



HAL
open science

Étude des propriétés de conductivité ionique de quelques fluorures de structure fluorine

Claude Lucat

► **To cite this version:**

Claude Lucat. Étude des propriétés de conductivité ionique de quelques fluorures de structure fluorine. Matériaux. Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, 1976. Français. NNT : 1976BOR10541 . tel-00200423

HAL Id: tel-00200423

<https://theses.hal.science/tel-00200423>

Submitted on 20 Dec 2007

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

3^{me} CYCLE
D'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR

N° d'ordre : 1316

THÈSE

PRÉSENTÉE A

L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX I

POUR OBTENIR LE TITRE DE

DOCTEUR EN CHIMIE
MENTION CHIMIE MINÉRALE

PAR

Claude LUCAT

MAÎTRE ÈS SCIENCES PHYSIQUES

Étude des propriétés de conductivité ionique
de quelques fluorures de structure fluorine

Soutenue le 22 juillet 1976, devant la Commission d'examen :

MM. P. HAGENMULLER *Président.*
M. ONILLON)
J. PORTIER) *Examineurs.*
J.M. REAU)

A DOMINIQUE,

A mes parents,

A mes amis.

ÉTUDE DES PROPRIÉTÉS DE CONDUCTIVITÉ IONIQUE
DE QUELQUES FLUORURES DE STRUCTURE FLUORINE

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Chimie du Solide du C.N.R.S. de BORDEAUX I, sous la direction de M. Le Professeur HAGENMULLER. Qu'il veuille bien trouver ici l'expression de notre profonde gratitude.

M. Le Professeur ONILLON a bien voulu nous faire l'honneur de participer à notre jury de thèse. Nous l'en remercions très vivement.

M. PORTIER, Maître de Recherches au C.N.R.S., responsable du groupe du fluor au laboratoire, nous a fait profiter de sa grande compétence et nous a toujours entouré d'une amicale sollicitude. Nous lui exprimons notre profonde reconnaissance.

M. REAU, Chargé de Recherches au C.N.R.S., a dirigé nos recherches avec beaucoup de présence, de gentillesse et d'efficacité. Nous tenons à l'assurer de notre vive reconnaissance.

Qu'il nous soit permis de remercier M. CAMPET pour son enthousiasme qu'il a su nous communiquer, et pour son aide toujours amicale dont il nous a fait bénéficier.

Nos remerciements vont également à MM. GRANNEC et SALARDENNE pour leur étroite collaboration et pour les conseils amicaux et avisés dont il nous ont fait bénéficier.

Nous exprimons également notre gratitude à M. le Professeur JONSCHER avec qui nous avons eu de fructueuses discussions.

Enfin notre reconnaissance s'adresse à tous les chercheurs et techniciens du laboratoire pour l'esprit de coopération dont ils ont toujours fait preuve ; qu'il nous soit permis de citer en particulier MM. BONNET, PISTRE,

SORBE, VON DER MÜHLL, TELFORD et LOZANO pour leur précieuse et toujours amicale collaboration.

Nous tenons à remercier la D.R.M.E. pour l'aide matérielle qu'elle nous a apportée dans la recherche de nouveaux conducteurs ioniques ainsi que la D.G.R.S.T. pour le support financier qui nous a permis d'aborder le domaine des applications de nos matériaux.

SOMMAIRE

	Pages
INTRODUCTION	1
<u>CHAPITRE I</u> : GENERALITES SUR LES ELECTROLYTES SOLIDES	3
I-1- Comportement électrique d'un électrolyte solide à basse température	3
I-2- Comportement électrique d'un électrolyte solide à haute température	5
I-3- Techniques expérimentales	7
<u>CHAPITRE II</u> : ETUDE DE LA CONDUCTIVITE IONIQUE DE LA SOLUTION SOLIDE $\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{F}_{2+x}$. CORRELATIONS ENTRE PROPRIETES ELECTRIQUES ET STRUCTURALES	9
II-1- Travaux antérieurs	9
II-2- Résultats expérimentaux	10
II-2-1- Analyse chimique	10
II-2-2- Mesures électriques	10
II-2-3- Etude du mécanisme de conduction en fonction de la température	12
II-3- Corrélation entre les propriétés de conduction ionique et les propriétés structurales	12
<u>CHAPITRE III</u> : RECHERCHE DE CONDUCTEURS ANIONIQUES DE HAUTES PERFORMANCES	16
III-1- Etude des propriétés de conductivité ionique dans $\text{PbF}_2\beta$	16
III-2- Etude de la solution solide $\text{Pb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{F}_{2+x}$	17

III-2-1-	Analyse radiocristallographique	17
III-2-2-	Etude de la conductivité électrique	18
III-3-	Etude de nouvelles phases MBiF_4 (M = K, Rb, Tl)	19
III-3-1-	Préparation	20
III-3-2-	Analyse radiocristallographique	20
III-3-3-	Etude de la conductivité électrique	22
III 4-	Conclusions	23
<u>CHAPITRE IV</u>	: APPLICATIONS	25
IV-1-	Etude de l'influence de divers gaz sur la conductance de dépôts de fluorures en couches minces	25
IV-1-1-	Méthodes de dépôts et technologie des structures	26
IV-1-2-	Caractérisation des couches minces de $\text{PbF}_2\beta$	27
IV-1-3-	Propriétés électriques des couches minces de $\text{PbF}_2\beta$	27
IV-1-4-	Influence des gaz sur les propriétés électriques des couches minces	28
IV-1-5-	Discussion	29
IV-2-	Réalisation d'un accumulateur à PbF_2	30
IV-3-	Electrode spécifique du fluor	32
CONCLUSIONS GENERALES		33
ANNEXE		35
BIBLIOGRAPHIE		37

L'apparition des électrolytes solides dans le domaine du stockage de l'énergie ouvre la voie à un véritable bouleversement dans la conception et la fabrication des générateurs électrochimiques. Leur champ d'application est extrêmement vaste : réalisation de piles et d'accumulateurs légers pour équiper les véhicules électriques, élaboration de micropiles utilisées à des fins médicales et horlogères par exemple.

Les électrolytes solides sont des conducteurs ioniques où les ions susceptibles de se déplacer à travers le solide peuvent être l'argent, le potassium, le sodium, le lithium pour les cations, l'oxygène, le fluor pour les anions. Les conducteurs cationiques RbAg_4I_5 (1), AgI (2), $\text{NaAl}_{11}\text{O}_{17}$ (3,4) $\text{Li}_4\text{B}_7\text{O}_{12}\text{X}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) (5) où les éléments mobiles sont respectivement Ag^+ , Na^+ et Li^+ couvrent déjà un large domaine d'application. En revanche les conducteurs anioniques ont suscité un moindre intérêt malgré les résultats encourageants obtenus sur la zircone stabilisée (6) et sur quelques matériaux fluorés (7 à 9). L'emploi de la zircone stabilisée est limitée à des températures de l'ordre de 1000°C . A la différence des matériaux oxygénés les fluorures présentent une conductivité ionique importante à température relativement basse due à la plus grande mobilité de l'ion F^- moins chargé que O^{2-} donnant des liaisons moins covalentes et de taille plus petite.

C'est dans cette optique que nous avons entrepris l'étude des propriétés de transport des fluorures binaires MF_2 ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Pb}$) de structure fluorine. Celle-ci était particulièrement favorable à la formation de défauts anti-Frenkel, ceux-ci résultant du passage d'ions F^- de leur position normale dans une position interstitielle avec création de lacunes anioniques. De plus les fluorures MF_2 donnent avec de nombreux fluorures ternaires des solutions solides étendues dont la structure dérive également de celle de la fluorine (10, 11). Cette propriété qui entraîne une modification du nombre de lacunes

anioniques pouvait donc permettre la recherche d'un modèle de conductivité.

Nous nous sommes ainsi attachés à établir des corrélations entre les propriétés électriques et structurales au sein de la solution solide $\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{F}_{2+x}$ ($0 \leq x \leq 0,38$). Ces résultats nous ont permis ensuite d'élaborer des électrolytes solides de hautes performances.

Nous exposerons dans un dernier chapitre les premiers résultats obtenus sur les applications de ces matériaux à diverses techniques.

CHAPITRE I

GENERALITES SUR LES ELECTROLYTES SOLIDES

Un déplacement d'ions au sein d'un solide s'explique par une rupture de la périodicité du réseau cristallin, due à la présence de défauts. Ces défauts sont de nature diverse ; ils comprennent notamment les lacunes, qui correspondent à l'absence d'ions dans des sites normalement occupés, et des ions interstitiels situés hors des positions normales du réseau (12). Une lacune anionique se comporte comme un centre chargé positivement, une lacune cationique comme un centre chargé négativement. Les ions se déplacent dans un réseau lacunaire par sauts successifs entre proches lacunes. Pour un électrolyte donné la conduction ionique ne se produit que si le matériau est porté à une température T ; celle-ci est naturellement fonction de l'électrolyte. Si T est trop faible, l'agitation thermique n'est pas suffisante pour permettre la migration des porteurs par delà les barrières de potentiel du réseau.

I-1- Comportement électrique d'un électrolyte solide à basse température.

En dessous d'une certaine température T_0 les lacunes restent localisées au voisinage d'impuretés présentes dans l'électrolyte. Ces lacunes forment, avec des ions de charge opposée, des dipôles (13). Sous l'influence d'un champ électrique, les dipôles peuvent s'aligner, en créant une polarisation P . DEBYE a montré que P se comportait comme une fonction du temps de la forme $P = P_0 (1 - e^{-t/\tau})$. P_0 représente la polarisation à saturation correspondant à un temps infini ; τ désigne le

temps de relaxation, c'est-à-dire le temps que mettent les dipôles à s'orienter dans le champ en passant d'une position d'équilibre à une autre équivalente. DEBYE, en supposant que τ est identique pour tous les dipôles, a exprimé, à température donnée, la permittivité relative complexe $\epsilon_r = \epsilon_r' - j \epsilon_r''$ en fonction de τ et de la fréquence ν du champ appliqué :

$$\epsilon_r = \epsilon_r' - j \epsilon_r'' = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{1 - j 2\pi\nu\tau}$$

où ϵ_s et ϵ_∞ représentent respectivement la valeur de la permittivité à fréquence nulle et à fréquence infinie (14).

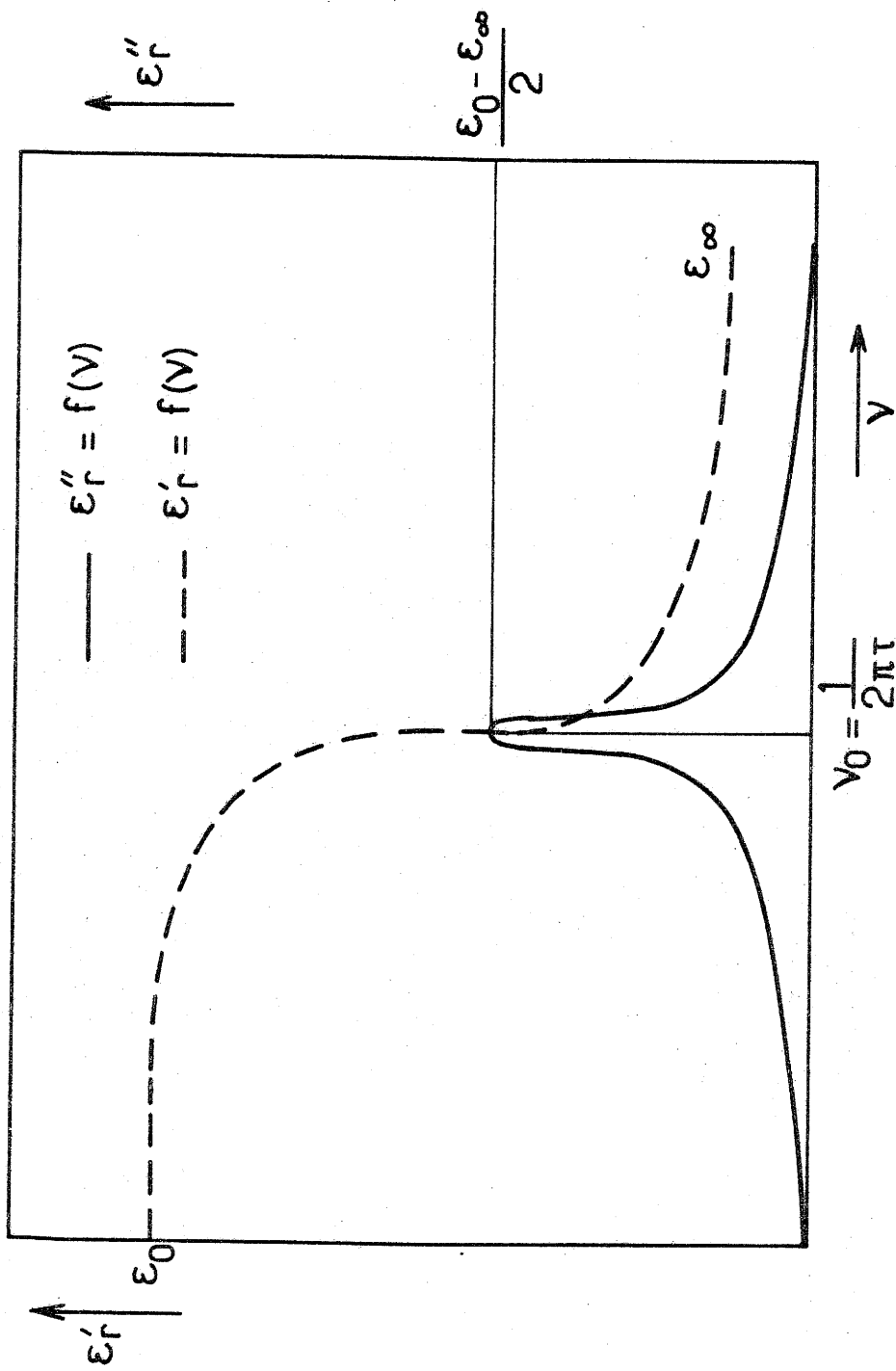
Identifions les parties réelles et imaginaires de ϵ_r . Nous obtenons les relations :

$$\epsilon_r' = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{1 + 4\pi^2\nu^2\tau^2} \quad ; \quad \epsilon_r'' = \frac{(\epsilon_s - \epsilon_\infty)2\pi\nu\tau}{1 + 4\pi^2\nu^2\tau^2}$$

Les graphes $\epsilon_r' = f(\nu)$ et $\epsilon_r'' = f(\nu)$ représentés à la figure 1, montrent que ϵ_r'' passe par un maximum pour la fréquence

$\nu_0 = \frac{1}{2\pi\tau}$; à cette même fréquence correspond une forte

diminution de ϵ_r' . Un tel comportement se conçoit parfaitement : un phénomène de résonance se produit quand la fréquence du champ est égale à la fréquence naturelle de rotation des dipôles, c'est-à-dire lorsque $\nu = \nu_0 = \frac{1}{2\pi\tau}$. La résonance provoque une absorption d'énergie qui se traduit par une élévation brutale de ϵ_r'' . Quand $\nu < \nu_0$, les dipôles peuvent tourner pour s'aligner avec le champ. La polarisation et par conséquent la permittivité relative réelle sont alors élevées. Elles deviennent très faibles si $\nu > \nu_0$ car les dipôles ne suivent plus les variations du champ.



Représentation graphique des fonctions $\epsilon'_r = f(v)$ et $\epsilon''_r = f(v)$

Fig.1

On peut déduire des deux dernières relations que la fonction $\epsilon_r'' = f(\epsilon_r')$ est représentée par un demi-cercle d'équation;

$$\left[\epsilon_r' - \frac{\epsilon_s + \epsilon_\infty}{2} \right]^2 + \epsilon_r''^2 = \frac{(\epsilon_s - \epsilon_\infty)^2}{4}$$

Celui-ci est centré en un point I de l'axe ϵ_r' correspondant à la fréquence $\nu = \frac{1}{2\pi\tau}$ (Fig. 2a).

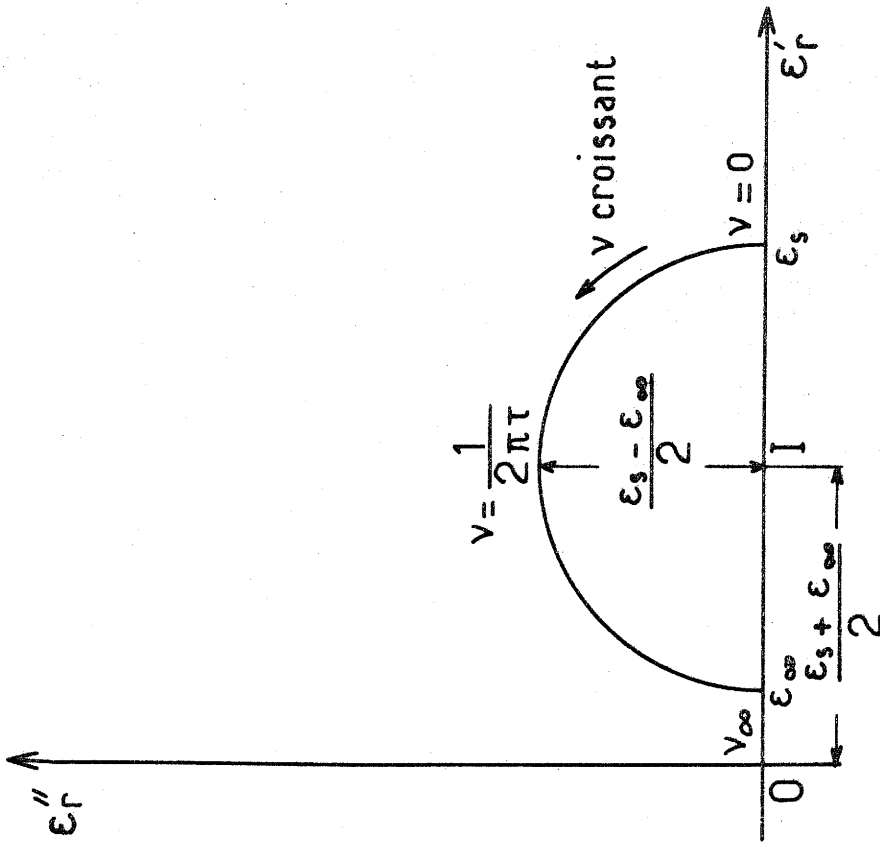
En réalité les positions d'équilibre des dipôles présents dans un solide ionique ne sont pas toutes équivalentes. Il en résulte pour le matériau un ensemble de temps de relaxation. La permittivité s'écrit alors :

$$\epsilon_r = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{1 - (j2\pi\nu\tau_m)^{1-\alpha}}$$

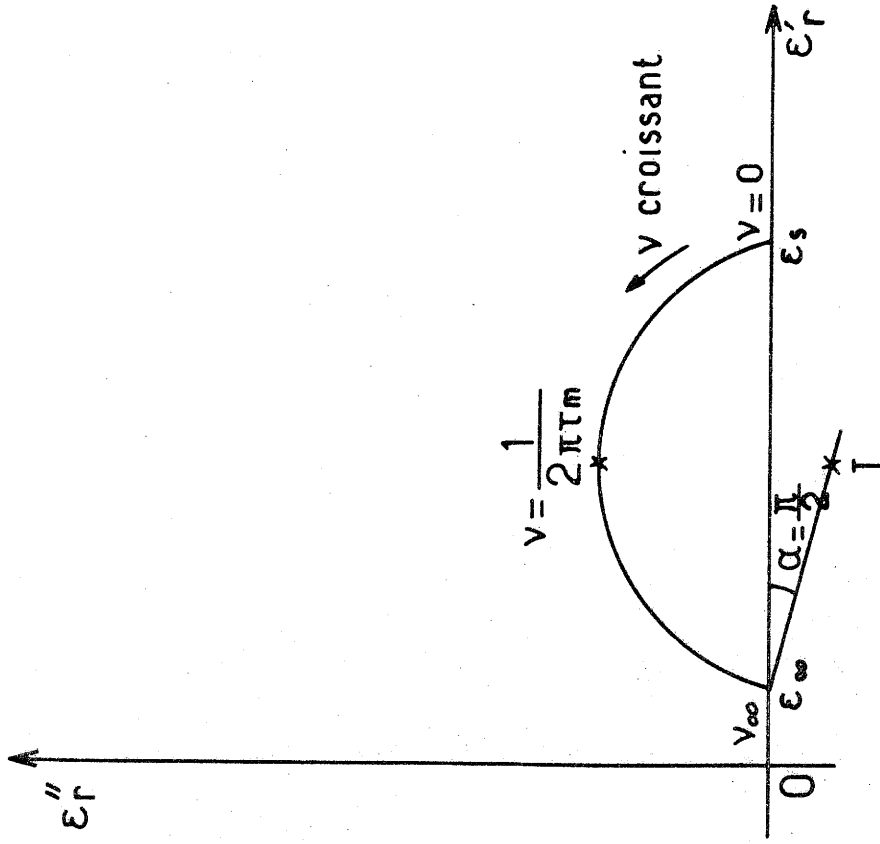
τ_m représente une moyenne des temps de relaxation associés aux transitions entre les diverses positions d'équilibre, α est une constante positive inférieure à l'unité, α doit être interprété comme un facteur de dispersion des temps de relaxation autour de la valeur moyenne τ_m . Les points représentatifs du graphe $\epsilon_r'' = f(\epsilon_r')$ sont alors répartis sur un arc de cercle dont le centre I ne se trouve plus sur l'axe ϵ_r' mais en dessous de cet axe. $\alpha \frac{\pi}{2}$ représente l'angle de dispersion $(\overrightarrow{\epsilon_\infty I}, \overrightarrow{\epsilon_\infty \epsilon_s})$ (15). La figure 2b illustre le cas général.

I-2- Comportement électrique d'un électrolyte solide à haute température.

Lorsque la température est suffisante pour permettre la migration des dipôles ($T > T_0$), les lacunes ne se contentent plus d'osciller au voisinage des impuretés mais se déplacent sur



a) Diagramme $\epsilon''_r = f(\epsilon'_r)$ pour un temps de relaxation unique



b) Diagramme $\epsilon''_r = f(\epsilon'_r)$ en cas de dispersion des temps de relaxation

Fig. 2

de plus grandes distances sous l'influence du champ électrique. Ce mécanisme de conduction peut être mis en évidence par l'étude du comportement, dans un plan complexe, de l'impédance $Z = Z' + jZ''$ de l'électrolyte. Rappelons que $Z = \frac{V}{I}$ est le rapport de la tension V appliquée aux bornes de l'échantillon à l'intensité i du courant qui le traverse. A température constante, lorsque la fréquence ν du champ électrique varie, l'affixe de Z décrit un arc de cercle d'équation

$$Z = Z_{\infty} + \frac{Z_0 - Z_{\infty}}{1 + (j \frac{\nu}{\nu_0})^{1-\beta}} \quad (\text{Fig. 3})$$

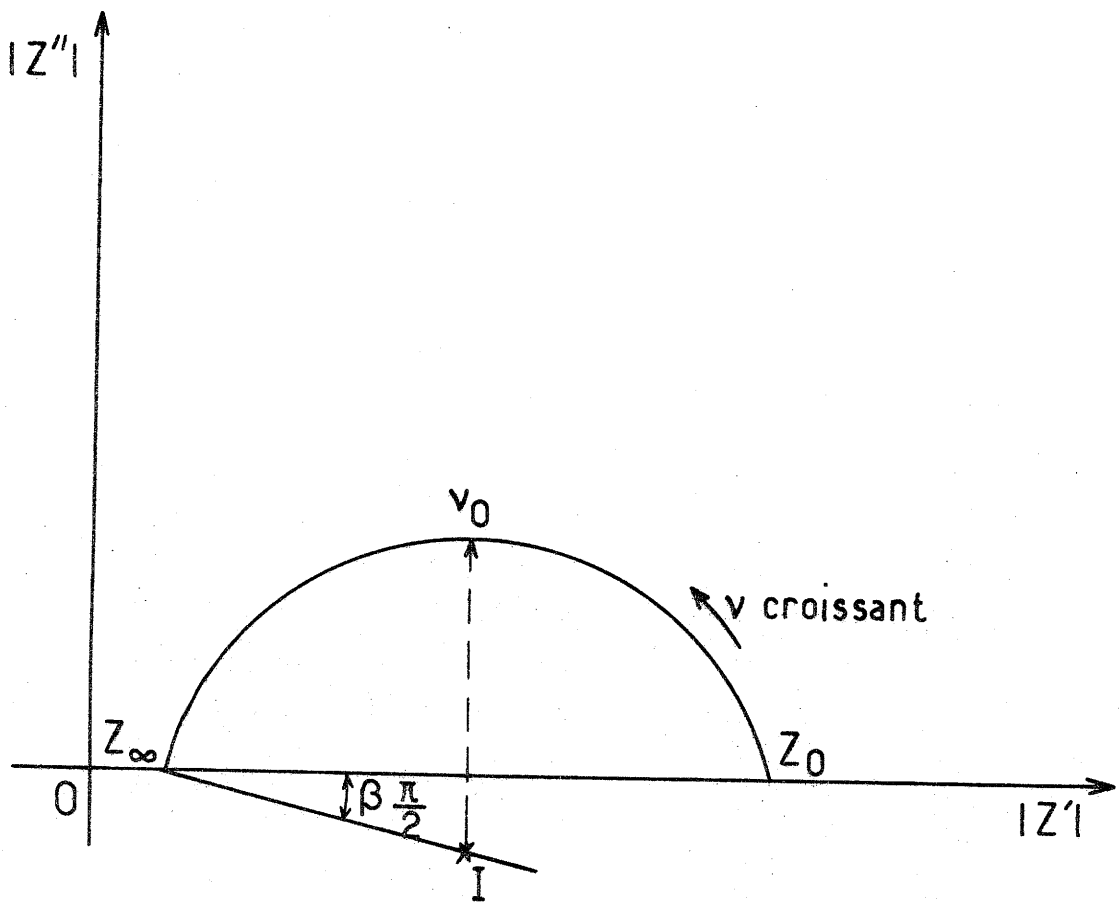
où Z_0 et Z_{∞} désignent les abscisses des points d'intersection du cercle avec l'axe Z' ; ν_0 est la fréquence pour laquelle l'affixe de Z est le milieu de l'arc et β désigne une constante positive ($\beta \leq 1$). Si I est le centre du cercle, l'angle $(\overrightarrow{Z_{\infty} I}, \overrightarrow{Z_{\infty} Z_0})$ est égal à $\beta \frac{\pi}{2}$ (16).

Cette relation n'est toutefois pas nécessairement vérifiée aux faibles fréquences. En effet, lorsque la fréquence est très faible, les porteurs peuvent se déplacer jusqu'aux électrodes et s'accumuler aux interfaces électrode-électrolyte, en créant une polarisation interfaciale. On peut obtenir alors deux arcs de cercle (Fig. 4) :

- le premier, caractéristique de l'électrolyte proprement dit, d'équation $Z = Z_{\infty} + \frac{Z_0 - Z_{\infty}}{1 + (j \frac{\nu}{\nu_0})^{1-\beta}}$, est obtenu aux fréquences les plus élevées. Il est analogue à celui de la figure 3 .

- le second, relatif aux phénomènes d'électrodes, correspond aux fréquences les plus faibles.

C'est la méthode "des impédances complexes" décrite par J.F. BAUERLE (17).



Variation avec la fréquence de l'affixe du
 nombre complexe $Z = Z + \frac{Z_0 - Z_\infty}{1 + (j\frac{\nu}{\nu_0})^{1-\beta}}$

Fig. 3

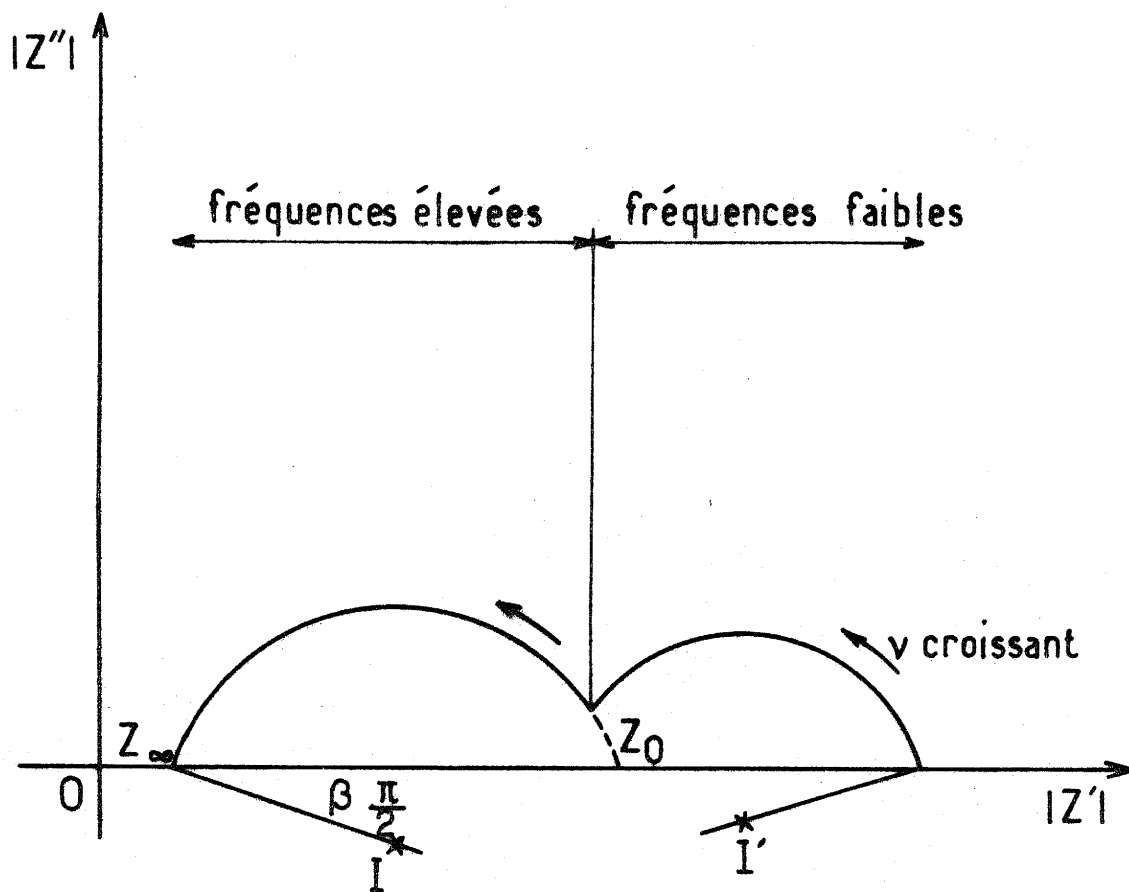


Diagramme d'impédance illustrant une conduction ionique avec apparition de polarisation interfaciale aux faibles fréquences

Fig. 4.

Le tracé de ce diagramme d'impédance permet ainsi de séparer, dans l'interprétation des mesures, le rôle de l'électrolyte solide de celui des électrodes et de déterminer avec précision la résistance ohmique Z_0 , du matériau par extrapolation du premier cercle à angle de déphasage Φ nul ($\text{tg } \Phi = \frac{|Z''|}{|Z'|}$). Ce premier cercle est relatif à l'électrolyte si la relation $\frac{1}{Z_s}$ est vérifiée l et s désignant respectivement l'épaisseur et la surface de l'échantillon. On en déduit alors la conductivité σ du matériau : $\sigma = \frac{1}{Z_0} \cdot \frac{1}{s}$. La relation entre la conductivité σ et la température T est de la forme :

$$\sigma = n \cdot q \cdot \mu_0 \cdot e^{-E_0/kT}$$

où n représente le nombre de porteurs de charge q et de mobilité $\mu = \mu_0 \cdot e^{-E_0/kT}$, μ_0 et E_0 désignant respectivement une constante et l'énergie d'activation relative à la conduction. E_0 caractérise l'électrolyte et ne dépend ni du champ électrique, ni de la nature des électrodes (18).

Il est important de souligner que l'analogie entre les expressions $\epsilon_r = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{1 - (j2\pi\nu\tau_m)^{1-\alpha}}$ et $Z = Z_\infty + \frac{Z_0 - Z_\infty}{1 + (j\nu/\nu_0)^{1-\beta}}$

est purement formelle : il n'est pas possible, en effet, de passer de l'une à l'autre par une relation mathématique, ce qui n'est guère surprenant puisqu'elles traduisent deux modes de conduction différents.

L'ensemble de ces données montre que le tracé, dans un plan complexe, des diagrammes de permittivité et d'impédance est une méthode de choix pour l'étude des propriétés électriques des électrolytes solides.

I-3- Techniques expérimentales.

Les conditions de préparation des échantillons et la cellule d'expérimentation sont décrites dans l'annexe I.

Nous avons utilisé une impédancemètre ALCATEL type 2531 (gamme de fréquence : 20 Hz à 200kHz). Cet appareil permet de mesurer des modules d'impédance de 1Ω à $1\text{M}\Omega$ avec une précision de 1 % de 20 Hz à 100 kHz et de 2 % de 100 kHz à 200 kHz. L'argument Φ , qui varie de 0 à 90° , est obtenu avec une précision de 2 %.

CHAPITRE II

ETUDE DE LA CONDUCTIVITE IONIQUE DE LA SOLUTION SOLIDE $\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{F}_{2+x}$. CORRELATIONS ENTRE PROPRIETES ELECTRIQUES ET STRUCTURALES.

II-1- Travaux antérieurs

L'étude cristallographique des phases $\text{Ca}_{1-x}\text{T}_x\text{F}_{2+x}$ où T était une terre rare, avait permis à E. ZINTL et A. UDGARD (19), puis à J. SHORT et R. ROY (20) de mettre en évidence la distribution statistique des ions Ca^{2+} et T^{3+} dans les sites cationiques, les anions en excès semblant se placer au centre de la maille fluorine. Des études structurales sur monocristal effectuées par V.B. ALEXANDROV et L.S. GARASHINA sur $\text{Ca}_{0,607}\text{Ce}_{0,393}\text{F}_{2,393}$ et par P.P. FEDOROV, O.E. ISOTOVA, V.B. ALEXANDROV et B.P. SOBOLEV sur $\text{Ca}_{0,60}\text{T}_{0,40}\text{F}_{2,40}$ (T = Y, Ho à Lu) ont montré que les atomes de fluor insérés étaient en fait légèrement déplacés de la position centrale $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ vers une position (x, x, x) pour laquelle $x = 0,42$ et qu'il en résultait pour la maille fluorine une légère distorsion rhomboédrique. Ces auteurs admettaient le modèle de substitution suivant : $\text{Ca}^{2+} + \text{F}_I^- \rightarrow \text{T}^{3+} + 2\text{F}_{II}^- + \text{V}_F$, F_I et F_{II} désignant respectivement la position normale $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$ et la position interstitielle, V_F représentant une lacune anionique (10,11). Une étude récente de A.K. CHEETHAM, B.E.F. FENDER et M.J. COOPER par diffraction de neutrons sur monocristaux et sur poudres de composition $\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{F}_{2+x}$ ($0 \leq x \leq 0,38$) a mis en évidence deux types d'anions interstitiels F_{II}' et F_{II}'' . Le site de F_{II}' est déplacé de la position disponible au centre du cube élémentaire dans la direction $\langle 110 \rangle$, le site F_{II}'' dans la direction $\langle 111 \rangle$. Ces auteurs ont expliqué ces déplacements par l'existence d'associations de défauts et proposé des modèles de "clusters" (21).

L'accroissement de x entraîne une dilatation de la maille ($a = 5,460 \text{ \AA}$ pour CaF_2 ; $a = 5,538 \text{ \AA}$ pour $\text{Ca}_{0,62}\text{Y}_{0,38}\text{F}_{2,38}$). Cette dilatation est due à l'introduction des fluors supplémentaires, Ca^{2+} et Y^{3+} ayant des rayons ioniques voisins ($r_{\text{Ca}^{2+}} = 1,26 \text{ \AA}$; $r_{\text{Y}^{3+}} = 1,16 \text{ \AA}$) (22,23).

L'étude des propriétés électriques de la solution solide étendue $\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{F}_{2+x}$ n'a fait l'objet en revanche que de rares publications. R.W. URE a mis en évidence une augmentation de la conductivité avec le taux de YF_3 et déterminé le nombre de transport du fluor : $t_{\text{F}^-} = 1$ de 200 à 600°C (24). Cette étude a été reprise par L.E. NAGEL et M. O'KEEFFE qui ont précisé que la conductivité à température donnée ne variait pas linéairement avec x , mais augmentait plus rapidement (7).

Les méthodes d'investigation utilisées par les auteurs antérieurs présentaient l'inconvénient de ne pas séparer les valeurs obtenues pour la conductivité au sein de l'électrolyte de celles résultant de la polarisation des électrodes, les résultats risquant ainsi d'être entachés d'erreurs. Nous avons utilisé la méthode des impédances complexes, décrite précédemment, qui permet de déterminer la résistance d'un matériau indépendamment des phénomènes qui se produisent aux électrodes.

II-2- Résultats expérimentaux

II-2-1- Analyse chimique

Le taux en impuretés des échantillons a été mesuré au spectrographe de masse de la S.O.R.E.M. à PAU. Dans les échantillons de CaF_2 nous trouvons notamment 100 p.p.m d'ions Y^{3+} et 10 p.p.m. d'ions Al^{3+} .

II-2-2- Mesures électriques

Elles ont été réalisées en courant alternatif, entre 20 Hz et 200 KHz, à des températures comprises entre 25 et 600°C sur des

échantillons frittés dont la compacité était d'environ 90 %. Nous avons représenté, dans les deux plans complexes, les variations en fonction de la fréquence, de la permittivité et de l'impédance de l'ensemble électrolyte-électrodes à diverses températures. Ces variations sont analogues pour toutes les compositions envisagées de la solution solide $\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{F}_{2+x}$. La figure 5 donne, à titre d'exemple, un certain nombre d'isothermes significatifs pour la formulation $\text{Ca}_{0,80}\text{Y}_{0,20}\text{F}_{2,20}$; les valeurs numériques portées à côté des points figuratifs représentent les fréquences auxquelles les mesures ont été effectuées, exprimées en Hz ou en kHz (k).

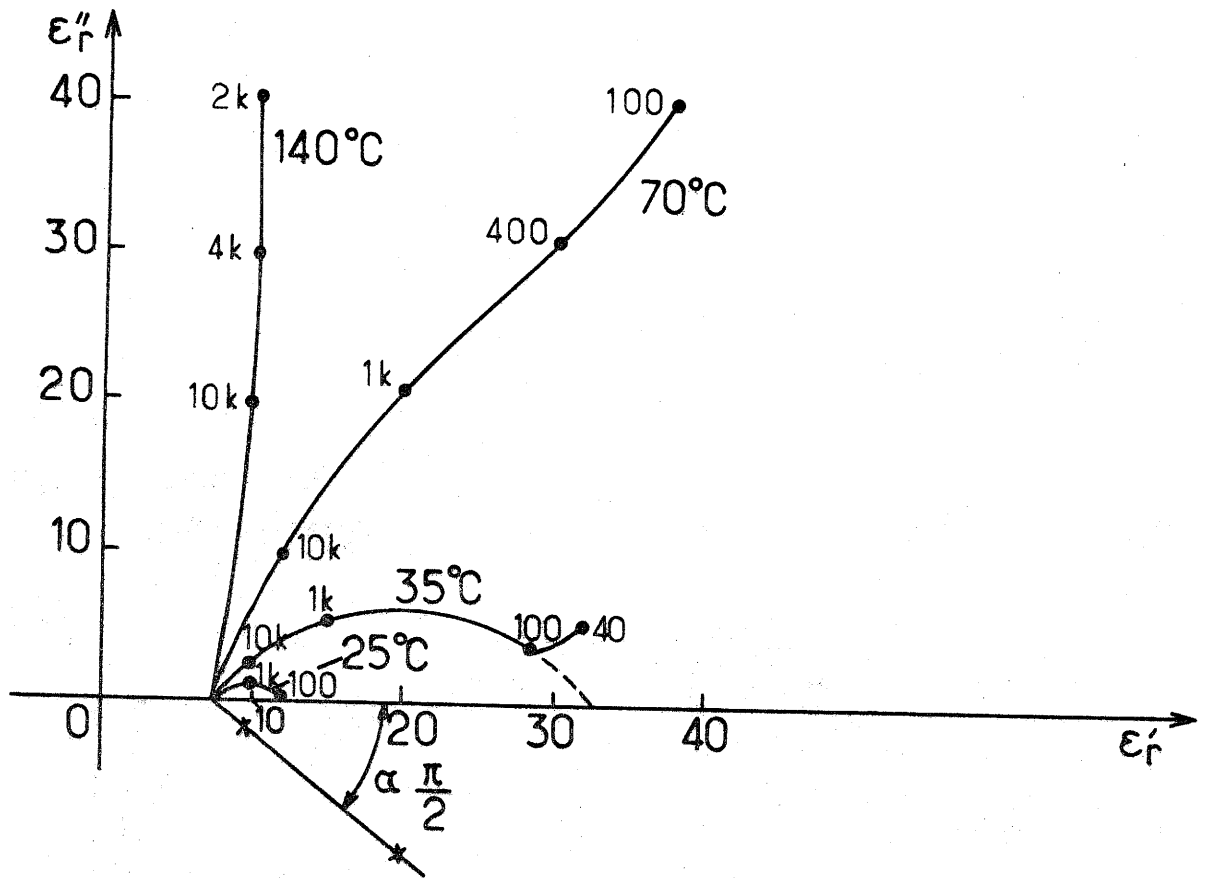
A basse température ($t \leq 35^\circ\text{C}$ environ), l'affixe de ϵ_r décrit un arc de cercle d'équation $\epsilon_r = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{1 - (j2\pi\nu\tau)^{1-\alpha}}$. Les graphes $\epsilon_r'' = f(\epsilon_r')$, tracés pour $t > 35^\circ\text{C}$, sont plus complexes.

A haute température ($t \geq 140^\circ\text{C}$), le diagramme d'impédance est constitué de deux arcs de cercle distincts que l'on peut attribuer respectivement à l'électrolyte et aux électrodes. Lorsque $t < 140^\circ\text{C}$, les diagrammes d'impédance deviennent difficiles à analyser.

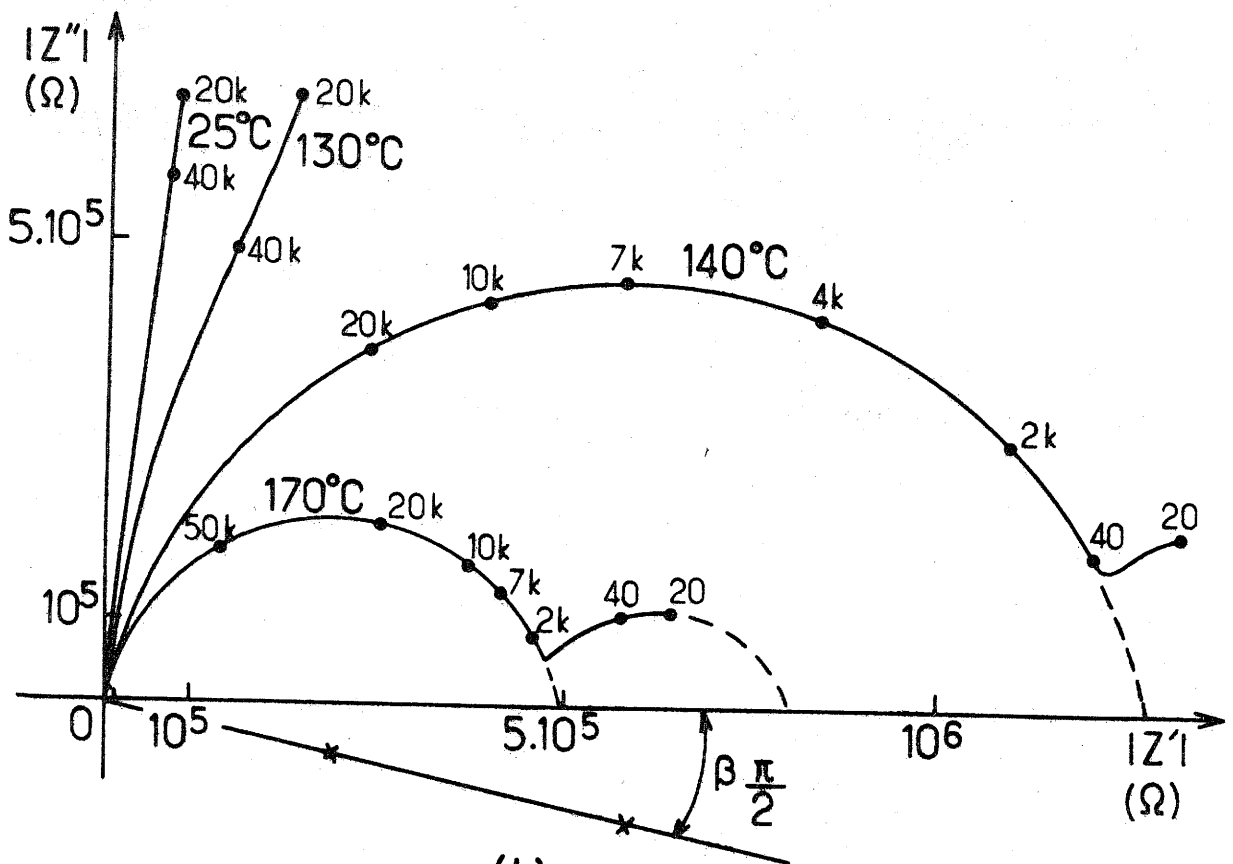
La figure 6 donne la variation, avec l'inverse de la température absolue, de la conductivité électrique σ , pour diverses compositions de la solution solide $\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{F}_{2+x}$. σ est de la forme $\sigma = n.q.\mu_0.e^{-E_0/kT}$.

Les variations de σ en fonction de x sont représentées à la figure 7 pour différentes températures. Trois domaines de composition ont été mis en évidence à chaque température considérée :

- pour les faibles taux en YF_3 , un premier domaine est caractérisé par une faible augmentation de σ . La limite supérieure x_1 de ce domaine ($x_1 = 0,05 \pm 0,01$ à 350°C) diminue légèrement à température croissante.



(a)



(b)

Diagrammes de permittivité et d'impédance complexe pour la solution solide $\text{Ca}_{0,80}\text{Y}_{0,20}\text{F}_{2,20}$

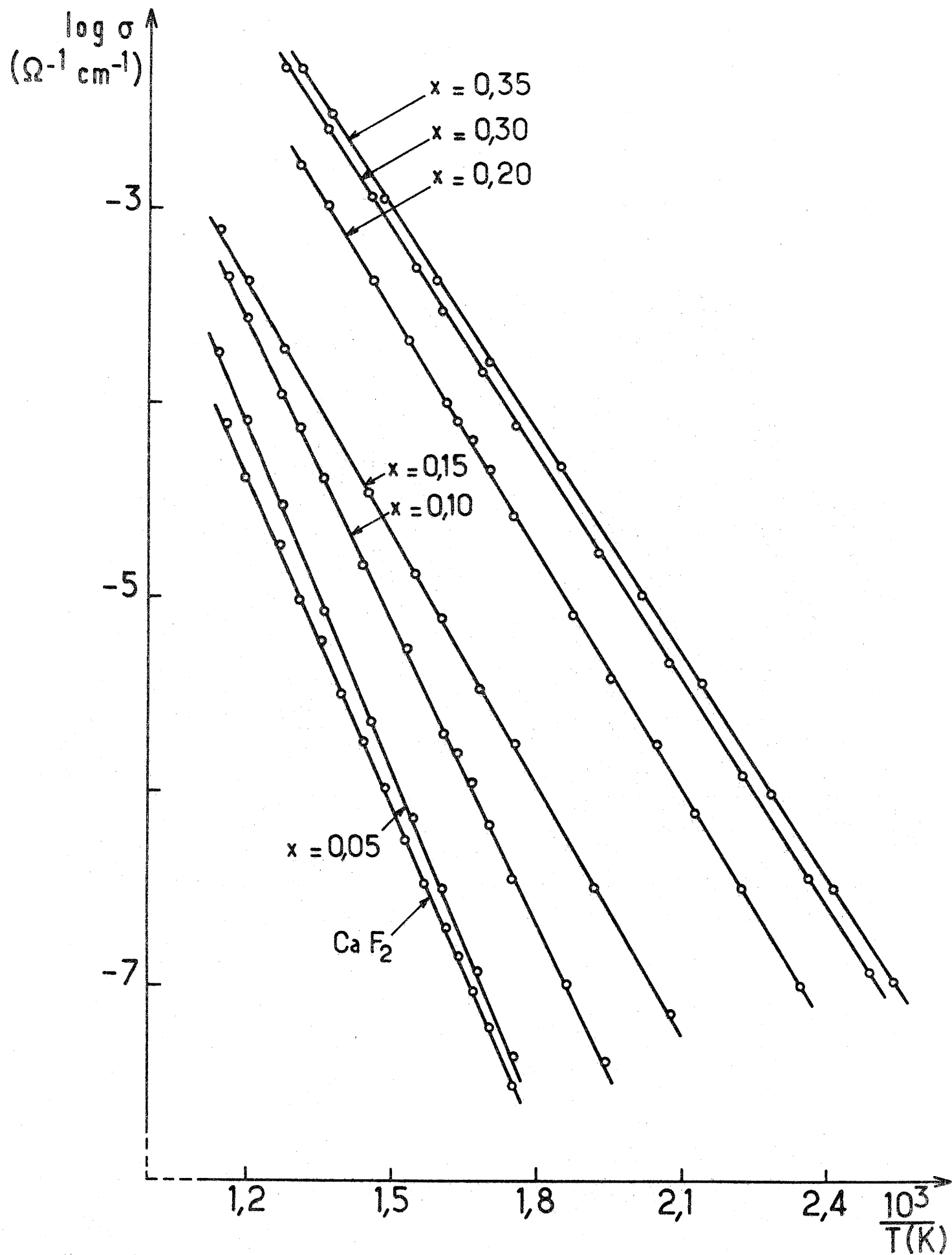
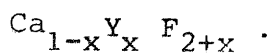
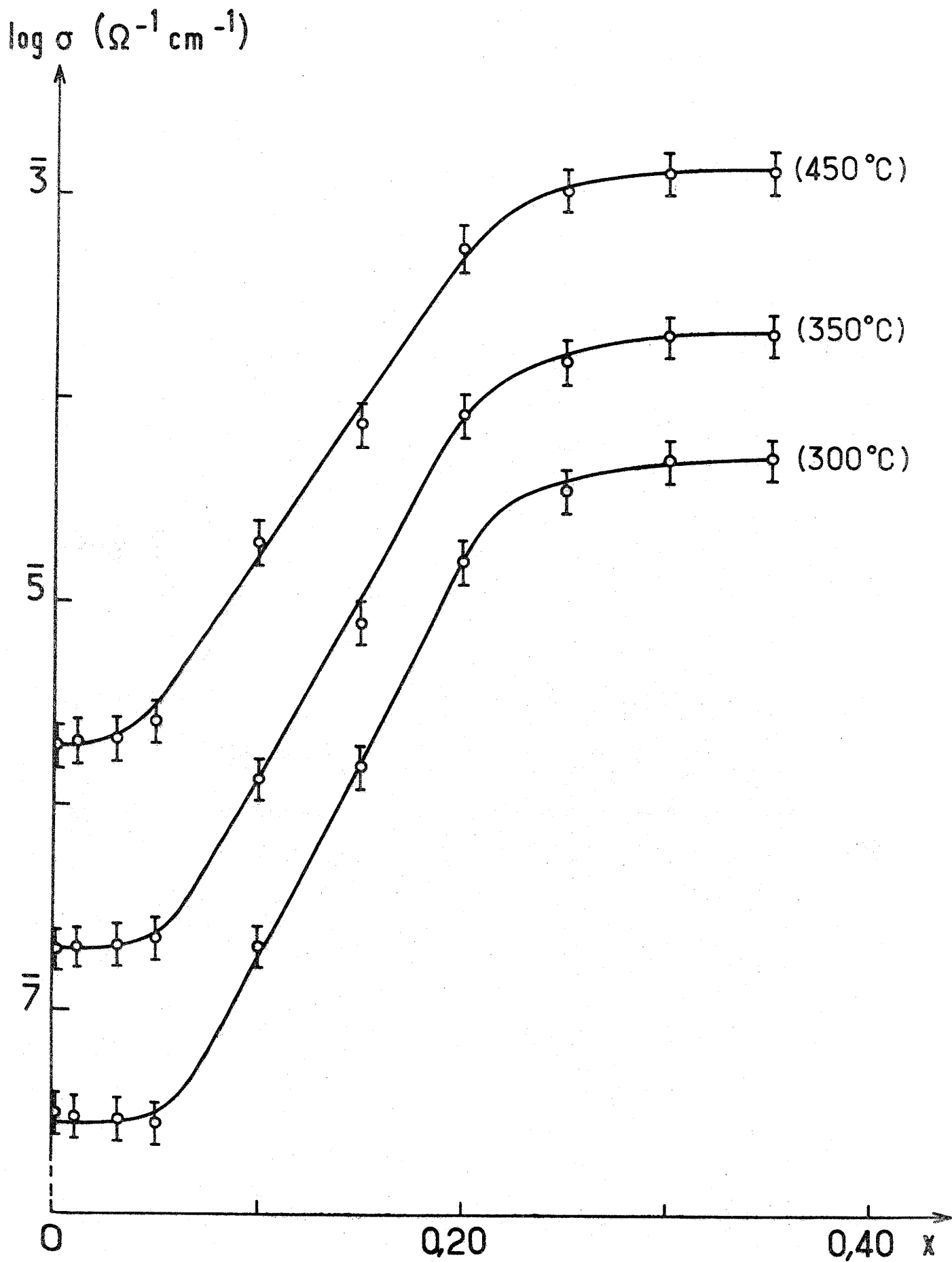


Fig. 6 Variation de $\log \sigma$ en fonction de l'inverse de la température absolue pour diverses compositions de la solution solide





Variation de la conductivité avec x à diverses températures pour les solutions solides $\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{F}_{2+x}$

- pour $x_1 < x < x_2$, un second domaine est caractérisé par une augmentation très sensible de σ ; la limite extrême $x_2 = 0,23 \pm 0,02$ ne varie pas sensiblement avec la température,

- pour $x \geq x_2$, un troisième domaine apparaît : la conductivité n'augmente plus.

La figure 8 donne la variation de l'énergie d'activation E_0 en fonction de x . Elle laisse apparaître un maximum $E_{01} \approx 1,15$ e.V correspondant pratiquement à x_1 et un minimum $E_{02} \approx 0,75$ e.V qui est atteint asymptotiquement lorsque x dépasse x_2 .

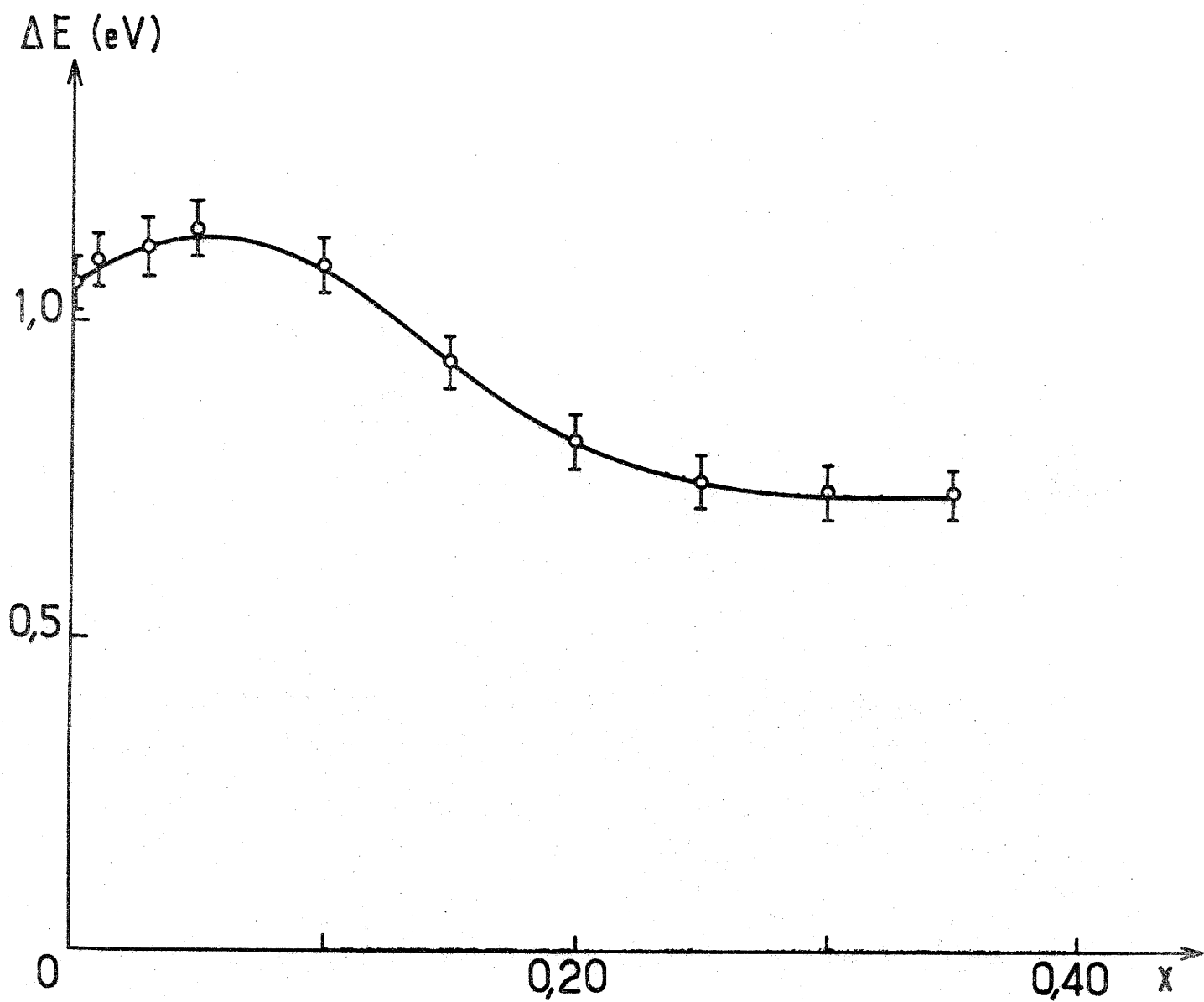
II-2-3- Etude du mécanisme de conduction en fonction de la température.

L'obtention à basse température des diagrammes circulaires pour la permittivité, met en évidence, dans ce domaine de température, des mécanismes de relaxation dipolaire. Ces relaxations peuvent être attribuées à l'orientation dans le champ électrique des dipôles lacune-fluor interstitiel, au voisinage des impuretés Y^{3+} . Ces phénomènes n'affectent évidemment que faiblement la conductivité.

L'obtention à plus haute température de diagrammes circulaires d'impédance complexe met en évidence un mécanisme de conduction ionique qui succède au mécanisme de relaxation dipolaire observé à basse température.

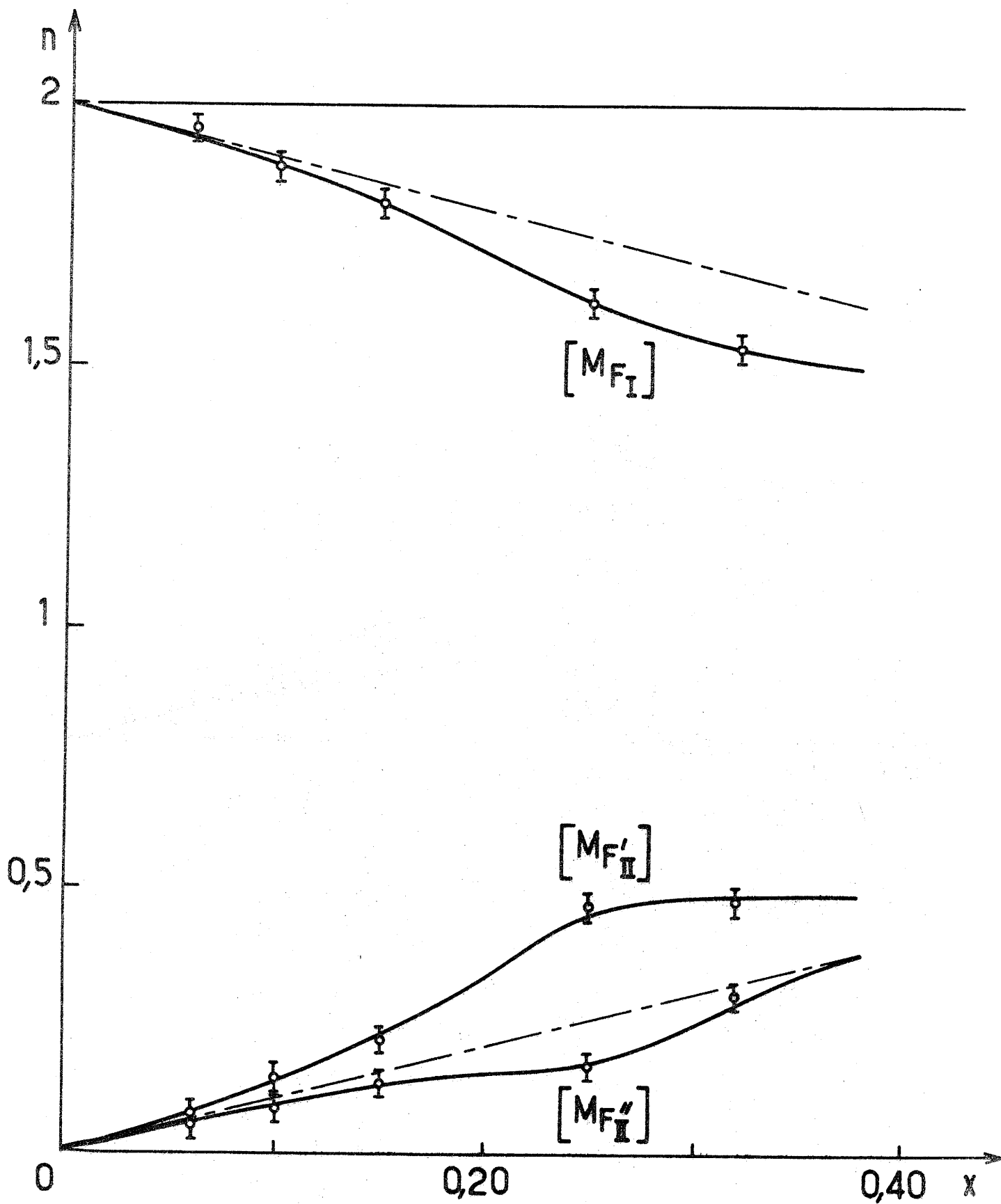
II-3- Corrélations entre propriétés de conduction ionique et propriétés structurales.

Par diffraction de neutrons, A.K. CHEETHAM, B.E.F. FENDER et M.J. COOPER ont déterminé la répartition des fluors en fonction de x dans les sites normaux F_I et dans les sites interstitiels F_{II}' et F_{II}'' au sein de la solution solide $Ca_{1-x}Y_xF_{2+x}$ (21). Ces résultats sont rassemblés à la figure 9. Notons que le complément à 2 du nombre M_{F_I} de fluors F_I par motif représente le nombre de lacunes V_F du sous-réseau anionique. Les lignes discontinues tracées sur la figure indiquent les valeurs calculées à partir du modèle de substitution théorique :

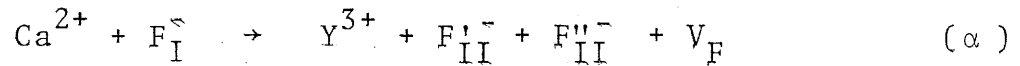


Variation de l'énergie d'activation E_0 en fonction de x
pour les phases $\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{F}_{2+x}$

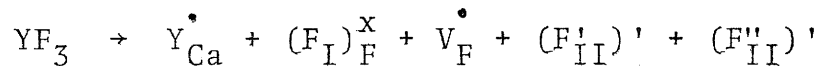
Fig. 8



Variation du nombre de fluors F_I , F'_{II} , F''_{II} par motif $Ca_{1-x}Y_xF_{2+x}$ en fonction de x



ce qui s'écrit dans la notation de F.A. KRÖGER (25)



Selon ce modèle, le remplacement du calcium par l'yttrium entraînerait l'introduction de deux fluors interstitiels avec libération d'une lacune anionique V_F . Un tel modèle est effectivement confirmé pour les faibles concentrations en YF_3 , mais pour $x \geq 0,06$, les courbes expérimentales s'écartent sensiblement des droites hypothétiques (Fig. 9).

Pour $0,06 \leq x \leq 0,25$ l'augmentation simultanée du nombre de lacunes V_F et du nombre de fluors F_{II}^{\prime} est très importante ; celle des $\text{F}_{II}^{\prime\prime}$ est nettement plus faible. Pour $0,25 < x \leq 0,38$ en revanche une croissance sensible, mais plus modérée du nombre de lacunes est associée à une nette augmentation du nombre de fluors $\text{F}_{II}^{\prime\prime}$, la proportion de F_{II}^{\prime} restant pratiquement constante.

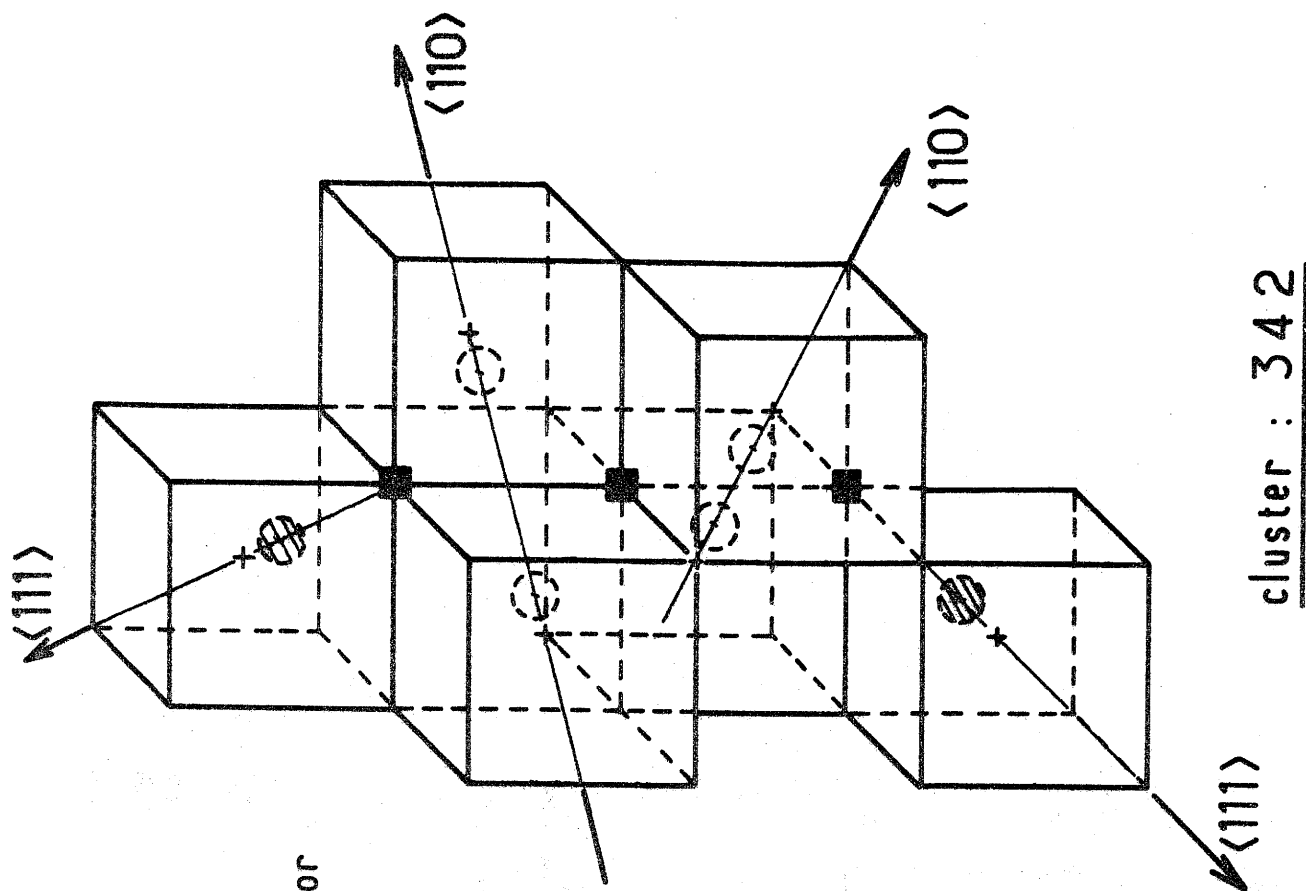
Le tableau I donne les distances $\text{F}_{II}^{\prime}-\text{V}_F$, $\text{F}_{II}^{\prime\prime}-\text{V}_F$, $\text{F}_{II}^{\prime}-\text{F}_{II}^{\prime}$ et $\text{F}_{II}^{\prime}-\text{F}_{II}^{\prime\prime}$ (exprimées en Å) en fonction du taux de substitution. Elles ont été calculées à partir des données cristallographiques de A.K. CHEETHAM et al. Les déplacements des anions interstitiels F_{II}^{\prime} et $\text{F}_{II}^{\prime\prime}$ à partir des positions $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ sont importants, celui de F_{II}^{\prime} surtout. A.K. CHEETHAM et al. les expliquent en admettant que les ions F_{II}^{\prime} sont toujours associés à deux lacunes, les ions $\text{F}_{II}^{\prime\prime}$ à une seule. A partir de cette hypothèse, ils proposent deux modèles de clusters : les clusters 222 et 342 (Fig. 10). Ces dénominations s'expliquent ainsi : le cluster 222 contient deux lacunes V_F , deux F_{II}^{\prime} et deux $\text{F}_{II}^{\prime\prime}$; le cluster 342 contient trois lacunes V_F , quatre F_{II}^{\prime} et deux $\text{F}_{II}^{\prime\prime}$.

C'est en nous appuyant sur ces modèles que nous nous sommes proposé d'interpréter les variations de la conductivité σ et de l'énergie d'activation E_0 en fonction du taux de substitution x .

TABLEAU I

x	0,06	0,10	0,15	0,25	0,32
$F'_{II}-V_F$	1,69	1,62	1,62	1,71	1,66
$F''_{II}-V_F$	1,63	1,62	1,53	1,04	1,53
$F'_{II}-F'_{II}$	1,98	1,71	1,71	2,04	1,84
$F'_{II}-F''_{II}$	2,85	2,78	2,72	2,38	2,91

Distances $F'_{II}-V_F$, $F''_{II}-V_F$, $F'_{II}-F'_{II}$ et $F'_{II}-F''_{II}$
 (exprimées en Å) en fonction du taux de substitution.



○ F_{II}'
 ⊗ F_{II}''

■ VF : lacune dans le
 sous réseau fluor
 de CaF_2

+ : position centrale
 ($\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$)

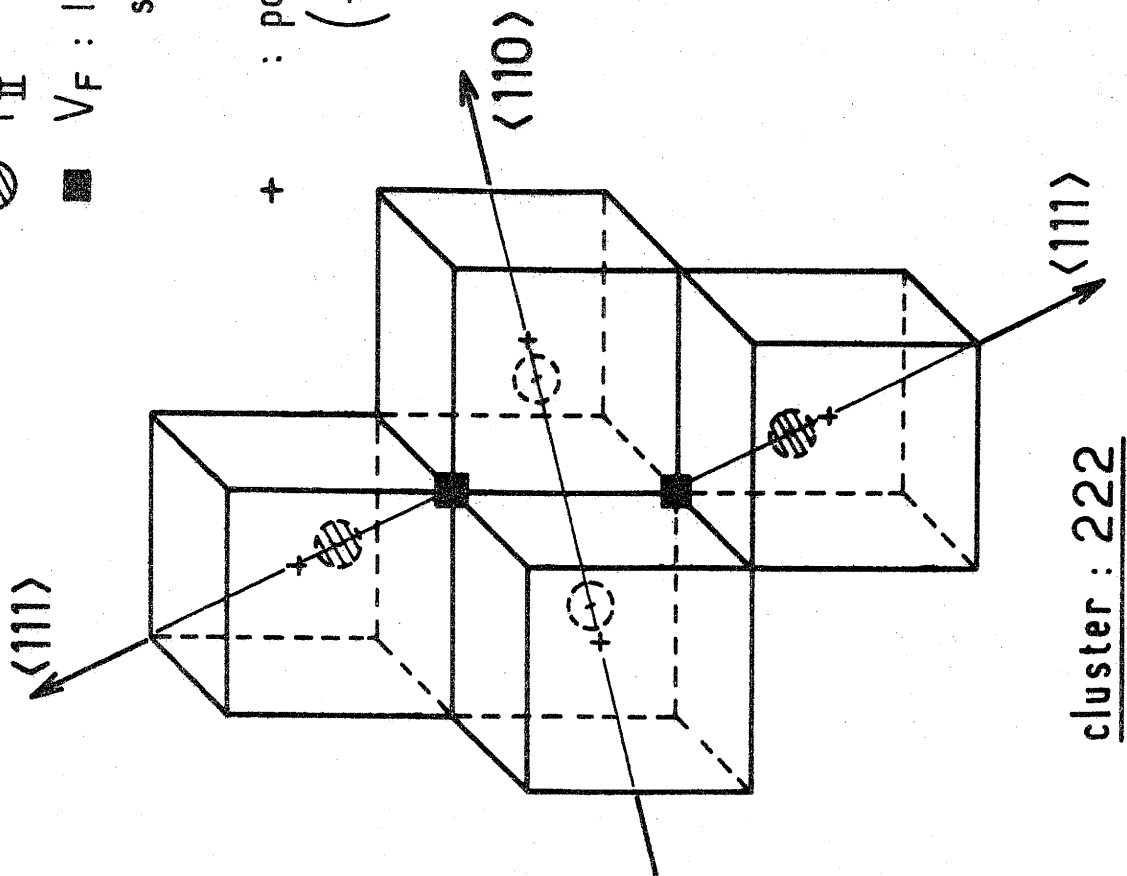


Fig. 10

Pour $x < 0,06$ l'introduction de YF_3 entraîne la formation progressive de clusters 222 qui entravent la diffusion des lacunes. Il en résulte une élévation sensible de E_0 avec le taux de substitution. Si la conductivité augmente faiblement, c'est en raison de l'accroissement du nombre de lacunes.

Pour $x \geq 0,06$ les courbes donnant la répartition des fluors s'écartent nettement des droites correspondant au modèle de substitution (α). La formation du cluster 342 qui tend à se substituer au cluster 222 est liée à l'apparition d'une lacune supplémentaire V_F dans le sous-réseau F_I .

Pour $0,06 \leq x \leq 0,25$, l'augmentation sensible des défauts de type V_F et F'_{II} implique un nombre de plus en plus important de clusters 342 qui s'associent en formant des clusters multiples. La croissance rapide du nombre de lacunes observé pourrait être responsable du second mode de conduction. Correspondraient à ce nouveau mécanisme la diminution sensible de l'énergie d'activation et l'augmentation très importante de la conductivité. Les variations de E_0 et de σ dans ce domaine de solution solide sont analogues à celles données par A. HAMMOU pour la solution solide $Th_{1-y}Y_yO_{2-y/2}$ de structure fluorine pour $0 \leq y \leq 0,15$ (26).

Les clusters multiples proposés par A.K. CHEETHAM et al., pour les valeurs de x comprises entre 0,25 et 0,38, résultent de l'association de clusters 222 et 342 en proportions égales. Ils rendent compte de l'évolution relative de la nouvelle distribution des atomes de fluor et de la moindre augmentation du nombre de lacunes. Les variations d'énergie d'activation et de conductivité dans ce domaine de composition sont donc de plus en plus faibles. A la différence de la solution solide $Th_{1-y}Y_yO_{2-y/2}$, qui possède pour $y = 0,15$ un maximum de conductivité associé à un minimum d'énergie d'activation $Ca_{1-x}Y_xF_{2+x}$ comporte pour $0,25 < x \leq 0,38$ des valeurs de σ et de E_0 pratiquement constantes.

La limite de la solution solide $Ca_{1-x}Y_xF_{2+x}$ calculée à partir du modèle de substitution (α) est

$Ca_{0,50}Y_{0,50}F_{1,50}F'_{II0,50}F''_{II0,50}$; il lui correspond un nombre

maximal de lacunes $V_F(\text{max}) = 0,50$. Mais nous avons vu que l'augmentation de V_F , en fonction de x , est beaucoup plus rapide que celle prévue par ce modèle. Le diagramme de la figure 9 montre que le maximum de lacunes est atteint pour $x = 0,38$; c'est en fait la limite supérieure de la solution solide obtenue expérimentalement.

L'étude structurale par diffraction de neutrons semble donc apporter une explication satisfaisante aux propriétés de conduction observées.

CHAPITRE III

CONDUCTEURS ANIONIQUES DE HAUTES PERFORMANCES

III-1- Etude des propriétés de conductivité ionique dans $\text{PbF}_2\beta$

Le fluorure $\text{PbF}_2\beta$, de structure fluorine, présente, dès que la température devient supérieure à 30°C , des pertes diélectriques élevées (27). Le nombre de transport du fluor étant alors égal à 1, les pertes sont dues à la migration des ions F^- (28).

A température donnée les pertes dans $\text{PbF}_2\beta$ sont nettement plus élevées que dans CaF_2 . Il est donc raisonnable d'admettre que la forte polarisabilité du cation Pb^{2+} joue un rôle déterminant : sous l'effet du champ électrique, Pb^{2+} comporte un moment dipolaire instantané fonction du champ. Certains anions, situés au voisinage du doublet $6s^2$, subissent des répulsions électrostatiques importantes et ont une tendance accrue à quitter leur position normale pour migrer dans une position interstitielle voisine dès que l'agitation thermique le permet. Il en résulte une augmentation du nombre de lacunes anioniques. La forte polarisabilité de Pb^{2+} devrait donc engendrer pour $\text{PbF}_2\beta$ une conductivité ionique supérieure à celle observée pour CaF_2 .

Les mesures de conductivité de $\text{PbF}_2\beta$ ont été effectuées par la méthode des impédances complexes entre 30 et 200°C . Au-delà de cette température, on observe un léger déficit en fluor dû sans doute à une hydrolyse s'accompagnant d'un départ de HF . La figure 11 donne un certain nombre d'isothermes significatifs : les diagrammes circulaires observés sont bien caractéristiques, dans ce domaine de température, d'une conduction ionique. La

figure 12 donne la variation, avec l'inverse de la température absolue, de la conductivité électrique $\sigma = \frac{1}{Z_0} \cdot \frac{1}{s}$. Dans ce domaine de température considéré σ est de la forme $n \cdot q \cdot \mu_0 \cdot e^{-E_0/kT}$ avec une énergie d'activation ($E_0 = 0,45$ e.V) inférieure à celle de CaF_2 ($E_0 = 1,04$ eV). Nous avons représenté à titre de comparaison la courbe obtenue pour ce matériau : la forte polarisabilité de Pb^{2+} entraîne pour $\text{PbF}_2\beta$ une importante augmentation de la conductivité.

III-2- Etude de la solution solide $\text{Pb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{F}_{2+x}$.

Nous avons montré, au cours de l'étude du système $\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{F}_{2+x}$, que la substitution de Ca^{2+} par Y^{3+} entraînait une augmentation de la conductivité ionique. La présence de cations de forte polarisabilité tels que Pb^{2+} provoque également un accroissement de conductivité.

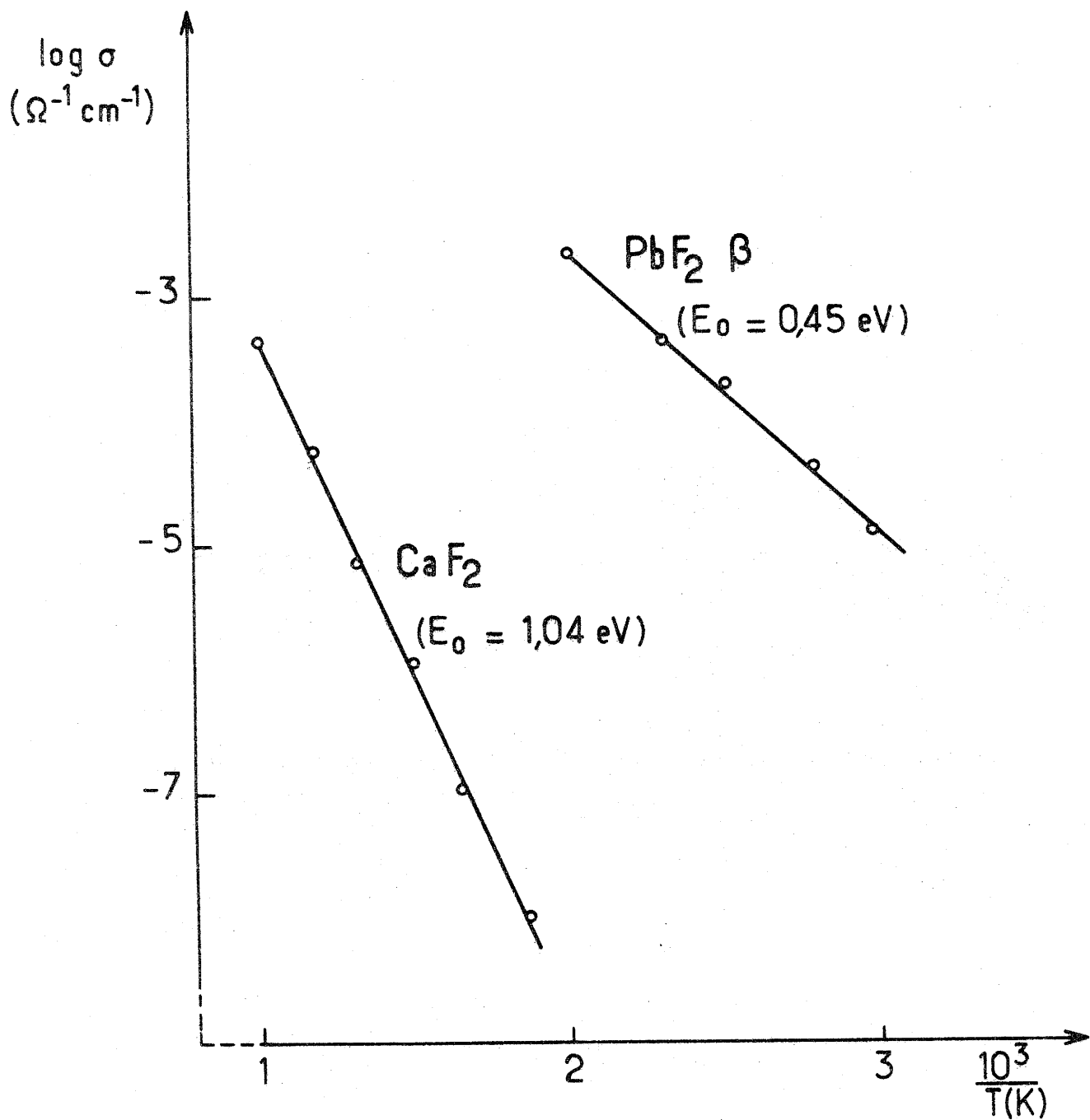
Dans le but d'élaborer des électrolytes solides de hautes performances nous avons donc entrepris l'étude de la solution solide $\text{Pb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{F}_{2+x}$, l'ion Bi^{3+} comportant une polarisabilité comparable à celle de Pb^{2+} .

III-2-1- Analyse radiocristallographique.

L'étude des spectres de diffraction X des phases obtenues révèle l'existence d'un vaste domaine de solutions solides, de structure fluorine, de composition $\text{Pb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{F}_{2+x}$ ($0 \leq x \leq 0,50$). Lorsque x augmente, le paramètre de la maille cristalline décroît rapidement de $5,919 \pm 0,003$ Å (pour $x = 0$) à $5,878 \pm 0,003$ Å (pour $x = 0,30$), puis reste pratiquement constant pour $0,30 \leq x \leq 0,50$ (Fig. 13).

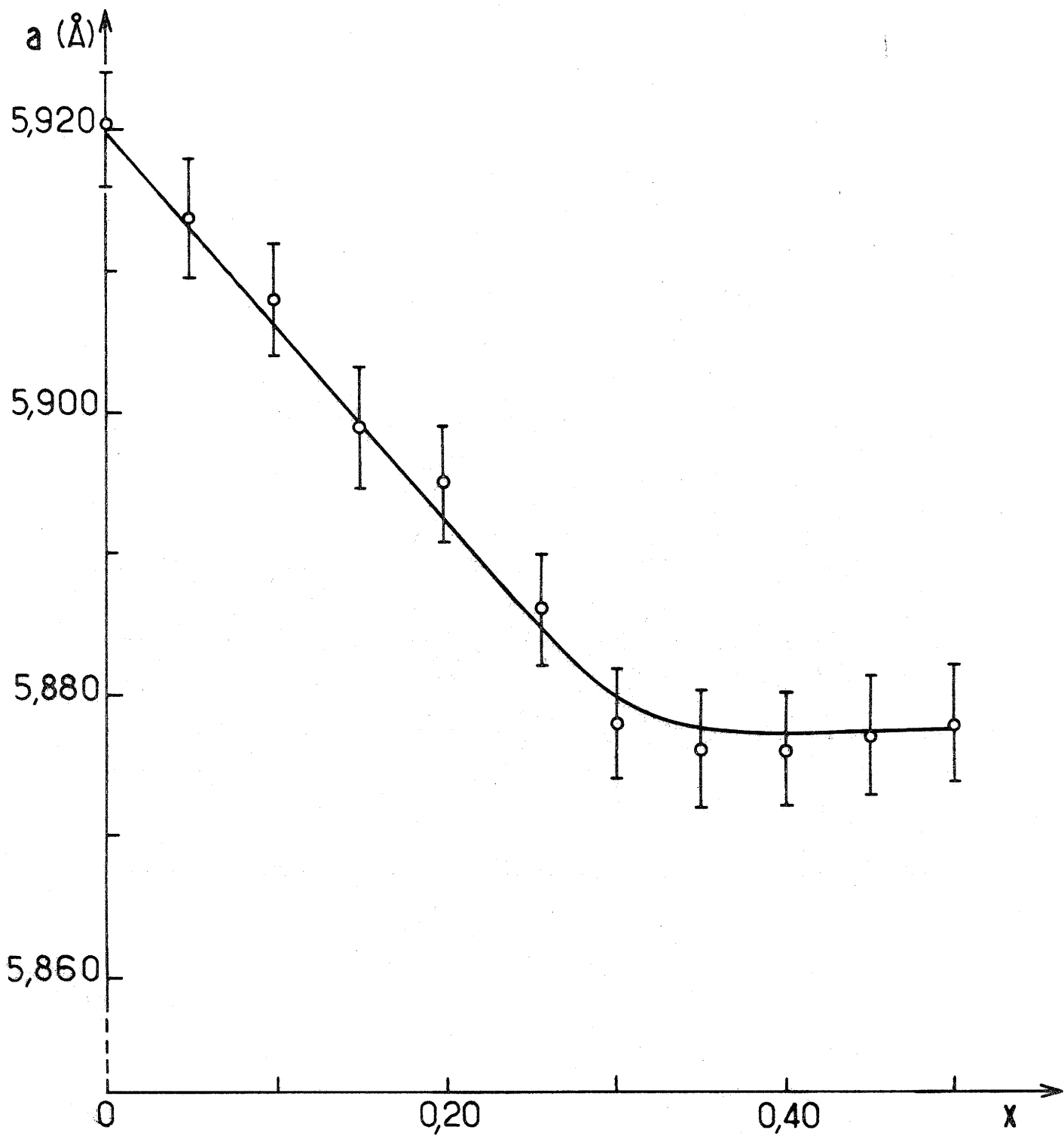
Pour $\frac{\text{BiF}_3}{\text{PbF}_2} > 0,50$, BiF_3 coexiste avec la solution solide

limite $\text{Pb}_{0,50}\text{Bi}_{0,50}\text{F}_{2,50}$. La diminution du paramètre avec le taux de substitution s'explique par le remplacement de Pb^{2+} par Bi^{3+} de rayon ionique beaucoup plus faible ($r_{\text{Pb}^{2+}} = 1,45$ Å; $r_{\text{Bi}^{3+}} = 1,25$ Å)
(23).



Variation de $\log \sigma$ en fonction de l'inverse de la température absolue pour $\text{PbF}_2\beta$ et CaF_2 .

Fig. 12



Evolution en fonction de x du paramètre des phases $\text{Pb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{F}_{2+x}$

Fig. 13

L'introduction de fluor supplémentaire qui entraîne une dilatation de la maille dans $\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{F}_{2+x}$, où les cations Ca^{2+} et Y^{3+} ont des rayons ioniques voisins, ne conduit dans $\text{Pb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{F}_{2+x}$ qu'à une moindre contraction de la maille.

III-2-2- Etude de la conductivité électrique.

Les mesures électriques ont été effectuées entre 20 Hz et 200 kHz à des températures comprises entre 30 et 350°C sur des échantillons dont la compacité était de 90 %. Au-delà de cette température nous avons observé une légère perte en HF due sans doute à une hydrolyse, qui excluait des mesures à température plus élevée. Dans l'intervalle de température considéré, les diagrammes d'impédance sont représentés par deux arcs de cercle : le premier est relatif à l'électrolyte proprement dit, le second concerne les phénomènes aux électrodes. La figure 14 donne à titre d'exemple divers isothermes significatifs relatifs à la composition $\text{Pb}_{0,80}\text{Bi}_{0,20}\text{F}_{2,20}$. Nous avons porté à la figure 15 la variation du logarithme de la conductivité électrique en fonction de l'inverse de la température pour différentes compositions de la solution solide $\text{Pb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{F}_{2+x}$. Dans le domaine de température considéré, σ est de la forme $n \cdot q \cdot \mu_0 \cdot e^{-E_0/kT}$. Les figures 16 et 17 donnent les variations de σ et de E_0 en fonction du taux de substitution.

Pour $0 < x < x_2$ ($x_2 = 0,25 \pm 0,02$) l'allure des courbes est analogue à celle observée pour la solution solide $\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{F}_{2+x}$: augmentation légère de la conductivité suivie d'un accroissement sensible.

En revanche à la différence de $\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{F}_{2+x}$ qui comporte pour $x > x_2$ des valeurs de σ et de E_0 pratiquement constantes, $\text{Pb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{F}_{2+x}$ est caractérisé pour $x_2 < x < 0,50$ par une diminution importante de la conductivité associée à une augmentation de l'énergie d'activation.

On remarque que le maximum de conductivité associé au minimum d'énergie d'activation ($E_{02} = 0,38$ e V) correspond pratiquement à la composition pour laquelle le paramètre devient constant.

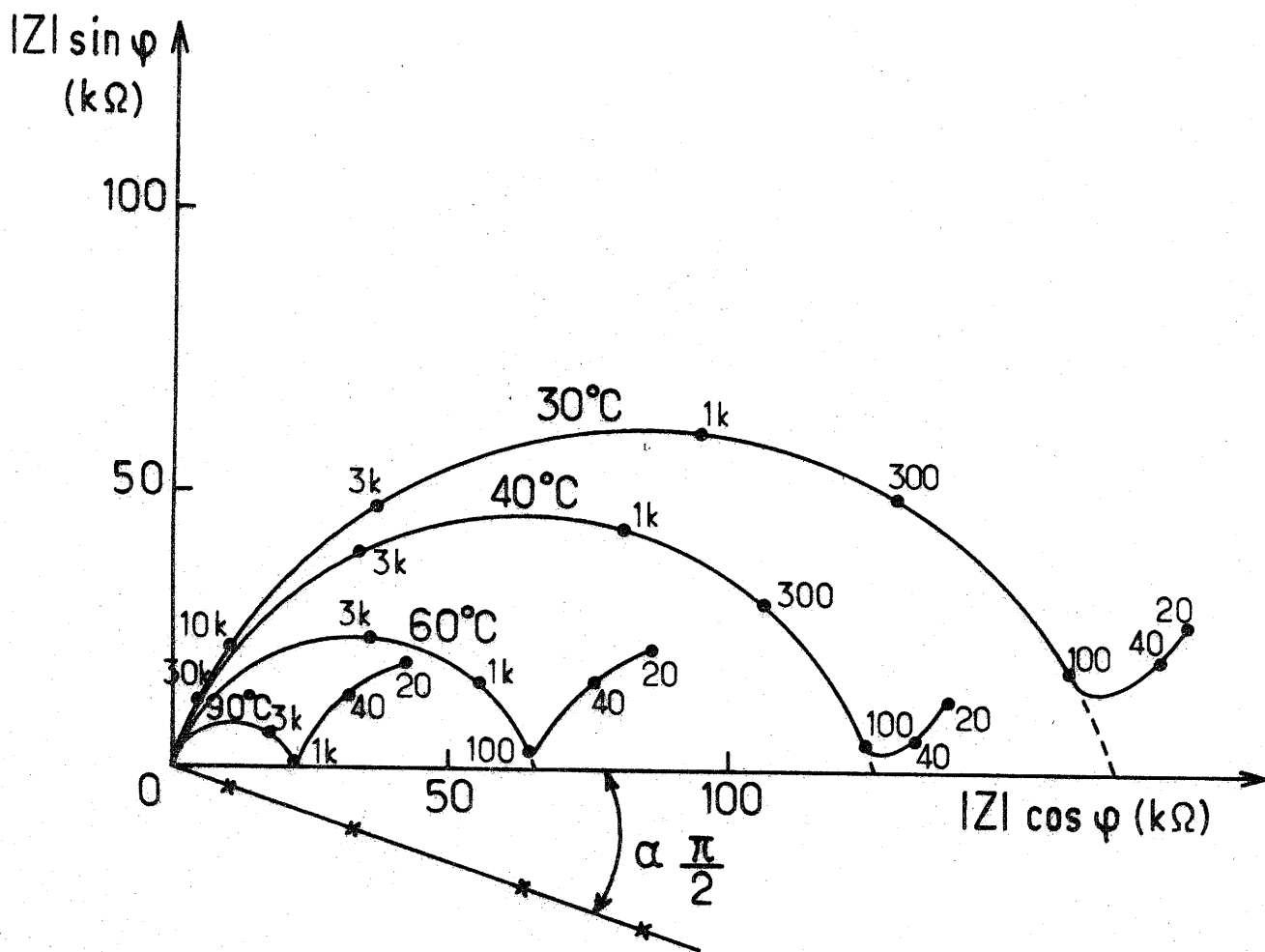
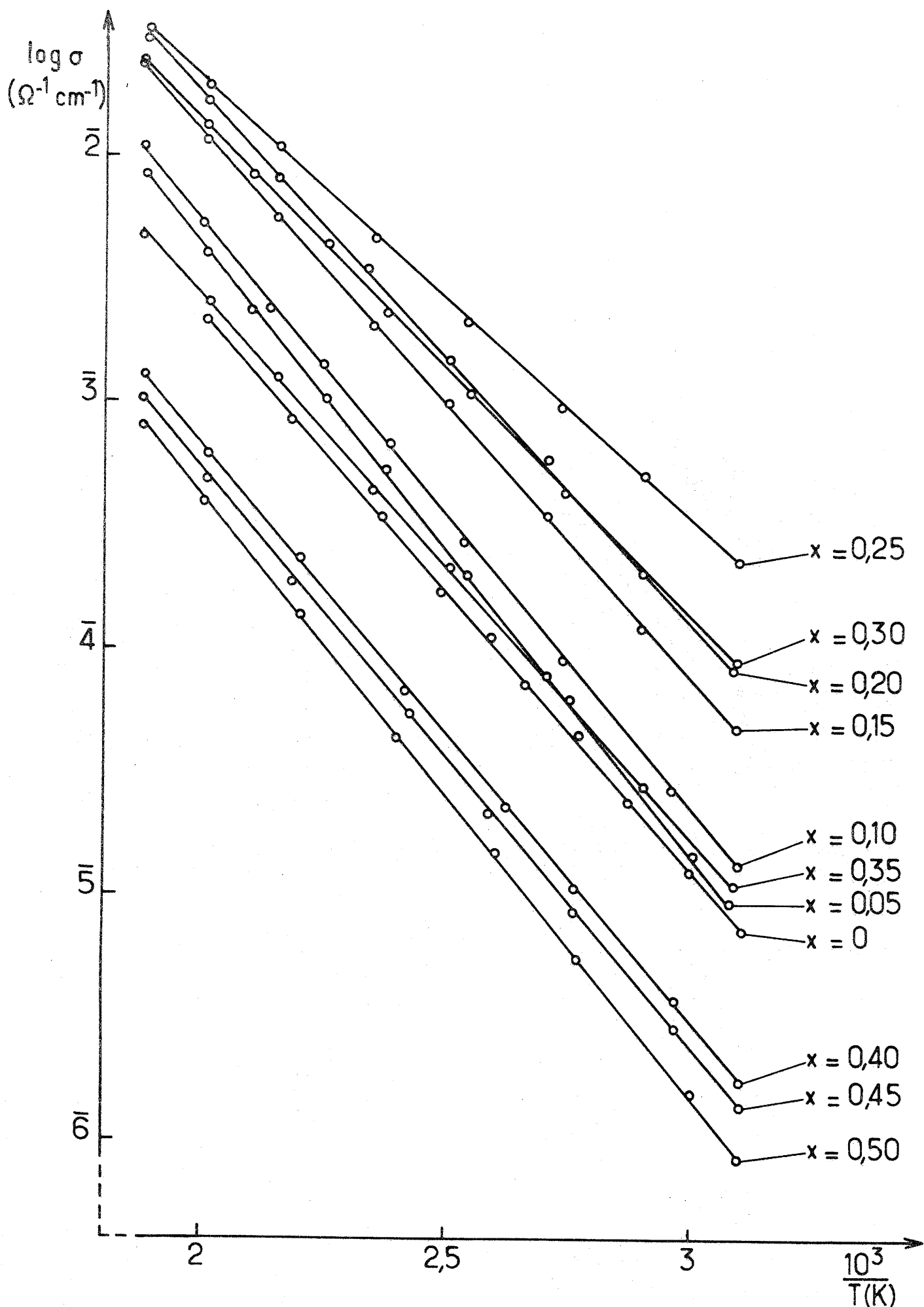
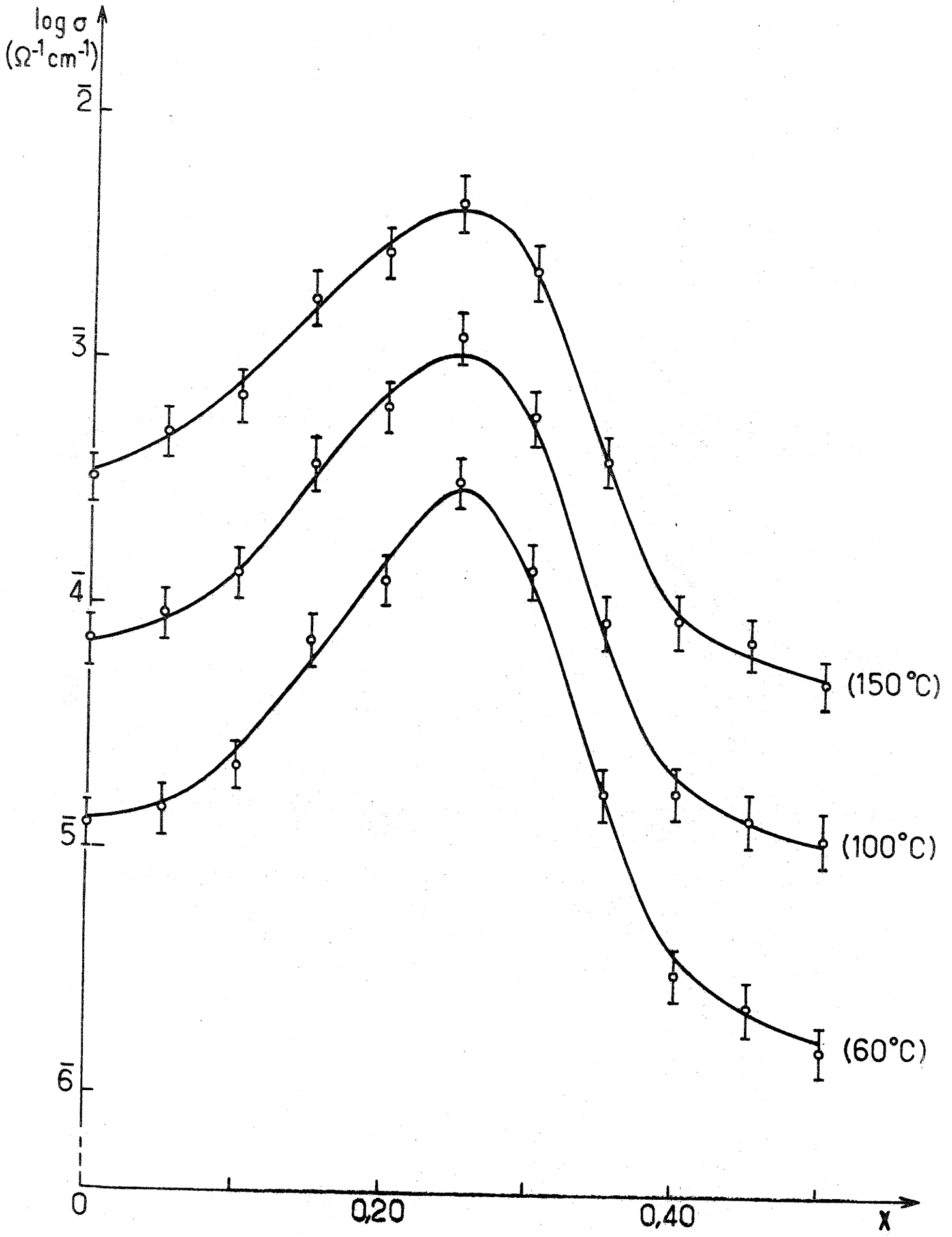


Diagramme d'impédance complexe pour la phase $\text{Pb}_{0,80}\text{Bi}_{0,20}\text{F}_{2,20}$

Fig. 14

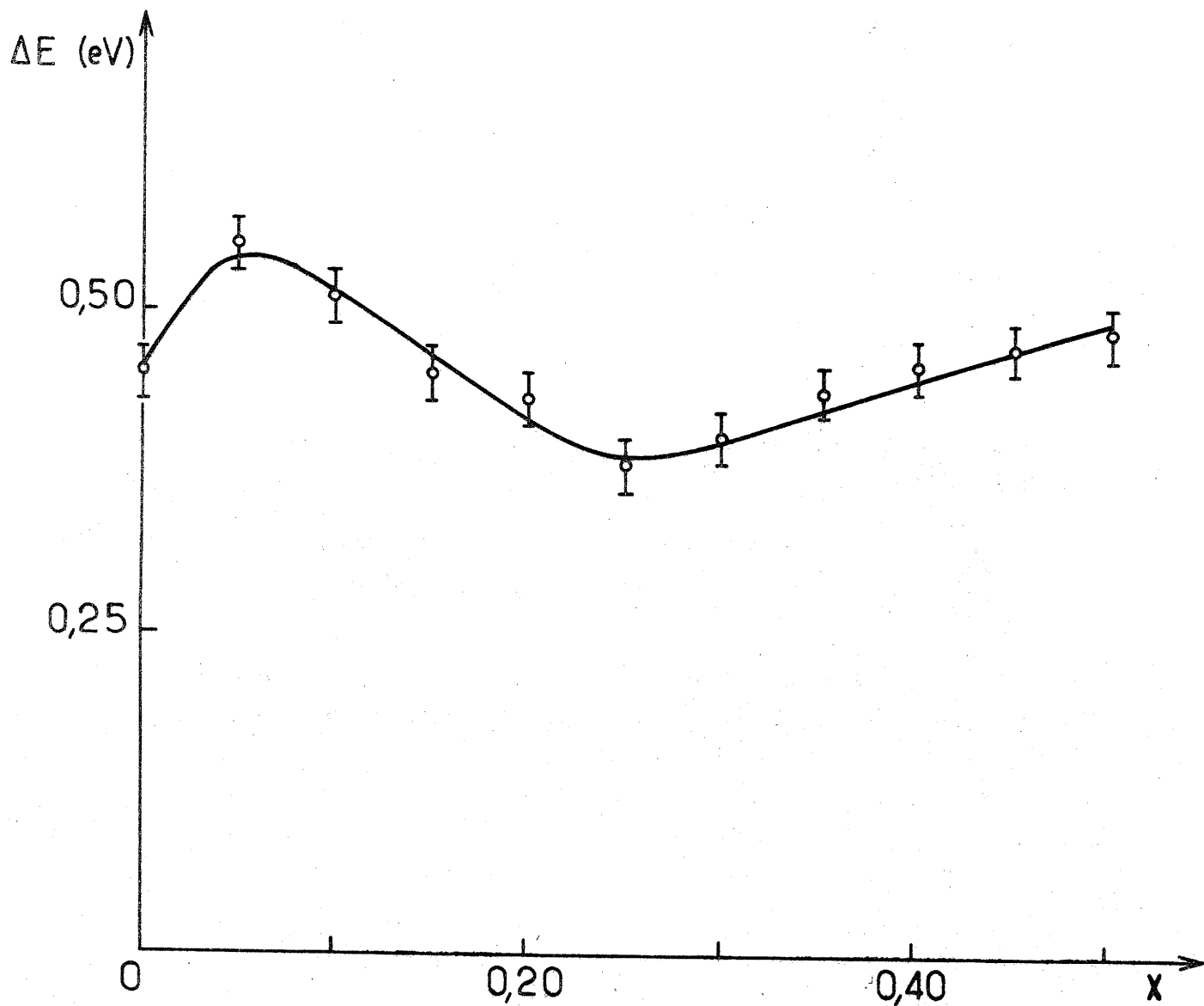


Variation de $\log \sigma$ en fonction de l'inverse de la température absolue pour diverses compositions de la solution solide $\text{Pb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{F}_{2+x}$



Isothermes de variation de la conductivité σ en fonction du taux de substitution pour la solution solide $\text{Pb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{F}_{2+x}$

Fig. 16



Variation de l'énergie d'activation E_0 en fonction du taux de substitution au sein de la solution solide $Pb_{1-x}Bi_xF_{2+x}$

Fig. 17

On peut penser que le mécanisme de conduction proposé pour la solution solide $\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{F}_{2+x}$ s'applique dans ses grandes lignes à la solution solide $\text{Pb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{F}_{2+x}$. En effet :

pour de faibles taux de substitution ($x < 0,05$), le remplacement du plomb par le bismuth entraîne l'introduction de deux fluors interstitiels avec formation d'une lacune V_F .

pour $x > 0,05$, l'augmentation du nombre de lacunes est plus rapide que pour $\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{F}_{2+x}$: le nombre maximal de lacunes $V_{F\text{max}} = 0,50$ semble être atteint dès $x = 0,25$, valeur à laquelle correspond le maximum de conductivité.

Au-delà de $x = 0,25$ la diminution de la conductivité résulterait de la résorption progressive des lacunes, celles-ci étant graduellement occupées par les ions F^- introduits. Ce phénomène expliquerait d'ailleurs le paramètre constant observé dans ce domaine de composition, le caractère répulsif des fluors introduits compensant la contraction normalement attendue lors de la substitution plomb-bismuth.

III-3- Etude de nouvelles phases MBiF_4 ($M = \text{K}, \text{Rb}, \text{Tl}$)

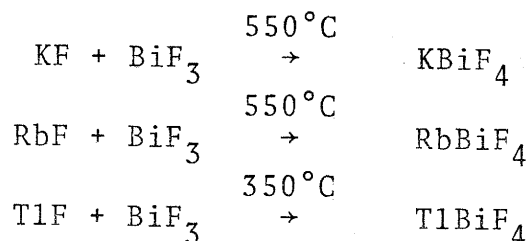
Dans les chapitres précédents nous avons mis en évidence le rôle de divers facteurs responsables de la conduction ionique dans les fluorures :

- la structure fluorine
- la non stoechiométrie dans cette structure et notamment la création de lacunes par substitution d'ions M^{2+} par des ions M^{3+}
- la polarisabilité du cation

Nous avons envisagé la synthèse et l'étude des propriétés des nouvelles phases MBiF_4 ($M = \text{K}, \text{Rb}, \text{Tl}$) répondant à ces critères, qu'il était intéressant de comparer à PbF_2 .

III-3-1- Préparation

Après broyage en boîte à gants sèche, le mélange en proportions stoechiométriques des fluorures binaires MF et BiF₃ est introduit dans un tube d'or qui est ensuite scellé. Les réactions suivantes sont complètes au bout de 12 h :



La réalisation des céramiques destinées aux mesures électriques est décrite dans l'annexe.

III-3-2- Analyse radiocristallographique

Les phases KBiF₄ et RbBiF₄ sont isotypes de la fluorine. Aucune raie de surstructure n'a été observée sur spectre de GUINIER-HAGG ce qui laisse supposer un désordre entre les cations M⁺ et Bi³⁺. Les spectres Debye-Scherrer nous ont permis de calculer les paramètres :

$$a_{\text{KBiF}_4} = 5,938 \pm 0,003 \text{ \AA}$$

$$a_{\text{RbBiF}_4} = 6,034 \pm 0,003 \text{ \AA}$$

Dans le cas de TlBiF₄ nous avons pu mettre en évidence deux variétés allotropiques α et β .

La variété α stable à basse température possède un spectre X très voisin de celui de la variété α de PbF₂ : les raies principales s'indexent dans le système orthorhombique avec des paramètres voisins de ceux obtenus pour PbF₂ α (tableau II) :

Tableau II

TlBiF ₄ α			
d _{obs.}	I/I _o	h k l	d _{calc.}
7,55	tf		
3,785	f	0 0 2	3,790
3,355	F	1 0 1	3,361
3,273	TF	0 1 2	3,270
2,980	f	1 1 1	2,983
2,472	f	0 2 2	2,461
2,341	m	1 2 1	2,331
2,298	f		
2,169	f		
2,010	tf		
1,920	tf		
1,897	m	0 0 4	1,895
1,884	m	2 0 0	1,875
1,824	f	0 1 4	1,819
1,714	f		
1,680	f	2 0 2	1,680
1,641	f	0 3 3	1,640

<u>TlBiF₄ α</u>	<u>PbF₂ α (29)</u>
a = 3,75 Å	a = 3,899 Å
b = 6,47 Å	b = 6,442 Å
c = 7,58 Å	c = 7,651 Å

Cependant il n'a pas été possible d'indexer la totalité des raies de diffraction. La présence de ces raies faibles supplémentaires pourrait être due à un ordre entre Tl⁺ et Bi³⁺.

La variété β de haute température est obtenue par trempe à l'eau. Sa structure est de type fluorine comme PbF₂β, KBiF₄ et RbBiF₄ (a_{TlBiF₄β} = 5,981 ± 0,003 Å).

La transformation α ⇌ β, réversible, observée par analyse thermique différentielle se situe à 310 ± 10°C. Une étude thermogravimétrique montre que TlBiF₄β se décompose au-delà de cette température avec sublimation du fluorure de thallium.

Il est intéressant de comparer le comportement cristallochimique de PbF₂ à celui des trois nouveaux composés. Le fluorure de plomb qui possède à haute température une structure de type fluorine caractérisée par une coordinence huit du cation, adopte à basse température une structure de type PbCl₂ caractérisée par une coordinence 9 (7 distances Pb-F comprises entre 2,41 et 2,69, 2 à 3,03 Å) (29). Comme nous l'avons indiqué précédemment TlBiF₄ a un comportement voisin ; il se distingue de KBiF₄ et RbBiF₄ qui ne possèdent que la variété fluorine. Le rayon ionique des ions mis en jeu (tableau III) ne suffit pas à expliquer ce phénomène. En effet les rayons ioniques moyens $\frac{r_{\text{Bi}^{3+}} + r_{\text{M}^{+}}}{2}$ sont voisins pour RbBiF₄ (1,47 Å) et pour TlBiF₄ (1,49 Å) et très proches de celui du plomb (1,45 Å). Par contre dans TlBiF₄ comme dans PbF₂ tous les cations possèdent un doublet 6s². On est donc amené à penser qu'il est à l'origine de la disparition de la structure fluorine à basse température. On peut envisager par exemple une orientation du doublet 6s² dans des directions préférentielles. Nous tenterons prochainement de préparer un monocristal de TlBiF₄α afin d'en connaître la structure et de mettre en évidence le rôle stéréochimique du doublet 6s² de Tl⁺ et Bi³⁺.

TABLEAU III

	Pb ²⁺	Bi ³⁺	K ⁺	Rb ⁺	Tl ⁺
Coordination 8	1,45	1,25	1,65	1,70	1,74
Coordination 9	1,47		1,69	1,74	

Rayons ioniques en Å d'après R.D. SHANNON et C.T. PREWITT
en fonction de la coordination (23)

III-3-3- Etude de la conductivité électrique

L'étude des propriétés électriques de KBiF_4 , RbBiF_4 et $\text{TlBiF}_4 \alpha$ a été effectuée sur des pastilles frittées de compacité 90 % pour les phases du potassium et du rubidium et 75 % seulement pour la phase du thallium. Compte tenu du faible domaine de stabilité thermique de $\text{TlBiF}_4 \beta$ et de la réversibilité de la transformation $\alpha \rightleftharpoons \beta$ les mesures électriques de $\text{TlBiF}_4 \beta$ ont été réalisées à partir de $\text{TlBiF}_4 \alpha$ porté légèrement au-dessus de la température de transformation.

Dans l'intervalle de température étudié (25-350°C), les diagrammes d'impédance complexe comportent comme pour $\text{PbF}_2 \beta$ ou $\text{Pb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{F}_{2+x}$ deux arcs de cercle : le premier est relatif à l'électrolyte proprement dit, le second concerne les phénomènes aux électrodes. La figure 18 donne à titre d'exemple quelques isothermes significatifs relatifs à RbBiF_4 .

La variation du logarithme de la conductivité en fonction de l'inverse de la température pour KBiF_4 , RbBiF_4 , $\text{TlBiF}_4 \alpha$ et $\text{TlBiF}_4 \beta$ est donnée à la figure 19. Nous avons également porté, à titre de comparaison, les courbes obtenues pour $\text{PbF}_2 \alpha$ (30) $\text{PbF}_2 \beta$ et $\text{Pb}_{0,75}\text{Bi}_{0,25}\text{F}_{2,25}$. Les valeurs des conductivités à 100°C et des énergies d'activation sont rassemblées dans le tableau IV.

Le faible domaine de stabilité thermique de $\text{TlBiF}_4 \beta$ ne nous a pas permis de calculer avec précision son énergie d'activation. Toutefois nous pouvons l'évaluer à 0,30 eV.

Les phases KBiF_4 et RbBiF_4 possèdent une conductivité plus élevée pour une même température que $\text{PbF}_2 \beta$ et une énergie d'activation plus faible. Nous ne pouvons expliquer cette augmentation de conductivité par l'influence de la polarisabilité du cation, ces trois phases comportant des cations de polarisabilité voisine. Cependant par analogie avec les solutions solides $\text{M}_{1-x}^{2+}\text{M}_x^{3+}\text{F}_{2+x}$, on peut penser que la différence de charge entre les deux cations entraîne un arrangement local des ions F^- au voisinage des ions M^{3+} , mécanisme qui favoriserait la conduction. Ainsi le

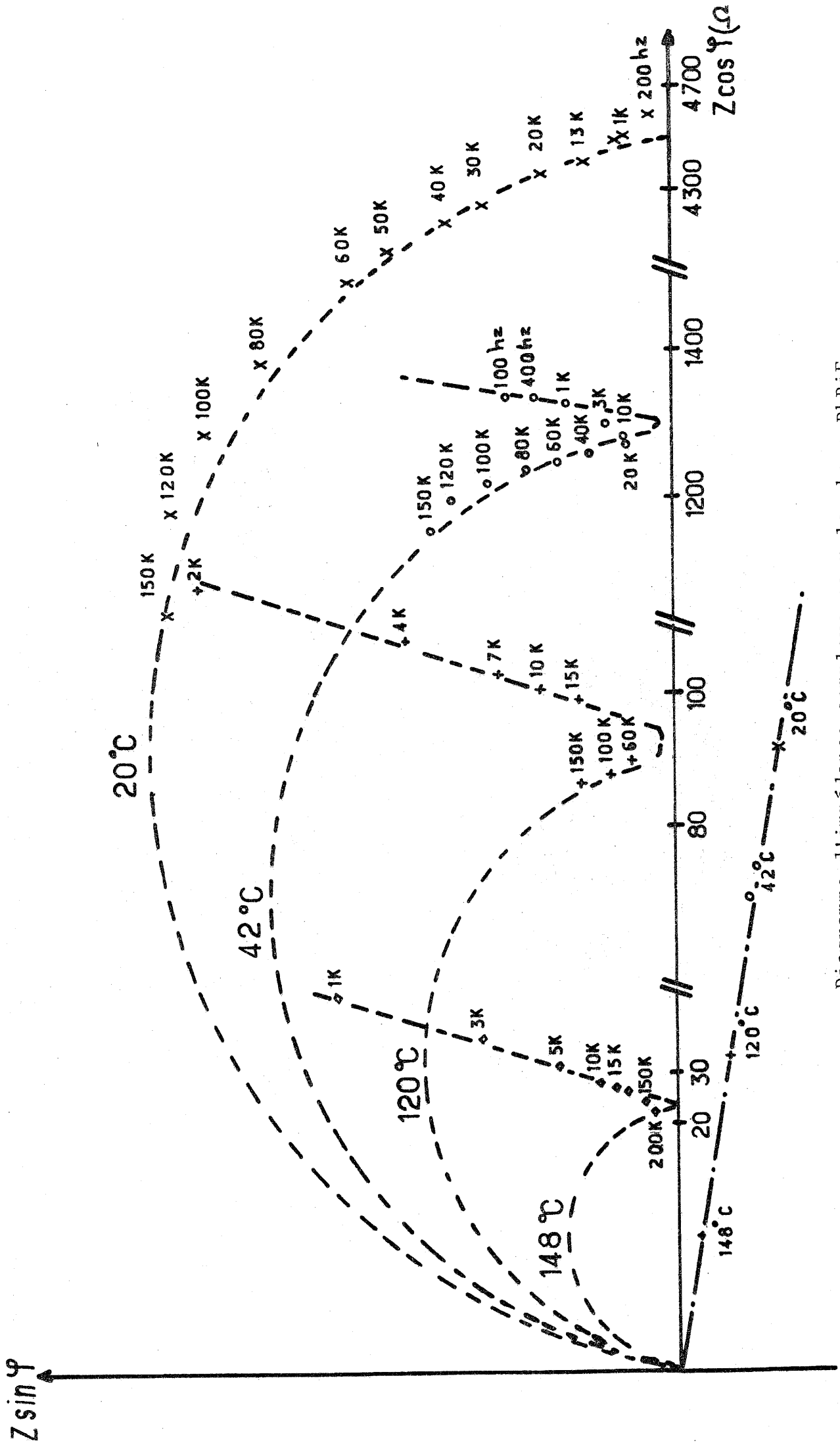


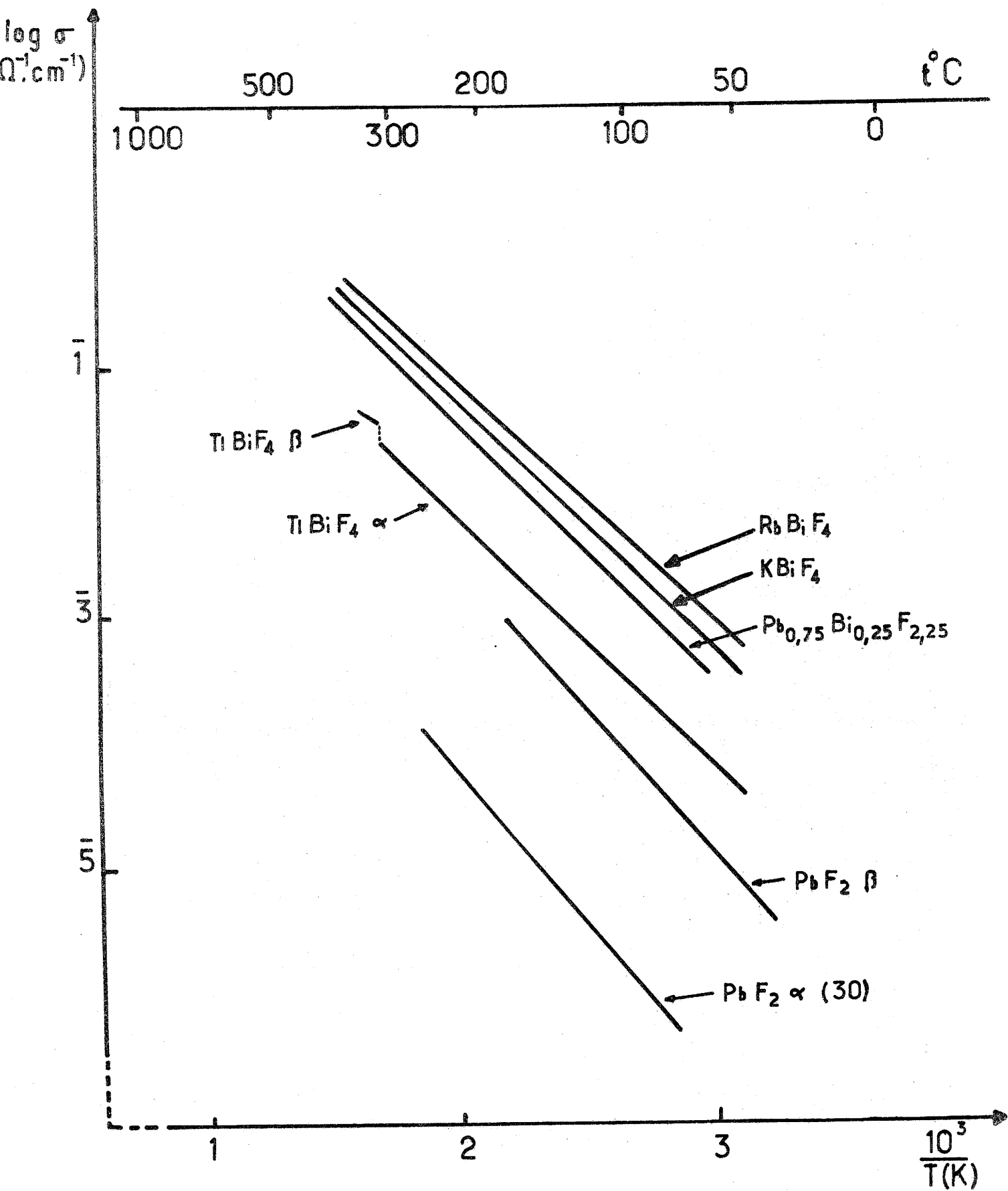
Diagramme d'impédance complexe pour la phase RbBiF₄

TABLEAU IV

	KBiF ₄	RbBiF ₄	TlBiF ₄ α	TlBiF ₄ β	PbF ₂ α	PbF ₂ β	Pb _{0,75} Bi _{0,25} F _{2,25}
σ (100°C) $\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$	$4 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-4}$		$2 \cdot 10^{-6}$	10^{-4}	$2 \cdot 10^{-3}$
ΔE (eV.)	0,38	0,37	0,38	~ 0,30	0,48	0,45	0,39

Valeur des conductivités à 100°C et des énergies d'activation de

KBiF₄, RbBiF₄, TlBiF₄ α, TlBiF₄ β, PbF₂ α, PbF₂ β et Pb_{0,75}Bi_{0,25}F_{2,25}



Variation de $\log \sigma$ en fonction de l'inverse de la température absolue pour KBiF_4 , RbBiF_4 , $\text{TlBiF}_4 \alpha$, $\text{TlBiF}_4 \beta$, $\text{PbF}_2 \alpha$, $\text{PbF}_2 \beta$ et $\text{Pb}_{0,75}\text{Bi}_{0,25}\text{F}_{2,25}$

modèle de clusters proposé pour les solutions solides $M_{1-x}^{2+}M_x^{3+}F_{2+x}$ semble s'appliquer également à KBiF_4 et RbBiF_4 ; en effet ces matériaux présentent une conductivité et une énergie d'activation, du même ordre de grandeur que $\text{Pb}_{0,75}\text{Bi}_{0,25}\text{F}_{2,25}$. Une étude par diffraction de neutrons permettra de vérifier cette hypothèse.

La différence de charge entre les cations pourrait également expliquer les performances électriques de TlBiF_4^α nettement supérieures à celles de PbF_2^α .

Compte tenu des difficultés rencontrées lors de l'élaboration du matériau, dont l'instabilité ne permet pas de préparer des céramiques de forte compacité, on ne peut comparer la conductivité de TlBiF_4^β à celle de KBiF_4 et RbBiF_4 mais seulement leur énergie d'activation : elle est plus faible pour TlBiF_4^β , elle peut être attribuée à la polarisabilité de Tl^+ nettement plus élevée que celle de K^+ et Rb^+ .

La variation de la conductivité en fonction de la température pour TlBiF_4 présente une discontinuité à 310°C . Au point de transformation $\alpha \rightleftharpoons \beta$ de TlBiF_4 il y a donc à la fois réarrangement structural et transition électrique. Un cas analogue est celui de AgI : à 140°C , il y a passage d'une variété basse température à une variété haute température qui s'accompagne d'une augmentation importante des performances électriques (2).

III-4- Conclusions

Les solutions solides $\text{Pb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{F}_{2+x}$ et les phases MBiF_4 ($M = \text{K}, \text{Rb}, \text{Tl}$) présentent donc des conductivités ioniques importantes. La comparaison de leurs performances à celles des électrolytes solides actuellement connus nous permet de déterminer dans quelle mesure ces matériaux sont compétitifs. La conductivité dans les électrolytes solides est due à la migration d'ions négatifs ou positifs doués d'une grande mobilité. Il faut distinguer :

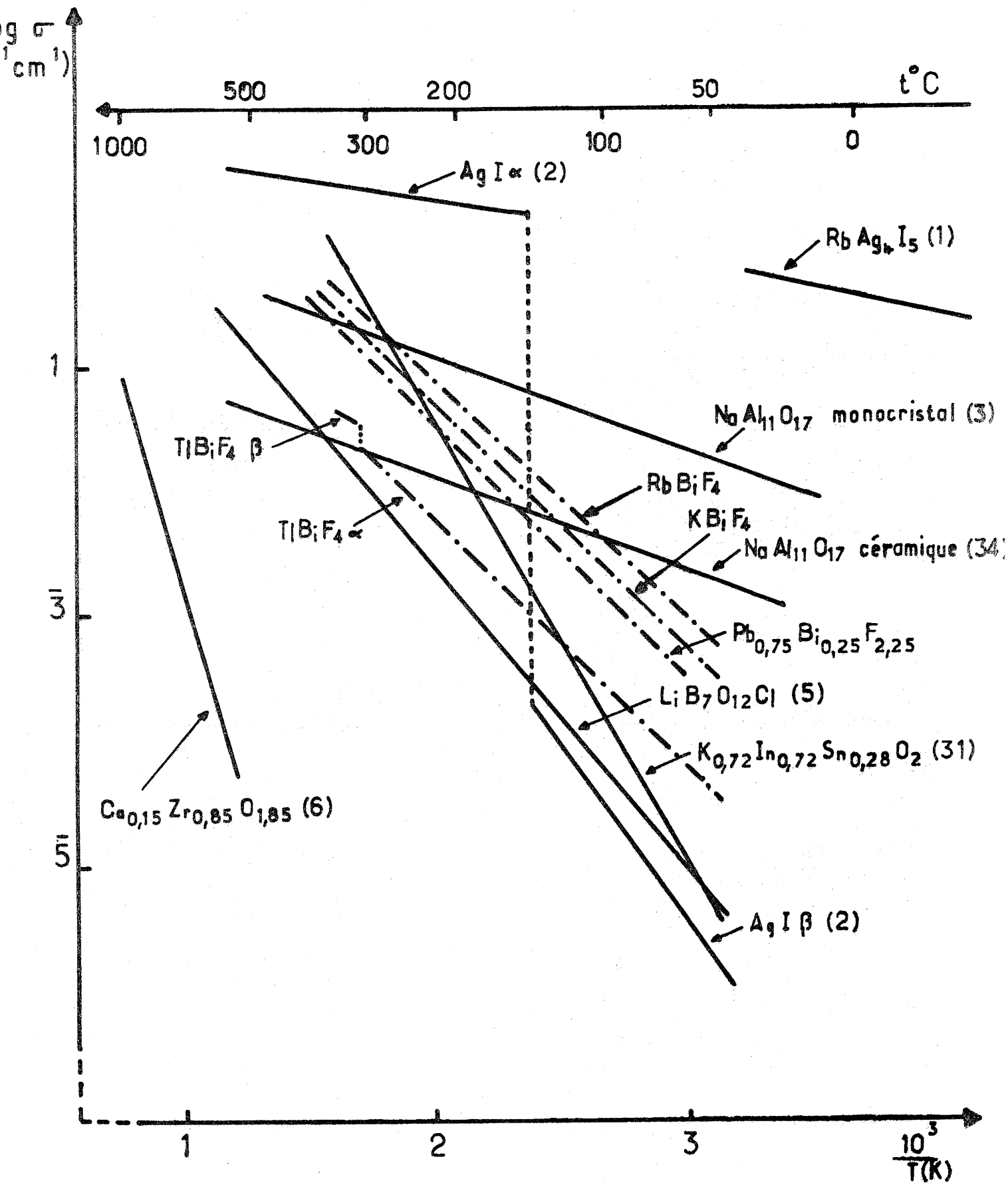
- les conducteurs cationiques qui se classent en trois catégories : les conducteurs isotropes tels AgI (2), RbAg_4I_5 (1) et les boracites de lithium (5), les conducteurs anisotropes bidimensionnels comme les alumines β (3, 4) ou les oxydes à

feuilletés (31), les conducteurs anisotropes monodimensionnels tels les hollandites (32) et les tantalates de lithium (33)

- les conducteurs anioniques isotropes par ions O^{2-} comme les zircons stabilisés (6). Les matériaux que nous avons étudiés, conducteurs isotropes par ions F^- se classent bien sûr dans cette seconde famille.

Nous avons rassemblé dans la figure 20 les variations approximatives de la conductivité des principaux super conducteurs ioniques en fonction de l'inverse de la température absolue. La porosité différente des matériaux considérés (monocristaux ou céramiques plus ou moins compactes) ne permet qu'une comparaison qualitative. A titre d'exemple, nous avons porté sur la figure 20 les courbes obtenues pour un monocristal et une céramique d'alumine β de compacité voisine de celle de nos échantillons (3, 34). La zircone stabilisée est le seul conducteur anionique actuellement utilisé. Sa conductivité n'est suffisamment élevée toutefois qu'à haute température ($t > 1000^\circ C$) propriété qui explique d'ailleurs son utilisation comme résistance chauffante en milieu oxydant.

Les fluorures $Pb_{0,75}Bi_{0,25}F_{2,25}$ et $MBiF_4$ ($M = K, Rb, Tl$) possèdent des conductivités voisines de celle de l'alumine β dans le même domaine de température d'utilisation ($100^\circ C < t < 350^\circ C$). Une application à la fabrication d'accumulateurs légers à tension élevée pourrait être envisagée à condition de disposer d'électrodes à fluor réversibles et commodes d'emploi. Compte tenu de l'importance de ces résultats, ces matériaux ont fait l'objet d'un dépôt de brevet (35).



Variation approximative de la conductivité de divers superconducteurs ioniques en fonction de l'inverse de la température absolue

Fig. 20

CHAPITRE IV

APPLICATIONS

Nous avons porté également notre attention sur les applications éventuelles des fluorures de structure fluorine qui possèdent dès la température ambiante une conductivité ionique appréciable.

IV-1- Etude de l'influence de divers gaz sur la conductance de dépôts de fluorures en couches minces

Ce travail a été effectué en collaboration avec le Service de Physique du Solide (M. SALARDENNE) et avec la Radio-technique Compelec (M. POMPEI) dans le cadre d'un contrat DGRST.

L'utilisation de diverses propriétés électroniques du solide pour l'analyse des gaz a conduit au cours de ces dernières années à la réalisation de nombreux dispositifs. On peut citer à titre d'exemple :

- les hygromètres dont le principe est basé sur la variation de la constante diélectrique d'un solide exposé à la vapeur d'eau (LiF, P_2O_5)
- la mesure du potentiel d'oxygène d'un gaz à l'aide d'une pile à zircon
- les détecteurs de gaz comportant un oxyde métallique semi-conducteur dont la résistivité varie considérablement quand il est mis au contact d'un gaz réducteur.

L'avantage de ces dispositifs sur les méthodes classiques d'analyse (spectrométries, chromatographie, ...) est la compacité des cellules de mesures ainsi que leur prix de revient.

relativement faible. Cependant un inconvénient souvent rencontré est la non spécificité des cellules de mesures.

Un nouveau phénomène a été mis en évidence récemment par B.C. LAROY, A.C. LILLY et C.O. TILLER (Philip Morris Research Center) (36). Ils ont montré que la conductance d'une cellule constituée par une couche mince de fluorure LaF_3 placée entre deux électrodes métalliques varie en fonction de l'atmosphère gazeuse (O_2 , CO_2 , NO , SO_2). Pour un gaz donné la conductance augmente avec la pression partielle. Ces phénomènes mis en évidence constituent une voie originale pour l'analyse sélective des gaz.

Le fluorure de plomb $\text{PbF}_2\beta$ présente par rapport à LaF_3 de nombreux avantages : point de fusion moins élevé ($T_F = 850^\circ\text{C}$ pour $\text{PbF}_2\beta$, $T_F = 1500^\circ\text{C}$ pour LaF_3), conductivité plus importante ($\sigma_{20^\circ\text{C}} = 5 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ pour $\text{PbF}_2\beta$, $\sigma_{20^\circ\text{C}} = 10^{-7} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ pour LaF_3). Nous avons donc envisagé la réalisation avec $\text{PbF}_2\beta$ de cellules capteurs de gaz. Cette étude comprendra plusieurs étapes :

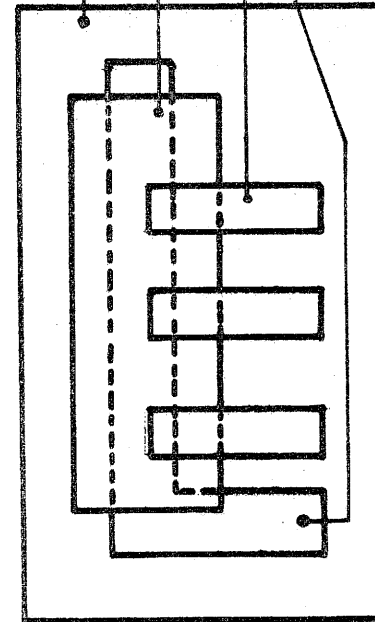
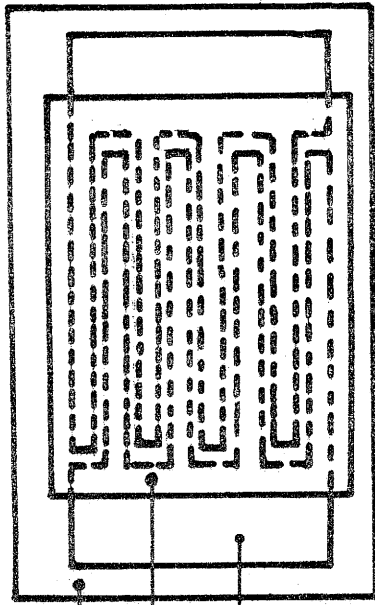
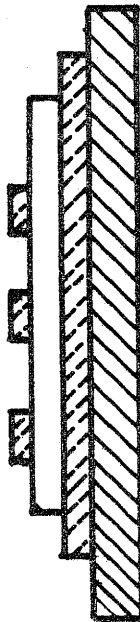
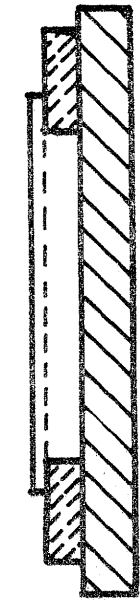
- dépôt de $\text{PbF}_2\beta$ en couches minces
- caractérisation des couches obtenues
- étude des propriétés électriques de $\text{PbF}_2\beta$ en couches minces
- comportement des couches en présence de gaz.

IV-1-1- Méthodes de dépôts et technologie des structures

Les dépôts ont été effectués suivant trois méthodes :

- pulvérisation cathodique (37)
- évaporation thermique (38, 39)
- évaporation flash (40)

Deux types de structure ont été réalisées sur support de verre ou de mica : structure en forme de peigne ou structure sandwich (Fig. 21).



substrat

PbF₂

électrodes

Peigne

Sandwich

Géométrie des cellules de mesures

Fig. 21

IV-1-2- Caractérisation des couches minces de $\text{PbF}_2\beta$

Il importait ensuite de contrôler l'état cristallin et la composition des couches minces par analyse radiocristallographique et analyse nucléaire.

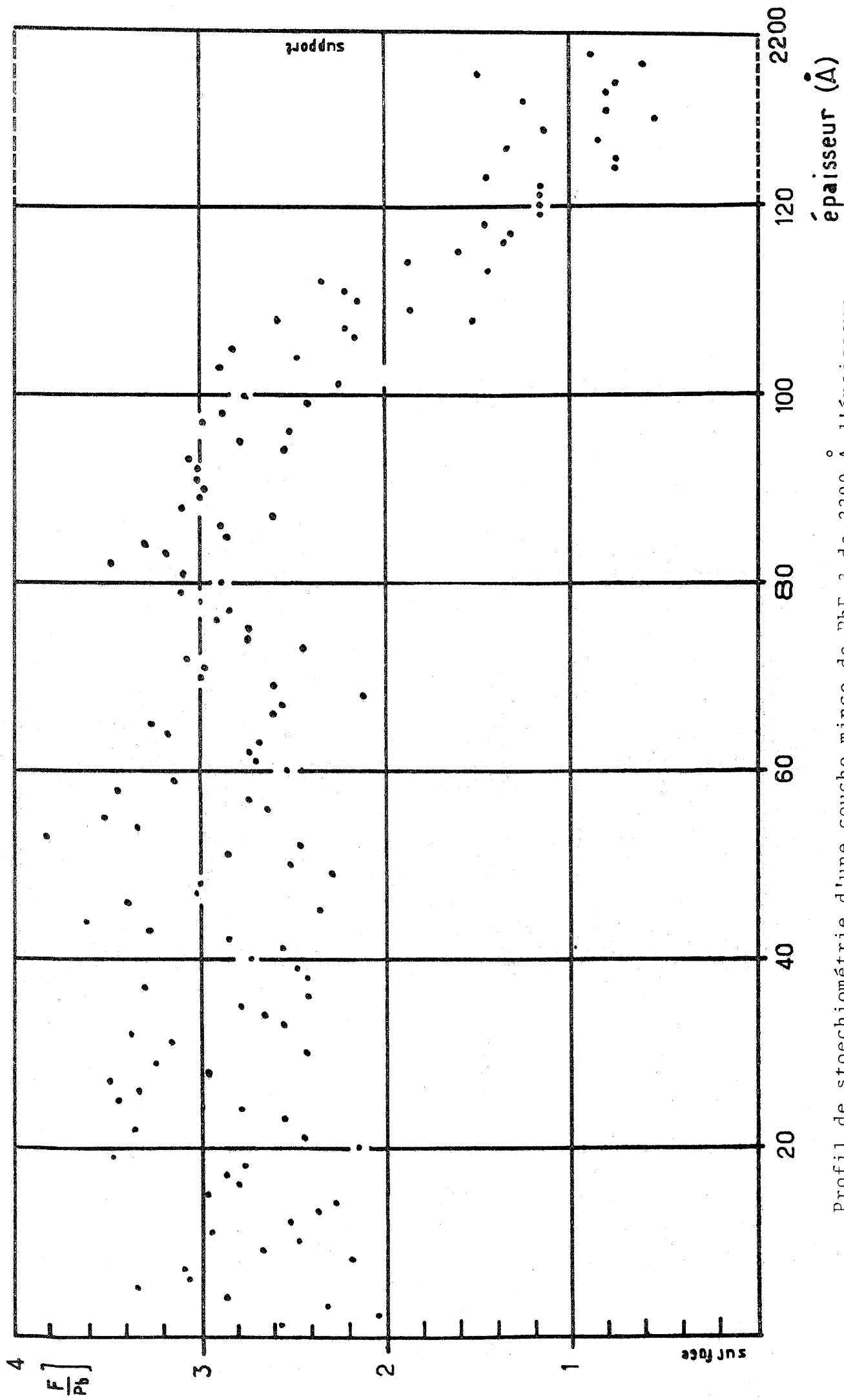
Les couches obtenues par pulvérisation cathodique sont amorphes. Celles préparées par évaporation "thermique" ou "flash" sont cristallisées de type fluorine et présentent une orientation préférentielle du dépôt suivant l'axe $\langle 111 \rangle$ perpendiculairement au substrat.

L'analyse nucléaire des couches minces, réalisée au CENBG de BORDEAUX (M. ROTURIER) a permis de déterminer avec précision leur composition. Le faisceau qui vient frapper l'échantillon à analyser est constitué de particules chargées de basse énergie (He^+) rapides et non destructives pour l'échantillon (41). Nous avons représenté à la figure 22 les profils de concentration de fluor par rapport au plomb. Nous observons une accumulation du fluor en surface. Le phénomène peut être attribué à l'effet de charge positive induite par émission Auger d'électrons provenant des atomes ionisés en surface. Nous avons ainsi la confirmation de la création dans $\text{PbF}_2\beta$ d'une charge d'espace sous l'effet d'un champ appliqué.

IV-1-3- Propriétés électriques des couches minces de $\text{PbF}_2\beta$

Les mesures électriques des couches minces de $\text{PbF}_2\beta$ ont été effectuées en courant alternatif et en courant continu par une méthode mise au point au Laboratoire de Physique du Solide (42).

Les résultats expérimentaux sont rassemblés dans le tableau V : les valeurs des énergies d'activation sont en bon accord avec celle obtenue sur pastille frittée par la méthode des impédances complexes ($\Delta E = 0,45 \text{ eV.}$).



Profil de stoechiométrie d'une couche mince de $PbF_2\beta$ de 220 Å d'épaisseur

Fig. 22

TABLEAU V

Cellule	Méthode de dépôt	ΔE (eV.) (courant alternatif)	ΔE (eV.) (courant continu)
Peigne Au/PbF ₂ β /Au	Pulvérisation cathodique	0,47	0,36-0,56
Sandwich Au/PbF ₂ β /Au	Evaporation thermique	non mesurable (courant trop faible)	0,47
Sandwich Bi/PbF ₂ β /Bi	Evaporation thermique	non mesurable (courant trop faible)	0,48-0,52

IV-1-4- Influence des gaz sur les propriétés électriques des couches minces

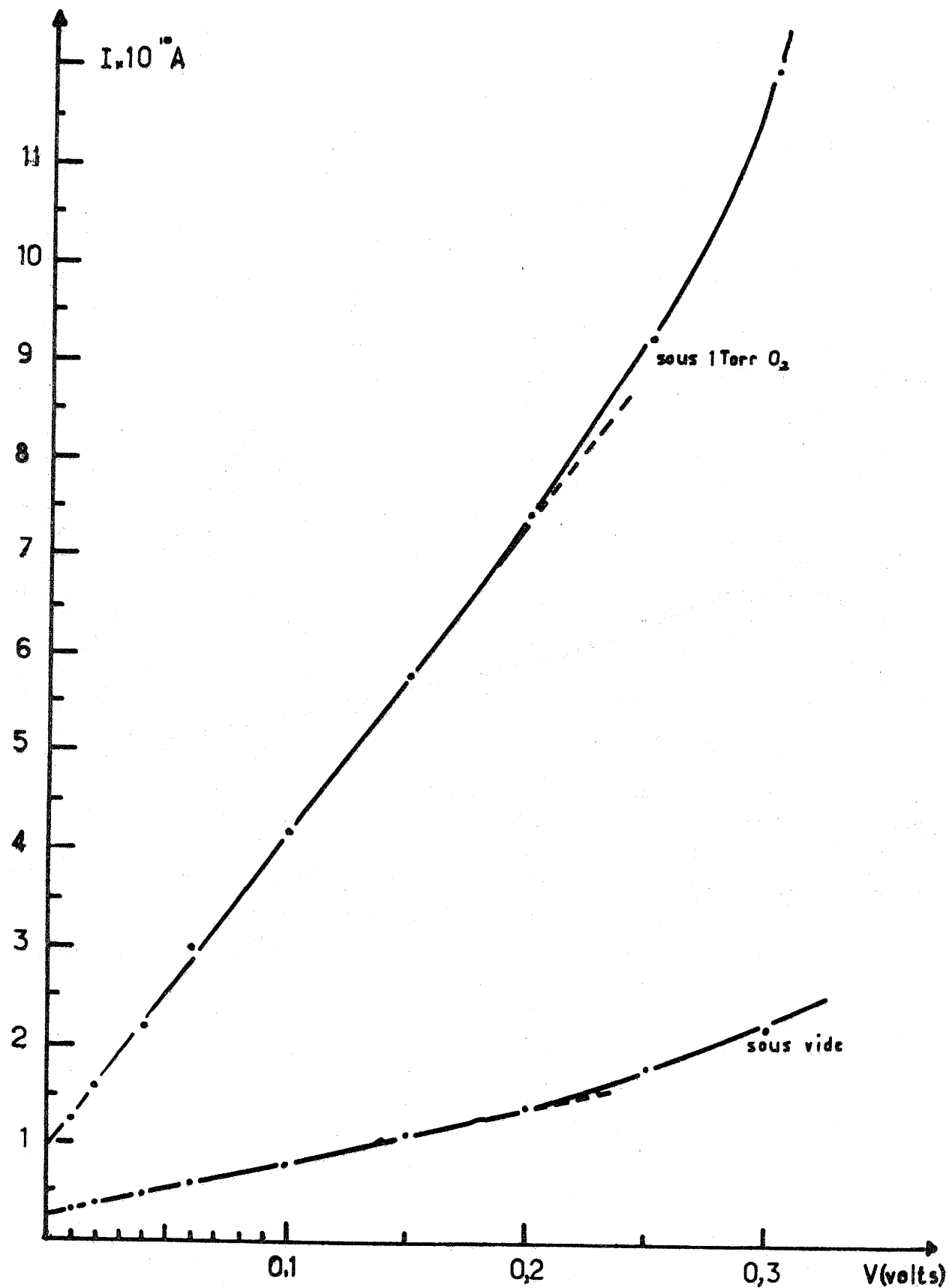
L'influence de gaz oxydants (O_2 , CO_2) neutres (N_2 , Ar) ou réducteurs (CO) sur les propriétés électriques des couches minces a été déterminée en courant continu à température constante.

Nous avons tout d'abord étudié le comportement d'une cellule de type sandwich Bi/ $PbF_2\beta$ /Bi sous vide et sous oxygène. La figure 23 donne les courbes $I = f(V)$ pour la cellule portée à $80^\circ C$ sous vide et sous pression d'oxygène de 1 torr. Pour des tensions inférieures à 250 mV, l'intensité du courant est proportionnelle à la tension appliquée, pour des tensions plus élevées la variation du courant n'est plus linéaire. La présence d'oxygène entraîne une nette augmentation de l'intensité du courant pour une même tension appliquée. Ces résultats sont en bon accord avec ceux obtenus par B.C. LAROY et al. avec LaF_3 (Fig 24).

Nous avons étudié la variation de I en fonction de la pression partielle d'oxygène en nous plaçant dans le domaine où l'intensité du courant est proportionnelle à la tension. La figure 25 donne la courbe $I = f(P_{O_2})$ pour $U = 200$ mV. Pour des faibles pressions partielles d'oxygène ($P_{O_2} < 1$ torr) on observe une augmentation importante de l'intensité du courant proportionnelle à P_{O_2} . Pour des pressions d'oxygène plus élevées le courant atteint rapidement une valeur limite.

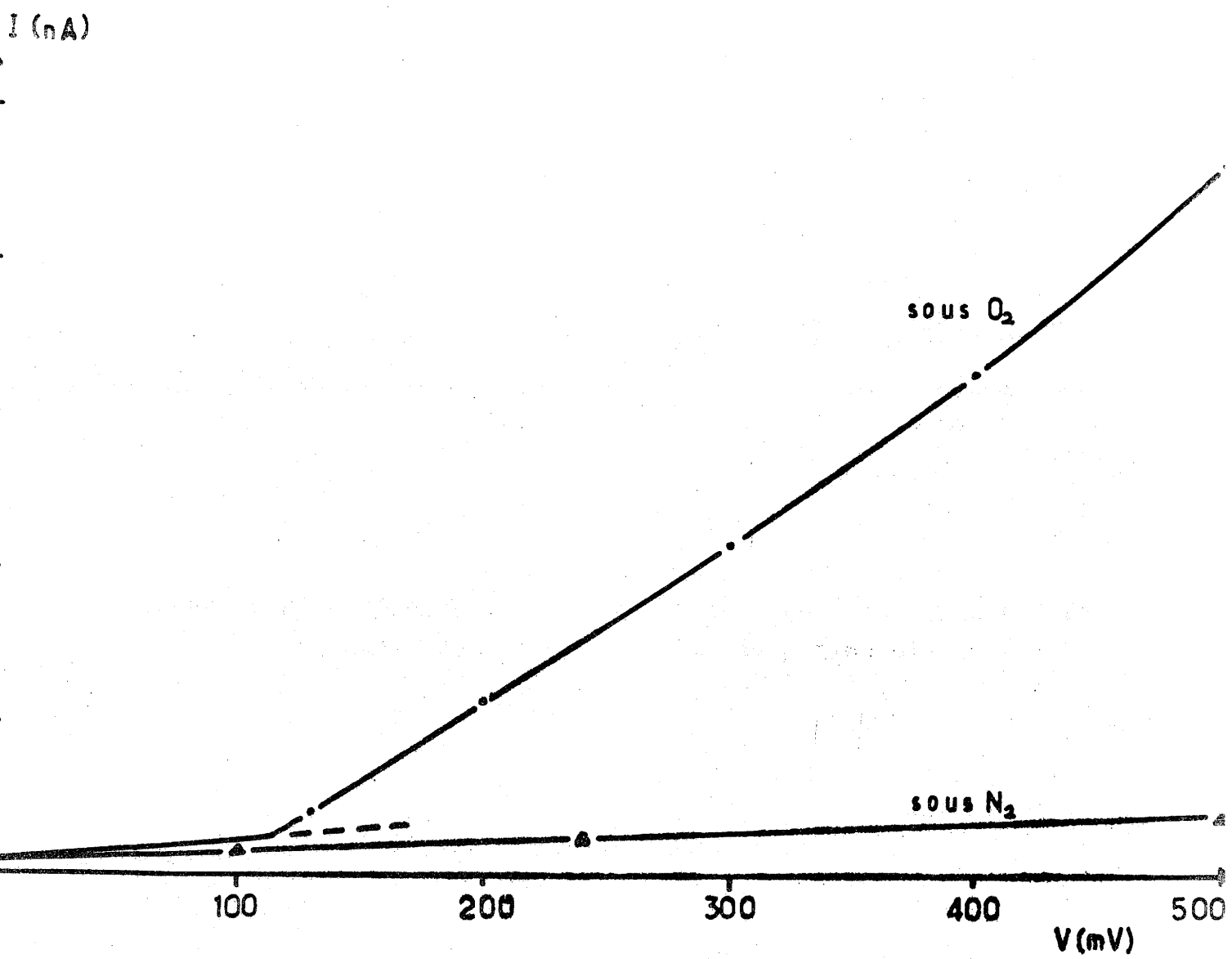
Les mêmes études poursuivies avec des cellules de type peigne conduisent à des résultats identiques.

Nous avons ensuite étudié le comportement électrique de la cellule sous différents gaz. Les gaz inertes (N_2 , Ar) et réducteur (CO) n'ont aucune influence sur les propriétés électriques de la cellule, les courbes $I = f(V)$ se superposent avec celle obtenue sous vide. Par ailleurs la courbe $I = f(V)$ réalisée en présence de CO_2 se superpose à celle obtenue en présence d'oxygène.



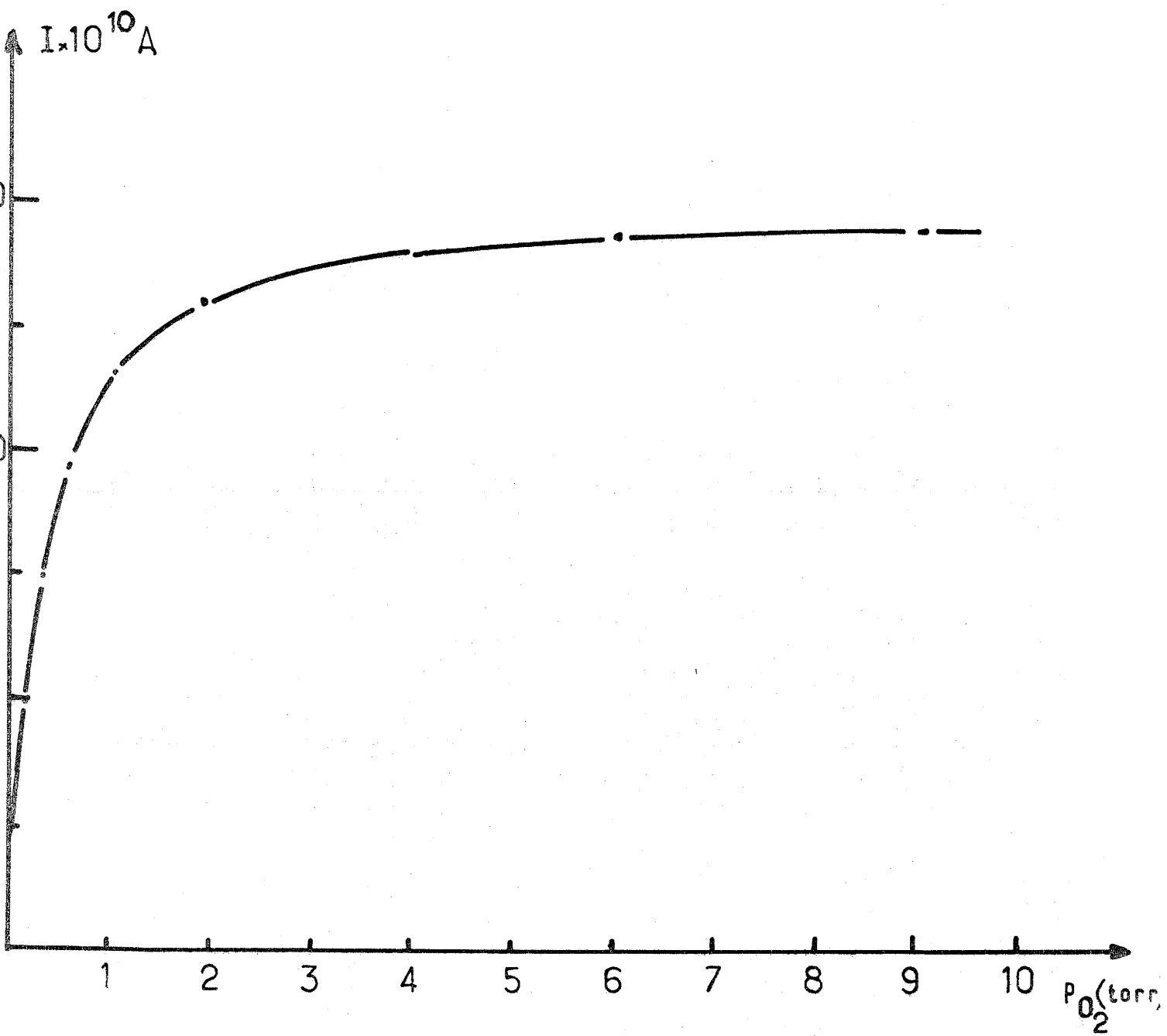
courbe de détection sous oxygène et sous vide pour un sandwich Bi/PbF₂β/Bi en fonction du potentiel

Fig. 23



Courbe de détection de l'azote et de l'oxygène pour une cellule Bi/LaF₃/Au (36) en fonction du potentiel

Fig. 24



Courbe de détection d'un sandwich Bi/PbF₂β/Bi en fonction de la pression partielle d'oxygène

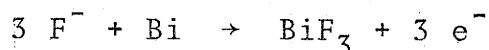
Fig. 25

Cette étude met en évidence la sensibilité de la cellule aux gaz oxydants. Pour les faibles pressions partielles la réponse de la cellule semble quantitative. Toutefois la détection ne semble pas sélective dans le cas de CO_2 et de O_2 .

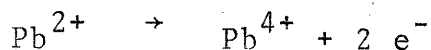
IV-1-5- Discussion

L'étude du mécanisme permettant d'expliquer la sensibilité au gaz de PbF_2 est en cours. Il semble que divers phénomènes de nature électronique et électrochimique interviennent simultanément. Il n'est pas possible actuellement de tirer des conclusions définitives. Quelques observations nous permettent cependant de proposer un modèle expliquant les phénomènes électrochimiques se produisant aux électrodes.

Lors de la mise sous tension les ions F^- migrent vers l'anode. Diverses réactions peuvent se produire suivant la nature de l'électrode. Si celle-ci est réactive (Bi par exemple) la réaction serait :



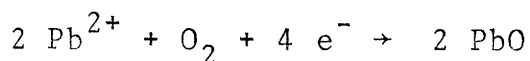
Si l'anode est non réactive il pourrait se former soit PbF_4 soit PbF_{2+x} . Dans cette dernière phase le plomb serait aux degrés d'oxydation II et IV. Dans les deux cas on aurait :



Les électrons produits arrivent à la cathode par le circuit extérieur.

Sous vide ou en présence de gaz inerte il se crée à la cathode une charge d'espace correspondant côté électrolyte aux ions Pb^{2+} dont la charge n'est plus compensée par les ions F^- ayant migré vers l'anode et côté externe par les électrons provenant de l'anode par le circuit extérieur. L'existence de cette charge d'espace empêche la conduction ionique de se poursuivre. Lorsqu'une molécule d'oxygène par exemple arrive à la cathode, elle peut

neutraliser cette charge d'espace suivant la réaction :

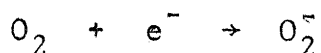


PbO est semi conducteur et peut assurer le transport des électrons jusqu'à l'électrolyte. Le phénomène électrochimique peut alors se poursuivre. Deux observations viennent à l'appui de cette interprétation :

- seuls les gaz oxydants (O_2 , CO_2) sont actifs
- on observe après fonctionnement un noircissement de l'électrolyte au voisinage de la cathode.

Notre interprétation diffère de celle proposée par LAROY et al. lors de l'étude de LaF_3 . Ce dernier envisageait les mécanismes suivants :

- réduction du gaz à l'interface cathode électrolyte. Dans le cas de l'oxygène on aurait :



- transport de l'espèce réduite dans l'électrolyte
- oxydation de cette espèce à l'anode.

Le mécanisme de réduction à la cathode semble vraisemblable. Il est bien connu en effet que des ions comme O_2^- ou O_2^{--} se forment à la surface des catalyseurs. Par contre il paraît peu plausible que de tels ions puissent migrer dans l'électrolyte compte tenu de leur taille.

IV-2- Réalisation d'un accumulateur à PbF_2

Nous avons réalisé une cellule constituée d'une pastille de PbF_2 et de deux électrodes d'or (Fig. 27). La cellule a été polarisée pendant quelques heures sous 3 V. Après suppression de la tension de polarisation on observe une tension aux bornes de 1,25 V qui décroît lentement pour atteindre 600 mV au bout de 10 heures lorsqu'elle débite dans une résistance de $10^6 \Omega$.

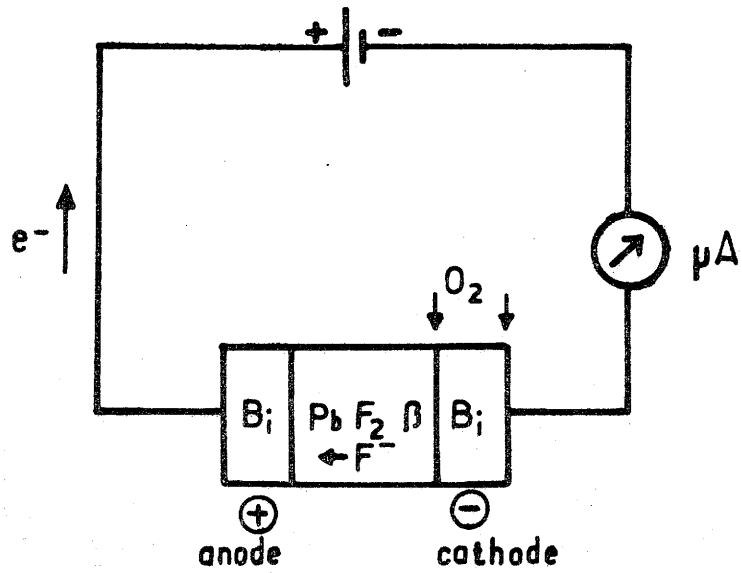


Schéma électrique d'un sandwich $\text{Bi/PbF}_2\beta/\text{Bi}$ polarisé sous tension continue ($\text{PbF}_2\beta$ couche mince)

Fig. 26

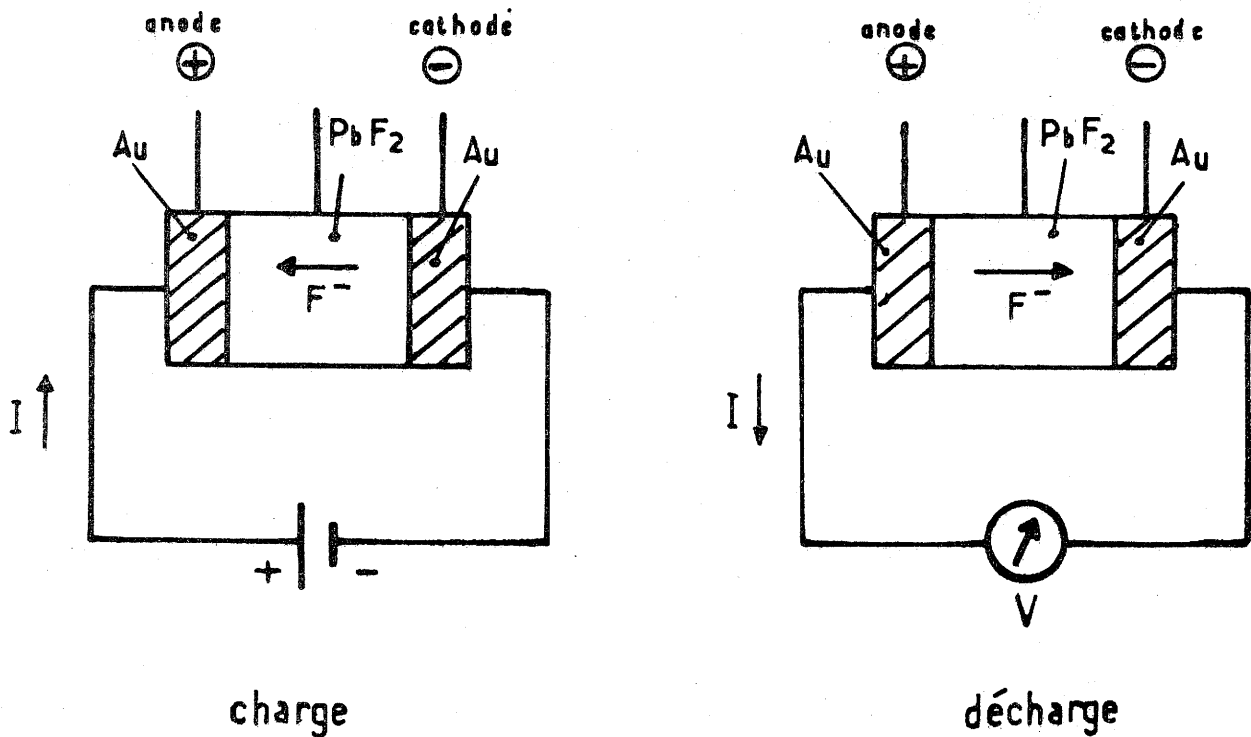


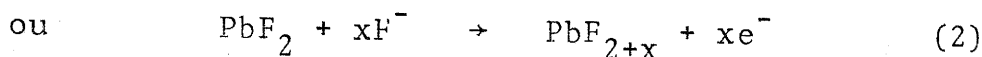
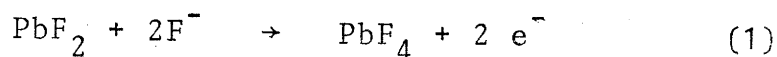
Schéma électrique d'une cellule $\text{Au/PbF}_2\beta/\text{Au}$ polarisé sous tension continue ($\text{PbF}_2\beta$ à l'état massique)

Fig. 27

Les mécanismes mis en jeu au cours de la charge et de la décharge pourraient être les suivants :

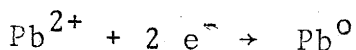
- Charge

Sous l'influence du champ électrique appliqué il y a déplacement d'ions F^- vers l'anode. Il y a formation de Pb^{4+} soit sous forme de PbF_4 soit sous forme de PbF_{2+x} :



Nous avons observé un noircissement de l'électrolyte au voisinage de l'anode. Ce phénomène pourrait s'expliquer par l'hydrolyse de PbF_4 ou de PbF_{2+x} avec formation d'oxyde de plomb et de gaz fluorhydrique. Nous avons noté en effet une attaque du support de verre de la cellule.

A l'interface cathode- $PbF_2\beta$ il pourrait se produire soit une charge d'espace, soit une réaction électrochimique de réduction:



La présence de plomb métallique n'a cependant jamais été observée. La formation d'une phase PbF_{2-x} semble difficile à imaginer compte tenu de l'instabilité du degré I du plomb. Il faut noter cependant que l'analyse nucléaire de couches minces de $PbF_2\beta$ avait montré une sous stoechiométrie du côté anodique.

- Décharge

Lors de la décharge les réactions inverses se produisent, les ions F^- se déplaçant en sens inverse.

IV-3- Electrode spécifique du fluor

On peut envisager également l'application des matériaux précédents à la détermination de la concentration d'ions F^- dans les solutions. Les électrodes actuellement commercialisées sont constituées d'un monocristal de LaF_3 dopé à l'euprotium divalent. Nos matériaux qui présentent une conductivité supérieure sont susceptibles de le remplacer. On peut envisager en particulier l'utilisation de céramiques moins coûteuses.

Des essais sont actuellement en cours en collaboration avec les établissement TACUSSEL .

CONCLUSIONS GENERALES

L'objectif de ce travail était l'obtention de conducteurs anioniques de performances élevées. Les oxydes ne présentant une conductivité notable qu'à haute température ($\theta > 600^\circ\text{C}$), nous avons orienté notre recherche vers les fluorures ioniques qui sont des isolants électroniques et possèdent dès la température ambiante des pertes diélectriques élevées dues à une conductivité ionique.

Notre choix s'est porté sur les fluorures ternaires de structure fluorine ou dérivée qui comportent de larges domaines de solutions solides lacunaires. C'est ainsi que nous avons entrepris l'étude des propriétés de transport en fonction du taux de substitution des solutions solides $\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{F}_{2+x}$ ($0 \leq x \leq 0,38$). Nous avons mis en évidence à basse température des phénomènes de relaxation dipolaire et à plus haute température la conductivité ionique. Des corrélations entre les propriétés électriques et la structure de ces matériaux ont été établies. Une étude parallèle des fluorures binaires MF_2 ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Pb}$) a permis de montrer l'influence prépondérante de la polarisabilité des cations sur la conductivité.

Ces études fondamentales nous ont conduit à dégager quelques propriétés essentielles des matériaux fluorés $\text{M}_{1-x}^{2+}\text{M}_x^{3+}\text{F}_{2+x}$ de structure fluorine :

- isotropie des propriétés de transport
- maximum de conductivité lorsque le taux de substitution x est tel que $0,20 < x < 0,30$
- amélioration des performances pour les matériaux possédant des cations polarisables.

Nous avons ainsi été amenés à étudier les solutions

solides $\text{Pb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{F}_{2+x}$ ($0 \leq x \leq 0,50$) et les phases MBiF_4 ($M = \text{K}, \text{Rb}, \text{Tl}$). Pour ces dernières dans le cas du thallium outre la variété β de structure fluorine une variété α de structure voisine de celle de PbF_2 a été mise en évidence à basse température. Ces matériaux possèdent entre 100 et 350°C des conductivités élevées, elles sont en effet comparables à celle de l'alumine β .

Nous avons également étudié diverses applications de ces matériaux en tant qu'électrolytes solides. Des cellules de détection de gaz ont été mis en oeuvre. Un accumulateur a été réalisé. Les premiers résultats enregistrés sont très prometteurs.

ANNEXE

I- SYNTHÈSE DES MATÉRIAUX FLUORES

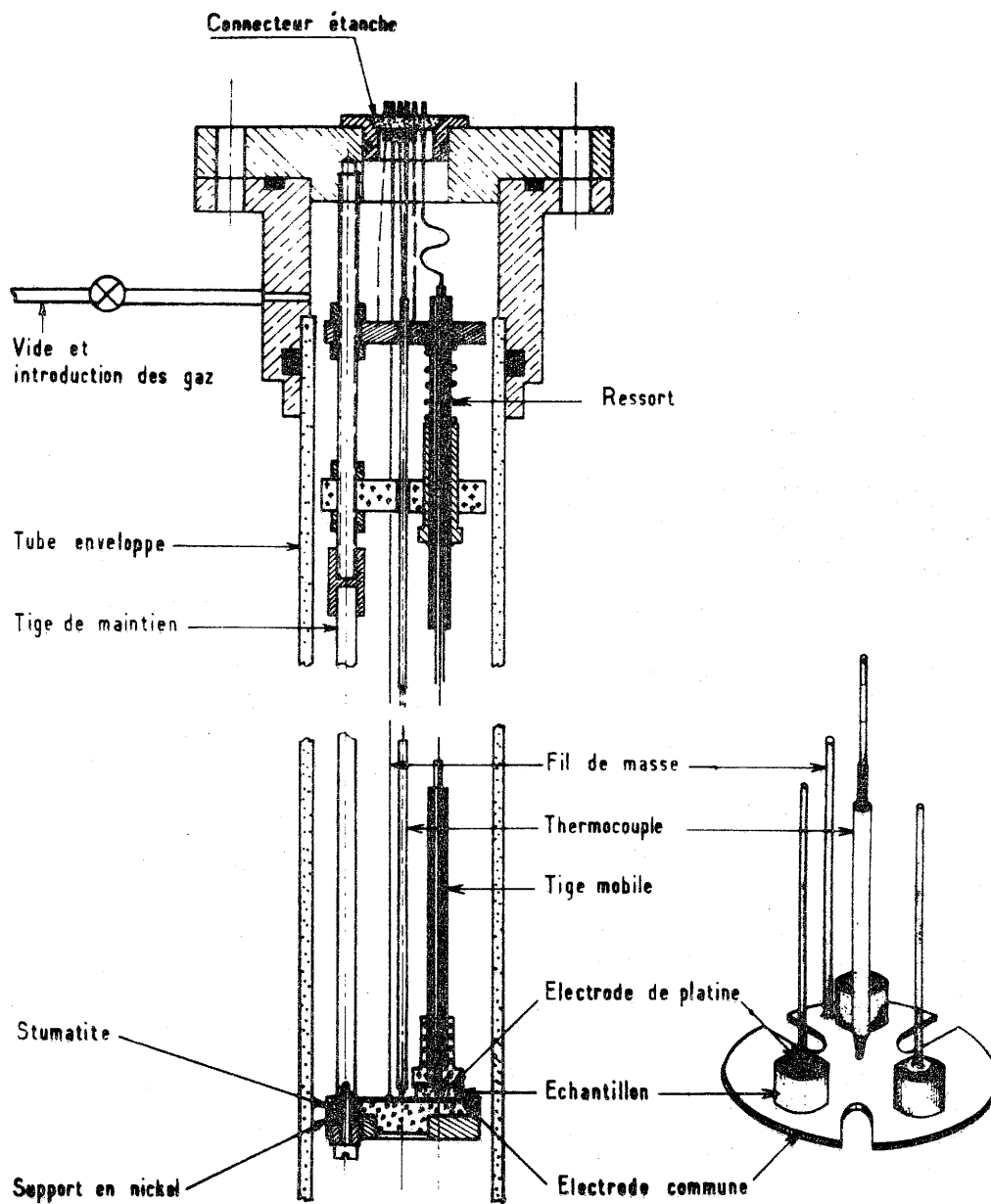
Les fluorures de départ utilisés sont soit des produits commerciaux "Alfa Products" SOREM optiquement purs titrant 99,99 % soit des matériaux préparés au laboratoire à partir des oxydes correspondants par action d'un gaz fluorant dans une unité de fluoration décrite par ailleurs (43).

Les diverses phases ont été préparées par synthèse des fluorures binaires en tubes scellés d'or. Le mélange des fluorures de départ est soumis à un dégazage préalable sous vide à 150°C. Une fois refroidis les tubes sont remplis d'un gaz inerte (Ar ou N₂) puis scellés. Ils sont ensuite portés à la température de préparation pendant 8 heures. La phase ainsi obtenue est ensuite broyée finement puis compactée sous une pression de 5 tonnes/cm² afin d'obtenir une pastille cylindrique polycristalline. Le diamètre des pastilles est de 13 mm, leur épaisseur varie de 1 à 2 mm. Après un dégazage sous vide à 150°C, les pastilles sont frittées en tube d'or ou de platine pendant 8 heures. Les températures de frittage varient de 300 à 1200°C suivant les fluorures envisagés, la température de frittage est généralement choisie 50° au-dessous de la température de fusion ou de décomposition. Certains matériaux obtenus ont une compacité élevée (> 90 %). Ils sont alors translucides.

Des électrodes d'or sont déposées sur les matériaux frittés par évaporation sous vide. La surface de l'électrode est de 1 cm². Cette technique permet d'éviter toute pollution à l'interface matériau-électrode qui pourrait intervenir lors de l'application d'une laque d'argent ou d'or après évaporation du solvant.

II · CELLULE DE MESURE

Nous avons mis en oeuvre un montage expérimental permettant l'étude de la conductivité électrique sur échantillons frittés en fonction de la température. Le schéma général en est représenté à la figure 28. Il comporte essentiellement un tube d'alumine frittée refroidi aux extrêmités par circulation d'eau, à l'intérieur duquel est introduit la cellule de mesure. L'appareillage permet la détermination simultanée de la conductivité électrique de trois échantillons dans les mêmes conditions expérimentales.



Cellule de mesure

Fig. 28

BIBLIOGRAPHIE

- (1) - H. WIEDESICH et S. GELLAR, The Chemistry of Extended Defects in Non-Metallic Solids, edited by L. BYRING and M.O'KEEFFE North-Holland Publishing Co AMSTERDAM, p. 629, (1970).
- (2) - A. KVIST et A. JOSEFSON, Z. Naturforschung, 23 A, 625, (1968)
- (3) - M.S. WHITTINGHAM et R.A. HUGGINS, J. Chem. Phys., 54, 414, (1971).
- (4) - J.P. BOILOT, J. THERY et R. COLLONGUES
Mat. Res. Bull. 8, 1143, (1973).
- (5) - J.M. REAU, A. LEVASSEUR, G. MAGNIEZ, B. CALES, Mat. Res. Bull.,
(en cours de parution).
- (6) - J.W. PATTERSON, E.C. BUGREW et R.A. RAPP
J. Electrochem. Soc. 114, 752, (1967).
- (7) - L.E. NAGEL et M. O'KEEFFE, Fast Ion Transport in Solids,
Belgirate Colloq., W. VAN GOOL ed., p. 165, (1972).
- (8) - M. MAHAJAN et B.D. NAGESWARA Rao, Chem. Phys. Letters,
10-1, 29, (1971).
- (9) - J. SCHOONMAN, G.J. DIRKSEN et G. BLASSE, J. Solid State Chem.,
7, 245, (1972).
- (10) - V.B. ALEXANDROV et L.S. GARASHINA, Dokl. Akad. Nauk. S.S.S.R.,
189, 307, (1969).
- (11) - P.P. FEDOROV, O.E. IZOTOVA, V.B. ALEXANDROV et B.P. SOBOLEV,
J. Solid. State Chem., 9, 368, (1974).
- (12) - R. COLLONGUES, La non-stoechiométrie, Masson, Paris (1971)

- (13) - T.A. ROTH, J. Appl. Phys., 42, 246, (1971).
- (14) - P. DEBYE, Polar Molecules, The Chemical Catalogue Company
(Recently reissued by Dover Publications, New-York) (1929).
- (15) - K.S. COLE et R.M. COLE, J. Chem. Phys., 9, 341, (1941).
- (16) - D. RAVAINÉ et J.L. SOUQUET, C.R. Acad. Sc., 277, série C,
489, (1973).
- (17) - J.F. BAUERLE, J. Phys. Chem., 30, 2657, (1969).
- (18) - J.M. REAU, J. CLAVERIE, G. CAMPET, C. DEPORTES, D. RAVAINÉ,
J.L. SOUQUET et A. HAMMOU, C.R. Acad. Sc. Paris, 280, 325,
(1975).
- (19) - E. ZINTL et A. UDGARD, Z. anorg. allg. Chem., 290, 150, (1939).
- (20) - J. SHORT et R. ROY, J. Chem. Phys., 67, 1860, (1963).
- (21) - A.K. CHEETHAM, B.E.F. FENDER et M.J. COOPER, J. Phys.C :
Solid St. Phys., 4, 3107, (1971).
- (22) - R.C. PASTOR, A.C. PASTOR et T.K. MILLER, Mat. Res. Bull., 9,
1247, (1974).
- (23) - R.D. SHANNON et C.T. PREWITT, Acta Cryst., B25, 925, (1969).
- (24) - R.C. URE, J. Chem. Phys., 26, 1363, (1957).
- (25) - E.A. KROGER et H.J. VINK, Solid State Phys. 3, 307, (1956).
- (26) - A. HAMMOU, thèse Doctorat-ès-Sciences Physiques, Université de
Grenoble, (1973).
- (27) - G. CAMPET, thèse Doctorat-ès-Sciences Physiques, Université
de Bordeaux I, (1975).

- (28) - C. TUBANDT, Z. anorg. allg. Chem., 115, 105 (1921).
- (29) - YAMZIN, I.I., NOZIK, L.Z. and BELOV, N.V., Dokl. Akad. Nauk. SSSR, 138, 110 (1961).
- (30) - J.H. KENNEDY, R. MILES and J. HUNTER, J. Electrochem. Soc., 120, 11, 1441 (1973).
- (31) - C. DELMAS, C. FOUASSIER, J.M. REAU et P. HAGENMULLER, Mat. Res. Bull., (en cours de parution).
- (32) - J. SINGER, H.E. KAUTZ, W.L. FIELDER and J.S. FORDYCE, Fast ion transport in Solids Belgirate Colloq., W. VAN GOOL ed., p. 653 (1972).
- (33) - J.M. REAU, G. MAGNIEZ, L. RABARDEL, J.P. CHAMINADE, M. POUCHARD et A. HAMMOU, Mat. Res. Bull. (en cours de parution).
- (34) - R.H. RADZILOWSKI, Y.F. YAO et J.T. KUMMER, J. Appl. Phys., 40, 4726 (1969).
- (35) - J.M. REAU, C. LUCAT, G. CAMPET, J. CLAVERIE, J. GRANNEC, J. PORTIER et P. HAGENMULLER, Brevet ANVAR n° 75 332 44
- (36) - B.C. LAROY, A.C. LILLY and C.O. TILLER, J. Electrochem. Soc., 120 12, 1668 (1973).
- (37) - J.J. HANTZPERGUE, thèse de 3ème cycle, Université de Nantes (1973)
- (38) - A. BARRIERE, thèse Doctorat-ès-Sciences Physiques, Université de Bordeaux I, (1976).
- (39) - Y. DANTO, thèse Doctorat-ès-Sciences Physiques, Université de Bordeaux I, (1976).
- (40) - J. POMPEI, thèse Doctorat-ès-Sciences Physiques, Université de Bordeaux I, (1975).

- (41) - B. SABOYA, thèse de 3ème cycle, Université de Bordeaux I, (1973).
- (42) - J. PISTRE, Communication privée.
- (43) - J. GRANNEC, L. LOZANO, J. PORTIER et P. HAGENMULLER,
Z. anorg. allg. Chem., 385, 26, (1971).

Vu et approuvé,

TALENCE, le

Le Président de l'Université
de BORDEAUX I.