

Application du Tracé des Diagrammes d'Impédance Complexe à la Détermination de la Conductivité Ionique des Solutions Solides $\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{F}_{2+x}$: Corrélations entre Propriétés Electriques et Structurales

J. M. REAU, C. LUCAT, G. CAMPET, J. PORTIER, ET A. HAMMOU*

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

** Laboratoire de Cinétique Electrochimique Minérale, Ecole Nationale Supérieure d'Electrochimie et d'Electrometallurgie de Grenoble, 38401 Saint-Martin-d'Herès, France*

Received April 18, 1975

La représentation graphique de l'impédance complexe d'un électrolyte solide mesurée en courant alternatif permet de déterminer avec précision la résistance ohmique d'un matériau et son énergie d'activation. Cette méthode est appliquée à la solution solide $\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{F}_{2+x}$ ($0 \leq x \leq 0.38$). Des corrélations ont été établies entre propriétés électriques et structurales.

The graphical representation of the complex impedance of a solid electrolyte, measured with an a-c technique, allows an accurate determination of the resistivity and the activation energy. This method is applied to a $\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{F}_{2+x}$ solid solution ($0 \leq x \leq 0.38$). Electrical and structural data are correlated.

Isolants électroniques, les fluorures MF_2 ($M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Pb}$) de structure fluorine sont d'excellents conducteurs ioniques. Cette propriété justifie les nombreuses études qui leur sont consacrées. Les défauts présents dans CaF_2 sont principalement de type anti-Frenkel, c'est-à-dire des vacances de fluor et des atomes de fluor interstitiels (I).

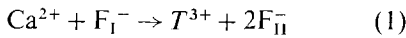
Les fluorures MF_2 sont caractérisés par leur aptitude à donner avec les fluorures de terres rares TF_3 des solutions solides étendues dont la structure dérive de celle de la fluorine (2, 3). Cette propriété qui entraîne une modification des lacunes anioniques responsables des migrations ioniques rend ces matériaux particulièrement attractifs pour la recherche de modèles de conductivité. Les travaux antérieurs relatifs à leur cristallographie ont été menés indépendamment de ceux consacrés aux propriétés électriques, de sorte qu'aucune corrélation n'avait été établie jusqu'ici entre les deux types de propriétés.

C'est pour combler cette lacune que nous avons repris l'étude de la solution solide $\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{F}_{2+x}$ ($0 \leq x \leq 0.38$).

I. Travaux Antérieurs

L'étude cristallographique des phases $\text{Ca}_{1-x}\text{T}_x\text{F}_{2+x}$, où T était une terre rare, avait permis à Zintl et Udvard (4), puis à Short et Roy (5) de mettre en évidence la distribution statistique des Ca^{2+} et T^{3+} dans les sites cationiques, les anions en excès se plaçant au centre de la maille fluorine. Des études structurales sur monocristal effectuées par Alexandrov et al. (6) sur $\text{Ca}_{0.607}\text{Ce}_{0.393}\text{F}_{2.393}$ et par Fedorov et al. (7) sur $\text{Ca}_{0.60}\text{T}_{0.40}\text{F}_{2.40}$ ($T = \text{Y}, \text{Ho}$ à Lu) ont montré que les atomes de fluor insérés étaient en fait légèrement déplacés de la position centrale $\{\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\}$ vers une position (x, x, x) pour laquelle $x \simeq 0.42$ et qu'il en résultait pour la maille fluorine une

légère distorsion rhomboédrique. Ces auteurs admettaient le modèle de substitution suivant :



où F_I était la position normale $\{\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}\}$ et F_{II} la position interstitielle.

Une étude récente de Cheetham, Fender et Cooper (8, 9) par diffraction de neutrons sur monocristal et sur poudres a montré la grande analogie structurale entre les solutions solides $\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{F}_{2+x}$ et UO_{2+x} (10). Deux types d'anions interstitiels F'_{II} et F''_{II} ont été mis en évidence. Le site de F'_{II} est déplacé de la position disponible au centre du cube élémentaire dans la direction $\langle 110 \rangle$, le site F''_{II} dans la direction $\langle 111 \rangle$. Pour x égal à 0.06 et 0.10 Cheetham et al. ont expliqué ces déplacements par l'existence d'association de défauts et proposé des modèles de "clusters". Pour $x > 0.10$ ils envisageaient des "clusters" multiples.

Le plus souvent les auteurs antérieurs ont étudié les propriétés électriques de CaF_2 pur ou légèrement dopé en YF_3 ($x \leq 0.01$). Ure (11) d'une part, Barsis et Taylor (12, 13) d'autre part ont déduit de mesures diélectriques effectuées dans le domaine de fréquences de 100 Hz à 20 kHz la variation de la conductivité de CaF_2 en fonction de l'inverse de la température absolue. Ils ont mis en évidence à basse température un domaine extrinsèque ($\Delta E = 0.90$ eV) et au-dessus de 700°C un domaine intrinsèque ($\Delta E = 2.13$ eV). Les mesures de pertes diélectriques sur CaF_2 dopé effectuées entre 100 et 400°C, à des fréquences comprises entre 1 Hz et 300 kHz, ont conduit Chen et McDonough (14) à admettre un mécanisme de relaxation dipolaire avec une énergie d'activation de 1.16 eV. Cette valeur a été confirmée par Southgate (15) à partir de mesures des pertes élastiques dans un domaine de température analogue ($\Delta E = 1.20$ eV). L'étude électrique de la solution solide étendue $\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{F}_{2+x}$ n'a en revanche fait l'objet que de rares publications. Ure (11) a mis en évidence une augmentation de la conductivité avec le taux en YF_3 et a déterminé le nombre de transport du fluor ($t_{F^-} = 1$ à 640°C). Pour les températures inférieures à 550°C l'énergie d'activation ΔE ($1.13 < \Delta E < 1.26$ eV) était

en accord avec celles obtenues précédemment par Chen et al. et Southgate. Cette étude a été reprise par Nagel et O'Keeffe (16) qui ont précisé que la conductivité ne variait pas linéairement avec la concentration en YF_3 , mais augmentait plus rapidement.

Les méthodes d'investigation utilisées par les auteurs antérieurs présentaient l'inconvénient de ne pas séparer les valeurs obtenues pour la conductivité au sein de l'électrolyte de celles résultant de la polarisation aux électrodes, les résultats risquant ainsi d'être entachés d'erreurs. Nous avons montré récemment pour $\text{PbF}_2\beta$ (17) que le tracé du diagramme d'impédance complexe décrit antérieurement par Bauerle (18) était une méthode de choix pour l'étude des propriétés électriques des électrolytes solides. Nous nous proposons de l'appliquer ici à $\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{F}_{2+x}$. Nous avons pu séparer ainsi dans l'interprétation des mesures le rôle de l'électrolyte solide proprement dit de celui des électrodes et de déterminer avec précision la résistance ohmique des matériaux considérés. Nous essaierons ensuite d'établir des corrélations entre les propriétés électriques et les données structurales de Cheetham et al.

Résultats Expérimentaux

Les échantillons obtenus par synthèse directe et recuits à 1100°C se présentent sous forme de pastilles frittées que l'on traite ensuite sous atmosphère fluorante à 500°C; des électrodes d'or sont déposées par évaporation sous vide. Les mesures électriques sont effectuées en courant alternatif entre 20 Hz et 200 kHz à des températures comprises entre 30 et 600°C.

Nous avons représenté dans le plan complexe l'impédance de l'ensemble électrolyte-électrodes. Chaque courbe de réponse du système étudié est constituée pour une température donnée de deux arcs de cercle distincts que l'on peut attribuer respectivement à l'électrolyte et aux électrodes. La Fig. 1 donne, à titre d'exemple, un certain nombre d'isothermes significatives pour la composition $\text{Ca}_{0.80}\text{Y}_{0.20}\text{F}_{2.20}$; les valeurs numériques portées à côté des points figuratifs

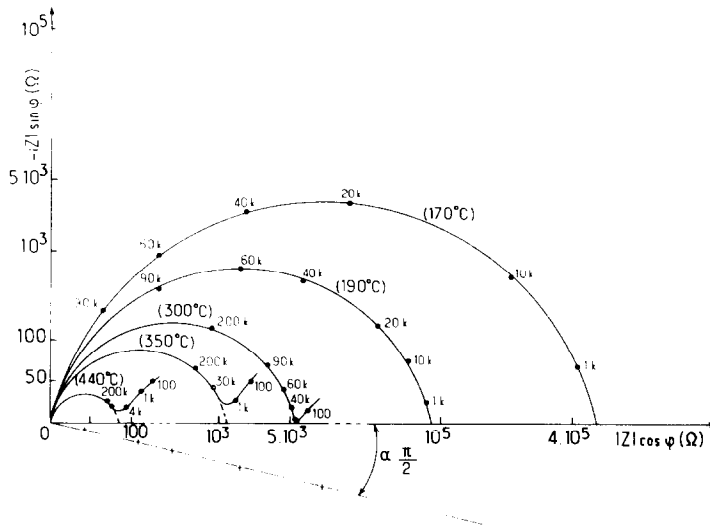


FIG. 1. Diagramme d'impédance complexe pour la composition $\text{Ca}_{0.80}\text{Y}_{0.20}\text{F}_{2.20}$.

représentent la fréquence des mesures exprimée en Hz ou en kHz (k).

A température donnée les points correspondant aux fréquences les plus élevées s'inscrivent sur l'arc de cercle relatif à l'électrolyte. Lorsque la température varie, le centre de ces arcs se déplace sur une droite située en-dessous de l'axe réel et définissant un angle α ($\pi/2$) qui caractérise la dispersion électrique au sein du matériau (19).

Les arcs de cercle sont représentés analytiquement par une équation analogue à celle de Cole et Cole pour les constantes diélectriques (20):

$$Z = Z_\infty + \frac{Z_0 - Z_\infty}{(1 + j\omega\tau_0)^{1-\alpha}} \quad (2)$$

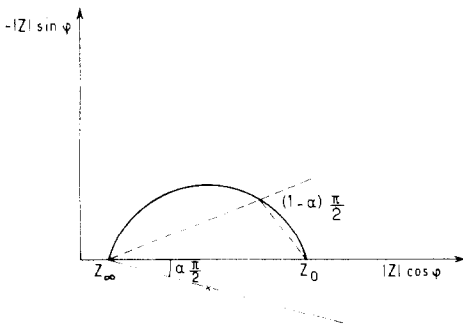


FIGURE 2

dans laquelle Z_0 et Z_∞ sont les abscisses des points d'intersection de l'arc de cercle avec l'axe réel, τ_0 un paramètre défini par la relation $\tau_0 = 1/(2\pi f_0)$ où f_0 est la fréquence correspondant au sommet de l'arc (Fig. 2).

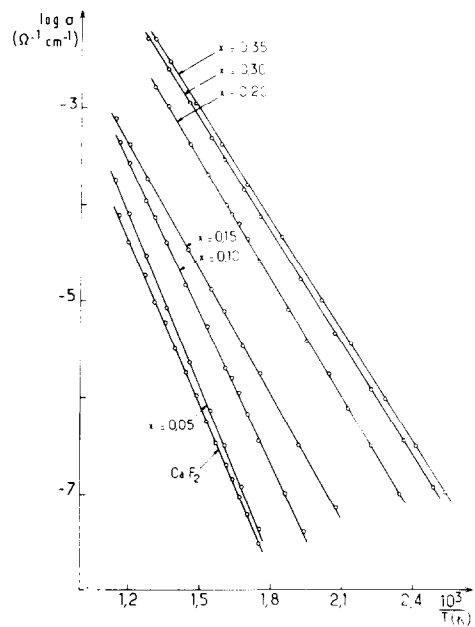


FIG. 3. Variation de $\log \sigma$ en fonction de l'inverse de la température absolue pour diverses compositions de la solution solide $\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{F}_{2+x}$.

Pour les diverses compositions étudiées de la solution solide $\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{F}_{2+x}$ les arcs de cercle passent au voisinage de l'origine (Fig. 1): Z_∞ est très petit devant Z_0 . De plus l'équation (2) cesse d'être vérifiée pour les faibles fréquences: en effet lorsque $\omega \rightarrow 0$, Z ne tend pas vers Z_0 , puisqu'une nouvelle courbe relative aux phénomènes d'électrodes se juxtapose à la première. La valeur prise pour Z_0 est donc l'intersection de l'arc relatif à l'électrolyte avec l'axe réel, elle est obtenue par extrapolation pour $\varphi = 0$: c'est la résistance ohmique du matériau.

La Fig. 3 donne la variation avec l'inverse de la température absolue de la conductivité électrique ainsi obtenue par extrapolation pour diverses compositions de la solution solide. Dans le domaine de température considéré, σ est de la forme $A e^{-(\Delta E)/(kT)}$. Les variations de la conductivité en fonction de x sont représentées à la Fig. 4 pour différentes températures. Trois domaines de composition ont été mis en évidence à chaque température considérée:

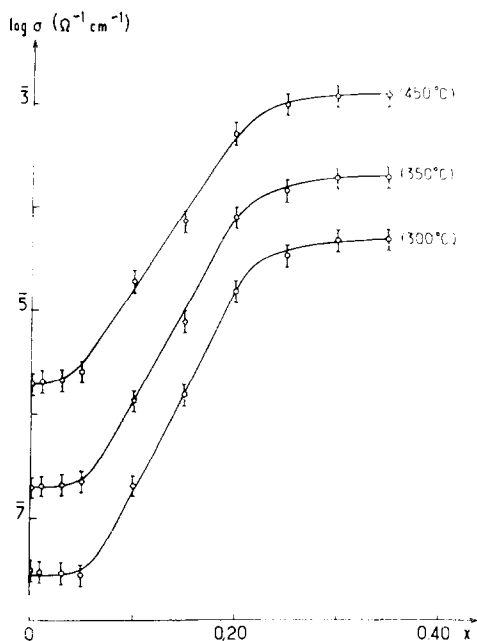


Fig. 4. Isothermes de variation de la conductivité σ en fonction du taux de substitution pour la solution solide $\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{F}_{2+x}$.

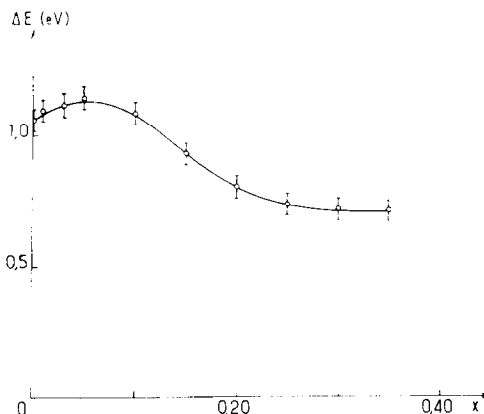


Fig. 5. Variation de l'énergie d'activation ΔE en fonction du taux de substitution au sein de la solution solide $\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{F}_{2+x}$.

—pour les faibles taux en YF_3 , un premier domaine est caractérisé par une faible augmentation de σ . La limite x_1 de ce domaine (à 350°C , $x_1 = 0.05 \pm 0.01$) diminue légèrement à température croissante.

—pour $x_1 < x < x_2$, un second domaine est caractérisé par une augmentation très sensible de σ , la limite extrême $x_2 = 0.23 \pm 0.02$ ne varie pas sensiblement avec la température.

—pour $x > x_2$, un troisième domaine apparaît: la conductivité reste pratiquement constante.

La Fig. 5 donne la variation de l'énergie d'activation en fonction de x . Elle laisse apparaître un maximum. $\Delta E_1 \simeq 1.15$ eV correspondant pratiquement à x_1 et un minimum obtenu asymptotiquement lorsque x dépasse x_2 $\Delta E_2 \simeq 0.75$ eV.

Discussion

Par diffraction de neutrons Cheetham, Fender et Cooper (9) ont déterminé la répartition des fluors dans les sites normaux F_I et les sites interstitiels F'_{II} et F''_{II} en fonction de x au sein des solutions solides $\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{F}_{2+x}$. Ces résultats sont rassemblés à la Fig. 6. Notons que le complément à 2 du nombre de fluors F_I représente le nombre de lacunes V_F du sous-réseau anionique. Les lignes discontinues tracées sur la figure indiquent

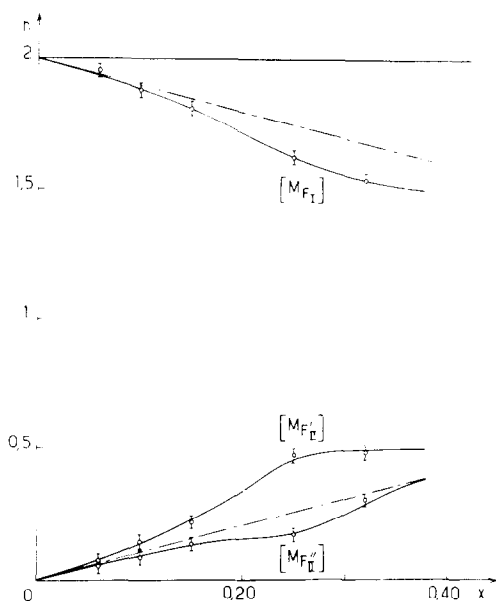
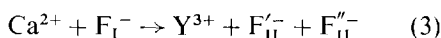


FIG. 6. Répartition des fluors dans les sites F_I , F''_{II} et F'_{II} en fonction du taux de substitution dans les solutions solides $\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{F}_{2+x}$ selon Cheetham, Fender et Cooper (9).

les valeurs calculées à partir du modèle de substitution théorique :



Selon ce modèle le remplacement du calcium par l'yttrium entraînerait l'introduction de deux fluors interstitiels avec libération d'une lacune V_F .

Un tel modèle est effectivement confirmé pour les faibles concentrations en YF_3 , mais pour $x \geq 0.06$, les courbes expérimentales s'écartent sensiblement des droites hypothétiques (Fig. 6). Pour $0.06 < x < 0.25$, l'augmentation simultanée du nombre de lacunes V_F et du nombre des fluors F'_{II} est très importante, celle des F''_{II} est nettement plus faible. Pour $0.25 < x < 0.38$ en revanche, une croissance sensible, mais plus modérée du nombre de lacunes est associée à une nette augmentation du nombre de fluors F''_{II} , la proportion de F'_{II} restant pratiquement la même.

Le tableau I donne les distances $F'_{II}-V_F$, $F''_{II}-V_F$, $F'_{II}-F'_{II}$ et $F'_{II}-F''_{II}$ en fonction du taux de substitution. Elles ont été calculées à

partir des données cristallographiques de Cheetham et al. Les déplacements des atomes de fluor interstitiels F'_{II} et F''_{II} à partir des positions $\{\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\}$ sont si importants qu'il en résulte des distances $F'_{II}-F'_{II}$ anormalement courtes. Cheetham et al. les expliquent en admettant que les atomes F'_{II} sont toujours associés à deux lacunes, les atomes F''_{II} à une seule. A partir de cette hypothèse ils proposent des modèles de cluster: le cluster 222 par exemple contient deux lacunes V_F , deux F'_{II} et deux F''_{II} . Les clusters 222 et 342 sont représentés à la Fig. 7. Les distances $F'_{II}-F'_{II}$ sont en accord avec la formation d'ions F_2^- , hypothèse confirmée par Hall et al. (21). Ces ions F_2^- qui pour de faibles dopages ($x < 1\%$) comportent des orientations quelconques, s'orientent pour des taux de substitution plus importants dans la direction privilégiée $\langle 110 \rangle$.

Il est raisonnable d'admettre avec les auteurs antérieurs que, pour les faibles valeurs de x , la conductivité est due à un mécanisme de relaxation dipolaire des fluors interstitiels au voisinage des impuretés Y^{3+} . Pour $0.01 < x < 0.06$ ce mécanisme devient de plus en plus difficile avec la formation progressive des clusters 222: il en résulte une augmentation sensible de l'énergie d'activation, la conductivité en revanche augmente faiblement.

Pour $x > 0.06$, les courbes donnant la répartition des fluors s'écartent nettement des droites correspondant au modèle de substitution (3); (Fig. 6). La formation du cluster 342 qui tend à se substituer au cluster 222 est liée à l'apparition d'une lacune supplémentaire V_F libre dans le réseau. Pour $0.06 < x < 0.25$, l'augmentation sensible des défauts de type V_F et F'_{II} implique un nombre

TABLEAU I

	x				
	0.06	0.10	0.15	0.25	0.32
$F'_{II}-V_F$	1.69	1.62	1.62	1.71	1.66
$F''_{II}-V_F$	1.63	1.62	1.53	1.04	1.53
$F'_{II}-F'_{II}$	1.98	1.71	1.71	2.04	1.84
$F'_{II}-F''_{II}$	2.85	2.78	2.72	2.38	2.91

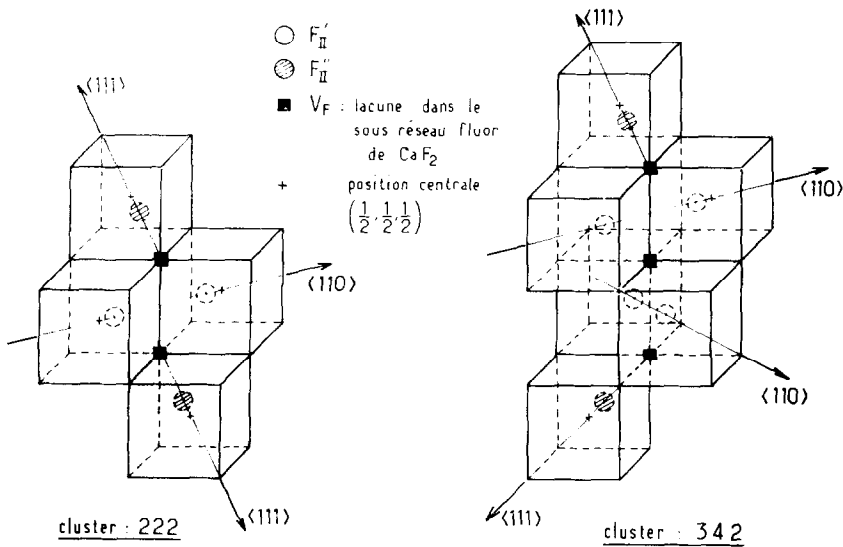


FIG. 7. Clusters 222 et 342 selon Cheetham, Fender et Cooper (9).

de plus en plus important de clusters 342 qui s'associent en formant des clusters multiples. La croissance rapide du nombre de lacunes observées pourrait être responsable du second mode de conduction. Correspondraient à ce nouveau mécanisme la diminution sensible de l'énergie d'activation et l'augmentation très importante de la conductivité. Les variations de ΔE et de σ dans ce domaine de solution solide sont analogues à celles données par Hammou (22) pour la solution solide $Th_{1-y}Y_yO_{2-y/2}$ de structure fluorine pour $0 < y \lesssim 0.15$.

Les clusters multiples proposés par Cheetham et al. pour les valeurs de x comprises entre 0.25 et 0.38 résultent de l'association de clusters 222 et 342 en proportions égales. Ils rendent compte de l'évolution relative de la nouvelle distribution des atomes de fluor et de la moindre augmentation du nombre de lacunes. Les variations d'énergie d'activation et de conductivité dans ce domaine de composition sont donc de plus en plus faibles. A la différence de la solution solide $Th_{1-y}Y_yO_{2-y/2}$, qui possède pour $y = 0.15$ un maximum de conductivité associé à un minimum d'énergie d'activation, $Ca_{1-x}Y_xF_{2+x}$ comporte pour $0.25 < x < 0.38$

des valeurs de σ et de ΔE pratiquement constantes.

La limite de la solution solide $Ca_{1-x}Y_xF_{2+x}$ calculée à partir du modèle de substitution (3) est $Ca_{0.50}Y_{0.50}F_{1.50}F'_{110.50}F''_{110.50}$; il lui correspond un nombre maximal de lacunes $V_{F(max)} = 0.50$. Mais nous avons vu que l'augmentation de V_F en fonction de x est beaucoup plus rapide que celle prévue par ce modèle. La Fig. 6 montre que le maximum de lacunes est atteint pour $x = 0.38$, c'est en fait la limite supérieure de la solution solide obtenue expérimentalement (23).

Bibliographie

1. W. L. WORRELL, *Electrochem. Ceram. Electrolytes* **53**, 5, 425 (1974).
2. B. P. SOBOLEV, E. G. IPPOLITOV, B. M. ZHIGARNOVSKII, ET L. S. GARASHINA, *Izv. Akad. Nauk. S.S.S.R. Neorgan. Mat.* **1**, 3, 362 (1965).
3. E. G. IPPOLITOV, L. S. GARASHINA, ET A. G. MAKLATCKOV, *Izv. Akad. Nauk., S.S.S.R. Neorgan. Mat.* **3**, 1, 73 (1967).
4. E. ZINTL ET A. UDGARD, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **290**, 150 (1939).
5. J. SHORT ET R. ROY, *J. Chem. Phys.* **67**, 1860 (1963).

6. V. B. ALEXANDROV ET L. S. GARASHINA, *Dokl. Akad. Nauk. S.S.S.R.* **189**, 307 (1969).
7. P. P. FEDOROV, O. E. IZOTOVA, V. B. ALEXANDROV, ET B. P. SOBOLEV, *J. Solid State Chem.* **9**, 368 (1974).
8. A. K. CHEETHAM, B. E. F. FENDER, D. STEELE, R. I. TAYLOR, ET B. T. M. WILLIS, *Solid State Comm.* **8**, 171 (1970).
9. A. K. CHEETHAM, B. E. F. FENDER, ET M. J. COOPER, *J. Phys. C. Solid State Phys.* **4**, 3107 (1971).
10. B. T. M. WILLIS, *Proc. Brit. Ceram. Soc.* **1**, 9 (1964).
11. R. W. URE, *J. Chem. Phys.* **26**, 1363 (1957).
12. E. BARSIS ET A. TAYLOR, *J. Chem. Phys.* **45**, 1154 (1966).
13. E. BARSIS ET A. TAYLOR, *J. Chem. Phys.* **48**, 4362 (1968).
14. J. M. CHEN ET M. S. McDONOUGH, *Bull. Amer. Phys. Soc.* **9**, 647 (1964).
15. P. D. SOUTHGATE, *J. Chem. Phys. Solids* **27**, 23 (1966).
16. L. E. NAGEL ET M. O'KEEFFE, "Fast Ion Transport in Solids, Colloq." (W. Van Gool, Ed.), p. 165, Belgirate (1972).
17. J. M. REAU, J. CLAVERIE, G. CAMPET, CH. DEPORTES, D. RAVAINÉ, J. L. SOUQUET, ET A. HAMMOU, *C.R. Acad. Sci.* **C280**, 325 (1975).
18. J. F. BAUERLE, *J. Chem. Phys. Solids* **30**, 2657 (1969).
19. D. RAVAINÉ ET J. L. SOUQUET, *C.R. Acad. Sci.* **C277**, 489 (1973).
20. K. S. COLE ET R. M. COLE, *J. Chem. Phys.* **9**, 341 (1941).
21. T. P. P. HALL, A. LEGGEAT, ET J. W. TWIDELL, *J. Phys. C. Solid State Phys.* **3**, 2352 (1970).
22. A. HAMMOU, Thèse de Doctorat ès Sciences Physiques, Université de Grenoble (1973).
23. Ce travail a été effectué avec l'aide matérielle de la D.R.M.E.