

## Corrélations entre propriétés électriques et ordre à courte distance au sein des solutions solides $\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{F}_{2+x}$ et $\text{Ca}_{1-x}\text{Lu}_x\text{F}_{2+x}$

M. EL OMARI, J. M. REAU,<sup>1</sup> ET J. SENEGAS

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

Received January 31, 1990; in revised form April 30, 1990

A model has been proposed to correlate the composition dependence of electrical properties and the progressive cluster growth with increasing  $x$  in a fluoride anion excess  $\text{CaF}_2$ -type solid-solution of  $M_1^{2+}M_2^{2+\alpha}F_{2+\alpha}$  ( $\alpha = 1, 2, 3$ ). According to the model, the density of interstitial fluorine ions and the density of vacancies at normal sites are respectively represented by the functions  $y_{\text{int}}$  and  $y_{\square}$  which depend on three parameters called  $\lambda$ ,  $m$ , and  $x_c$ :

$$y_{\text{int}} = \frac{(\lambda - \alpha)mx^3 + \lambda(m - \alpha)x_c^2x}{(\lambda - \alpha)x^2 + (m - \alpha)x_c^2}$$

$$y_{\square} = \frac{(\lambda - \alpha)(m - \alpha)(x^3 + x_c^2x)}{(\lambda - \alpha)x^2 + (m - \alpha)x_c^2}$$

The  $\lambda$  and  $m$  parameters respectively define the clustering conditions for the lowest and highest values of  $x$ . The  $x_c$  parameter is the degree of substitution for which a maximum of conductivity in the composition dependence of the electrical properties is encountered. This model, applied to the solid-solutions  $\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{F}_{2+x}$  ( $0 \leq x \leq 0.38$ ) and  $\text{Ca}_{1-x}\text{Lu}_x\text{F}_{2+x}$  ( $0 \leq x \leq 0.40$ ), shows the progressive transformation of 4 : 4 : 3 monomer clusters into cubooctahedral 8 : 12 : 1 clusters when  $x$  increases. The percentage of cubooctahedral clusters in these solid-solutions quenched from 950°C has been determined as a function of composition. © 1990 Academic Press, Inc.

### 1. Introduction

Les solutions solides de type fluorine excédentaires en anions de formule  $\text{Ca}_{1-x}M'_x\text{F}_{2+x}$  ( $M' = \text{Y, Ln}$ ) ont été largement étudiées sur le plan cristallographique (1, 2). En revanche, seule la solution solide  $\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{F}_{2+x}$  a fait l'objet d'études structurales statistiques par diffraction neutronique (3-5); ce n'est que très récemment qu'ont

été entreprises des études d'ordre à courte distance sur l'ensemble des solutions solides  $\text{Ca}_{1-x}\text{Ln}_x\text{F}_{2+x}$  (6-8).

L'existence dans  $\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{F}_{2+x}$  d'anions interstitiels de type F' et F'' a été interprétée d'abord par la formation de clusters 2 : 2 : 2 ou 3 : 4 : 2 pour les faibles taux de substitution et de multiclusters complexes pour les taux de substitution élevés (3, 5), ensuite par la formation d'un cluster unique, le 4 : 4 : 3, présent dans tout le domaine de solution solide [4]. D'autre part, l'existence de clus-

<sup>1</sup> To whom correspondence should be addressed.

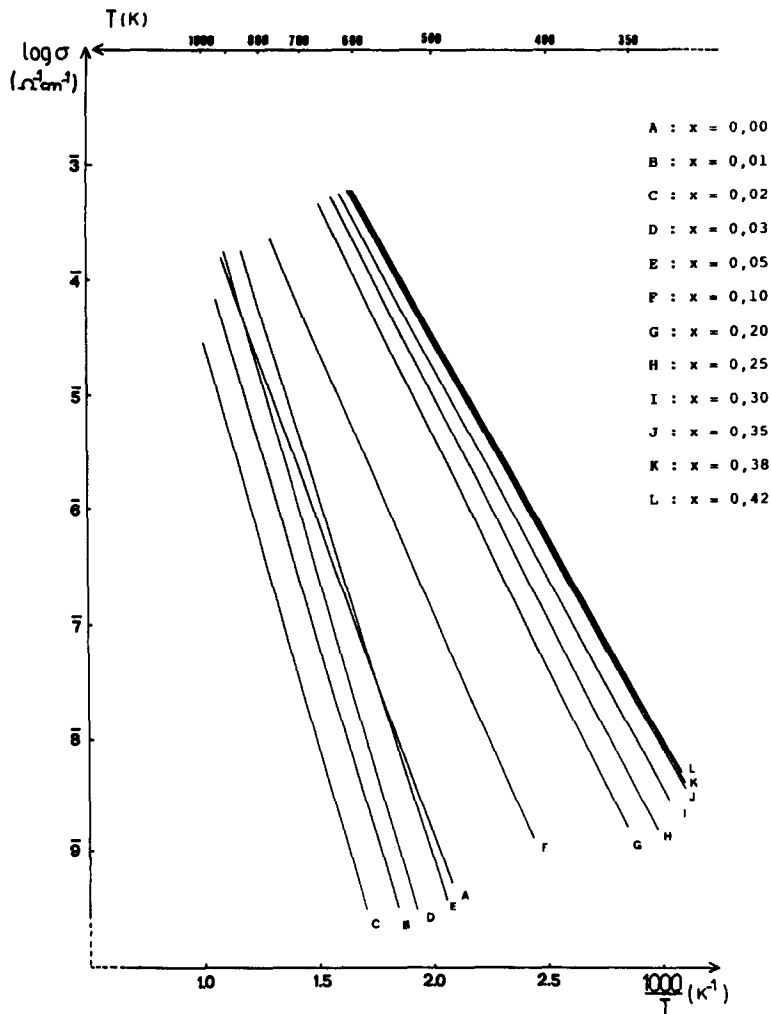


FIG. 1. Variation du logarithme de la conductivité en fonction de l'inverse de la température absolue pour diverses compositions de la solution solide  $\text{Ca}_{1-x}\text{Nd}_x\text{F}_{2+x}$  ( $0 \leq x \leq 0,42$ ) trempée à partir de  $950^\circ\text{C}$ .

ters cubooctaédriques 8:12:1 a été suggérée comme dans la tveitite (9) pour les taux de substitution élevés des solutions solides  $\text{Ca}_{1-x}\text{Ln}_x\text{F}_{2+x}$  comportant des ions  $\text{Ln}^{3+}$  de petite taille (9, 10). Les divers clusters mis en évidence au sein des matériaux de structure fluorine, notés  $n_1 : n_2 : n_3$  ( $n_1, n_2, n_3$  sont des nombres entiers positifs ou nuls), sont basés sur l'association de  $n_1$  lacunes dans les positions anioniques normales de la

structure fluorine,  $n_2$  ions fluorure interstitiels de type F' ( $1/2, u, u$ ) et  $n_3$  ions fluorure interstitiels de type F'' ( $v, v, v$ ).

L'étude par diffraction de neutrons des compositions  $\text{Ca}_{0,68}\text{M}'_{0,32}\text{F}_{2,32}$  ( $\text{M}' = \text{Y, Ln}$ ) a permis de mettre en évidence la coexistence d'ions fluorure interstitiels de type F' et F'' lorsque le substituant  $\text{M}'$  est de petite taille, de type F'' et F''' lorsqu'il est de grande taille; l'existence de clusters de type respective-

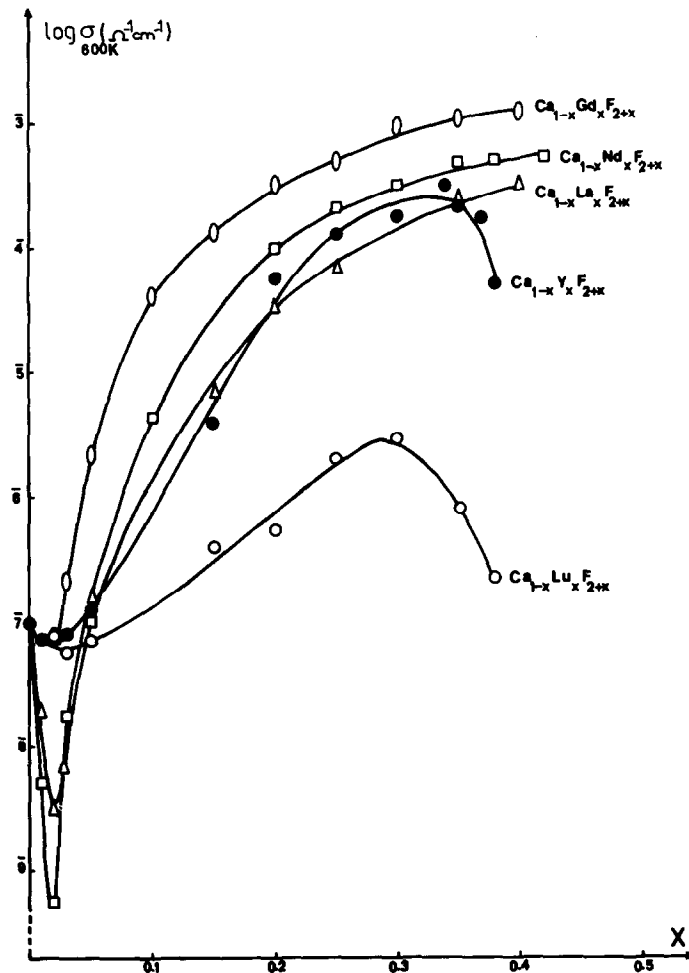


FIG. 2. Isotherme de variation de la conductivité à 600 K en fonction de  $x$  pour les solutions solides  $\text{Ca}_{1-x}\text{M}'_x\text{F}_{2+x}$  ( $M' = \text{Y, La, Nd, Gd, Lu}$ ) trempées à partir de  $950^\circ\text{C}$ .

ment 8:12:1 ou 1:0:3 lorsque  $M'$  est de petite ou de grande taille a été proposée pour ces compositions comportant des taux de substitution élevés (6-8). L'étude de plusieurs compositions de la solution solide  $\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x\text{F}_{2+x}$  a permis de suggérer la présence unique de clusters 1:0:3 pour l'ensemble du domaine de cette solution solide (7).

Les propriétés électriques des solutions solides  $\text{Ca}_{1-x}\text{M}'_x\text{F}_{2+x}$  ( $M' = \text{Y, Ln}$ ) ont par ailleurs fait l'objet de nombreuses publications (11-14). Leur variation en fonction de

la composition présente, indépendamment de la nature du substituant  $M'$ , une forte augmentation des performances lorsque  $x$  croît dans le domaine ( $0,01 \leq x \leq x_1$ ) ( $x_1 \neq 0,15$ ). Au-delà de  $x_1$ , les propriétés électriques augmentent faiblement et semblent tendre vers un palier (12, 13). Il faut noter cependant que les mesures électriques ne semblent pas avoir été effectuées sur les matériaux correspondant aux valeurs de  $x$  proches des limites  $x_L$  des solutions solides. La variation des propriétés électriques avec

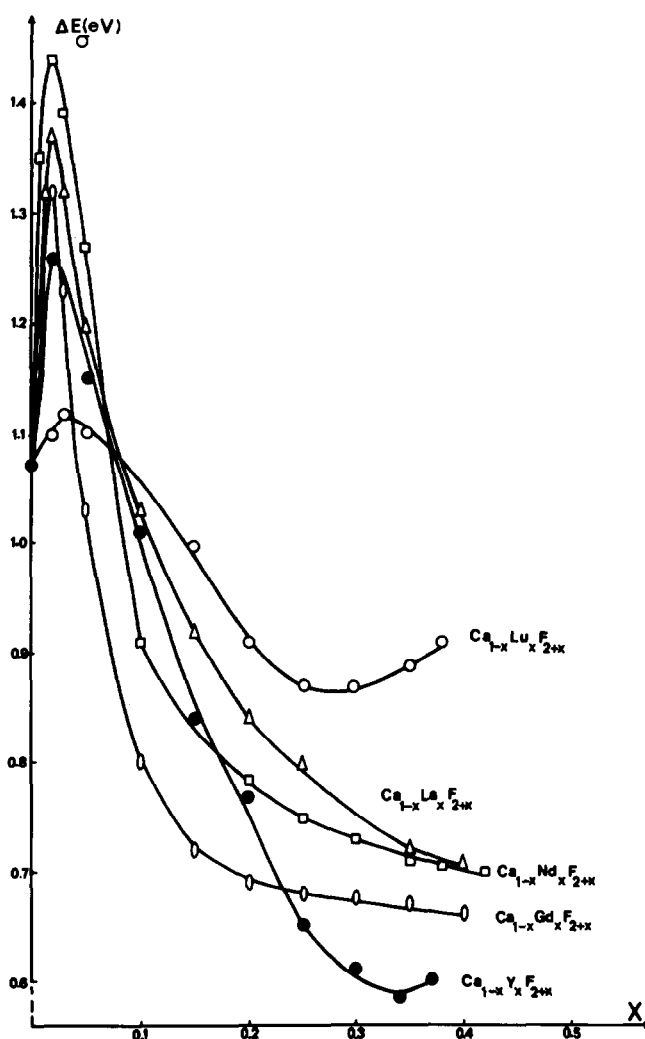


FIG. 3. Variation de l'énergie d'activation  $\Delta E_\sigma$  en fonction de  $x$  pour les solutions solides  $\text{Ca}_{1-x}\text{M}'_x\text{F}_{2+x}$  ( $M' = \text{Y, La, Nd, Gd, Lu}$ ) trempées à partir de  $950^\circ\text{C}$ .

la nature du substituant  $M'$  a été déterminée au sein de la série de phases de composition  $\text{Ca}_{0,90}\text{M}'_{0,10}\text{F}_{2,10}$ : les meilleures performances ont été mises en évidence lorsque  $M' = \text{Gd, Tb}$ . Il semble a priori difficile de corrélérer un tel résultat à la taille du substituant  $M'$ .

Notre objectif était d'établir des corrélations entre les propriétés électriques et l'ordre à courte distance au sein des solutions

solides  $\text{Ca}_{1-x}\text{M}'_x\text{F}_{2+x}$  ( $M' = \text{Y, Ln}$ ). On pouvait ainsi espérer une meilleure compréhension de la variation des propriétés électriques d'une part avec la composition, d'autre part avec la nature du substituant. L'application aux solutions solides à base de  $\text{CaF}_2$  du modèle mathématique mis en place avec quelques solutions solides à base de  $\text{PbF}_2 \beta$  (15-17) pouvait nous permettre d'atteindre cet objectif.

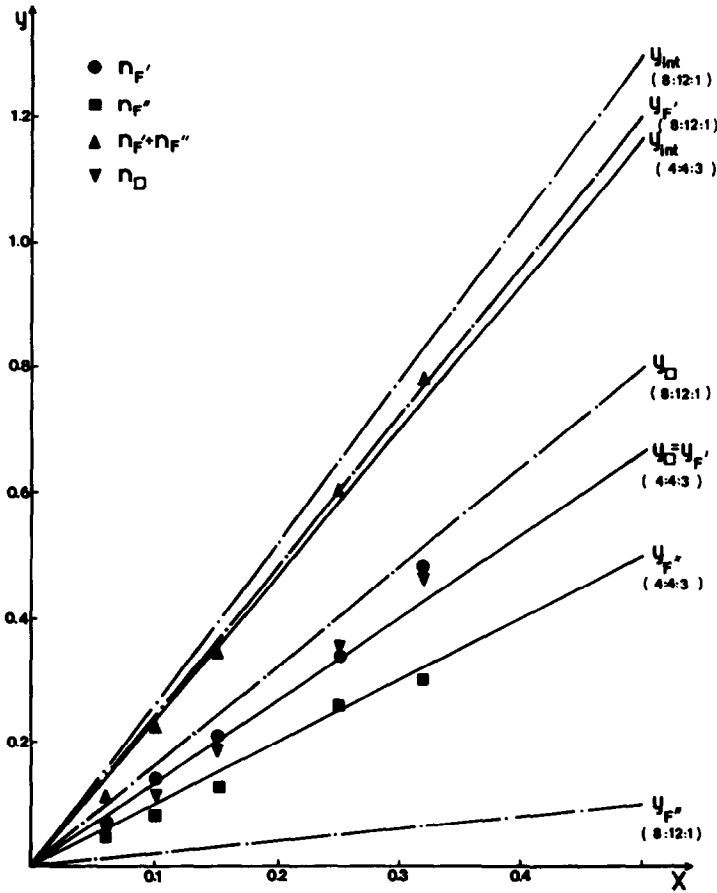


FIG. 4. Variation des nombres de lacunes  $n_O$  et d'ions fluorure en position interstitielle  $n_{F'}$ ,  $n_{F''}$ ,  $n_{F'} + n_{F''}$  en fonction de  $x$  pour la solution solide  $Ca_{1-x}Y_xF_{2+x}$  (4).

L'apparition de clusters au sein des solutions solides fluorées de type fluorine excédentaires en anions  $M_{1-x}^{2+}M_x^{2+\alpha}F_{2+\alpha x}$  influence, en effet, de manière essentielle, les propriétés de conduction ionique de ces matériaux; une relation mathématique a été établie, rendant compte de la distribution des ions fluorure dans les positions normales et interstitielles et permettant d'interpréter de manière continue la variation des propriétés électriques en fonction de la composition (15). Ainsi la somme des ions fluorure en position interstitielle et la somme des lacunes anioniques en position normale sont représentées respectivement par les fonctions  $y_{int}$  et  $y_O$  qui dépendent de trois paramètres  $\lambda$ ,  $m$  et  $q$  (2):

cunes anioniques en position normale sont représentées respectivement par les fonctions  $y_{int}$  et  $y_O$  qui dépendent de trois paramètres  $\lambda$ ,  $m$  et  $q$  (2):

$$y_{int} = \frac{mx^3 + \lambda qx}{x^2 + q} \quad (1)$$

$$y_O = \frac{(m - \alpha)x^3 + (\lambda - \alpha)qx}{x^2 + q} \quad (2)$$

Les paramètres  $[\lambda = (y'_{int})_{x=0}]$  et  $m$   $[m = (y'_{int})_{x \rightarrow \infty}]$  définissent respectivement les conditions de clustérisation pour les taux de

TABLEAU I  
 EXPRESSIONS ANALYTIQUES DE  $y_{\text{int.}}$ ,  $y_{\square}$ ,  $y_{\text{F}'}$ ,  $y_{\text{F}''}$ ,  $y_1$   
 ET  $y_2$  POUR  $\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{F}_{2+x}$  ET  $\text{Ca}_{1-x}\text{Lu}_x\text{F}_{2+x}$

$\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{F}_{2+x}$	$\text{Ca}_{1-x}\text{Lu}_x\text{F}_{2+x}$
$y_{\text{int.}} = \frac{x(1404x^2 + 175)}{15(36x^2 + 5)}$	$y_{\text{int.}} = \frac{x(390x^2 + 35)}{15(10x^2 + 1)}$
$y_{\square} = \frac{x(864x^2 + 100)}{15(36x^2 + 5)}$	$y_{\square} = \frac{x(240x^2 + 20)}{15(10x^2 + 1)}$
$y_{\text{F}'} = \frac{x(1296x^2 + 100)}{15(36x^2 + 5)}$	$y_{\text{F}'} = \frac{x(360x^2 + 20)}{15(10x^2 + 1)}$
$y_{\text{F}''} = \frac{3x(36x^2 + 25)}{15(36x^2 + 5)}$	$y_{\text{F}''} = \frac{3x(10x^2 + 5)}{15(10x^2 + 1)}$
$y_1 = \frac{864x^3}{15(36x^2 + 5)}$	$y_1 = \frac{240x^3}{15(10x^2 + 1)}$
$y_2 = \frac{100x}{15(36x^2 + 5)}$	$y_2 = \frac{20x}{15(10x^2 + 1)}$

substitution les plus faibles ou au contraire les plus élevés. La fonction  $y_{\square}$  peu être considérée comme la somme de deux fonctions  $y_1$  et  $y_2$  d'expressions suivantes:

$$y_1 = \frac{(m - \alpha)x^3}{x^2 + q}$$

$$y_2 = \frac{(\lambda - \alpha)qx}{x^2 + q}$$

La fonction  $y_1$  présente à l'origine une pente nulle et pour les valeurs élevées de  $x$  a la même asymptote [ $y = (m - \alpha)x$ ] que  $y_{\square}$ . La fonction  $y_2$  a la même pente à l'origine [ $\lambda - \alpha$ ] que  $y_{\square}$  et tend asymptotiquement vers zéro pour les valeurs élevées de  $x$ .

Au sein des solutions solides fluorées de type fluorine excédentaires en anions caractérisées par un développement progressif de la clustérisation et l'apparition d'un maximum de conductivité pour  $x_e < x_L$  ( $x_L$ : valeur limite du taux de substitution), deux sous-réseaux de lacunes peuvent être identifiés:

—celui des lacunes internes dont le nombre est petit pour les faibles taux de substitution et de plus en plus grand avec le développement de la clustérisation est identifiable à la fonction croissante  $y_1$ .

—celui des lacunes externes dont l'accroissement est identique à celui de la somme totale des lacunes  $y_{\square}$  pour les faibles taux de substitution et qui diminue asymptotiquement vers zéro pour les valeurs élevées de  $x$  est identifiable à la fonction  $y_2$  (15).

Les meilleures performances électriques sont obtenues pour la composition particulière correspondant à un même nombre de lacunes dans les deux sous-réseaux ( $y_1 = y_2$ ). Soit  $x_e$  le taux de substitution relatif à cette composition. Il en résulte que le paramètre  $q$  est défini par la relation suivante:

$$x_e^2 = \frac{(\lambda - \alpha)q}{(m - \alpha)}$$

Le remplacement du paramètre  $q$  par son expression en fonction de  $\lambda$ ,  $m$  et  $x_e$  nous amène aux formulations suivantes des fonctions  $y_{\text{int.}}$  et  $y_{\square}$ :

$$y_{\text{int.}} = \frac{(\lambda - \alpha)mx^3 + \lambda(m - \alpha)x_e^2x}{(\lambda - \alpha)x^2 + (m - \alpha)x_e^2} \quad (1')$$

$$y_{\square} = \frac{(\lambda - \alpha)(m - \alpha)(x^3 + x_e^2x)}{(\lambda - \alpha)x^2 + (m - \alpha)x_e^2} \quad (2')$$

La validité du modèle à courte distance proposé est confirmée par une comparaison des nombres d'ions fluorure interstitiels et de lacunes anioniques calculés respectivement à partir des équations (1) et (2) avec ceux déterminés expérimentalement par diffraction de neutrons (15).

L'application de ce modèle aux solutions solides  $\text{Pb}_{1-x}\text{M}'_x\text{F}_{2+x}$  ( $\text{M}' = \text{In}, \text{Bi}$ ) a permis de proposer l'existence de clusters monodimensionnels monofilaires  $n + 1 : 2n : 1$  lorsque  $\text{M}' = \text{Bi}$  (16) et bifilaires  $2n + 2 : 3n : 2$  lorsque  $\text{M}' = \text{In}$  (17). Ce travail a été étendu

à quelques solutions solides  $\text{Ca}_{1-x}\text{M}'_x\text{F}_{2+x}$  ( $M' = \text{Y, Ln}$ ).

## 2. Propriétés électriques des solutions solides $\text{Ca}_{1-x}\text{M}'_x\text{F}_{2+x}$ ( $M' = \text{Y, La, Nd, Gd, Lu}$ ) trempées à partir de 950°C

La sélection en fonction de la taille de l'ion yttrium  $\text{Y}^{3+}$  et des cations lanthanidiques  $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Gd}^{3+}$ ,  $\text{Lu}^{3+}$  nous a conduit à entreprendre l'étude des propriétés électriques de différentes compositions appartenant aux solutions solides  $\text{Ca}_{1-x}\text{M}'_x\text{F}_{2+x}$  ( $M' = \text{Y, La, Nd, Gd, Lu}$ ).

Tous les échantillons qui ont fait l'objet de mesures électriques ont été préparés dans les mêmes conditions expérimentales:

—synthèse directe des fluorures binaires à 1150°C (15 h) en tube scellé de platine, suivie d'une trempe.

—mise en forme de pastille du matériau obtenu.

—recuit de 30 h à 950°C en tube scellé d'or.

—trempe à partir de 950°C.

L'analyse radiocristallographique RX des poudres et des pastilles obtenues montre l'existence d'une phase unique de type fluorine désordonnée dont les caractéristiques structurales sont en accord avec celles antérieurement déterminées (1, 2).

La variation du logarithme de la conductivité en fonction de l'inverse de la température absolue est donnée, à titre d'exemple dans la figure 1, pour différentes compositions de la solution solide  $\text{Ca}_{1-x}\text{Nd}_x\text{F}_{2+x}$  ( $0 \leq x \leq 0,42$ ). Dans le domaine de température considéré, la conductivité suit une loi de type Arrhénius.

Les figures 2 et 3 représentent respectivement l'isotherme de conductivité à  $T = 600$  K et la variation de l'énergie d'activation  $\Delta E_\sigma$  en fonction du taux de substitution pour les solutions solides  $\text{Ca}_{1-x}\text{M}'_x\text{F}_{2+x}$  ( $M' = \text{Y, La, Nd, Gd, Lu}$ ). Pour une très faible valeur du taux de substitution ( $x_{\min.} \# 0,02$ ),

un minimum de conductivité associé à un maximum d'énergie d'activation est mis en évidence pour chaque solution solide. L'étude systématique de la variation de  $\Delta E_{\max.}$  avec la taille du substituant trivalent fera l'objet d'une note ultérieure.

Pour les valeurs de  $x$  telles que ( $x_{\min.} < x < x_1$ ) ( $x_1 \# 0,15$ ) une amélioration des propriétés électriques avec  $x$  croissant est observée au sein de chaque solution solide. Quelle que soit la valeur du taux de substitution, les meilleures performances sont obtenues lorsque le substituant  $M'$  est Gd. Les résultats antérieurs relatifs aux compositions  $\text{Ca}_{0,90}\text{M}'_{0,10}\text{F}_{2,10}$  (11) sont ainsi confirmés.

En revanche, pour les valeurs de  $x > x_1$ , la variation des propriétés électriques avec la composition est fonction de la nature du substituant trivalent. Deux familles peuvent être distinguées:

—les solutions solides comportant un substituant trivalent de grande taille ( $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Gd}^{3+}$ ) caractérisées par une amélioration des propriétés électriques, quelle que soit la valeur de  $x$ ; cette amélioration est cependant plus faible dans le domaine de composition ( $x_1 < x < x_1$ ) que dans le domaine ( $x_{\min.} < x < x_1$ ) et s'atténue lorsque  $x$  croît.

—les solutions solides comportant un substituant de petite taille ( $\text{Y}^{3+}$ ,  $\text{Lu}^{3+}$ ) caractérisées par la présence d'un maximum de conductivité associé à un minimum d'énergie d'activation pour une valeur  $x_{\max.}$  du taux de substitution.  $x_{\max.}$  est d'autant plus faible que le substituant est de petite taille ( $x_{\max.} \# 0,34$  lorsque  $M = \text{Y}$ ;  $x_{\max.} \# 0,28$  lorsque  $M = \text{Lu}$ ).

Les différences très nettes observées dans la variation des propriétés électriques avec la composition pour les taux de substitution élevés laissent prévoir au sein de ces deux familles de solutions solides des processus de clustérisation différents. Nous nous sommes attachés dans ce mémoire à l'établissement de corrélations entre propriétés électriques

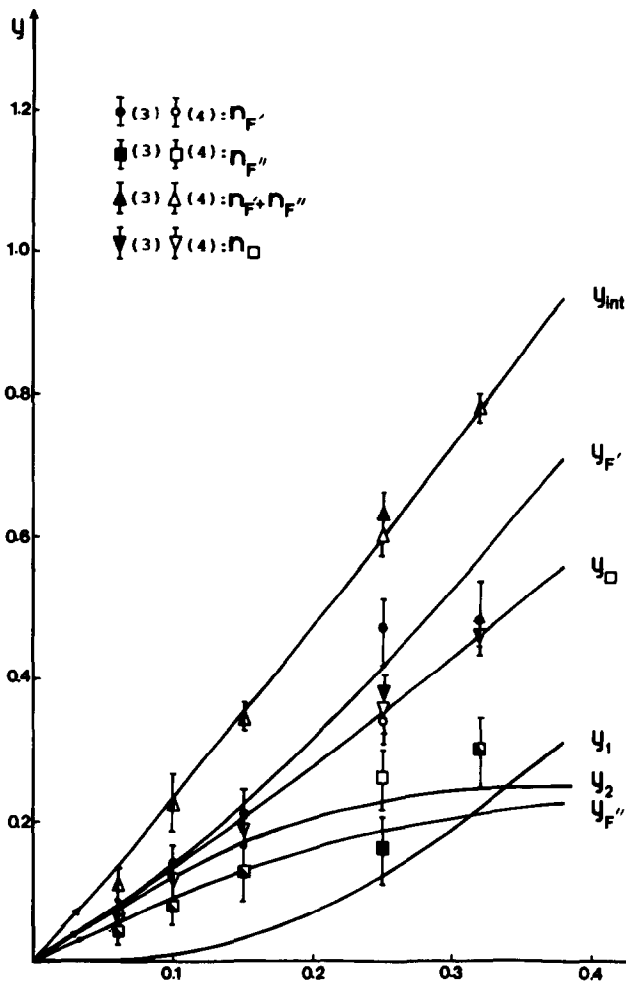


FIG. 5. Représentation graphique des fonctions  $y_{\text{int}}$ ,  $y_{\square}$ ,  $y_{F'}$ ,  $y_{F''}$ ,  $y_1$  et  $y_2$  relatives à la solution solide  $\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{F}_{2+x}$  trempée à partir de  $950^{\circ}\text{C}$ .

et ordre à courte distance au sein des solutions solides  $\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{F}_{2+x}$  et  $\text{Ca}_{1-x}\text{Lu}_x\text{F}_{2+x}$ .

### 3. Application de l'équation générale (1) aux solutions solides $\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{F}_{2+x}$ ( $0 \leq x \leq 0,38$ ) et $\text{Ca}_{1-x}\text{Lu}_x\text{F}_{2+x}$ ( $0 \leq x \leq 0,40$ )

L'étude par diffraction de neutrons de la solution solide  $\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{F}_{2+x}$  a permis de proposer l'existence du cluster 4 : 4 : 3 dans tout le domaine de la solution solide (4). Effectivement,

les points expérimentaux représentant les nombres de lacunes  $n_{\square}$  et d'ions fluorure en position interstitielle  $n_{F'}$ ,  $n_{F''}$  et la somme ( $n_{F'} + n_{F''}$ ) se placent respectivement à proximité des droites  $y_{\square} = 4x/3$ ,  $y_{F'} = 4x/3$ ,  $y_{F''} = x$  et  $y_{\text{int}} = 7x/3$  caractéristiques du cluster 4 : 4 : 3 (Fig. 4). Toutefois un certain écart entre valeurs calculées et expérimentales est observé pour les taux de substitution élevés,  $x = 0,32$  par exemple.

L'existence du cluster cubooctaédrique



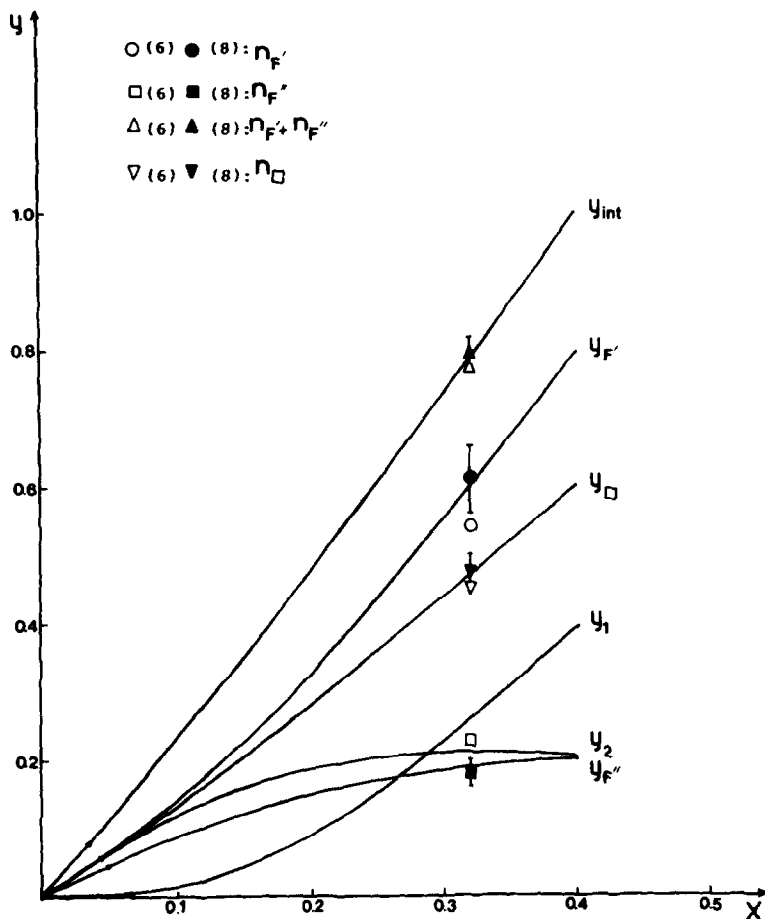


FIG. 6. Représentation graphique des fonctions  $y_{int}$ ,  $y_{\square}$ ,  $y_{F'}$ ,  $y_{F''}$ ,  $y_1$  et  $y_2$  relatives à la solution solide  $Ca_{1-x}Lu_xF_{2+x}$ , trempée à partir de 950°C.

8 : 12 : 1 dans la tveitite (9) et dans les phases ordonnées de basse température de formule  $Ca_2LnF_7$  ( $Ln = Ho, Er, Yb, Lu$ ) (18) nous a incité à proposer également leur existence pour les taux de substitution élevés des solutions solides désordonnées  $Ca_{1-x}Y_xF_{2+x}$  et  $Ca_{1-x}Lu_xF_{2+x}$ . Les droites caractéristiques du cluster 8 : 12 : 1 sont représentées dans la Fig. 4. Les points expérimentaux  $n_{\square}$ ,  $n_{F'}$ ,  $n_{F''}$ , ( $n_{F'} + n_{F''}$ ) relatifs à  $x = 0,32$  se placent entre les droites correspondantes caractéristiques des clusters 4 : 4 : 3 et 8 : 12 : 1. Il en résulte qu'un meilleur accord peut être ob-

tenu pour cette composition si on suppose la coexistence des clusters 4 : 4 : 3 et 8 : 12 : 1 dans ce matériau.

Cette hypothèse s'appuie également sur les relations structurales entre ces deux clusters: présence dans chacun d'eux d'antiprismes à base pseudo-carrée  $YF_8$ , rôle de précurseur du cluster 4 : 4 : 3 vis-à-vis du cluster 8 : 12 : 1 (4).

L'étude des propriétés électriques des solutions solides  $Ca_{1-x}Y_xF_{2+x}$  et  $Ca_{1-x}Lu_xF_{2+x}$  a montré d'autre part l'existence d'un maximum de conductivité lié à un minimum

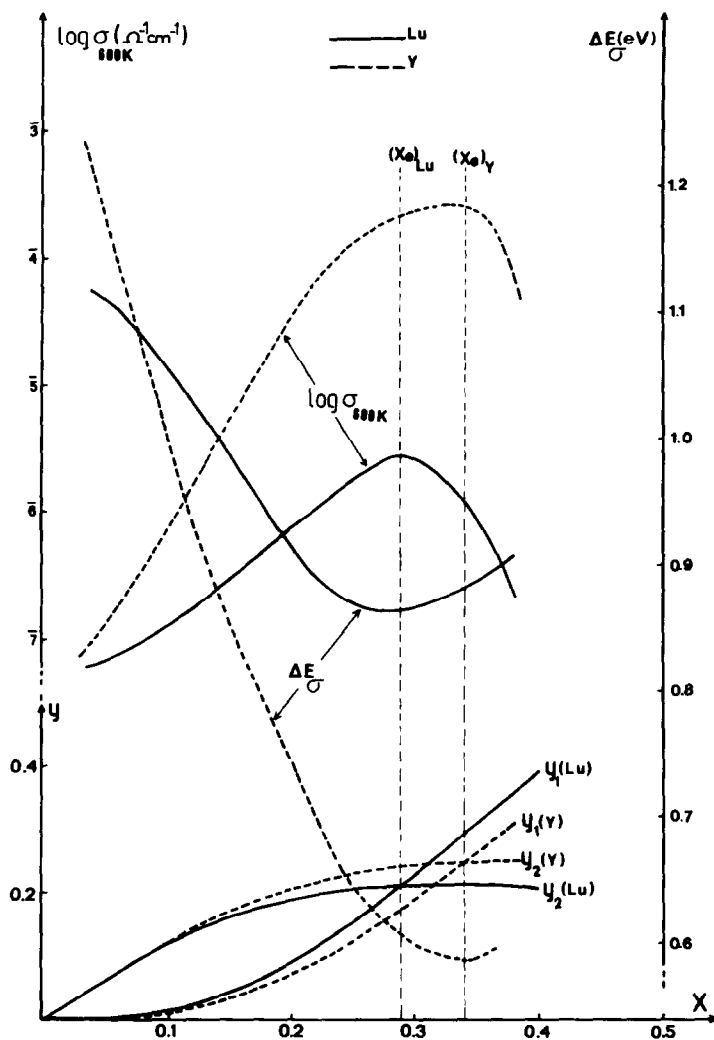


FIG. 7. Variation de  $\log \sigma_{600\text{K}}$ ,  $\Delta E_{\sigma}$ ,  $y_1$  et  $y_2$  avec le taux de substitution pour  $\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{F}_{2+x}$  ( $0 \leq x \leq 0,38$ ) et  $\text{Ca}_{1-x}\text{Lu}_x\text{F}_{2+x}$  ( $0 \leq x \leq 0,40$ ) trempés à partir de  $950^{\circ}\text{C}$ .

d'énergie d'activation pour les valeurs  $x_{\text{max}}$  du taux de substitution respectivement égales à 0,34 et 0,28.

Ces résultats expérimentaux nous conduisent à envisager, lorsque  $x$  croît au sein des solutions solides  $\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{F}_{2+x}$  et  $\text{Ca}_{1-x}\text{Lu}_x\text{F}_{2+x}$ , la transformation progressive des clusters 4:4:3 qui ne comportent que des lacunes externes en clusters 8:12:1 qui ne contiennent que des lacunes internes. Nous

admettons, comme pour les solutions solides  $\text{Pb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{F}_{2+x}$  et  $\text{Pb}_{1-x}\text{In}_x\text{F}_{2+x}$ , qu'un nombre égal de lacunes internes et externes caractérise les compositions correspondant au taux de substitution  $x_{\text{max}}$ , qui possèdent les meilleures performances électriques.

Les clusters 4:4:3 et 8:12:1 qui font intervenir respectivement trois et cinq substituants trivalents sont électriquement neutres.

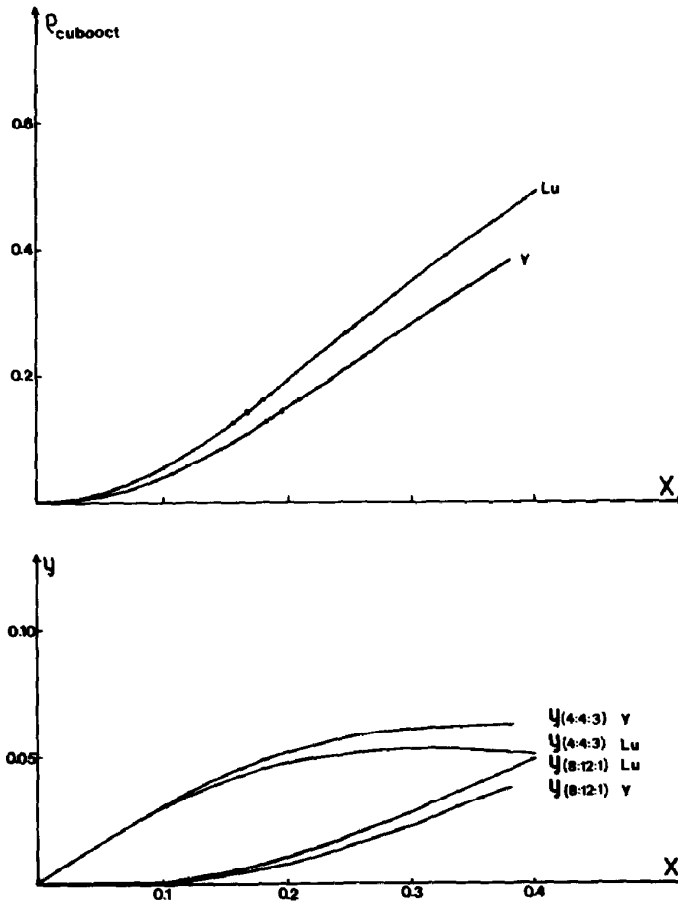


FIG. 8. Variation de  $y_{(4:4:3)}$ ,  $y_{(8:12:1)}$  et du rapport  $\rho_{\text{cuboact}}$ . ( $\rho_{\text{cuboact}} = y_{(8:12:1)} / [y_{(4:4:3)} + y_{(8:12:1)}]$ ) en fonction de la composition pour les solutions solides  $\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{F}_{2+x}$  et  $\text{Ca}_{1-x}\text{Lu}_x\text{F}_{2+x}$  trempées à partir de 950°C.

L'équation générale représentant la variation du nombre total d'ions fluorure en position interstitielle avec la composition  $y_{\text{int.}} = (mx^3 + \lambda qx)/(x^2 + q)$  (15) appliquée aux solutions solides  $\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{F}_{2+x}$  et  $\text{Ca}_{1-x}\text{Lu}_x\text{F}_{2+x}$  est la suivante:

$$y_{\text{int.}} = \frac{x(39x^2 + 35q)}{15(x^2 + q)} \quad (\lambda = 7/3; m = 13/5).$$

Les équations représentant  $y_{\square}$ ,  $y_{\text{F}'}$  et  $y_{\text{F}''}$  ont pour expressions:

$$y_{\square} = \frac{x(24x^2 + 20q)}{15(x^2 + q)}$$

$$y_{\text{F}'} = \frac{x(36x^2 + 20q)}{15(x^2 + q)}$$

$$y_{\text{F}''} = \frac{3x(x^2 + 5q)}{15(x^2 + q)}$$

$y_{\square}$  est la somme des deux fonctions  $y_1 = 24x^3/15(x^2 + q)$  et  $y_2 = 20qx/15(x^2 + q)$ .  $y_1$  présente à l'origine une pente nulle et pour les valeurs élevées de  $x$  la même asymptote que  $y_{\square}$ ;  $y_2$  possède la même pente à l'origine que  $y_{\square}$  et tend vers zéro pour les valeurs élevées de  $x$ . Les deux fonctions  $y_1$  et  $y_2$  représentent donc respectivement les

lacunes internes et externes; elles sont égales pour la valeur  $x_e$  du taux de substitution satisfaisant la relation  $x_e^2 = 5q/6$ .

L'identification de  $x_e$  et  $x_{\max}$ , conduit à attribuer respectivement les valeurs  $q = 5/36$  et  $q = 1/10$  aux solutions solides calcium-yttrium et calcium-lutétiun qui sont caractérisées par les équations spécifiques rassemblées dans le tableau I.

Leur représentation graphique est donnée dans les figures 5 et 6. Nous avons reporté sur ces figures les valeurs expérimentales  $n_{\square}$ ,  $n_{F'}$ ,  $n_{F''}$ , ( $n_{F'} + n_{F''}$ ) déterminées par diffraction de neutrons pour  $\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{F}_{2+x}$  (3, 4) et  $\text{Ca}_{1-x}\text{Lu}_x\text{F}_{2+x}$  (6, 8); dans le cas du lutétiun, seule la composition relative à  $x = 0,32$  a été étudiée (6, 8).

Le traitement thermique (recuit de 48 h à 1000°C et trempe) des échantillons de  $\text{Ca}_{0,68}\text{Lu}_{0,32}\text{F}_{2,32}$  étudiés par diffraction neutronique est proche du traitement dont ont fait l'objet les échantillons utilisés pour les mesures électriques. En revanche, une température de recuit plus faible (recuit de 36 h à 700°C (3) distingue les échantillons de la solution solide  $\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{F}_{2+x}$  qui ont été étudiés par diffraction de neutrons.

L'accord entre les valeurs calculées et expérimentales est très satisfaisant pour la somme des lacunes et par suite la somme des ions fluorure en position interstitielle au sein des deux solutions solides (figures 5 et 6). L'accord entre  $n_{F'}$  et  $y_{F'}$  d'une part,  $n_{F''}$  et  $y_{F''}$  d'autre part, est également satisfaisant pour  $\text{Ca}_{0,68}\text{Lu}_{0,32}\text{F}_{2,32}$  et les compositions  $\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{F}_{2+x}$  ( $x \leq 0,25$ ). En revanche, un petit écart est observé pour le taux de substitution le plus élevé ( $x = 0,32$ ). Cet écart ne peut s'expliquer par la différence de traitement thermique puisqu'une augmentation de température de recuit (700  $\rightarrow$  950°C) devrait vraisemblablement entraîner une diminution du nombre de clusters cubooctaédriques au profit des clusters 4:4:3, soit une diminution du nombre d'ions fluorure interstitiels de type F' et une augmentation du nombre d'ions fluorure de type F''.

Nous avons rassemblé dans la figure 7 la variation avec le taux de substitution de  $\log\sigma_{600K}$ ,  $\Delta E_{\sigma}$  et des fonctions  $y_1$  et  $y_2$  pour les solutions solides  $\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{F}_{2+x}$  et  $\text{Ca}_{1-x}\text{Lu}_x\text{F}_{2+x}$  trempées à partir de 950°C:

— pour ( $x_{\min} < x < x_e$ ) ( $x_{\min} \neq 0,02$ ;  $x_e = \sqrt{5q/6}$ ),  $y_1 < y_2$ . Le nombre de lacunes externes supérieur au nombre de lacunes internes entraîne une amélioration des propriétés électriques.

— pour  $x = x_e$ ,  $y_1 = y_2$ ; il correspond à ce taux de substitution les meilleures performances électriques.

— pour  $x > x_e$ ,  $y_1 > y_2$ ; les propriétés électriques diminuent rapidement.

Quelle que soit la valeur du taux de substitution, les nombres de lacunes externes  $y_2$  et internes  $y_1$  sont respectivement plus élevés et plus faibles dans le cas de l'yttrium que dans celui du lutétiun. Il en résulte que la transformation progressive des clusters 4:4:3 en clusters cubooctaédriques 8:12:1 est plus rapide dans le cas du lutétiun que dans celui de l'yttrium. Il en résulte également de meilleures performances pour le matériau de l'yttrium.

Une évaluation du pourcentage de clusters cubooctaédriques au sein des solutions solides  $\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{F}_{2+x}$  et  $\text{Ca}_{1-x}\text{Lu}_x\text{F}_{2+x}$  peut être déterminée en fonction de la composition. Les clusters 4:4:3 et 8:12:1 comportent respectivement 4 lacunes externes  $y_2$  et 8 lacunes internes  $y_1$  par cluster. Les nombres de clusters 4:4:3 et 8:12:1 peuvent donc être représentés par les fonctions suivantes:

$$y_{(4:4:3)} = y_2/4 = \frac{qx}{3(x^2 + q)}$$

$$y_{(8:12:1)} = y_1/8 = \frac{x^3}{5(x^2 + q)}$$

La figure 8 donne la représentation graphique de ces fonctions pour  $\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{F}_{2+x}$  ( $q = 5/36$ ) et  $\text{Ca}_{1-x}\text{Lu}_x\text{F}_{2+x}$  ( $q = 1/10$ ).

Le rapport  $\rho_{\text{cubooct}}$  du nombre de clusters cubooctaédriques sur le nombre total de clusters peut s'écrire:

$$\rho_{\text{cubooc.}} = \frac{y_{(8;12;1)}}{y_{(4;4;3)} + y_{(8;12;1)}} = \frac{x^2}{x^2 + 5q/3}$$

Compte tenu de la relation  $x_e^2 = 5q/6$ , la fonction représentative de  $\rho_{\text{cubooc.}}$  est  $\rho_{\text{cubooc.}} = x^2/(x^2 + 2x_e^2)$ ;  $\rho_{\text{cubooc.}}$  est une fonction croissante de  $x$  qui présente un point d'inflexion pour  $x = x_e \sqrt{3}/3$  et l'asymptote  $\rho = 1$  lorsque  $x \rightarrow \infty$ .

Il est intéressant de signaler les valeurs particulières de  $x$  telles que  $x^2 = x_e^2/n$  ( $n =$  nombre entier) auxquelles correspondent les valeurs des rapports  $y_1/y_2$ ,  $y_{(8;12;1)}/y_{(4;4;3)}$  et  $\rho_{\text{cubooc.}}$ , respectivement égales à  $1/n$ ,  $1/2n$  et  $1/(2n + 1)$ . Ainsi pour  $x = x_e$ ,  $\rho_{\text{cubooc.}} = 1/3$ .

Nous avons donné également dans la figure 8 les fonctions représentatives de  $\rho_{\text{cubooc.}}$  pour  $\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{F}_{2+x}$  et  $\text{Ca}_{1-x}\text{Lu}_x\text{F}_{2+x}$ . Quelle que soit la valeur du taux de substitution,  $\rho_{\text{cubooc.}}$  est plus élevé pour la solution solide du lutétium que pour celle de l'yttrium; il en résulte des performances électriques plus faibles pour  $\text{Ca}_{1-x}\text{Lu}_x\text{F}_{2+x}$ .

#### 4. Conclusions

Le processus de clustérisation au sein des solutions solides  $\text{Ca}_{1-x}\text{M}'_x\text{F}_{2+x}$  ( $M' = \text{Y}, \text{Lu}$ ) se distingue de celui mis en évidence dans les solutions solides  $\text{Pb}_{1-x}\text{M}'_x\text{F}_{2+x}$  ( $M' = \text{In}, \text{Bi}$ ): lorsque  $x$  augmente,  $\text{Pb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{F}_{2+x}$  et  $\text{Pb}_{1-x}\text{In}_x\text{F}_{2+x}$  comportent une extension progressive d'un cluster monomère en un cluster monodimensionnel de plus en plus allongé; en revanche,  $\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{F}_{2+x}$  et  $\text{Ca}_{1-x}\text{Lu}_x\text{F}_{2+x}$  se caractérisent par la transformation progressive d'un cluster monomère (cluster 4:4:3) en un cluster fermé de grande taille (cluster cuboocédrique 8:12:1).

Une évaluation du pourcentage de clus-

ters cuboocédriques au sein des solutions solides  $\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{F}_{2+x}$  et  $\text{Ca}_{1-x}\text{Lu}_x\text{F}_{2+x}$  trempées à partir de 950°C a été déterminée en fonction de la composition.

#### References

1. B. P. SOBOLEV ET P. P. FEDOROV, *J. Less-Common Met.* **60**, 33 (1978).
2. P. P. FEDOROV ET B. P. SOBOLEV, *J. Less-Common Met.* **63**, 31 (1979).
3. A. K. CHEETHAM, B. E. F. FENDER, ET M. J. COOPER, *J. Phys. C, Solid State Phys.* **4**, 3107 (1971).
4. J. P. LAVAL ET B. FRIT, *J. Solid State Chem.* **49**, 237 (1983).
5. B. T. M. WILLIS, *Proc. Brit. Ceram. Soc.* **1**, 9 (1964).
6. J. P. LAVAL, A. MIKOU, B. FRIT, ET G. ROULT, *Solid State Ionics* **28-30**, 1300 (1988).
7. J. P. LAVAL, A. ABAOUZ, ET B. FRIT, *J. Solid State Chem.* **81**, 271 (1989).
8. A. MIKOU, Thèse de Doctorat es-Sciences Physiques, Université de Limoges (France) (1986).
9. D. J. M. BEVAN, O. GREIS, ET J. STRÄHLE, *Acta Crystallogr., Sect. B* **24**, 230 (1968).
10. O. GREIS ET J. M. HASCHKE, "Handbook of the Physics & Chemistry of Rare Earths" (K. A. Gschneider and L. Eyring, Eds.) Vol. 5, Chap. 45, p. 387 (1982).
11. P. P. FEDOROV, T. M. TURKINA, B. P. SOBOLEV, E. MARIANI, ET M. SVANTNER, *Solid State Ionics* **6**, 331 (1982).
12. M. SVANTNER, E. MARIANI, P. P. FEDOROV, ET B. P. SOBOLEV, *Cryst. Res. Technol.* **16**, 617 (1981).
13. J. M. REAU, C. LUCAT, G. CAMPET, J. PORTIER, ET A. HAMMOU, *J. Solid State Chem.* **17**, 123 (1976).
14. M. SVANTNER, E. MARIANI, P. P. FEDOROV, ET B. P. SOBOLEV, *Krist. Tech.* **14**, 365 (1979).
15. J. M. REAU ET P. HAGENMULLER, *Appl. Phys. A* **49**, 3 (1989).
16. J. M. REAU, M. EL OMARI, J. SENEGAS, ET P. HAGENMULLER, *Mater. Res. Bull.* **24**, 1441 (1989).
17. J. M. REAU, J. SENEGAS, M. EL OMARI, J. P. LAVAL, ET B. FRIT, *Phys. Status Solidi* **117**(2), 409 (1990).
18. O. GREIS ET M. KIESER, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **479**, 165 (1981).