

Influence de l'oxygène sur les propriétés cristallographiques et électriques des matériaux de type tysonite

ALI RHANDOUR, JEAN-MAURICE REAU, SAMIR MATAR,*
ET PAUL HAGENMULLER

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

Received October 14, 1985; in revised form February 5, 1986

Influence of the substitution of oxygen for fluorine on the structural and electrical properties of $\text{Ce}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3\text{F}_{3-2x}$ solid solutions isostructural with ThOF_2 has been investigated. A structure of ThOF_2 has been proposed after use of a theoretical simulation method and comparison with that of LaF_3 . Correlations between transport properties and structural data have been established. © 1986 Academic Press, Inc.

Introduction

Les fluorures tels que LaF_3 et CeF_3 isomorphes du minéral tysonite possèdent d'excellentes performances électriques dues à la mobilité élevée de l'ion F^- dans ces matériaux (1). Ils offrent à ce titre de nombreuses possibilités d'applications dans le domaine du stockage électrochimique de l'énergie et dans des dispositifs microioniques: piles et accumulateurs, capteurs de pressions, électrodes spécifiques. Ces propriétés de conduction ionique peuvent être améliorées par création de lacunes au sein de solutions solides déficitaires en anions formulées $\text{Ln}_{1-y}\text{B}_y\text{F}_{3-y}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}$; $\text{B} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) (2–4), $\text{Bi}_{1-y}\text{B}'_y\text{F}_{3-y}$ ($\text{B}' = \text{Ba}, \text{Pb}$), (5) ou $\text{Bi}_{1-y}\text{K}_y\text{F}_{3-2y}$ (6). Les solutions solides du bismuth

qui comportent des cations de polarisabilité élevée ont les meilleures performances (7).

La structure de la tysonite naturelle a été initialement déterminée par Oftedal (8) puis par Schlyter (9). Elle cristallise dans le système hexagonal avec le groupe d'espace $P6_3/mcm$ ($Z = 6$) selon Oftedal et $P6_3/mmc$ ($Z = 2$) selon Schlyter. Les fluorures isotypes LnF_3 eux-mêmes ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}$) ont fait l'objet de nombreuses études aux résultats souvent contradictoires. Nous avons rassemblé au Tableau I les principaux résultats correspondants (8 à 28). Le nombre élevé de résultats convergents relatifs à la symétrie trigonale et au groupe d'espace $P\bar{3}c1$, permettent de penser que ce groupe est le plus vraisemblable. Une étude récente de la stabilité de LaF_3 utilisant des techniques de simulation théorique (29) a abouti à la même conclusion. L'énergie de cohésion calculée pour une maille élémentaire est $U_{(\text{LaF}_3)} = -50,27$ eV (5). Enfin deux nouvelles études de

* Permanent address: Faculté des Sciences II, Université Libanaise, Mansouriet-el-Ment, P.O. Box 72, Liban.

TABLEAU I
 DONNÉES RELATIVES Á LA TYSONITE

	$P6_3/mcm$ $D_{6h}^3 Z = 6$ site ponctuel $Ln C_{2v}$	$P6_3/mmc$ $D_{6h}^4 Z = 2$ site ponctuel $Ln D_{3h}$	$P6_3cm$ $C_{6v}^3 Z = 6$ site ponctuel $Ln C_s$	$P\bar{3}c1$ $D_{3d}^4 Z = 6$ site ponctuel $Ln C_2$
Diffraction x	minéral tysonite Optedal (1931) (8)	minéral tysonite Schlyter (1953) (9)		LaF ₃ Mansmann (1965) (10) LaF ₃ Zalkin <i>et al.</i> (1966) (11) Brach et Schulz (1985) (12)
Diffraction des neutrons			LaF ₃ De Rango <i>et al.</i> (1966) (13)	LaF ₃ , CeF ₃ Cheetham (1976) (14)
R.M.N.	CeF ₃ , PrF ₃ NdF ₃ , Afanasiev <i>et al.</i> (1972) (15)		LaF ₃ Anderson <i>et al.</i> (1968) (16) NdF ₃ , PrF ₃ Lundin <i>et al.</i> (1968) (17)	CeF ₃ Lee (1969) (18)
Spectroscopie Raman				LaF ₃ , CeF ₃ , PrF ₃ et NdF ₃ , Bauman (1967) (19) LaF ₃ Cerdeira <i>et al.</i> (1979) (20)
Spectroscopie IR				LaF ₃ Rast <i>et al.</i> (1968) (21) LaF ₃ , CeF ₃ , PrF ₃ et NdF ₃ Lowndes (1969) (22)
R.P.E.	Gd ³⁺ : LaF ₃ Jones <i>et al.</i> (1959) (23) Ce ³⁺ : LaF ₃ Baker (1961) (24)			
Rotation Faraday	LaF ₃ Van Vleck <i>et al.</i> (1934) (25)			
Propagation d'ondes diastiques				LaF ₃ Krischer (1968) (26)
Macroscopie électronique		LaF ₃ Greis <i>et al.</i> (1978) (27)		LaF ₃ Greis <i>et al.</i> (1978) (27)
Conductivité thermique				LaF ₃ Hudson (1976) (28)

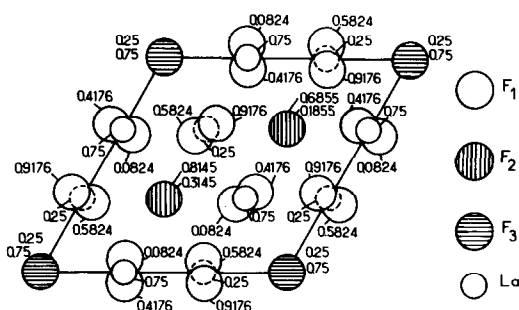


FIG. 1. Projection de la structure de LaF_3 sur le plan xOy .

LaF_3 (30, 31) viennent de confirmer la structure trigonale de LaF_3 .

Dans le réseau de LaF_3 ($P\bar{3}c1$), les lanthananes forment des triangles isocèles pseudo-équilatéraux décalés de 60° l'un par rapport à l'autre, perpendiculaires à l'axe c et distants de $c/2$. Le sous-réseau anionique peut être considéré comme la superposition de trois sous-réseaux appelés respectivement F_1 , F_2 , F_3 et contenant les atomes de fluor dans les rapports 12 : 4 : 2.

La projection de la structure LaF_3 sur le plan xOy (Fig. 1) met en évidence que les sites F_2 et F_3 ne sont pas équivalents. Les deux fluors de type F_3 se placent au centre de triangles cationiques perpendiculaires à l'axe c . En revanche les quatre fluors F_2 se situent aux sommets de pyramides dont la base est formée de triangles cationiques. Les fluors F_1 se projettent sur le plan xOy selon des hexagones quasi-réguliers ayant pour centre la projection de F_2 . Un tel hexagone est placé à l'intérieur d'un second hexagone de même centre constitué par les projections des atomes de lanthane. Il semble que c'est la présence des anions F_1 qui entraîne pour des raisons électrostatiques le rejet des anions F_2 à l'extérieur des plans cationiques.

Les oxyfluorures isolants électroniques peuvent présenter à la fois une bonne conductivité anionique et une stabilité thermique relativement élevée, supérieure en tout

cas à celle des fluorures correspondants. C'est le cas par exemple des solutions solides $\text{Pb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_x\text{F}_{2-x}$ de structure dérivée du type fluorine (32, 33). Nous avons donc étendu cette étude à de nouveaux matériaux oxyfluorés dont la structure n'est plus de type fluorine mais de type tysonite. Nous nous sommes attachés dans ce travail, d'une part, à l'étude des propriétés de transport de l'oxyfluorure stoechiométrique ThOF_2 (34) et, d'autre part, à préciser l'influence du remplacement progressif du fluor par l'oxygène sur les propriétés de conduction ionique de CeF_3 au sein du système $\text{CeF}_3\text{--BiOF}$. ThOF_2 qui, à notre connaissance, est le seul oxyfluorure connu de structure dérivée de la tysonite, présente un rapport anionique particulier fluor/oxygène égal à 2. Des corrélations étroites avec LaF_3 qui comporte un rapport $F_1/(F_2 + F_3)$ égal à 2 pouvaient être espérées sur le plan des propriétés structurales et électriques. Une éventuelle solution solide $\text{Ce}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_x\text{F}_{3-2x}$ devait comporter avec x croissant un excès de lacunes favorable à une amélioration des performances électriques dans la mesure où les oxygènes introduits ne bloqueraient pas les mécanismes de conduction.

Synthèse et analyse radiocristallographique

L'oxyfluorure de thorium ThOF_2

La phase ThOF_2 a été préparée par synthèse directe à partir des composés binaires ThO_2 et ThF_4 utilisés en proportions stoechiométriques. Le mélange initial introduit dans un tube de platine est soumis à un dégazage à 150°C puis scellé sous argon. La réaction est totale après 12 hr de chauffe à 1000°C .

Le diffractogramme du produit obtenu par trempe à partir de cette température révèle la présence de raies principales et de raies faibles supplémentaires (Tableau II). Les raies principales peuvent être indexées

TABLEAU II
 INDEXATION DU DIFFRACTOGRAMME X DE ThOF_2

$a_H = 7,045(5) \text{ \AA}$ $c_H = 7,290(5) \text{ \AA}$ $Z = 6$		$a'_H = a_H/\sqrt{3} = 4,067(2) \text{ \AA}$ $c'_H = c_H = 7,290(5) \text{ \AA}$ $Z = 2$		$a''_H = 4a'_H = 16,27(1) \text{ \AA}$ $c''_H = c_H = 7,290(5) \text{ \AA}$ $Z = 32$	
$h k l$	$d_{\text{calc.}}$	$h k l$	$d_{\text{calc.}}$	$h k l$	$d_{\text{calc.}}$
					$d_{\text{obs.}}$
					I/I_0
0 0 2	3,645	0 0 2	3,645	1 0 1	6,474
1 1 0	3,522	1 0 0	3,522	2 0 1	5,066
				0 0 2	3,645
				4 0 0	3,522
				1 1 2	3,326
				3 0 2	2,232
1 1 1	3,171	1 0 1	3,171	4 0 1	3,171
				4 1 1	2,833
				4 2 0	2,662
1 1 2	2,532	1 0 2	2,532	4 0 2	2,532
				4 2 1	2,500
				1 0 3	2,394
				4 1 2	2,350
3 0 0	2,033	1 1 0	2,033	4 4 0	2,033
1 1 3	2,000	1 0 3	2,000	4 0 3	2,000
				6 0 2	1,974
0 0 4	1,822	0 0 4	1,822	0 0 4	1,822
3 0 2	1,776	1 1 2	1,776	4 4 2	1,776
2 2 1	1,712	2 0 1	1,712	8 0 1	1,712
				3 1 4	1,652
1 1 4	1,618	1 0 4	1,618	4 0 4	1,618
2 2 2	1,586	2 0 2	1,586	8 0 2	1,586
2 2 3	1,426	2 0 3	1,426	8 0 3	1,426
1 1 5	1,347	1 0 5	1,347	4 0 5	1,347

dans le système hexagonal avec les paramètres $a_H = 7,045(5) \text{ \AA}$ et $c_H = 7,290(5) \text{ \AA}$, valeurs voisines de celles proposées par Zachariasen (34) pour ThOF_2 . Le nombre de motifs par maille est $Z = 6$. L'indexation des raies supplémentaires qui apparaissent quelles que soient la vitesse et la température de trempe, nécessite le choix d'une maille multiple avec les paramètres (Tableau II): $a''_H = 4a_H/\sqrt{3} = 16,27(1) \text{ \AA}$ et $c''_H = c_H = 7,290(5) \text{ \AA}$ le nombre de motifs par maille devient donc égal à 32. Le diffractogramme de ThOF_2 se distingue de celui de D'Eye (35) qui comporte d'autres raies supplémentaires.

Les solutions solides $\text{Ce}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_x\text{F}_{3-2x}$

Les composés $\text{Ce}_{0,95}\text{Bi}_{0,05}\text{O}_{0,05}\text{F}_{2,90}$ et $\text{Ce}_{0,90}\text{Bi}_{0,10}\text{O}_{0,10}\text{F}_{2,80}$ ont été préparés par synthèse directe à 900°C à partir du fluorure

CeF_3 et de l'oxyfluorure BiOF en tubes scellés d'or.

Les diffractogrammes des produits trempés à partir de cette température caractérisent une structure de type tysonite. Ils se différencient de celui de ThOF_2 par l'absence de raies faibles supplémentaires. En conséquence la totalité des raies a été indexée sur la base d'une maille hexagonale avec les paramètres $a'_H = a_H/\sqrt{3}$ et $c'_H = c_H$, a_H et c_H étant les paramètres de la maille initiale de type tysonite. A titre d'exemple, le tableau III donne l'indexation de $\text{Ce}_{0,95}\text{Bi}_{0,05}\text{O}_{0,05}\text{F}_{2,90}$ ($a'_H = 4,115(1) \text{ \AA}$, $c'_H = 7,292(1) \text{ \AA}$).

Determination de la stabilité de la phase ThOF_2 par simulation

L'étude de la stabilité de $\text{LaF}_3 (P\bar{3}c1)$ par simulation nous avait permis dans un travail récent (5) de confirmer la structure de LaF_3 préalablement déterminée par diffraction de neutrons (14). La connaissance de

 TABLEAU III
 INDEXATION DU DIFFRACTOGRAMME X DE
 $\text{Ce}_{0,95}\text{Bi}_{0,05}\text{O}_{0,05}\text{F}_{2,90}$

$a_H = 7,131(1)$ $c_H = 7,290(1)$ $Z = 6$		$a'_H = a_H/\sqrt{3} = 4,117(1)$ $c'_H = c_H = 7,290(1)$ $Z = 2$			
$h k l$	$d_{\text{calc.}}$	$h k l$	$d_{\text{calc.}}$	$d_{\text{obs.}}$	I/I_0
0 0 2	3,645	0 0 2	3,645	3,646	42
1 1 0	3,565	1 0 0	3,565	3,565	23
1 1 1	3,203	1 0 1	3,203	3,203	100
1 1 2	2,549	1 0 2	2,549	2,550	11
3 0 0	2,059	1 1 0	2,059	2,059	33
1 1 3	2,008	1 0 3	2,008	2,008	34
0 0 4	1,822	0 0 4	1,822	1,823	9
3 0 2	1,792	1 1 2	1,792	1,793	32
2 2 1	1,732	2 0 1	1,732	1,733	19
1 1 4	1,623	1 0 4	1,623	1,622	5
2 2 2	1,601	2 0 2	1,601	1,602	3
2 2 3	1,437	2 0 3	1,437	1,437	18
1 1 5	1,350	1 0 5	1,350	1,349	10

TABLEAU IV
PARAMÈTRES DE POTENTIEL A COURTE DISTANCE ET "PARAMÈTRES
DE COQUILLE" UTILISÉS POUR L'ÉTUDE PAR SIMULATION DE ThOF₂

Paires d'ions	A (eV)	ρ (Å)	C (eV Å ⁻⁶)	K (eV Å ⁻²)	$ V_e $	Réf.
Th ⁴⁺ -O ²⁻	1147,7	0,3949	0,0	193,1	7,28	38
O ²⁻ -O ²⁻	22764,3	0,149	43,83	257,89	-2,83	40
Th ⁴⁺ -F ⁻	8357,10	0,2689	0,0			41
F ⁻ -F ⁻	1127,7	0,2753	26,80	37,98	-1,339	39
O ²⁻ -F ⁻	1127,7	0,2753	26,80			41

données théoriques relatives à ThOF₂ et la grande analogie structurale entre ThOF₂ et LaF₃ nous a incité à entreprendre une étude analogue de l'oxyfluorure par simulation de manière à déterminer la répartition des oxygènes et des fluors sur les divers sites anioniques.

Techniques de simulation

Le programme utilisé pour simuler la structure de ThOF₂ s'appelle Metapocs (36). L'étude a été effectuée dans le modèle de l'ion rigide avec une charge du thorium égale à +4, de l'oxygène égale à -2 et du fluor égale à -1. Elle a également été réalisée à l'aide du modèle de la "coquille" (shell model) introduit par Dick et Overhauser (37). La simulation a été effectuée avec les paramètres de potentiel à courte distance et les paramètres de coquille qui avaient été utilisés auparavant avec succès pour reproduire les propriétés physiques de l'oxyde binaire ThO₂ (38) et des halogénures alcalins (39) (Tableau IV).

Etude de la stabilité de ThOF₂

Les coordonnées réduites des noyaux et des coquilles ont été calculées dans un repère orthonormé, puis introduites dans le programme Metapocs. La méthode fait appel à des cycles d'itérations qui requièrent des contraintes nulles par rapport aux coordonnées réduites et aux dimensions de la maille. Si la minimisation de l'énergie conduit à une configuration stable,

on aboutit à une structure relaxée avec de nouvelles positions atomiques. Celles-ci sont ensuite déterminées dans le repère initial constitué par les axes cristallographiques. Une divergence du calcul signifie que l'hypothèse envisagée ne peut être retenue.

Choix des positions atomiques de l'oxygène

Les paramètres structuraux déterminés pour LaF₃ (P3c1) (14) ont été utilisés comme base de l'étude structurale de ThOF₂.

Dans LaF₃ les cations se placent dans les sites (6f) et les fluors F₁, F₂, et F₃ occupent respectivement les positions (12g) (4d) et (2a). LaF₃ comporte un rapport F₁/(F₂ + F₃) égal à 2 et des distances $d(\text{La}-\text{F}_2) = 2,404 \text{ Å}$ et $d(\text{La}-\text{F}_3) = 2,419 \text{ Å}$ plus faibles que la distance la plus courte $d(\text{La}-\text{F}_1) = 2,445 \text{ Å}$. Compte tenu de la charge -2 de l'oxygène et du rapport formel fluor/oxygène égal à 2 dans ThOF₂, nous avons attribué dans une première hypothèse les sites (4d) et (2a) aux atomes d'oxygène O₁ et O₂. Il en résulte que les atomes de fluor ont été placés en (12g), les atomes de thorium étant dans les sites cationiques (6f).

Résultats des calculs

L'étude effectuée sur ThOF₂ a conduit à une configuration stable aussi bien dans le modèle de l'ion rigide que pour celui de la coquille. Les résultats sont consignés au Tableau V.

TABLEAU V
COORDONNÉES RÉDUITES DE ThOF₂

Atomes	x	y	z
Coordonnées initiales (Cheetham <i>et al.</i> , (1976) (14))			
Th (6f)	0,6609	0,0	0,25
F (12g)	0,3667	0,054	0,0824
O ₁ (4d)	0,3333	0,6666	0,1855
O ₂ (2a)	0,0	0,0	0,25
Coordonnées après relaxation			
Modèle de l'ion rigide			
Th (6f)	0,6666	0,0	0,25
F (12g)	0,3333	0,0	0,0798
O ₁ (4d)	0,3333	0,6666	0,25
O ₂ (2a)	0,0	0,0	0,25
Modèle de la "coquille"			
Th (6f)	0,6666	0,0	0,25
F (12g)	0,3333	0,0	0,0817
O ₁ (4d)	0,3333	0,6666	0,25
O ₂ (2a)	0,0	0,0	0,25

L'énergie de cohésion par maille élémentaire $U_{(\text{ThOF}_2)} = -90,95$ eV. La valeur de $U_{(\text{ThOF}_2)}$ est donc nettement inférieure à celle de LaF_3 ($U_{(\text{LaF}_3)} = -50,27$ eV) (5) mais légèrement supérieure à celle de ThO_2 ($U_{(\text{ThO}_2)} = -99,99$ eV) (38). Ce résultat met en évidence le fait que l'oxyfluorure ThOF_2 est plus stable que les fluorures LnF_3 de même structure.

Un certain nombre de remarques peuvent être suggérées (Tableau V): (a) Les relaxations affectent principalement les deux sous-réseaux anioniques. (b) Les atomes d'oxygène et de fluor relaxent tous vers des positions particulières. (c) Les atomes de thorium initialement aux positions (x, 0, 0,25) avec $x = 0,6609$ relaxent eux-mêmes vers les positions particulières (0,6666, 0, 0,25). (d) Les atomes d'oxygène O₁ et O₂ après relaxation ont la même cote que celle des atomes de thorium. (e) Les coordonnées réduites dans ThOF_2 ne sont plus compatibles avec la symétrie trigonale et le groupe d'espace $P\bar{3}c1$.

Nous avons par ailleurs envisagé d'autres distributions anioniques sur les divers

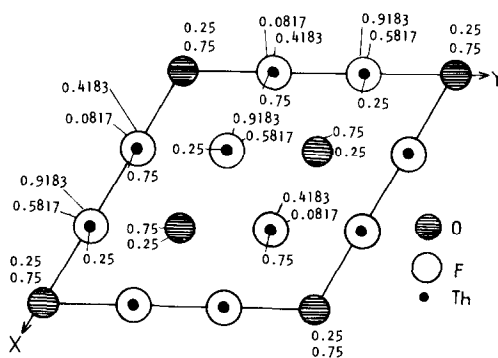
sites possibles. Une répartition statistique des oxygènes et des fluors sur les trois sites par exemple conduit toujours à une divergence du calcul. De même l'hypothèse particulière selon laquelle tous les oxygènes occupent les sites (12g) et les fluors les sites (12g) (4d) et (2a) n'a pu être retenue, la configuration est instable.

Discussion

Les coordonnées réduites des divers atomes de ThOF_2 après relaxation (Tableau V) sont compatibles avec la symétrie hexagonale et le groupe d'espace $P6_3/mcm$ ($Z = 6$) proposé initialement par Oftedal (8) pour le minéral tysonite. La figure 2 donne la projection de la structure de ThOF_2 sur le plan xOy.

Les projections des atomes de fluor et de thorium sont identiques; celles des oxygènes O₁ et O₂ se placent aux centres d'hexagones réguliers constitués par les projections des atomes de fluor ou de thorium. Tous les oxygènes peuvent être considérés comme équivalents. La structure de ThOF_2 qui est ordonnée peut être considérée comme une succession de feuillets alternés $[\text{ThO}]_n^{2n+}$ et $[\text{F}_2]_n^{2n-}$ perpendiculairement à l'axe c.

Contrairement à ThOF_2 les fluorures LnF_3 ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}$) ($P\bar{3}c1$) sont de symétrie trigonale et comportent une légère distorsion structurale.


 FIG. 2. Projection de la structure de ThOF_2 sur le plan xOy.

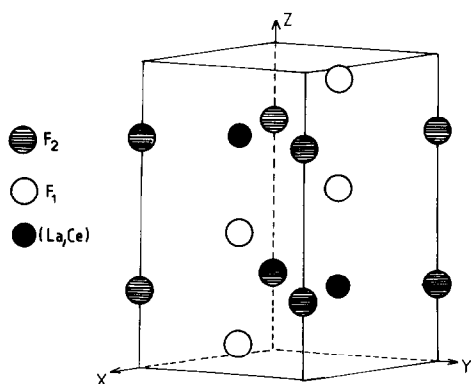


FIG. 3. Structure du minéral tysonite proposé par Schlyter (9).

Nous avons vu (Tableau II) que les paramètres $a_H = 7,045(5)$ Å et $c_H = 7,290(5)$ Å ne permettent pas d'indexer la totalité des raies du diffractogramme X de ThOF_2 . D'autre part l'étude de cet oxyfluorure par notre méthode de simulation a montré que les sites oxygénés sont tous équivalents. Par conséquent, prenant pour base la maille hexagonale plus simple proposée par Schlyter (9) (Fig. 3) pour le minéral ty-

sonite avec le groupe d'espace $P6_3/mmc$ ($a'_H = a_H/\sqrt{3}$, $c'_H = c_H$) ($Z = 2$), la totalité des raies a pu être indexée dans la maille hexagonale multiple de paramètres $a''_H = 4a'_H = 16,27(1)$ Å et $c''_H = c_H = 7,290(5)$ Å ($Z = 32$) (Tableau II).

Les relations géométriques entre la maille de ThOF_2 et celles proposées par Oftedal et Schlyter pour le minéral tysonite sont illustrées à la figure 4.

La stabilité de ThOF_2 a été réexaminée par simulation dans le nouveau groupe d'espace $P6_3/mmc$ ($Z = 2$). Les atomes de thorium se placent dans les sites ($2c$), les oxygènes et les fluors dans les sites ($2b$) et ($4f$) respectivement. Une minimisation de l'énergie a été obtenue après deux itérations.

Les coordonnées réduites après relaxation (Tableau VI) sont identiques à celles obtenues précédemment (Tableau V).

Les solutions solides $\text{Ce}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_x\text{F}_{3-2x}$ ($x = 0,05$ et $0,10$)

L'absence de raies supplémentaires nous

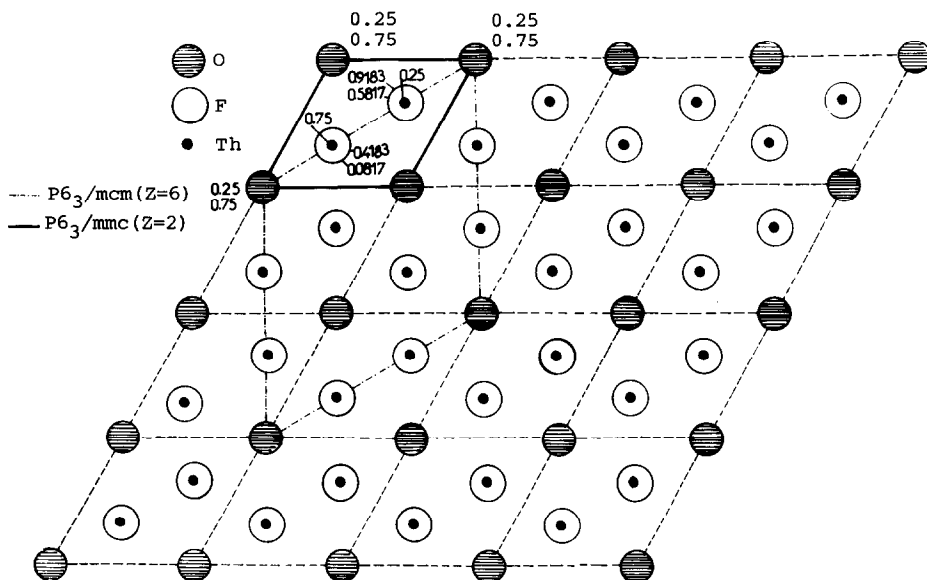


FIG. 4. Relation entre la maille élémentaire de ThOF_2 et celles proposées pour la tysonite naturelle.

TABLEAU VI
COORDONNÉES RÉDUITES ET DISTANCES
INTERATOMIQUES DE ThOF₂

Atomes	x	y	z
Coordonnées initiales, Schlyter (1953) (9)			
Th (2c)	0,3333	0,6666	0,25
O (2b)	0,0	0,0	0,25
F (4f)	0,3333	0,6666	0,57
Coordonnées après relaxation: modèle de la "coquille"			
Th (2c)	0,3333	0,6666	0,25
O (2b)	0,0	0,0	0,25
F (4f)	0,3333	0,6666	0,5817
Distances interatomiques			
Th-O 2,348 Å			
Th-F 2,418 et 2,649 Å			
O-F 2,649 Å			
F-F 2,454 Å et 2,633 Å			

a conduit à envisager pour les compositions $Ce_{1-x}Bi_xO_xF_{3-2x}$ la maille hexagonale simple de paramètres $a'_H = a_H/\sqrt{3}$, $c'_H = c_H$ ($Z = 2$) (Tableau III).

Nous avons montré que les oxygènes dans ThOF₂ occupaient des positions analogues à celles des fluors F₂ et F₃ dans LaF₃. Alors que les oxygènes dans ThOF₂ et les fluors F₃ dans LaF₃ sont inclus dans les plans cationiques, les fluors F₂ se placent au-dessus ou en dessous de ces plans.

L'attraction forte $Th^{4+}-O^{2-}$ entraîne un déplacement des oxygènes selon l'axe c aux centres des triangles équilatéraux constitués par les atomes de thorium. Il en résulte une relaxation des fluors dans les plans perpendiculaires à l'axe c à l'aplomb des positions cationiques.

Au sein d'une solution solide telle que $Ce_{1-x}Bi_xO_xF_{3-2x}$, il est raisonnable de supposer que le remplacement d'un atome de fluor de type F₂ par un atome d'oxygène entraîne la relaxation de celui-ci vers les cotes $z = \pm \frac{1}{4}$. Les trois fluors F₁ voisins sont à leur tour repoussés à l'aplomb des positions cationiques. Pour des raisons de symétrie ce phénomène ne peut se limiter à un

effet local et un phénomène de relaxation en chaîne pourrait être suggéré.

Propriétés de transport de ThOF₂ et de $Ce_{1-x}Bi_xO_xF_{3-2x}$

Les échantillons utilisés se présentent sous forme de pastilles dégazées à 150°C puis frittées à 900°C, leur compacité est voisine de 90%. Les électrodes d'or sont déposées par évaporation sous vide. Les mesures électriques sont effectuées en courant alternatif entre 10^{-2} et 10^4 Hz par la méthode des impédances complexes (42). Elles sont réalisées pour plusieurs cycles de températures entre 20 et 400°C pour ThOF₂ et entre 20 et 300°C pour les compositions $x = 0, 0,05, 0,10$ de la solution solide $Ce_{1-x}Bi_xO_xF_{3-2x}$.

Nous avons porté à la figure 5 la variation du logarithme de la conductivité de ces matériaux en fonction de l'inverse de la température absolue.

Dans le domaine de température considéré la conductivité de ThOF₂ est de type Arrhénius: $\sigma = \sigma_0 \exp(-\Delta E/kT)$ et aucun changement de pente n'a été mis en évidence. En revanche CeF₃, $Ce_{0,95}Bi_{0,05}O_{0,05}F_{2,90}$ et $Ce_{0,90}Bi_{0,10}O_{0,10}F_{2,80}$ présen-

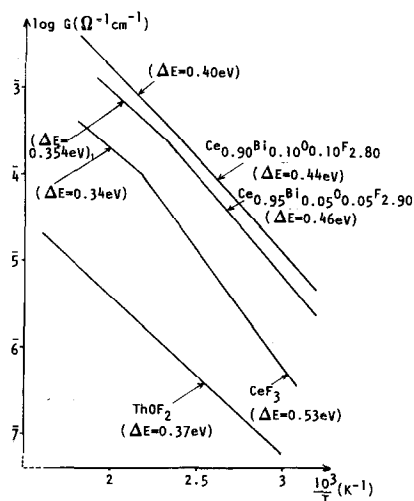


FIG. 5. Variation du logarithme de la conductivité en fonction de l'inverse de la température absolue.

TABLEAU VII
 ENERGIES D'ACTIVATION DE ThOF_2 ET DE $\text{Ce}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_x\text{F}_{3-2x}$ ($x = 0; 0,05; 0,10$)

	Domaine de basse température, ΔE_1 (eV)	Domaine de haute température, ΔE_2 (eV)	$\Delta E_1 - \Delta E_2$ (eV)	Température du changement de pente observé (°C)
ThOF_2	0,37			
CeF_3	0,53	0,34	0,19	~188
$\text{Ce}_{0,95}\text{Bi}_{0,05}\text{O}_{0,05}\text{F}_{2,90}$	0,46	0,354	0,106	~156
$\text{Ce}_{0,90}\text{Bi}_{0,10}\text{O}_{0,10}\text{F}_{2,80}$	0,44	0,40	0,04	~143

tent deux pentes successives à température croissante, comportement analogue à celui observé pour les solutions solides $\text{Ln}_{1-y}\text{B}_y\text{F}_{3-y}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}$; $\text{B} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) (2, 3) et $\text{Bi}_{1-y}\text{B}'_y\text{F}_{3-2y}$ ($\text{B}' = \text{Ba}, \text{Pb}$) (5).

Comme le montre le Tableau VII, les énergies d'activation relatives au domaine de haute température sont inférieures à celles correspondant au domaine de basse température. Lorsque x augmente au sein de la solution solide $\text{Ce}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_x\text{F}_{3-2x}$, la différence entre les énergies d'activation de haute et de basse température est de plus en plus faible et la température de changement de pente est de plus en plus difficile à détecter.

La comparaison des propriétés électriques de CeF_3 , $\text{Ce}_{0,95}\text{Bi}_{0,05}\text{O}_{0,05}\text{F}_{2,90}$ et $\text{Ce}_{0,90}\text{Bi}_{0,10}\text{O}_{0,10}\text{F}_{2,80}$ fait apparaître une amélioration des performances électriques lorsque x augmente, liée vraisemblablement à l'augmentation du nombre de lacunes.

La conductivité de ThOF_2 à température donnée est nettement plus faible que celle de $\text{Ce}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_x\text{F}_{3-2x}$. La valeur de ΔE calculée pour ThOF_2 s'intercale entre les valeurs de basse et de haute température déterminées pour $\text{Ce}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_x\text{F}_{3-2x}$.

Discussion

Une étude récente des mécanismes de conduction a permis de mettre en évidence pour LaF_3 (5, 12) l'existence de divers

types de sauts indépendants les uns des autres ne faisant pas intervenir d'échange entre les divers sous-réseaux fluorés. Les ions fluor F_3 sont animés de mouvements monodimensionnels parallèlement à l'axe c , le goulot d'étranglement étant de section suffisante ($r \approx 1,03 \text{ \AA}$). Les ions fluor F_1 peuvent se déplacer à travers les plans cationiques ($r \approx 1,03 \text{ \AA}$), mais également entre les plans cationiques ($r \approx 1,11 \text{ \AA}$), assurant ainsi une mobilité tridimensionnelle suivant un mouvement en dents de scie (5). Une diffusion des ions fluor F_2 est difficilement envisageable ($r \approx 0,72 \text{ \AA}$).

Dans le domaine de températures considéré nous avons supposé que la mobilité des atomes d'oxygène était négligeable dans les oxyfluorures étudiés devant celle des ions F^- . Il en résulte pour ThOF_2 une mobilité tridimensionnelle des fluors analogues à celle des ions F_1 dans LaF_3 .

Le mouvement des ions fluor entre les plans cationiques, plus aisé dans ThOF_2 que dans LaF_3 pourrait expliquer la valeur plus faible de ΔE obtenue pour ThOF_2 ($\Delta E \approx 0,37 \text{ eV}$) que pour LaF_3 ($\Delta E \approx 0,46 \text{ eV}$) (2) et CeF_3 ($\Delta E \approx 0,53 \text{ eV}$), dans le domaine de basses températures.

Par ailleurs, aucun changement de pente n'a été observé pour ThOF_2 dans le domaine de température considéré. Ce résultat confirme l'absence d'éventuels échanges entre les deux sous-réseaux anioniques, du moins à $t < 400^\circ\text{C}$.

L'étude de solutions solides déficitaires

en anions de type LaF_3 a mis en évidence la possibilité d'échanges entre les sous-réseaux F_1 et F_2 d'une part, F_1 et F_3 d'autre part, elle a permis de proposer la formation préférentielle de lacunes dans les sites F_2 (5). Nous avons d'autre part suggéré dans les solutions solides $\text{Ce}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_x\text{F}_{3-2x}$ la présence d'atomes d'oxygène dans les sites F_2 et F_3 par analogie avec ThOF_2 . Les propriétés électriques des phases $\text{Ce}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_x\text{F}_{3-2x}$ sont liées à l'augmentation du nombre de lacunes avec x croissant favorable à de meilleures performances et aussi à l'introduction dans la maille d'atomes d'oxygène qui n'étant pas mobiles bloquent partiellement les mécanismes de conduction.

Dans le domaine de basses températures qui ne fait pas intervenir d'échange entre sous-réseaux anioniques ($t < 150^\circ\text{C}$), la présence de lacunes semble jouer un rôle prépondérant. Il en résulte avec x croissant une énergie d'activation plus faible et une meilleure conductivité à température donnée.

References

1. L. E. NAGEL ET M. O'KEEFE, "Fast Ion Transport in Solids," p. 165 (W. Van Gool, Ed.), p. 165, North-Holland, Amsterdam, 1973.
2. A. ROOS, A. F. AALDERS, J. SCHOONMAN, A. F. M. ARTS, ET M. W. DEWIJN, *Solid State Ionics* **9-10**, 571 (1983).
3. J. TAKAHASHI, H. IWAHARA, ET J. I. SHIKAWA, *J. Electrochem. Soc.* **124**, 280 (1977).
4. H. GEIGER, G. SCHÖN, ET H. STORK, *Solid State Ionics* **15**, 155 (1985).
5. A. RHANDOUR, J. M. REAU, S. F. MATAR, S. B. TIAN, ET P. HAGENMULLER, *Mat. Res. Bull.* **20**, 1309 (1985).
6. M. W. SHAFER, G. V. CHANDRASHEKHAR, ET R. A. FIGAT, *Solid State Ionics* **5**, 633 (1981).
7. J. M. REAU, S. B. TIAN, A. RHANDOUR, J. F. MATAR, ET P. HAGENMULLER, *Solid State Ionics* **15**, 217 (1985).
8. I. OFTEDAL, *Z. Phys. Chem. B* **5**, 272 (1929); **13**, 190 (1931).
9. K. SCHLYTER, *Ack. Kem.* **5**, 73 (1953).
10. M. MANSMANN, *Z. Anorg. Allgem. Chem.* **331**, 98 (1964); *Kristallografiya* **122**, 375 (1965).
11. A. ZALKIN, D. H. TEMPLETON, ET T. E. HOPKINS, *Inorg. Chem.* **5**, 1466 (1966).
12. I. BRACH ET H. SCHULZ, *Solid State Ionics* **15** (1985).
13. C. DE RANGO, G. TSOUCARIS, ET C. ZELWER, *C.R. Acad. Sci. Paris, sér. C* **263**, 64 (1966).
14. A. K. CHEETHAM, B. E. F. FENDER, H. FUESS, ET A. F. WRIGHT, *Acta Crystallogr. Sect. B* **32**, 94 (1976).
15. M. L. AFANASIEV, S. P. HABUBA, ET A. G. LUNDIN, *Acta Crystallogr. Sect. B* **28**, 2903 (1972).
16. L. O. ANDERSSON ET W. G. PROCTOR, *Z. Kristallogr.* **127**, 366 (1968).
17. A. G. LUNDIN ET S. P. GABUBA, *Izv. Sib. otd. Nauk SSSR, sér. Kim. Nauk* **1**, 90 (1968).
18. K. LEE, *Solid State Commun.* **7**, 367 (1969).
19. R. P. BAUMAN ET S. P. S. PORTO, *Phys. Rev.* **161**, n°3, 842 (1967).
20. F. CERDEIRA, V. LEMOS, ET R. S. WATTYAR, *Phys. Rev. B* **19**, n°10, 5413 (1979).
21. H. E. RAST, H. H. CASPERS, S. A. MILLER, ET R. A. BUCHANAN, *Phys. Rev.* **171**, 1051 (1968).
22. R. P. LOWNDES, J. F. PARRISH, ET C. H. PERRY, *Phys. Rev.* **182**, 513 (1969).
23. D. A. JONES, J. M. BAKER, ET D. F. D. POPE, *Proc. Phys. Soc. (London)* **74**, 249 (1959).
24. J. M. BAKER ET R. S. RUBINS, *Proc. Phys. Soc. (London)* **78**, 1353 (1961).
25. J. H. VANNLECK ET M. H. HEBB, *Phys. Rev.* **46**, 17 (1934).
26. C. KRISCHER, *Appl. Phys. Lett.* **13**, 310 (1968).
27. O. GREIS ET D. J. M. BEVAN, *J. Solid State Chem.* **24**, 113 (1978).
28. P. R. W. HUDSON, *J. Phys. C* **9**, L39 (1976).
29. C. R. A. CATLOW ET W. C. MACKRODT, Eds., "Computer Simulation of Solids," Chap. 3, Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York, 1982.
30. B. MAXIMOV ET H. SCHULZ, *Acta Crystallogr. Sect. B* **41**, 88 (1985).
31. A. ZALKIN ET D. H. TEMPLETON, *Acta Crystallogr. Sect. B* **41**, 91 (1985).
32. J. M. REAU, S. F. MATAR, G. VILLENEUVE, ET J. L. SOUBEYROUX, *Solid State Ionics* **9-10**, 563 (1985).
33. J. L. SOUBEYROUX, S. F. MATAR, J. M. REAU, ET P. HAGENMULLER, *Solid State Ionics* **14**, 337 (1984).
34. W. H. ZACHARIASEN, *Acta Crystallogr.* **2**, 398 (1949).
35. R. W. M. D'EYE, *J. Chem. Soc. (London)*, 196 (1958).
36. C. R. A. CATLOW ET W. C. MACKRODT, Eds., in "Computer Simulation of Solids," Chap. 1, Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York, 1982.

37. B. DICK ET A. W. OVERHAUSER, *Phys. Rev.* **112** (1), 90 (1958).
38. G. V. LEWIS ET C. R. A. CATLOW, *J. Phys. C* **18**, 1149 (1985).
39. C. R. A. CATLOW, K. M. DILLER, ET M. J. NORGETT, *J. Phys. C* **10**, 1395 (1977).
40. V. BUTLER, C. R. A. CATLOW, R. E. F. FENDER, ET J. H. HARDING, *Solid State Ionics* **8**, 109 (1983).
41. C. R. A. CATLOW, communication privée.
42. J. F. BAUERLE, *J. Phys. Chem.* **30**, 2657 (1969).