

Propriétés thermodynamiques des fluoropérovskites de potassium (KCaF_3) et de rubidium (RbCaF_3) (10–300 K): transition de phase

F. Koussinsa ^a, B. Bonnetot ^b et M. Diot ^a

^a *Laboratoire de Thermochimie Minérale, Associé au CNRS sous le N° 116, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 20 Avenue A. Einstein, 69621 Villeurbanne Cedex (France)*

^b *Laboratoire de Physico-chimie Minérale IB, Université C. Bernard Lyon I, 43 Bd. du 11 Novembre, 69622 Villeurbanne Cedex (France)*

(Reçu le 3 decembre 1991)

Abstract

The heat capacities of potassium and rubidium fluoroperovskites have been determined in the range 10–300 K. The heat capacity and thermodynamic functions (C_p° , S° , $(G^\circ - H^\circ_0)/T$) are calculated.

Résumé

Les valeurs de capacité calorifique des fluoropérovskites de potassium et de rubidium ont été déterminées à basse température (10–300 K). Les fonctions thermodynamiques ont été calculées (C_p° , S° , $(G^\circ - H^\circ_0)/T$).

INTRODUCTION

Les applications possibles des matériaux possédant une structure de type pérovskite suscitent un nouvel intérêt, en raison de leurs propriétés physiques de pyro- et piezzo-électricité, mais aussi de leurs propriétés diélectriques et électro-optiques. Plusieurs de ces propriétés sont sensibles à la température, à la pression et aux changements de phases [1].

Les perovskites cubiques AMX_3 en général et ACaF_3 en particulier, ont fait l'objet de nombreux travaux portant sur leurs propriétés électriques [2,3] ainsi que sur leurs changements de structures [4–7].

Correspondent: M. Diot, Laboratoire de Thermochimie Minérale, Associé au CNRS sous le N° 116, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 20 Avenue A. Einstein, 69621 Villeurbanne Cedex, France.

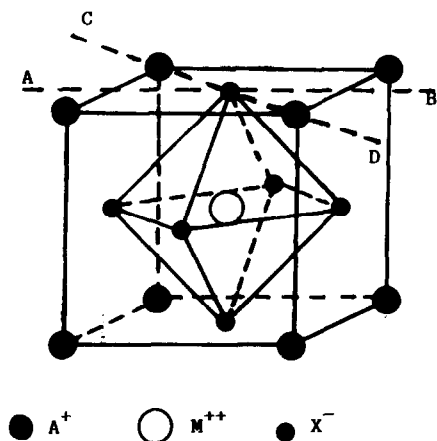


Fig. 1. Structure d'une pérovskite idéale AMX_3 .

La haute symétrie associée à la structure pérovskite en fait une matrice cristalline simple, très sensible à la dynamique du réseau [8,9] et aux transitions structurales [10,11].

La structure cubique simple des pérovskites AMX_3 (groupe d'espace $O_h^1 P_{m3m}$) est décrite par un réseau formé d'un empilement tridimensionnel d'octaèdres MX_6 reliés entre eux par des atomes X pontants (Fig. 1). Leur changement de structure peut résulter [1]:

de la rotation des octaèdres;

de déplacements des cations A et M qui adoptent une configuration parallèle (structure ferroélectrique) ou antiparallèle (structure antiferroélectrique);

de distortions des octaèdres.

La plupart des changements de structure sont liés à la rotation des octaèdres. Ainsi les études structurales réalisées sur les pérovskites de type $ACaF_3$ ($A = K, Rb, Cs$) en fonction de la température ont montré l'importance de la taille du cation sur la rotation du groupement CaF_6 [12]. Lorsque la distance entre les ions Ca^{2+} et F^- est plus petite que la somme de leurs rayons [13], il y a rotation ce qui entraîne un changement de phase à plus ou moins haute température. Les ions X sont déplacés de leurs positions idéales dans un plan perpendiculaire à la direction $M-X-M$. Les courbes de dispersion de phonon des pérovskites obtenues par Boyer et Hardy [14] montrent que les octaèdres MX_6 ne sont pas déformés. L'étude des modes de basse fréquence relatifs aux octaèdres MX_6 confirment que ces derniers peuvent être considérés comme rigides [15]. A partir de cette hypothèse Rousseau [13] conclut que dans les pérovskites, s'il y a rotation des octaèdres, celle-ci peut entraîner des phénomènes ordre-désordre. En effet l'octaèdre se trouve incliné par rapport à l'axe de symétrie des faces (001). Chaque atome X peut occuper quatre positions symétriques se

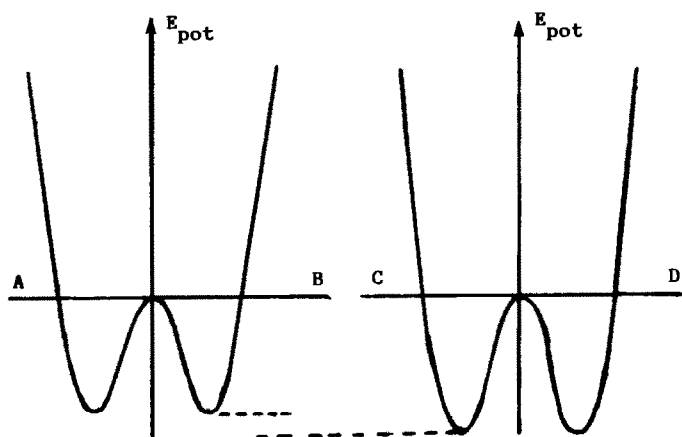


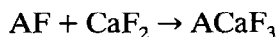
Fig. 2. Variation de l'énergie potentielle des atomes X selon Rousseau [13].

situant sur la diagonale des faces. A très basse température les pérovskites AMX_3 présentent une structure de basse symétrie [16]. Lorsque la température augmente les atomes X passent d'une position à une autre entraînant pour l'octaèdre des conformations distinctes. L'étude des puits de potentiel (Fig. 2) qui définissent la position des atomes X a été effectuée plus particulièrement sur les composés $ACaF_3$ ($A = K, Rb, Cs$). La profondeur et la position de ces puits sont fonction de la taille du cation A, plus celui-ci est petit plus l'inclinaison de l'octaèdre par rapport à l'axe est grand. Ceci est confirmé par l'observation de transitions de phase sur $RbCaF_3$ [17] et $KCaF_3$ [7]. Le présent travail a pour but de reprendre le modèle proposé par Rousseau et traiter les transitions de $RbCaF_3$ en terme de transformation ordre-désordre.

PARTIE EXPERIMENTALE

Produits

$RbCaF_3$ et $KCaF_3$ sont obtenus à partir de la réaction



en proportion 1 : 1 des fluorures correspondants (AF avec $A = K, Rb$). Les réactifs utilisés sont des produits Aldrich (RbF 99,9%), Prolabo Rectapur (KF 99%) et Billault (CaF_2 99,5%). Les mélanges sont broyés dans un mortier en agate puis comprimés sous forme d'un barreau cylindrique. La réaction est réalisée dans un creuset en platine placé dans un tube en acier (monel) fermé hermétiquement. La température du four est contrôlée à l'aide d'un thermocouple $NiCr/Cr$. Les différentes opérations s'effectuent, en boîte à gants, sous atmosphère d'argon.

La réaction est totale au bout de 48 h à une température de 600°C. Après refroidissement les produits sont à nouveau broyés et comprimés pour un recuit de 72 h puis refroidit de 600°C à l'ambiante en 24 h. L'analyse radiocristallographique permet d'apprécier le degré de cristallisation ainsi que la pureté des produits. Les paramètres déterminés sont en parfait accord avec ceux de la littérature: $a_{\text{RbCaF}_3} = 4,465 \text{ \AA}$; $a_{\text{KCaF}_3} = 4,383 \text{ \AA}$.

Mesures

Les mesures calorimétriques ont été effectuées au moyen du calorimètre adiabatique mis au point au laboratoire [18]. La méthode de mesure est du type discontinue, les incréments de température sont de l'ordre du dixième de la température de mesure, mais ne dépassent pas quatre degrés. Dans le domaine des transitions ces incréments sont réduits à 0,5 ou 1 K. L'ensemble des opérations est géré par ordinateur ce qui autorise des mesures s'étalant sur un grand domaine de température sans discontinuité dans les opérations. Les périodes d'équilibrage thermique sont déterminées et enregistrées automatiquement à partir de l'analyse des dérivées première et seconde de la température en fonction du temps, ceci de part et d'autre des périodes d'impulsion d'énergie. Seul l'incrément de température est fixé par l'opérateur.

Pour RbCaF_3 la durée de la phase d'équilibrage thermique est passée de 60 min en dessous de 200 K, à 30 min au-dessus de cette température indiquant par là-même une différence de comportement de ce composé. Pour KCaF_3 cette durée est constante et voisine de 25 min.

Les masses de produits utilisées étaient respectivement de 19,6194 g (soit 0,10747 mole) pour le sel de rubidium et 12,7365 g (soit 0,09353 mole) pour celui de potassium.

RESULTATS

Les valeurs expérimentales des capacités calorifiques des deux composés sont représentés sur les Figs. 3 et 4. Les fonctions thermodynamiques calculées sont tabulées dans les Tableaux 1 et 2.

L'incertitude sur les valeurs expérimentales s'échelonne de 2% à 10 K jusqu'à moins de 0,3% au-dessus de 100 K. Les fonctions thermodynamiques molaires sont obtenues par traitement mathématique des valeurs expérimentales selon la méthode des polynômes de Tchebychev. L'extrapolation jusqu'au zéro des température est réalisée à partir d'une loi d'extrapolation $C_p/T = f(T^2)$.

La courbe représentative de la variation de capacité thermique relative à RbCaF_3 présente trois domaines particuliers, son allure générale est très différente, au-dessus de 50 K de celle parue dans la littérature [19–21] (Fig.

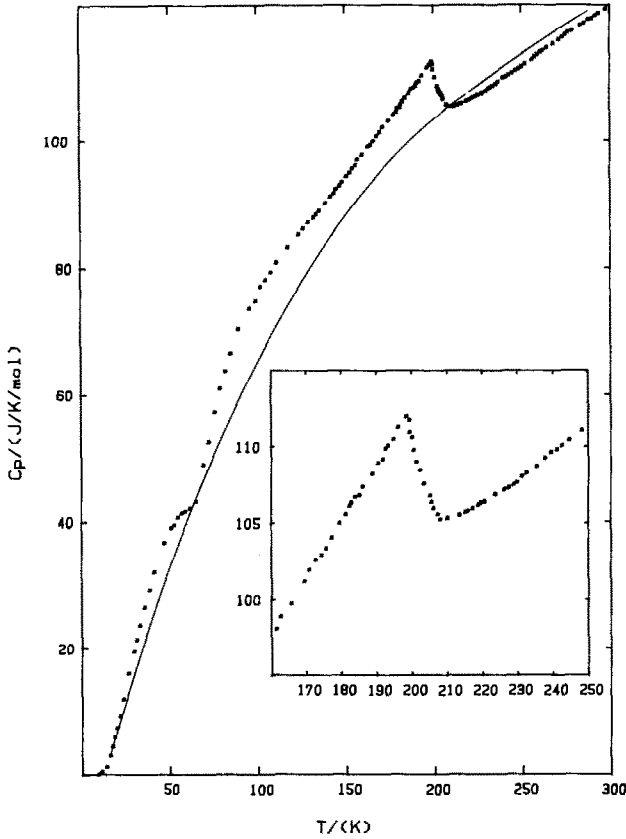


Fig. 3. Capacité calorifique expérimentale de RbCaF_3 en fonction de la température. Fonction $C_p = f(T)$ relative à KCaF_3 .

3). La différence est difficilement justifiable faute d'information sur le protocole de mesure utilisé par ces auteurs. En particulier si la température de la transition observée à 198,8 K est très proche de la valeur de 198 K précédemment déterminée par Ho et Unruh [19], par contre la variation de capacité thermique autour de cette température n'est pas représentative, dans nos mesures, d'une transition du premier ordre.

DISCUSSION

Le calcul des incréments d'entropie relatifs aux trois domaines permet d'envisager qu'au cours de son rechauffement RbCaF_3 présente des transformations de type ordre-désordre imputables aux mouvements de l'octaèdre CaF_6 . Ce calcul est délicat dans la mesure où il est difficile de définir la ligne de base correspondant au comportement "normal" du produit. Afin d'estimer cette ligne de base nous avons utilisé les résultats

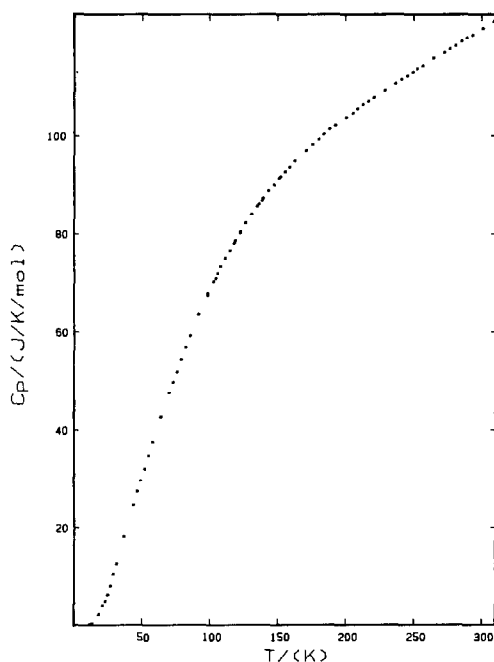


Fig. 4. Capacité calorifique expérimentale de KCaF_3 en fonction de la température.

obtenus sur KCaF_3 , ces deux composés ayant un comportement analogue et une structure très voisine (Figs. 3 et 4). Sur la Fig. 5, est portée la fonction

$$\Delta S = S_{\text{RbCaF}_3} - S_{\text{KCaF}_3}$$

Trois domaines de température apparaissent dans lesquels RbCaF_3 présente un comportement particulier. Glazer [1,22] a expliquée la différence de comportement pouvant apparaître dans les pérovskites, en terme de rotation des octaèdres. Cette rotation conduit souvent à des changements de structures liés à la variation des paramètres de la maille cristalline [1]. Pour expliquer cette notion de rotation d'octaèdres, Glazer [22] adopte une formulation dans laquelle est précisé le sens de la rotation et les axes autour des quels elle se produit. Il est ainsi possible de distinguer les différentes configurations qu'adoptent les octaèdres dans le réseau cristallin en fonction du degré de liberté de rotation par rapport aux axes de la maille élémentaire. Il est possible de regrouper ces configurations suivant quatre groupes définis à partir du nombre d'axe de rotation n ($0 \leq n \leq 3$) mis en jeu. Chaque groupe possède ainsi $2(n + 1)$ configurations. Lorsqu'il n'y a pas de rotation Glazer [22] symbolise l'état du réseau par $a^\circ a^\circ a^\circ$. Si une seule rotation se produit, elle engendre quatres configurations symétriques deux à deux symbolisées par $a^\circ a^\circ c^+$ et $a^\circ a^\circ c^-$. Dans ce cas la maille adopte une structure tétragonal. Si deux axes de rotation sont libérés, six configurations existent, toujours symétriques deux à deux, représentées par

TABLEAU 1

Fonctions thermodynamiques molaires de RbCaF_3

T (K)	C_p ($\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$)	S° ($\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$)	$H^\circ(T) - H^\circ(0)$ (J mol^{-1})	$-[G^\circ(T) - H^\circ(0)]/T$ ($\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$)
15	3.954	1.899	19.00	1.266
20	8.392	3.393	45.65	2.282
25	14.86	5.963	103.8	4.154
30	20.91	9.217	193.5	6.451
35	26.42	12.86	312.0	8.916
40	31.39	16.72	456.8	11.42
45	35.63	20.67	624.8	13.88
50	38.77	24.60	811.3	16.22
60	41.66	31.97	1216	20.26
70	52.47	38.89	1666	23.80
80	62.86	46.46	2234	27.93
90	70.68	54.35	2905	32.28
100	76.18	62.09	3640	36.40
110	80.50	69.56	4425	40.22
120	84.11	76.73	5248	43.73
130	87.35	83.59	6106	46.96
140	90.58	90.18	6995	49.96
150	94.05	96.54	7918	52.79
160	97.75	102.7	8877	55.48
170	101.5	108.7	9873	58.08
180	105.1	114.6	10907	60.59
190	108.7	120.4	11976	63.03
198.8	112.4	125.5	12972	65.18
210	105.3	131.3	14150	67.38
220	106.2	136.2	15207	69.12
230	107.8	141.0	16277	70.77
240	109.5	145.6	17364	72.35
250	111.4	150.1	18469	73.87
260	113.4	154.5	19594	75.36
270	115.2	158.8	20737	76.80
273.15	115.8	160.2	21102	77.25
280	117.1	163.1	21899	78.21
290	118.9	167.2	23080	79.58
298.15	120.3	170.5	24055	80.68
300	120.7	171.3	24278	80.92

$a^0b^+c^+$, $a^0b^+c^-$ et $a^0b^-c^-$. Enfin si les trois axes sont disponibles, on obtient les huit configurations suivantes $a^+b^+c^+$, $a^+b^+c^-$, $a^+b^-c^-$ et $a^-b^-c^-$. Cette classification nous permet de préciser que RbCaF_3 présente successivement en fonction de la température les huit configurations envisagées par Glazer [22].

TABLEAU 2

Fonctions thermodynamiques molaires de KCaF_3

T (K)	C_p ($\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$)	S° ($\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$)	$H^\circ(T) - H^\circ(0)$ (J mol^{-1})	$-[G^\circ(T) - H^\circ(0)]/T$ ($\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$)
15	0.7737	0.4500	5.02	0.3346
20	3.508	1.014	15.15	0.7577
25	7.332	2.192	41.90	1.676
30	11.79	3.917	89.54	2.984
35	16.58	6.092	160.4	4.583
40	21.47	8.626	255.5	6.389
45	26.33	11.43	375.1	8.336
50	31.07	14.45	518.7	10.37
60	40.00	20.92	874.7	14.57
70	48.18	27.71	1316	18.80
80	55.65	34.64	1836	22.95
90	62.48	41.60	2427	26.97
100	68.74	48.51	3083	30.83
110	74.41	55.33	3800	34.54
120	79.49	62.03	4570	38.08
130	83.97	68.57	5388	41.44
140	87.87	74.94	6247	44.62
150	91.25	81.12	7143	47.62
160	94.20	87.11	8071	50.44
170	96.83	92.90	9026	53.09
180	99.26	98.50	10007	55.59
190	101.5	103.9	11011	57.95
200	103.7	109.2	12038	60.19
210	105.9	114.3	13086	62.31
220	107.9	119.2	14156	64.34
230	109.8	124.1	15245	66.28
240	111.6	128.8	16353	68.13
250	113.2	133.4	17477	69.91
260	114.9	137.9	18618	71.61
270	116.6	142.2	19776	73.24
273.15	117.2	143.6	20145	73.75
280	118.6	146.5	20953	74.83
290	120.3	150.7	22148	76.37
298.15	121.0	154.1	23133	77.58
300	121.1	154.8	23357	77.85

Domaine de 0 à 60 K. Sur le plan expérimental, il faut préciser que la reproductibilité des résultats expérimentaux dans ce domaine, est conditionnée par un refroidissement lent du composé ($dT/dt < 0,5 \text{ K min}^{-1}$). Ceci est en accord avec les observations de Modine et al. [21] qui ont constaté la coexistence de plusieurs phases qui disparaissaient après

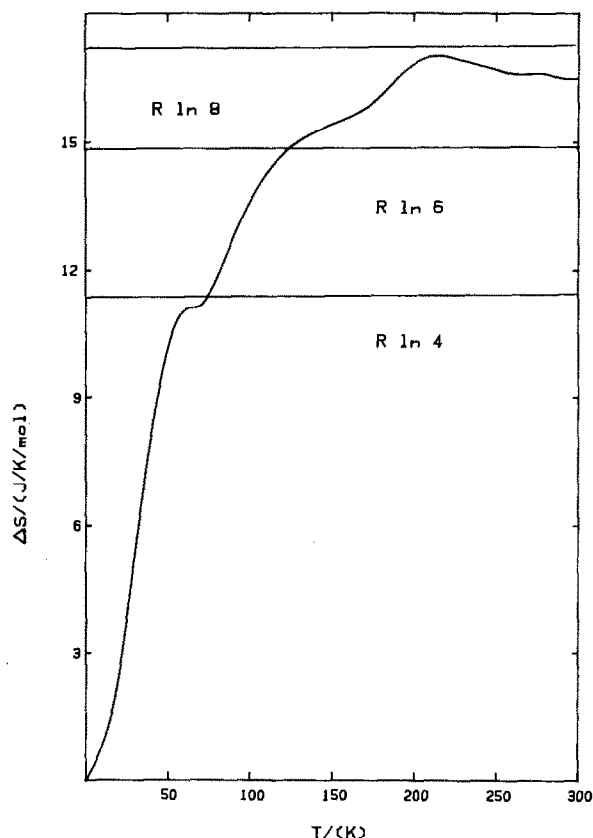


Fig. 5. $\Delta S = f(T)$. Excès d'entropie de RbCaF_3 calculé à partir de KCaF_3 .

plusieurs cycles thermiques. Aucune transition de première ordre n'apparaît sur la courbe expérimentale et infirme donc les mesures de Ho et coll. [19,20] déjà contestées par Bulou et al. [6]. Il est possible, par manque de précision sur les conditions expérimentales, d'attribuer ce désaccord à une vitesse excessive de refroidissement entraînant une trempe partielle du produit. L'analyse de la variation d'incrément d'entropie présente à 60 K un palier pour une valeur de $11,2 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, ce résultat est proche de la valeur théorique $R \ln(4) = 11,5 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$. Dans le modèle de transformation ordre-désordre ceci correspond à un rapport de facteur d'ordre de quatre entre la phase très basse température ($T < 10 \text{ K}$) et la phase intermédiaire ($T = 60 \text{ K}$). A partir du modèle de Rousseau [13] il est possible d'envisager que dans ce domaine de température un fluor passe d'un puits de potentiel à son symétrique par rapport au centre de la face, ceci conduisant pour l'octaèdre CaF_6 , entité rigide, au passage d'une conformation unique $a^\circ a^\circ a^\circ$ à basse température aux quatre conformations équiprobables (Fig. 6) $a^\circ a^\circ c^+$ et $a^\circ a^\circ c^-$, à 60 K. C'est dans ce domaine que Bulou et al. [6] proposent un changement de phase sans condensation de

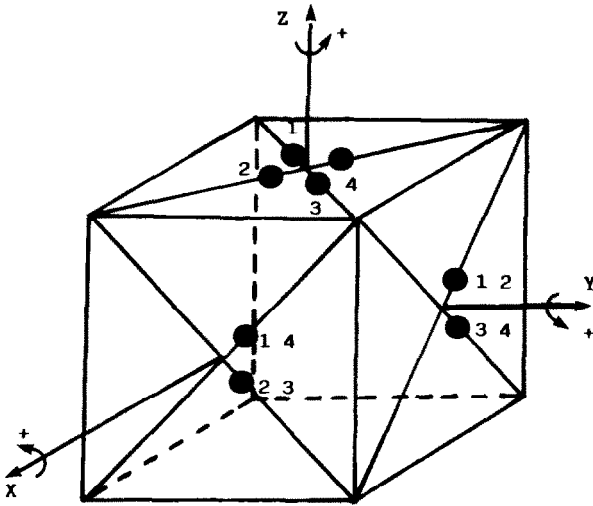


Fig. 6. Configuration résultant du mouvement d'un ion F^- de l'octaèdre rigide CaF_6 .

mode mou: $D_{2h}^{16}(Pnma) \rightarrow D_{4h}^{18}(I4cm)$ qui se situerait vers 50 K ce qui correspond au début du palier d'entropie.

De 60 K à jusqu'à la transition dont le maximum se situe à 198,8 K, la variation d'entropie dans ce domaine atteint la valeur de $15 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ vers 150 K. Un palier moins marqué que le précédent mais qui constitue probablement une étape intermédiaire conduisant à la rotation de l'octaèdre suivant deux axes du cube est observé à cette valeur. Cette valeur proche $R \ln(6) = 14,9 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, signifierait que l'octaèdre adopte les six conformations thermodynamiquement distinguables $a^+b^+c^+$, $a^+b^+c^-$ et $a^+b^-c^-$.

A 198,8 K l'entropie atteint la valeur de $R \ln(8) = 17,3 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ correspondant à la mobilité totale du groupement CaF_6 suivant les trois axes du cube entraînant les huit conformations distinctes $a^+b^+c^+$, $a^+b^+c^-$, $a^+b^-c^-$ et $a^-b^-c^-$ précisées par Glazer [22]. Cette transition correspond au passage de la symétrie D_{4h}^{18} à la symétrie O_h^1 observée par les différents auteurs, il lui est associée la disparition d'une composante du mode R_{25} .

CONCLUSION

La transformation de phase de $RbCaF_3$ interprétée en utilisant un modèle de transformation ordre-désordre plutôt qu'un modèle displacif est en accord avec les résultats expérimentaux et le modèle thermodynamique de telles transformations. Cette étude, outre le fait qu'elle confirme le modèle de l'octaèdre rigide, permet de justifier la présence vers 50 K d'une modification de symétrie et montre qu'il existe dans le processus de changement de symétrie une étape supplémentaire vers 150 K.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 A.M. Glazer, *Acta Crystallogr., Sect. A*, 31 (1975) 756.
- 2 J.W. Flocken, R.A. Guenther, J.R. Hardy et L.L. Boyer, *Phys. Rev. B*, 31 (1985) 7252.
- 3 P.J. Edwardson, L.L. Boyer, R.L. Newman, D.H. Fox, J.R. Hardy, J.W. Flocken, R.A. Guenther et W. Mei, *Phys. Rev. B*, 39 (1989) 9738.
- 4 F.A. Modine, E. Sonder, W.P. Unruh, C.B. Finch et R.D. Westbrook, *Phys. Rev. B*, 10 (1974) 1623.
- 5 L.L. Boyer, *J. Phys. C*, 17 (1984) 1825.
- 6 A. Bulou, C. Ridou, M. Rousseau, J. Nouet et A.W. Hewat, *J. Phys. (Paris)*, 41 (1980) 87.
- 7 A. Bulou, J. Nouet, A.W. Hewat et F.J. Schäfer, *Ferroelectrics*, 25 (1980) 375.
- 8 S. Nosé et M.L. Klein, *J. Chem. Phys.*, 90 (1989) 5005.
- 9 C. Ridou, M. Rousseau, J. Bouillo et C. Vettier, *J. Phys. C*, 17 (1984) 1001.
- 10 J.J. Rousseau, A. Leble, J.Y. Buzare, J.C. Fayet et M. Rousseau, *Ferroelectrics*, 12 (1976) 201.
- 11 E. Palacios, R. Navarro, R. Burriel, J. Bartolomé et D. Gonzalez, *J. Chem. Thermodyn.*, 18 (1986) 1089.
- 12 M. Rousseau, J.Y. Gesland, B. Hennion, G. Heger et B. Renker, *Solid State Commun.*, 38 (1981) 45.
- 13 M. Rousseau, *J. Phys. (Paris), Lett.*, 40 (1979) L439.
- 14 L.L. Boyer et J.R. Hardy, *Phys. Rev. B*, 24 (1981) 2577.
- 15 M. Rousseau, J. Nouet et R. Almailrac, *J. Phys. (Paris)*, 38 (1977) 1423.
- 16 L.L. Boyer, *J. Phys. C*, 17 (1984) 1825.
- 17 C. Ridou, M. Rousseau, J.Y. Gesland et J. Nouet, *Ferroelectrics*, 12 (1976) 199.
- 18 J. Bousquet, M. Diot et M. Prost, *J. Chim. Phys.*, 3 (1973) 496.
- 19 J.C. Ho et W.P. Unruh, *Phys. Rev. B*, 13 (1976) 447.
- 20 R. Viswanathan et J.C. Ho, *Ferroelectrics*, 17 (1977) 339.
- 21 F.A. Modine, E. Sonder, W.P. Unruh, C.B. Finch et R.D. Westbrook, *Phys. Rev. B*, 10 (1974) 1623.
- 22 A.M. Glazer, *Acta Crystallogr., Sect. B*, 28 (1972) 3384.