

Etude thermodynamique des fluoroperovskites KCaF_3 , CsCaF_3 et KCdF_3 dans le domaine de basses températures (10 à 300 K)

Félix Koussinsa et Michel 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)

(Reçu le 10 juillet 1992)

Résumé

Les valeurs de capacité calorifique de KCaF_3 , CsCaF_3 et KCdF_3 ont été déterminées à basse température (10 à 300 K). Les fonctions thermodynamiques ont été calculées (C_p^\ominus , S^\ominus , $(G^\ominus - H_0^\ominus)/T$). Une étude théorique du spectre de phonon dans les perovskites a été effectuée et la courbe $C_p = f(T)$ de KCaF_3 a été décomposée sur la base de modes de phonon. Dans tout l'intervalle de température étudié, aucune transition n'est observée pour tous les composés et les résultats sont interprétés en utilisant le modèle d'octaèdre rigide.

Thermodynamic study of fluoroperovskites KCaF_3 , CsCaF_3 and KCdF_3 at low temperatures (10–300 K)

Abstract

Heat capacities of KCaF_3 , CsCaF_3 and KCdF_3 were determined in the range 10–300 K. The thermodynamic functions C_p^\ominus , S^\ominus and $(G^\ominus - H_0^\ominus)/T$ were calculated. A theoretical study of the phonon spectrum in perovskites was carried out and the $C_p = f(T)$ curve of KCaF_3 was split using the phonon modes. In the whole temperature range, no transition was observed and results were examined using the rigid octahedral model.

INTRODUCTION

Plusieurs études à la fois théoriques et expérimentales ont été réalisées sur les matériaux perovskites de type AMX_3 . Si la plupart d'entre elles ont porté sur les composés présentant une transition de phase en particulier à basse température, très peu se sont intéressées aux perovskites KCaF_3 , CsCaF_3 et KCdF_3 [1–6].

Ces matériaux ont une structure stable dans le domaine de basses

* Correspondant.

températures et permettent une modélisation du comportement de matériaux de même type [7–9].

L'étude thermodynamique réalisée sur KCaF_3 , CsCaF_3 et KCdF_3 , s'inscrit donc dans un travail plus général mené sur les fluoroperovskites et conduit d'une part à déterminer les données thermodynamiques de ces composés dans le domaine de basses températures, et d'autre part à compléter l'étude déjà réalisée sur les composés de même type qui présentent une transition de phase dans le domaine de température étudié, en vue de tirer une conclusion générale sur l'effet du cation A et de l'ion centrale M dans les composés AMX_3 .

Une étude théorique des modes de phonon dans les perovskites est présentée, nous permettant ainsi d'expliquer les contributions de mouvements des différents ensembles d'atomes qui interviennent dans la courbe donnant $C_p = f(T)$ pour KCaF_3 .

PARTIE EXPERIMENTALE

Les composés utilisés sont préparés de deux manières différentes. Les composés KCaF_3 et CsCaF_3 sont obtenus par réaction directe à l'état solide des composés KF et CsF avec CaF_2 en proportion équimolaire. Les opérations sont conduites selon le protocole opératoire décrit précédemment [7]. Si la réaction conduite à 600°C est totale au bout de 6 h pour CsCaF_3 , elle ne l'est qu'au bout de 48 h pour KCaF_3 . Pour KCdF_3 , la réaction directe à l'état solide n'ayant pu être totale après plusieurs heures de chauffe, nous avons d'abord dissout le mélange équimolaire ($\text{KF} + \text{CdF}_2$) dans l'acide fluorhydrique (HF) commercial très concentré à 28 mol l^{-1} environ, puis après évaporation lente de HF à température ambiante, nous avons séché le mélange à 200°C pendant 24 h avant de le porter à 450°C pendant 72 h. Après refroidissement, le mélange est comprimé et remis à 450°C pour un recuit de 48 h puis à nouveau refroidit jusqu'à l'ambiante pendant 24 h. Une analyse radiocristallographique permet d'apprécier le degré de cristallisation ainsi que la pureté du produit.

Les réactifs utilisés sont des produits Aldrich (CsF 99%, CdF_2 98%), Prolabo Rectapur (KF 99%) et Billault (CaF_2 99,5%).

Les mesures calorimétriques sont réalisées suivant le protocole décrit dans un article précédent [7], et les quantités utilisées au cours des mesures sont respectivement de 12,7365 g ($9,353 \times 10^{-2}$ mole) pour KCaF_3 ; 18,344 g ($7,976 \times 10^{-2}$ mole) pour CsCaF_3 et 29,057 g ($13,936 \times 10^{-2}$ mole) pour KCdF_3 .

KCaF_3 et KCdF_3 présentent des transitions structurales à des températures élevées conduisant au système orthorhombiques [5, 10–12]. CsCaF_3 est stable et reste cubique avec $a_{\text{CsCaF}_3} = 4,530 \text{ \AA}$ sur tout l'intervalle de température jusqu'à la fusion [3, 9]. Dans l'intervalle de température que nous avons étudié KCaF_3 et KCdF_3 ont une structure perovskite déformée.

ETUDE THEORIQUE DES MODES DE PHONON DANS LES PEROVSKITES

Les perovskites cubiques de formule AMX_3 (groupe d'espace $Pm\bar{3}m—O_h^1$) sont constituées d'un réseau tridimensionnel dans le quel existent des enchaînements de motifs MX_6 reliés entre eux par des atomes X pontants comme le montre la Fig. 1. Ces composés possèdent un motif d'une molécule par maille ($Z = 1$). Le motif cristallographique de la perovskite AMX_3 contient 5 atomes, il a donc 15 degrés de liberté dont 3 sont relatifs au mouvement de translation et 3 autres au mouvement de torsion. Il reste 9 degrés de liberté qui sont relatifs aux mouvements de vibration.

Les études antérieures effectuées sur les spectres de phonon de divers cristaux perovskites par spectrométrie infrarouge [13–18], s'accordent à dire comme le prévoit la théorie, que le nombre total de mouvements est

$$\Gamma_{\text{total(IR)}} = 4F_{1u} + F_{2u}$$

parmi les quels un des modes F_{1u} est acoustique et les 3 autres sont optiques. Le mode F_{2u} est inactif. Les modes F_{1u} et F_{2u} sont des représentations irréductibles du groupe de symétrie O_h .

Les modes F_{1u} , ayant la même symétrie qu'une translation, conduisent chacun à un mode de phonon transversal et à un mode de phonon longitudinal. Les modes F_{1u} optiques conduisent à des modes de phonon optiques, celui de nature acoustique conduit à des modes de phonon acoustiques. Le mode F_{2u} , inactif en infrarouge et n'ayant aucune symétrie conduit à un mode optique triplement dégénéré.

Sur la base de ces considérations, le spectre de phonon de la perovskite AMX_3 contient ainsi les modes suivants [15, 16] (Tableau 1). Partant de ces

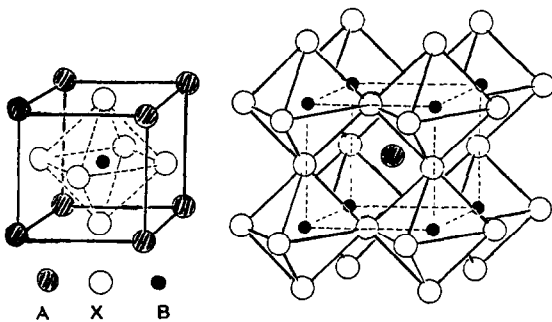


Fig. 1. Structure d'une perovskite idéale AMX_3 .

TABLEAU 1

Modes du spectre de phonon de la perovskite AMX_3

Modes de vibration	F_{1u}	F_{1u}	F_{1u}	F_{1u}	F_{2u}
Modes de phonon	$TO_1 + LO_1$	$TO_2 + LO_2$	$TO_3 + LO_3$	TA + LA	O
Degré de dégénérescence	2 1	2 1	2 1	2 1	3

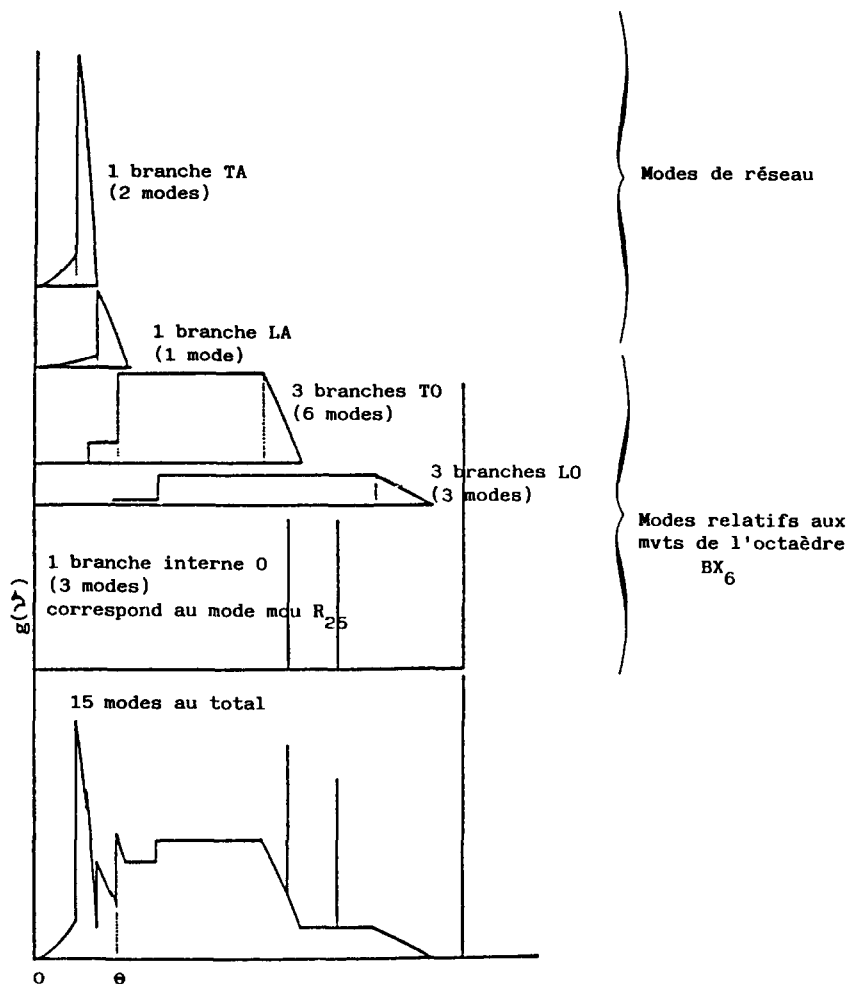


Fig. 2. Illustration des différentes branches de phonon présentes dans les solides de type perovskite AMX_3 .

résultats, sur la base du modèle de Westrum et Komada [19], nous avons illustré dans la Fig. 2 la répartition des différentes branches de phonon dans le cas du réseau perovskite.

RESULTATS ET DISCUSSION

Les valeurs expérimentales de capacité calorifique pour $KCaF_3$, $CsCaF_3$ et $KCdF_3$ sont présentées sur les Figs. 3 et 4. L'incertitude sur les valeurs s'échelonne de 2% à 10 K jusqu'à moins de 0,3% au dessus de 100 K.

Utilisant la méthode de Tchebechev et l'extrapolation jusqu'au zéro à partir de la loi en T^3 pour les C_p , les fonctions thermodynamiques sont calculées et représentées dans les Tableaux 2 et 3 respectivement pour

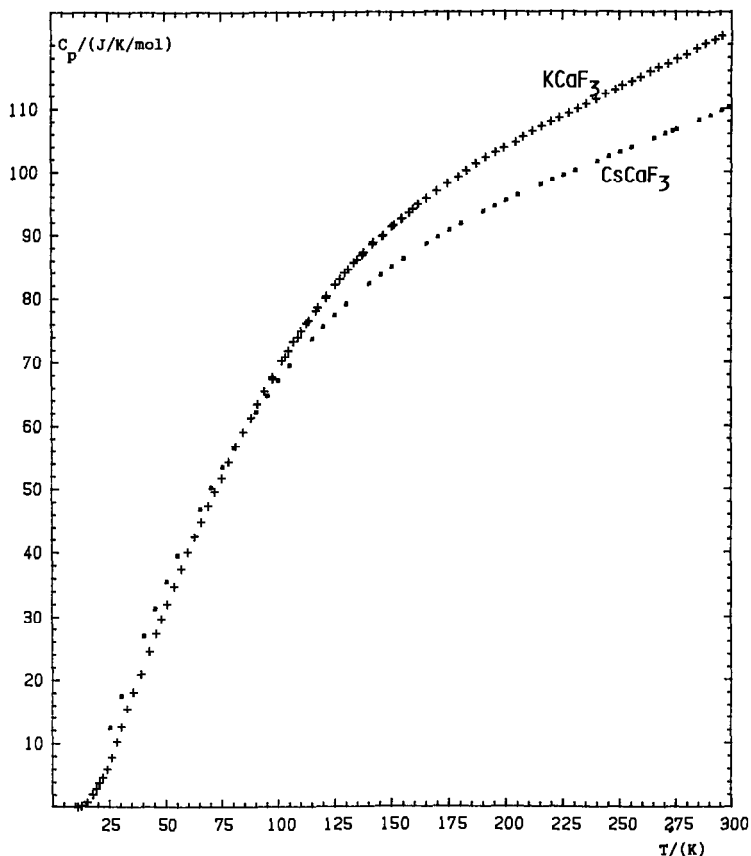


Fig. 3. Capacité calorifique expérimentale de KCaF_3 et CsCaF_3 en fonction de la température.

CsCaF_3 et KCdF_3 . Celles de KCaF_3 ont été données dans un article précédent [7].

L'allure générale des courbes $C_p = f(T)$ montre une stabilité des composés KCaF_3 , CsCaF_3 et KCdF_3 , dans le domaine de température étudié.

Composé KCaF_3

KCaF_3 ne présente des transitions de phase qu'à des températures supérieures à celles définies dans l'intervalle étudié. D'après les résultats de l'étude par diffraction de neutrons réalisée par Bulou et al. sur KCaF_3 [10], il se produit une condensation successive de modes mous qui conduit à deux transitions de phase observées à 551 et 560 K. Avec une structure perovskite déformée, les octaèdres CaF_6 ne sont pas aussi mobiles entre 10 et 300 K qu'ils ne le sont dans le cas d'une structure perovskite idéale ne

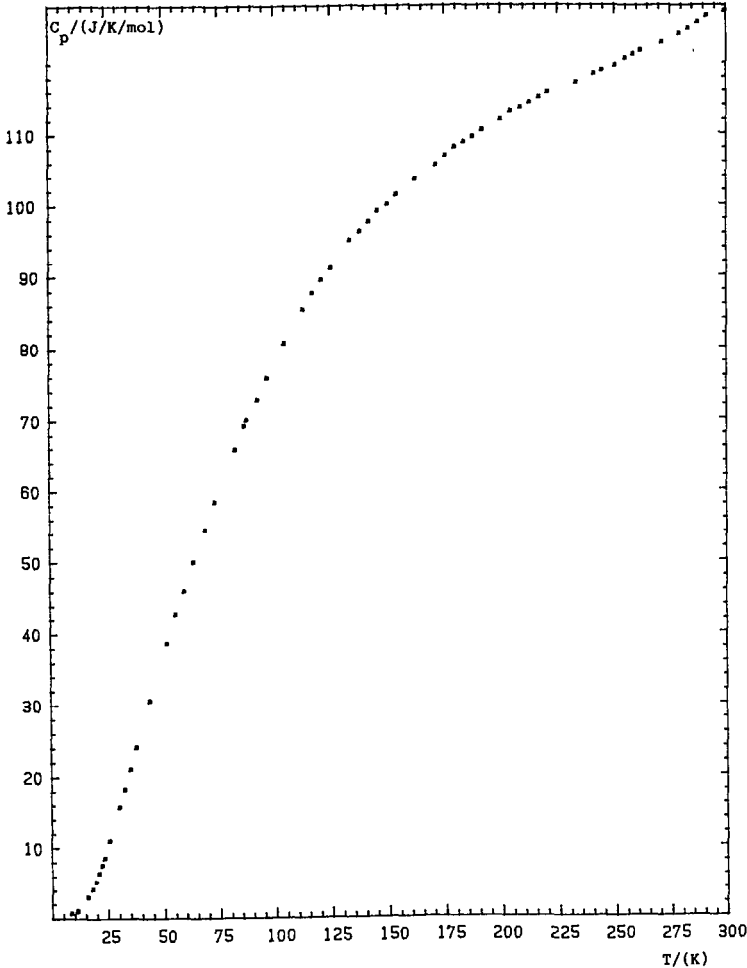


Fig. 4. Capacité calorifique expérimentale de KCaF_3 en fonction de la température.

pouvant ainsi susciter une nouvelle transition de phase. Rousseau [20] et Boyer et Hardy [21] expliquent la stabilité de KCaF_3 aux basses températures sur la base de puits de potentiel tel que nous l'avons illustré dans un article précédent [7]. Les transitions observées dans KCaF_3 relèvent du comportement complexe de ce matériau pour lequel les rotations des octaèdres CaF_6 se font simultanément autour de trois axes pour la transition à 551 K et autour de deux axes principaux pour celle à 560 K [21].

Sur la base de l'étude de modes de phonon dans les perovskites et partant des valeurs de fréquences de ces modes déterminées par Young et Perry [15], que nous avons ajustées pour KCaF_3 , nous avons décomposé la courbe $C_p = f(T)$ de KCaF_3 pour déduire les différentes contributions vibrationnelles qui participent à la capacité calorifique de ce composé. Le

TABLEAU 2

Fonctions thermodynamiques standards de CsCaF₃

T (K)	C_p (J K ⁻¹ mol ⁻¹)	S^\ominus (J K ⁻¹ mol ⁻¹)	$H^\ominus(T) - H^\ominus(0)$ (J mol ⁻¹)	$-[G^\ominus(T) - H^\ominus(0)]/T$ (J K ⁻¹ mol ⁻¹)
15	3,893	1,709	18,40	1,227
20	7,425	3,283	46,18	2,309
25	11,99	5,416	94,41	3,776
30	17,24	8,087	168,0	5,601
35	22,12	11,11	266,5	7,615
40	26,79	14,37	388,9	9,722
45	31,23	17,78	534,0	11,86
50	35,43	21,30	700,8	14,01
60	43,18	28,45	1094	18,24
70	50,11	35,64	1561	22,31
80	56,33	42,75	2094	26,18
90	61,93	49,71	2686	29,84
100	66,97	56,50	3331	33,31
110	71,47	63,10	4024	36,58
120	75,46	69,49	4759	39,66
130	78,98	75,68	5531	42,55
140	82,08	81,65	6337	45,26
150	84,80	87,40	7172	47,81
160	87,23	92,96	8032	50,20
170	89,43	98,31	8916	52,44
180	91,46	103,4	9820	54,55
190	93,38	108,4	10745	56,55
200	95,19	113,3	11688	58,44
210	96,92	118,0	12648	60,23
220	98,55	122,5	13626	61,93
230	100,0	126,9	14619	63,56
240	101,5	131,2	15627	65,11
250	102,8	135,4	16649	66,59
260	104,2	139,4	17685	68,01
270	105,7	143,4	18734	69,38
273,15	106,2	144,6	19068	69,81
280	107,3	147,3	19800	70,71
290	108,9	151,1	20881	72,00
298,15	109,8	154,1	21773	73,02
300	109,9	154,8	21976	73,25

résultat de cette décomposition est présenté dans la Fig. 5. Trois types de contributions ont été dégagées: les contributions relatives aux mouvements de l'octaèdre seul et par rapport à la cage cubique (voir schéma d'une perovskite idéale Fig. 1), et la contribution relative aux mouvements du réseau. Les mouvements liés à l'octaèdre correspondent aux modes de phonon optiques et ceux liés au réseau correspondent aux modes acoustiques. Ces modes sont présentés dans le Tableau 4.

TABLEAU 3

Fonctions thermodynamiques molaires de KCdF_3

T (K)	C_p ($\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$)	S^\ominus ($\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$)	$H^\ominus(T) - H^\ominus(0)$ (J mol^{-1})	$-[G^\ominus(T) - H^\ominus(0)]/T$ ($\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$)
5	0,2205	0,1664	0,4489	0,0979
10	0,8571	0,7393	4,485	0,4485
15	2,663	1,365	12,51	0,8342
20	6,083	2,567	33,80	1,690
25	10,65	4,398	75,26	3,010
30	15,93	6,800	141,5	4,717
35	21,55	9,676	235,1	6,719
40	27,19	12,92	357,0	8,927
45	32,62	16,44	506,7	11,26
50	37,72	20,14	682,7	13,65
60	47,13	27,86	1107	18,46
70	55,95	35,80	1623	23,19
80	64,18	43,82	2224	27,81
90	71,61	51,81	2904	32,27
100	78,21	59,71	3654	36,54
110	84,04	67,44	4466	40,60
120	89,15	74,98	5333	44,44
130	93,54	82,29	6247	48,05
140	97,23	89,37	7201	51,43
150	100,3	96,18	8189	54,59
160	103,0	102,7	9206	57,54
170	105,5	109,0	10249	60,29
180	108,0	115,1	11317	62,87
190	110,1	121,0	12408	65,30
200	112,1	126,7	13522	67,61
210	113,6	132,2	14651	69,76
220	115,1	137,6	15795	71,79
230	116,6	142,7	16954	73,71
240	118,2	147,7	18129	75,53
250	119,7	152,6	19319	77,27
260	121,2	157,3	20524	78,93
270	122,7	161,9	21744	80,53
273,15	123,2	163,3	22131	81,02
280	124,2	166,4	22979	82,07
290	125,8	170,8	24230	83,55
298,15	127,0	174,3	25260	84,72
300	127,3	175,1	25495	84,98

Composé CsCaF₃

Contrairement à KCaF_3 , aucune transition de phase n'est observée pour CsCaF_3 sur tout l'intervalle de température, jusqu'à la fusion [9]. La stabilité de ce composé peut s'expliquer par des effets d'encombrement

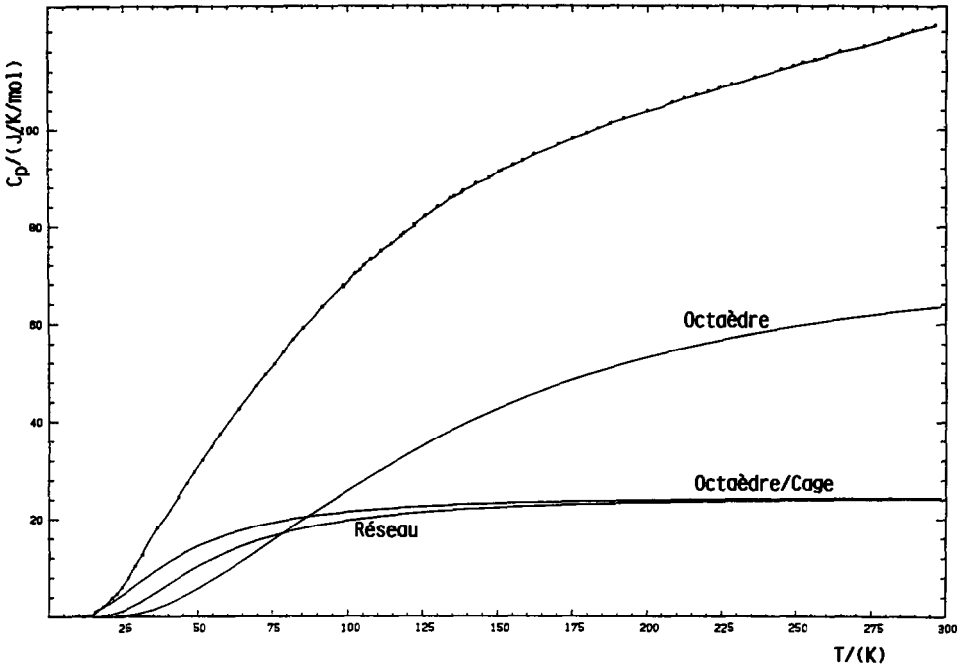


Fig. 5. Décomposition de la fonction $C_p = f(T)$ relative à $KCaF_3$.

stérique. En effet, avec des rayons de 2,02 Å pour Cs^+ et 1,19 Å pour F^- , $CsCaF_3$ ne vérifie pas la relation $a_{(AMF_3)} > (r_A + r_F) \cdot V_2$ qui conditionne l'apparition d'une transition de phase dans les fluoroperovskites [22]. Cependant, au regard de la Fig. 3, il apparaît qu'à très basses températures, le réseau de $CsCaF_3$ a un comportement particulier par rapport à $KCaF_3$. Ce comportement assez distinct, marqué par un chevauchement de courbes de $C_p = f(T)$ des deux composés à basse température, est justifié par le fait que les deux composés n'ont pas la même structure cristalline. Il est aussi interprété comme provenant de la condensation d'un mode mou R_{25} sans transition de phase. En effet, l'étude conduite par Ridou et al. [3] sur l'anharmonicité dans les fluoroperovskites, conclut à l'anharmonicité du mode R_{25} dans $CsCaF_3$ alors que ce même mode est signalé être plutôt instable dans les matériaux qui subissent une transition de phase à basse température [3], tels que $RbCaF_3$ et $RbCdF_3$. L'absence de transition de phase est expliquée par la grande force repulsive qui s'exerce sur les ions F^-

TABLEAU 4

Modes du spectre de phonon de $KCaF_3$

Modes de vibration	F_{1u}		F_{1u}		F_{1u}		F_{1u}	F_{2u}
Modes de phonon	TO_1	LO_1	TO_2	LO_2	TO_3	LO_3	TA + LA	O
Fréquence (cm^{-1})	350	450	150	180	110	130	120	300

du fait de la taille élevée de l'ion Cs^+ , gardant ainsi la structure perovskite idéale pour CsCaF_3 [3].

Composé KCdF_3

Comme KCaF_3 , KCdF_3 présente une structure non cubique dans l'intervalle de température étudié. A des températures élevées, le réseau de KCdF_3 subit comme pour KCaF_3 une succession de transitions de phase qui dans ce cas se produisent à 243, 471 et 485 K, le faisant passer successivement de la structure orthorhombique ($Pbnm-D_{2h}^{16}$), à la structure cubique ($Pm\bar{3}m-O_h^1$) en passant par la structure tétragonale ($P4/mbm-D_{2h}^5$) qui apparaît à 485 K [12]. Ces transitions de phase sont respectivement du 2^e et 1^e ordre [5, 12]. Cependant, nous n'avons pas observé la transition de phase signalée à 243 K.

L'analyse par calorimétrie à balayage différentiel (DSC) et les études par birefrange linéaire réalisées sur KCdF_3 ne révèlent que deux transitions de phase à 471 et 485 K [5, 12].

L'étude thermodynamique que nous avons effectuée sur ce composé entre 10 et 300 K ne nous révèle également aucune transition de phase dans ce domaine, justifiée par la stabilité de sa structure comme le montre la Fig. 4. Ces transitions de phase à haute température, relèvent de la condensation de modes mous M_3 et R_{25} à 485 et 471 K respectivement, et de la rotation des octaèdres CdF_6 qui en découle [5, 12].

CONCLUSION

L'étude thermodynamique réalisée sur KCaF_3 , CsCaF_3 et KCdF_3 s'inscrit dans un travail plus général mené sur les fluoroperovskites. L'absence de transition de phase notée dans ces composés relève d'une stabilité du réseau dans tout l'intervalle de température. Ce qui est interprété en terme d'encombrement stérique pour CsCaF_3 . Les transitions de phase indiquées pour KCaF_3 et KCdF_3 se produisent à des températures supérieures à 300 K.

De toutes les études que nous avons effectuées sur les fluoroperovskites [7, 23], ainsi que des études antérieures réalisées par d'autres auteurs, il ressort que l'instabilité du réseau est directement liée à la taille du cation A dans les fluoroperovskites AMF_3 . Cette instabilité qui conduit aux transitions de phase est de plus en plus marquée selon que le cation est petit. Il s'en suit une succession de transitions de phase qui se produisent à des températures élevées pour les composés pour les quels la somme des rayons ioniques des ions A^+ et F^- est largement inférieure au paramètre de la maille cubique. On déduit de cela que lorsqu'il y a transition de phase, la température de transition diminue dans les deux cas suivants:

(1) lorsque la taille du cation A augmente dans une même série de

TABLEAU 5

Température de transition de phase en fonction de taille de M^{2+} dans AMF_3

A	M	
	Ca ^a	Cd ^b
K	560 et 551 K	485 et 471 K
Rb	198,8 K	118 K
Cs	^c	^c

^a $r_{Ca^{2+}} = 1,14 \text{ \AA}$. ^b $r_{Cd^{2+}} = 1,09 \text{ \AA}$. ^c Pas de transition de phase.

composés comme pour les composés $ACaF_3$ et $ACdF_3$ ($A = K, Rb$ et Cs) que nous avons étudiés. Il se produit des transitions de phase successives à des températures supérieures à 300 K pour $KCaF_3$ [10] et $KCdF_3$ [12], et à des températures bien inférieures à 300 K pour $RbCaF_3$ [7] et $RbCdF_3$ [23], cependant qu'il n'y a pas du tout de transition de phase dans $CsCaF_3$ et $CsCdF_3$ sur tout l'intervalle de température jusqu'à la fusion [23];

(2) lorsque la taille de l'ion central M^{2+} change dans les composés AMF_3 , comme cela est résumé dans le Tableau 5. Il résulte de l'étude générale des perovskites AMF_3 que plus le cation A est gros moins l'octaèdre MF_6 a de liberté de mouvement et moins il y a des chances d'apparition d'une transition structurale.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 R. Burriel, J. Bartolomé, D. Gonzalez, R. Navarro, C. Ridou, M. Rousseau et A. Bulou, *J. Phys. C: Solid State Phys.*, 20 (1978) 2819.
- 2 R. Navarro, R. Burriel, J. Bartolomé et D. Gonzalez, *J. Chem. Thermodyn.*, 18 (1986) 1135.
- 3 C. Ridou, M. Rousseau, J. Bouillot et C. Vettier, *J. Phys. C: Solid State Phys.*, 17 (1984) 1001.
- 4 J.Y. Gesland, M. Binois et J. Nouet, *C. R. Acad. Sci., Sér. B*, t275 (1972) 551.
- 5 W. Kleeman, J.Y. Gesland et J. Nouet, *Solid State Commun.*, 26 (1978) 583.
- 6 M.A. Breazeale, J. Philip, A. Zarembowitch, M. Fisher et J.Y. Gesland, *J. Sound Vib.*, 88 (1983) 133.
- 7 F. Koussinsa, B. Bonnetot et M. Diot, *Thermochim. Acta*, sous presse.
- 8 N. Lehner, H. Rauh, K. Strobel, R. Geik, G. Heger, J. Bouillot, B. Renker, M. Rousseau et W.G. Stirling, *J. Phys. C: Solid State Phys.*, 15 (1982) 6545.
- 9 L.L. Boyer, *J. Phys. C: Solid State Phys.*, 17 (1984) 1825.
- 10 A. Bulou, J. Nouet, A.W. Hewat et F.J. Schäfer, *Ferroelectrics*, 25 (1980) 375.
- 11 J.J. Rousseau, J.Y. Gesland, M. Binois et J.C. Fayet, *C. R. Acad. Sci., Sér. B*, t279 (1974) 103.
- 12 M. Hidaka, S. Hosogi, M. Ono et K. Horai, *Solid State Commun.*, 23 (1977) 503.
- 13 R.A. Cowley, *Phys. Rev. A*, 134 (1964) 981.
- 14 C.H. Perry et E.F. Young, *J. Appl. Phys.*, 38 (1967) 4616.
- 15 E.F. Young et C.H. Perry, *J. Appl. Phys.*, 38 (1967) 4624.
- 16 Y.A. Popkov, V.V. Eremenko et V.I. Fomin, *Sov. Phys.-Solid State*, 13 (1972) 1701.

- 17 J.M. Barraclough, D.A. Brown, A.P. Lane, D.W.A. Sharp et D.A. Paterson, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1968) 608.
- 18 A.P. Lane, D.W.A. Sharp, J.M. Barraclough, D.A. Brown et D.A. Peterson, *J. Chem. Soc. A*, (1971) 94.
- 19 E.F. Westrum, Jr. et N. Komada, *Thermochimica Acta*, 109 (1986) 11.
- 20 M. Rousseau, *J. Phys. Lett.*, 40 (1979) L439.
- 21 L.L. Boyer et J.R. Hardy, *Phys. Rev. B*, 24 (1981) 2577.
- 22 M. Rousseau, J.Y. Gesland, J. Julliard, J. Nouet, J. Zarembowitch et A. Zarembowitch, *Phys. Rev. B*, 12 (1975) 1579.
- 23 F. Koussinsa et M. Diot, *Thermochimica Acta*, 216 (1993) 87.