celle des cations alcalins.

Pour essayer d'avancer une hypothèse, il faut

se reporter au réseau cristallin. Les nombreuses études théoriques réalisées sur le titanate de baryum ont prouvé que l'apparition d'un moment dipolaire permanent est due au déplacement de l'ion Ti^{4+} hors du centre de gravité de l'octaèdre TiO_6 , dans la direction de polarisation (22, 23). La détermination de la structure de $Ba_6Ti_2Nb_8O_{30}$ de type "bronze de tungstène" quadratique a montré également que les atomes M (Nb, Ti) sont légèrement déplacés hors du centre de gravité de l'octaèdre MO_6 dans la direction Oz (20): ce déplacement donne naissance à un moment dipolaire perpendiculaire au plan xOy (24). D'une manière générale l'augmentation de la distorsion entraîne une élévation de la température de Curie: au-dessus de cette température la polarisation spontanée disparaît; car l'agitation thermique est suffisante pour que les déplacements de M (Nb, Ti) dans toutes les directions, hors du centre de gravité de l'octaèdre MO_6 , soient tous également probables.

Deux hypothèses, d'ailleurs assez restrictives, peuvent être proposées:

— Dans l'ensemble la température de Curie croît avec la taille des cations alcalino-terreux en site A_1 ($Sr_2NaNb_5O_{15} \rightarrow BaSrNaNb_5O_{15} \rightarrow Ba_2NaNb_5O_{15}$; $Sr_2KNb_5O_{15} \rightarrow BaSrKNb_5O_{15} \rightarrow Ba_2KNb_5O_{15}$). Ce phénomène est sans doute lié à une dilatation du réseau.

— En général la température de Curie croît comme la différence des tailles entre les cations en site A_1 et A_2 . ($Sr_2KNb_5O_{15} \rightarrow Sr_2NaNb_5O_{15}$; $Ba_2KNb_5O_{15} \rightarrow Ba_2NaNb_5O_{15}$). Cette condition peut s'expliquer au vu de la maille quadratique

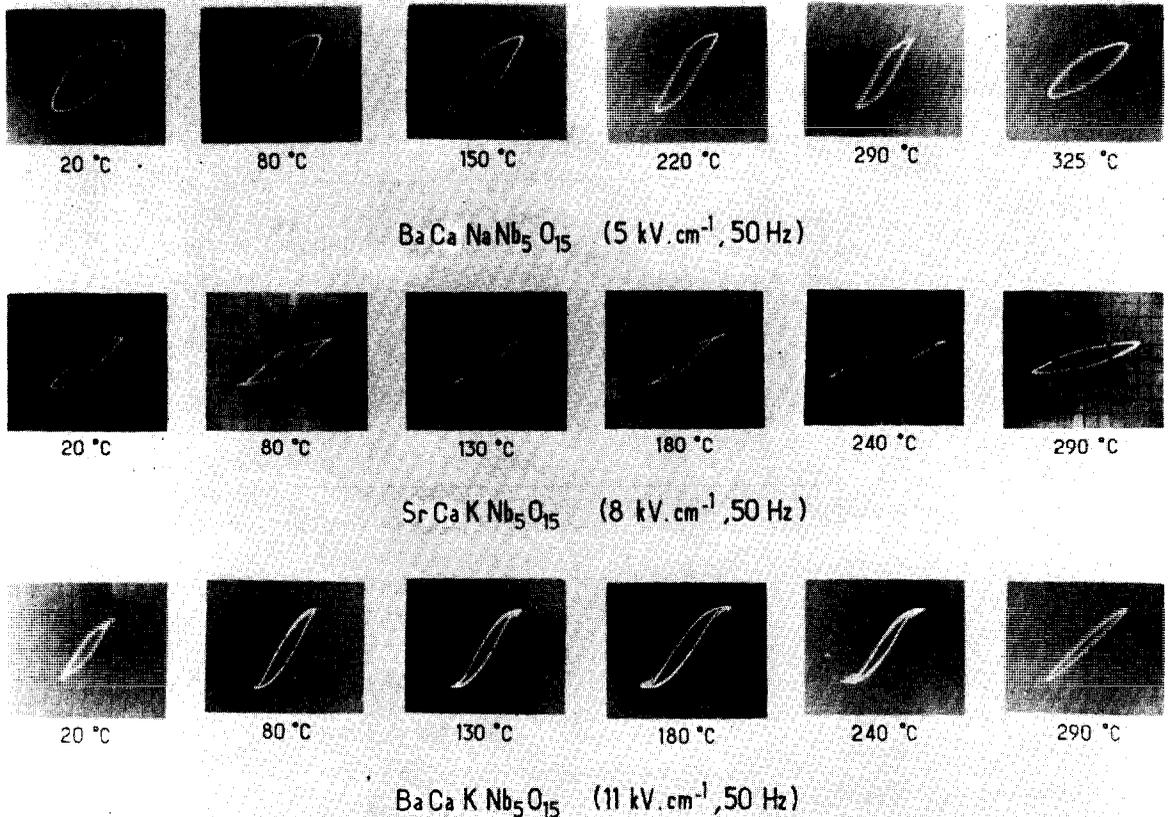


FIG. 4. Cycles d'hystérésis en fonction de la température obtenus à partir de céramiques contenant du calcium.

élémentaire: les sites A_1 ($4c$) (distances Ba–O de 2.71 à 3.28 Å dans $Ba_6Nb_8Ti_2O_{30}$) sont plus volumineux que les sites A_2 ($2a$) (distances Ba–O: 2.82 Å) (20). Les dimensions du réseau des octaédres NbO_6 étant fixées par les positions des atomes de niobium en ($2b$) ($\frac{1}{2}z, 0\frac{1}{2}z$), la distorsion augmente si les déformations jouent dans le même sens: élargissement du site A_1 , contraction du site A_2 .

Étude D'Optique non Linéaire

Il convient d'emblée de souligner le caractère essentiellement qualitatif des résultats qui vont suivre. En effet la nature même des échantillons, qui sont des poudres très fines ($r < 5 \mu$), non calibrées, et dont les grains ne sont généralement pas monocristallins, ne permet pas d'appliquer les théories semi-quantitatives de génération harmonique relatives aux poudres cristallines (25). Nous ne pourrions pas par exemple donner de valeur numérique même approchée des susceptibilités par comparaison à un cristal

connu (quartz α ou KDP), ni donner d'indication sur l'existence de directions de mise en phase.

L'expérience que nous avons effectuée consiste à illuminer un échantillon de poudre d'assez grande épaisseur (≈ 1 mm) normalement à sa surface horizontale préalablement aplanie, et à mesurer la puissance harmonique rayonnée vers l'arrière au voisinage de la normale, dans un angle solide constant (Fig. 5). Cette méthode a été adoptée pour sa simplicité et également parce que, les échantillons ayant une granulométrie très fine et n'étant pas immergés dans un liquide d'indice approprié, la profondeur de pénétration du faisceau fondamental est très faible et l'harmonique n'est pratiquement rayonnée que vers l'arrière.

La source est un laser à Grenat d'Yttrium–Aluminium (Y.A.G.) dopé au Néodyme, à pompage continu et déclenchement acousto-optique. Il fournit des impulsions de 20 kW crête environ, de durée 0.2 μ sec à mi-hauteur, avec une fréquence de 1 kHz, et une longueur d'onde de 1.06 μ . Le diamètre du faisceau est de

TABLEAU II

	Températures de Curie (°C) (Ravez, Budin, et Hagenmuller)	Températures de Curie (°C) (auteurs antérieurs)
$\text{Sr}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$	266 ± 10	274 (7) 192 (16) 270 (15) 355 (17)
$\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$	580 ± 10	585 (5) 560 (7) (14) 547 (16) 615 (17)
$\text{BaSrNaNb}_5\text{O}_{15}$	274 ± 7	260 (14)
$\text{Sr}_2\text{KNb}_5\text{O}_{15}$	164 ± 7	156 (5) 160 (1) (16) 172 (5)
$\text{Ba}_2\text{KNb}_5\text{O}_{15}$	395 ± 10	374 (1) 392 (5) (13) 302 (16) 406 (17)
$\text{BaSrKNb}_5\text{O}_{15}$	278 ± 15	247 (18)
$\text{BaCaNaNb}_5\text{O}_{15}$	325 ± 10	
$\text{SrCaKNb}_5\text{O}_{15}$	273 ± 10	
$\text{BaCaKNb}_5\text{O}_{15}$	266 ± 10	

4 mm. Le détecteur est un photomultiplicateur associé à un préamplificateur, un démodulateur à porte synchronisée et un amplificateur continu.

Nous donnons au tableau III les résultats dans l'ordre de puissance harmonique décroissante; ces valeurs sont exprimées en unité arbitraire. Des comparaisons peuvent être faites par rapport au "banana" qui avait donné lieu à quelques études antérieures (2, 3, 14, 25). Nous avons reporté les températures de Curie des diverses phases étudiées. Si $\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ était déjà connu comme bon doubleur de fréquence le tableau III montre que les trois phases $\text{Ba}_2\text{KNb}_5\text{O}_{15}$, $\text{BaCaNaNb}_5\text{O}_{15}$ et $\text{BaSrKNb}_5\text{O}_{15}$ présentent aussi un intérêt potentiel pour la production d'harmoniques optiques.

Nous voyons apparaître trois groupes de phases:

— $\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$, $\text{Ba}_2\text{KNb}_5\text{O}_{15}$, $\text{BaCaNaNb}_5\text{O}_{15}$ et $\text{BaSrKNb}_5\text{O}_{15}$, dont les harmoniques optiques ont une forte intensité (unité arbitraire supérieure à 1500) et pour lesquelles $t_c > 275^\circ\text{C}$.

— $\text{BaSrNaNb}_5\text{O}_{15}$, $\text{SrCaKNb}_5\text{O}_{15}$, $\text{Sr}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ et $\text{BaSrKNb}_5\text{O}_{15}$ de puissance émise moyenne (unité arbitraire de 200 à 1000) dont les températures de Curie sont comprises entre 200 et 275°C .

— $\text{Sr}_2\text{KNb}_5\text{O}_{15}$ dont la puissance émise et la température de Curie sont faibles.

Il y a donc une corrélation certaine entre les propriétés ferroélectriques et d'optique non linéaires des phases étudiées; la puissance d'émission pour $\lambda = 0.53 \mu$ est d'autant plus forte que la température de Curie est plus élevée. Ce

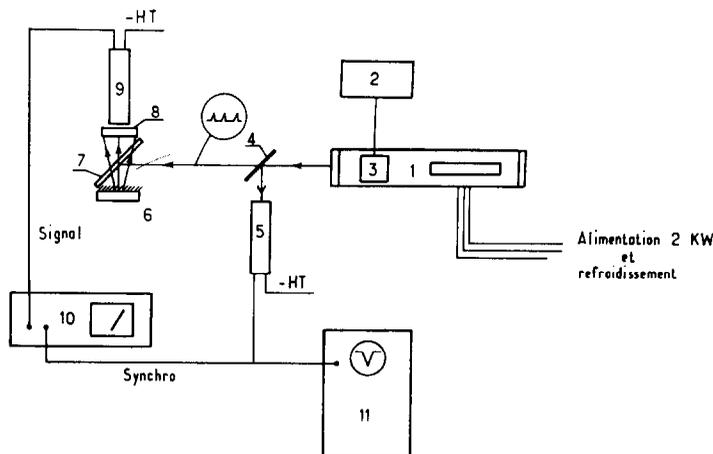


FIG. 5. Principe de l'appareil permettant la production d'harmoniques optiques sur poudres cristallines. 1. Laser YAG; 2. Générateur HF pulsé; 3. Déclencheur acousto-optique; 4. Séparatrice; 5. Photomultiplicateur 1.06μ ; 6. Echantillon de poudre; 7. lame R 100% à 0.53μ , T 80% à 0.53μ 45° ; 8. Filtre interférentiel 0.53μ ; 9. Photomultiplicateur 0.53μ ; 10. Démodulateur à porte synchronisée (avec préamplificateur et amplificateur continu de sortie); 11. Oscilloscope pour contrôle de puissance.

TABLEAU III

Phases	Puissance émise pour $\lambda = 0.53 \mu$ (unité arbitraire)	Températures de Curie ($^{\circ}\text{C}$)
$\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$	3.200	580
$\text{Ba}_2\text{KNb}_5\text{O}_{15}$	3.200	395
$\text{BaCaNaNb}_5\text{O}_{15}$	2.540	325
$\text{BaSrKNb}_5\text{O}_{15}$	1.800	278
$\text{BaSrNaNb}_5\text{O}_{15}$	1.000 ^a	274
$\text{SrCaKNb}_5\text{O}_{15}$	720	273
$\text{Sr}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$	400	266
$\text{BaCaKNb}_5\text{O}_{15}$	250 ^a	266
$\text{Sr}_2\text{KNb}_5\text{O}_{15}$	100 ^a	164

^a Ces échantillons se dégradent d'une façon visible sous l'impact laser: échauffement, changement d'aspect et diminution après quelques secondes de la puissance rayonnée. La valeur donnée correspond à la puissance après stabilisation.

résultat est totalement inédit à notre connaissance. Certains travaux antérieurs montrent cependant qu'il n'est pas inattendu. D'une part Abrahams, Kurtz et Jamieson ont montré que la température de Curie est une fonction croissante de la polarisation spontanée, d'autre part Jerphagnon a mis en évidence une relation entre la polarisation spontanée et la puissance harmonique émise (26, 27). Il n'est pas étonnant que nous ayons obtenu une relation entre la température de Curie et la puissance harmonique relative à l'émission de la radiation 0.53μ .

Conclusions

Une étude radiocristallographique des phases de composition $\text{ABCNb}_5\text{O}_{15}$ (A = Ca, Sr, Ba; B = Ca, Sr, Ba; C = Na, K) a permis de mettre en évidence neuf phases de type "bronzes oxygénés de tungstène" quadratiques ou dérivées dont trois nouvelles. La symétrie et les paramètres des mailles cristallines élémentaires en ont été déterminés. Une étude diélectrique a montré que toutes ces phases sont ferroélectriques avec des températures de Curie comprises entre 164 et 580°C . Des hypothèses ont été formulées en vue de relier la température de Curie à la taille des ions alcalins et alcalino-terreux occupant les divers sites. Des tests d'optique non linéaire sur poudre ont montré d'une part la présence de quatre phases dont $\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ présentant un intérêt potentiel pour la production d'har-

moniques optiques, d'autre part que la puissance émise pour la raie $\lambda = 0.53 \mu$ croît en même temps que la température de Curie ferroélectrique.

Remerciements

Nous exprimons notre gratitude à M. A. le Traon du Laboratoire de Physique-Ferroélectricité de Rennes qui nous a conseillés dans le domaine des mesures diélectriques nous remercions également MM. J. Jerphagnon du Centre National d'Etudes des Télécommunications d'Issy-les-Moulineaux et J. P. Chaminade du Laboratoire de Chimie Minérale Structurale de l'Université de Bordeaux I avec qui nous avons eu de fructueuses discussions.

Bibliographie

1. D. F. O'KANE, E. A. GIESS, G. BURNS, ET B. A. SCOTT, *Bull. Amer. Phys. Soc.* **12**, 1079 (1967).
2. J. E. GEUSIC, H. J. LEVINSTEIN, J. J. RUBIN, S. SINGH, ET L. G. VAN UITERT, *Appl. Phys. Lett.* **11**, 269 (1967).
3. J. E. GEUSIC, H. J. LEVINSTEIN, S. SINGH, R. C. SMITH, ET L. G. VAN UITERT, *Appl. Phys. Lett.* **12**, 306 (1968).
4. R. C. SMITH, J. E. GEUSIC, H. J. LEVINSTEIN, J. J. RUBIN, S. SINGH, ET L. G. VAN UITERT, *Appl. Phys. Lett.* **12**, 308 (1968).
5. G. BURNS, D. F. O'KANE, E. A. GIESS, ET B. A. SCOTT, *Solid State Commun.* **6**, 223 (1968).
6. J. R. CARRUTHERS ET M. GRASSO, *Mater. Res. Bull.* **4**, 413 (1969).
7. L. G. VAN UITERT, H. J. LEVINSTEIN, J. J. RUBIN, C. D. CAPIO, E. F. DEARBORN, ET W. A. BONNER, *Mater. Res. Bull.* **3**, 47 (1968).
8. B. A. SCOTT, E. A. GIESS, ET D. F. O'KANE, *Mater. Res. Bull.* **4**, 107 (1969).
9. G. BURNS ET D. F. O'KANE, *Phys. Lett.* **11**, 776 (1969).
10. J. J. RUBIN, L. G. VAN UITERT, ET H. J. LEVINSTEIN, *J. Cryst. Growth.* **1**, 315 (1967).
11. E. A. GIESS, G. BURNS, D. F. O'KANE, ET A. W. SMITH, *Appl. Phys. Lett.* **11**, 233 (1967).
12. G. BURNS, E. A. GIESS, D. F. O'KANE, ET B. A. SCOTT, *Bull. Amer. Phys. Soc.* **12**, 1078 (1967).
13. G. BURNS, E. A. GIESS, D. F. O'KANE, B. A. SCOTT, ET A. W. SMITH, *J. Appl. Phys.* **40**, 901 (1969).
14. L. G. VAN UITERT, J. J. RUBIN, ET W. A. BONNER, *IEEE J. Quantum Elec.* **10**, 622 (1968).
15. L. G. VAN UITERT, J. J. RUBIN, W. H. GRODKIEWICZ, ET W. A. BONNER, *Mater. Res. Bull.* **4**, 63 (1969).
16. F. W. AINGER, W. P. BICKLEY, ET G. V. SMITH, *Proc. Brit. Cer. Soc.* **18**, 221 (1970).
17. G. A. SMOLENSKII, N. N. KRAINIK, V. A. ISUPOV, I. E. MYL'NIKOVA, N. V. PLOTNIKOVA, ET CH'ANG. WANG. TIAU, *Izv. Akad. Nauk. SSSR. Ser. Fiz.* **33**, 1123 (1969).
18. E. A. GIESS, B. A. SCOTT, G. BURNS, D. F. O'KANE, ET A. SEGMULLER, *J. Amer. Cer. Soc.* **52**, 276 (1969).

19. R. D. SHANNON ET C. T. PREWITT, *Acta Crystallogr.* **25**, 925 (1969).
20. N. C. STEPHENSON, *Acta Crystallogr.* **18**, 496 (1965).
21. C. B. SAWYER ET C. H. TOWER, *Phys. Rev.* **35**, 269 (1930).
22. W. P. MASON ET B. T. MATTHIAS, *Phys. Rev.* **74**, 1622 (1949).
23. I. C. SLATER, *Phys. Rev.* **78**, 748 (1950).
24. I. YOSHIO, M. SHINTARO, Y. TOMASKI, ET I. HIROSHI, *Jap. J. Appl. Phys.* **9**, 157 (1970).
25. S. K. KURTZ ET T. T. PERRY, *J. Appl. Phys.* **39**, 3798 (1968).
26. S. C. ABRAHAMS, S. K. KURTZ, ET P. B. JAMIESON, *Phys. Rev.* **172**, 551 (1968).
27. J. JERPHAGNON, *Phys. Rev.* **2**, 1091 (1970).