

Mise en évidence par RMN du ^{19}F d'une distorsion des octaèdres dans la solution solide $\text{CsCaF}_{3-x}\text{H}_x$ de type perovskite ($0 \leq x \leq 1,70$)

M. PEZAT,† J. SENEGAS, G. VILLENEUVE, H. H. PARK,
ET A. TRESSAUD

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

Received May 18, 1988; in revised form August 1, 1988

Une étude par RMN des noyaux ^{19}F et ^1H a été réalisée pour trois compositions de la solution solide $\text{CsCaF}_{3-x}\text{H}_x$ ($0 \leq x \leq 1,70$): CsCaF_3 , CsCaF_2H et $\text{CsCaF}_{1,50}\text{H}_{1,50}$ ainsi que pour un monocristal de CsCaF_3 . Les spectres dus à ^{19}F témoignent pour les fluorohydrures d'une distorsion structurale des octaèdres $\text{Ca}(\text{F},\text{H})_6$ qui peut résulter soit d'un abaissement de la symétrie locale, soit d'une orientation aléatoire d'un axe quaternaire par rapport aux axes cristallographiques. © 1988 Academic Press, Inc.

^{19}F and ^1H NMR investigations have been carried out on three powder samples of $\text{CsCaF}_{3-x}\text{H}_x$ composition ($0 \leq x \leq 1,70$), and on a single crystal of CsCaF_3 . It appears that the spectra of ^{19}F are consistent with a distortion of the $\text{Ca}(\text{F},\text{H})_6$ octahedra involving either lower symmetry or a random distribution of a c_4 -axis with respect to the crystallographic directions. © 1988 Academic Press, Inc.

Les fluorures AMF_3 de structure perovskite ou dérivée ont fait l'objet de très nombreuses études en raison de la variété de leurs propriétés physiques (antiferromagnétisme, piezoélectricité, etc.). La relative simplicité de l'édifice structural permet souvent de lier celles-ci aux rayons des cations mis en jeu.

La nature de la structure dépend du facteur de tolérance de Goldschmidt: $t = (r_A + r_F) / \sqrt{2}(r_M + r_F)$ (1). Pour $0,88 \leq t \leq 1$, c'est la symétrie cubique $Pm3m$ qui est généralement observée dans un large domaine de températures. Les contraintes stériques tendent à distordre l'édifice cristallin pour $t < 0,88$ dont la symétrie est abaissée. Pour $t > 1$ on obtient des poly-

types hexagonaux ou rhomboédriques qui comportent un réarrangement complet des octaèdres.

Un certain nombre de perovskites cubiques AMF_3 manifestent une ou plusieurs transitions de phases en dessous de la température ambiante (2). Une hypothèse courante est que ces transitions sont associées à des déplacements des octaèdres $[\text{MF}_6]$ autour de l'un des axes cristallographiques (3). Ainsi la RMN du ^{87}Rb a-t-elle permis de suivre la transition cubique \rightleftharpoons quadratique à 198 K pour RbCaF_3 (4). Par ailleurs une étude par RMN du ^{19}F pour CsPbF_3 a fait apparaître une raie dissymétrique en dessous de 143 K en l'absence de diffusion ionique appréciable (5). Ce phénomène a été attribué selon les auteurs soit à un déplacement chimique anisotrope

† Deceased.

du fluor, soit à une distorsion structurale.

La synthèse et la caractérisation au laboratoire d'une solution solide $\text{CsCaF}_{3-x}\text{H}_x$ de type perovskite cubique nous ont incités à entreprendre une étude par RMN des noyaux ^1H et ^{19}F afin de déterminer la présence éventuelle d'un ordre anionique (6). L'utilisation d'un champ magnétique élevé laissait apparaître des anomalies dans le signal du ^{19}F , ce qui nous a amenés à envisager comme pour CsPbF_3 l'éventualité soit d'un déplacement chimique anisotrope du fluor, soit d'une distorsion structurale. Comme l'un ou l'autre de ces phénomènes pouvait résulter du remplacement désordonné des ions F^- par des ions H^- , nous avons été conduits pour trancher entre les deux hypothèses à étendre l'étude effectuée sur poudre à un monocristal non substitué de composition CsCaF_3 .

Des travaux antérieurs signalent pour ce dernier une symétrie cubique stable jusqu'à 4 K (7). Un caractère ferroélectrique naissant a cependant été récemment signalé (8).

I. Techniques expérimentales

Trois mélanges stoechiométriques correspondant à des compositions particulières de la solution solide $\text{CsCaF}_{3-x}\text{H}_x$ ($x = 0$, $x = 1$ et $x = 1,50$) ont été placés dans des tubes de quartz scellés sous argon purifié. Les poudres de départ étaient préparées selon une méthode décrite précédemment (6).

La variation avec la composition du paramètre de maille de cette solution solide, présentée à la figure 1, montre que cette dernière s'étend jusqu'à la valeur $x = 1,70$ (rapport $\text{H}/\text{F} = 1,3$). Pour $x > 1,70$ le système est biphasé.

Les monocristaux de CsCaF_3 ont été obtenus à partir de mélanges stoechiométriques de CsF et de CaF_2 préalablement deséchés sous vide dynamique à 150°C . La cristallisation s'effectue selon la méthode de Bridgman en creuset de platine scellé sous atmosphère inerte.

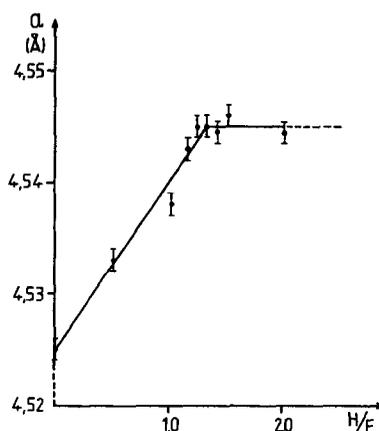


FIG. 1. Variation du paramètre a de la maille de la solution solide $\text{CsCaF}_{3-x}\text{H}_x$ avec le rapport H/F .

Le cristal utilisé se présente sous forme d'une plaquette de base carrée de 4 mm de côté et dont l'épaisseur était 1,5 mm. La base correspond au plan (100) dans l'hypothèse d'un groupe d'espace $Pm3m$.

Les spectres RMN du fluor et de l'hydrogène ont été obtenus au moyen d'un spectromètre Bruker MSL 200 à transformée de Fourier. Cet appareil est associé à un cryoaimant délivrant un champ magnétique $H_0 = 4,7$ T autorisant la mise en évidence de faibles déplacements chimiques. Les fréquences de Larmor sont respectivement de 200 MHz pour le proton et de 188 MHz pour le fluor. Compte tenu des temps de relaxation T_2 extrêmement courts (≈ 30 μsec), des techniques d'écho solide ($\pi/2 - \tau - \pi/2 - \tau'$) ont été utilisées de manière à s'affranchir du temps mort de l'électronique. L'absence de tout phénomène diffusif (à 298 K) dans ces phases entraînant des temps de relaxation T_1 très longs (de l'ordre de 10 sec) les échantillons ont été dopés au Mn^{2+} (quelques dizaines de ppm à 1% au maximum pour le cristal de CsCaF_3). Dans ces conditions les très bons rapports signal sur bruit obtenus après accumulation évitent tout lissage des signaux et nous assurent qu'aucune déformation artificielle

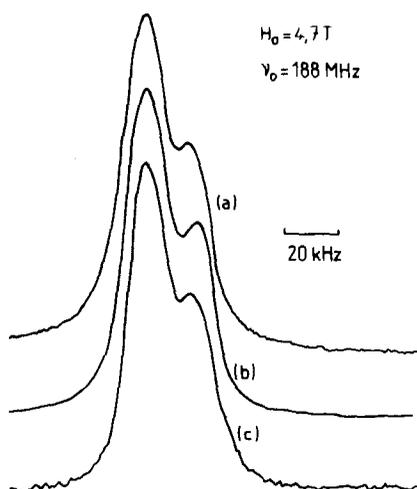


FIG. 2. Spectres RMN ^{19}F relatifs à CsCaF_3 (a), CsCaF_2H (b) et $\text{CsCaF}_{1,50}\text{H}_{1,50}$ (c).

des spectres ne s'est produite après transformée de Fourier.

II. Analyse des résultats expérimentaux

(a) RMN de ^{19}F

La résonance du fluor a été observée à 298 K pour trois compositions particulières de la solution solide $\text{CsCaF}_{3-x}\text{H}_x$ correspondant respectivement au fluorure pur CsCaF_3 et aux fluorohydrures CsCaF_2H et $\text{CsCaF}_{1,50}\text{H}_{1,50}$.

La figure 2 donne les spectres de résonance du fluor. Chaque signal a une forme complexe, il est constitué de deux massifs pour lequel le rapport des hauteurs de pics est indépendant de la composition, il est égal en moyenne à 1,67. L'écart entre pics est également sensiblement constant compte tenu de la précision de l'enregistrement ($\delta = 90 \pm 10$ ppm): 17 ± 2 kHz, valeur relativement faible pour le noyau ^{19}F (9).

L'ensemble de ces résultats pourrait s'interpréter soit par l'existence de deux types de sites cristallographiques différents pour les atomes de fluor correspondant chacun à une valeur particulière de déplacement

chimique, soit par des positions équivalentes des atomes de fluor affectés d'un déplacement chimique anisotrope par suite de la coordination 2 qu'ils adoptent au sein du réseau d'octaèdres, $\text{Ca}(\text{F},\text{H})_6$ à sommets communs. En revanche la similarité des trois spectres montre que le phénomène observé n'est lié ni au taux de substitution plus ou moins important de l'hydrogène au fluor, ni à un ordre anionique dans les fluorohydrures. Il semble résulter au contraire de la nature des sites anioniques au sein du réseau. Ce résultat est cohérent avec celui obtenu pour CsCaF_2H (6) pour lequel il a été montré que la substitution fluor-hydrogène était statistique.

L'étude par RMN d'un monocristal de CsCaF_3 a permis dans un second temps d'observer les signaux du fluor selon deux directions cristallographiques décalées de 90° l'une par rapport à l'autre.

La figure 3 regroupe les spectres obtenus lorsque le champ Zeeman est respectivement perpendiculaire (a) et parallèle (b) à la face (100) du cristal pour le groupe d'espace $Pm3m$.

On observe alors un signal constitué de deux raies dont l'éclatement varie considérablement en fonction de l'orientation ($15,5 \pm 0,1$ kHz lorsque la face est parallèle

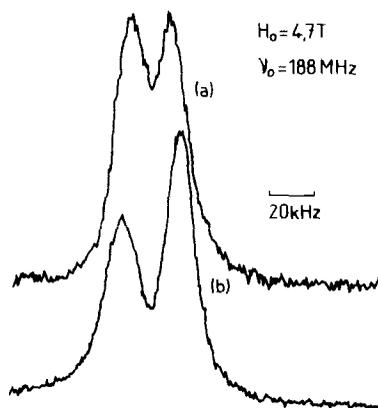


FIG. 3. Spectres RMN ^{19}F pour le monocristal CsCaF_3 (a) face (100) $\perp H_0$; (b) face (100) $\parallel H_0$.

à H_0 , $24,0 \pm 0,1$ kHz lorsqu'elle est perpendiculaire). L'intensité relative des deux raies dépend fortement aussi de l'orientation du cristal par rapport au champ de radiofréquence H_1 .

Au vu de ces résultats il devient possible de trancher entre les deux hypothèses formulées au départ. Plusieurs arguments vont en effet à l'encontre d'un déplacement chimique anisotrope:

(i) l'allure des spectres de poudre comporte un minimum prononcé entre les deux pics qui ne peut en aucun cas être reproduit par simulation;

(ii) pour une structure de symétrie cubique le tenseur de déplacement chimique devrait être axial avec un axe orienté le long de la direction Ca-F-Ca, compte tenu du caractère fortement ionique de cette liaison. Le spectre obtenu sur monocristal, lorsque le champ magnétique est parallèle à la direction (001) pourrait rendre compte de ce phénomène, mais dans un plan perpendiculaire on devrait observer soit un spectre identique (c'est-à-dire avec le même éclatement) pour les directions (100) et (010), soit un spectre à trois raies pour une direction quelconque du plan.

Les résultats obtenus sont cohérents en revanche avec l'existence de deux types de sites anioniques pour le fluor. Dans cette hypothèse en effet la séparation des deux raies dépend de l'orientation du cristal par rapport à H_0 . De surcroît l'intensité relative de ces deux raies liée à la probabilité des transitions entre niveaux magnétiques nucléaires varie aussi avec l'orientation du champ de radiofréquence H_1 par rapport aux vecteurs internucléaires.

(b) RMN de 1H

La RMN du proton a été enregistrée à 298 K pour deux compositions particulières de la solution solide $CsCaF_{3-x}H_x$ ($x = 1$ et $1,50$). La figure 4 permet de comparer les deux spectres. Ils sont formés tous deux

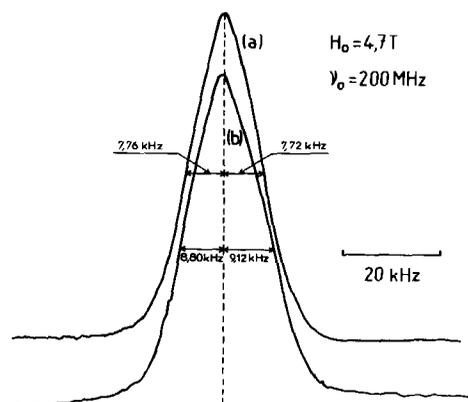


FIG. 4. Spectres RMN 1H pour $CsCaF_2H$ (a) et $CsCaF_{1,50}H_{1,50}$ (b).

d'une raie presque symétrique. Sa largeur à mi-hauteur varie de $15,5 \pm 0,1$ kHz pour $CsCaF_2H$ (demi-largeurs $7,76 \pm 0,05$ et $7,72 \pm 0,05$ kHz) à $17,9 \pm 0,1$ kHz pour $CsCaF_{1,50}H_{1,50}$ (demi-largeurs à mi-hauteur $8,80 \pm 0,05$ et $9,12 \pm 0,05$ kHz), augmentation légère qu'explique la proportion plus élevée d'hydrogène dans le deuxième échantillon. La faible variation du déplacement chimique ne doit pas surprendre pour 1H pour lequel l'influence du déplacement chimique est plus atténuée que pour ^{19}F et largement masquée par les élargissements dipolaires. Enfin on peut noter que l'allure un peu pointue des maxima des raies de résonance est probablement due à une très légère hydrolyse des fluorohydrures, donc à l'apparition de quelques ions hydroxyde liée à la très grande hygroscopicité des matériaux.

III. Discussion

Les intensités des deux massifs de la raie de résonance du fluor dans la poudre de composition $CsCaF_3$ résultent de la superposition des effets des déplacements chimiques de deux types de fluor. Le rapport constant de ces intensités semble confirmer l'hypothèse d'une distorsion axiale des oc-

taèdres $[\text{CaF}_6]$: les six atomes de fluor équivalents pourraient ainsi donner naissance à quatre fluor équatoriaux et deux axiaux. Cette distorsion structurale serait donc une caractéristique du fluorure de base lui-même. On comprend alors qu'elle puisse se retrouver pour les compositions partiellement hydrogénées CsCaF_2H et $\text{CsCaF}_{1,50}\text{H}_{1,50}$ où l'hydrogène occupe par substitution statistique les six sommets des octaèdres $[\text{CaF}_4\text{H}_2]$ et $[\text{CaF}_3\text{H}_3]$.

En se basant sur les résultats obtenus tant pour le monocristal que pour la poudre de CsCaF_3 on peut penser que nous sommes en présence soit d'une très légère distorsion structurale due à la coordinence du fluor mais trop faible pour être mise en évidence par diffraction X, soit d'une distribution d'octaèdres de symétrie D_{4h} comportant une orientation aléatoire de l'axe c_4 par rapport aux axes cristallographiques de la perovskite.

Du fait de la faible distorsion observée de cette structure et de la grande polarisabilité de l'ion H^- que lui permet de s'adapter à de légères différences d'environnement, il est logique de concevoir une substitution désordonnée de l'ion H^- à l'ion F^- .

Une étude par RMN de ^{133}Cs de spin $I = 7/2$, qui possède donc un moment quadripolaire, pourrait apporter une nouvelle confirmation et des renseignements complé-

mentaires sur cette distorsion. Enfin une étude fine par diffraction X sur monocristal de CsCaF_3 pourrait achever de déterminer la symétrie exacte de cette perovskite fluorée.

Remerciements

Les auteurs souhaitent remercier J. P. Chaminade auquel ils sont redevables de l'élaboration du monocristal de CsCaF_3 . Ils expriment également leur gratitude amicale au Professeur P. Hagenmuller pour ses remarques et ses commentaires.

Références

1. D. BABEL, R. HAEGELE, G. PAUSEWANG, ET F. WALL, *Mater. Res. Bull.* **8**, 1371 (1973).
2. P. SIMON, J. J. ROUSSEAU, ET J. Y. BUZARE, *J. Phys. C* **15**, 5791 (1982).
3. K. S. ALEKSANDROV ET S. V. MISYU'L, *Sov. Phys. Crystallogr.* **26**, 612 (1982).
4. A. BULOU, H. THEVENEAU, A. TROKINER, ET P. PAPON, *Ferroelectrics* **26**, 643 (1980).
5. V. M. BOUZHNIK, Y. V. N. MOSKVICH, ET V. N. VORONOV, *Chem. Phys. Lett.* **37**(3), 464 (1976).
6. H. H. PARK, J. SENEGAS, J. M. REAU, M. PEZAT, B. DARRIET, ET P. HAGENMULLER, *Mater. Res. Bull.*, à paraître.
7. L. L. BOYER, *J. Phys. C* **17**, 1825 (1984).
8. C. RIDOU, M. ROUSSEAU, ET F. GERVAIS, *J. Phys. C* **19**, 5757 (1986).
9. G. VILLENEUVE, in "Inorganic Solid Fluorides" (P. Hagenmuller, Ed.), Academic Press, New York (1985).