

Modèles d'arrangements anioniques locaux dans les solutions solides à structure fluorine stabilisée par dopage



L. PONTONNIER, G. PATRAT, ET S. ALÉONARD

Laboratoire de Cristallographie associé à l'Université J. Fourier, CNRS 166X, 38042 Grenoble cédex, France

Received January 24, 1990

Electron, X-ray, and neutron diffuse scattering measurements have been performed on single crystals of the $\text{Na}_{0,5-x}\text{Y}_{0,5+x}\text{F}_{2+2x}$ solid-solutions having a doped stabilized fluorite structure. The localization and the shape of the diffuse scattering agree with a description of the local structure using a tridimensional arrangement of microdomains. A model of the fluorine local order agreeing with the refinements of the average structure is proposed. It assumes that all the interstitial atoms are trapped in thermally stable $[\text{NaY}_3\text{F}_{12}]^{2-}$ clusters diluted in a fluorite matrix. The high inelastic contribution to the diffuse scattering indicates that the fluorine sublattice of the fluorite structure is strongly affected by anharmonic vibrations. © 1990 Academic Press, Inc.

Introduction

Parmi les solutions solides à structure fluorine excédentaire en anions ($Fm\bar{3}m$, $a = 5,5 \text{ \AA}$), les phases $\text{Na}_{0,5-x}\text{Y}_{0,5+x}\text{F}_{2+2x}$ ($0 < 2x \leq 0,28$) sont de type "fluorine stabilisée par dopage," l'introduction d'un excès d'anions stabilisant la structure fluorine métastable de $\text{Na}_{0,5}\text{Y}_{0,5}\text{F}_2$.

Il est bien établi que dans les solutions solides de type fluorine dopée $\text{Me}^{\text{II}}_{1-x}\text{Me}^{\text{III}}_x\text{F}_{2+x}$ ($\text{Me}^{\text{II}} = \text{Ca}, \text{Pb}$; $\text{Me}^{\text{III}} = \text{Y}, \text{Bi}$) (1–3), la compensation de charge due au cation trivalent s'effectue par introduction d'atomes de fluor en positions interstitielles: $\text{F}_{(110)}$ (48i, $1/2 \text{ } u \text{ } u \text{ } u$, $u \sim 0,315$) et $\text{F}_{(111)}$ (32f, $v \text{ } v \text{ } v$, $v \sim 0,375$).

Les solutions solides de type fluorine, stabilisées par dopage, se caractérisent par l'existence d'un seul type d'atomes de fluor en positions interstitielles ($\text{F}_{(110)}$) quoique la densité nucléaire observée sur les cartes de

Fourier soit fortement allongée suivant une direction [100] (4). Quant à la charpente anionique propre de la structure fluorine, sa déformation peut être décrite par un sous-réseau $\text{F}'_{(111)}$ (32f, $w \text{ } w \text{ } w$, $w \sim 0,286$) dont les positions sont à $0,30 \text{ \AA}$ suivant [111] du site normal F_N (8c, $1/4 \text{ } 1/4 \text{ } 1/4$) (5).

L'évolution différente des propriétés de conductivité anionique suivant qu'il s'agit de composés à structure de type fluorine dopée ou fluorine stabilisée par dopage (4) nous a conduit à étudier l'arrangement anionique local dans les solutions solides $\text{Na}_{0,5-x}\text{Y}_{0,5+x}\text{F}_{2+2x}$.

I. Mise en évidence de la structure en microdomaines

Les clichés de diffraction électronique de différentes solutions solides $\text{Na}_{0,5-x}\text{Y}_{0,5+x}\text{F}_{2+2x}$, réalisés sur un microscope électronique Philips EM 400 T (120 kV) ont mis en

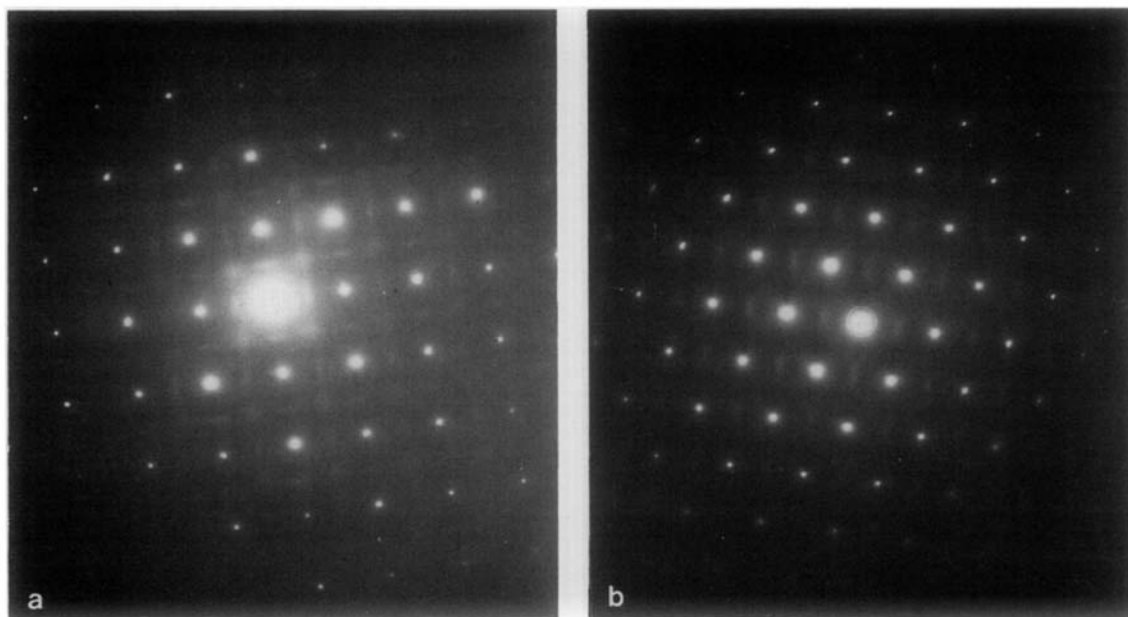


FIG. 1. (a,b) Clichés de diffraction électronique correspondant aux zones de Laue [100] et [110] de la phase $\text{Na}_{0,36}\text{Y}_{0,64}\text{F}_{2,28}$ à structure fluorine désordonnée.

évidence l'existence d'intensité diffusée à attribuer à l'établissement d'un ordre à courte distance. Les compositions $2x = 0,08; 0,18$ et $0,28$ ont successivement été étudiées.

Pour un cristallite donné, l'examen des trois zones de Laue [001], [110] et [111] montre que l'intensité diffusée est localisée entre les réflexions de la structure fluorine de base (h, k, l même parité), centrée aux noeuds du réseau réciproque correspondant aux réflexions de surstructure de la phase partiellement ordonnée $\text{Na}_{1,5}\text{Y}_{2,5}\text{F}_9$ ($Pm3m$, $a = 5,508 \text{ \AA}$) (5). L'orientation de ces plaquettes, en forme de parallélépipèdes à base carrée, a pu être reconstituée dans l'espace réciproque (figures 1 et 2).

II. Taille des microdomaines à température ambiante et 760°C

La forme et l'orientation des spots diffus dans l'espace réciproque permettent une

description de la structure des solutions solides $\text{Na}_{0,5-x}\text{Y}_{0,5+x}\text{F}_{2+2x}$ par un agencement tridimensionnel de microdomaines ordonnés dont la taille peut être déduite de celle des spots diffus.

Les dimensions des plaquettes diffuses

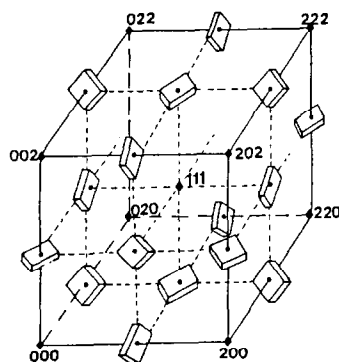


FIG. 2. Localisation, forme et orientation de l'intensité diffusée observée dans l'espace réciproque pour les phases désordonnées $\text{Na}_{0,5-x}\text{Y}_{0,5+x}\text{F}_{2+2x}$.

ont été déterminées à température ambiante et à 760°C, température à laquelle la conductivité des phases $\text{Na}_{0,5-x}\text{Y}_{0,5+x}\text{F}_{2+2x}$ est de type superionique (4).

Les mesures ont été réalisées sur un monocristal $\text{Na}_{0,41}\text{Y}_{0,59}\text{F}_{2,18}$:

—d'une part, aux rayons X à température ambiante sur un diffractomètre à quatre cercles Nonius à la longueur d'onde $\lambda_{\text{K}\alpha\text{Ag}}$.

—aux neutrons d'autre part, à température ambiante et à 760°C sur le goniomètre à quatre cercles D10 de l'Institut Laue Langevin de Grenoble.

Dans l'expérience réalisée à 760°C, le cristal, hermétiquement clos dans une capsule de platine de 2/10 de millimètre d'épaisseur était maintenu en température dans un jet d'argon chaud (6). Les balayages ont été effectués, par pas de $0,01a^*$, dans des directions simples de l'espace réciproque coupant les plaquettes diffuses selon leur épaisseur ou une diagonale de leurs faces carrées. Pour chaque réflexion, les largeurs à mi-hauteur ont été corrigées de la résolution instrumentale en supposant les raies de forme gaussienne. Celle-ci a été

déterminée en utilisant la réflexion (400) de l'échantillon lui-même (tableau I).

Sur la figure 3 sont indiqués les résultats correspondant à des balayages effectués autour des noeuds (300), (330), (320) à température ambiante et (300) à 760°C.

Pour ces dernières, les profils ont été établis après soustraction, point par point, des intensités obtenues lors de balayages effectués d'une part sur le monocristal dans sa capsule, d'autre part sur la capsule vide.

Les dimensions des microdomaines $1/\Gamma$ ont été déduites de la largeur à mi-hauteur Γ des profils de raie (7, 8). Les mesures effectuées sur le monocristal de composition $\text{Na}_{0,41}\text{Y}_{0,59}\text{F}_{2,18}$ ($a = 5,503 \text{ \AA}$) ont conduit à attribuer aux parallélépipèdes limitant les microdomaines une base carrée de côté $\sqrt{2}/0,4a^*$ soit $3,5a$ et de hauteur $1/0,15a^*$ soit $6,5a$ (pour la maille cubique élémentaire $a = 5,503 \text{ \AA}$).

On observe qu'à 760°C la taille des plaquettes, où l'intensité diffuse se trouve rassemblée, est sensiblement conservée. Ceci indique que dans le domaine de température où les solutions solides ont des propriétés de superconduction ionique, la structure locale en microdomaines est conservée.

TABLEAU I
MESURE DE LA TAILLE DE QUELQUES SPOTS DIFFUS: CONDITIONS
EXPERIMENTALES ET RESULTATS

Indices du noeud	Conditions expérimentales	Balayage	Largeur à mi-hauteur Γ	Résolution instrumentale
(320)	Neutrons t amb.	$[h20]^*$ épaisseur	$0,15a^*$	$0,02a^*$
		$[3k0]^*$ diagonale	$0,40a^*$	$0,02a^*$
(330)	RX t amb.	$[3k0]^*$ diagonale	$0,40a^*$	$0,05a^*$
(300)	RX t amb.	$[h00]^*$ épaisseur	$0,20a^*$	$0,05a^*$
(300)	Neutrons 760°C	$[h00]^*$ épaisseur	$0,20a^*$	
		$[3k0]^*$ diagonale	$0,50a^*$	

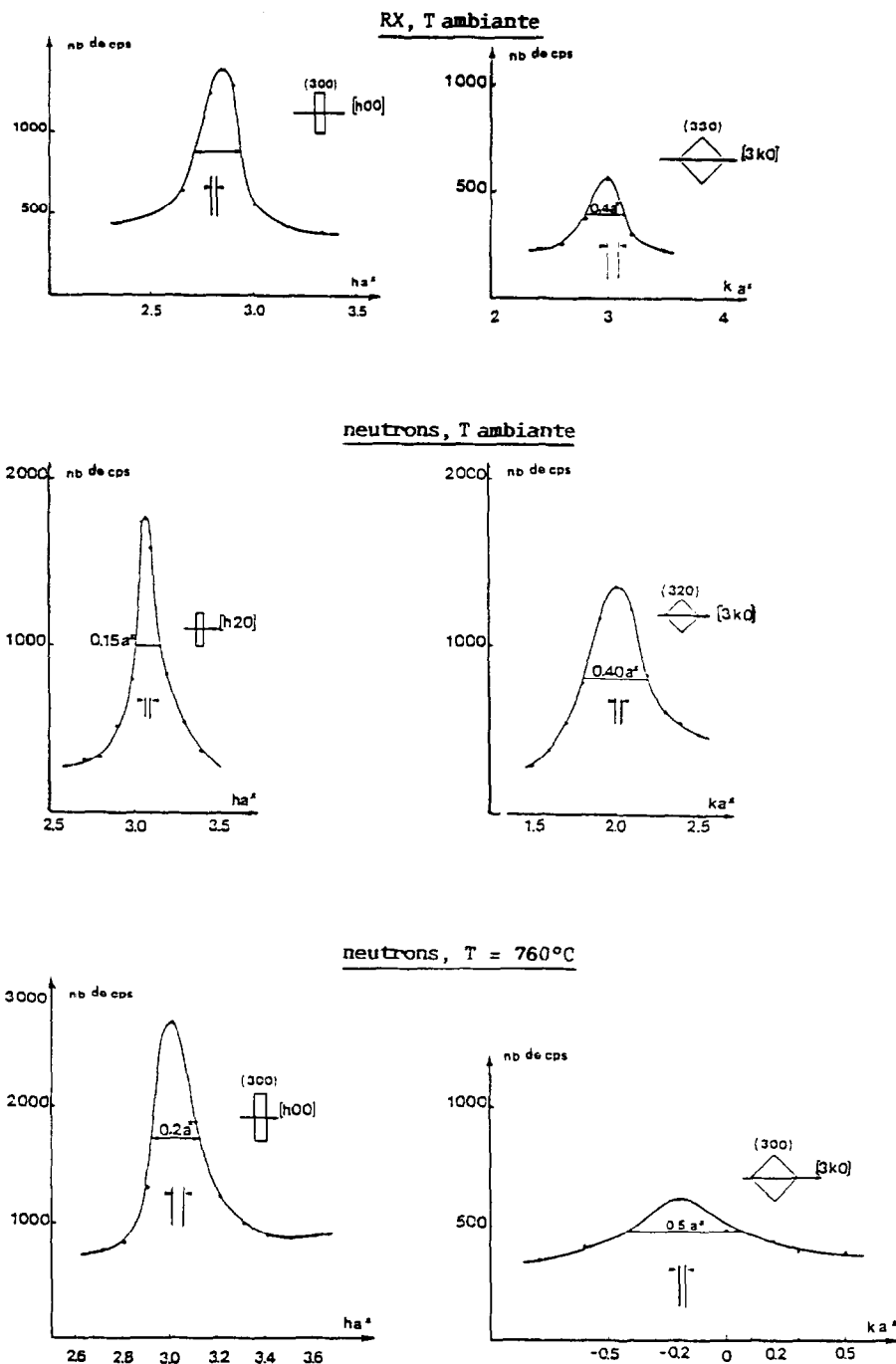
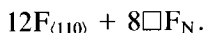
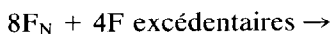


FIG. 3. Profils de quelques plaquettes diffuses obtenus sur un monocristal de composition $\text{Na}_{0.41}\text{Y}_{0.59}\text{F}_{2.18}$.

III. Modèles de structure en microdomaines

III.1. Maille élémentaire de base

L'étude des phases ordonnées $Me_{1-x}^{II}F_{2+2x}$ ($Me^{II} = K$; $Me^{III} = Y, Yb$ (9-11)) dont la structure dérive directement de celle de la fluorine, montre que l'introduction d'atomes de fluor excédentaires ($2x$) conduit à la formation de cuboctaèdres d'anions dont les 12 sommets sont constitués d'atomes de fluor en positions interstitielles, ce mécanisme libérant 8 lacunes de fluor dans la charpente anionique F_N de la structure fluorine.



La structure du composé KY_3F_{10} résolue par Pierce (9) dans une maille $a = 2a_F$ ($Fm\bar{3}m$, $Z = 8$) peut ainsi être décrite par la juxtaposition de 2 types de mailles élémentaires, l'une comportant un cuboctaèdre d'anions associé à 6 atomes d'yttrium pour former des amas (= cluster) $[KY_3F_{12}^{(110)}]^{2-}$, l'autre, de type fluorine $[KY_3F_8]^{2+}$, comportant un cubelet anionique vide et contracté ($8F_N$ ou $F'_{(111)}$).

L'empilement de ces mailles s'effectue dans le rapport 1/1, de telle sorte que (fig-

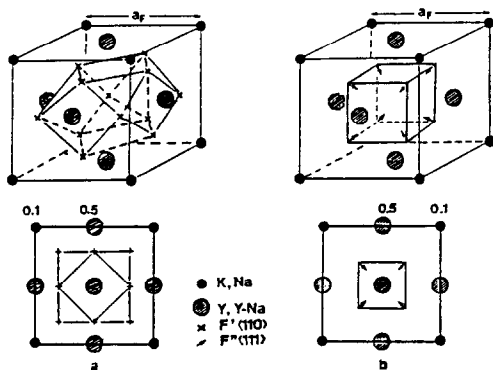


FIG. 4. Définition des mailles élémentaires de base correspondant; (a) à l'amas $[KY_3F_{12}^{(110)}]^{2-}$, (b) à la matrice fluorine $[KY_3F_8^{(111)}]^{2+}$.

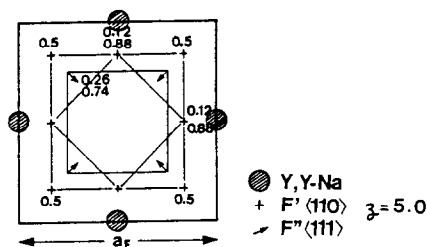
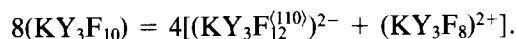


FIG. 5. Mise en évidence des 2 types de mailles élémentaires dans la structure moyenne du terme partiellement ordonné $Na_{1.5}Y_{2.5}F_9$.

ures 4 et 5):

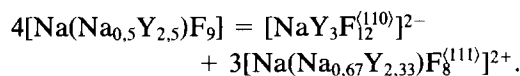


III.2. Arrangement anionique local dans la phase partiellement ordonnée $Na_{1.5}Y_{2.5}F_9$

La structure moyenne de la phase partiellement ordonnée $Na_{1.5}Y_{2.5}F_9$ se déduit directement de celle du terme désordonné $Na_{0.36}Y_{0.64}F_{2.28}$ par un abaissement de symétrie ($a = 5,503 \text{ \AA}$, $Pm\bar{3}m$, $Z = 1$).

L'affinement de la structure moyenne (5) à partir de données aux rayons X a montré que les sommets de la maille cubique étaient occupés uniquement par des atomes de sodium, 5 atomes d'yttrium et un atome de sodium se partageant le milieu des faces. Les atomes de fluor interstitiels $F_{(110)}$ ($12j$, $1/2 \ u \ u$) sont arrangés uniquement autour des positions $(1/2 \ 0 \ 0)$, alors que les déformations affectant la charpente anionique de la structure fluorine (réseaux $F'_{(111)}$ $8g$, $w \ w \ w$) conduisent à la formation de cubelets contractés centrés sur la position $(1/2 \ 1/2 \ 1/2)$ (figures 4 et 5).

La formule cationique déterminée par affinement de structure conduit à un excédent anionique d'un atome par formule. L'incorporation de cet excès s'effectue par la formation d'amas $[NaY_3F_{12}]^{2-}$ dilués dans la matrice de type fluorine, de telle sorte que:



Le désordre sodium–yttrium au milieu des faces des mailles de type fluorine permet de rétablir la composition cationique moyenne (figure 5).

L'affinement de structure correspondant à la formule développée $\text{Na}(\text{Na}_{0,5}\text{Y}_{2,5})\text{F}_6^{(111)}\text{F}_3^{(110)}$ conduit à un facteur de véracité de 3,9%. L'affinement sans contraintes sur le nombre d'atomes de fluor dans les sous-réseaux $\text{F}_{(111)}$ et $\text{F}_{(110)}$ fait chuter le résidu pondéré à 3,1% mais conduit systématiquement à plus de 6 atomes de fluor $\text{F}_{(111)}$ par formule: $\text{Na}(\text{Na}_{0,5}\text{Y}_{2,5})\text{F}_{6,82(40)}^{(111)}\text{F}_{2,76(36)}^{(110)}$. Une justification de ce résultat est apportée dans le paragraphe suivant.

III.3. Arrangement anionique local dans les solutions solides $\text{Na}_{0,5-x}\text{Y}_{0,5+x}\text{F}_{2+2x}$

La répartition anionique moyenne déterminée dans les solutions solides $\text{Na}_{0,5-x}\text{Y}_{0,5+x}\text{F}_{2+2x}$ est parfaitement compatible avec la présence d'entités anioniques de type cuboctaèdre ($\text{F}_{(110)}$) et de type cubelet F_N ou $\text{F}_{(111)}$ (figure 4).

Dans le modèle proposé, tous les atomes de fluor en positions interstitielles $\text{F}_{(110)}$ sont piégés dans des amas $[\text{NaY}_3\text{F}_{12}^{(110)}]^{2-}$, amas qui se trouvent dilués dans une matrice fluorine. L'existence d'un désordre sodium–yttrium sur la totalité des sites cationiques des mailles de type fluorine permet de rétablir la composition moyenne des solutions solides, dont les formules développées doivent s'écrire:

$$\text{Na}_{0,5-x}\text{Y}_{0,5+x}\text{F}_{2+2x} = [\text{Na}_y\text{Y}_{3y}\text{F}_{12y}^{(110)}\square_{8y}]^{2y-} + [\text{Na}_{0,5-x-y}\text{Y}_{0,5+x-3y}\text{F}_{2-8y}^{(111)}]^{(2x-2y)+}.$$

La juxtaposition des deux types de mailles devant conduire à un cristal électriquement neutre, dans le tableau II sont indiquées les formules développées proposées pour les compositions $2x = 0,02; 0,04; 0,08; 0,18$ et $0,28$.

—Le nombre d'atomes de fluor en position interstitielle $\text{F}_{(110)}$ détermine la fraction d'entités cuboctaédriques par formule.

TABLEAU II

FORMULES DÉVELOPPÉES, INDIQUANT LE NOMBRE D'ATOMES DE FLUOR DANS LES DIFFÉRENTS SOUS-RÉSEAUX DE FLUOR, ÉTABLIES PAR AFFINEMENT DES STRUCTURES MOYENNES DES SOLUTIONS SOLIDES $\text{Na}_{0,5-x}\text{Y}_{0,5+x}\text{F}_{2+2x}$ (5)

Formules brutes	Formules développées
$\text{Na}_{0,49}\text{Y}_{0,51}\text{F}_{2,02}$	$\text{Na}_{0,49}\text{Y}_{0,51}\text{F}_{0,77(4)}^{(110)}\text{F}_{0,53(7)}^{(110)}\text{F}_{0,67(3)}^{(111)}$
$\text{Na}_{0,48}\text{Y}_{0,52}\text{F}_{2,04}$	$\text{Na}_{0,48}\text{Y}_{0,52}\text{F}_{0,89(5)}^{(110)}\text{F}_{0,53(6)}^{(110)}\text{F}_{0,63(3)}^{(111)}$
$\text{Na}_{0,46}\text{Y}_{0,54}\text{F}_{2,08}$	$\text{Na}_{0,46}\text{Y}_{0,54}\text{F}_{1,42(3)}^{(110)}\text{F}_{0,14(4)}^{(110)}\text{F}_{0,42(4)}^{(111)}$
$\text{Na}_{0,41}\text{Y}_{0,59}\text{F}_{2,18}$	$\text{Na}_{0,41}\text{Y}_{0,59}\text{F}_{1,98(4)}^{(110)}\text{F}_{0,35(3)}^{(110)}\text{F}_{0,80(2)}^{(111)}$
$\text{Na}_{0,36}\text{Y}_{0,64}\text{F}_{2,28}$	$\text{Na}_{0,36}\text{Y}_{0,64}\text{F}_{1,00(3)}^{(110)}\text{F}_{0,58(3)}^{(110)}\text{F}_{0,66(3)}^{(111)}$
Forme ordonnée	
$\text{Na}_{0,38}\text{Y}_{0,63}\text{F}_{2,25}$	$\text{Na}_{0,38}\text{Y}_{0,63}\text{F}_{6,82(40)}^{(111)}\text{F}_{2,76(36)}^{(110)}$

—En ce qui concerne les mailles de type fluorine, dans un premier temps, le nombre d'atomes de fluor constituant les cubelets anioniques a été déduit de la formule cationique brute de ces mailles. La comparaison de ce nombre avec celui des sites anioniques disponibles ($2 - 8y$) a fait alors apparaître:

—Pour $x \leq 0,04$, des excédents de charges négatives qui peuvent être pris en compte par l'existence de lacunes dans le sous-réseau F_N .

—Pour $2x \geq 0,08$, un excédent de charges positives, que le nombre de sites anioniques disponibles dans ces mailles ne permet pas de prendre en compte. La compensation de charges ne peut être pris en compte que par la substitution du fluor par de l'oxygène dans les cubelets anioniques des mailles de type fluorine.

Ce modèle associant en cuboctaèdres la totalité des atomes de fluor de type interstitiel se trouve conforté par le fait que le nombre d'anions en position F_N ou $\text{F}_{(111)}$ qu'il nécessite est très voisin de celui déterminé par les affinements de structure (5) (tableau III, colonne 3). Les affinements de structure moyenne réalisés à partir de données de diffraction neutronique ne permet

TABLEAU III

MODELE D'ARRANGEMENT ANIONIQUE ASSOCIANT LA TOTALITE DES ATOMES DE FLUOR INTERSTITIELS EN AMAS $[\text{NaY}_3\text{F}_{12}]^{2-}$

Formules	$[\text{Na}_y\text{Y}_{3y}\text{F}_{12y}^{(110)}\square_{8y}]^{2y-}$	$[\text{Na}_{0,5-x-y}\text{Y}_{0,5+x-3y}\text{F}_{2-8y}^{N(111)}]^{2x-2y}$	Nombre de fluor	% de fluor substitué
			F_N et $F'_{(111)}$ affiné	
$\text{Na}_{0,49}\text{Y}_{0,59}\text{F}_{2,02}$	$[(\text{Na}_{0,04}\text{Y}_{0,13}\text{F}_{0,5}\square_{0,35})^{0,08-}]$	$[\text{Na}_{0,45}\text{Y}_{0,38}\text{F}_{1,51}\square_{0,15}]^{0,08+}$	1,44(7)	—
$\text{Na}_{0,46}\text{Y}_{0,52}\text{F}_{2,04}$	$[(\text{Na}_{0,04}\text{Y}_{0,13}\text{F}_{0,53}\square_{0,35})^{0,08-}]$	$[\text{Na}_{0,44}\text{Y}_{0,39}\text{F}_{1,53}\square_{0,13}]^{0,08+}$	1,52(8)	—
$\text{Na}_{0,46}\text{Y}_{0,54}\text{F}_{2,08}$	$[(\text{Na}_{0,01}\text{Y}_{0,04}\text{F}_{0,14}\square_{0,09})^{0,02-}]$	$[\text{Na}_{0,45}\text{Y}_{0,50}\text{F}_{1,87}\square_{0,03}]^{0,02+}$	1,84(7)	1,5
$\text{Na}_{0,41}\text{Y}_{0,59}\text{F}_{2,18}$	$[(\text{Na}_{0,03}\text{Y}_{0,09}\text{F}_{0,35}\square_{0,23})^{0,06-}]$	$[\text{Na}_{0,38}\text{Y}_{0,50}\text{F}_{1,70}\square_{0,06}]^{0,0}$	1,78(6)	2,8
$\text{Na}_{0,36}\text{Y}_{0,64}\text{F}_{2,28}$	$[(\text{Na}_{0,05}\text{Y}_{0,15}\text{F}_{0,58}\square_{0,39})^{0,10-}]$	$[\text{Na}_{0,31}\text{Y}_{0,49}\text{F}_{1,52}\square_{0,08}]^{0,10+}$	1,66(6)	3,4

Note. Formules développées indiquant la fraction par formule: d'amas $[\text{NaY}_3\text{F}_{12}]^{2-}$ et la répartition cationique et anionique moyenne dans les mailles de type fluorine pour différentes compositions des solution solides $\text{Na}_{0,5-x}\text{Y}_{0,5+x}\text{F}_{2+2x}$.

pas de distinguer l'oxygène du fluor, de longueurs de Fermi pratiquement analogues (5, 12). Des dosages de la quantité d'oxygène, effectués par activation γ sur des monocristaux de composition $\text{Na}_{0,41}\text{Y}_{0,59}\text{F}_{2,18}$, conduisent à une quantité moyenne d'oxygène substitué du même ordre de grandeur que celui que nécessite le modèle (13).

Quant à la phase partiellement ordonnée $\text{Na}_{1,5}\text{Y}_{2,5}\text{F}_9$, la réduction du nombre d'entités cuboctaédriques par rapport au modèle idéal peut être attribuée, elle aussi, à la présence d'oxygène dans le réseau anionique des mailles de type fluorine.

III.4. Articulations entre microdomaines

L'orientation des plaquettes de diffusion dans l'espace réciproque laisse envisager une description de la structure locale par un agencement tridimensionnel des microdomaines, parallèlement aux trois axes \vec{a}_1 , \vec{a}_2 , \vec{a}_3 de la maille fluorine de base.

Pour satisfaire la structure moyenne, dans laquelle les atomes de sodium et d'yttrium occupent statistiquement les sommets et les milieux des faces de la maille, l'articulation entre microdomaines devra s'effectuer avec un glissement faisant correspondre les sommets des cubes d'un do-

maine aux milieux des faces des cubes du domaine suivant, c'est-à-dire avec des translations: $(\vec{a}_1 + \vec{a}_2)/2$ ou $(\vec{a}_2 + \vec{a}_3)/2$ ou $(\vec{a}_3 + \vec{a}_1)/2$. Ces considérations sont illustrées figure 6 au niveau des mailles élémentaires moyennes et au niveau de la jonction entre microdomaines. Les vecteurs de translation utilisés pour décrire les articulations entre microdomaines pour les phases désordonnées $\text{Na}_{0,5-x}\text{Y}_{0,5+x}\text{F}_{2+2x}$ ne sont pas sans rappeler les correspondances entre domaines antiphases observés pour Cu_3Au (14-16).

IV. Nature de l'intensité diffusée

La nature de l'intensité diffusée est susceptible de fournir des informations sur le

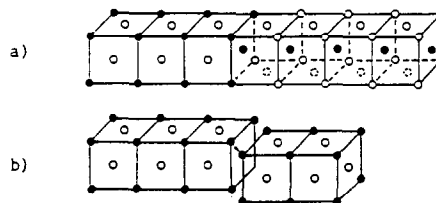


FIG. 6. Modèle de jonctions entre microdomaines représentés: (a) au niveau des mailles élémentaires moyennes, (b) au niveau des microdomaines.

type de désordre affectant la charpente anionique des solutions solides $\text{Na}_{0,5-x}\text{Y}_{0,5+x}\text{F}_{2+2x}$. Ce désordre, mis en évidence par un déplacement des atomes de fluor en site régulier F_N sur les sites $\text{F}_{(111)}$, peut correspondre:

—soit à un déplacement statique pur, donnant lieu à une contribution élastique à l'intensité diffusée (E.D.S.).

—soit aux vibrations anharmoniques des atomes de fluor F_N , mises en évidence et étudiées par Willis (17–19) dans des structures de type fluorine, phénomènes donnant lieu à une diffusion purement inélastique.

Cette dernière se traduit par une variation de longueur d'onde des neutrons diffusés. Pour la mettre en évidence, sur le dispositif expérimental décrit au paragraphe II, un analyseur, constitué par un monocristal de graphite a été placé sur le trajet du faisceau diffusé. Afin de séparer la

contribution élastique de l'intensité totale, le détecteur est placé en position de réflexion sélective (008) pour une diffusion élastique correspondant à la longueur d'onde des neutrons incidents ($\lambda_\text{N} = 1,25 \text{ \AA}$). La résolution $\Delta\lambda/\lambda$ de ce dispositif est de l'ordre de 2 à 3%. Chaque plaquette diffuse étudiée a fait l'objet de 27 points de mesure correspondant à des valeurs h , k et l non entières, définies en fonction de son orientation dans l'espace réciproque. Pour six de ces plaquettes, la valeur intégrée à température ambiante et à 760°C est reportée dans le tableau IV.

La normalisation de la partie élastique de l'intensité diffusée a été effectuée à partir des valeurs intégrées des réflexions de Bragg situées dans le même domaine angulaire que les spots diffus étudiés ($9,8^\circ < \theta < 13,5^\circ$).

La contribution inélastique à l'intensité totale diffusée, rassemblée dans les plaquettes a été évaluée de la manière

TABLEAU IV
EVALUATION DE LA CONTRIBUTION INELASTIQUE A L'INTENSITE TOTALE DIFFUSEE

Température ambiante						
Noeud du réseau	210	221	300	320	310	330
Intensité diffusée totale	23 415	14 605	5 979	18 304	7 287	10 422
Intensité diffusée élastique (normalisée)	6 678	3 752	2 800	4 830	2 814	5 600
Contribution inélastique (%)	71	74	53	73	62	46
$T = 760^\circ\text{C}$						
Noeud du réseau	210	221	300	320	310	330
Intensité diffusée totale	12 897	16 591	25 208	10 192	12 560	8 975
Intensité* diffusée élastique (normalisée)	4 312	3 010	1 736	1 750	2 408	644
Contribution** inélastique (%)	67	82	93	83	81	93

* Statistique médiocre.

** Sous réserve.

suivante:

contribution inélastique (%)

$$= \frac{I \text{ diffusée totale} - I \text{ normalisée diffusée élastique}}{I \text{ diffusée totale}}$$

Les valeurs correspondantes évaluées à température ambiante et à 760°C sont reportées tableau IV.

Les résultats expérimentaux montrent qu'à température ambiante, la contribution inélastique à l'intensité totale diffusée est de l'ordre de 63%. Cette importante contribution milite en faveur d'un désordre dynamique, lié aux vibrations anharmoniques des atomes de fluor F_N .

V. Discussion

La description de l'arrangement anionique local des solutions solides $Na_{0,5-x}Y_{0,5+x}F_{2+2x}$ est compatible avec les résultats des affinements de structure (5) et la répartition de l'intensité diffusée.

Dans les modèles proposés, les atomes de fluor de type interstitiel ne sont jamais isolés mais associés à six cations trivalents situés autour des entités cuboctaédriques. Des études de RMN ont montré que la mobilité des atomes de sodium n'intervenait qu'au dessus de 830°C (13). On peut en déduire que l'yttrium dont la diffusion est négligeable, dans le domaine de température considéré assure la stabilité thermique du amas $[NaY_3F_{12}^{(110)}]^{2-}$. Sur cette base, la conductivité ionique des solutions solides $Na_{0,5-x}Y_{0,5+x}F_{2+2x}$ (4) devrait d'abord être associée aux atomes de fluor en position F_N (ou $F'_{(111)}$) dont le mouvement est favorisé par les importantes vibrations anharmoniques qui affectent ce sous réseau (63% de contribution inélastique à l'intensité totale diffusée).

On remarque:

—qu'il n'existe de "lacunes vraies" susceptibles de participer à la conductivité que pour les compositions $2x \leq 0,04$.

—que pour les compositions $2x \geq 0,08$ la quasi totalité des lacunes existant dans le sous-réseau F_N ($F'_{(111)}$) sont piégées dans les amas $[NaY_3F_{12}^{(110)}]^{2-}$ et ne peuvent participer à la conductivité. Ceci pourrait expliquer pourquoi au dessous de 350°C la conductivité des solutions solides $Na_{0,5-x}Y_{0,5+x}F_{2+2x}$ est pratiquement indépendante de l'excès d'anions (4) mais par contre est fortement dépendante de la pureté des échantillons.

Il s'agirait donc d'une conductivité extrinsèque, caractérisée par une énergie d'activation (0,60 eV) du même ordre de grandeur que celles observées dans β -PbF₂ en régime extrinsèque par Schoonman (20) et Kennedy (21) et dans CaF₂ sous pression partielle d'oxygène par Levitskii (0,63 eV) (22), énergie d'activation que les auteurs attribuent à un mécanisme de diffusion par lacunes de fluor.

References

1. A. K. CHEETHAM, B. E. F. FENDER, ET M. J. COOPER, *J. Phys. C: Solid State Phys.* **4**, 3107 (1971).
2. C. LUCAT, J. PORTIER, J. M. RÉAU, ET P. HAGENMULLER, *J. Solid State Chem.* **32**, 279 (1980).
3. J. L. SOUBEYROUX, J. M. RÉAU, S. MATAR, P. HAGENMULLER, ET C. LUCAT, *Solid State Ionics* **2**, 215 (1981).
4. L. PONTONNIER, S. ALÉONARD, M. T. ROUX, ET A. HAMMOU, *J. Solid State Chem.* **68** (1987).
5. L. PONTONNIER, G. PATRAT, S. ALÉONARD, J. J. CAPPONI, M. BRUNEL, ET F. DE BERGEVIN, *Solid State Ionics* **9/10**, 549 (1983).
6. R. ARGOU, J. J. CAPPONI, J. CHENAVAS, M. MAREZIO, ET L. PONTONNIER, "IV Européen Crystallographic Meeting, Oxford, 1977."
7. D. B. MCWHAN, P. D. DERNIER, C. VETTER, A. S. COPPER, ET J. P. REMEIK, *Phys. Rev. B* **17**(40), 4043 (1978).
8. R. J. CAVA, *Solid State Ionics* **5**, 47 (1981).
9. J. W. PIERCE ET H. Y. P. HONG, in "Proc. 10th Rare Earth Research Conf." (E. J. Kevane, Ed.), p. 527 (1973).
10. Y. LE FUR, S. ALÉONARD, M. F. GORIUS, ET M. T. ROUX, *Acta Crystallogr. B* **38**, 1431 (1982).
11. D. J. M. BEVAN, O. GREIS, ET J. STRÄKLE, *Acta Crystallogr. A* **36**, 889 (1980).

12. G. E. BACON, "Neutron Diffraction," Oxford Univ. Press (Clarendon), London/New York (1975).
13. L. PONTONNIER, Thèse de doctorat d'état, UJF Grenoble I (1985).
14. A. GUINIER ET R. GRIFFOUL, *Rev. Métall.* **10**, 387 (1948).
15. S. OGAWA, *J. Phys. Soc. Japan* **17**, 253 (1962).
16. J. ZHU ET J. M. COWLEY, *Acta Crystallogr. A* **38**, 718 (1982).
17. B. T. M. WILLIS, *Acta Crystallogr. A* **25**, 277 (1969).
18. B. T. M. WILLIS ET A. W. PRYOR (Eds.), "Thermal Vibrations in Crystallography," Cambridge Univ. Press, London/New York (1975).
19. K. D. ROUSE, B. T. M. WILLIS, ET A. W. PRYOR, *Acta Crystallogr. B* **24**, 117 (1968).
20. J. SCHOONMAN, L. EBERT, C. H. HSIEH, ET R. A. HUGGINS, *J. Appl. Phys.* **46**(7), 2873 (1975).
21. J. H. KENNEDY, R. MILES, ET J. HUNTER, *J. Electrochem. Soc. Electrochem. Sci. Technol.*, 1441 (1973).
22. V. LEVITSKII, A. HAMMOU, M. DUCLOT, ET C. DÉPORTES, *J. Chim. Phys.* **3**, 305 (1976).