

Received November 13, 1989, accepted January 29, 1990

EVOLUTION DU PROCESSUS DE CLUSTERISATION AU SEIN DE LA SOLUTION SOLIDE $Pb_{1-x}Zr_xF_{2+2x}$

J. M. REAU, J. SENEGAS, M. EL OMARI

Laboratoire de Chimie du Solide du C.N.R.S.,
Université de BORDEAUX I, 351 cours de la Libération,
33405 TALENCE, Cedex (France)

et **J.L.SOUBEYROUX**

Institut Lauë Langevin, 156 X, Centre de Tri, I.L.L.,
38042 GRENOBLE, Cedex (France)

SUMMARY

The formation of double-file monodimensional clusters $2n+2:4n:2$ within the solid solution $Pb_{1-x}Zr_xF_{2+2x}$ ($0 \leq x \leq 0.18$), which become more and more extended when x increases, is proposed from a study of correlations between structural and electrical properties. These clusters, based on the association of $(2n+2)$ anionic vacancies in the normal positions of the fluorite structure, $4n F'$ and $2 F''$ interstitial anions, offer a close analogy with the clusters $2n+2:3n:2$ shown in the solid solution $Pb_{1-x}In_xF_{2+2x}$ ($0 \leq x \leq 0.25$). In both these series of materials, clusters of same size containing $n=3$ substitutional cations characterize the compositions which have the best electrical performance.

RESUME

La formation au sein de la solution solide $Pb_{1-x}Zr_xF_{2+2x}$ ($0 \leq x \leq 0,18$) de clusters monodimensionnels bifilaires, de plus en plus étendus lorsque x augmente, est proposée à partir d'une étude de corrélations entre propriétés électriques et

structurales. Ces clusters, basés sur l'association de $(2n+2)$ lacunes anioniques dans les positions normales de la structure fluorine, $4n F'$ et $2 F''$ anions interstitiels, présentent une grande analogie avec les clusters $2n+2:3n:2$ mis en évidence dans la solution solide $Pb_{1-x}In_xF_{2+x}$ ($0 \leq x \leq 0,25$). Dans ces deux séries de matériaux, des clusters de même taille contenant $n=3$ cations substitutionnels caractérisent les compositions qui ont les meilleures performances électriques.

INTRODUCTION

Divers processus de clustérisation ont été récemment proposés au sein des solutions solides fluorées de type fluorine excédentaires en anions $M_{1-x}^{2+} M_x^{2+a} F_{2+ax}$, à partir d'une relation mathématique rendant compte de la distribution des ions fluorure dans les positions normales et interstitielles et permettant d'interpréter de manière continue la variation des propriétés électriques en fonction de la composition [1]. Ainsi la somme des ions fluorure en position interstitielle et la somme des lacunes anioniques en position normale sont représentées respectivement par les fonctions $y_{int.}$ et y_{\square} qui dépendent de trois paramètres λ , m et q :

$$y_{int.} = \frac{mx^3 + \lambda qx}{x^2 + q} \quad (1) \quad ; \quad y_{\square} = \frac{(m-a)x^3 + (\lambda-a)qx}{x^2 + q} \quad (2)$$

Les paramètres λ [$\lambda = (y'_{int.})_{x=0}$] et m [$m = (y'_{int.})_{x \rightarrow \infty}$] définissent respectivement les conditions de clustérisation pour les taux de substitution les plus faibles ou au contraire les plus élevés. L'apparition dans les isothermes de variation des propriétés électriques avec la composition d'un maximum de conductivité pour $x_e < x_L$ (x_L : taux de substitution limite de solution solide) entraîne la détermination du paramètre q ; il a en effet été mis en évidence que les sous-réseaux de lacunes internes $y_1 = \frac{(m-a)x^3}{x^2 + q}$ et externes $y_2 = \frac{(\lambda-a)qx}{x^2 + q}$ comportent le même nombre de lacunes pour la valeur x_e du taux de substitution [1]. Il en résulte alors la relation suivante entre x_e et q : $x_e^2 = \frac{(\lambda-a)}{m-a} q$. La validité du modèle à courte

distance proposé est confirmée par une comparaison des nombres d'ions fluorure interstitiels et de lacunes anioniques calculés respectivement à partir des équations (1) et (2) avec ceux déterminés expérimentalement par diffraction de neutrons.

L'application de ce modèle aux solutions solides $Pb_{1-x}M'_x F_{2+x}$ ($M' = In, Bi$) a permis de proposer l'existence de clusters monodimensionnels monofilaires $n+1:2n:1$ lorsque $M' = Bi$ [2] et bifilaires $2n+2:3n:2$ lorsque $M' = In$ [3]. Ces clusters sont de plus en plus étendus lorsque x augmente ; ils sont basés sur l'association de $(n+1)$ lacunes, $2n$ ions fluorure interstitiels de type F' et 1 ion fluorure interstitiel de type F'' dans le cas du substituant Bi^{3+} et de $(2n+2)$ lacunes, $3n$ F' et 2 F'' dans le cas de In^{3+} . Les compositions de meilleures performances électriques au sein de ces deux solutions solides, qui correspondent aux valeurs $(x_e)_{Bi} = 0,236$ et $(x_e)_{In} = 0,118$, sont caractérisées par des clusters de même extension faisant intervenir $n=3$ substituants Bi^{3+} et In^{3+} . Les compositions limites $Pb_{0,50}Bi_{0,50}F_{2,50}$ et $Pb_{0,75}In_{0,25}F_{2,25}$ comportent par ailleurs des clusters très étendus et de même extension ($n=10$).

Ce travail a été étendu à la solution solide $Pb_{1-x}Zr_x F_{2+2x}$ ($0 \leq x \leq 0,18$) qui comporte un substituant tétravalent et dont la variation des propriétés électriques avec la composition présente de grandes analogies avec celle de $Pb_{1-x}In_x F_{2+x}$ ($0 \leq x \leq 0,25$). On pouvait espérer la formation de clusters au sein de $Pb_{1-x}Zr_x F_{2+2x}$ de caractéristiques proches de ceux mis en évidence dans $Pb_{1-x}In_x F_{2+x}$.

APPLICATION DE L'EQUATION GENERALE (1) A LA SOLUTION SOLIDE

$Pb_{1-x}Zr_x F_{2+2x}$ ($0 \leq x \leq 0,18$)

Une solution solide cubique désordonnée de composition $Pb_{1-x}Zr_x F_{2+2x}$ ($0 \leq x \leq 0,18$ à 820K) de structure dérivée de la fluorine et deux composés définis Pb_3ZrF_{10} et $PbZrF_6$ ont été isolés dans le système PbF_2-ZrF_4 [4]. Pb_3ZrF_{10} est une phase ordonnée dont la structure présente des liens très étroits avec la structure fluorine dont elle a conservé, déformé toutefois, le sous-réseau cationique [5]. Le passage de la

structure fluorine $PbF_2\beta$ à la structure de Pb_3ZrF_{10} correspond à la transformation périodique d'un certain nombre de doubles colonnes de cubes PbF_8 liés par une arête en doubles colonnes d'antiprismes à base quasi-carrée ZrF_8 indépendants les uns des autres. La structure de Pb_3ZrF_{10} résulte de l'intercroissance ordonnée, dans la proportion de

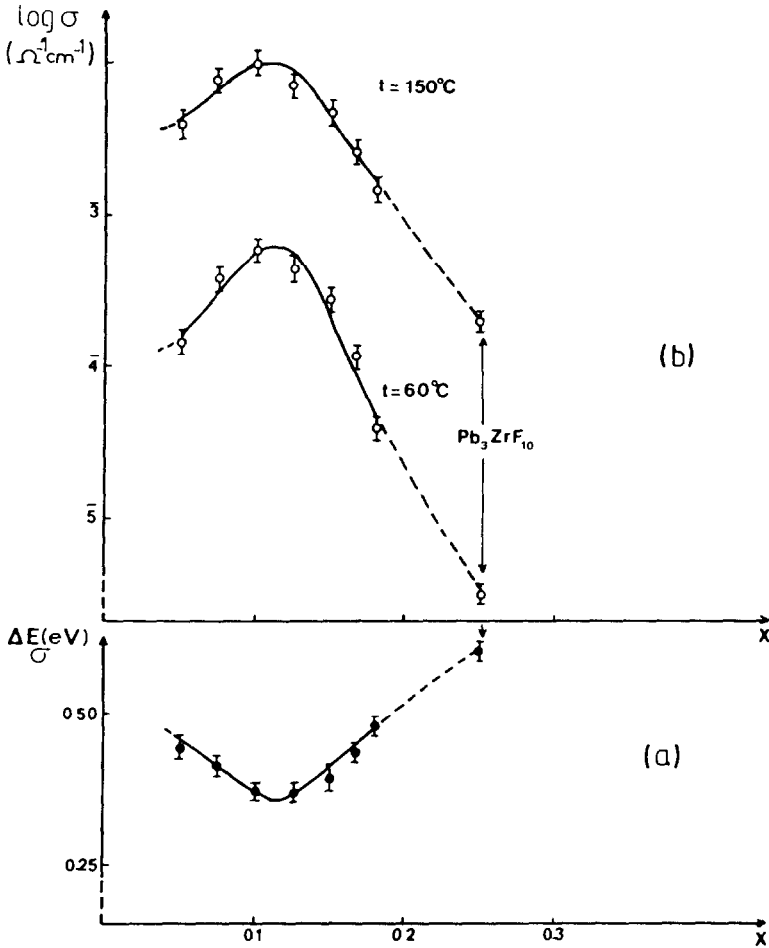


Fig.1-a. Isothermes de variation de la conductivité à diverses températures en fonction de x pour la solution solide $Pb_{1-x}Zr_xF_{2+2x}$ ($0 \leq x \leq 0,18$) [6].

Fig.1-b. Variation de l'énergie d'activation ΔE_{σ} en fonction de x pour la solution solide $Pb_{1-x}Zr_xF_{2+2x}$ [6].

deux pour un, de colonnes de type fluorine $(\text{PbF}_2)_\infty$ et de clusters monodimensionnels $(\text{Pb}_4\text{Zr}_2\text{F}_{16})_\infty$ centrés sur un tunnel anionique de section rectangulaire parallèle à Oz et exempt de tout cation [5]. D'un point de vue formel, en distinguant les atomes de fluor F(1) et F(2) en position normale de la fluorine des atomes de fluor F(3) et F(4) en position interstitielle, la formule structurale de $\text{Pb}_3\text{ZrF}_{10}$ peut s'écrire $\text{Pb}_3\text{Zr}(\text{F})_6(\text{F}_{\text{int.}})_4(\text{V}_\text{F})_2$: le remplacement d'un atome de plomb par un atome de zirconium entraîne l'introduction de deux atomes de fluor en position interstitielle et le passage de deux atomes de fluor de leur site idéal en position interstitielle avec création de deux lacunes V_F en position normale [5].

L'étude des propriétés de conduction ionique de la solution solide $\text{Pb}_{1-x}\text{Zr}_x\text{F}_{2+2x}$ ($0 \leq x \leq 0,18$) a permis de mettre en évidence un maximum de conductivité associé à un minimum d'énergie d'activation pour $x \approx 0,10$ [6]. Les propriétés électriques de la phase ordonnée $\text{Pb}_3\text{ZrF}_{10}$ sont nettement inférieures à celles de la solution solide désordonnée (Fig.1). Les points représentatifs de $\text{Pb}_3\text{ZrF}_{10}$ se placent dans les prolongements des courbes relatives à $\text{Pb}_{1-x}\text{Zr}_x\text{F}_{2+2x}$.

La comparaison des propriétés électriques de $\text{Pb}_3\text{ZrF}_{10}$ à celles de $\text{Pb}_{1-x}\text{Zr}_x\text{F}_{2+2x}$ permet de prévoir que les clusters pouvant décrire l'ordre à courte distance au sein de la phase désordonnée sont vraisemblablement des précurseurs du cluster monodimensionnel étendu mis en évidence dans $\text{Pb}_3\text{ZrF}_{10}$. Le rapport du nombre de lacunes au nombre d'ions fluorure en position interstitielle dans ce matériau est égal à $\frac{n_\square}{n_{\text{Fi}}} = \frac{1}{2}$. Toutes ces considérations nous conduisent à sélectionner comme modèle à courte distance le cluster $2n+2:4n:n'$. La neutralité électrique de ce cluster monodimensionnel bifilaire ne peut être assurée dans $\text{Pb}_{1-x}\text{Zr}_x\text{F}_{2+2x}$ que pour la valeur de n' égale à 2. Nous retenons ainsi comme hypothèse de clustérisation la proposition qui avait été avancée à partir des propriétés structurales de $\text{Pb}_3\text{ZrF}_{10}$ [7,8].

La relation $\frac{n_\square}{n_{\text{Fi}}} = \frac{1}{2}$ est également satisfaite dans le cas du cluster $n+1:2n:n'$. Cependant ce cluster ne peut être

retenu: la neutralité électrique ne peut être assurée pour une valeur constante de n' ; pour les valeurs élevées de n , les rapports $\frac{n_{\square}}{n_{Zr}} = \frac{n+1}{n}$ et $\frac{n_{F1}}{n_{Zr}} = \frac{2n+n'}{n}$ tendent respectivement vers les valeurs 1 et 2 alors que ces rapports sont égaux respectivement à 2 et 4 dans Pb_3ZrF_{10} .

Les nombres de lacunes et d'ions fluorure interstitiels caractéristiques du cluster $2n+2:4n:2$ sont les suivants :

$$n_{\square} = \frac{2(n+2)}{n} x$$

$$n_{F'} = 4x$$

$$n_{F''} = \frac{2x}{n}$$

La formation du cluster monomère 4:4:2 pour les faibles taux de substitution et l'apparition d'un cluster très étendu $2n+2:4n:2$ pour les valeurs élevées de x permet de déterminer les valeurs de la pente à l'origine (λ) et de l'asymptote (m) relatives à $y_{int.}$, $y_{F'}$, $y_{F''}$ et y_{\square} qui sont donnés par l'équation générale:

$$y = \frac{mx^3 + \lambda qx}{x^2 + q}$$

$$y_{int.} = \frac{4x^3 + 6qx}{x^2 + q}$$

$$y_{F'} = 4x$$

$$y_{F''} = \frac{2qx}{x^2 + q}$$

$$y_{\square} = \frac{2x^3 + 4qx}{x^2 + q}$$

$$y_1 = \frac{2x^3}{x^2 + q}$$

$$y_2 = \frac{4qx}{x^2 + q}$$

Comme pour $Pb_{1-x}Bi_xF_{2+x}$ et $Pb_{1-x}In_xF_{2+x}$, la fonction y_{\square} peut se décomposer en deux fonctions y_1 et y_2 qui représentent respectivement les lacunes internes et externes du cluster $2n+2:4n:2$ [1]. Ces deux fonctions y_1 et y_2 sont égales comme dans $Pb_{1-x}Bi_xF_{2+x}$ et $Pb_{1-x}In_xF_{2+x}$ pour la valeur x_e du taux de substitution satisfaisant la relation $x_e^2 = 2q$.

Les valeurs de λ et m relatives aux fonctions $y_{F''}$, y_{\square} , y_1 et y_2 sont identiques pour les solutions solides

plomb-zirconium et plomb-indium [3]. Pour une valeur de x donnée, ces solutions solides comportent des propriétés électriques voisines, elles présentent en particulier un maximum de conductivité associé à un minimum d'énergie d'activation pour des valeurs de x_e très proches. En conséquence, la valeur de q_{Zr} a été choisie identique à celle de $q_{In} = \frac{1}{144}$.

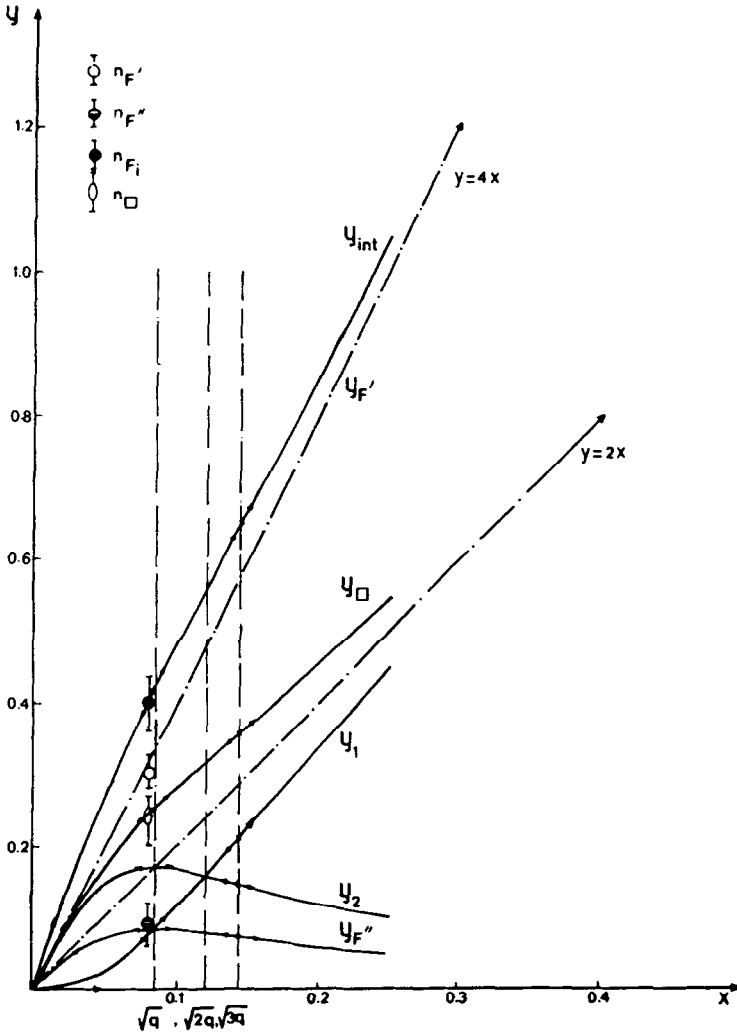


Fig.2. Représentation graphique des fonctions y_{int} , y_{\square} , $y_{F'}$, $y_{F''}$, y_1 et y_2 relatives à la solution solide $Pb_{1-x}Zr_xF_{2+2x}$.

La solution solide $Pb_{1-x}Zr_xF_{2+2x}$ est ainsi caractérisée par les équations suivantes dont la représentation graphique est donnée dans la figure 2.

$$y_{\text{int.}} = \frac{576 x^3 + 6x}{144x^2 + 1}$$

$$y = \frac{288x^3 + 4x}{144x^2 + 1}$$

$$y_{F'} = 4x$$

$$y_1 = \frac{288 x^3}{144x^2 + 1}$$

$$y_{F''} = \frac{2x}{144x^2 + 1}$$

$$y_2 = \frac{4x}{144x^2 + 1}$$

L'accord entre les valeurs expérimentales de $(n_{F'} + n_{F''})$, n_{\square} , $n_{F'}$, et $n_{F''}$ obtenues pour $x = 0,08$ [9] et $x = 0,25$ (Pb_3ZrF_{10}) et les valeurs correspondantes de $y_{\text{int.}}$, y_{\square} , $y_{F'}$ et $y_{F''}$ est satisfaisant (Tableau 1). Quelques clusters de la série $2n+2:4n:2$ sont représentés dans la figure 3.

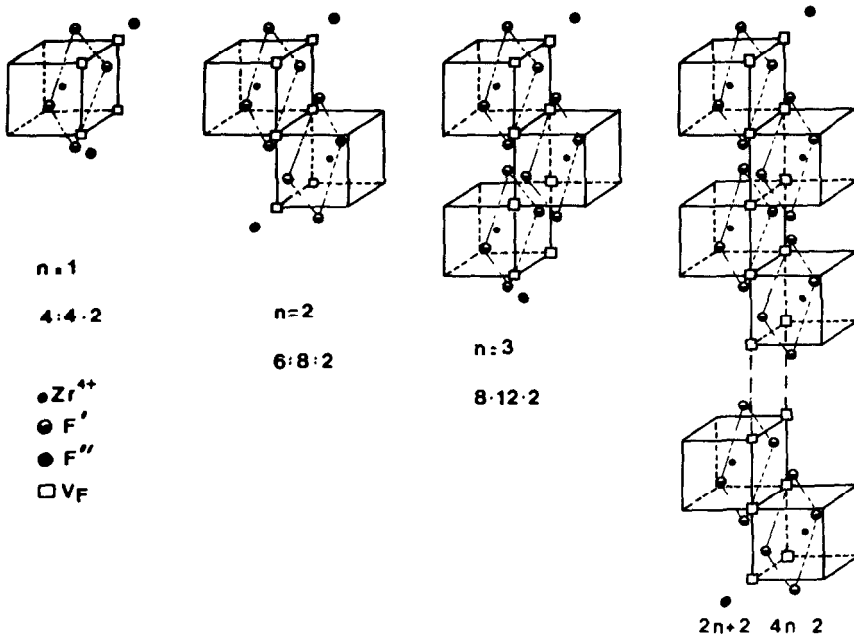


Fig.3. Clusters $2n+2:4n:2$ correspondant à diverses valeurs de n .

TABLE I

Valeurs calculées et expérimentales des nombres d'ions fluorure interstitiels et de lacunes anioniques pour la solution solide $\text{Pb}_{1-x}\text{Zr}_x\text{F}_{2+2x}$ ($0 < x < 0,18$) et pour $\text{Pb}_3\text{ZrF}_{10}$ ($x = 0,33$)

x	$(y_{\text{int.}})_{\text{cal}}$	$(n_{\text{F}^-} + n_{\text{P}^-})_{\text{exp}}$	$(y_{\square})_{\text{cal}}$	$(n_{\square})_{\text{exp}}$	$(y_{\text{F}^-})_{\text{cal}}$	$(n_{\text{F}^-})_{\text{exp}}$	$(y_{\text{F}^-})_{\text{cal}}$	$(n_{\text{P}^-})_{\text{exp}}$	$(y_1)_{\text{cal}}$	$(y_2)_{\text{cal}}$
0,025	0,15	-	0,10	-	0,10	-	0,046	-	0,004	0,092
0,05	0,27	-	0,17	-	0,20	-	0,073	-	0,026	0,147
0,08	0,40	$10,40^{\circ} \pm 0,04$	0,24	$10,24^{\circ} \pm 0,04$	0,32	$10,31^{\circ} \pm 0,03$	0,083	$10,09^{\circ} \pm 0,03$	0,077	0,166
$0,083 = \sqrt{q}$	0,42	-	0,15	-	0,33	-	0,083	-	0,083	0,167
0,10	0,48	-	0,28	-	0,40	-	0,082	-	0,118	0,164
$10,118 = \sqrt{2q}$	0,55	-	0,31	-	0,47	-	0,079	-	0,157	0,157
$10,144 = \sqrt{3q}$	0,65	-	0,36	-	0,58	-	0,072	-	0,216	0,144
$10,167 = \sqrt{4q}$	0,73	-	0,40	-	0,67	-	0,067	-	0,267	0,133
0,18	0,78	-	0,42	-	0,72	-	0,063	-	0,296	0,127
$10,186 = \sqrt{5q}$	0,81	-	0,43	-	0,745	-	0,062	-	0,310	0,124
$10,25 = \sqrt{6q}$	1,05	1	0,55	0,50	1	1	0,05	0	0,450	0,100

* [9]

L'identité des équations y_{\square} , y_1 et y_2 pour $Pb_{1-x}Zr_xF_{2+2x}$ et $Pb_{1-x}In_xF_{2+2x}$ entraîne la même extension de clustérisation dans ces deux solutions solides. Des clusters de même taille seront ainsi associés dans chaque solution solide aux mêmes valeurs particulières de x satisfaisant la relation $x^2 = q(n-1)$.

La limite expérimentale de la solution solide $Pb_{1-x}Zr_xF_{2+2x}$ ($x_L = 0,18$ à 820 K) est proche de la valeur correspondant à l'association de 6 clusters élémentaires ($\sqrt{5q} = 0,186$). Un cluster très étendu ($n=10$) caractérise la phase ordonnée Pb_3ZrF_{10} .

La figure 4 donne la variation avec le taux de substitution des propriétés électriques de $Pb_{1-x}Zr_xF_{2+2x}$ d'une part et des fonctions y_1 et y_2 d'autre part qui représentent respectivement les nombres de lacunes internes et externes des clusters $2n+2:4n:2$. Les résultats obtenus pour la solution solide plomb-indium sont transposables à la solution solide plomb-zirconium :

- Pour $x < x_e$, ($x_e = \sqrt{2q}$), un premier domaine est caractérisé par un nombre de lacunes externes supérieur au nombre de lacunes internes et par une amélioration des propriétés électriques.

- Les meilleures performances électriques sont obtenues pour $x_e = \sqrt{2q} = 0,118$, c'est-à-dire pour la composition caractérisée par le cluster 8:12:2 qui présente un nombre égal de lacunes internes et externes.

- Pour $x > x_e$, la diminution des propriétés électriques est associée à l'extension du cluster $2n+2:4n:2$ qui présente un nombre de lacunes internes de plus en plus grand et un nombre de lacunes externes inférieur au nombre de lacunes internes et de plus en plus petit.

Bien que le domaine d'existence de la solution solide plomb-zirconium ne soit pas très étendu, on peut admettre comme dans le cas des solutions solides plomb-indium et plomb-bismuth, l'existence de points d'inflexion pour $x \approx \sqrt{q}$ et $x \approx \sqrt{3q}$ dans la variation des propriétés électriques de $Pb_{1-x}Zr_xF_{2+2x}$.

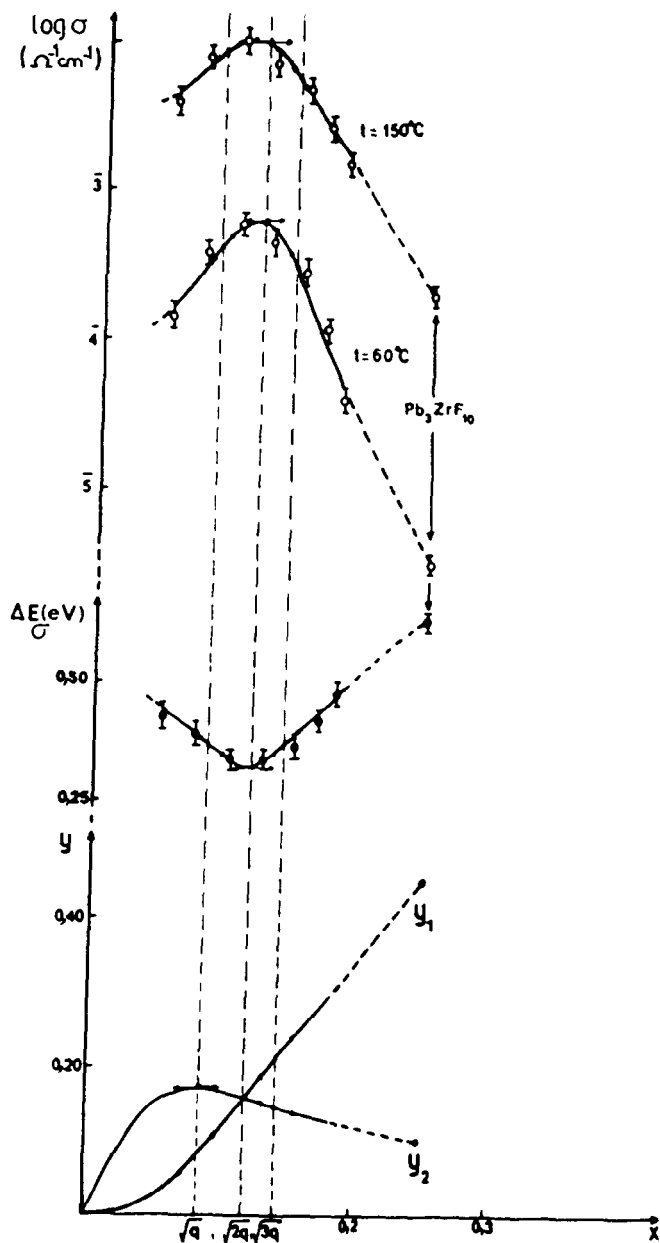


Fig.4. Variation de $\log \sigma$, ΔE_G , y_1 et y_2 avec le taux de substitution pour $\text{Pb}_{1-x}\text{Zr}_x\text{F}_{2+2x}$ ($0 \leq x \leq 0,18$).

CONCLUSIONS

Les compositions relatives à un même taux de substitution au sein des solutions solides $Pb_{1-x}In_xF_{2+x}$ et $Pb_{1-x}Zr_xF_{2+2x}$ sont caractérisées par des propriétés électriques voisines et la formation de clusters, $2n+2:3n:2$ et $2n+2:4n:2$ respectivement, dont la taille moyenne est identique et dont la différence ne concerne que le nombre d'ions fluor interstitiels de type F'. La densification anionique interne du cluster $2n+2:4n:2$, plus élevée que celle du $2n+2:3n:2$, ne semble présenter qu'une influence mineure sur les propriétés de transport à longue distance.

Les matériaux de meilleures performances dans chacune des trois solutions solides $Pb_{1-x}Bi_xF_{2+x}$, $Pb_{1-x}In_xF_{2+x}$ et $Pb_{1-x}Zr_xF_{2+2x}$ sont caractérisés par des clusters de même extension faisant intervenir $n=3$ substituants bismuth, indium et zirconium.

REFERENCES

- 1 J.M. Réau et P. Hagenmuller, Appl. Phys.(A), 49 (1989) 3.
- 2 J.M. Réau, M. Elomari, J. Sénégas et P. Hagenmuller, Mat. Res. Bull., en cours de parution.
- 3 J.M. Réau, J. Sénégas, M. Elomari, J.P. Laval et B. Frit, Physica Status Solidi (b), en cours de parution.
- 4 Ch. Depierrefixe, R. Awadallah, J.P. Laval et B. Frit, Rev. Chim. Minér., 20 (1983) 96.
- 5 B. Frit et J.P. Laval, J. Solid State Chem., 39 (1981) 85.
- 6 Ph. Darbon, J.M. Réau, P. Hagenmuller, Ch. Depierrefixe, J.P. Laval et B. Frit, Mat. Res. Bull., 16 (1981) 389.
- 7 J.P. Laval, Ch. Depierrefixe, B. Frit et G. Roult, J. Solid State Chem., 54 (1984) 260.
- 8 J. Sénégas, J.P. Laval et B. Frit, J. Solid State Chem., 53 (1984) 344.
- 9 J.L. Soubeyroux, communication privée.