

Mise en évidence et étude des propriétés de transport de nouvelles solutions solides oxyfluorées appartenant au système ternaire $\text{BiF}_3\text{-BiOF-}\text{ThO}_2$

P. LABORDE ET J. M. REAU

Laboratoire de Chimie du Solide du CNRS, Université de Bordeaux I, 351 cours de la Libération, Talence Cedex 33405, France

Received February 6, 1987

The influence of different optimization criteria for fast ionic conductivity of fluorite-type oxyfluorides has been investigated within a new solid solution $\text{Bi}_{1-x}\text{Th}_x\text{O}_{0.5+1.5x}\text{F}_{2-2x}$ ($0 \leq x \leq 0.33$). The influence of local ordering is clearly shown when cations have similar polarizabilities. These optimization factors are also discussed for a novel solid solution with tysonite-type structure $\text{Bi}_{1-y}\text{Th}_y\text{O}_{2y}\text{F}_{3-3y}$ ($0.05 \leq y \leq 0.13$). An anionic distribution hypothesis is proposed in agreement with the thermal variation of transport properties: the oxygen ions and vacancies introduced when y increases are located in the B anionic sublattice of the ThOF_2 -type structure. The performance of $\text{Bi}_{0.95}\text{Th}_{0.05}\text{O}_{0.10}\text{F}_{2.85}$ is close to that of the best fluorine fast ionic conductors previously studied with tysonite-type structure. © 1988

Academic Press, Inc.

Introduction

Les fluorures LnF_3 ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}$) de structure type tysonite sont de bons conducteurs anioniques et leurs performances peuvent encore être améliorées par création de lacunes au sein de solutions solides déficitaires en anions formulées $\text{Ln}_{1-y}\text{B}_y\text{F}_{3-y}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}$; $\text{B} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) (1-3). Du fait de la polarisabilité élevée de l'ion Bi^{3+} (3 \AA^3) (4), les matériaux fluorés comportant les meilleurs performances électriques ont été isolés au sein de solutions solides lacunaires à base de BiF_3 : $\text{Bi}_{1-y}\text{K}_y\text{F}_{3-2y}$ ($0,02 \leq y \leq 0,12$) (5), $\text{Bi}_{1-y}\text{Ba}_y\text{F}_{3-y}$ ($0,05 \leq y \leq 0,17$) (6), $\text{Bi}_{1-y}\text{Pb}_y\text{F}_{3-y}$ ($0,075 \leq y \leq 0,175$) (6).

A la différence des fluorures, les oxyfluorures de structure dérivée du type tysonite n'ont fait l'objet que de rares investi-

gations (7, 8). Cette classe de matériaux possède pourtant l'avantage d'associer une conductivité de l'ion F^- convenable à une stabilité thermique plus élevée. Ainsi le remplacement progressif du fluor par l'oxygène dans CeF_3 entraîne-t-il une amélioration des performances électriques avec y croissant au sein de la solutions solide $\text{Ce}_{1-y}\text{Bi}_y\text{O}_y\text{F}_{3-2y}$ (8).

Compte tenu de la polarisabilité élevée de l'ion Th^{4+} ($2,7 \text{ \AA}^3$) (4), nous avons entrepris la recherche d'oxyfluorures lacunaires à base de BiF_3 au sein du système $\text{BiF}_3\text{-}\text{ThO}_2$. Ces matériaux étaient susceptibles de présenter une structure tysonite et de bonnes performances électriques. L'existence d'une telle phase avait été suggérée lors de l'étude radiocristallographique du système $(\text{ThOF}_2)_{1-y}(\text{BiF}_3)_y$ (9), qui avait en effet permis de mettre en évidence la prés-

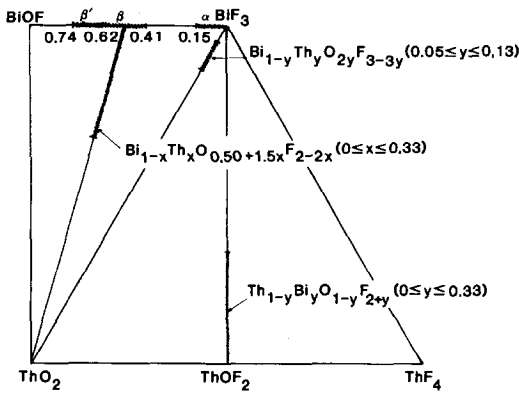


FIG. 1. Phases oxyfluorées étudiées dans le système ThO₂-ThF₄-BiF₃-BiOF.

ence pour $y \geq 0,33$ d'un mélange triphasé constitué de ThF₄, de Th₄Bi₂O₄F₁₄ qui borde la solution solide Th_{1-y}Bi_yO_{1-y}F_{2+y} ($y = 0,33$) et d'une phase inconnue de type tysonite (fig. 1).

Le système BiF₃-BiOF comporte un grand nombre de phases de formulation BiO_zF_{3-2z} de structure dérivée du type fluorine ou tysonite (10): α (tysonite) pour $0 < z$

$\leq 0,15$, β (fluorine) pour $0,41 \leq z \leq 0,62$, β' orthorhombique dérivée de β pour $0,62 \leq z \leq 0,74$. Prenant en compte ces résultats, nous avons étudié l'influence de la substitution de l'oxygène au fluor sur les propriétés électriques de BiO_zF_{3-2z} au sein du domaine BiO_zF_{3-2z}-ThO₂ (fig. 1). Dans un premier temps nous nous limiterons ici au pseudo-binaire BiO_{0,5}F₂-ThO₂ ($z = 0,50$).

La solution solide Bi_{1-y}Th_yO_{2y}F_{3-3y} (0,05 ≤ y ≤ 0,13)

Analyse radiocristallographique

L'analyse radiocristallographique des phases du système BiF₃-ThO₂ obtenues par trempe à partir de 700°C révèle l'existence d'une solution solide de symétrie hexagonale et de formulation Bi_{1-y}Th_yO_{2y}F_{3-3y} ($0,05 \leq y \leq 0,13$). Sa structure est de type tysonite (fig. 1) (tableau I).

Les paramètres a_H et c_H de la maille élémentaire ne varient que très peu avec la composition. La substitution formelle: $Bi^{3+} + 3F^- = Th^{4+} + 2O^{2-} + \square$ n'entraîne qu'une légère diminution de c_H liée au remplacement de Bi^{3+} par Th^{4+} de taille légèrement plus faible (fig. 2).

Les limites du domaine de la solution solide Bi_{1-y}Th_yO_{2y}F_{3-3y} ($0,05 \leq y \leq 0,13$) sont voisines de celles relatives aux solutions

TABLEAU I
INDEXATION DU
DIFFRACTOGRAMME X RELATIF À LA
COMPOSITION $y = 0,10$ DE LA
SOLUTION SOLIDE Bi_{1-y}Th_yO_{2y}F_{3-3y}
($a_H = 7,162 \text{ \AA}$, $c_H = 7,312 \text{ \AA}$)

$h k l$	$d_{\text{calc.}} (\text{\AA})$	$d_{\text{obs.}} (\text{\AA})$	I/I_0
0 0 2	3,66	3,67	40
1 1 0	3,58	3,59	35
1 1 1	3,216	3,225	100
1 1 2	2,559	2,562	15
3 0 0	2,067	2,067	75
1 1 3	2,016	2,016	70
0 0 4	1,830	1,829	10
3 0 2	1,800	1,800	40
2 2 1	1,739	1,739	20
1 1 4	1,629	1,629	10
2 2 2	1,608	1,607	5
3 0 4	1,370	1,368	10
1 1 5	1,355	1,353	15

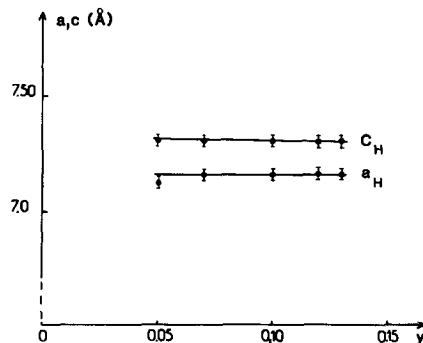


FIG. 2. Variation en fonction de la composition des paramètres a_H et c_H de la maille élémentaire de Bi_{1-y}Th_yO_{2y}F_{3-3y} ($0,05 \leq y \leq 0,13$).

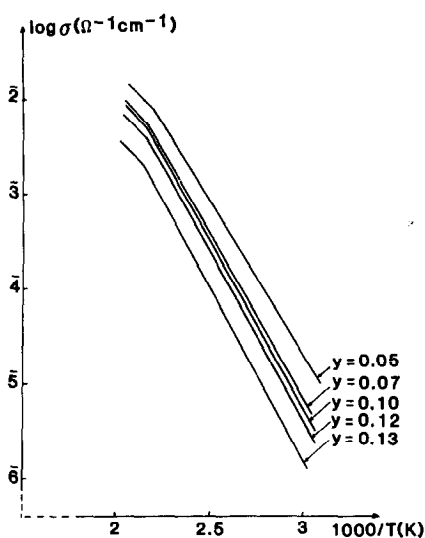


FIG. 3. Variation du logarithme de la conductivité en fonction de l'inverse de la température absolue pour diverses compositions de la solution solide $\text{Bi}_{1-y}\text{Th}_y\text{O}_{2y}\text{F}_{3-3y}$ ($0,05 \leq y \leq 0,13$).

solides $\text{Bi}_{1-y}\text{K}_y\text{F}_{3-2y}$ ($0,02 \leq y \leq 0,12$), $\text{Bi}_{1-y}\text{Ba}_y\text{F}_{3-y}$ ($0,05 \leq y \leq 0,17$), et $\text{Bi}_{1-y}\text{Pb}_y\text{F}_{3-y}$ ($0,075 \leq y \leq 0,175$). On peut noter que BiF_3 possède la structure tysonite lorsqu'il est stabilisé par un cation de grande taille.

Etude des propriétés électriques

La figure 3 donne la variation du logarithme de la conductivité en fonction de l'inverse de la température absolue pour di-

TABLEAU II

VARIATION DES ÉNERGIES D'ACTIVATION RELATIVES AUX DOMAINES DE BASSE TEMPÉRATURE (ΔE_1) ET DE HAUTE TEMPÉRATURE (ΔE_2) ET DE LA TEMPÉRATURE DE CHANGEMENT DE PENTE t_p AVEC y

y	ΔE_1 (eV)	ΔE_2 (eV)	$\Delta E_1 - \Delta E_2$ (eV)	t_p (°C)
0,05	0,64	0,39	0,25	181
0,07	0,68	0,42	0,26	188
0,10	0,71	0,43	0,28	190
0,12	0,71	0,41	0,30	192
0,13	0,72	0,42	0,30	194

verses compositions de la solution solide $\text{Bi}_{1-y}\text{Th}_y\text{O}_{2y}\text{F}_{3-3y}$ ($0,05 \leq y \leq 0,13$).

Dans le domaine de température considéré les compositions $\text{Bi}_{1-y}\text{Th}_y\text{O}_{2y}\text{F}_{3-3y}$ présentent deux pentes successives à température croissante, chacune traduisant un comportement de type Arrhénius.

Comme le montre le tableau II, les énergies d'activation relatives au domaine de haute température (ΔE_2) sont inférieures à celles correspondant au domaine de basse température (ΔE_1). Ce comportement est analogue à celui observé pour les solutions solides fluorées telles que $\text{Ln}_{1-y}\text{B}_y\text{F}_{3-y}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}; \text{B} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) (1, 3) et $\text{Bi}_{1-y}\text{B}'_y\text{F}_{3-2y}$ ($\text{B}' = \text{Ba}, \text{Pb}$) (6) ou oxyfluorées telles que $\text{Ce}_{1-y}\text{Bi}_y\text{O}_y\text{F}_{3-2y}$ (8). Par analogie la température du changement de pente qui augmente légèrement avec y (tableau II) peut donc être interprétée comme celle au-dessus de laquelle existe un échange entre sous-réseaux anioniques.

La figure 4 donne quelques isothermes de

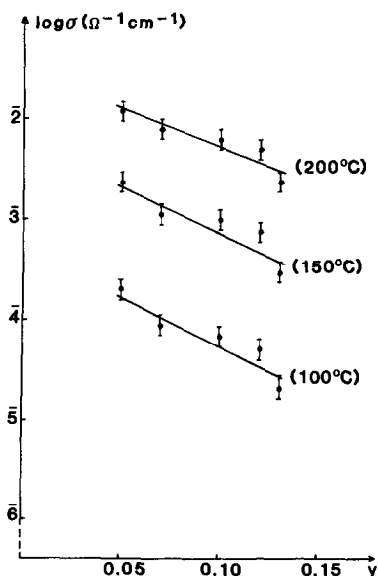


FIG. 4. Isothermes de conductivité relatifs aux domaines de basse température (100 et 150°C) et de haute température (200°C) pour $\text{Bi}_{1-y}\text{Th}_y\text{O}_{2y}\text{F}_{3-3y}$ ($0,05 \leq y \leq 0,13$).

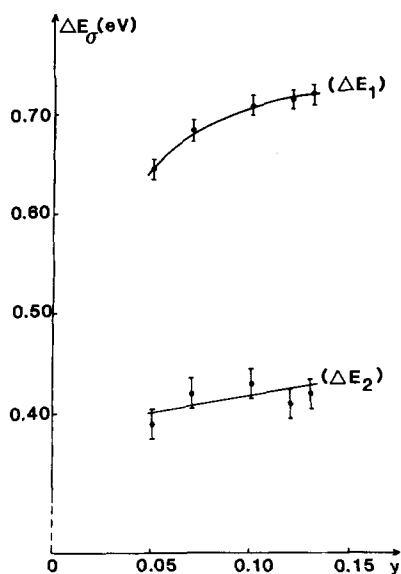


FIG. 5. Variation avec y des énergies d'activation de basse (ΔE_1) et de haute (ΔE_2) température pour $\text{Bi}_{1-y}\text{Th}_y\text{O}_2\text{F}_{3-3y}$.

conductivité relatifs au domaine de basse température (100 et 150°C) ainsi qu'au domaine de haute température (200°C). La variation avec y des énergies d'activation de basse et de haute température est donnée à la figure 5.

Quel que soit le domaine de température considéré, $\log \sigma$ diminue régulièrement lorsque y croît. Les énergies d'activation ΔE_1 et ΔE_2 augmentent progressivement avec y . La variation de ΔE_1 avec y est supérieure à celle de ΔE_2 et il en résulte une augmentation de la différence ($\Delta E_1 - \Delta E_2$). Le remplacement du bismuth par le thorium au sein de la solution solide $\text{Bi}_{1-y}\text{Th}_y\text{O}_2\text{F}_{3-3y}$ ($0,05 \leq y \leq 0,13$) entraîne donc un affaiblissement des performances électriques et une température d'échange entre sous-réseaux anioniques plus élevée.

Remarque

Lors de l'étude des propriétés électriques de la solution solide oxyfluorée $\text{Pb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_x\text{F}_{2-x}$ la mobilité des anions oxygène a été

considérée comme négligeable dans le domaine de température étudié ($t < 250^\circ\text{C}$) devant celle des ions F^- (11). Nous avons supposé qu'il en était de même pour $\text{Bi}_{1-y}\text{Th}_y\text{O}_2\text{F}_{3-3y}$, les mesures électriques ayant été effectuées dans le même domaine de température ($20^\circ\text{C} < t < 250^\circ\text{C}$).

Corrélations entre propriétés électriques et structurales

Le mécanisme de substitution formel au sein de la solution solide $\text{Bi}_{1-y}\text{Th}_y\text{O}_2\text{F}_{3-3y}$ ($0,05 \leq y \leq 0,13$) est le suivant:



Lorsque y croît le nombre de lacunes augmente mais le nombre de cations de polarisabilité élevée diminue légèrement. En ne considérant que ces deux critères d'optimisation, ici en opposition, le second semble l'emporter sur le premier puisqu'un affaiblissement des propriétés électriques est observé. Toutefois les lacunes peuvent être bloquées et ne pas participer aux mécanismes de conduction. De plus il semble raisonnable de penser que la substitution de l'oxygène au fluor influence également les propriétés électriques.

Dans le réseau de LaF_3 (symétrie trigonale et groupe d'espace $P\bar{3}c_1$), les anions se répartissent sur trois sous-réseaux anioniques indépendants appelés respectivement F_1 , F_2 , F_3 et contenant les atomes de fluor dans les proportions 12 : 4 : 2 (6, 12-15).

L'étude comparée des propriétés structurales de fluorures et d'oxyfluorures de structure tysonite a permis de montrer que l'introduction d'oxygène dans le fluorure entraîne le passage d'une symétrie trigonale ($P\bar{3}c_1$) à une symétrie hexagonale (P_6^3/mcm) et la transformation des trois sous-réseaux anioniques [$F_1(12g)$, $F_2(4d)$, et $F_3(2a)$] en deux sous-réseaux seulement: A (site $12k$) et B (sites $(4c)$ et $(2a)$) (8). Les projections des structures de LaF_3 et de

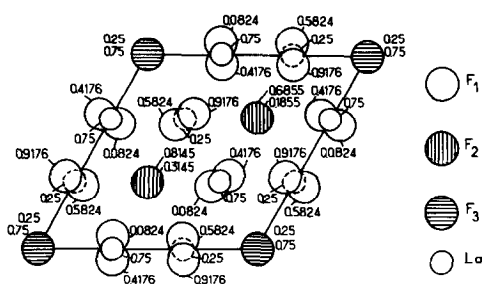


FIG. 6. Projection de la structure de LaF_3 sur le plan xOy .

ThOF_2 sur le plan xOy illustrent ce résultat (figs. 6 et 7).

L'étude des propriétés structurales et électriques de la solution solide $\text{Th}_{1-y}\text{Bi}_y\text{O}_{1-y}\text{F}_{2+y}$ ($0 \leq y \leq 0,33$) a permis d'établir les résultats suivants (9):

- Le passage de $\text{Th}_6\text{O}_6\text{F}_{12}$ ($y = 0$) à $\text{Th}_4\text{Bi}_2\text{O}_4\text{F}_{14}$ ($y = 0,33$) correspond au remplacement progressif de l'oxygène par le fluor dans les sites (2a), les sites (12k) et (4c) restant occupés respectivement par des atomes de fluor et d'oxygène.

- un échange entre les sous-réseaux A et B ne devient possible que lorsque tous les sites (2a) sont occupés par des fluor ($y = 0,33$).

Il apparaît ainsi que les oxygènes ne peuvent être présents que dans l'un des deux sous-réseaux A et B, sinon ils risquent de bloquer les mécanismes de conduction.

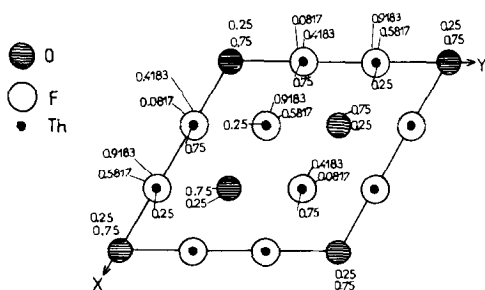


FIG. 7. Projection de la structure de ThOF_2 sur le plan xOy .

TABLEAU III
ENERGIES D'ACTIVATION DANS LE DOMAINE DE BASSE TEMPÉRATURE (ΔE_1) RELATIVES À DIVERSES COMPOSITIONS DES SOLUTIONS SOLIDES FLUORÉES $\text{Bi}_{1-y}\text{B}'_y\text{F}_{3-y}$ ($\text{B}' = \text{Ba}, \text{Pb}$) ET DE LA SOLUTION SOLIDE OXYFLUORÉE $\text{Bi}_{1-y}\text{Th}_y\text{O}_2\text{F}_{3-3y}$

	ΔE_1 (eV)	Ref.
$\text{Bi}_{0,90}\text{Ba}_{0,10}\text{F}_{2,90}$	0,58	(6)
$\text{Bi}_{0,85}\text{Ba}_{0,15}\text{F}_{2,85}$	0,56	(6)
$\text{Bi}_{0,925}\text{Pb}_{0,075}\text{F}_{2,925}$	0,57	(6)
$\text{Bi}_{0,85}\text{Pb}_{0,15}\text{F}_{2,85}$	0,52	(6)
$\text{Bi}_{0,825}\text{Pb}_{0,175}\text{F}_{2,825}$	0,51	(6)
$\text{Bi}_{0,95}\text{Th}_{0,05}\text{O}_{0,10}\text{F}_{2,85}$	0,64	
$\text{Bi}_{0,87}\text{Th}_{0,13}\text{O}_{0,26}\text{F}_{2,61}$	0,72	

Cette étude a permis de préciser également qu'à basse température seuls les ions fluor du sous-réseau A de l'oxyfluorure (et par extrapolation les ions fluor du sous-réseau F_1 dans les fluorures) interviennent dans les mécanismes de conduction.

Il a été établi d'autre part à partir de considérations géométriques que dans LaF_3 les ions fluor du sous-réseau F_2 gênent les mouvements en "dents de scie" des ions fluor F_1 dans leur propre sous-réseau (6). L'extrapolation de ce résultat aux oxyfluorures nous amène à penser que, compte tenu de leur charge, les ions oxygène placés dans le sous-réseau B, même s'ils s'éloignent légèrement des ions fluor du sous-réseau A, entraîneront une barrière d'énergie plus élevée pour les ions fluor mobiles du sous-réseau A.

Nous avons rassemblé au tableau III les valeurs de l'énergie d'activation dans le domaine de basse température (ΔE_1) pour diverses compositions des solutions solides fluorées $\text{Bi}_{1-y}\text{B}'_y\text{F}_{3-y}$ ($\text{B}' = \text{Ba}, \text{Pb}$) et de la solution solide oxyfluorée $\text{Bi}_{1-y}\text{Th}_y\text{O}_2\text{F}_{3-3y}$. ΔE_1 est pratiquement indépendant de y dans $\text{Bi}_{1-y}\text{B}'_y\text{F}_{3-y}$, en revanche ΔE_1 augmente régulièrement avec y dans $\text{Bi}_{1-y}\text{Th}_y\text{O}_2\text{F}_{3-3y}$ (fig. 5).

TABLEAU IV
COMPARAISON DES PROPRIÉTÉS ÉLECTRIQUES DE
L'OXYFLUORURE $\text{Bi}_{0,95}\text{Th}_{0,05}\text{O}_{0,10}\text{F}_{2,85}$ À CELLES DE
FLUORURES DE MÊME STRUCTURE À BASE DE LaF_3 ,
 CeF_3 , ET BiF_3

	$\sigma_{140^\circ\text{C}}$ ($\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$)	ΔE (eV)	Ref.
$\text{La}_{0,93}\text{Ba}_{0,07}\text{F}_{2,93}$	3×10^{-3}	0,38	(1)
$\text{Ce}_{0,95}\text{Ca}_{0,05}\text{F}_{2,95}$	6×10^{-3}	0,37	(2)
$\text{Bi}_{0,85}\text{Ba}_{0,15}\text{F}_{2,85}$	7×10^{-3}	0,56	(6)
$\text{Bi}_{0,85}\text{Pb}_{0,15}\text{F}_{2,85}$	8×10^{-3}	0,52	(6)
$\text{Bi}_{0,94}\text{K}_{0,06}\text{F}_{2,88}$	2×10^{-2}	0,28	(5)
$\text{Bi}_{0,95}\text{Th}_{0,05}\text{O}_{0,10}\text{F}_{2,85}$	2×10^{-3}	0,64	

Toutes ces considérations nous conduisent, en accord avec la variation des propriétés électriques, à placer dans $\text{Bi}_{1-y}\text{Th}_y\text{O}_{2y}\text{F}_{3-3y}$ les ions oxygène au sein du sous-réseau B.

Le mécanisme de substitution proposé donne naissance également à des lacunes, soit dans l'un des deux sous-réseaux A ou B soit dans les deux. Il a été proposé dans le cas des solutions solides fluorées de type tysonite déficitaires en anions, sur la base de considérations structurales et énergétiques, que le sous-réseau lacunaire serait le sous-réseau F_2 (6, 16). L'extrapolation de ce résultat à la solution solide oxyfluorée $\text{Bi}_{1-y}\text{Th}_y\text{O}_{2y}\text{F}_{3-3y}$ conduirait alors à la formation de lacunes avec y croissant dans le sous-réseau B. Dans une telle éventualité les lacunes libérées resteraient bloquées au sein de ce sous-réseau et ne participeraient pas aux mécanismes de conduction à basse température.

Dans ces conditions la formule développée de la composition limite ($y = 0,13$) de la solution solide $\text{Bi}_{1-y}\text{Th}_y\text{O}_{2y}\text{F}_{3-3y}$ pourrait s'écrire:



Vu la faible proportion d'oxygène, même pour $y = 0,13$, cette hypothèse de répartition serait en accord avec la variation des propriétés électriques avec la température:

quel que soit y, un échange entre sous-réseaux anioniques est mis en évidence pour $175^\circ\text{C} < t < 190^\circ\text{C}$.

Une étude par simulation de la stabilité de la composition " $\text{Bi}_5\text{ThO}_2\text{F}_{15}$ " (soit $y = 0,167$) qui est proche de la limite $y = 0,13$ de la solution solide $\text{Bi}_{1-y}\text{Th}_y\text{O}_{2y}\text{F}_{3-3y}$ pourrait permettre de confirmer la présence des atomes d'oxygène et des lacunes dans le sous-réseau B.

Les propriétés électriques de l'oxyfluorure $\text{Bi}_{0,95}\text{Th}_{0,05}\text{O}_{0,10}\text{F}_{2,85}$ sont comparées au tableau IV à celles de fluorures de même structure à base de LaF_3 , CeF_3 , et BiF_3 : $\text{Bi}_{0,95}\text{Th}_{0,05}\text{O}_{0,10}\text{F}_{2,85}$ se place parmi les meilleurs conducteurs connus de l'ion F^- à structure tysonite ou dérivée.

La solution solide $\text{Bi}_{1-x}\text{Th}_x\text{O}_{0,5+1,5x}\text{F}_{2-2x}$ ($0 \leq x \leq 0,33$)

Analyse radiocristallographique

L'analyse radiocristallographique des phases du pseudobinaire $\text{BiO}_{0,5}\text{F}_2\text{-ThO}_2$ obtenues par trempé à partir de 900°C révèle l'existence d'un domaine de solution solide de formulation $\text{Bi}_{1-x}\text{Th}_x\text{O}_{0,5+1,5x}\text{F}_{2-2x}$ ($0 \leq x \leq 0,33$), dont la structure dérive du type fluorine (Fig. 1).

Le mécanisme de substitution formel au sein de cette solution solide est le suivant:



Le remplacement de deux atomes de bismuth par deux atomes de thorium serait lié à la substitution de trois atomes d'oxygène à quatre atomes de fluor de manière à assurer la neutralité électrique, elle entraînerait donc la libération d'une lacune anionique. Ce mécanisme de substitution ne donne naissance qu'à une faible contraction de la maille élémentaire, liée à la substitution de Bi^{3+} par Th^{4+} de taille légèrement plus faible (fig. 8).

Etude des propriétés électriques

La figure 9 représente la variation du lo-

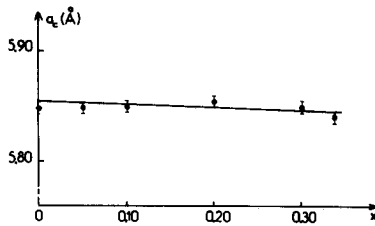


FIG. 8. Variation du paramètre de maille élémentaire a_c en fonction de la composition x au sein de la solution solide $\text{Bi}_{1-x}\text{Th}_x\text{O}_{0,5+1,5x}\text{F}_{2-2x}$ ($0 \leq x \leq 0,33$).

garithme de la conductivité en fonction de l'inverse de la température pour quelques compositions de la solution solide $\text{Bi}_{1-x}\text{Th}_x\text{O}_{0,5+1,5x}\text{F}_{2-2x}$ ($0 \leq x \leq 0,33$). Dans le domaine de température considéré, la conductivité suit une loi d'Arrhénius: $\sigma = \sigma_0 \exp(-\Delta E_\sigma/kT)$, où ΔE_σ représente l'énergie d'activation relative aux mouvements diffusifs des porteurs.

Les variations de la conductivité à $t = 60$ et 150°C et de l'énergie d'activation ΔE_σ

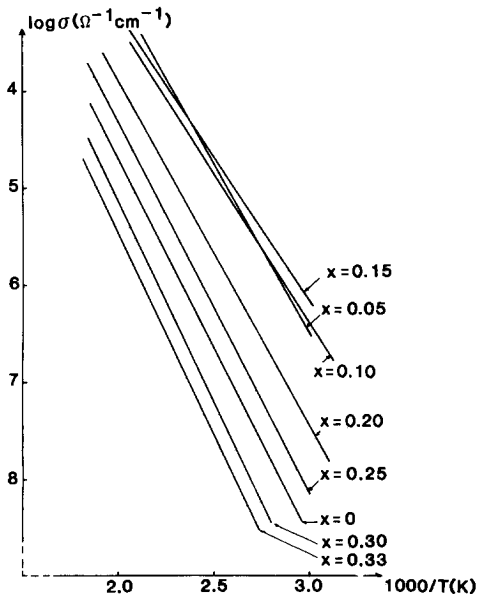


FIG. 9. Variation du logarithme de la conductivité en fonction de l'inverse de la température pour diverses compositions de la solution solide $\text{Bi}_{1-x}\text{Th}_x\text{O}_{0,5+1,5x}\text{F}_{2-2x}$ ($0 \leq x \leq 0,33$).

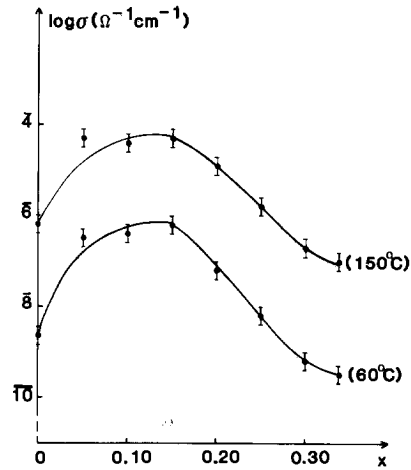


FIG. 10. Variation avec x de la conductivité à $t = 60$ et 150°C au sein de la solution solide $\text{Bi}_{1-x}\text{Th}_x\text{O}_{0,5+1,5x}\text{F}_{2-2x}$ ($0 \leq x \leq 0,33$).

avec la composition sont données dans les figures 10 et 11.

Lorsque x croît au sein de la solution solide $\text{Bi}_{1-x}\text{Th}_x\text{O}_{0,5+1,5x}\text{F}_{2-2x}$ dans le domaine de composition $0 < x \leq 0,15$, on observe une diminution rapide de l'énergie d'activation et une augmentation sensible de la conductivité. En revanche pour $x \geq 0,15$, l'énergie d'activation augmente et la conductivité diminue. Il existe donc un maximum de conductivité lié à un minimum

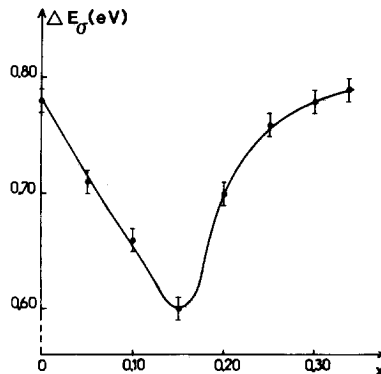


FIG. 11. Variation de l'énergie d'activation avec x pour la solution solide $\text{Bi}_{1-x}\text{Th}_x\text{O}_{0,5+1,5x}\text{F}_{2-2x}$ ($0 \leq x \leq 0,33$).

d'énergie d'activation pour $x \approx 0,15$, soit pour $x \approx x_{L/2}$, x_L représentant la limite extrême de la solution solide.

Corrélations entre propriétés électriques et structurales

Lorsque x augmente au sein de la solution solide $\text{Bi}_{1-x}\text{Th}_x\text{O}_{0,5+1,5x}\text{F}_{2-2x}$ ($0 \leq x \leq 0,33$), le remplacement d'un atome de bismuth par un atome de thorium de polarisabilité légèrement plus faible ($\alpha_{\text{Bi}^{3+}} = 3 \text{ \AA}^3$, $\alpha_{\text{Th}^{4+}} = 2,7 \text{ \AA}^3$ (4)) devrait entraîner un affaiblissement des propriétés électriques, ce qui n'est observé que pour $x \geq 0,15$. Le critère "polarisabilité cationique" semble donc n'avoir qu'une influence mineure sur la variation des propriétés électriques lorsque les cations mis en jeu sont de polarisabilité voisine.

La variation des propriétés électriques avec la composition de $\text{Bi}_{1-x}\text{Th}_x\text{O}_{0,5+1,5x}\text{F}_{2-2x}$ est analogue à celle des solutions solides $\text{Pb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{F}_{2+x}$ ($0 \leq x \leq 0,50$) et $\text{Pb}_{1-x}\text{Th}_x\text{F}_{2+2x}$ ($0 \leq x \leq 0,25$) qui comportent chacune un maximum de conductivité associé à un minimum d'énergie d'activation pour $x \approx x_{L/2}$, x_L étant la limite extrême de la solution solide; l'étude de ces solutions solides par diffraction de neutrons a montré qu'un maximum de désordre apparaît pour les compositions relatives à $x \approx x_{L/2}$ (17, 18).

Les deux compositions limites de la solution solide $\text{Bi}_{1-x}\text{Th}_x\text{O}_{0,5+1,5x}\text{F}_{2-2x}$ ($0 \leq x \leq 0,33$) répondent respectivement aux formules $\text{BiO}_{0,50}\text{F}_2$ et $\text{Bi}_{0,66}\text{Th}_{0,33}\text{OF}_{1,33}$, le passage de la première composition à la seconde correspondant à une diminution du nombre total d'anions X ($X = \text{O}, \text{F}$): on passe de $X_{2,50}$ à $X_{2,33}$. Elles sont caractérisées par des valeurs particulières du rapport oxygène/fluor égales respectivement à 1/4 et 3/4. De plus $\text{Bi}_{0,66}\text{Th}_{0,33}\text{OF}_{1,33}$ comporte un rapport bismuth/thorium égal à 2. Bien que ces matériaux soient désordonnés à grande distance, on peut supposer l'existence d'un ordre à courte distance relativement élevé. Une étude par diffraction de

neutrons permettra de le confirmer. Un tel résultat a déjà été mis en évidence pour la limite $\text{Pb}_{0,50}\text{Bi}_{0,50}\text{F}_{2,50}$ de $\text{Pb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{F}_{2+x}$ (17).

Le modèle de substitution formel pour $\text{Bi}_{1-x}\text{Th}_x\text{O}_{0,5+1,5x}\text{F}_{2-2x}$ ($2\text{Bi}^{3+} + 4\text{F}^- = 2\text{Th}^{4+} + 3\text{O}^{2-} + \square$) impose l'augmentation du nombre de lacunes lorsque x croît. On peut supposer que $\text{BiO}_{0,50}\text{F}_2$ comporte un nombre important d'ions fluor en position interstitielle et que le remplacement dans ce matériau de Bi^{3+} par Th^{4+} qui engendre un désordre cationique, entraîne simultanément la diminution du nombre d'ions fluor en positions interstitielles et l'augmentation du nombre de lacunes en sites normaux. Il en résulterait un accroissement du désordre et de ce fait une amélioration avec x croissant des propriétés de transport.

Partant de l'autre limite $\text{Bi}_{0,66}\text{Th}_{0,33}\text{OF}_{1,33}$, le remplacement dans ce matériau de deux Th^{4+} par deux Bi^{3+} entraîne a priori l'introduction d'un ion fluor dans un site oxygéné vide. Cependant, on peut supposer que, comme dans $\text{Pb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_x\text{F}_{2-x}$ (11), les ions fluor ont tendance à se placer préférentiellement en position interstitielle. Il en résulterait alors une augmentation simultanée du nombre de lacunes, du nombre d'ions fluor en position interstitielle, un désordre accru et l'amélioration des propriétés électriques.

Les meilleures performances sont ainsi obtenues pour la composition particulière $\text{Bi}_{0,85}\text{Th}_{0,15}\text{O}_{0,725}\text{F}_{1,70}$, correspondant à $x = 0,15$ soit $x_{L/2}$, qui devrait comporter un maximum de désordre. Une étude par diffraction de neutrons de $\text{Bi}_{1-x}\text{Th}_x\text{O}_{0,5+1,5x}\text{F}_{2-2x}$ devrait permettre de confirmer l'ensemble de ces hypothèses.

Conclusions

L'étude de l'influence respective des divers critères d'optimisation des propriétés de transport au sein de la solution solide oxyfluorée $\text{Y}_{1-x}\text{Bi}_x\text{OF}$ ($0,52 \leq x \leq 0,95$) de structure dérivée du type fluorine avait

montré que la polarisabilité cationique est le critère le plus important lorsque les cations ont des polarisabilités bien distinctes (19). En revanche une investigation des propriétés électriques de la solution solide Bi_{1-x}Th_xO_{0,5+1,5x}F_{2-2x} (0 ≤ x ≤ 0,33) met nettement en évidence l'influence de l'ordre local lorsque les cations sont de polarisabilité voisine.

L'influence de ces critères a également été discutée pour une phase oxyfluorée originale de structure tysonite et de formulation Bi_{1-y}Th_yO_{2y}F_{3-3y} (0,05 ≤ y ≤ 0,13). Une hypothèse de répartition anionique a été proposée en accord avec la variation thermique des propriétés de transport: les oxygènes et les lacunes se placeraient dans le sous-réseau anionique B du réseau de type ThOF₂. Les performances de Bi_{0,95}Th_{0,05}O_{0,10}F_{2,85} placent ce matériau parmi les meilleurs conducteurs de l'ion F⁻ de type tysonite.

References

1. A. ROOS, A. F. AALDERS, J. SCHOONMAN, A. F. M. ARTS, ET N. W. DE WIJN, *Solid State Ionics* **9-10**, 571 (1983).
2. T. TAKAHASHI, H. IWAHARA, ET T. ISHIKAWA, *J. Electrochem. Soc.* **124**, 280 (1977).
3. H. GEIGER, G. SCHON, ET H. STORK, *Solid State Ionics* **15**, 155 (1985).
4. R. D. SHANNON, *Acta Crystallogr. Sect. A* **32**, 751 (1976).
5. M. W. SHAFER, G. V. CHANDRASHEKHAR, ET R. A. FIGAT, *Solid State Ionics* **5**, 633 (1981).
6. A. RHANDOUR, J. M. REAU, S. MATAR, S. B. TIAN, ET P. HAGENMULLER, *Mater. Res. Bull.* **20**, 1309 (1985).
7. J. SCHOONMAN, G. J. DIRKSEN, ET R. W. BONNE, *Solid State Comm.* **19**, 783 (1976).
8. A. RHANDOUR, J. M. REAU, S. MATAR, ET P. HAGENMULLER, *J. Solid State Chem.* **64**, 206 (1986).
9. A. RHANDOUR, J. M. REAU, ET P. HAGENMULLER, *J. Solid State Chem.*, en cours de parution.
10. A. MORELL, B. TANGUY, ET J. PORTIER, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **7**, 2502 (1971).
11. J. L. SOUBEYROUX, S. F. MATAR, J. M. REAU, ET P. HAGENMULLER, *Solid State Ionics* **14**, 337 (1984).
12. A. K. CHEETHAM, B. E. F. FENDER, H. FUESS, ET A. F. WRIGHT, *Acta Crystallogr. Sect. B* **32**, 94 (1976).
13. I. BRACH ET H. SCHULZ, *Solid State Ionics* **15**, 135 (1985).
14. B. MAXIMOV ET H. SCHULZ, *Acta Crystallogr. Sect. B* **41**, 88 (1985).
15. A. ZALKIN ET D. H. TEMPLETON, *Acta Crystallogr. Sect. B* **41**, 91 (1985).
16. J. R. IGEL, M. C. WINTERSGILL, J. J. FONTANELLA, A. V. CHADWICK, C. G. ANDEEN, ET V. E. BEAN, *J. Phys. C* **15**, 7215 (1982).
17. C. LUCAT, J. PORTIER, J. M. REAU, P. HAGENMULLER, ET J. L. SOUBEYROUX, *J. Solid State Chem.* **32**, 279 (1980).
18. J. L. SOUBEYROUX, J. M. REAU, S. MATAR, C. LUCAT, ET P. HAGENMULLER, *Solid State Ionics* **2**, 215 (1981).
19. P. LABORDE, J. M. REAU, S. F. MATAR, ET P. HAGENMULLER, *Mater. Res. Bull.* **20**, 1501 (1985).