

Etude des propriétés de conduction ionique des solutions solides $\text{Ca}_{1-x}\text{Th}_x\text{F}_{2+2x}$ et $\text{Ca}_{1-x}\text{U}_x\text{F}_{2+2x}$

M. EL OMARI, J. M. REAU,* ET J. SENEGAS

Laboratoire de Chimie du Solide du C.N.R.S., Université de Bordeaux I, 351 cours de la Libération, 33405 Talence Cedex, France

ET J. P. LAVAL ET B. FRIT

Laboratoire de Chimie Minérale Structurale, associé au C.N.R.S. (n°320), Université de Limoges, 123 avenue A. Thomas, 87060 Limoges Cedex, France

Received August 9, 1990; in revised form November 26, 1990

A comparative study of the ionic conductivity properties of the solid solutions $\text{Ca}_{1-x}\text{Th}_x\text{F}_{2+2x}$ ($0 \leq x \leq 0.18$) and $\text{Ca}_{1-x}\text{U}_x\text{F}_{2+2x}$ ($0 \leq x \leq 0.19$) has been undertaken and correlations between the electrical properties and the short-range order within these phases have been established. The model of the processes of clustering proposed for the anion excess CaF_2 -type solid solutions $M_1^{\alpha}M_x^{\alpha}M_x^{2+\alpha}\text{F}_{2+\alpha x}$ ($\alpha = 1, 2, 3$) has been applied to the solid solutions $\text{Ca}_{1-x}M_x''\text{F}_{2+2x}$ ($M'' = \text{Th}, \text{U}$). The formation of the 1:0:3 clusters is confirmed when x increases in the composition domain ($0.01 \leq x \leq x_L$) (x_L : upper limit of substitution rate). Two sublattices of vacancies are located inside the 1:0:3 clusters (y_1) and in the immediate neighborhood (y_2); these are related respectively to the F'' and F''' interstitial fluoride anions. The $\text{Ca}_{1-x}\text{U}_x\text{F}_{2+2x}$ phase, involving the smallest tetravalent cation, has a larger number of vacancies y_2 and weaker space constraints for the same substitution rate. It results in better electrical properties for that solid solution than for $\text{Ca}_{1-x}\text{Th}_x\text{F}_{2+2x}$. The solid solutions $\text{Ca}_{1-x}M_x''\text{F}_{2+2x}$ ($M'' = \text{Th}, \text{U}$) are characterized by the same process of clustering as the solid solutions $\text{Ca}_{1-x}Ln_x\text{F}_{2+2x}$ ($Ln = \text{La}, \text{Nd}, \text{Gd}$) involving rare earth substitutional cations of large size. © 1991 Academic Press, Inc.

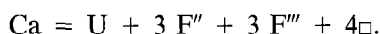
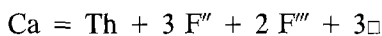
1. Introduction

Les solutions solides de type fluorine excédentaires en anions $\text{Ca}_{1-x}\text{Th}_x\text{F}_{2+2x}$ ($0 \leq x \leq 0.18$) et $\text{Ca}_{1-x}\text{U}_x\text{F}_{2+2x}$ ($0 \leq x \leq 0.19$) ont fait l'objet d'une étude à température ambiante par diffraction des neutrons sur des échantillons pulvérulents (1, 2). Dans l'ensemble du domaine de ces solutions sol-

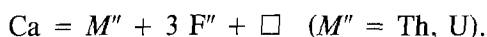
ides, deux sites interstitiels ont été identifiés, un site de type $F''(v,v,v; v \cong 0, 41)$ qui est un vrai site interstitiel et un second site de type $F'''(v,v,v; v \cong 0, 30)$ qui peut être considéré comme un site anionique normal relaxé de la position idéale $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$. Les variations quasi-linéaires du nombre n_{\square} de lacunes anioniques ($n_{\square} = 2 - n_F, n_F$ étant le nombre d'ions fluorure en position normale de la fluorine), des nombres d'anions interstitiels $n_{F''}$ et $n_{F'''}$ avec le taux de substitution

* Auteur à qui la correspondance doit être adressée.

ont permis de proposer au sein de chaque solution solide le mécanisme de substitution suivant de l'ion Ca^{2+} par l'ion tétravalent:



La principale différence entre les solutions solides du thorium et de l'uranium apparaît dans le nombre d'ions fluorure interstitiels de type F''' plus important avec l'uranium qu'avec le thorium. La prise en compte des ions F''' comme des anions normaux relaxés a permis de déterminer un nombre de lacunes "vraies" $[(n_{\square})_{\text{vraie}} = 2 - n_{\text{F}} - n_{\text{F}''}]$ et de proposer le même mécanisme de substitution pour les deux solutions solides:



Ces résultats ont été interprétés par la présence dans tout le domaine de ces solutions solides du cluster 1 : 0 : 3 constitué d'une lacune "vraie" et de trois ions fluorure interstitiels de type F'' (1, 2). Rappelons que les clusters notés $n_1 : n_2 : n_3$ sont basés sur l'association de n_1 lacunes dans les positions anioniques normales de la fluorine, n_2 ions fluorure interstitiels de type F'' (1/2, u, u) et n_3 ions fluorure interstitiels de type F''' (3, 4).

Il apparaît ainsi qu'un même type de clustérisation pourrait caractériser les solutions solides $\text{Ca}_{1-x}\text{M}''\text{F}_{2+2x}$ ($\text{M}'' = \text{Th}, \text{U}$) et les solutions solides $\text{Ca}_{1-x}\text{M}'\text{F}_{2+x}$ où M' représente un substituant trivalent lanthanidique de grande taille ($\text{Ln} = \text{La}, \dots, \text{Gd}$) (5-7). On pouvait donc espérer pour ces deux familles de matériaux des variations des propriétés électriques avec la composition analogues et donc indépendantes de la charge du substituant. Nous avons donc entrepris l'étude des propriétés électriques des solutions solides $\text{Ca}_{1-x}\text{M}''\text{F}_{2+2x}$ ($\text{M}'' = \text{Th}, \text{U}$) qui comportent des domaines d'existence deux fois moins étendus que ceux des solutions solides $\text{Ca}_{1-x}\text{Ln}_x\text{F}_{2+x}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \dots, \text{Gd}$) (8).

Nous nous étions également fixé comme objectif de déterminer avec les solutions solides $\text{Ca}_{1-x}\text{M}''\text{F}_{2+2x}$ ($\text{M}'' = \text{Th}, \text{U}$) la validité du modèle de corrélations mis en place au sein des solutions solides $\text{M}_{1-x}^{2+\alpha}\text{F}_{2+\alpha x}$ ($\alpha = 1, 2, 3$) de type fluorine à excès d'anions (9).

2. Méthode expérimentale

Les échantillons de $\text{Ca}_{1-x}\text{M}''\text{F}_{2+2x}$ utilisés pour les mesures électriques ont été préparés dans les mêmes conditions expérimentales que ceux qui ont fait l'objet d'études structurales par diffraction de neutrons (1, 2):

—interaction directe des fluorures binaires à 950°C (15 hr) en tube scellé d'or, suivie d'une trempe;

—mise en forme de pastille du matériau obtenu;

—recuit de 30 hr à 950°C en tube scellé d'or;

—trempe à partir de 950°C.

L'examen 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).

Les pastilles utilisées pour les mesures électriques ont une compacité de 90%; des électrodes d'or sont déposées sur leurs faces par évaporation sous vide. Les mesures électriques sont effectuées en courant alternatif dans la gamme de fréquence 10^{-2} – 10^{+4} Hz par la méthode des impédances complexes (10); elles sont réalisées entre 300 et 700 K pour plusieurs cycles de température.

3. Résultats: Propriétés électriques de $\text{Ca}_{1-x}\text{M}''\text{F}_{2+2x}$ ($\text{M}'' = \text{Th}, \text{U}$)

Dans le domaine de température étudié entre 300 et 700 K, la variation de la con-

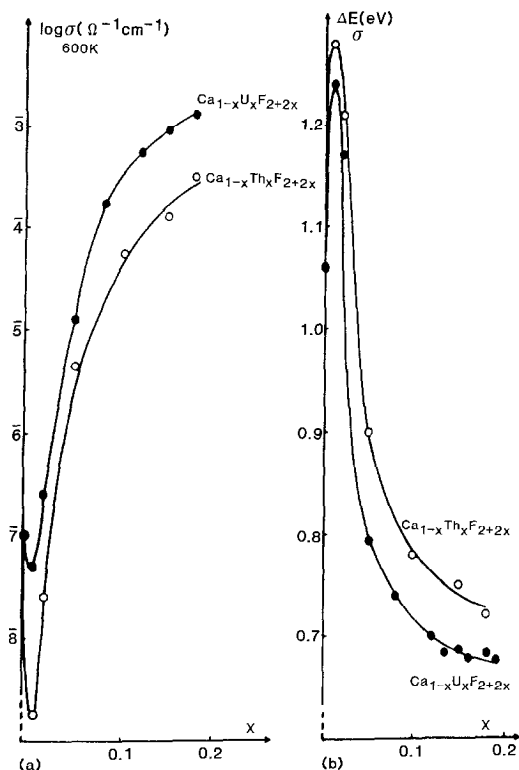


FIG. 1. Isotherme de variation de la conductivité à 600 K (a) et variation de l'énergie d'activation ΔE_σ (b) en fonction de x pour les solutions solides $\text{Ca}_{1-x}\text{M}''_x\text{F}_{2+2x}$ ($M'' = \text{Th}, \text{U}$) trempées à partir de 950°C .

ductivité avec la température pour les solutions solides $\text{Ca}_{1-x}\text{M}''_x\text{F}_{2+2x}$ ($M'' = \text{Th}, \text{U}$) suit une loi de type Arrhénius. Les figures 1a et 1b représentent respectivement l'isotherme de conductivité à $T = 600\text{ K}$ et la variation de l'énergie d'activation ΔE_σ en fonction du taux de substitution:

- Pour une très faible valeur du taux de substitution, un minimum de conductivité associé à un maximum d'énergie d'activation est observé pour $\text{Ca}_{1-x}\text{M}''_x\text{F}_{2+2x}$ comme pour $\text{Ca}_{1-x}\text{M}'_x\text{F}_{2+x}$ où M' est un substituant lanthanidique de grande taille ($M' = \text{La}, \dots, \text{Gd}$) (7). Cependant, dans le cas des substituants tétravalents, il apparaît pour une valeur du taux de substitution ($x_{\min} \approx 0,01$) deux fois plus faible que dans le cas

des substituants trivalents ($x_{\min} \approx 0,02$) (7). Un résultat analogue a été obtenu avec l'introduction de substituants tri- et tétravalents dans $\text{PbF}_2\beta$ (11).

- Pour les valeurs de x telles que $x_{\min} < x < x_1$ ($x_1 \approx 0,08$), une amélioration rapide des propriétés électriques avec x croissant est observée pour $\text{Ca}_{1-x}\text{M}''_x\text{F}_{2+2x}$. La figure 2 donne la variation des propriétés électriques avec la composition pour $\text{Ca}_{1-x}\text{M}''_x\text{F}_{2+2x}$ et $\text{Ca}_{1-x}\text{M}'_x\text{F}_{2+x}$ ($M' = \text{La}, \text{Nd}, \text{Gd}$) (7); une grande analogie est observée; on peut remarquer cependant que dans le cas de substituants tétravalents l'amélioration est beaucoup plus rapide et la valeur de x_1 ($x_1 \approx 0,08$) est pratiquement deux fois plus faible que dans le cas de substituants trivalents ($x_1 \approx 0,15$) (7).

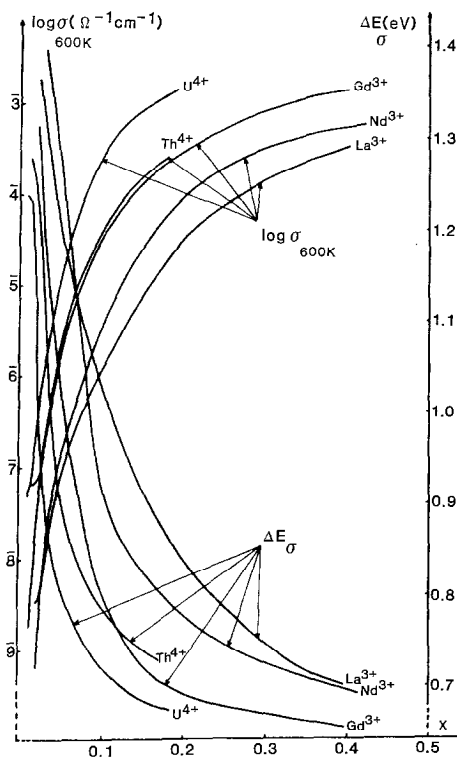


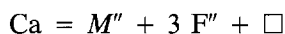
FIG. 2. Variation de $\log \sigma_{600\text{ K}}$ et de ΔE_σ avec la composition des solutions solides $\text{Ca}_{1-x}\text{M}''_x\text{F}_{2+2x}$ ($M'' = \text{Th}, \text{U}$) et $\text{Ca}_{1-x}\text{M}'_x\text{F}_{2+x}$ ($M' = \text{La}, \text{Nd}, \text{Gd}$).

• Pour les valeurs de $x > x_1$, une plus faible augmentation des propriétés électriques est observée, quelle que soit la charge du substituant; elle s'atténue lorsque x croît.

• Quelle que soit la valeur du taux de substitution, les performances électriques de $\text{Ca}_{1-x}\text{U}_x\text{F}_{2+2x}$ sont supérieures à celles de $\text{Ca}_{1-x}\text{Th}_x\text{F}_{2+2x}$. De même les propriétés de $\text{Ca}_{1-x}\text{Gd}_x\text{F}_{2+x}$ sont meilleures que celles de $\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x\text{F}_{2+x}$. Au sein de chacune de ces deux familles caractérisées par le même type de clustérisation, on observe de meilleures propriétés électriques lorsque la taille du substituant diminue. Ce résultat ne peut s'expliquer par la variation de la distance de saut dont l'influence sur les propriétés de transport n'est d'ailleurs généralement que très faible; en effet, pour un taux de substitution donné, l'introduction dans CaF_2 du substituant de plus petite taille entraîne un volume plus petit de la maille élémentaire qui devrait provoquer une distance moyenne de saut plus petite et une conductivité plus faible. Les meilleures propriétés électriques de $\text{Ca}_{1-x}\text{U}_x\text{F}_{2+2x}$ dans le cas des substituant tétravalents pourraient donc être liées, comme celles de $\text{Ca}_{1-x}\text{Gd}_x\text{F}_{2+x}$ dans le cas des trivalents, à la présence d'un nombre plus élevé d'ions fluorure interstitiels de type F'' .

4. Discussion

L'étude par diffraction de neutrons de $\text{Ca}_{1-x}\text{M}''_x\text{F}_{2+2x}$ ($M'' = \text{Th}, \text{U}$) a permis de proposer, indépendamment des ions fluorure interstitiels de type F''' , le mécanisme de substitution suivant:



et l'existence de clusters de type 1:0:3 au sein de ces solutions solides. Une représentation de ce cluster est donnée dans la figure 3. De plus, l'introduction de trois anions F'' distribués symétriquement (axe ternaire) autour de la lacune anionique entraîne la

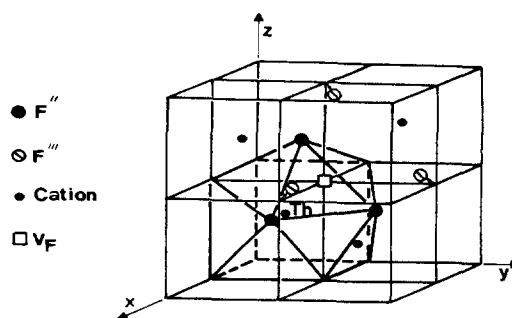


FIG. 3. Cluster 1:0:3 engendré par la transformation dans une fluorine d'un cube élémentaire CaF_8 en polyèdre $M''\text{F}_{10}$.

relaxation d'anions des positions normales en positions interstitielles F''' . Il en résulte que la transformation du cube originel CaF_8 en polyèdre $M''\text{F}_{10}$ par remplacement d'un sommet par une face triangulaire engendre des distances interioniques raisonnables (2, 12). L'existence du cluster 1:0:3 s'appuie également sur des calculs d'énergie de réseau qui ont montré la très grande stabilité du défaut étendu appelé "trimère 1/3/1" (13) constitué de l'association du substituant U^{4+} dans une matrice CaF_2 , d'une lacune anionique et de trois ions fluorure interstitiels en position nn (Fig. 4). La position des ions fluorure interstitiels du trimère 1/3/1 après relaxation est proche de celle des ions F'' dans le cluster 1:0:3.

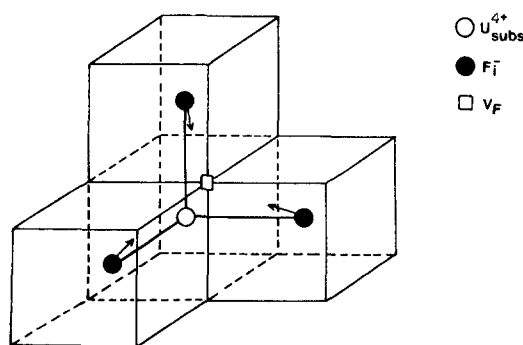


FIG. 4. Le "trimère 1/3/1" (13).

Rappelons d'autre part les relations fondamentales du modèle de corrélations mis en place au sein des solutions solides de type fluorure à excès d'anions $M_{1-x}^{2+}M_x^{2+\alpha}F_{2+\alpha}$ (9). Selon ce modèle, la somme des ions fluorure en position interstitielle et la somme des lacunes en position normale sont représentées respectivement par les équations y_{int} et y_{\square} qui dépendent de trois paramètres λ , m et q :

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

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

Les paramètres λ [$\lambda = (y'_{\text{int}})_{x=0}$] et m [$m = (y'_{\text{int}})_{x \rightarrow \infty}$] définissent respectivement les conditions de clustérisation pour les taux de substitution les plus faibles ou au contraire les plus élevés. L'apparition dans les isothermes de variation des propriétés électriques avec la composition d'un maximum de conductivité pour $x_e < x_L$ (x_L , valeur limite du taux de substitution) permet la détermination du paramètre q ; il a en effet été mis en évidence que les sous-réseaux de lacunes internes y_1 et externes y_2 comportent le même nombre de lacunes pour la valeur x_e du taux de substitution,

$$\left| \begin{aligned} y_1 &= \frac{(m - \alpha)x^3}{x^2 + q}; y_2 = \frac{(\lambda - \alpha)qx}{x^2 + q}; \\ y_{\square} &= y_1 + y_2 \end{aligned} \right|;$$

il en résulte la relation suivante entre x_e et q : $x_e^2 = (\lambda - \alpha)q / (m - \alpha)$ (9). La validité du modèle de corrélations proposé a été confirmée par le bon accord observé entre les nombres d'ions fluorure interstitiels et de lacunes anioniques calculés respectivement à partir des équations (1) and (2) et ceux déterminés expérimentalement par diffraction des neutrons dans différentes solutions solides (7, 14, 15).

La grande analogie de variation avec la

composition des propriétés électriques des solutions solides $\text{Ca}_{1-x}\text{M}'_x\text{F}_{2+2x}$ ($M'' = \text{Th}, \text{U}$) et $\text{Ca}_{1-x}\text{M}'_x\text{F}_{2+x}$ ($M' = \text{La}, \text{Nd}, \text{Gd}$) nous a conduit à étendre aux premières le modèle des processus de clustérisation déjà proposé pour les secondes, dans des conditions relativement proches (7):

—prise en compte des ions fluorure interstitiels de type F''' ;

—présence de clusters 1 : 0 : 3 dans tout le domaine de solution solide;

—lorsque les contraintes stériques le permettent, la formation d'un cluster 1 : 0 : 3 entraîne le déplacement de trois ions fluorure de leur position normale vers des positions interstitielles F''' avec libération de trois lacunes; cette condition qui respecte la symétrie du cluster 1 : 0 : 3 autour de l'axe ternaire est expérimentalement vérifiée pour les faibles taux de substitution (1, 2);

—la limite théorique d'une solution solide à base de clusters 1 : 0 : 3 correspondant à un ordre jointif des clusters dans une solution solide $\text{Ca}_{1-x}\text{M}''_x\text{F}_{2+2x}$, égale à 0, 25, n'est jamais atteinte expérimentalement; on peut donc supposer que, pour les taux de substitution élevés où les contraintes stériques deviennent de plus en plus fortes, la formation de clusters 1 : 0 : 3 supplémentaires ne s'effectue qu'au détriment des ions fluorure de type F''' .

La croissance rapide des propriétés de transport des solutions solides $\text{Ca}_{1-x}\text{M}''_x\text{F}_{2+2x}$ ($M'' = \text{Th}, \text{U}$) pour $0, 01 \leq x \leq 0, 08$ et la plus faible augmentation pour $0, 08 \leq x \leq x_L$ pourraient être corrélées à la mise en place d'un ordre à courte distance de plus en plus étendu avec le taux de substitution.

L'équation générale représentant la variation du nombre total d'ions fluorure en position interstitielle [équation (1)] appliquée aux solutions solides $\text{Ca}_{1-x}\text{M}''_x\text{F}_{2+2x}$ ($M'' = \text{Th}, \text{U}$) est la suivante:

$$y_{\text{int}} = \frac{x(3x^2 + 6q)}{x^2 + q} \quad (\lambda = 6; m = 3).$$

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

$$y_{\square} = \frac{x(x^2 + 4q)}{x^2 + q}$$

$$y_{F''} = 3x$$

$$y_{F'''} = y_{\text{int}} - y_{F''} = \frac{3qx}{x^2 + q}$$

La présence de clusters 1 : 0 : 3 dans tout le domaine de solution solide entraîne la présence d'un premier sous-réseau de lacunes $y_1 = y_{F''}/3 = x$. Il en résulte pour le second sous-réseau y_2 l'expression $y_2 = y_{\square} - y_1 = 3qx/(x^2 + q) = y_{F'''}$.

Ces deux sous-réseaux de lacunes y_1 et y_2 représentent respectivement les lacunes internes et externes. Comme dans $\text{Ca}_{1-x}\text{Ln}_x\text{F}_{2+2x}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Gd}$), la prise en compte dans $\text{Ca}_{1-x}\text{M}''_x\text{F}_{2+2x}$ ($\text{M}'' = \text{Th}, \text{U}$) de la lacune du cluster 1 : 0 : 3 proprement dit (indépendamment des ions F''') comme une lacune interne se justifie d'autant mieux que des clusters fermés de type 2 : 0 : 6 résultant de la condensation de deux clusters 1 : 0 : 3 répondent aux mêmes équations de base ($y_{F''} = 3x; y_1 = x$) que le cluster 1 : 0 : 3.

L'absence de maximum de conductivité dans la variation de $\log \sigma_{600\text{K}}$ avec la composition de $\text{Ca}_{1-x}\text{M}''_x\text{F}_{2+2x}$ ($\text{M}'' = \text{Th}, \text{U}$) ne permet pas de connaître la valeur du paramètre q . Les données structurales établies par diffraction neutronique (1, 2) ont cependant permis de déterminer sa valeur par affinement entre valeurs calculées et expérimentales des nombres de lacunes et d'ions fluorure interstitiels F'' et F''' . Les affinements ont conduit aux valeurs $q_{\text{Th}} = \frac{1}{18}$ et $q_{\text{U}} = \frac{1}{18}$.

La représentation graphique des diverses fonctions y_{int} , y_{\square} , $y_{F''}$, $y_{F'''}$, y_1 et y_2 est donnée dans les figures 5 et 6 respectivement pour $\text{Ca}_{1-x}\text{Th}_x\text{F}_{2+2x}$ et $\text{Ca}_{1-x}\text{U}_x\text{F}_{2+2x}$. Nous y avons également reporté les valeurs de n_{\square} , $n_{F''}$, $n_{F'''}$ et de la somme ($n_{F''} + n_{F'''}$) déterminées par diffraction neutronique. Quelle que soit la valeur du taux de substitution, l'ac-

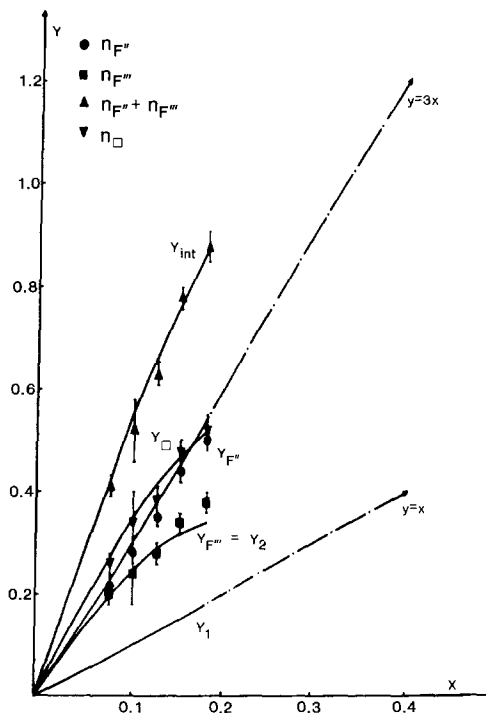


FIG. 5. Représentation graphique des fonctions y_{int} , y_{\square} , $y_{F''}$, $y_{F'''}$, y_1 et y_2 relatives à la solution solide $\text{Ca}_{1-x}\text{Th}_x\text{F}_{2+2x}$.

cord entre valeurs calculées et expérimentales est satisfaisant.

L'égalité des fonctions y_1 et y_2 intervient au sein des solutions solides $\text{Ca}_{1-x}\text{M}''_x\text{F}_{2+2x}$ ($\text{M}'' = \text{Th}, \text{U}$) pour le taux de substitution x_e vérifiant la relation $x_e^2 = 2q$, soit pour les valeurs $x_e = \frac{1}{3}$ pour $\text{M}'' = \text{Th}$ et $x_e = \frac{2}{3}$ pour $\text{M}'' = \text{U}$. Ces valeurs de x_e sont nettement supérieures aux valeurs limites $x_L = 0, 18$ pour $\text{M}'' = \text{Th}$ et $x_L = 0, 19$ pour $\text{M}'' = \text{U}$. Il en résulte l'absence d'un maximum de conductivité dans la variation des propriétés électriques avec la composition.

Nous avons rassemblé dans la figure 7 la variation avec la composition de $\log \sigma_{600\text{K}}$, de ΔE_{σ} et des fonctions y_1 et y_2 pour les solutions solides $\text{Ca}_{1-x}\text{M}''_x\text{F}_{2+2x}$ ($\text{M}'' = \text{Th}, \text{U}$):

- Pour les valeurs de $x > x_{\text{min}}$ ($x_{\text{min}} \cong$

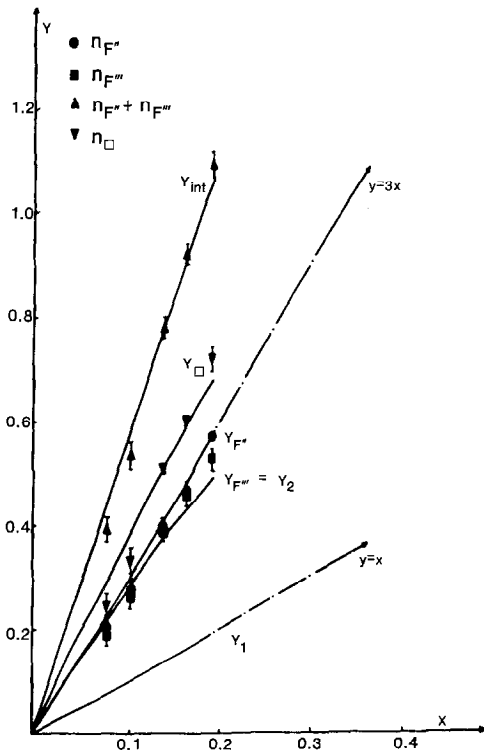


FIG. 6. Représentation graphique des fonctions y_{int} , y_{\square} , $y_{F''}$, $y_{F''}$, y_1 et y_2 relatives à la solution solide $Ca_{1-x}U_xF_{2+2x}$.

0.01), le nombre de lacunes externes supérieur au nombre de lacunes internes est favorable à de meilleures propriétés de transport avec x croissant dans l'ensemble du domaine d'existence de chaque solution solide.

- Quelle que soit la valeur de x , le nombre de lacunes internes y_1 est identique pour les deux solutions solides envisagées. En revanche, le nombre de lacunes externes y_2 est plus élevé pour la solution solide comportant le substituant tétravalent le plus petit.

- Le paramètre x_e représentatif des contraintes stériques est d'autant plus grand que les contraintes stériques sont plus faibles, c'est-à-dire que la taille du substituant est plus faible, résultat vérifié expérimentalement

($x_e = \frac{1}{3}$ pour $M'' = Th$; $x_e = \frac{2}{3}$ pour $M'' = U$).

- La valeur de x_1 a été évaluée à $x_1 \cong 0,08$ pour les deux solutions solides $Ca_{1-x}M''F_{2+2x}$. En fait, la variation de $\log \sigma_{600K}$ avec la composition semble indiquer une valeur de x_1 légèrement plus élevée lorsque $M'' = U$. Considérons la fonction Φ qui représente la différence entre l'équation de la pente à l'origine de y_2 et l'équation de y_2 :

$$\Phi = 3x - 3qx/(x^2 + q) = 3x^3/(x^2 + q).$$

Quelle que soit la valeur de x , $\Phi_U < \Phi_{Th}$. Il en résulte que des valeurs de Φ identiques sont obtenues pour une valeur plus élevée du taux de substitution lorsque $M'' = U$ que lorsque $M'' = Th$. Ce résultat justifie une valeur de x_1 plus élevée pour la solution

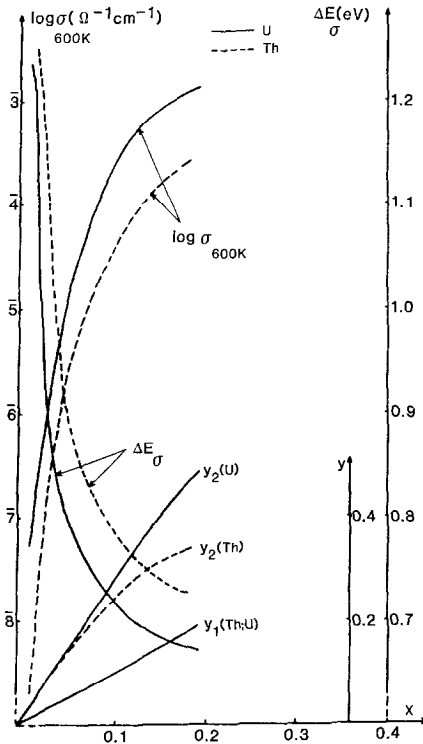


FIG. 7. Variation de $\log \sigma_{600K}$, ΔE_{σ} , y_1 et y_2 avec le taux de substitution pour les solutions solides $Ca_{1-x}M''F_{2+2x}$ ($M'' = Th, U$) trempées à partir de $950^{\circ}C$.

solide $\text{Ca}_{1-x}\text{U}_x\text{F}_{2+2x}$ que pour la solution solide $\text{Ca}_{1-x}\text{Th}_x\text{F}_{2+2x}$ au sein de laquelle les contraintes stériques apparaissent pour un taux de substitution plus faible.

- Toutes ces considérations entraînent de meilleures propriétés électriques pour $\text{Ca}_{1-x}\text{U}_x\text{F}_{2+2x}$ que pour $\text{Ca}_{1-x}\text{Th}_x\text{F}_{2+2x}$.

- Comme dans les solutions solides $\text{Ca}_{1-x}\text{Ln}_x\text{F}_{2+x}$ où Ln est un substituant lanthanidique de grande taille, les ions fluorure F'' dans $\text{Ca}_{1-x}\text{M}''_x\text{F}_{2+2x}$ jouent un rôle essentiel dans les mouvements à longue distance ($y_2 = y_{\text{F}''}$) alors que les ions fluorure F''' ($y_1 = y_{\text{F}'''}/3$) semblent affectés principalement par des mouvements locaux.

5. Conclusions

Les solutions solides $\text{Ca}_{1-x}\text{Th}_x\text{F}_{2+2x}$ et $\text{Ca}_{1-x}\text{U}_x\text{F}_{2+2x}$ sont donc caractérisées par le même type de clustérisation que les solutions solides $\text{Ca}_{1-x}\text{Ln}_x\text{F}_{2+x}$ comportant un substituant lanthanidique de grande taille ($\text{Ln} = \text{La}, \dots \text{Gd}$).

La formation de clusters de type 1:0:3 dans le domaine de composition ($0, 01 \approx x \leq x_L$) des solutions solides $\text{Ca}_{1-x}\text{Th}_x\text{F}_{2+2x}$ et $\text{Ca}_{1-x}\text{U}_x\text{F}_{2+2x}$ entraîne donc le déplacement d'ions fluorure des positions normales en positions interstitielles F''' avec libération d'un nombre équivalent de lacunes externes y_2 .

La comparaison des matériaux correspondant à une même valeur du taux de substitution montre que les meilleures propriétés électriques sont obtenues avec les

phases de l'uranium qui comportent un nombre de lacunes externes plus élevé et des contraintes stériques plus faibles que celles du thorium.

Références

1. J. P. LAVAL, A. MIKOU, B. FRIT, ET J. PANNETIER, *J. Solid State Chem.* **61**, 359 (1986).
2. J. P. LAVAL, A. MIKOU, B. FRIT, G. ROULT, ET J. PANNETIER, *Rev. Chim. Miner.* **24**, 165 (1987).
3. B. T. M. WILLIS, *Proc. Br. Ceram. Soc.* **1**, 9 (1964).
4. A. K. CHEETHAM, B. E. F. FENDER, ET M. J. COOPER, *J. Phys. C* **4**, 3107 (1971).
5. J. P. LAVAL, A. ABAOUZ, ET B. FRIT, *J. Solid State Chem.* **81**, 271 (1989).
6. J. P. LAVAL, A. ABAOUZ, B. FRIT, ET A. LE BAIL, *J. Solid State Chem.* **85**, 133 (1990).
7. M. EL OMARI, J. M. RÉAU, J. SÉNÉGAS, J. P. LAVAL, ET B. FRIT, *J. Fluorine Chem.*, en cours de parution.
8. B. P. SOBOLEV ET P. P. FEDOROV, *J. Less-Common Met.* **60**, 33 (1978).
9. J. M. RÉAU ET P. HAGENMULLER, *Appl. Phys. A* **49**, 3 (1989).
10. J. F. BAUERLE, *J. Phys. Chem. Solids* **30**, 2657 (1969).
11. A. RHANDOUR, J. M. RÉAU, S. MATAR, ET P. HAGENMULLER, *J. Phys. Chem. Solids* **47**, 587 (1986).
12. L. A. MURADYAN, B. A. MAKSIMOV, B. F. MAMIN, N. N. BYDANOV, V. A. SARIN, B. P. SOBOLEV, ET V. I. SIMONOV, *Kristallografiya* **31**, 248 (1986).
13. S. MATAR, J. M. RÉAU, P. HAGENMULLER, ET C. R. A. CATLOW, *J. Solid State Chem.* **52**, 114 (1984).
14. J. M. RÉAU, M. EL OMARI, J. SÉNÉGAS, ET P. HAGENMULLER, *Solid State Ionics* **38**, 123 (1990).
15. M. EL OMARI, J. M. RÉAU, ET J. SÉNÉGAS, *J. Solid State Chem.* **87**, 430 (1990).