



**HAL**  
open science

## TiBePO<sub>4</sub>: un nouveau phosphate ferroélectrique

G. Wallez, S. Jaulmes, Abdelhadi Elfakir, M. Quarton

► **To cite this version:**

G. Wallez, S. Jaulmes, Abdelhadi Elfakir, M. Quarton. TiBePO<sub>4</sub>: un nouveau phosphate ferroélectrique. *Journal de Physique III*, EDP Sciences, 1994, 4 (7), pp.1197-1204. 10.1051/jp3:1994195 . jpa-00249176

**HAL Id: jpa-00249176**

**<https://hal.archives-ouvertes.fr/jpa-00249176>**

Submitted on 1 Jan 1994

**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.

Classification

Physics Abstracts

61.50K — 61.60 — 77.80B

## TlBePO<sub>4</sub> : un nouveau phosphate ferroélectrique

G. Wallez, S. Jaulmes, A. Elfakir et M. Quarton

Laboratoire de Cristalchimie du Solide, CNRS-URA 1388, Université Pierre et Marie Curie, 4 place Jussieu, 75252 Paris Cedex 05, France

*(Reçu le 5 novembre 1993, accepté le 14 décembre 1993)*

**Résumé.** — L'orthophosphate de thallium-béryllium cristallise selon le type structural « tridymite  $\beta$ -SiO<sub>2</sub> déformée ». La phase II, stable à l'ambiante, présente une symétrie orthorhombique mm2 ; elle subit une transformation displacive à 919 °C vers la forme prototype I centrosymétrique (mmm). Dans la variété ferroélectrique, le doublet électronique 6s<sup>2</sup> de l'ion Tl<sup>+</sup>, orienté selon l'axe polaire, provoque une importante déformation de la charpente oxygénée ; le caractère ferroélectrique est mis en évidence par le fort accroissement de la permittivité diélectrique au voisinage de la température de Curie. La transition procède par des rotations engrenées des tétraèdres PO<sub>4</sub> et BeO<sub>4</sub>, l'accroissement de symétrie impliquant la dés hybridation du doublet 6s<sup>2</sup>. Observée sous ses aspects thermique et diélectrique, cette transition apparaît comme un phénomène du second ordre, conformément à son caractère displacif.

**Abstract.** — The thallium-beryllium monophosphate is related to the  $\beta$ -SiO<sub>2</sub> tridymite structural kind. The phase II, stable at room temperature, is found to have orthorhombic symmetry mm2. It sustains a displacive transformation at 919 °C leading to centric phase I with symmetry mmm. In the low-temperature form, the 6s<sup>2</sup> electron pair of Tl<sup>+</sup> cation is oriented along polar axis, inducing a significant distortion of the oxygen framework ; the ferroelectric nature of phase II is pointed out by the strong increase of the dielectric stiffness around Curie temperature. Phase transition results of bound rotations of PO<sub>4</sub> and BeO<sub>4</sub> tetrahedra, the rise of symmetry order leading to the loss of hybridization of the lone pair. According to the displacive transition mechanism, both thermal and dielectric properties show typical second order features.

### Structure.

Les recherches menées depuis plusieurs années sur les formes cristallines des phosphates et arsénates de type A<sup>I</sup>B<sup>II</sup>X<sup>V</sup>O<sub>4</sub> (A = K, Rb, Cs, Tl ; B = Be, Mg, Zn ; X = P, As) [1-8] ont démontré leur appartenance au type structural « tridymite  $\beta$ -SiO<sub>2</sub> déformée » : les cations bivalents et pentavalents, de faibles dimensions, s'entourent de tétraèdres oxygénés formant des rangées orientées le long de l'axe cristallographique **b** et pointant alternativement un sommet selon les directions **a** et **-a**. Les cations monovalents, de rayons ioniques supérieurs à

1,5 Å, occupent des cavités oxygénées asymétriques de coordinence 8. L'orthophosphate  $\text{TlBePO}_4$  [9], ainsi que son homologue arsénié  $\text{TlBeAsO}_4$  [10], cristallisent à température ambiante dans le groupe orthorhombique polaire  $\text{Pna}2_1$  ( $mm2$ ) compatible avec l'existence de propriétés telles que l'optique non linéaire quadratique et la ferroélectricité.

L'interprétation — même sommaire — des non-linéarités de ces phases inédites nécessitait une étude radiocristallographique complète afin de mettre en évidence les particularités structurales et les mécanismes microscopiques qui engendrent ces propriétés.

Les structures cristallines de  $\text{TlBePO}_4$  et  $\text{TlBeAsO}_4$  apparaissent conformes au type structural tridymite- $\beta$  déformée (Fig. 1), mais leurs squelettes oxygénés, comparés à ceux des composés isotypes, présentent une singularité. Contrairement aux structures cristallines des  $\text{A}^{\text{I}}\text{B}^{\text{IV}}\text{X}^{\text{V}}\text{O}_4$  à cation monovalent alcalin ( $\text{A} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ ) dans lesquelles chaque tétraèdre  $\text{BO}_4$  et  $\text{XO}_4$  possède une face presque confondue avec un plan (100) en  $x = 1/4$  ou  $x = 3/4$ , les couches de tétraèdres apparaissent fortement plissées dans le cas des deux composés du thallium (Fig. 2). La projection selon  $a$  dans la structure de  $\text{TlBePO}_4$  (Fig. 1) montre que ces couches sont alternativement décalées d'environ 0,5 Å selon une direction proche de  $b$ , au lieu d'être superposables comme dans le cas des  $\text{ABXO}_4$  à cation monovalent alcalin. Cette translation entre deux réseaux quasi-plans entraîne un pivotement des tétraèdres, car chacun d'eux possède un sommet commun à deux couches. Cette déformation affecte essentiellement les tétraèdres  $\text{PO}_4$  dont l'inclinaison par rapport à l'axe  $a$  est de  $23,8^\circ$ , alors que celle des tétraèdres  $\text{BeO}_4$  est nettement inférieure :  $9,9^\circ$ . Le gauchissement des couches de tétraèdres permet d'expliquer l'écart inhabituel à la forme hexagonale que les rapports  $b/c$  avaient mis en évidence : la contraction par plissement des cycles de six tétraèdres entraîne la diminution de  $c$  et surtout de  $b$  qui est le plus affecté par l'inclinaison des tétraèdres.

Cette singularité ne peut être le résultat de contraintes exercées sur son environnement oxygéné par l'ion thallium considéré comme sphérique, car aucun effet similaire n'a été

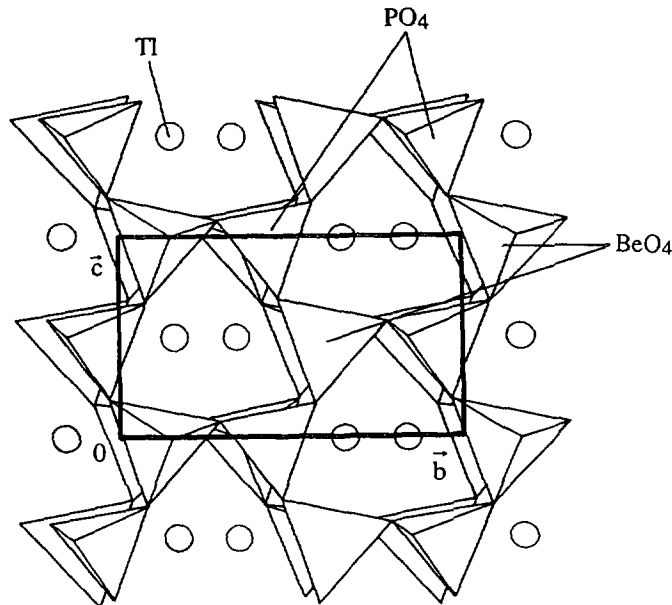


Fig. 1. — Projection selon l'axe  $a$  de la maille cristalline de  $\text{TlBePO}_4$ .

[Projection along  $a$  axis of the crystal cell of  $\text{TlBePO}_4$ .]

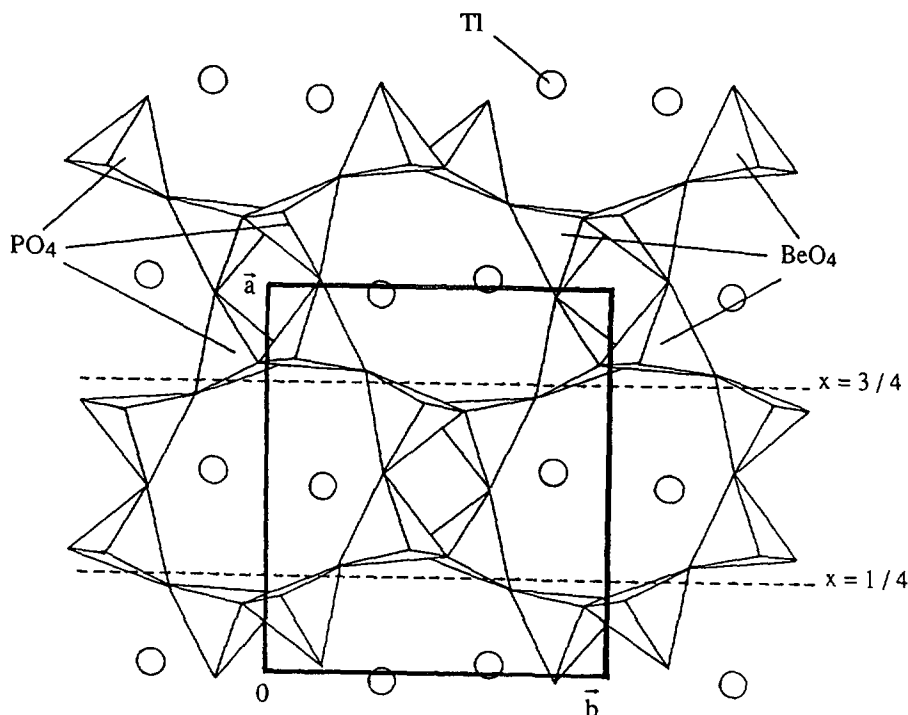


Fig. 2. — Projection selon l'axe  $c$  de la maille cristalline de TlBePO<sub>4</sub>.

[Projection along  $c$  axis of the crystal cell of TlBePO<sub>4</sub>.]

remarqué dans le cas de cations alcalins monovalents plus petits (potassium) ou plus gros (rubidium, césium) [11] intégrés dans une même charpente de tétraèdres. En revanche, l'activité stéréochimique de la paire électronique  $6s^2$  de l'ion Tl<sup>+</sup> est susceptible de modifier les interactions électrostatiques au point d'être la cause du phénomène. Le champ électrostatique local, calculé par sommation des contributions individuelles des ions voisins [9] permet de déterminer le déplacement de la paire libre E, connaissant la polarisabilité du thallium :  $\alpha = 5,11 \text{ \AA}^3$  [12]. Les dipôles induits apparaissent orientés parallèlement à l'axe polaire  $c$ , les distances Tl-E étant égales à  $0,66 \text{ \AA}$  pour le phosphate et  $0,70 \text{ \AA}$  pour l'arséniate. Le comportement de ces dipôles, lié à leur orientation particulière, sera évoqué ci-après dans le cadre des propriétés ferroélectriques.

Du point de vue structural, la localisation des paires libres (Fig. 3) permet d'expliquer la déformation de la charpente oxygénée : leur interposition provoque l'écrantage des répulsions électrostatiques entre les ions thallium situés sur le même axe  $c$  (interaction 1) et sur une même diagonale  $b + c$  (interaction 2). Ceci entraîne un rapprochement des ions thallium dans le plan  $(b, c)$ , d'où un plissement de la charpente de tétraèdres. En revanche, la maille cristalline est étirée selon l'axe  $a$  sous l'effet des répulsions Tl-Tl non atténuées et pour compenser la contraction des deux autres paramètres.

### Transition ferro-paraélectrique.

TlBePO<sub>4</sub> subit une transition structurale à  $919 \text{ }^\circ\text{C}$  lors de l'échauffement, réversible à  $918 \text{ }^\circ\text{C}$  et de faible amplitude thermique ( $\Delta H = +14,5 \text{ J.g}^{-1}$ ). L'étude par diffraction X à haute température montre que la forme II (symétrie Pna2<sub>1</sub>) se transforme sans modification des

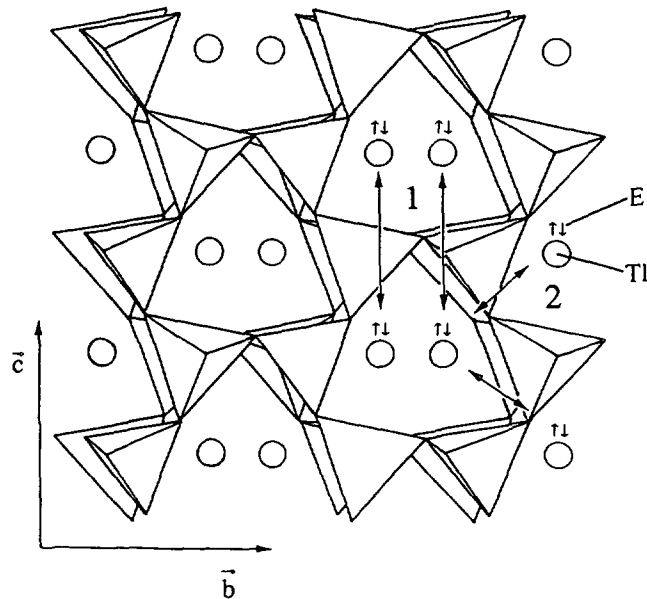


Fig. 3. — Orientation des paires électroniques  $6s^2$  et interactions Tl-Tl.

[Orientation of the  $6s^2$  electron pairs and Tl-Tl interactions.]

conditions de diffraction. Une telle observation, déjà formulée pour le composé  $\text{CsZnPO}_4$  [1], permet d'attribuer à la phase haute température le surgroupe centrosymétrique  $\text{Pnam}$ .

L'évolution des paramètres cristallins, affinés d'après les diffractogrammes sur poudre (Fig. 4), apparaît fortement anisotrope : le paramètre  $a$  diminue alors que les deux autres augmentent. On peut donc décrire la transition comme une transformation displacive de la charpente oxygénée : les tétraèdres se réalignent selon l'axe  $a$  et leurs bases se rapprochent des plans (100) en  $x = 1/4$  et  $x = 3/4$ , provoquant la diminution de la distance séparant les couches de tétraèdres. Inversement, les cycles hexagonaux se « déplient » comme en témoignent les brusques augmentations des paramètres  $b$  et  $c$ . Simultanément, les tétraèdres  $\text{PO}_4$  et  $\text{BeO}_4$  subissent des rotations engrenées en sens opposés autour de l'axe  $a$ .

La transition  $\text{II} \rightarrow \text{I}$  tend donc à faire disparaître les effets distorsifs dus à l'hybridation de la paire  $6s^2$ , ce qui s'explique par des considérations de symétrie : l'atome de thallium, dans la phase II (symétrie  $\text{mm}2$ ), occupe une position générale de multiplicité 4. Le nombre de groupements formulaires par maille ( $Z = 4$ ) n'étant pas modifié au cours de la transition, l'atome de thallium doit présenter la même multiplicité dans la phase I, bien que la transition ait doublé l'ordre du groupe de symétrie. L'atome doit donc se trouver en position particulière, sur un élément de symétrie binaire non translatore, c'est-à-dire un plan miroir  $m$ . Une telle disposition, identique à celle adoptée par l'atome de césium dans la forme I de  $\text{CsZnPO}_4$  [1], implique l'annulation de la composante selon  $c$  du dipôle Tl-E, donc la déshybridation probable de la paire  $6s^2$  qui adopte une géométrie sphérique.

La corrélation des groupes d'espace des formes I et II du composé ( $\text{Pna}2_1$  est un sous-groupe de  $\text{Pnam}$ ) correspond à l'une des 88 filiations ferroélectriques définies par Aizu [13]. Sa nature ferroélectrique a été mise en évidence sur un monocristal obtenu par voie hydrothermale. L'échantillon, de forme prismatique allongée selon l'axe polaire  $c$ , a été métallisé de façon à constituer un condensateur d'épaisseur 2,0 mm et de section normale  $S = 0,65 \text{ mm}^2$ , dont la

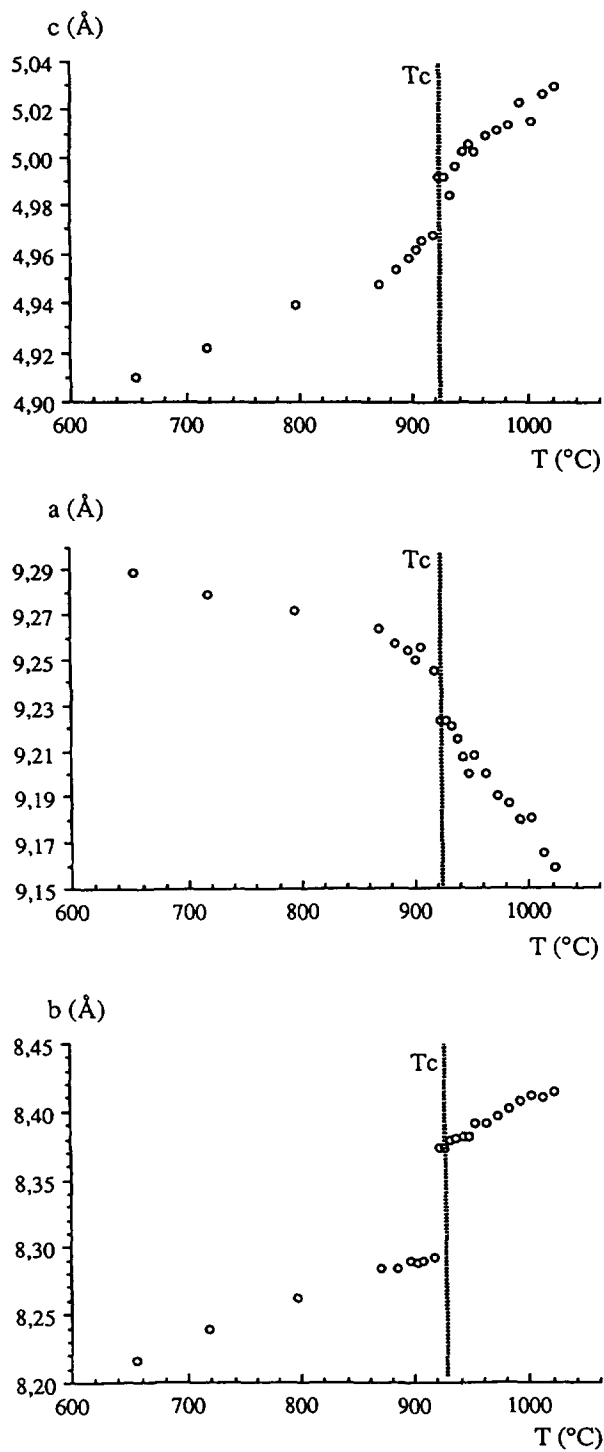


Fig. 4. — Evolution thermique des paramètres de maille.

[Thermal variation of the cell parameters.]

permittivité diélectrique correspond au coefficient tensoriel polaire  $\epsilon_{33}$ . L'ensemble, placé dans un four tubulaire réglable, a été connecté à un impédancemètre Hewlett-Packard 4 192 A. La tension d'excitation a été maintenue à une faible valeur ( $V = 0,5$  V soit  $E = 2,5$  V.cm<sup>-1</sup>) afin de limiter la polarisation électrique induite ; la fréquence de mesure était de 1 kHz. Etant donnée l'importance des pertes diélectriques à haute température, la composante imaginaire  $\epsilon''_{33}$  n'a pu être mesurée de façon satisfaisante.

La courbe d'évolution thermique (Fig. 5) de la composante réelle  $\epsilon'_{33}$  présente un maximum très net démontrant le caractère ferroélectrique de la transition. Les écarts entre les températures de changement de phase obtenues par les différentes méthodes (microenthalpimétrie : 919 °C, diffraction X : 923 °C, permittivité : 931 °C) s'expliquent par les conditions de mesure propres à chaque appareillage.

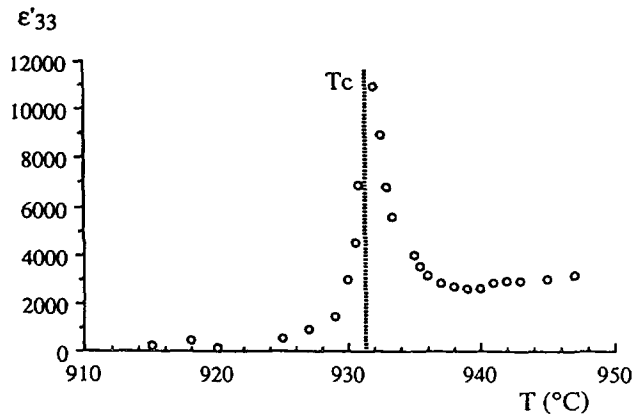


Fig. 5. — Evolution thermique de la permittivité diélectrique.

[Thermal variation of the dielectric stiffness.]

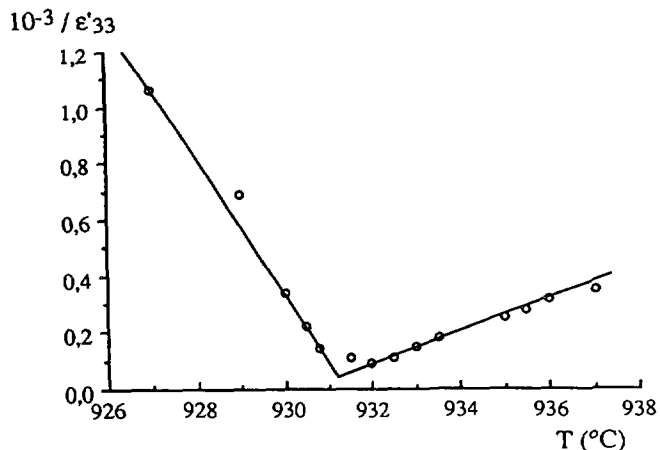


Fig. 6. — Evolution thermique de la permittivité diélectrique inverse.

[Thermal variation of the inverse dielectric stiffness.]

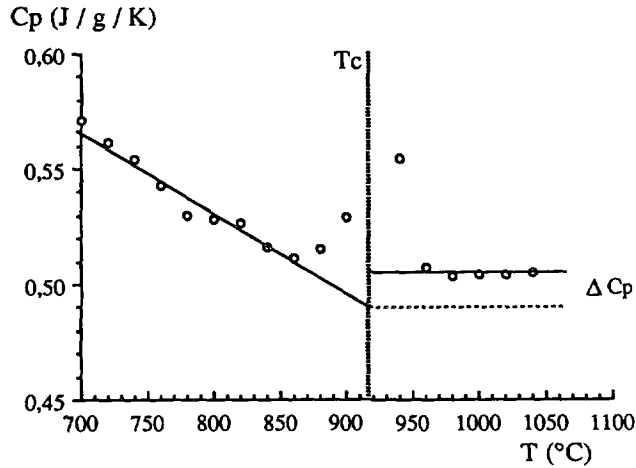


Fig. 7. — Evolution thermique de la chaleur spécifique.

[Thermal variation of the specific heat.]

Les valeurs inverses de la permittivité (Fig. 6) suivent la loi de Curie-Weiss avec des coefficients de corrélation linéaire satisfaisants :

$$T < T_c : 1/\epsilon'_{133} = 0,23 - 2,46 \times 10^{-4} T \quad R = 0,992$$

$$T > T_c : 1/\epsilon'_{133} = -0,051 + 5,46 \times 10^{-5} T \quad R = 0,998$$

où  $T$  est exprimé en °C. Ce graphe ne présente pas de discontinuité à la température de Curie et l'intersection des deux droites correspond à une ordonnée très faible ; le comportement diélectrique de TlBePO<sub>4</sub> caractérise donc une transition du second ordre [14], en accord avec les observations précédentes :

- faible hystérésis de la température de Curie ( $\Delta T_c = -1$  °C) ;
- faible enthalpie de changement de phase ( $\Delta H = +14,5$  J.g<sup>-1</sup>) ;
- caractère displacif de la transition.

L'évolution thermique de la chaleur spécifique de TlBePO<sub>4</sub> a été suivie par microenthalpimétrie (Fig. 7), d'après le rapport des flux énergétiques instantanés reçus par l'échantillon et l'étalon (alumine  $\alpha$ ). L'extrapolation linéaire des valeurs mesurées à plus de 50 °C de la température de Curie permet de mesurer indirectement les variations lors de la transition en s'affranchissant de l'accident thermique dû à la chaleur latente. On remarque une discontinuité  $\Delta C_p = +16 \times 10^{-3}$  J.g<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>, la chaleur spécifique de la forme paraélectrique étant quasiment invariante. Un tel comportement est également conforme à l'hypothèse d'une transition du second ordre.

Le polymorphisme du phosphate isotype CsZnPO<sub>4</sub> [1] suggère l'existence d'une forme monoclinique (III) à basse température. La transition II → III a été recherchée par diffraction X sur poudre et microenthalpimétrie entre -20 et -150 °C, mais aucun phénomène n'a été relevé.

Signalons enfin que TlBePO<sub>4</sub> et TlBeAsO<sub>4</sub> présentent des rendements de génération du second harmonique voisins de  $400 I_{(\text{quartz})}^2 \omega$  (YAG : Nd,  $\lambda = 1,06$  μm) qui illustrent les potentialités de ces composés dans le domaine des matériaux à propriétés optiques non linéaires.



### Conclusion.

La transition displacive à haute température de  $\text{TlBePO}_4$  est typique d'un composé à structure tridymite- $\beta$  déformée. Par contre, l'hybridation partielle de la paire électronique  $6s^2$  de l'ion  $\text{Tl}^+$  provoque des singularités tant structurales (distorsion par écrantage des répulsions  $\text{Tl-Tl}$ ) que physiques : le dipôle inversible  $\text{Tl-E}$  de la phase ferroélectrique est hautement polarisable et contribue à la forte permittivité diélectrique lors de la transition. L'interprétation de la transition par l'augmentation de la symétrie s'accorde avec l'étude dilatométrique : à température croissante, sous l'effet de l'agitation thermique, l'atome de thallium adopte une forme sphérique par réduction de l'activité de la paire  $6s^2$  qui disparaît lors de la transition, ainsi que la distorsion structurale dont elle est la cause. Malgré sa température de Curie élevée limitant certaines applications possibles,  $\text{TlBePO}_4$  se révèle particulièrement intéressant car il permet d'observer l'implication d'une paire électronique partiellement hybridée dans un mécanisme transitionnel. Des recherches visant à définir le rôle des interactions dipolaires lors du changement de phase sont en cours afin de compléter cette étude, ainsi qu'une caractérisation approfondie des propriétés optiques et non linéaires.

### Remerciements.

Les auteurs tiennent à remercier M. M. Henry du Laboratoire de Chimie de la Matière Condensée de l'Université P. et M. Curie pour les mesures de microenthalpimétrie.

### Bibliographie

- [1] Blum D., Durif A. and Averbuch-Pouchot M. T., Crystal structures of the three forms of cesium zinc phosphate ( $\text{CsZnPO}_4$ ), *Ferroelectrics* **69** (1986) 283.
- [2] Schultz E., Kristallochemische Untersuchungen an Alkali-Beryllium Phosphaten des Typs  $\text{M}^{\text{I}}\text{BePO}_4$ , *Z. Kristall* **132** (1970) 450.
- [3] Averbuch-Pouchot M. T. et Durif A., Données cristallographiques sur  $\text{ZnKPO}_4$  et  $\text{ZnKAsO}_4$ , *Mater. Res. Bull* **8** (1973) 353.
- [4] Masse R. and Durif A., Contribution to the crystal chemistry of  $\text{M}^{\text{I}}\text{M}^{\text{II}}\text{PO}_4$  monophosphates, *J. Solid State Chem.* **73** (1988) 468.
- [5] Lyutin V. I., Tutov A. G., Ilyukhin V. V. and Belov N. V., Crystal structure of antiferromagnetic potassium nickel phosphate, *Sov. Phys. Doklady* **18** (1973) 12.
- [6] Rakotomahanina Ralaisoa E. L., Thèse d'Etat, Grenoble (1971).
- [7] Andratschke M. and Hartmann P., Struktur und Eigenschaften von  $\text{KZnPO}_4$ , *Z. Chem.* **30** (1990) 415.
- [8] Jaulmes S., Wallez G., Elfakir A. and Quarton M., Crystal growth and structure determination of the monoarsenate  $\text{CsBeAsO}_4$ , *European J. Solid State Inorg. Chem.* **30** (1993) 1007.
- [9] Wallez G., Jaulmes S., Elfakir A. and Quarton M., Stereochemical activity of thallium I lone pair in  $\text{TlBePO}_4$  and  $\text{TlBeAsO}_4$  tridymite-related compounds, *J. Solid State Chem.*, à paraître.
- [10] Jaulmes S., Wallez G., Elfakir A. et Quarton M., Structure cristalline de  $\text{TlBeAsO}_4$ , *C. R. Acad. Sci. Paris* **315** (II) (1992) 941.
- [11] Shannon R. D., Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides, *Acta Cryst.* **A 32** (1976) 751.
- [12] Shanker J. and Agarwal S. C., On the polarizabilities and sizes of ions, *Indian J. Pure Appl. Phys.* **14** (1976) 79.
- [13] Aizu K., Possible species of ferromagnetic, ferroelectric and ferroelastic crystals, *Phys. Rev.* **B 2** (1970) 754.
- [14] Devonshire A. F., Theory of ferroelectrics, *Philos. Mag.* **40** (1949) 1040.