

## Etude de la conductivité ionique des hydrurofluorures $\text{CaF}_{2-x}\text{H}_x$

RÉMI LEVEQUE,\* MICHEL ZANNE,\*  
DENISE VERGNAT-GRANDJEAN,† ET JEAN-FRANÇOIS BRICE\*

\*Laboratoire de Chimie du Solide Minéral, Associé au CNRS n° 158,  
Service de Chimie Minérale, Université de Nancy I, C.O. 140, 54037 Nancy  
Cedex, France; † Laboratoire de l'Infrarouge Lointain, E.R.A. n° 14,  
Université de Nancy I, C.O. 140, 54037 Nancy Cedex, France

Received July 16, 1979

The present work is concerned with the electrical conductivity of the calcium hydride fluorides  $\text{CaF}_{2-x}\text{H}_x$  between 20 and 200°C. The study was made using the complementary methods of complex admittance conductivity measurements and dielectric loss measurements. The influence of quenching and doping by  $\text{Na}^+$  has permitted us to identify the two conductivity domains observed. The low-temperature domain, which is characterized by a slight thermal increase in conductivity, corresponds to the reorientation of  $[\text{V}_{(\text{F},\text{H})}-\text{Na}'_{\text{Ca}}]^*$  dipoles due to impurities. The second domain corresponds to the first stage of ionic conduction which results from the migration of  $\text{V}_{(\text{F},\text{H})}$  vacancies formed by the thermal dissociation of  $[\text{V}_{(\text{F},\text{H})}-\text{Na}'_{\text{Ca}}]^*$  complexes. The  $\text{H}^-/\text{F}^-$  substitution increases the mobility of charge carriers and the conductivity increases by a factor of  $10^8$  between the compositions  $\text{CaF}_2$  and  $\text{CaFH}$ . Thus calcium hydride fluorides can be considered to be electrolytic solids with medium conductivity ( $\text{CaF}_{1.00}\text{H}_{0.94}$ :  $\sigma = 10^{-6} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$  at 130°C).

### 1. Introduction

L'examen des systèmes  $\text{MF}_2-\text{MH}_2$  ( $M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ) a montré l'existence de nouveaux matériaux: les hydrurofluorures  $\text{MF}_{2-x}\text{H}_x$  (1, 2). Une étude par diffraction des neutrons a permis de proposer le modèle structural suivant pour ces composés ioniques: structure cubique de type fluorine avec une répartition statistique des anions  $\text{H}^-$  et  $\text{F}^-$  dans le site 8(c), les cations métalliques restant dans le site 4(a) qu'ils occupent dans les fluorures purs  $\text{MF}_2$ . Ce modèle est d'ailleurs confirmé par l'étude en spectrométrie infrarouge des phases au calcium. Les spectres établis à 80°K pour diverses compositions

n'indiquent pas la présence d'ions  $\text{H}^-$  en site interstitiel (3).

Suivant les critères définis récemment par Réau *et al.* (4), les hydrurofluorures devraient avoir une conductivité ionique plus élevée que les fluorures correspondants puisque:

—une partie des ions  $\text{F}^-$  est remplacée par des ions  $\text{H}^-$  de masse plus faible et de polarisabilité supérieure,

—cette substitution se traduit par une diminution de la température de fusion ( $T_F$   $\text{CaF}_2 = 1360^\circ\text{C}$ ;  $T_F$   $\text{CaF}_{0.76}\text{H}_{1.24} \approx 1100^\circ\text{C}$  sous pression d'hydrogène).

Le présent travail a donc pour objectif l'étude des propriétés électriques des composés  $\text{CaF}_{2-x}\text{H}_x$  qui se prêtent à la

mise en forme de pastilles ayant une compacité correcte. La teneur en hydrogène est limitée à  $x = 0,94$  (47% H<sup>-</sup>) car un enrichissement supplémentaire occasionne une trop forte diminution de la stabilité chimique (résistance à l'hydrolyse et à l'oxydation) et donc de la fiabilité de ce type de matériau.

Pour expliquer certains phénomènes observés à basse température et qui semblaient dûs à la présence de sodium dans les échantillons examinés, nous avons été conduits à préciser aussi:

—les propriétés d'échantillons de fluorure volontairement dopés au sodium,

—l'influence d'une trempe sur les propriétés de l'un des hydrurofluorures et du fluorure utilisé pour sa préparation.

En effet, bien que la conduction de la solution solide CaF<sub>2</sub>-NaF ait déjà fait l'objet de plusieurs études (5-8), il y avait assez peu de données bibliographiques (5, 6) au sujet du domaine de température qui nous intéressait.

## 2. Conditions Opératoires

### 2.1. Composition des matériaux

En raison de l'influence des impuretés sur les propriétés de conduction ionique des matériaux à structure fluorine, il est nécessaire de préciser la qualité des composés étudiés.

La synthèse des hydrurofluorures est effectuée à partir d'hydrure et de fluorure de calcium dans des conditions qui permettent d'éviter toute oxydation parasite (1).

L'hydrure CaH<sub>2</sub>, préparé au laboratoire, est de grande pureté. Il est obtenu par chauffage du métal bi-sublimé sous atmosphère d'hydrogène exempt de toute trace d'oxygène et de vapeur d'eau. En effet, ce gaz provient de la décomposition thermique d'hydrure technique (LiH, NaH, CaH<sub>2</sub>) et la formation simultanée d'un métal alcalin ou alcalino-terreux constitue

un excellent piège pour l'oxygène et l'eau.

Par contre, le fluorure de calcium (Merck, qualité "Suprapur") contient, d'après les fiches d'analyse, de faibles quantités d'ions monovalents, essentiellement Na<sup>+</sup>. Son contrôle par spectrophotométrie de flamme confirme la présence de sodium (~50 ppm). L'absence totale d'impuretés paramagnétiques telles que les ions lanthanoïdiques L<sup>3+</sup> est établie en résonance magnétique nucléaire, au vu de la valeur élevée du temps de relaxation T<sub>1</sub> du fluor à l'ambiante (de l'ordre de plusieurs minutes) (9).

Le fluorure de sodium utilisé pour les dopages est aussi de qualité "Suprapur" (Merck).

Avant toute utilisation, ces fluorures sont desséchés par chauffage à 300°C sous 10<sup>-6</sup> Torr. Les hydrurofluorures sont ensuite synthétisés à 700°C; comme les échantillons de fluorure dopés au sodium sont élaborés à 1250°C, dans des tubes de nickel scellés sous vide secondaire, le fluorure pur est recuit dans les mêmes conditions. Ces divers produits sont ramenés de deux manières à la température ambiante: refroidissement naturel ou trempe par chute rapide du tube réactionnel dans un mélange eau-glace-sel. Après un broyage en boîte à gants, à l'abri de toute trace d'humidité, ils se présentent sous forme de poudres parfaitement blanches.

### 2.2. Préparation des échantillons

Les échantillons sont des pastilles compactées sous vide à la température ambiante; leurs dimensions sont les suivantes: diamètre égal à 13 mm, épaisseur de l'ordre de 1 mm. Sous une pression de 8 t/cm<sup>2</sup>, la compacité des hydrurofluorures atteint 90%; celle des fluorures "pur" ou dopés est de l'ordre de 85% après un pressage sous 5 t/cm<sup>2</sup>. Le frittage à chaud de ces échantillons a été envisagé mais il aurait pu provoquer une perte d'hydrogène dans les

hydrurofluorures et nous n'avons pas voulu courir ce risque.

Des électrodes constituées d'un alliage or-palladium sont déposées sur les pastilles par évaporation sous vide.

### 2.3. Mesures électriques

Les mesures de conductivité sont réalisées sous vide, en courant alternatif, à l'aide d'une cellule de mesure classique. Deux ponts de mesure sont utilisés, un pont Hewlett-Packard qui permet de balayer la gamme de fréquence 5 Hz–500 kHz et un pont Général-Radio plus limité en fréquences: 50 Hz–65 kHz mais plus sensible que le premier. Cet appareillage a été préalablement testé sur des pastilles frittées de  $\text{PbF}_2\beta$  dont les propriétés électriques sont bien connues (10).

Le fluorure de calcium étant un électrolyte solide à faible conductivité, les pastilles sont très résistantes à basse température et la méthode d'admittance complexe est mieux adaptée à leur étude que la méthode d'impédance complexe. En effet, pour les produits peu conducteurs, les

diagrammes d'impédance complexe sont difficilement exploitables; l'arc de cercle, caractéristique de l'électrolyte, ne peut être construit que sur un très petit domaine à partir de l'abscisse  $Z_\infty$  de l'axe des réels, et l'extrapolation à fréquence nulle de la résistance ohmique devient très aléatoire. La méthode d'admittance complexe, décrite récemment par Jonscher (11), est plus sensible, les diagrammes constitués de segments de droite permettant une extrapolation plus précise de la conductance volumique.

Ce procédé est aussi préférable pour l'étude des hydrurofluorures  $\text{CaF}_{2-x}\text{H}_x$ ; ces phases sont plus conductrices que  $\text{CaF}_2$  mais, en raison des phénomènes dûs aux électrodes, l'extrapolation à fréquence nulle est peu précise à partir des diagrammes d'impédance complexe (Fig. 1).

Ces mesures de conductivité sont complétées par l'étude du comportement diélectrique des échantillons à l'aide d'un pont Wayne-Kerr à transformateur ( $f = 1592$  Hz:  $\omega = 10^4$  rd/sec). On obtient ainsi la partie réelle et la partie imaginaire de la constante diélectrique complexe formulée:

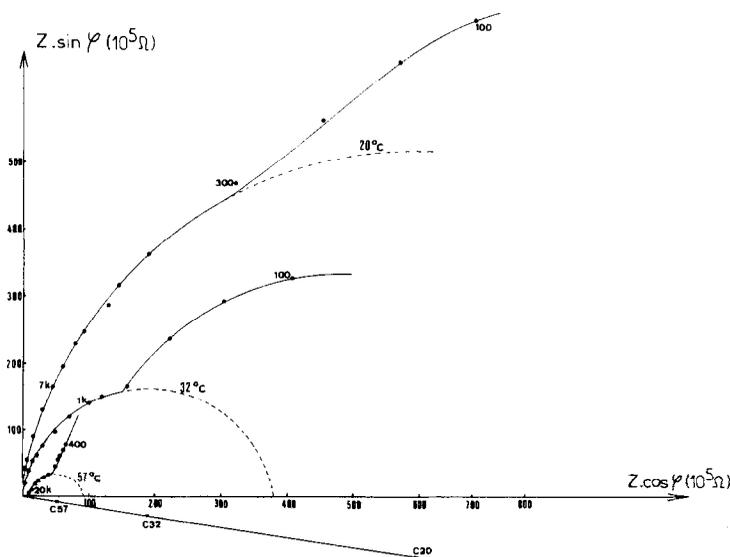


FIG. 1. Premières isothermes du diagramme d'impédance complexe pour  $\text{CaF}_{1,00}\text{H}_{0,94}$  (47%  $\text{H}^-$ ).

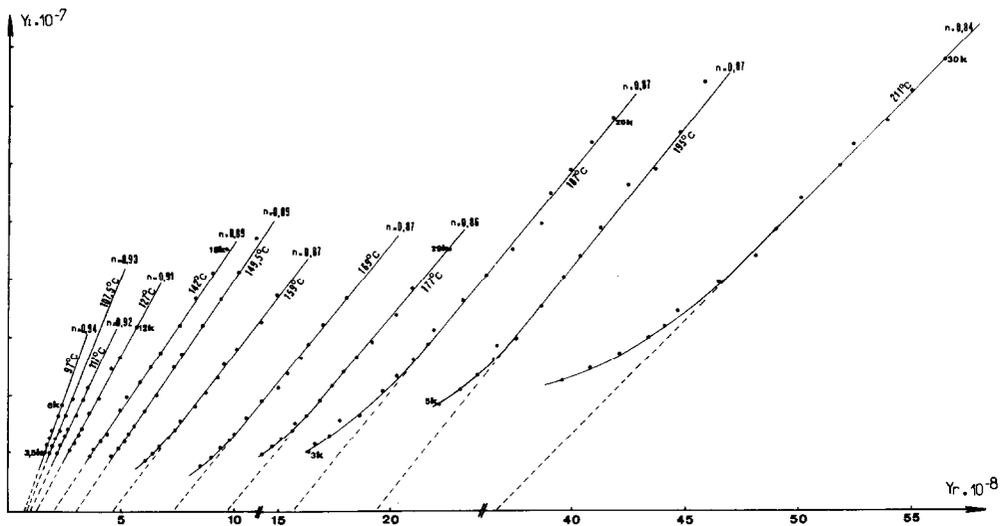


FIG. 2. Diagramme d'admittance complexe pour  $\text{CaF}_{1,78}\text{H}_{0,22}$  (11%  $\text{H}^-$ ).

$\epsilon = \epsilon' + j\epsilon''$ . L'angle de pertes associé est:  $\text{tg}\delta = \epsilon''/\epsilon'$ .

Ces mesures de conductivité et de permittivité sont réalisées entre 20 et 200°C.

### 3. Résultats

#### 3.1. Propriétés des hydrurofluorures

Pour préciser la variation de la conductivité en fonction de la teneur en hydrogène, nous avons construit le diagramme d'admittance complexe pour douze échantillons dont les formules vont de  $\text{CaF}_2$  (0%  $\text{H}^-$ ) à  $\text{CaF}_{1,06}\text{H}_{0,94}$  (47%  $\text{H}^-$ ). La partie imaginaire de l'admittance est représentée chaque fois en fonction de la partie réelle. La Fig. 2 donne à titre d'exemple diverses isothermes caractéristiques d'un tel diagramme dans le cas d'un matériau de formule  $\text{CaF}_{1,78}\text{H}_{0,22}$  (11%  $\text{H}^-$ ). Les valeurs mentionnées à côté de plusieurs points significatifs permettent de situer le domaine de fréquence utilisé pour la mesure. Les points correspondant aux fréquences les plus élevées se placent sur des droites dont l'extrapolation à fréquence nulle conduit à la conductance

volumique de l'échantillon. L'écart observé à basse fréquence est attribué aux phénomènes d'électrodes, appelés encore phénomènes de "barrière"; une analyse de ces phénomènes est en cours, selon la méthode décrite par Jonscher (11). Toutes les droites obtenues sont inclinées d'un

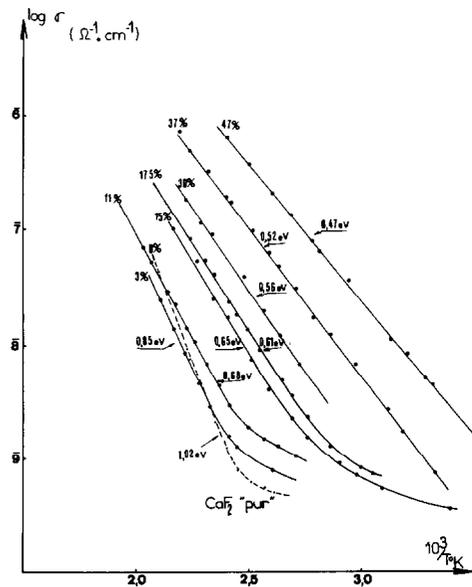


FIG. 3. Variations de la conductivité en fonction du pourcentage d'hydrogène pour les phases  $\text{CaF}_{2-x}\text{H}_x$ .

angle  $n \pi/2$  par rapport à l'axe des réels; on constate que  $n$  décroît quand la température augmente, variation déjà observée par Jonscher et Réau dans une étude de la conductivité ionique de  $\text{PbF}_2\beta$  (12).

La Fig. 3 donne la variation de la conductivité de chaque matériau en fonction de l'inverse de la température absolue. Son examen conduit aux conclusions suivantes:

—pour les composés à forte teneur en hydrogène, dans le domaine de température considéré, on obtient des droites caractérisant pour la conductivité une variation de la forme:  $\sigma = A \exp(-\Delta E/kT)$ , où  $\Delta E$  est l'énergie d'activation liée au mécanisme de conduction.

—pour les composés relativement pauvres en hydrogène, il y a de plus, à basse température, un domaine caractérisé par un faible accroissement de la conductivité. Comme ce domaine se retrouve pour le fluorure  $\text{CaF}_2$  "pur", son existence ne peut être imputée à la présence d'ions  $\text{H}^-$  dans le réseau.

—la transition entre les deux domaines semble se situer à des températures

d'autant plus basses que la teneur en ions hydrure augmente.

—Conformément aux hypothèses initiales, la conductivité augmente avec la teneur en hydrogène. A  $100^\circ\text{C}$ , la substitution d'environ moitié des ions  $\text{F}^-$  par les ions  $\text{H}^-$  rend le matériau  $10^3$  fois plus conducteur. Dans le domaine des hautes températures, l'augmentation de la conductivité s'accompagne d'une diminution progressive de l'énergie d'activation (Fig. 4).

Les mesures diélectriques confirment ces résultats, la transition entre les deux domaines de conductivité apparaissant nettement sur les courbes représentatives de la variation thermique de l'angle de pertes diélectriques (Fig. 5). L'accroissement de la teneur des matériaux en hydrure se traduit par:

—l'augmentation, dès la température ambiante, des pertes diélectriques qui sont probablement dues à la conductivité,

—l'abaissement de la température de transition où  $\text{tg}\delta$  augmente rapidement.

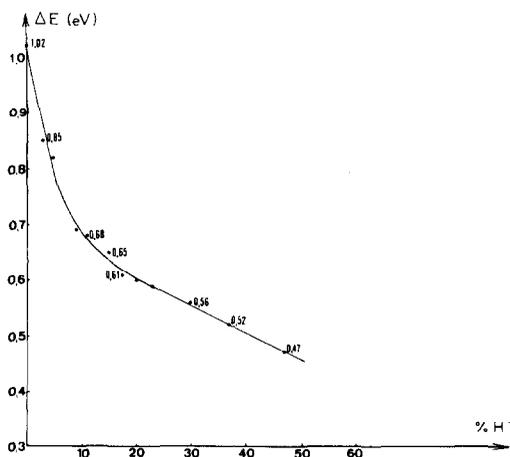


FIG. 4. Variations de l'énergie d'activation  $\Delta E$  en fonction du pourcentage d'ions  $\text{H}^-$  introduits dans le réseau.

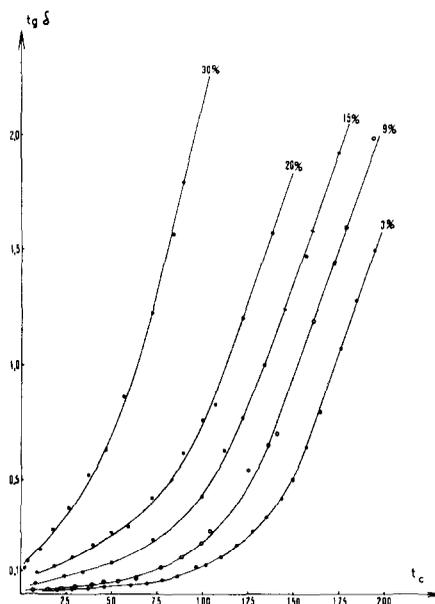


FIG. 5. Variations thermiques de  $\text{tg}\delta$  en fonction de la teneur en hydrogène.

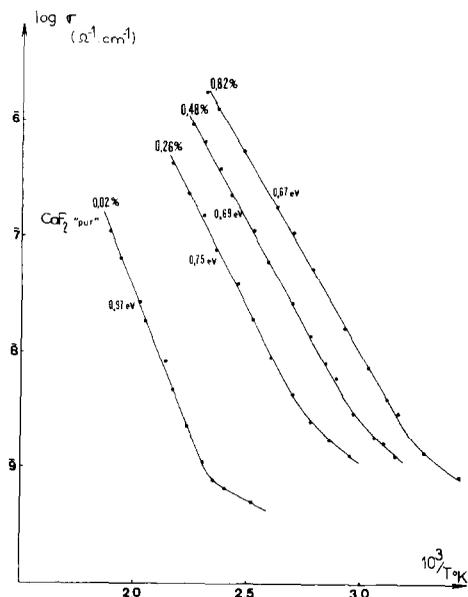


FIG. 6. Variations de  $\log \sigma$  en fonction de  $10^3/T^\circ\text{K}$  pour diverses compositions de  $\text{Ca}_{1-\nu}\text{Na}_\nu\text{F}_{2-\nu}$ .

### 3.2. Influence du dopage de $\text{CaF}_2$ au sodium

Trois échantillons, dont les compositions sont définies dans le Tableau I, ont aussi été

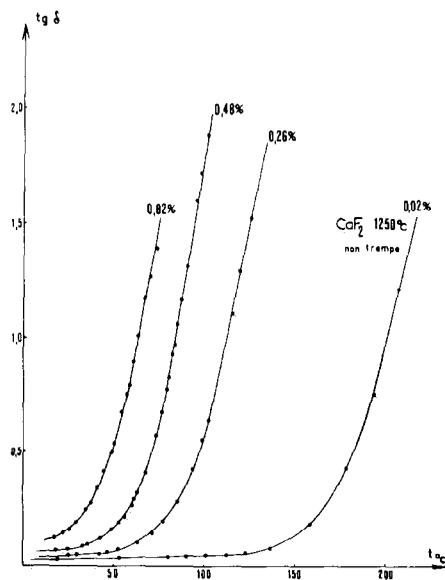


FIG. 7. Variations thermiques de  $\text{tg } \delta$  pour les phases  $\text{Ca}_{1-\nu}\text{Na}_\nu\text{F}_{2-\nu}$ .

étudiés pour préciser l'influence du dopage au sodium sur les propriétés de  $\text{CaF}_2$  à basse température.

Les courbes:  $\log \sigma = f(1/T)$  déduites des diagrammes d'admittance complexe sont représentées sur la Fig. 6; les variations thermiques de l'angle de pertes diélectriques, sur la Fig. 7.

En accord avec les résultats déjà publiés au sujet du système  $\text{CaF}_2\text{-NaF}$  (5-8), la conductivité des matériaux dopés augmente avec leur teneur en sodium; l'énergie d'activation diminue parallèlement dans le domaine des hautes températures et passe de 0,97 eV pour  $\text{CaF}_2$  "pur" à 0,67 eV pour l'échantillon à 0,82% molaire de NaF.

D'autre part, l'existence d'un autre domaine de conductivité à basse température est clairement indiquée, surtout par les mesures de pertes diélectriques, et la transition se situe à une température d'autant plus basse que le taux de dopage est élevé.

### 3.3 Influence de la trempe

Pour préciser le rôle éventuel de phénomènes d'association au niveau des impuretés, nous avons enfin étudié deux matériaux de formules respectives:  $\text{CaF}_{1,82}\text{H}_{0,18}$  et  $\text{CaF}_2$ , qui ont été refroidis rapidement par trempe, de leurs températures de préparation à l'ambiante. La compacité identique des pastilles (90% pour  $\text{CaF}_{1,82}\text{H}_{0,18}$  et 85% pour  $\text{CaF}_2$ ) permet

TABLEAU I  
COMPOSITION DES PHASES  $\text{Ca}_{1-\nu}\text{Na}_\nu\text{F}_{2-\nu}$

Pastille	Pourcentage molaire de NaF	
	Départ	Dosage
1	0,25	$0,26 \pm 0,02$
2	0,50	$0,48 \pm 0,05$
3	1	$0,82 \pm 0,02$

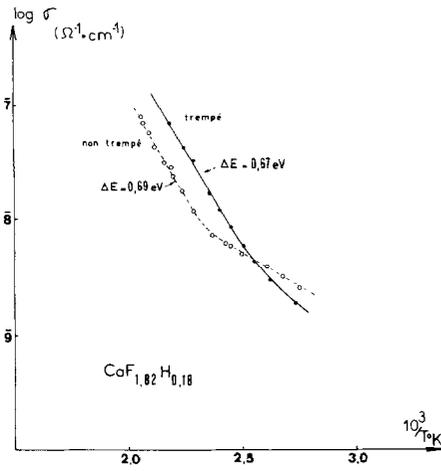


FIG. 8. Influence de la trempé sur la conductivité pour la phase  $\text{CaF}_{1,82}\text{H}_{0,18}$ .

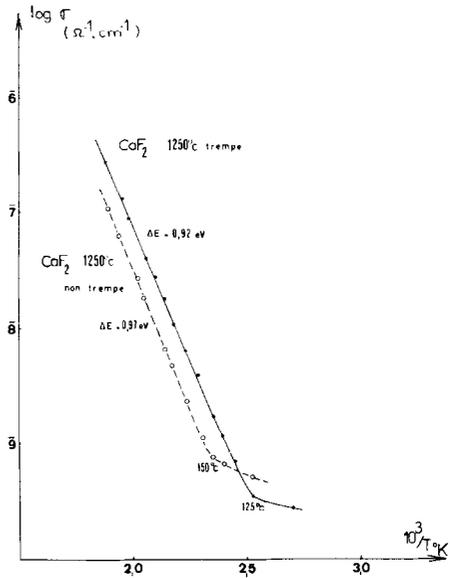


FIG. 10. Variations de  $\log \sigma$  en fonction de l'inverse de la température absolue pour  $\text{CaF}_2$  1250°C trempé ou non.

de comparer ces échantillons à leurs homologues non trempés.

Les mesures de conductivité, confirmées et même précisées dans le cas du fluorure "pur" par l'analyse du comportement diélectrique, montrent sans ambiguïté que la trempé a la même influence sur les

propriétés de chacune des compositions étudiées (Figs. 8, 9 et 10, 11, respectivement). Elle modifie l'étendue relative des domaines de conductivité en abaissant la

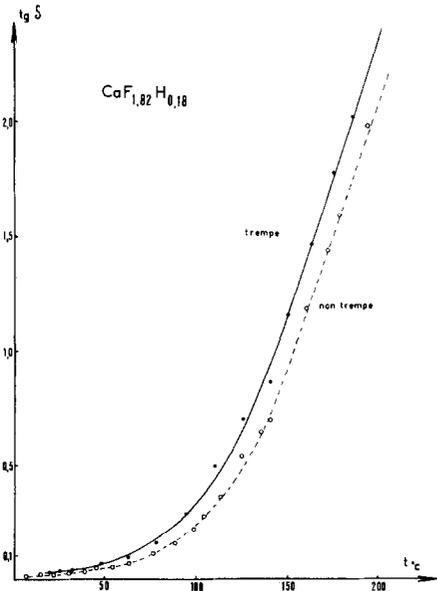


FIG. 9. Variations thermiques de  $\text{tg} \delta$  pour  $\text{CaF}_{1,82}\text{H}_{0,18}$  trempé ou non.

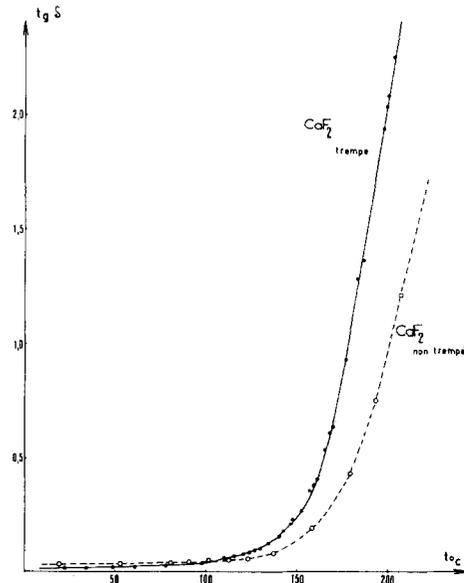


FIG. 11. Variations thermiques de  $\text{tg} \delta$  pour  $\text{CaF}_2$  1250°C trempé et non trempé.

température de transition; les matériaux trempés sont ainsi plus résistants que leurs homologues non trempés à basse température mais deviennent plus conducteurs dès 120°C pour la composition  $\text{CaF}_{1,82}\text{H}_{0,18}$  et 130°C pour  $\text{CaF}_2$ . Dans les domaines de haute température, on note, en plus de l'accroissement de la conductivité, une diminution de l'énergie d'activation qui est faible mais indubitable dans le cas du fluorure: 0,92 eV pour le matériau trempé au lieu de 0,97 eV moins significative mais concordante dans le cas de  $\text{CaF}_{1,82}\text{H}_{0,18}$ : 0,67 au lieu de 0,69 eV.

#### 4. Discussion

La comparaison des résultats expérimentaux montre l'analogie de comportement des trois types de matériaux étudiés: les hydrurofluorures  $\text{CaF}_{2-x}\text{H}_x$ , le fluorure involontairement dopé au sodium utilisé pour leur préparation et les fluorures volontairement alliés  $\text{Ca}_{1-y}\text{Na}_y\text{F}_{2-y}$ . Il y a toujours deux domaines de conductivité et la trempe a la même influence sur leur transition que ce soit dans un hydrurofluorure ou dans  $\text{CaF}_2$  "pur".

Pour interpréter les propriétés des hydrurofluorures, il est donc raisonnable de se référer aux mécanismes de conduction dans les ternaires  $\text{Ca}_{1-y}\text{Na}_y\text{F}_{2-y}$ .

Dans l'hypothèse d'un mécanisme de conduction ionique associé au comportement diélectrique du matériau, la constante diélectrique complexe s'exprime par:

$$\epsilon = \epsilon' + j(\epsilon_d'' + \epsilon_i'')$$

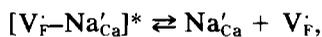
où  $\epsilon'$  représente la permittivité de l'échantillon et où la partie imaginaire est la somme de deux termes:  $\epsilon_d''$  dû à des relaxations dipolaires et  $\epsilon_i''$ , la conductance ionique liée à la migration des porteurs de charge.

Tant que  $\epsilon_i''$  reste faible devant  $\epsilon_d''$ , la valeur de  $\text{tg}\delta = (\epsilon_d'' + \epsilon_i'')/\epsilon'$  reste pratiquement constante et la faible variation thermi-

que de la conductivité caractérise un phénomène de relaxations dipolaires (13, 14). C'est ce que l'on observe dans les domaines de basse température qui ne peuvent donc correspondre qu'à des associations au niveau des impuretés. Dans les ternaires  $\text{Ca}_{1-y}\text{Na}_y\text{F}_{2-y}$ , il est généralement admis que ces associations, mises en évidence à des températures plus élevées, conduisent à la formation de complexes neutres  $[\text{V}_F-\text{Na}'_{\text{Ca}}]^*$  (5-8, 15-17). Ce serait donc l'orientation de ces dipôles dans le champ électrique qui déterminerait le comportement des matériaux à basse température.

Le brusque accroissement de l'angle de pertes diélectriques, qui correspond à une augmentation rapide de la conductivité, traduit le fait que le terme  $\epsilon_i''$  devient grand devant  $\epsilon_d''$ ; cette transition annonce donc le mécanisme de conduction ionique qui s'établit dans le second domaine où  $\log \sigma$  varie linéairement avec l'inverse de la température absolue. La concentration en défauts intrinsèques est encore négligeable (6, 7) et, pour la plupart des auteurs, la conductivité s'explique alors par la dissociation des complexes neutres précédemment définis et par l'activation thermique de la mobilité des lacunes de fluorure ainsi libérées. Dans ce domaine extrinsèque dit "domaine d'association" (5-7, 15), l'énergie d'activation est donc égale à  $E_a/2 + E_m$  où  $E_a$  représente l'énergie de dissociation du complexe  $[\text{V}_F-\text{Na}'_{\text{Ca}}]^*$  et  $E_m$  l'énergie de migration des lacunes anioniques (5).

Suivant l'équilibre de dissociation thermique



$$\text{avec } K_a = \frac{[\text{Na}'_{\text{Ca}}] \cdot [\text{V}_F]}{[\text{V}_F-\text{Na}'_{\text{Ca}}]^*}$$

une augmentation du taux de dopage en sodium provoque un accroissement simultané de la concentration en complexes et de la concentration en lacunes

anioniques libres. En effet, si on appelle  $C_0$  la concentration initiale en complexe, on aura  $|V_{\text{F}}^-| = (K_a C_0)^{1/2}$  tant que la dissociation ne sera pas trop importante, ce qui est le cas dans le domaine de température étudié; en écrivant  $K_a$  sous la forme habituelle:  $B \exp(-E_a/kT)$  où  $B$  est une constante:  $|V_{\text{F}}^-| = (BC_0)^{1/2} \exp(-E_a/2kT)$ .

Si l'on admet que l'apparition de la conductivité ionique est liée à l'existence d'une concentration suffisante en porteurs de charge, cette concentration doit être atteinte à une température d'autant plus basse que le taux de dopage est élevé. Cette conclusion est conforme aux résultats expérimentaux puisque la température de transition diminue quand le taux  $y$  de  $\text{Na}^+$  augmente dans les ternaires  $\text{Ca}_{1-y}\text{Na}_y\text{F}_{2-y}$ .

Logiquement et en accord avec les résultats de Bollmann et collègues (5, 6), l'augmentation de la concentration en porteurs entraîne aussi une augmentation de la conductivité dans le domaine "d'association". Par contre, nos observations diffèrent de celles de cet auteur au sujet de l'énergie d'activation qui n'est pas constante mais diminue nettement en fonction du dopage; cette diminution doit provenir du terme  $E_m$  et il est permis de supposer que le remplacement des cations  $\text{Ca}^{2+}$  par des ions  $\text{Na}^+$ , moins chargés et moins polarisants, facilite la migration des anions  $\text{F}^-$ .

Les hydrurofluorures étudiés contiennent aussi du sodium et leur formule exacte est  $\text{Ca}_{1-y}\text{Na}_y(\text{F}_{2-x}\text{H}_x)_{1-y/2}$  puisqu'ils sont préparés à partir d'un fluorure impur. Les domaines de basse température observés dans les variations de leurs propriétés électriques s'expliquent donc par la présence de complexes analogues à ceux des fluorures dopés:  $[\text{V}_{(\text{F},\text{H})}^- - \text{Na}'_{\text{Ca}}]^*$ .

La teneur ( $y$ ) en impureté diminue dans ces matériaux en fonction de leur teneur

( $x$ ) en hydrure;  $\text{CaF}_2$  est de plus en plus dilué dans  $\text{CaH}_2$  et une partie de son sodium doit s'éliminer pendant la synthèse. En effet, des essais de dopage d'hydrurofluorures à partir de  $\text{NaF}$  (environ 1 mole%), effectués dans les mêmes conditions que les synthèses des hydrurofluorures, nous ont montré qu'une partie du sodium se sublime sous forme de  $\text{NaH}$  qui va attaquer la paroi en silice de l'ampoule réactionnelle.

Puisque la concentration en complexes  $[\text{V}_{(\text{F},\text{H})}^- - \text{Na}'_{\text{Ca}}]^*$  est déterminée par la teneur  $y$  en impuretés, il est normal que les phénomènes de relaxations dipolaires s'atténuent et que le premier domaine de conductivité disparaisse avec l'accroissement de  $x$ .

Si la constante de dissociation des complexes n'augmente pas en fonction de  $x$ , la concentration en porteurs  $\text{V}_{(\text{F},\text{H})}^-$  doit diminuer corrélativement. Cette diminution est susceptible de retarder l'apparition du premier mécanisme de conduction, en fonction de la température, mais la mobilité des défauts doit croître fortement en fonction de la substitution des ions fluorures par des ions hydrures plus polarisables. C'est l'hypothèse qui nous a conduits à entreprendre cette étude et elle est vérifiée dans le domaine d'association, par:

—le net accroissement de la conductivité, à température équivalente, en fonction de  $x$  et malgré la diminution corrélatrice de  $y$ ,

—la diminution parallèle de l'énergie d'activation.

Dans les produits les plus riches en hydrogène, où la concentration en complexes est faible, il n'est pas impossible que la conductivité soit finalement de type extrinsèque; la plus faible des énergies d'activation mesurée, de 0,47 eV, équivaldrait alors à l'énergie  $E_m$  de migration des défauts ou en serait très proche.

L'influence analogue de la trempe sur les propriétés de l'hydrurofluorure  $\text{CaF}_{1,82}\text{H}_{0,18}$  et du fluorure  $\text{CaF}_2$  "pur" confirme le rôle des complexes  $[\text{V}_{(\text{F},\text{H})}^{\cdot-}\text{Na}'_{\text{Ca}}]^*$ . Dans les échantillons trempés, les associations sont partiellement détruites et il y a probablement un taux supplémentaire de défauts intrinsèques résultant du chauffage préalable à haute température; il est donc normal que les phénomènes de relaxations dipolaires soient atténués au profit de la conduction.

Nos résultats infirment d'ailleurs l'hypothèse formulée par Süptitz et Teltow (18) au sujet de l'influence de la trempe des halogénures ioniques cubiques; les domaines de basse température ne peuvent pas correspondre à la migration de lacunes puisque les températures de transition sont abaissées par la trempe.

## 5. Conclusion

En conclusion, l'introduction d'ions  $\text{H}^-$  dans la fluorine se traduit par un net accroissement de la conductivité. Le gain résultant de la substitution d'environ moitié des  $\text{F}^-$  reste tout de même faible; le même est obtenu par dopage de  $\text{CaF}_2$  avec 0,8 mole% de  $\text{NaF}$ . Les hydrurofluorures sont donc des électrolytes solides à moyenne conductivité et leurs performances ne compenseront probablement pas les difficultés de mise en oeuvre dues à leur stabilité chimique relativement faible.

Cependant, ces composés posent encore une question qui mérite d'être résolue, au sujet de la nature de l'espèce anionique ( $\text{F}^-$ ,  $\text{H}^-$  ou les deux) qui assure le transport de charge et de matière associé à la migration des lacunes. Les variations de  $\Delta E$  en fonction de la teneur en hydrure pourraient suggérer l'existence de deux domaines avec des porteurs différents suivant le taux de substitution mais une solution définitive réside dans l'évaluation du nombre de

transport de l'hydrogène. La compacité relativement faible des pastilles formées à froid ne permet pas d'utiliser la méthode classique de mesure de différence de potentiel entre deux pressions différentes d'hydrogène. Nous nous sommes donc tournés vers la résonance magnétique nucléaire du fluor et du proton, et une étude vient d'être entreprise avec cette technique au Laboratoire de Chimie du Solide du CNRS à l'Université de Bordeaux.

## Remerciements

Nous remercions le Professeur A. Hadni (Laboratoire de l'Infrarouge Lointain, Université de Nancy I) qui nous a permis de disposer du pont Général-Radio pour les premières mesures de conductivité et M. J. Portier (Laboratoire de Chimie du Solide du CNRS, Université de Bordeaux) pour l'intérêt qu'il a porté à cette étude.

## Bibliographie

1. J. F. BRICE, A. COURTOIS, ET J. AUBRY, *J. Solid State Chem.* **24**, 381 (1978).
2. J. F. BRICE, M. PERRIN, ET R. LEVEQUE, *J. Solid State Chem.* **30**, 183 (1979).
3. D. VERGNAT-GRANDJEAN, P. VERGNAT, J. F. BRICE, ET R. LEVEQUE, à paraître.
4. J. M. RÉAU, J. PORTIER, A. LEVASSEUR, G. VILLENEUVE, ET M. POUCHARD, *Mater. Res. Bull.* **13**, 1415 (1978).
5. W. BOLLMANN, P. GOHRLICH, W. HAUKE, ET H. MOTHES, *Phys. Status Solidi A* **2**, 157 (1970).
6. W. BOLLMANN ET H. HENNIGER, *Phys. Status Solidi A* **11**, 367 (1972).
7. R. W. URE, *J. Chem. Phys.* **26**, n° 6, 1363 (1957).
8. P. W. M. JACOBS ET S. H. ONG, *J. Phys. (Paris) Colloq. C7 Suppl. 12* **37**, 331 (1976).
9. C. BERTHIER, Laboratoire de Spectrométrie Physique, Saint Martin d'Hères, communication privée.
10. J. M. RÉAU, J. CLAVERIE, G. CAMPET, C. DEPORTES, D. RAVAINÉ, J. L. SOUQUET, ET A. HAMMOU, *C.R. Acad. Sci. Paris Sér. C* **280**, 325 (1975).
11. A. K. JONSCHER, *J. Mater. Sci.* **13**, 553 (1978).
12. A. K. JONSCHER ET J. M. RÉAU, *J. Mater. Sci.* **13**, 563 (1978).

13. G. CAMPET, Thèse de Doctorat ès Sciences, Bordeaux I, n° d'ordre 389 (1975).
14. J. CLAVERIE, G. CAMPET, M. PERIGORD, J. PORTIER, ET J. RAVEZ, *Mater. Res. Bull.* **9**, 585 (1974).
15. A. HAMMOU, *Actual. Chim.*, n° 8, 7 (1978).
16. H. B. JOHNSON, N. J. TOLAR, G. R. MILLER, ET I. B. CUTLER, *J. Amer. Ceram. Soc.* **49**, 458 (1966); *J. Phys. Chem. Solids* **30**, 31 (1969).
17. W. J. SCOULER ET A. SAMKULA, *Phys. Rev.* **120**, 1154 (1960).
18. P. SÜPTITZ ET J. TELTOW, *Phys. Status Solidi* **23**, 9 (1967).