

A propos de la ferroélectricité dans BaAl_2O_4

Sui-Yang Huang, Régnauld Von Der Mühl, Jean Ravez, Jean Pierre Chaminade, Paul Hagenmuller, et Michel Couzi*

Laboratoire de Chimie du Solide du CNRS et *Laboratoire de Spectroscopie Moléculaire et Cristalline (URA 142 CNRS), Université Bordeaux I, 351 cours de la Libération, 33405 Talence Cedex, France

Received March 8, 1993; accepted June 30, 1993

Structural, ferroelectric, pyroelectric, and optical properties of ceramics and crystals of BaAl_2O_4 have been investigated. A refinement of the atomic positions has been carried out from the X-ray powder data. BaAl_2O_4 shows anomalous behavior of the dielectric and pyroelectric properties: the dielectric constant ϵ_r' is very weak; its maximal value at Curie temperature for a crystal oriented along the hexagonal *c*-axis is about 15 and that of a ceramic of compactness 0.89 is around 7.5. The Curie–Weiss constant is relatively weak ($C = 125$). The behavior of the spontaneous polarization P_s is unexpected with respect to that of classical ferroelectric materials: P_s increases with decreasing temperature from T_c and decreases again after having reached a maximum at 200 K. A model based on ferrielectric behavior and supported by the Landau equation has been proposed.

La structure et les propriétés ferroélectriques, pyroélectriques et optiques de céramiques et de cristaux du composé BaAl_2O_4 ont été étudiées. Un affinement des positions atomiques a été entrepris à partir du spectre de diffraction X sur poudre. BaAl_2O_4 présente un comportement anormal des propriétés diélectriques et pyroélectriques: la constante diélectrique ϵ_r' est faible, sa valeur maximale à T_c est voisine de 15 pour les cristaux et de 7,5 pour des céramiques de compacité 0,89. La constante de Curie est aussi relativement faible ($C = 125$). Le comportement de la polarisation spontanée P_s diffère de celui des matériaux ferroélectriques "classiques": P_s augmente lorsque T décroît en-dessous de T_c pour atteindre un maximum à $T = 200$ K suivi d'une décroissance. Un modèle de comportement ferriélectrique s'appuyant sur la relation de Landau pourrait justifier les propriétés observées. © 1994 Academic Press, Inc.

1. INTRODUCTION

Des matériaux ferroélectriques jusqu'ici peu étudiés tels que $(\text{CH}_3\text{NHCH}_2\text{COOH})_3\text{CaCl}_2$ (TSCC), $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$ (LGO) ou CsCoPO_4 (CCP) ont suscité récemment un regain d'intérêt (1–4). Leur comportement physique est singulier: la transition de phase vers l'état polaire s'effectue apparemment sans formation d'une supermaille, les maxima de ϵ_r' , la constante de Curie C et les charges effectives e_i de mode mou sont anormalement faibles.

L'évolution thermique de la polarisation spontanée P_s et de l'anomalie acoustique diffère du comportement observé pour les ferroélectriques propres comme BaTiO_3 ou les ferroélectriques impropres tels que $\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$: la polarisation spontanée présente un maximum dans le domaine de température ferroélectrique où elle change le signe sans qu'il y ait transition de phase.

D'une manière générale pour tous les matériaux ferroélectriques la polarisation spontanée P_s peut être considérée comme un paramètre d'ordre associé à la transition de phase para-ferroélectrique. Pour les ferroélectriques propres, P_s possède la même symétrie que le paramètre d'ordre principal η , et dans ces conditions P_s est soit identifié à η (ferroélectriques "purs") soit proportionnel à η par couplage bi-linéaire de type ηP_s (ferroélectriques "pseudo-propres" comme KH_2PO_4) (5). En revanche pour les ferroélectriques impropres η et P_s n'ont pas la même symétrie, mais des couplages quadratiques linéaires de type $\eta^2 P_s$ sont autorisés par la symétrie, de sorte que P_s est un paramètre d'ordre secondaire, proportionnel à η^2 (5). Ces matériaux "ferroélectriques non-classiques" du point de vue de leurs propriétés ont été considérés comme de type ferriélectrique (6, 7), la polarisation spontanée P_s étant alors la somme de contributions provenant de deux sous-réseaux différents, autrement dit $P_s = P_{1s} + P_{2s}$ ($|P_{1s}| \neq |P_{2s}|$). Récemment un nouveau modèle a été proposé pour expliquer la "faible ferroélectricité" observée pour ces matériaux (3).

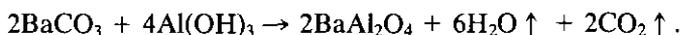
Des cristaux du composé $\text{Ba}_{0,98}(\text{Al}_{0,999}\text{Cu}_{0,001})_2\text{O}_{4-\delta}$ ont été annoncés dernièrement comme ferroélectriques avec $T_c = 403$ K (8, 9), la valeur de la constante diélectrique $\epsilon_r'_{33}$ est de 15 environ et le comportement de la polarisation spontanée est particulier. Il semble donc pouvoir être considéré comme un matériau "ferroélectrique non-classique". L'origine de la ferroélectricité demeure cependant inconnue. Notre travail concerne l'élaboration et l'étude diélectrique et pyroélectrique de céramiques du composé de départ BaAl_2O_4 . Une étude optique inédite (biréfringence) réalisée sur des monocristaux est égale-

ment décrite. La structure cristalline a été précisée par affinement à partir des données du spectre de diffraction X. Un modèle de ferroélectricité basé sur la structure polaire de ce matériau est proposé.

II. DONNÉES EXPÉRIMENTALES

II.1. Préparation Des Échantillons

Il est très difficile de densifier les céramiques de BaAl_2O_4 en raison de son caractère très réfractaire ($T_f \approx 1820^\circ\text{C}$). L'élaboration à partir de BaCO_3 (Merck 99%) et $\text{Al}(\text{OH})_3$ (Prolabo 99%) était effectuée à 1300°C lors d'un traitement de 30 h:



Après contrôle de la pureté par diffraction X la poudre est rebroyée et comprimée uniaxialement sous forme de pastilles. Celles-ci sont chauffées dans un four pendant 1 h à 1400°C puis frittées 10 min sous vide grâce à un four haute fréquence à 1750°C . Enfin, les pastilles sont recuites à 1400°C puis refroidies à 20°C avec une vitesse de $200^\circ\text{C}/\text{h}$ en vue d'éliminer les contraintes. Les céramiques possèdent alors une compacité voisine de 0,89.

Des cristaux de composition proche de BaAl_2O_4 ont été obtenus comme sous-produit du mélange réactionnel $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-BaO-CuO}$ traité dans un creuset d'alumine. Le mélange des produits de départ est porté à 985°C pendant 12 h. Après fusion le produit de réaction est refroidi à la vitesse de $1^\circ\text{C}/\text{h}$ jusqu'à 920°C , puis de $50^\circ\text{C}/\text{h}$ jusqu'à l'ambiante. Les cristaux de composition BaAl_2O_4 se présentent sous forme de plaquettes transparentes de dimensions maximales $0,5 \times 0,4 \times 0,05$ mm. Une analyse des cristaux réalisée à l'aide d'une microsonde électronique de type Camebax donne une composition très voisine de $\text{Ba}_{0,98}\text{Al}_2\text{Cu}_{0,01}\text{O}_{3,99}$ ($\text{Cu} = 0,34\text{at.}\%$, $\text{Y} < 0,001$ at %).

II.2. Etude Radiocristallographique

Les diffractogrammes de rayons X sont enregistrés entre 300 et 473 K à l'aide de poudres obtenues par broyage de céramiques. La mesure des intensités est réalisée pas-à-pas avec un temps de comptage de 12 s pour un pas de $0,02^\circ$ en 2θ . La radiation utilisée est $\text{CuK}\alpha$. La figure 1 donne les spectres X à 300 K et à 473 K; ils peuvent être indexés dans le système hexagonal. Les paramètres affinés par la méthode des moindres carrés sont: $a = 10,449(1)\text{Å}$ et $c = 8,793(1)\text{Å}$ à 300 K et $a = 10,447(2)\text{Å}$ et $c = 8,799(1)\text{Å}$ à 473 K. Seules de très légères différences d'intensité permettent de distinguer les deux spectres.

Des expériences de diffraction X effectuées sur un cristal de dimensions $0,3 \times 0,2 \times 0,04$ mm³ ont été réalisées à 300 K à l'aide d'une chambre à précession. Les diagrammes obtenus montrent que la symétrie est hex-

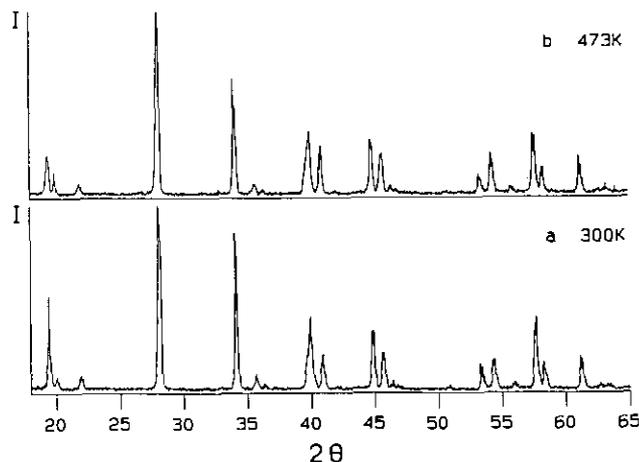


FIG. 1. Spectres de diffraction X à 300 et 473 K pour des poudres BaAl_2O_4 .

agonale également avec les paramètres $a = 10,32(5)\text{Å}$ et $c = 8,72(5)\text{Å}$.

Les mesures de diffraction X réalisées par Zhurov (9) puis nous-mêmes ne laissent apparaître aucun changement de volume élémentaire à $T = T_c$.

II.3. Analyse Par Micro-ATD Et Microcalorimétrie

Les analyses sont réalisées sur des poudres par microcalorimétrie entre 180 et 300 K avec une vitesse voisine de 2 K/min et par micro-ATD de 300 à 1270 K avec une vitesse d'environ 5 K/min. Aucun accident thermique n'est détecté dans tout le domaine de température de 180 à 1270 K.

II.4. Mesures Diélectriques

Les variations thermiques de la constante diélectrique ϵ'_r et des pertes diélectriques $\text{tg } \delta$ ont été déterminées sur des céramiques à l'aide d'électrodes d'or déposées sur des faces circulaires parallèles des pastilles utilisées pour la gamme de fréquences de 20 à 3×10^5 Hz en utilisant un analyseur de type Wayne-Kerr (modèle 6425). Les mesures sont effectuées à des températures comprises entre 100 et 600 K et sous un vide de 10^{-2} torr. La figure 2 donne les résultats obtenus pour des céramiques de composition BaAl_2O_4 , un maximum de ϵ'_r associé à une décroissance de $\text{tg } \delta$ sont mis en évidence à 396 ± 2 K. Ce phénomène peut être observé de manière réversible à la chauffe et au refroidissement. Cette anomalie thermique est en bon accord avec celle observée antérieurement pour le cristal correspondant (8). La transition de phase qui est probablement du second ordre n'est observable ni par diffraction sur poudre ni par micro-ATD, ce fait impliquant une très faible énergie de transition. La constante de Curie calculée selon les données relatives aux cristaux (8) est sensiblement égale à 125.

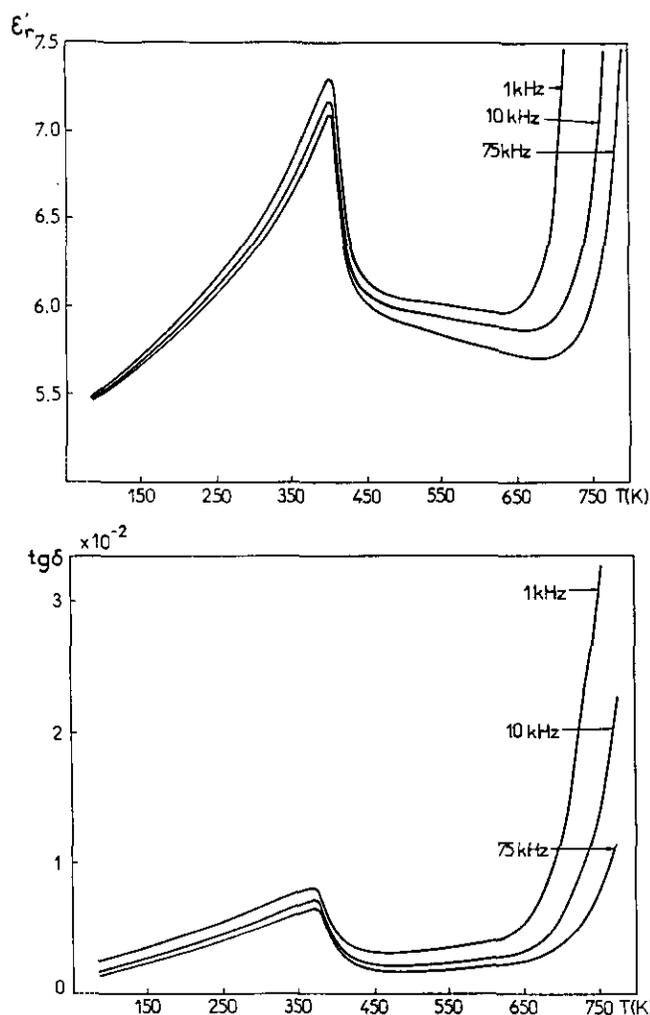


FIG. 2. Variations thermiques de ϵ'_r et $\text{tg}\delta$ pour une céramique de BaAl₂O₄, aux fréquences 1, 10 et 75 kHz.

II.5. Mesures Pyroélectriques

Les mesures pyroélectriques ont été effectuées, à l'aide de la méthode de dépolarisation thermique. Les céramiques sont prépolarisées grâce à un champ électrique appliqué durant le refroidissement entre les températures $T = T_c + 50$ et 300 K, il varie de 4 à 11 kV cm⁻¹. Elles sont ensuite court-circuitées à 300 K pendant 10 h afin d'éliminer les charges d'espace. La variation calculée pour le coefficient pyroélectrique p est reportée à la figure 3. Les céramiques de BaAl₂O₄ présentent un pyrocourant dont le signe peut être inversé par renversement du champ de polarisation. La polarisation spontanée P_s est calculée par intégration de la fonction $p(T)$.

La figure 4 illustre la variation thermique de la polarisation spontanée P_s . On peut remarquer que pour des températures décroissantes P_s est détecté à $T = T_c$, augmente jusqu'à un maximum situé vers 200 K puis

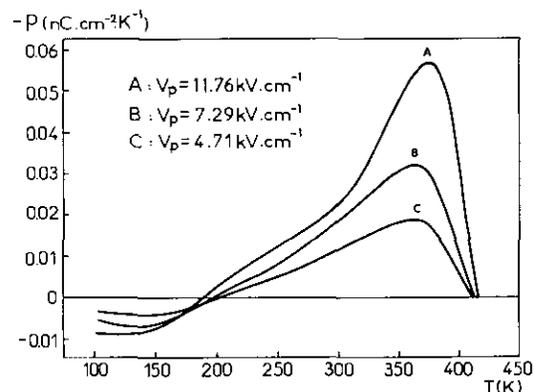


FIG. 3. Evolution thermique du coefficient pyroélectrique p de céramiques BaAl₂O₄ polarisées sous des tensions V_p différentes.

décroit. Ce comportement anormal avait déjà été observé pour des cristaux de composition analogue (8, 9). La valeur maximale de P_s pour des céramiques correspond à 56% de celle du cristal donnée par les auteurs antérieurs (8). La figure 4 montre également que la valeur apparente de P_s mesurée pour des champs de pré-polarisation croissants ne manifeste pas de phénomène de saturation; la valeur exacte de P_s est donc probablement plus élevée.

II.6. Mesures Optiques

Les mesures optiques sont effectuées à l'aide d'un microscope Leitz-Ortholux (II Pol) soit à 300 K soit à température variable sous courant d'azote sec à l'aide d'une platine chauffante. La détermination du signe optique et de l'indice de réfraction est effectuée sur une plaquette parallèle au plan (001). A 300 K le cristal est uniaxe négatif; l'indice de réfraction suivant l'axe c est $n_z = 1,74 \pm 0,03$. L'évolution thermique de la biréfringence

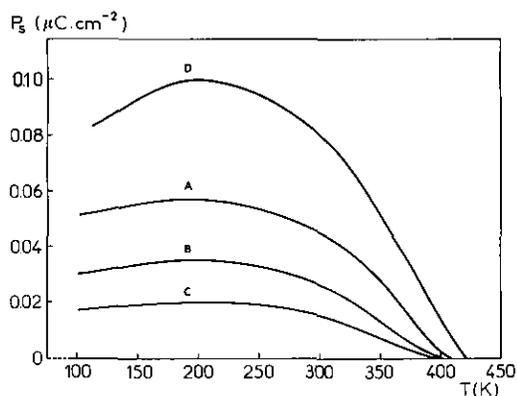


FIG. 4. Variation thermique de la polarisation spontanée P_s de céramiques BaAl₂O₄. (courbes A, B et C calculées par intégration de celles de $p(T)$ A, B et C indiquées à la figure 3). La courbe D correspond à un cristal de Ba_{0,98}(Al_{0,999}Cu_{0,001})₂O_{4-δ} (8).

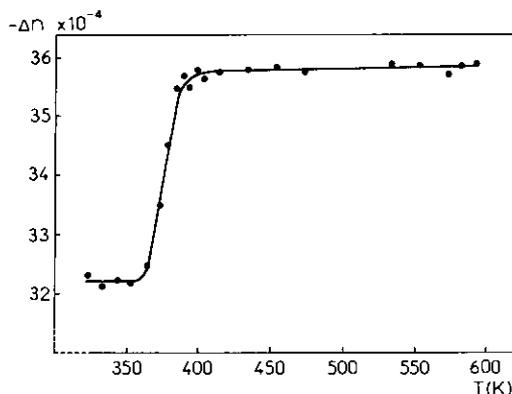


FIG. 5. Evolution thermique de la biréfringence d'un cristal de BaAl_2O_4 .

$\Delta n = n_e - n_o$ a été suivie pour la première fois de 300 à 600 K sur un cristal de dimensions $0,8 \times 0,7 \times 0,03 \text{ mm}^3$ orienté suivant une direction quelconque (Fig. 5). Une discontinuité apparaît pour Δn vers 380 K, confirmant l'existence d'une transition à T_c . Nous n'avons pas observé de domaines ferroélectriques en-dessous de T_c .

III. DISCUSSION

III.1. Rappels Structuraux

La structure de BaAl_2O_4 dérive de la variété tridymite β de SiO_2 par:

- le remplacement du silicium par l'aluminium dans les tétraèdres oxygénés $[\text{XO}_4]^{n-}$: $[\text{SiO}_4]^{4-} \rightarrow [\text{AlO}_4]^{5-}$,
- une insertion d'ions Ba^{2+} dans les canaux oxygénés parallèles à l'axe c , entraînant un pivotement des tétraèdres de 30° parallèlement à cet axe de manière à resserrer les atomes d'oxygène autour du baryum grâce à la formation d'un polyèdre de coordinence 9. L'ion Ba^{2+} compense ainsi les charges des tétraèdres $[\text{AlO}_4]^{5-}$.

Cette substitution couplée conduit à une structure non-centrosymétrique: elle transforme le groupe d'espace $P6_3/mmc$ de la tridymite β en $P6_3$ pour BaAl_2O_4 (10, 11). La disparition du centre de symétrie dans BaAl_2O_4 a été établie par diffraction X (11–14) ou neutronique (14).

III.2. Affinement De La Structure Par La Méthode De Rietveld

La structure cristalline a été déterminée par Hörkner et Müller-Buschbaum (11). Le facteur de confiance R donné par cet auteur est 0,12 pour l'ensemble des 4225 réflexions observées, valeur trop élevée. Une tentative de redétermination structurale sur monocristal a échoué en raison de la présence de macles dans les cristaux dont nous disposons. Il était indispensable pour la suite de ce

travail de préciser le modèle structural proposé. Un affinement des positions atomiques a donc été entrepris à partir des données du diffractogramme de poudre par la méthode de Rietveld, celle-ci permettant a priori de s'affranchir des problèmes de macles (15). Un enregistrement des réflexions dans le domaine $10^\circ < 2\theta < 120^\circ$ avec un pas de $0,02^\circ$ et une durée de comptage de 45 s par pas a permis d'obtenir les facteurs de confiance conventionnels suivants: $R_B = 7,80\%$, $R_{wp} = 17,04\%$, le facteur relatif aux facteurs de structure se stabilisant à la valeur $R_f = 5,04\%$. Les paramètres d'agitation thermique isotrope ont été fixés aux valeurs suivantes: $B(\text{Ba}) = B(\text{Al}) = 0,5 \text{ \AA}^2$ et $B(\text{O}) = 1 \text{ \AA}^2$. Un affinement conduit à des valeurs comprises entre 0,3 et $1,5 \text{ \AA}$. Cependant, le facteur de confiance n'étant pas modifié, ces valeurs n'ont pas été retenues. Les positions obtenues sont voisines de celles du modèle de départ, elles sont données au tableau 1. Les distances et angles interatomiques sont résumés au tableau 2.

Les projections du réseau sur les plans (0001) et (10 $\bar{1}$ 0) sont représentées à la figure 6. Les tétraèdres $[\text{AlO}_4]$ sont reliés par des sommets communs parallèlement à l'axe c . Ils peuvent être classés en deux types: ceux de type I contenant Al1 et Al2 ont une base inclinée par rapport au

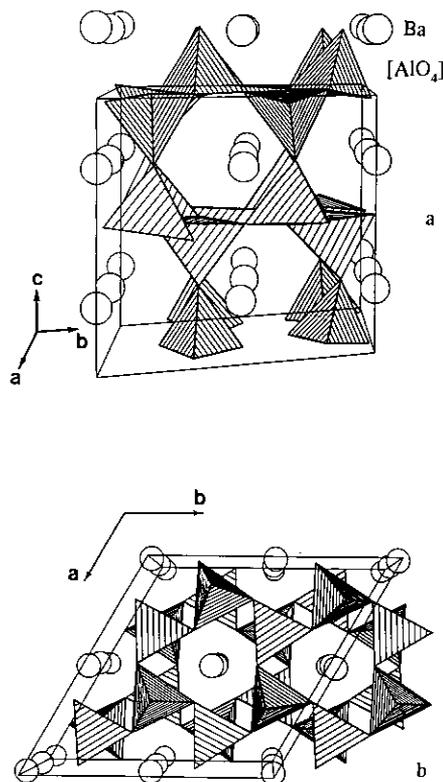


FIG. 6. Projections de la structure de BaAl_2O_4 : (a) sur le plan (10 $\bar{1}$ 0), (b) sur le plan (0001).

TABLEAU 1
Positions Atomiques Calculées Dans La Phase P₆, Ferroélectrique Et Relation Avec Le
Modèle Paraélectrique De Symétrie P₆22

Atome	Site	P ₆			P ₆ 22			Site
		x	y	z	x	y	z	
Ba1	2a	0	0	1/4	0	0	1/4	2b
Ba2	6c	0,5043(4)	0,0024(7)	0,2594(7)	x	2x	1/4	6b
Al1	6c	0,1586(83)	0,3352(40)	0,0609(33)	x	y	z	} 12i
Al2	6c	0,1555(81)	0,3307(40)	0,4442(31)	$\bar{x} + y$	y	$\bar{z} + \frac{1}{2}$	
Al3	2b	1/3	2/3	0,9416(70)	1/3	2/3	z	
Al4	2b	1/3	2/3	0,5517(60)	1/3	2/3	$\bar{z} + \frac{1}{2}$	} 4f
O1	6c	0,182(9)	0,006(8)	0,987(8)	x	0	0	6g
O2	6c	0,674(10)	0,001(8)	0,030(10)	x	0	0	6g
O3	6c	0,492(10)	0,169(10)	0,997(9)	x	y	z	} 12i
O4	6c	0,180(10)	0,502(14)	0,000(9)	y	x	\bar{z}	
O5	6c	0,119(2)	0,304(6)	0,252(9)	x	2x	1/4	
O6	2b	1/3	2/3	0,748(10)	1/3	2/3	3/4	2d

plan xoy avec un angle Al–O–Al voisin de 156° et ceux de type II (Al3 et Al4) avec un angle Al–O–Al égal à 180° ont leur base parallèle à xoy. Les distances Al–O comprises entre 1,70 et 1,83 Å sont courtes en raison de la covalence, les distances Ba–O étant au contraire assez longues (2,69–3,00 Å) en raison de l'ionicité de la liaison (11).

III.3. Polarisation Spontanée

BaAl₂O₄ est constitué d'un enchaînement tridimensionnel de tétraèdres [AlO₄], il possède un moment dipolaire

selon l'axe c conformément à la symétrie P₆. Pour les ferroélectriques l'ensemble des coordonnées atomiques $x_i y_i z_i$ peut être relié à un second ensemble $x_j y_j z_j$, correspondant à l'inversion de P_s selon la relation (16):

$$x_i y_i z_i = x_j y_j \bar{z}_j + \Delta_{ij}. \quad [1]$$

La réorientation du moment dipolaire dans un tétraèdre peut s'effectuer soit par un retournement de l'ensemble du tétraèdre, soit par de légères modifications des angles de liaison (17). Le premier mécanisme semble peu

TABLEAU 2
Distances (Å) Et Angles (°) Interatomiques Dans BaAl₂O₄

Ba1–O1 × 3	2,81(3)	Ba2–O2 × 2	2,69(9)	Al1–O1	1,81(8)	Al2–O1	1,71(9)
–O1 × 3	2,98(4)	–O3	2,77(4)	–O2	1,83(9)	–O2	1,76(2)
–O5 × 3	2,78(6)	–O3	2,94(4)	–O4	1,73(1)	–O3	1,78(4)
moyenne	2,86(4)	–O4	2,80(4)	–O5	1,72(6)	–O5	1,72(4)
		–O4	2,97(4)	moyenne	1,77(6)	moyenne	1,74(4)
		–O5 × 2	2,92(2)				
		–O6	3,00(1)				
		moyenne	2,87(4)				
Al3–O4 × 3	1,73(9)	Al4–O3 × 3	1,83(9)				
–O6	1,70(4)	–O3	1,83(4)				
moyenne	1,72(7)	moyenne	1,83(7)				
O1–Al1–O2	113(4)	O1–Al2–O2	114(3)	O4–Al3–O4 × 3	112(2)	O3–Al4–O3 × 3	113(3)
–O4	111(2)	–O3	107(1)	–O6 × 3	107(4)	–O6 × 3	105(4)
–O5	98(5)	–O5	100(2)	moyenne	110(3)	moyenne	109(4)
O2–Al1–O4	111(1)	O2–Al2–O3	111(4)				
–O5	106(2)	–O5	107(2)	Al1–O5–Al2	156(2)		
O4–Al1–O4	113(4)	O3–Al2–O5	116(5)	Al3–O6–Al4	180(0)		
moyenne	109(3)	moyenne	109(3)				

réaliste pour BaAl_2O_4 , tous les tétraèdres $[\text{AlO}_4]$ étant enchaînés dans les trois directions de l'espace; le second paraît beaucoup plus probable. La polarisation spontanée P_s peut alors être calculée grâce à un modèle ionique en assimilant chaque ion à une charge ponctuelle:

$$P_s = \frac{e \cdot c_H}{V} \sum_i^n m_i Q_i z_i; \quad [2]$$

Abrahams (18) a montré que ce calcul pouvait être effectué en se référant aux positions idéales occupées dans la phase paraélectrique en écrivant,

$$\begin{aligned} P_s &= P_{s^{\text{ferro}}} - P_{s^{\text{para}}} = \frac{e \cdot c_H}{V} \sum_i^n m_i Q_i (z_{if} - z_{ip}) \\ &= \frac{e \cdot c_H}{V} \sum_i^n m_i Q_i \Delta z_i \end{aligned} \quad [3]$$

(puisque $P_{s^{\text{para}}} = 0$), où e est la charge unité, V le volume de la maille, m_i la multiplicité, Q_i la charge ionique et Δz_i le déplacement atomique. Ce calcul qui est effectué d'après nos données structurales est consigné au tableau 3. La valeur de P_s ainsi calculée est de $0,47 \mu\text{C cm}^{-2}$ environ. Elle est à peu près six fois plus élevée que la valeur expérimentale $P_s = 0,08 \mu\text{C cm}^{-2}$ (300 K) rapportée par Bush et Laptev (8). Diverses explications peuvent être avancées pour justifier cette différence:

—l'imprécision des cotes z de BaAl_2O_4 affecte le résultat final;

—la qualité approximative du modèle utilisé (charges ponctuelles) compte-tenu du caractère covalent de certaines liaisons;

—la qualité et la nature du cristal utilisé en pyroélectricité (présence probable de macles et surtout polarisation imparfaite due à un champ coercitif élevé).

Les coordonnées de la référence (11) conduisent à une valeur de P_s calculée anormalement élevée, elle est égale à $4,0 \mu\text{C cm}^{-2}$.

III.4. Modèle De Transition De Phase Et De Ferriélectricité

La transition de phase observée dans BaAl_2O_4 s'effectue sans changement significatif du volume de la maille, les deux phases appartiennent au système hexagonal et cette transition est probablement du second ordre. Ceci implique cependant qu'il y ait une relation entre les groupes d'espace des deux phases; celui de la phase ferroélectrique étant $P6_3$ (celui de la phase non-polaire n'a pas été déterminé). Les super-groupes de $P6_3$ qui remplissent les conditions ci-dessus sont $P6_3/m$ et $P6_322$ (19). De plus dans ces super-groupes il doit être possible de retrouver dans la maille non-polaire des positions atomiques ne différant de celles de la structure polaire $P6_3$ (11) que par de faibles déplacements. Dans ces conditions, le groupe d'espace $P6_3/m$ semble devoir être écarté, car l'existence du miroir m perpendiculaire à la direction c implique un bouleversement important de la structure, les tétraèdres $[\text{AlO}_4]$ devant subir des rotations d'environ 30° autour de l'axe c , l'enchaînement des tétraèdres deviendrait alors analogue à celui de la tridymite et serait incompatible avec la présence des ions Ba^{2+} . En revanche, le groupe $P6_322$ pourrait être retenu, le passage de $P6_3$ à $P6_322$ s'effectuant simplement grâce à de faibles déplacements atomiques aussi bien selon l'axe c que dans le plan ab (voir tableaux 1 et 3).

A l'examen du tableau 1 nous constatons que la cote z des atomes d'aluminium et des atomes O3 et O4 n'est pas fixée par la symétrie dans le groupe $P6_322$. Ceci signifie que les tétraèdres peuvent être distordus et comporter ainsi des moments dipolaires permanents selon l'axe c . En d'autres termes la symétrie $P6_322$ de haute température conduit à un comportement antiferroélectrique,

TABLEAU 3
Déplacements Atomiques Dans BaAl_2O_4 (En Cotes z réduites)

Atome	m_i	Q_i	$z_{\text{idéal}}$	$z_{\text{exp.}}$	$\Delta z \cdot 10^4$	$m_i Q_i \Delta z_i$
Ba1	2	+2	1/4	1/4	0	0
Ba2	6	+2	1/4	0,2594	+94	+0,1128
Al1	6	+3	1/16	0,0609	-16	-0,0288
Al2	6	+3	7/16	0,4442	+67	+0,1206
Al3	2	+3	15/16	0,9416	+41	+0,0246
Al4	2	+3	9/16	0,5517	-108	-0,0648
O1	6	-2	1	0,987	-127	+0,1524
O2	6	-2	0	0,030	+302	-0,3624
O3	6	-2	1	0,997	-30	+0,0360
O4	6	-2	0	0,000	0	0,0000
O5	6	-2	1/4	0,252	+22	-0,0264
O6	2	-2	3/4	0,748	-21	+0,0084

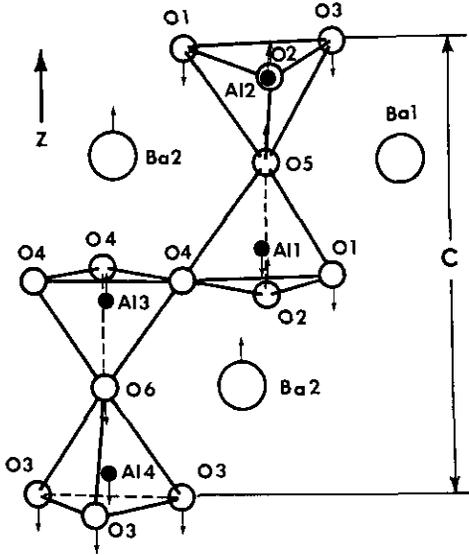


FIG. 7. Structure polaire de BaAl₂O₄ d'après les données du tableau 3 et de la figure 6a; les flèches représentent les déplacements atomiques au sein de la phase ferroélectrique par rapport à la phase paraélectrique (compte tenu des approximations de la détermination structurale).

caractérisé par deux sous-réseaux dont les polarisations seraient P_0 et $-P_0$ et se compenseraient par l'existence d'axes 2 perpendiculaires à \mathbf{c} . Cependant, afin de pouvoir établir un lien avec la structure polaire de basse température $P6_3$, on peut imaginer une structure "idéale" paraélectrique $P6_322$ constituée de tétraèdres [AlO₄] réguliers, en imposant des conditions sur les cotes z des atomes d'aluminium ainsi que de O3 et de O4 (tableau 3). La structure polaire de BaAl₂O₄ est représentée schématiquement à la figure 7. Les atomes Al1 et Al2, Al3, et Al4 se déplacent dans des directions opposées. Une situation analogue peut être observée pour les atomes d'oxygène. Cette conclusion conduit à un *modèle ferriélectrique* caractérisé par deux sous-réseaux polaires non équivalents (tableau 3 et figure 7). La polarisation spontanée P_s est alors égale à la somme algébrique des contributions des deux sous-réseaux: $P_s = P_{1s} + P_{2s}$ où P_{1s} et P_{2s} sont de signes opposés avec $|P_{1s}| \neq |P_{2s}|$. Il s'en suit que:

$$P_{1s}(T) = P_0 + P_1(T) \quad [4]$$

$$P_{2s}(T) = -P_0 + P_2(T). \quad [5]$$

Que la phase de symétrie $P6_322$ soit paraélectrique ($P_0 = 0$) ou antiferroélectrique ($P_0 \neq 0$), ce qui impliquerait l'existence d'une troisième phase paraélectrique à haute température, les paramètres d'ordre de la transition $P6_322 \Leftrightarrow P6_3$ sont les composantes $P_1(T)$ et $P_2(T)$. Elles appartiennent toutes deux à la symétrie A_2 dans le groupe $P6_322$ (représentation unidimensionnelle) c'est-à-dire

correspondent à des déplacements atomiques parallèles à l'axe \mathbf{c} .

L'équation de l'enthalpie libre de Landau peut alors être développée sous la forme (7)

$$\Delta F = \frac{1}{2}\alpha_1 P_1^2 + \frac{1}{4}\beta_1 P_1^4 - \gamma P_1 P_2 + \frac{1}{2}\alpha_2 P_2^2 + \frac{1}{4}\beta_2 P_2^4, \quad [6]$$

où $\alpha_1 = A_1(T - T_1)$ et $\alpha_2 = A_2(T - T_2)$ avec $A_1, A_2 > 0$. Les autres paramètres β_1, β_2 et γ sont supposés indépendants de la température. Dans la mesure où l'on considère que la transition de phase $P6_322 \Leftrightarrow P6_3$ est du second ordre, le développement (6) peut être limité à l'ordre 4, à condition de prendre $\beta_1, \beta_2 > 0$. Le signe de γ , coefficient du terme de couplage entre P_1 et P_2 , détermine les sens respectifs de P_1 et P_2 . On suppose ici que $\gamma < 0$ afin que P_1 et P_2 soient de signe opposé.

La température de transition de phase à laquelle se produit une divergence de la susceptibilité diélectrique (déterminée par l'annulation des dérivées secondes de ΔF) est alors donnée par l'expression

$$T_c = \frac{1}{2} \{ (T_1 + T_2) + [(T_1 - T_2)^2 + 4\gamma^2/A_1 A_2]^{1/2} \}. \quad [7]$$

L'état d'équilibre correspond à un minimum de l'enthalpie libre ΔF par rapport à P_1 et P_2 ,

$$\frac{\partial \Delta F}{\partial P_1} = \alpha_1 P_1 + \beta_1 P_1^3 - \gamma P_2 = 0 \quad [8]$$

et

$$\frac{\partial \Delta F}{\partial P_2} = \alpha_2 P_2 + \beta_2 P_2^3 - \gamma P_1 = 0, \quad [9]$$

relations qui doivent être satisfaites simultanément. La solution $P_1 = P_2 = 0$, stable lorsque $T > T_c$, correspond à la phase non polaire; dans la phase ferroélectrique qui se forme pour $T < T_c$, il faut maintenant rechercher une solution telle que $P_1 \neq 0, P_2 \neq 0$ avec $P_1 \neq P_2$. A partir de l'équation (8) et en utilisant la condition $P_s = P_{1s} + P_{2s}$, la polarisation spontanée peut être exprimée par

$$P_s = P_1 + P_2 = \left(1 + \frac{\alpha_1}{\gamma}\right) P_1 + \frac{\beta_1}{\gamma} P_1^3 \quad [10]$$

d'où l'écriture simplifiée

$$P_1^3 + p P_1 + q = 0 \quad [11]$$

où $p = \gamma(1 + \alpha_1/\gamma)/\beta_1$ et $q = -\gamma P_s/\beta_1$. La seule solution physiquement acceptable de cette équation du 3^{ème} degré correspond à

$$P_1 = m \cos x, \quad [12]$$

où $m = 2\sqrt{-p/3}$ et $x = \frac{1}{3} \text{Arccos}(3q/2p) \sqrt{3/(-p)}$.

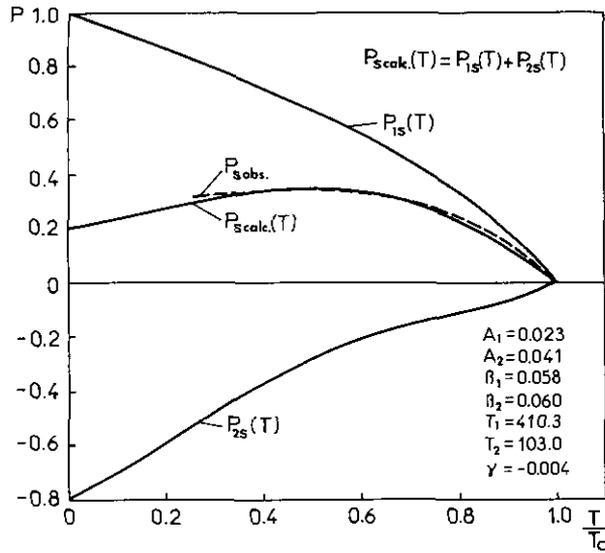


FIG. 8. Variation thermique normalisée des composantes de polarisation P_{1s} et P_{2s} et de la polarisation totale $P_{scal.}$ calculées d'après la théorie de Landau. La variation de $P_{sovs.}$ correspond à la courbe A de la figure 4 après normalisation.

La valeur de P_1 est reportée dans les équations (9) et (10). Un affinement par la méthode des moindres carrés permet d'ajuster les paramètres A_1 , T_1 , β_1 , A_2 , T_2 , β_2 et γ de manière à minimiser la quantité $M = \sum_i^N (P_{s,obs.} - P_{s,calc.})^2$; où N correspond au nombre de valeurs observées de $P_s(T)$. Les valeurs calculées pour P_1 , P_2 et P_s sont déterminées entre 0 et 400 K. Les résultats du calcul sont finalement normalisés et représentés à la figure 8.

Le jeu des paramètres phénoménologiques ainsi obtenus n'est probablement pas le seul possible, mais il permet de rendre compte qualitativement d'une part du comportement "anormal" de P_s , d'autre part du fait que la valeur de T_c ainsi calculée ($T_c = 410$ K) est en bon accord avec la valeur expérimentale. L'hypothèse d'un comportement ferriélectrique peut donc être justifiée. Le maximum de la polarisation spontanée P_s serait dû à la

concurrence entre les deux composantes P_{1s} et P_{2s} qui appartiennent à deux sous-réseaux couplés. Les comportements thermiques des deux composantes $P_{1s}(T)$ et $P_{2s}(T)$ sont notablement différents, avec des températures caractéristiques T_1 et T_2 qui ne sont pas identiques. Le fait que T_1 soit voisin de T_c indique que le sous-réseau correspondant est responsable de la transition ferroélectrique-paraélectrique. Le même phénomène avait été observé antérieurement pour la solution solide $(NH_4)_2SO_4-K_2SO_4$ (7).

Le tableau 4 montre, à titre indicatif, les différentes caractéristiques des composés ferroélectriques propres et impropres, des ferriélectriques et des antiferroélectriques. Non seulement les valeurs de ϵ_r' , C et P_s sont relativement moins importantes pour les ferriélectriques, mais le comportement de P_s est aussi différent. Il y a un effet de couplage entre P_{1s} et P_{2s} correspondant aux paramètres d'ordre η_1 et η_2 . Certains auteurs proposent un nouveau modèle de "ferroélectricité faible" qui considère le couplage des charges effectives e_1 et e_2 du mode mou dans deux sous-réseaux cristallins (3). Comme la polarisation spontanée P_s est liée aux charges effectives du mode mou par la relation

$$P_s = e_1\eta_1 + e_2\eta_2, \quad [9]$$

il nous a semblé préférable de classer ces matériaux dits "ferroélectriques faibles" dans la famille des matériaux ferriélectriques.

IV. CONCLUSIONS

Les propriétés ferroélectriques, pyroélectriques et optiques des céramiques et des cristaux de $BaAl_2O_4$ ont été étudiées. $BaAl_2O_4$ peut être considéré comme un matériau ferriélectrique avec $T_c = 396$ K. P_s présente en effet un comportement anormal avec un maximum à $T = 200$ K. Le matériau est uniaxe négatif; l'évolution thermique de la biréfringence laisse apparaître une discontinuité

TABLEAU 4
Comparaison Des Propriétés De Quatre Types De Matériaux Ferroélectriques

Matériaux	ϵ_r' à T_c	C (K)	Comportement de P_s	P_s $\mu C \text{ cm}^{-2}$	Evolution de V_{maille} de $T_1 > T_c$ à $T_2 < T_c$	Nature de η paramètre d'ordre
Ferroélectriques propres	$\geq 10^3$	$\geq 10^3$	$P_s \cong A\sqrt{T_c - T}^a$	≥ 1.0	$V_m = \text{constante}$	$\eta = P$
Ferroélectriques impropres	$\geq 10^2$ $\leq 10^3$	—	$P_s \cong B(T_c - T)^a$	≤ 1.0	$V_{T_2} = nV_{T_1}^b$ $n = \text{entier}(\neq 1)$	$\eta \neq P$; η et P couplés
Ferriélectriques	$\leq 10^2$	$\leq 10^2$	$P_s = P_{1s} + P_{2s} \neq 0$ $\in P_{s,max}$ ou $P_s \leq 0$ à $T \neq T_c$	≤ 1.0	$V_m = \text{constante}$	$\eta_1 = P_1, \eta_2 = P_2$; $ P_1 \neq P_2 $; P_1 et P_2 couplés
Antiferroélectriques	$\geq 10^3$	$\geq 10^3$	$P_s = P_{1s} + P_{2s} = 0$	0	$V_{T_2} = nV_{T_1}^b$ $n = \text{entier}(\neq 1)$	$\eta = P_1 = -P_2$

^a Comportement de P_s à $T < T_c$ dans une transition de phase du second ordre.

^b Condition généralement observée mais qui n'est pas toujours nécessaire du seul point de vue des symétries.

à T_c . Un affinement de la structure réalisé à partir des données de diffraction X sur poudre a permis d'obtenir une valeur acceptable du facteur de confiance $R_f = 5,04\%$. Un modèle de structure polaire a été proposé sur la base des résultats obtenus. Les vecteurs des moments dipolaires des atomes d'aluminium sont opposés avec un régime thermique différent. Le modèle ferriélectrique est confirmé par l'ajustement des paramètres de l'équation donnant d'enthalpie libre. Le couplage des polarisations P_{1s} et P_{2s} des deux sous-réseaux polaires semble responsable du comportement particulier de P_s , il est à l'origine de la ferroélectricité observée pour $BaAl_2O_4$.

REMERCIEMENTS

Les auteurs souhaitent exprimer leurs remerciements à P. Gravereau pour sa contribution à la détermination structurale, à B. Chevalier pour son aide lors de la préparation des céramiques, à L. Rabardel pour les mesures de micro-ATD et de microcalorimétrie, à L. Trut pour les enregistrements de diffraction X., à M. Lahaye pour les analyses par microsonde et enfin à J. Von der Mühl pour ses conseils concernant le choix des solutions des problèmes mathématiques.

RÉFÉRENCES

1. G. A. Smolenskii, I. G. Sinii, A. K. Tagantsev, S. D. Prokhorova, V. D. Mikvabiya et W. Windsch, *Sov. Phys.—JETP (Engl. Transl.)* **61**(3), 599 (1985).
2. A. K. Tagantsev, *JETP Lett. (Engl. Transl.)* **45**(7), 447 (1987).
3. A. K. Tagantsev, I. G. Sinii et S. D. Prokhorova, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Fiz.* **51**(12), 2082 (1987).
4. I. G. Sinii, A. I. Fedoseev et M. D. Volnyanski, *Sov. Phys.—Solid State (Engl. Transl.)* **36**(2), 202 (1990).
5. R. Blinc et B. Zeks, "Soft Mode in Ferroelectrics and Antiferroelectrics," p. 50. North-Holland/American Elsevier, Amsterdam/New York, 1974.
6. H. G. Unruh et U. Rudiger, *J. Phys.* **33**, 77 (1972).
7. A. Sawada, S. Ohya, U. Ishibashi et Y. Takagi, *J. Phys. Soc. Jpn.* **38**, 1408 (1976).
8. A. A. Bush et A. G. Laptev, *Sov. Phys.—Solid State (Engl. Transl.)* **31**(3), 535 (1989).
9. V. V. Zhurov, A. A. Bush, D. A. Ivanov, S. Yu. Stefanovich et B. N. Romanov, *Sov. Phys.—Solid State* **33**(6), 960 (1991).
10. "Nouveau traité de chimie minérale, Silice," p. 250, Tome VIII. Masson, Paris, 1965.
11. W. Hörkner et H. K. Müller-Buschbaum, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **451**, 40 (1979).
12. H. Uchikawa et K. Tsukiyama, *J. Ceram. Assoc. Jpn.* **74**(1), 16 (1966).
13. A. J. Perrotta et J. V. Smith, *Bull. Soc. Fr. Mineral. Cristallogr.* **91**, 85 (1968).
14. C. Do Dinh et E. F. Bertaut, *Bull. Soc. Fr. Mineral. Cristallogr.* **88**, 413 (1963).
15. D. B. Wiles et R. A. Young, *J. Appl. Crystallogr.* **15**, 430 (1982).
16. S. C. Abrahams, *Ferroelectrics* **104**, 37 (1990).
17. S. C. Abrahams, *Acta Crystallogr. Sect. B* **46**, 311 (1990).
18. S. C. Abrahams, *Mater. Res. Bull.* **13**, 1253 (1978).
19. "International Tables for Crystallography, Volume A, Space-Group Symmetry." Theo Hahn, Dordrecht, 1989.