

Propriétés électriques des solutions solides à structure fluorine excédentaire en anions $\text{Na}_{0.5-x}\text{Y}_{0.5+x}\text{F}_{2+2x}$

L. PONTONNIER, S. ALÉONARD, ET M. T. ROUX

Laboratoire de Cristallographie, Centre National de la Recherche Scientifique, Laboratoire associé à l'USMG, 166X, 38042 Grenoble Cédex, France

ET A. HAMMOU

Laboratoire d'Ionique et d'Electrochimie des Solides, ENSEEG, BP 75, 38402 Saint Martin d'Hères, France

Received April 23, 1986; in revised form September 11, 1986

A study by impedance spectroscopy has been made of the ac conductivity of the $\text{Na}_{0.5-x}\text{Y}_{0.5+x}\text{F}_{2+2x}$ solid solutions which have a fluorite defect structure stabilized by doping. Although connected with the fluorine motion, the conductivity is almost independent of the anion excess. This behavior is different from that of CaF_2 or from that of βPbF_2 doped with trivalent cations. © 1987 Academic Press, Inc.

Introduction

Le composé NaYF_4 a, à température ambiante, une structure de type gagarinite (1). Il possède, au-dessus de 690°C, une structure de type Fluorine qui ne peut être retenue par trempe. Celle-ci est aisément stabilisée par l'addition de fluorure d'yttrium qui favorise la formation de solutions solides $\text{Na}_{0.5-x}\text{Y}_{0.5+x}\text{F}_{2+2x}$ à structure Fluorine excédentaire en anions (2).

Il nous a paru intéressant d'étudier la conductivité de ces solutions solides métastables qui comportent des ions monovalents M^I et trivalents M^{III} , de la comparer à celle des solutions solides, déjà étudiées, de type Fluorine dopée, à cations bi et trivalents $M_{1-x}^{II}M_x^{III}\text{F}_{2+x}$ et enfin de trouver une interprétation structurale de leurs comportements très différents.

I. Préparation et caractérisation des solutions solides $\text{Na}_{0.5-x}\text{Y}_{0.5+x}\text{F}_{2+2x}$

1. Synthèse

Les solutions solides sont élaborées à partir de fluorure de sodium et de fluorure d'yttrium obtenu par traitement thermique de l'oxyde d'yttrium à 400°C sous atmosphère fluorée.

Les mélanges correspondant à différentes compositions des solutions solides ($2x = 0.02, 0.08, 0.18$ et 0.28) sont mis en tubes de platine de 5 mm de diamètre remplis et scellés dans l'atmosphère desséchée d'une boîte à gants. Cette méthode de préparation a par la suite été affinée par l'introduction dans la boîte à gants d'un four permettant de dégazer à 200°C les tubes de platine et les poudres utilisées.

Les échantillons sous forme de poudre sont obtenus par frittage à 830°C suivi d'une trempe à l'air.

Les monocristaux sont élaborés par cristallisation dans un bain, fondu à 1060°C puis refroidi à la vitesse de 2° par heure jusqu'à 830°C , température à laquelle ils sont maintenus en palier durant une semaine avant d'être trempés à l'air. Ils se présentent sous la forme de cylindres incolores et transparents de diamètre 4,5 mm pour une hauteur pouvant aller jusqu'à 1 cm (figure 1).

2. Caractérisation des échantillons obtenus

2.1. Evolution du paramètre a de la maille cubique

Les solutions solides correspondant aux compositions $2x = 0.02, 0.08, 0.18$ et 0.28 ont été étudiées par diffraction des RX sur poudre et sur monocristaux (chambre de précession ou de Weissenberg). Aucune raie de surstructure par rapport à la structure Fluorine n'a été observée. Les constantes de maille ont été déterminées à la chambre de Guinier (λ_{FeK}) en utilisant un étalon (KCl).

Les valeurs du paramètre a de la maille cubique obtenues pour différentes composi-

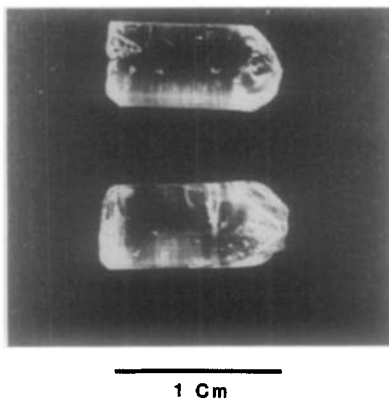


FIG. 1. $\text{Na}_{0.5-x}\text{Y}_{0.5+x}\text{F}_{2+2x}$: monocristal type.

TABLEAU I
VARIATION DU PARAMÈTRE a DE LA MAILLE CUBIQUE EN FONCTION DE L'EXCÉDENT D'ANIONS DANS LES SOLUTIONS SOLIDES $\text{Na}_{0.5-x}\text{Y}_{0.5+x}\text{F}_{2+2x}$

$2x$	a (Å)	a (Å), Thoma (2)	a (Å), Fédorov (3)
0		5,447	
0,02	5,462		
0,04	5,469		
0,08	5,475		
0,16		5,497	
0,18	5,503		5,508
0,20		5,506	
0,24	5,511		
0,27		5,524	
0,28	5,518	5,530	

tions des solutions solides sont en bon accord avec celles indiquées par Thoma (2). Leurs évolutions en fonction de l'excédent anionique $2x$ par rapport à la structure Fluorine de base ont été reportées sur le tableau I et sur la figure 2. La composition $2x = 0.18$ qui correspond au terme limite des solutions solides peut être ordonnée par recuits prolongés à des températures comprises entre 537° et 690°C (2).

2.2. Mesure des masses volumiques

Le modèle structural de type Fluorine excédentaire en anions déterminé par af-

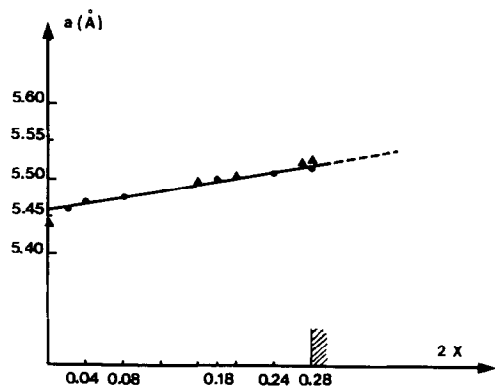


FIG. 2. Evolution du paramètre a de la maille cubique des solutions solides $\text{Na}_{0.5-x}\text{Y}_{0.5+x}\text{F}_{2+2x}$, $0 < x \leq 0.28$. (d'après Thoma *et al.* (2).)

finement de structure (4) a également été vérifié par mesures de la masse volumique de monocristaux de compositions $2x = 0,08, 0,18$ et $0,28$. Celles-ci ont été réalisées par la méthode dite de la poussée d'Archimède, la méthode picnométrique s'étant révélée peu reproductible. Les échantillons utilisés sont des monocristaux exempts de bulles et de failles, dont la masse avoisine $0,5$ g. Dans le tableau II sont comparées les masses volumiques calculées suivant le modèle excédentaire en anions et celles déterminées expérimentalement sur trois échantillons de même composition.

II. Etude des propriétés électriques des solutions solides $\text{Na}_{0,5-x}\text{Y}_{0,5+x}\text{F}_{2+2x}$

La conductivité σ et ses évolutions en fonction de la température et de la composition des solutions solides ont été déterminées par spectroscopie d'impédance.

Les échantillons étudiés sont des monocristaux usinés se présentant sous la forme de cylindres de 5 mm de hauteur et de 3 cm de diamètre en moyenne. Les électrodes sont constituées par un dépôt de laque de platine réalisé à température ambiante.

1. Dispositif expérimental

Afin de prévenir toute contamination par l'oxygène, les échantillons sont chauffés sous atmosphère d'argon purifié. Le circuit

de purification est constitué essentiellement:

(i) D'une pompe électrochimique à oxygène mettant en oeuvre une zircone stabilisée par de l'oxyde d'yttrium, électrolyte solide conducteur par ion oxyde. Ce dispositif fonctionnant à 600°C , est mis sur le trajet du gaz en amont de la chambre d'expérimentation.

(ii) D'une jauge électrochimique à oxygène utilisant le même type d'électrolyte solide, placée à la sortie du four. La tension de cette jauge, mesurée en permanence, est caractéristique d'une pression partielle d'oxygène de l'ordre de 10^{-12} atmosphère.

Suivant les valeurs des impédances à mesurer, nous avons utilisé un analyseur de fonction de transfert (Schlumberger Solartron type 1170) ou un impédancemètre (Alcatel type T2531).

2. Mode opératoire

L'existence d'un domaine de température ($350^\circ < T < 690^\circ\text{C}$) dans lequel les recuits altèrent la structure Fluorine par ségrégation des solutions solides (2), a nécessité la définition d'un mode opératoire testé sur un échantillon de composition intermédiaire ($2x = 0,18$). Les mesures sur les échantillons trempés sont d'abord effectuées en montée de température jusqu'à 300°C . L'échantillon est ensuite porté rapidement à 840°C . Les mesures sont alors effectuées par températures décroissantes. Le tracé de la courbe $\log \sigma T = f(1/T)$ (figure 3) met en évidence quatre domaines:

—I* ($T < 350^\circ\text{C}$) et I ($T \geq 690^\circ\text{C}$) dans lesquels l'échantillon a une structure Fluorine,

—II ($535^\circ < T < 690^\circ\text{C}$) correspondant à un mélange de NaYF_4 hexagonal et du terme limite ordonné de la solution solide ($2x = 0,28$),

—III ($T < 536^\circ\text{C}$) correspondant à un mélange de NaYF_4 hexagonal et de YF_3 orthorhombique. A 300°C , la conductivité du mélange ($\sigma = 1,8 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$) est de

TABLEAU II
MASSES VOLUMIQUES DES SOLUTIONS SOLIDES
 $\text{Na}_{0,5-x}\text{Y}_{0,5+x}\text{F}_{2+2x}$

$2x$	0,08	0,18	0,28
Masse molaire (g)	392,37	413,18	433,96
Volume de la maille (\AA^3)	164,2	166,65	167,98
Masse volumique calculée (g/cm^3)	3,97	4,12	4,29
Masse volumique déterminée expérimentalement sur 3 échantillons de même composition (g/cm^3)	4,02	4,13	4,25
	3,98	4,16	4,23
	4,05	4,09	4,19

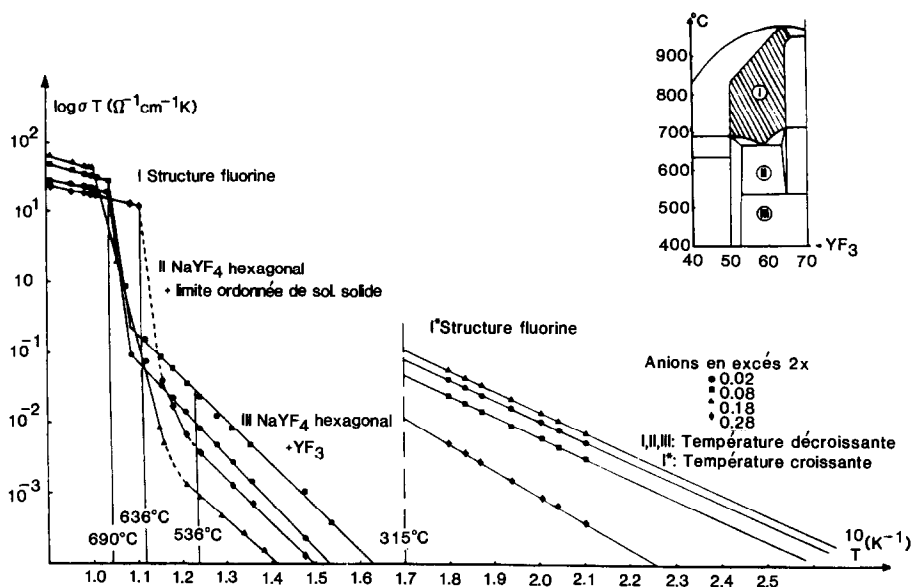


FIG. 3. $\text{Na}_{0.5-x}\text{Y}_{0.5+x}\text{F}_{2+2x}$ ($2x = 0.02, 0.08, 0.18$ et 0.28). Evolution des conductivités en fonction de la température (diagramme de phase $\text{NaF}-\text{YF}_3$, d'après Thoma (2)).

deux ordres de grandeurs inférieure à celle de l'échantillon dans la phase Fluorine.

De manière générale, afin de s'assurer que les échantillons n'ont pas subi de contamination par l'oxygène, décelable par la présence d'oxyfluorure d'yttrium, les ségrégats des solutions solides ont été systématiquement contrôlés en fin d'expérience par diffraction des RX.

Dans le domaine de température inférieur à 350°C (I*), les diagrammes d'impédances complexes se présentent sous la forme de boucles distinctes, centrées sur l'axe des réels. Au-dessus de 690°C (I), le recouvrement des arcs de cercles rend difficile la séparation entre la contribution de l'électrolyte et les réactions d'électrodes. Afin de définir avec suffisamment de précision la résistance volumique du matériau, la boucle correspondant à l'électrolyte a été analysée en utilisant une méthode classique (5). En posant $u = |Z - Z_\infty|$ et $v = |Z - Z_0|$, la variation linéaire de $\text{Log } u/v$ indique que les points expérimentaux appartiennent à un même cercle.

3. Evolution de la conductivité en fonction de la température

La représentation en coordonnées d'Arrhénius du produit $\sigma \cdot T$ en fonction de la température (figure 3) permet de caractériser les propriétés électriques des solutions solides $\text{Na}_{0.5-x}\text{Y}_{0.5+x}\text{F}_{2+2x}$ à structure Fluorine.

En-dessous de 315°C , la conductivité s'accompagne d'une énergie d'activation de $0,6$ eV. L'élévation de la température ne conduit pas à une augmentation de l'énergie d'activation caractéristique d'une conductivité de type intrinsèque. On observe au contraire une diminution de l'énergie d'activation ($E_a \sim 0,3$ eV) traduisant une faible variation thermique des propriétés électriques dans tout le domaine de stabilité de la structure Fluorine: de 690°C jusqu'à la fusion.

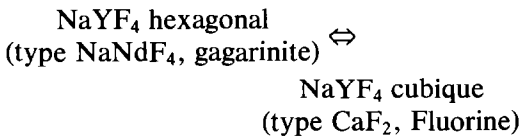
En-dessous de 690°C , les mesures effectuées en refroidissant correspondent à des échantillons diphasés par les recuits. On peut cependant distinguer deux extrêmes:

(i) le comportement du terme $2x = 0.28$ entre 690° et 536°C qui correspond vraisemblablement à celui de la limite ordonnée des solutions solides ($E_a = 2.18$ eV),

(ii) le comportement du terme $2x = 0.02$ que l'on devrait pouvoir assimiler à celui du composé NaYF_4 ($E_a = 1.38$ eV). Il semble, au vu des résultats expérimentaux, que c'est cette phase qui régit les phénomènes de conduction dans le domaine diphasé $\text{NaYF}_4 + \text{YF}_3$.

III. Comparaison avec d'autres conducteurs ioniques

À la transition cristallographique



la conductivité varie d'un facteur 100. Il a été montré par Matar (6) que la transition s'accompagne, pour le composé isotype KBiF_4 , d'une forte variation d'entropie, supérieure à l'entropie de fusion du matériau lui-même. Ce comportement thermo-

dynamique est analogue à celui d'autres composés tels AgI dont la conductivité de type classique devient de type super-ionique à la suite d'une transition cristallographique: la modification des propriétés électriques étant associée à l'établissement d'une structure favorable à une conductivité élevée.

D'autre part, bien que la structure Fluorine métastable des solutions solides $\text{Na}_{0.5-x}\text{Y}_{0.5+x}\text{F}_{2+2x}$ n'autorise pas d'études continues entre 350° et 690°C , l'évolution de leurs conductivités est à rapprocher de celle des composés à structure Fluorine de type MF_2 au-dessus de leur température de transition diffuse (7-9), température qui peut être considérablement réduite par le dopage (10, 11).

La comparaison des isothermes de conductivité en fonction de l'excédent anionique x ou $2x$ montre que:

(i) dans les solutions solides à structure Fluorine à base de βPbF_2 (12, 13) ou CaF_2 (14) dopé, la conductivité augmente de 2 à 3 ordres de grandeur (figures 4a et 4b),

(ii) dans les solutions solides à structure Fluorine stabilisée par le dopage: la conductivité des solutions solides $\text{K}_{0.5-x}\text{Bi}_{0.5+x}\text{F}_{2+2x}$ décroît régulièrement (15); celle

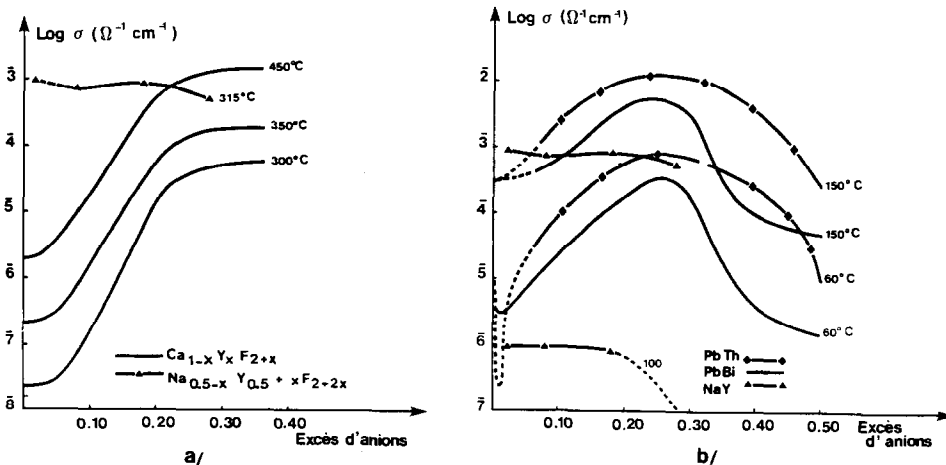


FIG. 4. Evolution des isothermes de conductivité pour quelques solutions solides à structure Fluorine dopée.

des solutions solides $\text{Na}_{0.5-x}\text{Y}_{0.5+x}\text{F}_{2+2x}$ apparaît par contre peu dépendante de l'excès d'anions (figure 5a). L'énergie d'activation qui accompagne ce phénomène reste voisine de 0,6 eV (figure 5b), l'augmentation observée pour la concentration limite $2x = 0,28$ pouvant être imputée à l'apparition d'un ordre partiel.

Il convient d'ajouter que dans le domaine de température considéré, plusieurs cycles d'expériences ont montré que la conductivité était fortement dépendante de la contamination par l'oxygène des échantillons étudiés (16). Nous avons donc été très attentifs sur ce point.

IV. Discussion

Le fait que la conductivité des solutions solides $\text{Na}_{0.5-x}\text{Y}_{0.5+x}\text{F}_{2+2x}$ dépendait si faiblement de l'excédent anionique $2x$ pouvait laisser planer un doute sur la nature des porteurs de charge: F^- ou Na^+ . L'étude par résonance magnétique nucléaire (17) réalisée sur la phase de composition $\text{Na}_{0.41}\text{Y}_{0.59}\text{F}_{2.18}$ a montré que la conductivité devait être associée au mouvement des atomes de fluor, la fréquence de saut du sodium ne devenant notable qu'au-dessus de 830°C .

L'évolution différente de la conductivité en fonction de l'excès anionique x ou $2x$ selon qu'il s'agit de structures de type Fluorine dopée (CaF_2 , βPbF_2) ou Fluorine stabilisée par le dopage nous a conduit à comparer l'évolution des répartitions anioniques moyennes déterminées à température ambiante dans les phases $\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{F}_{2+x}$ (18), $\text{Pb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{F}_{2+x}$ (19), $\text{Pb}_{1-x}\text{Th}_x\text{F}_{2+2x}$ (20), $\text{K}_{0.5-x}\text{Bi}_{0.5+x}\text{F}_{2+2x}$ (21) et $\text{Na}_{0.5-x}\text{Y}_{0.5+x}\text{F}_{2+2x}$ (4) (figures 6 et 7). On observe que le nombre d'atomes de fluor:

(i) En sites "normaux" (par l'indice N) F_N ($8c: \frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}$) ou voisins de ces sites: $F'_{(111)}$ ($32f: w, w, w, w \sim 0.286$) décroît régulièrement de la valeur 2 à la valeur 1.5. Ceci semble indiquer que la charpente anionique des structures de type Fluorine excédentaire en anions ne peut comporter plus de 0.5 lacunes par formule, soit 2 lacunes de fluor F_N par maille.

(ii) En positions interstitielles, à l'intérieur des cubelets anioniques dits vides de la structure Fluorine, soit $F_{(110)}$ ($48i: \frac{1}{2}, u, u, u \sim 0.375$) et $F_{(111)}$ ($32f: v, v, v, v \sim 0.375$) croît linéairement en fonction de l'excès d'anions x ou $2x$. Les paramètres de position très voisins observés pour ces sites traduisent en fait une probabilité de présence anionique fortement déformée suivant les

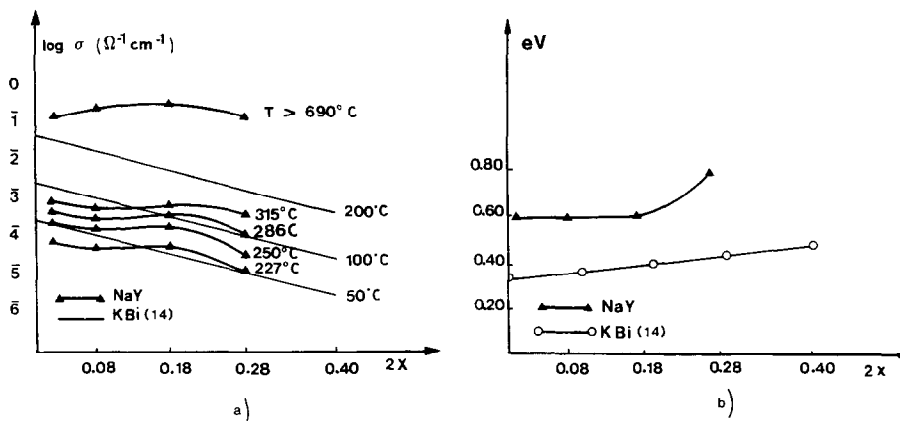


FIG. 5. Evolution des isothermes de conductivité et des énergies d'activation correspondantes pour quelques solutions solides à structure Fluorine stabilisée par le dopage.

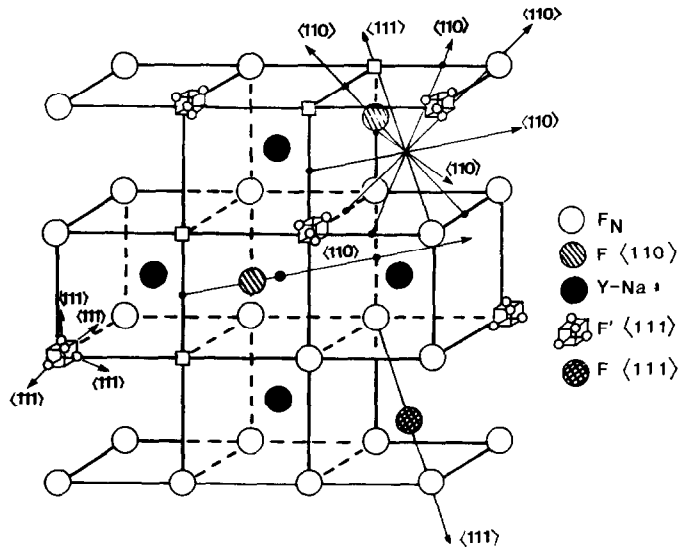


FIG. 6. Positions des différents sites anioniques dans la structure Fluorine.

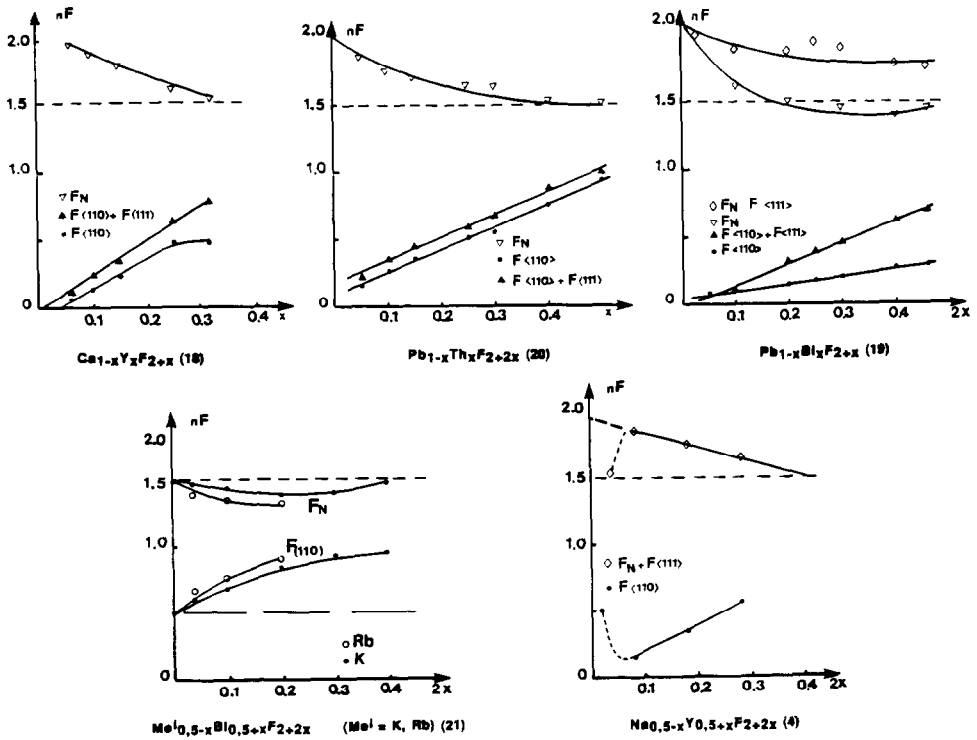


FIG. 7. Evolution du nombre d'atomes de fluor en fonction de l'excédent anionique x ou $2x$.

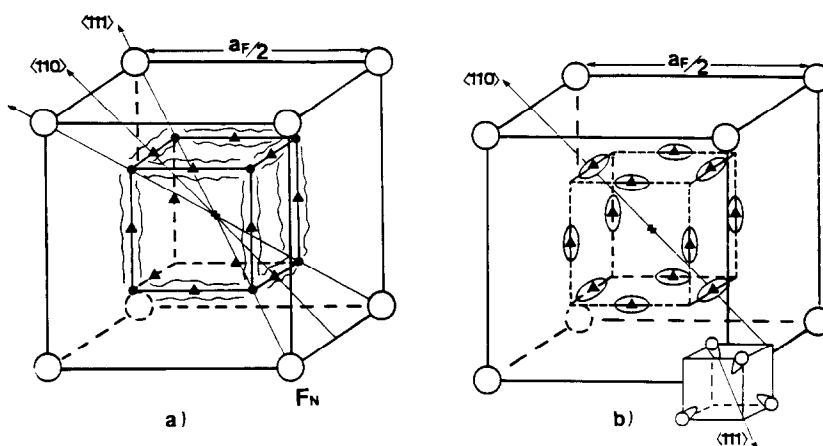


FIG. 8. Représentation des sites interstitiels à l'intérieur d'un cubelet anionique dit "vide" de la structure Fluorine.

arêtes d'un cubelet (figure 8a), comme l'indique la densité nucléaire observée par les auteurs sur les cartes de Fourier (19, 20).

L'arrangement anionique moyen dans les solutions solides $\text{Na}_{0.5-x}\text{Y}_{0.5+x}\text{F}_{2+2x}$ se caractérise:

(i) Par une déformation de la charpente anionique F_N que traduit l'existence d'un sous-réseau $F'_{\langle 111 \rangle}$ dont les positions sont à 0.30 Å suivant $\langle 111 \rangle$ du site régulier F_N . Ceci peut traduire soit un désordre statique lié à la présence simultanée d'ions monovalents et trivalents dans le sous-réseau cationique de la structure Fluorine, soit un désordre dynamique traduisant les vibrations anharmoniques des atomes de fluor en sites réguliers F_N (22): la nature de l'intensité diffusée (16) est en faveur de la seconde hypothèse.

(ii) Par l'existence d'un seul type de site interstitiel décrit par $F_{\langle 110 \rangle}$ bien que la densité nucléaire observée sur les cartes de Fourier soit fortement allongée suivant une direction $[100]$ (figures 8b et 9).

L'évolution de la répartition moyenne des atomes de fluor en fonction de l'excédent anionique $2x$ dans les solutions solides $\text{Na}_{0.5-x}\text{Y}_{0.5+x}\text{F}_{2+2x}$ permet de distinguer deux régions de concentration dans lesquelles:

(i) pour $x < 0.04$, la stabilisation de la structure Fluorine s'effectue par une déformation maximale de la charpente anionique liée à la présence d'un nombre élevé d'atomes de fluor en positions interstitielles,

(ii) pour $x > 0.08$, l'arrangement anionique moyen de ces phases présente une évolution analogue à celle des structures de type Fluorine dopée: ce que confirme l'extrapolation des courbes, à dopage nul, qui conduit à $n(F_N + F'_{\langle 111 \rangle}) = 2$ et $nF_{\langle 110 \rangle} = 0$ (figure 7).

Les considérations sur l'arrangement anionique moyen dans diverses solutions solides à structure Fluorine excédentaire en

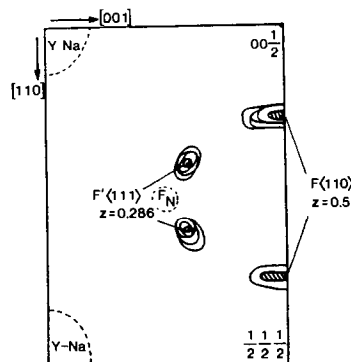


FIG. 9. $\text{Na}_{0.41}\text{Y}_{0.59}\text{F}_{2.18}$. Projection d'une portion de carte de Fourier différence.

anions permettent nullement d'expliquer simplement l'évolution différente des conductivités anioniques des solutions solides ayant une structure de type Fluorine dopée ou Fluorine stabilisée par le dopage. Tout au plus observe-t-on que la position moyenne des atomes de fluor en positions interstitielles est plus localisée dans les solutions solides $\text{Na}_{0.5-x}\text{Y}_{0.5+x}\text{F}_{2+2x}$ que dans les structures de type Fluorine dopée comme CaF_2 (18) ou βPbF_2 (20); encore que la répartition anionique déterminée par Bendall dans $\text{Sr}_{0.9}\text{Pr}_{0.1}\text{Cl}_{2.1}$ (22) soit tout à fait analogue à celle observée dans les solutions solides $\text{Na}_{0.5-x}\text{Y}_{0.5+x}\text{F}_{2+2x}$.

Notre étude structurale de l'ordre local (II) est en cours de rédaction.

References

1. J. BURNS, *J. Inorg. Chem.* **46**, 881 (1965).
2. R. E. THOMA, G. M. HEBERT, H. INSLEY, ET C. WEAWER, *J. Inorg. Chem.* **5**, 1005 (1963).
3. P. P. FÉDOROV, B. P. SOBOLEV, ET S. F. BELOV, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater.* **5**, 816 (1979).
4. L. PONTONNIER, G. PATRAT, S. ALÉONARD, J. J. CAPPONI, M. BRUNEL, ET F. DE BERGEVIN, *Solid State Ionics* **9-10**, 549 (1983).
5. M. KLEITZ ET J. H. KENNEDY, *Fast Ion Transport in Solids*, 185 (1979).
6. S. MATAR, Thèse doctorat, Bordeaux (1983).
7. C. E. DERRINGTON, A. LINDNER, ET M. O'KEEFE, *J. Solid State Chem.* **15**, 171 (1975).
8. C. E. DERRINGTON ET M. O'KEEFE, *Nature (London)* **246**, 44 (1973).
9. G. A. SAMARA, *J. Phys. Chem. Solids* **40**, 509 (1979).
10. C. R. A. CATLOW, I. D. COMINS, F. A. GERMANO, R. T. HARLEY, ET W. HAYES, *Phys. Lett. A* **71**, 97 (1979).
11. A. V. CHADWICK, *Solid State Ionics* **8**, 209 (1983).
12. C. LUCAT, G. CHAMPET, J. CLAVERIE, J. PORTIER, J. M. RÉAU, ET P. HAGENMULLER, *Mater. Res. Bull.* **11**, 167 (1976).
13. J. M. RÉAU, A. RHANDOUR, C. LUCAT, J. PORTIER, ET P. HAGENMULLER, *Mater. Res. Bull.* **13**, 827 (1978).
14. J. M. RÉAU, C. LUCAT, G. CHAMPET, J. PORTIER, ET A. HAMMOU, *J. Solid State Chem.* **17**, 123 (1976).
15. S. MATAR, J. M. RÉAU, C. LUCAT, J. GRANNEC, ET P. HAGENMULLER, *Mater. Res. Bull.* **15**, 1295 (1980).
16. L. PONTONNIER, Thèse doctorat d'Etat Grenoble (1985).
17. Y. CHABRE ET C. BERTHIER, in "Proceedings, 19th Metallurgy Colloquium, INSTN, Saclay, 1976."
18. A. K. CHEETHAM, B. E. F. FENDER, ET M. J. COOPER, *J. Phys. C* **4**, 3107 (1971).
19. C. LUCAT, J. PORTIER, J. M. RÉAU, ET P. HAGENMULLER, *J. Solid State Chem.* **32**, 279 (1980).
20. J. L. SOUBEYROUX, J. M. RÉAU, S. MATAR, P. HAGENMULLER, ET C. LUCAT, *Solid State Ionics* **2**, 215 (1981).
21. J. L. SOUBEYROUX, J. M. RÉAU, S. MATAR, ET G. VILLENEUVE, *Solid State Ionics* **6**, 103 (1982).
22. B. T. M. WILLIS, *Acta Crystallogr., Sect. A* **25**, 277 (1969).
23. P. J. BENDALL, C. R. A. CATLOW, ET B. E. D. FENDER, *J. Phys. C* **17**, 797 (1984).