

Sur les fluorures KVF_3 et $RbVF_3$: étude par calorimétrie différentielle et diffraction X à basse température

par

Christian CROS et Bernard CHEVALIER

Laboratoire de Chimie du Solide du C. N. R. S.,
Université de Bordeaux I, 351, cours de la Libération,
33405 Talence Cedex, France.

RÉSUMÉ. — Les points d'ordre antiferromagnétiques des fluorures KVF_3 et $RbVF_3$ de type perovskite ont été confirmés par analyse thermique et diffraction X à basse température. Les courbes d'analyse thermique comportent une discontinuité à 119 et 114 K respectivement. Au-dessous de 114 K, KVF_3 subit une distorsion quadratique avec $c/a > 1$, mais $RbVF_3$ reste cubique jusqu'à 4,2 K.

SUMMARY. — The antiferromagnetic ordering points of the fluorides KVF_3 and $RbVF_3$ of perovskite type have been ascertained by thermal analysis and X-ray diffraction at low temperature. Thermal discontinuities appear at 119 and 114 K respectively. Below 114 K, KVF_3 is tetragonally distorted with $c/a > 1$, whereas $RbVF_3$ remains cubic down to 4.2 K.

Dans un précédent mémoire nous avons décrit et interprété les propriétés magnétiques des fluorures KVF_3 et $RbVF_3$ de structure perovskite [1] : ces deux phases étaient caractérisées à basse température par un comportement antiferromagnétique. Les points d'ordre, que nous avons considérés en première approximation comme correspondant au minima des courbes $\chi^{-1} = f(T)$, sont voisins respectivement de 130 et de 120 K. Une méthode de développements en série à haute température utilisant les données de Rushbrooke et Wood a permis d'attribuer aux intégrales d'échange J/k des valeurs de $-11,5$ et de $-10,5$ K [2, 3]. Les températures d'ordre, calculées à partir des relations établies par Rushbrooke et Wood, à l'aide

de ces valeurs de J/k , sont respectivement 124 et 113 K. Les valeurs élevées des intégrales d'échange impliquent des interactions antiferromagnétiques relativement fortes entre atomes de vanadium. Ce résultat semble en désaccord à première vue avec les prévisions de Goodenough-Kanamori concernant des interactions d^3-d^3 à 180° [4].

Les transitions antiferro-paramagnétiques peuvent être mises en évidence par des méthodes relativement nombreuses. Ces dernières ne conduisent pas toutes à des résultats identiques mais elles n'en sont pas moins précieuses pour confirmer l'existence de ces transitions [5, 6]. Outre la diffraction neutronique, une des méthodes les plus performantes utilise la chaleur spécifique. Cette dernière subit lors de l'établissement de l'ordre à grande distance une discontinuité très nette, qui peut être mise en évidence par simple analyse thermique [6]. Sur le plan structural les forces magnéto-cristallines qui prennent naissance au-dessous du point d'ordre sont susceptibles de créer une distorsion de la maille élémentaire, avec abaissement de symétrie. Ces distorsions, qui sont toujours très faibles, peuvent cependant être mises en évidence par analyse radiocristallographique fine [5].

Nous reportons ici les résultats obtenus lors de l'étude entreprise par calorimétrie différentielle et diffraction X à basse température pour confirmer et préciser les températures d'ordre relatives à KVF_3 et $RbVF_3$.

ÉTUDE PAR ANALYSE CALORIMÉTRIQUE DIFFÉRENTIELLE

Nous avons utilisé un calorimètre à puissance compensée (C. P. C. 600, licence C. E. A.) [7]. L'échantillon, enfermé dans une capsule en aluminium, est chauffé progressivement à l'aide d'un programmeur et son comportement est comparé à celui d'une substance étalon, telle que le quartz, ne subissant dans le domaine exploré aucune anomalie thermique.

La figure 1 reproduit les résultats obtenus pour KVF_3 et $RbVF_3$. Dans chaque cas une discontinuité dans les courbes d'analyse thermique, impli-

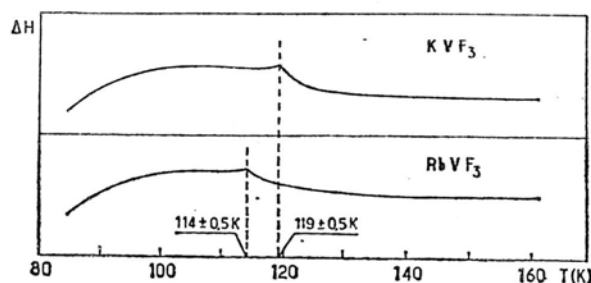


Fig. 1. — Courbes d'analyse thermique relatives à KVF_3 et $RbVF_3$ pour T croissant.

quant une anomalie de chaleur spécifique, est observée. Les températures de ces transitions sont respectivement $119 \pm 0,5$ et $113 \pm 0,5$ K. Les discontinuités ont un caractère réversible.

ÉTUDE PAR DIFFRACTION X A BASSE TEMPÉRATURE

Nous avons employé un diffractomètre de type C. G. R., G. 2000, utilisant la raie $K\alpha_1$ du cobalt et doté d'un compteur proportionnel. L'échantillon est refroidi à l'aide d'un cryostat pouvant fonctionner entre 4,2 et 300 K [8].

a) Cas du fluorure KVF_3

Une faible distorsion réversible de la maille élémentaire a été mise en évidence à basse température. L'analyse des profils de raie observés montre que cette distorsion est de type quadratique avec $c/a > 1$. La variation thermique du rapport c/a a été étudiée à partir du profil de la raie d'indices 411-330, qui sous l'effet de la distorsion donne 4 raies, d'indices 330, 411, 303 et 114 (fig. 2). A mesure que la température augmente, cette distorsion structurale est de moins en moins marquée et elle disparaît à 114 ± 1 K.

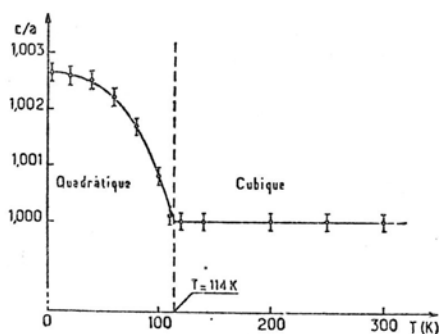


Fig. 2. — Variation thermique du rapport c/a pour le fluorure KVF_3 .

La figure 3 représente la variation thermique des paramètres entre 4,2 et 300 K.

Aucune variation brusque du volume de la maille élémentaire n'a été observée à 114 K; cela semble impliquer que cette transition cristallographique n'est pas du premier ordre. La détermination du coefficient d'expansion thermique de la maille entre 114 et 300 K donne :

$$da_0/dT = 11,5 \times 10^{-6} \text{ \AA/K.}$$

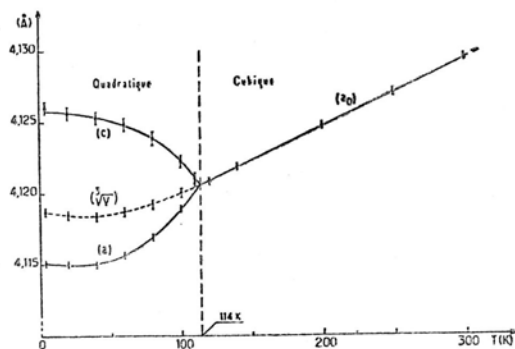


Fig. 3. — Variation thermique des paramètres cristallins du fluorure KVF_3 .

b) Cas du fluorure RbVF_3

Aucune distorsion n'a été mise en évidence pour le fluorure RbVF_3 , qui conserve apparemment une symétrie cubique dans tout le domaine de température exploré (fig. 4). Le coefficient d'expansion thermique de la maille entre 4,2 et 300 K est égal à : $da_0/dT = 13,2 \times 10^{-6} \text{ \AA/K}$.

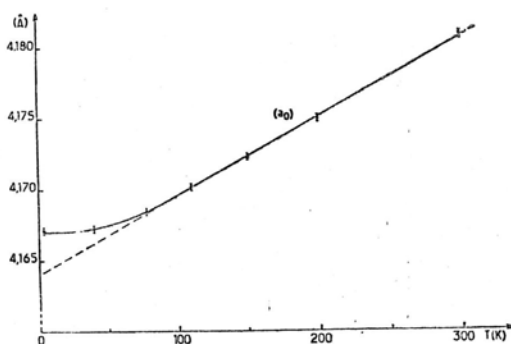


Fig. 4. — Variation thermique du paramètre cristallin du fluorure RbVF_3 .

CONCLUSIONS

Les discontinuités dans les courbes d'analyse thermique, mises en évidence pour les phases KVF_3 et RbVF_3 à 119 et 114 K respectivement, coïncident avec une bonne précision avec les températures d'ordre magnétique précédemment calculées à partir des valeurs des intégrales d'échange et semblent donc relever du même phénomène.

La distorsion structurale observée au-dessous de 114 K dans le cas du fluorure KVF_3 confirme également la présence d'une transition magnétique au voisinage de cette température. Une telle transition n'a cependant pas été observée dans le cas du fluorure RbVF_3 .

La différence de comportement entre les deux fluorures sur le plan structural pourrait s'expliquer par les valeurs du facteur de tolérance de Goldschmidt t . Pour KVF_3 $t = 0,93$; il s'écarte donc sensiblement de la valeur idéale $t = 1$. Cet écart est moindre pour RbVF_3 ($t = 0,98$), ce qui implique une plus grande stabilité de la structure et par conséquent une moins grande aptitude à la distorsion [9].

Un tel raisonnement n'est pas valable toutefois pour tous les termes de la série AMF_3 de structure perovskite ($A = \text{élément alcalin}$, $M = \text{élément } 3d$). Ainsi, le fluorure RbFeF_3 caractérisé par un facteur de tolérance $t = 0,99$, subit-il à basse température trois transitions cristallographiques successives, la maille élémentaire primitivement cubique devenant monoclinique. Les variétés intermédiaires sont successivement quadratique ($86 \leq T \leq 97 \text{ K}$) et orthorhombique ($45 \leq T \leq 86 \text{ K}$). Pour son homologue KFeF_3 , pour lequel $t = 0,94$, une seule transition, cubique-rhomboédrique, a été observée à 121 K [5].

Remerciements. — Les auteurs remercient C. Darnez du Centre d'Études Scientifiques et Techniques d'Aquitaine pour l'aide qu'il leur a apportée lors de l'étude par calorimétrie différentielle.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] C. CROS, R. FEURER et M. POUCHARD, *Mat. Res. Bull.*, t. 11, 1976, p. 117.
- [2] G. S. RUSHBROOKE et P. J. WOOD, *Mol. Phys.*, t. 1, 1958, p. 257.
- [3] G. S. RUSHBROOKE et P. J. WOOD, *Mol. Phys.*, t. 5, 1963, p. 409.
- [4] J. B. GOODENOUGH, *Magnetism and the chemical Bond*, Interscience Publishers, N. Y., 1963.
- [5] J. B. GOODENOUGH et J. M. LONGO, *Crystallographic and magnetic properties of perovskite and perovskite-related compounds*, Landolt-Bornstein Tabellen, Neue Serie III/4a, Springer-Verlag, Berlin, 1970.
- [6] K. HIRAKAWA, K. HIRAKAWA et T. HASHIMOTO, *J. Phys. Soc. Japan*, t. 15, 1960, p. 2063.
- [7] E. BONJOUR, M. COUACH, R. LAGNIER et J. PIERRE, *Bull. Inf. Scient. Techn.*, C. E. A., t. 180, n° 4, 1973, p. 7.
- [8] J. ETOURNEAU, B. CHEVALIER et L. RABARDEL, *J. Phys. E : Scient. Instr.*, t. 8, 1975, p. 930.
- [9] C. CROS, R. FEURER et M. POUCHARD, *J. Fluorine Chem.*, t. 7, 1976, p. 605.