

## Optimisation des facteurs influençant la conductivité anionique dans quelques fluorures de structure fluorine

J. M. RÉAU, A. RHANDOUR, S. F. MATAR, ET P. HAGENMULLER

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

Received December 30, 1983; in revised form April 23, 1984

The large influence in the  $M_{1-x}M'_xF_{2+x}$  solid solutions ( $M = \text{Sr, Pb}; M' = \text{Y, In, Sb, Bi}$ ) of the covalency of the  $MF_2$  "starting lattice" on the electrical properties of fluorides of fluorite-type structure is clearly shown in a comparative investigation. The influence of the polarizability of the substituting trivalent ion is only significant as far as the starting lattice contains a weakly polarizable cation. Enhancement of the electrical performances of  $\beta\text{-PbF}_2$  by substitution of  $\text{Pb}^{2+}$  by trivalent cations seems to be due mainly to increasing disordering within the anionic sublattice and hence the role of cationic polarizability is apparently a second-order effect. © 1984 Academic Press, Inc.

### Introduction

Un certain nombre de critères de sélection destinés à l'optimisation des propriétés de conduction ionique des fluorures ont été précédemment déterminés et ont permis d'élaborer des matériaux originaux à forte mobilité de l'ion fluor (1, 2). En particulier les influences conjuguées de la non-stoechiométrie et de la polarisabilité du sous-réseau cationique ont été clairement mises en évidence au sein de solutions solides de structure dérivée de la fluorine basées sur la matrice  $\beta\text{-PbF}_2$ :  $\text{Pb}_{1-x}M'_x\text{F}_{2+x}$  ( $M' = \text{Y, In, Sb, Bi}$ ) et  $\text{Pb}_{1-x}M''_x\text{F}_{2+2x}$  ( $M'' = \text{Zr, Th, U}$ ) (6, 7).

Nous nous sommes proposé de définir ici l'influence relative des divers critères d'optimisation sur les propriétés électriques de quelques-unes de ces solutions solides. L'étude de l'influence de la polarisabilité du cation-hôte nous a paru un objectif prioritaire. Il était nécessaire dans cette perspec-

tive que la matrice ne comportât pas de cation de polarisabilité élevée. Notre choix s'est porté sur  $\text{SrF}_2$  et nous a conduit à l'étude comparative des propriétés électriques de deux solutions solides comportant l'une, un cation-hôte de polarisabilité élevée ( $\text{Bi}^{3+}$ ) et l'autre, un cation trivalent également et de taille voisine, mais sans doublet  $s^2$  et de faible polarisabilité ( $\text{Y}^{3+}$ ).

### Synthèse et Analyse Radiocristallographique

Les phases des systèmes  $\text{SrF}_2\text{-}M'_1\text{F}_3$  ( $M'_1 = \text{Y, Bi}$ ) ont été obtenues par synthèse directe à partir des fluorures binaires  $\text{SrF}_2$  et  $M'_1\text{F}_3$  ( $M'_1 = \text{Y, Bi}$ ). Les fluorures de départ après homogénéisation sont introduits dans des tubes d'or et soumis à un dégazage à  $150^\circ\text{C}$ . Ces tubes sont ensuite remplis d'azote et scellés. Les réactions sont totales après 15 hr de chauffe à  $1000^\circ\text{C}$  pour les

phases du système  $\text{SrF}_2\text{-YF}_3$  et à  $680^\circ\text{C}$  pour celles du système  $\text{SrF}_2\text{-BiF}_3$ .

L'analyse radiocristallographique, après trempe à partir des températures de préparation, révèle l'existence de solutions solides cubiques de composition  $\text{Sr}_{1-x}\text{Y}_x\text{F}_{2+x}$  ( $0 \leq x \leq 0,30$ ) et  $\text{Sr}_{1-x}\text{Bi}_x\text{F}_{2+x}$  ( $0 \leq x \leq 0,50$ ) et de structure dérivée du type fluorine.

Le paramètre de la maille élémentaire de la solution solide  $\text{Sr}_{1-x}\text{Y}_x\text{F}_{2+x}$  diminue régulièrement avec  $x$  de  $a_c = 5,800 \pm 0,005 \text{ \AA}$  pour  $x = 0$  à  $a_c = 5,700 \pm 0,005 \text{ \AA}$  pour  $x = 0,30$ . Le remplacement dans  $\text{SrF}_2$  de l'ion  $\text{Sr}^{2+}$  par  $\text{Y}^{3+}$  de taille plus petite tend à contracter la maille, alors que l'introduction simultanée d'un ion  $\text{F}^-$  supplémentaire dans

les sites interstitiels tend au contraire à la dilater. La résultante de ces deux effets est une diminution avec  $x$  du paramètre  $a_c$  au sein de la solution solide  $\text{Sr}_{1-x}\text{Y}_x\text{F}_{2+x}$ . Une évolution analogue avait été observée pour  $\text{Pb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{F}_{2+x}$  ( $0 \leq x \leq 0,50$ ) (1). La différence de taille des cations divalent et trivalent est déterminante dans les deux cas ( $r_{\text{Sr}^{2+}} = 1,40 \text{ \AA}$ ,  $r_{\text{Pb}^{2+}} = 1,43 \text{ \AA}$ ,  $r_{\text{Y}^{3+}} = 1,16 \text{ \AA}$ ,  $r_{\text{Bi}^{3+}} = 1,31 \text{ \AA}$ ) (8). Ces résultats confirment ceux obtenus par Sobolev *et al.* pour le système  $\text{SrF}_2\text{-YF}_3$  (9, 10).

Les deux effets se compensent en revanche pour  $\text{Sr}_{1-x}\text{Bi}_x\text{F}_{2+x}$  dont les cations sont de taille voisine. Aucune variation sensible du paramètre  $a_c$  avec  $x$  n'est observée au sein de cette solution solide.

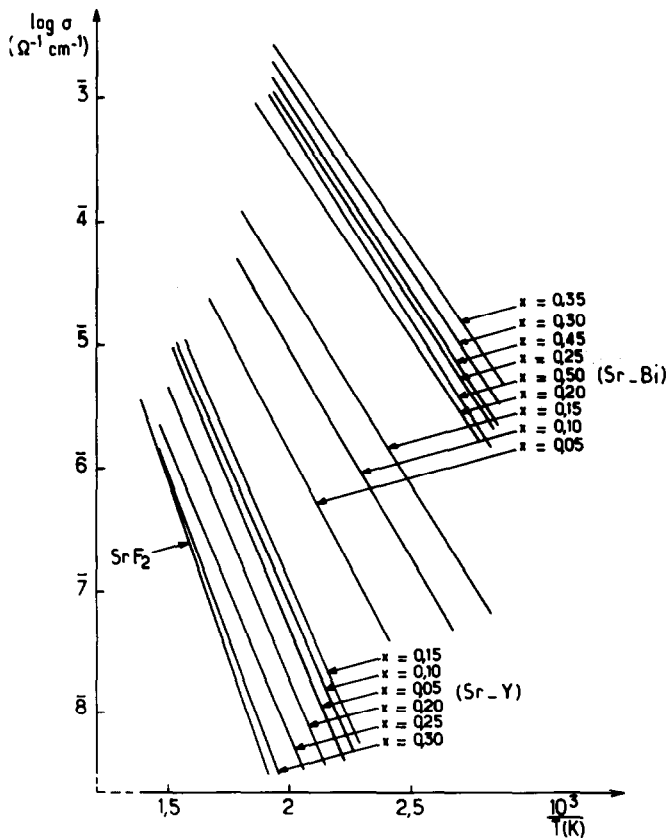


FIG. 1. Variation du logarithme de la conductivité en fonction de l'inverse de la température absolue pour diverses compositions des solutions solides  $\text{Sr}_{1-x}\text{Y}_x\text{F}_{2+x}$  et  $\text{Sr}_{1-x}\text{Bi}_x\text{F}_{2+x}$ .

### Etude de la Conductivité Electrique

Les échantillons utilisés se présentent sous la forme de pastilles dégazées à 150°C puis frittées respectivement à 1000°C pour les compositions de la solution solide  $\text{Sr}_{1-x}\text{Y}_x\text{F}_{2+x}$  et à 680°C pour celles de  $\text{Sr}_{1-x}\text{Bi}_x\text{F}_{2+x}$ . Leur compacité est voisine de 90%. Des électrodes d'or sont déposées par évaporation sous vide. Les mesures électriques sont effectuées en courant alternatif entre  $10^{-2}$  et  $10^4$  Hz par la méthode des impédances complexes (11). Elles sont réalisées entre 20 et 400°C pour plusieurs cycles de températures.

Nous avons porté sur la Fig. 1 la variation du logarithme de la conductivité en fonction de l'inverse de la température absolue pour diverses compositions des solutions solides  $\text{Sr}_{1-x}\text{Y}_x\text{F}_{2+x}$  et  $\text{Sr}_{1-x}\text{Bi}_x\text{F}_{2+x}$ .

Dans le domaine de température considéré  $\sigma$  est de la forme  $\sigma = nq\mu_0 \exp(-\Delta E/kT)$  où  $n$  est le nombre de porteurs de

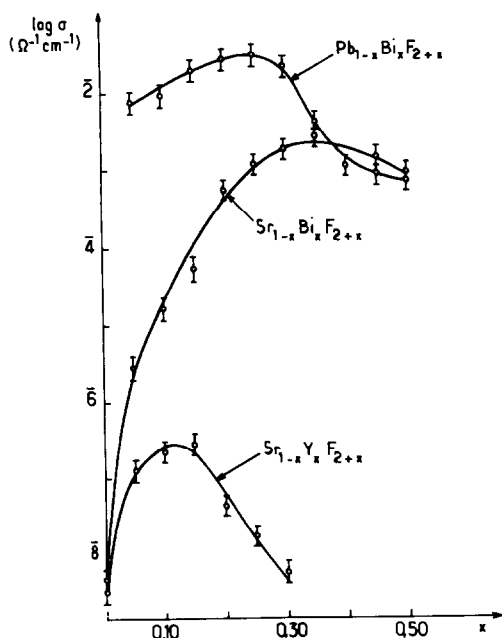


FIG. 2. Variation de la conductivité à 250°C avec la composition pour les solutions solides  $\text{Sr}_{1-x}\text{Y}_x\text{F}_{2+x}$ ,  $\text{Sr}_{1-x}\text{Bi}_x\text{F}_{2+x}$ , et  $\text{Pb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{F}_{2+x}$  (1).

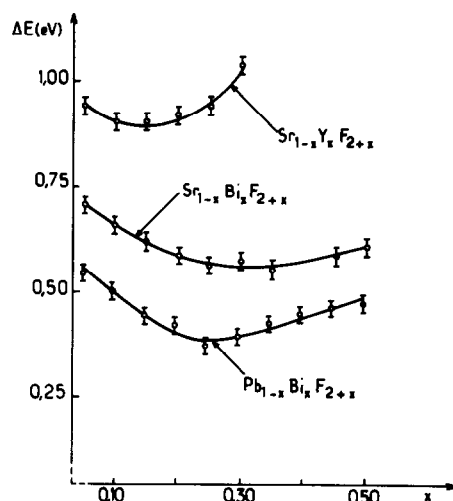


FIG. 3. Variation de l'énergie d'activation avec la composition pour les solutions solides  $\text{Sr}_{1-x}\text{Y}_x\text{F}_{2+x}$ ,  $\text{Sr}_{1-x}\text{Bi}_x\text{F}_{2+x}$ , et  $\text{Pb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{F}_{2+x}$  (1).

charge  $q$  et de mobilité  $\mu = \mu_0 \exp(-\Delta E/kT)$ .

Les Figs. 2 et 3 donnent l'isotherme de variation de la conductivité  $\sigma$  à 250°C et l'évolution de l'énergie d'activation  $\Delta E$  en fonction du taux de substitution  $x$ . L'allure des courbes obtenues est analogue à celle observée pour la solution solide  $\text{Pb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{F}_{2+x}$  ( $0 \leq x \leq 0,50$ ) de structure dérivée de la fluorine (1). Un maximum de conductivité lié à un minimum de  $\Delta E$  est observé pour les trois solutions voisines pour des compositions voisines de  $M_{1-0.5x_L}M'_{0.5x_L}\text{F}_{2+0.5x_L}$  ( $M = \text{Pb}, \text{Sr}; M' = \text{Y}, \text{Bi}$ ),  $x_L$  étant la limite du domaine d'existence des solutions solides.

Une étude structurale par diffraction de neutrons de la solution solide  $\text{Pb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{F}_{2+x}$  avait montré que le remplacement de  $\text{Pb}^{2+}$  par  $\text{Bi}^{3+}$  dans  $\beta\text{-PbF}_2$  entraînait la présence d'un nombre élevé d'ions  $\text{F}^-$  dans les sites interstitiels de la maille fluorine, due en partie au passage d'ions  $\text{F}^-$  des positions normales vers les positions interstitielles avec création de lacunes  $V_{\text{F}_1}$  (12). Dans le domaine où  $x < 0,25$ , la solution solide

plomb–bismuth comportait un accroissement très sensible avec  $x$  du nombre de lacunes et de fluors interstitiels. Ce désordre accru correspondait à une diminution de l'énergie d'activation et à une forte augmentation de la conductivité.

Pour  $x > 0,25$ , la croissance du nombre de lacunes était moins importante. Il lui correspondait alors un accroissement sensible de l'énergie d'activation. Ce phénomène pouvait expliquer la très forte diminution de la conductivité dans ce domaine de composition. L'augmentation de  $\Delta E$  observée lorsque  $x$  passait de 0,25 à 0,50 semblait due à la formation progressive d'un ordre entre fluors interstitiels et lacunes, d'abord local, puis de plus en plus étendu lorsqu'on approchait de la composition limite  $\text{Pb}_{0,50}\text{Bi}_{0,50}\text{F}_{2,50}$  (12). On a effectivement montré que le réseau de  $\text{Pb}_{0,50}\text{Bi}_{0,50}\text{F}_{2,50}$  était ordonné. Entre les deux compositions limites  $\beta\text{-PbF}_2$  et  $\text{Pb}_{0,50}\text{Bi}_{0,50}\text{F}_{2,50}$ , un maximum de désordre apparaissait ainsi pour la composition intermédiaire  $\text{Pb}_{0,75}\text{Bi}_{0,25}\text{F}_{2,25}$ , il lui correspondait les meilleures performances électriques.

L'analogie des courbes obtenues pour les variations de  $\sigma$  et de  $\Delta E$  en fonction de la composition pour les solutions solides strontium–yttrium, strontium–bismuth, et plomb–bismuth nous amène à transposer les résultats obtenus pour la solution solide plomb–bismuth aux solutions solides strontium–yttrium et strontium–bismuth. Les compositions limites  $\text{Sr}_{0,70}\text{Y}_{0,30}\text{F}_{2,30}$  et  $\text{Sr}_{0,50}\text{Bi}_{0,50}\text{F}_{2,50}$  devraient alors comporter un ordre local relativement étendu. L'existence au sein du système  $\text{SrF}_2\text{-YF}_3$  pour  $x > 0,30$  de phases ordonnées de structures dérivées de celle de la fluorine confirme cette hypothèse (10).

Considérons le domaine de composition de chacune des solutions solides caractérisé par une augmentation de conductivité liée à une diminution de l'énergie d'activation ( $x < x_1/2$ ). Pour un taux de substitution donné, la solution solide  $\text{Sr}_{1-x}\text{Y}_x\text{F}_{2+x}$  a des

performances électriques nettement plus faibles que celles de  $\text{Sr}_{1-x}\text{Bi}_x\text{F}_{2+x}$  dont les propriétés sont elles-mêmes moins bonnes que celles de  $\text{Pb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{F}_{2+x}$ . Ces résultats mettent clairement en évidence que la présence de cations de polarisabilité élevée entraîne une amélioration des performances électriques. Ces cations sont vraisemblablement favorables au passage d'un plus grand nombre d'ions  $\text{F}^-$  des positions normales en positions interstitielles, libérant ainsi un nombre de lacunes plus important. Une étude comparative par diffraction de neutrons des solutions solides  $\text{Sr}_{1-x}\text{Y}_x\text{F}_{2+x}$  et  $\text{Sr}_{1-x}\text{Bi}_x\text{F}_{2+x}$  permettra de vérifier cette hypothèse.

L'influence de la polarisabilité du cation-hôte sur les propriétés électriques des solutions solides  $\text{Sr}_{1-x}\text{M}'_x\text{F}_{2+x}$  ( $\text{M}'_1 = \text{Y}, \text{Bi}$ ) dont la matrice de départ ( $\text{SrF}_2$ ) ne comporte pas de cation de polarisabilité élevée, est donc clairement mise en évidence. En revanche l'influence de ce critère est très atténuée lorsque cette matrice comporte déjà un cation de polarisabilité élevée ( $\text{PbF}_2$ ). L'évolution des propriétés électriques des solutions solides  $\text{Pb}_{1-x}\text{M}'_x\text{F}_{2+x}$

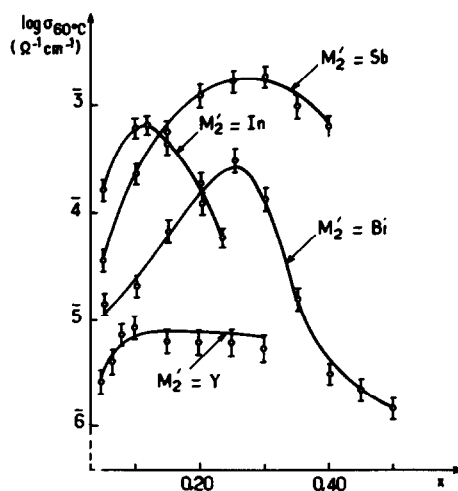


FIG. 4. Variation de la conductivité à  $t = 60^\circ\text{C}$  en fonction de la composition pour les solutions solides  $\text{Pb}_{1-x}\text{M}'_x\text{F}_{2+x}$  ( $\text{M}'_2 = \text{Y}, \text{In}, \text{Sb}, \text{Bi}$ ) (3).

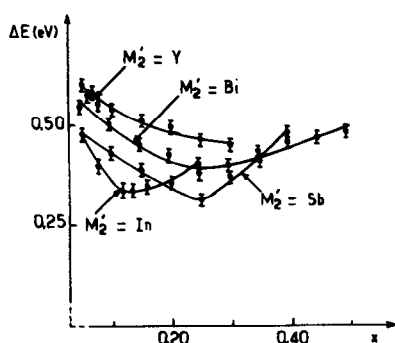


FIG. 5. Variation de l'énergie d'activation en fonction de la composition pour les solutions solides  $Pb_{1-x}M'_x F_{2+x}$  ( $M'_2 = Y, In, Sb, Bi$ ) (3).

( $M'_2 = Y, In, Sb, Bi$ ) est à cet égard très significative (Figs. 4 et 5) (3). Au sein de chacune la variation de la conductivité et de l'énergie d'activation avec le taux de substitution pour  $x < x_L/2$  est analogue alors que la polarisabilité du cation substitutionnel est faible pour Y et In, élevée pour Sb et Bi.

D'une manière plus générale, la variation des propriétés électriques avec la composition des solutions solides  $M_{1-x}M'_x F_{2+x}$  ( $M = Sr, Pb; M' = Y, In, Sb, Bi$ ) est liée à la polarisabilité électronique du sous-réseau cationique, mais également au désordre consécutif à l'introduction d'anions interstitiels et à la substitution simultanée de cation trivalent au cation divalent.

Pour préciser l'influence de la liaison chimique sur les propriétés électriques des solutions solides  $M_{1-x}M'_x F_{2+x}$ , nous avons déterminé l'évolution de l'ionicité des liaisons cation-fluor avec la composition. Nous avons rassemblé au Tableau I les valeurs des polarisabilités (13) et des électronégativités (14) de deux séries de cations, qui possèdent, la première une configuration de gaz rare, la seconde une configuration différente. A la différence des cations de la première classe, ceux de la seconde possèdent à la fois des valeurs de polarisabilité et d'électronégativité plus élevées. L'étude de l'évolution de l'ionicité a

été effectuée dans le domaine des solutions solides correspondant à l'accroissement du désordre, c'est-à-dire pour  $x < 0,30$  pour la solution solide  $Pb_{1-x}Y_x F_{2+x}$  et pour  $x < x_L/2$  pour les autres solutions solides.

Les valeurs de l'ionicité des liaisons cation-fluor ont été calculées pour diverses compositions des solutions solides  $M_{1-x}M'_x F_{2+x}$  selon la formule de Pauling (14):

$$f_i \text{ (cation-fluor)} = 1 - \exp[-\frac{1}{4}(X_{\text{cation}} - X_F)^2]$$

Dans cette formule  $X_{\text{cation}}$  représente l'électronégativité moyenne du sous-réseau cationique  $X_{\text{cation}} = (1-x)X_M + xX_{M'}$  et  $X_F$  l'électronégativité du fluor. L'inconvénient de cette formule est évidemment de faire apparaître l'électronégativité des espèces neutres alors qu'au sein du réseau intervient en fait celle des espèces chargées. Cet inconvénient est mineur ici dans la mesure où les éléments  $M'$  étudiés sont tous trivalents.

La Fig. 6 donne la variation de l'énergie d'activation en fonction de l'ionicité des liaisons cation-fluor,  $f_i$  (cation-fluor) pour diverses compositions des solutions solides  $M_{1-x}M'_x F_{2+x}$  correspondant à un désordre croissant. Un certain nombre de remarques peuvent être suggérées:

TABLEAU I  
POLARISABILITE ET ELECTRONEGATIVITE D'UN  
CERTAIN NOMBRE D'IONS

Polarisabilité ( $\text{\AA}^3$ ) (13)	Electronégativité (14)
(I) Ions ayant la configuration de gaz rare	
$Ca^{2+}$ 0,9	1,032
$Sr^{2+}$ 1,4	1,004
$Ba^{2+}$ 2,4	1,005
$Y^{3+}$ 1,5	1,209
(II) Ions n'ayant pas la configuration de gaz rare	
$In^{3+}$ 1,6	1,445
$Bi^{3+}$ 3,0	1,398
$Pb^{2+}$ 3,7-5,0	1,241
$Sb^{3+}$ 4,0	1,439

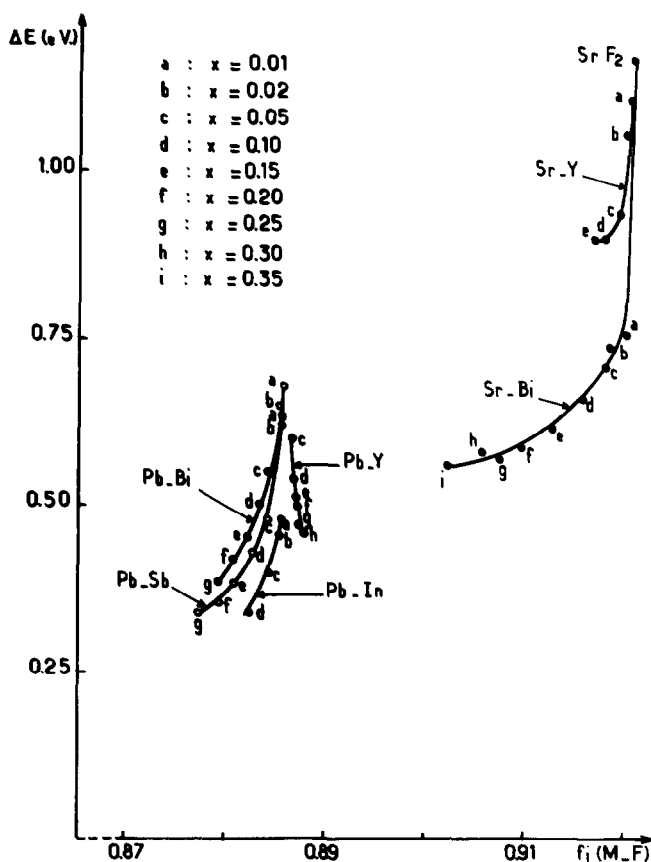


FIG. 6. Variation de l'énergie d'activation en fonction de l'ionicité des liaisons cation-fluor pour diverses compositions des solutions solides  $M_{1-x}M'_x F_{2+x}$  ( $M = \text{Sr}, \text{Pb}; M' = \text{Y}, \text{In}, \text{Sb}, \text{Bi}$ ).

Quelle que soit la nature de l'élément trivalent, le caractère ionique de la liaison cation-fluor est nettement moins marqué dans les matériaux à base de  $\text{PbF}_2$  qu'à base de  $\text{SrF}_2$ . On peut corréler cette propriété à une énergie d'activation nettement plus faible pour les composés du plomb qui se placent à la Fig. 6 en bas à gauche que pour ceux du strontium qui se situent en haut à droite.

Lorsque  $x$  augmente au sein des phases du strontium, quelle que soit la nature du substituant, on observe à la fois une diminution de l'énergie d'activation et de l'ionicité de la liaison cation-fluor. Cette évolution est particulièrement sensible pour  $\text{Sr}_{1-x}\text{Bi}_x\text{F}_{2+x}$  qui comporte un élément trivalent de polarisabilité élevée. En re-

vanche la diminution de l'énergie d'activation observée lorsque  $x$  augmente au sein des phases du plomb semble indépendante de l'évolution de l'ionicité de la liaison cation-fluor. En effet  $f_i$  (cation-fluor) augmente légèrement avec  $x$  croissant dans le cas de  $\text{Y}^{3+}$  et diminue sensiblement dans les autres cas ( $M' = \text{Sb}^{3+}, \text{Bi}^{3+}, \text{et In}^{3+}$ ).

Ces résultats semblent mettre en évidence l'influence très importante du caractère covalent du réseau-hôte sur les propriétés de conduction ionique des matériaux de structure fluorine. L'influence de la polarisabilité du substituant n'est sensible que dans la mesure où le réseau-hôte comporte un cation de faible polarisabilité. L'amélioration des performances électri-

ques due au remplacement dans  $\text{PbF}_2$  de  $\text{Pb}^{2+}$  par un cation trivalent semble essentiellement imputable à l'accroissement du désordre consécutif à l'augmentation importante du nombre de fluors en position interstitielle et du nombre de lacunes en position normale. Pour ces solutions solides à base de  $\text{PbF}_2$  le rôle de la polarisabilité cationique semble un effet de second ordre. Le renforcement du caractère covalent du réseau par l'introduction de cations trivalents de forte polarisabilité entraîne néanmoins une certaine amélioration des performances électriques.

### Références

1. J. M. RÉAU ET J. PORTIER, in "Solid Electrolytes: Fluorine Ion Conductors" (P. Hagenmuller et W. van Gool, Eds.), Chap. 19, Academic Press, New York (1978).
2. P. HAGENMULLER, A. LEVASSEUR, C. LUCAT, J. M. RÉAU, ET G. VILLENEUVE, in "Fast Ion Transport in Solids" (Vashishta, Mundy, et She-  
noy, Eds.), p. 637, Elsevier/North-Holland, Amsterdam (1979).
3. J. M. RÉAU, P. P. FEDOROV, L. RABARDEL, S. MATAR, ET P. HAGENMULLER, *Mater. Res. Bull.* **18**, 1235 (1983).
4. J. M. RÉAU, S. MATAR, S. KACIM, J. C. CHAMPARNAUD-MESJARD, ET B. FRIT, *Solid State Ionics* **7**, 165 (1982).
5. PH. DARBON, J. M. RÉAU, ET P. HAGENMULLER, *Mater. Res. Bull.* **16**, 273 (1981).
6. PH. DARBON, J. M. RÉAU, P. HAGENMULLER, CH. DEPERREFIXE, J. P. LAVAL, ET B. FRIT, *Mater. Res. Bull.* **16**, 389 (1981).
7. J. M. RÉAU, A. RHANDOUR, C. LUCAT, J. PORTIER, ET P. HAGENMULLER, *Mater. Res. Bull.* **13**, 827 (1978).
8. R. D. SHANNON, *Acta Crystallogr. Sec. A* **32**, 751 (1976).
9. B. P. SOBOLEV ET K. B. SEIRANIAN, *J. Solid State Chem.* **39**, 337 (1981).
10. B. P. SOBOLEV, K. B. SEIRANIAN, L. S. GARASHINA, ET P. P. FEDOROV *J. Solid State Chem.* **28**, 51 (1979).
11. J. F. BAUERLE, *J. Phys. Chem.* **30**, 2657 (1969).
12. C. LUCAT, J. PORTIER, J. M. RÉAU, P. HAGENMULLER, ET J. L. SOUBEYROUX, *J. Solid State Chem.* **32**, 279 (1980).
13. C. K. JORGENSEN, *Top. Curr. Chem.* **56**, 38 (1975).
14. Y. ZHANG, *Inorg. Chem.* **21**, 3886 (1982).