

Etude de Nouveaux Oxydes Ternaires d'Europium Divalent, de Type Bronze Oxygéné de Tungstène Quadratique et de Type Pérovskite

JEAN-PAUL FAYOLLE, FRANCIS STUDER, GILBERT DESGARDIN, ET BERNARD RAVEAU

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

Received January 22, 1974

New divalent europium ternary oxides have been isolated and studied by X-ray diffraction and electronic microscopy. Fifteen of them crystallize with tetragonal bronzelike structure: EuM_2O_6 ; $\text{Eu}_9\text{M}_{34}\text{O}_{94}$ ($M = \text{Ta}, \text{Nb}$); $\text{EuBCM}_5\text{O}_{15}$ ($B = \text{Ca}, \text{Eu}, \text{Ba}$; $C = \text{Na}, \text{K}$; $M = \text{Ta}, \text{Nb}$) and $\text{Eu}_{0.60}\text{NbO}_3$. The compound Eu_xNbO_3 ($0.80 \leq x \leq 0.90$) is of perovskite type. Structural evolution of these phases compared to the strontium homologous compounds is discussed.

Les études effectuées par différents auteurs dans le cas des oxydes ternaires de niobium ou de tantale de formulation $A_x\text{MO}_3$ ($M = \text{Nb}$ ou Ta), présentant une structure à tunnels, montrent que suivant la nature de l'élément invité A , deux types de structures peuvent être obtenues. La présence d'éléments bivalents de grande taille ($A = \text{Ba}, \text{Sr}, \text{Pb}$) conduit en effet à des niobates et tantalates de type bronze oxygéné de tungstène quadratique (1-12), alors que les lanthanides à l'état d'oxydation + 3 permettent d'isoler des composés de structure pérovskite (13, 14).

L'europium en raison de ses deux états d'oxydation possibles + 2 et + 3, de sa taille voisine de celle du strontium pour l'état d'oxydation + 2, laissait espérer des propriétés structurales intéressantes. Le présent travail est donc consacré à la synthèse et à l'étude de nouveaux composés à structure en tunnels dans les systèmes $\text{Eu}_{0.33}\text{MO}_3\text{-M}_2\text{O}_5\text{-EuMO}_3$ ($M = \text{Ta}$ et Nb); il est de plus complété par la recherche de nouvelles phases $\text{ABC M}_5 \text{O}_{15}$ de type "banana."

Méthodes Expérimentales

Afin d'éviter la préparation très délicate de l'oxyde EuO , les composés des systèmes $\text{Eu}_{0.33}\text{MO}_3\text{-EuMO}_3\text{-M}_2\text{O}_5$ ($M = \text{Ta}, \text{Nb}$) ont

été préparés par réaction à l'état solide entre les oxydes Eu_2O_3 , M_2O_5 et le métal M ($M = \text{Ta}$ ou Nb), intimement mélangés. L'europium divalent étant extrêmement réactif, comme l'ont signalé Le Flem et al. (15) lors de l'étude du système Al-Eu-O , les réactions ont été effectuées dans des creusets de molybdène. Pour des températures inférieures à 1200°C , ces creusets sont placés dans un tube de silice scellé sous vide. Pour des températures supérieures à 1200°C , les mélanges réactionnels sont placés dans des nacelles de molybdène et les réactions sont effectuées sous un courant d'argon purifié. La durée des traitements thermiques, comprise entre quelques heures et plusieurs jours, est d'autant plus faible que la température est plus élevée, évitant ainsi toute perte par volatilisation.

Les phases de type "banana" de formule $\text{ABC M}_5 \text{O}_{15}$ ($M = \text{Ta}$ ou Nb) ont été synthétisées à partir des tantalates ou niobates BaM_2O_6 , KM_2O_6 , CaM_2O_6 , NaMO_3 , EuM_2O_6 préalablement préparés à partir de l'oxyde M_2O_5 et des carbonates alcalins ou alcalinoterreux.

Ces réactions ont été également effectuées en creuset de molybdène. Après un préchauffage à 800°C pendant 12 hr, les mélanges sont portés à 1200°C pendant 4 hr.

Les diffractogrammes X de ces nouvelles phases ont été obtenus à l'aide d'un goniomètre horizontal utilisant la raie $K\alpha$ du cuivre. Les paramètres des mailles cristallines ont été établis par affinement par moindres carrés à partir des distances réticulaires observées.

Les produits finement broyés, mis en suspension dans l'éthanol et déposés sur des grilles de carbone, ont été observés au microscope électronique Philips EM 200.

Pour chaque échantillon une vingtaine de cristaux ont été observés de façon aléatoire sur plusieurs grilles pour assurer la reproductibilité des résultats obtenus.

Etude des Systèmes $\text{Eu}_{0.33}\text{MO}_3\text{-EuMO}_3$: Les Composés Eu_xMO_3

Par action des oxydes d'euporium et de niobium et de niobium métallique à 1200°C , trois types de composés, répondant à la formulation Eu_xNbO_3 ont été isolés:

EuNb_2O_6 isotype de SrNb_2O_6 forme basse température (16);

$\text{Eu}_{0.60}\text{NbO}_3$ de type bronze oxygéné de tungstène quadratique;

Eu_xNbO_3 de type pérovskite avec $0.80 \leq x \leq 0.90$.

Pour $x < 0.50$ nous observons un mélange des phases du système $\text{EuNb}_2\text{O}_6\text{-Nb}_2\text{O}_5$ et EuNbO_4 de type fergusonite.

Les domaines suivants sont par ailleurs biphasés:

$0.60 < x < 0.80$: phase de type bronze de tungstène quadratique + pérovskite.

$0.50 < x < 0.60$: $\text{EuNb}_2\text{O}_6 + \text{Eu}_{0.60}\text{NbO}_3$ (type bronze de tungstène).

Au-delà de $x = 0.90$ nous n'avons pu obtenir la phase pérovskite pure, cette dernière apparaît toujours mélangée à de nouvelles phases du système Eu-Nb-O dont l'étude est actuellement en cours.

A des températures supérieures à 1200°C , la phase EuNb_2O_6 forme basse température fait place à une nouvelle phase de type bronze de tungstène. Ainsi à 1300°C nous mettons en évidence un domaine de type bronze oxygéné de tungstène pour $0.50 \leq x \leq 0.60$. Il est par ailleurs intéressant de remarquer que toutes

les tentatives de synthèse des composés de type bronze de tungstène quadratique à taux d'insertion plus faible ($x < 0.50$), impliquant la présence d'euporium à l'état d'oxydation + 3, ont échoué.

L'étude du système $\text{Eu}_{0.33}\text{TaO}_3\text{-EuTaO}_3$ conduit à un seul composé $\text{Eu}_{0.50}\text{TaO}_3$ de type bronze oxygéné de tungstène déjà signalé précédemment (17). L'inexistence des composés de type bronze oxygéné de tungstène quadratique et de type pérovskite, correspondant à des taux d'insertion plus élevés est en accord, avec la stabilité relative faible du tantale à l'état d'oxydation + 4.

Le Composé EuNb_2O_6 Forme Basse Température

L'isotopie de ce composé avec le composé SrNb_2O_6 décrit par Gilliers (16) nous a permis d'indexer son diffractogramme dans le système orthorhombique avec pour paramètres: $a = 11.01_0 \text{ \AA}$; $b = 7.71_4 \text{ \AA}$; $c = 5.57_7 \text{ \AA}$.

Les diagrammes de diffraction électronique obtenus pour cette phase permettent de confirmer ces paramètres.

Les Oxydes Eu_xNbO_3 ($0.50 \leq x \leq 0.60$) et $\text{Eu}_{0.50}\text{TaO}_3$ de Type Bronze Oxygéné de Tungstène Quadratique

Les caractéristiques cristallographiques de ces composés sont rassemblées dans le Tableau I.

Les diffractogrammes de ces composés permettent de déterminer avec précision les paramètres de la maille du sous-réseau qui sont très voisins de ceux du bronze de tungstène quadratique de type Magnéli. L'étude par diffraction et microscopie électroniques des composés du niobium montre que cette maille du sous-réseau de type bronze de tungstène est en fait caractérisée par une distorsion monoclinique normale à l'axe c_Q avec $a_Q \simeq a_M = c_M$. Nous observons en effet par diffraction électronique dans le plan $(h0l)_M$ un réseau de taches intenses caractérisant une maille de type Magnéli ($12 \times 12 \text{ \AA}$). Cependant le dédoublement des réflexions $(h00)_M$ (voir Fig. 1), indique la présence de domaines mâclés. Ces derniers sont mis en évidence par microscopie élect-

TABLEAU I

CARACTÉRISTIQUES CRISTALLOGRAPHIQUES DES COMPOSÉS DE TYPE BRONZE OXYGÉNÉ DE TUNGSTÈNE

Composés	Résultats de l'indexation des diffractogrammes X	Maille multiple mise en évidence par diffraction électronique
Eu _{0,50} NbO ₃	Quadratique $a = 12.34_5 \text{ \AA}; c = 3.86_0 \text{ \AA}$	Orthorhombique $a' \simeq b' \simeq a\sqrt{2}$ $c' \simeq 2c$
Eu _{0,60} NbO ₃	Quadratique $a = 12.34_7 \text{ \AA}; c = 3.88_6 \text{ \AA}$	Orthorhombique $a' \simeq b' \simeq a\sqrt{2}$ $c' \simeq 2c$
Eu _{0,50} TaO ₃	Orthorhombique $a = 12.35_1 \text{ \AA}; b = 12.41_8 \text{ \AA}; c = 3.85_4 \text{ \AA}$	Orthorhombique $a' \simeq b' \simeq a$ $c' \simeq 2c$

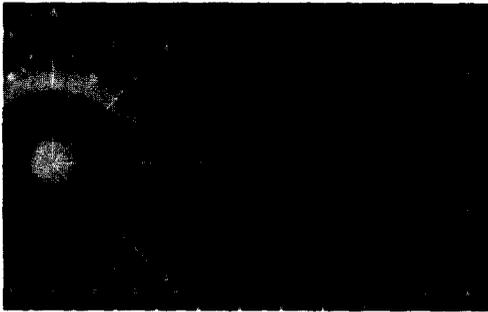


FIG. 1. Diagramme de diffraction électronique du bronze Eu Nb₂O₆ orthorhombique, réflexions $(h0l)_M$ et $(h0l)_O$. Le dédoublement des réflexions $(h00)_M$ met en évidence l'orientation relative des domaines mâclés ayant en commun le plan $(100)_M$.



FIG. 2. Mise en évidence de domaines mâclés parallèles dans le bronze Eu Nb₂O₆. Le plan de mâcle est un plan $(100)_M$ de la maille monoclinique.

ronique (voir Fig. 2). Ces résultats montrent que ces composés se présentent sous forme de lamelles, ayant alternativement deux orientations distinctes A et B. La surface de séparation entre deux domaines successifs est parallèle au plan $(100)_M$. La faible valeur de cette déformation monoclinique, qui peut être estimée à environ vingt minutes, d'après le dédoublement des réflexions $(h00)_M$ est en accord avec l'indexation des diffractogrammes de ces phases dans une maille quadratique. Par ailleurs, l'existence de taches de surstructure faibles (voir Fig. 1) conduit à une maille orthorhombique multiple construite sur les diagonales de la maille monoclinique simple.

Le composé du tantale se distingue des composés homologues du niobium par une déformation orthorhombique de la maille bronze de type Magnéli. L'examen par diffraction électronique de cette phase ne met pas en évidence de surstructure dans le plan normal à l'axe c .

Dans tous les cas, quelle que soit la nature de l'élément M, tantale ou niobium, on observe par diffraction électronique un réseau de taches très faibles impliquant le doublement du paramètre c .

Les Oxydes Eu_xNbO₃ (0.80 ≤ x ≤ 0.90) de Type Pérovskite

Toutes les raies des diffractogrammes de ces phases, à l'exception d'une seule, faible

($d = 5.6 \text{ \AA}$), ont été indexées dans le système cubique avec pour paramètres :

$$a = 3.98_8 \text{ \AA} \text{ pour } \text{Eu}_{0.80} \text{NbO}_3;$$

$$a = 3.99_4 \text{ \AA} \text{ pour } \text{Eu}_{0.90} \text{NbO}_3.$$

Les clichés de diffraction électronique mettent en évidence, en accord avec les résultats de diffraction X un réseau de taches plus faibles, conduisant à une maille quadratique de paramètres :

$$a' = a\sqrt{2}; \quad c' = a.$$

Synthèse et Caractérisation des Phases $\text{Eu}_a(\text{MO})_b \text{MO}_3$ de Type Bronze Oxygéné de Tungstène

Plusieurs niobates et tantalates de métaux bivalents, $\text{AO} \cdot x\text{M}_2\text{O}_5$, ont été isolés et caractérisés par différents auteurs (2, 5-7, 10-12). La formulation de ces phases laisse entrevoir la possibilité d'existence de chaînes Nb-O-Nb ou Ta-O-Ta dans les canaux pentagonaux. C'est pourquoi nous avons étudié plus particulièrement les systèmes $\text{Eu}_{0.50}\text{NbO}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$ et $\text{Eu}_{0.50}\text{TaO}_3\text{-Ta}_2\text{O}_5$.

Deux nouvelles phases, $\text{Eu}_9\text{M}_{34}\text{O}_{94}$ ($\text{M} = \text{Ta}$ et Nb) de type bronze oxygéné de tungstène ont été synthétisées; l'indexation

des diffractogrammes de ces phases, permet d'établir les caractéristiques de la maille du sous-réseau de type Magnéli, suivantes :

$\text{Eu}_9 \text{Ta}_{34} \text{O}_{94}$: quadratique avec

$$a = 12.39_7 \text{ \AA}; \quad c = 3.86_9 \text{ \AA}$$

$\text{Eu}_9 \text{Nb}_{34} \text{O}_{94}$: orthorhombique avec

$$a = 12.35_8 \text{ \AA}; \quad b = 12.39_8 \text{ \AA}; \quad c = 3.90_9 \text{ \AA}.$$

Les diagrammes de diffraction électronique de ces composés font de plus apparaître des taches de surstructure faibles, indécélables sur les diagrammes de poudre, obligeant à tripler l'un des paramètres a ou b ; la maille réelle de ces composés est en fait orthorhombique :

$$a' \simeq a \simeq b; \quad b' \simeq 3a \simeq 3b; \quad c' \simeq 2c.$$

Ces résultats, en accord avec ceux obtenus par Sleight (18) dans le cas du composé $\text{Nb}_{16}\text{W}_{18}\text{O}_{94}$, permettent de penser à une répartition ordonnée des chaînes M-O-M dans les canaux pentagonaux, alors que les ions europium peuvent occuper simultanément deux types de tunnels (pentagonaux et pérovskite), conduisant ainsi à la formulation $\text{Eu}_9(\text{MO})_4\text{M}_{30}\text{O}_{90}$.

TABLEAU II

PARAMÈTRES DE LA MAILLE QUADRATIQUE DU SOUS-RÉSEAU DE TYPE BRONZE DE TUNGSTÈNE DES COMPOSÉS $\text{EuBCM}_3\text{O}_{15}$

Composés	Paramètres (Å)	$V (\text{Å}^3)$	${}^b R_M = \frac{R_A + R_B + R_C}{3}$
$\text{Eu}_2\text{KNb}_5\text{O}_{15}$	$a = 12.44_0; c = 3.90_6$	604.47	1.18
$\text{Eu}_2\text{KTa}_5\text{O}_{15}$	$a = 12.44_2; c = 3.87_8$	600.33	
$\text{Eu}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$	$a = 12.33_0; c = 3.85_4$	585.92	1.06
$\text{Eu}_2\text{NaTa}_5\text{O}_{15}$	$a = 12.34_8; c = 3.84_0$	585.50	
$\text{BaEuKNb}_5\text{O}_{15}$	$a = 12.50_3; c = 3.96_3$	619.52	1.26
$\text{BaEuKTa}_5\text{O}_{15}$	$a = 12.50_9; c = 3.90_8$	611.50	
$\text{BaEuNaNb}_5\text{O}_{15}$	$a = 12.41_8; c = 3.92_7$	605.57	1.14
$\text{BaEuNaTa}_5\text{O}_{15}$	$a = 12.43_0; c = 3.87_9$	599.32	
${}^a\text{KEuCaNb}_5\text{O}_{15}$	$a = 12.41_2; c = 3.90_0$	600.82	1.14
${}^a\text{KEuCaTa}_5\text{O}_{15}$	$a = 12.40_7; c = 3.85_9$	594.03	

^a Les diffractogrammes de ces composés comportent des raies de faible intensité, qui n'ont pu être indexées dans la maille quadratique.

^b Le rayon de l'euporium divalent a été pris égal à 1.11 Å (échelle d'Ahrens) par comparaison de EuO et SrO.

Recherche des Composés de Type "banana"

Un certain nombre de phases de type banana $Ba_2NaNb_5O_{15}$, ont été récemment synthétisées et étudiées pour leurs propriétés ferroélectriques et d'optique non linéaire (19-32). Dans le but d'étudier l'influence des ions bivalents de grande taille et de l'euporium sur les propriétés cristallographiques, nous avons cherché à synthétiser de nouvelles phases $EuBCM_5O_{15}$ ($B = Eu, Ba, Ca$; $C = K, Na$; $M = Ta$ et Nb). Dix nouvelles phases de type bronze oxygéné de tungstène ont été isolées: $Eu_2KM_5O_{15}$; $Eu_2NaM_5O_{15}$; $BaEuKM_5O_{15}$; $BaEuNaM_5O_{15}$; $KEuCaM_5O_{15}$ ($M = Ta$ et Nb). Le Tableau II rassemble les paramètres de la maille cristalline correspondant au sous-réseau de type bronze de tungstène, obtenus à partir des diffractogrammes. Pour huit d'entre elles toutes les raies des diffractogrammes ont été indexées dans une maille quadratique de type Magnéli. Dans le cas des composés $KEuCaM_5O_{15}$ nous n'avons pu indexer dans ce système plusieurs raies de faible intensité. Une faible déformation de cette maille, ainsi que l'existence de surstructures ne sauraient être exclues. Une étude par diffraction et microscopie électroniques est actuellement en cours afin de préciser la symétrie de ces composés. Il faut déjà signaler que les composés $Eu_2NaM_5O_{15}$ présentent une déformation de la maille quadratique, apparente sur les diffractogrammes, mais trop faible cependant pour être précisée.

Discussion

La grande analogie du comportement de l'euporium et du strontium dans ce type de composés est très nettement en faveur de l'existence dans ces phases de l'euporium à l'état d'oxydation + 2. Cette étude a en effet permis de mettre en évidence de nouvelles phases EuM_2O_6 , $Eu_9M_{34}O_{94}$, $EuBCM_5O_{15}$ de type bronze oxygéné de tungstène quadratique, Eu_xNbO_3 de type pérovskite et $EuNb_2O_6$ orthorhombique isotypes des oxydes ternaires de strontium et de niobium (ou de tantale) de même formulation (11, 25-30, 33). Une étude des propriétés magnétiques de ces phases est actuellement en cours: nous

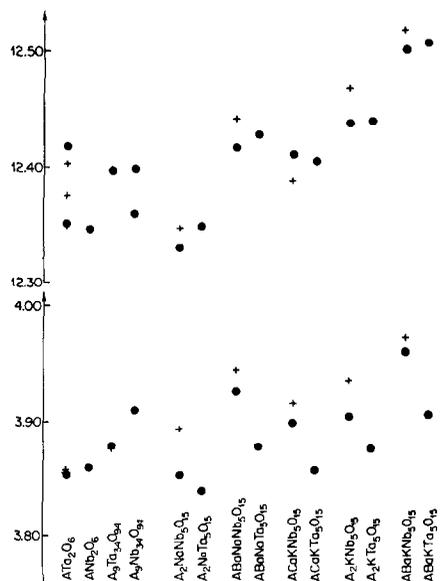


FIG. 3. Comparaison des paramètres a et c des composés de type bronze oxygéné de tungstène quadratique: \circ : $A = Eu$; $+$: $A = Sr$.

pouvons déjà signaler que les susceptibilités magnétiques de certaines d'entre elles mesurées à 25°C (17) sont en bon accord avec l'état d'oxydation + 2 de l'euporium.

La Fig. 3 montre que les paramètres de la maille du sous-réseau de type bronze de tungstène quadratique des composés de l'euporium sont très voisins de leurs homologues du strontium préparés et étudiés par différents auteurs (11, 25-30, 33). Nous remarquons cependant que le remplacement du strontium par l'euporium entraîne, pour les composés du niobium une diminution notable du paramètre c de la maille de type bronze de tungstène. De la même façon la substitution du tantale au niobium dans le cas des composés de l'euporium est accompagnée d'une décroissance non négligeable du paramètre c . L'influence de la nature des ions en insertion et des éléments des sites octaédriques sur l'évolution du paramètre a est moins nette; le remplacement du strontium par l'euporium dans les niobates entraîne généralement une légère décroissance du paramètre a , sauf dans le cas des composés $SrKCaNb_5O_{15}$ et $EuKCaNb_5O_{15}$ pour lesquels on observe l'effet inverse; la substitution du tantale au niobium

dans les niobates d'euporium influe peu sur le paramètre a de la maille de type bronze de tungstène, entraînant généralement une très faible augmentation du paramètre a , sauf pour les composés $\text{EuKCaNb}_5\text{O}_{15}$ et $\text{EuKCaTa}_5\text{O}_{15}$ pour lesquels on enregistre l'effet inverse. Il semble par ailleurs que la substitution de l'euporium au strontium dans les tantalates affecte peu les paramètres; le nombre de données concernant les tantalates de strontium est cependant trop faible pour en tirer des conclusions définitives.

Dans l'ensemble, le volume de la maille de type bronze de tungstène décroît avec la moyenne arithmétique du rayon (34) des ions A, B, C, en insertion (voir Tableau II). Une anomalie apparaît cependant pour le composé $\text{BaEuNaNb}_5\text{O}_{15}$ dont le volume de la maille est pratiquement identique à celui du composé $\text{Eu}_2\text{KNb}_5\text{O}_{15}$ et supérieur à celui du composé $\text{KEuCaNb}_5\text{O}_{15}$, en dépit des tailles voisines des ions sodium et calcium assez différentes de celle de l'ion euporium divalent. Ce phénomène se retrouve pour l'homologue du strontium $\text{BaSrNaNb}_5\text{O}_{15}$ (28, 30) dont le volume est pratiquement égal à celui du composé $\text{Sr}_2\text{KNb}_5\text{O}_{15}$ (29, 30), et nettement plus grand que celui de la phase $\text{KSrCaNb}_5\text{O}_{15}$ (30). Dans tous les cas, le remplacement du niobium par le tantale conduit à une diminution du volume de la maille.

Une interprétation plus approfondie de ces résultats est toute fois difficile, en raison de l'apparition possible des phénomènes d'ordre-désordre dans la répartition des ions A, B, et C dans les différents sites, liés aux tailles relatives des ions en insertion, comme l'ont montré Ravez, Budin, et Hagenmuller (30).

Comme l'ont montré Francombe et Lewis (2, 12), la considération de la structure du bronze de tungstène quadratique (Fig. 4) conduit à définir un rapport $\rho = (10^{1/2} c/a$ qui relie la hauteur c des motifs pérovskite constituant la structure à la longueur de leurs côtés dans le plan de base (001), permettant ainsi d'évaluer les distances relatives Nb-Nb dans les directions parallèle et perpendiculaire à l'axe c . Les valeurs du rapport ρ des niobates d'euporium (voir

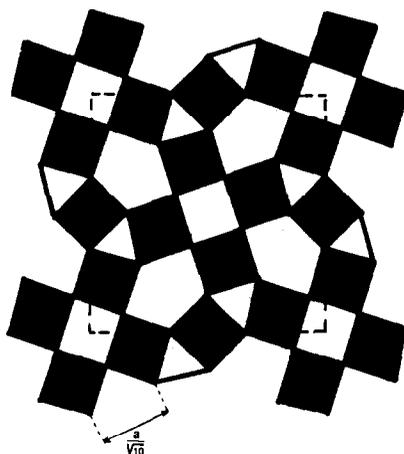


FIG. 4. Structure du bronze de tungstène quadratique vue suivant c d'après Magnéli.

Tableau III) toujours inférieures à celles des niobates de strontium correspondants, montrent que le remplacement du strontium par l'euporium introduit une diminution des distances Nb-Nb suivant l'axe c nettement plus importante que celle obtenue pour les distances Nb-Nb dans le plan de base (001). De la même façon, la décroissance du rapport ρ observée, au cours du remplacement du niobium par le tantale met en évidence un

TABLEAU III

EVOLUTION DU RAPPORT $\rho = (10)^{1/2} c/a$ POUR LES COMPOSÉS $\text{EuBCM}_5\text{O}_{15}$ ET $\text{SrBCM}_5\text{O}_{15}$

ABC M_5 O $_{15}$	$\rho = (10)^{1/2} c/a$	
	A = Eu	A $_1$ = Sr ^a
A $_2$ KNb $_5$ O $_{15}$	0.993	0.998
A $_2$ KTa $_5$ O $_{15}$	0.986	
A $_2$ NaNb $_5$ O $_{15}$	0.988	0.998
A $_2$ NaTa $_5$ O $_{15}$	0.984	
ABaKNb $_5$ O $_{15}$	1.002	1.004
ABaKTa $_5$ O $_{15}$	0.988	
ABaNaNb $_5$ O $_{15}$	1.000	1.003
ABaNaTa $_5$ O $_{15}$	0.987	
AKCaNb $_5$ O $_{15}$	0.994	0.999
AKCaTa $_5$ O $_{15}$	0.984	

^a Le rapport ρ est obtenu à partir des données cristallographiques de Ravez (30).

rapprochement plus important des ions tantalate suivant l'axe c . Pour tous les tantalates d'euporium la valeur de ρ toujours inférieure à 1, implique des distances Ta-Ta suivant c , nettement inférieures aux distances Ta-Ta du plan de base. Les niobates $\text{Eu}_2\text{KNb}_5\text{O}_{15}$, $\text{Eu}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$, et $\text{KEuCaNb}_5\text{O}_{15}$ présentent comme leurs homologues du strontium un rapport $\rho < 1$, indiquant un rapprochement des atomes de niobium plus important dans la direction parallèle à c que dans la direction perpendiculaire. Seuls les composés au barium possèdent un rapport $\rho > 1$. Aucune corrélation simple ne semble donc exister entre le rapport ρ et la taille des ions en insertion. Il semble cependant que la valeur du rapport ρ supérieure à 1 soit due principalement à la présence du barium dans ces composés. A notre connaissance aucun composé $\text{ABCNb}_5\text{O}_{15}$, exempt de barium ne présente un rapport $\kappa > 1$. L'étude des systèmes PbNb_2O_6 - BaNb_2O_6 , SrNb_2O_6 - BaNb_2O_6 (12) montre également que le rapport ρ n'atteint une valeur supérieure à 1 qu'à partir d'une certaine teneur en barium. Seuls les composés du système K_2O - Li_2O - Nb_2O_5 (35), caractérisés par la présence de lithium dans les tunnels de section trigonale possèdent un facteur $\rho > 1$.

Les valeurs relativement faibles du paramètre c et du rapport ρ suggèrent pour la plupart des composés de type bronze de tungstène à l'euporium, un plissement important des chaînes Nb-O-Nb suivant l'axe c qui pourrait entraîner un doublement du paramètre c .

Au cours de ce travail, douze nouvelles phases d'euporium divalent de type bronze oxygéné de tungstène quadratique, et une phase de type pérovskite, ont été isolées. Les caractéristiques cristallographiques de ces phases mettent en évidence l'analogie du comportement du strontium et de l'euporium divalent dont la taille est légèrement inférieure. L'étude par microscopie et diffraction électroniques des composés des systèmes Eu-Nb-O et Eu-Ta-O a permis de préciser la maille réelle de ces phases, mettant ainsi en évidence une différence notable des composés de type bronze oxygéné de tungstène dans le cas du tantalate et du niobium:

le tantalate EuTa_2O_6 est en effet caractérisé par une distorsion orthorhombique de la maille de Magnéli, alors que le niobate EuNb_2O_6 présente une distorsion monoclinique de cette dernière, conduisant à une maille multiple orthorhombique. L'analogie des composés $\text{EuBCNb}_5\text{O}_{15}$ avec leurs homologues du strontium est en faveur de propriétés ferroélectriques; l'existence des composés $\text{KEuCaM}_5\text{O}_{15}$ confirme la possibilité d'insertion de calcium dans ce type de structure, établie par Ravez, Budin, et Hagenmuller (30) dans le cas des composés $\text{BaCaNaNb}_5\text{O}_{15}$ et $\text{KSrCaNb}_5\text{O}_{15}$.

L'obtention des composés Eu_xNbO_3 impliquant la présence du niobium, simultanément à deux états d'oxydation, laisse espérer des propriétés magnétiques et électriques intéressantes.

Références

1. M. H. FRANCOMBE, *Acta Cryst.* **9**, 683 (1956).
2. M. H. FRANCOMBE ET B. LEWIS, *Acta Cryst.* **11**, 696, (1958).
3. E. C. SUBBARAO, G. SHIRANE, ET F. JONA, *Acta Cryst.* **13**, 226 (1960).
4. M. GASPERIN, *Bull. Soc. Franc. Mineral. Cristallogr.* **87**, 50 (1964).
5. M. GASPERIN, *Bull. Soc. Franc. Mineral. Cristallogr.* **90**, 172 (1967).
6. M. GASPERIN, *Bull. Soc. Franc. Mineral. Cristallogr.* **86**, 386 (1963).
7. C. D. WHISTON ET A. J. SMITH, *Acta Cryst.* **23**, 82 (1967).
8. F. G. GALASSO, L. KATZ, ET R. WARD, *J. Amer. Chem. Soc.* **81**, 5898 (1959).
9. G. K. LAYDEN, *Mat. Res. Bull.* **2**, 533 (1967).
10. R. S. ROTH ET J. L. WARING, *J. Res. Natl. Bur. Std.* **65 A**, 337 (1961).
11. G. DESGARDIN, A. DESCHANVRES, ET B. RAVEAU, *Mat. Res. Bull.* **7**, 921 (1972).
12. M. H. FRANCOMBE, *Acta Cryst.* **13**, 131 (1960).
13. R. S. ROTH, "Rare Earth Research Based," (E. V. Kleber, Ed.), p. 93. MacMillan, New York, 1961.
14. H. P. ROOKSBY, E. A. D. WHITE, ET S. A. LANGSTON, *J. Amer. Ceram. Soc.* **48**, 447 (1965).
15. J. FAVA, Y. OUDALOV, J. REAU, G. LE FLEM, ET P. HAGENMULLER, *C. R. Acad. Sci.* **274 C**, 1837 (1972).
16. H. BRUSSET, M. GILLIER-PANDRAUD, ET S. D. VOLIOTIS, *Mat. Res. Bull.* **6**, 5 (1971).
17. G. DESGARDIN, J. P. FAYOLLE, ET B. RAVEAU, *C. R. Acad. Sci.* **276C**, 1101 (1973).

18. A. W. SLEIGHT, *Acta Chem. Scand.* **20**, 1102 (1966).
19. P. B. JAMIESON, S. C. ABRAHAMS, ET J. L. BERNSTEIN, *J. Chem. Phys.* **50**, 4352 (1969).
20. J. E. GEUSIC, H. J. LEVINSTEIN, J. J. RUBIN, S. SINGH, ET L. G. VAN UITERT, *Appl. Phys. Letters* **11**, 269 (1967).
21. J. E. GEUSIC, H. J. LEVINSTEIN, S. SINGH, R. C. SMITH, ET L. G. VAN UITERT, *Appl. Phys. Letters* **12**, 306 (1968).
22. J. E. GEUSIC, H. J. LEVINSTEIN, S. SINGH, R. C. SMITH, ET L. G. VAN UITERT, *Appl. Phys. Letters* **12**, 308 (1968).
23. B. A. SCOTT, E. A. GIESS, ET D. F. O'KANE, *Mat. Res. Bull.* **4**, 107 (1969).
24. G. BURNS ET D. F. O'KANE, *Phys. Letters* **11**, 776 (1969).
25. E. A. GIESS, G. BURNS, D. F. O'KANE, ET A. W. SMITH, *Appl. Phys. Letters* **11**, 233 (1967).
26. G. BURNS, E. A. GIESS, D. F. O'KANE, ET B. A. SCOTT, *Bull. Amer. Phys. Soc.* **12**, 1078 (1967).
27. G. BURNS, E. A. GIESS, D. F. O'KANE, ET B. A. SCOTT, *J. Appl. Phys.* **40**, 901 (1969).
28. L. G. VAN UITERT, J. J. RUBIN, W. H. GRODKIEWICKZ, ET W. A. BONNER, *Mat. Res. Bull.* **4**, 63 (1969).
29. E. A. GIESS, B. A. SCOTT, G. BURNS, D. F. O'KANE, ET A. SEGMULLER, *J. Amer. Ceram. Soc.* **52**, 276 (1969).
30. J. RAVEZ, J. P. BUDIN, ET P. HAGENMULLER, *J. Solid State Chem.* **5**, 239 (1972).
31. B. A. SCOTT, E. A. GIESS, G. BURNS, ET D. F. O'KANE, *Mat. Res. Bull.* **3**, 831 (1968).
32. H. IWASAKI, *Mat. Res. Bull.* **6**, 251 (1971).
33. D. RIDGLEY ET R. WARD, *J. Amer. Chem. Soc.* **77**, 6132 (1955).
34. R. D. SHANNON ET C. T. PREWITT, *Acta Cryst.* **25**, 925 (1969).
35. B. A. SCOTT, E. A. GIESS, B. L. OLSON, G. BURNS, A. W. SMIT, ET D. F. O'KANE, *Mat. Res. Bull.* **5**, 47 (1970).