

Etablissement des fonctions thermodynamiques de la phase delafossite CuCrO₂Juliano SCHORNE PINTO^{1,2}, Amin JANGHORBAN³, Marc LOMELLO-TAFIN³, Alexander PISCH⁴, Antoine BARNABÉ¹, Laurent CASSAYRE²¹ CIRIMAT, Université de Toulouse, CNRS, Toulouse² LGC, Université de Toulouse, CNRS, Toulouse³ SYMME, Université Savoie Mont Blanc, Annecy Le Vieux⁴ SIMaP, CNRS, INP, Grenoble**Résumé :**

Ce travail vise à étudier et/ou à revisiter les propriétés thermodynamiques de phases delafossites dans le cadre de la modélisation thermodynamique de type Calphad du système Cr-Cu-Fe-O. Les travaux se sont jusqu'ici focalisés sur les sous-systèmes Cr-Cu-O et Cu-Fe-O, dans lesquels les phases delafossites CuFeO₂ et CuCrO₂ sont relativement mal décrites. Les recherches bibliographiques ont notamment mis en évidence le manque de données expérimentales concernant la capacité calorifique (c_p) de ces deux phases : pour CuFeO₂, une seule publication en 1964 [1] entre 50 et 1500 K, et aucune pour CuCrO₂ au-delà de 150 K [2,3].

Un projet impliquant quatre laboratoires membres du GDR TherMatHT a été mis en place en 2018 pour réaliser des mesures de la capacité calorifique de ces phases et préciser (pour CuFeO₂) ou établir (pour CuCrO₂) leurs fonctions thermodynamiques (G , H , S). Les pastilles de phases pures de CuCrO₂ et CuFeO₂ ont été élaborées et caractérisées par DRX, FX, MEB et microsonde de Castaing au CIRIMAT, puis étudiées au SYMME par des essais de calorimétrie de chute, avant d'être à nouveau caractérisées (DRX, microsonde) au CIRIMAT. Plusieurs défis expérimentaux ont dû être résolus pour mener à bien ces travaux : 1) choix de matériaux (poudre, creuset) non réactifs dans le calorimètre, 2) gamme de température (CuFeO₂ est stable sous air uniquement entre 1022-1070°C et se réduit en Cu + CuFe₂O₄ sous atmosphère réductrice ; CuCrO₂ est stable sous air entre 800 et 1560°C), 3) gestion de l'atmosphère et pO_2 du système. Afin d'établir les conditions plus adaptées pour ces mesures, une série de tests a été réalisée à haute température (>500°C) avec de l'argon purifié et de l'argon non purifié. Il n'a pas été possible d'extraire de données fiables pour le composé CuFeO₂ (décomposition de la phase). En revanche, les mesures pour CuCrO₂ se sont avérées exploitables, et une fonction $c_p(T)$ est proposée sur la base de ces résultats. En utilisant les données existantes à basse température et en complétant les mesures dans la gamme de température 50-300°C (essais en cours à l'IM2MP), il sera possible de proposer un jeu complet de données thermodynamiques ($\Delta H_f^{\circ}{}_{298}$, $S^{\circ}{}_{298}$, $c_p(T)$) entre 0 et 1300 K pour la phase CuCrO₂.

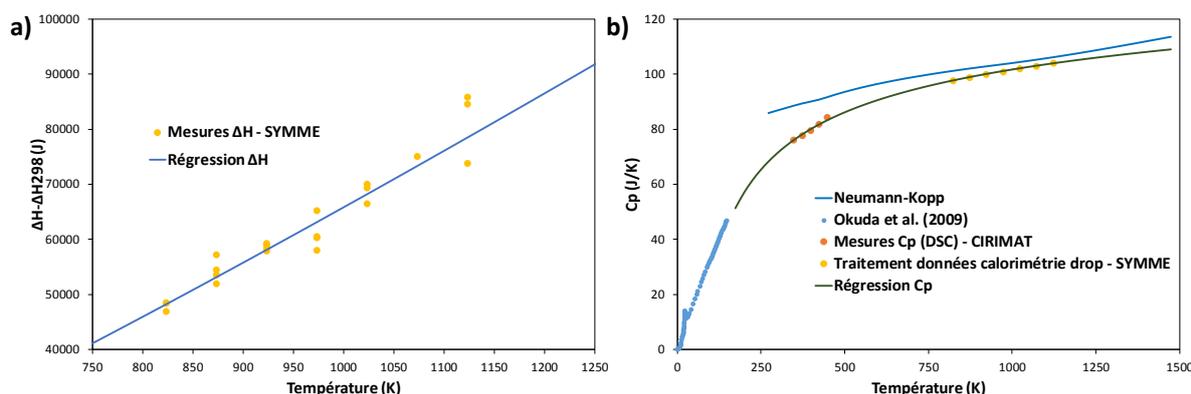


Figure 1: a) Mesures de $\Delta H - \Delta H_{298}$ pour CuCrO₂ ; (b) Capacité calorifique (T) pour ce composé.

- [1] Barany, R.; Pankratz, L. B.; Weller, W. W. Thermodynamic Properties of Cuprous and Cupric Ferrites. *Bur. Mines Rep. Investig.* **1964**, 6513 (9), 19 pp.
- [2] Poienar, M.; Damay, F.; Martin, C.; Hardy, V.; Maignan, A.; André, G. Structural and Magnetic Properties of CuCr_{1-x}Mg_xO₂ by Neutron Powder Diffraction. *Phys. Rev. B* **2009**, 79 (1), 014412.
- [3] Okuda, T.; Beppu, Y.; Fujii, Y.; Onoe, T.; Terada, N.; Miyasaka, S. Specific Heat of Delafossite Oxide CuCr_{1-x}Mg_xO₂ ($0 < x < 0.03$). *Phys. Rev. B* **2008**, 77 (13), 134423.