



HAL
open science

Élaboration et caractérisation de nouveaux matériaux ferriélectriques ou pyroélectriques de type $BaAl_2O_4$

Sui-Yang Huang

► **To cite this version:**

Sui-Yang Huang. Élaboration et caractérisation de nouveaux matériaux ferriélectriques ou pyroélectriques de type $BaAl_2O_4$. Matériaux. Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, 1993. Français. NNT : 1993BOR10568 . tel-00136415

HAL Id: tel-00136415

<https://theses.hal.science/tel-00136415>

Submitted on 13 Mar 2007

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

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

THESE

PRÉSENTÉE À

L'UNIVERSITÉ BORDEAUX I

ECOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES

Par M. HUANG Sui-Yang

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR

SPECIALITE : SCIENCES DES MATERIAUX

*Titre : ELABORATION ET CARACTERISATION DE NOUVEAUX MATERIAUX
FERRIELECTRIQUES OU PYROELECTRIQUES DE TYPE $BaAl_2O_4$*

Soutenu le : 22 juillet 1993

Après avis de :

MM. G. CHANUSSOT
J.P. MERCURIO

Rapporteurs

Devant la Commission d'examen formée de :

MM. P. HAGENMULLER, Professeur
(Nom et titre) J.P. BONNET, Professeur
G. CHANUSSOT, Professeur
J. ETOURNEAU, Professeur
J. RAVEZ, Directeur de Recherche
R. VON DER MÜHLL, Chargé de Recherche

Président

Examineurs

Je dédie cette thèse

我将此博士论文献给

A ma grande patrie,

我伟大的祖国，

A mes parents You-lin et Rui-zhen

et mes beaux parents Yan-bin et Qi-hui,

我的父亲友林和母亲瑞珍

我的岳父雁宾和岳母奇辉，

A ma chère épouse, Xia,

我心爱的妻子，霞，

A mon fils, Ming-da,

我的儿子，明达，

A mes soeurs et mes frères,

我的姐妹和兄弟，

Témoignage de ma profonde affection,

我深深的爱献给

A tous ceux qui me sont chers.

我亲爱的朋友们。

REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Chimie du Solide du CNRS de l'Université Bordeaux I.

J'exprime ma profonde gratitude à Monsieur le Professeur Paul HAGENMULLER, pour l'accueil, les soutiens tant scientifique que matériel qu'il m'a prodigués tout au long de cette thèse, l'intérêt constant et amical qu'il a porté à mon travail et l'honneur qu'il me fait de présider le Jury.

Je tiens à remercier Monsieur le Professeur Jean ETOURNEAU, directeur du Laboratoire, pour ses conseils et son soutien cordial durant mon séjour au LCS et pour avoir accepté de juger ce travail.

Monsieur Jean-Pierre BONNET, Professeur à l'Université de Limoges, m'a fait profiter de sa compétence au cours de ce travail qu'il a bien voulu juger. Qu'il trouve ici l'expression de ma respectueuse reconnaissance.

Monsieur Guy CHANUSSOT, Professeur à l'Université de Bourgogne, m'a fait le grand honneur de bien vouloir être rapporteur et de participer au Jury de cette thèse. Je le remercie très sincèrement.

Monsieur Jean-Pierre MERCURIO, Professeur à l'Université de Limoges, rapporteur de cette thèse, a bien voulu juger ce travail. Je lui exprime ici ma vive gratitude.

Monsieur Jean RAVEZ, Directeur de Recherche au CNRS, m'a conseillé tout au long de cette thèse et m'a fait bénéficier de sa grande compétence et de son efficacité. Qu'il accepte l'expression de ma sincère gratitude pour ses conseils éclairés et son amicale bienveillance.

Je remercie particulièrement mon directeur de thèse Monsieur Régnauld Von Der MÜHLL, Chargé de Recherche au CNRS, pour l'intérêt permanent qu'il a montré pour ce sujet et pour sa gentillesse tout au long de ces heures de travail. Il m'a fait bénéficier de ses larges connaissances dans les domaines de la cristallographie, de la pyroélectricité et de l'informatique.

Je me dois d'associer à l'aboutissement de ce travail plusieurs chercheurs avec qui nous avons collaboré:

— *Monsieur Jean-Pierre CHAMINADE, Ingénieur de Recherche, pour son accueil chaleureux au sein de son groupe de travail au début de mon séjour et pour sa contribution à la croissance cristalline;*

— *Monsieur Bernard CHEVALIER, Directeur de Recherche, pour son aide lors de la préparation de céramiques à haute température;*

— *Monsieur Christian COURSEILLE, Professeur, et Monsieur Philippe NEGRIER, Chargé de Recherche au Laboratoire de Cristallographie, pour l'étude de cristaux et de poudres par diffraction X en température;*

— *Monsieur Michel COUZI, Directeur de Recherche au Laboratoire de Spectroscopie Moléculaire et Cristalline, pour sa contribution à la modélisation de la ferriélectricité;*

— *Monsieur Bernard DARRIET, Professeur, pour nous avoir fait profiter de son expérience dans le domaine de la diffraction électronique;*

— *Monsieur Pierre GRAVEREAU, Maître de Conférence, pour son aide précieuse et amicale dans la résolution des problèmes de cristallographie.*

Ma gratitude va également à Madame Annie SIMON, Ingénieur de Recherche, pour son aide constante et son amicale collaboration durant tout ce travail.

Je ne saurais oublier de remercier Messieurs Jean-Claude GRENIER pour ses conseils dans le domaine de la nonstoechiométrie, Michel LAHAYE pour sa contribution à l'analyse par microsonde électronique, Bernard LESTIENNE pour son aide fréquente dans le domaine de l'informatique, Louis RABARDEL pour sa collaboration dans le domaine des mesures thermiques et Jean-Maurice REAU pour ses discussions sur les phénomènes de relaxation et de conductivité.

Mes remerciements s'adressent à mes collègues du groupe "Matériaux Diélectriques et Ferroélectriques": Vero. ANDRIAMAMPINANINA, Catherine

ELISSALDE, Sabine SARRAUTE, Alain LARGETEAU, Said KAZAOUI, Zhi-Gao LU et également à tous les membres des Services Collectifs: Jean-Pierre CAZORLA, Pierre DURAND, Bertrand GUILLAUME, Alain LARROCHE, Louis TRUT ... pour leur aide et leur savoir-faire.

Je remercie enfin tous les memebres du LCS, chercheurs, ingénieurs, techniciens, administratifs et étudiants pour leur esprit d'entraide et leur sympathie.

ELABORATION ET CARACTERISATION

DE NOUVEAUX MATERIAUX

FERRIELECTRIQUES OU

PYROELECTRIQUES

DE TYPE $BaAl_2O_4$

HUANG Sui-Yang

LCS, Université Bordeaux I, 1993

SOMMAIRE

	Pages
INTRODUCTION.	1
Chapitre I - GENERALITES.	4
I.1. STRUCTURE DE LA TRYDIMITE.	4
I.2. FERROELECTRIQUES POTENTIELS DE TYPE $BaAl_2O_4$	8
I.3. FERROELECTRICITE.	11
I.3.1. Ferroélectriques propres.	11
I.3.2. Ferroélectriques impropres.	15
I.3.3. Ferriélectriques.	16
I.3.4. "Ferroélectriques faibles".	22
I.4. PYROELECTRICITE.	23
I.4.1. Coefficient pyroélectrique.	23
I.4.2. Polarisation spontanée.	26
I.5. RELAXATIONS DIELECTRIQUES.	27
Références du chapitre I.	28
Chapitre II - TECHNIQUES EXPERIMENTALES.	31
II.1. SYNTHESE DES MATERIAUX.	32
II.1.1. Produits de départ.	32
II.1.2. Elaboration des céramiques.	32
II.1.3. Cristallogénèse par fusion et refroidissement lent.	33
II.2. METHODES D'ANALYSE.	33

II.2.1. Analyse radiocristallographique et affinement des paramètres de maille.	33
II.2.1.1. Analyse sur poudre et sur céramique à 300K.	33
II.2.1.2. Analyse sur poudre en fonction de la température.	34
II.2.1.3. Analyse sur monocristal à 300K.	34
II.2.2. Analyse par microsonde électronique à spectrométrie de rayons X.	35
II.2.3. Analyse par microscopie électronique à balayage.	35
II.2.4. Analyse par microscopie électronique en transmission.	36
II.2.5. Micro-analyse thermique différentielle (μ -ATD) et microcalorimétrie.	36
II.3. DETERMINATION DES DENSITES.	37
II.4. MESURES DIELECTRIQUES.	37
II.4.1. Echantillons.	37
II.4.2. Appareil de mesure.	38
II.4.3. Cellule de mesure.	38
II.4.4. Détermination de ϵ'_r et de ϵ''_r	38
II.5. MESURES PIEZOELECTRIQUES.	39
II.5.1. Polarisation des échantillons.	39
II.5.2. Méthode de résonance.	40
II.6. MESURES PYROELECTRIQUES.	40
II.6.1. Processus de mesure.	41
II.6.2. Calcul du coefficient pyroélectrique p et de la polarisation spontanée P_S	41
II.7. MESURES OPTIQUES.	43
II.7.1. Mesures optiques en lumière naturelle.	43
II.7.2. Mesures optiques en lumière polarisée.	45
II.7.3. Mesures de la biréfringence en fonction de la température.	45
Références du chapitre II.	46

Chapitre III - ELABORATION ET CARACTERISATION DE CERAMIQUES

DE BaZnGeO ₄ "SPONTANEMENT" POLARISEES.	47
III.1. ETAT DES CONNAISSANCES.	48
III.2. ELABORATION DES CERAMIQUES.	50
III.3. CARACTERISATION DES CERAMIQUES.	50
III.3.1. Diffraction X sur poudre à 300K.	50
III.3.2. Diffraction X sur céramique à 300K.	52
III.3.3. Etude de la microstructure des céramiques.	54
III.3.4. Analyse par microsonde électronique.	57
III.3.5. Analyse cristallographique par diffraction électronique.	59
III.4. ETUDE DE PROPRIETES PHYSIQUES.	63
III.4.1. Etude diélectrique.	63
III.4.2. Etude pyroélectrique.	67
III.5. DISCUSSION.	71
a) Phénomène de "dédoublément" des raies des spectres de diffraction X.	71
b) Tentative de détermination de l'origine de la pyroélectricité dans les céramiques de BaZnGeO ₄	74
III.6. CONCLUSION.	81
Références du chapitre III.	83
Chapitre IV - ETUDE D'UN CRISTAL DE BaZnGeO₄.	84
IV.1. ETAT DES CONNAISSANCES.	85
IV.2. CROISSANCE CRISTALLINE.	85
IV.3. ETUDE RADIOCRISTALLOGRAPHIQUE.	87
IV.4. MESURES DE MICROCALORIMETRIE ET D'ATD.	87
IV.5. MESURES DIELECTRIQUES.	90
IV.6. MESURES DE L'EFFET PYROELECTRIQUE.	93
IV.7. MESURES DE PIEZOELECTRICITE.	98

IV.8. MESURES OPTIQUES.98
IV.9. DISCUSSION.	100
IV.10. CONCLUSION.106
Références du chapitre IV.107

Chapitre V - ELABORATION ET CARACTERISATION DU COMPOSE

BaAl₂O₄ ET DE LA PHASE NON-STOECHIOMETRIQUE

DERIVEE.	108
V.1. ETAT DES CONNAISSANCES.109
V.2. PREPARATION DES MATERIAUX.	110
V.2.1. Elaboration des céramiques.110
V.2.2. Croissance des cristaux.	110
V.3. CARACTERISATION DES MATERIAUX.	111
V.3.1. Etude radiocristallographique sur poudre.111
V.3.2. Etude par diffraction X sur monocristal.	115
V.3.3. Analyse par μ -ATD et microcalorimétrie.115
V.3.4. Mesures diélectriques.	115
V.3.5. Mesures pyroélectriques.	117
V.3.6. Mesures optiques (biréfringence).120
V.3.7. Mesures de densité.124
V.4. DISCUSSION.124
a) Affinement de la structure par la méthode de Rietveld.	124
b) Polarisation spontanée.128
c) Modèle de transition de phase et de ferriélectricité.	130
d) Mécanisme de non-stoechiométrie des composés dérivés de BaAl ₂ O ₄136
V.5. CONCLUSION.142
Références du chapitre V.	144

Chapitre VI - ETUDE DES PHASES FERROELECTRIQUES DE

COMPOSITION Ba _{1-x} M _x (Li _{2x} Al _{2-2x})O _{4-4x} F _{4x} (M = Sr, Ba, Pb).	145
--	-----

VI.1. INTRODUCTION.	146
VI.A. ETUDE DE PROPRIETES FERROELECTRIQUES ET PYROELECTRIQUES DE CERAMIQUES DE COMPOSITION $Ba(Li_{2x}Al_{2-2x})O_{4-4x}F_{4x}$	146
VI.A.1. Etat des connaissances.	146
VI.A.2. Préparation et identification.	147
VI.A.3. Propriétés diélectriques.	147
VI.A.4. Propriétés pyroélectriques.	150
VI.A.5. Relaxation diélectrique.	150
VI.B. ETUDE DE CERAMIQUES DE COMPOSITION $Ba_{1-x}M_x(Li_{2x}Al_{2-2x})O_{4-4x}F_{4x}$ (M = Sr, Pb).	154
VI.B.1. Etat des connaissances.	154
VI.B.2. Préparation des échantillons.	156
VI.B.3. Etude radiocristallographique.	156
VI.B.4. Propriétés diélectriques.	156
VI.B.5. Propriétés pyroélectriques.	159
VI.2. CONCLUSION.	164
Références du chapitre VI.	164
CONCLUSION GENERALE.	165
LEGENDES DES FIGURES ET DES TABLEAUX.	169

INTRODUCTION

Les matériaux pyroélectriques et ferroélectriques présentent un intérêt incontestable tant pour la recherche fondamentale que pour les applications. Il existe actuellement plus de trois mille ferroélectriques connus, depuis l'étude physique du premier, le sel de Rochelle $\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6,4\text{H}_2\text{O}$ par J.Valasek en 1920. Citons ici les types plus importants: perovskite (ex. BaTiO_3), LiNbO_3 , "bronzes quadratiques de tungstène" (ex. $\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$), pyrochlore (ex. $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$), KDP, TGS, SrAlF_5 ou $\text{K}_3\text{MoO}_3\text{F}_3$ etc...

Parmi les matériaux ferroélectriques, la majorité comporte des structures à octaèdres d'anions. De nombreuses études structurales, chimiques et physiques leur ont été consacrées. Ils présentent de très fortes permittivités à la température de Curie, et de très fortes valeurs de la polarisation spontanée, des coefficients pyroélectrique, piézoélectriques et électrooptiques dans la phase ferroélectrique; le rendement harmonique en optique non linéaire est aussi très élevé. En revanche, les matériaux ferroélectriques possédant des structures à tétraèdres d'anions sont moins connus. L'objectif initial de ce travail était la recherche de nouveaux matériaux ferroélectriques à tétraèdres d'anions. Parmi ceux-ci le composé BaAl_2O_4 a particulièrement retenu notre attention: découvert en 1937 par Wallmark et al. [1], il était considéré depuis lors comme paraélectrique [2]. Abrahams a prévu en 1990 son caractère ferroélectrique à partir de sa structure noncentrosymétrique [3]. Aucune étude des propriétés physiques de ce matériau n'était connue en 1990 au début de ce travail. Après la mise en évidence de la ferroélectricité dans BaAl_2O_4 , nous avons eu connaissance de résultats similaires rapportés par des auteurs soviétiques dans un article datant de 1989 mais paru seulement en 1991 [4]. Notre travail a alors été réorienté vers l'étude des propriétés physiques et de l'origine de la ferroélectricité et de la pyroélectricité dans quelques nouveaux matériaux de la famille de BaAl_2O_4 . Ces matériaux ferroélectriques ou pyroélectriques présentent des comportements différents des matériaux mentionnés précédemment. Un modèle phénoménologique de

transition ferroélectrique-paraélectrique basé sur la théorie de Landau et une explication de l'origine de la ferriélectricité ou de la pyroélectricité seront proposés pour ces matériaux.

REFERENCES INTRODUCTION

- [1] S.WALLMARK et A.WESTGREN, Ark.Kemi.Mineral.Geol., Sverige, **12B**,I-4(1937).
- [2] "Landolt-Börnstein", Groupe III, crystal and solid state Volume 3, New York (1974).
- [3] S.C.ABRAHAMS, Acta Cryst.B46,311(1990).
- [4] A.A.BUSH et A.G.LAPTEV, Sov.Phys.Solid State, **31**,3,535(1989).

**CHAPITRE I
GENERALITES**

I.1. STRUCTURE DE LA TRIDYMITE

La tridymite a été identifiée pour la première fois lors de l'étude de la silice SiO_2 par V.Rath [1]. Elle est stable entre 870 et 1470°C sous la forme tridymite β_2 et métastable sous plusieurs formes: la tridymite β_2 de 870 à 163°C, la tridymite β_1 de 160°C à 117°C et la tridymite α à température inférieure à 117°C (figure.I.1) [2]. La tridymite α est orthorhombique et la tridymite β (variétés β_1 et β_2) est hexagonale avec la symétrie $P\bar{6}2c$ pour β_1 et $P6_3/mmc$ pour β_2 . Les paramètres de la maille de β_2 à 200°C sont $a=5,04\text{\AA}$ et $c=8,24\text{\AA}$. Les projections de structure de la tridymite β_2 sur les plans (10T0) et (0001) dessinées à partir des coordonnées atomiques données par Gibbs [2] avec le programme "Struplo" [41] sont représentées schématiquement à la figure I.2. La structure est un assemblage de tétraèdres $[\text{SiO}_4]$ liés entre eux par leurs quatre oxygènes. Les tétraèdres d'oxygène ont une face parallèle au plan (0001) et le sommet restant est situé, alternativement de part et d'autre de ce plan, liant deux couches successives. Avec cette construction les plans perpendiculaire à l'axe c , passant par les oxygènes sommets des tétraèdres, sont des miroirs, de sorte qu'à une couche de tétraèdres pointant vers le haut correspond une couche symétrique de tétraèdres pointant vers l'autre extrémité de l'axe sénaire. La structure fait apparaître des canaux hexagonaux par les centres desquels passent les axes sénaires hélicoïdaux 6_3 , celle-ci est alors centrosymétrique. La structure de BaAl_2O_4 en dérive par:

— une substitution de Al^{3+} à Si^{4+} dans les groupements tétraédriques 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 Oz , entraînant un pivotement des tétraèdres de 30° selon l'axe c de manière à resserrer les atomes d'oxygène autour de l'ion Ba^{2+} en formant un polyèdre de coordinence 9. Les tétraèdres $[\text{AlO}_4]$ sont liés entre eux par leurs oxygènes. L'ion Ba^{2+} compense

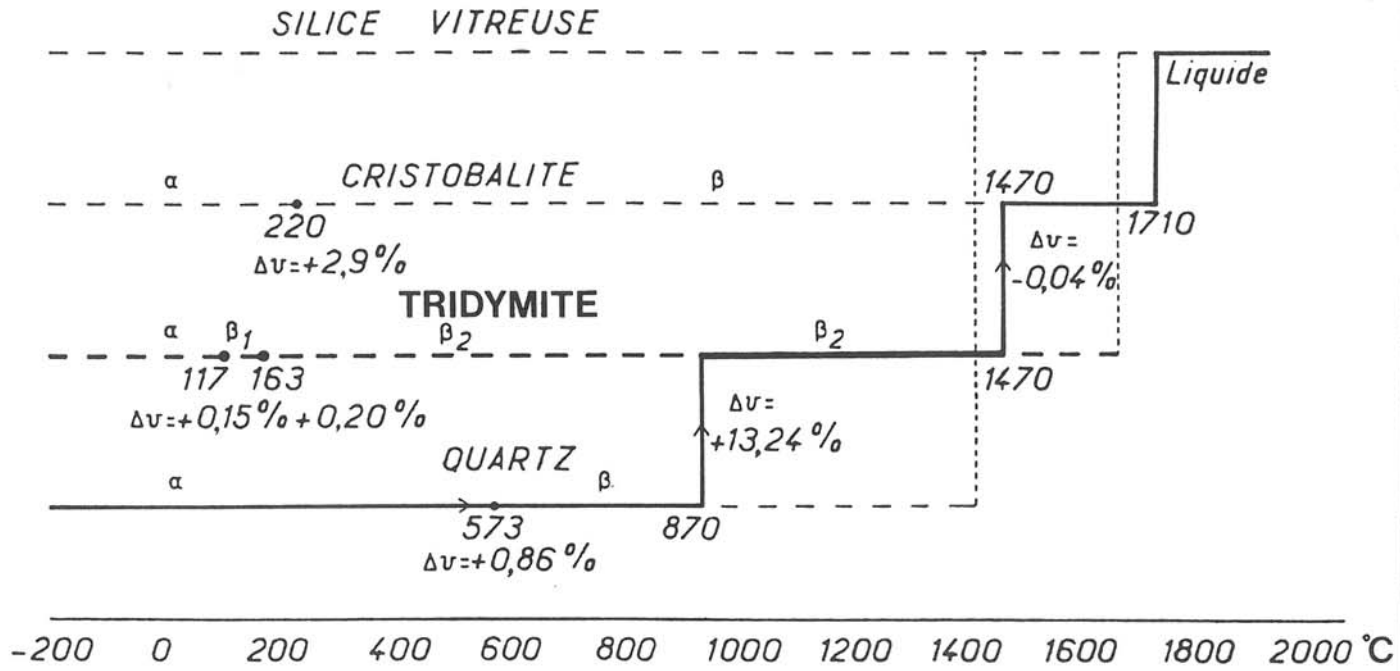


Fig.I.1 Les différentes variétés de silice (SiO₂) à pression ordinaire, avec les changements de volume Δv correspondant aux transformations polymorphiques.

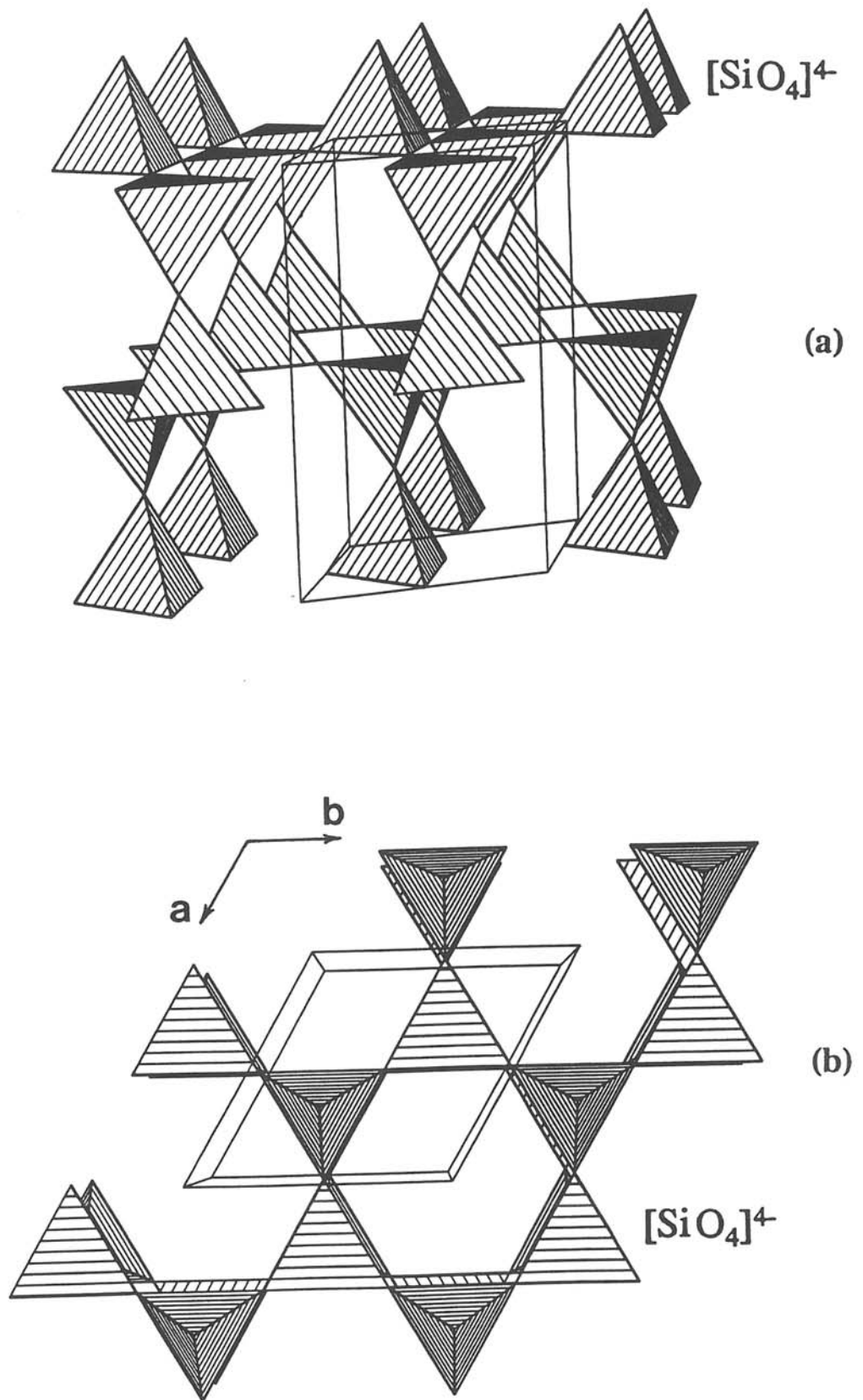


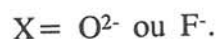
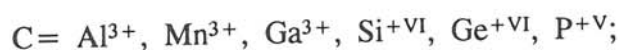
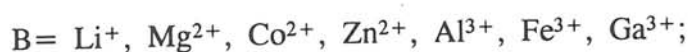
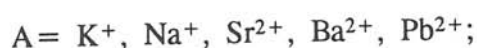
Fig.I.2 Projections de la structure de la tridymite β_2 : (a) sur le plan (10 $\bar{1}$ 0) et (b) sur le plan (0001).

ainsi les charges des tétraèdres $[\text{AlO}_4]^{5-}$. L'introduction de ces ions volumineux entraîne des distorsions du réseau faisant disparaître le miroir.

Cette substitution couplée conduit à une structure non-centrosymétrique: elle transforme le groupe d'espace $P6_3/mmc$ de la tridymite β_2 en $P6_3$ pour BaAl_2O_4 [3]. La disparition du centre de symétrie dans le composé BaAl_2O_4 à 300K a été établie par des études de diffraction X [3-6] ou neutronique [6].

I.2. FERROELECTRIQUES POTENTIELS DE TYPE BaAl_2O_4

Une dizaine de composés sont connus dans cette famille. La formule générale peut être écrite sous la forme $\text{A}[\text{BC}]\text{X}_4$:



Dix huit composés isomorphes de BaAl_2O_4 sont notés sur le tableau I.1 ; parmi eux cinq sont annoncés comme ferroélectriques: $\text{Ba}_{0,98}(\text{Al}_{0,999}\text{Cu}_{0,001})_2\text{O}_{4-\delta}$, BaZnGeO_4 , $\text{Ba}_{1,05}\text{Ga}_2\text{O}_{4+\delta}$, $\text{Sr}_{1,1}\text{Al}_2\text{O}_{4+\delta}$ et $\text{BaLi}_{2x}\text{Al}_{2-2x}\text{O}_{4-4x}\text{F}_{4x}$. Les autres sont non-centrosymétriques et la plupart d'entre eux possèdent une ou plusieurs transitions de phase [7-17]. De nombreuses études cristallographiques ont été effectuées et leurs structures sont pratiquement connues, leurs propriétés physiques restent néanmoins à préciser; ils peuvent être considérés comme ferroélectriques potentiels d'après l'absence de centre de symétrie, le groupe d'espace polaire et la présence de transitions de phase. La figure I.3(a) présente un diagramme des composés de type $\text{A}[\text{BC}]\text{X}_4$ en fonction des rayons ioniques moyens [18] de $\text{A}^{2+} = \text{Sr}^{2+}$, Pb^{2+} et Ba^{2+} et de celui des ions $[\text{BC}]^{\text{X}+}$ en site tétraédrique. La zone claire représente le domaine d'existence des composés de structure dérivée de la tridymite. Ce schéma montre que dans BaAl_2O_4 , Ba^{2+} peut être remplacé par Pb^{2+} et Sr^{2+} tandis que

Tableau I.1. Ferroélectriques annoncés ou potentiels de type BaAl₂O₄

No	Formule	Paramètre		Z	Groupe d'espace	T _C (K)	Références
		a _H (Å)	c _H (Å)				
1	Ba _{0,98} Al ₂ O _{4-δ} (*)	10,470	8,791	8	P6 ₃	400	[7] [8]
2	PbAl ₂ O ₄ (**)	-	-	-	-	-	[9]
3	Sr _{1,1} Al ₂ O _{4+δ} (***)	-	-	2	P2 ₁	940	[8] [9]
4	Ba _{1,05} Ga ₂ O _{4+δ}	18,604	8,659	24	P6 ₃ ,P6 ₃ 22	1070	[8] [9]
5	PbGa ₂ O ₄	5,35	8,51	2	-	-	[9] [10]
6	BaZnGeO ₄	9,297	35,284	24	P6 ₃	243	[11]
7	BaZnSiO ₄	9,096	8,725	6	P6 ₃ ,P6 ₃ 22	-	[12] [48]
8	BaMgSiO ₄	9,123	8,750	6	P6 ₃ ,P6 ₃ 22	-	[12] [48]
9	BaCoSiO ₄	9,126	8,683	6	P6 ₃	-	[48]
10	KZnPO ₄	18,14	8,50	24	P6 ₃	-	[13]
11	BaLi _{2x} Al _{2-2x} O _{4-4x} F _{4x} 0,15 ≤ x ≤ 0,30	≈10,44	≈8,77	8	P6 ₃	≈413	[14]
12	Ba _{1-x} Sr _x Al ₂ O ₄ 0 ≤ x ≤ 0,5	5,22 -5,15	8,78 -8,62	2	-	-	[15]
13	BaAl _{2(1-x)} Ga _{2x} O ₄ 0 ≤ x ≤ 2	5,20 -5,40	8,70 -8,80	2	-	-	[6]
14	BaAl _{1,88} Mn _{0,12} O ₄	10,434	8,974	8	P6 ₃	-	[16]
15	BaAl _{2-x} Fe _x O ₄ 0 ≤ x ≤ 1,8	5,244 -5,402	8,812 -9,050	2	P6 ₃ ,P6 ₃ 22	-	[17]
16	KAlSiO ₄	5,153	8,682	2	P6 ₃ ,P6 ₃ mc	-	[42] [43]
17	NaAlSiO ₄	9,957	8,355	8	P6 ₃	-	[44]
18	(K _{1-x} Na _x)AlSiO ₄ 0,27 ≤ x ≤ 0,67	10,06 -10,46	8,417 -8,534	8	P6 ₃ ,P6 ₃ 22	-	[45] [46] [47]

Remarque:

(*) Formule complète: Ba_{0,98}(Al_{0,999}Cu_{0,001})₂O_{4-δ};

(**) PbAl₂O₄ semble avoir une structure de type tridymite β;

(***) Ce composé présente une symétrie monoclinique à 300K, il devient hexagonal au-dessus de 940K.

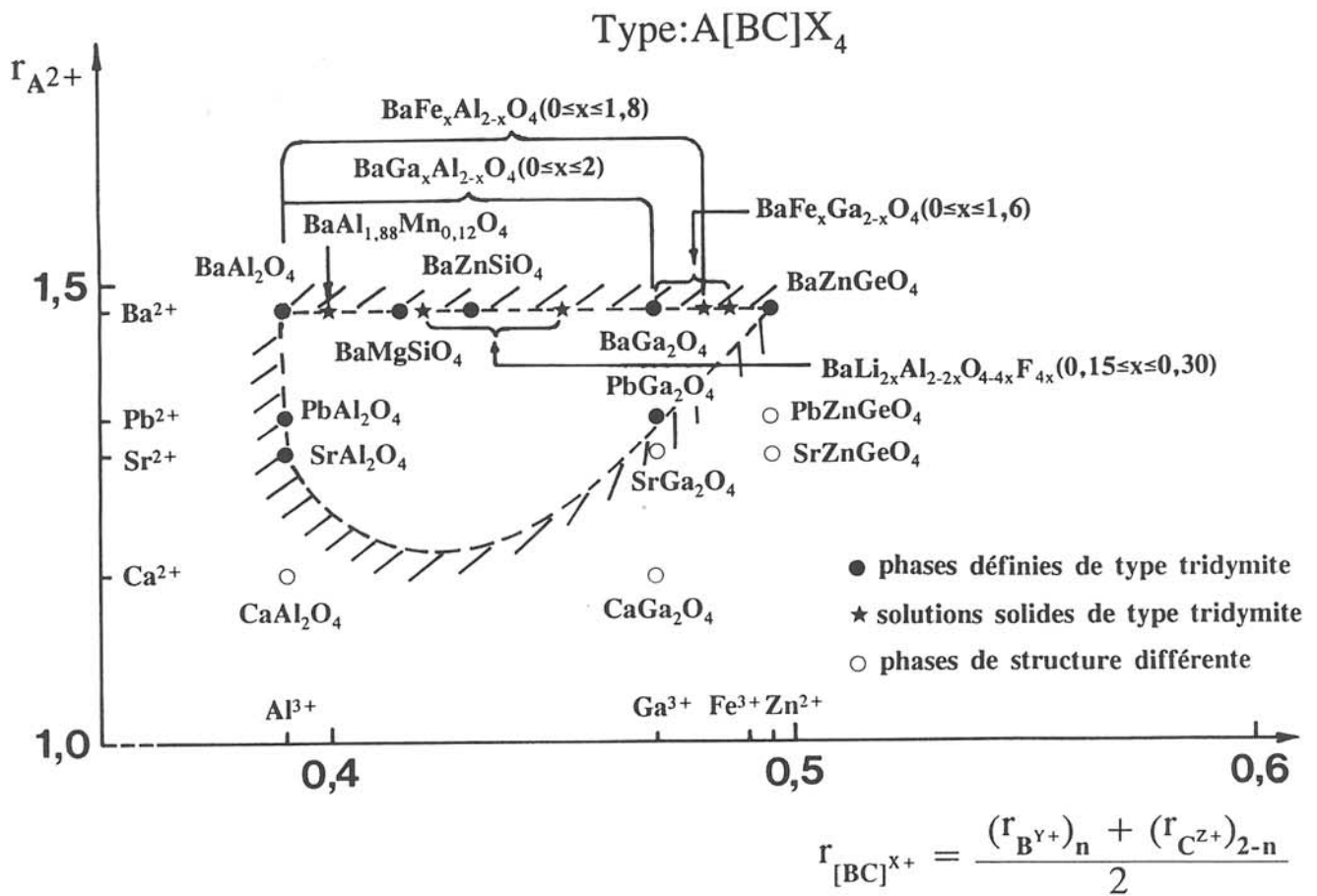
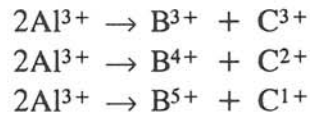


Fig.I.3(a) Diagramme des composés de type A[BC]X₄. La partie intérieure de la zone délimitée par des traits représente le domaine d'existence des composés de structure dérivée de la tridymite β₂.

l'aluminium peut être substitué de la façon suivante:



On peut prévoir l'existence de nouveaux composés correspondant à des valeurs de rayons ioniques ($r_{\text{A}^{2+}}, r_{[\text{B},\text{C}]^{x+}}$) tels que le point représentatif soit situé dans la zone claire, ils seraient potentiellement ferroélectriques; ce serait le cas par exemple de BaZnMnO_4 ou de BaMgGeO_4 .

Les minéraux de type kalsilite ou néphéline dérivés de la tridymite β_2 sont également cités dans le tableau I.1. La figure I.3(b) présente un diagramme des composés de type $(\text{A},\text{A}')[\text{BC}]\text{O}_4$ en fonction des rayons ioniques de $\text{A}^+ = \text{K}^+$, $\text{A}'^+ = \text{Na}^+$ dans le site de Ba^{2+} et de celui des ions $[\text{BC}]^{7+}$ en site tétraédrique.

I.3. FERROELECTRICITE

I.3.1. Ferroélectriques propres

Un matériau ferroélectrique possède une polarisation spontanée qui peut être inversée par application d'un champ électrique approprié. Dans l'état ferroélectrique, le centre de gravité des charges positives ne coïncide pas avec celui des charges négatives, même en l'absence de champ électrique appliqué. Ce matériau polaire est susceptible de subir par élévation de sa température une transition de phase le faisant évoluer vers un état non polaire. Du point de vue cristallographique, la présence d'un moment dipolaire implique en particulier que le matériau ne soit pas centrosymétrique. La condition nécessaire pour définir un ferroélectrique est donc la noncentrosymétrie et la présence d'un moment dipolaire

$$r_{(A,A')^+} = \frac{(r_{A^+})_m + (r_{A'^+})_{1-m}}{2}$$

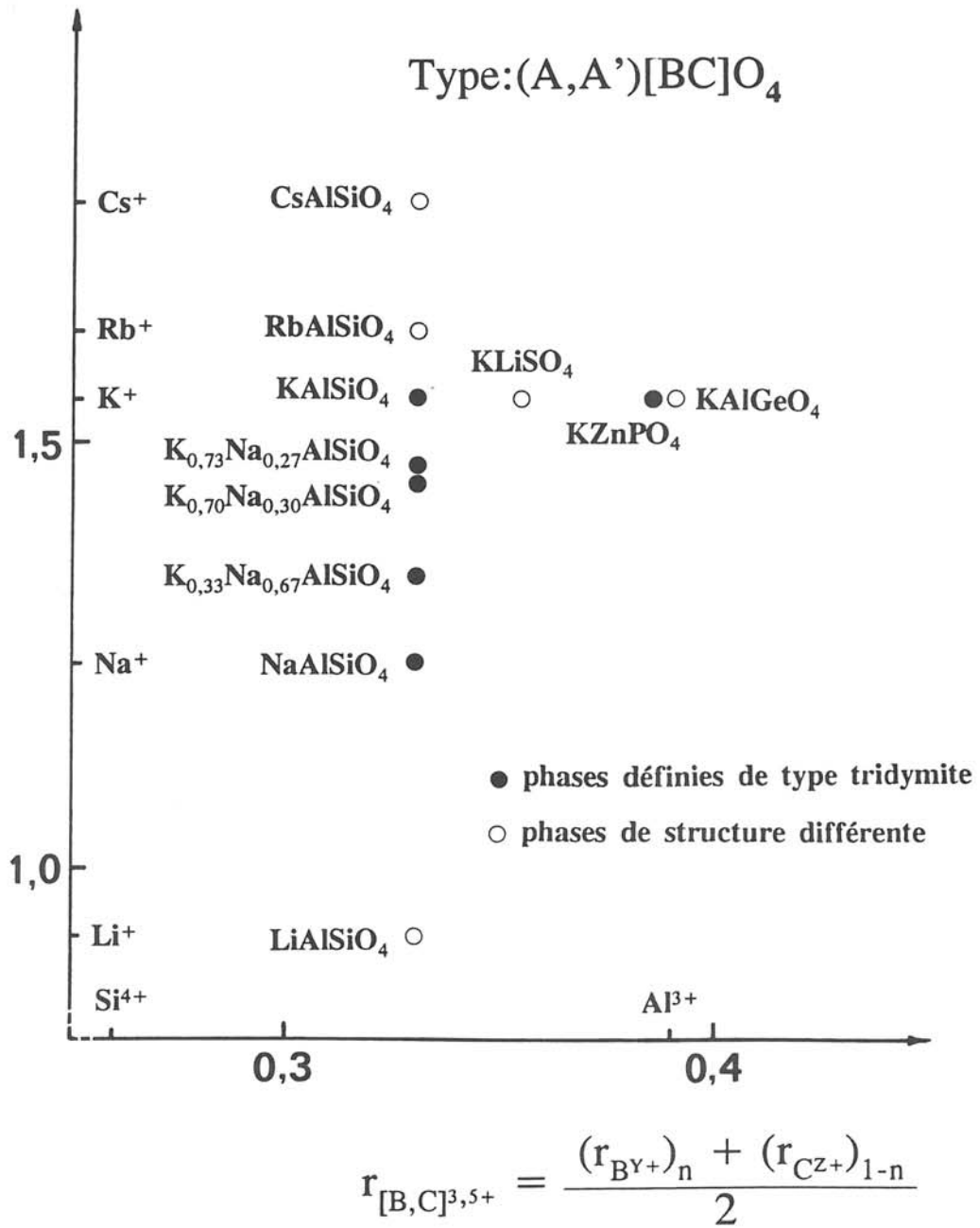


Fig.I.3(b) Diagramme des composés de type (A,A')[BC]O₄.

permanent. La condition suffisante est que la polarisation spontanée s'inverse sous l'action d'un champ électrique opposé au moment dipolaire permanent. L'observation d'un cycle d'hystérésis polarisation-champ électrique en régime alternatif prouve l'existence des propriétés ferroélectriques. La transition polaire-non polaire se produit à la température de Curie T_C .

D'après la théorie de Landau [19], la transition de phase peut être décrite de manière phénoménologique par l'évolution de la fonction enthalpie libre ΔG en fonction d'un paramètre d'ordre appelé η_1 . Cette fonction est donnée sous la forme d'un développement en série [20]:

$$\Delta G = \frac{1}{2}\alpha\eta_1^2 + \frac{1}{4}\beta\eta_1^4 + \frac{1}{6}\gamma\eta_1^6 + \dots \quad (\text{I-1})$$

Les coefficients α , β et γ dépendent généralement de la température. Pour un matériau ferroélectrique, l'équation (I-1) permet de décrire une transition ferroélectrique-paraélectrique. Si le paramètre d'ordre η_1 est la polarisation P , à l'équilibre $((\frac{\partial \Delta G}{\partial P})_{T_0} = 0)$ l'état paraélectrique correspond à $P_S = 0$ pour $T \geq T_0$, alors que pour $T < T_0$ le minimum de $\Delta G(P, T)$ correspond à une valeur non nulle de P_S . Deux cas sont envisagés:

— $\beta > 0$: la transition ferroélectrique-paraélectrique s'effectue de manière continue à $T_C = T_0$, c'est donc une transition du second ordre. On en déduit $P_S \approx A\sqrt{T_C - T}$ (A est une constante) car P_S est continu au voisinage de T_C . Les variations des fonctions de $\Delta G(P, T)$, $P_S(T)$ et $1/\epsilon(T)$ sont schématiquement représentées à la figure I.4 (a), (b) et (c);

— $\beta < 0$: dans ce cas, à une température $T^* = T_C$ supérieure à T_0 , il se produit une transition du premier ordre car P_S et $1/\epsilon$ varient de façon discontinue (figure I.5 (a), (b) et (c)).

D'une manière générale, pour tous les matériaux ferroélectriques, la polarisation spontanée P_S est un paramètre d'ordre associé à la transition de phase ferroélectrique-paraélectrique. Dans le cas des ferroélectriques propres, P_S possède la même symétrie que le paramètre d'ordre principal η et dans ces

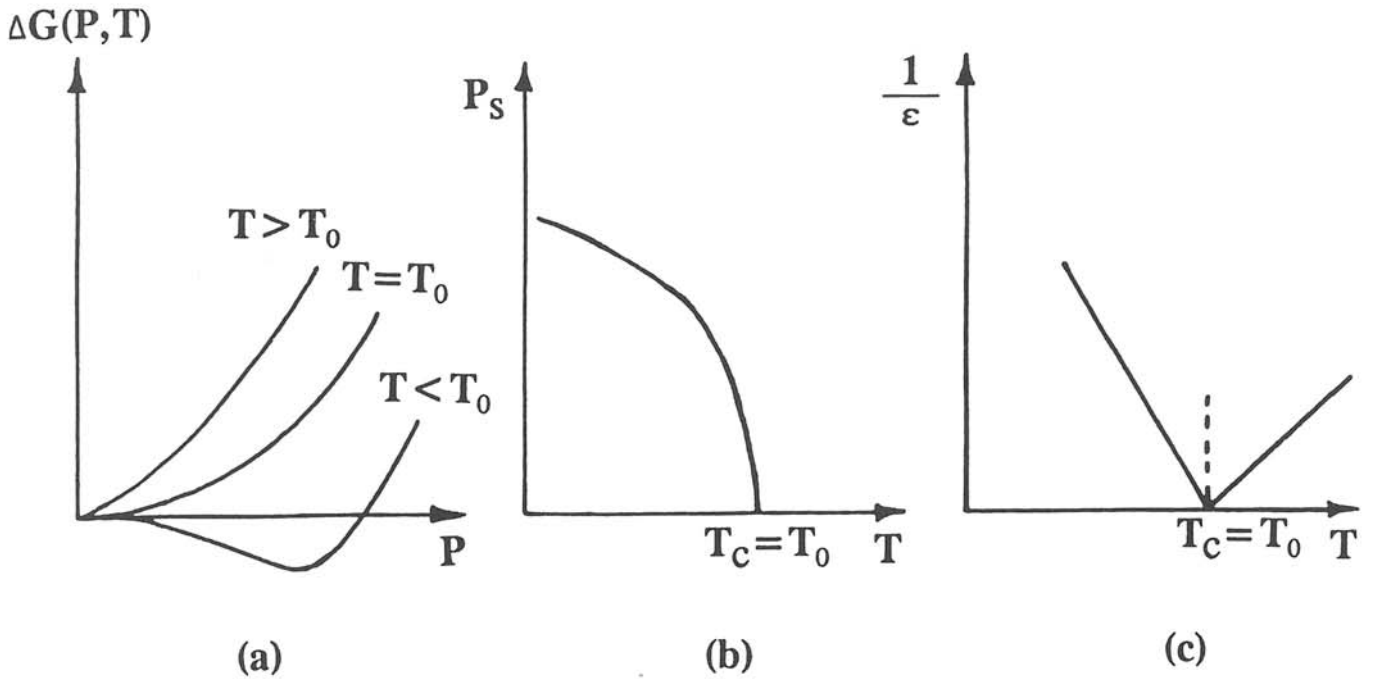


Fig.I.4 Variation de $\Delta G(P, T)$ en fonction de P (a) et variations thermiques de P_s (b) et $1/\epsilon$ (c) dans le cas d'une transition de phase du second ordre.

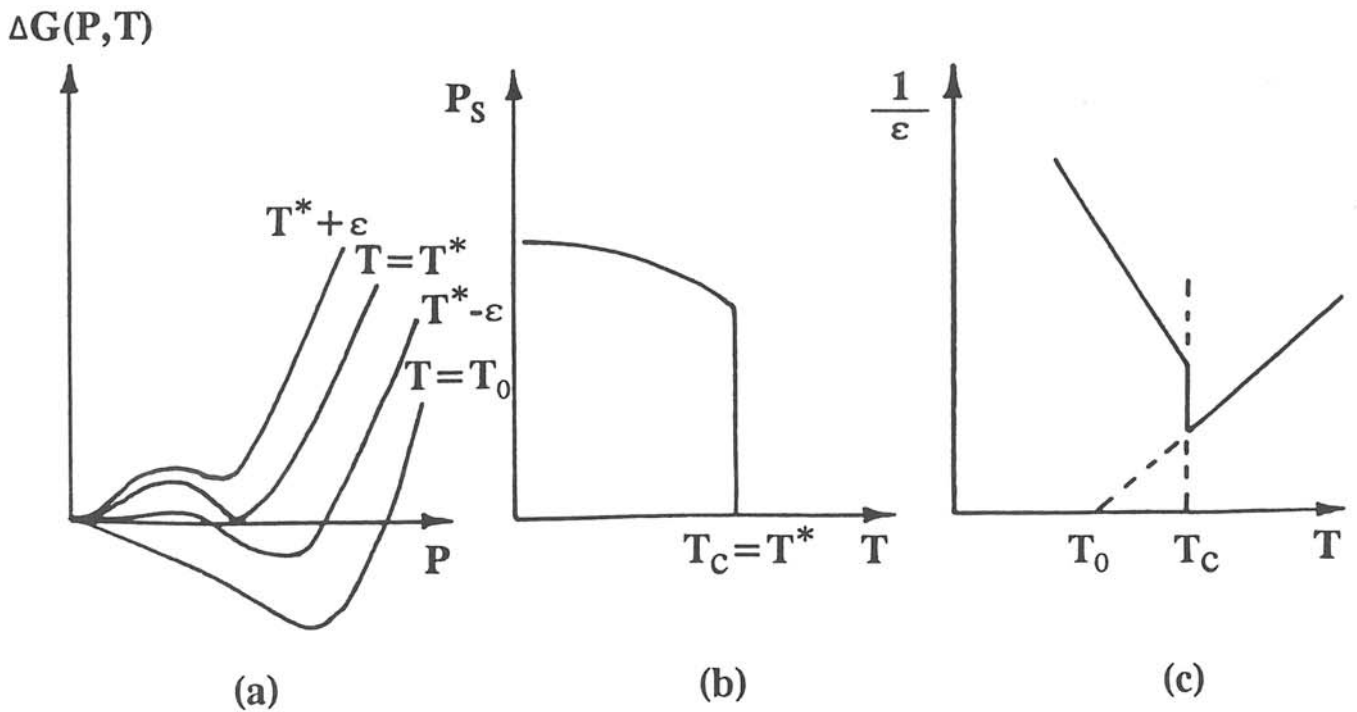


Fig.I.5 Variation de $\Delta G(P, T)$ en fonction de P (a) et variations thermiques de P_s (b) et $1/\epsilon$ (c) dans le cas d'une transition de phase du premier ordre.

conditions, P_S est soit identifié à η (ferroélectriques "purs" comme $BaTiO_3$) soit proportionnel à η par couplage bi-linéaire du type ηP_S (ferroélectriques "pseudo propres" comme KH_2PO_4) [19,20].

Les matériaux ferroélectriques propres obéissent à la loi de Curie-Weiss qui peut être déduite de l'annulation de la dérivée seconde de l'équation (I-1):

$$\epsilon' = \frac{C}{T-T_C}, \quad (I-2)$$

Pour les ferroélectriques propres la constante de Curie C est de l'ordre de 10^5 .

I.3.2. Ferroélectriques impropres

Dans certains cas, on peut introduire un paramètre d'ordre secondaire η_2 dans la fonction enthalpie libre ΔG comme deuxième variable. Il existe un couplage entre η_1 et η_2 . La fonction ΔG s'écrit alors [20]:

$$\Delta G = \frac{1}{2}\alpha_1\eta_1^2 + \frac{1}{4}\beta_1\eta_1^4 + \frac{1}{6}\gamma_1\eta_1^6 + \frac{1}{2}\alpha_2\eta_2^2 + \delta\eta_1^2\eta_2 \quad (I-3)$$

où $\alpha_1 = A(T-T_C)$ et $A > 0$. En supposant les autres paramètres indépendants de la température et δ est une constante du terme de couplage, la dérivée de ΔG par rapport à η_2 est la suivante:

$$\eta_2 = -(\delta/\alpha_2)\eta_1^2. \quad (I-4)$$

C'est-à-dire que $\eta_2 \propto \eta_1^2$. Si $\beta_1 > 0$, l'équation (I-3) correspond à une transition de phase du second ordre avec $\eta_1 \propto \sqrt{T_C - T}$ et donc $\eta_2 \propto \eta_1^2 \propto (T_C - T)$. Si le paramètre d'ordre secondaire η_2 est la polarisation spontanée $\eta_2 = P_S \propto (T_C - T)$ et si le paramètre d'ordre primaire η_1 n'a pas la même symétrie que la polarisation spontanée P_S , alors ces matériaux sont dits "ferroélectriques impropres". Des couplages quadratiques linéaires de type $\eta^2 P_S$ sont cependant autorisés par la symétrie, de sorte que P_S est un paramètre d'ordre secondaire, proportionnel à η^2 . Le paramètre d'ordre primaire η_1 peut correspondre à des paramètres physiques dépendant d'autres propriétés comme par exemple le déplacement atomique [20].

Les ferroélectriques impropres n'obéissent pas à la loi de Curie-Weiss, au moins dans la phase paraélectrique. La permittivité diélectrique ϵ'_1 est

pratiquement constante à $T > T_C$ comme par exemple dans le cas de $(\text{NH}_4)_2\text{Cd}_2(\text{SO}_4)_3$ [22].

I.3.3. Ferriélectriques

Durant les années 70, un comportement physique inhabituel a été découvert pour certains matériaux ferroélectriques: la transition de phase vers l'état polaire se produit sans augmentation du volume de la maille, les variations thermiques de ϵ_T' et de la constante de Curie C sont anormalement faibles, enfin, les évolutions thermiques de la polarisation spontanée P_S et de l'anomalie acoustique sont différentes de celles des ferroélectriques propres comme BaTiO_3 et de celles des ferroélectriques impropres comme $\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$. Ces matériaux étaient appelés "ferroélectriques non classiques". Jusqu'à présent, il n'existait que cinq composés connus dans cette famille. Leurs propriétés physiques sont résumées dans le tableau I.2 et comparées à celles des ferroélectriques propres et impropres. Les variations thermiques de la polarisation spontanée P_S pour les composés BaTiO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$ et CsCoPO_4 sont présentées respectivement aux figures I.6 [34], I.7 [35], I.8 [32] et I.9 [33]. Dans le cas des matériaux "ferroélectriques non classiques", à température décroissante, P_S apparaît à T_C puis augmente jusqu'à un maximum à T_m , décroît ensuite et s'annule à T_0 , puis change le signe sans qu'il y ait transition de phase. Ce comportement de P_S n'a jamais été observé dans les matériaux ferroélectriques propres ou impropres.

Un modèle à deux sous-réseaux non équivalents a été proposé pour la première fois par Unruh pour expliquer les propriétés du composé $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ [35]. Ce modèle est déduit de celui proposé par Kittel [36] en 1951 afin d'interpréter les propriétés des antiferroélectriques comportant deux sous-réseaux équivalents. Dans les matériaux "ferroélectriques non classiques" il y a donc deux composantes de polarisation spontanée P_{1S} et P_{2S} correspondant à deux sous-réseaux. Elles sont généralement opposées et de grandeurs différentes. Comme les transitions de phase

Tableau I.2 Propriétés physiques des ferroélectriques propres, impropres et des "ferroélectriques non classiques"

Matériaux	Composés	T _C (K)	C (K)	ε _m ' ⁽¹⁾ (1kHz)	T _m ⁽²⁾ (K)	T ₀ ⁽³⁾ (K)	P _{S(300K)} (C.cm ⁻²)	Réf.
Ferroélectriques propres	BaTiO ₃	393	1,7x10 ⁵	9x10 ³	-	-	2,5x10 ⁻⁵	[23]
	LiTaO ₃	938	1,5x10 ⁵	≈10 ⁵	-	-	5,0x10 ⁻⁵	[24]
	KNbO ₃	633	2,4x10 ⁵	≈10 ³	-	-	3,1x10 ⁻⁵	[25]
	LiNbO ₃	1526	≈10 ⁵	2x10 ⁴	-	-	7,1x10 ⁻⁵	[26]
Ferroélectriques impropres	Tb ₂ (MoO ₄) ₃	430	-	11	-	-	1,8x10 ⁻⁷	[27]
	Gd ₂ (MoO ₄) ₃	432	-	10	-	-	1,6x10 ⁻⁷	[28]
	Eu ₂ (MoO ₄) ₃	434	-	9,5	-	-	1,4x10 ⁻⁷	[27]
"Ferroélectriques non classiques"	TSCC ⁽⁴⁾	129	30	2x10 ³	-	-	2,7x10 ⁻⁷	[29]
	(NH ₄) ₂ SO ₄	223	34	80	220	125	6,0x10 ⁻⁷	[30]
	NH ₄ LiSO ₄	454	5,6	25	-	-	8,0x10 ⁻⁷	[31]
	Li ₂ Ge ₇ O ₁₅	284	3,2	18	246	178	2,2x10 ⁻⁸	[32]
	CsCoPO ₄	518	6,0 ⁽⁵⁾	6	470	322	5,0x10 ⁻⁹	[33]

(1) Valeur de la permittivité diélectrique à T_C.

(2) Température correspondant au maximum de P_S.

(3) Température correspondant à l'inversion du signe de P_S.

(4) (CH₃NHCH₂COOH)₃CaCl₂.

(5) Valeur calculée d'après les données de la référence [33].

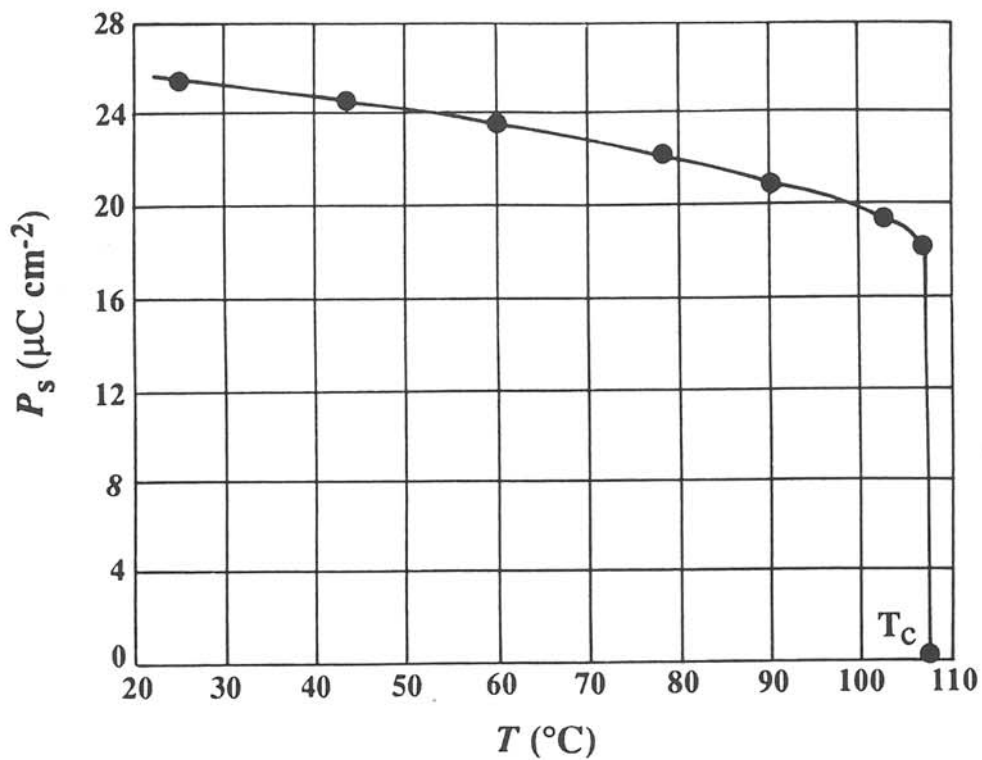


Fig.I.6 Evolution thermique de P_s pour un cristal de BaTiO_3 . Les mesures sont effectuées selon l'axe c [34].

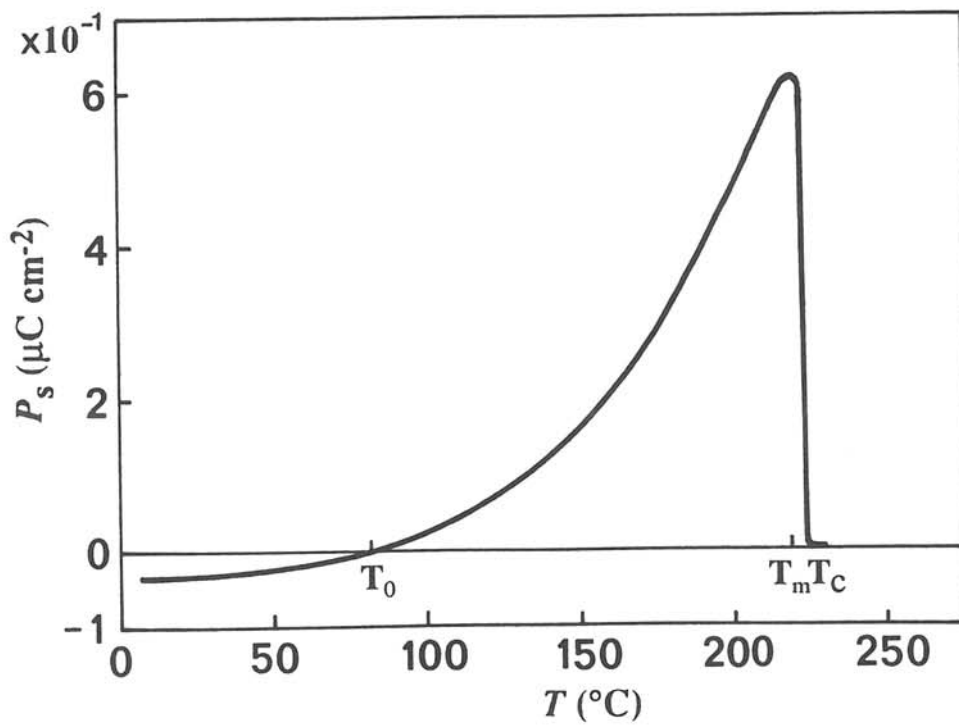


Fig.I.7 Evolution thermique de P_s pour un cristal de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ [35].

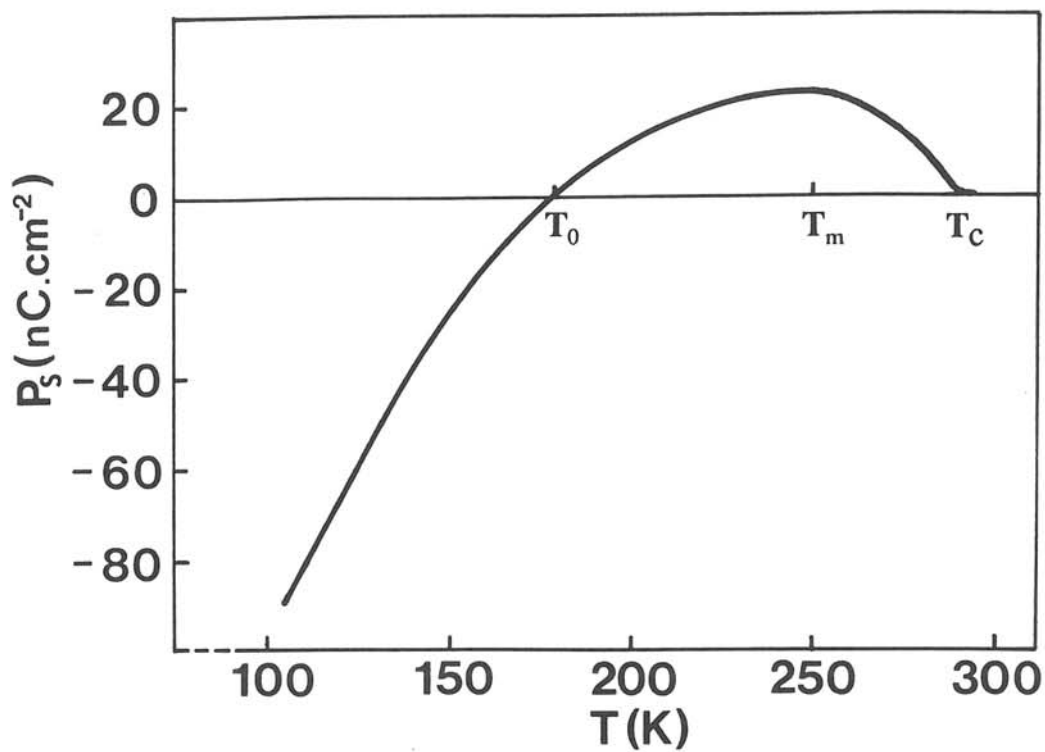


Fig.I.8 Variation thermique de P_s pour un cristal de $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$. Les mesures sont effectuées suivant la direction [001] [32].

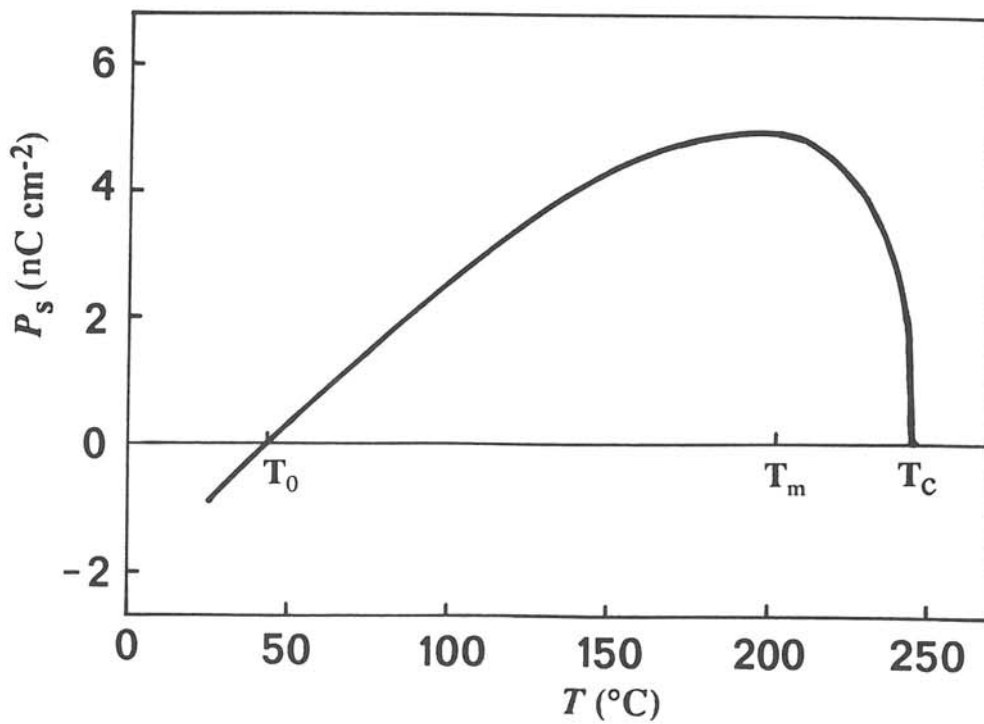


Fig.I.9 Variation thermique de P_s pour un cristal de CsCoPO_4 [33].

dans les ferriélectriques se produisent sans multiplication du volume de la maille, la polarisation peut être considérée comme un paramètre d'ordre primaire. En remplaçant η_1 par les deux composantes de polarisation P_1 et P_2 dans l'équation (I-1), on peut écrire la fonction enthalpie libre ΔG sous la forme [21]:

$$\Delta G = \frac{1}{2}\alpha(P_1^2 + P_2^2) + \frac{1}{4}\beta(P_1^4 + P_2^4) + \gamma P_1 P_2 + \dots \quad (\text{I-5})$$

En l'absence de champ extérieur, l'état d'équilibre correspond à un minimum de ΔG par rapport à P_1 et P_2 :

$$\frac{\partial \Delta G}{\partial P_1} = \alpha P_1 + \beta P_1^3 + \gamma P_2 = 0 \quad (\text{I-6a})$$

et
$$\frac{\partial \Delta G}{\partial P_2} = \alpha P_2 + \beta P_2^3 + \gamma P_1 = 0 \quad (\text{I-6b})$$

En faisant la somme ou la différence des équations précédentes, on obtient

$$(P_1 + P_2)[\alpha + \gamma + \beta(P_1^2 - P_1 P_2 + P_2^2)] = 0 \quad (\text{I-7a})$$

et
$$(P_1 - P_2)[\alpha - \gamma + \beta(P_1^2 + P_1 P_2 + P_2^2)] = 0 \quad (\text{I-7b})$$

Les solutions possibles sont les suivantes:

- (1) $P_1 = P_2 = 0$ état paraélectrique;
- (2) $P_1 = P_2 \neq 0$ état ferroélectrique;
- (3) $P_1 = -P_2 \neq 0$ état antiferroélectrique;
- (4) $|P_1| \neq |P_2| \neq 0$ état ferriélectrique.

Les trois premières solutions sont évidentes, la dernière est moins connue. Nous la discutons ci-après.

On suppose qu'il existe deux composantes de la polarisation spontanée P_{1S} et P_{2S} correspondant à deux moments dipolaires μ_1 et μ_2 . μ_1 et μ_2 apparaissent dans deux sous-réseaux non équivalents en nombre N_1 et N_2 . L'énergie d'interaction U_d s'écrit sous la forme suivante [22]:

$$U_d = -\frac{1}{2}\alpha(P_1^2 + P_2^2) - \beta P_1 P_2, \quad (\text{I-8})$$

où α , β sont des constantes positives. L'énergie potentielle U_p correspondant à la réorientation des moments dipolaires dans une maille de volume V est la suivante:

$$U_p = -V N_1 + V N_2, \quad (\text{I-9})$$

et les relations entre les composantes de la polarisation P_i et les moments dipolaires μ_i sont:

$$P_i = \mu_i N_i \quad i=1,2 . \quad (\text{I-10})$$

En introduisant la valeur de P_i de (I-10) dans l'équation (I-9), on obtient:

$$U_p = - \frac{V}{\mu_1} P_1 + \frac{V}{\mu_2} P_2 . \quad (\text{I-11})$$

L'entropie S du système dipolaire est donnée par la relation suivante:

$$S = k \log \frac{N_1! N_2!}{N!} , \quad (\text{I-12})$$

où $N=N_1+N_2$ et k est la constante de Boltzmann. En utilisant la formule de Stirling, l'énergie de Helmholtz $A=U_d+U_p-TS$ peut être exprimée par la fonction suivante:

$$A = - \frac{1}{2} \alpha (P_1^2 + P_2^2) - \beta P_1 P_2 - \frac{V}{\mu_1} P_1 + \frac{V}{\mu_2} P_2 + \frac{1}{4} kNT \sum_i^N [(1+S_i) \ln(1+S_i) + (1-S_i) \ln(1-S_i) - 2 \ln 2] , \quad (\text{I-13})$$

où $S_i=2P_i/(N\mu_i)$, $i=1,2$. A condition que le réseau cristallin ne soit pas contraint, on peut en déduire à l'équilibre, que A est minimum par rapport à P_1 et à P_2 , soit:

$$\frac{\partial A}{\partial P_1} = -\alpha P_1 - \beta P_2 - \frac{V}{\mu_1} + \frac{kT}{\mu_1} \tanh^{-1} \frac{2P_1}{N\mu_1} \quad (\text{I-14})$$

et
$$\frac{\partial A}{\partial P_2} = -\alpha P_2 - \beta P_1 - \frac{V}{\mu_2} + \frac{kT}{\mu_2} \tanh^{-1} \frac{2P_2}{N\mu_2} .$$

La polarisation spontanée totale P_S s'écrit:

$$P_S = P_{1S} + P_{2S} . \quad (\text{I-15})$$

L'équation (I-13) est une expression de la théorie de Weiss [22,37]. C'est une théorie microscopique qui décrit la fonction d'énergie libre comme la somme de l'énergie d'interaction U_d , de l'énergie potentielle U_p et de l'entropie S .

Les matériaux "ferroélectriques non-classiques" du point de vue de leurs propriétés physiques ont été considérés comme de type ferriélectrique, la polarisation spontanée P_S étant alors la somme des composantes P_1 et P_2 provenant de deux sous-réseaux différents, autrement dit $P_S=P_{1S}+P_{2S}$ ($|P_{1S}| \neq |P_{2S}|$) [22].

I.3.5. "Ferroélectriques faibles"

Tout récemment, certains auteurs ont présenté une description du comportement des matériaux "ferroélectriques non-classiques" faisant appel à un développement particulier de l'équation de Landau. Ce modèle dit des "ferroélectriques faibles" introduit les coordonnées de mode mou η_1 et de mode dur η_2 comme paramètres d'ordre. La fonction enthalpie libre s'écrit sous la forme [36]

$$\Delta G = \frac{1}{2}\alpha_1\eta_1^2 + \frac{1}{4}\beta_1\eta_1^4 + \frac{1}{2}\alpha_2\eta_2^2 + \delta\eta_1^3\eta_2 - P_y E_y \quad (\text{I-19})$$

et
$$P_y = e_1\eta_1 + e_2\eta_2, \quad (\text{I-20})$$

où $\alpha_1 = A(T - T_C)$ et e_1 et e_2 sont les charges effectives respectivement de mode mou et de mode dur. En introduisant P_y de l'équation (I-20) dans l'équation (I-19) et en minimisant ΔG par rapport de η_1 et η_2 , on obtient:

$$\alpha_1\eta_1 + \beta_1\eta_1^3 + 3\delta\eta_1^2\eta_2 = e_1 E_y \quad (\text{I-21})$$

$$\alpha_2\eta_2 + \delta\eta_1^3 = e_2 E_y.$$

Si on suppose $E_y = 0$ dans l'équation (I-22), on obtient

$$\eta_2 = - \frac{\delta\eta_1^3}{\alpha_2}. \quad (\text{I-22})$$

En reportant cette valeur de η_2 dans l'équation (I-20), on peut calculer la polarisation spontanée P_S :

$$P_S = \eta_{10}(e_1 - e_2\delta\eta_{10}^3/\alpha_2), \quad (\text{I-23})$$

où η_{10} correspond à la valeur de η_1 à l'équilibre. Deux cas extrêmes sont discutés ci-dessous:

(1) si $e_1 \approx e_2$, le second terme est toujours inférieur au premier en raison de la faible valeur du paramètre d'ordre η_1 à l'échelle atomique, l'équation (I-23) peut être simplifiée comme suit:

$$P_S \approx \eta_{10}e_1 = A'\sqrt{(T_C - T)}, \quad (\text{I-24})$$

c'est le cas des ferroélectriques propres présentant une transition de phase du second ordre. La variation thermique de P_S calculée d'après I-24 est représentée à la figure I.10 courbe b;

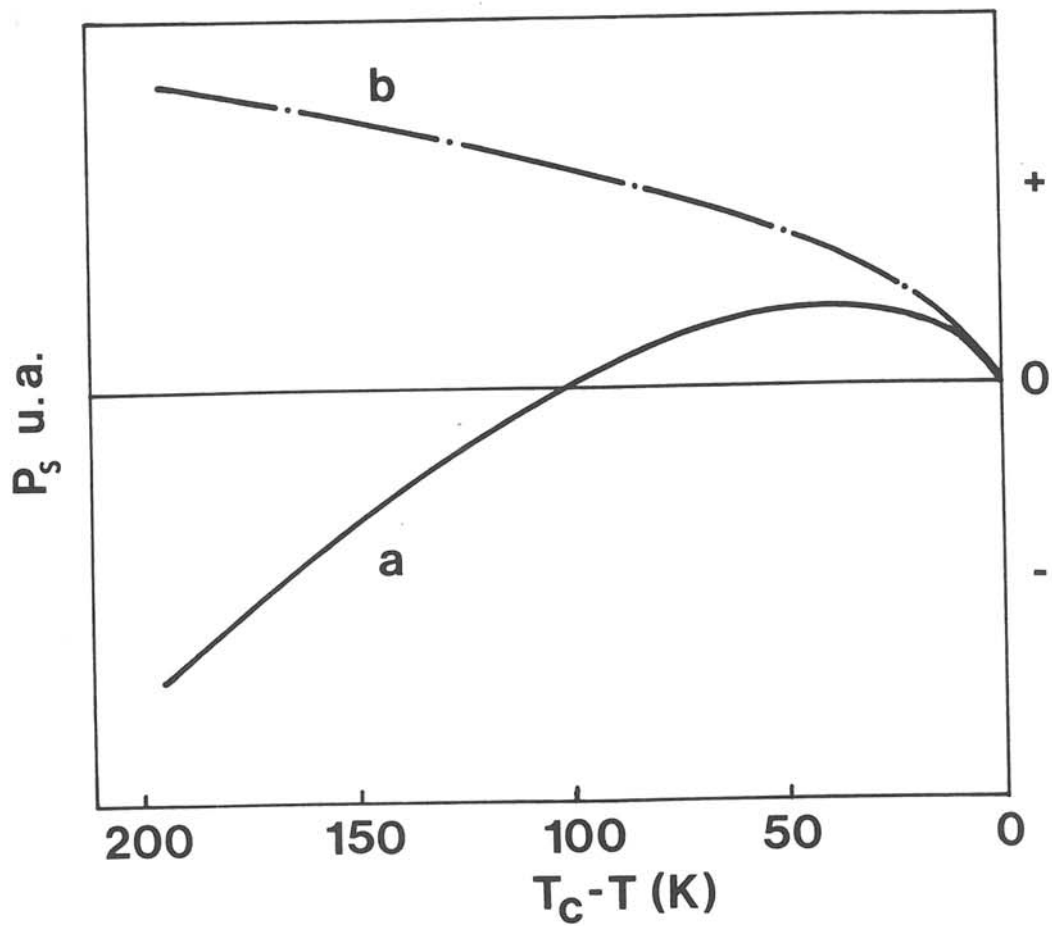


Fig.I.10 Variation théorique de P_s en fonction de $T_c - T$: la courbe a est calculée d'après le modèle des "ferroélectriques faibles"; la courbe b correspond au cas des ferroélectriques propres avec une transition de phase du second ordre [38].

(2) si $\epsilon_1 \ll \epsilon_2$, les deux termes sont équivalents. P_S est relié à la température par η_{10} . Si $\delta > 0$, P_S présente un maximum et change de signe à une certaine température en raison de la concurrence entre les deux termes (figure I.10 courbe a). Comme la charge effective de mode mou ϵ_1 est beaucoup plus faible que celle de mode dur ϵ_2 , les matériaux décrits par ce modèle sont appelés "ferroélectriques faibles".

I.4. PYROELECTRICITE

I.4.1. Coefficient pyroélectrique

Un corps isolant possède des dipôles électriques dont le moment a pour expression: $\mu = Qd$ où Q représente une charge électrique ponctuelle et d la distance séparant deux charges de signes opposés. L'application d'un champ électrique E tend à aligner ces dipôles dans la direction du champ. Dans le cas d'un diélectrique polarisé comportant un nombre N de dipôles, la polarisation s'identifie au moment dipolaire électrique par unité de volume:

$$P = \frac{N\mu}{V} = N\mu \quad (\text{si } V=1). \quad (\text{I-25})$$

La polarisation P est aussi reliée au champ électrique E et au déplacement électrique D par la relation suivante:

$$D = \epsilon_0 E + P \quad (\text{I-26})$$

En l'absence de conductivité électrique, la densité de courant est donnée par l'expression:

$$j = \frac{\partial D}{\partial t} = \frac{\partial(\epsilon_0 E + P)}{\partial t} \quad (\text{I-27})$$

Si E est nul, et dans le cas d'un cristal pyroélectrique, on a $D = P_S$, où P_S est la polarisation spontanée, par conséquent, suivant l'axe polaire:

$$j = \frac{dP_S}{dt} \quad (\text{I-28})$$

Le courant traversant une surface S aura alors une intensité:

$$i = S \cdot j = S \cdot \frac{dP_S}{dt} = S \cdot \frac{dP_S}{dT} \frac{dT}{dt} \quad (\text{I-29})$$

soit $i = S.p.b.$

où $i = \text{module}$ de l'intensité du courant pyroélectrique

$$p = \frac{i}{S.b} = \frac{dP_s}{dT} = \text{coefficient pyroélectrique}$$

$$b = \frac{dT}{dt} = \text{vitesse de chauffe/refroidissement.}$$

Le coefficient pyroélectrique est donc défini comme une variation de la polarisation spontanée en fonction de la température. Le signe du coefficient pyroélectrique est déterminé d'après celui de l'axe piézoélectrique dans le cristal [20]. Le standard IRE [39] définit le sens positif de l'axe piézoélectrique comme étant celui qui présente une charge positive lorsque le cristal est soumis à une pression suivant cet axe. Le coefficient pyroélectrique est donc défini comme positif si la face positive (déterminée par la piézoélectricité) présente une charge positive à la chauffe. En d'autres termes, le coefficient pyroélectrique p est positif lorsque l'élévation de la température d'un pyroélectrique provoque l'apparition d'une polarisation spontanée positive.

Le coefficient pyroélectrique donné ci-dessus est défini à déformation constante et à champ électrique constant, il s'appelle aussi coefficient pyroélectrique primaire ou coefficient pyroélectrique réel. Dans certains cas, la dilatation thermique, l'effet piézoélectrique et un gradient thermique peuvent créer des coefficients pyroélectriques secondaire et tertiaire dans les matériaux ferroélectriques ou pyroélectriques. Le coefficient pyroélectrique total s'écrit:

$$p_m^X = p_m^S + d_{mj}^T c_{ji}^{E,T} \alpha_i^E + p_m^T, \quad (I-30)$$

où X est la contrainte, S la déformation, E le champ électrique, d_{mj}^T le coefficient piézoélectrique à température constante, $c_{ji}^{E,T}$ le tenseur d'élasticité et α_i^E le coefficient de dilatation. p_m^S est le coefficient pyroélectrique primaire, le deuxième terme ou coefficient secondaire est dû à l'effet piézoélectrique et à la dilatation thermique. Le troisième terme est dû au gradient thermique [34].

I.4.2. Polarisation spontanée

La polarisation spontanée P_S est définie comme la somme des moments dipolaires

permanents dans une maille élémentaire [20]:

$$\mathbf{P}_S = \frac{1}{V} \sum_i^n \mu_i . \quad (\text{I-31})$$

Dans le cas de matériaux ferroélectriques, \mathbf{P}_S peut être reorienté par un champ électrique extérieur; en revanche pour des matériaux *seulement* pyroélectriques, \mathbf{P}_S ne peut être inversé par l'action d'un champ électrique. Un cristal pyroélectrique peut donc présenter un courant pyroélectrique selon l'axe polaire si l'on modifie sa température. Cependant une céramique pyroélectrique ne manifeste généralement pas de courant pyroélectrique car l'orientation de la polarisation spontanée \mathbf{P}_S de chaque grains est aléatoire. Comme la polarisation spontanée \mathbf{P}_S est bloquée dans le réseau cristallin des matériaux pyroélectriques, les cristaux et les céramiques pyroélectriques ne peuvent être polarisés par l'action d'un champ électrique extérieur. Une des méthodes permettant de distinguer les matériaux ferroélectriques ou pyroélectriques consistera donc à étudier l'effet d'un champ électrique sur les propriétés pyroélectriques.

Les résultats de cette méthode doivent toutefois être utilisés de manière critique, un certain nombre de contributions pouvant s'ajouter à la polarisation spontanée et la modifier [49]:

- effet de volume de l'échantillon;
- terme d'antisymétrie des paramètres de déformation entraînant une rotation de la polarisation pyroélectrique, celle-ci pouvant créer une composante dans une direction perpendiculaire;
- effet piézoélectrique provoquant l'apparition d'une polarisation;
- polarisation due à la présence d'un champ électrique.

Il faut remarquer qu'il est souvent difficile de comparer les valeurs de la polarisation spontanée entre des matériaux ferroélectriques ou pyroélectriques différents. La comparaison ne peut être faite que sous les conditions suivantes:

- même direction de mesure dans les cristaux;

- même état de saturation de la polarisation;
- même écart de température par rapport à T_C ;
- même méthode de mesure;
- vitesse de variation de la température faible pendant les mesures.

I.5. RELAXATIONS DIELECTRIQUES

Lorsqu'un matériau est soumis à l'excitation d'un champ électrique alternatif, les dipôles qu'il contient sont mis en mouvement suivant un phénomène oscillatoire. Dans le cas général, la polarisation est proportionnelle au champ suivant la loi $\mathbf{P} = \chi_e \mathbf{E}$ caractérisée par la susceptibilité diélectrique χ_e liée à la constante diélectrique $\epsilon = 1 + \chi_e$, ϵ est un tenseur rendant compte de l'anisotropie du matériau. Pour des fréquences faibles, les dipôles suivent les pulsations du champ et se comportent comme des oscillateurs harmoniques: ils semblent soumis à des forces de rappel de type élastique. Au delà d'une certaine fréquence critique f_T , les dipôles ne suivent plus le champ électrique, ils semblent alors soumis à des forces de rappel de type visqueux et se comportent comme des oscillateurs anharmoniques. On peut rendre compte de l'énergie absorbée par ces forces de frottement en représentant ϵ par un nombre complexe $\epsilon = \epsilon' + i\epsilon''$ ($i = \sqrt{-1}$). ϵ' décroît tandis que ϵ'' présente un maximum à f_T lorsque la fréquence croît. La valeur de fréquence de relaxation f_T dépend du type de dipôle: charges d'espace, dipôles permanents, etc....

Dans le cas des matériaux ferroélectriques présentant en outre un phénomène de relaxation, on observe à température croissante un maximum de ϵ' et de ϵ'' au voisinage de T_{max} , ces maxima se déplacent vers les hautes températures quand la fréquence croît. Ces matériaux sont appelés "ferroélectriques relaxeurs", ils ont été définis et étudiés par Kanzig et al. [40,50,51].

REFERENCES DU CHAPITRE I

- [1] VON RATH, Ann.Phys.,**135**,437(1868).
- [2] Nouveau traité de chimie minérale Tome VIII, Silicium. Masson et Cie, Editeurs (1965).
- [3] W.HÖRKNER et H.K.MÜLLER-BUSCHBAUM, Z.anorg.allg.chem.,**451**,40(1979).
- [4] H.UCHIKAWA et K.TSUKIYAMA, J.Ceram.Assoc.Japan,**74**,16(1966).
- [5] A.J.PERROTTA et J.V.SMITH, Bull.Soc.Fr.Min.Crist.,**91**,85(1968).
- [6] C.DO DINH et E.F.BERTAUT, Bull.Soc.Fr.Min.Crist.,**88**,413(1965).
- [7] A.A.BUSH et A.G.LAPTEV, Sov.Phys.Solid State,**31**,3,535(1989).
- [8] V.V.ZHUROV, A.A.BUSH, D.A.IVANOV, S.YU STEFANOVICH et B.N.ROMANOV, Sov.Phys.Solid State,**33**,6,960(1990).
- [9] F.P.GLASSER et L.S.D. GLASSER, J.Amer.Ceram.Soc.,**46**,8,377(1963).
- [10] C.W.W.HOFFMAN et J.J.BROWN, J.inorg.nucl.Chem.,**30**,63(1967).
- [11] N.TANBA, M.WADA et Y.ISHIBASHI, J.Phys.Soc.Jpn.,**54**,12,4783(1985).
- [12] C.DO DINH et A.DURIF, Bull.Soc.Fr.Minér.Crist.,**87**,108(1964).
- [13] D.BLUM, J.C.PEUZIN et J.Y.HENRY, Ferroelectrics,**61**,256(1984).
- [14] T.G.DUNNE et N.R.STEMPLE, Phys.Rev.,**120**,6,1949(1960).
- [15] S.ITO, S.BANNO, K.SUZUKI and M.INAGAKI, Zeitschrift für Physikalische Chemie Neue Folge,**107**,53(1977).
- [16] K.SANDER et H.K.MÜLLER-BUSCHBAUM, Z.anorg.allg.Chem.,**468**,197(1980).
- [17] M.HARDER et H.K.MÜLLER-BUSCHBAUM, Z.anorg.allg.Chem.,**448**,135(1979).
- [18] R.D.SHANNON, Acta Cryst.,**A32**,751(1976).
- [19] L.D.LANDAU, Phys.Z.Sowjun,**11**,26,545(1937).
- [20] M.E.LINES et A.M.GLASS, "Principles and applications of ferroelectrics and related materials", Clarendon Press, Oxford (1977).

- [21] R.BLINC et B.ZEKS, "Soft mode in ferroelectrics and antiferroelectrics, North-Holland/American Elsevier Company (1974).
- [22] T.MITSUI, I.TATSUZAKI et E.NAKAMURA, "An introduction to the physics of ferroelectrics", Gordon and Breach Science Publishers, New York, 1976.
- [23] C.J.JOHNSON, Appl.Phys.Lett.,**7**,221(1965).
- [24] T.YAMADA, H.IWASAKI, N.NIIZEKI, Jpn.J.Appl.Phys.,**8**,1127(1969).
- [25] S.TRIEBWASSER, Phys.Rev.,**101**,993(1956).
- [26] J.G.BERGMAN, A.ASHKIN, A.A.BALLMAN, J.M.DZIEDZIC, H.J.LEVINSTEIN et R.G.SMITH, Appl.Phys.Lett.,**12**,92(1968).
- [27] H.J.BORCHARDT and P.E.BIERSTEDT, J.Appl.Phys.,**38**,2057(1967).
- [28] H.J.BORCHARDT and P.E.BIERSTEDT, Appl.Phys.Letters,**8**,50(1966).
- [29] G.SORGE et U.STRAUBE, Phys.Stat.Sol.(a),**51**,117(1979).
- [30] A.YOSHIHARA, T.FUYIMURA et K.I.KAMIYOSHI, Phys.Stat.Sol.(a),**34**,369(1976).
- [31] T.MITSUI, T.OKA, Y.SHIROISHI, M.TAKASHIGE, K.IIO et S.SAWADA, J.Phys. Soc.Japan,**39**,845(1975).
- [32] A.A.BUSH et YU N.VENEVTSEV, Sov.Phys.Solid State,**28**,1101(1986).
- [33] D.BLUM, J.C.PEUZIN et J.Y.HENRY, Ferroelectrics,**61**,265(1984).
- [34] YUHUAN XU, "Ferroelectric materials and their applications", North-Holland (1991).
- [35] H.G.UNRUH et U.RUDIGER, J.Phys., Coll.C2, Suppl.4,**33**,77 (1972).
- [36] C.KITTEL, Phys.Rev.,**82**,729(1951).
- [37] A.SAWADA, S.OHYA, Y.ISHIBASHI and Y.TAKAGI, J.Phys.Soc.Japan,**38**, 1408(1975).
- [38] A.K.TAGANTSEV, I.G.SINII et S.D.PROKHOROVA, Bull.Acad.Sci.USSR, Phys. seri.,**51**,1(1987).
- [39] IRE Standards on Piezoelectric Crystals, Proc.IRE **37**,1378(1949).
 IRE Standards on Piezoelectric Crystals, Proc.IRE **45**,353(1957).
 IRE Standards on Piezoelectric Crystals, Proc.IRE **46**,764(1958).

- IRE Standards on Piezoelectric Crystals, Proc.IRE **49**,1161(1961).
- [40] L.E.CROSS, Ferroelectrics,**76**,241(1987).
- [41] R.X.FISCHER, J.Appl.Cryst.,**18**,258(1985); programme modifié au LCS par
A.Le Lirzin.
- [42] W.A.DOLLASE et W.P.FREEBORN, American Mineralogist,**62**,336(1977).
- [43] A.KAWAHARA, Y.ANDOU, F.MARUMO et M.OKUNO, Mineralogical Journal,
13,5,260(1987).
- [44] HUGHES, Trans.Brit.Ceram.Soc.,**65**,661(1966).
- [45] S.C.ABRAHAMS, Acta Cryst.,**B46**,311(1990).
- [46] SMITH and TUTTLE, Am.J.Sci.,**255**,282(1957).
- [47] SAHAMA, J.Geol.,**65**,515(1957).
- [48] B.LIU et J.BARBIER, J.Solid State Chem.,**102**,115(1993).
- [49] G.CHANUSSOT, Thèse d'Etat, Faculté des Sciences de l'Université de Dijon
(1970).
- [50] G.A.SMOLENSKY, J.Phys.Soc.Jap.,**28**,Supp.26(1970).
- [51] W.KANZIG, Helv.Phys.Acta,**24**,175(1951).

CHAPITRE II
TECHNIQUES EXPERIMENTALES

II.1. SYNTHÈSE DES MATERIAUX

II.1.1. Produits de départ

BaCO₃, LiF, SrF₂, BaF₂ et PbF₂ sont des produits Merck suprapur (99,0% de pureté). Al(OH)₃ et ZnO sont des produits Prolabo titrant 99,0% de pureté. GeO₂ est un produit Johnson Matthey Grade 1 de pureté 6N. Ils sont portés au préalable pendant une dizaine d'heures sous vide à 420K afin d'éliminer toute trace d'eau, puis conservés en dessiccateur. Tous les produits ont été contrôlés par diffraction X.

II.1.2. Elaboration des céramiques

Avant l'élaboration des céramiques les phases correspondantes sont préparées par réaction à l'état solide. Le mélange stoechiométrique des produits de départ est pesé et broyé finement pendant 1h au mortier d'agate, il est ensuite introduit dans un creuset de platine. Les conditions relatives aux traitements thermiques seront précisées ultérieurement. Les mesures de poids avant et après réaction permettent de contrôler le départ total de CO₂ lorsqu'il s'agit de carbonates et de s'assurer des pertes de masse éventuelles par volatilisation. La nature de la phase obtenue est contrôlée par diffraction X.

Après la préparation de la phase de départ, le composé est rebroyé pendant 1 heure. Lors de ce broyage 0,5% en masse d'alcool polyvinylique (PVA) est ajouté à titre de liant. Les poudres sont ensuite pressées uniaxialement sous une pression de 200 à 400MPa pendant 1 minute sous forme de disques de 8 mm de diamètre et d'environ 1 mm d'épaisseur. Les pastilles sont chauffées à l'air dans un four classique à résistance à 670K pendant 1h pour éliminer le liant puis à 1670K durant 1h pour le préfrittage. Elles sont ensuite frittées par l'une des deux méthodes suivantes:

— frittage par la flamme oxy-acétylénique à l'aide de deux chalumeaux dirigés vers

les deux faces d'une céramique au voisinage de $T_{\text{fritt.}}=2070\text{K}$;

— frittage sous vide dans un four haute fréquence à $T_{\text{fritt.}}=2020\pm 50\text{K}$.

Les pastilles contenant des produits fluorés sont introduites dans un tube de platine. Ceux-ci sont dégazés sous vide à 420K pendant 2 h pour éliminer le liant et les traces d'eau. Après retour à 300K, de l'oxygène sec est introduit dans le tube afin d'éviter toute hydrolyse lors de la chauffe à haute température.

Dans tous les cas (frittage à l'air, sous vide ou en tube scellé) les pertes de masse sont contrôlées par pesée avant et après traitement thermique.

Le retrait radial $\Delta\phi$ et la compacité C des échantillons sont définis par les rapports suivants:

$$\Delta\phi = (\phi_{\text{avant}} - \phi_{\text{après}})/\phi_{\text{avant}}$$

et $C = d_{\text{exp.}}/d_{\text{calc.}}$,

où ϕ et d sont le diamètre et la densité de l'échantillon.

II.1.3. Cristallogénèse par fusion et refroidissement lent

Les cristaux de type BaAl_2O_4 sont élaborés par la méthode de fusion et refroidissement lent. Les produits de départ sont frittés à 1570K. Après contrôle de la qualité de la poudre obtenue par diffraction X, celle-ci est introduite dans un creuset de platine ou d'alumine. L'ensemble est ensuite porté à la température de fusion. Après stabilisation de la température, il est refroidi lentement à des vitesses variant de 0,2 à 2 deg.h^{-1} jusqu'à la température de solidification; il est enfin ramené à 300K à une vitesse de 200 deg.h^{-1} .

II.2. METHODES D'ANALYSE

II.2.1. Analyse radiocristallographique et affinement des paramètres de maille

II.2.1.1. Analyse sur poudre et sur céramique à 300K

L'analyse radiocristallographique sur poudre et sur céramique par

diffractomètre à compteur, est réalisée à l'aide d'un spectrogoniomètre Philips utilisant le rayonnement $K\alpha$ d'une anode de cuivre. Deux méthodes d'analyse sont envisagées:

— enregistrement rapide: il permet de différencier les diverses phases d'un mélange et de déterminer leur domaine d'existence.

— acquisition pas à pas: elle permet de calculer précisément les paramètres cristallins et de distinguer des variations d'intensité correspondant à des changements de structure. Cette méthode peut également servir à calculer les contraintes dans les céramiques ou les tailles des grains grâce à l'analyse des profils des raies de diffraction.

II.2.1.2. Analyses sur poudre en fonction de la température

Pour les basses températures, allant de 77 à 300K, la cellule est maintenue sous un vide de 10^{-2} torr et elle est munie d'un cryostat équipé d'une fenêtre transparente aux rayons X. Les diffractogrammes sont effectués lors de réchauffements par paliers à diverses températures. La poudre est posée sur un porte-échantillon en cuivre relié à un thermocouple.

Au-dessus de 300K l'évolution du spectre de diffraction X est suivie au moyen d'une chambre "haute température" dans laquelle la poudre est placée sur un résistor en platine rhodié. Le chauffage est assuré par le passage d'un courant dans le résistor. La température est contrôlée par étalonnage préalable du résistor à l'aide de matériaux connus.

Dans ces deux cas, les acquisitions sont faites par comptage pas à pas.

II.2.1.3. Analyse sur monocristal à 300K

Les études sur monocristal sont effectuées par examen des diagrammes de Laue, de précession et de Weissenberg. Elles permettent la détermination des paramètres de la maille élémentaire et du groupe d'espace.

II.2.2. Analyse par microsonde électronique à spectrométrie de rayons X

La microsonde est un outil d'analyse ponctuelle aussi bien qualitative que quantitative. L'analyse du baryum, du zinc, du germanium, de l'aluminium, du cuivre, de l'yttrium et du platine, est réalisée à l'aide d'un appareil type Camebax dans les conditions suivantes:

Elément analysé	Témoin	Raie X analysée	Analyseur	Tension d'accélération
Ba	BaF ₂	L α	PET	25kV
Zn	Zn	K α	LIF	25kV
Ge	Ge	K α	LIF	25kV
Al	Al	K α	TAP	25kV
Cu	Cu	K α	LIF	25kV
Y	YBa ₂ Cu ₃ O ₇	L α	TAP	25kV
Pt	Pt	M α	PET	25kV

Cette méthode permet d'effectuer des profils de concentration des divers éléments et des analyses élémentaires quantitatives ponctuelles sur les matériaux à l'état solide, et notamment les céramiques de haute densité et les cristaux (équipement du Cumemse de l'Université Bordeaux I).

II.2.3. Analyse par microscopie électronique à balayage

L'examen micrographique d'une céramique se fait à l'aide d'un appareil JEOL de type JSM-840A (Centre de microscopie électronique de l'Université Bordeaux I) par réflexion sur une surface polie et attaquée thermiquement. Les divers échantillons sont préparés selon les méthodes métallographiques usuelles: enrobage dans une résine (Mécaprex KM) sous forme de cylindres de 25 mm de diamètre. Après polissage de la surface des échantillons, une attaque thermique est réalisée sur les échantillons à une température $T_a = T_{\text{fritt.}} - 50\text{K}$ pendant 5 à 10 minutes: ce traitement fait apparaître les joints de grain. Enfin la surface des échantillons isolants est

métallisée au moyen d'une mince couche ($e=200\text{\AA}$) conductrice (Au-Pd). Celle-ci facilite l'évacuation, d'une part, de la chaleur due à l'échauffement sous l'action du faisceau électronique et d'autre part, des électrons absorbés dans l'échantillon.

II.2.4. Analyse par microscopie électronique en transmission

Afin de permettre une étude par diffraction électronique les objets observés par microscopie électronique en transmission (MET) doivent être amincis. Des lamelles minces d'une céramique sont polies mécaniquement puis collées sur un disque de cuivre troué pour pouvoir être amincies par bombardement ionique. Le faisceau oblique d'argon d'un amincisseur ionique permet d'obtenir dans la céramique un trou dont les bords sont suffisamment minces pour pouvoir envisager de les étudier par MET. Ces études ont été réalisées avec un microscope électronique en transmission de type JEOL 2000FX. La diffraction électronique par sélection d'aires effectuée avec un porte échantillon à double rotation permet de visualiser plusieurs plans réciproques d'un même cristallite.

Une telle étude a été effectuée sur des céramiques de BaZnGeO_4 en collaboration avec B.DARRIET.

II.2.5. Micro-analyse thermique différentielle (micro-ATD) et microcalorimétrie

L'analyse thermique différentielle (ATD) permet de détecter des phénomènes thermiques (points de fusion, eutectiques,...) et d'en préciser les températures. La micro-ATD vise à mettre en évidence des transitions de phase du premier ordre mettant en jeu une chaleur latente. La microcalorimétrie permet d'observer directement la transition de phase du premier ordre et en outre de déterminer les variations d'enthalpie et d'entropie correspondantes. Ainsi les transitions de phase du second ordre peuvent être détectées par le calcul de l'évolution de la chaleur spécifique.

Les mesures sont effectuées de 77 à 300K par micro-calorimétrie et de 300 à 1200K par micro-ATD. Les produits sont placés soit en tube de platine scellé sous azote sec soit en tube d'aluminium sous atmosphère d'hélium. Les vitesses de chauffe et de refroidissement varient de 2 à 5 K.min⁻¹.

II.3. DETERMINATION DES DENSITES

La détermination des densités des poudres est réalisée par une méthode de poussée hydrostatique mise au point au laboratoire [1]. Le liquide utilisé est le bromobenzène.

Dans le cas des céramiques, les mesures de la densité sont effectuées par la méthode d'Archimède avec un liquide de densité connue (CCl₄ par exemple). La densité apparente d_p peut être calculée par la relation suivante:

$$d_p = \frac{\rho m_p}{m_p + m_2 - m_3} ,$$

où $m_p = m_1 - m_0$, m_0 est la masse du plateau vide, m_1 la masse de la céramique et du plateau à sec, m_2 la masse apparente du plateau plongé dans le liquide, m_3 la masse apparente de la céramique et du plateau plongés dans le liquide, ρ est la densité du liquide (1,5867 pour CCl₄ à 300K)

Si la céramique possède une forme régulière, la densité apparente peut être calculée directement par mesures du volume et de la masse; la valeur obtenue est alors minimisée.

II.4. MESURES DIELECTRIQUES

II.4.1. Echantillons

Les mesures de la capacité C, des pertes diélectriques $\text{tg}\delta$ et de la résistance ou de la conductance sont effectuées aussi bien sur céramique que sur monocristal.

Les faces parallèles de l'échantillon sont polies puis recouvertes d'électrodes conductrices (Au ou Ag) obtenues soit par pulvérisation cathodique, soit par dépôt d'une fine couche par l'intermédiaire d'une laque.

II.4.2. Appareil de mesure

Les mesures sont réalisées à l'aide d'un pont de capacité automatique Wayne-Kerr B905 aux fréquences 0,1, 1 et 10kHz ou Wayne-Kerr 6425 à des fréquences comprises entre 20 et 3.10^5 Hz; ce dernier est piloté par un micro-ordinateur IBM. Les données des mesures sont enregistrées automatiquement grâce à un programme mis au point au L.C.S. par A.Largeteau et S.Kazaoui.

II.4.3. Cellule de mesure

L'échantillon est placé entre deux électrodes cylindriques, créant ainsi un condensateur plan. Ces électrodes en nickel sont électriquement isolées et situées à l'intérieur d'un tube en silice qui permet de réaliser les mesures sous vide ou sous atmosphère contrôlée. Pour des mesures allant de 77 à 500K, la cellule est entourée d'un cordon chauffant, l'ensemble baignant dans un vase Dewar rempli d'azote liquide; un four est utilisé pour les températures supérieures à la température ambiante (300 à 1000K). La programmation en température est assurée par un régulateur Eurotherm 818 avec des vitesses variant de 0,1 à 5K.min⁻¹.

II.4.4. Détermination de ϵ_r' et de ϵ_r''

Les mesures de capacité c et du facteur de dissipation $\text{tg}\delta$ permettent la détermination des valeurs des permittivités diélectriques relatives réelle ϵ_r' et imaginaire ϵ_r'' par les relations suivantes:

$$\epsilon_r' = \frac{c_x - c_p}{c_0} = \frac{e(c_x - c_p)}{\epsilon_0 S}$$

et

$$\epsilon_r'' = \epsilon_r' \text{tg}\delta ,$$

où c_p est la capacité des armatures sans échantillon plus la capacité parasite due à l'effet de bord, c_x la capacité mesurée, e et S sont respectivement l'épaisseur de l'échantillon et la surface des électrodes, $\epsilon_0 = \frac{1}{36\pi} \times 10^{-9}$ F.m⁻¹, si e est en m et S en m².

II.5. MESURES PIEZOELECTRIQUES

II.5.1. Polarisation des échantillons

Les faces circulaires des échantillons céramiques ou cristallins sont préalablement recouvertes d'électrodes d'or ou d'argent. La polarisation est effectuée par une des deux méthodes suivantes:

— par chauffage au dessus de la température de Curie T_C , puis refroidissement à une vitesse 2-10K.min⁻¹ sous champ électrique E_p d'environ 10kV.cm⁻¹ jusqu'à T_0 (comme par exemple $T_0=300K$ si $T_C > 300K$). Le champ de polarisation est appliqué perpendiculairement aux faces de l'échantillon. Celui-ci est ensuite court-circuité à la température T_0 durant quelques heures afin d'éliminer les charges d'espace éventuelles.

— pour les échantillons contenant des fluorures ou les conducteurs ioniques, par chauffage à la température $T_p = T_C - 30K$, suivi d'un traitement sous champ électrique de quelques minutes. L'échantillon est ensuite court-circuité à la même température T_p durant une dizaine d'heures pour éviter la présence de charges d'espace.

Afin de contrôler si l'échantillon est correctement polarisé, deux méthodes sont utilisées:

— par mesure de la capacité c et de $\text{tg}\delta$ de l'échantillon avant et après la polarisation. En général, $c_{\text{avant}} \geq c_{\text{après}}$ et $(\text{tg}\delta)_{\text{avant}} \leq (\text{tg}\delta)_{\text{après}}$.

— par mesure du courant pyroélectrique. L'échantillon polarisé présente un thermocourant dont le signe s'inverse si on alterne chauffage et refroidissement à la température $T < T_C$.

II.5.2. Méthode de résonance [2]

Pour mesurer les caractéristiques des matériaux piézoélectriques, la méthode la plus simple semble être de soumettre l'échantillon à une contrainte et de relever le champ correspondant. Cependant, ce procédé pose de nombreux problèmes pratiques. On utilise plutôt la méthode de résonance, qui consiste à mesurer l'impédance de l'échantillon non contraint en fonction de la fréquence d'une tension d'excitation alternative. On observe différentes résonances mécaniques pouvant correspondre à différents harmoniques d'un même mode de vibration ou à des modes de vibration différents. On obtient alors la constante de fréquence N du résonateur, égale au produit de la fréquence de résonance série f_s par la dimension linéaire h qui caractérise le mode de vibration. On a alors

$$N = f_s h = \frac{F}{2} \sqrt{\frac{q}{\rho}}$$

où q est le module d'Young, ρ la densité du matériau et $F=2\frac{\kappa}{\pi}$, κ étant la valeur propre du mode de vibration. On peut ensuite déduire le coefficient de couplage des valeurs de f_a et f_r , et accéder aux coefficients piézoélectriques par les équations détaillées dans la référence[3].

Les mesures de résonance sont effectuées à l'aide d'un analyseur d'impédance HP4194A monté et programmé par R.Von Der Mühl et F.Calvayrac dans la gamme 10^2 - 4.10^7 Hz et d'un analyseur de réseau HP8753A dans la gamme 3.10^5 - 1.10^9 Hz, à 300K.

II.6. MESURES PYROELECTRIQUES

Les échantillons céramiques ou cristallins peuvent être polarisés soit par les méthodes mentionnées en II.5.1. soit naturellement. Les mesures pyroélectriques sont effectuées par la méthode de dépolarisation thermique (méthode dynamique) [4].

II.6.1. Processus de mesure

L'échantillon est placé à l'intérieur d'une enceinte métallique étanche. Pour des mesures allant de 77 à 600K, l'enceinte est entourée d'une résistance chauffante, l'ensemble baignant dans un vase Dewar rempli d'azote liquide; un four est utilisé pour les températures comprises entre 300 et 1200K. La température T est programmée suivant des cycles de chauffe et de refroidissement. La vitesse de variation de T est de 3 à 10K.min⁻¹. Les mesures sont réalisées sous hélium. Un électromètre Keithley 610C permet de mesurer les courants pyroélectriques. La sensibilité de la mesure est 1.10⁻¹⁴A. L'enregistrement de l'intensité i du courant et de la température T se fait simultanément à l'aide soit d'un enregistreur T(mV)-i(nA) soit d'un micro-ordinateur IBM-PS/2. Le figure II.1 donne le schéma de l'unité de mesures de thermocourants.

II.6.2. Calcul du coefficient pyroélectrique p et de la polarisation spontanée P_s

Le coefficient pyroélectrique p est calculé d'après l'intensité i du courant pyroélectrique mesuré et de la vitesse de variation $\frac{dT}{dt}$ de la température:

$$p = \frac{-i}{S \cdot \frac{dT}{dt}} = \frac{-i}{S \cdot b} = - \frac{dP_s}{dT} .$$

En pratique, les variations de courant pyroélectrique sont très sensibles à la vitesse de chauffe $b = \frac{dT}{dt}$; celle-ci ne pouvant être maintenue parfaitement constante tout au long des expériences, un programme de calcul a été développé par R. Von Der Mühl pour sa détermination précise. Un paramétrage local de la fonction $T=f(t)$ permet de substituer à celle-ci un développement limité à l'ordre 4 sur un intervalle comprenant sept points de mesure, la dérivée de cette fonction pour le quatrième point fournit alors une bonne approximation de la valeur de b. La même

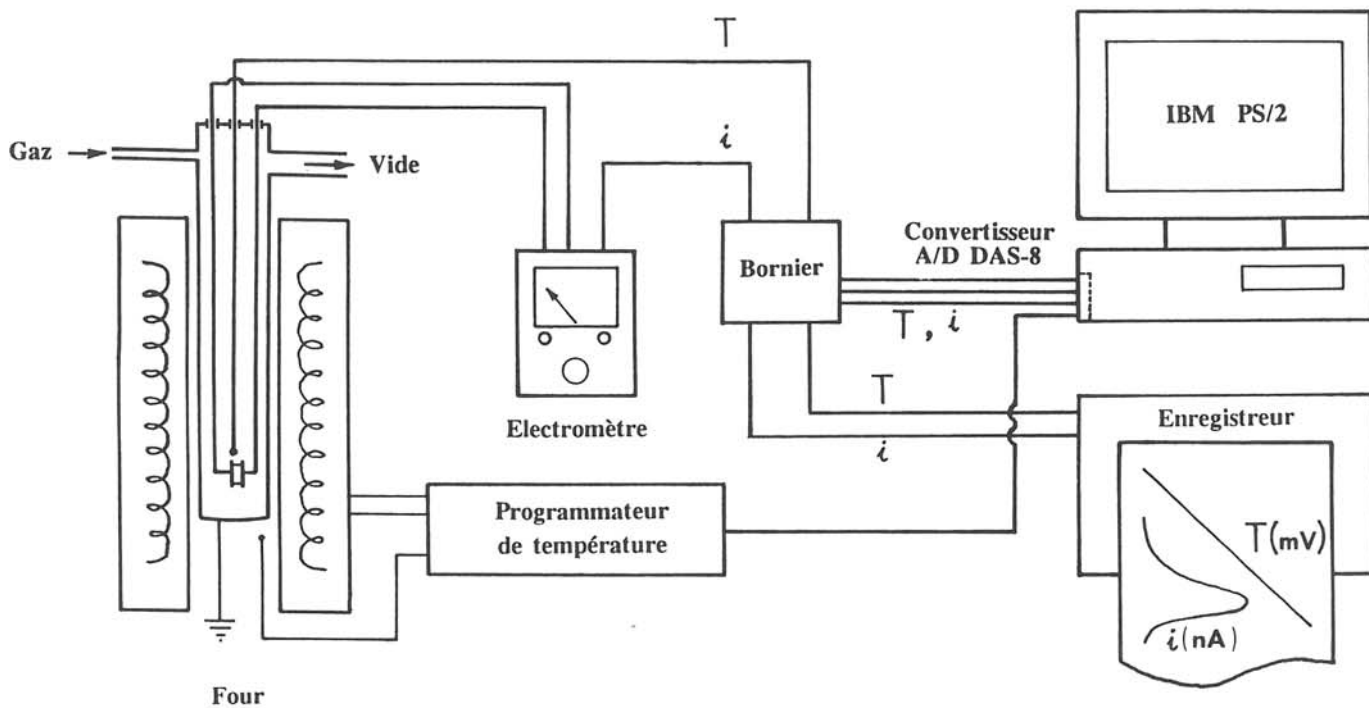


Fig.II.1 Schéma de l'appareillage de mesures de thermocourants.

méthode a été utilisée pour calculer la polarisation spontanée $P_S(T)$ par intégration des valeurs obtenues précédemment pour $p=f(T)$.

Dans la mesure où le courant est dû *uniquement* à l'effet pyroélectrique, P_S peut être calculée par intégration de la courbe $p(T)$ de la température supérieure T_2 (comme par exemple T_C) à la température inférieure T_1 :

$$P_S(T) = \int_{T_2}^{T_1} p(T) dT.$$

La figure I.2 schématise les évolutions de p et de P_S en fonction de la température T . Le maximum du courant pyroélectrique à $T=T_m$ correspond à la partie maximale de la courbe $p=f(T)$. En pratique, T_m est légèrement inférieure à la température de Curie ferroélectrique.

Dans la mesure où le courant mesuré est la somme du courant pyroélectrique et thermique (dû à l'effet des charges d'espace), le thermocourant mesuré ne s'annule pas à T_C mais présente alors un minimum et augmente ensuite à température croissante. Le courant pyroélectrique i_p peut être calculé par la relation suivante:

$$i_p(T) = i_m(T) - i_t(T),$$

où i_m est un courant mesuré à la chauffe de T_1 à T_2 à vitesse b sur un échantillon polarisé et i_t le courant thermostimulé dû à l'effet des charges d'espace dans les mêmes conditions de chauffe sur un échantillon dépolarisé.

II.7. Mesures optiques

II.7.1. Mesures optiques en lumière naturelle

La surface, l'épaisseur et l'indice de réfraction moyen des cristaux transparents sont déterminés à l'aide d'un microscope polarisant de type Leitz-Ortholux II Pol en lumière naturelle, par mises au point successives sur les faces du cristal. Les résultats sont les valeurs moyennes d'une douzaine observations.

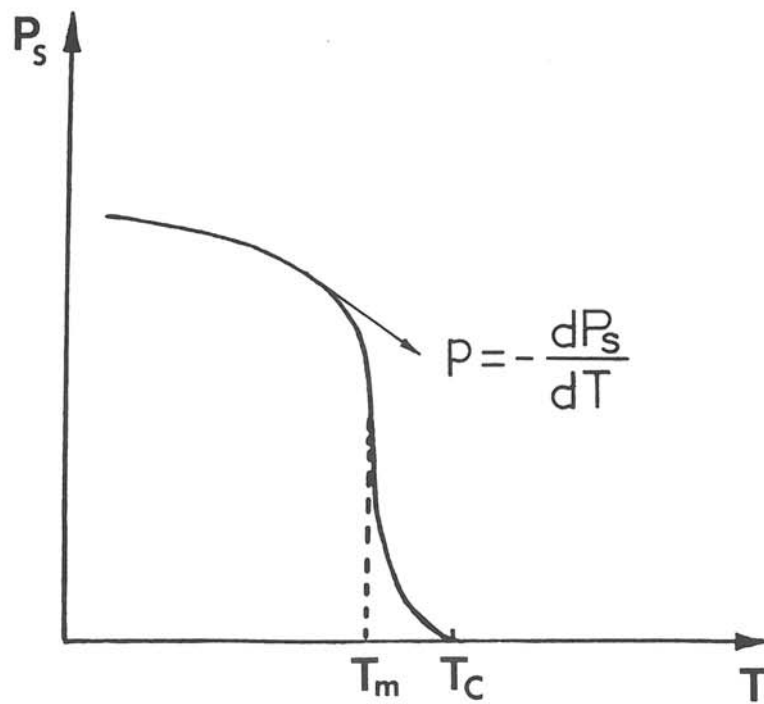
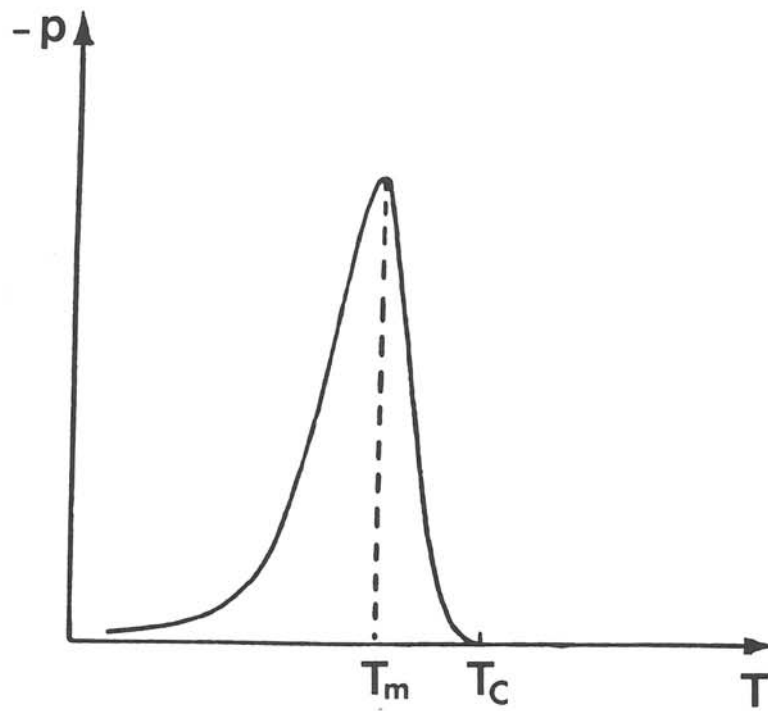


Fig.II.2 Evolutions thermiques du coefficient pyroélectrique p et de la polarisation spontanée P_s .

II.7.2. Mesures optiques en lumière polarisée

Le microscope polarisant permet de déterminer le caractère optique des cristaux (nombre des axes optiques et signe de la biréfringence), de mesurer la biréfringence et d'observer les parois des domaines ferroélectriques ou ferroélastiques. Il comporte deux dispositifs polarisants: le polariseur (P) et l'analyseur (A). La biréfringence est définie par la relation $\Delta n = n_e - n_o$.

La détermination du caractère optique uniaxe ou biaxe est réalisée par observation en lumière polarisée convergente. Les différences de marche Γ entre les rayons ordinaires et extraordinaires sont mesurées au moyen d'un compensateur à lame basculante de type BEREK. La biréfringence Δn est donc calculée d'après la relation $\Delta n = \Gamma / e$ (e est l'épaisseur du cristal). L'échantillon est orienté de telle façon que son axe lent soit perpendiculaire à l'axe lent du compensateur. Un filtre interférentiel sélectionne une radiation verte ($\lambda = 543\text{nm}$).

II.7.3. Mesures de la biréfringence en fonction de la température

Les études de la biréfringence en fonction de la température permettent d'observer des transitions de phase ou l'évolution de domaines ferroélectriques ou ferroélastiques. Les variations thermiques de la biréfringence sont suivies:

- soit sous courant d'azote sec grâce à l'utilisation d'une platine chauffante Leitz pour les hautes températures (300 à 1300K),
- soit sous courant d'azote sec refroidi par passage dans de l'azote liquide, dans une cellule de basse température en verre pour des observations au-dessous de la température ambiante (77 à 300K).

Dans le cas d'une transition de phase, la variation thermique de la biréfringence subit une discontinuité dont l'ordre est généralement le même que celui de la transition.

REFERENCES DU CHAPITRE II

- [1] L.RABARDEL, M.POUCHARD et P.HAGENMULLER, Mat.Res.Bull., **6**, 1325(1971).
- [2] F.CALVAYRAC, Rapport de stage de fin de première année, ENS(1992).
- [3] B.JAFFE, W.R.COOK JR. et H.JAFFE, Piezoelectric Ceramics, London Academic Press (1971).
- [4] G.CHANUSSOT, Thèse d'Etat, Faculté des Sciences de l'Université de Dijon (1970).

CHAPITRE III
ELABORATION ET CARACTERISATION
DE CERAMIQUES DE BaZnGeO_4
"SPONTANEMENT" POLARISEES

III.1 ETAT DES CONNAISSANCES

BaZnGeO₄ a été préparé pour la première fois en 1937 par Wallmark et al. [1]. A 300K sa structure cristalline dérive de celle de BaAl₂O₄ par établissement d'un ordre conduisant à la formation de plans parallèles à (001) et contenant soit le zinc, soit le germanium (Fig.1). Le matériau a été d'abord étudié pour ses propriétés fluorescentes comme d'autres orthogermanates [2]. En 1980 Takei et al. ont réussi à faire croître de gros monocristaux permettant ainsi l'étude des propriétés structurales et diélectriques. Trois phases ont été mises en évidence par analyse thermique différentielle (ATD), diffraction X et mesures diélectriques [2]: les phases I (T>1110K), II (520K<T<1110K) et III (243K<T<520K). Les relations entre les paramètres de maille élémentaires des phases sont les suivantes:

$$a_{II} \approx \sqrt{3}a_I, c_{II} \approx c_I, \quad (III-1)$$

$$a_{III} \approx \sqrt{3}a_I, c_{III} \approx 4c_I. \quad (III-2)$$

En 1985, une nouvelle phase III' a été annoncée par Tanba et al., elle serait ferroélectrique avec une température de Curie T_C=243K; des cycles d'hystérésis D-E ont été observés de 226 à 243K en chauffe et de 228 à 212K au refroidissement [3]. Des études de diffraction X ont permis de mettre en évidence, de part et d'autre de cette phase ferroélectrique, deux phases incommensurables (phases III et IV) [4,5]. L'évolution thermique de la texture de céramiques ainsi que l'influence d'impuretés sur les transitions de phase ont été étudiées par Atake et al.; la compacité des céramiques obtenues par ces auteurs était inférieure à 0,77 [6].

Nous avons entrepris d'élaborer des céramiques de haute compacité et de préciser leurs propriétés physiques notamment par diffractions X et électronique, microsonde électronique, mesures diélectriques et pyroélectriques. Certains phénomènes particuliers relatifs à la diffraction X et à l'"autopolarisation" des céramiques seront présentés et discutés dans ce chapitre.

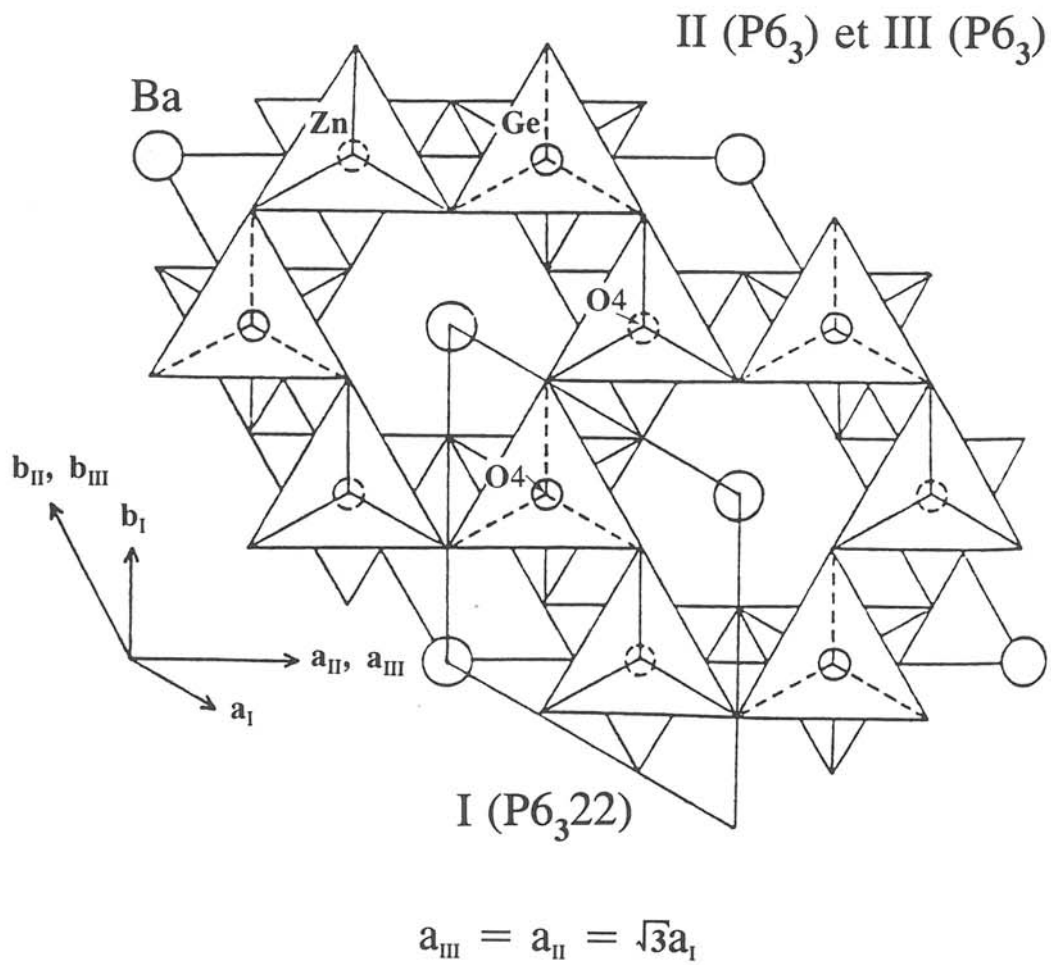
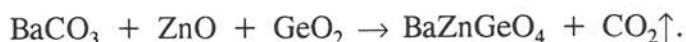


Fig.III.1 Projection schématique du réseau cristallin de BaZnGeO₄ sur le plan (0001). Les mailles élémentaires de phases I, II et III et leurs groupes spatiaux sont indiqués.

III.2. ELABORATION DES CERAMIQUES

Les produits de départ BaCO_3 , ZnO et GeO_2 sont pesés et broyés. Le mélange est introduit dans un creuset de platine ouvert, puis porté à 1520K pendant 5h. La réaction à l'état solide durant la chauffe est la suivante:



La perte de masse mesurée après le traitement thermique correspond au départ de CO_2 .

Après contrôle par diffraction X de la pureté de la phase, la poudre obtenue est rebroyée en présence d'un excès d'1% en masse de ZnO et 0,5% d'alcool polyvinylique servant de liant. Elle est ensuite comprimée sous forme de disques de 8mm de diamètre et d'1mm d'épaisseur environ. Ceux-ci sont alors placés sur une plaquette de platine qui repose dans une nacelle d'alumine, puis chauffés pendant 1h à l'air à 670K afin d'éliminer le liant et finalement frittés à 1600K durant 1h. Les vitesses de chauffe et de refroidissement sont de $200\text{K}\cdot\text{h}^{-1}$.

Les céramiques obtenues sont blanches. La perte de masse relative $\Delta m/m$, après frittage, est voisine de 1%. Le retrait radial $\Delta\phi/\phi$ est de 13,4%, la compacité $C = d_{\text{exp.}}/d_{\text{calc.}}$ est égale à 0,95.

Les variations des valeurs relatives du diamètre $\Delta\phi/\phi$, de la perte de masse $\Delta m/m$ et de la compacité C sont données à la figure III.2 en fonction de la température de frittage T_{fritt} pour une durée de frittage de 1h. Les valeurs augmentent, comme on pouvait s'y attendre, avec T_{fritt} .

III.3. CARACTERISATION DES CERAMIQUES

III.3.1. Diffraction X sur poudre à 300K

Le diffractogramme d'une poudre chauffée pendant 5h à 1520K est conforme aux données antérieures pour la phase III [7]. Les paramètres affinés sont:

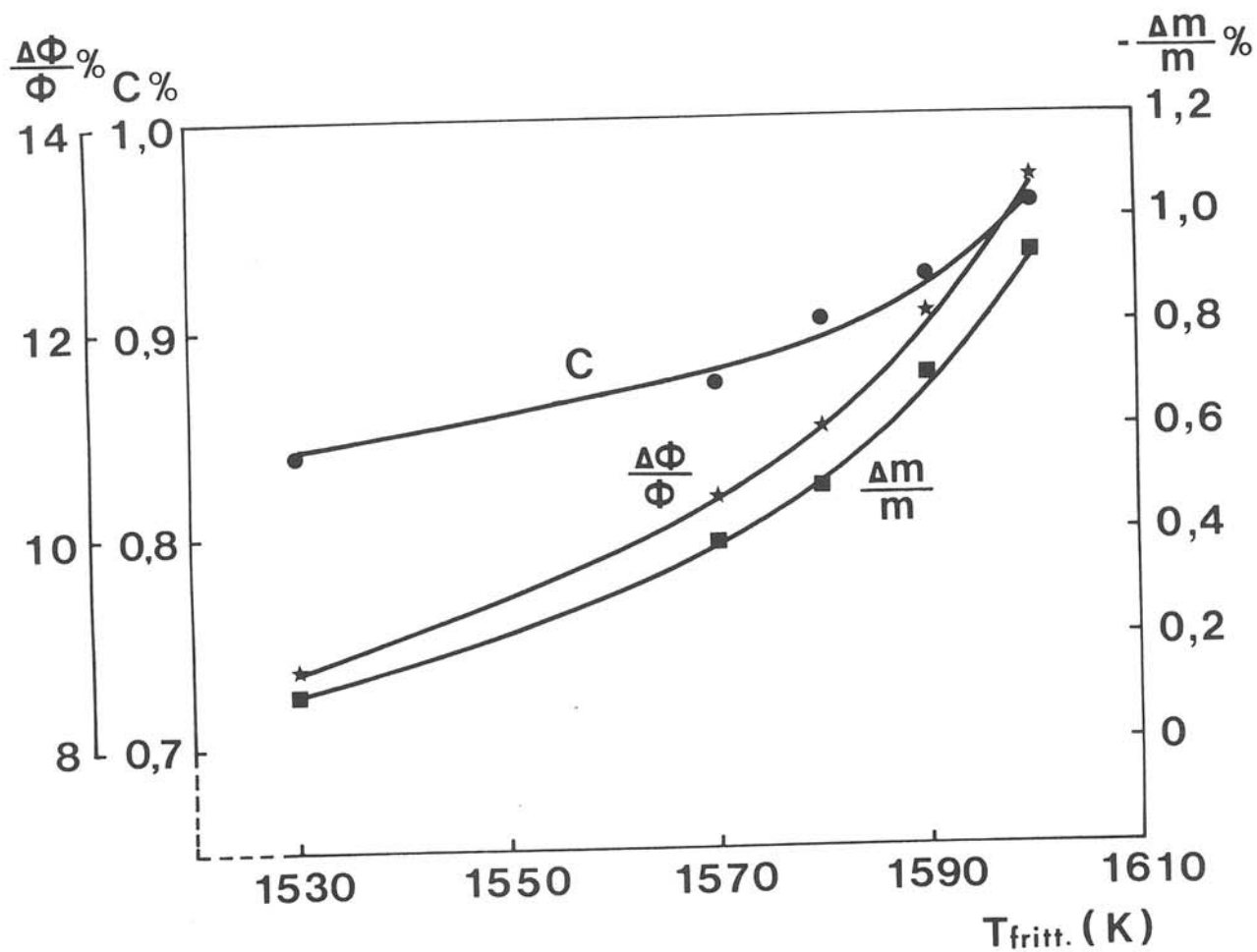


Fig.III.2 Variation des valeurs relatives du retrait radial $\Delta\phi/\phi$, de la compacité $C=d_{exp.}/d_{calc.}$ et de la perte de masse $\Delta m/m$ en fonction de la température de frittage $T_{fritt.}$ pour une durée de frittage de 1 heure.

$a_H=9,299(1)\text{\AA}$ et $c_H=35,291(4)\text{\AA}$ avec $Z=24$.

Des spectres de diffraction X ont également été enregistrés sur des poudres obtenues par broyage des céramiques frittées pendant 1h à 1570, 1580 et 1600K. Les tracés correspondant à la raie la plus intense (118) sont reproduits à la figure III.3. Dans les échantillons traités au dessus de 1580K, une raie parasite apparaît à côté de la raie principale pour une valeur de 2θ plus élevée, son intensité est faible. La détermination des intensités de chaque composante a été réalisée au moyen d'un programme d'ajustement des profils pour cinq raies les plus intenses (programme mis au point au LCS par R.Von Der Mühl et B.Lestienne). Une valeur moyenne du rapport des intensités diffractées $I_{\text{princ.}}/I_{\text{par.}}=94/6$ a été ainsi déterminée pour les céramiques frittées à 1580K, elle devient égale à 93/7 après frittage à 1600K. L'incertitude est de $\pm 1\%$.

III.3.2. Diffraction X sur céramique à 300K

Des spectres de diffraction X sont déterminés sur la face circulaire d'une céramique frittée à 1600K. Des réflexions parasites apparaissent à côté de la plupart des raies principales. Ces dernières peuvent être indexées avec une maille hexagonale dont les paramètres affinés sont $a_{\text{III}}=9,301(2)\text{\AA}$ et $c_{\text{III}}=35,306(8)\text{\AA}$ comme ceux de la poudre chauffée pendant 5h à 1520K. Des essais d'indexation des réflexions parasites effectués en s'appuyant sur toutes les phases identifiées à 300K dans le système BaO-ZnO-GeO₂ ont échoué. Ces réflexions parasites semblent cependant pouvoir être attribuées à la variété I de BaZnGeO₄ stable au-dessus de 1110K. Les paramètres affinés de la phase parasite sont $a_I=5,362(1)\text{\AA}$ et $c_I=8,732(2)\text{\AA}$; ils sont très voisins de ceux de la phase I. La matrice reliant les réseaux réciproques des phases I (hkl) et III (HKL) est la suivante:

$$\begin{pmatrix} H \\ K \\ L \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} h \\ k \\ l \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} 1 & -1 & 0 \\ 1 & 2 & 0 \\ 0 & 0 & 4 \end{pmatrix}. \quad (\text{III-3})$$

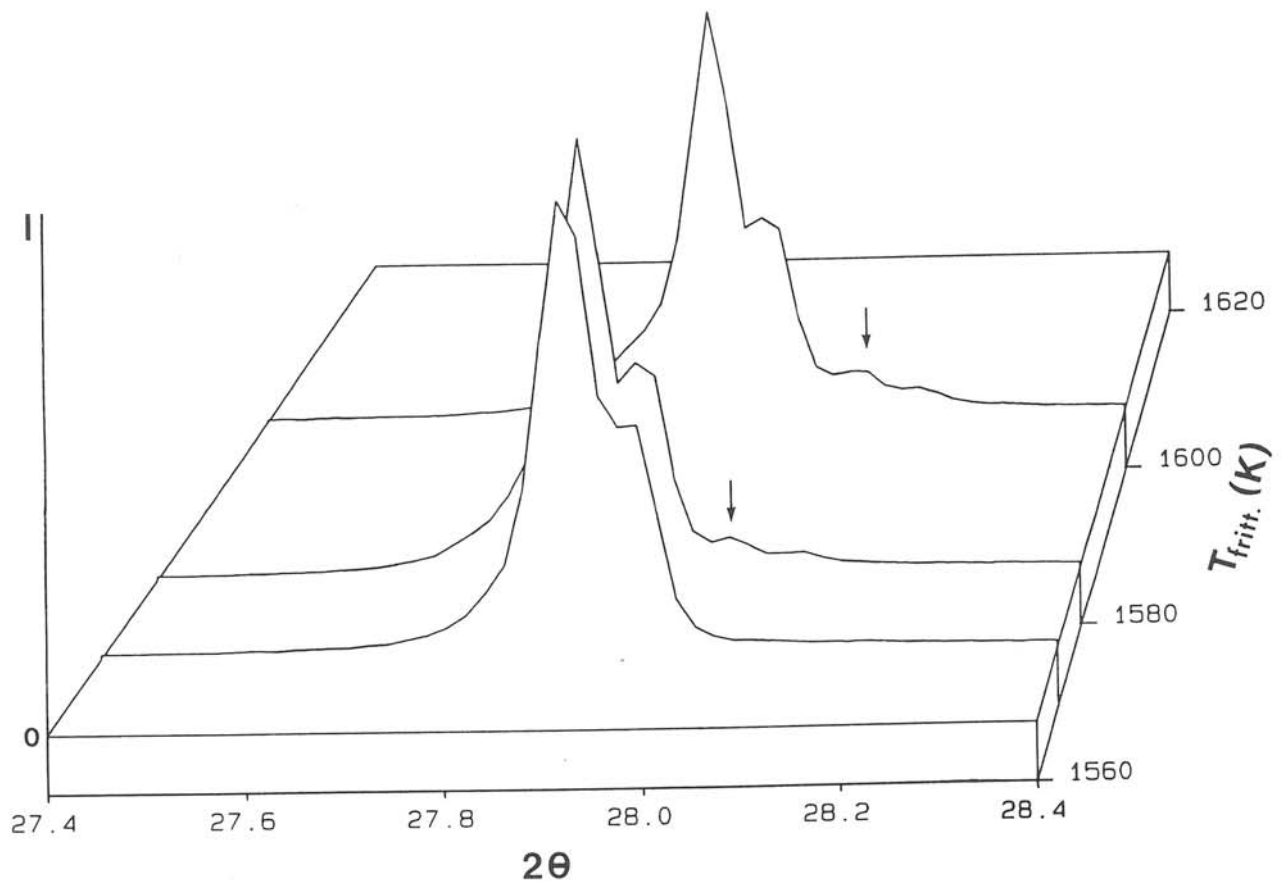


Fig.III.3 Enregistrements de la réflexion la plus intense $(118)_{III} (K\alpha_1-K\alpha_2)$ pour des céramiques frittées à 1570, 1580 et 1600K pour l'intervalle $27,4 \leq 2\theta \leq 28,4^\circ$. Les réflexions parasites $(102)_I (K\alpha_1-K\alpha_2)$ sont repérées par une flèche.

Des études plus approfondies ont été effectuées sur cette céramique. Celle-ci a subi une série d'abrasions successives permettant d'obtenir la variation des paramètres des phases I (a_I , c_I) et III (a_{III} , c_{III}) en fonction de la distance à l'interface céramique/support (Fig.III.4). Les valeurs des paramètres a_I , c_I et a_{III} , c_{III} diminuent régulièrement, mais légèrement pour des positions de plus en plus éloignées du plan du support. Cet effet pourrait être dû à une variation de composition ou à l'existence de contraintes. Les rapports des intensités des réflexions des deux phases $I_{\text{princ.}}/I_{\text{par.}}$ variant de 95/5 à 70/30±1; ils ne semblent pas liés à la position de la zone analysée, autrement dit la répartition spatiale de la phase parasite n'est pas homogène dans la céramique. Nous remarquons cependant que la phase parasite disparaît quand l'échantillon subit un refroidissement lent ou un recuit.

Une troisième phase peut apparaître dans les diffractogrammes de certaines céramiques, son spectre correspond à celui de la phase $Ba_2ZnGe_2O_7$. Sa proportion moyenne dans le mélange est de 1,5±0,5% en surface, cette quantité est trop faible pour être observée sur le spectre de la poudre obtenue par broyage de la céramique.

III.3.3. Etude de la microstructure des céramiques

Une étude de la microstructure par microscopie électronique à balayage a été réalisée pour diverses tranches des céramiques après polissage, puis révélation thermique à 1520K pendant 7mn (Fig.III.5). Deux types de grains sont observables: de gros grains de forme polygonale avec un diamètre moyen d'environ 25 μ m et quelques petits grains cristallisés et incrustés dans les joints des gros grains. Ces derniers de forme rectangulaire ont une dimension moyenne voisine de 5 μ m. Le rapport d'occupation de surface (Fig.5) entre les gros et les petits grains est d'environ 99/1. La répartition des petits grains n'est pas homogène au sein de la céramique, il y a formation d'agrégats.

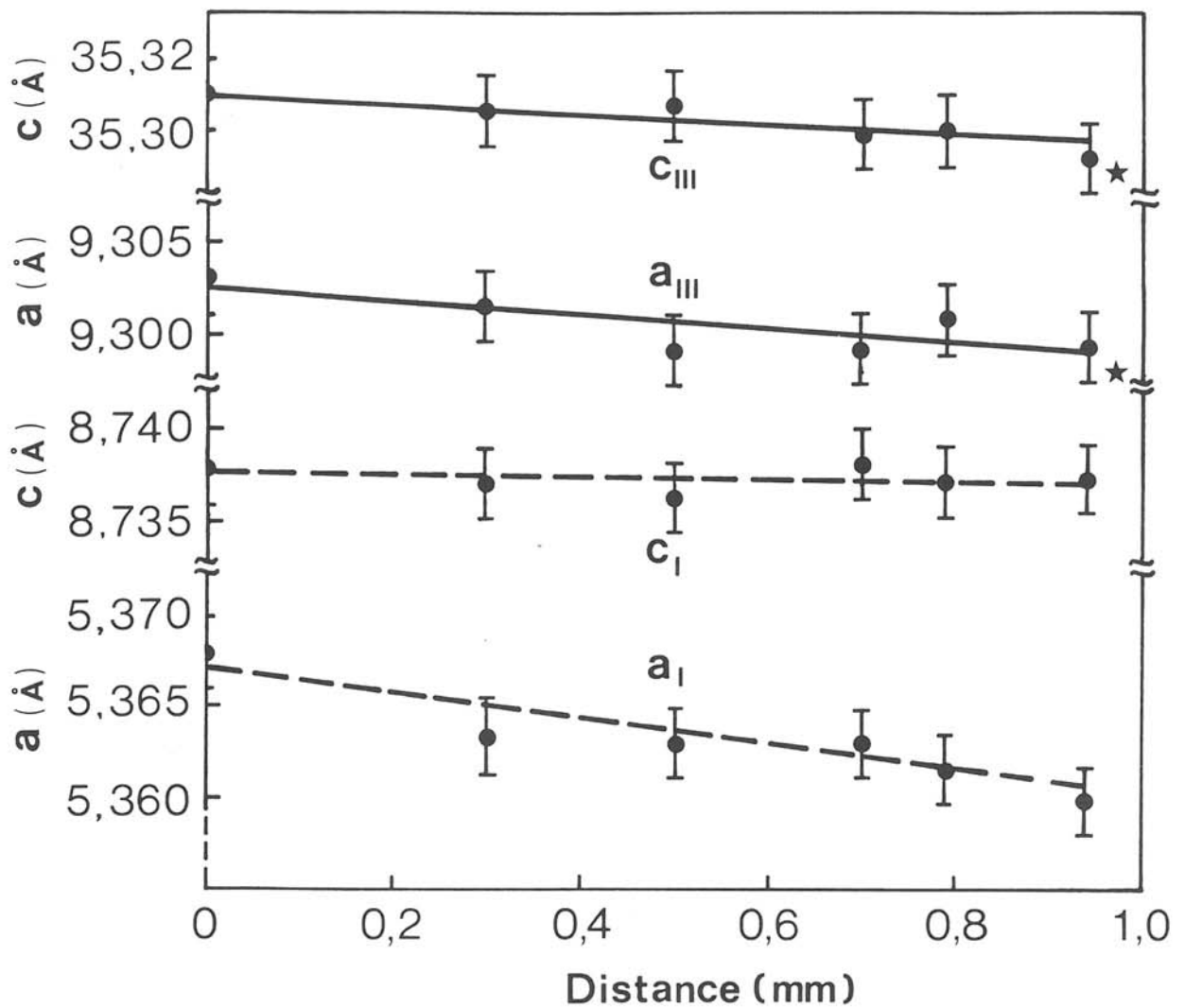


Fig.III.4 Variation des paramètres a_{III} , c_{III} (phase principale), a_I et c_I (phase parasite) pour une céramique frittée à 1600K en fonction de la distance du plan considéré au support de platine. Les deux étoiles ★, à titre de comparaison, correspondent aux paramètres a_H et c_H de la poudre obtenue par broyage du même type de céramique.

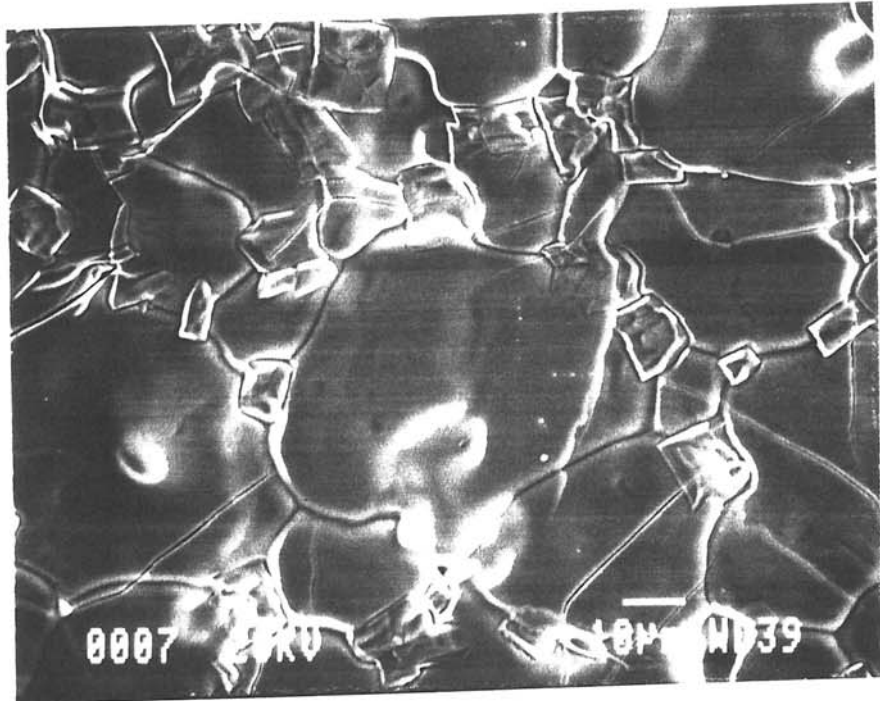


Fig.III.5 Microstructure d'une céramique frittée à 1600K obtenue par SEM.

III.3.4. Analyse par microsonde électronique

Une analyse par microsonde électronique a été effectuée pour détecter une éventuelle variation de composition. Les résultats d'analyse de la coupe d'une céramique frittée à 1600K sont représentés à la figure III.6. Les concentrations relatives de BaO, ZnO et GeO₂ sont pratiquement constantes quelle que soit la distance entre le point considéré et le coeur de l'échantillon. La même analyse a été effectuée en trois endroits de la coupe, les résultats sont voisins. Il ne semble donc pas y avoir de gradient de concentration à travers le disque de céramique compte tenu de l'incertitude relative de la méthode d'analyse (de 1 à 2% suivant les éléments et l'état de surface). On peut cependant noter quelques fluctuations dues probablement à la présence de pores dans la céramique.

Une analyse ponctuelle de la concentration relative des éléments a également été réalisée sur les gros et les petits grains de l'échantillon précédent. Les résultats sont reproduits au tableau III.1. Les valeurs indiquées correspondent aux moyennes des mesures réalisées sur cinq grains différents situés à divers endroits de l'échantillon pour chaque type de texture.

Tableau III.1 Concentration relative des éléments dans une céramique de BaZnGeO₄ frittée à 1600K/1h

Eléments	Ba	Zn	Ge
Théorie	1/3	1/3	1/3
Gros grains	0,34±0,01	0,33±0,01	0,33±0,01
Petits grains	0,39±0,01	0,23±0,01	0,38±0,01

Le tableau III.1 montre que la composition des gros grains est proche de la formule théorique BaZnGeO₄. En revanche, la composition des petits grains s'écarte

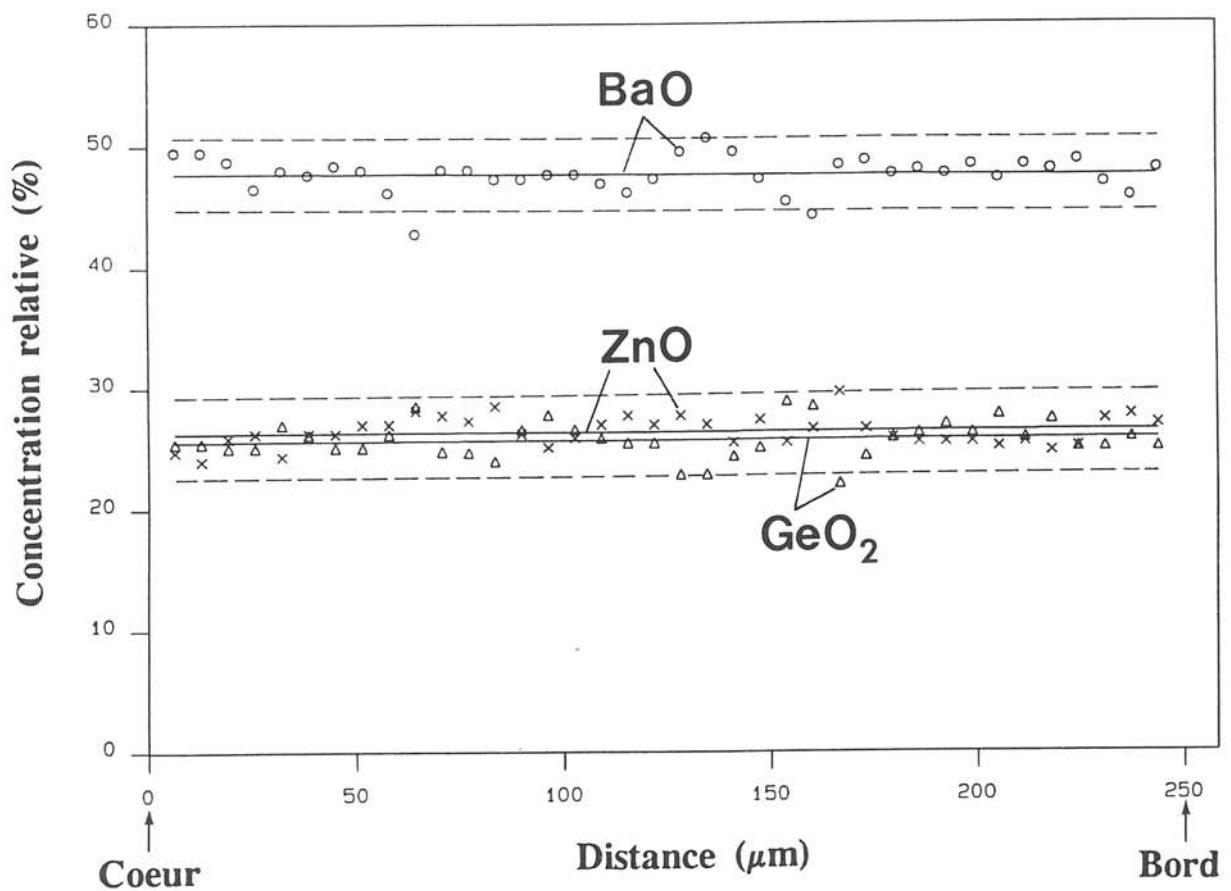


Fig.III.6 Profils des concentrations relatives de BaO, ZnO et GeO₂ déterminés par microsonde électronique sur la coupe d'une céramique frittée à 1600K en fonction de la distance au coeur. Les droites en pointillés correspondent à un écart par rapport à la moyenne égal à 2,5 fois l'écart-type.

notablement de ces valeurs, notamment pour ce qui est du zinc. On peut penser que les petits grains se forment par décomposition partielle de la phase majoritaire BaZnGeO_4 en donnant naissance à une phase déficitaire en ZnO qui est volatil. Les résultats mentionnés au tableau III.1 correspondent à une composition $\text{Ba}_{1,76}\text{ZnGe}_{1,73}\text{O}_{6,21}$. Celle-ci est proche de celle de la phase $\text{Ba}_2\text{ZnGe}_2\text{O}_7$ de symétrie quadratique et dont les paramètres sont $a_Q=b_Q=8,389\text{\AA}$ et $c_Q=5,554\text{\AA}$ [8]

Comme les céramiques ont été frittées sur un support de platine, une recherche de cet élément a été effectuée sur la surface au contact du support ainsi que sur une coupe perpendiculaire à la face circulaire de la céramique pour détecter une diffusion éventuelle. Aucune trace de platine n'a été détectée alors que la sensibilité de la méthode est d'environ 100 ppm.

III.3.5 Analyse cristallographique par diffraction électronique

Les diagrammes de diffraction électronique par sélection d'aires d'une céramique frittée à 1600K sont obtenus au voisinage de la température ambiante. L'interprétation de nombreux clichés permet de caractériser trois types de réseaux réciproques:

—(a) un réseau réciproque hexagonal. La figure III 7(a) représente le diagramme de diffraction électronique d'un grain de l'échantillon correspondant au plan du réseau réciproque d'axe de zone [010] de la phase III.

Il existe trois types de taches dans ce diagramme: des taches intenses, intermédiaires et faibles. Les taches intenses correspondent à un sous-réseau. Les réflexions intermédiaires satellites situées à côté des taches principales s'indexent effectivement à l'aide du réseau de la phase III. Des réflexions faibles apparaissent entre les réflexions intermédiaires dans les rangées parallèles à la direction [001]*, elles peuvent être attribuées à une incommensurabilité. La figure III.7(b) représente le diagramme du plan d'axe de zone [1 $\bar{1}$ 0].

La figure 8 donne un agrandissement du diffractogramme représenté à la figure

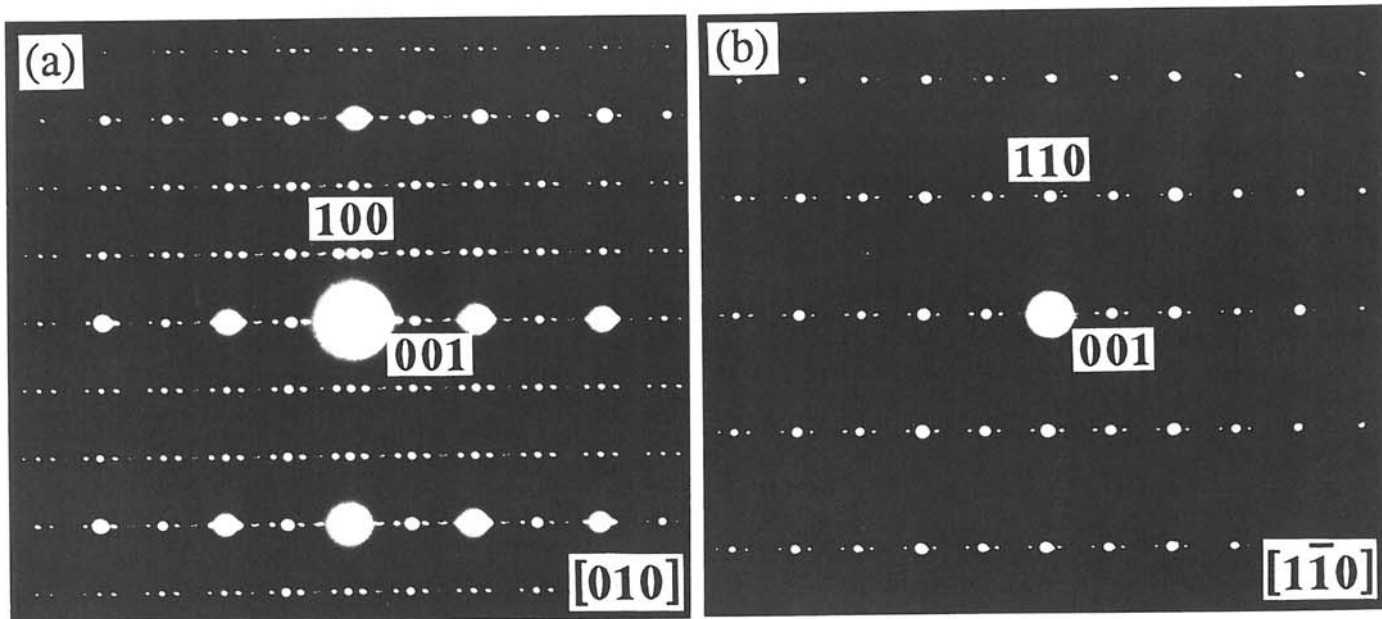


Fig.III.7 Diagrammes de diffraction électronique du réseau réciproque hexagonal de la phase III (ordonnée): (a) plan d'axe de zone $[010]$; (b) plan d'axe de zone $[1\bar{1}0]$.

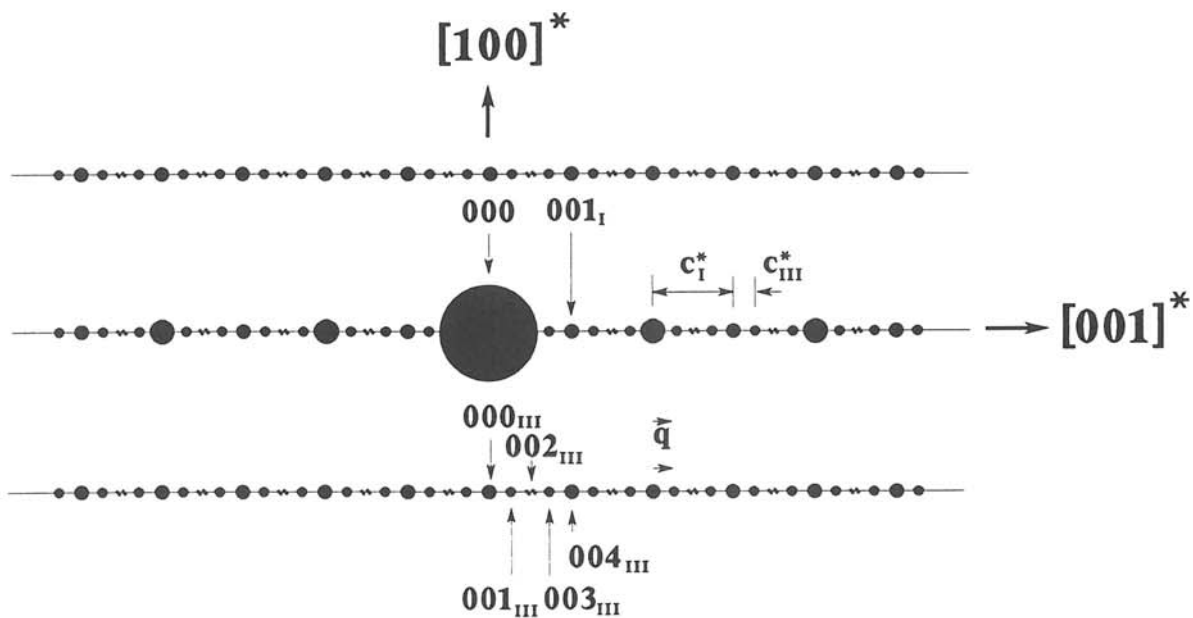


Fig.III.8 Interprétation et indexation des réflexions du diagramme présenté à la Fig.III.7(a).

III.7(a). La réflexion 001_I du sous-réseau correspond à 004_{III} dans la phase III puisque $c_{III}^* \approx \frac{1}{4}c_I^*$. On constate que l'intensité des réflexions $00L_I$ varie dans la rangée $[001]^*$, la surintensité observée pour les taches $00L_I$ peut être attribuée à un phénomène de double diffraction du plan $(002L)_I^*$.

Sur la figure III.7(a), les réflexions satellites d'intensités intermédiaires et faibles, indexées 001_{III} , 002_{III} et 003_{III} comme sur la figure III.8, correspondent à une modulation du réseau dans la phase incommensurable III. Cette modulation est définie par un vecteur d'onde q orienté des réflexions intenses vers les satellites les plus proches. La détermination du module de ce vecteur conduit à l'expression $q = (\frac{1}{4} - \delta)c_I^*$. Le facteur δ calculé d'après les valeurs moyennes de q et c_I^* mesurées sur le cliché est voisin de 0,03, résultat en bon accord avec celui des monocristaux de $BaZnGeO_4$ [5]. Les valeurs moyennes des paramètres cristallins du réseau direct sont $a_{III} = 9,3(1)\text{Å}$ et $c_{III} = 35,2(1)\text{Å}$, elles sont voisines de celles calculées à partir du spectre de diffraction X d'une céramique soit: $a_{III} = 9,301(2)\text{Å}$ et $c_{III} = 35,306(8)\text{Å}$.

Il faut noter que dans toutes les observations le vecteur q est parfaitement colinéaire avec la direction $[001]^*$. Les diagrammes de diffraction correspondant notamment aux axes de zone $[010]$ et $[1\bar{1}0]$ montrent bien la colinéarité de q avec c_I^* (Fig.7). Nous n'avons pas retrouvé le basculement d'environ 5° vers la direction $[110]^*$ indiqué par les auteurs antérieurs [5]. Ce caractère incommensurable pourrait être lié à l'existence de quelques atomes d'oxygène O4 en position statistique au voisinage des axes ternaires dans le modèle de structure moyenne proposé par Iijma (Fig.III.1) [14], la modulation du paramètre c pouvant résulter de l'occupation modulée de ces sites. Une telle corrélation a également pu être établie pour la phase basse température du composé $Ba_2NaNb_5O_{15}$ de structure bronze quadratique de tungstène [15].

—(b) un sous-réseau réciproque hexagonal. Le faisceau électronique a touché ici un autre grain du même échantillon, l'un des diagrammes est reproduit à la

figure III.9. Il correspond au plan du réseau hexagonal d'axe de zone [1T0]. Ce diagramme peut être superposé à celui obtenu pour la phase III suivant la même direction (Fig.III.7(b)) excepté les taches satellites. On peut cependant noter sur la figure III.9 une légère augmentation des distances nodales et l'apparition de quelques taches satellites dans la rangée [001]*. Les réflexions intenses sont indexées suivant le sous-réseau de la phase I avec les paramètres $a_1=5,3(1)\text{Å}$ et $c_1=8,7(1)\text{Å}$. Ces valeurs sont en bon accord avec celles obtenues d'après les spectres de diffraction X: $a_1=5,362(1)\text{Å}$ et $c_1=8,732(5)\text{Å}$.

—(c) un réseau réciproque quadratique. Certains clichés de la même céramique peuvent être indexés suivant un réseau quadratique. Un diagramme de ce type est donné à la figure III.10. Il appartient au plan d'axe de zone [0T2]. Celui-ci est tout à fait différent de ceux des deux premiers types de réseaux. Les paramètres calculés à partir des distances nodales mesurées sur les clichés sont $a_Q=b_Q=8,3(1)\text{Å}$. Ils correspondent aux résultats obtenus par diffraction X: $a_Q=b_Q=8,389\text{Å}$ [8]. Ces paramètres permettent d'expliquer tous les diagrammes de diffraction électronique obtenus sur les "petits" grains de céramique.

III.4. ETUDE DES PROPRIETES PHYSIQUES

4.1. Etude diélectrique

Les échantillons céramiques frittés à 1600K et ayant subi un refroidissement lent à une vitesse moyenne de $100\text{K}\cdot\text{h}^{-1}$ sont constitués de la phase III. Les faces parallèles sont couvertes d'électrodes conductrices (Au ou Ag). Les variations thermiques de la permittivité ϵ_T' et des pertes diélectriques $\text{tg}\delta$ sont mesurées sous atmosphère d'hélium pour des fréquences 0,1, 1 et 10kHz, à des températures comprises entre 75 et 600K (Fig.III.11). Trois anomalies diélectriques sont mises en évidence pour ϵ_T' à 200, 243 et $526\pm 5\text{K}$ lors de la chauffe, elles sont réversibles. Ces températures sont en bon accord avec les résultats précédemment

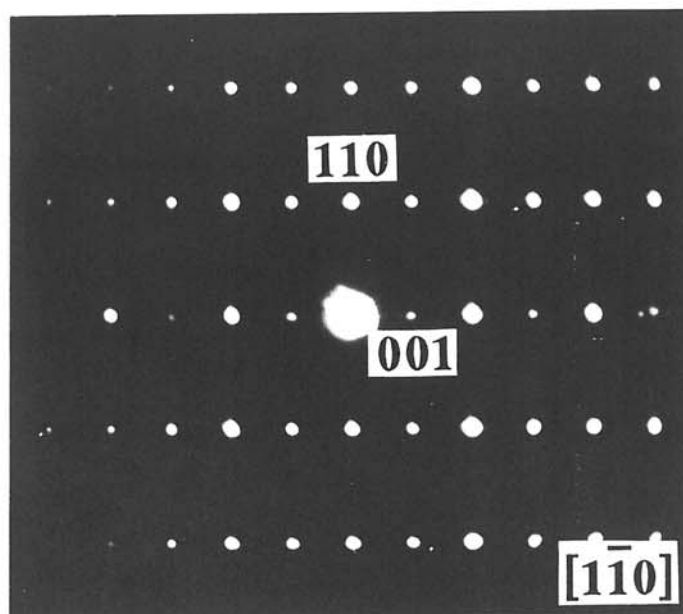


Fig.III.9 Diagramme de diffraction électronique du plan d'axe de zone $[1\bar{1}0]$ du sous-réseau hexagonal de la phase I (désordonnée).

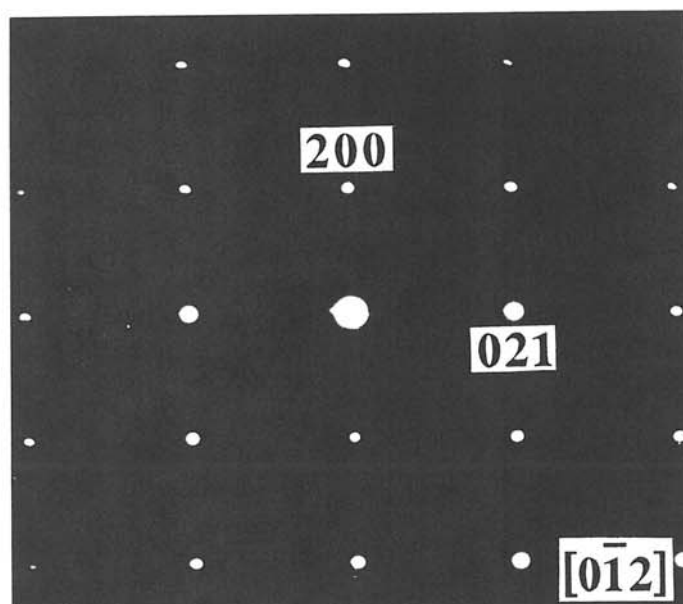


Fig.III.10 Diagramme de diffraction électronique du plan d'axe de zone $[0\bar{1}2]$ du réseau quadratique.

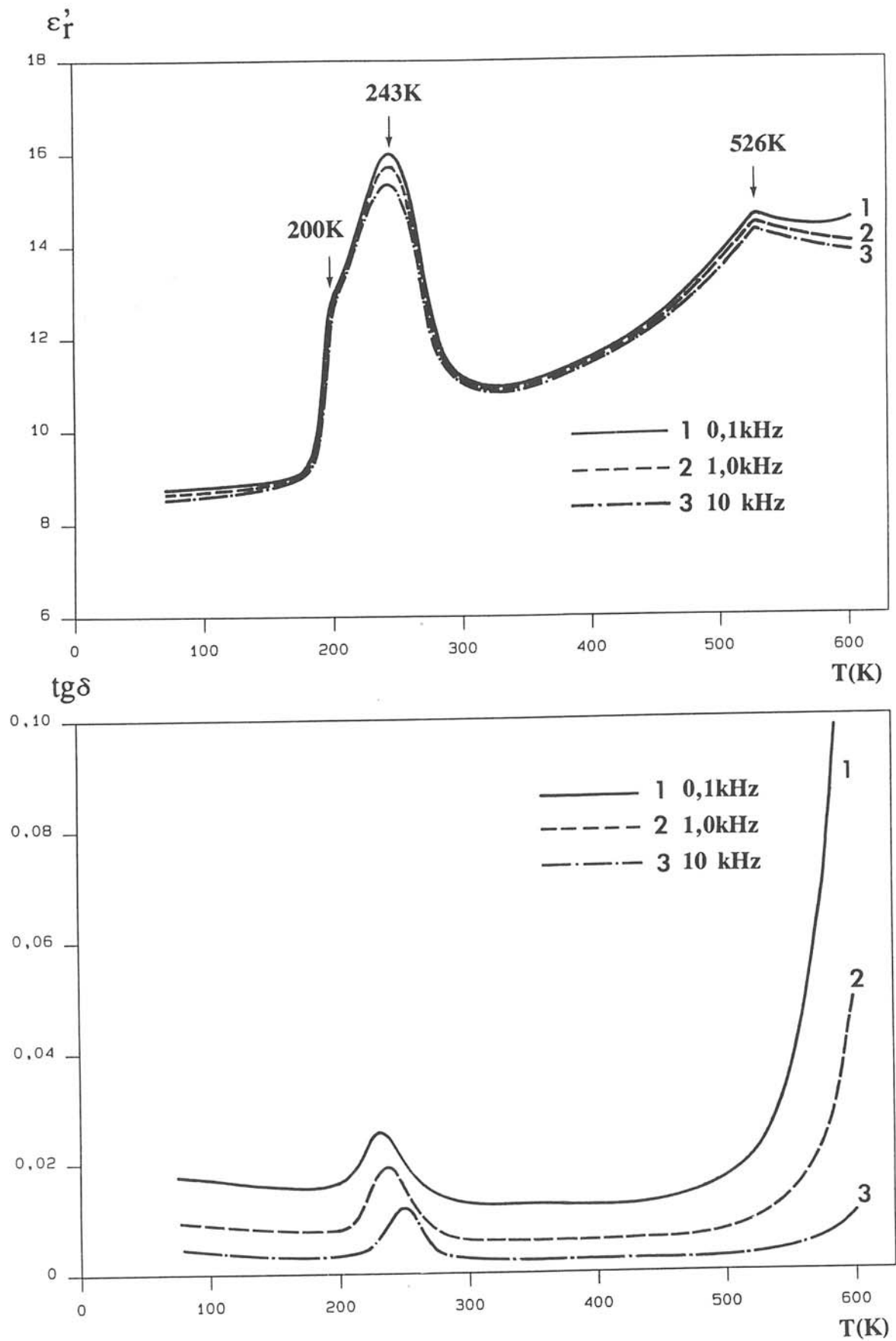


Fig.III.11 Variation thermique de ϵ_r' et $\text{tg}\delta$ à diverses fréquences pour une céramique de BaZnGeO_4 .

obtenus sur monocristaux [3,16]. L'ensemble des résultats est donné au tableau III.2.

Tableau III.2 Températures des anomalies diélectriques déterminées en chauffe pour les cristaux et les céramiques de BaZnGeO₄ entre 75 et 600K

Matériaux		Températures des anomalies (K)				Réf.
		T ₄	T ₃ '	T ₃	T ₂	
Cristaux 1	ϵ'_{33}	200	230	-	520	[3]
	ϵ'_{11}	198	234	243	-	
Cristaux 2	ϵ'_{33}	192±5	-	245±5	519±5	[16]
Céramiques	ϵ'_T	200±5	-	243±5	526±5	

L'examen du tableau I montre cependant que l'anomalie diélectrique détectée vers 230K pour certains monocristaux n'apparaît pas pour les céramiques. L'anomalie à 243K et qui correspond à la température de Curie T₃ annoncée par Tanba et al. [1] est clairement confirmée. Elle est associée à un maximum de tgδ qui se déplace vers les hautes températures lorsque la fréquence augmente (Fig.III.11). Cette dispersion de tgδ en fréquence semble due à un effet de charges d'espace probablement lié aux joints de grain ou à des défauts de texture de la céramique.

4.2. Etude des thermocourants

Les mesures de thermocourant sont effectuées à la chauffe et au refroidissement à une vitesse de 3K.mn⁻¹ entre 120 et 550K. La figure III.12 montre les variations thermiques de la densité de courant i(pA.cm⁻²) mesurées sur des céramiques vierges. Les intensités sont de l'ordre de 10⁻¹²A, valeurs très faibles, mais encore mesurables compte tenu de la sensibilité de l'appareil (10⁻¹⁴A). La face des céramiques en contact avec le support de platine se charge positivement à la chauffe.

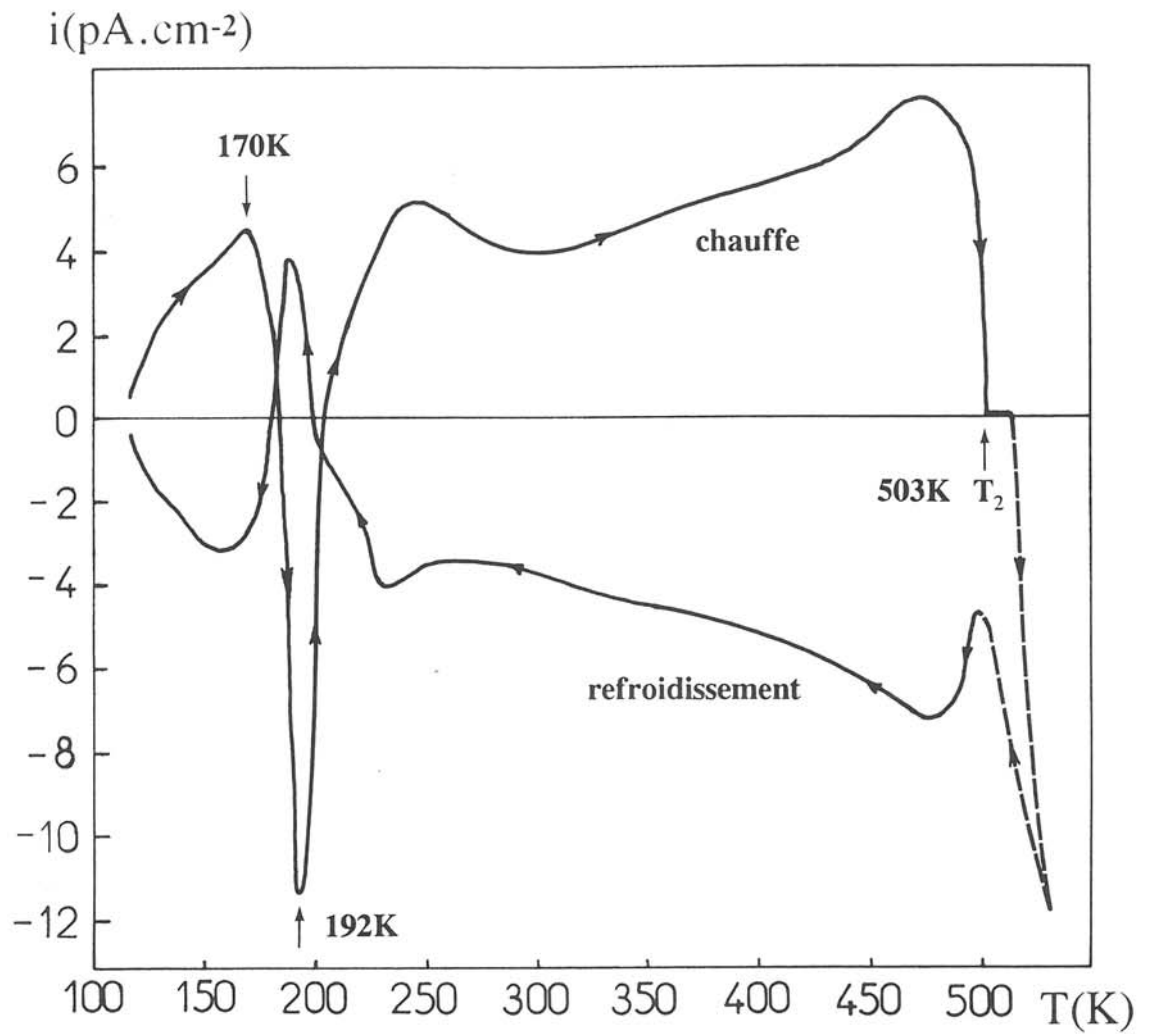


Fig.III.12 Evolution thermique de la densité du courant pyroélectrique pour une céramique vierge de BaZnGeO_4 lors de la chauffe et du refroidissement.

Les échantillons ont été préalablement débarrassés des dipôles parasites par un long recuit (12h) en court-circuit à 600K. Ce traitement ne modifie pas le spectre de thermocourant obtenu avant traitement (Fig.III.12).

Une anomalie observée à $170 \pm 10\text{K}$ n'est pas détectable par mesures diélectriques mais elle correspond très certainement à la transition de phase observée à $T_3 = 186\text{K}$ pour les monocristaux [16,17]. Les variations des thermocourants à la chauffe et au refroidissement sont symétriques en-dessous de $T_2 = 503 \pm 10\text{K}$.

La nature des thermocourants en-dessous et au-dessus de T_2 paraît cependant différente. Le courant pyroélectrique i est en effet défini par l'équation (I-29) lorsqu'il résulte de la variation de la polarisation spontanée P_S : $i = S \frac{dP_S}{dT} \frac{dT}{dt} = S.p.b$. Cette relation est illustrée par la figure III.13. En supposant b linéaire et p constants, i reste constant et positif lors de la chauffe ($b > 0$), alors qu'il est constant et négatif lors du refroidissement ($b < 0$). Une annulation de l'intensité et une inversion brutale du signe de i surviennent précisément au point du changement de signe de b ($= 0$). Ce phénomène caractérise les matériaux polaires, dans lesquels le courant est dû uniquement à la variation de P_S . Lorsque le courant thermostimulé résulte de la relaxation de charges d'espace, son intensité est généralement proportionnelle à la température.

Des cycles de chauffe et de refroidissement avec une vitesse de 5K.mn^{-1} sont tracés entre 400 et 430K, domaine dans lequel le thermocourant ne présente pas de variations brutales. La figure III.14 montre que l'intensité du courant s'inverse quand b change de signe conformément à la définition précédente. Des enregistrements effectués avec des vitesses plus faibles (de 1 à 5K.mn^{-1}) fournissent des courbes analogues se déduisant de la Fig.III.14 pour affinité orthogonale. En revanche, une expérience similaire réalisée entre 550 et 570 K laisse apparaître un comportement caractéristique d'un mécanisme de relaxation de charges d'espace (Fig.III.15). Le courant mesuré sur les céramiques vierges de BaZnGeO_4 en-dessous de T_2 est donc très probablement un courant pyroélectrique lié

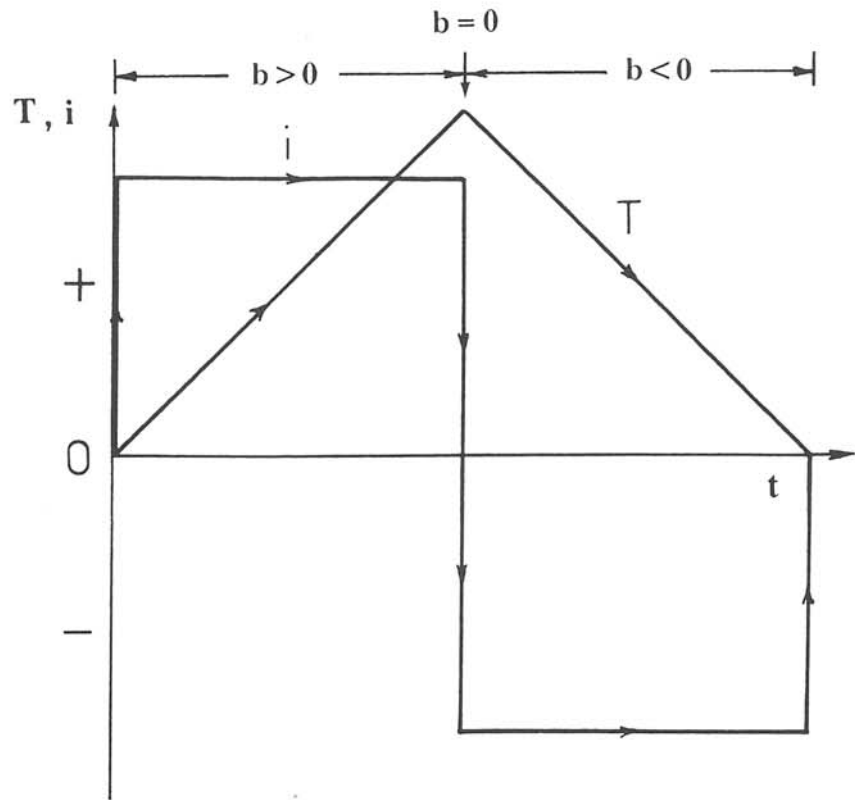


Fig.III.13 Variation théorique de la température T et du courant pyroélectrique i calculées d'après l'équation $i=S.p.b$ en fonction du temps t .

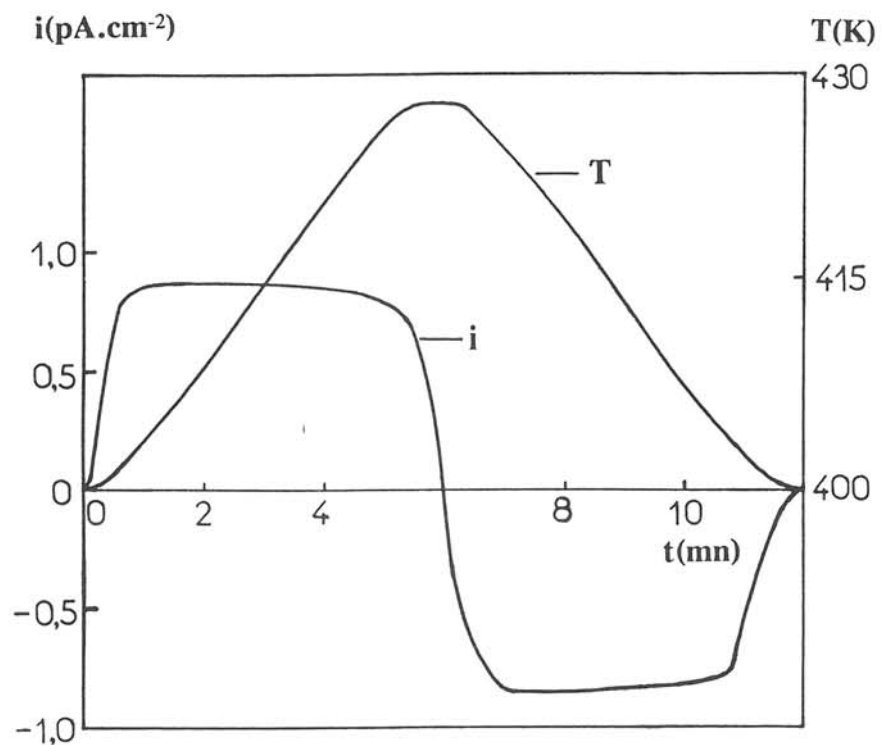


Fig.III.14 Variation de la température T et de la densité du courant pyroélectrique i en fonction du temps t entre 400 et 430K pour une céramique vierge. La température varie linéairement ($b=\text{const.}$).

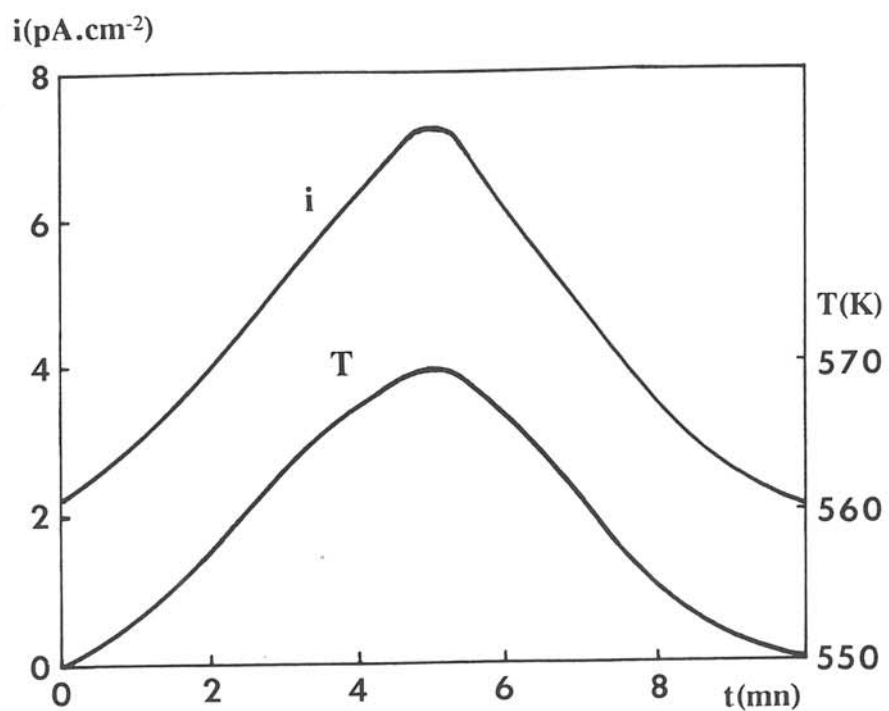


Fig.III.15 Variation de la température T et de la densité du courant thermostimulé i en fonction du temps t entre 550 et 570K, pour une céramique vierge.

à la variation de P_S dans le matériau. La température T_2 caractérise ainsi une transition de phase polaire-non polaire.

La variation thermique de p calculée d'après les mesures du pyrocourant est reproduite à la figure III.16, celle de P_S calculée par intégration de $p(T)$ est reportée à la figure III.17. Les valeurs de p et de P_S à 300K calculées pour les céramiques sont environ 25 fois plus faibles que celles des monocristaux [16].

Une série de mesures de thermocourant permet le calcul de $P_{S(300K)}$ des céramiques frittées pendant 1h à 1570, 1580 et 1600K respectivement (Fig.III.18). $P_{S(300K)}$ croît en fonction de $T_{\text{fritt.}}$; cette augmentation est due à une croissance de compacité des céramiques.

Des essais de refroidissement sous champ électrique élevé ($5-10\text{kV.cm}^{-1}$), entre 250 et 230K puis entre 550 et 300K n'ont pas permis de modifier l'état de polarisation des céramiques; le matériau ne serait donc pas ferroélectrique à ces températures.

III.5. DISCUSSION

a) Phénomène de "dédoublment" des raies des spectres de diffraction X

La figure III.1 montre que les ions Zn^{2+} et Ge^{4+} se situent dans les tétraèdres oxygénés, Ba^{2+} remplissant les canaux parallèles à l'axe c . La phase I constitue un sous-réseau par rapport à celui des phases II et III, dans lesquelles des atomes de zinc et de germanium sont ordonnés selon l'axe c [2]. Une situation analogue a été mise en évidence antérieurement pour LiAlSiO_4 [9,10]. Des diagrammes de précession de diffraction X réalisés sur des monocristaux de BaZnGeO_4 montrent que les réflexions caractéristiques de l'ordre disparaissent au-dessus de 1110K dans la phase I [2]. On peut penser que dans celle-ci l'agitation thermique des atomes Zn et Ge est suffisamment importante pour qu'ils puissent échanger leurs sites. Cette phase est donc désordonnée, son réseau est plus symétrique. La transition de phase à 1110K s'apparente à une transformation ordre-désordre.

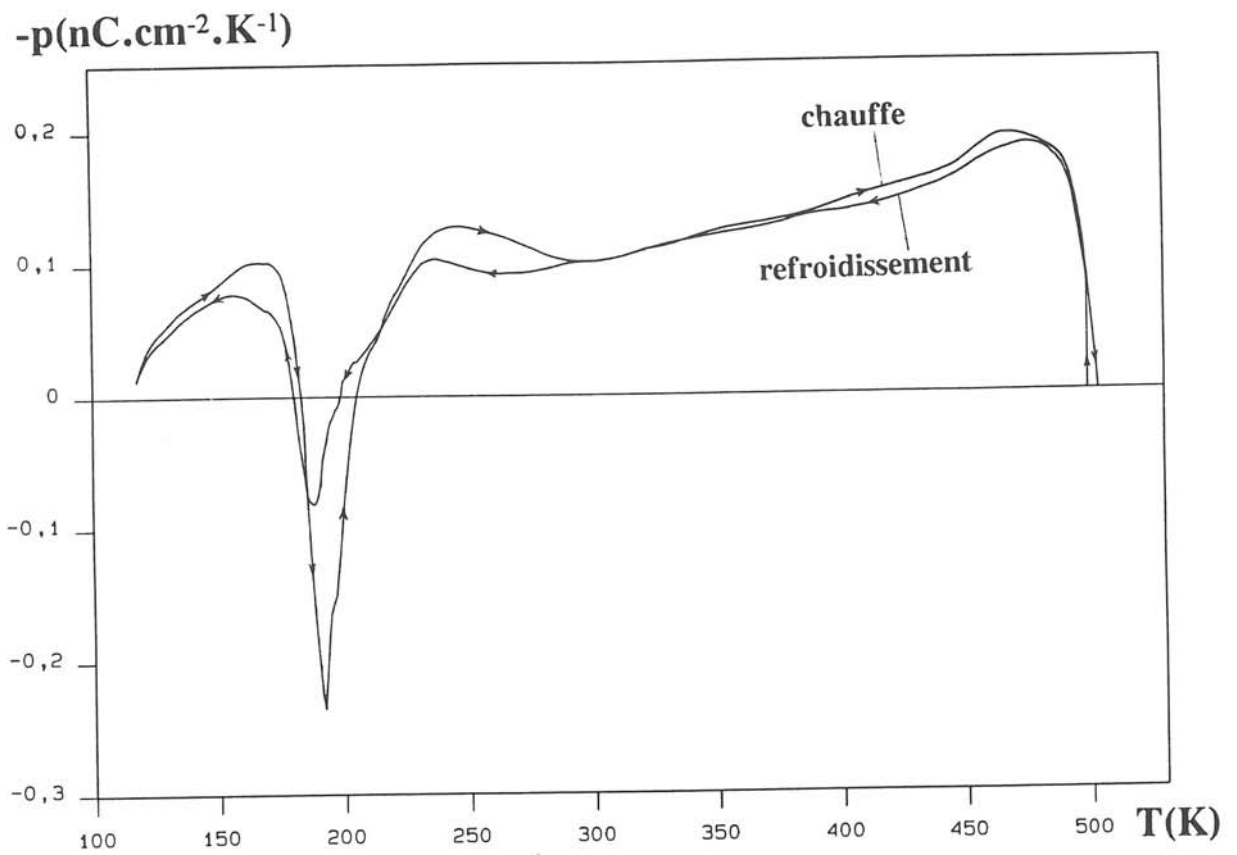


Fig.III.16 Evolution thermique du coefficient pyroélectrique p pour une céramique vierge de BaZnGeO_4 chauffée et refroidie.

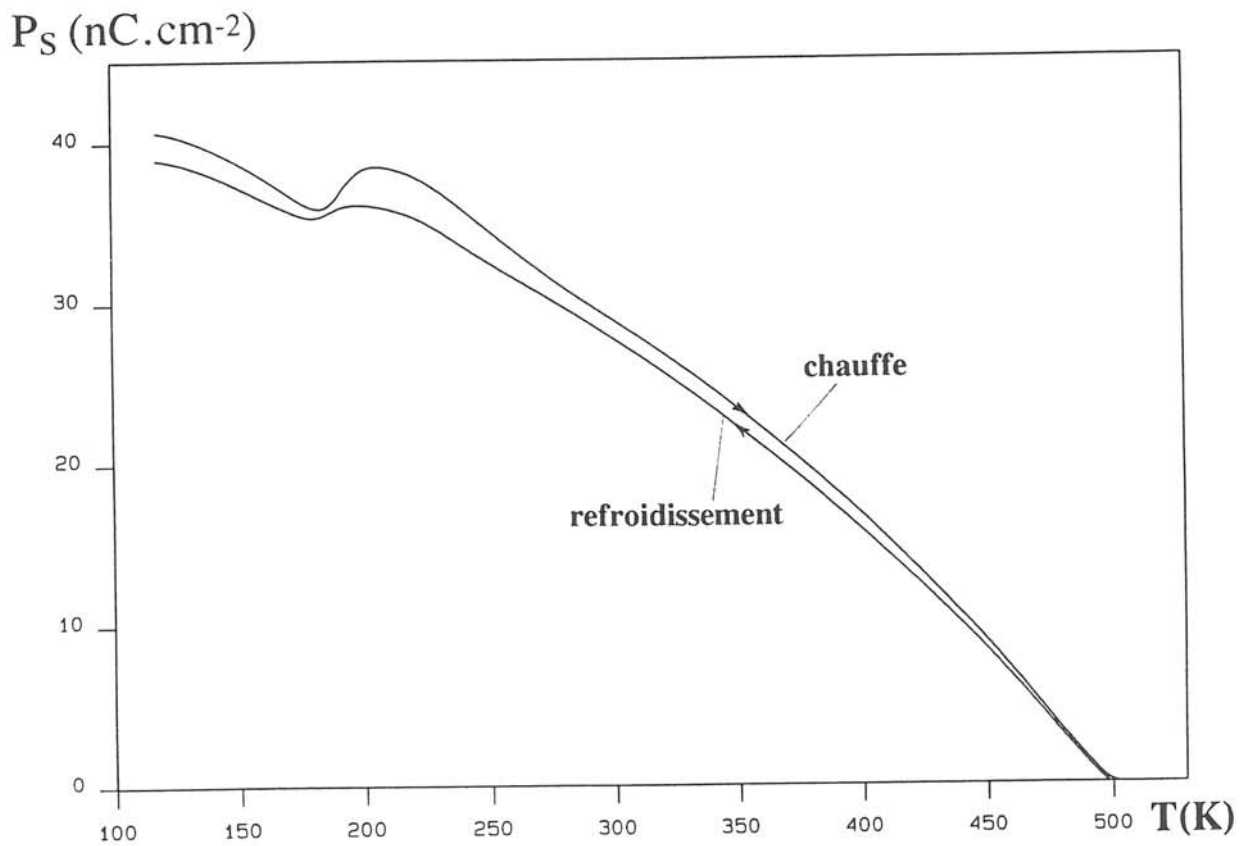


Fig.III.17 Variation thermique de la polarisation spontanée P_S pour une céramique vierge de BaZnGeO_4 chauffée et refroidie.

$P_{S(300K)}$ (nC.cm⁻²)

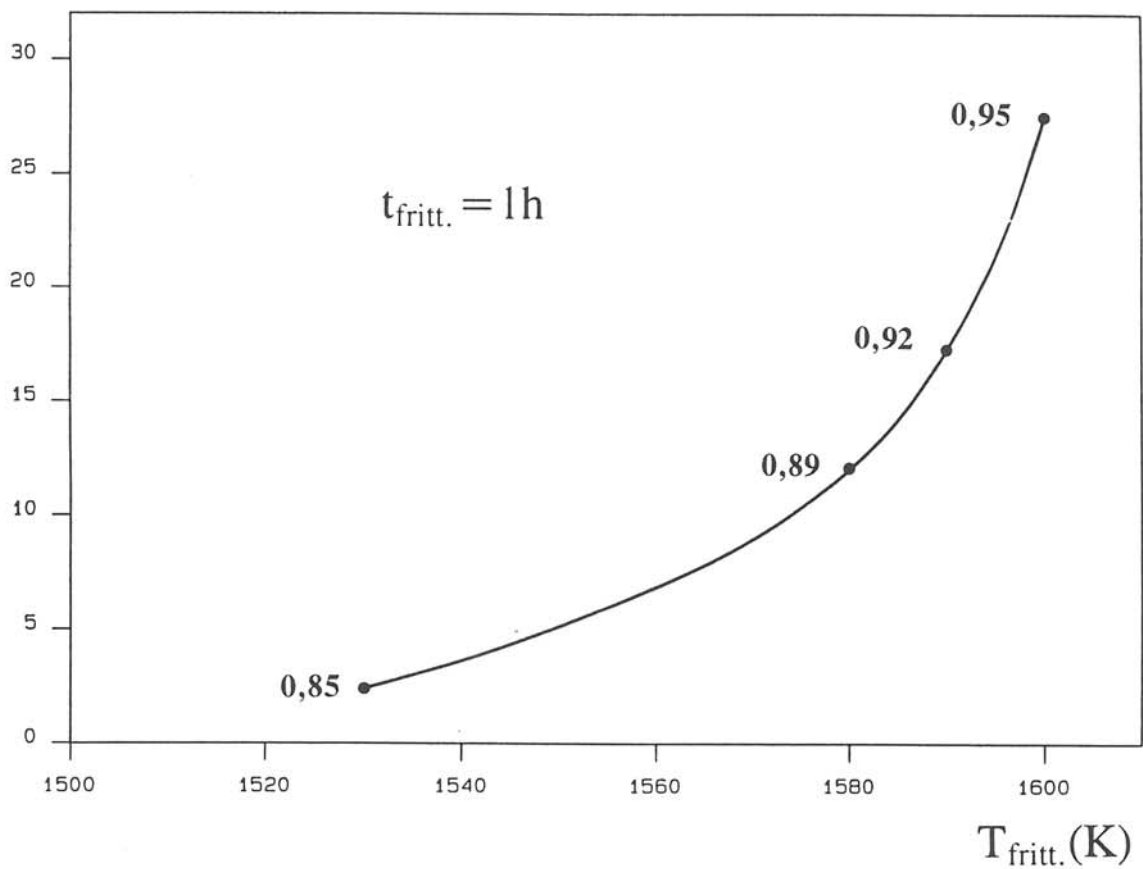


Fig.III.18 Variation de $P_{S(300K)}$ en fonction de la température de frittage $T_{fritt.}$ pour une durée de frittage de 1h. Les chiffres indiqués sur la figure correspondent aux compacités des échantillons.

Un dédoublement des raies apparaît dans les spectres de diffraction X des céramiques frittées au-dessus de 1580K. Les réflexions principales correspondent à la phase III et les réflexions parasites peuvent être attribuées à la phase I. Les diagrammes de diffraction électronique montrent également qu'à 300K la phase I coexiste avec la phase III dans les céramiques. Ce fait nous conduit à penser que la phase I désordonnée, stable à la température de frittage, peut persister à l'état métastable à 300K en traversant deux transitions de phase. En d'autres termes la vitesse du refroidissement à la température de transformation (1110K) était trop élevée, si bien que dans certaines zones de la céramique une partie des atomes de zinc et de germanium n'ont pas le temps de s'ordonner. Ils restent donc à 300K des îlots du réseau désordonné de haute température au sein de la phase ordonnée III. Cependant la figure III.9 relative à la phase I montre l'existence de réflexions satellites correspondant au réseau ordonné dans la rangée [001]*. Ceci signifie qu'un début d'ordre entre Zn et Ge apparaît dans cette phase.

Une céramique frittée à 1600K et portée à 1370K a été trempée pour vérifier l'hypothèse précédente. Le dédoublement des raies disparaît, le spectre de diffraction X est bien celui de la phase I avec les paramètres $a_1=5,387(1)\text{\AA}$ et $c_1=8,823(2)\text{\AA}$. Ces paramètres sont naturellement un peu plus grands que ceux calculés à 300K pour la phase I dans la céramique refroidie à une vitesse de $200\text{K}\cdot\text{h}^{-1}$: $a_1'=5,362(1)\text{\AA}$ et $c_1'=8,732(2)\text{\AA}$.

Une céramique frittée à 1600K a été recuite à 1170K, puis soumise à un refroidissement lent à une vitesse de $5\text{K}\cdot\text{h}^{-1}$, de 1170 à 1080K afin de franchir lentement la zone de transformation à 1110K, sa température a ensuite été maintenue à 1080K pendant 20h afin de favoriser l'ordre entre les atomes Zn et Ge; ce palier a été suivi d'un refroidissement à $50\text{K}\cdot\text{h}^{-1}$ de 1080 à 770K, puis d'un refroidissement naturel de 770 à 300K (courant coupé). La céramique ainsi obtenue est bien monphasée, son spectre de diffraction X correspond comme prévu à celui de la phase III.

b) Tentative de détermination de l'origine de la pyroélectricité dans les céramiques de BaZnGeO₄

La probabilité pour une céramique constituée par un matériau polaire de présenter un effet pyroélectrique est très faible, l'orientation des grains et de l'axe polaire associé étant à priori statistiquement désordonnée. Les mesures de thermocourant laissent apparaître cependant un courant pyroélectrique pour les céramiques vierges (non polarisées artificiellement) en-dessous de 503K (Fig.III.12 et 14). Ce résultat implique un phénomène d'autopolarisation survenant spontanément durant le frittage ou le refroidissement. Des investigations ont été entreprises en vue de rechercher l'origine de ce phénomène:

α) Une céramique de 2,6mm d'épaisseur a été frittée à 1600K pendant 1h. Sa compacité est alors voisine de 0,9. Une série de mesures de thermocourant après abrasions successives de la face au contact du support permet d'observer les variations thermiques de P_S pour chaque épaisseur de la céramique (Fig.III.19). Nous souhaitons en effet déterminer s'il existait un gradient de quelque nature que ce soit de la périphérie vers le coeur de la céramique.

La figure III.20 montre les valeurs de P_S à 300K en fonction de la distance à l'interface. P_{S(300K)} décroît de 13±0.9nC.cm⁻² à une valeur proche de zéro. L'échantillon final après abrasions successives possède une épaisseur inférieure à 1mm et ne permet plus de mettre en évidence qu'un courant thermostimulé très faible.

β) Détection d'un effet d'orientation préférentielle. Au sein d'une céramique le coefficient d'orientation préférentielle R₍₀₀₂₎ des plans (002) peut être défini par la relation suivante:

$$R_{(002)} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \frac{I_{(002L)}^c / I_{(H00)}^c}{I_{(002L)}^p / I_{(H00)}^p} \quad (\text{III-4})$$

P_S (nC.cm⁻²)

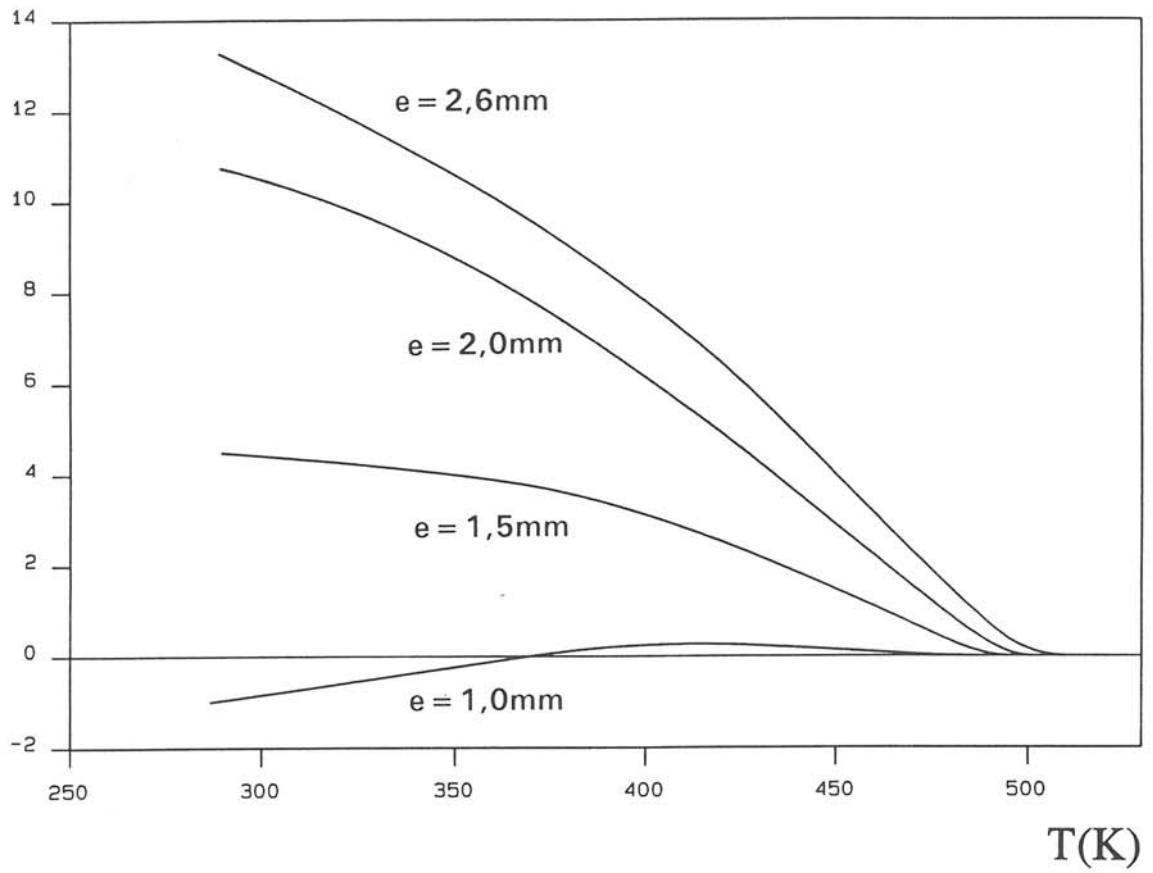


Fig.III.19 Variation thermique de P_S pour divers échantillons provenant d'une céramique progressivement abrasée. L'épaisseur de la céramique après abrasion est indiquée. L'épaisseur initiale est 2,6mm.

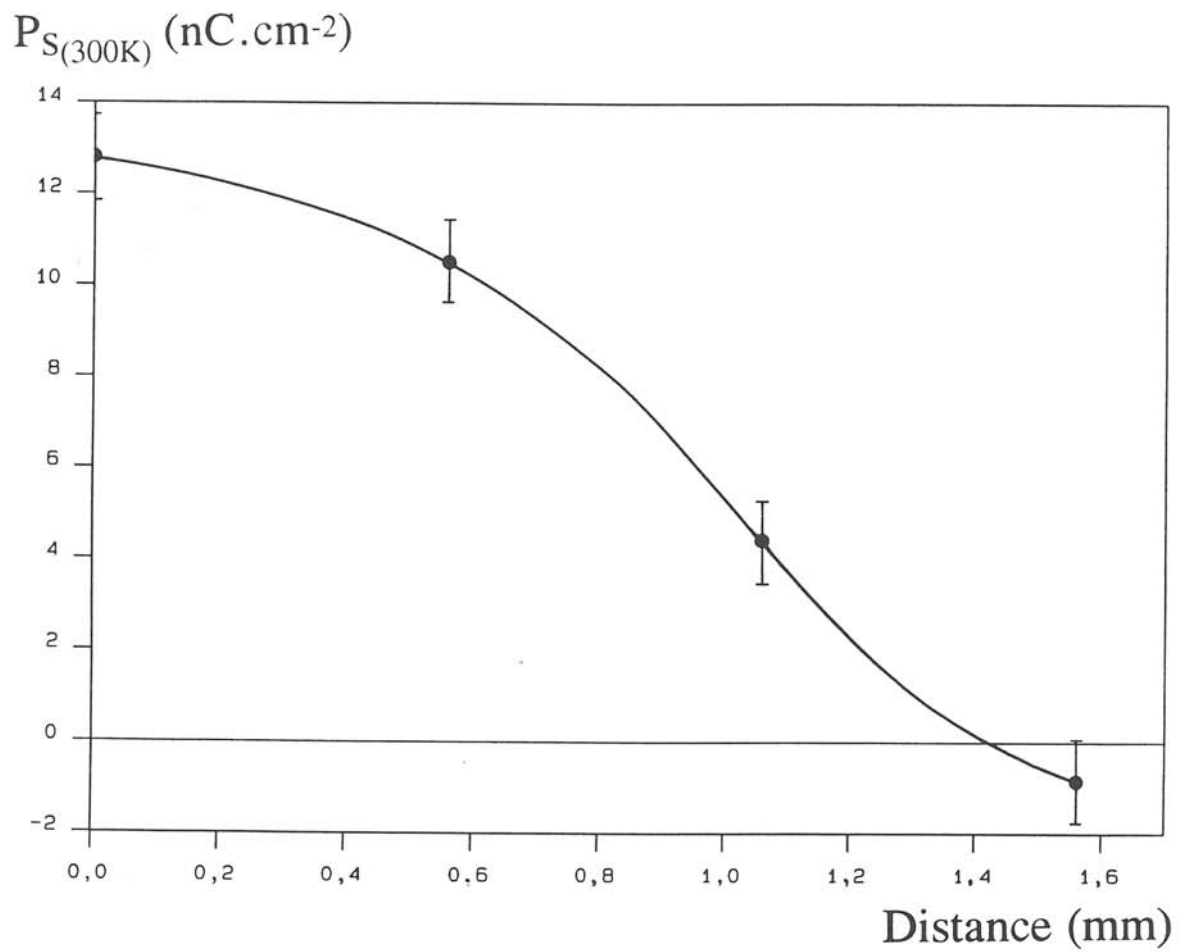


Fig.III.20 Variation de $P_{S(300K)}$ d'une céramique de BaZnGeO_4 d'épaisseur 2,6mm en fonction de la distance à l'interface avec le support de platine.

où $I_{(002L)}^c$ et $I_{(H00)}^c$ sont les intensités respectives des raies (002L) et (H00) dans le spectre de diffraction X de la céramique. $I_{(002L)}^p$ et $I_{(H00)}^p$ sont celles de la poudre. Pour des grains orientés au hasard dans une poudre la valeur $R_{(002)}=1$ implique une orientation statistiquement désordonnée. En revanche $R_{(002)}>1$ dénote une orientation préférentielle des grains avec des plans (002) parallèles à celui de l'échantillon, inversement $R_{(002)}<1$ correspondrait à une orientation des plans (002) perpendiculaire à celui de l'échantillon. L'équation (III-4) est valable pour $I_{(H00)}^c > 0$.

Le matériau pulvérulent analysé par diffraction X a été "saupoudré" sur la surface d'analyse après pressage par une lame de verre de manière à imposer une orientation statistique. Un ajustement des profils des raies (002L) $L=4, 8, 12$ et (H00) $H=3$ du spectre de diffraction X permet de calculer les intensités correspondantes pour la poudre et pour la face d'une céramique au contact avec le support. La valeur obtenue $R_{(002)}=1,42\pm 0,05$ indique que les grains de la face au contact du support sont orientés préférentiellement suivant le plan (002). Cette orientation favorise donc un alignement de P_S perpendiculairement à la face circulaire de la céramique, la symétrie $P6_3$ de la phase ordonnée III de $BaZnGeO_4$ imposant un axe polaire selon la direction Oz du réseau.

Une série de mesures de $R_{(002)}$ a été effectuée à partir des spectres de diffraction X enregistrés sur une céramique progressivement abrasée depuis l'interface avec le support. Les résultats sont donnés à la figure III.21. $R_{(002)}$ diminue lorsque croît la distance du support, laissant apparaître un gradient d'orientation préférentielle au sein de la céramique qui s'annule cependant au voisinage du plan médian. Ce résultat explique naturellement pourquoi la valeur de $P_{S(300K)}$ y devient elle-même nulle (Fig.III.20).

Dans la céramique l'orientation préférentielle des grains avec des plans (002) parallèles à la face des échantillons correspond au sein de ceux-ci à la présence de vecteurs P_S perpendiculaires à cette même face. Cependant ces vecteurs peuvent

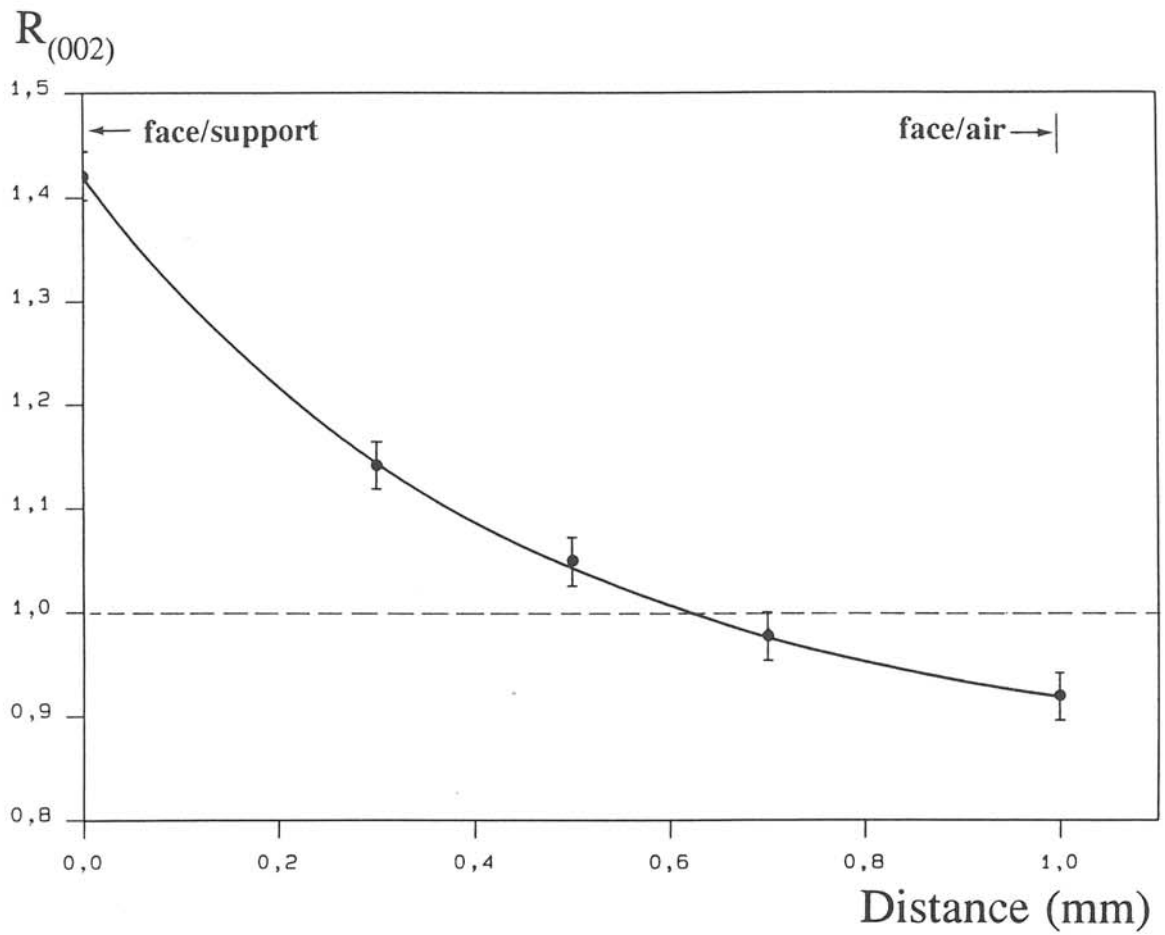


Fig.III.21 Variation du coefficient d'orientation préférentielle $R_{(002)}$ en fonction de la distance à l'interface avec le support pour une céramique d'épaisseur initiale 1mm.

être dirigés dans deux sens opposés. Les céramiques à grains orientés ne comporteront pas de courant pyroélectrique si les vecteurs P_S de sens opposés sont en nombre égal.

Les expériences de pyroélectricité montrent l'apparition systématique d'une polarité positive sur l'interface céramique/support, ceci implique donc le développement d'une certaine asymétrie électrique au cours du traitement thermique. $BaZnGeO_4$ étant piézoélectrique en-dessous de 1110K il semble raisonnable d'attribuer l'autopolarisation des échantillons à des contraintes mécaniques. Une valeur approchée de celles-ci a été calculée à partir des variations des paramètres cristallins a_{III} , c_{III} le long de l'épaisseur d'une céramique (Fig.III.4) et de la compliance élastique s_{44}^E donnée par Takei et al. [2]; elle est voisine de 13,3MPa. On peut supposer que ces contraintes sont dues à un mécanisme différent de frittage suivant que la face de la céramique est exposée à l'air ou au contact du support de platine. Il apparaît en effet une légère déformation des échantillons après frittage (Fig.III.22). La face circulaire supérieure possède un diamètre légèrement plus faible que celle qui est au contact avec le support. La valeur relative moyenne de cette différence de diamètre est de $\Delta\phi/\phi=0,010\pm 0,001$.

Les résultats de ces mesures permettent de calculer les rapports des densités apparentes des plans inférieurs et supérieurs:

$$\frac{d_1}{d_2} = \frac{\phi_2^2}{\phi_1^2} \quad (III-5)$$

où d_1 et ϕ_1 sont la densité et le diamètre de la face inférieure, d_2 et ϕ_2 sont ceux de l'autre face. Le rapport des densités ainsi obtenu est 0,979. Il existe donc une différence de densité entre deux faces de la céramique, le côté au contact du support étant moins compact. La variation des paramètres a_{III} et c_{III} le long de l'épaisseur de la céramique (Fig.III.4) pourrait ainsi être attribuée à des contraintes provoquées par une variation de densification. La différence de conductivité thermique entre le support de platine et l'air permet l'établissement d'un léger gradient de température entre les deux faces de l'échantillon lors du

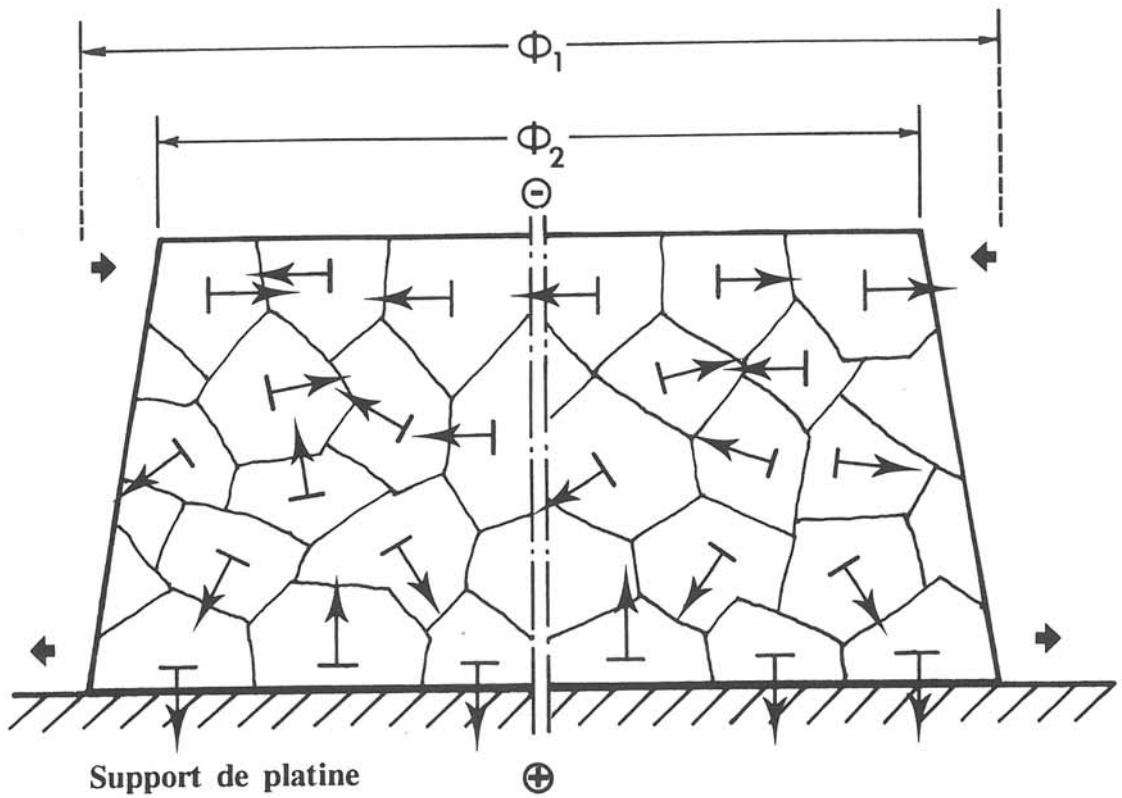


Fig.III.22 Schéma de l'orientation préférentielle des grains et de la polarisation spontanée P_S dans une céramique de $BaZnGeO_4$; les segments représentent la trace des plans (002L) et les flèches fines les vecteurs P_S ; les petites flèches grasses représentent les contraintes. Le symbole \oplus correspond au signe positif des charges pyroélectriques qui apparaissent à la chauffe.

traitement thermique.

Ces résultats impliquent que la céramique a subi pendant le frittage ou le refroidissement une compression relative au contact de l'air et une élévation à l'interface avec le support. On peut penser que l'étirement qui en résulte favorise une orientation des grains avec leur plan (002) parallèlement au support, BaZnGeO_4 cristallisant préférentiellement sous forme de plaquettes parallèles à (002). En revanche, le côté au contact de l'air ayant subi une compression tend à cristalliser avec des plans (002) des grains perpendiculaires au plan de la céramique (Fig.III.22), le plan médian de l'échantillon présentant un état intermédiaire.

Les contraintes d'étirement dans la face au contact du support peuvent provoquer durant le refroidissement une polarité qui tendrait à orienter le vecteur P_S dans un sens donné. Dans tous les échantillons, la face au contact du support de platine se charge positivement lorsque la céramique est chauffée. Le vecteur de P_S étant dirigé par définition du pôle négatif vers le pôle positif, nous pouvons donc conclure que plus de la moitié des vecteurs P_S dans les grains au contact du support sont dirigés vers l'extérieur (Fig.III.22). Cette hypothèse pourrait expliquer l'origine de la pyroélectricité dans les céramiques vierges de BaZnGeO_4 .

III.6. CONCLUSIONS

Les études de diffraction soit des rayons X, soit des électrons et divers traitements thermiques montrent que dans les céramiques frittées au-dessus de 1580K, il y a coexistence des deux phases I et III du composé BaZnGeO_4 . L'analyse des intensités du spectre de diffraction X indique une présence prépondérante de la phase ordonnée III. Le caractère incommensurable de cette phase a été précisé par diffraction électronique. La phase I désordonnée et normalement stable au-dessus de 1110K persiste à l'état métastable à 300K tout en présentant des domaines

partiellement ordonnés; elle disparaît par refroidissement lent ou recuit au voisinage de 1110K.

Les céramiques de BaZnGeO_4 présentent trois anomalies diélectriques et pyroélectriques entre 80 et 600K qui correspondent à trois transitions de phase. Les céramiques vierges se polarisent spontanément durant le frittage ou le refroidissement et manifestent à 300K un effet pyroélectrique avec $p = -0,1 \text{ nC.cm}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$ et $P_s = 0,03 \mu\text{C.cm}^{-2}$. Cette autopolarisation pourrait être attribuée à deux causes principales: d'une part une orientation préférentielle des grains qui présentent une majorité de facettes (002L) parallèles au plan du support et d'autre part un effet piézoélectrique induit par un gradient thermique qui tendrait à orienter le vecteur de la polarisation spontanée du plan médian de la céramique vers la face au contact du support.

REFERENCES DU CHAPITRE III

- [1] S.WALLMARK et A.WESTGREN, Ark.Kem.Minéral.Geol.Sverige, **12B**,I-4(1937).
- [2] H.TAKEI, S.TSUNEKAWA et M.MAEDA, J;Mater.Sci., **15**,2612(1980).
- [3] N.TANBA, M.WADA et Y.ISHIBASHI, J.Phys.Soc.Japan, **54**,4783(1985).
- [4] H.SAKASHITA, H.TERANCHI, N.TANBA et Y.ISHIBASHI, J.Phys.Soc.Japan, **55**,3918(1986).
- [5] N.YAMAMOTO, M.KIKUCHI, T.ATAKE, A.HAMANO et Y.SAITO, J.Phys. Soc.Japan, **61**,3178(1992).
- [6] T.ATAKE, A.HAMANO et Y.SAITO, Thermochemica Acta, **109**,267(1986).
- [7] H.TAKEI, J.Appl.Cryst., **13**,400(1980).
- [8] H.KOELMANS, J.Electrochim.Soc., **106**,677(1959).
- [9] H.G.WINKLER, Acta Cryst. **1**,27(1978).
- [10] H.TAKEI, Appl. Cryst. **13**,496(1980).
- [11] G.M. SESSLER, Electrets, Springer-Verlag Berlin Heidelberg (1980).
- [12] T.ATAKE, A.HAMANO et Y.SAITO, Thermochemica Acta, **109**,267(1986).
- [13] S.TSUNEKAWA et H.TAKEI, Jpn.J.Appl.Phys., **20**,3,657(1981).
- [14] K.IIJIMA, F.MARUMO et H.TAKEI, Acta Cryst., **B38**,1112(1982).
- [15] J.SCHNECHK et F.DUNOYER, Phys.Rev., **B23**,383(1981).
- [16] Chapitre IV.6.
- [17] A.HAMANO, T.ATAKE et Y.SAITO, Appl.Phys, **A49**,91(1989).

CHAPITRE IV
ETUDE D'UN CRISTAL DE BaZnGeO_4

IV.1. ETAT DES CONNAISSANCES

Des monocristaux de BaZnGeO_4 ont été obtenus en 1980 par Takei et al. permettant ainsi une série d'études des propriétés physiques de ce matériau [1]. La plupart des travaux antérieurs ont été cités au chapitre III.1. Nous concentrons ici notre attention sur les études de transitions de phase dans les monocristaux. BaZnGeO_4 présente six transitions de phase entre 77 et 1250K. Les différentes variétés allotropiques sont schématiquement présentées à la figure IV.1. La phase hexagonale I de symétrie $P6_322$ et de paramètres a et c est considérée comme la phase prototype à partir de laquelle les phases de basse température sont dérivées par apparition de surstructure et multiplication du volume de la maille élémentaire accompagnant un changement de groupe d'espace. Les phases II et III cristallisent suivant une symétrie polaire $P6_3$. Cette symétrie autorise un caractère ferroélectrique. Les phases III et IV sont considérées comme incommensurables avec une modulation du paramètre c_H . Dans ces deux phases incommensurables c_H est voisin de $4c$. En revanche la phase III' est commensurable. Celle-ci a été annoncée comme ferroélectrique avec un axe polaire parallèle à la direction a^* du réseau réciproque. Cependant il n'existe que peu d'études portant sur les propriétés optiques et aucune relative aux propriétés pyroélectriques des cristaux de BaZnGeO_4 .

Ce travail concerne l'étude des transitions de phase de BaZnGeO_4 grâce à différentes techniques: diffraction X, microcalorimétrie et micro-ATD, mesures diélectriques, pyroélectriques, piézoélectriques et optiques. Un mécanisme de la polarisation spontanée dans ce matériau est également proposé.

IV.2. CROISSANCE CRISTALLINE

Les produits de départ BaCO_3 (Merck suprapur), ZnO (Prolabo proanalysis) et GeO_2 (Johnson Matthey grade 1) ont été mélangés en proportions stoechiométriques. Un excès de ZnO (environ 0,5% de la masse totale) a été ajouté pour compenser la

BaZnGeO₄									
T(K)	← refroidissement	190	215	226	//	525	//	1080	
T(K)	→ chauffe	186	200	232	243	//	530	//	1110
		T₅	T₄	T₃	T₃		T₂		T₁
Ordre de tran.		-	1er	IC	IC		2nd		1er
Phase		VI	V	IV	III'	III		II	I
Paramètre a_H		-	$\sqrt{3}a$	$\sqrt{3}a$	$\sqrt{3}a$	$\sqrt{3}a$		$\sqrt{3}a$	a
Paramètre c_H		-	$3c$	$\simeq 4c$	$4c$	$\simeq 4c$		c	c
Groupe spatial				P6₃	P6₃		P6₃		P6₃22

Fig.IV.1 Les six transitions de phase et les différentes variétés allotropiques de BaZnGeO₄ [1-4].

volatilisation de ZnO durant la fusion. Le mélange est broyé durant 1h en mortier d'agate et ensuite calciné à l'air en creuset de platine à 1250°C durant 5h. La diffraction X permet de vérifier que la phase obtenue est BaZnGeO₄. La poudre obtenue est portée à fusion à 1400°C en creuset de platine durant 1h. La masse fondue est ensuite refroidie jusqu'à 1300°C à la vitesse de 5°C.h⁻¹ puis refroidie à température ambiante avec une vitesse de 100°C.h⁻¹. Les cristaux obtenus sont incolores, ils présentent une fracture conchoïdale. Les dimensions maximum sont 2,5×1,5×1,5mm³.

IV.3. ETUDE RADIOCRISTALLOGRAPHIQUE

Les spectres de diffraction X ont été enregistrés entre 100 et 1250K à partir de poudre de cristaux broyés. Les enregistrements ont été effectués pas à pas avec une durée de comptage 5s par pas. Ces spectres peuvent être indexés avec une maille hexagonale sur tout le domaine de température étudié. La variation thermique des paramètres affinés a_H et c_H est représentée à la figure IV.2. Le spectre à 1273K est le plus simple avec les paramètres prototypes a et c . A température décroissante, l'indexation des spectres de diffraction X doit être effectuée avec les paramètres dérivés, ils sont indiqués sur la figure IV.2. A 298K a_H et c_H sont 9,293(1)Å et 35,264(4)Å respectivement.

Des diagrammes de diffraction X ont été enregistrés à l'aide d'une chambre à précession sur un monocristal orienté parallèlement à la direction [001] et de dimensions 0,33x0,13x0,04mm³. Des taches de surstructure correspondant à $c_H=4c$ sont observables. Elles correspondent à la phase III.

IV.4. MESURES DE MICROCALORIMETRIE ET D'ATD

Une étude de microcalorimétrie a été menée à bien avec un dispositif de type Shimadzu DSC-50 sur des cristallites de taille supérieure à 200µm, uniquement en chauffe entre 173 et 243K. La figure IV.3(b) montre le résultat obtenu; deux

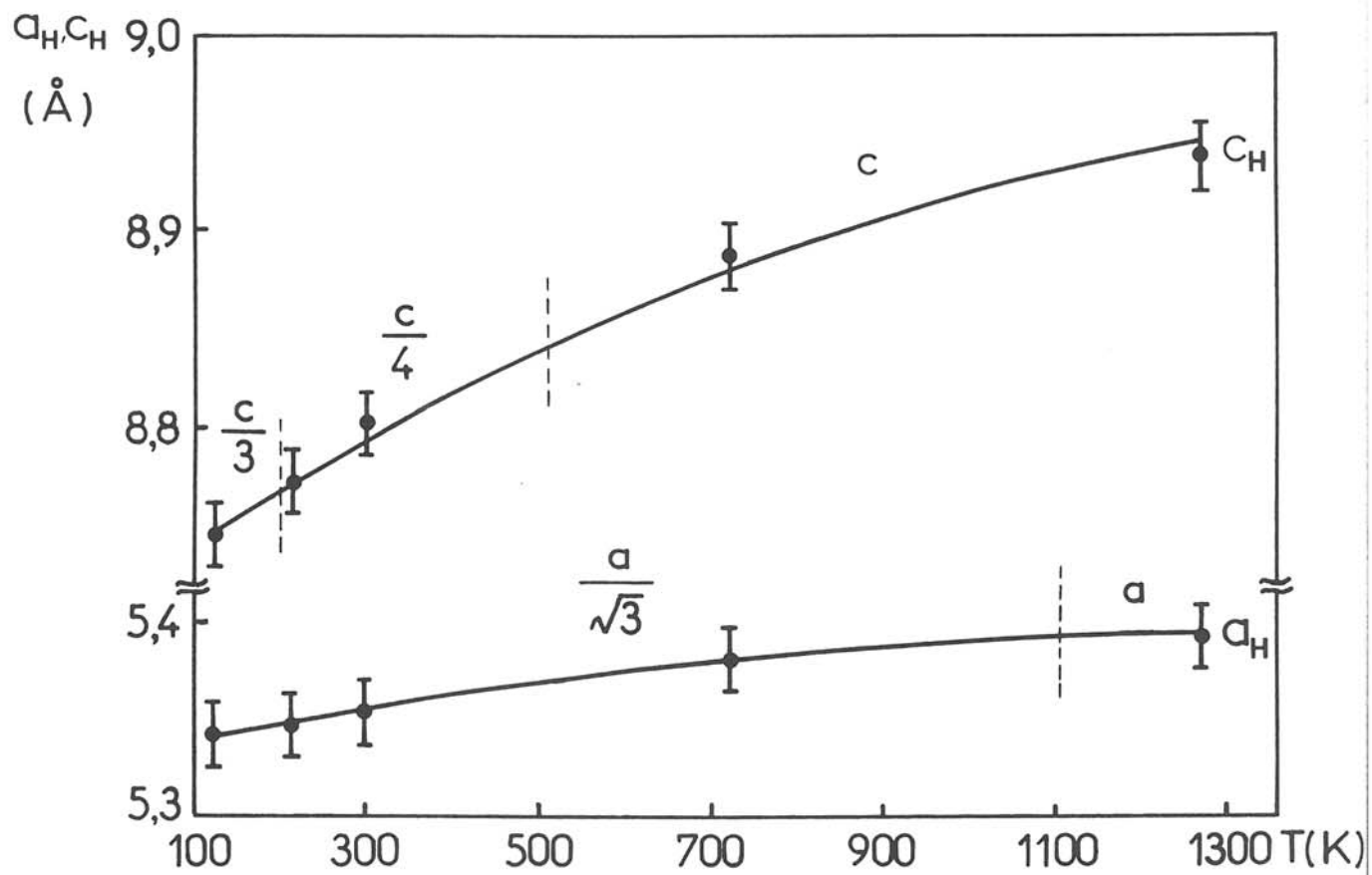


Fig.IV.2 Variation thermique des paramètres cristallins a_H et c_H pour une poudre obtenue par broyage des cristaux de $BaZnGeO_4$.

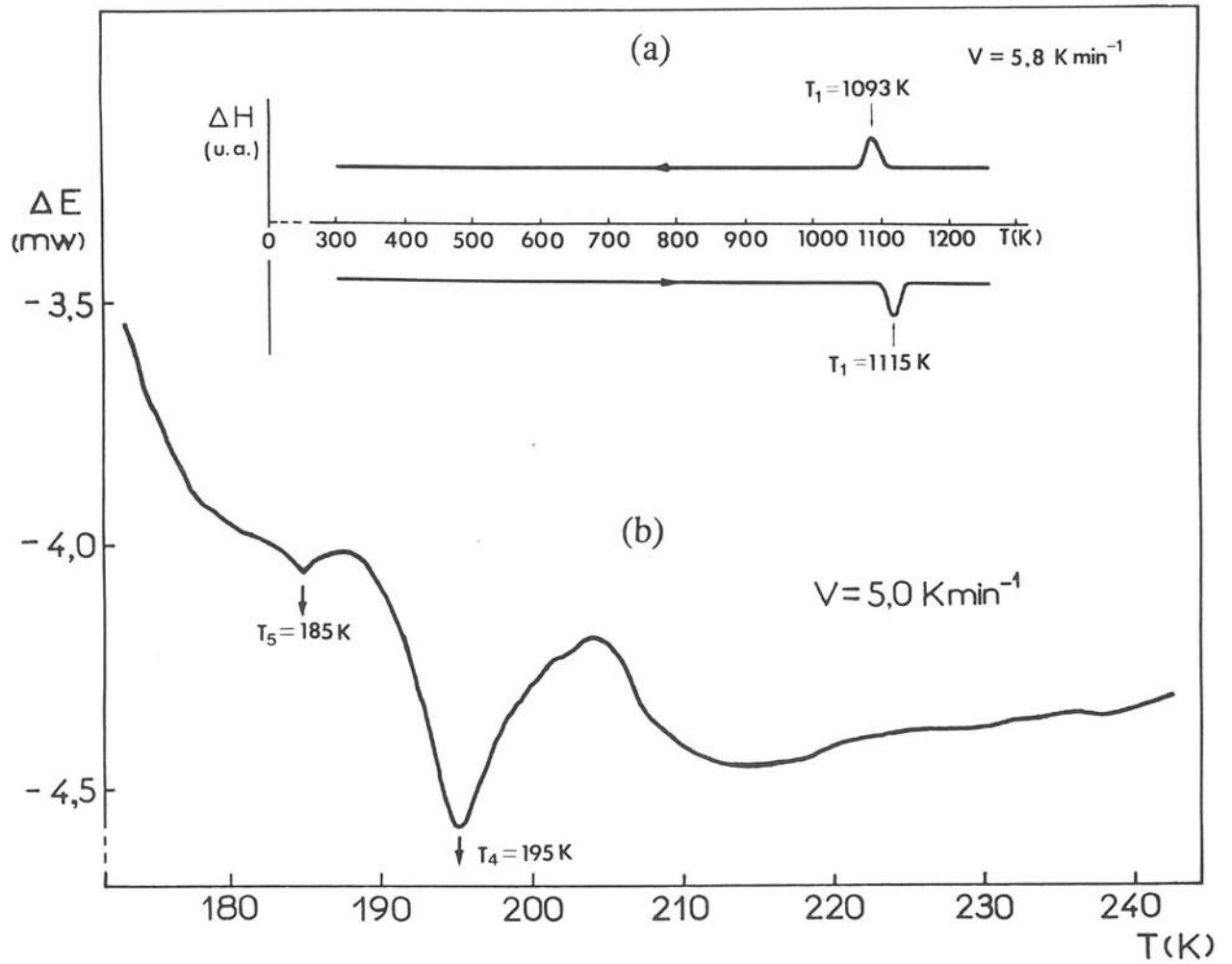


Fig.IV.3(a) Diagramme de μ -ATD en chauffe et au refroidissement d'une poudre de cristaux de BaZnGeO₄;
 (b) Diagramme de DSC mesuré en chauffe sur des grains de cristaux de BaZnGeO₄ de diamètre $D > 200 \mu m$.

vallées endothermiques sont observées, elles peuvent être attribuées à deux transitions de phase à 185 et 195K. La première semble très sensible à la taille des grains: elle disparaît si la taille moyenne de grains devient inférieure à $150\mu\text{m}$. Ce phénomène avait déjà été observé par Hamano [2]. Ces deux transitions de phase sont probablement du premier ordre. Une analyse par micro-ATD a été réalisée grâce à un dispositif mis au point par L.Rabardel, sur des poudres cristallines, entre 300 et 1300K (figure IV.3(a)). Une seule anomalie réversible est observée à la chauffe et au refroidissement au voisinage de 1100K. Cette transition déjà mise en évidence par Takei est du premier ordre [1].

IV.5. MESURES DIELECTRIQUES

Les cristaux ont été munis d'électrodes constituées par de la laque d'argent et suspendus dans une cellule de mesure au moyen de fils d'argent. Une plaquette cristalline parallèle à (001) et de dimensions $1,3 \times 0,9 \times 0,12 \text{mm}^3$ a été sélectionnée pour les mesures de capacité et de facteur de pertes diélectriques.

Les mesures ont été faites soit par lecture des indications d'un pont de capacité Wayne-Kerr type B905, la température de la cellule variant de 110 à 1150K en chauffe et au refroidissement, soit à l'aide d'un système d'enregistrement automatisé utilisant un pont de mesure Wayne-Kerr type 6425 à diverses fréquences pour des températures croissant de 110 à 600K.

La figure IV.4 montre les résultats des mesures diélectriques sur un cristal selon la direction [001] à 1kHz. Quatre anomalies peuvent être détectées aux températures T_1 , T_2 , T_3 et T_4 à la chauffe et au refroidissement. Les variations de ϵ'_{r33} et de $\text{tg}\delta$ en fonction de la température sont données à la figure IV.5 pour le même cristal aux fréquences 5, 8 et 75kHz. Une dispersion en fonction de la fréquence apparaît aussi bien pour ϵ'_{r33} que pour $\text{tg}\delta$, elle est plus importante à haute température; ce phénomène est dû aux charges d'espace. Un bloc cristallin a été cassé et poli pour obtenir un échantillon orienté différemment. L'orientation

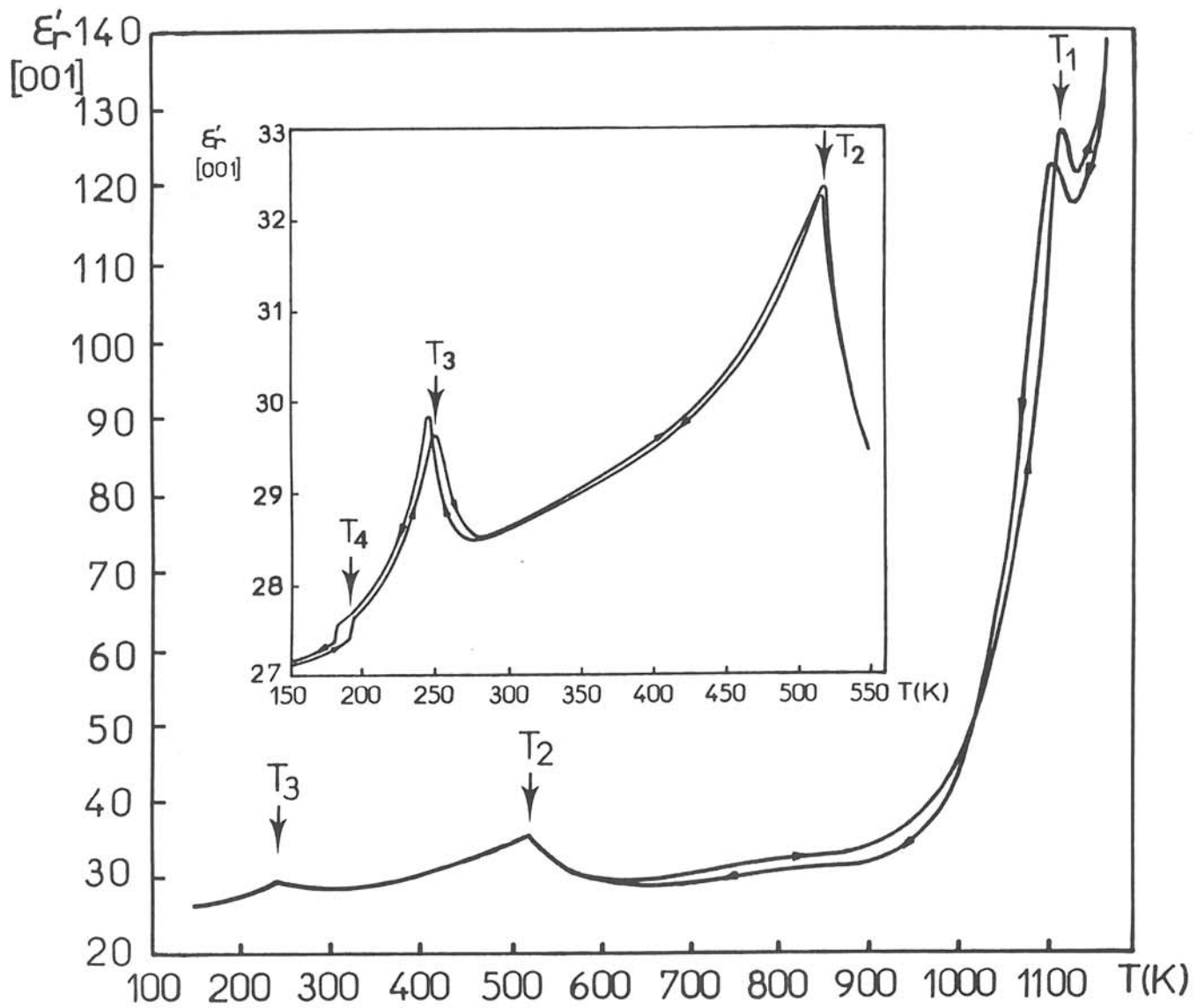


Fig.IV.4 Variation thermique de ϵ'_r à 1kHz dans la gamme $150 \leq T \leq 1150$ K à la chauffe et au refroidissement pour un cristal parallèle au plan (001).

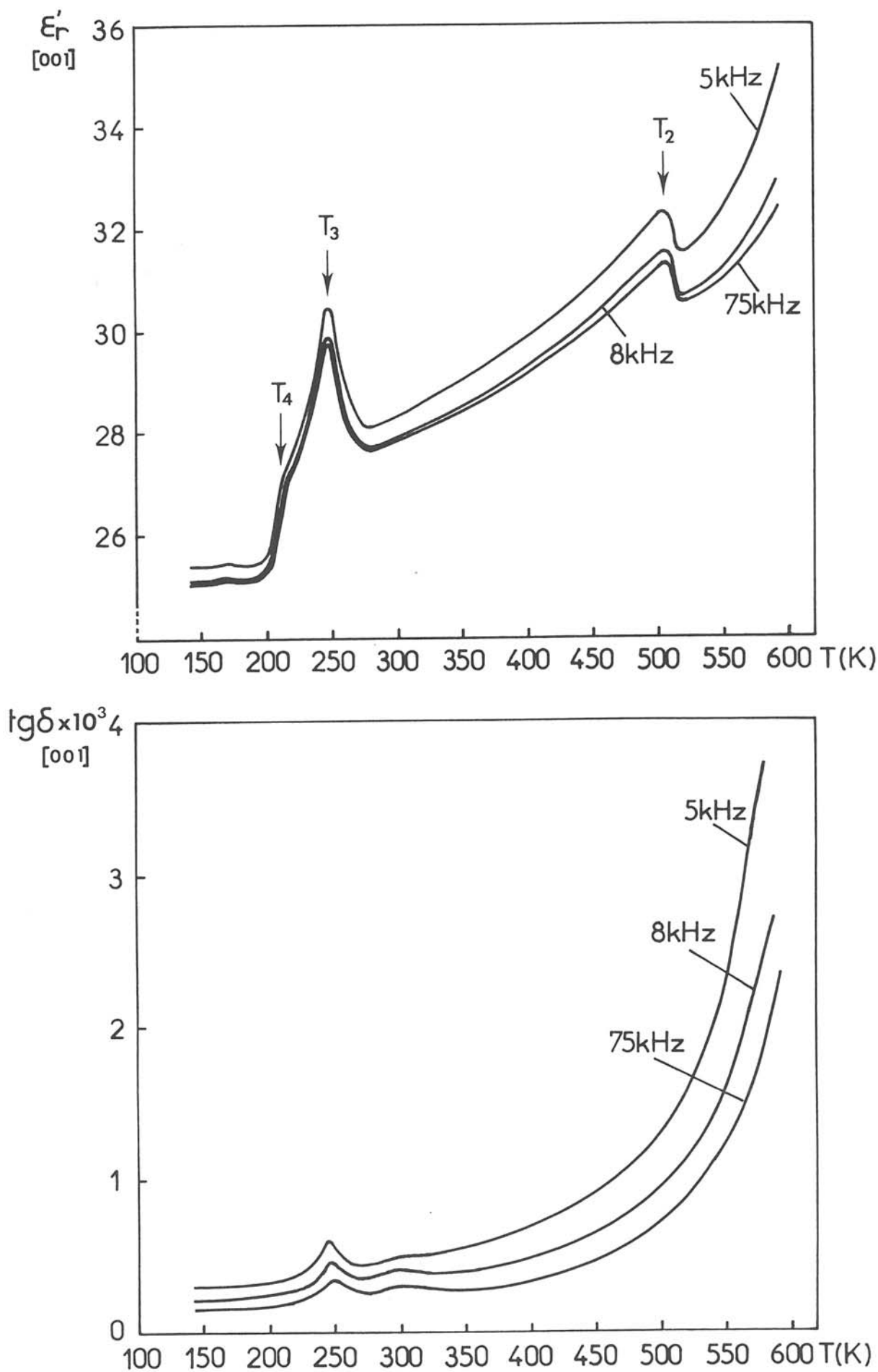


Fig.IV.5 Variation thermique de ϵ_r' et $\text{tg}\delta$ à diverses fréquences dans le domaine $150 \leq T \leq 600 \text{K}$ à la chauffe pour un cristal parallèle au plan (001).

de la surface polie est voisine du plan (218). La figure IV.6 présente les variations thermiques de ϵ_r' et $\text{tg}\delta$ suivant la direction [218] relevées pour ce cristal aux fréquences 5, 8 et 75kHz. On peut détecter des anomalies à trois températures différentes T_2 , T_3 et T_4 , la transition à T_1 n'a pas été étudiée ici. Les anomalies correspondant aux transitions III' \rightleftharpoons IV à T_3' et V \rightleftharpoons VI à T_5 ne sont pas détectables sur des cristaux suivant les directions [001] et [218].

IV.6. MESURES DE L'EFFET PYROELECTRIQUE

Des mesures de pyrocourants ont été réalisées sur les deux échantillons cristallins utilisés en mesures diélectriques. La méthode de dépolarisation thermique a été utilisée avec une vitesse de chauffe de 6K.mn^{-1} . L'évolution thermique du coefficient pyroélectrique est représentée à la figure IV.7 et celle de la polarisation spontanée à la figure IV.9 dans le cas de la plaquette cristalline parallèle au plan (001). Les mesures ont été effectuées sur des échantillons non soumis à une polarisation préalable. Les deux échantillons présentent une anomalie thermique de p à T_4 et T_5 et une disparition de l'effet pyroélectrique à T_2 . Lorsque les cristaux sont refroidis en-dessous de T_2 l'effet pyroélectrique réapparaît. Nous avons essayé de polariser les cristaux en les soumettant à un champ électrique continu d'environ 10kV.cm^{-1} depuis 600K jusqu'à 200K. Les courants pyroélectriques mesurés à la suite de ce traitement sont identiques à ceux des échantillons vierges. Nous pouvons donc conclure que le matériau est uniquement pyroélectrique et non ferroélectrique entre 100 et 520K.

La figure IV.8 montre l'évolution thermique de p pour un échantillon constitué d'une plaquette cristalline orientée suivant un plan (218) faisant un angle de $56,5^\circ$ avec la direction [001] dans la phase III. Toutes les transitions de phases, exceptée T_1 qui correspond au domaine paraélectrique, se manifestent par des accidents sur la courbe d'évolution du coefficient pyroélectrique, y compris T_3 et T_3' non visibles dans le cas de la plaquette parallèle à (001). Un comportement analogue (inversion de p) avait été observé pour des cristaux de KIO_3 [8].

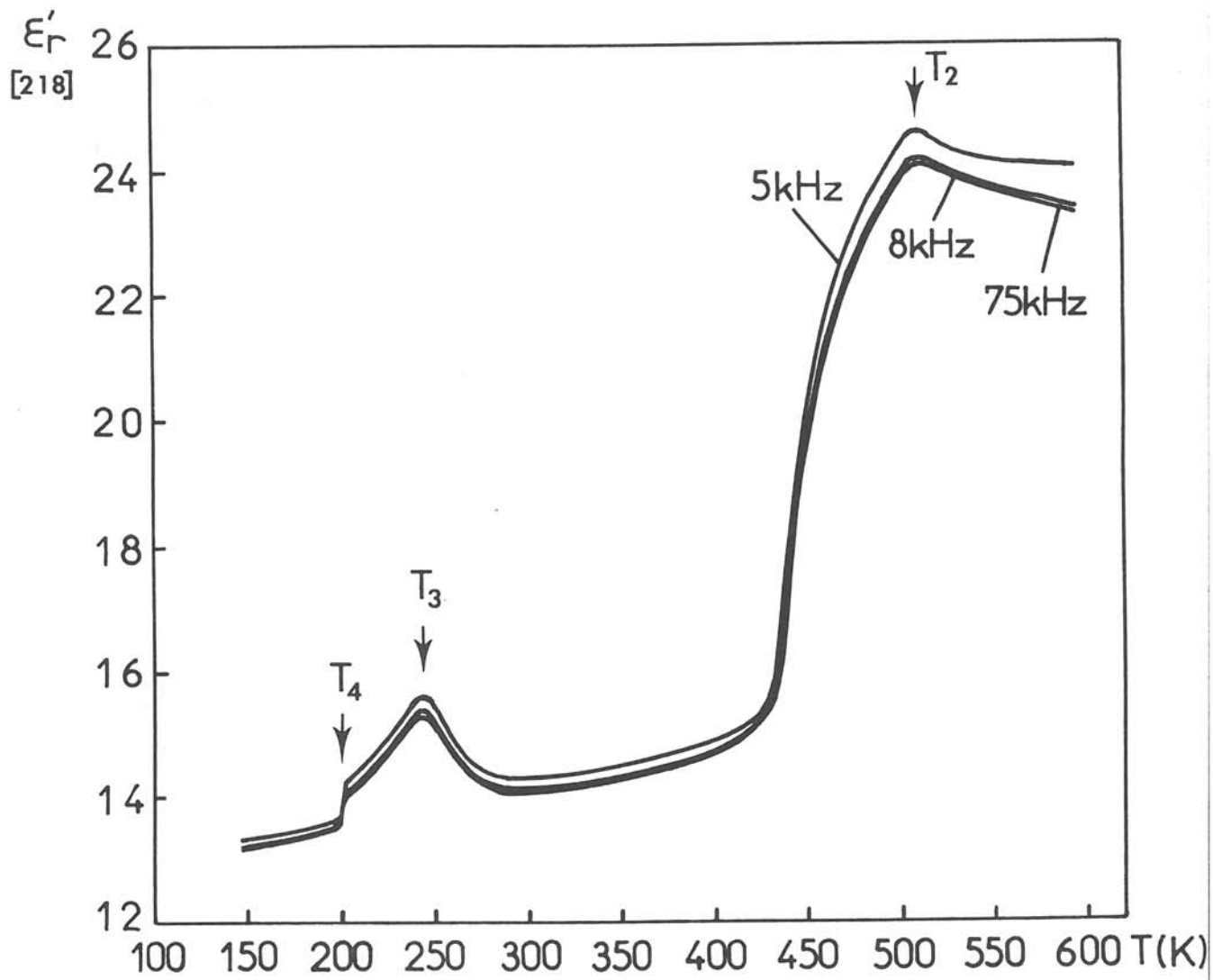


Fig.IV.6 Variation thermique de ϵ'_r à diverses fréquences dans le domaine $150 \leq T \leq 600$ K, en chauffe, pour un cristal orienté suivant la direction [218].

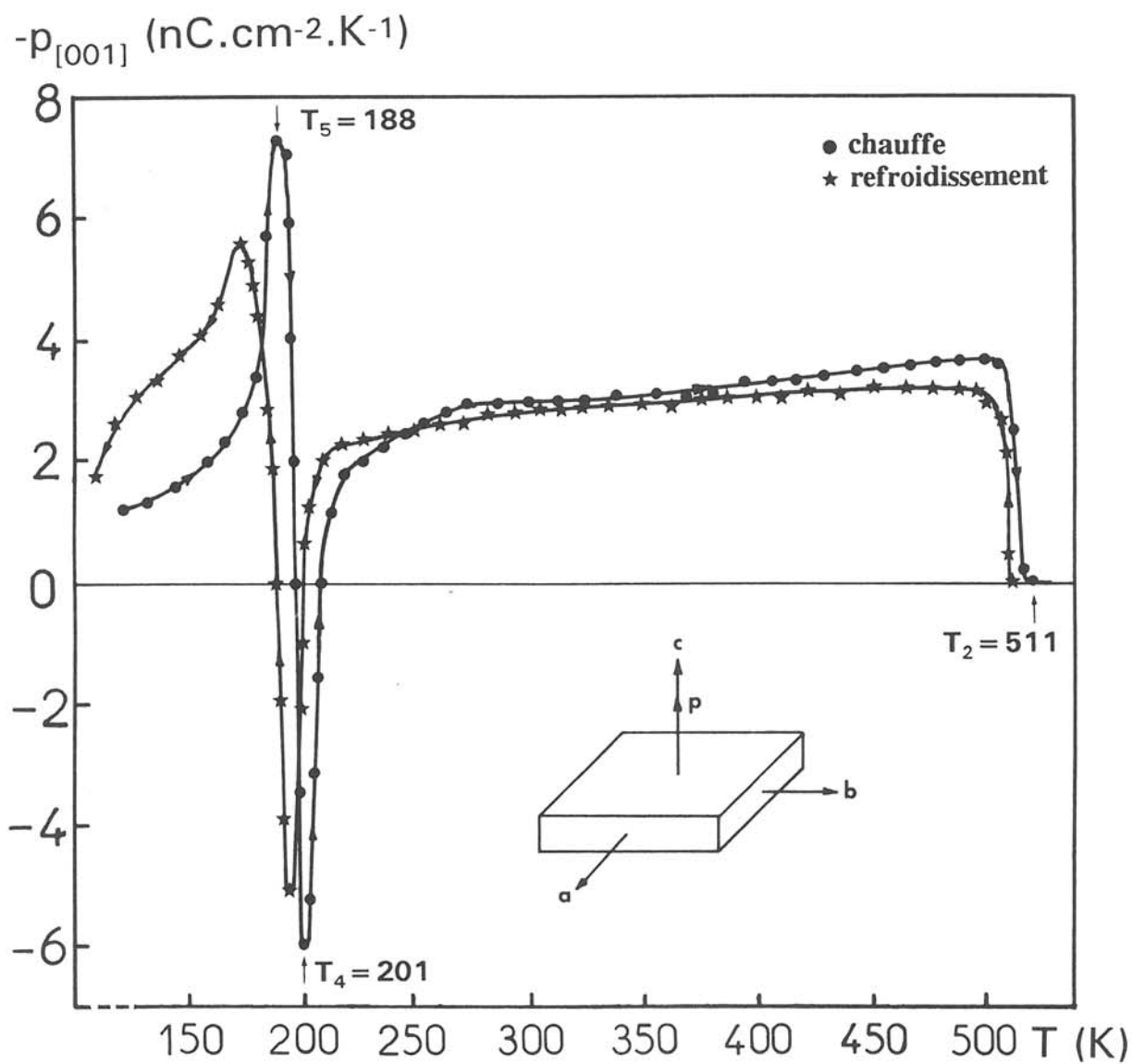


Fig.IV.7 Evolution thermique du coefficient pyroélectrique p à la chauffe et au refroidissement sur un cristal parallèle au plan (001).

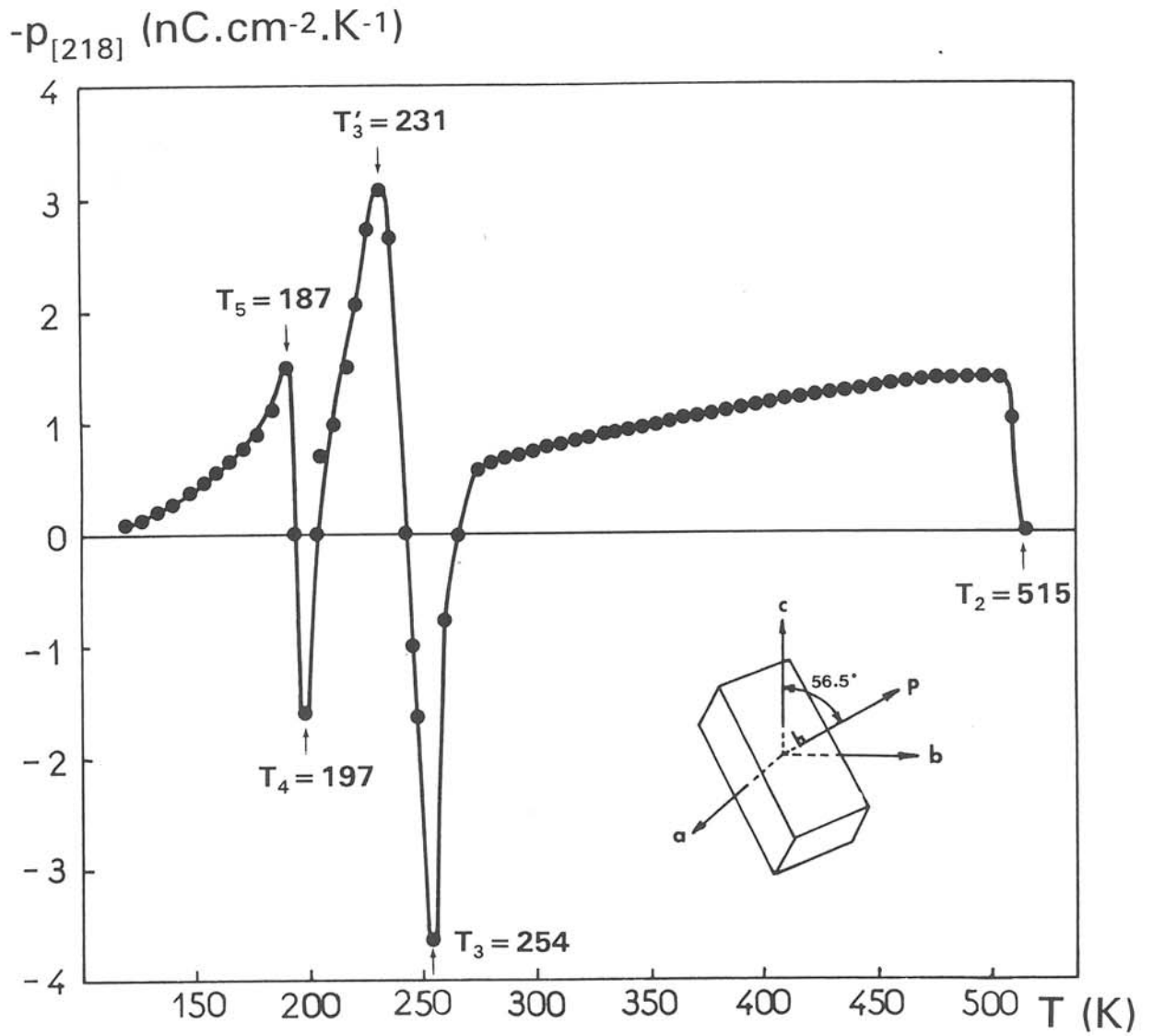


Fig.IV.8 Evolution thermique du coefficient pyroélectrique p , en chauffe, d'un cristal orienté suivant la direction [218].

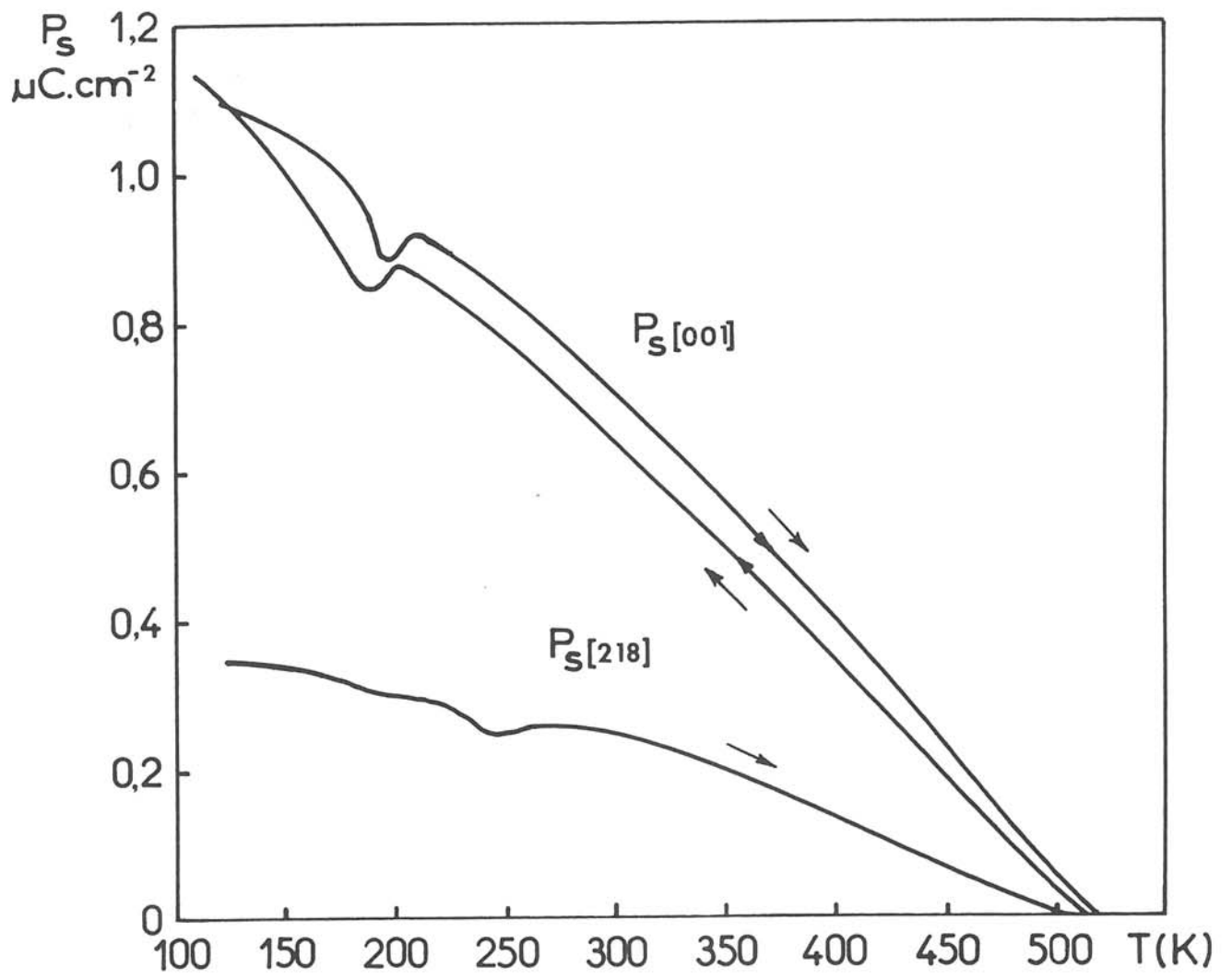


Fig.IV.9 Variation thermique de la polarisation spontanée P_s pour des cristaux parallèles aux plans (001) et (218) respectivement.

IV.7. MESURES DE PIEZOELECTRICITE

Les auteurs antérieurs sont parvenus à mesurer le coefficient d_{14} sur une plaquette cristalline mince orientée parallèlement au plan (10T0) à 300K [1] et entre 373 et 623K [3], la valeur obtenue est de 10^{-11}C.N^{-1} . Nous avons tenté de mettre en évidence un effet piézoélectrique sur une plaquette cristalline mince parallèle à (0001) par la méthode de résonance. La mesure a été réalisée grâce à des analyseurs d'impédance ou de gain-phase de modèles HP4194A ou HP8753A dans les gammes de fréquence 1.10^2 - 3.10^6Hz et 3.10^5 - 1.10^9Hz . Aucun signal de résonance n'a pu être détecté.

IV.8. MESURES OPTIQUES

Une plaquette cristalline de BaZnGeO_4 orientée suivant la direction [001] a permis de déterminer l'indice de réfraction $n_c = 1,85 \pm 0,05$. Cet échantillon observé en lumière polarisée parallèle entre 300 et 77K ne présente aucune biréfringence suivant l'axe c: il existe donc pour les propriétés optiques une axe de symétrie d'ordre infini suivant c, on peut en conclure que le matériau demeure hexagonal ou trigonal à basse température. Une observation en lumière polarisée convergente permet de déterminer le signe optique du matériau: celui ci est uniaxe négatif à 300K.

Les variations thermiques de la biréfringence ont été mesurées sur une plaquette cristalline inclinée par rapport à l'axe c et perpendiculaire à la direction [218] et de dimensions $1,3 \times 0,5 \times 0,07 \text{mm}^3$ entre 110 et 1300K. Un compensateur de type Berek a été utilisé avec une lumière filtrée correspondant à $\lambda = 543 \text{nm}$. Les résultats de mesures sont donnés à la figure IV.10. La biréfringence décroît avec la température dans tout le domaine thermique exploré. Quatre discontinuités sont visibles sur la courbe des variations thermiques de $\Delta n = n_c - n_o$. Les transitions à T_1 et T_5 présentent de larges hystérèses thermiques caractéristiques de transitions du premier ordre.

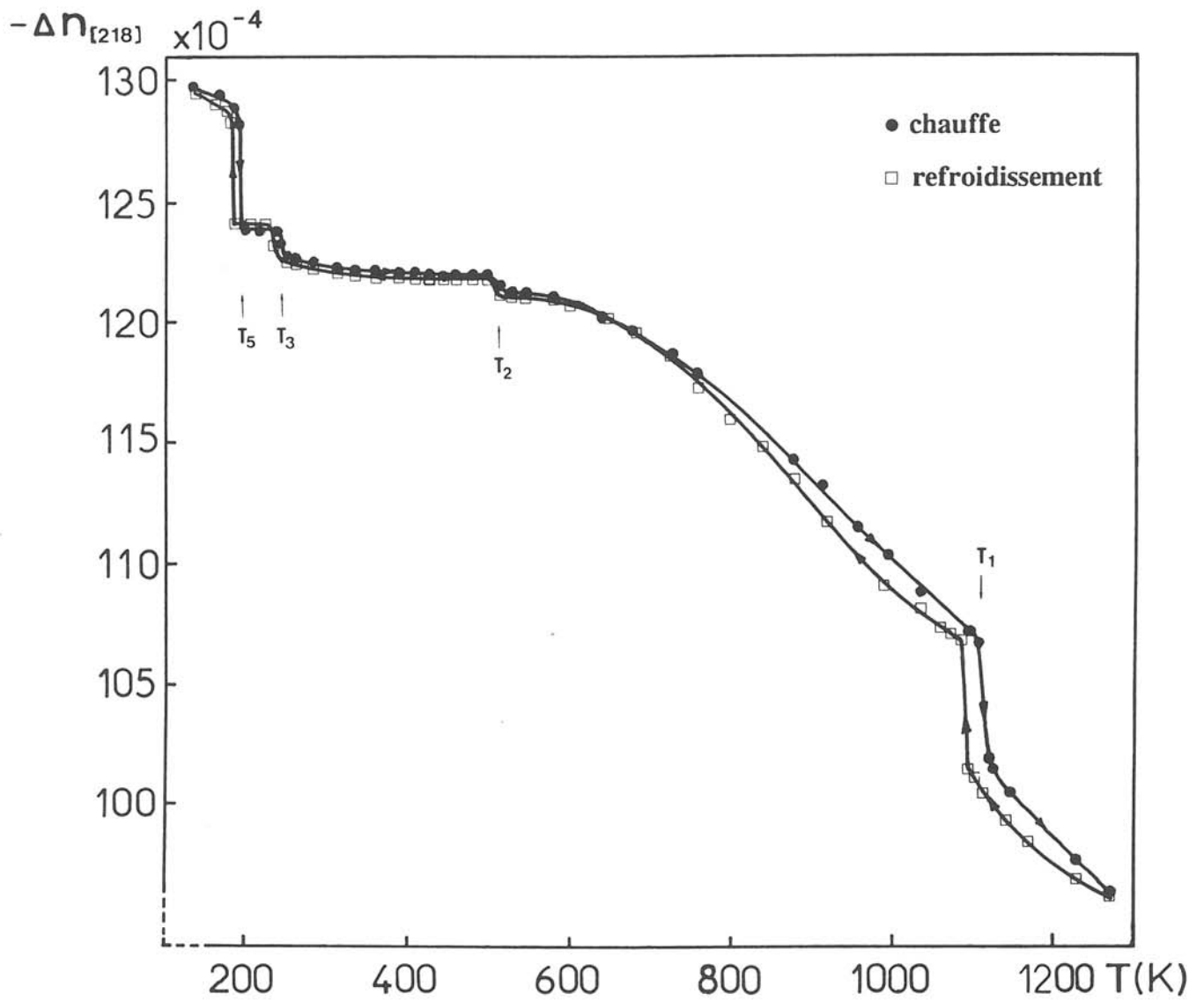


Fig.IV.10 Evolution thermique de la biréfringence Δn pour un cristal orienté parallèlement au plan (218).

IV.9. DISCUSSION

Certains auteurs annoncent que BaZnGeO_4 serait ferroélectrique dans un domaine étroit de température compris entre 226 et 243K, des cycles d'hystérésis polarisation/champ ayant été observés avec un champ appliqué voisin de 5kV.cm^{-1} perpendiculairement à l'axe c [4]. Le cristal pourrait être polarisé et présenter une polarisation rémanente P_r suivant l'axe a^* et de valeur maximum égale à $4,5.10^{-2}\mu\text{C.cm}^{-2}$. Cependant, nos mesures de polarisation en fonction du champ n'ont pu mettre en évidence des cycles d'hystérésis en appliquant des champs d'environ 10kV.cm^{-1} suivant les directions [001] ou [218] entre 150 et 300K. En outre, l'état de polarisation des cristaux ne peut être modifié dans ce domaine de température. Le matériau présente cependant une polarisation spontanée. La valeur de P_s à 300K mesurée suivant [001] est voisine de $0,7\mu\text{C.cm}^{-2}$. Une valeur approchée de la polarisation spontanée peut être calculée en assimilant les ions à des charges ponctuelles d'après la relation suivante [5]:

$$P_s = \frac{ec_H}{V} \sum_{i=1}^n m_i Q_i \Delta z_i \quad (\text{IV-1})$$

avec e =charge de l'électron, c_H paramètre de la structure moyenne correspondant à $\frac{1}{4}c$, V volume de la maille, m_i multiplicité de la position atomique, Q_i charge de l'ion i , Δz_i écart en cote z réduite entre la position de l'ion dans la phase ferroélectrique et dans la phase paraélectrique et n nombre d'ions dans l'unité asymétrique. Le détail du calcul est donné au tableau IV.1. La valeur calculée d'après les positions atomiques données par Iijima et al. [6] est de $3,5\mu\text{C.cm}^{-2}$. Cette valeur est 5 fois plus élevée que celle obtenue par mesure de dépolarisation thermique. La différence peut être expliquée par la présence de défauts dans le cristal mesuré, par le caractère approché du modèle de charges ponctuelles et par une certaine imprécision des données structurales.

Tableau IV.1 Déplacements atomiques dans BaZnGeO₄ à 300K
(en cotes z réduites)

Atomes	m_i	Q_i	$z_{\text{idéal}}$	$z_{\text{réel}}$	$\Delta z_i \cdot 10^4$	$m_i Q_i \Delta z_i$
Ba1	2	+2	1/4	1/4	0	0
Ba2	2	+2	1/4	0,2536	+36	+0,0144
Ba3	2	+2	1/4	0,2523	+23	+0,0092
Zn	6	+2	7/16	0,4587	+212	+0,2544
Ge	6	+4	9/16	0,5610	-15	-0,0360
O1	6	-2	1/2	0,488	-120	+0,1440
O2	6	-2	1/2	0,514	+140	-0,1680
O3	6	-2	1/2	0,514	+140	-0,1680
O4I*	2	-2	3/4	0,780	+300	-0,1200
O4II*	2	-2	3/4	0,755	+50	-0,0200
O4III*	2	-2	3/4	0,768	+180	-0,0720

*: Le taux d'occupation de ces positions est un tiers.

La structure de BaZnGeO_4 à 300K dérive de celle de BaAl_2O_4 par la substitution $2\text{Al}^{3+} \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + \text{Ge}^{4+}$, les ions zinc et germanium sont ordonnés dans le réseau. Les projections des plans $(10\bar{1}0)$ et (0001) de la structure moyenne sont données à la figure IV.11. La structure est constituée de feuillets de tétraèdres $[\text{ZnO}_4]$ et $[\text{GeO}_4]$ reliés par trois sommets; les feuillets sont reliés entre eux par les oxygènes communs. De larges tunnels se développent suivant c , ils sont occupés par des atomes de baryum en coordinence 9. Les déplacements atomiques par rapport à une phase prototype non polaire idéale sont représentés par des flèches sur la figure IV.12. Les déplacements des ions Zn^{2+} et Ge^{4+} sont de sens opposé mais ne se compensent pas exactement. Une situation similaire existe pour les oxygènes O_1 , O_2 , O_3 et O_4 . Ainsi, la polarisation totale de la maille n'est pas nulle ce qui explique l'effet pyroélectrique observé. L'établissement d'un modèle plus précis de la polarisation nécessiterait la connaissance exacte de la structure de la phase III dont le paramètre c est quatre fois plus grand que celui de la maille statistique utilisée ici.

Comme on l'a vu au chapitre III.1, Tanba et al. ont observé des cycles d'hystérésis en appliquant un champ électrique perpendiculaire au plan (100) de cristaux [4]. Ceci est probablement dû à une rotation de P_S autour de l'axe c , celle-ci se traduisant en projection suivant la direction du champ par un renversement de la composante de P_S (Fig.IV.13). La valeur obtenue par ces auteurs est de $0,045\mu\text{C.cm}^{-2}$ à 220K, valeur 18 fois inférieure à celle observée par nous mêmes pour P_S ($0,8\mu\text{C.cm}^{-2}$ à 220K). La valeur de l'angle de l'inclinaison de P_S par rapport à l'axe c peut être évaluée à 3° . Ce raisonnement confirme que l'axe polaire reste bien l'axe c comme le veut la symétrie hexagonale et que le comportement ferroélectrique inattendu observé par les auteurs antérieurs est dû à une composante du vecteur P_S .

La présence de domaines n'a pu être mise en évidence par observation au microscope polarisant. Des cycles de chauffe au dessus de T_2 suivis de

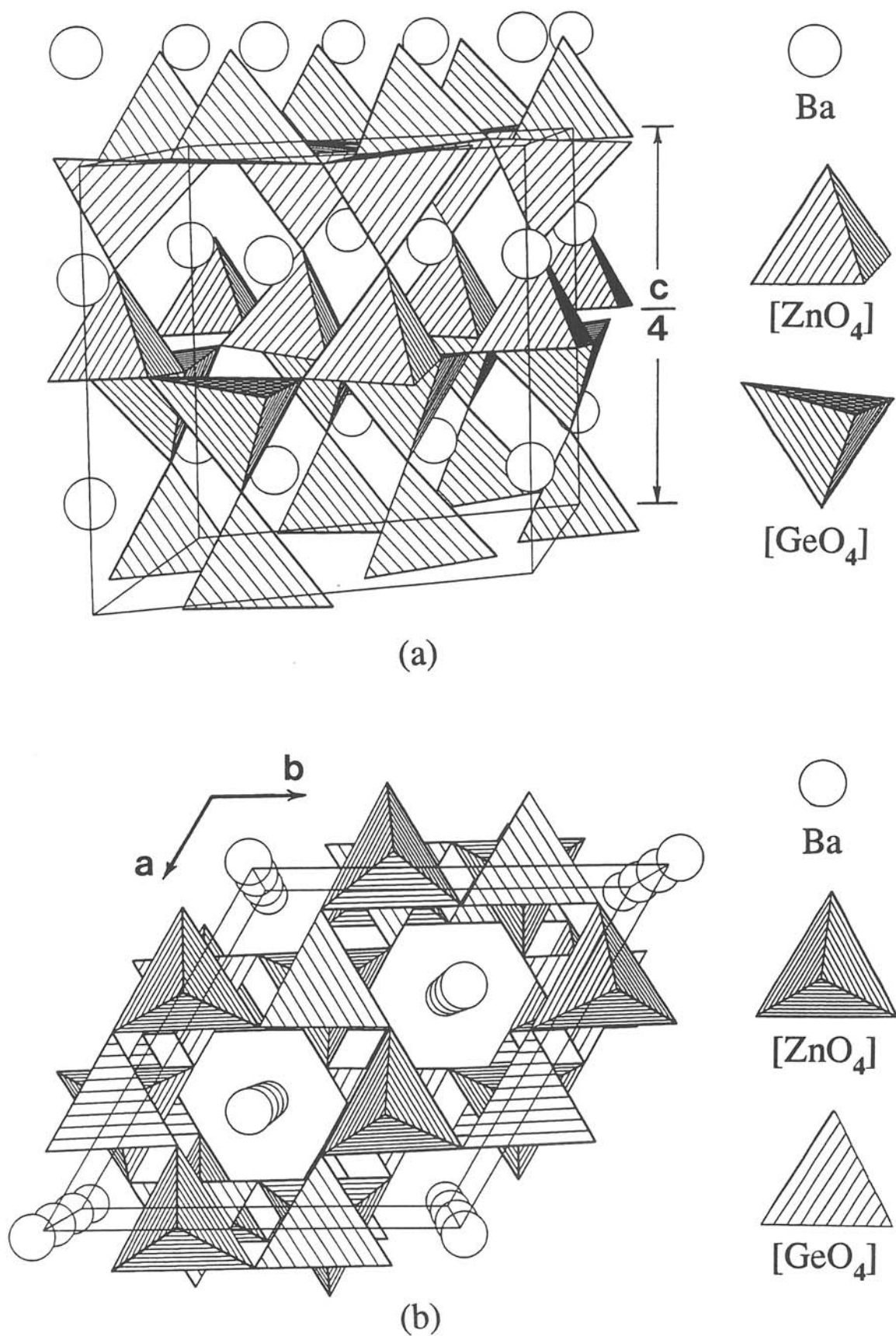


Fig.IV.11 Projections du réseau cristallin de BaZnGeO₄ à 300K:(a) sur le plan (10 $\bar{1}$ 0), (b) sur le plan (0001) suivant les données cristallographiques de la référence [6].

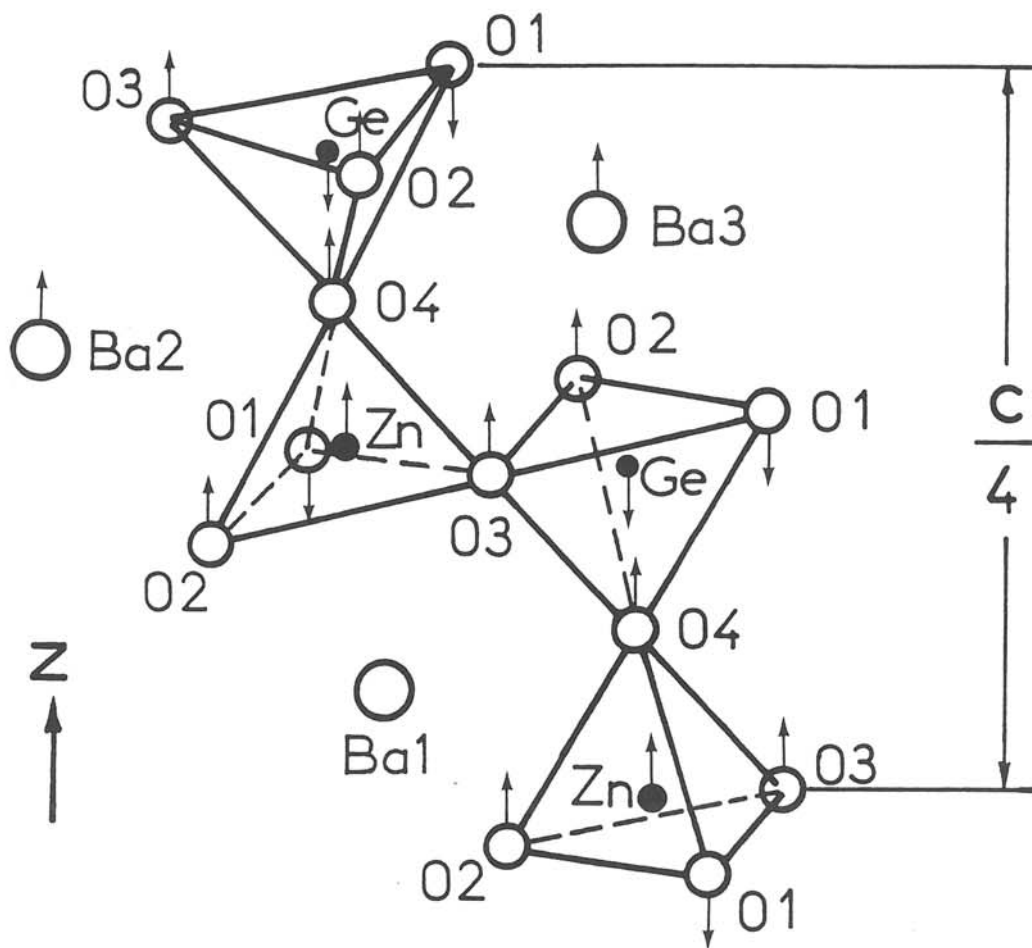


Fig.IV.12 Structure polaire de BaZnGeO_4 à 300K dessinée d'après les données du tableau IV.1 .

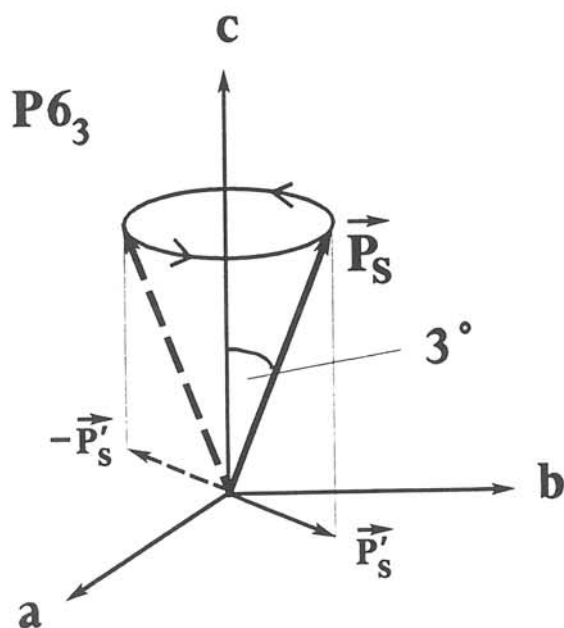


Fig.IV.13 Une rotation de P_s dans un pyroélectrique simulant un comportement ferroélectrique.

Tableau IV.2 Transitions de phase et propriétés physiques de BaZnGeO₄

Phase	I	II	III	III'	IV	V	VI
Paramètre a _H	a	$\sqrt{3} a$	$\sqrt{3} a$	$\sqrt{3} a$	$\sqrt{3} a$	$\sqrt{3} a$	-
Paramètre c _H	c	c	$\approx 4c$	4c	$\approx 4c$	4c	-
Groupe spatial	P6 ₃ 22	P6 ₃ 22	P6 ₃	P6 ₃	P6 ₃ ,P6 ₁ , P6 ₅ ,P3	P6 ₁ ,P6 ₅ ,P3 P3 ₁ ,P3 ₂ ,R3	-
Propriétés	-	piézo	pyro	"ferro"	pyro	pyro	pyro
Température de transition (K)	μ -ATD,DSC	T ₁ =1115	-	-	-	T ₄ =195	T ₅ =185
	Mesures diélectriques	T ₁ =1113	T ₂ =519	T ₃ =245	-	T ₄ =192	-
	Mesures optiques	T ₁ =1118	T ₂ =533	T ₃ =238	-	-	T ₅ =183
	Mesures pyro-électriques [218]	-	T ₂ =515	T ₃ =254	T ₃ '=231	T ₄ =197	T ₅ =187
	Mesures pyro-électriques [001]	-	T ₂ =511	-	-	T ₄ =201	T ₅ =188
	Moyennes	1115±10K	520±10K	245±5K	231±3K	197±3K	186±3K
Ordre de transition	1 ^{er}	2 nd	IC *	IC *	1 ^{er}	1 ^{er}	

*: Transition de phase commensurable-incommensurable

refroidissement ne modifient pas le spectre de thermocourant. Ceci laisse penser que les domaines éventuels ne jouent pas un rôle déterminant dans l'allure des courbes de signal pyroélectrique.

Le tableau IV.2 résume les données relatives aux transitions de phase observées à température croissante. La phase I existe au dessus de T_1 avec les plus petits paramètres a et c , elle est modifiée pour devenir la phase II avec les paramètres $\sqrt{3}a$ et c en-dessous de T_1 . La phase III apparaît en-dessous de T_2 , elle est incommensurable avec un paramètre c_H modulé autour de la valeur moyenne $4c$ ($c_H^* \approx 0,25c^*$). La transition à T_2 qui ne peut être détectée par mesures d'ATD semble être du second ordre [1]. Les phases II et III ont été annoncées avec une symétrie polaire $P6_3$ [6], mais l'effet pyroélectrique disparaît à T_2 (figures IV.7 et IV.8) et un effet piézoélectrique semble subsister au-dessus de cette température [3]. Ces remarques suggèrent que la phase II aurait pour symétrie le super groupe $P6_322$ plutôt que $P6_3$. La transition de phase à T_3' est difficile à observer, les auteurs antérieurs l'avaient détectée par une faible anomalie thermique de constante diélectrique suivant la direction a^* . Les mesures pyroélectriques réalisées suivant la direction $[218]$ font apparaître clairement cette transition de phase (figure IV.8). Les symétries des phases IV et V restent inconnues. Les mesures optiques ont montré que leur symétrie devait être hexagonale ou trigonale. Les relations de groupe à sous groupe permettent d'après les tables internationales de cristallographie [7] de proposer des groupes de symétrie possibles pour ces phases, ceux ci sont donnés au tableau IV.3.

IV.10. CONCLUSION

Les transitions de phase successives et les propriétés physiques des cristaux des différentes variétés de $BaZnGeO_4$ ont été étudiées par différentes techniques. Aucune anomalie n'est détectable sur les spectres de diffraction X de poudre entre 110 et 1300K. Deux anomalies T_4 et T_5 ont été détectées par DSC à basse température

tandis que la transition à T_1 est visible par ATD. L'effet thermique de la transition à T_5 dépend de la granulométrie du matériau. Sur monocristal, les transitions à T_1 , T_2 , T_3 et T_4 sont visibles par mesures diélectriques tandis que toutes les transitions en-dessous de T_1 sont mises en évidence par mesures pyroélectriques. Les variations thermiques de la biréfringence présentent des discontinuités correspondant aux transitions à T_1 , T_2 , T_3 et T_5 . Le matériau est pyroélectrique entre 100 et 520K. L'origine de la polarisation est due à l'existence de vecteurs de moments dipolaires opposés mais ne se compensant pas totalement. Le groupe spatial de la phase II est $P6_322$ tandis que celui de la phase IV pourrait être $P6_3$, $P6_1$, $P6_5$ ou $P3$. Celui de la phase V pourrait être $P6_1$, $P6_5$, $P3$, $P3_1$, $P3_2$ ou $R3$.

REFERENCE DU CHAPITRE IV

- [1] H.TAKEI, S.TSUNKAWA et M.MAEDA, J.Mater.Sci.,**15**,2612(1980).
- [2] A.HAMANO, T.ATAKE et Y.SAITO, Appl.Phys.,**A49**,91(1989).
- [3] S.TSUNEKAWA et H.TAKEI, Jpn.J.Appl.Phys.,**20**,657(1981).
- [4] N.TANBA, M.WADA et Y.ISHIBASHI, J.Phys.Soc.Japan,**54**,4783(1985).
- [5] S.C.ABRAHAMS, Mat.Res.Bull.,**13**,1253(1978).
- [6] K.IIJIMA et F.MARUMO, Acta cryst.,**B38**,1112(1982).
- [7] International Tables for Crystallography, Volume A, Space-Group Symmetry, Theo Hahn Dordrecht Holland (1989).
- [8] F.HERLACH, Helv.Phys.Acta,**34**,305(1961).

CHAPITRE V
ELABORATION ET CARACTERISATION DU
COMPOSE BaAl_2O_4 ET DE LA PHASE
NON-STOECHIOMETRIQUE DERIVEE

V.1. ETAT DES CONNAISSANCES

Des matériaux "ferroélectriques non-classiques" 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 de signe sans qu'il y ait transition de phase. Divers modèles ont été proposés pour expliquer les propriétés inhabituelles de ces matériaux: modèle des ferriélectriques [5-7] ou des "ferroélectriques faibles" [3] .

Des cristaux de composition voisine de $\text{Ba}_{0,98}(\text{Al}_{0,999}\text{Cu}_{0,001})_2\text{O}_{4-\delta}$ ont été annoncés dernièrement comme ferroélectriques avec $T_C=403\text{K}$ [8,9]; la valeur de la constante diélectrique ϵ_{r33}' 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. De plus la composition annoncée pour ces cristaux laisse présumer l'existence de phases non stoechiométriques dérivées de BaAl_2O_4 .

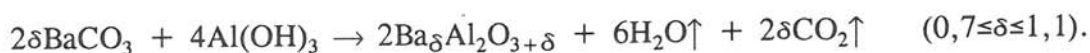
Notre travail concerne tout d'abord l'élaboration de céramiques et de cristaux de BaAl_2O_4 et des compositions non-stoechiométriques dérivées. Ils seront étudiés par diffraction X, mesures diélectriques, pyroélectriques et de densité. Une étude optique inédite (biréfringence) réalisée sur des monocristaux est également 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 $BaAl_2O_4$ et une hypothèse structurale relative à la phase non-stoechiométrique dérivée sont proposés.

V.2. PREPARATION DES MATERIAUX

V.2.1. Elaboration des céramiques

Il est difficile de densifier les céramiques de $BaAl_2O_4$ ou des composés dérivés en raison de leur caractère très réfractaire ($T_f \approx 1820^\circ C$ [10]). L'élaboration de la poudre de départ était effectuée à partir de $BaCO_3$ (Merck 99%) et $Al(OH)_3$ (Prolabo 99%), à $1300^\circ C$ à l'air au cours d'un traitement de 30h:



Après contrôle de la pureté par diffraction X la poudre est rebroyée et comprimée uniaxialement sous une pression de 400MPa sous la forme de pastilles (8mm de diamètre et 1mm d'épaisseur). Celles-ci sont calcinées dans un four à résistance pendant 1h à $1400^\circ C$ à l'air puis frittées 10 min sous vide grâce à un four haute fréquence à des températures comprises entre 1600 et $1750 \pm 50^\circ C$. Enfin, les pastilles sont recuites à $1400^\circ C$ pendant 1h à l'air puis refroidies à $20^\circ C$ avec une vitesse de $200^\circ C.h^{-1}$ en vue d'éliminer les contraintes possibles. Les céramiques ainsi obtenues possèdent alors une compacité voisine de 0,90. La perte de masse totale après traitement thermique n'excède pas celle de l'eau et du CO_2 prévue par la réaction de formation.

V.2.2. Croissance des cristaux

Des cristaux de composition proche de $BaAl_2O_4$ ont été obtenus comme sous-produit du mélange réactionnel $Y_2O_3-BaO-CuO$ traité dans un creuset d'alumine. Le mélange des produits de départ est porté à $985^\circ C$ pendant 12h. Après fusion le produit de réaction est refroidi à la vitesse de $1^\circ C.h^{-1}$ jusqu'à $920^\circ C$, puis de $50^\circ C.h^{-1}$ jusqu'à l'ambiante. Les cristaux de composition $BaAl_2O_4$ se présentent sous

la forme de plaquettes transparentes de dimensions maximum $0,5 \times 0,4 \times 0,05 \text{ mm}^3$. Une analyse des cristaux réalisée à l'aide d'une microsonde électronique de type Camebax donne une composition très voisine de $\text{Ba}_{0,98}(\text{AlCu}_{0,01})_2\text{O}_{3,99}$ ($\text{Cu}=0,34 \text{ at. } \%$, $\text{Y} < 0,001 \text{ at. } \%$).

V.3. CARACTERISATION DES MATERIAUX

V.3.1. Etude radiocristallographique sur poudre

Les diffractogrammes de rayons X sont enregistrés en température sur des poudres obtenues par broyage de céramiques. La mesure des intensités est réalisée pas-à-pas avec un temps de comptage de 12s pour un pas de $0,02^\circ$ en 2θ . La figure V.1 donne les spectres de diffraction X du composé BaAl_2O_4 à 300K et à 420K; ils peuvent être indexés dans le système hexagonal. Les paramètres affinés sont: $a_{\text{H}}=10,449(1)\text{Å}$ et $c_{\text{H}}=8,793(1)\text{Å}$ à 300K et $a_{\text{H}}=10,453(2)\text{Å}$ et $c_{\text{H}}=8,803(1)\text{Å}$ à 420K. Seules de très légères différences d'intensité permettent de distinguer les deux spectres.

Les spectres de diffraction X de composition $\text{Ba}_\delta\text{Al}_2\text{O}_{3+\delta}$ avec $\delta=0,8$ (44,4%BaO) et 1,0 (50,0%BaO) sont reportés à la figure V.2. Tous les diffractogrammes peuvent être indexés dans le système hexagonal avec des paramètres proches de ceux de BaAl_2O_4 . La figure V.3 donne les variations des paramètres en fonction de la composition pour une teneur molaire en BaO variant de 44,4 à 50%. Les paramètres et le volume de maille augmentent quand la teneur en BaO% décroît; le rapport $c_{\text{H}}/a_{\text{H}}$ reste cependant constant. Il faut noter que les diffractogrammes correspondent à la phase ferroélectrique pour des teneurs en BaO excédant 48,5% puis à la phase paraélectrique pour des teneurs plus faibles, car T_{C} diminue avec le taux de BaO (voir Fig.V.6). L'absence de phase secondaire dans les diffractogrammes des composés contenant entre 44,4 et 50% en moles de BaO est en accord avec l'existence d'une solution solide non-stoechiométrique. Le système est biphasé si la fraction

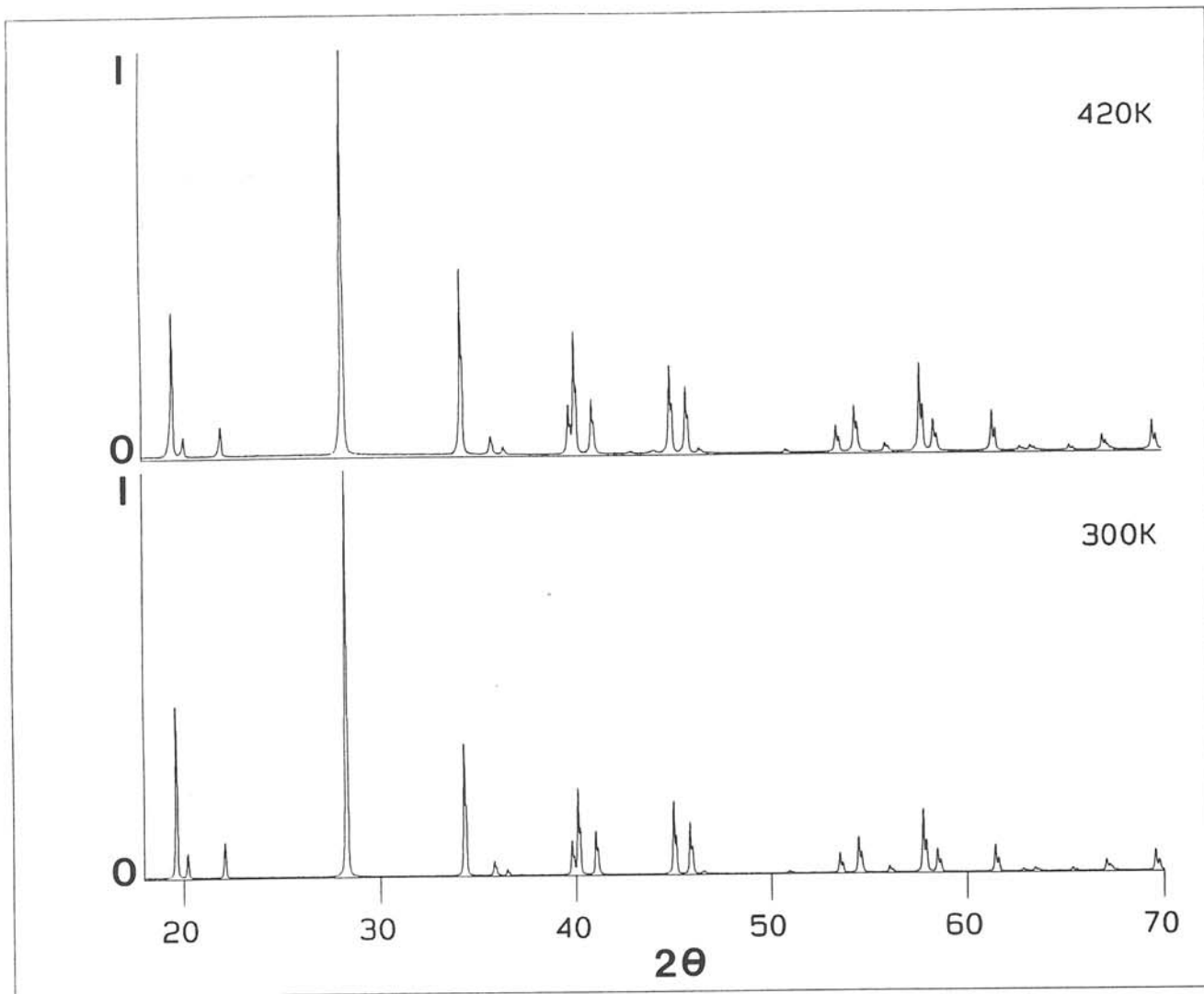


Fig.V.1 Spectres de diffraction X à 300 et 420K pour des poudres BaAl₂O₄.

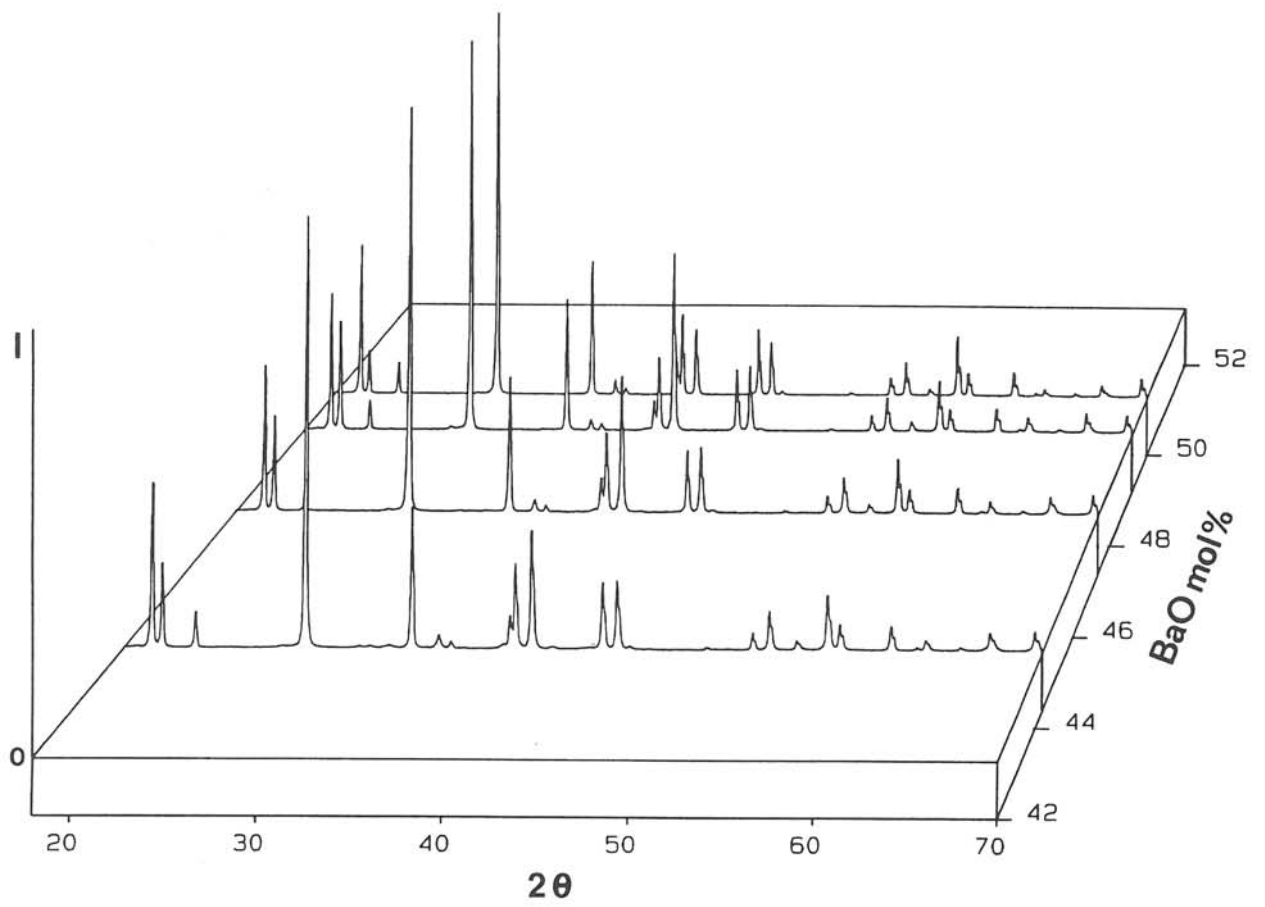


Fig.V.2 Diffractogrammes de rayons X pour des poudres $Ba_{\delta}Al_2O_{3+\delta}$ en fonction de la teneur molaire en BaO de 44,4($\delta=0,8$) à 50%($\delta=1,0$).

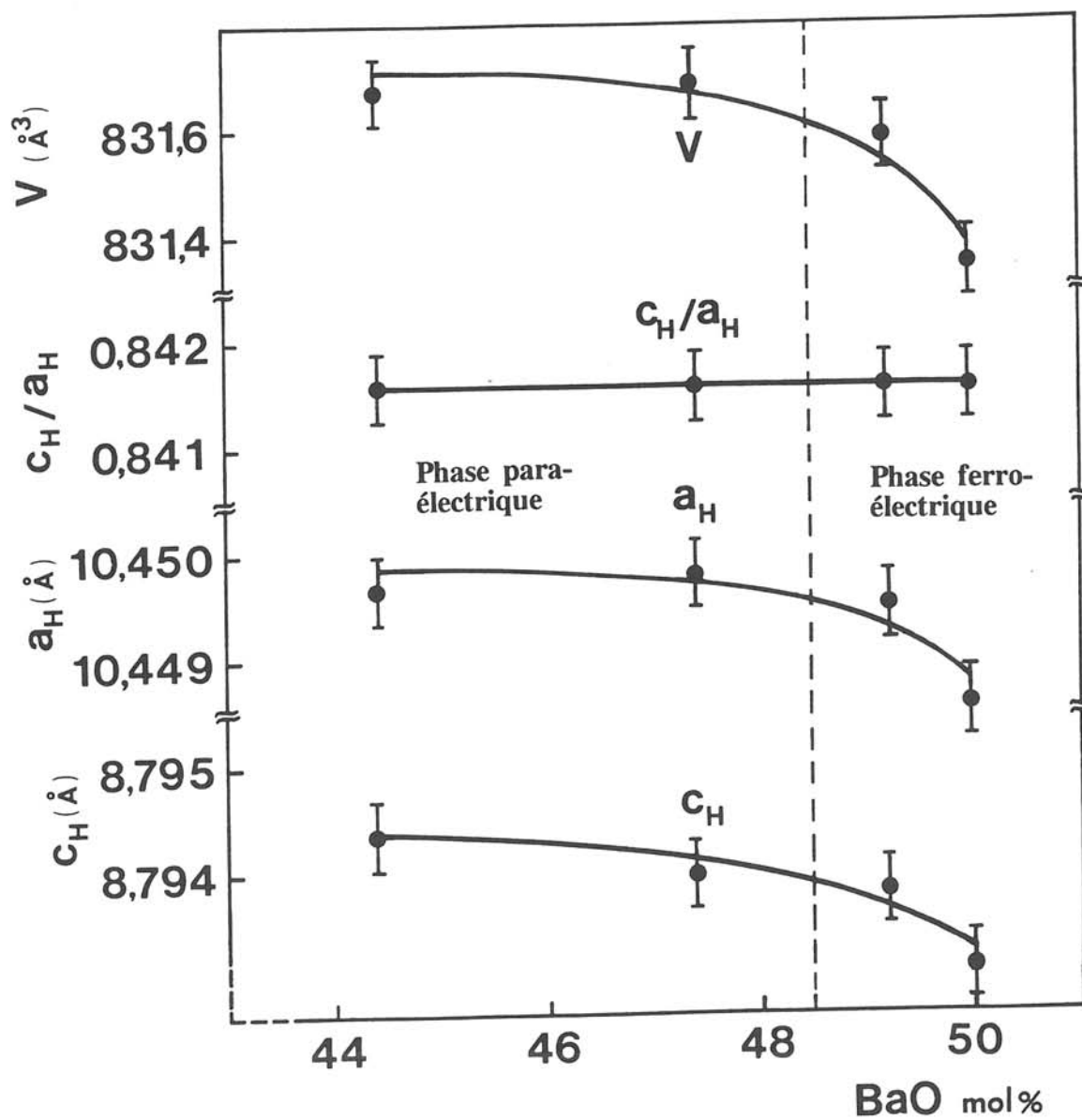


Fig.V.3 Variations des paramètres a_H et c_H , du rapport c_H/a_H et du volume de la maille de composés de $Ba_8Al_2O_{3+\delta}$ en fonction de la teneur molaire en BaO.

molaire δ de BaO est inférieure à 0,8 (il apparaît alors la phase $\text{BaAl}_{12}\text{O}_{19}$) ou supérieure à 1 (il apparaît la phase $\text{Ba}_3\text{Al}_2\text{O}_6$).

Les expériences de diffraction X réalisées sur BaAl_2O_4 par Zhurov [9] puis nous-mêmes ne laissent apparaître aucun changement de volume élémentaire à $T=T_C$. Les résultats analogues ont été obtenus pour les composés non-stoechiométriques dérivés.

V.3.2. Etude par diffraction X sur monocristal

Des expériences de diffraction X effectuées sur un cristal de dimensions $0,3 \times 0,2 \times 0,04 \text{ mm}^3$ ont été réalisées à 300K à l'aide d'une chambre à précession. Les diagrammes obtenus montrent que la symétrie est hexagonale avec les paramètres $a_H = 10,32(5) \text{ \AA}$ et $c_H = 8,72(5) \text{ \AA}$.

V.3.3. Analyse par μ -ATD et microcalorimétrie

Les analyses sont réalisées sur des poudres du composé BaAl_2O_4 par microcalorimétrie entre 180 et 300K avec une vitesse de chauffe voisine de $2 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ et par micro-ATD de 300 à 1270K avec une vitesse d'environ $5 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$. Aucun accident thermique n'est détecté dans tout le domaine de température de 180 à 1270K.

V.3.4. Mesures diélectriques

Les variations thermiques de la constante diélectrique ϵ_r' et des pertes diélectriques $\text{tg} \delta$ ont été déterminées sur des céramiques munies d'électrodes d'or déposées sur des faces circulaires parallèles des pastilles utilisées, dans la gamme de fréquences de 20 à $3 \cdot 10^5 \text{ Hz}$ en utilisant un analyseur de type Wayne-Kerr (modèle 6425). Les mesures sont effectuées à des températures comprises entre 80 et 600K sous un vide de 10^{-2} torr . La figure V.4 donne les résultats obtenus pour des céramiques de composition BaAl_2O_4 , un maximum de ϵ_r' associé à une décroissance de

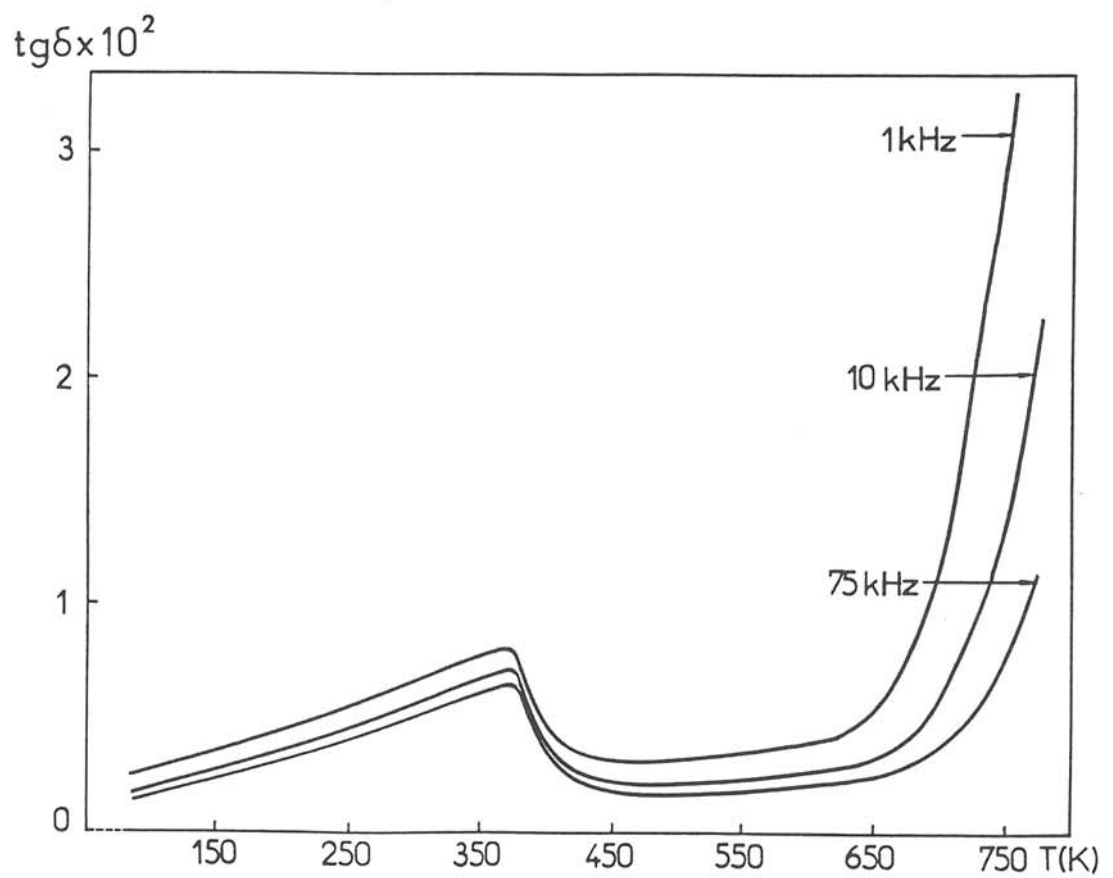
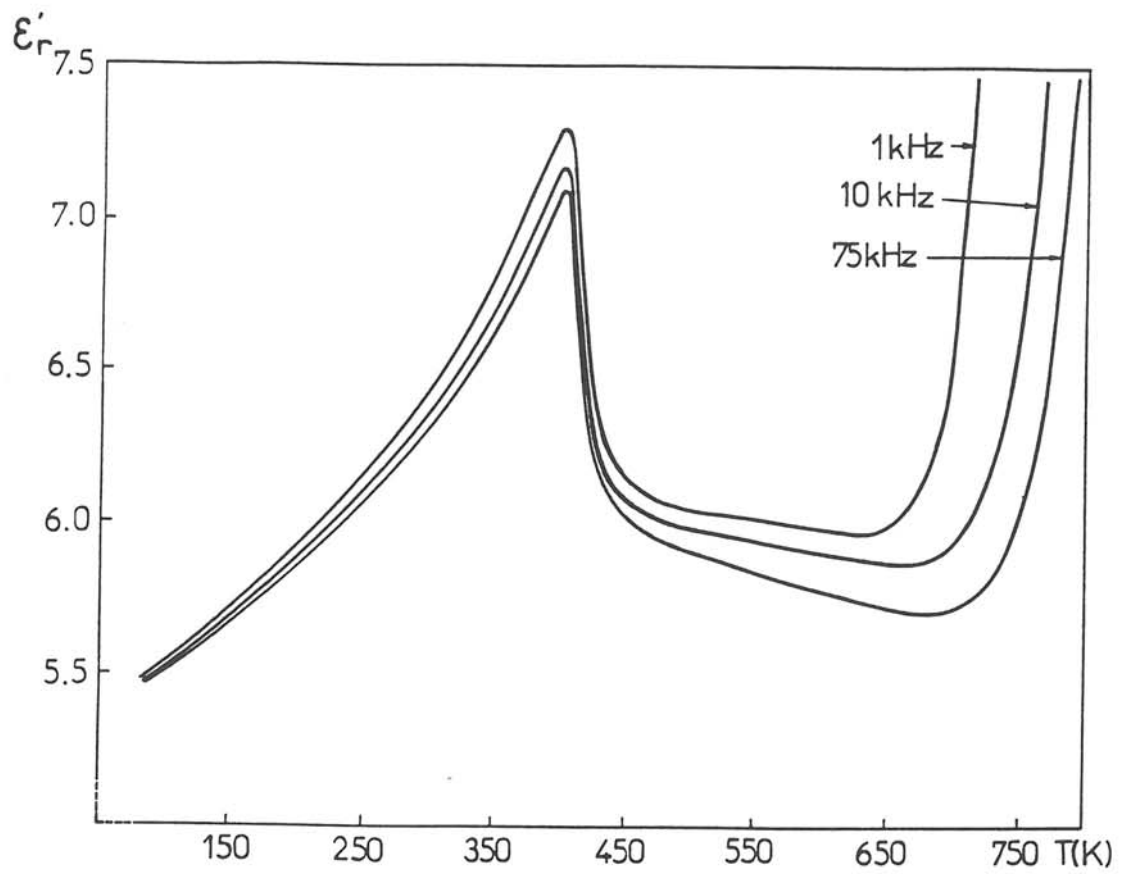


Fig.V.4 Variations thermiques de ϵ'_r et $\text{tg}\delta$ pour une céramique de BaAl_2O_4 , aux fréquences 1, 10 et 75kHz.

$\text{tg}\delta$ sont mis en évidence à $396\pm 2\text{K}$. 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 dernier 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.

L'évolution thermique de la permittivité ϵ_r' et de $\text{tg}\delta$ pour une céramique de composition $\text{Ba}_{0,90}\text{Al}_{2,10}\text{O}_{4,05}$ est présentée à la figure V.5. Un maximum de faible intensité de ϵ_r' accompagné d'une chute de $\text{tg}\delta$ est visible à $T_C=280\text{K}$. La valeur de $\epsilon_{r\text{max}}'$ n'atteint que 11, le comportement en température des propriétés diélectriques de cet échantillon est voisin de celui de BaAl_2O_4 . La variation de T_C en fonction de la concentration en BaO% est présentée à la figure V.6. Le fait que T_C diminue de façon monotone quand le taux de BaO décroît est en bon accord avec l'existence d'une phase non-stoechiométrique.

V.3.5. 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 $T_C+30\text{K}$ et $T_C-100\text{K}$; il varie de 4 à $11\text{kV}\cdot\text{cm}^{-1}$. Elles sont ensuite court-circuitées à $T_C-100\text{K}$ pendant 10h afin d'éliminer les charges d'espace. Les mesures de thermocourant ont été réalisées lors d'un réchauffement à la vitesse de $6\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$. La variation thermique du coefficient pyroélectrique p calculée à partir du courant pour BaAl_2O_4 est reportée à la figure V.7. Les céramiques de BaAl_2O_4 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 $p(T)$; celle-ci est présentée à la figure V.8. On peut remarquer que pour des températures

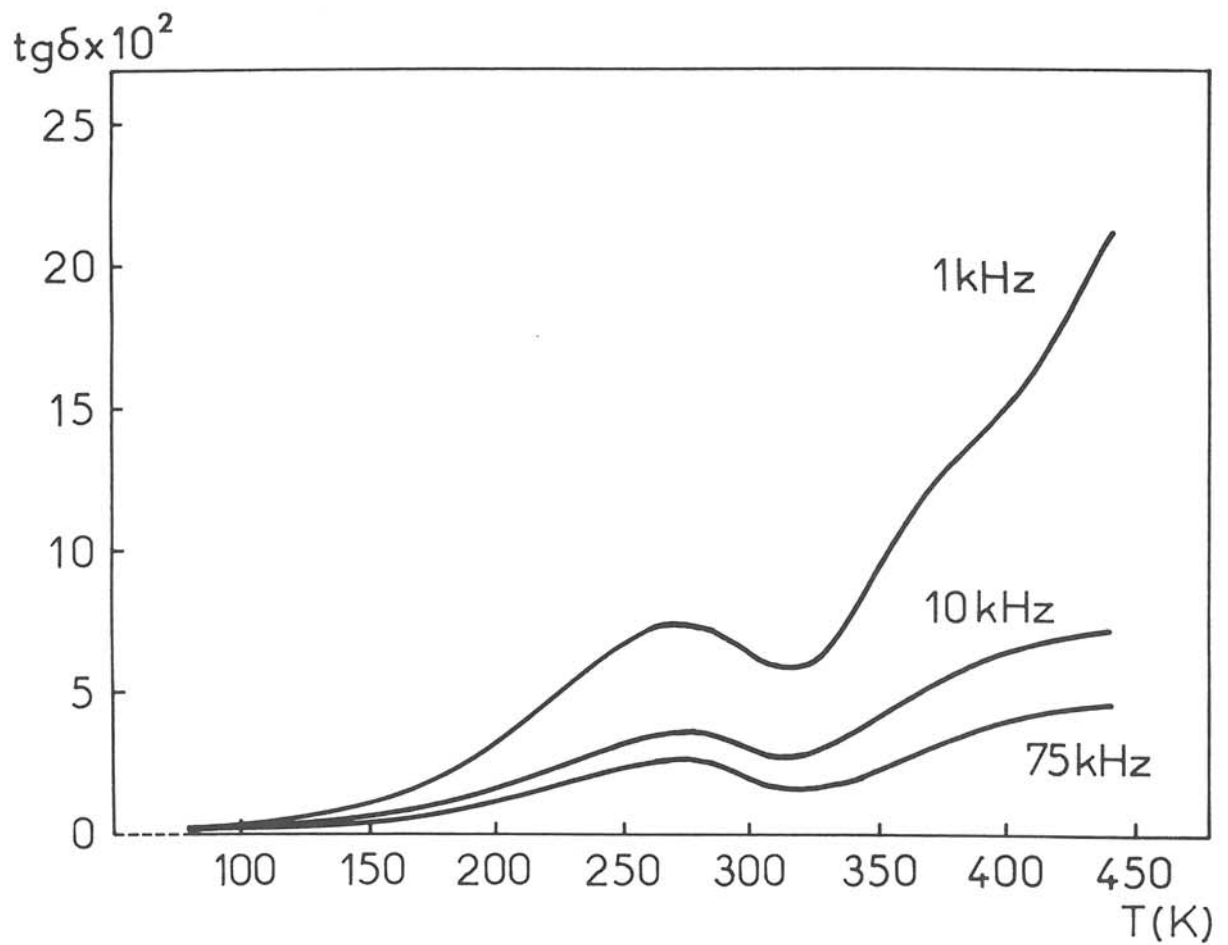
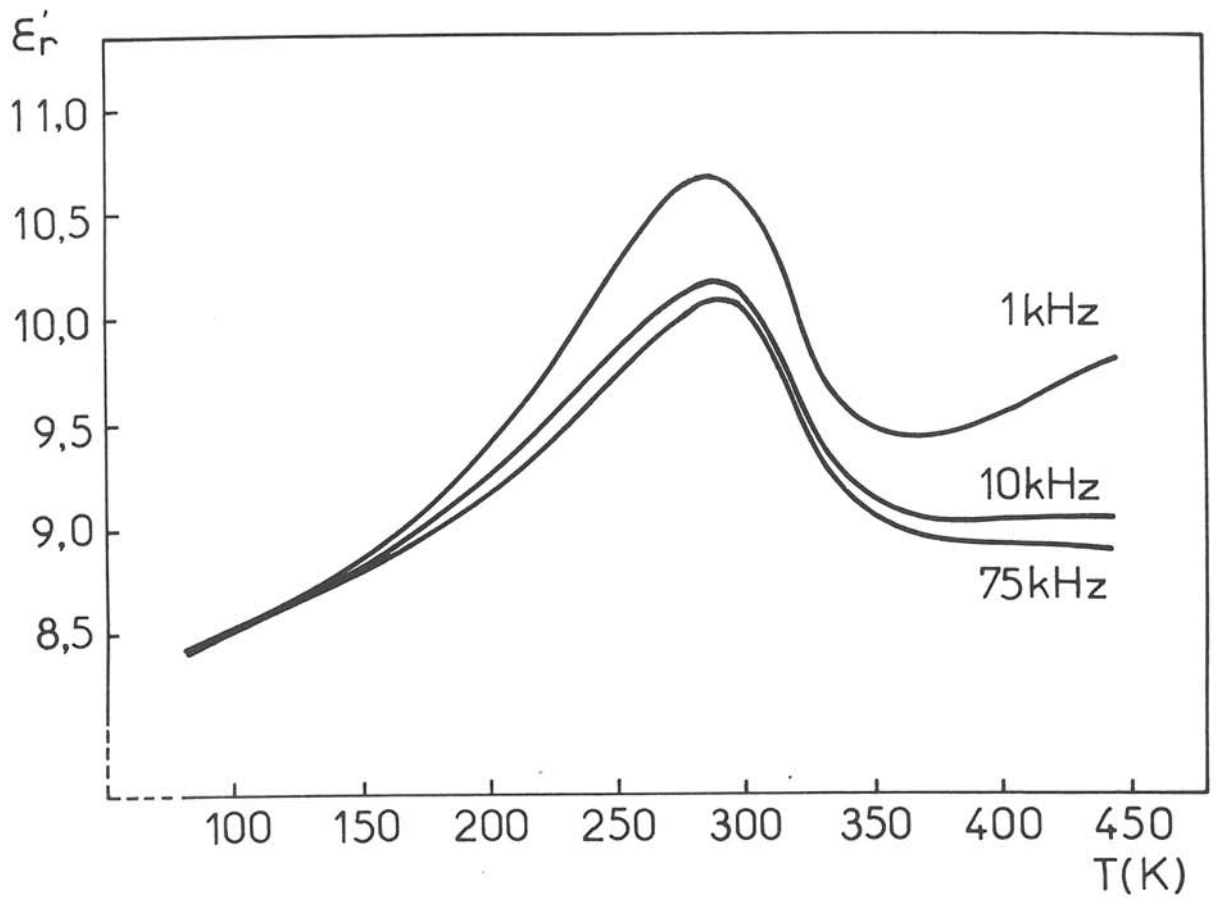


Fig.V.5 Variations thermiques de ϵ'_r et $\text{tg}\delta$ pour une céramique de $\text{Ba}_{0.90}\text{Al}_{2.10}\text{O}_{4.05}$, aux fréquences 1, 10 et 75kHz.

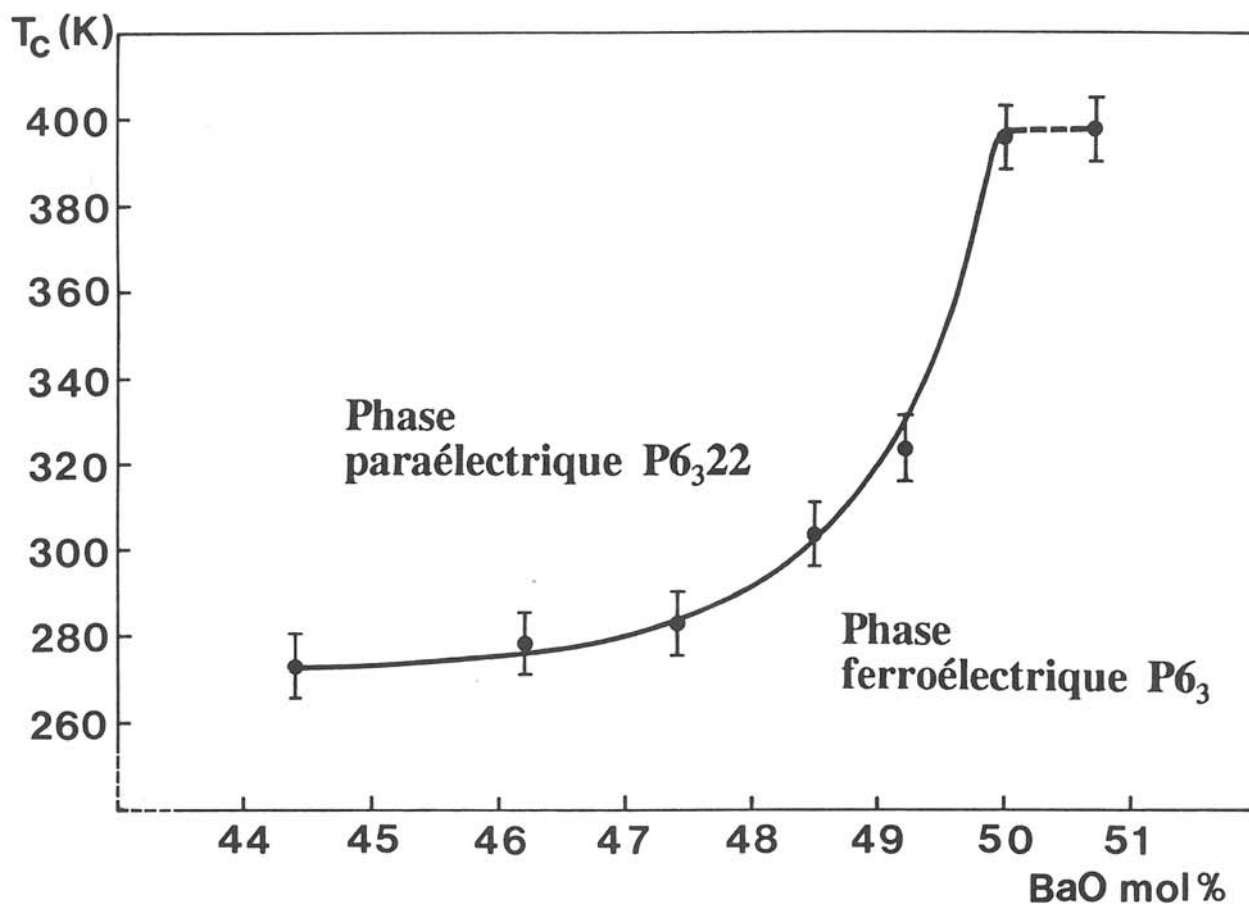


Fig.V.6 Variation de T_C en fonction de la concentration en BaO pour des céramiques de $Ba_\delta Al_2 O_{3+\delta}$ ($0,8 \leq \delta \leq 1,1$).

décroissantes P_S apparaît à $T=T_C$, augmente jusqu'à un maximum situé vers 200K puis décroît. Ce comportement inhabituel avait déjà été observé pour des cristaux de composition analogue [8,9]. La valeur maximum de P_S , pour des céramiques, correspond à 56% de celle du cristal donnée par les auteurs antérieurs [8]. La figure V.8 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.

Les figures V.9 et V.10 représentent les variations thermiques de p et de P_S respectivement pour une céramique de composition $Ba_{0,97}Al_{2,03}O_{4,02}$. Comme dans le cas de $BaAl_2O_4$ le sens du vecteur de P_S dans la céramique peut être renversé par application d'un champ électrique; P_S disparaît à T_C : ceci démontre le caractère ferroélectrique de la phase non-stoechiométrique.

p s'annule vers 180K ce qui correspond à un maximum de P_S . Un comportement similaire a été observé pour $BaAl_2O_4$ pur sous forme de céramique ou de cristal (figure V.8). La température du maximum de P_S décroît de 200K pour $BaAl_2O_4$ à 180K pour $Ba_{0,97}Al_{2,03}O_{4,02}$.

V.3.6. Mesures optiques (biréfringence)

Des mesures optiques sont réalisées à l'aide d'un microscope Leitz-Ortholux (II Pol) soit à 300K soit à température variable sous courant d'azote sec à l'aide d'une platine chauffante. Les déterminations du signe optique et de l'indice de réfraction sont effectuées sur une plaquette cristalline parallèle au plan (001). A 300K 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 $\Delta n=n_e-n_o$ a été suivie pour la première fois de 300 à 600K sur un cristal de dimensions $0,8\times 0,7\times 0,03\text{mm}^3$ orienté suivant un plan différent de (001) (figure V.11). Une discontinuité apparaît pour Δn vers 380K, confirmant l'existence d'une transition à T_C . Nous n'avons pas observé de domaines ferroélectriques en-dessous de T_C .

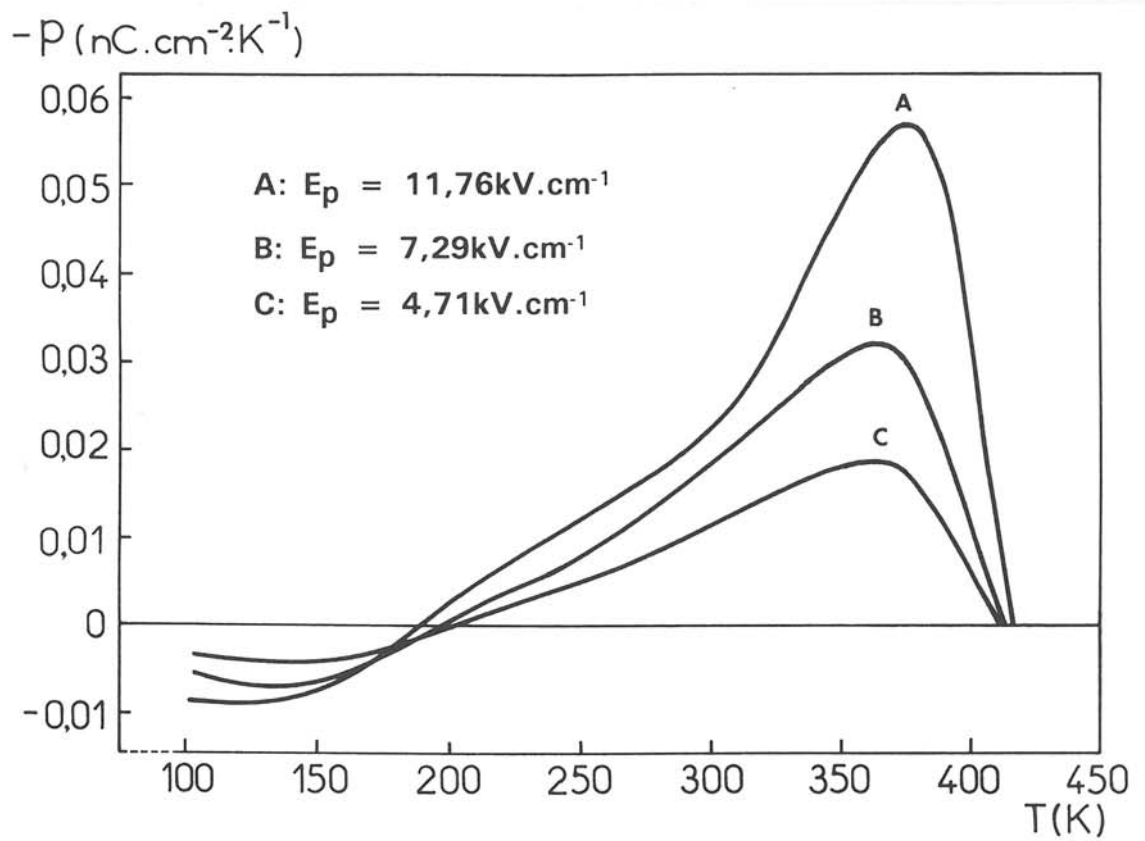


Fig.V.7 Evolution thermique du coefficient pyroélectrique p de céramiques BaAl_2O_4 polarisées sous des champs E_p différents.

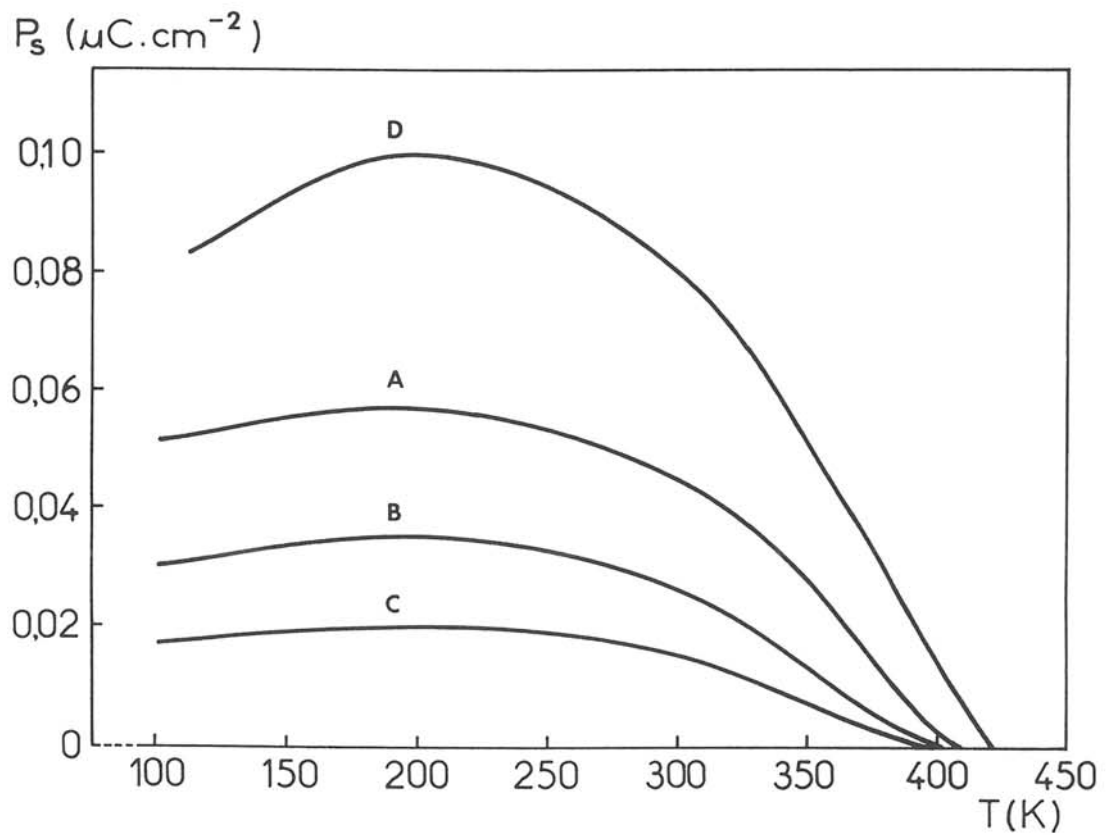


Fig.V.8 Variation thermique de la polarisation spontanée P_s de céramiques BaAl_2O_4 . (courbes A, B et C calculées par intégration de celles de $p(T)$ A, B et C indiquées à la figure V.7). La courbe D correspond à un cristal de $\text{Ba}_{0,98}(\text{Al}_{0,99}\text{Cu}_{0,001})_2\text{O}_{4-\delta}$ [8].

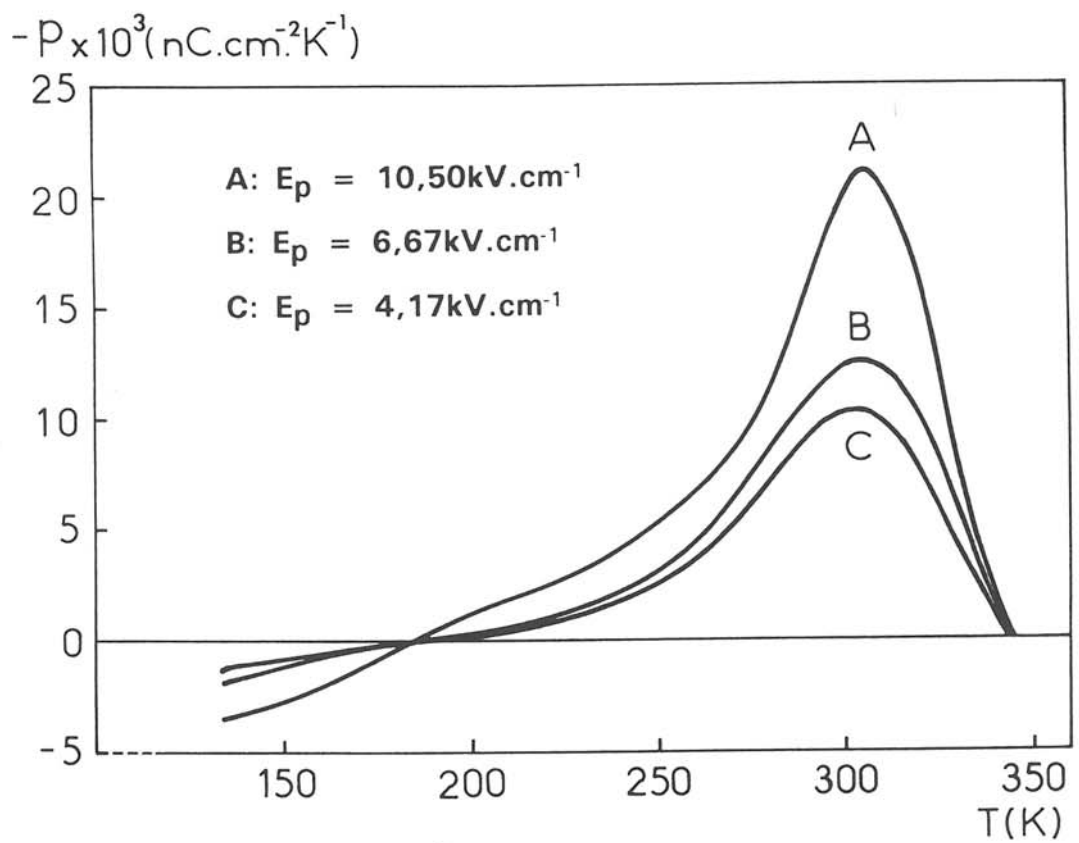


Fig.V.9 Evolution thermique du coefficient pyroélectrique p de céramiques $\text{Ba}_{0,97}\text{Al}_{2,03}\text{O}_{4,02}$ polarisées sous les champs E_p indiqués.

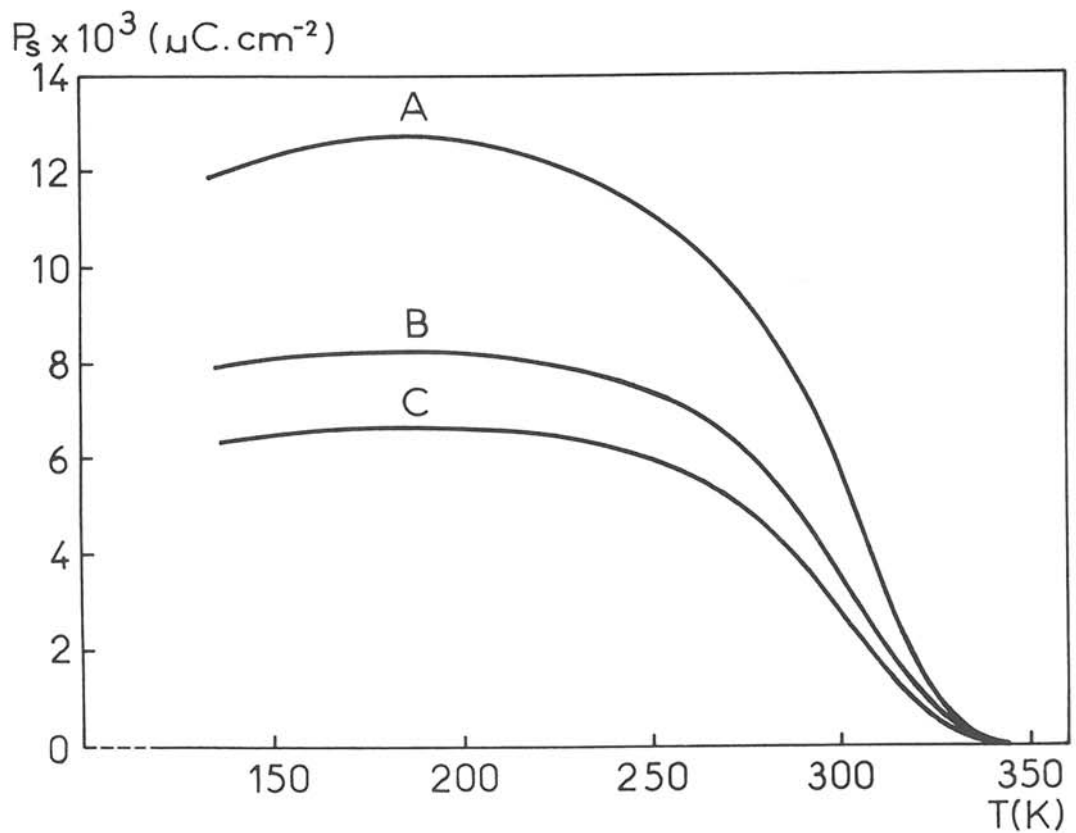


Fig.V.10 Variation thermique de P_s de céramiques $\text{Ba}_{0,97}\text{Al}_{2,03}\text{O}_{4,02}$ (courbes A, B et C calculées par intégration de celles de $p(T)$ A, B et C indiquées à la figure V.9).

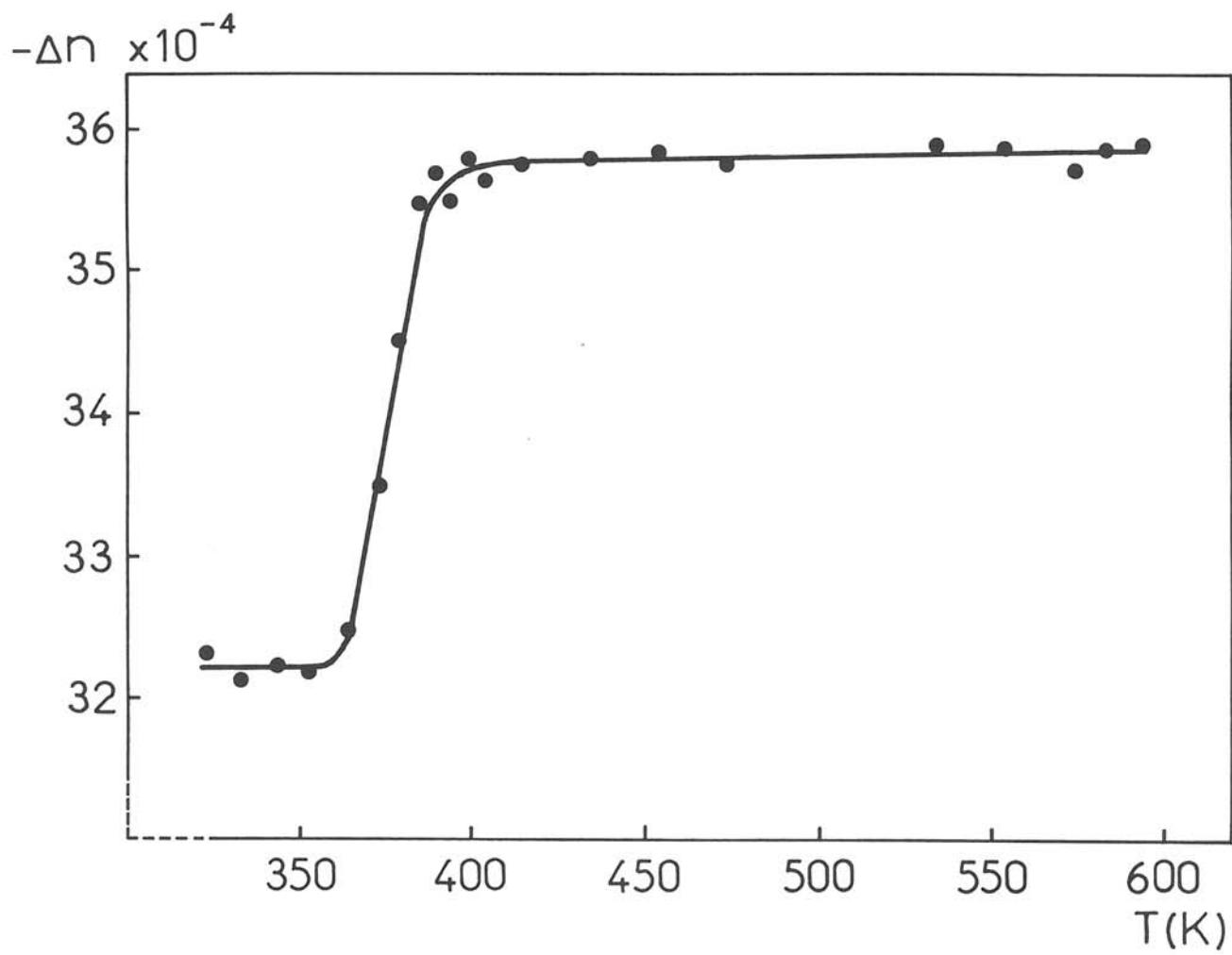


Fig.V.11 Evolution thermique de la biréfringence Δn d'un cristal de BaAl_2O_4 .

V.3.7. Mesures de densité

Les densités des poudres de $BaAl_2O_4$ et des compositions non-stoechiométriques dérivées $Ba_\delta Al_2 O_{3+\delta}$ ($0,8 \leq \delta < 1,0$) sont mesurées grâce à une méthode de poussée hydrostatique en utilisant du bromobenzène [11]. La figure V.12 montre que les densités expérimentales $d_{obs.}$ décroissent de manière monotone quand le taux de BaO diminue.

V.4. DISCUSSION

a) Affinement de la structure par la méthode de Rietveld

La structure cristalline de $BaAl_2O_4$ a été déterminée par Hörkner et al. [12]. Le facteur de confiance R donné par ces auteurs 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 disposions. Il était indispensable pour la suite de ce travail de préciser le modèle structural proposé antérieurement. 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 à priori de s'affranchir des problèmes de macles [13]. Un enregistrement des réflexions dans le domaine $10 < 2\theta < 120^\circ$ avec un pas de $0,02^\circ$ et une durée de comptage de 45s 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: $B(Ba) = B(Al) = 0,5 \text{ \AA}^2$ et $B(O) = 1 \text{ \AA}^2$. Un affinement conduit à des valeurs comprises entre 0,3 et 1,5 Å. 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 V.1, les écart-types sont indiqués entre parenthèses. Les distances et angles interatomiques sont résumés au tableau V.2. La

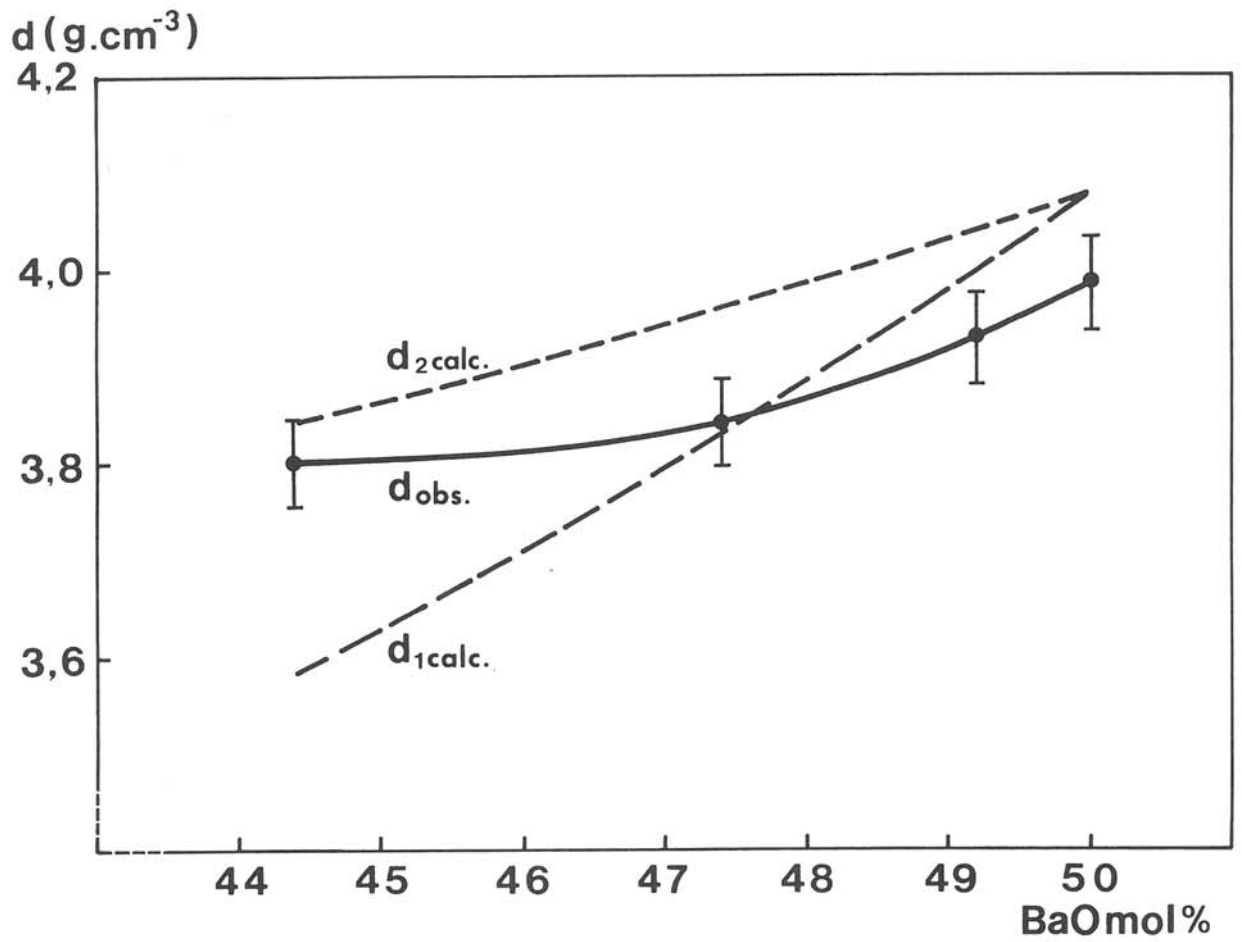


Fig.V.12 Variations de la densité expérimentale d_{obs} , et des densités théoriques $d_{1\text{calc}}$ et $d_{2\text{calc}}$, calculées à partir des modèles n°1 et n°2 (voir ch.V. 4.d)) en fonction de la teneur molaire en BaO.

figure V.13 permet de comparer le diffractogramme réel avec celui calculé pour le composé de BaAl_2O_4 à 300K, ceux-ci sont en bon accord.

Tableau V.1 Positions atomiques calculées dans la phase P6_3 ferroélectrique et relation avec le modèle paraélectrique de symétrie P6_322 pour BaAl_2O_4

Atome	P6_3				P6_322			
	site	x	y	z	x	y	z	site
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	} 4f
Al4	2b	1/3	2/3	0,5517(60)	1/3	2/3	$\bar{z}+\frac{1}{2}$	
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	6h
O6	2b	1/3	2/3	0,748(10)	1/3	2/3	3/4	2d

Tableau V.2 Distances(Å) et angles(°) interatomiques dans BaAl_2O_4

Ba1-O1x3	2,81(3)	Ba2-O2x2	2,69(9)	Al1-O1	1,81(8)	Al2-O1	1,71(9)
-O1x3	2,98(4)	-O3	2,77(4)	-O2	1,83(9)	-O2	1,76(2)
-O5x3	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)
		-O5x2	2,92(2)				
		-O6	3,00(1)				
		moyenne	2,87(4)				
Al3-O4x3	1,73(9)	Al4-O3x3	1,83(9)				
-O6	1,70(4)	-O6	1,83(4)				
moyenne	1,72(7)	moyenne	1,83(7)				
O1-Al1-O2	113(4)	O1-Al2-O2	114(3)	O4-Al3-O4x3	112(2)	O3-Al4-O3x3	113(3)
-O4	111(2)	-O3	107(1)	-O6x3	107(4)	-O6x3	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)				

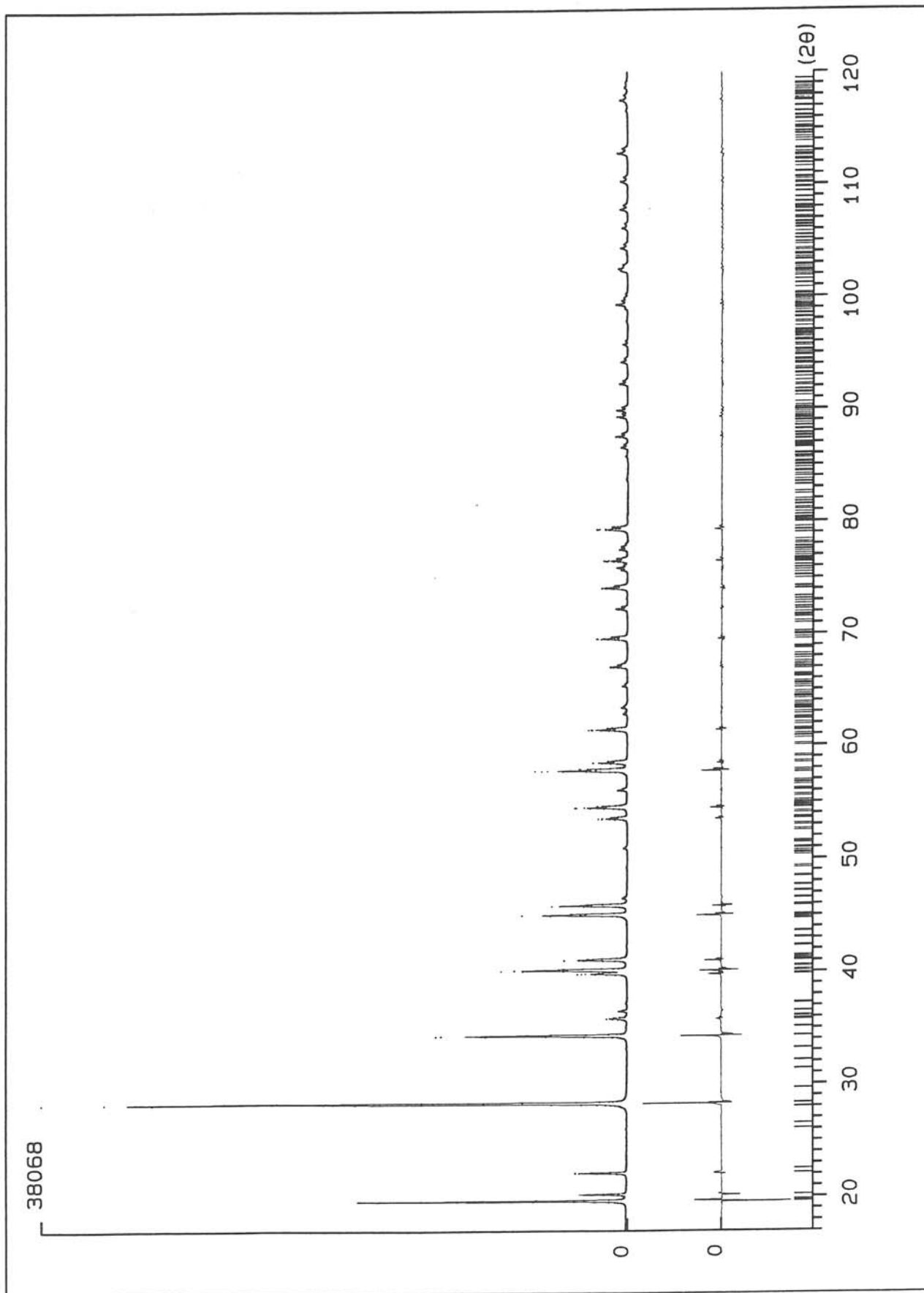


Fig. V.13 Diffractogrammes d'une poudre de $BaAl_2O_4$ à 300K: valeurs mesurées (points) et calculées (trait). Le tracé inférieur représente le résidu ($I_0 - I_c$). Les segments correspondent aux réflexions calculées.

Les projections du réseau cristallin de $BaAl_2O_4$ sur les plans (0001) et (10 $\bar{1}$ 0) sont représentées à la figure V.14. Les tétraèdres $[AlO_4]$ 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 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 (2,69-3,00Å) en raison de l'ionicité de la liaison [12].

b) Polarisation spontanée

$BaAl_2O_4$ est constitué d'un enchaînement tridimensionnel de tétraèdres $[AlO_4]$, il possède un moment dipolaire selon l'axe c conformément à la symétrie $P6_3$. Pour les ferroélectriques l'ensemble des coordonnées atomiques $x_i y_i z_i$ peut être relié à un second ensemble $x_j y_j \bar{z}_j$, correspondant à l'inversion de P_S selon la relation [14]:

$$x_i y_i z_i = x_j y_j \bar{z}_j + \Delta_{ij} . \quad (V-1)$$

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 [15]. Le premier mécanisme semble peu réaliste pour $BaAl_2O_4$, tous les tétraèdres $[AlO_4]$ étant enchainés 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 à partir de la relation (IV-1) au chapitre IV. Abrahams [16] a montré que ce calcul pouvait être effectué en se référant aux positions idéales occupées dans la phase paraélectrique en écrivant:

$$P_S = P_{S\text{ferro.}} - P_{S\text{para.}} = \frac{e \cdot c_H}{V} \sum_i^n m_i Q_i (z_{if} - z_{ip}) = \frac{e \cdot c_H}{V} \sum_i^n m_i Q_i \Delta z_i , \quad (V-2)$$

(puisque $P_{S\text{para.}} = 0$) où e est la charge unité, V le volume de la maille, m_i la

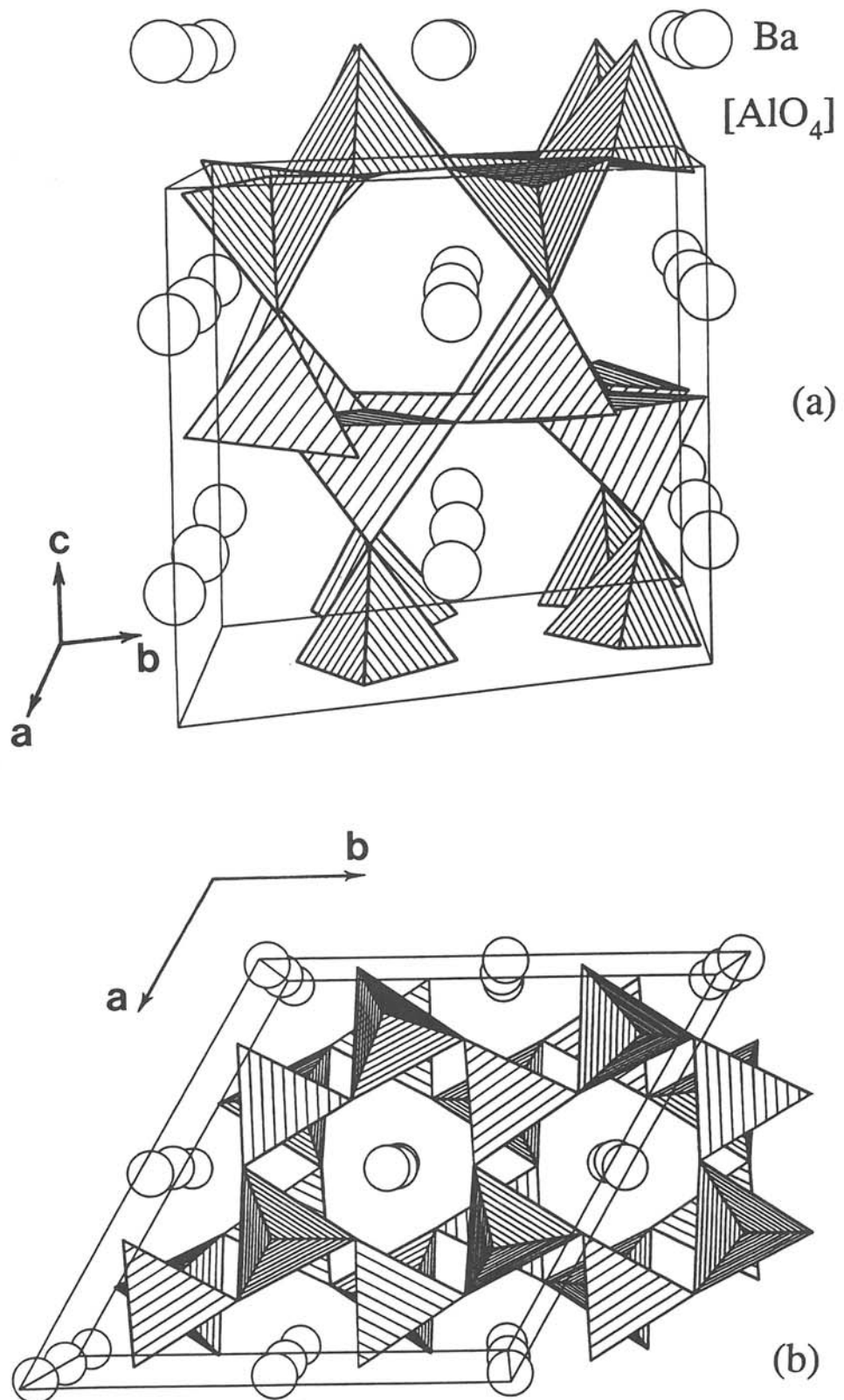


Fig.V.14 Projections de la structure de BaAl_2O_4 : (a) sur le plan $(10\bar{1}0)$, (b) sur le plan (0001) .

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 V.3. La valeur de P_S ainsi calculée est de $0,47\mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$ environ. Elle est à peu près 6 fois plus élevée que la valeur expérimentale $P_S=0,08\mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$ (300K) 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 mâcles et surtout polarisation imparfaite due à un champ coercitif élevé).

Les coordonnées de la référence [12] conduisent à une valeur de P_S calculée anormalement élevée égale à $4,0\mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$.

Tableau V.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

c) 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 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 $P6_322$ [17]. 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 $P6_3$ [12] 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 impliquerait un bouleversement important de la structure. Les tétraèdres $[AlO_4]$ 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 a,b (voir tableaux V.1 et V.3).

A l'examen du tableau V.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, 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 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 $[AlO_4]$ réguliers, en imposant des conditions sur les cotes z des atomes d'aluminium ainsi que celles de O3 et de O4 (tableau V.3). La structure polaire de $BaAl_2O_4$ est représentée schématiquement à la figure V.15. 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 V.3 et figure V.15). 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:

$$P_{1S}(T) = P_0 + P_1(T) \quad (V-3)$$

$$P_{2S}(T) = -P_0 + P_2(T). \quad (V-4)$$

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 c .

L'équation de l'énergie libre de Landau (I-1) peut alors être développée sous la forme suivante en prenant les composantes P_1 et P_2 comme les paramètres d'ordre primaire compte tenu de l'absence de variation du volume de la maille à la transition:

$$\Delta G = \frac{1}{2}\alpha_1 P_1^2 + \frac{1}{4}\beta_1 P_1^4 - \gamma P_1 P_2 + \frac{1}{2}\alpha_2 P_2^2 + \frac{1}{4}\beta_2 P_2^4, \quad (V-5)$$

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 (V-5) 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 signes opposés.

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

$$T_C = \frac{1}{2} \{ (T_1 + T_2) + [(T_1 - T_2)^2 + 4\gamma^2 / A_1 A_2]^{1/2} \}; \quad (V-6)$$

L'état d'équilibre correspond à un minimum de l'énergie libre ΔG par rapport à P_1 et P_2 :

$$\frac{\partial \Delta G}{\partial P_1} = \alpha_1 P_1 + \beta_1 P_1^3 - \gamma P_2 = 0 \quad (\text{V-7})$$

et

$$\frac{\partial \Delta G}{\partial P_2} = \alpha_2 P_2 + \beta_2 P_2^3 - \gamma P_1 = 0, \quad (\text{V-8})$$

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 (V-7) et en utilisant la condition $P_S = P_{1S} + P_{2S}$, la polarisation spontanée peut être exprimée par:

$$P_S = P_1 + P_2 = \left(1 + \frac{\alpha_1}{\gamma}\right) P_1 + \frac{\beta_1}{\gamma} P_1^3 \quad (\text{V-9})$$

d'où l'écriture simplifiée : $P_1^3 + pP_1 + q = 0$ (V-10)

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:

$$P_1 = m \cos x, \quad (\text{V-11})$$

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

La valeur de P_1 est reportée dans les équations (V-8) et (V-9). 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 $M = \sum_i^N (P_{S\text{obs.}} - P_{S\text{cal.}})^2$ 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 400K. Les résultats du calcul sont finalement normalisés et représentés à la figure V.16.

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 inhabituel de P_S , d'autre part du fait que la valeur de T_C ainsi calculée ($T_C = 410\text{K}$) est en bon accord avec la valeur expérimentale. L'hypothèse d'un comportement ferriélectrique peut donc être justifiée. Les faibles valeurs et le

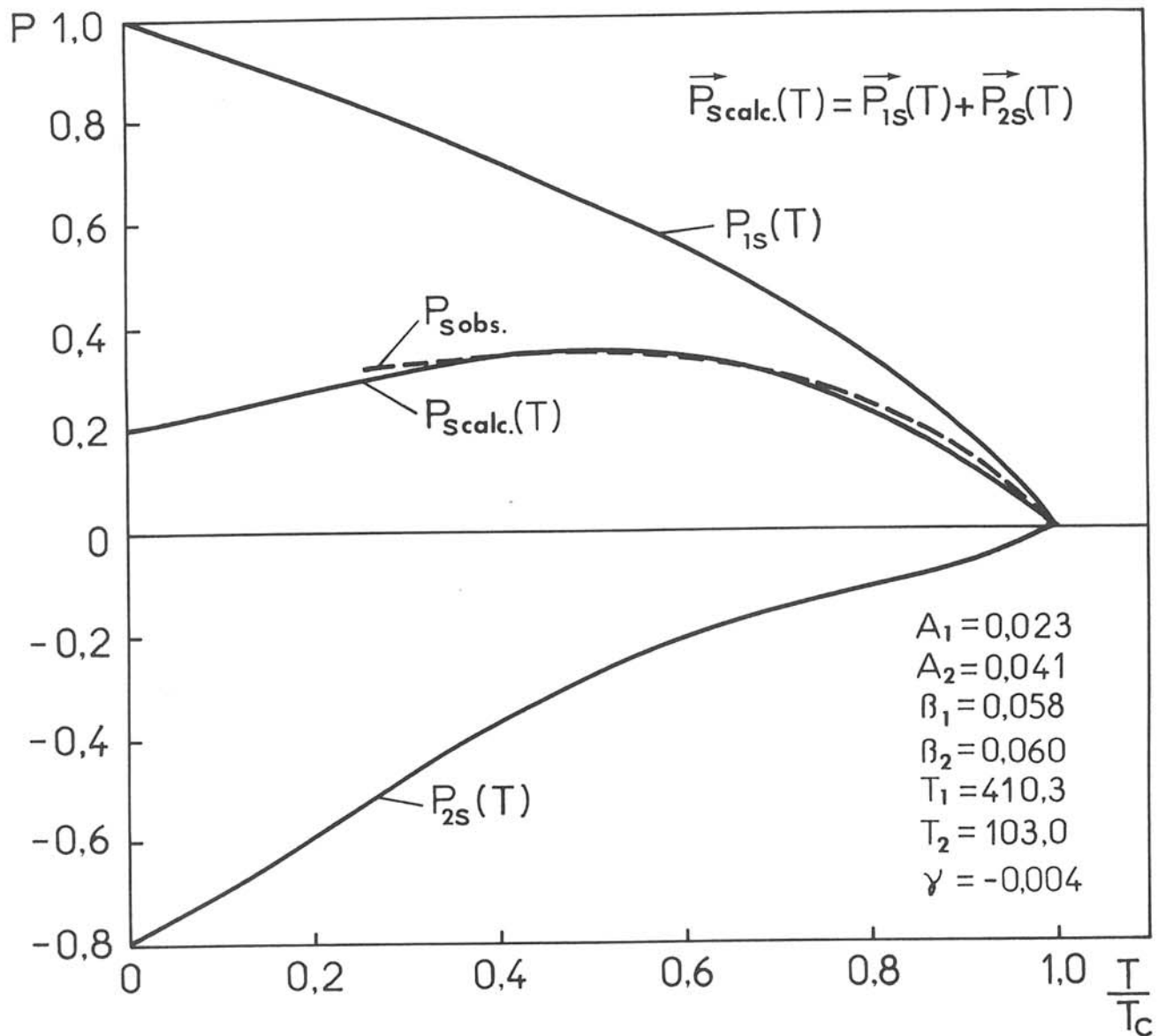


Fig.V.16 Variation thermique normalisée des composantes de polarisation P_{1S} et P_{2S} et de la polarisation totale $P_{\text{scalc.}}$ calculées d'après la théorie de Landau. La variation de $P_{\text{sobs.}}$ correspond à la courbe A de la figure V.8 après normalisation.

maximum de la polarisation spontanée P_S seraient dus 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 V.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'_T , C (constante de Curie-Weiss) et P_S sont relativement moins importantes pour les ferriélectriques, mais le comportement de P_S est 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:

$$P_S = e_1\eta_1 + e_2\eta_2, \quad (V-12)$$

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

d) Mécanisme de non-stoechiométrie des composés dérivés de $BaAl_2O_4$

Sur la figure V.14 on constate que la structure de $BaAl_2O_4$ est constituée de tétraèdres $[AlO_4]$ liés par leurs sommets communs formant des couches tétraédriques perpendiculaires à l'axe c . Ceux ci délimitent de larges cavités dans lesquelles sont insérés les ions Ba^{2+} dans des plans équidistants des couches précédentes. Les cavités forment des tunnels parallèles à l'axe c . Dans l'éventualité de la

Tableau V.4 Comparaison des caractéristiques de quatre types de matériaux ferroélectriques

Matériaux	ϵ_r' à T_C	C (K)	Comportement de P_S	P_S $\mu C.cm^{-2}$	Evolution de V_{maille} de $T_1 > T_C$ à $T_2 < T_C$	Nature de η param. d'ordre
Ferroélectriques propres	$\geq 10^3$	$\geq 10^3$	$P_S \approx A\sqrt{T_C - T}^{(1)}$	≥ 1.0	$V_m = \text{constante}$	$\eta = P$
Ferroélectriques impropres	$\geq 10^2$ $\leq 10^3$	-	$P_S \approx B(T_C - T)^{(1)}$	≤ 1.0	$V_{T_2} = nV_{T_1}^{(2)}$ $n = \text{entier}(\neq 1)$	$\eta \neq P$; η et P couplés
Ferriélectriques	$\leq 10^2$	$\leq 10^2$	$P_S = P_{1S} + P_{2S} \neq 0$ $\in P_{Smax}$ ou $P_S \leq 0$ à $T < T_C$	≤ 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
Anti- ferroélectriques	$\geq 10^3$	$\geq 10^3$	$P_S = P_{1S} + P_{2S} = 0$	0	$V_{T_2} = nV_{T_1}^{(2)}$ $n = \text{entier}(\neq 1)$	$\eta = P_1 = -P_2$

Remarque:

- (1) Comportement de P_S à $T < T_C$ dans une transition de phase du second ordre.
- (2) Condition généralement observée mais qui n'est pas toujours nécessaire du seul point de vue des symétries.

formation d'une phase non-stoechiométrique, le départ d'ions Ba^{2+} ou d'oxide de baryum, en créant des lacunes dans les cavités, entraîne la dilatation du réseau observée expérimentalement. Ainsi une première formulation peut être proposée pour cet aluminate non-stoechiométrique :

1) $Ba_{1-x}Al_2O_{4-x}$ avec $x=(1-2f)/(1-f)$ et f est fraction molaire de BaO. Cette formule déficitaire basée sur l'hypothèse d'un départ de BaO suppose deux types de lacunes: cationiques $V_{Ba^{2+}}$ dans les cavités et anioniques $V_{O^{2-}}$ dans le réseau cristallin. Un calcul de la densité théorique a été fait à partir de cette formulation et des résultats des mesures de diffraction X. La variation de la densité ainsi obtenue $d_{1calc.}$ a été représentée en fonction de la fraction molaire de BaO à la figure V.12. Le désaccord avec les résultats expérimentaux est évident, la densité $d_{1calc.}$ décroissant trop rapidement avec le taux de BaO. Un second modèle a alors été envisagé:

2) $Ba_{(1-y)}Al_{2(1+\frac{y}{2})}O_{(4+\frac{y}{2})}$ avec $y=(2-4f)/(2-f)$. Dans ce cas il n'y a plus de lacunes d'oxygène, ce qui suppose que l'essentiel du réseau des tétraèdres $[AlO_4]$ de $BaAl_2O_4$ soit conservé. Les ions Al^{3+} pouvant s'accommoder de sites tétraédriques ou octaédriques, on peut imaginer que les ions aluminium excédentaires pourraient reformer de tels environnements au voisinage des sites laissés libres par le départ de Ba^{2+} . La formule de composition n°2 peut donc aussi s'écrire $(Ba_{1-y}[AlO_{\frac{1}{2}}]_y)Al_2O_4$. Le réseau correspondant pourrait se former par le remplacement de deux cations Ba^{2+} par un chaînon $[Al-O-Al]^{4+}$ reconstruisant avec les oxygènes déjà présents un couple de tétraèdres $[AlO_4]$ inséré dans les lacunes de baryum. Ce modèle de non-stoechiométrie est représenté à la figure V.17. Les distances aluminium-oxygène dans ces tétraèdres $[AlO_4]$ et les distances entre l'oxygène ainsi inséré et ses voisins dans la cavité ont été calculées sur la base des positions atomiques de $BaAl_2O_4$. Les valeurs moyennes obtenues sont $Al-O \geq 1,77(5)\text{Å}$ et $O-O \geq 2,90(5)\text{Å}$, compte tenu des paramètres a_H et c_H plus grands pour la phase non-stoechiométrique (Fig.V.3). Ces résultats paraissent acceptables vis-à-vis des

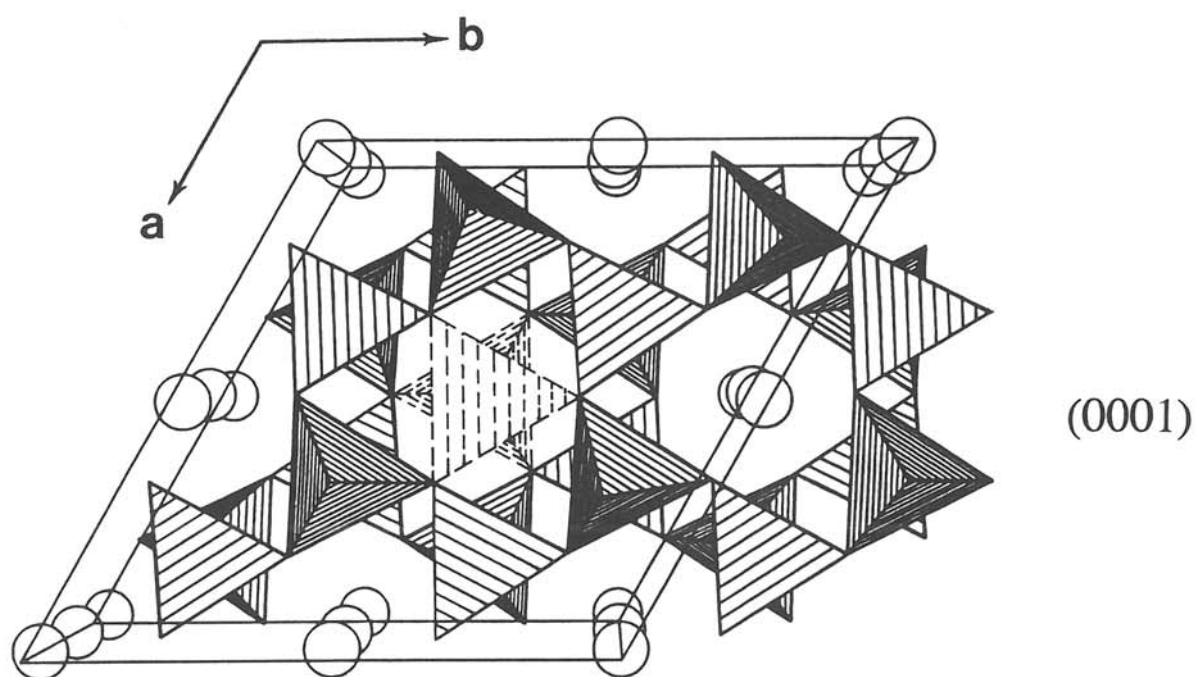
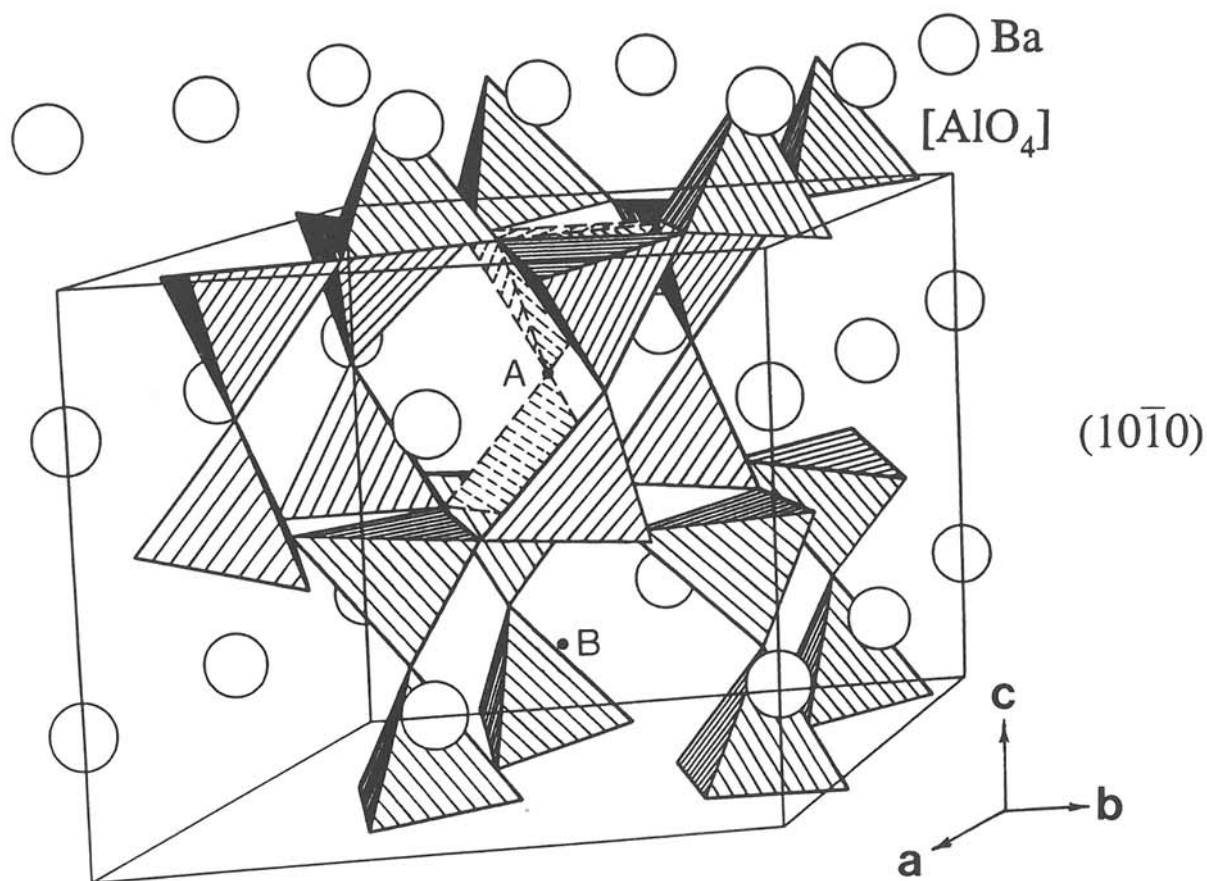


Fig.V.17 Modèle de non-stoechiométrie de $(\text{Ba}_{1-y}[\text{AlO}_2]_y)\text{Al}_2\text{O}_4$. Les figures en traits pleins représentent la structure de BaAl_2O_4 . Deux atomes de baryum (positions A et B) peuvent être remplacés par un couple de tétraèdres tracés en pointillés .

valeurs observées dans BaAl_2O_4 : $\text{Al-O}=1,70-1,83\text{\AA}$ et $\text{O-O}=2,81-3,02\text{\AA}$. Ces couples de tétraèdres liés par leur sommet peuvent se localiser dans certains canaux parallèles à l'axe c plutôt que d'être répartis statistiquement dans toute la structure. Une telle situation peut être comparée au remplacement des gros cations (Ba^{2+} par exemple) par des chaînes infinies O-Nb-O dans les tunnels à section carrée de la structure bronze de tungstène quadratique [18]. La densité correspondante $d_{2\text{calc.}}$ est représentée à la figure V.12; l'accord avec les valeurs expérimentales est plus satisfaisant. Il existe une différence systématique d'environ $0,1\text{g.cm}^{-3}$ entre les densités observées et calculées, par exemple pour BaAl_2O_4 pur (50%BaO): $d_{\text{obs.}}=3,98\pm 0,05\text{g.cm}^{-3}$ et $d_{2\text{calc.}}=4,079\pm 0,012\text{g.cm}^{-3}$. Ce décalage résulte de défauts dans le matériau réel.

Deux spectres théoriques ont été calculés: le premier pour BaAl_2O_4 en phase ferroélectrique avec la symétrie P6_3 , le second pour la phase non-stoechiométrique de composition $\text{Ba}_{0,86}\text{Al}_{2,14}\text{O}_{4,07}$ (phase limite à 44,4% de BaO) en phase paraélectrique avec le groupe spatial P6_322 . Les spectres théoriques représentés à la figure V.18 sont similaires, il existe de légères différences d'intensité en majeure partie pour les réflexions faibles. Ces variations sont trop faibles pour être observées sur les spectres expérimentaux (Fig. V.2) Ce modèle déficitaire n'est donc pas contradictoire avec les résultats de diffraction X.

Les variations progressives des paramètres de maille et de T_C en fonction de la composition (Fig.V.3 et V.6) corroborent également le modèle proposé. T_C présente une décroissance rapide pour une teneur en BaO variant de 50 à 47% environ puis une décroissance plus lente lorsque la teneur en BaO décroît de 47 à 44,4%. La dilatation observée pour les composés non-stoechiométriques semble pouvoir être attribuée à la substitution de deux Ba^{2+} par un couple de tétraèdres $[\text{AlO}_4]$: la taille des tétraèdres $[\text{AlO}_4]$ dont le rayon moyen voisin de $r_{\text{Al-O}}\approx 1,77\text{\AA}$ est plus élevée que celle de l'ion baryum $r_{\text{Ba}^{2+}}=1,47\text{\AA}$. Cette légère dilatation ainsi que la modification des liaisons Al-O semble être à l'origine de la décroissance de T_C

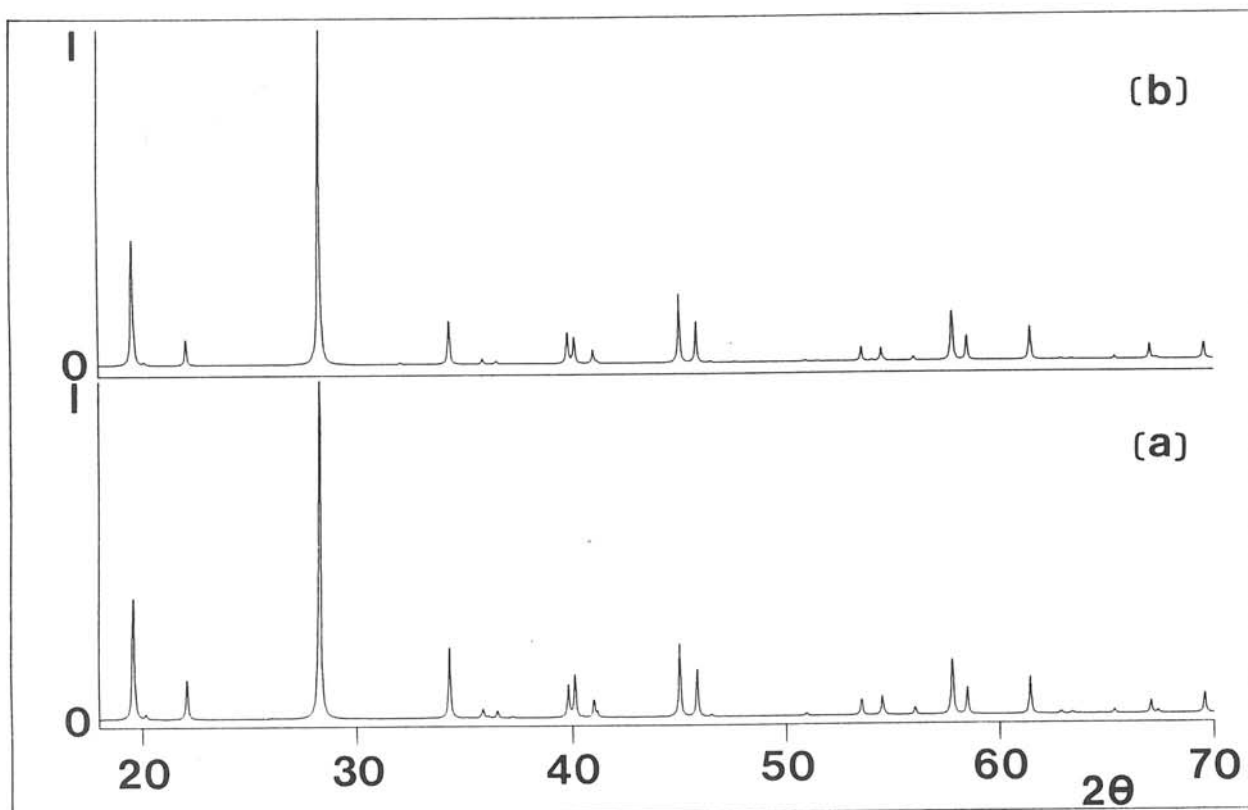


Fig.V.18 Spectres de diffraction X théoriques à 300K (radiation $K\alpha_1$ seule): (a) pour la phase ferroélectrique $BaAl_2O_4$ ($P6_3$); (b) pour la phase paraélectrique $Ba_{0.86}Al_{2.14}O_{4.07}$ ($P6_322$).

comme dans le cas de la solution solide $Ba_xNa_{5-2x}Nb_5O_{15}$ ($1,90 \leq x \leq 2,27$) de type bronze de tungstène quadratique [18]. Dans la région pauvre en BaO ($44,4 \leq BaO \leq 47\%$) le nombre des tétraèdres $[AlO_4]$ intercalés dans les canaux oxygénés augmente; ceux-ci sont susceptibles de se regrouper dans certaines zones du réseau en formant ainsi des microdomaines riches en Al_2O_3 dans la matrice de l'aluminate de baryum non-stoechiométrique. L'extension de leur volume tend à donner une température constante pour T_C . Les microdomaines forment une phase secondaire $BaAl_{12}O_{19}$ lorsque le déficit en BaO dépasse la limite 44,4%. De même lorsque la teneur en BaO excède 50% la phase secondaire $BaAl_2O_6$ apparaît.

Dans la mesure où l'essentiel du réseau de $BaAl_2O_4$ est conservé on peut supposer que le mécanisme de la ferroélectricité sera analogue à celui de la phase stoechiométrique, c'est-à-dire dû à un mécanisme à deux sous-réseaux de type ferriélectrique. L'intercalation de chaînons de tétraèdres $[AlO_4]$ dans les cavités diminue le caractère non-centrosymétrique de la structure et provoque une diminution de P_S dans le cas de la phase non-stoechiométrique.

V.5. CONCLUSION

Les propriétés ferroélectriques, pyroélectriques et optiques des céramiques et des cristaux de $BaAl_2O_4$ et de la phase non-stoechiométrique dérivée ont été étudiées. $BaAl_2O_4$ et les composés non-stoechiométriques dérivés peuvent être considérés comme ferriélectriques. P_S présente en effet un comportement inhabituel avec un maximum. Les cristaux de $BaAl_2O_4$ sont uniaxes négatifs; l'évolution thermique de la biréfringence laisse apparaître une discontinuité 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 sont réunis dans deux groupes de même direction et

de sens opposé, leur résultante n'est pas nulle et leur régime thermique est différent. Le modèle ferriélectrique est confirmé par l'ajustement des paramètres de l'équation donnant d'énergie libre. Le couplage des polarisations P_{1S} et P_{2S} des deux sous-réseaux polaires semble responsable de la faible valeur de P_S et du comportement particulier de P_S , il est à l'origine de la ferroélectricité observée pour $BaAl_2O_4$. Un modèle de non-stoechiométrie a été proposé pour les compositions déficitaires en BaO suivant la formulation $Ba_{(1-y)}Al_{2(1+\frac{y}{2})}O_{(4+\frac{y}{2})}$. Ce modèle ne comporte pas de lacunes d'oxygène dont la présence entraînerait, contrairement aux résultats expérimentaux, une forte augmentation de $tg\delta$ et une perturbation notable du réseau oxygéné. Les paramètres cristallins augmentent quand la teneur en BaO diminue; en revanche la densité et T_C diminuent. La variation progressive de T_C et de la densité sont en accord avec le modèle de non-stoechiométrie proposé.

REFERENCES DU CHAPITRE V

- [1] G.A.SMOLENSKII, I.G.SINII, A.K.TAGANTSEV, S.D.PROKHOROVA, V.D.MIKVABIYA et W.WINDSCH, *Sov.Phys.JETP* **61**,3,599(1985).
- [2] A.K.TAGANTSEV, *JETP Lett.*,**45**,7,447(1987).
- [3] A.K.TAGANTSEV, I.G.SINII et S.D.PROKHOROVA, *Izv.Akad.Nauk USSR Ser.Fiz.*,**51**,12,2082(1987).
- [4] I.G.SINII, A.I.FEDOSEEV et M.D.VOLNYANSKI, *Sov.Phys.Solid State* **36**,2,202(1990).
- [5] H.G.UNRUH et U.RUDIGER, *J.Phys.*,**33**,77(1972).
- [6] A.SAWADA, S.OHYA, U.ISHIBASHI et Y.TAKAGI, *J.Phys.Soc.Japan*, **38**,1408(1976).
- [7] V.DVORAK et Y.ISHIBASHI, *J.Phys.Soc.Japan*, **41**,2,548(1976).
- [8] A.A.BUSH et A.G.LAPTEV, *Sov.Phys.Solid State*, **31**,3,535(1989).
- [9] V.V.ZHUROV, A.A.BSUH, D.A.IVANOV, S.Yu. STEFANOVICH et B.N.ROMANOV, *Sov.Phys.Solid State*, **33**,6,960(1991).
- [10] G.PURT, *Radex Rundschau*, **4**,201(1960).
- [11] L.RABARDEL, M.POUCHARD et P.HAGENMULLER, *Mat.Res.Bull.*, **6**,1325(1971).
- [12] W.HORKNER et H.K.MULLER-BUSCHBAUM, *Z.anorg.allg.Chem.* **451**,40-44(1979).
- [13] D.B.WILES et R.A.YOUNG, *J.Appl. Cryst.* **15**,430(1982).
- [14] S.C.ABRAHAMS, *Ferroelectrics*, **104**,37(1990).
- [15] S.C.ABRAHAMS, *Acta Cryst.*,**B46**,311(1990).
- [16] S.C.ABRAHAMS, *Mat.Res.Bull.*,**13**,1253(1978).
- [17] *International Tables for Crystallography, Volume A, Space-Group Symmetry*, Theo Hahn Dordrecht Holland (1989).
- [18] J.RAVEZ, A.PERRON-SIMON and P.HAGENMULLER, *Ann.Chim.***1**,251(1976).

CHAPITRE VI
ETUDE DES PHASES
FERROELECTRIQUES DE COMPOSITION
 $\text{Ba}_{1-x}\text{M}_x(\text{Li}_{2x}\text{Al}_{2-2x})\text{O}_{4-4x}\text{F}_{4x}$ (M = Sr, Ba, Pb)

VI.1. INTRODUCTION

Comme on l'a vu dans les Généralités (ch.I.2.) et au cours des différents chapitres de ce travail, la structure de type $BaAl_2O_4$ se prête à des substitutions soit sur les sites de coordinence 9 du baryum, avec par exemple la solution solide non-stoechiométrique $(Ba_{1-y}[AlO_{\frac{1}{2}}]_y)Al_2O_4$ étudiée au chapitre précédent, soit sur le site tétraédrique de l'aluminium avec $BaZnGeO_4$ (chapitres III et IV). Deux exemples seront brièvement traités dans les deux parties de ce chapitre: l'un concerne la substitution Li^+-Al^{3+} sur les sites tétraédriques couplée à la substitution anionique F^-O^{2-} (chapitre VI.A) et l'autre associe aux substitutions précédentes celle du plomb ou du strontium au baryum dans les sites de coordinence 9 (chapitre VI.B).

VI.A. ETUDE DE PROPRIETES FERROELECTRIQUES ET PYROELECTRIQUES DE CERAMIQUES DE COMPOSITION



VI.A.1. Etat des connaissances

Des monocristaux de composition $Ba(Li_{2x}Al_{2-2x})O_{4-4x}F_{4x}$ avaient été préparés antérieurement dans le domaine $0,15 \leq x \leq 0,30$ [1]. La diffraction X avait démontré l'isotypie avec $BaAl_2O_4$, les cristaux obtenus étant ferroélectriques avec T_C variant de 400 à 426K. En effet, des cycles d'hystérésis polarisation-champ ont été observés à 300K pour des cristaux de composition correspondant à $x=0,2$ et la valeur de P_S est comprise entre 80 et 140nC.cm⁻² pour $0,15 \leq x \leq 0,30$. Une forte imprécision dans les déterminations de ϵ'_T ($\approx 100\%$) et de P_S ($\approx 30\%$) et surtout, le fait que T_C ne semble pas corrélé à la composition nous ont poussé à préciser d'une part les limites de composition exacte de la solution solide et d'autre part les propriétés diélectriques et pyroélectriques de ces matériaux.

VI.A.2. Préparation et identification

Les matériaux de départ sont constitués de poudres de $BaAl_2O_4$ obtenues suivant la méthode décrite au chapitre V.2., de BaF_2 (Merck 99,0%) et de LiF (Merck 99,0%). La réaction de synthèse à l'état solide est la suivante:



Les poudres mélangées et broyées sont pressées uniaxialement ($P=400MPa$) sous forme de disques de 8mm de diamètre et de 1mm d'épaisseur. Le traitement thermique a lieu en tube de platine scellé sous atmosphère d'oxygène sec entre 1340 et 1500°C. Des céramiques de compacité comprise entre 0,75 et 0,90 ont été obtenues. Les spectres de diffraction X de la surface des céramiques et des poudres obtenues en les broyant ont été enregistrés: ils sont monophasés pour $0 \leq x \leq 0,3$ et peuvent être indexés dans le système hexagonal avec des paramètres voisins de ceux de $BaAl_2O_4$ (Fig.VI.A.1). De légères différences apparaissent entre les valeurs relevées pour la céramique ou pour la poudre; ce phénomène avait déjà été observé par Ye et al. pour des céramiques dérivées de $LiTaO_3$ [2]. Dans le cas de la poudre, le paramètre a_H augmente avec x pour des valeurs de $x < 0,1$ puis reste pratiquement constant tandis que c_H augmente modérément sur tout le domaine d'homogénéité. Par conséquent, le volume de la maille augmente quand x croît de $x=0$ à 0,1 puis reste pratiquement constant quand $x > 0,1$. Ce phénomène peut être expliqué, pour de faibles taux de substitution par la taille plus élevée de l'ion Li^+ ($r_{Li^+(IV)}=0,59\text{Å}$) par rapport à celle de Al^{3+} ($r_{Al^{3+(IV)}}=0,39\text{Å}$). Pour $x > 0,1$ on peut supposer que l'augmentation du nombre d'ions F^- provoque leur regroupement au voisinage des ions Li^+ , entraînant de légers réarrangements dans la structure, à volume constant.

VI.A.3. Propriétés diélectriques

La capacité et le facteur de pertes des disques céramiques munis d'électrodes d'or ont été mesurés entre 120 et 500K et dans une gamme de fréquence allant de 20 à 300kHz. La figure VI.A.2 montre l'évolution de ϵ_r' et ϵ_r'' en fonction de la

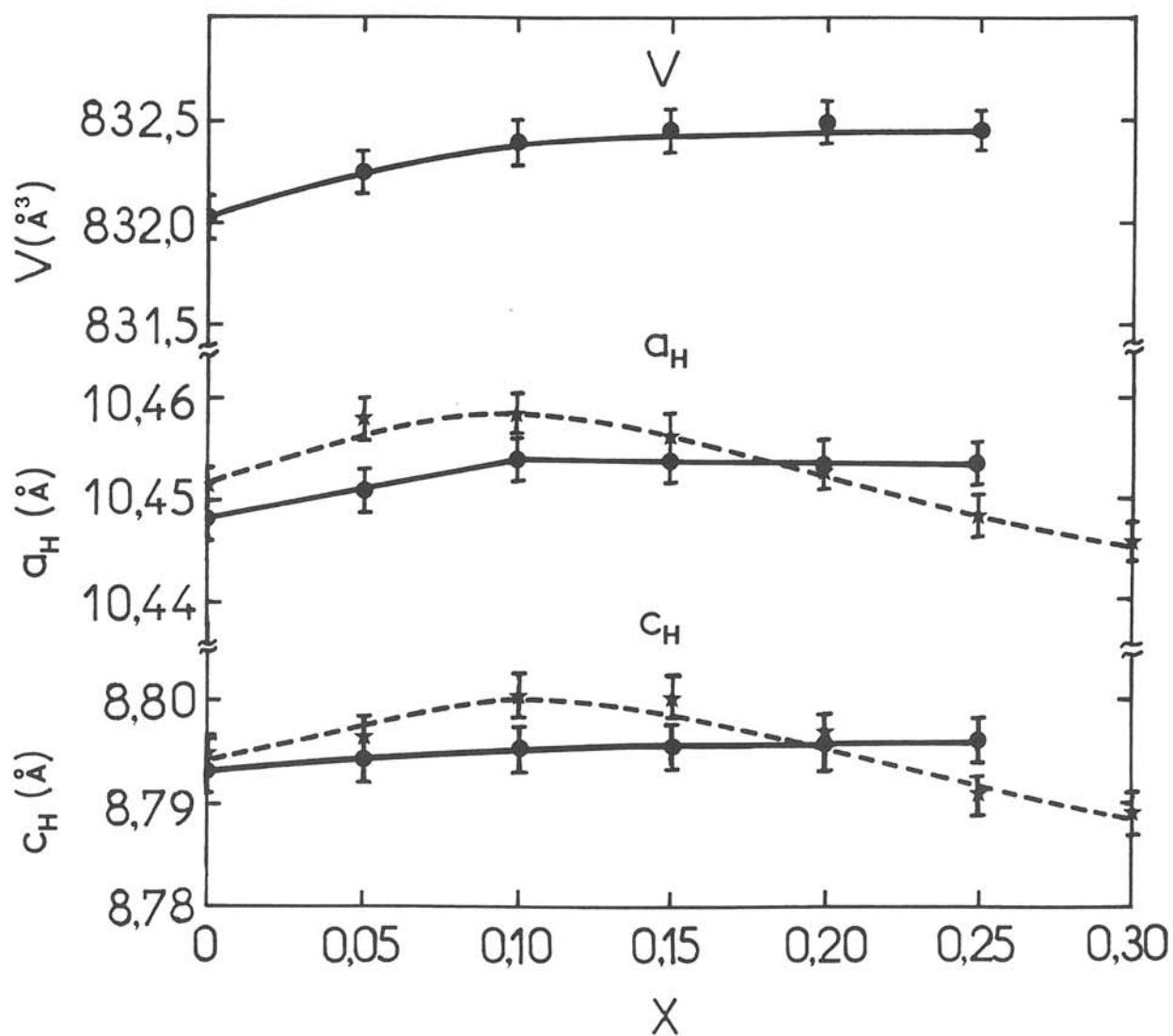


Fig. VI.A.1 Variations des paramètres a_H , c_H et du volume V de la maille en fonction de x , pour les composés $Ba(Li_{2x}Al_{2-2x})O_{4-4x}F_{4x}$ ($0 \leq x \leq 0,3$). Les courbes continues correspondent aux poudres et les pointillés aux céramiques.

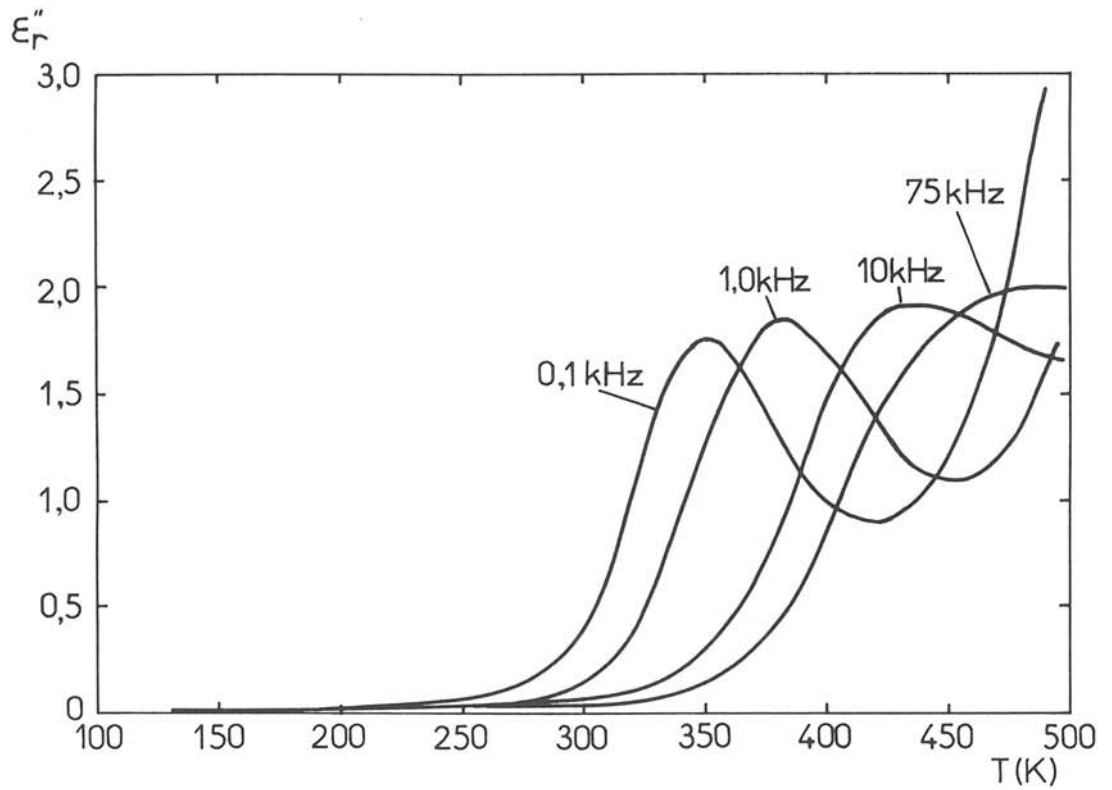
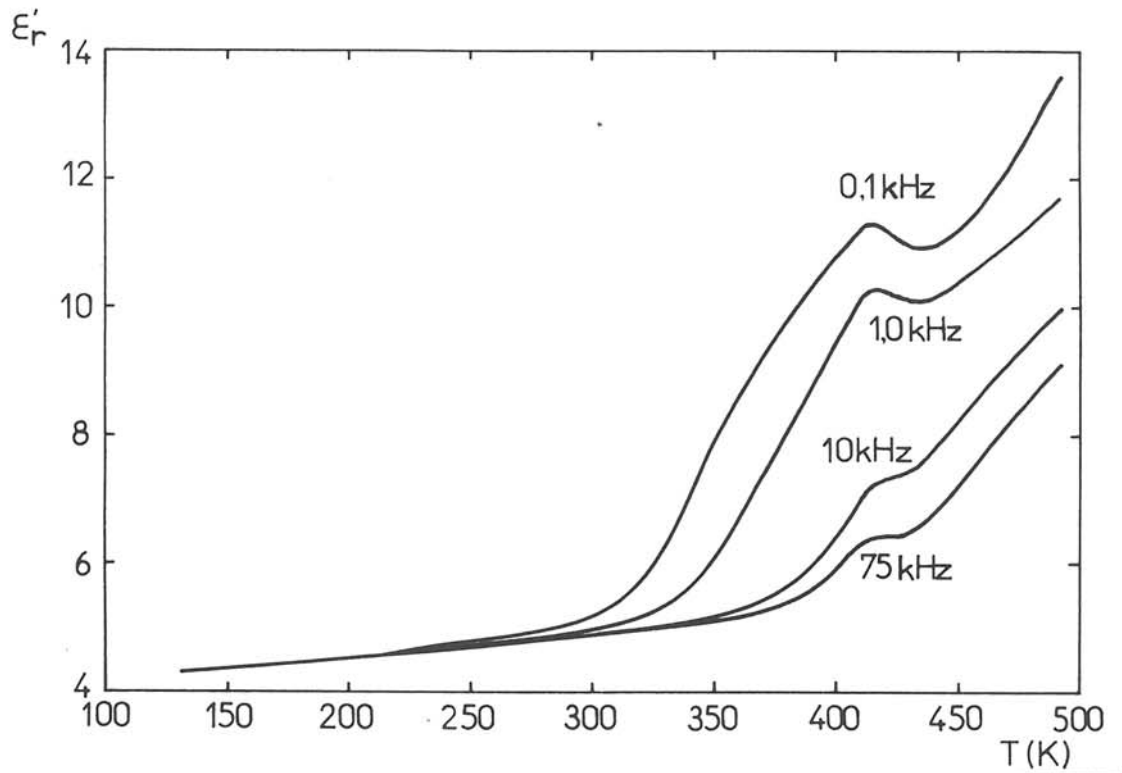


Fig.VI.A.2 Variations thermiques de ϵ'_r et ϵ''_r pour une céramique de composition $\text{Ba}(\text{Li}_{0.4}\text{Al}_{1.6})\text{O}_{3.2}\text{F}_{0.8}$ aux fréquences 0,1, 1,0, 10 et 75kHz.

température et de la fréquence pour une céramique de composition $\text{Ba}(\text{Li}_{0,4}\text{Al}_{1,6})\text{O}_{3,2}\text{F}_{0,8}$. Un faible maximum de ϵ'_T apparaît à $T_C=410\pm 3\text{K}$. La dispersion des valeurs de ϵ'_T et ϵ''_T en fonction de la fréquence est évidente, elle sera expliquée au paragraphe suivant. Les variations de T_C en fonction de la composition sont données à la figure VI.A.3. T_C diminue pour x croissant jusqu'à 0,1 puis augmente ensuite régulièrement. Comme dans le cas des variations du volume, on peut donc distinguer deux régions: pour des taux de substitution inférieurs à 0,1, le remplacement de Al^{3+} par Li^+ de taille plus élevée dans les tétraèdres limite les déplacements Δz parallèlement à l'axe c qui est aussi l'axe polaire et tend de ce fait à diminuer la valeur de la polarisation spontanée. La structure étant alors moins distordue par rapport à l'état paraélectrique, T_C diminue. Au delà de $x=0,1$, l'augmentation de T_C implique vraisemblablement un léger réarrangement de la structure, non visible sur les spectres de poudre.

VI.A.4. Propriétés pyroélectriques

Les céramiques ont été prépolarisées par chauffage à $T_p=T_C-30\text{K}$ sous un champ de 10 à 14kV.cm^{-1} durant 3mn. Les échantillons ont ensuite été placés en court-circuit pendant 10h à la même température pour éliminer les charges d'espace. Les variations du courant pyroélectrique ont été enregistrées au cours d'échauffements de 6K.min^{-1} . Les variations thermiques du coefficient pyroélectrique p et de la polarisation spontanée P_S de trois échantillons de compositions $x=0,1$, 0,2 et 0,3 sont reportées respectivement sur les figures VI.A.4 et VI.A.5. Lorsque la température croît, P_S augmente jusqu'à atteindre un maximum à $T_m\approx 200\text{K}$ puis décroît pour s'annuler à T_C . Ce comportement est voisin de celui de BaAl_2O_4 .

VI.A.5. Relaxation diélectrique

Les variations en fréquence des parties réelle ϵ'_T et imaginaire ϵ''_T de la permittivité relative sont présentées à la figure VI.A.6, à différentes

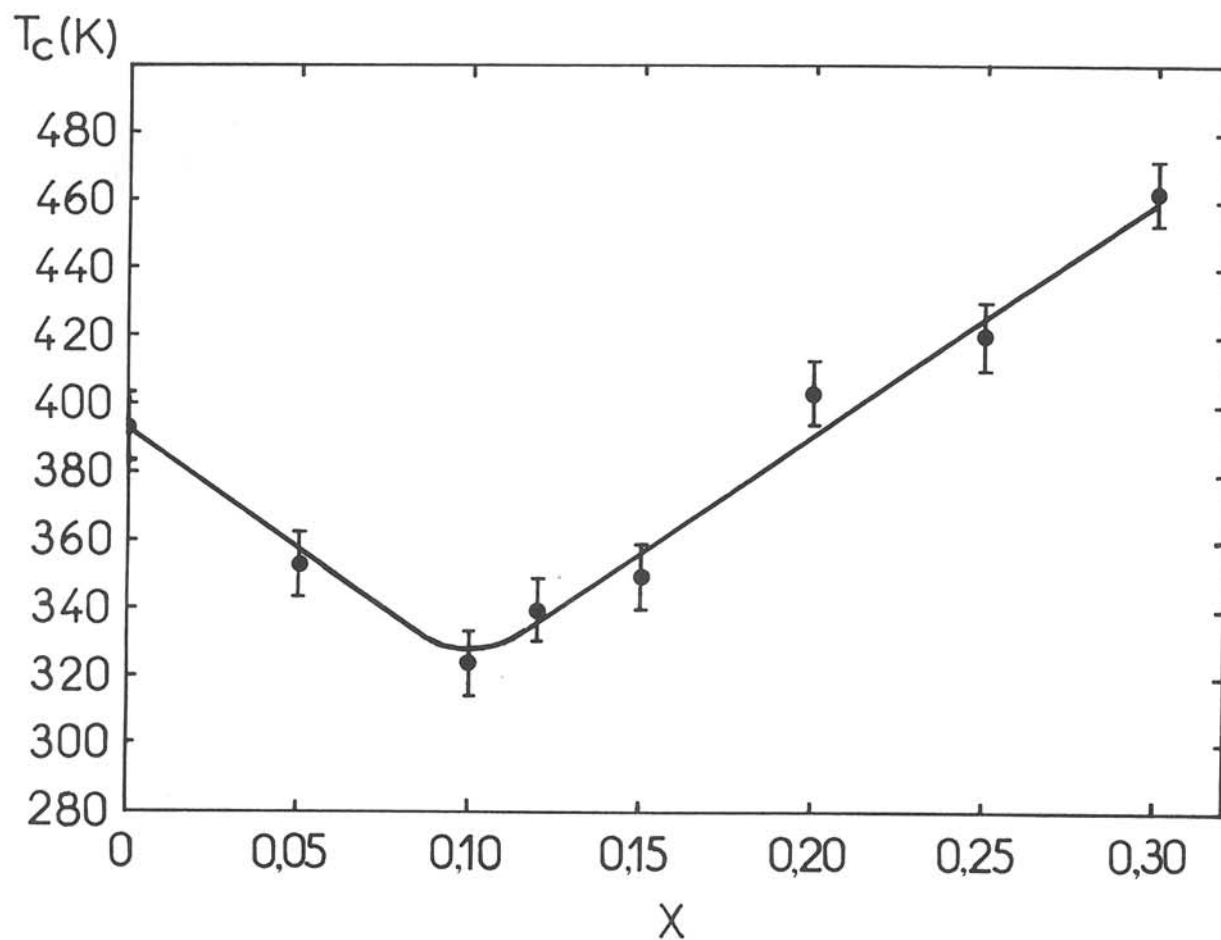


Fig.VI.A.3 Variation de T_c en fonction du taux de substitution x pour des céramiques de composition $Ba(Li_{2x}Al_{2-2x})O_{4-4x}F_{4x}$ ($0 \leq x \leq 0,3$).

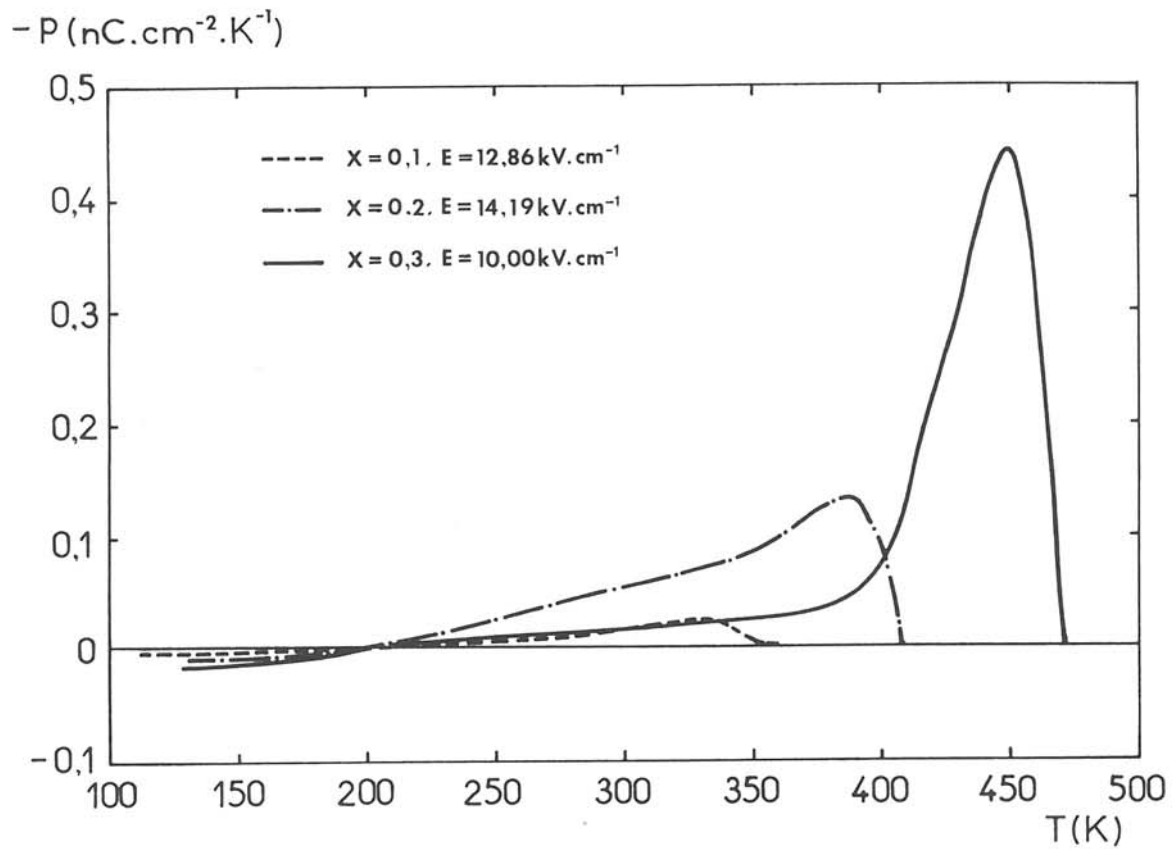


Fig.VI.A.4 Evolution thermique du coefficient pyroélectrique p pour des céramiques correspondant à $x=0,1$, $0,2$ et $0,3$. Les tensions de polarisation E sont indiquées.

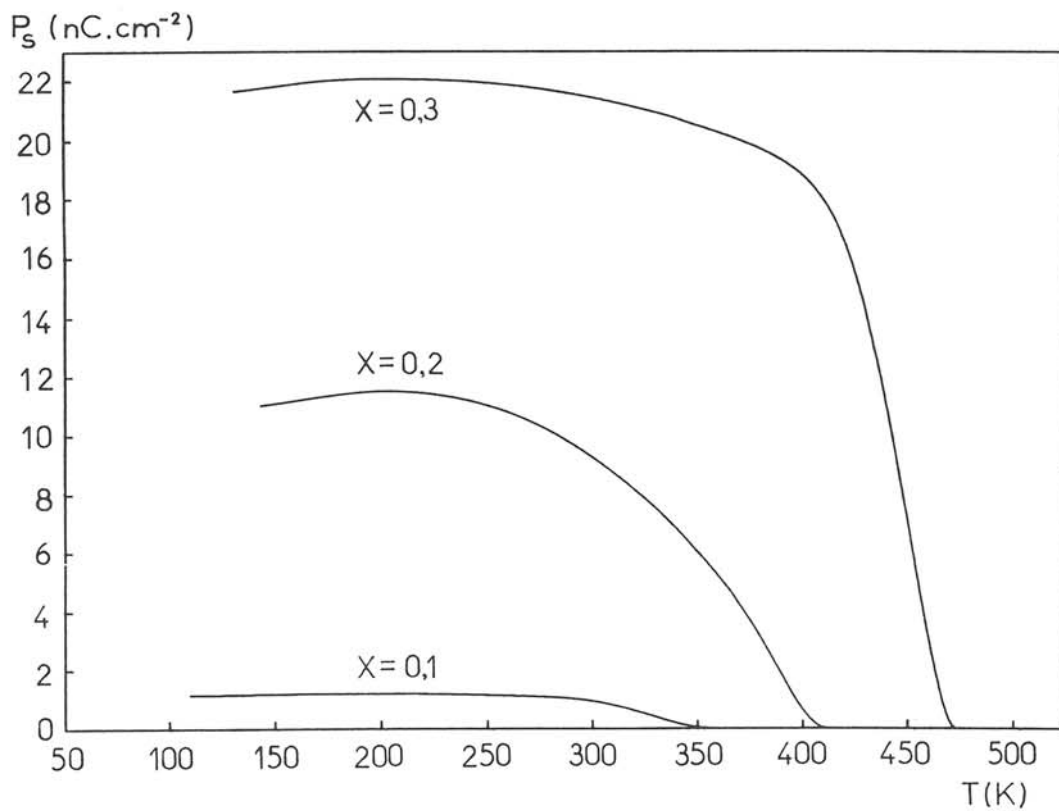


Fig.VI.A.5 Variation thermique de la polarisation spontanée P_s pour des céramiques correspondant à $x=0,1$, $0,2$ et $0,3$.

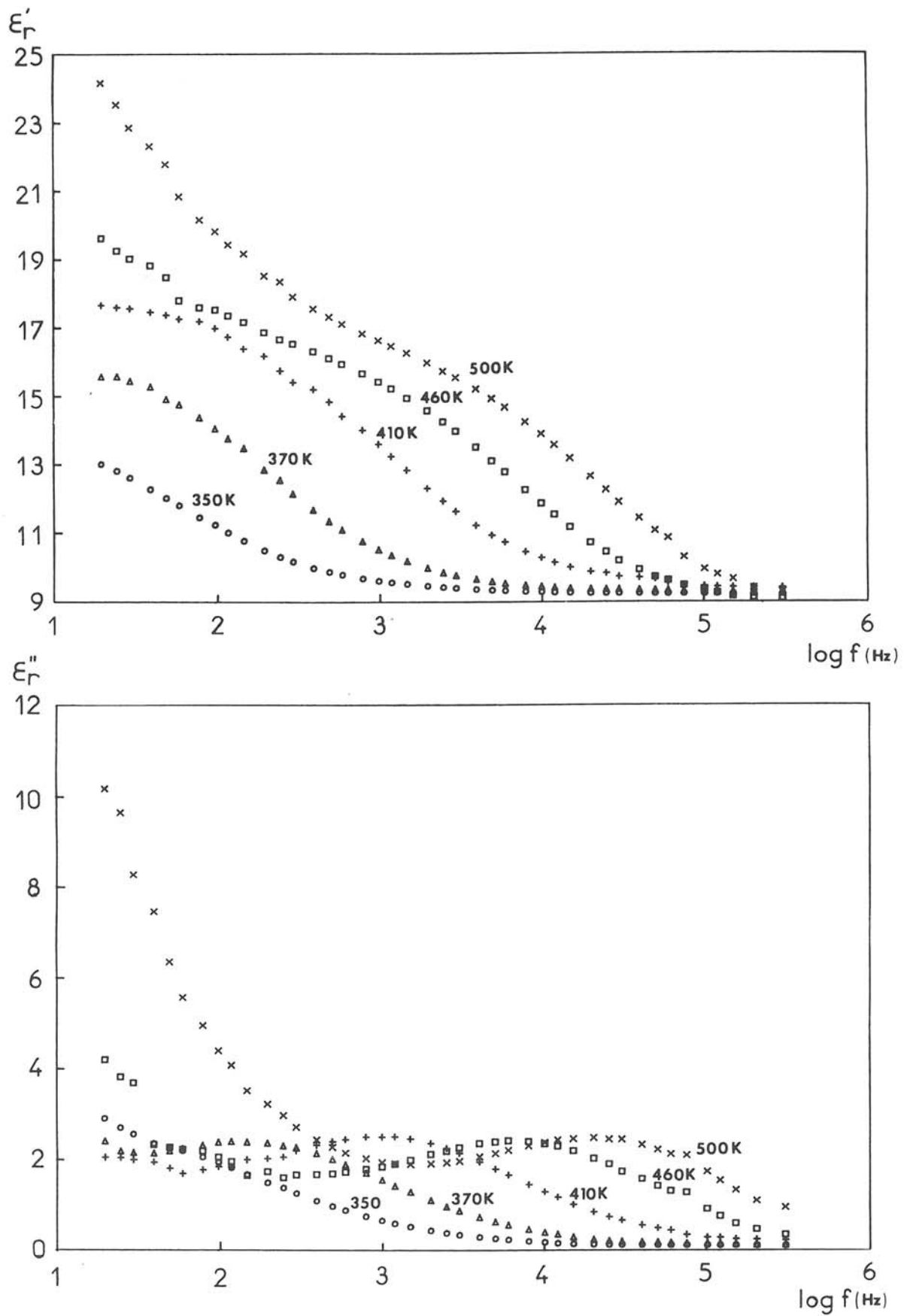
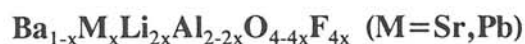


Fig.VI.A.6 Variation de ϵ_r' et ϵ_r'' en fonction du logarithme de la fréquence $\log f$ pour une céramique de composition $\text{Ba}(\text{Li}_{0,4}\text{Al}_{1,6})\text{O}_{3,2}\text{F}_{0,8}$.

températures, pour une céramique de composition $\text{Ba}(\text{Li}_{0,4}\text{Al}_{1,6})\text{O}_{3,2}\text{F}_{0,8}$. La relaxation diélectrique apparaît indépendamment de l'état polaire en phase ferroélectrique ou paraélectrique. Les variations thermiques de la fréquence de relaxation f_T correspondant au maximum de ϵ_T'' sont représentées à la figure VI.A.7. $\text{Log}f_T$ varie linéairement en fonction de $1/T$ dans la phase ferroélectrique ou paraélectrique y compris au voisinage de T_C conformément à la loi d'Arrhénius: $f_T = f_{T_0} \exp(-\frac{E_a}{kT})$. L'énergie d'activation $E_a = 0,58\text{eV}$ est relativement faible. Ce résultat correspond à un phénomène de relaxation causé par des déplacements de porteurs de charges plutôt qu'à un phénomène de polarisation intrinsèque. Pour justifier cette hypothèse, une mesure de la conductivité en courant continu a été réalisée pour le même échantillon: La figure VI.A.8 donne une présentation du résultat suivant un graphe d'Arrhénius $\log\sigma = f(1/T)$. Deux régimes de conductivité sont visibles sur ce graphe; ils correspondent à deux droites de pentes différentes relatives à deux mécanismes. A basse température, la conductivité est probablement due à des charges libres provenant de défauts dans la céramique. A haute température, la mobilité des ions Li^+ et F^- augmente et devient responsable de l'essentiel de la conductivité. On peut penser également que le phénomène de relaxation diélectrique est dû à la mobilité des ions Li^+ et F^- .

VI.B. ETUDE DE CERAMIQUES DE COMPOSITION

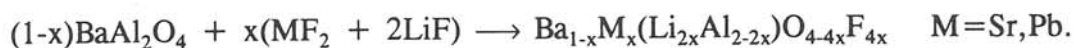


VI.B.1. Etat des connaissances

Les études précédentes des céramiques de $\text{Ba}(\text{Li}_{2x}\text{Al}_{2-2x})\text{O}_{4-4x}\text{F}_{4x}$ et la mise en évidence d'une phase de composition $(\text{Ba}_{1-y}[\text{AlO}_2]_y)\text{Al}_2\text{O}_4$ par substitution des chaînons Al-O-Al aux ions Ba^{2+} dans les sites de coordinence 9 nous conduisent à penser que de nouvelles phases dérivées peuvent être obtenues par substitution de Sr ou Pb à Ba. Celles-ci pourraient aussi être ferroélectriques.

VI.B.2. Préparation des échantillons

Comme précédemment, les échantillons céramiques ont été obtenus par synthèse en phase solide en tubes scellés de platine suivant la réaction:



La température de synthèse est comprise entre 1450 et 1500°C. La compacité des céramiques obtenues est 0,75-0,85.

VI.B.3. Etude radiocristallographique

L'étude des spectres de diffraction X montre que l'on obtient une seule phase, isotype de BaAl_2O_4 , dans les domaines de composition suivants: $0 \leq x_{\text{Pb}} \leq 0,07$ pour le plomb et $0 \leq x_{\text{Sr}} \leq 0,10$ pour le strontium. Les variations des paramètres de la maille hexagonale ainsi que du volume et du rapport $c_{\text{H}}/a_{\text{H}}$ sont donnés aux figures VI.B.1 et VI.B.2. De légères différences apparaissant dans le cas des spectres des surfaces des céramiques, probablement en raison de phénomènes de contraintes dus au frittage, seules les valeurs relevées sur les poudres seront discutées. Le remplacement des ions baryum ($r_{\text{Ba}^{2+}(\text{IX})} = 1,47\text{\AA}$) par des ions plomb avec $r_{\text{Pb}^{2+}(\text{IX})} = 1,35\text{\AA}$ explique la contraction de maille survenant pour de faibles taux de substitution ($x_{\text{Pb}} \leq 0,04$); dans le cas des taux plus élevés, cet effet semble compensé par la substitution d'ions Li^+ plus gros à Al^{3+} , en site tétraédrique, accompagnée vraisemblablement d'un léger réarrangement structural: pivotement des tétraèdres autour de leur axe ternaire parallèle à c par exemple. Dans le cas de la substitution du strontium au baryum, les valeurs de a_{H} , c_{H} et V décroissent régulièrement avec x sur tout le domaine monophasé ($0 \leq x_{\text{Sr}} \leq 0,1$) en raison de la taille de Sr^{2+} ($r_{\text{Sr}^{2+}(\text{IX})} = 1,31\text{\AA}$) nettement inférieure à celle de Ba^{2+} .

VI.B.4. Propriétés diélectriques

Les mesures de constante diélectrique montrent la présence d'un maximum de ϵ_T' à T_C dans l'ensemble du domaine de solution solide. Un exemple des variations de ϵ_T'

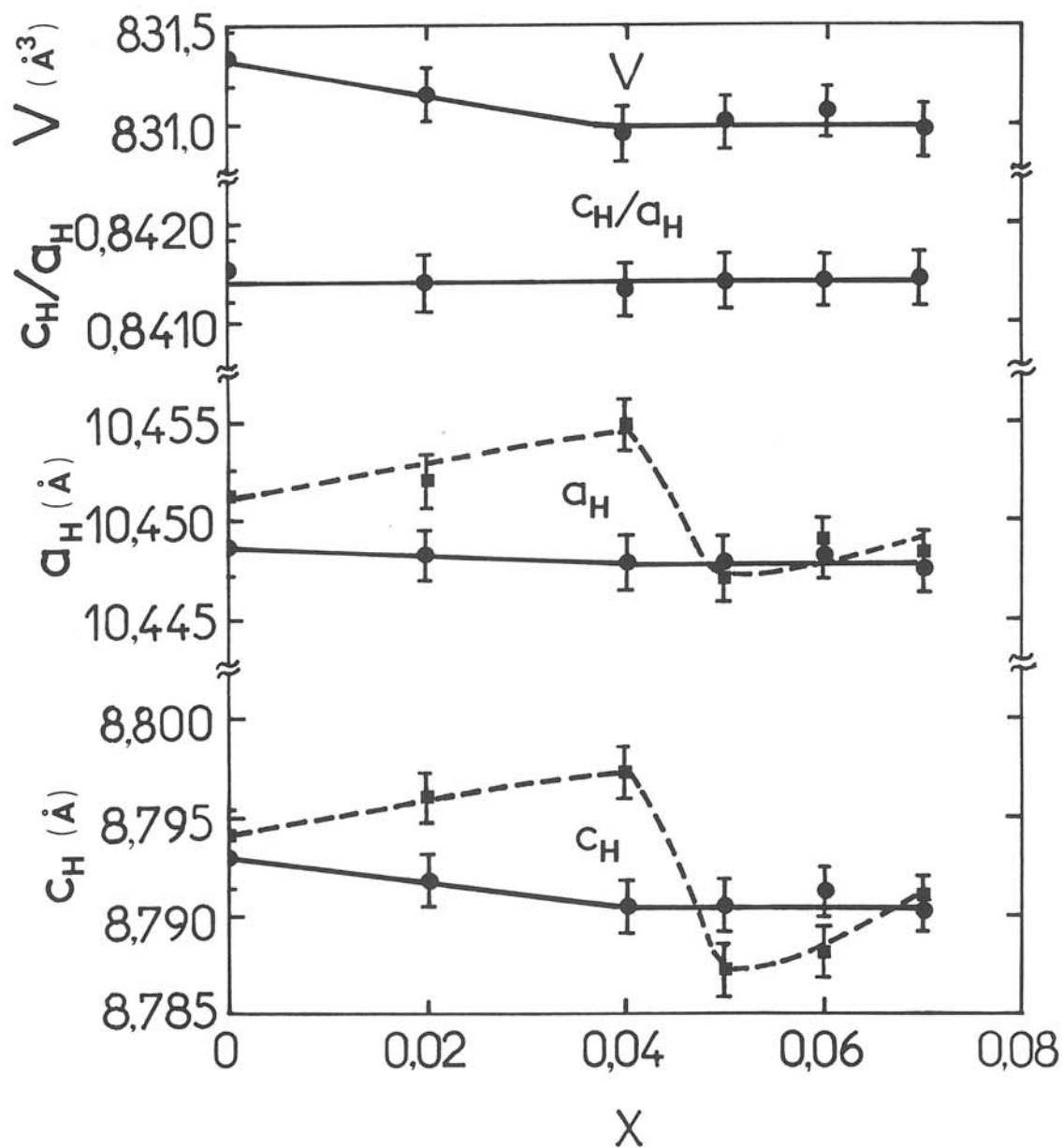


Fig.VI.B.1 Variations de a_H , c_H , du rapport de c_H/a_H et du volume de la maille en fonction du taux x_{Pb} pour la phase de composition $Ba_{1-x}Pb_x(Li_{2x}Al_{2-2x})O_{4-4x}F_{4x}$ ($0 \leq x_{Pb} \leq 0,07$). Les courbes continues correspondent aux poudres et les pointillés aux céramiques.

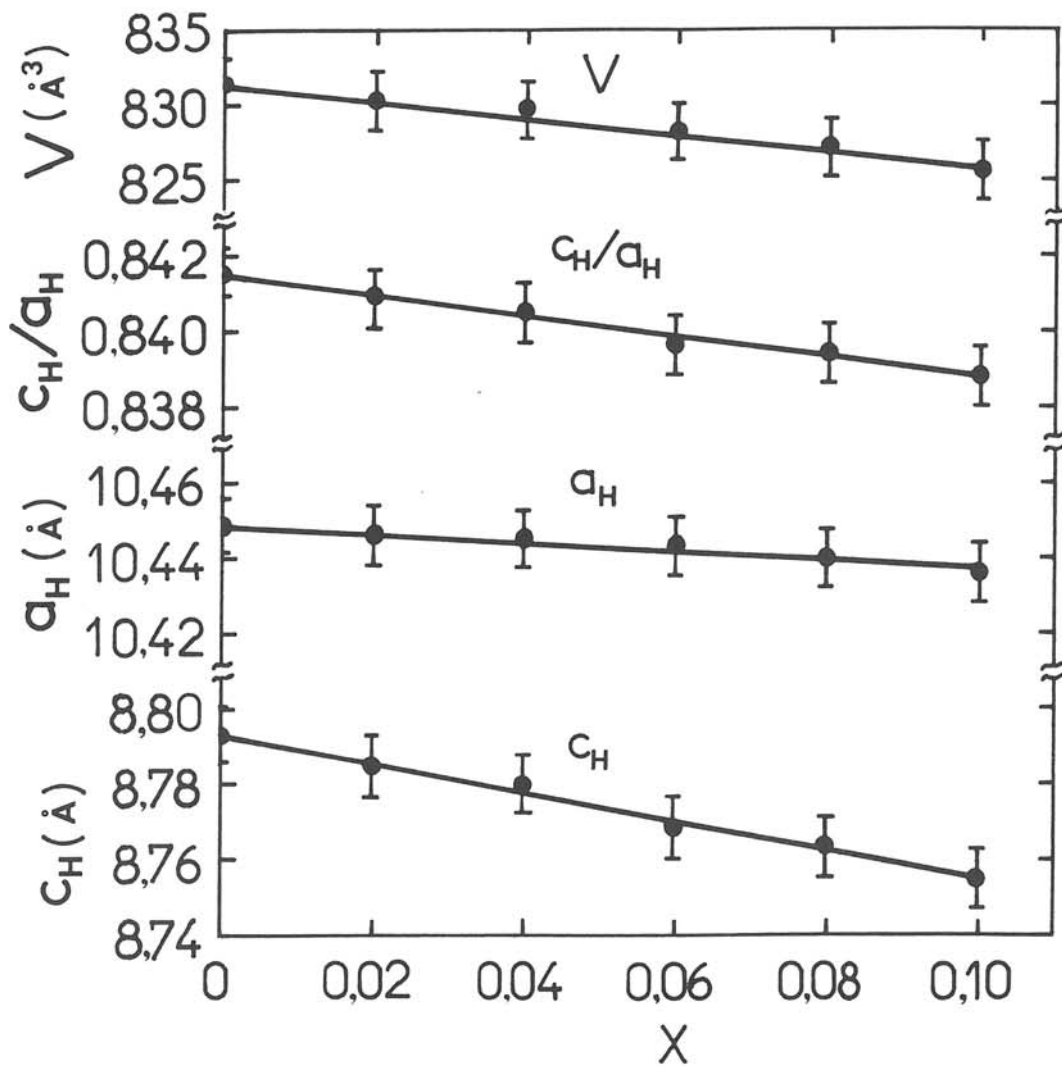


Fig.VI.B.2 Variations de a_H , c_H , du rapport de c_H/a_H et du volume de la maille en fonction du taux x_{Sr} pour la phase $Ba_{1-x}Sr_x(Li_{2x}Al_{2-2x})O_{4-4x}F_{4x}$ ($0 \leq x_{Sr} \leq 0,1$).

et de $\text{tg}\delta$ est donné à la figure VI.B.3. Les pertes augmentent rapidement au-dessus de 350K en raison de la conductivité ionique due à Li^+ et F^- . Les variations de T_C en fonction du taux de substitution sont présentées à la figure VI.B.4. Dans le cas de la solution solide contenant du plomb, T_C décroît pour $x \leq 0,04$ puis augmente ensuite comme dans le cas de la solution solide $\text{Ba}(\text{Li}_{2x}\text{Al}_{2-2x})\text{O}_{4-4x}\text{F}_{4x}$ mais de manière beaucoup plus abrupte: 2,8K.millimole⁻¹ contre 0,7 dans le cas précédent. Le plomb semble donc, pour les taux de substitution élevés, provoquer un effet de distorsion supplémentaire entraînant une augmentation notable de P_S et de T_C . Ceci semble dû à l'effet polarisant de l'ion Pb^{2+} plus important que celui de Ba^{2+} et à son doublet libre $6s^2$; il s'en suit une modification du réseau d'autant plus importante que la distribution des ions fluor a tendance à s'ordonner.

Dans le cas de la solution solide $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x(\text{Li}_{2x}\text{Al}_{2-2x})\text{O}_{4-4x}\text{F}_{4x}$, la transition de phase devient plus diffuse comme on peut le voir sur la courbe des variations thermiques de ϵ_T' établie pour une céramique de composition correspondant à $x=0,1$ (Fig.VI.B.5). La figure VI.B.4 montre les variations de T_C en fonction du taux de substitution x . T_C décroît quand x croît jusqu'à 0,05 puis reste ensuite pratiquement constant. Comme précédemment, la substitution couplée Li-Al, F-O tend à faire diminuer T_C tandis que la distorsion du réseau due à la substitution de Sr^{2+} à Ba^{2+} tend à compenser cet effet, notamment pour les taux supérieurs à $x_{\text{Sr}}=0,05$.

VI.B.5. Propriétés pyroélectriques

Les échantillons céramiques appartenant à la solution solide $\text{Ba}_{1-x}\text{Pb}_x(\text{Li}_{2x}\text{Al}_{2-2x})\text{O}_{4-4x}\text{F}_{4x}$ présentent un effet pyroélectrique; le sens de la polarisation spontanée peut être inversé par l'action d'un champ électrique. Ils sont donc ferroélectriques. Les figures VI.B.6 et VI.B.7 montrent les variations thermiques de p et de P_S pour une céramique de composition $\text{Ba}_{0,93}\text{Pb}_{0,07}(\text{Li}_{0,14}\text{Al}_{1,86})\text{O}_{3,72}\text{F}_{0,28}$. Le signe de p s'inverse vers 200K, ce qui

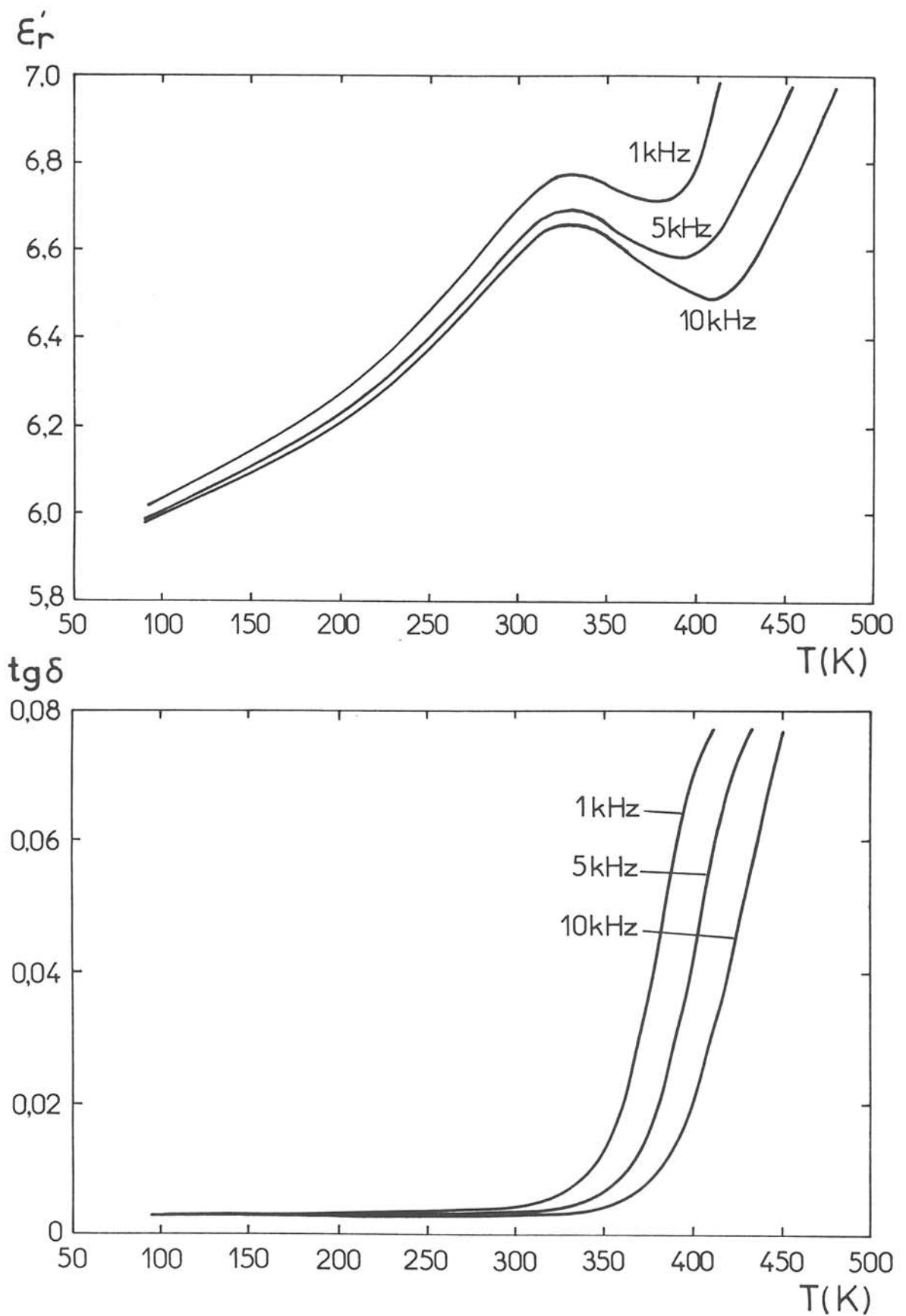


Fig.VI.B.3 Variations thermiques de ϵ_r' et $\text{tg}\delta$ pour une céramique de composition $\text{Ba}_{0,93}\text{Pb}_{0,07}(\text{Li}_{0,14}\text{Al}_{1,86})\text{O}_{3,72}\text{F}_{0,28}$.

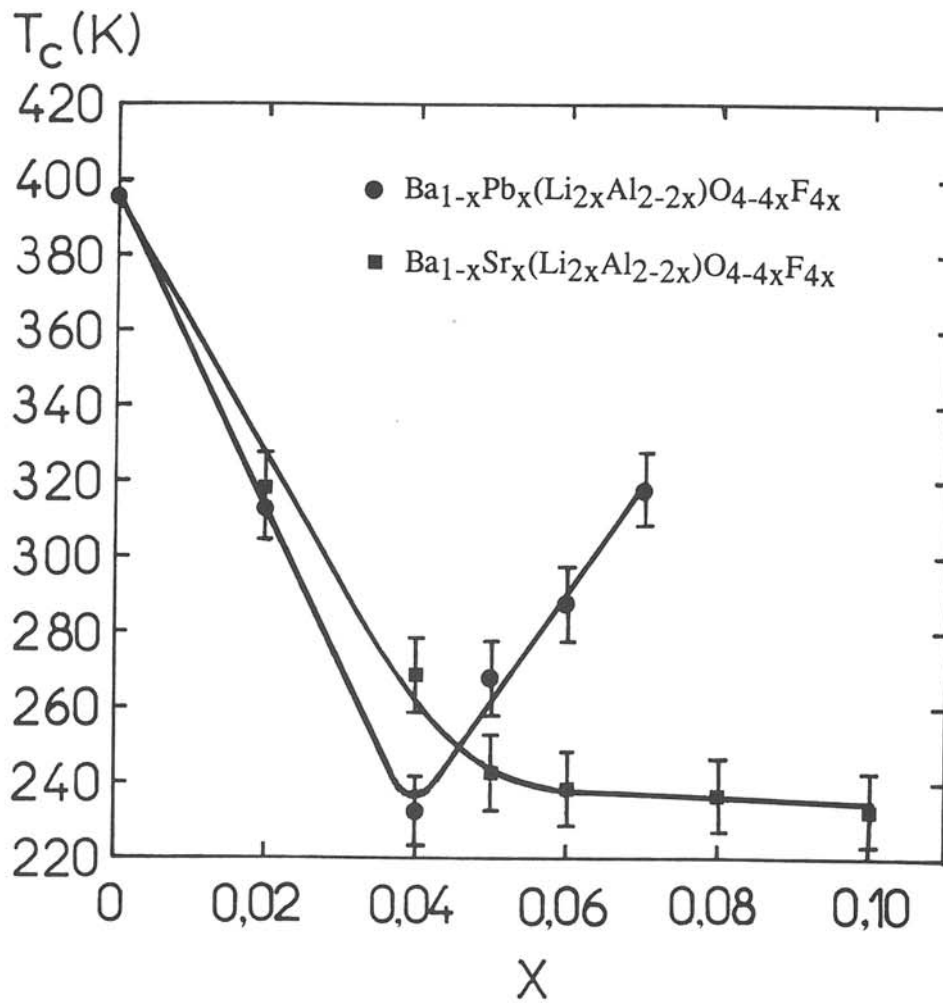


Fig.VI.B.4 Variation de T_c en fonction du taux de substitution x pour des céramiques de composition $\text{Ba}_{1-x}\text{M}_x(\text{Li}_{2x}\text{Al}_{2-2x})\text{O}_{4-4x}\text{F}_{4x}$ ($M=\text{Sr}, \text{Pb}$).

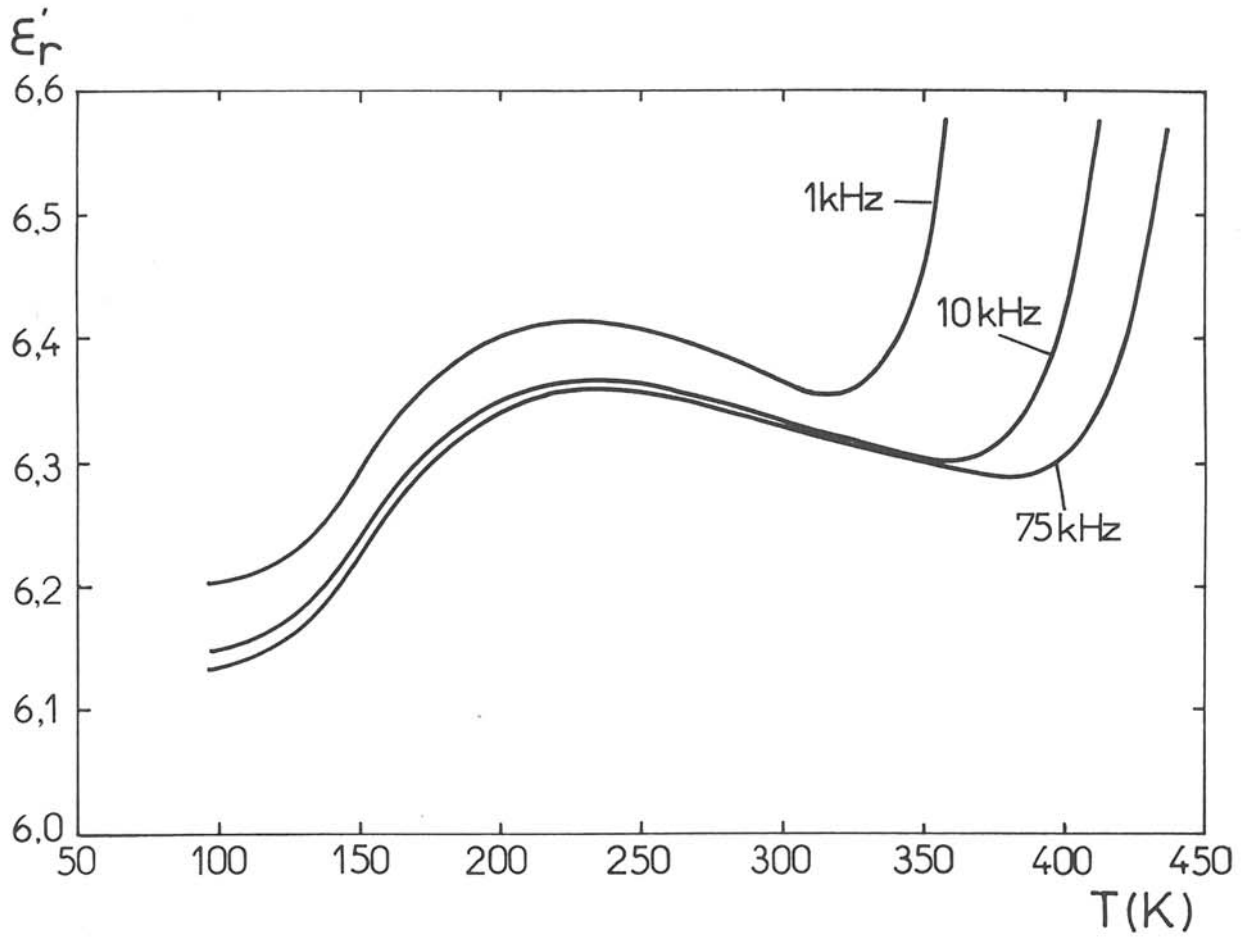


Fig. VI.B.5 Variation thermique de ϵ_r' pour une céramique de composition $\text{Ba}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}(\text{Li}_{0.2}\text{Al}_{1.8})\text{O}_{3.6}\text{F}_{0.4}$.

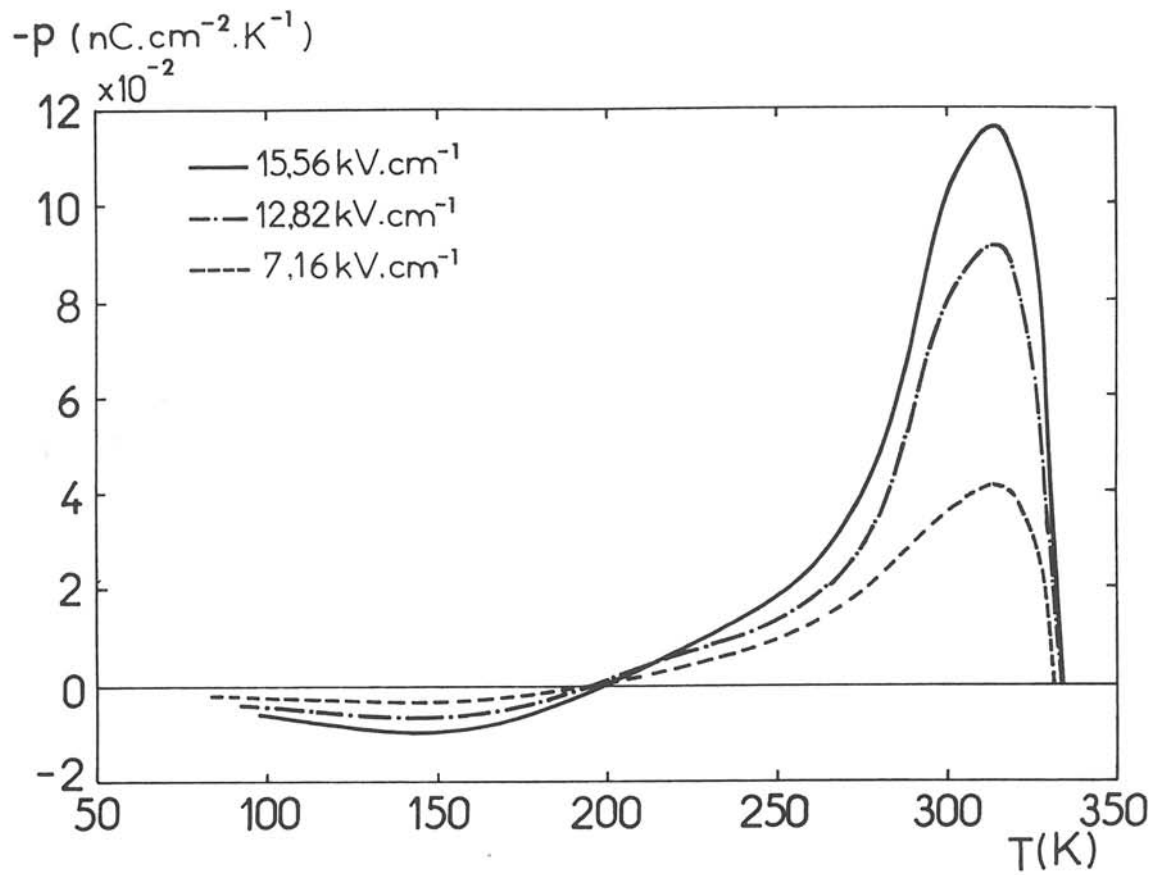


Fig.VI.B.6 Evolution thermique du coefficient pyroélectrique p pour une céramique de composition de $\text{Ba}_{0,93}\text{Pb}_{0,07}(\text{Li}_{0,14}\text{Al}_{1,86})\text{O}_{3,72}\text{F}_{0,28}$. Les tensions de polarisation sont indiquées sur le dessin.

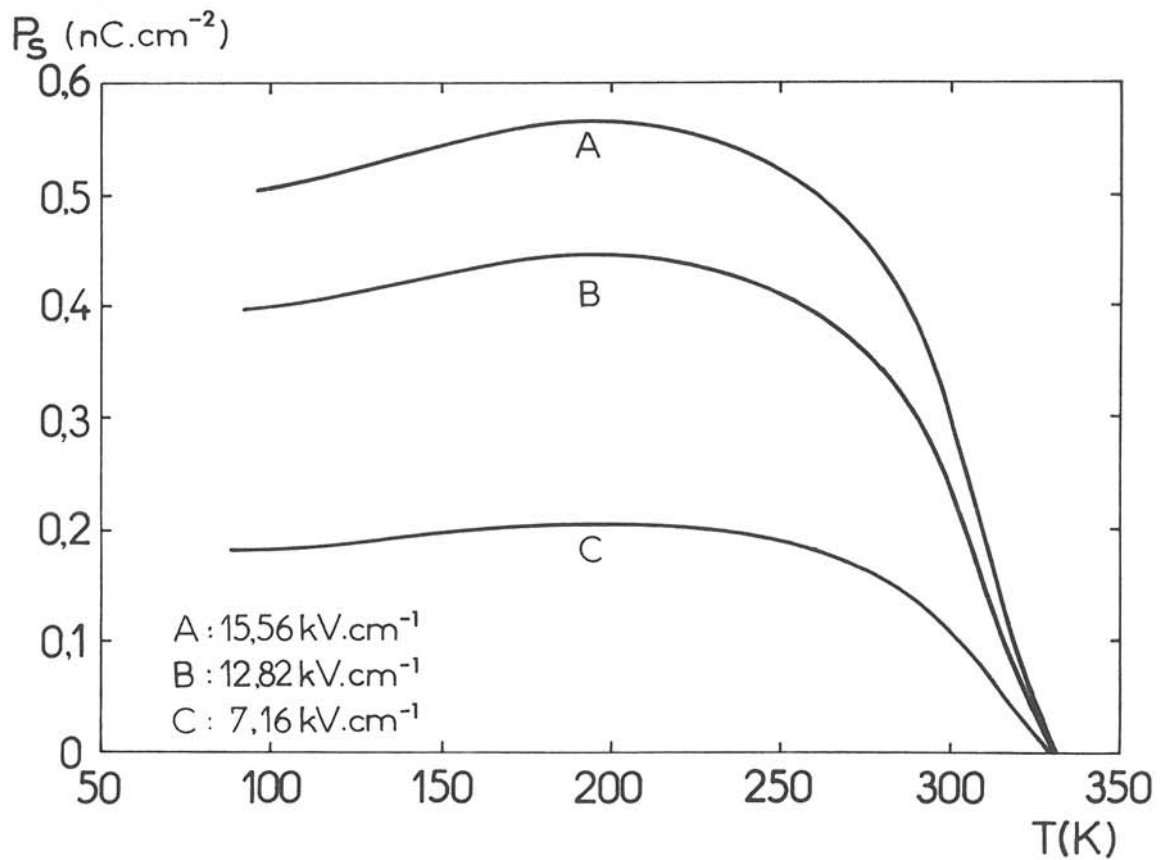


Fig.VI.B.7 Variation thermique de la polarisation spontanée P_s pour une céramique de composition $\text{Ba}_{0,93}\text{Pb}_{0,07}(\text{Li}_{0,14}\text{Al}_{1,86})\text{O}_{3,72}\text{F}_{0,28}$.

correspond à un maximum de P_S ; ce comportement est analogue à celui de $BaAl_2O_4$. Les mesures n'ont pu être réalisées sur les composés substitués par le strontium, la température de frittage devenant trop élevée, les conditions expérimentales utilisées conduisant à des échantillons de compacité voisine de 0,75.

VI.2. CONCLUSION

Des céramiques monophasées ferroélectriques de composition $Ba(Li_{2x}Al_{2-2x})O_{4-4x}F_{4x}$ ($0 \leq x \leq 0,3$) et $Ba_{1-x}Pb_x(Li_{2x}Al_{2-2x})O_{4-4x}F_{4x}$ ($M=Sr$ avec $0 \leq x_{Sr} \leq 0,1$ et $M=Pb$ avec $0 \leq x_{Pb} \leq 0,07$) ont été obtenues. Dans tous les cas de faibles taux de substitution font décroître T_C puis, au-delà d'une certaine valeur de x , T_C augmente à nouveau dans le cas de la substitution couplée Li-Al et F-O mais également lorsqu'on substitue en plus Pb à Ba. La substitution de Sr à Ba dans les mêmes conditions conduit à une décroissance très lente de T_C . Cette différence de comportement pour les taux de substitution élevés semble être due à de légères modifications de la structure.

REFERENCE DU CHAPITRE VI

- [1] T.G.DUNNE et N.R.STEMPLE, Phys.Rev., **120**,6,1,1949(1960).

CONCLUSION GENERALE

Ce travail se situe dans le cadre de l'élaboration et de la caractérisation de céramiques et de monocristaux de type $BaAl_2O_4$, dont les réseaux cristallins comportent des tétraèdres d'anions, oxygénés ou oxyfluorés, et sont dérivés de celui de la tridymite β_2 .

Le composé type de la famille, $BaAl_2O_4$, est ferriélectrique avec une température de Curie $T_C=396\pm 3K$. La valeur maximale de ϵ'_T à T_C est extrêmement faible, elle est voisine de 7,5 pour une céramique de compacité 0,9. La polarisation spontanée P_S présente un comportement inhabituel: à température décroissante, P_S apparaît à T_C , augmente ensuite pour atteindre un maximum à $T=200K$. Un affinement des positions atomiques réalisé à partir des données de diffraction X sur poudre a permis de préciser la structure cristalline de $BaAl_2O_4$. Un modèle de polarisation a été proposé: les vecteurs des moments dipolaires constituent deux composantes de polarisation P_{1S} et P_{2S} appartenant à deux sous-réseaux. P_{1S} et P_{2S} sont opposés mais d'intensité différente. Les variations thermiques de P_{1S} et P_{2S} étant également différentes, leur somme algébrique donne lieu à un maximum de P_S . Ce modèle ferriélectrique est confirmé par l'ajustement des paramètres de l'équation de Landau. Les études optiques réalisées sur les monocristaux de $BaAl_2O_4$ montrent qu'ils sont uniaxes négatifs avec $n_z=1,74\pm 0,03$ à 300K. L'évolution thermique de la biréfringence présente une discontinuité à T_C .

Des composés nonstoechiométriques dérivés de $BaAl_2O_4$ ont été mis en évidence pour la première fois. Les variations progressives des valeurs des paramètres de maille, de la densité et de la température de Curie ferroélectrique montrent qu'il s'agit bien d'une solution solide. Le domaine d'existence a été déterminé par diffraction X. Un modèle de nonstoechiométrie basé sur les variations de densité est proposé: le remplacement de deux ions Ba^{2+} par un chaînon $[Al-O-Al]^{4+}$ conduit à une composition déficitaire en BaO $(Ba_{1-y}[AlO_{\frac{1}{2}}]_y)Al_2O_4$. Des calculs de densité et des intensités du spectre de diffraction X basés sur cette hypothèse sont en bon accord avec les résultats expérimentaux. Ces matériaux présentent un comportement

ferriélectrique voisin de celui de BaAl_2O_4 , T_C variant de 396 à 270K selon la composition.

Des céramiques ferroélectriques de compositions $\text{Ba}(\text{Li}_{2x}\text{Al}_{2-2x})\text{O}_{4-4x}\text{F}_{4x}$ ($0 \leq x \leq 0,3$) et $\text{Ba}_{1-x}\text{M}_x(\text{Li}_{2x}\text{Al}_{2-2x})\text{O}_{4-4x}\text{F}_{4x}$ ($\text{M}=\text{Sr}$ avec $0 \leq x_{\text{Sr}} \leq 0,1$ et $\text{M}=\text{Pb}$ avec $0 \leq x_{\text{Pb}} \leq 0,07$) ont été élaborées. Pour tous les composés, le remplacement de Al^{3+} par Li^+ de taille plus élevée est responsable de la décroissance de T_C dans le cas de faibles taux de substitution x . Au-delà d'un certain taux de substitution couplée $\text{Li} \leftrightarrow \text{Al}$ et $\text{F} \leftrightarrow \text{O}$ mais aussi pour $\text{Pb} \leftrightarrow \text{Ba}$, T_C augmente. Cette élévation de T_C semble liée à de légères modifications structurales.

L'étude de céramiques de BaZnGeO_4 a permis de déterminer l'influence des conditions de préparation sur le réseau cristallin et sur les transitions de phase. Dans les céramiques frittées au-dessus de 1580K et refroidies à une vitesse de $200\text{K}\cdot\text{h}^{-1}$ les phases I et III coexistent. La phase I désordonnée et stable au-dessus de 1110K subsiste à l'état métastable à 300K. Un refroidissement lent ou un recuit permettent d'obtenir un matériau contenant uniquement la phase III. La caractéristique incommensurable de cette phase a été précisée par diffraction électronique.

Les céramiques de BaZnGeO_4 présentent trois anomalies diélectriques et pyroélectriques entre 80 et 600K. Les échantillons vierges manifestent un courant pyroélectrique de l'ordre $10^{-12}\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$. L'effet d'autopolarisation pourrait être attribué à un gradient de température apparaissant entre deux faces des céramiques au cours du traitement thermique, celui-ci provoquant :

— une orientation préférentielle des grains qui présentent une majorité de facettes (002L) parallèles au plan du support, la direction de la polarisation P_S étant orientée normalement au plan (002L);

— une contrainte donnant naissance à un effet piézoélectrique qui tendrait à orienter le vecteur de P_S du plan médian de la céramique vers la face au contact du support.

Des cristaux de BaZnGeO_4 ont été obtenus par fusion et refroidissement lent.

Les six transitions de phase ($T_1, T_2, T_3, T_3', T_4, T_5$) ont été étudiées par diverses techniques. Les cinq transitions aux températures de T_1 à T_4 sont visibles par mesures diélectriques tandis que les cinq transitions de T_2 à T_5 sont mises en évidence par mesures pyroélectriques. L'évolution thermique de la biréfringence présente quatre anomalies thermique à T_1, T_2, T_3 et T_5 . Les cristaux sont pyroélectriques mais non ferroélectriques entre 100 et 520K. L'effet pyroélectrique peut être expliqué par un modèle ferriélectrique.

**LEGENDES DES FIGURES
ET DES TABLEAUX**

LEGENDES DES FIGURES

- Fig.I.1 Les différentes variétés de silice (SiO_2) à pression ordinaire, avec les changements de volume Δv correspondant aux transformations polymorphiques.
- Fig.I.2 Projections de la structure de la tridymite β_2 : (a) sur le plan $(10\bar{1}0)$ et (b) sur le plan (0001) .
- Fig.I.3(a) Diagramme des composés de type $\text{A}[\text{BC}]\text{X}_4$. La partie intérieure de la zone délimitée par des traits représente le domaine d'existence des composés de structure dérivée de la tridymite β_2 .
- Fig.I.3(b) Diagramme des composés de type $(\text{A},\text{A}')[\text{BC}]\text{O}_4$.
- Fig.I.4 Variation de $\Delta G(\text{P},\text{T})$ en fonction de P (a) et variations thermiques de P_S (b) et $1/\epsilon$ (c) dans le cas d'une transition de phase du second ordre.
- Fig.I.5 Variation de $\Delta G(\text{P},\text{T})$ en fonction de P (a) et variations thermiques de P_S (b) et $1/\epsilon$ (c) dans le cas d'une transition de phase du premier ordre.
- Fig.I.6 Evolution thermique de P_S pour un cristal de BaTiO_3 . Les mesures sont effectuées selon l'axe c [34].
- Fig.I.7 Evolution thermique de P_S pour un cristal de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ [35].
- Fig.I.8 Variation thermique de P_S pour un cristal de $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$. Les mesures sont effectuées suivant la direction $[001]$ [32].
- Fig.I.9 Variation thermique de P_S pour un cristal de CsCoPO_4 [33].
- Fig.I.10 Variation théorique de P_S en fonction de $\text{T}_\text{C}-\text{T}$: la courbe a est calculée d'après le modèle des "ferroélectriques faibles"; la courbe b correspond au cas des ferroélectriques propres avec une transition de phase du second ordre [38].
- Fig.II.1 Schéma de l'appareillage de mesures de thermocourants.
- Fig.II.2 Evolutions thermiques du coefficient pyroélectrique p et de la polarisation spontanée P_S .
- Fig.III.1 Projection schématique du réseau cristallin de BaZnGeO_4 sur le plan (0001) . Les mailles élémentaires de phases I, II et III et leurs groupes spatiaux sont indiqués.

- Fig.III.2 Variation des valeurs relatives du retrait radial $\Delta\phi/\phi$, de la compacité $C=d_{\text{exp.}}/d_{\text{calc.}}$ et de la perte de masse $\Delta m/m$ en fonction de la température de frittage $T_{\text{fritt.}}$ pour une durée de frittage de 1 heure.
- Fig.III.3 Enregistrements de la réflexion la plus intense $(118)_{\text{III}}$ ($K\alpha_1$ - $K\alpha_2$) pour des céramiques frittées à 1570, 1580 et 1600K pour l'intervalle $27,4 \leq 2\theta \leq 28,4^\circ$. Les réflexions parasites $(102)_I$ ($K\alpha_1$ - $K\alpha_2$) sont repérées par une flèche.
- Fig.III.4 Variation des paramètres a_{III} et c_{III} (phase principale) et des a_I et c_I (phase parasite) pour une céramique frittée à 1600K en fonction de la distance du plan considéré au support de platine. Deux étoiles, à titre de comparaison, correspondent aux paramètres a_H et c_H de la poudre obtenue par broyage de la même type de céramique.
- Fig.III.5 Microstructure d'une céramique frittée à 1600K obtenue par SEM.
- Fig.III.6 Profils des concentrations relatives de BaO, ZnO et GeO₂ déterminés par microsonde électronique sur la coupe d'une céramique frittée à 1600K en fonction de la distance au coeur. Les droites en pointillés correspondent à un écart par rapport à la moyenne égal à 2,5 fois l'écart-type.
- Fig.III.7 Diagrammes de diffraction électronique du réseau réciproque hexagonal de la phase III (ordonnée): (a) plan d'axe de zone [010]; (b) plan d'axe de zone [1T0].
- Fig.III.8 Interprétation et indexation des réflexions du diagramme présenté à la Fig.III.7(a).
- Fig.III.9 Diagramme de diffraction électronique du plan d'axe de zone [1T0] du sous-réseau hexagonal de la phase I (désordonnée).
- Fig.III.10 Diagramme de diffraction électronique du plan d'axe de zone [0T2] du réseau quadratique.
- Fig.III.11 Variation thermique de ϵ'_T et $\text{tg}\delta$ à diverses fréquences pour une céramique de BaZnGeO₄.
- Fig.III.12 Evolution thermique de la densité du courant pyroélectrique pour une céramique vierge de BaZnGeO₄ lors de la chauffe et du refroidissement.
- Fig.III.13 Variation théorique de la température T et du courant pyroélectrique i calculées d'après l'équation $i=S.p.b$ en fonction du temps t.
- Fig.III.14 Variation de la température T et de la densité du courant pyroélectrique i en fonction du temps t entre 400 et 430K pour une céramique vierge. La température varie linéairement (b=const.).
- Fig.III.15 Variation de la température T et de la densité du courant thermostimulé i en fonction du temps t entre 550 et 570K, pour une céramique vierge.

- Fig.III.16 Evolution thermique du coefficient pyroélectrique p pour une céramique vierge de BaZnGeO_4 chauffée et refroidie.
- Fig.III.17 Variation thermique de la polarisation spontanée P_S pour une céramique vierge de BaZnGeO_4 chauffée et refroidie.
- Fig.III.18 Variation de $P_{S(300K)}$ en fonction de la température de frittage T_{fritt} pour une durée de frittage de 1h. Les chiffres indiqués sur la figure correspondent aux compacités des échantillons.
- Fig.III.19 Variation thermique de P_S pour divers échantillons provenant d'une céramique progressivement abrasée. L'épaisseur de la céramique après abrasion est indiquée. L'épaisseur initiale est 2,6mm.
- Fig.III.20 Variation de $P_{S(300K)}$ d'une céramique de BaZnGeO_4 d'épaisseur 2,6mm en fonction de la distance à l'interface avec le support de platine.
- Fig.III.21 Variation du coefficient d'orientation préférentielle $R_{(002)}$ en fonction de la distance à l'interface avec le support pour une céramique d'épaisseur initiale 1mm.
- Fig.III.22 Schéma de l'orientation préférentielle des grains et de la polarisation spontanée P_S dans une céramique de BaZnGeO_4 : les segments représentent la trace des plans (002L) et les flèches fines les vecteurs P_S ; les petites flèches grasses représentent les contraintes. Le symbole \odot correspond au signe positif des charges pyroélectriques qui apparaissent à la chauffe.
-
- Fig.IV.1 Les six transitions de phase et les différentes variétés allotropiques de BaZnGeO_4 [1-4].
- Fig.IV.2 Variation thermique des paramètres cristallins a_H et c_H pour une poudre obtenue par broyage des cristaux de BaZnGeO_4 .
- Fig.IV.3(a) Diagramme de μ -ATD en chauffe et au refroidissement d'une poudre de cristaux de BaZnGeO_4 ;
 (b) Diagramme de DSC mesuré en chauffe sur des grains de cristaux de BaZnGeO_4 de diamètre $D > 200\mu\text{m}$.
- Fig.IV.4 Variation thermique de ϵ_T' à 1kHz dans la gamme $150 \leq T \leq 1150\text{K}$ à la chauffe et au refroidissement pour un cristal parallèle au plan (001).
- Fig.IV.5 Variation thermique de ϵ_T' et $\text{tg}\delta$ à diverses fréquences dans le domaine $150 \leq T \leq 600\text{K}$ à la chauffe pour un cristal parallèle au plan (001).
- Fig.IV.6 Variation thermique de ϵ_T' à diverses fréquences dans le domaine $150 \leq T \leq 600\text{K}$, en chauffe, pour un cristal orienté suivant la direction [218].

- Fig.IV.7 Evolution thermique du coefficient pyroélectrique p à la chauffe et au refroidissement sur un cristal parallèle au plan (001).
- Fig.IV.8 Evolution thermique du coefficient pyroélectrique p , en chauffe, d'un cristal orienté suivant la direction [218].
- Fig.IV.9 Variation thermique de la polarisation spontanée P_S pour des cristaux parallèles aux plans (001) et (218) respectivement.
- Fig.IV.10 Evolution thermique de la biréfringence Δn pour un cristal orienté parallèlement au plan (218).
- Fig.IV.11 Projections du réseau cristallin de $BaZnGeO_4$ à 300K:(a) sur le plan (10 $\bar{1}$ 0), (b) sur le plan (0001) suivant les données cristallographiques de la référence [6].
- Fig.IV.12 Structure polaire de $BaZnGeO_4$ à 300K dessinée d'après les données du tableau IV.1.
- Fig.IV.13 Une rotation de P_S dans un pyroélectrique simulant un comportement ferroélectrique.
- Fig.V.1 Spectres de diffraction X à 300 et 420K pour des poudres $BaAl_2O_4$.
- Fig.V.2 Diffractogrammes de rayons X pour des poudres $Ba_\delta Al_2 O_{3+\delta}$ en fonction de la teneur molaire en BaO de 44,4($\delta=0,8$) à 50%($\delta=1,0$).
- Fig.V.3 Variations des paramètres a_H et c_H , du rapport c_H/a_H et du volume de la maille de composés de $Ba_\delta Al_2 O_{3+\delta}$ en fonction de la teneur molaire en BaO.
- Fig.V.4 Variations thermiques de ϵ'_T et de $tg\delta$ pour une céramique de $BaAl_2O_4$, aux fréquences 1, 10 et 75kHz.
- Fig.V.5 Variations thermiques de ϵ'_T et de $tg\delta$ pour une céramique de $Ba_{0,90}Al_{2,10}O_{4,05}$, aux fréquences 1, 10 et 75kHz.
- Fig.V.6 Variation de T_C en fonction de la concentration en BaO pour des céramiques de $Ba_\delta Al_2 O_{3+\delta}$ ($0,8 \leq \delta \leq 1,1$).
- Fig.V.7 Evolution thermique du coefficient pyroélectrique p de céramiques $BaAl_2O_4$ polarisées sous des champs E_P différents.
- Fig.V.8 Variation thermique de la polarisation spontanée P_S de céramiques $BaAl_2O_4$. (courbes A, B et C calculées par intégration de celles de $p(T)$ A, B et C indiquées à la figure V.7). La courbe D correspond à un cristal de $Ba_{0,98}(Al_{0,99}Cu_{0,001})_2O_{4,\delta}$ [8].
- Fig.V.9 Evolution thermique du coefficient pyroélectrique p de céramiques $Ba_{0,97}Al_{2,03}O_{4,02}$ polarisées sous les champs E_P indiqués.
- Fig.V.10 Variation thermique de P_S de céramiques $Ba_{0,97}Al_{2,03}O_{4,02}$ (courbes A, B et C calculées par intégration de celles de $p(T)$ A, B et C indiquées à la figure V.9).

- Fig.V.11 Evolution thermique de la biréfringence Δn d'un cristal de $BaAl_2O_4$.
- Fig.V.12 Variations de la densité expérimentale $d_{obs.}$ et des densités théoriques $d_{1calc.}$ et $d_{2calc.}$ calculées à partir des modèles n°1 et n°2 (voir ch.V. 4.d)) en fonction de la teneur molaire en BaO.
- Fig.V.13 Diffractogrammes d'une poudre de $BaAl_2O_4$ à 300K: valeurs mesurées (points) et calculées (trait). Le tracé inférieur représente le résidu ($I_o - I_c$). Les segments correspondent aux réflexions calculées.
- Fig.V.14 Projections de la structure de $BaAl_2O_4$: (a) sur le plan $(10\bar{1}0)$, (b) sur le plan (0001) .
- Fig.V.15 Structure polaire de $BaAl_2O_4$ d'après les données du tableau V.3 et de la figure V.14.(a); 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).
- Fig.V.16 Variation thermique normalisée des composantes de polarisation P_{1S} et P_{2S} et de la polarisation totale $P_{Scalc.}$ calculées d'après la théorie de Landau. La variation de $P_{Sobs.}$ correspond à la courbe A de la figure V.8 après normalisation.
- Fig.V.17 Modèle de non-stoechiométrie de $(Ba_{1-y}[AlO_{1/2}]_y)Al_2O_4$. Les figures en traits pleins représentent la structure de $BaAl_2O_4$. Deux atomes de baryum (positions A et B) peuvent être remplacés par un couple de tétraèdres tracés en pointillés .
- Fig.V.18 Spectres de diffraction X théoriques à 300K (radiation $K\alpha_1$ seule): (a) pour la phase ferroélectrique $BaAl_2O_4$ ($P6_3$); (b) pour la phase paraélectrique $Ba_{0,86}Al_{2,14}O_{4,07}$ ($P6_322$).
- Fig.VI.A.1 Variations des paramètres a_H , c_H et du volume V de la maille en fonction de x , pour les composés $Ba(Li_{2x}Al_{2-2x})O_{4-4x}F_{4x}$ ($0 \leq x \leq 0,3$). Les courbes continues correspondent aux poudres et les pointillés aux céramiques.
- Fig.VI.A.2 Variations thermiques de ϵ'_T et ϵ''_T pour une céramique de composition $Ba(Li_{0,4}Al_{1,6})O_{3,2}F_{0,8}$ aux fréquences 0,1, 1,0, 10 et 75kHz.
- Fig.VI.A.3 Variation de T_C en fonction du taux de substitution x pour des céramiques de composition $Ba(Li_{2x}Al_{2-2x})O_{4-4x}F_{4x}$ ($0 \leq x \leq 0,3$).
- Fig.VI.A.4 Evolution thermique du coefficient pyroélectrique p pour des céramiques correspondant à $x=0,1, 0,2$ et $0,3$. Les tensions de polarisation E_p sont indiquées.
- Fig.VI.A.5 Variation thermique de la polarisation spontanée P_S pour des céramiques

correspondant à $x=0,1, 0,2$ et $0,3$.

- Fig.VI.A.6 Variations de ϵ'_T et ϵ''_T en fonction du logarithme de la fréquence $\log f_T$ pour une céramique de composition $\text{Ba}(\text{Li}_{0,4}\text{Al}_{1,6})\text{O}_{3,2}\text{F}_{0,8}$.
- Fig.VI.A.7 Variation de la fréquence de relaxation $\log f_T$ en fonction de l'inverse de la température $1/T$ pour une céramique de composition $\text{Ba}(\text{Li}_{0,4}\text{Al}_{1,6})\text{O}_{3,2}\text{F}_{0,8}$.
- Fig.VI.A.8 Variation de la conductivité $\log \sigma$ en fonction de l'inverse de la température $1/T$ pour une céramique de composition $\text{Ba}(\text{Li}_{0,4}\text{Al}_{1,6})\text{O}_{3,2}\text{F}_{0,8}$.
- Fig.VI.B.1 Variations de a_H , c_H , du rapport de c_H/a_H et du volume de la maille en fonction du taux x_{pb} pour la phase de composition $\text{Ba}_{1-x}\text{Pb}_x(\text{Li}_{2x}\text{Al}_{2-2x})\text{O}_{4-4x}\text{F}_{4x}$ ($0 \leq x_{\text{pb}} \leq 0,07$). Les courbes continues correspondent aux poudres et les pointillés aux céramiques.
- Fig.VI.B.2 Variations de a_H , c_H , du rapport de c_H/a_H et du volume de la maille en fonction du taux x_{Sr} pour la phase $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x(\text{Li}_{2x}\text{Al}_{2-2x})\text{O}_{4-4x}\text{F}_{4x}$ ($0 \leq x_{\text{Sr}} \leq 0,1$).
- Fig.VI.B.3 Variations thermiques de ϵ'_T et $\text{tg} \delta$ pour une céramique de composition $\text{Ba}_{0,93}\text{Pb}_{0,07}(\text{Li}_{0,14}\text{Al}_{1,86})\text{O}_{3,72}\text{F}_{0,28}$.
- Fig.VI.B.4 Variation de T_C en fonction du taux de substitution x pour des céramiques de composition $\text{Ba}_{1-x}\text{M}_x(\text{Li}_{2x}\text{Al}_{2-2x})\text{O}_{4-4x}\text{F}_{4x}$ ($\text{M}=\text{Sr}, \text{Pb}$).
- Fig.VI.B.5 Variation thermique de ϵ'_T pour une céramique de composition $\text{Ba}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}(\text{Li}_{0,2}\text{Al}_{1,8})\text{O}_{3,6}\text{F}_{0,4}$.
- Fig.VI.B.6 Evolution thermique du coefficient pyroélectrique p pour une céramique de composition de $\text{Ba}_{0,93}\text{Pb}_{0,07}(\text{Li}_{0,14}\text{Al}_{1,86})\text{O}_{3,72}\text{F}_{0,28}$. Les tensions de polarisation sont indiquées sur le dessin.
- Fig.VI.B.7 Variation thermique de la polarisation spontanée P_s pour une céramique de composition $\text{Ba}_{0,93}\text{Pb}_{0,07}(\text{Li}_{0,14}\text{Al}_{1,86})\text{O}_{3,72}\text{F}_{0,28}$.

LEGENDES DES TABLEAUX

Tableau I.1. Ferroélectriques annoncés ou potentiels de type BaAl_2O_4 .

Tableau I.2. Propriétés physiques des ferroélectriques propres, impropres et des "ferroélectriques non classiques".

Tableau III.1. Concentration relative des éléments dans une céramique de BaZnGeO_4 frittée à 1600K/1h.

Tableau III.2. Températures des anomalies diélectriques déterminées en chauffe sur des cristaux et des céramiques de BaZnGeO_4 entre 75 et 600K.

Tableau IV.1. Déplacement atomique dans BaZnGeO_4 à 300K.

Tableau IV.2. Transitions de phase et propriétés physiques de BaZnGeO_4 .

Tableau V.1. Positions atomiques calculées dans la phase $P6_3$ ferroélectrique et relation avec le modèle paraélectrique de symétrie $P6_322$ pour BaAl_2O_4 .

Tableau V.2. Distances(Å) et angles(°) interatomiques dans BaAl_2O_4 .

Tableau V.3. Déplacements atomiques dans BaAl_2O_4 (en cotes z réduites).

Tableau V.4. Comparaison des caractéristiques de quatre types de matériaux ferroélectriques.

