

Mise en Evidence et Etude de la Phase Ordonnée Y₂Hf₇O₁₇ dans le système HfO₂-Y₂O₃

MICHEL DUCLOT, JEAN VICAT, ET CHARLES DEPORTES

*Laboratoire d'Etude des Réactions chimiques et électrochimiques minérales-
L.E.R.C.E.M.- 39, boulevard Gambetta- 38, Grenoble, France*

Received January 10, 1970

Le système HfO₂-Y₂O₃ présente une phase ordonnée par rapport à la phase métastable type fluorite, correspondant au composé défini Y₂Hf₇O₁₇. La transformation ordre → désordre a été étudiée par différentes méthodes. Les résultats obtenus permettent de tracer le diagramme de phase du système HfO₂-Y₂O₃ dans la zone riche en dioxyde de hafnium.

The HfO₂-Y₂O₃ system shows an ordered phase, compared with the metastable fluorite-type phase, corresponding to the finite compound Y₂Hf₇O₁₇. The transformation order → disorder is studied by different methods. The results obtained allow us to draw the phase diagram of the system HfO₂-Y₂O₃ in the part rich in hafnium dioxide.

Introduction

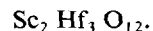
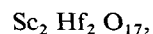
Le dioxyde de hafnium HfO₂ de structure monoclinique jusqu'à 1700°C environ (1) devient quadratique au-dessus de cette température. Au dessus de 2700°C la forme cubique été signalée (27). Comme l'oxyde de zirconium, il peut être "stabilisé" dans la structure cubique type fluorite par adjonctions de quantités variables d'oxydes métalliques divers tels que CaO, MgO, U₂O₃, Sc₂O₃, ou d'oxydes de terres rares.

Les Tableaux I et II permettent de comparer les systèmes à base de dioxyde de hafnium et de dioxyde de zirconium. Les diagrammes de phase des systèmes à base de dioxyde de hafnium sont reproduits sur les Fig. 1-5.

Il apparaît que pour les systèmes HfO₂-Gd₂O₃ (5) (Fig. 1), HfO₂-La₂O₃ (30) (11) (Fig. 2), HfO₂-Nd₂O₃ (16), la surstructure pyrochlore correspondant à la formule M₂ M₂' O₇ (33.3% M₂O₃) existe et est stable jusqu'au point de fusion (composé à fusion congruente). Pour le système HfO₂-Sm₂O₃ (14) (Fig. 3), la surstructure pyrochlore existe mais elle n'est stable que jusqu'à 1000°C.

Delamarre (38) a montré que les solutions solides HfO₂-CaO de structure fluoritique peuvent présenter un état ordonné correspondant à la formule Ca Hf₄ O₉ (Fig. 4). Récemment Komissarova et al.

(9, 32) ont mis en évidence dans le système HfO₂-Sc₂O₃ trois surstructures (Fig. 5) rhomboédriques:



En ce qui concerne le système HfO₂-Y₂O₃, Robert (22, 10, 12) a montré que le dioxyde de hafnium pouvait être stabilisé par le sesquioxyde d'yttrium dans la structure fluoritique pour des compositions comprises entre 8 et 40 mole % Y₂O₃, avec une variation linéaire du paramètre cristallin (Fig. 6). Pour des teneurs inférieures à 8 moles % Y₂O₃, le système présente aux rayons X les raies de la phase HfO₂ monoclinique. Au-dessus de 40 mole % Y₂O₃, le paramètre de la phase fluoritique ne croît plus et il apparaît les raies de la phase cubique Y₂O₃.

Le même auteur (22) à l'aide de mesures de conductivité électrique totale sur un échantillon de composition (HfO₂)_{0.60} (Y₂O₃)_{0.40} semble avoir mis en évidence une transformation ordre-désordre, la température critique de transformation se situant aux environs de 1000°C.

Cette présente étude porte sur la recherche de phase ordonnée dans le système HfO₂-Y₂O₃ dans l'intervalle de composition 7-33 mole % Y₂O₃.

TABLEAU I

Systèmes	Auteurs	Référence Année	Domaine de Composition Étudiée % Mole d'AJout.	Domaine d'Existence de la Phase Fluoritique	Surstructures Observées et Température Critique T_c Correspondante	Observations
HfO_2-CaO	Volchenkova et Pal'Guev	(2) 1964	2-85%	15-20%	—	
	Strekalovskii, Volchenkova, et Pal'Guev	(3) 1966	2-85%	15-25% à 1560°C	—	
	Johansen et Cleary	(4) 1964	2-17%		—	Mesures de conductivité électrique totale.
	Delamarre	(38) 1967	0-50%	10-20%	$CaHf_4O_9$ ($T_c = 1450^\circ C$)	
$HfO_2-Y_2O_3$	Robert, Déportes, et Besson	(10) 1967	0-45%	8-45%	—	
	Komissarova, Wang Chen Shin, et Spitsyn	(11) 1965	0-100%		—	
	Caillet, Déportes, Robert, et Vitter	(12) 1967	0-50%	8-45%	?	Discussion de l'existence du composé défini $Y_2 Hf_2 O_7$.
	Besson, Déportes, et Robert	(13) 1966	0-50%	8-45%	—	
	Robert	(2) 1967	0-50%	8-45%	+	Mise en évidence par conductivité électrique sur composé de formule $(HfO_2)_{0.60} (Y_2O_3)_{0.40}$.
HfO_2-MgO	Strekalovskii, Volchenkova, et Pal'Guev	(3) 1966	3-80%	15-80%	—	
$HfO_2-Sc_2O_3$	Kalinovskaya, Spiridonov, et Komissarova	(9) 1969	0-100%	14-16% à 1000°C	$Sc_2Hf_7O_{17}$ $Sc_2Hf_5O_{13}$ $Sc_4Hf_3O_{12}$	
	Komissarova et Spiridonov	(32) 1968			$Sc_2Hf_7O_{17}$ $Sc_2Hf_5O_{13}$ $Sc_3Hf_3O_{12}$	a(Å) Rhomboédrique 5.076 Rhomboédrique 7.999 Rhomboédrique 7.947 $88^{\circ}37'$ $72^{\circ}32'$ $72^{\circ}29'$

TABLEAU I—suite

HfO ₂ -Gd ₂ O ₃	Isupova, Glushkova, et Keler	(6) 1968	2-33%	> 15% à 1000°C	—	Ordonné à toute température, $a = 10.490 \text{ \AA}$.
	Spiridinov, Stepanov, Komissarova, et Spitsyn	(5) 1968	0-100%	20-40% à 1000°C	Gd ₂ Hf ₂ O ₇ (pyrochlore) ($T_c = T_f \sim 2440^\circ\text{C}$)	
HfO ₂ -Sm ₂ O ₃	Isupova, Glushkova, et Keler	(14) 1968	0-50%	> 15% à 1000°C	Sm ₂ Hf ₂ O ₇ (pyrochlore) ($T_c \sim 1000^\circ\text{C}$)	
HfO ₂ -La ₂ O ₃	Komissarova et Wang Ken Shin Spitsyn et Simanov	(30) 1964 (11) 1965	0-100%		La ₂ Hf ₂ O ₇ (pyrochlore) ($T_c = T_f \sim 2350^\circ\text{C}$)	Ordonné à toute température, $a = (10.749 \pm 0.001) \text{ \AA}$.
HfO ₂ -Nd ₂ O ₃	Komissarova et Wang Ken Shin Spitsyn	(16) 1963 (11) 1965			Nd ₂ Hf ₂ O ₇ (pyrochlore) ($T_c = T_f \sim 2400^\circ\text{C}$)	Ordonné à toute température, $a = (10.627 \pm 0.001) \text{ \AA}$.

TABLEAU II

Systèmes	Auteurs	Référence Année	Domaine de Composition Étudiée % Mole d'AJout	Domaine d'Existence de la Phase Fluoritique	Surstructures Observées et Température Critique T_c Correspondante	Observations
ZrO_2-CaO	Tien et Subbarao	(15) 1963	10-25%	12-22%	$(ZrO_2)_{0.80}(CaO)_{0.20}$ T_c 1100°C	Mise en évidence par mesure de conductivité électrique totale.
	Carter et Roth	(35) 1967	10-20%	9.4-20.5% à 2050°C	+	Surstructures étudiées par conductivité, rayons X, neutrons.
	Takahashi et Suzuki	(34) 1967	11-19%		(+)	Les variations de conductivité à température constante en fonction du temps semblent être dues à des trans- formations ordre-désordre.
	Johansen et Cleary	(4) 1964	5-50%	12.5-22%	—	Mesures de conductivité électrique totale.
$ZrO_2-Sc_2O_3$	Thorner, Bevan, et Graham	(17) 1968			$Zr_5Sc_2O_{13}$ $Zr_3Sc_4O_{12}$	Composés hexagonaux: $a = 9.532 \text{ \AA}$, $c = 17.442 \text{ \AA}$, $a = 9.378 \text{ \AA}$, $c = 8.710 \text{ \AA}$.
	Lefevre	(18) 1964	0-50%	10% à 1000°C	$Sc_2Zr_7O_{17}$ $T_c \sim 600^\circ C$ $Sc_2Zr_5O_{13}$ $Sc_4Zr_3O_{12}$	
	Collongues, Queyroux, Perez Y Jorba, et Gilles	(31) 1965	0-100%	10% à 1000°C	$Sc_2Zr_7O_{17}$ $Sc_2Zr_5O_{13}$ $Sc_4Zr_3O_{12}$	
$ZrO_2-Sm_2O_3$	Isupova, Glushkova, et Keler	(14) 1968	0-50%	10% à 1000°C	$Sm_2Zr_2O_7$ pyrochlore $T_c \sim 2000^\circ C$	
	Perez Y Jorba	(29) 1962	0-100%	11-50% à 1000°C	$Sm_2Zr_2O_7$ pyrochlore $T_c \sim 2400^\circ C$	
	Collongues et Queyroux	(31) 1965	0-100%	11-50% à 1000°C	$Sm_2Zr_2O_7$	

TABLEAU II—suite

ZrO ₂ -Gd ₂ O ₃	Collongues	(24) 1963 (28) 1965	0-100%	10-50% à 1000°C	Gd ₂ Zr ₂ O ₇ pyrochlore <i>T_c</i> = 1550°C	
	Collongues, Queyrour, Perez Y Jorba, et Gilles	(31) 1965	0-100%	10-50%	Gd ₂ Zr ₂ O ₇	
ZrO ₂ -La ₂ O ₃	Collongues, Queyrour, Perez Y Jorba, et Gilles	(31) 1965	0-100%		La ₂ Zr ₂ O ₇ <i>T_c</i> ~ 2000°C	Ordonné à toute température.
	Collongues	(24) 1963 (28) 1965	0-100%		La ₂ Zr ₂ O ₇	Ordonné à toute température.
ZrO ₂ -Nd ₂ O ₃	Collongues	(24) 1963 (28) 1965	0-100%	15-40% à 1000°C	Nd ₂ Zr ₂ O ₇	Ordonné à toute température.
ZrO ₂ -Y ₂ O ₃	Rouanet	(33) 1968	0-100%	5-60% à 1800°C	-	
	Takahashi et Suzuki	(34) 1967	0-15%		(+)	Les variations de conductivité à température constante en fonction du temps semblent être dues à des trans- formations order -désorder.
	Forestier, Robert, Cailliet, et Deportés	(37) 1969	7-50%	8-50%	-	
	Duwez, Oddele, et Brown	(36) 1951	0-100%	7-55% 2000°C 7-50% à 1375°C	-	
ZrO ₂ -MgO	Duwez, Odell, et Brown	(39) 1952	0-100%	Métastable		

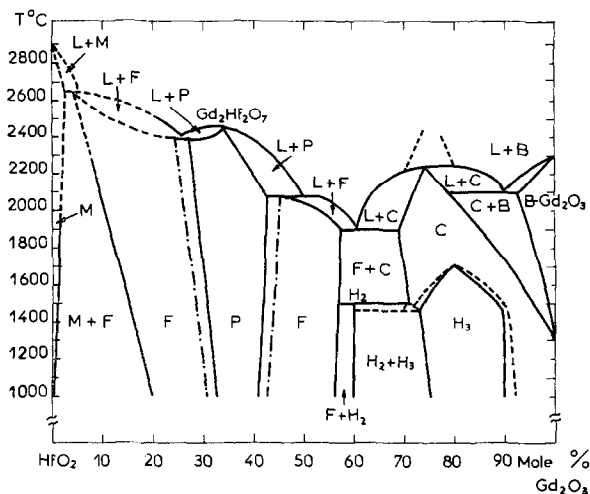


FIG. 1. Diagramme d'équilibre du système $HfO_2-Gd_2O_3$ (5): M monoclinique; F fluoritique; P pyrochlore (sur-structure de F); H_2 hexagonal ($Gd_{5.25}Hf_{1.75}O_{11.375}$); H_3 hexagonal (Gd_6HfO_{11}); C cubique; B monoclinique.

1. Préparation des Echantillons¹

Nos échantillons sont préparés par réaction à l'état solide de poudres d'oxydes purs dont l'origine et la pureté sont indiquées cidessous:

Oxydes	Fournisseurs	Pureté	Principales impuretés
HfO_2	Mac Kay	99.9	Fe, Si, Mn, Mg
Y_2O_3	Péchiney Saint-Gobain	99.9	Fe, Mg, Cu, As

Le mélange des poudres, après broyage par voie humide est mis en forme par pressage à froid dans un moule métallique parallélépipédique à double effet (pression utilisée 2 T/cm² environ).

Les échantillons sont ensuite frittés à 1850°C pendant trois heures dans un four à gaz.² L'atmosphère du four est maintenue oxydante par un excès d'air ou d'oxygène. Les échantillons ainsi obtenus ont une compacité (définie par le rapport de la densité apparente à la densité théorique) comprise entre 0.84 et 0.90.

¹ Les préparations des échantillons ont été effectuées par G. Vitter et Y. Roulin.

² Four MECKER (propane-air) ou ZIRCOA (propane-oxygène).

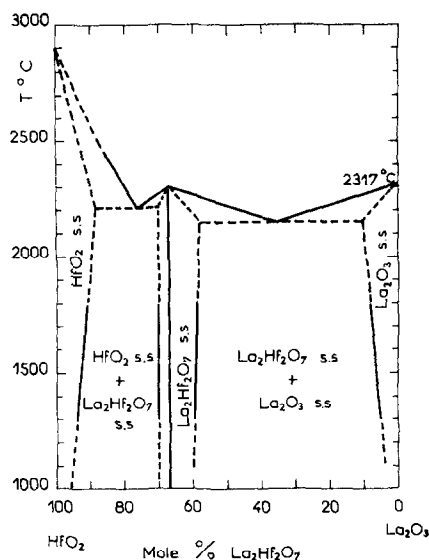


FIG. 2. Diagramme d'équilibre du système $HfO_2-La_2O_3$ (30).

2. Mise en Evidence d'une Surstructure

Après frittage à 1850°C, tous les échantillons dont la teneur en sesquioxyde d'yttrium est supérieure ou égale à 10 mole % présentent la structure fluorite. Afin de faire apparaître d'éventuelles surstructures, les échantillons ont été recuits (sous air) à des températures variables indiquées dans le Tableau III.

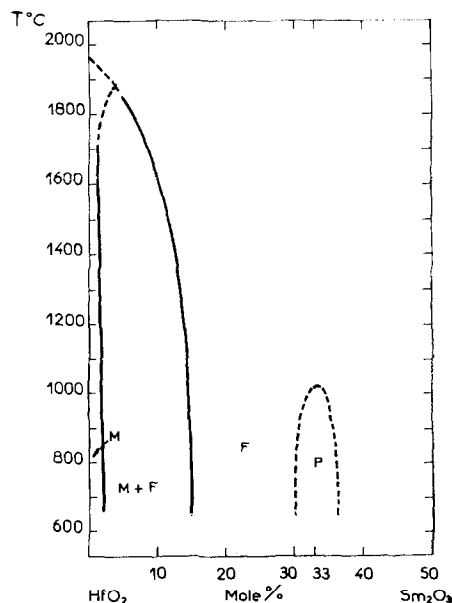


FIG. 3. Diagramme d'équilibre du système $HfO_2-Sm_2O_3$ (14): M monoclinique; F fluoritique; P pyrochlore (sur-structure de F).

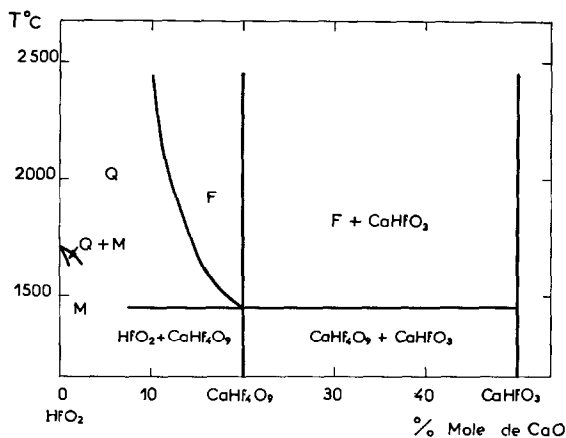


FIG. 4. Diagramme d'équilibre du système HfO₂-CaO (38): M monoclinique; Q quadratique; F fluoritique.

Pour toutes les compositions pour lesquelles elles apparaissent, les raies de surstructures sont identiques. Leur intensité est maximale pour une composition voisine de 12.5 mole % Y₂O₃.

Aucune raie de surstructure n'est observée pour les teneurs en Y₂O₃ supérieures à 20 mole %. En particulier l'absence de raies de surstructures pour 33.3 mole % Y₂O₃, déjà constatée par Perez Y Jorba (29), ne permet pas de confirmer l'existence du composé défini Y₂Hf₂O₇ supposé par Robert et al. (10, 12, 22), à partir des résultats d'une étude des variations du paramètre cristallin, de la conductivité et du coefficient de dilatation autour de cette composition.

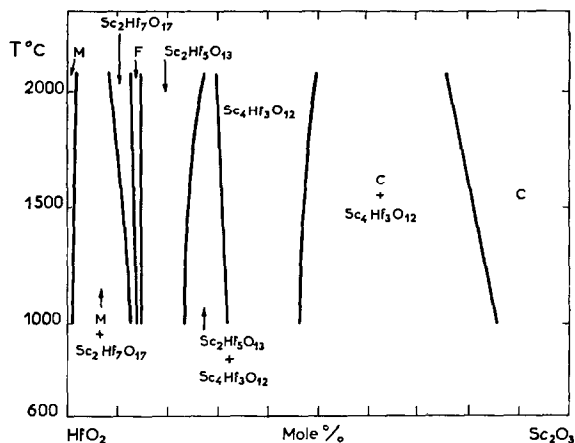


FIG. 5. Diagramme d'équilibre du système HfO₂-Sc₂O₃ (9): M monoclinique; F fluoritique; C cubique.

3. Etude de la Transformation Ordre-Desordre

Cette étude a été effectuée par deux méthodes expérimentales différentes: dilatométrie et conductimétrie couplées et analyse thermique différentielle (ATD).

3.1. Etude par Dilatométrie et Conductimétrie Couplées

Rappel de la Méthode. Cette méthode consiste à suivre simultanément sur un même échantillon, en fonction de la température, la dilatation et la conductivité électrique. Elle a été mise en œuvre à l'aide d'un dilatomètre conductimètre mis au point au laboratoire (19). Cet appareil est utilisable

TABLEAU III

Recuit T (°C)	Durée (Semaines)	Composition (mole % Y ₂ O ₃)	Diffractogramme X ^a Intensités Comparées des Raies de Surstructures
1000	4-6	10	f
1100	4-6	11	m
1400	3-4	12	m F
1400	3	12,5	F
1300	3-4	13	m
1300	4-5	14	m
1200	3-4	15	m
1200	3-4	16	m
900-1100	60	20	Pas de raies observées
900-1100	40	23	Pas de raies observées
900-1200	40	33,33	Pas de raies observées

^a Les diffractogrammes X ont été effectués par M. Caillet à l'aide d'un diffractomètre Philips P W 1010 (anticathode en cuivre).

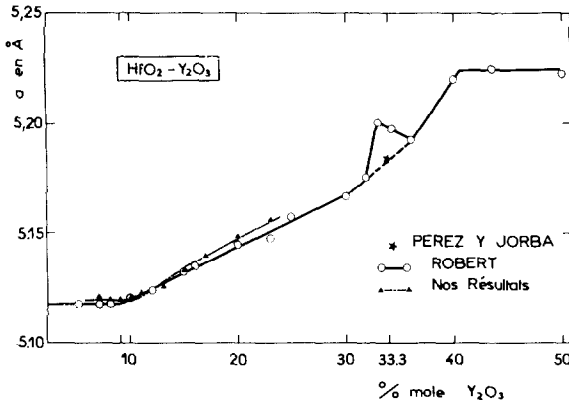


FIG. 6. Variation du paramètre cristallin en fonction de la composition pour le système $HfO_2-Y_2O_3$.

jusqu'à 1550°C pour des résistances d'échantillons inférieures à 15,000 Ω.

Les échantillons ont une dimension voisine de $15 \times 7 \times 7$ mm³. Ils subissent un cycle thermique 20, 1550, 20°C à une vitesse de 120°C/hr.

Résultats. Lors de l'échauffement, pour tous les échantillons présentant des raies de surstructure, on observe :

Une anomalie dans la courbe représentative de la variation de conductivité électrique $\log \sigma \approx f(1/T)$. Cette anomalie correspond à une augmentation brusque de la conductivité dans un intervalle de température très étroit au-dessus d'une température critique T_c dont la valeur est reproduite dans le Tableau IV (Fig. 7-10).

Une anomalie de dilatation—aplatissement de la courbe représentative $\Delta l/l_0 = f(T)$ —à partir de cette même température T_c (Fig. 11-13).

En outre, pour certains échantillons, on constate pour une température comprise entre 1100° et 1200°C, une rupture de pente dans la courbe

TABLEAU IV

Composition (% molaire Y_2O_3)	T_c (°C)	Coefficient de Dilatation à 1000°C	
		α Ordonné ($10^5 T^{-1}$)	α Désordonné ($10^5 T^{-1}$)
10	1150	0.85	0.88
11	1300	0.95	0.89
12	1570	0.89	0.92
12.5	1650	0.89	0.92
13	1560	0.90	0.93
14	1450	0.84	0.94
15	1400	0.84	0.95
16	1380	0.80	0.95
20	—	—	0.97

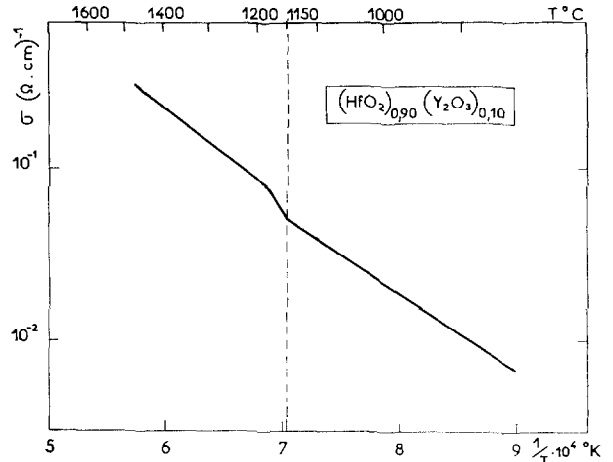


FIG. 7. Variation de la conductivité électrique en fonction de la température pour la composition $(HfO_2)_{0.90}(Y_2O_3)_{0.10}$.

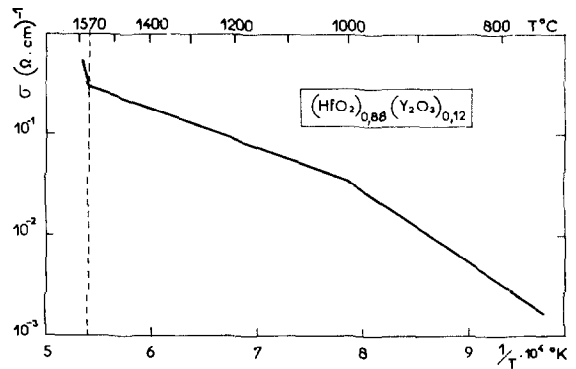


FIG. 8. Variation de la conductivité électrique en fonction de la température pour la composition $(HfO_2)_{0.88}(Y_2O_3)_{0.12}$.

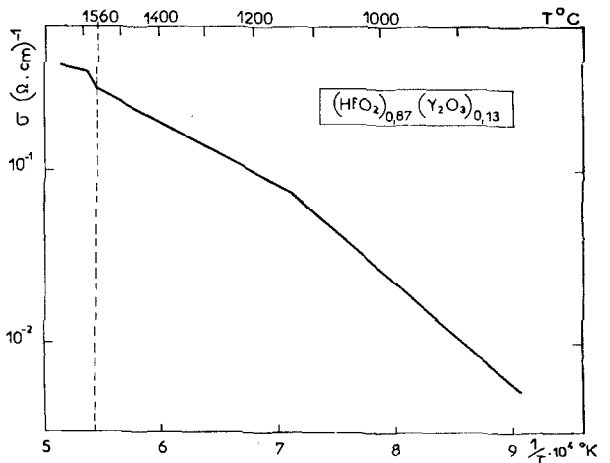


FIG. 9. Variation de la conductivité électrique en fonction de la température pour la composition $(HfO_2)_{0.87}(Y_2O_3)_{0.13}$.

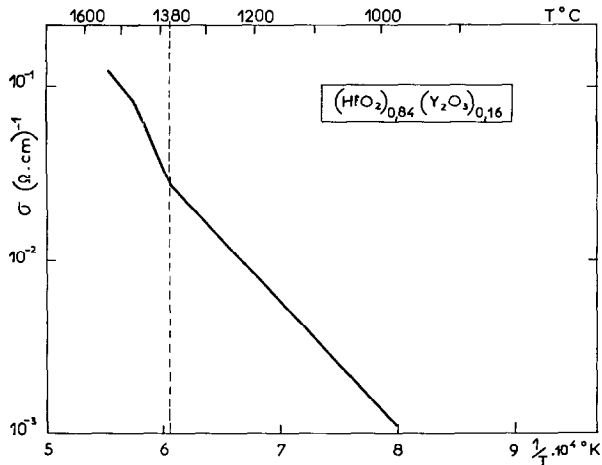


FIG. 10. Variation de la conductivité électrique en fonction de la température pour la composition $(\text{HfO}_2)_{0.84}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.16}$.

$\log \sigma = f(1/T)$ alors qu'aucune anomalie n'est observée sur la courbe dilatométrique. Cette rupture de pente est d'ailleurs réversible et s'observe au cours du refroidissement (Fig. 8 et 9).

Lors du refroidissement, pour les échantillons qui ont été portés à une température supérieure à T_c , les anomalies de dilatation et de conductivité au voisinage de T_c ne sont plus observées. Ces mêmes échantillons ne présentent plus de raies de surstructure à température ordinaire. On peut donc affirmer que la température T_c correspond au début de transformation ordre \rightarrow désordre, et que la transformation désordre \rightarrow ordre est très lente.³

³ Comme le laissaient prévoir les longues durées de recuit nécessaires pour faire apparaître les raies de surstructures.

Le dilatomètre-conductimètre ne permettait pas d'atteindre les températures critiques dans le cas de échantillons de composition 12; 12.5 et 13 mole % Y_2O_3 . Nous avons cependant pu les déterminer en suivant les variations de conductivité jusqu'à 1650°C dans une autre installation.

3.2. Etude par Analyse Thermique

Nous avons utilisé une installation d'analyse thermique différentielle (ATD) type SETARAM 1600°C. Un seul échantillon de composition $(\text{HfO}_2)_{0.84}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.16}$ a été étudié, afin de déterminer si la transformation ordre \rightarrow désordre était du premier ou du second ordre.

La figure 14 montre l'existence d'un pic important lors de la montée en température, ce qui prouve que la transformation est du premier ordre. La température de début de transformation déterminée par la méthode des tangentes est en bon accord avec celle déduite des études précédentes (1380°C). L'absence de pic au cours du refroidissement confirme que la transformation désordre \rightarrow ordre est très lente.

3.3. Diagramme de Phase

Les résultats des études précédentes nous ont permis de proposer un diagramme de phase du système $\text{HfO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ pour le domaine riche en HfO_2 (0-50 mole % Y_2O_3) Fig. (15).

La transformation étant du premier ordre, la règle de l'horizontale impose l'existence d'un domaine diphasé entre la phase ordonnée (ssF) et la phase désordonnée (F). L'examen des courbes de variations de conductivité au cours du chauffage

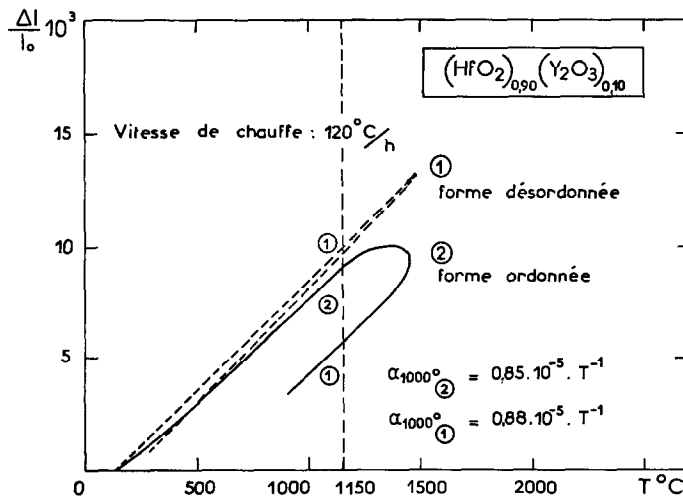


FIG. 11. Courbe dilatométrique de $(\text{HfO}_2)_{0.90}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.10}$ $T_c = 1150^\circ\text{C}$.

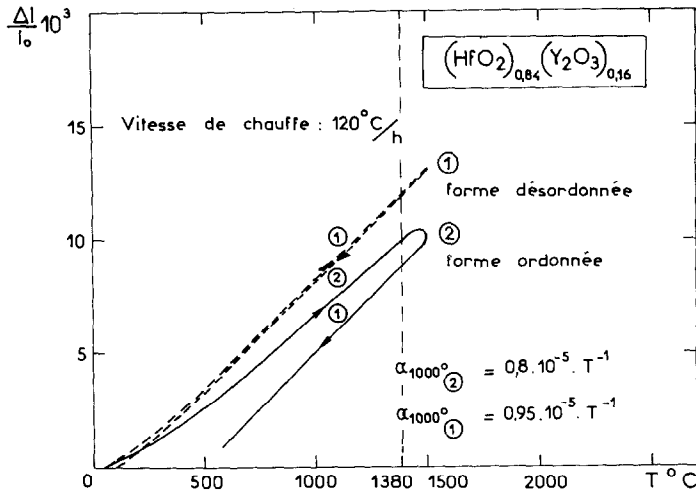


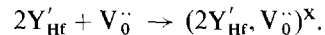
FIG. 12. Courbe dilatométrique de $(HfO_2)_{0.84}(Y_2O_3)_{0.16}$ $T_c = 1380^{\circ}C$.

permet d'apprécier sans grande précision l'intervalle de température correspondant à l'étendue du domaine diphasé. Cet intervalle apparaît très étroit, de l'ordre d'une dizaine de degrés. Les deux lignes distinctes portées sur le diagramme n'ont donc qu'une valeur indicative.

3.4. Discussion

3.4.1. *Conductivité des Phases Ordonnées et Désordonnées.* De nombreux auteurs (15, 19-22, 34-35) ont noté une influence très marquée de l'ordre sur la conductivité électrique totale d'oxydes électrolytes solides (oxydes à conductivité ionique prépondérante): À une même température, la phase ordonnée est toujours moins conductrice que la

phase désordonnée. Par contre, l'énergie d'activation de conduction est la même dans les deux cas. Nous pensons qu'il peut y avoir deux explications possibles: l'ordre influe sur la mobilité de l'espèce qui conduit, ce qui semble peu vraisemblable car l'énergie d'activation reste constante; l'ordre influe sur la concentration en défauts ioniques libres porteurs de charge effective (lacunes d'ions oxydes $V_{O}^{\cdot\cdot}$).⁴ Dans le cas présent, une répartition particulière des défauts Y'_{Hf} augmenterait le nombre de lacunes d'ions oxydes piégés par association suivant par exemple,



Carter et Roth (35) ont proposé dans le cas des

⁴ Notation de Kröger et Vink (41).

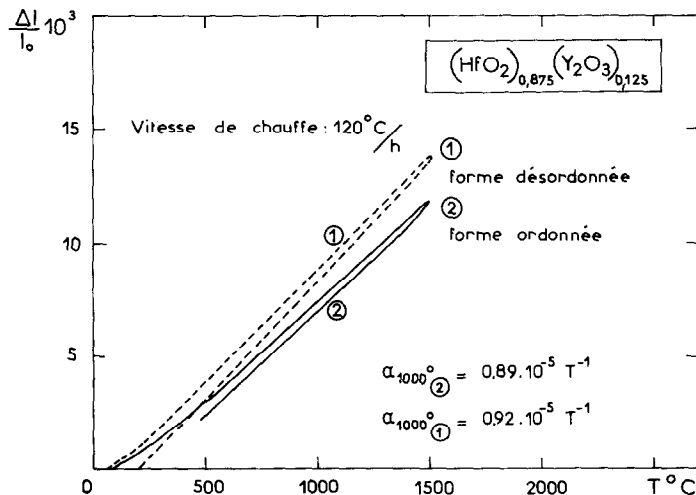


FIG. 13. Courbe dilatométrique de $(HfO_2)_{0.875}(Y_2O_3)_{0.125}$ $T_c \approx 1650^{\circ}C$.

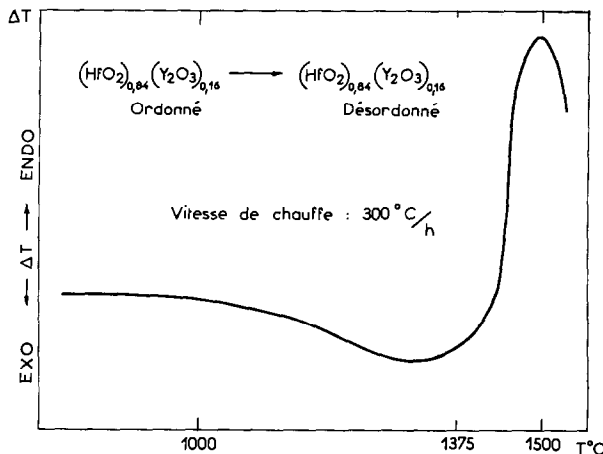


FIG. 14. Mise en évidence par ATD de la transformation ordre \rightarrow désordre de la solution solide $(\text{HfO}_2)_{0.84}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.16}$.

solutions solides $\text{ZrO}_2\text{-CaO}$ un schéma permettant de rendre compte d'une telle influence.

3.4.2. *Cassures des Courbes de Conductivité.* Les ruptures de pente observées pour certaines courbes $\log \sigma = f(1/T)$ au voisinage de $1100\text{-}1200^\circ\text{C}$ ne peuvent pas être attribuées à des transformations du premier ordre (absence d'anomalie de dilatation et de pic thermique en ATD). Ce phénomène a été étudié en détail dans notre laboratoire par Forestier et al. (23, 40) dans le cas de solutions solides ternaires $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$. En s'appuyant sur les résultats d'une étude des variations du paramètre cristallin en fonction de la concentration en lacunes d'ions oxydes et de la température, ces auteurs montrent qu'il se produit vraisemblablement un changement dans le mécanisme du saut des ions oxydes dans les sites lacunaires, donc à une valeur différente de l'énergie d'activation de conduction. Ce phénomène n'est observé que lorsque la phase fluorite présente un paramètre cristallin inférieur à

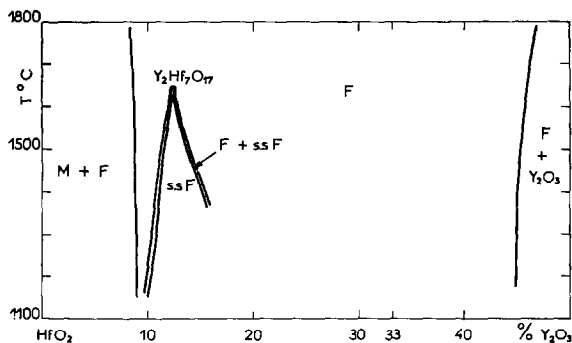


FIG. 15. Diagramme d'équilibre du système $\text{HfO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$. M monoclinique; F fluoritique; ssF surstructure de l'état fluoritique.

un paramètre critique égal à 5.19 \AA (à température ordinaire) pour le système $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$.

Dans le cas des solutions solides $\text{HfO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$, nous avons observé également que les ruptures de pente disparaissent pour des échantillons de concentration en oxyde d'yttrium supérieur à 16 mole %, correspondant à un paramètre critique de 5.145 \AA (à température ordinaire).

4. Étude du Composé Défini $\text{Y}_2\text{Hf}_7\text{O}_{17}$

Les diffractogrammes ont été réalisés sur des échantillons de forme parallélépipédique. Les diffractogrammes obtenus sur chacune des faces

TABLEAU V

Raies ^a	d_{hkl} ($\text{Y}_2\text{Hf}_7\text{O}_{17}$) (Å)	d_{hkl} (Å) <small>($\text{Sc}_2\text{Hf}_7\text{O}_{17}$ rhomboédrique $a = 5.076 \text{ \AA}$ $\alpha = 88^\circ 37'$)</small>	d_{hkl} (Å) <small>($\text{Sc}_2\text{Zr}_7\text{O}_{17}$ rhomboédrique $a = 5.085 \text{ \AA}$ $\alpha = 88^\circ 48'$)</small>
	—	—	5.86
	4.42	4.44	4.15
	4.04	4.17	3.87
	3.29	3.607	3.62
	—	3.297	—
	—	3.155	—
	—	2.999	—
I		2.925	3.002
I'	2.961	2.912	2.913
	2.786	2.832	—
	2.686	2.686	—
	2.642	—	—
II	2.565	2.530	2.540
II'		2.537	
	2.513	2,517	2.392
	2.330	2,388	2.364
	—	2,353	2.225
	—	2,328	2.198
	—	2.292	2.152
	2.057	2.205	2.128
	—	2.151	2.033
	—	2.120	1.983
	—	2.061	1.956
	—	2.029	1.886
	—	1.990	—
	—	1.981	—
	—	1.886	—
	—	1.868	—
	—	1.814	—
III	1.814	1.791	1.817
III'		1.774	1.774

^a I, I', II, III, et III' sont les raies dues aux réflexions sur les plans 111, 200, 220 de la structure fluorite (raies fondamentales).

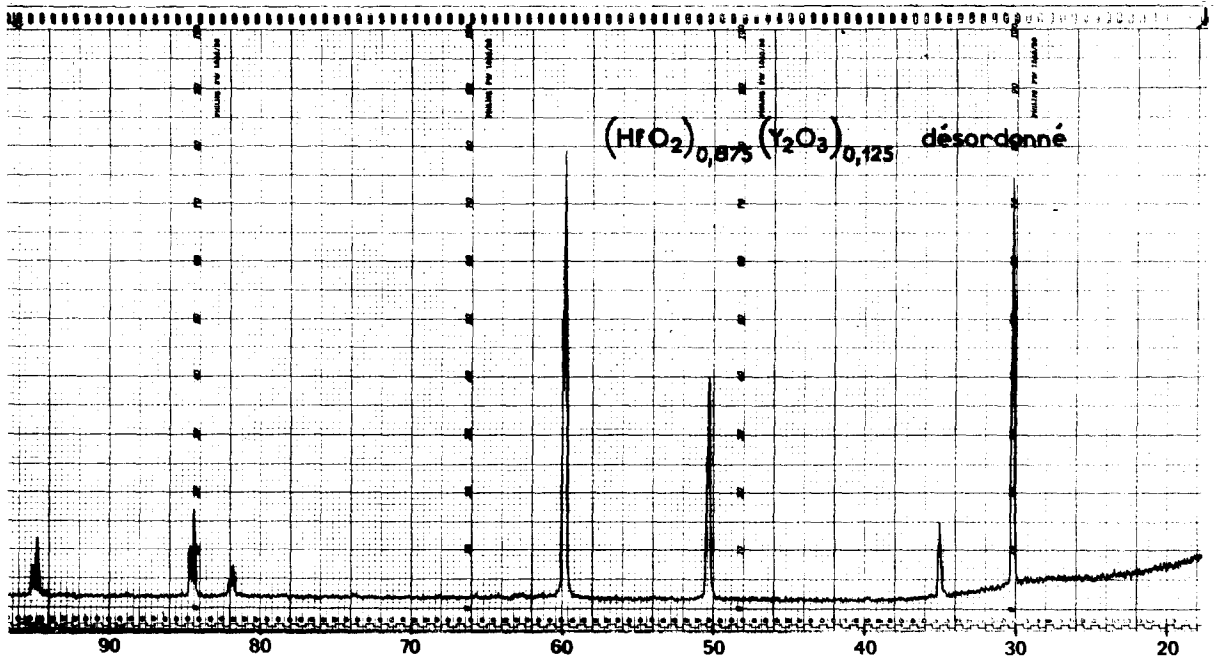


FIG. 16. Diffractogramme X de la solution solide $(HfO_2)_{0.875}(Y_2O_3)_{0.125}$ désordonnée (phase type fluorite) (longueur d'onde utilisée: $K\alpha$ du Cuivre).

donnent les mêmes raies de surstructure, ces raies conservant les mêmes intensités relatives les unes par rapport aux autres; par contre, les raies fondamentales présentent des intensités relatives variables

suivant la face étudiée, ce qui laisse présumer un effet d'orientation.

La formule chimique du composé ordonné comprend nécessairement un nombre pair d'atomes

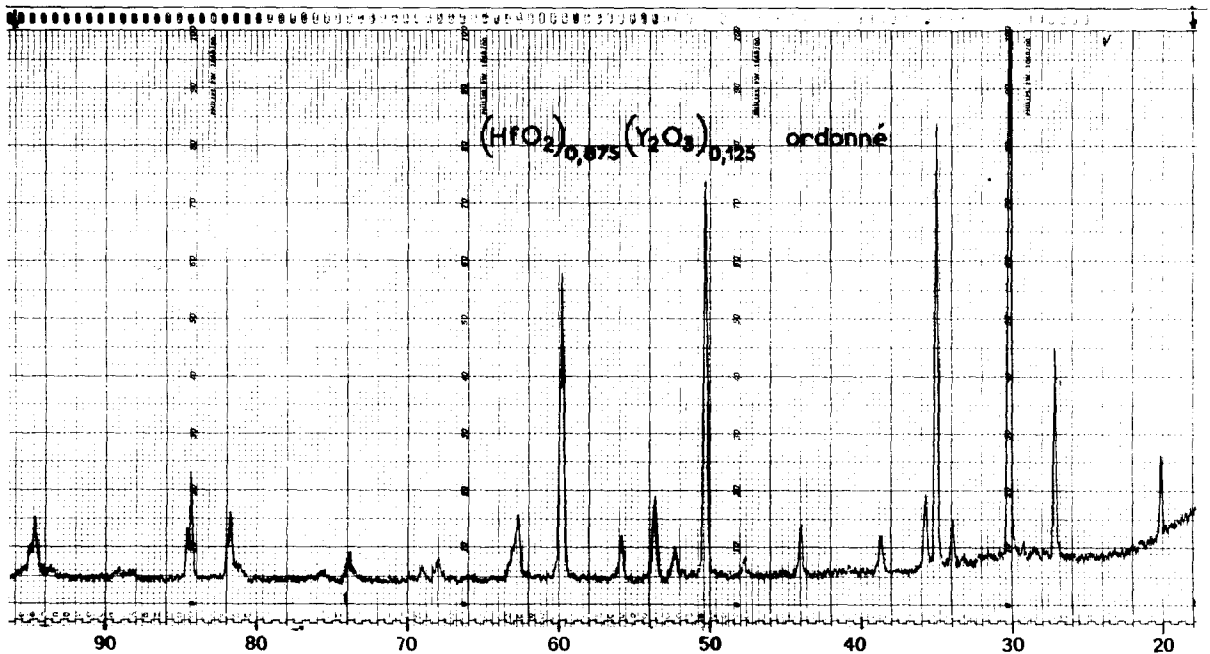


FIG. 17. Diffractogramme X de la solution solide $(HfO_2)_{0.875}(Y_2O_3)_{0.125}$ ordonnée (surstructure de l'état fluoritique).

TABLEAU VI

	Sc^{3+} ($Z = 21$) Ray. ionique ^a : 0,81	Y^{3+} ($Z = 39$) Ray. ionique ^a : 0,92
Zr^{4+} ($Z = 40$) Ray. ionique ^a : 0,79	$\text{Sc}_2 \text{Zr}_7 \text{O}_{17}$ Rhomboédrique	Inconnu
Hf^{4+} ($Z = 72$) Ray. ionique ^a : 0,78	$\text{Sc}_2 \text{Hf}_7 \text{O}_{17}$ Rhomboédrique	$\text{Y}_2 \text{Hf}_7 \text{O}_{17}$

^a Rayon ionique de Ahrens.

d'yttrium, car elle ne doit comporter qu'un nombre entier de lacunes (comme dans le cas de la phase pyrochlore des systèmes du type $\text{AO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$). Cette formule s'écrit donc $\text{Y}_{2n}\text{Hf}_m\text{O}_{2m+3n}\square_n$ où \square désigne "l'unité de construction" lacune d'oxygène. Le composé stoechiométrique correspond à la composition pour laquelle on observe la température critique la plus élevée soit (Tableau IV) 12,5 mole % Y_2O_3 . La formule $\text{Y}_2\text{Hf}_7\text{O}_{17}$ correspond exactement à une telle composition. Nous l'avons donc adoptée.

Les figures 16 et 17 reproduisent les diffractogrammes de la solution solide de composition $(\text{HfO}_2)_{0.875}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.125}$ ordonnée et désordonnée. La liste des raies de diffraction est donnée par le Tableau V. Dans ce même tableau, nous avons reproduit la liste des raies de diffraction correspondant aux composés définis $\text{Sc}_2\text{Zr}_7\text{O}_{17}$ (18), $\text{Sc}_2\text{Hf}_7\text{O}_{17}$ (32). Par comparaison, il ressort que le composé $\text{Y}_2\text{Hf}_7\text{O}_{17}$ est nettement différent des composés $\text{Sc}_2\text{Hf}_7\text{O}_{17}$ et $\text{Sc}_2\text{Zr}_7\text{O}_{17}$. Il ne présente aucune déformation de la maille fluoritique initiale, et un nombre de raies de surstructure beaucoup plus faible. Ceci s'explique sans doute par la différence des valeurs des rayons ioniques du scandium et de l'yttrium (Tableau VI). Le faible nombre de raies rend l'indexation peu sûre. On peut seulement supposer que le volume de la maille doit correspondre à neuf fois le volume initial de la maille cubique type fluorite. Elle comporterait donc deux motifs $\text{Y}_2\text{H}_7\text{O}_{17}$.

Une étude de diffraction neutronique est en cours afin d'essayer de déterminer la position des lacunes d'oxygène, ce qui permettrait peut-être de mieux comprendre la différence de conductivité électrique entre les phases ordonnées et désordonnées.

Bibliographie

1. C. E. CURTIS, L. M. DONEY, ET J. R. JOHNSON, *J. Amer. Ceram. Soc.* **37**, 458 (1954).
2. Z. S. VOLCHENKOVA ET S. F. PAL'GUEV, *Tr. Inst. Elektrokhim. Akad. Nauk S.S.S.R. Ural. Filial* **5**, 133 (1964).
3. V. N. STREKALOVSKII, Z. S. VOLCHENKOVA, ET S. F. PAL'GUEV, *Izv. Akad. Nauk S.S.S.R. Neorg. Mater.* **2**, 1230 (July 1966).
4. H. A. JOHANSEN ET J. G. CLEARY, *J. Electrochem. Soc.* **111**, 100 (1964).
5. F. M. SPIRIDINOV, J. A. STEPANOV, L. N. KOMISSAROVA, ET V. I. SPITSYN, *J. Less Common Metals* **14**, 435 (1968).
6. E. N. ISUPOVA, V. B. GLUSHKOVA, ET E. V. KELER, *Izv. Akad. Nauk S.S.S.R. Neorg. Mater.* **181**, 881 (1968).
7. L. N. KOMISSAROVA, F. M. SPIRIDONOV, ET V. I. SPITSYN, *Dokl. Akad. Nauk S.S.S.R.* **181**, 881 (1968).
8. J. STOCKER, Thèse, Paris, 1960.
9. C. A. KALINOVSKAYA, F. M. SPIRIDONOV, ET L. N. KOMISSAROVA, *J. Less Common Metals* **17**, 151 (1969).
10. G. ROBERT, C. DEPORTES, ET J. BESSON, *Deuxièmes Journées Int. des piles à combustible, Bruxelles*, 368 (1967).
11. L. N. KOMISSAROVA, C. S. WANG, ET V. I. SPITSYN, *Izv. Akad. Nauk S.S.S.R. Ser. Khim.* **1**, 3 (1965).
12. M. CAILLET, C. DEPORTES, G. ROBERT, ET G. VITTER, *Rev. Int. Hautes Temp. Réfract.* **4**, 269 (1967).
13. J. BESSON, C. DEPORTES, G. ROBERT, *C. R. Acad. Sci. Paris*, **262**, 527 (1966).
14. E. N. ISUPOVA, V. B. GLUSHKOVA, ET E. V. KELER, *Izv. Akad. Nauk S.S.S.R. Neorg. Mater.* **4**, 399 (1968).
15. J. Y. TIEN ET E. C. SUBBARAO, *J. Chem. Phys.* **39**, 1041 (1963).
16. L. N. KOMISSAROVA, V. I. SPITSYN, ET C. S. WANG, *Dokl. Akad. Nauk S.S.S.R.* **150**, 816 (1963).
17. M. R. THORNER, D. J. M. BEVAN, ET J. GRAHAM, *Acta Crystallogr. Ser. B*, **24**, 1183 (1968).
18. J. LEFEVRE, *Rev. Hautes Temp. Réfract.* **1**, 229 (1964).
19. M. DUCLOT ET C. DEPORTES, *J. Thermal Anal.* (1969), sous presse.

20. E. C. SUBBARAO ET P. H. SUTTER, *J. Phys. Chem. Solids* **25**, 148 (1963).
21. D. W. STRICKLER ET W. G. CARLSON, *J. Amer. Ceram. Soc.* **47**, 122, (1964).
22. G. ROBERT, Thèse, Grenoble, 1967.
23. M. FORESTIER, Thèse, Grenoble, 1969.
24. R. COLLONGUES, *Ann. Chim.* **8**, 395 (1963).
25. A. M. LEJUS ET R. COLLONGUES, *C. R. Acad. Sci. Paris* **254**, 2005 (1962).
26. J. C. ANDERSON ET M. SCHIEBER, "Science of Ceramic," Vol. 2, p. 345, Academic Press, Inc., New York/London, 1965.
27. A. G. BOGANOV, V. S. RUDENKO, ET L. P. MAKOROV, *Dokl. Akad. Nauk S.S.S.R.* **160** (5), 1065 (1965).
28. R. COLLONGUES, Silicates Industriels, Cours Conférence de la F.I.V., 1965.
29. M. PEREZ Y JORBA, Thèse, Paris, 1962.
30. L. N. KOMISSAROVA, K. S. WANG, V. I. SPITSYN, ET Yu. P. SIMANOV, *Russ. J. Inorg. Chem.* **9**, 385 (1964).
31. R. COLLONGUES, F. QUEYROUX, M. PEREZ Y JORBA, ET J. C. GILLES, *Bull. Soc. Chim. France* 1141 (1965).
32. L. N. KOMISSAROVA ET F. M. SPIRIDINOV, *Dokl. Akad. Nauk S.S.S.R.* **182**, 834 (1968).
33. A. ROUANET, *C. R. Acad. Sci. Paris Ser. C* **267**, 1581 (1968).
34. T. TAKAHASHI ET Y. SUZUKI, *Deuxièmes Journées Int. des piles a combustible, Bruxelles*, 378 (1967).
35. R. E. CARTER ET W. L. ROTH, General Electric Research and Development Center, Schenectady, New-York, U.S.A.
36. P. DUWEZ, F. ODELL, ET F. N. BROWN, *J. Electrochem. Soc.* **98**, 356 (1951).
37. M. FORESTIER, G. ROBERT, M. CAILLET, ET C. DEPORTES, *Mater. Sci. Res.* (sous presse. (1969),
38. C. DELAMARRE, *Silicates Ind.* **32**, 345 (1967).
39. P. DUWEZ, F. ODELL, ET F. N. BROWN, *J. Amer. Ceram. Soc.* **35**, 107 (1952).
40. C. DEPORTES, G. ROBERT, ET M. FORESTIER, *Communication au 20eme Congrès C.I.T.C.E., Strasbourg*, 15-20 Sept. 1969, à paraître.
42. F. A. KRÖGER ET H. J. VINK, *Solid State Phys.* **3**, 303 (1956).