

CsEuNaNb₅O₁₅: Premier membre d'une nouvelle famille ferroélectrique

M. DION, M. GANNE, ET M. TOURNOUX

Laboratoire de Chimie des Solides, L.A 279 U.E.R. de Chimie, 2, rue de la Houssinière, 44072 Nantes Cedex, France

ET J. RAVEZ

Laboratoire de Chimie du Solide du CNRS Université de Bordeaux, 351, Cours de la Libération, 33405 Talence Cedex, France

Received December 30, 1983; in revised form February 29, 1984

CsEuNaNb₅O₁₅ is the first compound that has been studied which forms a new class of ferroelectric materials with orthorhombic structure of TICa₂Ta₅O₁₅-type. It behaves as a hard ferroelectric whose ferroelectric–paraelectric transition at $T_c = 565$ K has a diffuse character. The structure was refined in the space group *Pmc*2₁ from 1907 independent reflexions to $R = 0.024$. The spontaneous polarization is due to the alternative short and long bonds along the *c*-axis.

Introduction

De nombreuses phases appartenant à la famille des "bronzes quadratiques de tungstène" possèdent des propriétés non-linéaires performantes en pyroélectricité, ferroélectricité et optique non-linéaire (1, 2).

Une nouvelle famille de type "TICa₂Ta₅O₁₅" présentant une étroite filiation structurale avec celle de type "bronze quadratique de tungstène" a été décrite récemment (3, 4) (Fig. 1). Cette parenté structurale nous a conduit à envisager la possibilité de propriétés non-linéaires pour ces nouveaux matériaux. Un grand nombre de phases de type "TICa₂Ta₅O₁₅" cristallisent avec un groupe non-centrosymétrique. Une série de tests d'optique non-linéaire, sur poudre, a été réalisée; elle a permis de

sélectionner le composé CsEuNaNb₅O₁₅ qui est fortement doubleur de fréquence: son rendement harmonique Rh est voisin de dix fois celui du KDP pris comme Réf. (5). Cette valeur est comparable, par exemple à celle du "bronze" Sr₂KNb₅O₁₅ qui est un ferroélectrique bien connu. Ce résultat indique sans ambiguïté que CsEuNaNb₅O₁₅ est non-centrosymétrique et piezoélectrique. La valeur élevée de Rh nous a encouragés à la recherche de propriétés ferroélectriques pour ce matériau.

1. Synthèse et Caractérisation Cristallographique de CsEuNaNb₅O₁₅

CsEuNaNb₅O₁₅ est préparé à l'air, en creuset de platine à partir des oxydes Eu₂O₃ et Nb₂O₅, du carbonate de sodium et du sulfate de césium en excès de 20% par rap-

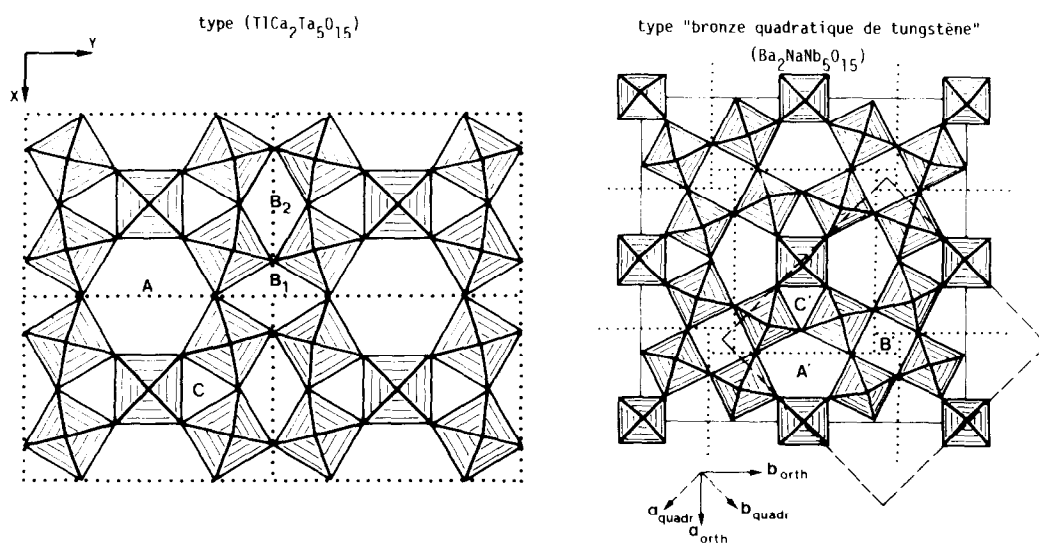


FIG. 1. Comparaison des réseaux cristallins de type TiCa₂Ta₅O₁₅ et "bronzes" de tungstène quadratiques projetés selon [001].

port à la stoechiométrie afin de compenser les pertes d'oxyde Cs₂O au delà de 1000°C. Le mélange intimement broyé est pastillé sous une pression de 10 kb. Il subit un préchauffage de 12 hr, à 750°C puis est porté à 1250°C pendant 48 hr. Après recuit à cette même température, la phase obtenue est identifiée par diffraction X sur poudre.

2. Transition de Phases

La mise en évidence d'une transition de phases a été réalisée par plusieurs techniques:

Diffraction X en température. Une étude par diffraction X en température effectuée sur poudre à la chambre de Guinier-Lenné, n'a permis de déceler aucune anomalie dans l'évolution thermique du diagramme. Ce résultat, qui positif, serait significatif ne dément absolument pas l'existence d'une transition. En effet, dans le cas de la plupart des phases "bronzes" par exemple, aucune modification n'est visible à la transition par diffraction X sur poudre.

Mesures microcalorimétriques. Une étude impliquant la μ -A.T.D. et la μ -calorimétrie a été entreprise sur poudre. Le dernier type de mesures a été réalisé à l'aide d'un microcalorimètre de type Thermoanalyse par une méthode de fluxmétrie (la masse de l'échantillon utilisée était d'environ 1,70 g). Aucune anomalie n'a été décelée par μ -A.T.D.. De faibles déviations par rapport à la ligne de base apparaissent en microcalorimétrie pour des températures comprises entre 500 et 600 K environ.

Mesures diélectriques. Les mesures diélectriques sont effectuées sur céramiques. Après broyage, tamisage et ajout d'un liant (collodion en suspension dans l'éther) le produit est mis en forme de disque par pressage sous 10 kb. Une première chauffe à 600°C permet l'élimination du liant. Un traitement thermique de 1 hr à 1350°C conduit au frittage de l'échantillon. Après refroidissement (100°C hr⁻¹) la capacité est voisine de 0,90. La pastille a alors des dimensions voisines de 7,6 mm de diamètre et 1 mm d'épaisseur. Des élec-

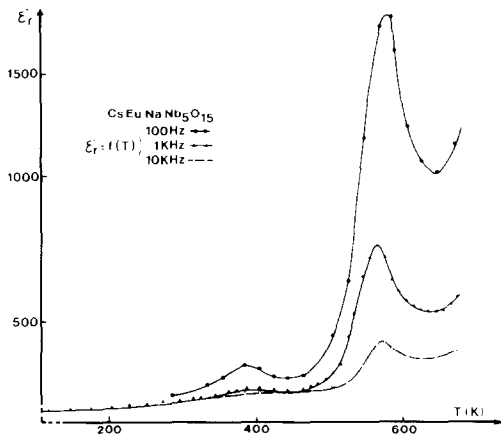


FIG. 2. Variation thermique de la permittivité d'une céramique de composition $\text{CsEuNaNb}_5\text{O}_{15}$.

trodes d'or sont déposées sur les faces circulaires par l'intermédiaire d'une laque.

Les mesures diélectriques sont réalisées dans une cellule étanche sous hélium U sec de 90 à 900 K. La capacité et le facteur de dissipation $\text{tg } \delta$ sont mesurés à l'aide d'un pont de capacité Wayne-Kerr B 905 aux fréquences 10^2 , 10^3 , et 10^4 Hz.

Des expériences reproductibles sur plusieurs échantillons ont permis de mettre en évidence deux maxima de la permittivité ϵ'_r aux températures $T_1 = 380 \pm 10$ K et $T_2 =$

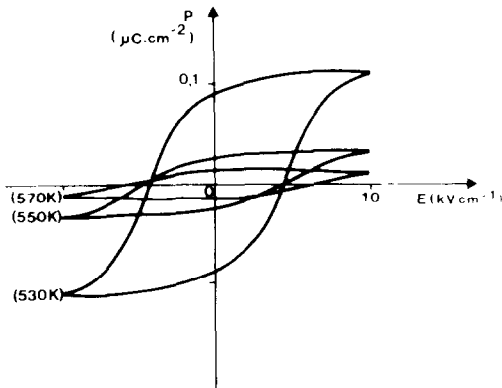


FIG. 3. Cycle d'hystérésis polarisation-champ électrique obtenu à 50 Hz, pour une céramique de composition $\text{CsEuNaNb}_5\text{O}_{15}$.

565 ± 10 K. Ces maxima subsistent aux trois fréquences utilisées (Fig. 2). Le pic à T_2 , d'intensité nettement plus importante, pourrait être associé à une transition ferroélectrique–paraélectrique, T_2 serait alors la température de Curie T_c . La forte chute de ϵ'_r lorsque la fréquence augmente est caractéristique d'une transition de phases diffuse (Fig. 2). La présence simultanée des deux atomes Eu et Na dans le même site cristallographique, comme nous le verrons plus loin, contribue vraisemblablement au caractère diffus de la transition (6).

3. Mise en Evidance des Cycles D'Hysteresis

La méthode des cycles d'hystérésis polarisation-champ électrique de Sawyer et Tower a été utilisée à la fréquence de 50 Hz (7). Aucun cycle n'apparaît à température ambiante même pour des champs appliqués atteignant $20 \text{ kV} \cdot \text{cm}^{-1}$. L'échantillon a été alors, toujours sous champ électrique ($10 \text{ kV} \cdot \text{cm}^{-1}$), chauffé de 300 à 600 K. Un cycle est apparu à environ 500 K; il devient pratiquement saturé à 530 K et disparaît progressivement de 530 à 570 K (Fig. 3). La polarisation spontanée P_s et le champ coercitif E_c ont respectivement pour valeur, à 530 K:

$$P_{s(530 \text{ K})} \approx 0,1 \mu\text{C} \cdot \text{cm}^{-2}$$

$$\text{et } E_{c(530 \text{ K})} = 4,3 \text{ kV} \cdot \text{cm}^{-1}.$$

La valeur de P_s est faible en raison d'une part, de la proximité de la température de Curie ($T_c = 565$ K) et d'autre part, de la faible compacité de la céramique.

L'absence de cycle, à température ambiante, s'explique par la valeur trop élevée du champ coercitif E_c à cette température. L'apparition du cycle au voisinage de 500 K provient de la forte chute de E_c de 300 à 500 K; à cette dernière température, la valeur de E_c devient inférieure au champ de claquage de l'échantillon. La valeur de P_s dé-

croît ensuite de 530 à 565 K pour s'annuler à T_c ; ce comportement est caractéristique d'une transition ferroélectrique-paraélectrique. CsEuNaNb₅O₁₅ constitue ainsi le premier membre d'une nouvelle famille ferroélectrique dont le type structural est TICa₂Ta₅O₁₅.

4. Etude Structurale de CsEuNaNb₅O₁₅

Techniques expérimentales. Des monocristaux de CsEuNaNb₅O₁₅ ont été obtenus par une méthode de flux. Le mélange stoechiométrique de carbonate de sodium et d'oxydes d'euporium et de niobium est porté à 1250°C en présence d'un large excès de sulfate de césium. Les cristaux incolores, obtenus après refroidissement, se présentent sous forme de parallélépipèdes droits. Le cristal sélectionné pour l'étude radiocristallographique est un parallélépipède rectangle de dimensions 0,05 × 0,07 × 0,36 mm³.

L'étude à l'aide des méthodes photographiques habituelles révèle une surstructure d'ordre 2 selon c , qui n'est pas visible sur les diagrammes X effectués sur poudre, à la chambre de Guinier. La symétrie est orthorhombique. La condition d'existence observée: $h0l$: $l = 2n$ est compatible avec les groupes spatiaux non-centrosymétriques $Pmc2_1$ et $P2cm$. Les paramètres de la maille élémentaire sont les suivants:

$$a = 7,623(2) \text{ \AA}, b = 10,479(3) \text{ \AA}, \\ c = 7,855(3) \text{ \AA}, V = 627,5 \text{ \AA}^3, Z = 2.$$

Les mesures d'intensité sont réalisées à l'aide d'un diffractomètre automatique NONIUS-CAD-4 (rayonnement MoK α , monochromateur à lame de graphite). Les données obtenues sont corrigées des facteurs de Lorentz-polarisation et de l'absorption. Les conditions expérimentales d'enregistrement sont regroupées dans le Tableau I. Les différentes étapes de calcul (traitement des données et affinements)

sont effectuées à l'aide de la chaîne de programmes NONIUS-ENRAF (8).

Détermination de la structure. L'examen de la fonction de Patterson tridimensionnelle permet de retrouver les positions des atomes lourds obtenues précédemment pour TICa₂Ta₅O₁₅ (3). Cependant la présence d'une deuxième couche M₅O₁₅, due au doublement du paramètre c de la maille élémentaire, entraîne la superposition de nombreux pics de Patterson et rend la déconvolution de la fonction plus délicate.

L'affinement de la structure par la méthode des moindres carrés minimisant la fonction $\sum w(|F_0| - |F_c|)^2$ a été conduit dans le groupe $Pmc2_1$, à partir des 1907 réflexions indépendantes satisfaisant au critère $\sigma(I)/I < 0,10$. Le groupe $P2cm$ a été rejeté car les facteurs de reliabilité R et R_w sont systématiquement plus élevés que ceux obtenus dans le groupe $Pmc2_1$.

Plusieurs cycles d'affinement portant sur les coordonnées atomiques, les facteurs d'agitation thermique isotrope et supposant une répartition statistique de l'euporium et du sodium sur les deux positions A_1 et A_2 (Tableau II) conduisent aux valeurs $R =$

TABLEAU I
DONNÉES EXPÉRIMENTALES RELATIVES AUX
MESURES D'INTENSITÉ DES TACHES DE
DIFFRACTION

Appareillage	Diffractomètre automatique NONIUS-CAD-4
Longueur d'onde (Å)	MoK α , $\lambda = 0,71069$
Mode de balayage	ω
Largeur de balayage (°)	$\Delta\omega = 0,85 + 0,35 \operatorname{tg} \theta$
Domaine angulaire (θ°)	2-40°
Nombre de réflexions indépendantes en $Pmc2_1$ avec $\sigma(I)/I < 0,10$	1907
Dimensions du cristal (mm)	0,05 × 0,07 × 0,36
Coefficient d'absorption linéaire (cm ⁻¹)	μ (MoK α) = 122,6

TABLEAU II
COORDONNÉES RÉDUITES ET COEFFICIENTS D'AGITATION THERMIQUE (\AA^2) ISOTROPE ÉQUIVALENT

Atome	Position	Taux d'occupation	x	y	z	B_{eq}
Nb ₁	2b	1	0,5	0,50065(8)	0	0,58(1)
Nb ₂	4c	1	0,25288(8)	0,19436(5)	0,46990(7)	0,61(1)
Nb ₃	4c	1	0,25281(7)	0,19408(5)	-0,02618(7)	0,65(1)
A ₁ {	2a	Eu ₁	0	0,01695(4)	0,72055(9)	0,45(1)
Na ₁		0,25				
A ₂ {	2b	Eu ₂	0,5	-0,0072(1)	0,2215(3)	0,95(2)
Na ₂		0,75				
Cs	2a	1	0	0,50247(6)	0,2268(1)	1,96(1)
O ₁	4c	1	0,3050(7)	0,3694(4)	-0,0168(8)	1,46(8)
O ₂	4c	1	0,3150(5)	0,3673(4)	0,4725(6)	0,59(6)
O ₃	4c	1	0,2700(5)	0,1638(3)	0,7231(9)	0,86(5)
O ₄	4c	1	0,2102(5)	0,1728(4)	0,2212(8)	1,03(5)
O ₅	2b	1	0,5	0,1404(5)	-0,003(1)	0,92(8)
O ₆	2b	1	0,5	0,1396(6)	0,4451(9)	0,74(8)
O ₇	2a	1	0	0,2214(7)	-0,065(1)	1,00(9)
O ₈	2a	1	0	0,2212(6)	0,514(1)	0,93(9)
O ₉	4c	1	0,1892(4)	-0,000(2)	-0,0246(7)	0,82(5)
O ₁₀	2b	1	0,5	0,5052(6)	0,228(1)	2,13(9)

0,090 et $R_w = 0,105$,¹ l'extinction secondaire g étant prise en compte. Les coefficients d'agitation thermique isotrope obtenus sont acceptables à l'exception de ceux des atomes Eu et Na situés sur les positions A_1 et A_2 ($-0,14$ et $2,42 \text{ \AA}^2$, respectivement) et de celui de l'oxygène O_{10} ($2,77 \text{ \AA}^2$) dont la cote z affinée conduit à une distance $\text{Nb}_1\text{-}O_{10}$ très courte ($1,67 \text{ \AA}$). Une synthèse de Fourier différence met en évidence des résidus de densité électronique sur la position A_1 et au voisinage de celle occupée par O_{10} , ce qui indique un mauvais positionnement de cet oxygène.

La prise en compte d'une répartition non statistique de l'euporium et du sodium et des coefficients d'agitation thermique anisotrope de tous les atomes abaisse les valeurs R et R_w à $0,024$ et $0,030$, respectivement, pour une valeur du coefficient

¹ $R = \sum(|F_0| - |F_c|)/\sum|F_0|$; $R_w = [\sum w(|F_0| - |F_c|)^2 / \sum w F_0^2]^{1/2}$; $w = 1$.

d'extinction secondaire g égale à $1,01(3) \cdot 10^{-6}$. La position A_1 est occupée à 75% par Eu et 25% par Na. Ces taux d'occupation sont inversés pour A_2 . Le facteur de confiance $\text{ESD} = [\sum w(\Delta F)^2 / (N_0 - N_V)]^{1/2}$ pour le dernier cycle est égal à $1,865$ avec $N_0 = 1907$ et $N_V = 118$ (N_0 et N_V désignant respectivement le nombre d'observables et de variables). Une synthèse de Fourier-différence effectuée à ce stade du calcul ne montre aucun résidu de densité électronique significatif.

Les coordonnées réduites et le coefficient d'agitation thermique isotrope équivalent pour tous les atomes sont portés dans le Tableau II. Les amplitudes quadratiques moyennes relatives aux coefficients d'agitation thermique anisotrope sont données au Tableau III. La liste des facteurs de structure peut être obtenue sur demande aux auteurs.

Description de la structure. La structure de $\text{CsEuNaNb}_5\text{O}_{15}$ peut être décrite comme

TABLEAU III
COEFFICIENTS D'AGITATION THERMIQUE ANISOTROPE (Å²)

Atome	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Nb ₁	0,0084(2)	0,0085(2)	0,0053(2)	0	0	0,0004(3)
Nb ₂	0,0078(2)	0,0064(1)	0,0092(2)	-0,0008(2)	-0,0001(1)	0,0001(1)
Nb ₃	0,0072(2)	0,0069(1)	0,0105(2)	-0,0011(2)	-0,0002(1)	0,0003(1)
A ₁	0,0039(1)	0,0069(1)	0,0063(1)	0	0	0,0012(2)
A ₂	0,0172(5)	0,0083(4)	0,0105(5)	0	0	-0,0083(9)
Cs	0,0282(2)	0,0269(2)	0,0194(2)	0	0	-0,0050(6)
O ₁	0,015(2)	0,005(1)	0,036(3)	-0,002(1)	0,001(2)	-0,000(2)
O ₂	0,001(1)	0,003(1)	0,018(2)	-0,001(1)	0,000(1)	-0,000(1)
O ₃	0,011(1)	0,017(1)	0,005(1)	0,002(1)	-0,003(2)	-0,003(2)
O ₄	0,015(1)	0,019(1)	0,005(1)	-0,005(1)	-0,004(2)	-0,004(2)
O ₅	0,001(2)	0,005(2)	0,029(3)	0	0	0,009(2)
O ₆	0,007(2)	0,012(2)	0,009(2)	0	0	0,005(2)
O ₇	0,007(2)	0,015(2)	0,016(3)	0	0	0,002(2)
O ₈	0,001(2)	0,015(2)	0,020(3)	0	0	-0,006(2)
O ₉	0,009(1)	0,0059(9)	0,017(1)	-0,003(5)	0,001(2)	0,0002(9)
O ₁₀	0,019(2)	0,024(2)	0,038(3)	0	0	-0,014(2)

Note. Le facteur de température anisotrope est de la forme: $\exp[-2\pi^2(h^2a^{*2}U_{11} + k^2b^{*2}U_{22} + l^2c^{*2}U_{33} + 2hka^*b^*U_{12} + 2hla^*c^*U_{13} + 2klb^*c^*U_{23})]$.

la superposition selon **c**, de deux couches d'octaèdres, mettant en commun leurs sommets, et ayant pour formulation Nb₁₀O₃₀. La Fig. 4 représente la projection selon [001] de la couche Nb₅O₁₅ située au voisinage de la cote $z = \frac{1}{2}$. Les distances cation-anion et la distance moyenne pour chaque polyèdre de coordination sont reportées dans le Tableau IV.

Chaque couche est constituée de trois types d'octaèdres NbO₆ dont la caractéristique commune est la position excentrée du niobium (déplacement par rapport au centre du site: 0,18 Å environ). Ce déplacement crée un moment dipolaire local. Il est responsable de l'apparition de la polarisation spontanée qui caractérise un ferroélectrique. Il est particulièrement important pour l'octaèdre central relatif à Nb₁ (Fig. 4) au sein du motif Nb₅O₁₅, où l'on observe selon **c**, une succession de liaisons Nb₁-O₁₀ alternativement courtes (1,792 Å) et longues (2,137 Å).

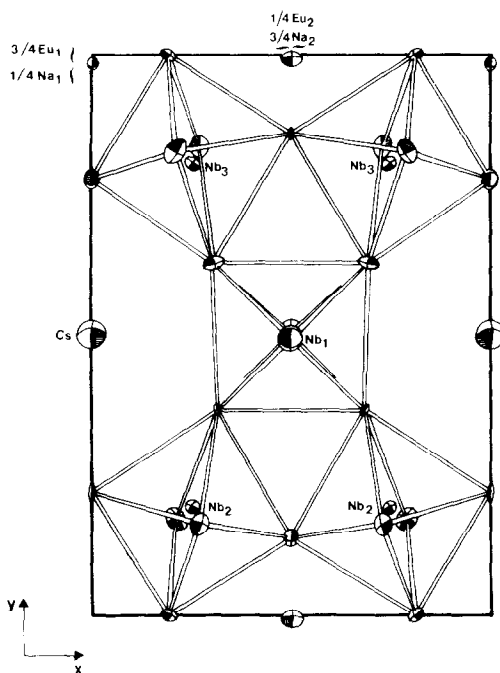


Fig. 4. Projection selon [001] de la couche Nb₅O₁₅ située au voisinage de la cote $z = \frac{1}{2}$.

TABLEAU IV
PRINCIPALES DISTANCES INTERATOMIQUES (Å)

Nb ₁ -O ₁ (×2)	2,029(12)	Nb ₃ -O ₉	2,092(16)	A ₂ -O ₆	2,577(8)
Nb ₁ -O ₂ (×2)	1,987(10)	(Nb ₃ -O)	1,98	A ₂ -O ₉ (×2)	3,059(4)
Nb ₁ -O ₁₀	1,792(9)	A ₁ -O ₃ (×2)	2,570(3)	A ₂ -O ₉ (×2)	3,098(4)
Nb ₁ -O ₁₀	2,137(10)	A ₁ -O ₄ (×2)	2,554(3)	(A ₂ -O)	2,73
(Nb ₁ -O)	1,99	A ₁ -O ₇	2,727(9)	Cs-O ₁ (×2)	3,319(11)
Nb ₂ -O ₂	1,874(11)	A ₁ -O ₇	3,356(9)	Cs-O ₁ (×2)	3,356(11)
Nb ₂ -O ₃	2,019(6)	A ₁ -O ₈	2,687(10)	Cs-O ₂ (×2)	3,391(9)
Nb ₂ -O ₄	1,993(6)	A ₁ -O ₈	3,395(8)	Cs-O ₂ (×2)	3,408(9)
Nb ₂ -O ₆	1,981(3)	A ₁ -O ₉ (×2)	2,474(4)	Cs-O ₃ (×2)	4,058(3)
Nb ₂ -O ₈	1,977(3)	A ₁ -O ₉ (×2)	2,412(4)	Cs-O ₄ (×2)	3,808(3)
Nb ₂ -O ₉	2,093(16)	(A ₁ -O)	2,68	Cs-O ₇	3,731(9)
(Nb ₂ -O)	1,99	A ₂ -O ₃ (×2)	2,402(3)	Cs-O ₇	3,325(8)
Nb ₃ -O ₁	1,881(12)	A ₂ -O ₄ (×2)	2,905(3)	Cs-O ₈	3,710(10)
Nb ₃ -O ₃	1,999(6)	A ₂ -O ₅	2,346(3)	Cs-O ₈	3,345(8)
Nb ₃ -O ₄	1,983(7)	A ₂ -O ₅	2,575(10)	Cs-O ₁₀ (×2)	3,812(8)
Nb ₃ -O ₅	1,975(3)	A ₂ -O ₆	2,334(9)	(Cs-O)	3,58
Nb ₃ -O ₇	1,972(3)				

Note. A₁ correspond à 0,75 Eu₁ + 0,25 Na₁. A₂ correspond à 0,25 Eu₂ + 0,75 Na₂.

La Fig. 5 représente l'enchaînement des octaèdres selon [100] après rotation directe de 25° autour de **b**. Les cavités délimitées par la charpente covalente tridimension-

nelle sont comparables à celles observées dans la structure de TICa₂Ta₅O₁₅. Cependant la déformation de "l'hexagone" d'atomes d'oxygène formant le "goulot d'étranglement" de la cavité occupée par le césium est de type "chaise" et non de type "bateau" comme dans TICa₂Ta₅O₁₅. Contrairement à ce que l'on observe pour le thallium, le césium occupe une position centrée dans la cavité de coordination 18 ce qui est conforme aux résultats obtenus par Kihlberg et Hussain sur les bronzes hexagonaux M_xWO₃ (M = K, Rb, Cs) (9).

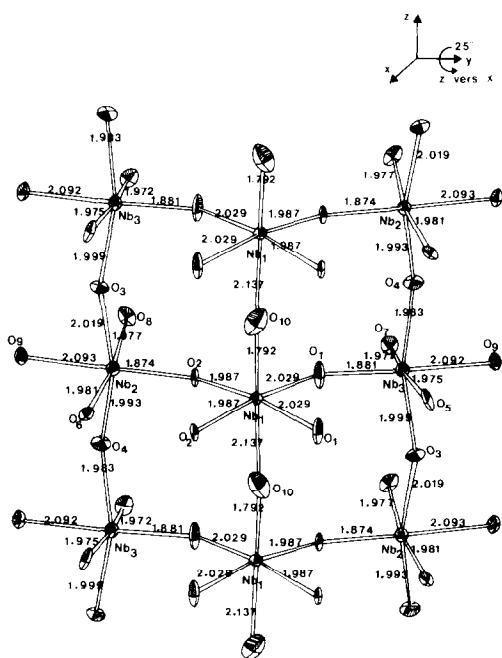


FIG. 5. Enchaînement des octaèdres selon [100] après rotation directe de 25° autour de l'axe **b**.

5. Discussion

La succession de liaisons courtes et longues selon la direction de l'axe polaire, affectant particulièrement l'octaèdre oxygéné relatif à Nb₁ est caractéristique d'un état de polarisation spontanée. La renversement de la polarisation qui implique principalement le déplacement du niobium Nb₁ à travers le plan moyen des oxygènes équatoriaux (O₁ et O₂) nécessite d'autant plus d'énergie que la température est plus basse. Corrélativement le champ coercitif E_c sera

d'autant plus élevé que le puits de potentiel où se trouve Nb₁ est plus profond ce qui semble être le cas étant donné l'absence de valeur anormalement élevée du coefficient d'agitation thermique du niobium. Par ailleurs, la forte agitation thermique de l'oxygène axial O₁₀, observée dès la température ambiante, suggère le rôle précurseur de cet oxygène, lors du renversement de la polarisation.

La nature quasi pyroélectrique de CsEuNaNb₅O₁₅ dépend donc, en grande partie, de la profondeur du puits de potentiel sur le site du niobium Nb₁. Lorsque la température s'élève la profondeur du puits diminue grâce à l'énergie de réseau, abaissant la valeur du champ coercitif et rendant ainsi possible le changement d'état de polarisation.

La distance Δz du niobium Nb₁ au centre de gravité de l'octaèdre (position qu'il occupe vraisemblablement dans la phase paraélectrique) étant égale à 0,173 Å, l'application de la formule empirique d'Abrahams *et al.*, $T_c = (2,00 \pm 0,09)10^4 \Delta z^2$ permet de prévoir une température de Curie, comprise entre 571 et 625 K, en bon accord avec la valeur expérimentale: $T_c = 565 \pm 10$ K (10).

D'un point de vue cristallographique, la transition ferroélectrique paraélectrique s'effectue sans changement de symétrie de réseau. Ceci conduit à proposer, à T_c , le passage du groupe polaire $Pmc2_1$ à l'un des deux groupes centrosymétriques $Pmcm$ ou $Pmmm$. Ce type de transition permettrait d'expliquer l'absence d'anomalies des propriétés physiques caractéristiques des transitions du premier ordre associées à des changements de symétrie de réseau (μ -ATD en particulier).

Toutefois une étude plus complète sur monocristal, impliquant outre les mesures effectuées sur poudre, une étude de dynamique de réseau, permettra de préciser, sans ambiguïté, le mécanisme et l'ordre de la transition ferroélectrique-paraélectrique observée.

L'existence du même système cristallin, de part et d'autre de T_c impose que la transition n'est pas ferroélastique, elle est purement ferroélectrique. Par ailleurs, l'anomalie observée par mesures diélectriques à $T_1 < T_c$ pourrait correspondre soit à une transition non-ferroïque, soit à des relaxations dipolaires provenant d'impuretés jouant le rôle de pièges de charges au niveau des joints de grains de la céramique (11).

6. Conclusion

La recherche systématique de propriétés ferroélectriques au sein de la nouvelle famille structurale type $TiCa_2Ta_5O_{15}$ a montré l'existence d'un tel comportement, à température ambiante pour la phase CsEuNaNb₅O₁₅.

La détermination structurale a permis de préciser l'origine de la polarisation spontanée: elle provient principalement de la succession de liaisons Nb-O, alternativement courtes et longues, le long de l'axe polaire.

Références

1. J. RAVEZ, A. PERRON-SIMON, ET P. HAGENMULLER, *Ann. Chim.* **1**, 251 (1976).
2. J. RAVEZ ET F. MICHERON, *Actual. Chim.* **9**, janvier 1979.
3. M. GANNE, M. DION, A. VERBAERE, ET M. TOURNOUX, *J. Solid State Chem.* **29**, 9 (1979).
4. M. DION, M. GANNE, ET M. TOURNOUX, *Mater. Res. Bull.* **15**, 121 (1980).
5. S. K. KURTZ ET T. T. PERRY, *J. Appl. Phys.* **39**, 3798 (1968).
6. G. A. SMOLENSKY, "Diffuse Phase Transitions in Ferroelectrics." Proceedings, 5th European Meeting on Ferroelectricity, Benalamedna, Espagne (1983).
7. C. B. SAWYER ET C. M. TOWER, *Phys. Rev.* **35**, 269 (1930).
8. B. FRENZ ET Y. AKAYA, "Enraf-Nonius Structure Determination Package" (1980).
9. L. KIHLBORG ET A. HUSSAIN, *Mater. Res. Bull.* **14**, 667 (1979).
10. S. C. ABRAHAMS, S. K. KURTZ, ET P. B. JAMIESON, *Phys. Rev.* **172**, 551 (1968).
11. J. C. TOLEDANO, *J. Solid State Chem.* **27**, 41 (1979).