

THÈSE

présentée à

L'UNIVERSITÉ SCIENTIFIQUE ET MÉDICALE ET L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE GRENOBLE

pour obtenir le grade

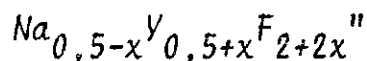
DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

par

Liliane PONTONNIER

SUJET

*"Relations entre la structure et les propriétés de conductivité ionique
des solutions solides à structure Fluorine excédentaire en anions*



Soutenue le 8 juillet 1985 devant la commission d'Examen

Président : E.F. BERTAUT, Membre de l'Institut

Examineurs : B.E.F. FENDER

P. HAGENMULLER

J. LAJZEROWICZ

M. MAURIN

S. ALÉONARD

Invité : F. de BERGEVIN

Le présent travail a été effectué au Laboratoire de Cristallographie du Centre National de la Recherche Scientifique de Grenoble que dirigeait Monsieur E.F. Bertaut, Membre de l'Institut. Je lui exprime ma profonde gratitude pour m'avoir accueillie dans son laboratoire et me faire l'honneur de présider ce jury aujourd'hui.

Je tiens à exprimer mes plus vifs remerciements à Monsieur M. Marezio, Directeur du Laboratoire pour l'intérêt qu'il porte à ce travail et les encouragements qu'il m'a prodigués.

Je suis particulièrement sensible à l'honneur que me font :

Mr B.E.F. Fender,
Mr le Professeur P. Hagenmuller,
Mme le Professeur J. Lajzerowicz,
Mr le Professeur M. Maurin

qui ont accepté de juger ce travail en participant à ce jury.

Madame S. Aléonard, Maître de Recherche au C.N.R.S. a assuré la responsabilité de ce travail, je lui dois mon initiation à la recherche. Je la remercie pour la confiance qu'elle m'a témoignée, l'intérêt et le soutien qu'elle a porté à ce travail ainsi que sa grande disponibilité.

Je tiens à remercier Monsieur F. de Bergevin, Maître de Recherche au C.N.R.S. pour le développement qu'a pu être donné à une partie de cette étude ainsi que pour ses suggestions qui m'ont été très utiles dans l'analyse de ce travail.

Je remercie tout particulièrement :

Y. Chabre, Laboratoire de Spectrométrie Physique
Domaine Universitaire, Saint Martin d'Hères
A. Filhol, Institut Laue Langevin, Grenoble
A. Hammou, Laboratoire d'Energétique et d'Electrochimie
des Solides, ENSEEG, Domaine Universitaire,
Saint Martin d'Hères

qui m'ont facilité l'approche de différentes techniques non seulement en me faisant bénéficier de leur expérience, mais aussi au cours de fructueuses discussions que j'ai pu avoir avec eux.

Il m'a été particulièrement agréable de travailler au laboratoire de Cristallographie, au sein duquel, des collaborations privilégiées se sont établies suivant les études réalisées.

J'associerai tout d'abord à ce travail Madame M.T. Roux qui a élaboré les nombreux échantillons nécessaires aux différentes études. Sa constante collaboration, développée dans une ambiance amicale, m'a été un soutien précieux et efficace. Qu'elle trouve ici l'expression de mes sincères remerciements que j'adresse également aux membres de l'équipe "composés fluorés".

Une partie de cette étude a été effectuée en liaison directe avec G. Patrat. Je lui adresse mes remerciements sincères et amicaux pour sa disponibilité, son aide efficace et les très nombreuses discussions que nous avons pu avoir aussi bien en recherche..... qu'à mes débuts d'enseignante.

Je remercierai plus particulièrement pour l'aide technique qu'ils m'ont apporté : Messieurs R. Argoud et J.J. Capponi d'une part, et M. Perroux d'autre part.

Je ne peux citer ici tous ceux qui directement par leurs discussions ou indirectement : moyens de calcul, maintenance du matériel.... ou qui m'ont tout simplement soutenu par leur amitié. Que tous trouvent ici l'expression de mes chaleureux remerciements.

Que Madame P. Poirier, qui avec gentillesse et diligence a dactylographié ce mémoire et Madame J. Trévisson du service de reprographie soient ici remerciées de leur efficace contribution.

SOMMAIRE

CHAPITRE I

- PREPARATION DES PHASES $\text{Na}_{0,5-x}\text{Y}_{0,5+x}\text{F}_{2+2x}$ ($0 < 2x \leq 0,28$)

Introduction

I - Elaboration des solutions solides $\text{Na}_{0,5-x}\text{Y}_{0,5+x}\text{F}_{2+2x}$

- 1 - Préparation du fluorure d'yttrium
- 2 - Préparation des solutions solides $\text{Na}_{0,5-x}\text{Y}_{0,5+x}\text{F}_{2+2x}$
- 3 - Caractérisation des échantillons

II - Recuits et tests des échantillons obtenus

- 1 - Recuits
- 2 - Substitution du fluor par de l'oxygène dans les solutions solides $\text{Na}_{0,5-x}\text{Y}_{0,5+x}\text{F}_{2+2x}$
- 3 - Dosage par activation γ de la quantité d'oxygène résiduel, incluse dans les phases monocristallines $\text{Na}_{0,5-x}\text{Y}_{0,5+x}\text{F}_{2+2x}$
- 4 - Conclusions

CHAPITRE II

- ETUDE DES PROPRIETES DE CONDUCTION ELECTRIQUE DES PHASES $\text{Na}_{0,5-x}\text{Y}_{0,5+x}\text{F}_{2+2x}$ A STRUCTURE FLUORINE EXCEDENTAIRE EN ANIONS

Introduction

- RAPPEL SUR LES PROPRIETES DE CONDUCTIVITE ELECTRIQUE DES SOLIDES IONIQUES CLASSIQUES

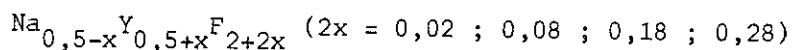
I - Mesure de la conductivité électrique totale d'un échantillon par la méthode des impédances complexes

- 1 - Principe de la méthode
- 2 - Expression analytique
- 3 - Description en terme de circuits électriques
- 4 - Détermination de la conductivité de l'électrolyte

II - Dispositif expérimental

- 1 - Cellule de mesure
- 2 - Circuit de mesure
- 3 - Préparation des échantillons

III - Mesure de la conductivité électrique des solutions solides



1 - Détermination du mode opératoire

2 - Résultats expérimentaux

IV - Comparaison des résultats aux propriétés électriques d'autres solutions solides à structure Fluorine excédentaire en anions

1 - $T < 350^\circ\text{C}$ (structure Fluorine)

2 - $T > 690^\circ\text{C}$ (structure FLuorine)

V - Discussion

CHAPITRE III

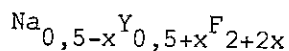
- ARRANGEMENT MOYEN DES ATOMES DE FLUOR DANS LES PHASES $\text{Na}_{0,5-x}\text{Y}_{0,5+x}\text{F}_{2+2x}$ A TEMPERATURE AMBIANTE ET A 760°C

I - Mesure des intensités diffractées par un échantillon monocristallin

1.- Diffraction des neutrons à température ambiante

2 - Diffraction des RX

II - Résolution de la structure moyenne, à température ambiante des phases



1 - A partir des données neutroniques ($2x = 0,08 ; 0,18$ et $0,28$)

2 - A partir des données de RX ($2x = 0,02$ et $0,04$)

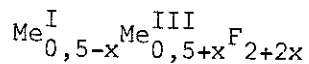
3 - Résolution de la structure moyenne

III - Comparaison de l'arrangement moyen des atomes de fluor dans les phases

$\text{Na}_{0,5-x}\text{Y}_{0,5+x}\text{F}_{2+2x}$ à celui déterminé pour d'autres conducteurs par ion fluor, de même type structural

1 - Structures de type Fluorine, dopées

2 - Structures Fluorine stabilisées par dopage de type



3 - Evolution de la répartition des atomes de fluor dans les différents sous-réseaux en fonction de l'excès d'anions

4 - Discussion

IV - Etude à 760°C de la répartition moyenne des atomes de fluor dans une

phase de concentration intermédiaire $\text{Na}_{0,41}\text{Y}_{0,59}\text{F}_{2,18}$

1 - Conditions expérimentales

2 - Mesure des intensités diffractées

3 - Arrangement moyen des atomes de fluor à 760°C

4 - Interprétation des résultats obtenus à 760°C

4-1- Structures Fluorine dopées

4-2- Structures Fluorine non dopées

4-3- Discussion sur la nature du sous-réseau $\text{F}'_{\langle 111 \rangle}$

4-4- Occupation du centre du cube anionique dit vide ?

V - Discussion

ANNEXE

- MESURE DES VITESSES DE PROPAGATION DES ONDES ELASTIQUES PAR LA METHODE DES ULTRASONS. APPLICATION A LA DETERMINATION DES COEFFICIENTS D'ELASTICITE DE

L'ECHANTILLON $\text{Na}_{0,41}\text{Y}_{0,59}\text{F}_{2,18}$

I - Description de la méthode

II - Préparation des échantillons

III - Résultats expérimentaux

IV - Remarques

CHAPITRE IV

- ETUDE D'UNE PHASE PARTIELLEMENT ORDONNEE DE COMPOSITION VOISINE DE CELLE

DE LA LIMITE DES SOLUTIONS SOLIDES $\text{Na}_{0,5-x}\text{Y}_{0,5+x}\text{F}_{2+2x}$

Introduction

I - Préparation des phases ordonnées

1 - Détermination du domaine de solutions solides ordonnées

2 - Préparation des monocristaux

II - Détermination de la structure de la phase ordonnée de symétrie cubique simple et de maille $a = 5,508 \text{ \AA}$

1 - Caractérisation

2 - Mesure des intensités diffractées

3 - Résolution de la structure

4 - Description de la structure

III - Modèle d'enchaînement anionique compatible avec la structure moyenne

1 - Caractérisations structurales de quelques phases ordonnées de type $\text{K}_{0,5-x}\text{Ln}_{0,5+x}\text{F}_{2+2x}$

2 - Proposition pour la phase $\text{Na}_{1,5}\text{Y}_{2,5}\text{F}_9$ d'un enchaînement anionique idéal incluant l'excédent anionique sous forme de cuboctaèdre

3 - Proposition d'un modèle réaliste

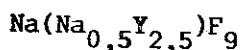
IV - Discussion et comparaison aux phases ordonnées de type $\text{Me}_{0,5-x}^{\text{I}}\text{Me}_{0,5+x}^{\text{III}}\text{F}_{2+2x}$
($\text{Me}^{\text{I}} = \text{K, Rb}$) ($\text{Me}^{\text{III}} = \text{Bi, Y}$)

CHAPITRE V

- DIFFUSION DES ELECTRONS, DES RAYONS X ET DES NEUTRONS : APPORT A L'ETUDE STRUCTURALE DE LA PHASE PARTIELLEMENT ORDONNEE $\text{Na}_{1,5}\text{Y}_{2,5}\text{F}_9$ ET DU TERME DESORDONNE $\text{Na}_{0,41}\text{Y}_{0,59}\text{F}_{2,18}$

PREMIERE PARTIE

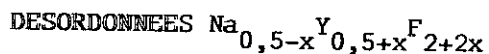
- ARRANGEMENT DES CATIONS SUBSTITUES DANS LA PHASE PARTIELLEMENT ORDONNEE



- I - Mise en évidence de l'intensité diffusée dans l'espace réciproque. Etudes par diffraction électronique
- 1 - Apports de la diffraction d'électrons dans l'étude des phases désordonnées
 - 2 - Préparation des échantillons, obtention des clichés de diffraction de la phase $\text{Na}(\text{Na}_{0,5}\text{Y}_{2,5})\text{F}_9$
 - 3 - Comparaison avec les clichés de diffraction électronique de la phase ordonnée KY_3F_{10}
- III - Application de la théorie des amas invariants à la phase partiellement ordonnée $\text{Na}(\text{Na}_{0,5}\text{Y}_{2,5})\text{F}_9$
- 1 - Description de la méthode
 - 2 - Application à la phase partiellement ordonnée $\text{Na}(\text{Na}_{0,5}\text{Y}_{2,5})\text{F}_9$
 - 2-1- Amas ayant son origine au centre d'un octaèdre de premiers voisins
 - 2-2- Amas centré sur un site atomique
 - 3 - Discussion
 - 4 - Conclusion

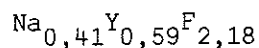
DEUXIEME PARTIE

- MISE EN EVIDENCE D'UNE STRUCTURE EN MICRODOMAINES DANS LES SOLUTIONS SOLIDES



- I - Etude par diffraction électronique des solutions solides désordonnées $\text{Na}_{0,5-x}\text{Y}_{0,5+x}\text{F}_{2+2x}$, localisation de l'intensité diffusée
- II - Mesure de la dimension des plaquettes de diffusion sur un échantillon de composition $\text{Na}_{0,41}\text{Y}_{0,59}\text{F}_{2,18}$
- 1 - Techniques expérimentales
 - 1-1- Mesures aux RX, à température ambiante
 - 1-2- Mesures aux neutrons, à température ambiante et à 760°C
 - 2 - Profils de quelques spots diffus

III - Modèle de structure en microdomaines, pour la phase désordonnée



- 1 - Taille moyenne des microdomaines
- 2 - Composition des microdomaines
- 3 - Articulations entre microdomaines

TROISIEME PARTIE

- NATURE DE L'INTENSITE DIFFUSEE

- 1 - Dispositif expérimental permettant de séparer la contribution élastique de l'intensité totale diffusée
- 2 - Mesure de l'intensité diffusée totale et de l'intensité diffusée d'origine élastique, à température ambiante et à 760°C
- 3 - Evaluation de la contribution inélastique à l'intensité diffusée

CHAPITRE VI

- CONFRONTATION ET DISCUSSION DES DIVERS RESULTATS

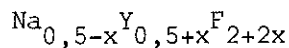
I - Association cuboctaédrique des atomes de fluor interstitiels dans les phases désordonnées de type $\text{Me}_I^{I}_{0,5-x}\text{Me}_{0,5+x}^{III}\text{F}_{2+2x}$

- 1 - Vérification du modèle pour les phases désordonnées $\text{Na}_{0,5-x}\text{Y}_{0,5+x}\text{F}_{2+2x}$
- 2 - Vérification du modèle pour les phases désordonnées $\text{K}_{0,5-x}\text{Bi}_{0,5+x}\text{F}_{2+2x}$
- 3 - Discussion
- 4 - Rappels sur les types d'arrangements anioniques proposés dans les structures Fluorine excédentaires en anions de type $\text{Me}_{1-x}^{II}\text{Ln}_x^{3+}\text{F}_{2+x}$

II - Etude par résonance magnétique nucléaire du terme $\text{Na}_{0,41}\text{Y}_{0,59}\text{F}_{2,18}$

- 1 - $T < 300^\circ\text{C}$
- 2 - $T > 690^\circ\text{C}$

III - Discussion des propriétés de conductivité des solutions solides



- 1 - $T < 350^\circ\text{C}$
- 2 - $T > 690^\circ\text{C}$

CONCLUSION

INTRODUCTION

Le transport de charges électriques par mouvements d'ions dans les solides est actuellement le sujet de nombreuses investigations liées à l'intérêt pratique qui peut être tiré de l'emploi des conducteurs ioniques comme électrolytes solides dans les batteries tout solide.

Parallèlement à la recherche de matériaux nouveaux ayant des propriétés de conductivité élevée au voisinage de la température ambiante, les études fondamentales portant sur les composés superioniques ont établi que certains types structuraux étaient favorables à la diffusion des ions comme :

- les structures en couches (alumine β Li_3N , LaF_3),
- les structures comportant des canaux tridimensionnels (le nasicon, RbAg_4I_5),
- les structures de symétrie cubique (αAgI , Ag_2S).

Les composés à structure Fluorine CaF_2 , βPbF_2 présentent également une conductivité de type superionique dans un domaine de température situé en-dessous de leur point de fusion. Du fait de sa relative simplicité, la structure Fluorine a suscité un intérêt tout particulier pour l'étude fondamentale des mécanismes de diffusion des ions, intérêt d'autant plus grand qu'il a été montré que le domaine de superconductivité se trouvait considérablement élargi par le dopage en particulier dans les solutions solides à structure Fluorine excédentaire en anions de type $\text{Me}_{1-x}^{\text{II}}\text{Me}_x^{\text{III}}\text{F}_{2+x}$ ($\text{Me}^{\text{I}} = \text{Ca}, \text{Pb}, \text{Ba}, \text{Sr}...$, $\text{Me}^{\text{III}} = \text{Bi}, \text{Ln}, \text{Y}$).

Les nombreux travaux visant à préciser les mécanismes de conductivité par ion fluor de ces phases reposent sur les déterminations de structures moyennes et sur les types d'arrangements anioniques locaux proposés pour $\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{F}_{2+x}$ par Cheetham et Fender qui ont généralement été pris comme modèles de complexes associant les espèces susceptibles de participer à la conductivité des phases $\text{Me}_{1-x}^{\text{II}}\text{Me}_x^{\text{III}}\text{F}_{2+x}$.

Parmi les conducteurs anioniques à structure Fluorine excédentaire en anions, les solutions solides $\text{Me}_{0,5-x}^{\text{I}} \text{Me}_{0,5+x}^{\text{III}} \text{F}_{2+2x}$, stabilisation par dopage de la structure Fluorine, étaient susceptibles de présenter des modèles d'arrangements atomiques locaux différents de ceux proposés par Cheetham et Fender, entraînant des propriétés de conductivité différentes de celles des phases $\text{Me}_{1-x}^{\text{II}} \text{Me}_x^{\text{III}} \text{F}_{2+x}$.

Parallèlement aux travaux de Matar et Réau sur les solutions solides $\text{Me}_{0,5-x}^{\text{I}} \text{Bi}_{0,5+x} \text{F}_{2+2x}$ ($\text{Me}^{\text{I}} = \text{K}, \text{Rb}$), l'étude des solutions solides $\text{Na}_{0,5-x}^{\text{Y}} \text{Y}_{0,5+x} \text{F}_{2+2x}$ a été entreprise et développée de la manière suivante :

- Après avoir étudié les propriétés de conductivité par la méthode des impédances complexes, l'arrangement moyen des atomes de fluor à température ambiante et à 760°C sera déterminé par diffraction des RX et des neutrons.

L'affinement de structure d'un terme limite des solutions solides, partiellement ordonné par recuit, permettra de proposer un modèle d'arrangement anionique local.

Ces travaux seront ensuite complétés par l'étude de l'intensité diffusée :

- aux électrons par le terme partiellement ordonné,
- aux électrons, aux RX et aux neutrons (température ambiante et 760°C) par une phase désordonnée de composition $\text{Na}_{0,41}^{\text{Y}} \text{Y}_{0,59} \text{F}_{2,18}$.

Compte tenu des différents résultats obtenus et du modèle d'arrangement anionique local proposé, les propriétés de conductivité des solutions solides $\text{Na}_{0,5-x}^{\text{Y}} \text{Y}_{0,5+x} \text{F}_{2+2x}$ seront discutées.

CHAPITRE I

PREPARATION DES PHASES $\text{Na}_{0,5-x}\text{Y}_{0,5+x}\text{F}_{2+2x}$ ($0 < 2x < 0,28$)

Introduction

Parmi les systèmes susceptibles de présenter des solutions solides excédentaires en anions, les systèmes $\text{Me}^{\text{I}}\text{F} - \text{LnF}_3$ et notamment les systèmes $\text{NaF} - \text{LnF}_3$, qui avaient déjà fait l'objet de nombreuses investigations pouvaient paraître intéressants.

Dès 1950, Hund (1) étudiait un composé βNaYF_4 à structure Fluorine comportant un désordre statistique des atomes de sodium et d'yttrium, et donnant des solutions solides à structure Fluorine $\text{NaYF}_4 - \text{YF}_3$, dont l'excès de fluor par rapport à CaF_2 semblait placé au centre des cubes anioniques vides.

En 1964, Roy et Roy (2) s'intéressant aux types de défauts créés par la substitution de cations trivalents ou monovalents dans la structure Fluorine CaF_2 montraient, à partir de mesures de densités et d'indices de réfraction, que dans les solutions solides $\text{CaF}_2 - \text{YF}_3$ et $\text{NaYF}_4 - \text{YF}_3$ la compensation de charge consécutive à la substitution de cations trivalents, se faisait par l'introduction de fluors supplémentaires par rapport à la stoechiométrie, conduisant à des formules $\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{F}_{2+x}$ et $\text{Na}_{0,5-x}\text{Y}_{0,5+x}\text{F}_{2+2x}$ plutôt que par la création de lacunes de cations.

Parmi les systèmes $\text{Me}^{\text{I}}\text{F} - \text{LnF}_3$ qui ont fait l'objet d'une étude approfondie ($\text{Me}^{\text{I}} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$), seuls les systèmes $\text{NaF} - \text{LnF}_3$ présentent de larges domaines de solutions solides. En effet, les diagrammes de phases $\text{LiF} - \text{LnF}_3$, établis par Thoma (3) comportent un seul composé à structure scheelite de formule LiLnF_4 ($\text{Ln} = \text{Tb} \rightarrow \text{Lu}$). Par contre, les systèmes $\text{KF} - \text{LnF}_3$ étudiés notamment par Aléonard (4,5), riches en composés définis lorsque la terre rare est de faible rayon ionique (K_3LnF_6 , K_2LnF_5 , KLnF_4 , KLn_2F_7 , $\text{KLn}_3\text{F}_{10}$), semblent ne comporter que quelques domaines limités de solutions solides, évoluant autour de la composition KLn_2F_7 (6), ceci pour des terres rares allant du cérium au terbium. L'étude des seize diagrammes de phases des systèmes $\text{NaF} - \text{LnF}_3$ ($\text{Y}, \text{Ln} = \text{La} \rightarrow \text{Lu}$) établis par Thoma (7) montre que quatorze d'entre

eux (Y, Pr → Lu) présentent des solutions solides à structure Fluorine, dont le domaine de stabilité en température et en composition dépend du rayon ionique de la terre rare.

Le système NaF - YF_3 a été étudié plus particulièrement et de façon fort complète par Thoma (8). Son diagramme de phase (figure 1) montre l'existence d'une solution solide à structure moyenne Fluorine

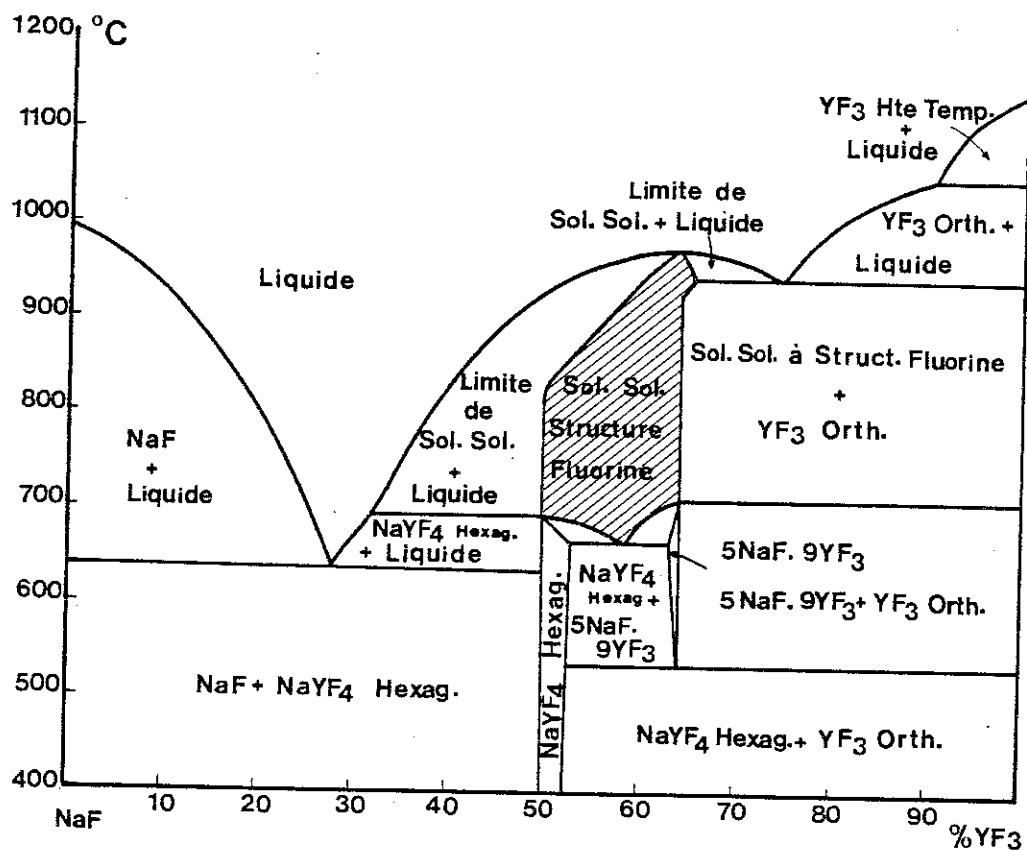


Figure 1 : Diagramme de phase NaF - YF_3 d'après Thoma (8)

($a \sim 5,5 \text{ \AA}$, cubique F), stable au-dessus de 690°C . Le domaine de composition s'étend de NaYF_4 à $5 \text{ NaF} - 9 \text{ YF}_3$, c'est-à-dire pour des concentrations en YF_3 allant de 50 à 64 moles %. A des températures inférieures à 690°C , ces solutions solides se séparent en YF_3 orthorhombique et en un composé de formule idéale NaYF_4 , s'observant en fait dans un domaine de concentration allant de 50 à 52,5 moles % de YF_3 , dont la structure hexagonale comporterait, selon Burns (9), un désordre partiel des cations.

La comparaison des 14 diagrammes de phases $\text{NaF} - \text{LnF}_3$ (Y, Pr $\rightarrow$ Lu), établis par Thoma (7) et incluant des solutions solides désordonnées à structure Fluorine montre :

- que dans tous ces systèmes, les solutions solides auraient la même composition limite, à laquelle, Thoma attribue la formule $5 \text{ NaF} - 9 \text{ LnF}_3$

- que la teneur minimum en fluorure de terre rare ou d'yttrium, qui correspondrait à 55 moles % avec le praséodyme, s'abaisserait à 40 moles % avec le lutétium,

- que le domaine de stabilité du terme limite $5 \text{ NaF} - 9 \text{ LnF}_3$ s'étendrait progressivement lorsque diminue le rayon ionique de la terre rare, pour atteindre la température ambiante avec le lutétium.

Dans son étude approfondie du diagramme de phase $\text{NaF} - \text{YF}_3$, Thoma (8) souligne les difficultés rencontrées pour obtenir des fluorures d'yttrium ou de sodium exempts d'oxygène.

En effet, les travaux de Zachariasen en 1951 (10), complétés par ceux de Shinn en 1969 (11) montrent que les fluorures de lanthanides ou d'yttrium s'hydrolysent en présence d'humidité, à des températures variant de 450° à 800°C suivant la terre rare considérée. Selon le degré d'hydrolyse, on obtient des oxyfluorures stoechiométriques LnOF ou des phases $\text{LnO}_{\frac{1}{n}}\text{F}_{3-2n}$ présentant de larges domaines de stabilité ($0,7 < n < 1,0$).

A température ambiante, l'oxyfluorure LnOF a une symétrie rhomboédrique $\text{R}\bar{3}\text{m}$. Au-dessus d'une température qui dépend de la terre rare considérée ($T > 494^\circ\text{C}$), il cristallise dans une maille cubique ($a = 5,42 \text{ \AA}$, $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$). Il lui a été attribué une structure de type CaF_2 , dans laquelle les atomes de fluor et d'oxygène seraient répartis de façon statistique sur les

sites anioniques possibles de la structure Fluorine. Cette forme cubique métastable, difficilement trempable, peut cependant se trouver stabilisée par des défauts de réseaux ou un faible écart à la stoechiométrie. Dans le domaine de stabilité en température des solutions solides $\text{Me}_{1-x}^{\text{I}}\text{Ln}_x\text{F}_{2x+1}$, elle est susceptible de donner des solutions solides à structure Fluorine, mixtes en anions, de type $\text{Me}_{1-x}^{\text{I}}\text{Ln}_x\text{O}_y\text{F}_{1+2x-2y}$.

La structure des phases $\text{LnO}_{n_0}\text{F}_{3-2n}$ (10) a été décrite par Zachariasen dans une symétrie quadratique ($a = 3,91 \text{ \AA}$, $c = 5,43 \text{ \AA}$), par une alternance de plans d'oxygène et de plans de fluor perpendiculairement à l'axe c , l'excès d'anions se trouvant au centre des cubes anioniques vides de la structure Fluorine comme il l'était alors proposé dans les solutions solides $\text{CaF}_2 - \text{YF}_3$ (12, 13). Par la suite, Bévan (14, 15) préfère attribuer à ces phases la formule $\text{LnO}_{1-x}\text{F}_{1+2x}$ et les décrit par l'empilement suivant l'une des trois directions cristallographiques, d'unités orthorhombiques faiblement distordues ($a \sim b \sim c \sim 5,45 \text{ \AA}$), dont le nombre dépendrait de la composition de la phase considérée. Le terme $\text{YO}_{0,85}\text{F}_{1,29}$ correspondrait par exemple à une maille : $a = 5,42 \text{ \AA}$, $b = 38,58 \text{ \AA}$, $c = 5,52 \text{ \AA}$, soit 7 unités empilées suivant $\vec{b}$.

Bien que ces phases ne présentent pas en température de transitions orthorhombique - cubique, on pouvait se douter que leur existence constituerait une ambiguïté pour la détermination des termes limites ordonnés $5 \text{ NaF} - 9 \text{ LnF}_3$, indiqués par Thoma (8).

Les travaux de cet auteur et la revue bibliographique complète effectuée par L.R. Batsanova (16) ont été une excellente base de départ, pour l'étude des solutions solides $\text{NaYF}_4 - \text{YF}_3$. Le terme NaYF_4 ayant au-dessus de 690°C une structure de type CaF_2 (1), l'analogie avec les solutions solides $\text{CaF}_2 - \text{YF}_3$ nous a conduit à considérer que NaYF_4 constituait la structure "hôte" $\text{Na}_{0,5}\text{Y}_{0,5}\text{F}_2$ à partir de laquelle par substitution de YF_3 se forment les solutions solides de formule $\text{Na}_{0,5-x}\text{Y}_{0,5+x}\text{F}_{2+2x}$.

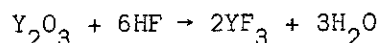
I - Elaboration des solutions solides $\text{Na}_{0,5-x}\text{Y}_{0,5+x}\text{F}_{2+2x}$

1 - Préparation du fluorure d'yttrium

Les échantillons correspondant à différentes compositions des solutions solides ont été élaborés à partir de fluorure de sodium (Rhône-Poulenc pour analyse) et de fluorure d'yttrium synthétisé au laboratoire à partir

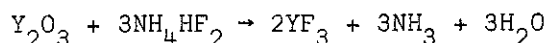
d'oxyde d'yttrium (Rhône-Poulenc 4N). Deux méthodes sont classiquement utilisées pour la synthèse du fluorure d'yttrium.

1-1 La synthèse en milieu aqueux : la réaction s'effectue suivant le schéma :



Cette méthode conduit à un fluorure d'yttrium hydraté. L'obtention d'un composé anhydre ne peut être obtenu par simple chauffage entre 40 et 60°C, un traitement à des températures plus élevées pouvant conduire à la formation d'oxyfluorure par hydrolyse du fluorure d'yttrium.

1-2 Le traitement à 400°C de Y_2O_3 sous atmosphère fluorée : la réaction s'effectue suivant le schéma :

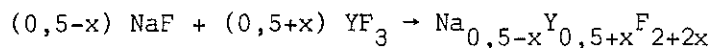


L'oxyde d'yttrium finement broyé est mélangé à un excès de bifluorure d'ammonium. Le mélange mis en creuset de platine couvert est porté à 400°C durant 2 heures, l'atmosphère fluorée étant produite par la décomposition de NH_4HF_2 . Généralement, trois traitements thermiques successifs sont nécessaires, entre lesquels le résidu est broyé et à nouveau mélangé à du bifluorure d'ammonium. Le fluorure d'yttrium anhydre obtenu est en général caractérisé par diffraction des RX.

C'est cette dernière méthode qui a été retenue pour la synthèse du fluorure d'yttrium.

2 - Préparation des solutions solides $\text{Na}_{0,5-x}\text{Y}_{0,5+x}\text{F}_{2+2x}$

Les échantillons correspondant à différentes compositions des solutions solides ($2x = 0,02; 0,08; 0,18; 0,28$) sont obtenus par frittage ou cristallisation dans un bain fondu, suivant le schéma :



La synthèse est effectuée dans des tubes de platine de 5 mm de diamètre et de 1/10 de millimètre d'épaisseur, remplis et scellés dans l'at-

mosphère d'argon desséché d'une boîte à gants. Cette méthode de préparation a par la suite été affinée par l'introduction dans la boîte à gants, d'un four, permettant de dégazer à 200°C les tubes de platine et les poudres utilisées.

Les phases $\text{Na}_{0,5-x}\text{Y}_{0,5+x}\text{F}_{2+2x}$, sous forme de poudres, sont obtenues par frittage 2 à 3 jours à la température de 830°C, suivi d'une trempe à l'air.

Les échantillons monocristallins sont élaborés de la manière suivante : quatre à cinq tubes contenant les échantillons sont disposés verticalement dans un creuset contenant de l'alumine en poudre et au centre duquel plonge le thermocouple mesurant la température. L'ensemble est disposé dans un four à monocristaux. Les échantillons sont fondus à 1060°C, puis refroidis

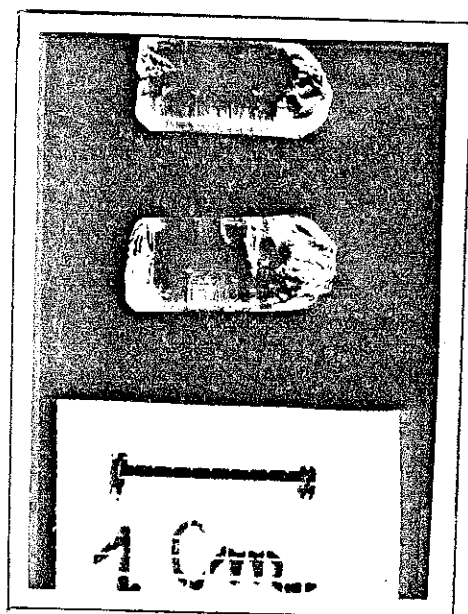


Figure 2 : $\text{Na}_{0,5-x}\text{Y}_{0,5+x}\text{F}_{2+2x}$ monocristal type

lentement à la vitesse de 2° par heure jusqu'à 830°C, palier de température qui est maintenu durant une semaine. Les tubes sont ensuite trempés à l'air. Les monocristaux obtenus se présentent sous la forme de cylindres incolores et transparents de diamètre 4,5 mm pour une hauteur pouvant aller jusqu'à 1 cm (figure 2).

3 - Caractérisation des échantillons obtenus

3-1 Mesure du paramètre a de la maille

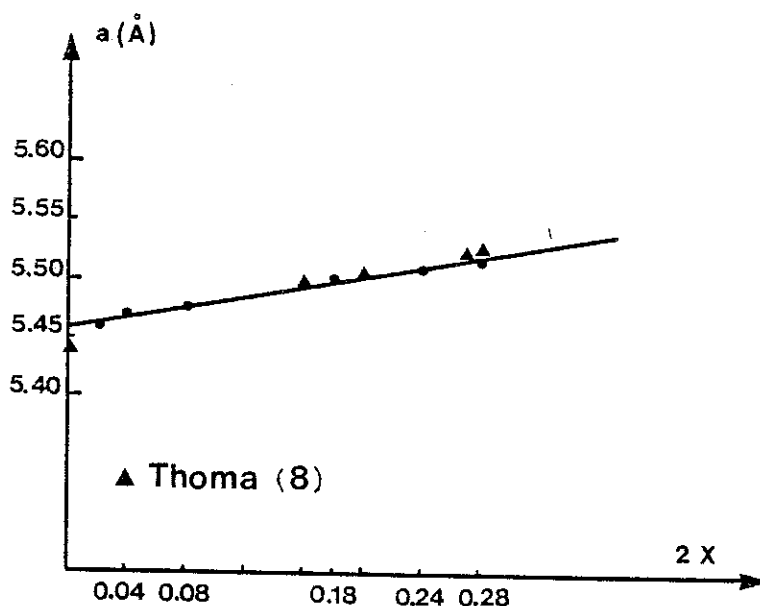
Les phases correspondant aux compositions $2x = 0,02; 0,08; 0,18$ et $0,28$ ont été étudiées par diffraction des RX sur poudre et sur monocristaux (chambre de précession ou de Weissenberg). Aucune raie de surstructure par rapport à la structure Fluorine n'a été observée. Les constantes de maille ont été déterminées par diffraction des RX sur poudre, en utilisant une chambre de Guinier réglée à la radiation du fer ($\lambda_{Fe} = 1,9373 \text{ \AA}$). Afin de comparer les résultats entre eux, KCl a été systématiquement utilisé comme étalon. L'affinement des constantes de maille effectué par la méthode des moindres carrés a été réalisé sur ordinateur. L'évolution du paramètre a de la maille cubique des solutions solides en fonction du nombre de fluors excédentaires est portée figure 3 et tableau I. Ces résultats sont en bon accord avec ceux obtenus par Thoma (8).

Tableau I

Variation du paramètre a de la maille cubique en fonction de l'excédent d'anions dans les solutions solides $Na_{0,5-x}Y_{0,5+x}F_{2+2x}$

$2x$	$a(\text{\AA})$	$a(\text{\AA})$ Thoma (8)	Fédorov (17)
0		5,447	
0,02	5,462		
0,04	5,469		
0,08	5,475		
0,16		5,497	
0,18	5,503		5,508
0,20		5,506	
0,24	5,511		
0,27		5,524	
0,28	5,518	5,530	

Figure 3 : Evolution du paramètre a
de la maille cubique des solutions
solides $\text{Na}_{0,5-x}\text{Y}_{0,5+x}\text{F}_{2+2x}$ $0 < x \leq 0,28$



3-2 Mesure des masses volumiques

Afin de vérifier que dans les phases NaF-YF_3 la compensation de charge s'effectue par introduction d'anions excédentaires, plutôt que par lacune de cations (12), les masses volumiques d'échantillons correspondant aux compositions $2x = 0,08 ; 0,18$ et $0,28$ ont été déterminées par la méthode de la poussée d'Archimède, la méthode pycnométrique s'étant révélée peu reproductible. Les échantillons utilisés sont des monocristaux de masse environ 0,5 gramme exempts de bulles ou de failles. Dans le tableau II sont comparées les masses volumiques calculées suivant le modèle excédentaire en anions et celles déterminées expérimentalement à partir de trois échantillons différents correspondant à la même composition.

Tableau IIMasses volumiques des solutions solides $\text{Na}_{0,5-x}\text{Y}_{0,5+x}\text{F}_{2+2x}$

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

II - Recuits et tests des échantillons obtenus

Bien qu'aisément retenues par trempe, les solutions solides $\text{Na}_{0,5-x}\text{Y}_{0,5+x}\text{F}_{2+2x}$ à structure Fluorine ne sont en fait stables qu'au-dessus de 690°C . Les études envisagées : conductivité ionique, diffraction en température, RMN.... ont nécessité de tester leur comportement lors de recuits à des températures inférieures à 690°C . D'autre part, étant donnée une contamination par l'oxygène toujours possible lors d'expériences en température, il a paru intéressant d'évaluer la quantité d'oxygène qu'il est possible de substituer au fluor, dans les phases $\text{Na}_{0,5-x}\text{Y}_{0,5+x}\text{F}_{2+2x}$. On ne connaît à ce sujet que les travaux de Thoma (7) et Fédorov (17) indiquant seulement que l'introduction d'oxygène porte de 64 à 64,5 moles % la composition limite en YF_3 dans les solutions solides $\text{NaF} - \text{YF}_3$, et ceux de Gorbulev (18) qui signalent dans les systèmes $\text{Me}^{\text{II}}\text{F}_2 - \text{LnOF}$ ($\text{Me}^{\text{II}} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) des solutions solides à structure Fluorine dont le domaine de composition, large à haute température, se rétrécit considérablement lorsque la température décroît.

1 - Recuits

Les échantillons, sous forme de poudre et correspondant à une même composition des solutions solides, sont répartis en plusieurs tubes de platine scellés. Ils sont ensuite portés simultanément à la température choisie puis, successivement trempés à l'air et ouverts après des recuits allant

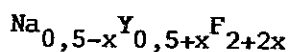
de 1 heure à 6 jours. Les phases $\text{Na}_{0,5-x}\text{Y}_{0,5+x}\text{F}_{2+2x}$ utilisées au cours de ces études ont été identifiées avant et après recuits, par diffraction des RX.

Conformément au diagramme de phase du système $\text{NaF} - \text{YF}_3$ proposé par Thoma (8), on constate :

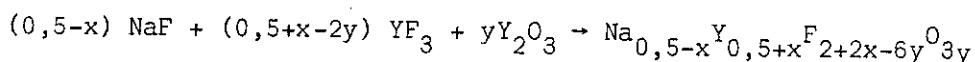
- qu'à des températures inférieures à 530°C et quelque soit la composition, les solutions solides se séparent plus ou moins rapidement en NaYF_4 hexagonal et YF_3 orthorhombique. On note cependant que la cinétique de la transformation est telle que les recuits à une température inférieure à 350°C n'ont pas, au bout de 6 jours, altéré les solutions solides,

- qu'à des températures comprises entre 530 et 690°C , les solutions solides se séparent en NaYF_4 hexagonal et une forme cubique simple ($a = 5,508 \text{ \AA}$) qui comme nous le verrons par la suite, correspond au terme limité ordonné $2x = 0,28$.

2 - Substitution du fluor par l'oxygène dans les solutions solides



Afin de cerner la limite de substitution du fluor par l'oxygène dans les solutions solides étudiées, des phases oxyfluorées $\text{Na}_{0,5-x}\text{Y}_{0,5+x}\text{F}_{2+2x-6y}\text{O}_{3y}$, à structure Fluorine, ont été préparées par frittage à 830°C , suivant le schéma de réaction :



Les manipulations ont été effectuées suivant le mode opératoire précédemment décrit. La valeur maximale du paramètre y a été déterminée par des élaborations systématiques, incluant des quantités croissantes de Y_2O_3 , jusqu'à ce que les contrôles effectués par diffraction des RX montrent l'apparition de phases nouvelles ou surstructurées par rapport à la structure Fluorine. On observe, que pour des teneurs en oxygène supérieures à y_{max} , la phase oxyfluorée s'accompagne d'une précipitation de NaYF_4 hexagonal pour les faibles concentrations en YF_3 alors que les fortes concentrations favorisent l'apparition de phases nouvelles, surstructurées par rapport à la Fluorine. Les résultats de ces investigations sont reportés tableau III.

Tableau III

Charge cationique	Phases élaborées(*)	Compositions limites en oxygène (**) $y_{\min} - y_{\max}$	% de fluor substitué $6y/2+2x$	Quantité d'oxygène calculée en μg par g d'échantillons	Recuits à 500°C $y_{\min} \leq y \leq y_{\max}$
2,08	$\text{Na}_{0,46}\text{Y}_{0,54}\text{F}_{2,08-6y}\text{O}_{3y}$	$\text{Na}_{0,46}\text{Y}_{0,54}\text{F}_{2,00}\text{O}_{0,04}$ $\text{Na}_{0,46}\text{Y}_{0,54}\text{F}_{1,92}\text{O}_{0,08}$	3,9 7,7	6 800 13 000	NaYF_4 hexagonal + Forme Fluorine
2,18	$\text{Na}_{0,41}\text{Y}_{0,59}\text{F}_{2,18-6y}\text{O}_{3y}$	$\text{Na}_{0,41}\text{Y}_{0,59}\text{F}_{2,09}\text{O}_{0,044}$ $\text{Na}_{0,41}\text{Y}_{0,59}\text{F}_{1,82}\text{O}_{0,18}$	4,0 16,5	6 900 28 500	NaYF_4 hexagonal + Forme Fluorine
2,24	$\text{Na}_{0,38}\text{Y}_{0,62}\text{F}_{2,24-6y}\text{O}_{3y}$	$\text{Na}_{0,38}\text{Y}_{0,62}\text{F}_{2,15}\text{O}_{0,05}$ $\text{Na}_{0,38}\text{Y}_{0,62}\text{F}_{1,99}\text{O}_{0,13}$	4,3 11,2	7 300 20 270	Fluorine surstructurée type quadratique
2,28	$\text{Na}_{0,36}\text{Y}_{0,64}\text{F}_{2,28-6y}\text{O}_{3y}$	$\text{Na}_{0,36}\text{Y}_{0,64}\text{F}_{2,18}\text{O}_{0,05}$ $\text{Na}_{0,36}\text{Y}_{0,64}\text{F}_{2,08}\text{O}_{0,10}$	4,4 8,8	7 400 15 000	Fluorine surstructurée type quadratique

(*) Elaborations avec utilisation d'un four à dégazer (tube et poudre)

(**) $y_{\min}$ correspond à la teneur minimum en oxygène obtenue par élaboration

$y_{\max}$ correspond à la teneur maximum en oxygène conservant la structure Fluorine

On remarque :

- que la phase oxyfluorée à structure Fluorine la plus riche en oxygène correspond à la composition intermédiaire des solutions solides

$\text{Na}_{0,5-x}\text{Y}_{0,5+x}\text{F}_{2+2x}$ soit $2x = 0,18$

- qu'après recuit à 500°C :

* pour $x < 0,18$ les phases oxyfluorées se séparent en NaYF_4 hexagonal et une forme Fluorine correspondant à un oxyfluorure et ceci quelque soit la teneur en oxygène,

* pour des compositions voisines de celle de la composition limite ($2x = 0,24 ; 0,28$), les phases oxyfluorées présentent une déformation quadratique par rapport à la structure Fluorine.

3 - Dosage par activation γ de la quantité d'oxygène résiduel

incluse dans les phases monocristallines $\text{Na}_{0,5-x}\text{Y}_{0,5+x}\text{F}_{2+2x}$ élaborées au laboratoire

Le large domaine de substitution possible du fluor par l'oxygène dans ces solutions solides justifie le mode opératoire choisi pour l'élaboration des échantillons : manipulations en boîte à gants, frittages en tubes de platine remplis et scellés sous atmosphère inerte et desséchée.... Il a cependant paru intéressant de doser la quantité moyenne d'oxygène incluse dans les échantillons.

Les mesures ont été effectuées (Mr Engelmann Saclay) par activation γ de l'oxygène contenu dans des monocristaux dont la masse avoisinait 0,5 g et de volume $\approx 0,15 \text{ cm}^3$. Afin de s'affranchir de l'oxygène de surface, les échantillons sont, au préalable, décapés à la soude. Les résultats de ces dosages reportés tableau IV sont comparés à ceux obtenus après substitution du fluor par l'oxygène. Si la quantité d'oxygène résultant du mode de préparation est bien inférieure à la limite maximum de substitution, elle peut par contre être du même ordre de grandeur que le minimum de substitution inhérent aux premières conditions expérimentales, soit environ 4 % de fluor substitué par de l'oxygène.

Tableau IV

Quantité d'oxygène en μg par gramme d'échantillon, mesurée par activation γ (M. Engelmann, Saclay) dans trois phases $\text{Na}_{0,5-x}\text{Y}_{0,5+x}\text{F}_{2+2x}$.

(*) avant usage d'un four à dégazer (tubes et poudres)

(**) avec usage d'un four à dégazer.

Formule des monocristaux	Elaboration à partir de YF_3		Ordre de grandeur de la quantité d'oxygène introduite par substitution de $\text{YF}_3(\text{NH}_4\text{HF}_2)$ par Y_2O_3	
	en solution	sous NH_4HF_2 (*)	minimum	maximum
$\text{Na}_{0,46}\text{Y}_{0,54}\text{F}_{2,08}$	540	660	6800	13 000
$\text{Na}_{0,41}\text{Y}_{0,59}\text{F}_{2,18}$	1 300	73	6900	28 500
$\text{Na}_{0,36}\text{Y}_{0,64}\text{F}_{2,28}$	3 100	cristal détruit au décapage	7400	15 000

Ces constatations nous ont conduit à affiner la méthode de préparation des solutions solides $\text{Na}_{0,5-x}\text{Y}_{0,5+x}\text{F}_{2+2x}$ par l'introduction, dans la boîte à gants, d'un four permettant de dégazer les tubes et les poudres utilisés pour leurs synthèses.

4 - Conclusion

Le problème de substitution du fluor par de l'oxygène dans les solutions solides, à structure Fluorine, de type $\text{Me}^{\text{II}}\text{F}_2\text{-LnF}_3$ et $\text{Me}^{\text{I}}\text{F-LnF}_3$ est inhérent aux fluorures et à l'existence d'oxyfluorures de terre rare LnOF , dont la structure Fluorine métastable se trouve stabilisée par addition de $\text{Me}^{\text{II}}\text{F}_2$ ou $\text{Me}^{\text{I}}\text{F}$.

Si une contamination conservant la structure Fluorine des solutions solides ne paraît pas dramatique en ce qui concerne les déterminations structurales, la substitution de deux atomes de fluor par un atome d'oxygène qui augmente le nombre de lacunes dans le sous-réseau anionique influe par contre sur les propriétés de conductivité ionique dans le domaine extrinsèque, posant alors des problèmes de reproductibilité et de comparaison entre échantillons.

De même que les synthèses chimiques généralement utilisées visent à minimiser la contamination par l'oxygène de ces solutions solides fluorées, l'étude de leurs propriétés nécessitant des mesures en température : conductivité ionique, RMN, diffraction et diffusion des neutrons devra être réalisée sous atmosphère de gaz desséché et purifié en oxygène, ou en enceinte étanche.

REFERENCES

- 1 - F. Hund
Z. anorg. Chem., 263, 102, (1950)
- 2 - M.D. Roy, R. Roy
J. Electrochem. Soc. (1964), vol. 11, p. 421
- 3 - R. Roy, E. Thoma
Revue de Chimie minérale, Tome 10, (1975), n° 1-2, p. 363-382
- 4 - S. Aléonard, M. Labeau, Y. Le Fur, M.F. Gorius
Mat. Res. Bull., vol. 8, 605-618, (1973)
- 5 - M. Labeau, S. Aléonard
Mat. Res. Bull., vol. 9, 615-624, (1974)
- 6 - A. Cousson
Thèse, Clermont-Ferrand, (1973)
- 7 - R.E. Thoma, H. Insley and G.M. Hébert
J. Inorg. Chem., 5, (1966), p. 1222
- 8 - R.E. Thoma, G.M. Hébert, H. Insley and C. Weaver
J. Inorg. Chem., 5, (1963), p. 1005-1012
- 9 - J. Burns
J. Inorg. Chem., 4-6, 881 (1965)
- 10 - Zachariasen
Acta Cryst., (1951), 4, 231
- 11 - D.B. Shinn, H.A. Eick
Inorg. Chem., vol. 8, n° 2 (1969)
- 12 - J.M. Short, R. Roy,
J. Phys. Chem., 67, 1860, (1963)
- 13 - J. Urr
J. Chem. Phys., 26, 1363, (1957)

- 14 - D.J.M. Bevan, A.W. Mann
Acta Cryst., (1975), B31, 1406
- 15 - D.J.M. Bevan, R.S. Cameron, A.W. Mann
Inorg. Nucl. Chem. Letters, vol. 4, p. 241-247, (1968)
- 16 - L.R. Batsanova
Russian Chemical Rev., 40 (6), (1971)
- 17 - P.P. Fédorov, B.P. Sobolev, S.F. Belov
Izvestiya Akademii Nauk SSSR Neorg. Mater. (1979), 15, 5, 816
- 18 - V.A. Gorbulev, P.P. Fédorov, B.P. Sobolev
J. of the Less Common Metals, 76, (1980), 55-62

CHAPITRE II

ETUDE DES PROPRIETES DE CONDUCTIVITE ELECTRIQUE DES PHASES $\text{Na}_{0,5-x}\text{Y}_{0,5+x}\text{F}_{2+2x}$ A STRUCTURE FLUORINE EXCEDENTAIRE EN ANIONS

Introduction

La conductivité des solides ioniques classiques ($\sigma < 10^{-3} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$), conducteurs par déplacement d'ions peut s'écrire :

$$\sigma = \sum_j n_j q_j \mu_j$$

où n_j , q_j et μ_j représentent la concentration, la charge et la mobilité du $j^{\text{ème}}$ porteur de charge, mobile.

La conductivité obéit à une loi de type $\sigma T = \sigma_0 e^{-E_a/kt}$ consécutive à l'évolution de n et μ avec la température (1). Suivant que le nombre de porteurs de charge dépend plus principalement de la concentration en défauts ou de la température on distingue :

1 - Le **régime extrinsèque**, dans lequel le nombre des espèces mobiles responsables de la conduction dépend principalement des défauts ou impuretés résiduelles inclus dans la structure (CaF_2 , ZrO_2) ou des "défauts" introduits par dopage : par exemple, introduction de fluors interstitiels dans $\text{CaF}_2(\text{YF}_3)$ ou de lacunes de fluor dans $\text{CaF}_2(\text{NaF})$. Suivant le taux de dopage, il convient de considérer :

1-1 Le **régime d'association** dans lequel le nombre de porteurs se trouve réduit par la formation de complexes.

1-2 Le **régime de dissociation** intervenant à très faible taux de dopage ou à des températures suffisantes pour dissocier les complexes.

2 - Le **régime intrinsèque** dans lequel les porteurs de charge créés thermiquement sont prépondérants par rapport à ceux introduits sous forme d'impuretés ou de dopage : par exemple, création thermique dans CaF_2 de paires de Frenkel lacune de fluor - fluor en position interstitielle.

L'énergie d'activation généralement déduite des courbes $\text{Log}\sigma T = f(1/T)$ donne accès à l'enthalpie de migration des espèces mobiles à laquelle s'ajoute suivant le régime de conductivité considéré, les enthalpies d'association (complexes) ou de création de défauts (intrinsèques) (1) :

Régime extrinsèque associé $\rightarrow H_{\text{migration}} + \frac{1}{2}H_{\text{association}}$

Régime extrinsèque dissocié $\rightarrow H_{\text{migration}}$

Régime intrinsèque $\rightarrow H_{\text{migration}} + \frac{1}{2}H_{\text{création}}$

L'étude en fonction de la température des conductivités de CaF_2 non dopé et dopé avec YF_3 permet d'illustrer les considérations précédentes.

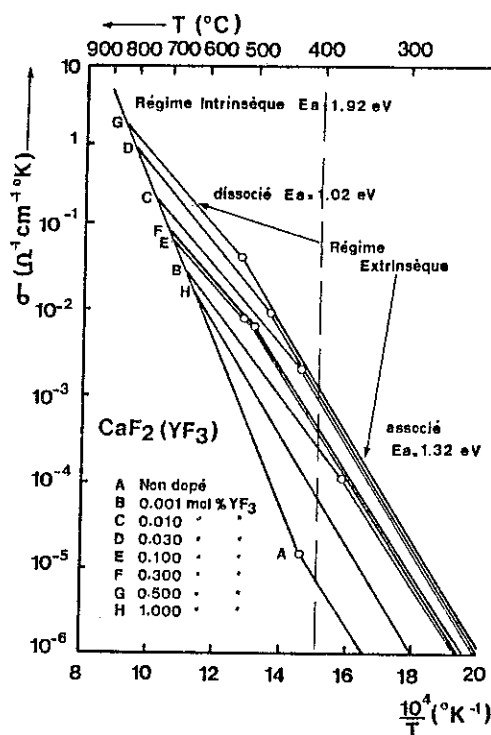


Figure 1 : Evolution avec la température des conductivités de CaF_2 non dopé et dopé avec YF_3 (W. Bollman (2))

Les courbes $\text{Log}\sigma T = f(1/T)$ établies par Bollman (2) montrent que :

1 - Le dopage améliore la conductivité, celle de CaF_2 , à 400°C augmentant d'un facteur 10^3 par dopage à 0,5 mole % de YF_3 .

2 - Le dopage élargit le domaine de température dans lequel s'observe la conductivité extrinsèque. L'addition de 0,5 mole % de YF_3 porte la limite supérieure en température du domaine de conductivité extrinsèque de

CaF_2 de 407 à 838°C, illustrant ainsi le rôle prédominant des porteurs introduits par dopage par rapport à ceux thermiquement créés.

La rupture de pente observée dans le domaine de conductivité extrinsèque de CaF_2 dopé (0,001 à 0,5 mole %), s'accompagnant d'une réduction de l'énergie d'activation, lorsque la température augmente, est attribuée par Bollman au passage d'une conductivité en régime associé ($E = 1,32$ eV) à une conductivité en régime dissocié ($E = 1,02$ eV).

3 - Les échantillons dopés et non dopés ont le même comportement intrinsèque caractérisé par une énergie d'activation de 1,92 eV.

I - Mesure de la conductivité électrique totale d'un échantillon, par la méthode dite "du tracé des impédances complexes"

1 - Principe de la méthode

D'abord utilisée en électrochimie aqueuse (3), cette méthode, appliquée par Bauerle (4) aux électrolytes solides a été reprise par la suite pour différents matériaux cristallisés ou amorphes (5,6,7). Elle permet par une représentation appropriée de l'impédance ou de l'admittance d'une cellule électrolytique :

- de séparer les divers mécanismes contribuant au passage du courant

- de s'affranchir dans les cas simples :

- * des polarisations d'électrodes dues au blocage des ions par l'interface électrolyte-électrode qui intervient lorsque les mesures sont effectuées en courant continu ou en courant alternatif de faible fréquence,

- * des pertes diélectriques, qui augmentent la conductivité apparente des matériaux, ces pertes étant d'autant plus importantes que la fréquence de mesure est élevée.

La représentation dans le plan complexe de l'impédance $Z = Z' + jZ''$ d'une cellule électrolytique se présente généralement sous la forme d'une succession d'arcs de cercle (figure 2). Il a été établi que :

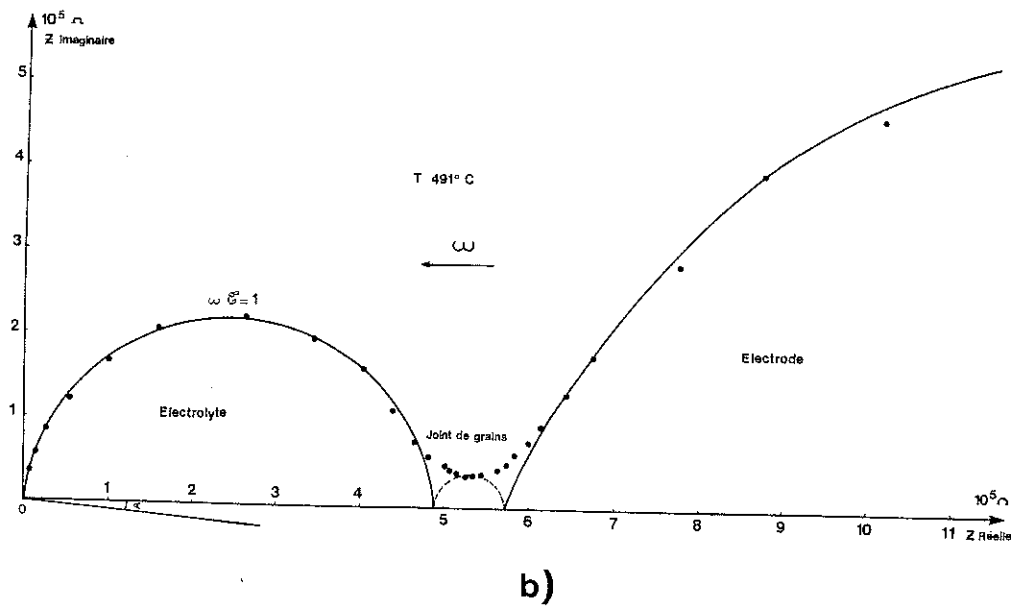
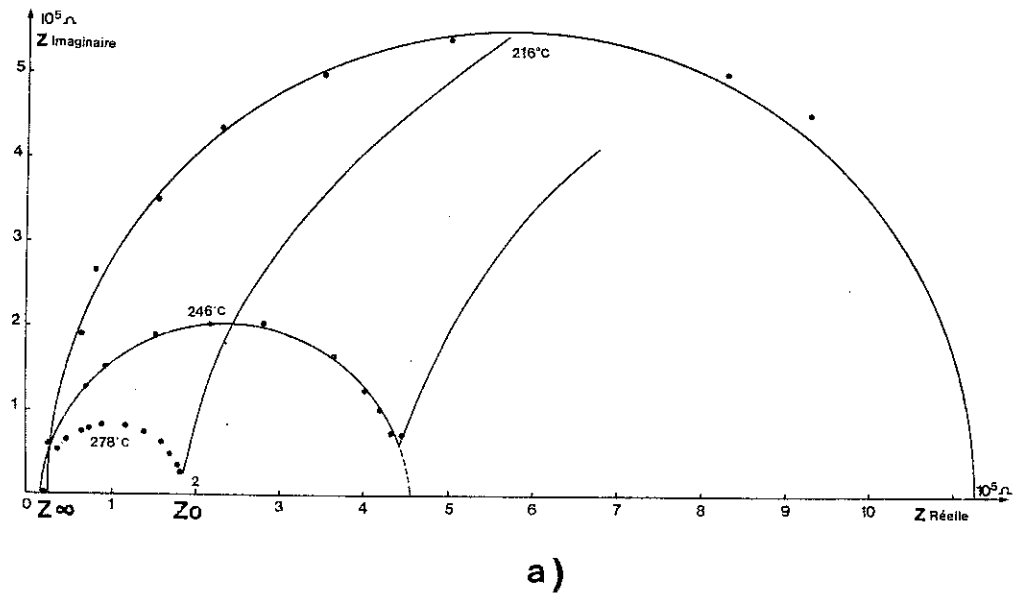
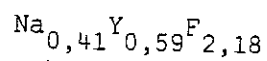


Figure 2 : Représentation de l'impédance d'un échantillon de composition



a) monocristallin à structure Fluorine

b) diphasé par recuit en $\text{NaYF}_4 + \text{YF}_3$

- l'arc de cercle décrit aux plus basses fréquences rend compte de la polarisation d'électrode, son importance relative croissant avec la température,

- l'arc de cercle décrit aux plus hautes fréquences et qui passe au voisinage de l'origine est caractéristique de l'électrolyte.

Lorsque le matériau étudié est un verre ou un monocristal, ces deux arcs de cercle sont directement tangents. Par contre, s'il s'agit d'un échantillon cristallisé et fritté, il peut apparaître un troisième arc de cercle attribué aux joints de grain, s'intercalant entre les deux premiers (figure 2b).

2 - Expression analytique

Indépendamment de tout modèle électrique (6,7,8), il a été montré que l'expression analytique de l'arc de cercle correspondant à l'électrolyte peut être mis sous la forme :

$$Z = Z_{\infty} + \frac{Z_0 - Z_{\infty}}{1 + (j\omega\tau)^{1-\alpha}}$$

où Z_{∞} et Z_0 représentent les deux intersections avec l'axe des réels

α et τ sont des paramètres caractéristiques du matériau, indépendants de la géométrie de l'échantillon et tels que :

. τ , grandeur analogue à un temps est défini par la relation $\omega\tau = 1$ au sommet du cercle,

. α correspond à l'angle que forme la droite sur laquelle s'alignent les centres des cercles lorsque la température varie. Cet angle, généralement associé à la dispersion au sein du matériau est nul pour un monocristal.

Les arcs de cercles représentant l'électrolyte passent généralement près de l'origine ($Z_{\infty} \ll Z_0$) : l'expression analytique se réduit alors à :

$$Z = \frac{Z_0}{1 + (j\omega\tau)^{1-\alpha}}$$

3 - Description en termes de circuits électriques

Le diagramme d'impédance obtenu pour la cellule électrolytique est généralement décrit (4,9) par la juxtaposition de circuits électriques simples, composés de résistances et de capacités associées en parallèles. L'impédance de tels circuits se représente en effet dans le plan complexe par des arcs de cercle ou des demi-droites.

3-1 Cas du cercle centré sur l'axe des réels ($\alpha = 0$)

Le circuit électrique le plus simple qui peut être associé (figure 3) se compose d'une résistance et d'une capacité associée en parallèle, d'impédance équivalente :

$$Z_{RC} = \frac{R}{1 + j\omega RC}$$

L'identification $R = \frac{1}{\sigma} \cdot \frac{l}{S}$ et $C = \epsilon_0 \epsilon_r \frac{S}{l}$

où $\frac{l}{S}$ est le facteur géométrique de l'échantillon

σ la conductivité totale du milieu

ϵ_0 la permittivité du vide

ϵ_r la permittivité relative du milieu

traduit les propriétés de conductivité et les propriétés diélectriques dans le cas idéal d'un milieu linéaire, isotrope et homogène, obéissant à la loi d'Ohm.

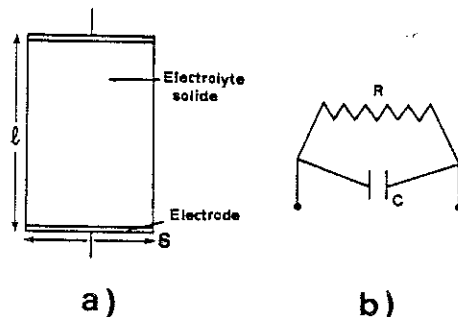


Figure 3 : a) cellule de mesure

b) circuit électrique équivalent à la cellule de mesure

L'analogie entre le diagramme des impédances et l'expression analytique impose que $\omega RC = 1$ au sommet du cercle et $Z_0 = R = \frac{1}{\sigma} \times \frac{1}{S}$.

3-2 Cas des arcs de cercle non centrés sur l'axe des réels

De tels arcs de cercle sont caractéristiques d'une dispersion au sein du matériau, dont le modèle électrique correspondant serait constitué par plusieurs circuits en série comportant chacun des résistances et des capacités associées en parallèle. Il a été montré (8) que dans ce cas encore Z_0 s'identifie à la résistance ohmique du matériau.

4 - Détermination de la conductivité de l'électrolyte

La conductivité σ se déduit de la valeur Z_0 par la relation $\sigma = \frac{1}{Z_0} \times \frac{1}{S}$. Les valeurs déterminées doivent obéir, dans le domaine de température étudié à une loi de type $\sigma T = A e^{-E_a/kT}$.

Suivant les constantes de temps des phénomènes mis en jeu, les diagrammes d'impédance se réduisent parfois à tout ou partie d'arcs de cercle. D'autre part, l'arc de cercle ne décrit pas toujours l'ensemble des points expérimentaux. En effet, à plus faibles fréquences, Z ne tend pas forcément vers Z_0 , l'arc de cercle étant déformé par la superposition de la courbe suivante relative aux phénomènes d'électrodes. Z_0 est alors obtenu par extrapolation.

II - Dispositif expérimental (Collaboration A. Hammou, Laboratoire d'Energétique Electrochimique, ENSEEG, B.P. 75, 38402 Saint Martin d'Hères)

1 - Cellule de mesure

Le dispositif permettant de chauffer les échantillons sous atmosphère contrôlée est celui mis au point par A. Hammou (10).

Il se compose :

- d'un four électrique, alimenté en continu, pouvant monter jusqu'à 1400°C,

- d'un tube laboratoire en alumine recristallisée refroidi aux extrémités par circulation d'eau. Afin de réduire les inductions parasites, le tube est blindé par platinage de sa surface externe et relié à la terre.

A l'intérieur, 5 échantillons peuvent être disposés et étudiés dans les mêmes conditions. Afin de réaliser des contacts électriques corrects, une légère pression est maintenue en permanence sur les disques de platine entre lesquels sont insérés les échantillons. La température est repérée à $\pm 2^\circ$ par un thermocouple platine-platine rodé placé au voisinage immédiat des échantillons.

Dans le tube laboratoire circule de l'argon ou de l'hélium purifié. Le circuit de purification est constitué principalement :

- d'une pompe électrochimique à oxygène constituée par une zircone stabilisée par de l'oxyde d'yttrium, électrolyte solide conducteur par ion oxyde à la température de 600°C . Ce dispositif est mis sur le trajet du gaz avant son admission dans le tube,

- d'une jauge électrochimique à oxygène utilisant le même type d'électrolyte solide que la pompe, et placée à la sortie du four. On s'assure que la tension aux bornes, mesurée en permanence est caractéristique d'un mélange exempt d'oxygène ($P_{O_2} = 10^{-2}$).

2 - Circuit de mesure

Il comprend :

- un impédancemètre Alcatel (Type T2531) permettant de mesurer dans un domaine de fréquence allant de 5 à $5 \cdot 10^5 \text{ Hz}$:

- * des arguments compris entre -90° et $+90^\circ$

- * des modules d'impédance compris entre 1 et $10^6 \Omega$

L'intensité du courant de mesure ($10^{-6} \text{ A} < I < 10^{-3} \text{ A}$) est fonction de l'impédance de la cellule. Le principe de l'appareil dérive de celui d'un pont de Wheatstone (figure 4).

Le courant I_Z traversant l'échantillon étant déterminé, on ajuste R de façon à obtenir $I_Z = I_R$, on a alors $|Z| = R$. Les courants I_Z et I_R sont

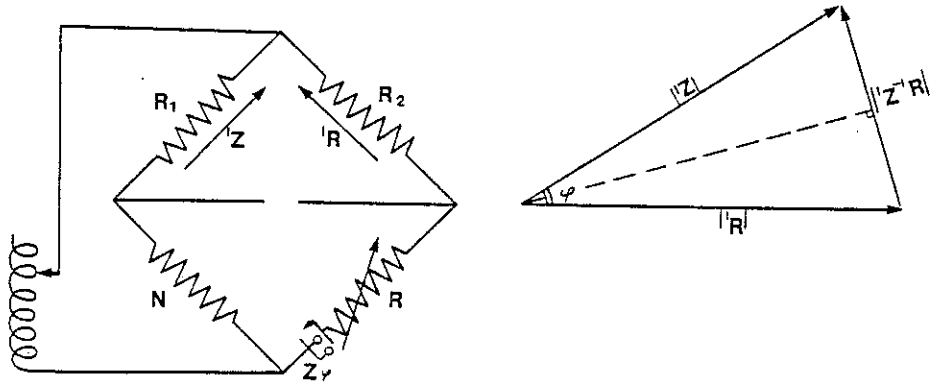


Figure 4 : Principe d'un impédancemètre

alors mis en opposition et l'on mesure $|I_Z - I_R|$. L'argument φ est donné par :

$$\sin \varphi / 2 = \frac{|I_Z - I_R|}{2I_R}$$

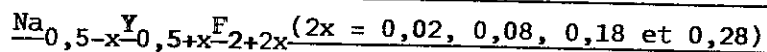
L'ensemble des opérations de tarage et d'ajustage s'effectue manuellement.

- un pont de mesure automatique (Schlumberger Solartron, type 1170) dont la gamme de fréquence est comprise entre 10^{-4} et 10^4 Hz. L'appareil est bien adapté pour des mesures d'impédances inférieures à $10 \text{ k}\Omega$, effectuées à basses fréquences.

3 - Préparation des échantillons

Après avoir été usinés sous alcool, les échantillons monocristallins se présentent sous la forme de cylindres de 5 millimètres de hauteur et 3 millimètres de diamètre en moyenne. Afin de déterminer les facteurs géométriques, les dimensions de chaque échantillon ont été mesurées au Palmer. Les électrodes sont constituées par un dépôt de laque de platine réalisé à température ambiante.

II - Mesure de la conductivité électrique des solutions solides



1 - Détermination du mode opératoire

L'existence d'un domaine de température ($350 < T < 690^\circ\text{C}$) dans lequel les recuits altèrent la structure Fluorine par ségrégation des solutions solides, a nécessité la définition d'un mode opératoire testé sur un échantillon de composition intermédiaire ($2x = 0,18$). Les mesures sont d'abord effectuées en montée de température jusqu'à 350°C . L'échantillon est ensuite porté rapidement (en moins d'une $\frac{1}{2}$ heure) à une température supérieure à 800°C . Les mesures sont alors effectuées en descente de température. Le tracé $\text{Log} \sigma T = f\left(\frac{1}{T}\right)$ (figure 5) met en évidence quatre domaines :

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

- II ($535^\circ\text{C} < T < 690^\circ\text{C}$) correspondant à un mélange de NaYF_4 hexagonal et du terme limite ordonné de la solution solide $\text{Na}_3\text{Y}_5\text{F}_{18}$,

- III ($T < 535^\circ\text{C}$) correspondant à un mélange de NaYF_4 hexagonal et de YF_3 orthorhombique.

A 300°C , la conductivité du mélange ($\sigma = 1,8 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$) est de deux ordres de grandeur inférieure à celle de l'échantillon dans la phase Fluorine.

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

2 - Résultats expérimentaux

Les conductivités des échantillons $2x = 0,02 ; 0,08 ; 0,18$ et $0,28$ ont été étudiées simultanément.

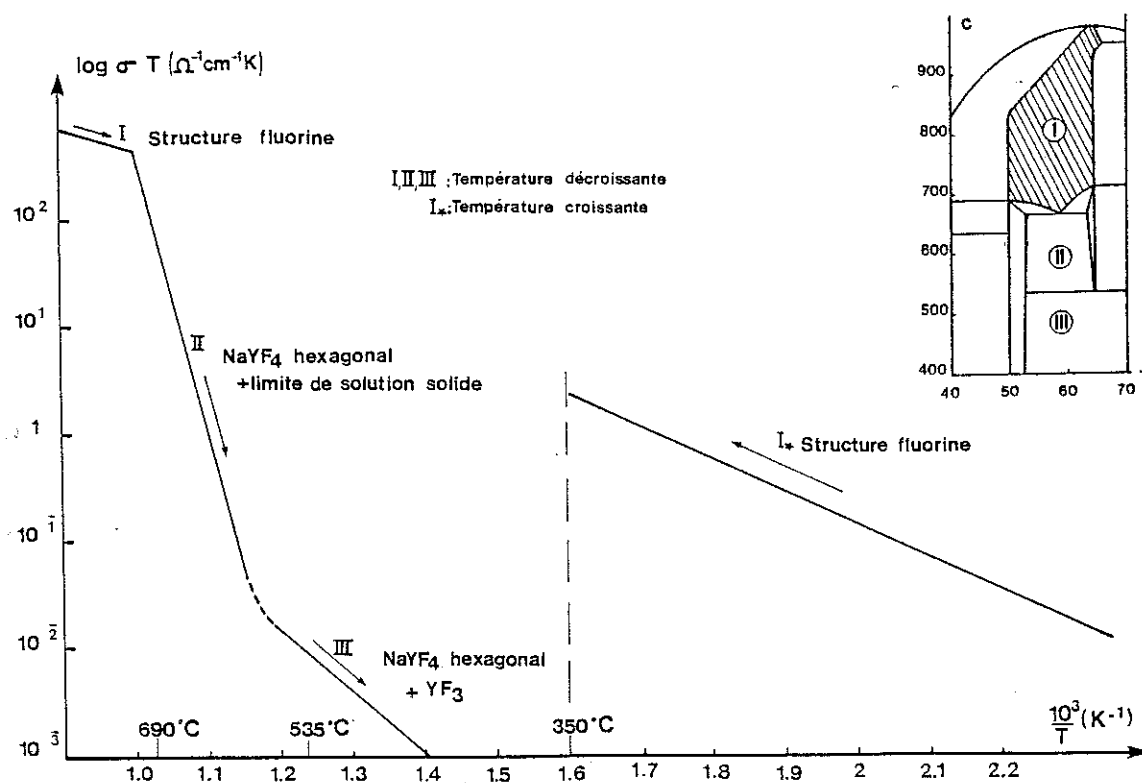


Figure 5 : Détermination du mode opératoire par mesure de la conductivité du terme $\text{Na}_{0,41}\text{Y}_{0,59}\text{F}_{2,18}$

2-1 $T < 350^\circ\text{C}$ (structure Fluorine)

Les mesures ont été effectuées de 100°C à 315°C , en montée de température, par pas de 40°C . Les diagrammes d'impédances complexes obtenus pour $2x = 0,18$ sont reproduits figure 2a.

La conductivité des solutions solides est médiocre (figure 6) :

- à 100°C , elle est voisine de $10^{-6} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$
- à 315°C elle est comprise entre 10^{-4} et $10^{-3} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$

Les isothermes de conductivité évoluent peu avec l'enrichissement en fluor excédentaire (figure 7a). Il en est de même pour les énergies d'activation (figure 7b), déterminées à partir des courbes $\text{Log} \sigma T = f\left(\frac{1}{T}\right)$; elles sont voisines de $0,6 \text{ eV}$. L'énergie d'activation du terme limite des solutions solides accuse cependant une remontée sensible à $0,79 \text{ eV}$.

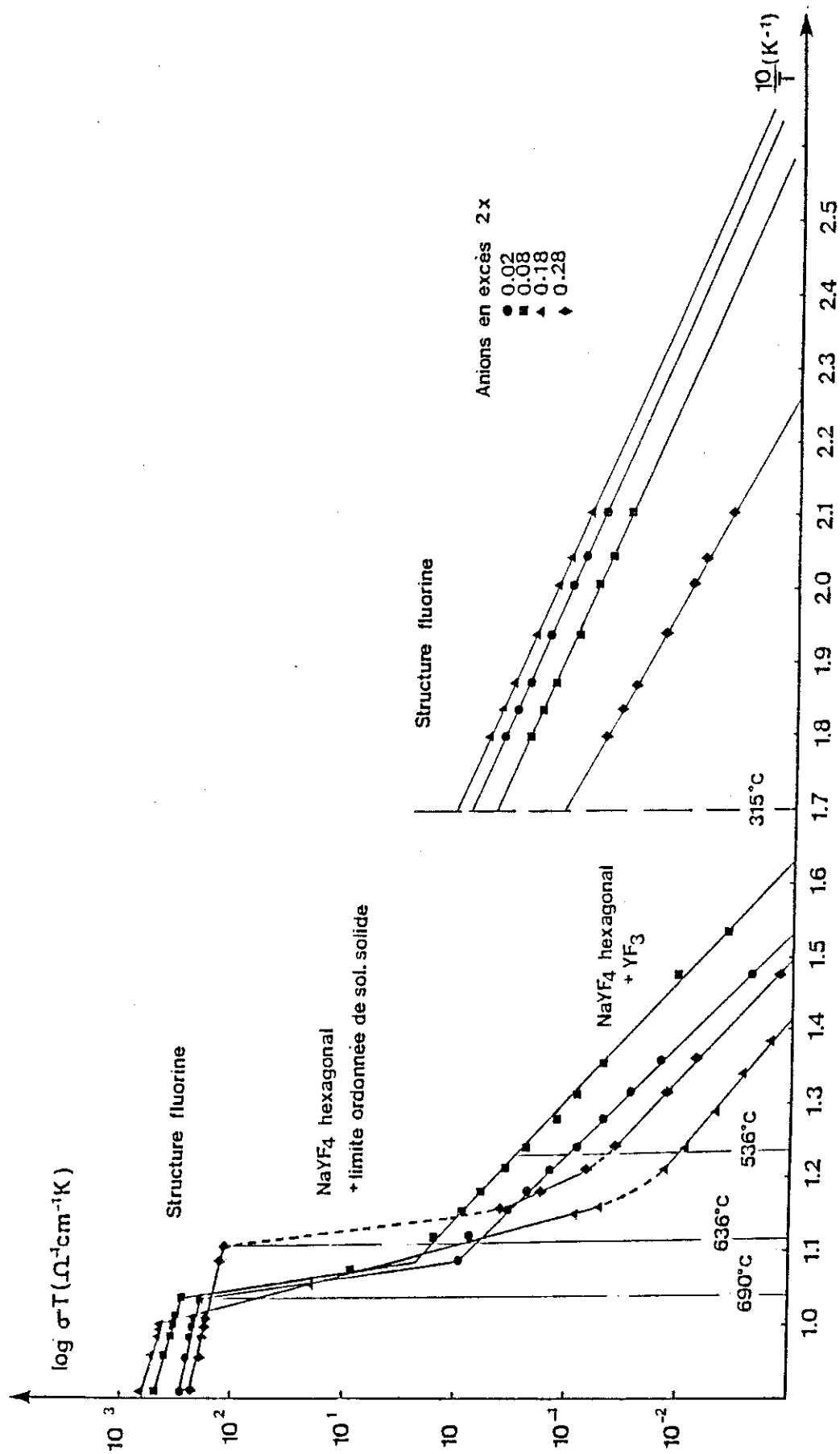


Figure 6 : $\text{Na}_{0.5-x}\text{Y}_{0.5+x}\text{F}_{2+2x}$ ($2x = 0.02; 0.08; 0.18$ et 0.28). Evolution des conductivités en fonction de la température.

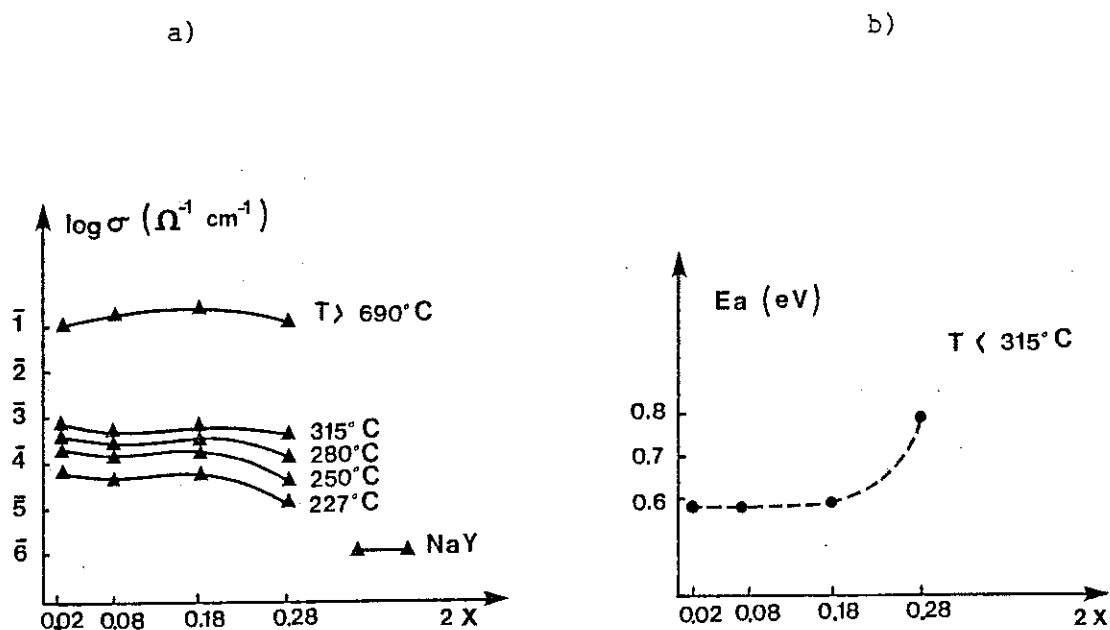


Figure 7 : $\text{Na}_{0,5-x}\text{Y}_{0,5+x}\text{F}_{2+2x}$

- a) isothermes de conductivité en fonction de l'excès d'anions
b) variation de l'énergie d'activation

2-2 $T > 690^\circ \text{C}$ (structure Fluorine)

Les mesures ont été effectuées de 838 à 690°C en descente de température. Dans ce domaine, les diagrammes se présentent sous forme d'arcs de cercle imbriqués (figure 8). Ceci s'observe généralement lorsque les fréquences de relaxation des phénomènes décrits par deux arcs de cercle successifs sont tels, que leur rapport chute à une valeur inférieure à 100. Il n'est pas toujours évident de tracer le cercle qui rend compte de l'électrolyte, ce qui entraîne une incertitude importante sur la détermination de la résistance du matériau. Pour mieux définir cet arc de cercle, nous avons utilisé une méthode mentionnée par Kleitz (11) basée sur le fait que les points expérimentaux sont tels, que si $u = |Z - Z_\infty|$ et $v = |Z - Z_0|$, $\text{Log} \frac{u}{v} = f(\text{Log} \omega)$ est une droite (figure 8c).

Les conductivités ainsi déterminées, comprises entre $0,2$ et $0,7 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ évoluent peu en fonction de la température (figure 6). L'énergie d'activation qui leur est associée est de l'ordre de $0,3 \text{ eV}$ pour l'ensemble des solutions solides. Les isothermes de conductivité montrent (figure 9) un maximum peu marqué aux environs de la composition $2x = 0,18$.

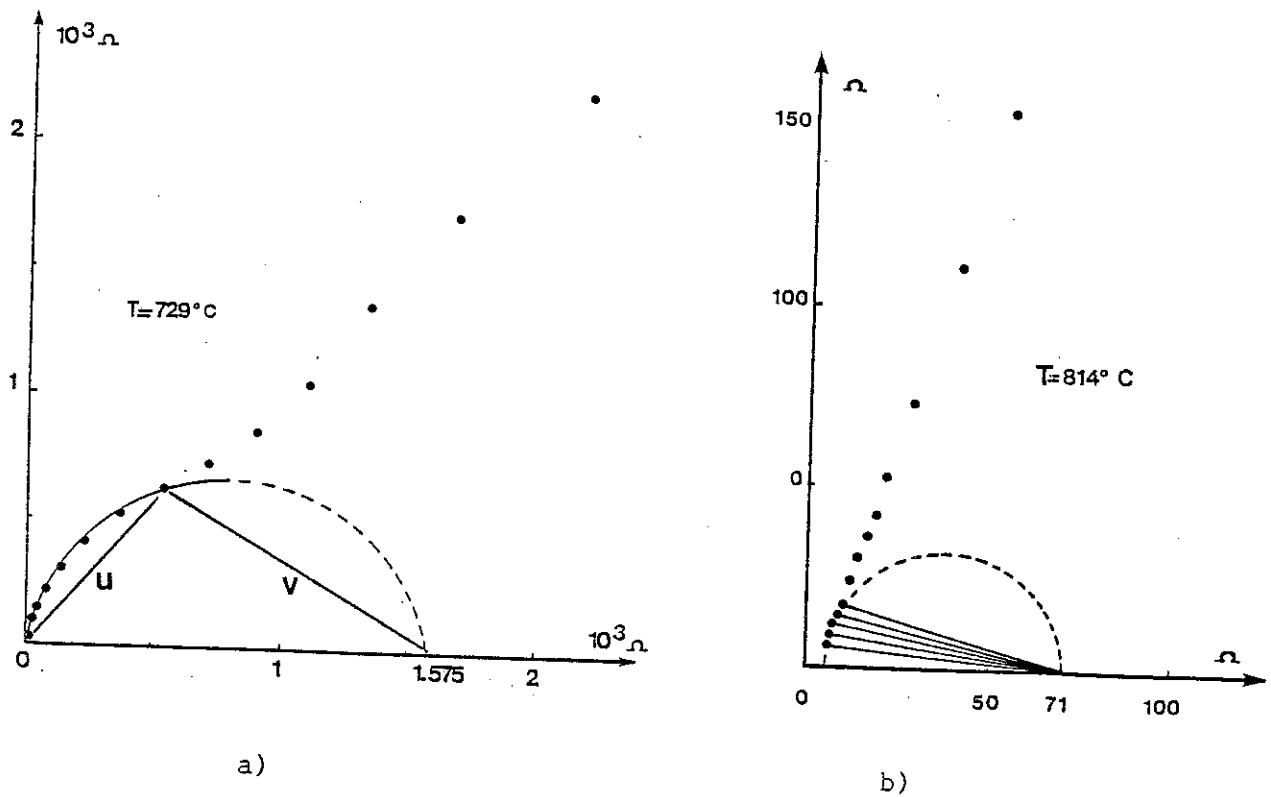


Figure 8a et 8b

Diagrammes d'impédances complexes de l'échantillon $\text{Na}_{0.41}\text{Y}_{0.59}\text{E}_{218}$ à 729 et 814°C

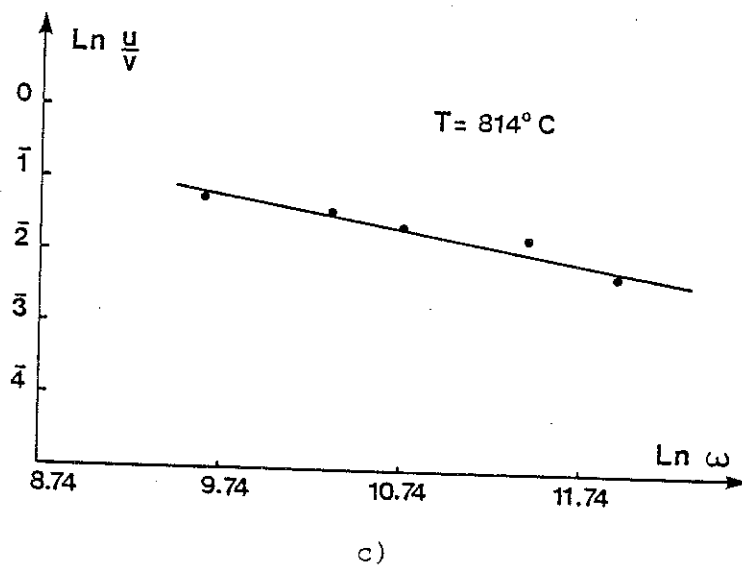


Figure 8c

Détermination du cercle de l'électrolyte ($T = 814^\circ\text{C}$) par $\text{Log } \frac{u}{v} = f(\text{Log } \omega)$

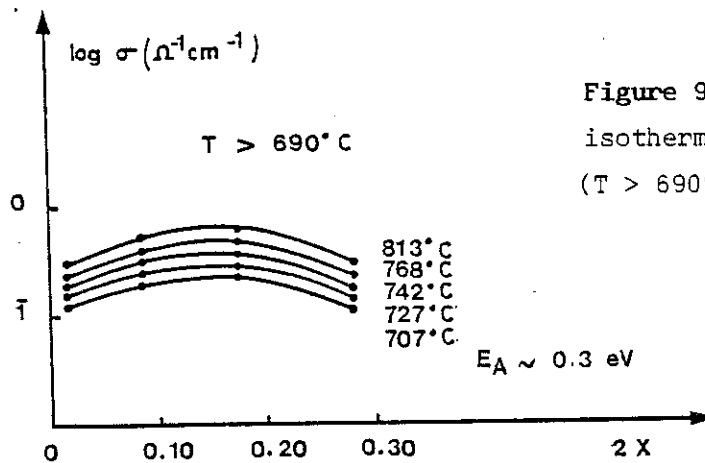


Figure 9 : $\text{Na}_{0,5-x}\text{Y}_{0,5+x}\text{F}_{2+2x}$
isothermes de conductivité
($T > 690^\circ\text{C}$)

2-3 $690^\circ\text{C} > T > 315^\circ$ (formes diphasées)

Comme il l'a été précédemment indiqué, dans ce domaine de température, les solutions solides à structure Fluorine se dissocient. De l'évolution en fonction de la température de la conductivité des échantillons diphasés (figure 6) on peut isoler :

- le comportement du terme $2x = 0,28$ entre 690° et 536°C qui présente un retard à la transformation. Ce comportement est vraisemblablement celui de la limite ordonnée des solutions solides ($E_a = 2,18 \text{ eV}$),

- le comportement du terme $2x = 0,02$ qui subit une seule transformation à 690°C et qui peut être assimilé à celui du composé NaYF_4 ($E_a = 1,38 \text{ eV}$). Il semble, au vu des résultats expérimentaux que c'est cette phase qui régit les phénomènes de conduction dans le domaine diphasé $\text{NaYF}_4 + \text{YF}_3$.

IV - Comparaison des résultats aux propriétés électriques d'autres solutions solides à structure Fluorine excédentaire en anions

Il convient de rapprocher les propriétés électriques des phases $\text{Na}_{0,5-x}\text{Y}_{0,5+x}\text{F}_{2+2x}$ à celles d'autres solutions solides comme $\text{K}_{0,5-x}\text{Bi}_{0,5+x}\text{F}_{2+2x}$, $\text{Pb}_{1-x}\text{Th}_x\text{F}_{2+2x}$, $\text{Pb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{F}_{2+x}$, et $\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{F}_{2+x}$ étudiées par Réau (12,13,14,15).

1 - $T < 350^\circ\text{C}$ (structure Fluorine)

1-1 Comparaison des conductivités

Comme nous l'avons déjà indiqué, dans ce domaine de température, les isothermes de conductivité évoluent peu en fonction de la concentration.

Ce comportement est franchement différent de celui des solutions solides $\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{F}_{2+x}$ (figure 10) dans lesquelles l'introduction de 0,28 fluor excédentaire dans la maille unitaire fait passer la conductivité à 300°C de $5,10^{-8} \text{ cm}^{-1} \Omega^{-1}$ à $5,10^{-5} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ (17). Il est à remarquer qu'à 300°C , la phase Fluorine $\text{Na}_{0,5}\text{Y}_{0,5}\text{F}_2$ présente une conductivité 10^4 fois supérieure à celle de CaF_2 . Par contre, à 100°C , la conductivité des phases $\text{Na}_{0,5-x}\text{Y}_{0,5+x}\text{F}_{2+2x}$ est en moyenne inférieure d'un facteur 10 à celle observée pour les solutions solides $\text{Pb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{F}_{2+x}$ (13) et $\text{Pb}_{1-x}\text{Th}_x\text{F}_{2+2x}$ (14) dont les isothermes accusent, elles, un maximum au milieu de leur domaine de solubilité (figure 11).

En fait, dans le domaine de température considéré, le comportement des phases $\text{Na}_{0,5-x}\text{Y}_{0,5+x}\text{F}_{2+2x}$ semble voisin de celui des phases $\text{K}_{0,5-x}\text{Bi}_{0,5+x}\text{F}_{2+2x}$ (12,16). La conductivité de ces phases décroît lorsque le nombre de fluors excédentaires augmente (figure 12). La comparaison des courbes observées à 200°C indique que leur conductivité est environ 100 fois plus grande que celle des solutions solides $\text{Na}_{0,5-x}\text{Y}_{0,5+x}\text{F}_{2+2x}$.

1-2 Comparaison des énergies d'activation des différentes solutions solides

Sur la figure 13, les énergies d'activation des différentes solutions solides, précédemment citées, ont été reportées en fonction de l'excès d'anions. Les phases $\text{Na}_{0,5-x}\text{Y}_{0,5+x}\text{F}_{2+2x}$ ont une énergie d'activation voisine de 0,6 eV, qui évolue peu dans le domaine de composition considéré à l'except-

Evolutions des isothermes de conductivité de différentes phases à structure
Fluorine excédentaire en anions

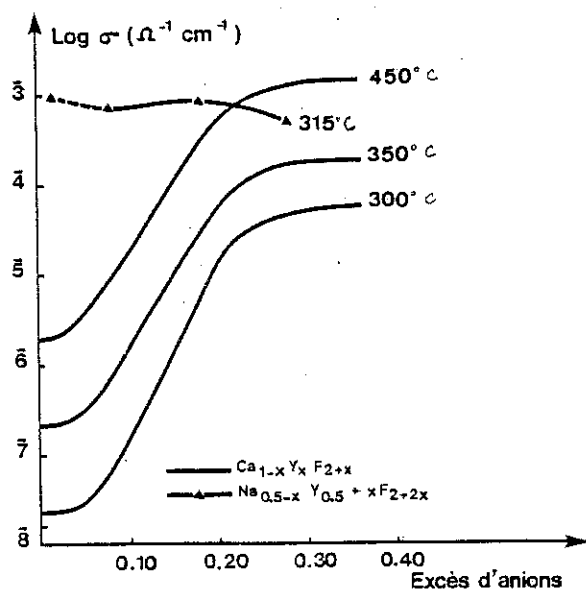


Figure 10
 $\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{F}_{2+x}$

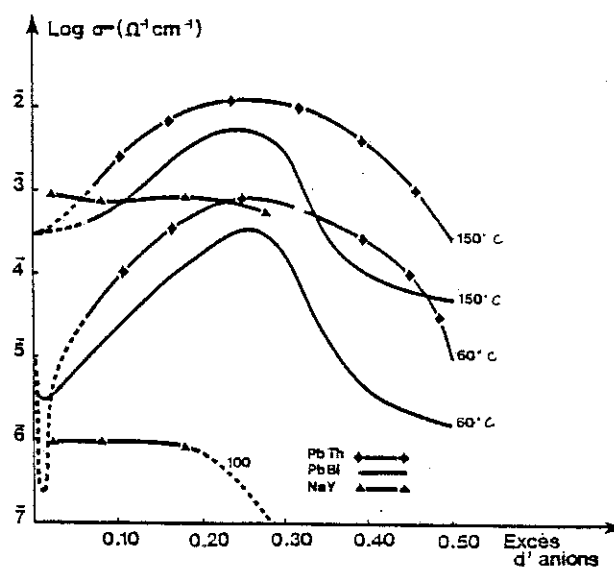


Figure 11
 $\text{Pb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{F}_{2+x}$
 $\text{Pb}_{1-x}\text{Th}_x\text{F}_{2+2x}$

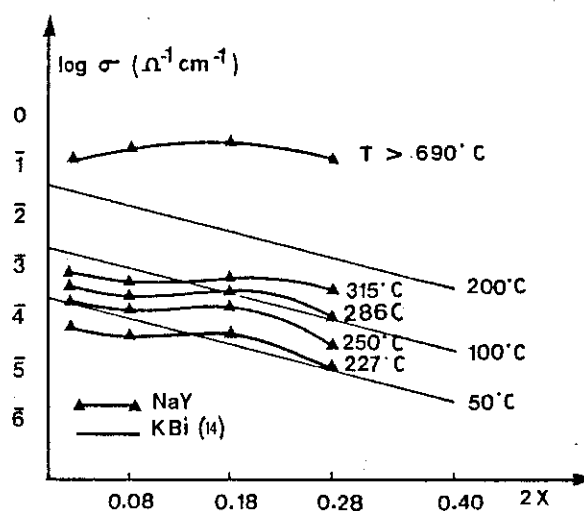


Figure 12
 $\text{Na}_{0.5-x}\text{Y}_{0.5+x}\text{F}_{2+2x}$ et $\text{K}_{0.5-x}\text{Bi}_{0.5+x}\text{F}_{2+2x}$

tion toutefois du terme limite $2x = 0,28$. Les valeurs déterminées sont nettement inférieures à celles des phases $\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{F}_{2+x}$ dont l'énergie d'activation est comprise entre 1,15 et 0,7 eV (15), mais restent supérieures à celles rencontrées dans les solutions solides $\text{K}_{0,5-x}\text{Bi}_{0,5+x}\text{F}_{2+2x}$ (12), $\text{Pb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{F}_{2+x}$ (13) $\text{Pb}_{1-x}\text{Th}_x\text{F}_{2+2x}$ (14) qui se situent entre 0,3 et 0,5 eV.

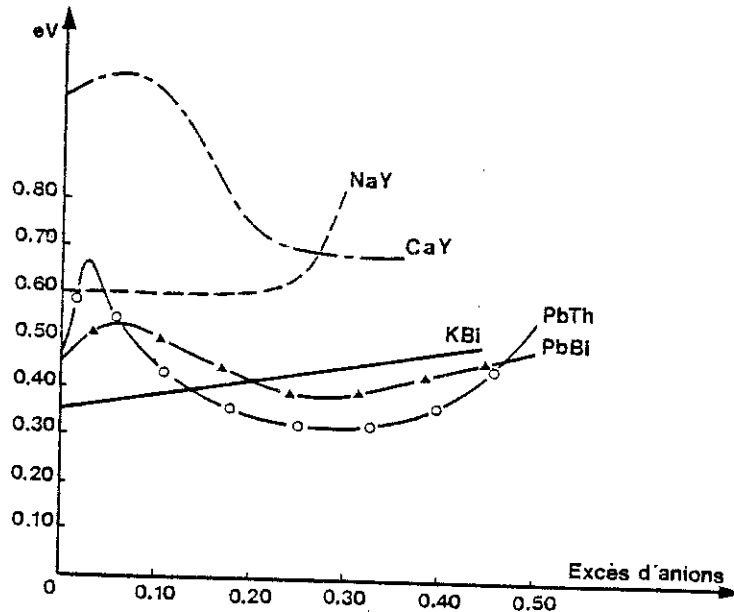


Figure 13

Comparaison de l'évolution des énergies d'activation en fonction de l'excès d'anions x ou $2x$ pour les différentes solutions solides à structure Fluorine

2 - $T > 690^\circ\text{C}$ (structure Fluorine)

La conductivité de solutions solides $\text{Na}_{0,5-x}\text{Y}_x\text{F}_{2+2x}$ devient supérieure à $0,1 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ et s'accompagne d'une énergie d'activation de 0,3 eV qui à la précision des mesures effectuées, n'évolue pas en fonction de la concentration.

Dans ce domaine de température, la conductivité du terme $\text{Na}_{0,41}\text{Y}_{0,59}\text{F}_{2,18}$ est environ 10 fois inférieure à celle du super conducteur ionique αAgI (17) mais elle correspondrait sensiblement à celle de βPbSnF_4 (18) extrapolée au-dessus de son point de fusion.

V - Discussion

Les différents régimes de conductivité précédemment cités : extrinsèque associé puis dissocié, intrinsèque, caractérisés par des énergies d'activation telles que :

$$E_{\text{intrinsèque}} > E_{\text{associé}} > E_{\text{dissocié}}$$

ne sont généralement observés que sur les composés à faible taux de dopage (inférieur à une mole pour cent dans CaF_2VF_3 (2)).

La région extrinsèque a un domaine de stabilité d'autant plus large que la concentration en dopant est plus forte. De plus, dans les composés à fort taux de dopage les "défauts" tendent à s'associer pour former des complexes suffisamment stables en température pour que le régime de dissociation ne puisse être mis en évidence. L'étude des variations des énergies d'activation en fonction du taux de dopage (ou concentration des solutions solides) permet de mettre en évidence des associations spécifiques. L'augmentation de l'énergie d'activation de 0,6 à 0,79 eV du terme limite des solutions solides $\text{Na}_{0,5-x}\text{Y}_{0,5+x}\text{F}_{2+2x}$ peut être attribuée à l'établissement d'un ordre partiel au sein de ces complexes, de même que la variation linéaire de l'énergie d'activation des phases $\text{K}_{0,5-x}\text{Bi}_{0,5+x}\text{F}_{2+2x}$ peut rendre compte d'associations progressives conduisant au terme ordonné $\text{KBi}_3\text{F}_{10}$ (16). En ce qui concerne les solutions solides $\text{Pb}_{1-x}\text{Th}_x\text{F}_{2+2x}$, la courbe $E_a = f(x)$ (19) pourrait indiquer l'existence de deux types de complexes, les uns se formant à faible concentration, les autres vers la composition limite $2x_{\text{max}} = 0,45$.

Dans le domaine de température inférieur à 350°C, la conductivité des solutions solides $\text{Na}_{0,5-x}\text{Y}_{0,5+x}\text{F}_{2+2x}$ est probablement de type extrinsèque. Une élévation en température ne conduit pas au régime intrinsèque, qui serait caractérisé par une énergie d'activation supérieure à 0,6 eV : il s'établit au contraire, un régime de conductivité caractérisé par une réduction de l'énergie d'activation.

Classique en-dessous de 350°C, le comportement des solutions solides $\text{Na}_{0,5-x}\text{Y}_{0,5+x}\text{F}_{2+2x}$ à des températures supérieures à 690°C est à rapprocher de celui des composés MF_2 à structure Fluorine : BaF_2 (20), CaF_2 (21,25), SrF_2 (21) et βPbF_2 (22,30). Dans un domaine de température situé en-dessous de leur point de fusion et au-delà de leur région intrinsèque, la conductivité de ces matériaux, carac-

térisée par une énergie d'activation généralement faible 0,1 à 0,2 eV devient de l'ordre de grandeur de celle des sels fondus ($\sigma \sim \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$) (figure 14).

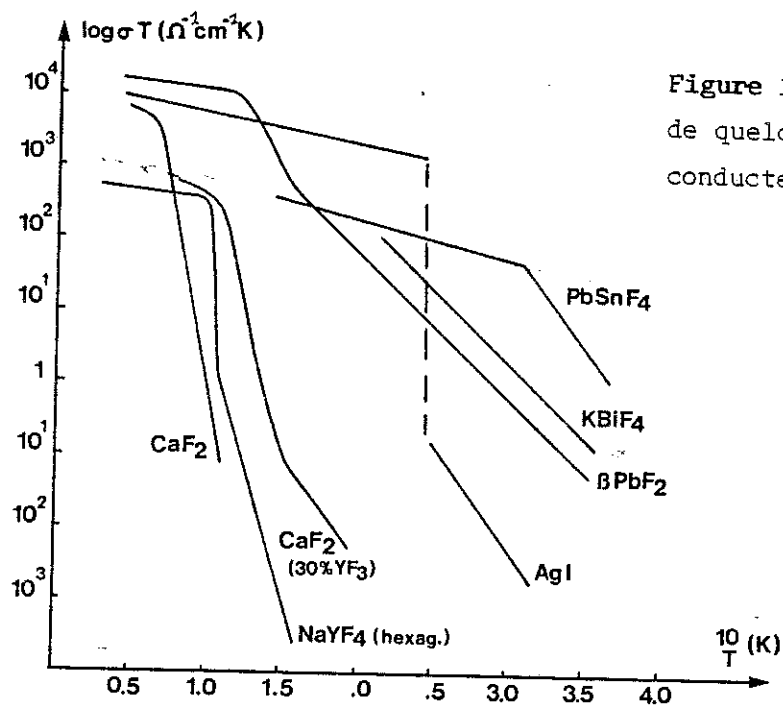


Figure 14 : Conductivité de quelques super-conducteurs

Les travaux de Dworkin et Brédig (25) montrent que dans cette zone de température, les composés $\text{Me}^{\text{II}}\text{F}_2$ présentent une forte anomalie de chaleur spécifique attribuée à une transition diffuse (ou transition de Faraday).

Derrington et O'Keefe (24) ont observé que cette transition s'accompagne d'une forte variation d'entropie, de l'ordre de grandeur d'une entropie de fusion, entropie de fusion qui pour ces matériaux est par contre anormalement basse. Ces auteurs, notamment O'Keefe (25) ont d'abord décrit les processus responsables de la conductivité élevée, observée dans ce domaine de température proche de la température de fusion, en terme de "fusion du sous-réseau anionique" (21).

De nombreux travaux visant à préciser le degré de désordre du sous-réseau des espèces responsables de la conductivité, en particulier ceux de Catlow (26), Shooman (27) et Chadwick (28), permettent de penser que dans

cette zone de transition, la conductivité n'est pas consécutive à une augmentation de la concentration en défauts de Frenkel, qui reste de l'ordre de quelques pour cent, mais à une augmentation de la mobilité des porteurs.

En ce qui concerne les solutions solides $\text{Na}_{0,5-x}\text{Y}_{0,5+x}\text{F}_{2+2x}$ dont la structure est de type Fluorine dopé ce type de conductivité est observé dans tout leur domaine de stabilité thermique soit $T > 690^\circ\text{C}$. Ceci semble en accord avec les travaux de Catlow (29) montrant que la température de transition diffuse peut se trouver considérablement réduite par dopage (tableau I). La persistance jusqu'à 636°C de ce type de conductivité que manifeste le terme ($2x = 0,28$) semble correspondre à un retard pour la formation de la phase ordonnée observée pour cette composition plutôt qu'à un abaissement de la température de transition diffuse.

Tableau I

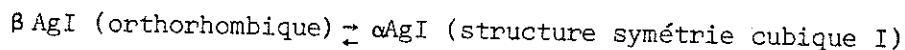
Crystal	Impurity content (atomic %)	T_c (K)	T_m (K)	Lattice parameter (Å)
CaF_2	nominally pure	1430	1633	$5.463711 \pm 2 \times 10^{-6}$
CaF_2	9% YF_3	~1200		5.4818 ± 0.0011
BaF_2	nominally pure	1230	1550	6.196 ± 0.003
BaF_2	1.9% YF_3	~1170		6.1831 ± 0.001
SrCl_2	nominally pure	1000	1146	
SrCl_2	4.0% GdCl_3	950		
SrCl_2	6.4% GdCl_3	930		
SrCl_2	8.8% GdCl_3	880		

Abaissement de la température de transition diffuse T_c , par dopage des phases $\text{Me}^{\text{II}}\text{F}_2$ (Catlow (29))

A la transition cristallographique :

NaYF_4 (structure Fluorine) $\xrightarrow{690^\circ\text{C}}$ NaYF_4 (structure hexagonale type NaNdF_4)
la conductivité du terme $2x = 0,02$, que l'on peut assimiler à celle du composé NaYF_4 , décroît brusquement d'un facteur 10^2 .

Ce comportement, bien que modeste, est analogue à celui du super conducteur AgI (17) dont la conductivité varie d'un facteur 10^5 lors de la transition (31) :



Ces observations se trouvent confortées par les travaux de Matar (32) sur le composé KBiF_4 qui présente comme nous le verrons par la suite, une forte analogie structurale avec NaYF_4 : existence d'une variété basse température αKBiF_4 isotype de NaNdF_4 et d'une forme βKBiF_4 à structure Fluorine. Cet auteur montre que la transition $\alpha \rightleftharpoons \beta$ s'accompagne d'une forte variation d'entropie, supérieure à l'entropie de fusion du matériau lui-même. Ce comportement thermodynamique est analogue à celui d'autres composés tel AgI, dont la conductivité de type classique devient de type super-ionique à la suite d'une transition cristallographique : la modification des propriétés électriques est associée à l'établissement d'une structure favorable à une conductivité élevée dont les mécanismes ont d'abord été décrits en terme d'état "quasi-liquide" (33).

Dans les domaines de température où la conductivité des solutions solides $\text{Na}_{0,5-x}\text{Y}_{0,5+x}\text{F}_{2+2x}$ a été étudiée : $T < 350^\circ\text{C}$, $T > 690^\circ\text{C}$, l'étude par résonance magnétique nucléaire effectuée par Chabre (34) sur le terme $\text{Na}_{0,41}\text{Y}_{0,59}\text{F}_{2,18}$ montre que la conductivité observée est à associer au mouvement des atomes de fluor, la fréquence de saut du sodium ne devenant notable qu'au-dessus de 830°C .

L'évolution peu marquée des propriétés électriques des solutions solides en fonction du nombre de fluor excédentaire par rapport à la structure Fluorine, indique la formation certaine d'associations "cation trivalent-anion fluor". Aussi, l'approche des mécanismes de diffusion responsables de la conductivité par ion fluor dans les phases $\text{Na}_{0,5-x}\text{Y}_{0,5+x}\text{F}_{2+2x}$ nécessite-t-elle au préalable la détermination de ces complexes. L'étude de l'arrangement moyen et de l'arrangement local des atomes de fluor a donc été réalisée à température ambiante et à 760°C par les techniques de diffraction et de diffusion des RX, des électrons et des neutrons.

REFERENCES

- 1 - A.B. Lidiard
Ionic Conductivity
- 2 - W. Bollman, P. Görlich, W. Hauk and H. Mothes
Phys. Stat. Sol. (a), 2, 157, (1970)
- 3 - K.S. Cole and R.H. Cole
J. Chem. Phys., 9, 341, (1941)
- 4 - J.E. Bauerle
J. Phys. Chem. Solids, (1969), vol. 30, pp. 2657-2670
- 5 - R. Schouler, M. Kleitz, C. Desportes
J. de Chimie Physique, (1973), 70, n° 6
- 6 - D. Ravaine, J.L. Souquet
J. de Chimie Physique, (1974), n° 5,
- 7 - A.K. Jonscher
J. of Materials Sciences, 13, (1978), 553
- 8 - D. Ravaine, J.L. Souquet,
C.R. Acad. Sci., Série C, t. 277, (1973),
- 9 - J.R. Mac Donald
Superionic Conductor, Mattan et Roth (1976), Ed. Plenum
- 10 - A. Hammou
Thèse Université de Grenoble (1973)
- 11 - M. Kleitz, J.H. Kennedy
Fastion Transport in Solids (1979), p. 185
P. Vashista, J.N. Mundy, G.K. Shenoy, Editors ed. North-Holland
- 12 -S. Matar, J.M. Réau, C. Lucat, J. Granec, P. Hagenmuller
Mat. Res. Bull., (1980), 15, 1295

- 13 - C. Lucat, G. Campet, J. Claverie, J. Portier, J.M. Réau, P. Hagemmuller
Mat. Res. Bull., 11, 167, (1976)
- 14 - J.M. Réau, A. Rhandour, C. Lucat, J. Portier, P. Hagemmuller
Mat. Res. Bull., vol. 13, pp. 827-833, (1978)
- 15 - J.M. Réau, C. Lucat, G. Campet, J. Portier, A. Hammou
J. Solid State Chem., 17, 123, (1976)
- 16 - S. Matar, J.M. Réau, C. Lucat, J. Grannec, P. Hagemmuller
Mat. Res. Bull., vol. 15, pp. 1295-1301, (1980)
- 17 - J.F. Bauerle
J. Phys. Chem., 30, 2657, (1969)
- 18 - J.M. Réau, C. Lucat, J. Portier, P. Hagemmuller
Mat. Res. Bull., vol. 13, pp. 877-882, (1978)
- 19 - P. Darbon, J.M. Réau, P. Hagemmuller
Solid State Ionics, 2, (1981), 131-138
- 20 - E. Barsis, A. Taylor
The J. Of Chem. Phys., vol. 48, n° 10, (1968)
- 21 - C.E. Derrington, A. Lindner and M. O'Keefe
J. of Solid State Chem., 15, 171-174, (1975)
- 22 - C.E. Derrington, M. O'Keefe
Nature (London) Phys. Scie., 246, 44, (1973)
- 23 - A.S. Dworkin, M.A. Bredig
the Jour. of Phys. Chem., vol. 72, n° 4, (1968)
- 24 - C.E. Derrington, A. Naurostky, M. O'Keefe
Solid State Comm., vol. 18, pp. 47-49, (1976)
- 25 - M. O'Keefe
Fast Ion Transport in Solids (edit Van Gool), 233 (North-Hollands,
Amsterdam, 1973)

- 26 - R.W. Catlow
Comments Solid State Phys., vol. 9, n° 5, pp. 157-167, (1980)
- 27 - J.S. Schoonman
Solid State Ionics, 1, (1980), 121-131
- 28 - A.V. Chadwick
Solid State Ionics, 8, (1983), 209-220
- 29 - C.R.A. Catlow, I.D. Comins, F.A. Germano, R.T. Harley and W. Hayes
Phys. Letters, vol. 71A, n° 1, (1979), 97-98
- 30 - G.A. Samara
J. Phys. Chem. Solids, vol. 40, p. 509-522, (1979)
- 31 - A. Kvist, A. Josefson
Z. Naturforsch., A23, 625, (1968)
- 32 - S. Matar
Thèse Université de Bordeaux, (1983)
- 33 - M. O'Keefe, B.G. Hyde
Phil. Mag., 33, 219, (1976)
- 34 - Y. Chabre, C. Berthier
Proceeding of the 19th Metallurgy Colloquim, INSTN, Saclay, Juin (1976)

CHAPITRE III

ARRANGEMENT MOYEN DES ATOMES DE FLUOR DANS LES PHASES $\text{Na}_{0,5-x}\text{Y}_{0,5+x}\text{F}_{2+2x}$ A TEMPERATURE AMBIANTE ET A 760°C

L'analyse des intensités diffractées, aux RX ou aux neutrons par un échantillon non stoechiométrique permet de déterminer la structure moyenne. Bien qu'elle ne donne pas d'informations directes sur l'arrangement local des atomes, elle permet :

- de déterminer les sites occupés par les différents atomes et leurs taux d'occupation, avec des erreurs statistiques d'un ordre de grandeur tel, que l'on puisse par la suite distinguer entre différents modèles possibles,
- d'étudier en fonction de la concentration des phases comment évolue la répartition des atomes entre les différents sous-réseaux,
- de détecter en température les modifications éventuelles de ces répartitions.

L'arrangement moyen des atomes de fluor dans les conducteurs anioniques $\text{Na}_{0,5-x}\text{Y}_{0,5+x}\text{F}_{2+2x}$ ($0 < 2x \leq 0,28$) a été déterminé par résolution de la structure moyenne à température ambiante, de phases trempées à partir de 830°C, comportant un excès d'anions $2x$ égal à 0,02 ; 0,04 ; 0,08 ; 0,18 et 0,28. Afin de rendre compte des évolutions éventuelles de cet arrangement dans le domaine de température supérieur à 690°C, la structure moyenne du terme 0,18 a été déterminée à 760°C.

I - Mesure des intensités diffractées par un échantillon monocristallin

L'intensité totale diffractée par un monocristal en position de réflexion sélective ou réflexion de Bragg sur un plan atomique d'indice (hkl), tel que $2\sin\theta = \lambda/d_{hkl}$ s'écrit :

. dans le cas des RX

$$I_{hkl} = kL p F_{(hkl)}^2 = kL p \left| \sum_{n=1}^N f_n \exp 2\pi i \vec{H} \cdot \vec{r}_n \right|^2$$

. dans le cas des neutrons

$$I_{(hkl)} = k' L F_{(hkl)}^2 = k' L \left| \sum_1^{N_a} b_n \exp 2\pi i \vec{H} \cdot \vec{r}_n \times T_n \right|^2$$

où :

- . k et k', communément appelés facteurs d'échelle, sont des constantes dépendant entre autres du nombre de mailles cristallines et de la longueur d'onde,
- . θ est la moitié de l'angle entre le faisceau incident et le faisceau diffracté,
- . λ est la longueur d'onde de la radiation incidente,
- . d_{hkl} est la distance entre les plans réticulaires d'indices (h,k,l),
- . L est le facteur de Lorentz,
- . p est le facteur de polarisation,
- . N_a est le nombre d'atomes dans la maille élémentaire,
- . $\vec{r}_n$ la position relative du n^{ième} atome dans cette maille,
- . $\vec{H}$ le vecteur de diffusion du plan (h,k,l),
- . T_n est le facteur de température de l'atome n,
- . f_n , le facteur de forme de l'atome n, traduit le pouvoir de diffusion des RX par cet atome. Il dépend essentiellement de la charge électronique de l'atome considéré et décroît rapidement en fonction de $\sin\theta/\lambda$,
- . b_n , la longueur de Fermi de l'atome, mesure la section efficace de diffusion des neutrons par le noyau de cet atome. Elle est indépendante de la longueur d'onde et de l'angle θ de mesure.

La confiance en un modèle structural étant d'autant plus réaliste que l'affinement de ce modèle a été effectué sur le plus grand nombre de réflexions possibles, mesurées dans les conditions optima, les expériences ont été réalisées à une courte longueur d'onde : $\lambda_{\text{argent}} = 0,56 \text{ \AA}$ pour les phases 0,02 et 0,04, $\lambda_{\text{neutron}} = 0,59 \text{ \AA}$ pour les phases 0,08 ; 0,18 et 0,28.

A longueur d'onde égale, la diffraction des neutrons permet :

- de s'affranchir des problèmes d'absorption, les neutrons étant peu absorbés par les éléments considérés : yttrium, sodium, fluor (1),

- de s'affranchir de la fluorescence X de l'yttrium encore importante à la longueur d'onde de l'argent. Celle-ci se traduit par une réduction des intensités et une augmentation du fond continu consécutive à la réémission de l'yttrium, fond continu par ailleurs déjà élevé dans ces phases à structure désordonnée,

- d'obtenir un nombre plus important de réflexions mesurables (la longueur de Fermi étant indépendante de $\sin\theta/\lambda$) auxquelles les atomes de fluor contribuent de façon préférentielle : le rapport des longueurs de Fermi du cation moyen $b_{(Y-Na)}$ à celle du fluor b_F étant de l'ordre de 1 alors que le rapport des facteurs de forme $f_{(Y-Na)}/f_F = 2,5$.

1 - Diffraction des neutrons à température ambiante

Les mesures ont été réalisées sur le diffractomètre à quatre cercles D9 de l'Institut Laue Langevin de Grenoble, à une longueur d'onde de $0,59 \text{ \AA}$ (monochromateur de cuivre en position (220), utilisé en transmission).

Les échantillons correspondant aux compositions $2x = 0,08$; $0,18$; $0,28$ sont des monocristaux taillés en sphères de rayon $0,15 \text{ cm}$.

La mesure des intensités a été effectuée par la méthode du pas à pas. Chaque réflexion et son fond continu adjacent ont fait l'objet de 31 points de mesure réalisés à nombre de neutrons incidents constant (système monitorisé). Pour chaque point, le positionnement angulaire du cristal et du détecteur est de type " $\omega.\theta$ couplé". La constante du couplage de même que la longueur du domaine angulaire incluant le pic et son fond continu ont été déterminés expérimentalement pour chaque échantillon. Les intensités des réflexions équivalentes dans la symétrie $m3m$ ne montrant pas de différences systématiques autres que l'erreur statistique de mesure, seules les réflexions situées sur $1/8$ de la sphère d'Ewald ont été mesurées. Les données ont ensuite été traitées par le programme de Lehman et Larsen (2) : le profil du pic de diffraction a été tracé pour chaque réflexion, et après soustraction du fond continu, l'intensité intégrée a été corrigée du facteur de Lorentz.

Pour chacun des échantillons, les conditions expérimentales sont réunies tableau I.

2 - Diffraction des RX

N'ayant pas obtenu des monocristaux de taille et de qualité suffisantes pour une étude aux neutrons, les phases correspondant aux compositions $2x = 0,02$ et $0,04$ ont été étudiées par diffraction X. Les échantillons utilisés

Tableau I

$\text{Na}_{0,5-x}^{\text{Y}}\text{O}_{0,5+x}\text{F}_{2+2x}$: conditions expérimentales

	RX	$\lambda_{\text{argent}} = 0,56 \text{ \AA}$	Neutrons	$\lambda = 0,59 \text{ \AA}$
2x	0,02	0,04	0,08	0,18
Maille (Å)	5,462	5,469	5,475	5,503
Masse volumique g/cm ³	3,87	3,90	3,92	4,12
$\mu \text{ cm}^{-1}$	189	192	$\sim 0,016$ évalués par analogie aux RX	$\sim 0,016$
$f_{(\text{Y-Na})}/f_{\text{F}}$	$\sim 2,5$	$\sim 2,5$	$\sim 2,5$	$\sim 2,7$
$b_{(\text{Y-Na})}/b_{\text{F}}$	1,03	1,04	1,05	1,08
rayon de l'échantillon taillé en sphère (cm)	0,010	0,010	0,15	0,15
Angle maximum de mesure θ	38°	38°	43°	43°
Nombre de réflexions mesurées	2030	2030	270	270
total				
indépendantes	89	89	90	90
Retenues $F_{2\sigma}$	71	65	69	69

sont des monocristaux quasiment sphériques de rayon 0,010 cm. Les mesures ont été réalisées sur un diffractomètre à quatre cercles Nonius CAD4, équipé d'un tube à anticathode d'argent et d'un monochromateur en graphite. L'usage d'une feuille de nickel de 60 microns d'épaisseur, apposée sur la fenêtre du détecteur a permis de diminuer le bruit de fond dû à la fluorescence de l'yttrium encore importante à la longueur d'onde de l'argent. Les essais réalisés avec et sans feuille de nickel ont montré que si les intensités étaient divisées d'un facteur 4, le fond continu en-dehors des pics de Bragg était réduit d'un facteur 30.

La mesure des intensités diffractées a été effectuée avec un balayage de type $\omega.\theta$ couplés, sur un intervalle angulaire de 2° , à la vitesse moyenne de 0,4 degré par minute. La sphère d'Ewald a été explorée dans sa totalité, par couronnes successives. L'angle θ maximum et le nombre de réflexions mesurées sont indiqués tableau I. En fin d'expérience, les intensités ont été corrigées du bruit de fond et du facteur de Lorentz-polarisation.

II - Résolution de la structure moyenne, à température ambiante, des phases $\text{Na}_{0,5-x}\text{Y}_{0,5+x}\text{F}_{2+2x}$

1 - A partir des données neutroniques ($2x = 0,08 ; 0,18$ et $0,28$)

Les données expérimentales, moyennées dans la symétrie $m\bar{3}m$, ont été analysées avec le programme X-Rays (3). La correction d'absorption n'a pas été effectuée, de même que la correction d'extinction. Les travaux de Cooper (4) montrent que les effets d'extinction observés sur les intensités diffractées par un monocristal de symétrie élevée, et particulièrement de symétrie cubique, se trouvent réduits par l'usage d'une courte longueur d'onde. Pour éviter cependant toute source d'erreur, les 2 réflexions les plus fortes 220 et 400 ont été exclues des affinements de structure. Aucune réduction systématique des facteurs de structure observés par rapport aux facteurs de structure calculés n'a été décelée par la suite.

2 - A partir des données de RX ($2x = 0,02$ et $0,04$)

Les calculs cristallographiques ont été effectués, à partir de données expérimentales moyennées dans la symétrie $m\bar{3}m$, à l'aide du programme SDP Enraf-Nonius version 15, avec les facteurs de diffusion de Cromer et

et Waber (5) et les coefficients de dispersion anormale de Cromer et Liberman (6). Le coefficient d'absorption linéaire des phases étudiées étant voisin de 190 cm^{-1} à la longueur d'onde de l'argent, la correction d'absorption, pour une sphère de rayon $0,01 \text{ cm}$ a été appliquée. Par contre, la correction d'extinction n'a pas été jugée nécessaire.

3 - Résolution de la structure moyenne

La structure a été résolue par la méthode de l'atome lourd. Le modèle de départ étant la structure Fluorine qui peut être décrite par l'empilement alterné de cubes de fluor centrés par un atome de calcium et de cubes de fluor dits "vides" (figure 1), le cation moyen sodium-yttrium a été placé

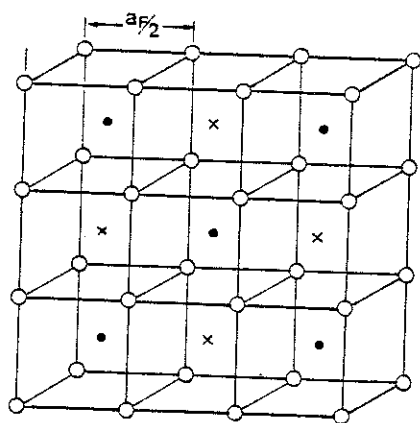


Figure 1 : Représentation des cubelets anioniques de la structure Fluorine :

CaF_2 ,

- position des atomes de calcium
- x centre des cubelets dits "vides"
- OF

sur le site calcium : $4a (0,0,0)$. Les sections de Fourier réalisées dans le groupe spatial $\text{Fm}3\text{m}$ ont seulement mis en évidence le site $\text{F}_N : 8c, (\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$ correspondant aux atomes de fluor normaux de la structure Fluorine. Des sections de Fourier, différences entre les facteurs de structure observés et ceux calculés avec les atomes Y-Na et F_N ont alors mis en évidence des maxima de densité :

- autour des positions F_N où l'on observe 4 pics bien individualisés, situés à $0,30 \text{ \AA}$ suivant $\langle 111 \rangle$ du site régulier, formant un tétraèdre dont les sommets sont dirigés vers le centre des cubes anioniques "vides" adjacents (figure 2 et 3),

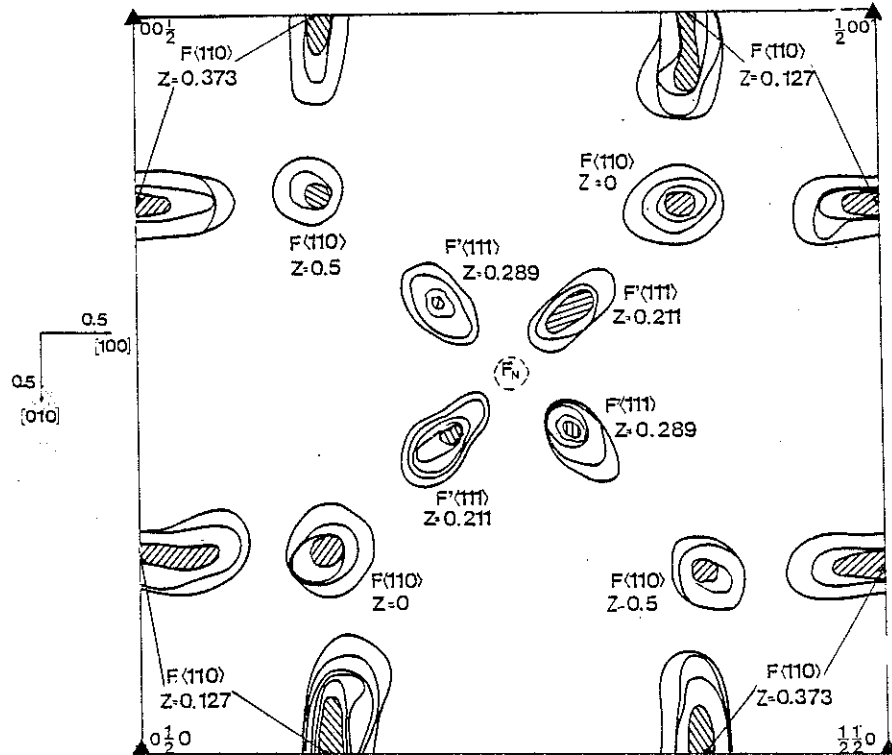


Figure 2

Projection [001] dans 1/8 de maille d'une Fourier différence
 $[F_{\text{obs}} - F_{(\text{Y-Na}, F_N)} \text{ calculé}]$

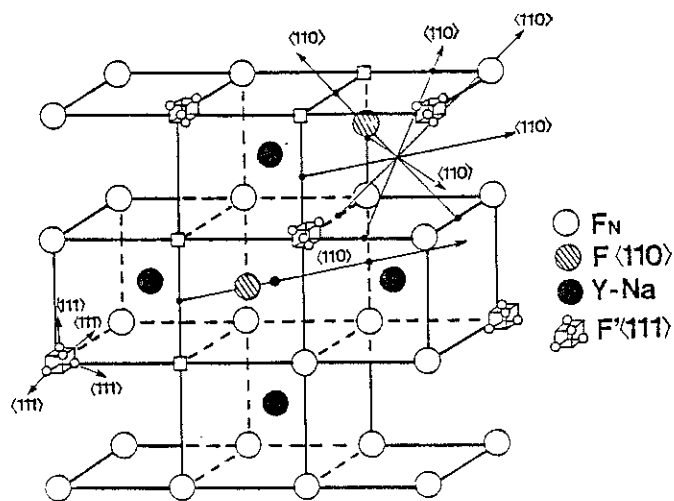


Figure 3

Positionnement des atomes de type $F_{\langle 110 \rangle}$ et $F'_{\langle 111 \rangle}$ dans la structure Fluorine

- autour du centre des cubes anioniques vides : où l'on observe 12 pics, arrangés suivant les directions $\langle 110 \rangle$, ces pics présentant une déformation prononcée suivant la direction $\langle 100 \rangle$ (figures 2 et 3).

Etant donné leurs proximités, ces maxima ont été attribués au désordre existant dans le sous-réseau anionique des phases $\text{Na}_{0,5-x}\text{Y}_{0,5+x}\text{F}_{2+2x}$, les cartes de Fourier rendant compte de l'arrangement moyen des atomes. La description cristallographique individualise 2 sous-réseaux fluor non intégralement occupés :

- $F'_{\langle 111 \rangle}$: 32f (w,w,w) correspondant à des atomes de fluor situés au voisinage du site régulier F_N .

- $F_{\langle 110 \rangle}$: 48i ($\frac{1}{2}$, u, u) correspondant à des atomes de fluor situés autour du centre des cubes anioniques.

Les paramètres de position ainsi que les taux d'occupation des sites $F'_{\langle 111 \rangle}$ et $F_{\langle 110 \rangle}$, de même que le taux d'occupation du site F_N ont été déterminés à partir de la hauteur des pics observés sur des séries de cartes de Fourier différence, réalisées à partir de modèles structuraux successifs où seuls les facteurs de température isotropes des anions et des cations ont été débloqués. Les solutions qui ont été retenues sont celles qui, après affinement simultané des paramètres de position et d'occupation des sites ainsi que des facteurs de température isotropes, conduisent à des sections de Fourier différence quasiment nulles et à des formules anioniques compatibles avec la formule cationique, aucune contrainte n'ayant été appliquée entre les taux d'occupation des sites fluor.

Les paramètres structuraux obtenus pour les différentes compositions étudiées sont reportés dans le tableau II. On remarque que les paramètres des positions atomiques évoluent peu en fonction de la composition des phases. Les facteurs d'agitation thermique des atomes de fluor sont en moyenne plus élevés que ceux généralement observés dans les phases ordonnées de type $\text{K}_x\text{Ln}_y\text{F}_{x+3y}$. Cependant, les facteurs de température du sous-réseau $F'_{\langle 111 \rangle}$ sont, à composition égale, systématiquement plus faibles que ceux du sous-réseau F_N .

Tableau II

Paramètres structuraux obtenus pour les phases $\text{Na}_{0,5-x}\text{Y}_{0,5+x}\text{F}_{2+2x}$

(PP = taux d'occupation du site,

nF = nombre d'atomes de fluor présents dans les différents sous-réseaux pour la formule MF_{2+2x})

2 + 2x d'après la formule cationique		2,02	2,04	2,08	2,18	2,28
a(Å)		5,462	5,469	5,475	5,503	5,517
Rw (%)		4,4	3,5	2,5	3,3	3,8
Y-Na (2a)	B(Å ²)	1,01(3)	1,2(1)	0,92(5)	1,01(8)	1,2(1)
F _N (8c)	PP	0,385(20)	0,445(25)	0,710(15)	0,490(20)	0,501(15)
	B(Å ²)	1,5(2)	1,2(1)	2,2(2)	1,7(2)	1,7(3)
F' _{<111>} (32f)	w	0,280(5)	0,291(4)	0,284(4)	0,286(3)	0,286(3)
	PP	0,084(4)	0,079(4)	0,052(5)	0,100(3)	0,083(4)
	B(Å ²)	1,1(1)	0,94(9)	0,90(6)	1,4(1)	1,2(1)
F _{<110>} (48i)	u	0,343(6)	0,341(3)	0,358(11)	0,377(5)	0,373(4)
	PP	0,044(6)	0,044(5)	0,012(3)	0,029(3)	0,048(3)
	B(Å ²)	6(1)	2,5(5)	3,0(4)	2,1(2)	3,1(4)
n ₁ F _N		0,77(4)	0,89(5)	1,42(3)	0,98(4)	1,00(3)
n ₂ F' _{<111>}		0,67(3)	0,63(3)	0,42(4)	0,80(2)	0,66(3)
n ₃ F _{<110>}		0,53(7)	0,53(6)	0,14(4)	0,35(3)	0,58(3)
n ₁ F _N + n ₂ F' _{<111>}		1,44(7)	1,52(8)	1,84(7)	1,78(6)	1,66(6)
2 + 2x obtenu par affinement		1,97	2,05	1,98	2,13	2,24

III - Comparaison de l'arrangement moyen des atomes de fluor dans les phases
 $\text{Me}^{\text{II}}_{0,5-x}\text{Y}_{0,5+x}\text{F}_{2+2x}$ à celui déterminé pour d'autres conducteurs par ion
fluor de même type structural

Dans les solutions solides de type Fluorine faiblement dopées ($\text{Me}^{\text{II}} - x\text{LnF}_3$ où $x < 0,002$), seules les méthodes spectroscopiques comme la résonance magnétique nucléaire ou la résonance paramagnétique peuvent fournir des informations en ce qui concerne le type de défaut créé par la compensation de charge du cation trivalent. (Baker (7)). De nombreux spectres ont été interprétés à partir de modèles incluant des atomes de fluor supplémentaires en positions dites "interstitielles", c'est-à-dire au centre des cubes anioniques vides, voisins de celui occupé par le cation substitué (8). Ces hypothèses ont été confirmées (Catlow (9)) par des calculs détaillés de l'énergie de stabilité du réseau qui montrent que le type de compensation : introduction d'un atome de fluor en premier voisin (nn) ou en second voisin (nnn) (figure 4) dépend de la nature de la matrice Fluorine (CaF_2 , BaF_2 , SrF_2 , SrCl_2) et du rayon de l'ion dopant (10).

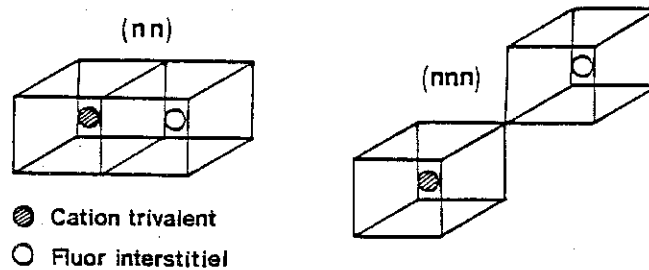


Figure 4

Compensation de la charge du cation trivalent par introduction d'un atome de fluor au centre du cube anionique en premier voisin (nn) ou en second voisin (nnn).

Par contre, l'étude des défauts créés dans les solutions solides à fort excès d'anions peut être abordée par les techniques de diffraction des rayons X et des neutrons. Parmi les travaux réalisés, nous distinguerons les structures Fluorine dopées de type $\text{Me}^{\text{II}}\text{F}_2 - x\text{Me}^{\text{III}}\text{F}_3$ ou $\text{Me}^{\text{II}}\text{F}_2 - x\text{Me}^{\text{IV}}\text{F}_4$ et les structures Fluorine stabilisées par dopage de type $\text{M}^{\text{I}}_{0,5-x}\text{Me}^{\text{III}}_{0,5+x}\text{F}_{2+2x}$.

1 - Structures de type Fluorine, dopées

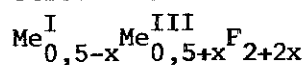
Les déterminations structurales réalisées sur les phases $\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{F}_{2+x}$ (11), $\text{Pb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{F}_{2+x}$ (12) et $\text{Pb}_{1-x}\text{Th}_x\text{F}_{2+2x}$ (13), $\text{Pb}_{1-x}\text{Zr}_x\text{F}_{2+2x}$ (14) montrent que dans ces phases excédentaires en anions, la compensation de charge s'effectue également par introduction d'atomes de fluor dans les cubes anioniques dits "vides", la position excentrée de ces atomes induisant des lacunes dans le sous-réseau des fluors normaux F_N de la structure Fluorine. La description cristallographique individualise à l'intérieur du cubelet anionique deux sous-réseaux non intégralement occupés :

. $\text{F}_{\langle 110 \rangle}$: 48i ($\frac{1}{2}$, u, u) correspondant à des atomes situés le long des directions $\langle 110 \rangle$ (12 possibilités autour du centre du cube)

. $\text{F}_{\langle 111 \rangle}$: 32f (v, v, v) correspondant à des atomes de fluor situés le long des directions $\langle 111 \rangle$ (8 possibilités).

Les paramètres u et v déterminés pour les différentes solutions solides sont indiqués tableau III ; les positions qui leurs correspondent à l'intérieur du cubelet sont représentées figure 5. Pour une phase donnée, u et v sont généralement très voisins à l'exception toutefois des solutions solides $\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{F}_{2+x}$ pour lesquelles les atomes de fluor $\text{F}_{\langle 111 \rangle}$ sont en moyenne plus proche du centre du cubelet que les atomes $\text{F}_{\langle 110 \rangle}$: on note que pour des valeurs de u et v respectivement égales à 0,375, l'atome se trouve situé à mi-distance du centre et d'une arête ou à mi-distance du centre et d'un sommet. La proximité des sites possibles pour le fluor en "position interstielle" décrit en fait la densité observée sur les cartes de Fourier différence autour du centre des cubes anioniques, densité qui présente en général de fortes déformations autour du centre du site de type $\text{F}_{\langle 110 \rangle}$. On observe sur les phases $\text{Pb}_{1-x}\text{Th}_x\text{F}_{2+2x}$ (13) et $\text{Pb}_{1-x}\text{Zr}_x\text{F}_{2+2x}$ (14) fortement excédentaires en anions que la déformation prononcée suivant $\langle 100 \rangle$ de l'enveloppe des sites de type $\text{F}_{\langle 110 \rangle}$ finit par englober les sites de type $\text{F}_{\langle 111 \rangle}$ (Figure 6).

2 - Structures Fluorine stabilisées par dopage de type



Dans les phases $\text{Na}_{0,5-x}\text{Y}_{0,5+x}\text{F}_{2+2x}$ comme dans les phases $\text{K}_{0,5-x}\text{Bi}_{0,5+x}\text{F}_{2+2x}$ et $\text{Rb}_{0,5-x}\text{Bi}_{0,5+x}\text{F}_{2+2x}$ (15), le positionnement des atomes de fluor autour du centre des cubelets anioniques "vides" a été décrit par

Tableau III

Types de sous-réseaux fluor observés à côté du site régulier F_N , dans différentes solutions solides à structure Fluorine excédentaire en anions. Les valeurs de u, v et w indiquées correspondent au dopage minimum et à la concentration limite

Solutions solides à structure Fluorine excédentaire en anions	Excès d'anions maximum	Positions dites interstitielles		Positions "relaxées" par rapport à F_N
		$F_{<110>}$ 48i ($\frac{1}{2}$, u, u)	$F_{<111>}$ 32f (v, v, v)	
II Me _{1-x} ^{III} F _{2+x}	Ca _{1-x} ^Y F _{2+x} (11)	0,378 0,368	0,422 0,410	$F'_{<111>}$ 32f (w, w, w)
	Pb _{1-x} ^{Bi} F _{2+x} (12)	0,395 0,377	0,388 0,362	
II Me _{1-x} ^{IV} F _{2+2x}	Pb _{1-x} Th F _{2+2x} (13)	0,386 0,409	0,406 0,397	0,288 ; 0,304 $\approx$ 0,300
	Pb _{1-x} ^{Zr} F _{2+2x} (14)	0,407 0,417	site moyen $\approx$ 0,40	
I Me _{0,5-x} ^{III} F _{2+2x}	K _{0,5-x} ^{Bi} F _{2+2x} (15)	0,323 0,360		$\approx$ 0,286
	Rb _{0,5-x} ^{Bi} F _{2+2x} (15)	0,365 0,341		
	Na _{0,5-x} ^Y F _{2+2x}	0,343 0,373		

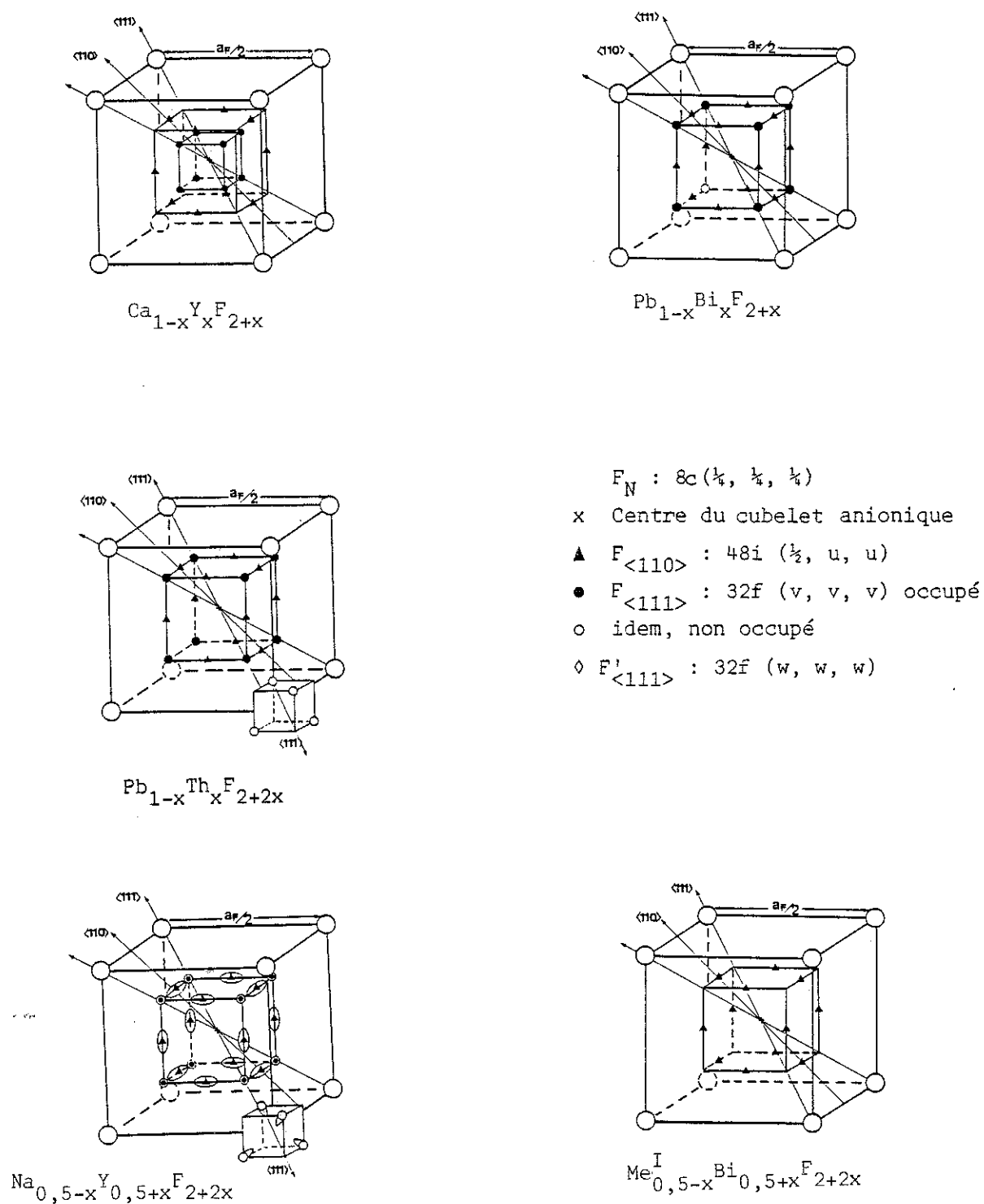


Figure 5

Représentation des positions relatives des sites interstitiels possibles dans le cubelet anionique, pour différentes solutions solides excédentaires en anions

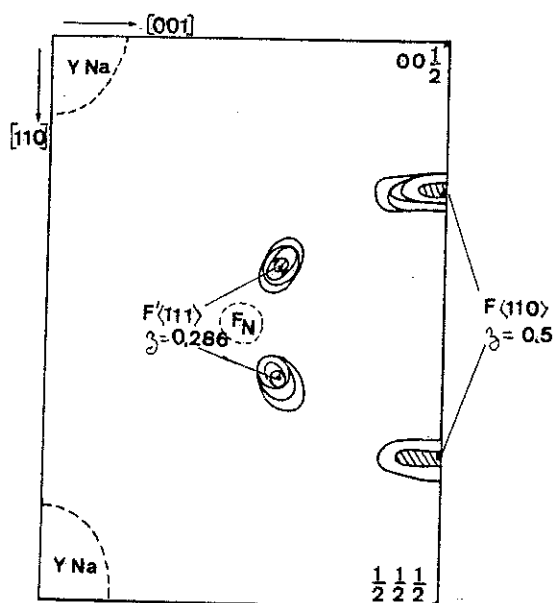


Figure 6

$\text{Na}_{0.41}\text{Y}_{0.59}\text{F}_{2.18}$ température ambiante, projection de Fourier différence sur le plan (110)

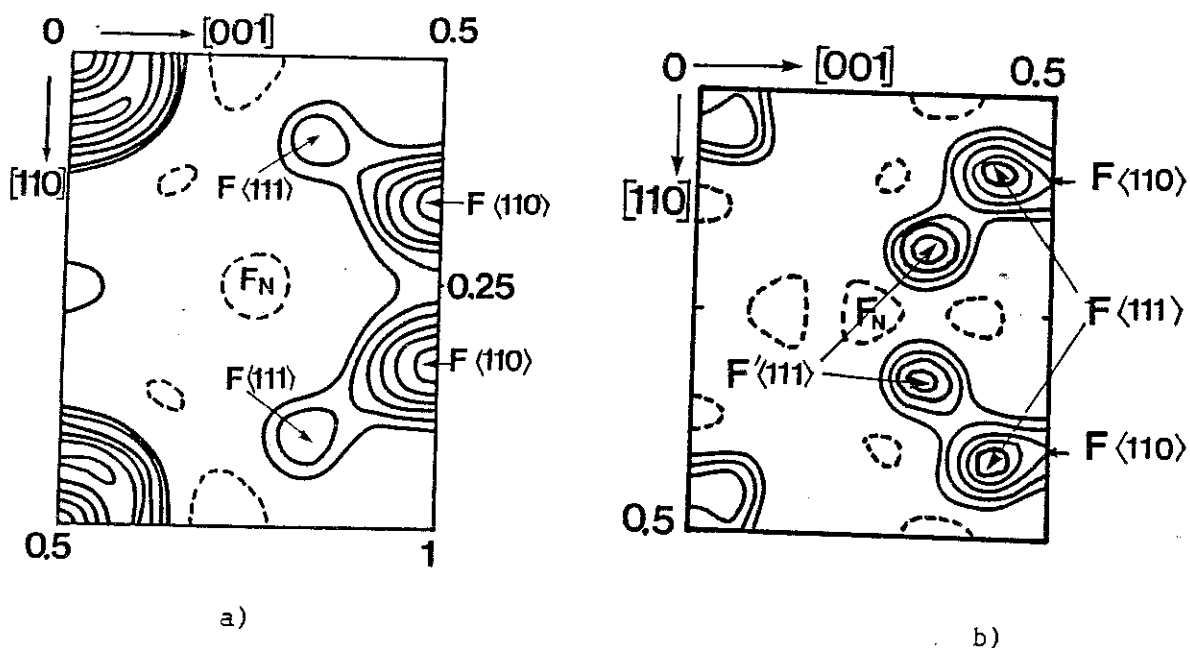


Figure 7

Projection de Fourier différence sur le plan (110)

a) $\text{K}_{0.40}\text{Bi}_{0.60}\text{F}_{2.20}$ (15)

b) $\text{Pb}_{0.77}\text{Th}_{0.23}\text{F}_{2.46}$ (13)

le seul sous-réseau $F_{\langle 110 \rangle}$, avec les paramètres u reportés tableau III. Les cartes de Fourier réalisées pour le terme $Na_{0,41}Y_{0,59}F_{2,18}$ (figures 2 et 6) montrent cependant que la densité nucléaire est fortement déformée suivant la direction $[100]$. La probabilité de présence des atomes de fluor en "position interstitielle" s'écarte donc notablement de la position idéale $\frac{1}{2}$, u , u ($0,343 < u < 0,373$), la limite extrême de ces positionnements se trouvant à $0,30 \text{ \AA}$ environ des sites de type $F_{\langle 111 \rangle}$ (figure 5). L'enrichissement en fluor excédentaire des phases $Na_{0,5-x}Y_{0,5+x}F_{2+2x}$ n'a toutefois pas permis d'observer de densité nucléaire englobant ce type de site, même pour le terme limite $Na_{0,36}Y_{0,64}F_{2,18}$, ce que pourraient par contre indiquer les cartes de Fourier différence obtenus pour le terme $K_{0,4}Bi_{0,6}F_{2,2}$ (figure 7a) sur lesquelles la probabilité de présence des atomes de type $F_{\langle 110 \rangle}$ ($0,323 < u < 0,360$) se déforme en direction d'un site de type $F_{\langle 111 \rangle}$ ($v \approx 0,35$).

Si globalement un seul type de sous-réseau a été mis en évidence pour les atomes de fluor situés en positions interstitielles, sur les cartes de Fourier différence réalisées pour les phases $Na_{0,5-x}Y_{0,5+x}F_{2+2x}$ on observe par contre, quatre pics bien individualisés, situés à $0,30 \text{ \AA}$ suivant $[111]$ des positions F_N . Ces pics ont été décrits par le site cristallographique $F'_{\langle 111 \rangle}$: $32f$ (w, w, w) dont le paramètre $w = 0,286$ est indépendant de la composition des phases. Non observé sur les cartes de Fourier différence des phases $K_{0,5-x}Bi_{0,5+x}F_{2+2x}$ et $Rb_{0,5-x}Bi_{0,5+x}F_{2+2x}$ réalisées par Soubeyroux (15), un tel sous-réseau a également été mis en évidence dans les phases $Pb_{1-x}Th_xF_{2+2x}$ (13) et $Pb_{1-x}Zr_xF_{2+2x}$ (14) pour lesquelles, à forte concentration d'anions, la densité nucléaire observée enveloppe non seulement les sites $F_{\langle 110 \rangle}$ et $F_{\langle 111 \rangle}$ ($v \approx 0,40$), mais aussi un site de type $F'_{\langle 111 \rangle}$ de paramètre $w \approx 0,30$ (figure 7b).

Un doute subsiste cependant sur la nature du sous-réseau $F'_{\langle 111 \rangle}$. Traduit-il une part de vibration anharmonique des atomes de fluor du sous-réseau F_N ou correspond-il à des atomes de fluor en position relaxée ? Nous reviendrons sur ce problème dans la suite de ce travail (chapitre III, paragraphe IV ; chapitre V, partie III).

3 - Evolution de la répartition des atomes de fluor dans les différents sous-réseaux, en fonction de l'excès d'anion

La figure 8 rend compte de l'évolution du nombre d'atomes de fluor observés dans les différents sous-réseaux pour les phases :

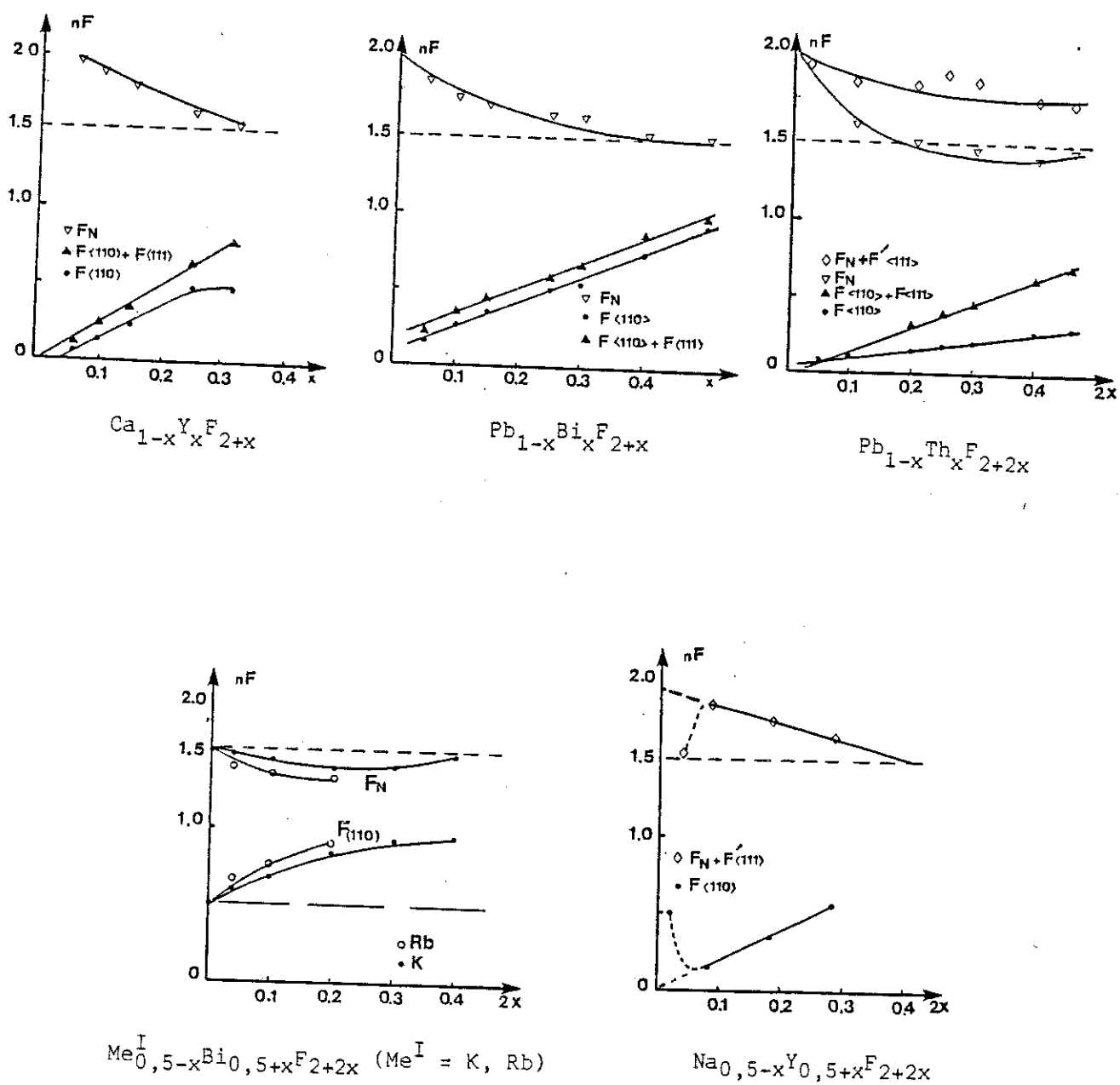


Figure 8 : Evolution du nombre d'atomes de fluor en fonction de l'excès d'anions x ou $2x$

$\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{F}_{2+2x}$ (11), $\text{Pb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{F}_{2+2x}$ (12), $\text{Pb}_{1-x}\text{Th}_x\text{F}_{2+2x}$ (13), $\text{K}_{0,5-x}\text{Bi}_{0,5+x}\text{F}_{2+2x}$ et $\text{Rb}_{0,5-x}\text{Bi}_{0,5+x}\text{F}_{2+2x}$ (15) ainsi que pour les solutions solides $\text{Na}_{0,5-x}\text{Y}_{0,5+x}\text{F}_{2+2x}$.

3-1 Structures Fluorine dopées

On observe que :

- le nombre d'atomes de fluor en site régulier F_N , auquel on adjoindra les atomes de type $F'_{\langle 111 \rangle}$, décroît régulièrement de la valeur 2 à la valeur limite de 1,5 pour les plus fortes concentrations en anions excédentaires. Ceci semble indiquer que le sous-réseau normal de la structure Fluorine ne peut comporter un nombre de lacunes vraies supérieur à 0,5,

- le nombre d'atomes de fluor, en positions dites interstitielles $F_{\langle 110 \rangle}$ et $F_{\langle 111 \rangle}$, toujours inférieur ou voisin de 1 en limite de solutions solides, croît linéairement en fonction de l'excès d'anions.

3-2 Structures Fluorine stabilisées par dopage

Au voisinage de la stoechiométrie, la formule développée des phases $\text{Me}^{\text{I}}_{0,5-x}\text{Me}^{\text{III}}_{0,5+x}\text{F}_{2+2x}$ peut s'écrire $\text{Me}^{\text{I}}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{F}_{1,5}^{\text{N}}\text{F}_{0,5}^{\langle 110 \rangle}$ ($\text{Me}^{\text{I}} = \text{K}, \text{Rb}$) et $\text{Na}_{0,48}\text{Y}_{0,52} [F_N + F'_{\langle 111 \rangle}]_{1,50}\text{F}_{0,52}^{\langle 110 \rangle}$, indiquant que la stabilisation de la structure Fluorine de ces phases s'effectue par un nombre élevé d'atomes de fluor en positions interstitielles $F_{\langle 110 \rangle}$, le nombre de lacunes "vraies" observées dans le sous-réseau des fluors normaux correspondant à la perturbation maximale que semble devoir tolérer ce sous-réseau.

Analogue au voisinage de la stoechiométrie, la répartition des atomes de fluor dans les phases de type $\text{Me}^{\text{I}}_{0,5-x}\text{Me}^{\text{III}}_{0,5+x}\text{F}_{2+2x}$ paraît ensuite évoluer différemment en fonction de l'enrichissement en BiF_3 ou YF_3 .

Pour les solutions solides $\text{K}_{0,5-x}\text{Bi}_{0,5+x}\text{F}_{2+2x}$ et $\text{Rb}_{0,5-x}\text{Bi}_{0,5+x}\text{F}_{2+2x}$, Matar (16) montre que la répartition des atomes de fluor en fonction de l'excédent anionique, évolue à partir de celle précédemment déterminée pour les phases stoechiométriques. Si le nombre des atomes de fluor en position F_N évolue peu, restant voisin de la valeur critique 1,5, le nombre d'atomes en position $F_{\langle 110 \rangle}$ croît par contre régulièrement de 0,5 à $\approx 0,9$ nombre maximum de fluor de ce type observé pour les compositions limites : $\text{K}_{0,30}\text{Bi}_{0,70}\text{F}_{2,40}$

et $\text{Rb}_{0,40}\text{Bi}_{0,60}\text{F}_{2,20}$.

En ce qui concerne les solutions solides $\text{Na}_{0,5-x}\text{Y}_{0,5+x}\text{F}_{2+2x}$ ($0 < x < 0,28$), la "stabilisation" ne s'observe que pour $x < 0,04$. Pour des concentrations plus élevées, le nombre des atomes de fluor en positions $\text{F}_{\langle 110 \rangle}$ croît linéairement, alors que le nombre des atomes en positions F_N et $\text{F}'_{\langle 111 \rangle}$ décroît jusqu'à la valeur limite de 1,6. Le comportement des phases $\text{Na}_{0,5-x}\text{Y}_{0,5+x}\text{F}_{2+2x}$, pour $x > 0,08$ s'apparente à celui des structures de type Fluorine dopée, ce que confirme l'extrapolation des courbes $n\text{F} = f(2x)$ à dopage nul qui conduit respectivement à $n(\text{F}_\text{N} + \text{F}'_{\langle 111 \rangle}) = 2$ et $n\text{F}_{\langle 110 \rangle} = 0$.

3 - Discussion

On observe que la structure Fluorine des phases $\text{K}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{F}_2$, $\text{Rb}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{F}_2$ comme celle des solutions solides $\text{Na}_{0,5-x}\text{Y}_{0,5+x}\text{F}_{2+2x}$ pour $2x = 0,02$ et $0,04$ est caractérisée par une déformation maximale du sous-réseau anionique. Si une telle déformation semble se maintenir après addition d'un excès de fluor dans les phases $\text{Me}^{\text{I}}_{0,5-x}\text{Bi}_{0,5+x}\text{F}_{2+2x}$ ($\text{Me}^{\text{I}} = \text{K}, \text{Rb}$) il n'en serait pas de même pour les composés du sodium et de l'yttrium pour lesquels on observe une redistribution des atomes de fluor dans les différents sous-réseaux anioniques.

Comme nous l'avons vu au chapitre I, la structure Fluorine des phases $\text{Na}_{0,5-x}\text{Y}_{0,5+x}\text{F}_{2+2x}$ n'est stable qu'au-dessus de 690°C , des recuits à des températures inférieures séparant les solutions solides. Les déterminations structurales réalisées correspondent à des échantillons dont la structure a été retenue par trempe. Il en est de même en ce qui concerne les phases $\text{Me}^{\text{I}}_{0,5-x}\text{Bi}_{0,5+x}\text{F}_{2+2x}$. Si la stabilité à température ambiante des phases stoechiométriques à structure Fluorine $\text{Me}^{\text{I}}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{F}_2$ a pu être discutée (17,18), $\text{Na}_{0,5}\text{Y}_{0,5}\text{F}_2$ trempé donne invariablement un composé à structure hexagonale. Seul l'écart à la stoechiométrie permet de retenir à température ambiante, la structure Fluorine des phases $\text{Na}_{0,5-x}\text{Y}_{0,5+x}\text{F}_{2+2x}$. Afin de préserver des chocs thermiques les monocristaux obtenus pour les compositions $2x = 0,08$; $0,18$ et $0,28$, les trempes à l'air ont été réalisées en $\frac{1}{4}$ d'heure environ. On peut alors se demander si les résultats obtenus à faible concentration reflètent l'arrangement réel des atomes de fluor en-dessus de 690°C ou s'ils traduisent une réorganisation liée à la stabilisation de la structure Fluorine à température ambiante.

Si la répartition moyenne des atomes de fluor dans les phases $\text{Na}_{0,5-x}\text{Y}_{0,5+x}\text{F}_{2+2x}$ et $\text{Me}^{\text{I}}_{0,5-x}\text{Bi}_{0,5+x}\text{F}_{2+2x}$ ($\text{Me}^{\text{I}} = \text{K}, \text{Rb}$) est analogue à faible concentration, l'évolution différente est ensuite plus difficile à expliquer. Faut-il l'attribuer à une clustérisation différente permettant d'inclure des atomes de fluor en positions $\text{F}_{\langle 110 \rangle}$ sans induire de nouvelles lacunes dans le sous-réseau des fluors normaux ou plus simplement au nombre restreint de données de diffraction : 22 réflexions indépendantes mesurées sur poudre, utilisées pour l'affinement des paramètres structuraux des phases $\text{Me}^{\text{I}}_{0,5-x}\text{Bi}_{0,5+x}\text{F}_{2+2x}$.

IV - Etude à 760°C de la répartition moyenne des atomes de fluor dans une phase de concentration intermédiaire $\text{Na}_{0,41}\text{Y}_{0,59}\text{F}_{2,18}$

Nous avons vu que la conductivité des phases $\text{Na}_{0,5-x}\text{Y}_{0,5+x}\text{F}_{2+2x}$ de type classique en-dessous de 350°C, présente au-dessus de 690°C les caractéristiques d'une conductivité de type superionique, analogue à celle observée pour les composés à structure Fluorine $\text{Me}^{\text{II}}\text{F}_2$ ($\text{Me}^{\text{II}} = \text{Ca}, \text{Ba}, \text{Sr}$) au-dessus de leur température de transition diffuse. Comme il s'avérait intéressant de savoir si l'on devait associer le changement de conductivité à une modification de la répartition anionique moyenne déterminée précédemment, la structure moyenne d'une phase de composition $\text{Na}_{0,41}\text{Y}_{0,59}\text{F}_{2,18}$ a donc été déterminée à 760°C. La conductivité évoluant peu au-dessus de 690°C, l'étude a été réalisée à une seule température choisie de telle sorte que le recuit préserve la structure Fluorine de l'échantillon.

1 - Conditions expérimentales

L'étude effectuée en collaboration avec R. Argoud et J.J. Capponi a été réalisée à la longueur d'onde de 0,59 Å sur le diffractomètre à 4 cercles D9 de l'Institut Laue Langevin de Grenoble, équipé du dispositif chauffant pour études sur monocristaux, mis au point au laboratoire de Cristallographie pour les RX (*) et adapté pour les neutrons (R. Argoud (19)). Le principe consiste à maintenir le monocristal en température dans un jet de gaz chaud, généralement de l'azote. Pour les neutrons, le dispositif soufflant est monté en bout de collimateur, ce qui n'implique pas d'angles morts supplémentaires liés à l'encombrement. (figure 9).

(*) Dispositif commercialisé

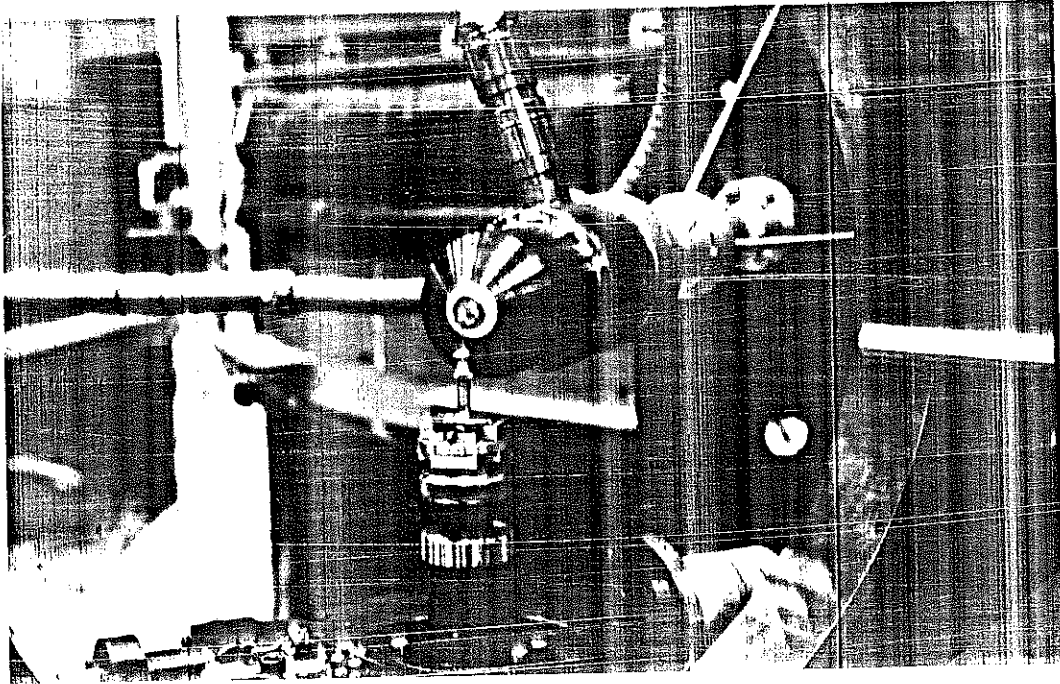


Figure 9

Dispositif chauffant monté sur le goniomètre à 4 cercles D9 de
l'Institut Laüe Langevin de Grenoble

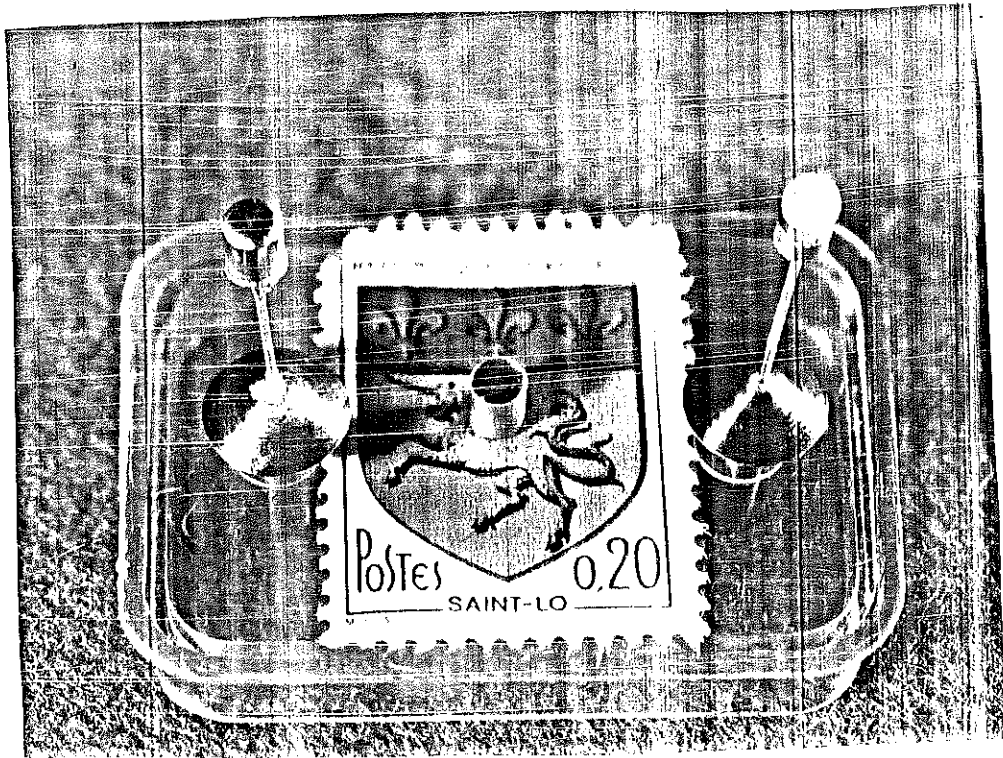


Figure 10

L'échantillon monocristallin et sa capsule de platine

La facile oxydation des composés fluorés exigeait que le monocristal étudié soit protégé au maximum de tout contact avec l'air. Dans un flux d'argon U, de teneur en O_2 garantie inférieure à 10 p.p.m, il n'a pu être conservé intact plus de quelques minutes à $727^\circ C$. Des essais dans l'argon N55, de teneurs en H_2O et O_2 inférieures à quelques p.p.m et dans l'argon hydrogéné, n'ont pas donné de meilleurs résultats. Le monocristal a donc été introduit dans une capsule cylindrique en platine d'épaisseur 2/10 de millimètre, de 3 mm de diamètre et 4 mm de hauteur (figure 10). Cette opération particulièrement délicate effectuée par R. Argoud a été réalisée sur des échantillons préalablement orientés aux RX afin de détecter rapidement, lors de l'expérience, toute défectuosité de l'ensemble à $760^\circ C$: mauvaise étanchéité, fissures de l'échantillon liées à des problèmes de dilatation, perte de rigidité de l'ensemble.

L'étalonnage en température a par ailleurs été effectué dans une expérience préliminaire. Une capsule de même type que celle entourant le monocristal, mais remplie d'alumine et contenant un thermocouple Chromel-Alumel a été placée en position verticale sur le goniomètre à 4 cercles, à 4 mm de la buse de sortie du gaz chaud. A $760^\circ C$, pour différentes positions de cette capsule dans le jet de gaz chaud, les écarts de température relevés sont inférieurs à $1^\circ C$, le platine jouant le rôle de diffuseur thermique. La programmation des montées en température a également fait l'objet de quelques essais en vue d'éviter tout choc thermique du monocristal et toute ségrégation de l'échantillon dans le domaine de température compris entre 350 et $690^\circ C$. Ces essais ont montré que des montées en température effectuées en 15 minutes étaient tout à fait satisfaisantes.

2 - Mesure des intensités diffractées

Elles ont été réalisées suivant la méthode décrite au paragraphe III-1. L'élévation en température entraînant une diminution importante de l'intensité des réflexions, chacune a fait l'objet de 51 points de mesure. Le nombre de coups au moniteur, égal à 3.10^4 à température ambiante a été porté à 2.10^5 . Trois raies test, mesurées toutes les 10 réflexions, ont permis de contrôler toute évolution éventuelle du système : perte de rigidité, évolution des intensités due au recuit. Trois jeux de 51 réflexions indépendantes, correspondant à un angle θ maximum de 33° ont été mesurées.

Afin de comparer par la suite les résultats de cette expérience à ceux précédemment obtenus, il a été procédé à la mesure, à température ambiante, d'une série de 79 réflexions indépendantes, sur l'ensemble monocristal-capsule.

Afin d'évaluer la contribution du platine, un domaine angulaire θ compris entre 5 et 40° a été exploré, l'échantillon étudié étant remplacé par une capsule vide de même dimension que celle précédemment utilisée, et positionnée successivement à $\chi = 0$ et $\chi = 45^\circ$. Cette expérience a montré que la contribution des réflexions de type Debye - Scherrer était inférieure à la statistique de mesure des intensités diffractées par l'ensemble capsule-cristal.

3 - Arrangement moyen des atomes de fluor à 760°C

La comparaison des facteurs de structure observés à température ambiante pour l'ensemble échantillon-capsule aux facteurs de structure calculés à partir du modèle structural précédemment déterminé pour la composition $\text{Na}_{0,41}\text{Y}_{0,59}\text{F}_{2,18}$ conduit, après affinement du facteur d'échelle, à un résidu pondéré de 4,5 %. Une légère modification des taux d'occupation des sites F_N et $F'_{\langle 111 \rangle}$ ramène ce résidu à 3,8 % (tableau IV).

L'intensité des réflexions mesurées à 760°C diminuant rapidement en fonction de l'angle θ , seules les réflexions telles que $F > 2 \sigma(F)$ ont été retenues, soit 35 réflexions indépendantes, dont les facteurs de structure correspondent aux moyennes effectuées à partir des 3 jeux de réflexions mesurées. Les sections de Fourier-différence (Figure 11) réalisées à partir de ces données montrent les 3 sous-réseaux fluor précédemment déterminés à température ambiante. La densité nucléaire représentant les atomes de type $F_{\langle 110 \rangle}$ est plus étalée et déformée suivant la direction $\langle 100 \rangle$ qu'à température ambiante. Les pics représentant les atomes de fluor de type $F'_{\langle 111 \rangle}$ sont au contraire bien individualisés et renforcés en intensité mais plus écartés. Aucune densité nucléaire n'est observée au centre des cubes anioniques.

Après affinement de la répartition moyenne des atomes de fluor, les paramètres obtenus, reportés tableau IV, montrent que le site F_N se dépeuple en faveur du site $F'_{\langle 111 \rangle}$, dont les atomes situés à 0,30 Å d'une position F_N à température ambiante sont observés à 0,56 Å à 760°C. L'incertitude

Tableau IV

Paramètres structuraux obtenus pour la composition $\text{Na}_{0,41}\text{Y}_{0,59}\text{F}_{2,18}$ à température ambiante et à 760°C ((*) correspond au monocristal précédemment étudié, PP = taux d'occupation des sites, nF = nombre d'atomes de fluor dans les différents sous-réseaux)

Echantillon		monocristal (*)	monocristal + capsule	
Température		ambiante	ambiante	760°C
$a(\text{\AA})$		5,503	5,505	5,601
Rw (%)		3,3	3,8	6,1
Y-Na (4a)	$B(\text{\AA})^2$	1,01(8)	1,21(5)	4(1)
F_N (8c)	PP	0,49(2)	0,55(4)	0,36(3)
	$B(\text{\AA})^2$	1,7(2)	1,6(1)	3(1)
$F'_{\langle 111 \rangle}$ (32f)	w	0,286(3)	0,286(2)	0,31(3)
	PP	0,099(3)	0,091(5)	0,14(2)
	$B(\text{\AA})^2$	1,4(1)	1,5(1)	4(2)
$F_{\langle 110 \rangle}$ (48i)	u	0,377(5)	0,374(3)	0,38(2)
	PP	0,029(3)	0,032(5)	0,04(1)
	$B(\text{\AA})^2$	2,1(2)	2,1(1)	7(3)
n F_N		0,98(4)	1,09(1)	0,72(6)
n $F'_{\langle 111 \rangle}$		0,80(2)	0,73(4)	1,12(16)
n $F_{\langle 110 \rangle}$		0,35(3)	0,38(6)	0,48(12)

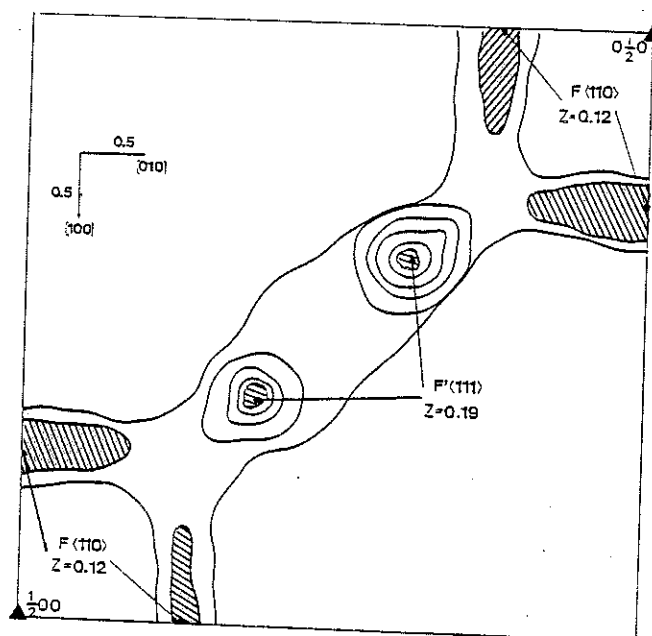
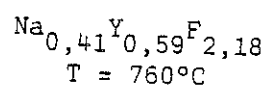


Figure 11



Projection [001] de Fourier différence
 $[F_{\text{obs}} - F_{(\text{Y-Na}, F_N)}\text{cal.}]$ pour $0.10 < z < 0.20$

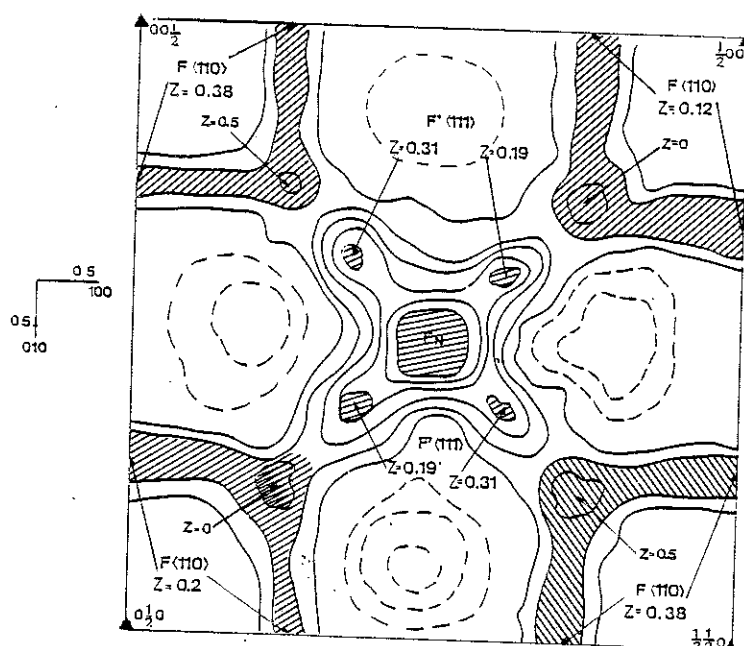
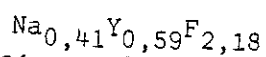


Figure 12



Projection [001] de Fourier différence $[F_{\text{obs}} - F_{(\text{Y-Na}, F_N)}\text{cal.}]$ dans $1/8$ de maille

importante observée pour les différents paramètres structuraux : positions, taux d'occupation, facteurs de température résulte très probablement du fait que la description cristallographique ne rend pas exactement compte de la densité nucléaire observée qui tend à englober les différents sites fluor comme cela s'observe sur une projection [001] des cartes de Fourier différence (figure 12).

4 - Interprétation des résultats obtenus à 760°C

4-1 Structures Fluorine dopées

Les solutions solides à structure Fluorine excédentaire en anions n'ont pratiquement pas fait l'objet d'études structurales dans le domaine de température où elles sont de bons conducteurs anioniques. Les seuls travaux que l'on connaisse sont ceux de Cheetham (11) qui après une étude à température ambiante, détermine l'arrangement moyen des atomes de fluor dans les phases $\text{Ca}_{0,90}\text{Y}_{0,10}\text{F}_{2,10}$ et $\text{Ca}_{0,85}\text{Y}_{0,15}\text{F}_{2,15}$ à partir de données de diffraction neutronique obtenues sur poudre à 500 et 900°C. Bien que 900°C soit une température assez proche de la température de transition diffuse, cet auteur montre que la répartition moyenne des atomes de fluor entre les sites interstitiels de type $F_{\langle 110 \rangle}$ et $F_{\langle 111 \rangle}$ et le site de F_N est peu différente de celle déterminée à température ambiante avec toutefois des facteurs de température élevés ($6 \text{ \AA}^2$ à 900°C).

Les résultats obtenus à 760°C pour la phase $\text{Na}_{0,41}\text{Y}_{0,59}\text{F}_{2,18}$ et en particulier l'examen des cartes de Fourier différence confirment les observations de Cheetham : à température élevée, les atomes de fluor de type interstitiel conservent en moyenne leur site. Mais notre étude montre que leur probabilité de présence se déplace suivant les arêtes d'un cube défini par le site $F_{\langle 110 \rangle}$: $48i (\frac{1}{2}, u, u)$ $u = 0,38$ et les positions de type $F_{\langle 111 \rangle}$: $32f (v, v, v)$ $v = 0,38$.

4-2 Structures Fluorine non dopées

Les conducteurs anioniques à structure Fluorine CaF_2 (20), SrF_2 (20), BaF_2 (20,21), SrCl_2 (22,23) et BPbF_2 (24,25) ont fait l'objet d'études cristallographiques approfondies, en particulier au voisinage de la température de transition diffuse. Les différents auteurs montrent d'une

part que le facteur de température des anions augmente rapidement et que d'autre part, au voisinage de la température de transition diffuse une partie des anions quitte le site régulier $F_N : (\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$ (6 % dans $SrCl_2$ (22), 10 % dans CaF_2 (20)) en se déplaçant le long des directions $\langle 111 \rangle$ vers le centre des cubes anioniques "vides" de la structure Fluorine.

Koto et Schultz (24) ont réalisé une étude systématique de l'évolution du sous-réseau anionique de βPbF_2 en fonction de la température. A partir de données précises de diffraction des RX obtenues sur monocristal, les sections de Fourier montrent effectivement que lorsque la température croît, le sous-réseau F_N se dépeuple avec apparition de densité électronique s'étirant selon $\langle 111 \rangle$ en direction du centre des cubes vides, densité s'individualisant en 4 pics au-dessus de la température de transition diffuse (figure 13). Les cartes différences de Fourier-différences calculées à température ambiante et à haute température (figure 14) montrent en outre l'existence de 3 pics de densité électronique, A, B et C, de coordonnées approximatives :

$$\begin{array}{ll} A : w, w, w & w \approx 0,295 \rightarrow F'_{\langle 111 \rangle} \\ B : v, v, v & v \approx 0,40 \rightarrow F_{\langle 111 \rangle} \\ C : \frac{1}{2}, u, u & u \approx 0,45 \rightarrow F_{\langle 110 \rangle} \end{array}$$

positions respectivement voisines de celles des fluors $F'_{\langle 111 \rangle}$, $F_{\langle 111 \rangle}$ et $F_{\langle 110 \rangle}$ observés dans les structures Fluorine excédentaires en anions.

4-3 Discussion sur la nature du sous-réseau $F'_{\langle 111 \rangle}$

Dans les structures de type Fluorine non dopées, le départ d'une partie des atomes de fluor, de leurs sites réguliers F_N en direction suivant $\langle 111 \rangle$ du centre des cubes anioniques vides, a généralement été explicité en terme de vibrations anharmoniques du sous-réseau anionique, souvent considérées, dans ces structures, comme un préambule favorable à l'établissement d'une conductivité élevée.

L'anisotropie des facteurs de température des anions occupant des sites non centro-symétriques, dans des cristaux de symétrie cubique, a été observée pour la première fois par Willis sur UO_2 (26,27) et CaF_2 (28).

Figure 13

Déformations en fonction de la température
de la densité électronique représentant
les atomes de fluor sur les cartes de Fourier
de βPbF_2 (Koto et Schulz (24))

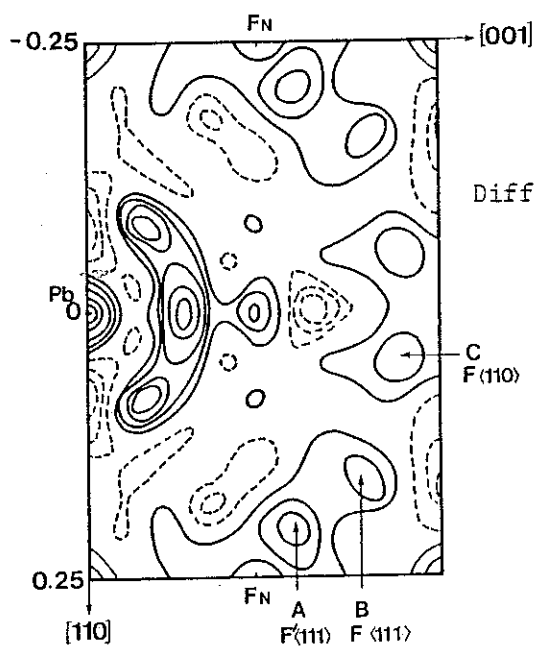
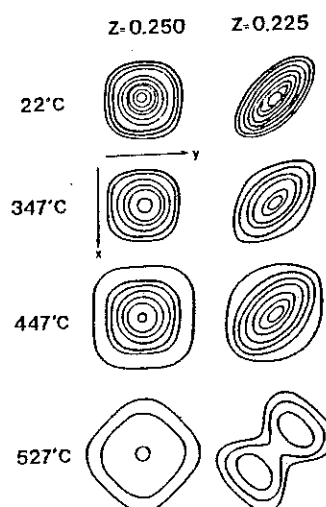


Figure 14

βPbF_2 (Koto et Schulz (24))
Différence de Fourier différences calculées
à partir de données de RX obtenues à
température ambiante et à 693°C

La théorie de Debye et Waller basée sur l'approximation harmonique, habituellement utilisée pour calculer la contribution du mouvement thermique des atomes aux pics de Bragg, ne permet pas de rendre compte des différences d'intensités anormalement observées pour des couples de réflexions situés aux mêmes angles de Bragg et tels que $h + k + l = 4n \pm 1$. Le modèle harmonique prévoit des vibrations isotropes : or dans un cristal, les atomes sont disposés suivant une symétrie particulière qui influence leurs vibrations. Dans la structure Fluorine, les atomes de fluor en positoin F_N , situés sur des sites de symétrie $\bar{4}3m$, sont entourés d'un tétraèdre de cations et d'un tétraèdre de centres de cubes dits "vides" (figure 15). Il est donc raisonnable de penser que les atomes de fluor passeront plus de temps vers le "trou" que vers le cation.

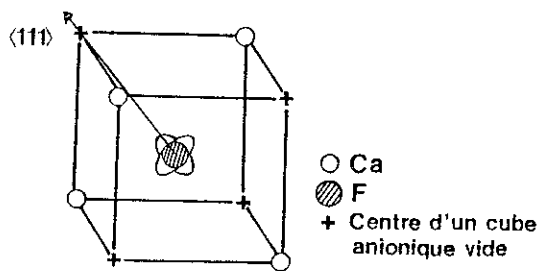


Figure 15 : Vibrations asymétriques des anions dans les structures de type CaF_2

Pour interpréter les résultats de la diffraction et rendre compte des densités observées sur les cartes de Fourier deux modèles sont utilisés :

. Le modèle désordonné, d'abord utilisé par Willis pour UO_2 et CaF_2 . Il consiste à déplacer les anions suivant la diagonale d'un tétraèdre, de la position $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$ à la position $(\frac{1}{4} + \delta, \frac{1}{4} + \delta, \frac{1}{4} + \delta)$, chaque atome affecté d'un facteur de température isotrope occupant le $\frac{1}{4}$ de ce site (figure 16 c).

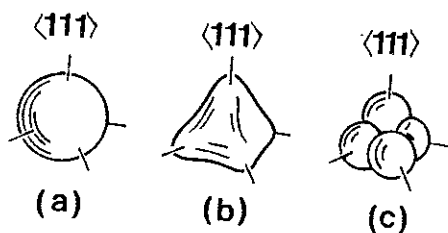


Figure 16 : Modèles de vibrations thermiques

- a) modèle harmonique :
vibrations isotropes
- b) modèle anharmonique :
vibrations asymétriques
- c) description par un site éclaté

. Le modèle anharmonique développé ensuite par Willis (29,30) dans le cas de structures simples comme celles de NaCl et CaF_2 . L'expression du potentiel dans lequel oscille l'atome est modifiée par addition au terme harmonique $V(\vec{u}) = V(0) + \alpha(u_1^2 + u_2^2 + u_3^2)$, (u_i étant la composante du déplacement moyen) d'un terme cubique anharmonique $\beta u_1 u_2 u_3$, où β est le facteur d'anharmonicité. Ce terme donne lieu à 4 lobes de potentiels pointant suivant [111] (figure 16b) et permet de traduire au niveau des facteurs de température, la contribution des atomes de symétrie $\bar{4}3m$, ne comportant pas de centre de symétrie. L'examen des données de diffraction de SrF_2 (31) et BaF_2 (29) en utilisant l'expression du facteur de structure généralisée par Dawson (32), montre que l'introduction du terme β rend compte des intensités observées et de leurs évolutions en fonction de la température.

L'équivalence de ces deux méthodes, qui permettent toutes les deux, une description des densités observées, a été montrée par Roose, Willis et Pryor (27), qui identifient δ à l'expression $\frac{B F_N}{8\pi^2} \times \frac{1}{a} \times \left(\frac{\beta}{kT}\right)^{1/3}$ où B est le facteur de température isotope, a le paramètre de la maille, T la température de l'échantillon.

Pour traduire la densité observée sur les cartes de Fourier différence de βPbF_2 au voisinage de la température de transition diffuse, Koto et Schulz proposent alternativement les deux types de description : introduction du terme d'anharmonicité β , ou utilisation pour les atomes en position F_N d'un site éclaté ($\frac{1}{4} + \delta$, $\frac{1}{4} + \delta$, $\frac{1}{4} + \delta$) avec $\delta = 0,047$ à 527°C . Si ces auteurs privilégient la description anharmonique, Dickens et Hayes (25) préfèrent par contre une description sous forme de modèles de désordre anionique, moyennés dans le temps. Les sites qu'ils attribuent aux atomes de fluor de ces modèles rendent compte de tous les pics observés sur les cartes de Fourier. Ils différencient en particulier les atomes de fluor en positions interstitielles vraies type $F_{\langle 110 \rangle}$ et $F_{\langle 111 \rangle}$ (pics C et B), et les atomes de fluor en position $F'_{\langle 111 \rangle}$ (pic A) qu'ils considèrent comme des atomes de fluor F_N relaxés. Ceci les amène à considérer la formation de clusters à courte durée de vie, comprenant des paires lacunes-fluor $F_{\langle 110 \rangle}$ dont l'existence entraîne la relaxation des atomes de fluor normaux, décrite par le sous-réseau $F'_{\langle 111 \rangle}$.

Dans les solutions solides à structure Fluorine lacunaire en anions comme CeO_{2-x} (33), ou excédentaire comme UO_{2+x} (34,35), un site éclaté de type ($\frac{1}{4} + \delta$, $\frac{1}{4} + \delta$, $\frac{1}{4} + \delta$) a généralement été attribué à tous les anions du site régulier, et ceci même à température ambiante. Dans ces phases, le

paramètre δ observé ($0,017 < \delta < 0,033$) est plus élevé que celui déterminé dans les composés $\text{Me}^{\text{II}}\text{F}_2$: $\delta = 0,009$ pour CaF_2 (28) et $0,010$ pour SrCl_2 (22). Par contre, dans l'affinement de structure des phases $\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{F}_{2+2x}$, Cheetham conserve les anions en site régulier F_N mais introduit le terme d'anharmonicité β .

Pour les solutions solides $\text{Na}_{0,5-x}\text{Y}_{0,5+x}\text{F}_{2+2x}$, le modèle structural déplaçant tous les atomes de fluor de la position F_N en position éclatée, qui se traduirait par l'existence du seul sous-réseau $\text{F}'_{\langle 111 \rangle}$ conduit à des solutions non acceptables. Le sous-réseau F_N a donc été maintenu à côté du sous-réseau $\text{F}'_{\langle 111 \rangle}$, modèle retenu par ailleurs pour les phases $\text{Pb}_{1-x}\text{Th}_x\text{F}_{2+2x}$ (13) et $\text{Pb}_{1-x}\text{Zr}_x\text{F}_{2+2x}$ (14). L'évolution observée à 760°C , impliquant un dépeuplement du sous-réseau F_N en faveur du sous-réseau $\text{F}'_{\langle 111 \rangle}$ est analogue à ce qu'ont observé Koto et Schulz pour βPbF_2 d'une part (24), Dickens et Hayes pour SrCl_2 d'autre part (23). De même, pour rendre compte du désordre anionique existant dans βPbF_2 , parmi les 8 configurations testées, Dickens propose un modèle ($\text{Rw} = 4,5 \%$) dans lequel 45 % des atomes de fluor occuperaient un site éclaté à $0,59 \text{ \AA}$ suivant $\langle 111 \rangle$ de leurs positions régulières.

4-4 Occupation du centre du cube anionique dit vide ?

L'hypothèse suivant laquelle, au-dessus de la température de transition diffuse, les atomes de fluor pourraient transiter par le centre des cubes anioniques a fait l'objet d'études dont les résultats sont souvent contradictoires : les modèles structuraux proposés par Koto et Dickens pour βPbF_2 ne comportent aucun atome de fluor au centre des cubes anioniques ; aucune densité électronique n'étant observée sur les cartes de Fourier différence. Par contre, selon Shapiro (36), 40 % de ce site serait occupé dans BaF_2 à 1100°C alors que Dickens lui, indique pour ce site, une occupation de 6 % seulement dans SrCl_2 à 820°C . Les calculs de Catlow (37) montrent que cette proportion de 6 % de fluor placé au centre des cubes anioniques vides rendraient compte de l'importante variation de la constante élastique C_{11} de βPbF_2 au-dessus de la température de transition diffuse (voir annexe). Cependant, les calculs d'énergie effectués par Dixon et Gillan (38) ne semblent pas devoir favoriser ce site.

En ce qui concerne la phase $\text{Na}_{0,41}\text{Y}_{0,59}\text{F}_{2,18}$, les cartes de Fourier différence correspondant aux mesures effectuées à 760°C montrent que si la

densité nucléaire finit par englober les sites F_N , $F'_{\langle 111 \rangle}$ et $F_{\langle 110 \rangle}$, elle ne fait qu'entourer le centre des cubes anioniques (figure 12).

V - Discussion des résultats

La comparaison des répartitions moyennes des atomes de fluor dans les différentes solutions solides excédentaires en anions montre que les phases de type $Me^I_{0,5-x}Me^{III}_{0,5+x}F_{2+2x}$ ($Me^I = K, Rb, Na$; $Me^{III} = Bi, Y$) ne possèdent, à côté du sous-réseau des fluors normaux F_N , qu'un type de fluor interstitiel $F_{\langle 110 \rangle}$, dont la probabilité de présence est dans les solutions solides $Na_{0,5-x}Y_{0,5+x}F_{2+2x}$ fortement déformée suivant $\langle 100 \rangle$. Dans ces phases, on observe en outre que le sous-réseau des fluors normaux de la structure Fluorine comporte non seulement des lacunes dont le nombre ne semble pouvoir excéder 0.5, mais présente également un certain degré de désordre qui se traduit par l'existence d'un sous-réseau $F'_{\langle 111 \rangle}$ dont les atomes sont, à température ambiante, à 0,30 Å suivant $\langle 111 \rangle$ des sites F_N .

Dans le domaine de température où les solutions solides ont une conductivité de l'ordre de $0,1 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ($T > 690^\circ\text{C}$) on a observé que les atomes de fluor en site $F_{\langle 110 \rangle}$ sont globalement conservés, alors que le sous-réseau $F_N-F'_{\langle 111 \rangle}$ passe de 0,30 à 0,56 Å, un tel comportement rappelant celui observé et précédemment discuté dans βPbF_2 (24) et SrCl_2 (23).

Une ambiguïté subsiste cependant sur la nature du sous-réseau $F'_{\langle 111 \rangle}$. Traduit-il un désordre statique résultant de la relaxation des atomes de fluor normaux F_N , consécutive à la formation de complexes englobant les atomes de fluor de type $F_{\langle 110 \rangle}$, ou une part de vibrations anharmoniques du sous-réseau F_N ? Une expérience de diffraction réalisée à basse température aurait été susceptible d'apporter quelques informations sur la nature du désordre observé à température ambiante. Mais à cette température, la structure Fluorine des phases $Na_{0,5-x}Y_{0,5+x}F_{2+2x}$ n'est que métastable. Retenue par trempe, son comportement à une température voisine de celle de l'azote liquide n'a pas été testé : aussi, l'expérience n'a pas été envisagée.

Vibrations préférentielles ou désordre statique des ions, ces deux modèles sont couramment confrontés dans les études structurales de conducteurs ioniques tels que : αAgHgI_4 (39), αAgI (40,41), CeO_{2-x} (33), βPbF_2 (24,25). L'analyse des pics de Bragg ne permet pas de faire la distinction

entre les deux modèles, car la densité observée lors d'une expérience de diffraction rend seulement compte du temps moyen passé par un atome en un point de l'espace.

Afin d'apporter quelques informations sur la nature de ce désordre, citons deux méthodes que nous utiliserons par la suite :

- l'établissement de modèles locaux, impliquant ou non la présence d'ions relaxés,
- l'analyse de la diffusion diffuse en dehors des pics de Bragg, avec séparation de la contribution élastique associée à un désordre statique de la contribution inélastique associée à un désordre dynamique.

Si la diffraction des neutrons semblait la plus favorable en ce qui concerne l'étude structurale des phases $\text{Na}_{0,5-x}\text{Y}_{0,5+x}\text{F}_{2+2x}$: faible absorption, contribution plus importante des atomes de fluor, possibilité de réaliser une expérience en température, il existe dans la détermination de l'intensité du pic de Bragg une incertitude provenant du fait qu'on a négligé la contribution de TDS qui dans certaines conditions peut être fort importante (25 % des intensités).

En effet, la diffusion diffuse d'origine thermique ou TDS qui correspond à la diffusion inélastique des photons X ou des neutrons incidents, résulte de l'échange d'énergie avec les phonons associés à la vibration thermiques des atomes et présente un maximum d'intensité à la même position que le pic de Bragg (figure 17). Ignorer la contribution de TDS revient donc à surestimer l'intensité du pic de Bragg : $I_{\text{mesuré}} = I_0 (1 + \alpha)$. Une évaluation de la correction α à apporter aux intensités mesurées aux RX a été proposée par Nilson (42), Willis (29), Cooper et Rouse (43) et Cochran (44). Cette correction approchée est fonction : du volume de l'espace réciproque balayé, de la température à laquelle est réalisée l'expérience et des constantes élastiques du cristal (ou des vitesses de propagation des modes acoustiques).

Willis (29,46) et Cooper (45) ont montré que le problème est beaucoup plus complexe en ce qui concerne la diffraction des neutrons. Le type de correction à apporter dépend de façon critique du rapport β de la vitesse du son dans le cristal à la vitesse des neutrons incidents ($\beta = v_s/v_n$). Pour

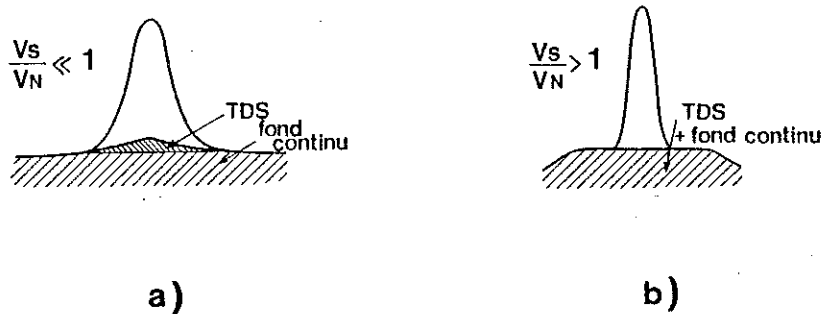


Figure 17

Contribution de TDS au pic de Bragg

- a) pour les RX, et les neutrons tels que $V_s/V_n < 1$
 b) pour les neutrons tels que $V_s/V_n > 1$

des valeurs de $\beta < 1$, Cochran (47) a montré qu'une correction calculée suivant le formalisme développé pour les RX pouvait être appliquée. Par contre, pour des valeurs de $\beta > 1$, cette correction est particulièrement difficile à évaluer. Willis (48) et Cooper (45) font toutefois remarquer que la correction de TDS, évaluée à partir d'une théorie basée sur des approximations (modèle à 1 phonon, isotropie élastique) est particulièrement incertaine en ce qui concerne les neutrons et qu'il convient de choisir une longueur d'onde telle que la vitesse de tous les modes acoustiques soit inférieure à celle des neutrons.

Lorsqu'une étude cristallographique est entreprise, on ne connaît généralement pas ce type de données. Afin de situer le problème en ce qui concerne les phases $\text{Na}_{0,5-x}\text{Y}_{0,5+x}\text{F}_{2+2x}$, les vitesses de propagation des modes longitudinaux et transverses ont été déterminées à température ambiante pour le terme $\text{Na}_{0,41}\text{Y}_{0,59}\text{F}_{2,18}$ par la méthode des ultra-sons (collaboration A. Waintal, laboratoire Louis Néel). Les détails expérimentaux sont consignés en annexe à la fin de ce chapitre. Les vitesses de propagation obtenues ainsi que la vitesse des neutrons incidents utilisés dans les expériences de diffraction sont reportées tableau V.

Tableau V

Vitesse des modes acoustiques longitudinaux et transverses			Vitesse des neutrons incidents
	[100]	[110]	$v_n = \frac{h}{\lambda \times m_{\text{neutron}}}$ $h = 6,62 \cdot 10^{-34} \text{ J x s}$ $m_n = 1,674 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$ $\lambda = 0,59 \text{ \AA}$ $v_n = 6,72 \cdot 10^5 \text{ cm s}^{-1}$
$v_L (10^5 \text{ cm s}^{-1})$	5,70	6,08	
$v_{T1} (10^5 \text{ cm s}^{-1})$	3,66	3,70	
$v_{T2} (10^5 \text{ cm s}^{-1})$	/	2,910	

Peut-être aurait-on pu appliquer une correction de TDS de même type que celle développée pour les RX, la vitesse des neutrons étant supérieure aux vitesses de propagation des modes acoustiques. Mais la condition d'isotropie élastique ($C_{11} - C_{12} = 2 C_{44}$) de l'échantillon, qu'implique le calcul de la correction, sensiblement vérifiée pour BaF_2 (Willis (49)) est loin de l'être pour la phase $\text{Na}_{0,41}\text{Y}_{0,59}\text{F}_{2,18}$: $C_{11} - C_{12} = 7$, $2C_{44} = 11$, ce qui rend toute correction de TDS encore plus incertaine.

Des travaux expérimentaux montrent par ailleurs que ne pas appliquer la correction de TDS au niveau des intensités mesurées revient dans les affinements de structure à une réduction artificielle du facteur de température. Une correction en vue de compenser cette réduction artificielle ne rendrait cependant pas exactement compte des effets de TDS dont l'intensité croît en fonction de l'angle θ de mesure. Dans le tableau VI est indiqué l'ordre de grandeur de la sous-estimation du facteur de température relative à la non correction de TDS pour les composés KCl , CaF_2 , BaF_2 et SrCl_2 .

Tableau VI

Composés	Auteurs		T	β	$\Delta B (\text{\AA}^2)$
KCl	Cooper et Rouse (50)	RX	20°C	$\ll 1$	$0,16 \text{ \AA}^2$
CaF_2	Cooper (51)	RX	20°C	$\ll 1$	$0,05 \text{ à } 0,08 \text{ \AA}^2$
BaF_2	Willis (49)	neutrons $\lambda = 1,037$	20°C	$\beta = 1,16$ $\beta = 0,62$	$0,05 \text{ \AA}^2$
SrCl_2	Dickens (23)	neutrons	820°C	pas indiqué	$0,5 \text{ \AA}^2$

En ce qui concerne les résultats structuraux obtenus pour les phases $\text{Na}_{0,5-x}\text{Y}_{0,5+x}\text{F}_{2+2x}$, ne pas avoir effectué la correction de TDS n'affecte en rien les densités nucléaires observées sur les cartes de Fourier, ni l'affinement des paramètres de position des atomes. La sous-estimation des facteurs de température est par contre plus ennuyeuse étant donné leurs corrélations avec les taux d'occupation des sites atomiques. On remarquera toutefois, que l'ordre de grandeur des sous-estimations observées pour BaF_2 et CaF_2 ($0,05 \text{ \AA}^2 < \Delta B < 0,08 \text{ \AA}^2$) est inférieur à la précision avec laquelle ont été déterminés les facteurs de vibrations thermiques des atomes dans les phases $\text{Na}_{0,5-x}\text{Y}_{0,5+x}\text{F}_{2+2x}$, à température ambiante ($0,06 < \sigma < 0,5$). La non correction de TDS ne devrait donc pas avoir d'incidence sur l'établissement de modèles locaux s'appuyant sur le nombre d'atomes de fluor affiné dans les différents sous-réseaux. Il faut probablement être plus prudent en ce qui concerne les résultats provenant de la mesure des intensités diffractées à 760°C , le terme correctif étant proportionnel à la température : l'étude réalisée par Dickens (13) à 820°C sur SrCl_2 montre que la non correction de TDS correspond à une sous-évaluation du facteur de température moyen des atomes, égale à $0,5 \text{ \AA}^2$. La description cristallographique utilisée ne rendant par ailleurs pas exactement compte de la densité nucléaire observée sur les cartes de Fourier, le nombre d'atomes de fluor affiné dans les différents sous-réseaux sera seulement pris à titre indicatif, l'interprétation devant plutôt être faite à partir des cartes de Fourier.

ANNEXE

MESURE DES VITESSES DE PROPAGATION DES ONDES ELASTIQUES PAR LA METHODE DES ULTRA-SONS. APPLICATION A LA DETERMINATION DES COEFFICIENTS

D'ELASTICITE DE L'ECHANTILLON $\text{Na}_{0,41}\text{Y}_{0,59}\text{F}_{2,18}$
(COLLABORATION A. WAINAL)

La connaissance des vitesses de propagation dans un cristal permet, connaissant la masse volumique de l'échantillon, d'en déterminer les coefficients d'élasticité. Dans une symétrie cubique, ils se déduisent des vitesses de propagation longitudinales et transverses (ou de cisaillement) dans les directions [100], [110], [111] par les relations (52) indiquées tableau I.

Tableau I

Valeurs des vitesses de propagation et des modules d'élasticité obtenus
pour $\text{Na}_{0,41}\text{Y}_{0,59}\text{F}_{2,18}$ à température ambiante

	[001]	[110]	[111]
V_L	$\sqrt{\frac{C_{11}}{\rho}}$	$\sqrt{\frac{C_{11} + C_{12} + 2C_{44}}{2\rho}}$	$\sqrt{\frac{C_{11} + 2C_{12} + 4C_{44}}{3\rho}}$
V_T	$\sqrt{\frac{C_{44}}{\rho}}$	$V_{T_1} \text{ (axe 4)} \sqrt{\frac{C_{44}}{\rho}}$ $V_{T_2} \text{ (axe 2)} \sqrt{\frac{C_{11} - C_{12}}{2\rho}}$	$\sqrt{\frac{C_{11} - C_{12} + C_{44}}{3\rho}}$
ρ g/cm ³	4,12	4,12	4,12
e mm	3,044	1,939	1,203
V_L 10 ⁵ cm s ⁻¹	5,701	6,081	Résultats inex- ploitable
V_T 10 ⁵ cm s ⁻¹	3,662	axe 4 :- 3,701 axe 2 :- 2,910	
$C_{11} = 13,4 \cdot 10^{11} \text{ dyne cm}^{-2}$ $C_{12} = 6,4 \cdot 10^{11} \text{ dyne cm}^{-2}$ $C_{44} = 5,51 \cdot 10^{11} \text{ dyne cm}^{-2}$			

I - Description de la méthode

La méthode (53) consiste à envoyer des pulses ultra-sonores répétées à fréquences constantes, engendrées par un transducteur de quartz taillé de telle sorte qu'il engendre dans l'échantillon auquel il est accolé, soit des ondes longitudinales, soit des ondes transversales. Ces ondes se propageant à l'intérieur du spécimen se réfléchissent à l'extrémité libre du cristal et effectuent un certain nombre d'allers et retours (figure 1). A chaque réflexion, sur l'interface colle-spécimen, une partie de l'énergie retourne au transducteur. Le temps t entre deux échos successifs correspondant à un aller-retour dans le cristal est déterminé par observation à l'oscilloscope du signal électrique fourni par le transducteur. La vitesse correspondant au mode propagé est $v = \frac{2l}{t}$.

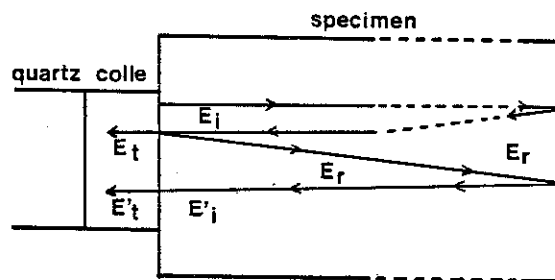


Figure 1

E_i onde incidente

E_r onde réfléchie

E_t onde transmise

Le temps t n'est généralement pas déterminé directement en utilisant la base de temps de l'oscilloscope, méthode par trop imprécise, mais suivant la "pulse echo overlap method" développée par H.J. Ne Skimin (54) et E.P. Papadakis (55).

II - Préparation des échantillons

Des monocristaux de la composition $\text{Na}_{0,41}\text{Y}_{0,59}\text{F}_{2,18}$, respectivement orientés suivant les directions [100], [110] et [111], ont été taillés en lames

à faces parallèles d'épaisseur e . Afin d'éviter les réflexions parasites, les faces ont été soigneusement polies à 0,5 et 0,3 μ et leur parallélisme vérifié par autocollimation à 2 minutes d'angle.

III - Résultats expérimentaux

Les mesures ont été effectuées à température ambiante, l'appareillage utilisé ne permettant pas de monter en température.

Les vitesses de propagation et les modules d'élasticité qui s'en déduisent sont reportés tableau I.

Tableau II, sont comparés les coefficients obtenus pour $\text{Na}_{0,41}\text{Y}_{0,59}\text{F}_{2,18}$ à ceux d'autres composés à structure Fluorine comme CaF_2 , SrF_2 , BaF_2 , PbF_2 , déterminés par la même méthode ainsi qu'aux modules d'élasticité calculés par S. Matar (17) pour des composés ordonnés à structure dérivant de la Fluorine : KY_3F_{10} , $\text{KBi}_3\text{F}_{10}$, $\text{RbBi}_3\text{F}_{10}$. La valeur de ces derniers est tout à fait comparable à ce qui a été déterminé sur $\text{Na}_{0,41}\text{Y}_{0,59}\text{F}_{2,18}$.

Tableau II

Comparaison des modules d'élasticité de $\text{Na}_{0,41}\text{Y}_{0,59}\text{F}_{2,18}$ à ceux d'autres composés à structure Fluorine ou dérivée

	C_{11} (10^{11} dynes cm^{-2})	C_{12} (10^{11} dynes cm^{-2})	C_{44} (10^{11} dynes cm^{-2})	T_{fusion} (K)	$T_{\text{transition}}$ diffuse (K)
* CaF_2 (56)	16,49	5,3	3,37	1633	1430 (57)
* SrF_2 (58)	12,4	4,3	3,1	1723	1400 (59)
* BaF_2 (60)	8,91	4,00	2,54	1550	1230 (59)
* βPbF_2 (61)	9,34	4,40	2,10	1158	705 (62)
* $\text{Na}_{0,41}\text{Y}_{0,59}\text{F}_{2,18}$	13,4	6,4	5,51	1333	963
** KY_3F_{10} (17,63)	14,54	6,3	5,66		
** $\text{KBi}_3\text{F}_{10}$ (17)	11,69	5,44	4,55		
** $\text{RbBi}_3\text{F}_{10}$ (17)	11,28	5,09	4,26		

* mesuré par la méthode des ultra-sons

** Evaluation théorique de S. Matar (17)

IV - Remarque

L'étude, en fonction de la température, de la variation des coefficients élastiques des conducteurs anioniques à structure Fluorine comme CaF_2 , SrF_2 , BaF_2 et βPbF_2 montre que si les constantes C_{12} et C_{44} évoluent peu au moment de la transition diffuse, il n'en est pas de même du coefficient élastique C_{11} pour lequel on observe une sévère rupture de pente (figure 2).

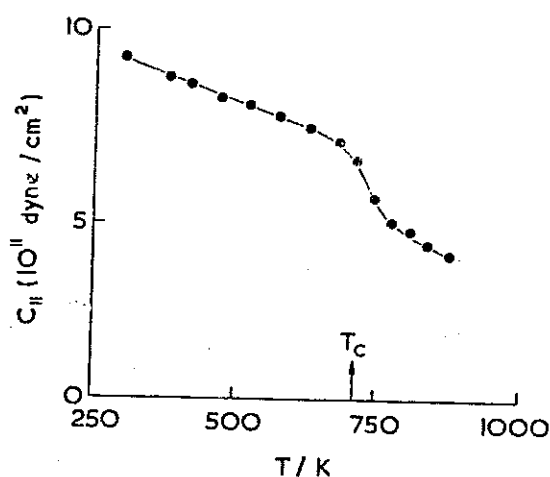


Figure 2

Variation de la constante élastique C_{11} de βPbF_2 au voisinage de la température de transition T_c

Le calcul des coefficients élastiques effectué par Catlow (37) pour différents composés à structure Fluorine CaF_2 , SrF_2 , BaF_2 , PbF_2 montre que 6 % d'atomes placés aux centres des cubes anioniques dits "vides" suffisent pour rendre compte de la variation de C_{11} au voisinage de la température de transition diffuse.

REFERENCES

- 1 - Neutron Diffraction
G.E. Bacon, 3rd Edition (1975) Clarendon, Press Oxford
- 2 - M.S. Lehmann, F.K. Larsen
Acta Cryst., (1974), A30, 580
- 3 - J. Stewart, G.J. Kruger, H.L. Ammon, C. Dickinson, S.R. Hall
X-Ray version 72, (1972), Maryland
- 4 - M.J. Cooper, K.D. Rouse
Acta Cryst., (1976), A32, 806
- 5 - D.T. Cromer, J.T. Waber
Acta Cryst., (1965), 18, 104
- 6 - D.T. Cromer, D. Liberman
J. Chem. Phys., (1970), 53(5), 1811
- 7 - J.M. Baker, E.R. Davies, J.P. Hurrell
Proc. Roy. Soc. (1968), A-308
- 8 - Crystals with the Fluorite structure
W. Hayes (1974), Clarendon Press, Oxford
- 9 - C.R.A. Catlow
Thèse Oxford (1974)
- 10 - P.J. Bendall, C.R.A. Catlow, B.E.F. Fender
J. Phys. C : Solid State Phys. (1982), 15, 4061
- 11 - A.K. Cheetham, B.E.F. Fender, M.J. Cooper
J. Phys. C : Solid State Phys., (1971), 4, 3107
- 12 - C. Lucat, J. Portier, J.M. Réau, P. Hagenmuller
J. of Solid State Chem., (1980), 32, 279

- 13 - J.L. Soubeyroux, J.M. Réau, S. Matar, P. Hagenmuller, C. Lucat
Solid State Ionics, (1981), 2, 215
- 14 - J.P. Laval
Thèse de Doctorat, Université de Limoges (1984)
- 15 - J.L. Soubeyroux, J.M. Réau, S. Matar, G. Villeneuve, P. Hagenmuller
Solid State Ionics, (1982), 6, 103
- 16 - J.M. Réau, S. Matar, G. Villeneuve, J.L. Soubeyroux
Solid State Ionics, (1983), 9-10, 563
- 17 - S. Matar
Thèse de Doctorat, Université de Bordeaux (1983)
- 18 - M.W. Shafer, G.V. Chandrashekhar
Solid State Ionics, (1982), 6, 103
- 19 - R. Argoud, J.J. Capponi
J. Appl. Cryst., (1984), 17
- 20 - M.W. Thomas
Chem. Phys. Letters, (1976), 40, 111
- 21 - Z.I. Achmedzhanov, A.A. Loshmanov, I.I. Yamzin
Solid State Comm., (1978), 26, 103
- 22 - A. Sadoc, Y. Sallain
Solid Stat. Comm., (1978), 25, 739
- 23 - M.H. Dickens, W. Hayes, M.T. Hutchings, C. Smith
J. Phys. C, Solid State Phys., (1979), 12, L97
- 24 - K. Koto, H. Schulz, R.A. Huggins
Solid State Ionics, (1980), 1, 355
- 25 - M.H. Dickens, W. Hayes, M.T. Hutchings, C. Smith
J. Phys. C, Solid State Phys., (1982), 15, 4043

- 26 - K.D. Rouse, B.T.M. Willis
Acta Cryst., (1968), B24, 117
- 27 - K.D. Rouse, B.T.M. Willis, A.W. Pryor
Acta Cryst., (1968), B24, 117
- 28 - B.T.M. Willis
Acta Cryst., (1965), 18, 75
- 29 - B.T.M. Willis
Acta Cryst., (1969), A25, 277
- 30 - Thermal vibrations in cristallography, B.T.M. Willis, A.W. Pryor
Cambridge Bridge University Press, (1975)
- 31 - S.L. Mair, Z. Barnea, M.J. Cooper, K.D. Rouse
Acta Cryst., (1974), A30, 806
- 32 - B. Dawson, B.T.M. Willis
Proc. Roy. Soc. (1967), A298, 255
- 33 - J. Faber, M. Seitz, M.H. Muller
J. Phys. Chem. Solid, (1976), 37, 909
- 34 - B.T.M. Willis
Proceeding of International Atomoic Energy Agency, Vienne (1975), 3
- 35 - B.T.M. Willis
Proc. Brit. Ceram. Soc. (1964), 1, 9
- 36 - S.M. Shapiro, Superionic Conductor G.D. Mahan, W.L. Roth
New-York Plenum, (1976), 261
- 37 - C.R.A. Catlow, J.D. Comins, F.A. Germano, R.T. Harley, W. Hayes
J. Phys. C : Solid State Phys., (1978), 11, 3197
- 38 - M. Dixon, M.J. Gillan
J. Phys. C : Solid State Phys., (1978), 11, L165

- 39 - J.S. Kasper, K.W. Browail
J. of Solid State Chem., (1975), 13, 49
- 40 - A.F. Wright, E.F. Fender
J. of Phys. C : Solid State Phys., (1977), 10, 2261
- 41 - M.J. Cooper, M. Sakata
Acta Cryst., (1979), A35, 989
- 42 - N. Nilson
Ark. Fysik., (1957), 12,247
- 43 - M.J. Cooper, K.D. Rouse
Acta Cryst., (1968), A24, 405
- 44 - W. Cochran
Acta Cryst., (1969), A25, 95
- 45 - M.J. Cooper
Acta Cryst., (1971), A27, 148
- 46 - B.T.M. Willis
Acta Cryst., (1970), A26, 396
- 47 - W. Cochran
Reports Prog. Phys., (1963), 26, 1
- 48 - B.T.M. Willis
The chemistry of the extended defects in non metallic solids,
Leroy Eyring and O'Keefe, North Holland, (1970), 272
- 49 - M.J. Cooper, K.D. Rouse, B.T.M. Willis
Acta Cryst., (1968), A24, 484
- 50 - M.J. Cooper, K.D. Rouse
Acta Cryst., (1973), A29, 514
- 51 - M.J. Cooper
Acta Cryst., (1979), A26, 208

- 52 - Introduction to Solid State Physics G. Kittel
5th Edition. Editors : J. Willey and Sons
- 53 - H. Huntinton
Phys. Rev., (1947), 72, 321
- 54 - H.J. Skimin
The Journal of Acoustical Soc. of America, (1961), 33, 12
- 55 - E.P. Papadakis
The Journal of Acoustical Soc. of America, (1967), 42, 1045
- 56 - D.R. Huffman, M.H. Norwood
Phys. Rev., (1960), 117, 3
- 57 - A.S. Dworking, A.M. Bredig
J. Phys. Chem. (1968), 72
- 58 - D. Gerlich
Phys. Rev., (1964), 136A, 1366
- 59 - M.W. Thoma
Chem. Letters, (1976), 40, 111
- 60 - D. Gerlich
Phys. Rev., (1964), 135A, 1331
- 61 - S. Hart
J. of Phys. D : Appl. Phys., (1970), 3, 430
- 62 - C.E. Derington, A. Navrotsky, M. O'Keefe
Solid State Comm., (1976), 18, 47
- 63 - J.W. Pierce
Proc. 10th Rare Earth Research Conf., Editor E.J. Kevane (1973), 527

CHAPITRE IV

ETUDE D'UNE PHASE PARTIELLEMENT ORDONNEE DE COMPOSITION VOISINE DE CELLE DE LA LIMITE DES SOLUTIONS SOLIDES $\text{Na}_{0,5-x}\text{Y}_{0,5+x}\text{F}_{2+2x}$

Les études antérieures relatives au système $\text{NaF}-\text{YF}_3$ font état de l'existence d'une phase ordonnée. Etant donné que dans les phases désordonnées l'arrangement des atomes peut être déduit de celui des phases ordonnées, nous avons cherché à isoler une telle phase dont la détermination structurale nous permettrait par la suite de proposer un modèle d'arrangement local des atomes pour les solutions solides à structure désordonnée $\text{Na}_{0,5-x}\text{Y}_{0,5+x}\text{F}_{2+2x}$.

Introduction

En 1938, Nowacki (1) pensant avoir précipité une forme cubique de YF_3 en présence de NaF préparait en fait un fluorure mixte de sodium et d'yttrium cristallisant dans une maille cubique de paramètre $a_F = 5,68 \text{ \AA}$ et de symétrie cubique P auquel Zalkin et Templeton (2) attribuèrent par la suite la formule $\text{NaY}_3\text{F}_{10}$. En 1950, Hund (3) isola une phase de composition $\text{Na}_{1,18}\text{Y}_{2,82}\text{F}_{9,64}$ ($= \text{Na}_{0,30}\text{Y}_{0,70}\text{F}_{2,410}$) limite ordonnée des solutions solides $\text{Na}_{0,5-x}\text{Y}_{0,5+x}\text{F}_{2+2x}$, de symétrie cubique F et de paramètre $a_F = 5,52 \text{ \AA}$. La structure de ces deux phases fut décrite par analogie avec Fluorine (figure 1).

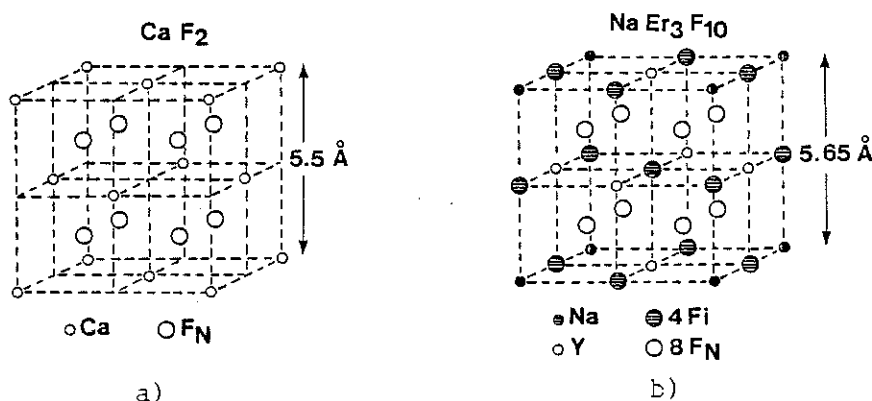


Figure 1

- a) Structure CaF_2
- b) structure de $\text{NaY}_3\text{F}_{10}$ proposée par Zalkin et Templeton (2)

Si Hund retint l'idée d'un désordre des atomes de sodium et d'yttrium sur le site calcium, Zalkin et Templeton associèrent l'abaissement de symétrie à l'établissement d'un ordre sodium-yttrium. Par contre, dans les deux cas, l'excédent anionique avait été placé au centre des cubes anioniques dits vides de la structure Fluorine.

Lors de l'établissement du diagramme de phase du système NaF-YF₃, Thoma (4,5,6) indique que la limite des solutions solides Na_{1,43}Y_{2,57}F_{9,14} (5 NaF - 9 YF₃) peut être ordonnée par des recuits prolongés de 2 à 3 semaines, effectués dans un domaine de température compris entre 536 et 710°C. Cette phase ordonnée a en fait été isolée dans un étroit domaine de composition (autour de 63 % de YF₃). Les clichés de diffraction rendant compte d'une surstructure par rapport à la Fluorine, Thoma (4) les indexa dans une maille cubique P de paramètre $a_F = 5,53 \text{ \AA}$, très voisine de la maille de la phase désordonnée correspondante. L'examen de monocristaux semblait toutefois indiquer une maille orthorhombique de symétrie Cmm avec les constantes $a \approx a_F\sqrt{2}$, $b \approx 5a_F\sqrt{2}$, $c \approx a_F$.

Les différences observées en ce qui concerne la composition, la symétrie et les paramètres de la maille élémentaire de la phase ordonnée sont vraisemblablement imputables à la contamination par l'oxygène de certains des échantillons étudiés, Thoma (4) ayant en effet observé que cette contamination augmentait la limite supérieure en YF₃ des solutions solides à structure Fluorine.

I - Préparation des phases ordonnées

Comme nous l'avons indiqué au chapitre I, la contamination par l'oxygène des solutions solides à structure Fluorine Na_{0,5-x}Y_{0,5+x}F_{2+2x} peut se traduire, après recuits à une température inférieure à 690°C, par l'apparition de phases surstructurées. Afin de lever par la suite toute ambiguïté, des dérivés oxyfluorés de composition Na_{0,36}Y_{0,64}F_{2,28-6y}O_{3y} ont été préparés et recuits à 600°C. Pour des valeurs de y comprises entre 0,016 et 0,033 il a pu être isolé une phase dont la structure dérive directement de celle de la Fluorine, les clichés de diffraction des RX s'indexant dans une symétrie orthorhombique à partir de la maille pseudo-tétraгонаle : $a = 7,8 \text{ \AA}$, $b = 7,8 \text{ \AA}$, $c = 5,5 \text{ \AA}$. Il est à noter que ces caractéristiques qui sont celles d'un oxy-

fluorure, sont très proches de celles attribuées par Thoma à la phase ordonnée $5 \text{ NaF} - 9 \text{ YF}_3$ ($\text{Na}_{0,36}\text{Y}_{0,64}\text{F}_{2,28}$).

1 - Détermination du domaine de solutions solides ordonnées

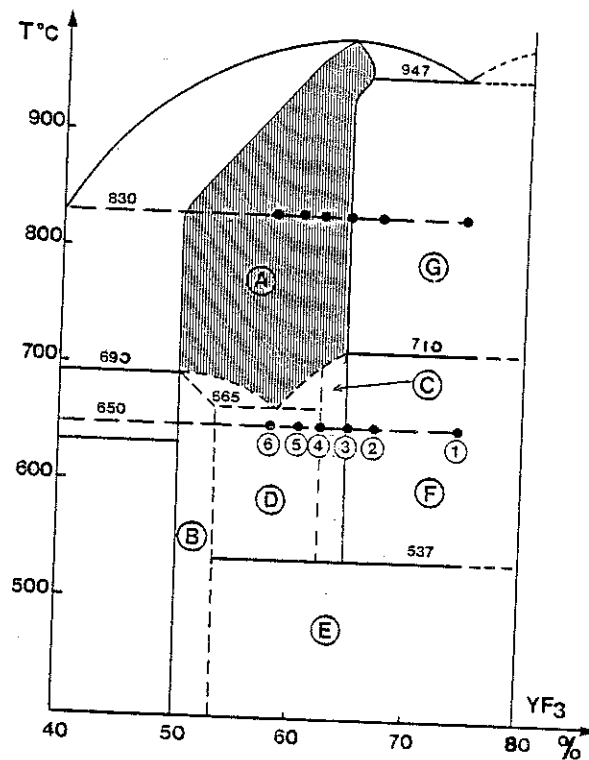
Des mélanges correspondant à différentes compositions incluant les valeurs proposées par Thoma ont été mis en tubes scellés, suivant le mode opératoire décrit au chapitre I et frittés à 650°C pendant deux semaines. Parallèlement, un lot de préparations témoins a été maintenu à 830°C . Les échantillons étudiés, caractérisés par diffraction des RX, ont été reportés sur le diagramme de phase $\text{NaF} - \text{YF}_3$ (figure 2).

Les synthèses réalisées à 830°C ont confirmé que la composition en fluorure d'yttrium des solutions solides $\text{Na}_{0,5-x}\text{Y}_{0,5+x}\text{F}_{2+2x}$ est inférieure ou égale à 64,2 %.

Les échantillons obtenus par frittage à 650°C sont tels que :

- pour des compositions allant de 62,5 à 64,2 % de YF_3 , les clichés de diffraction s'indexent avec une maille cubique simple dont le paramètre a varie de 5,508 à 5,530 Å,
- les compositions inférieures ou égales à 62,5 % de YF_3 correspondent à un mélange de NaYF_4 hexagonal et du composé cubique simple de paramètre 5,508 Å,
- pour la composition $\text{NaY}_3\text{F}_{10}$ s'observe un mélange de YF_3 et d'une nouvelle phase observée seule pour la composition 66,6 %, soit NaY_2F_7 . Il n'a cependant pas été possible d'établir s'il existait ou non une continuité structurale entre cette phase dont les clichés de diffraction indiquent une déformation rhomboédrique de la structure Fluorine, et le composé de symétrie cubique simple ($a = 5,515 \text{ Å}$).

Ces différentes synthèses chimiques auront permis de mettre en évidence que la phase ordonnée correspond en fait à un étroit domaine de solutions solides (de $\text{Na}_{1,50}\text{Y}_{2,50}\text{F}_{9,00}$ à $\text{Na}_{1,44}\text{Y}_{2,56}\text{F}_{9,12}$) dont la composition maximum en YF_3 est la même que celle de la limite des solutions solides désordonnées $\text{Na}_{0,5-x}\text{Y}_{0,5+x}\text{F}_{2+2x}$.



légende

- A solutions solides Fluorine
- B NaYF_4 hexagonal
- C Solutions solides ordonnées
- D NaYF_4 hexagonal + solutions solides ordonnées
- E NaYF_4 hexagonal + YF_3 orthorhombique
- F limite ordonnée + YF_3 orthorhombique
- G Solutions solides Fluorine + YF_3 orthorhombique

Préparations effectuées

- | | |
|--------------------------|---|
| 1. 75 % d' YF_3 | $\text{NaY}_3\text{F}_{10}$ |
| 2. 66,6 % | $\text{Na}_{1,32}\text{Y}_{2,68}\text{F}_{9,36} - \text{NaY}_2\text{F}_7$ |
| 3. 64,2 % | $\text{Na}_{1,43}\text{Y}_{2,57}\text{F}_{9,14} - 5\text{NaF} - 9\text{YF}_3$ |
| 4. 62,4 % | $\text{Na}_{1,5}\text{Y}_{2,5}\text{F}_9$ |
| 5. 60 % | $\text{Na}_{1,60}\text{Y}_{2,40}\text{F}_{8,80}$ |
| 6. 58 % | $\text{Na}_{1,68}\text{Y}_{2,32}\text{F}_{8,64}$ |

Figure 2 : Détermination du domaine de solutions solides ordonnées

2 - Préparation des monocristaux

2-1 Elaboration des monocristaux à partir de la phase haute température

Les mélanges de fluorures de sodium et d'yttrium correspondant à la composition limite $\text{Na}_{0,36}\text{Y}_{0,64}\text{F}_{2,28}$ des solutions solides à structure Fluorine, mis en tubes de platine scellés, sont fondus à 1060°C puis refroidis lentement à la vitesse de 2 degrés par heure jusqu'à 600°C , température à laquelle ils sont maintenus pendant 2 à 3 semaines. Les clichés de diffraction X des composés ainsi obtenus montrent, à côté des réflexions de la structure Fluorine, quelques raies faibles s'indexant dans la symétrie cubique P.

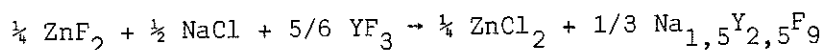
Malgré des recuits prolongés, la difficulté d'obtenir des phases "mieux ordonnées" nous a conduit à abandonner ce type de préparation.

2-2 Elaboration des monocristaux dans un flux de chlorure

De nombreux fluorures métalliques ont pu être obtenus sous forme de monocristaux, dans des bains fondus à base de chlorures. Leur composition pouvant être choisie de manière à ce qu'ils présentent le plus faible point de fusion possible, cette méthode se trouve particulièrement adaptée à la préparation des composés à fusion incongruente. Les résidus chlorés étant solubles dans l'eau, l'extraction des monocristaux se trouve grandement facilitée.

Dans le cas présent, le fluorure alcalin rentrant dans la composition du monocristal peut lui même être généré in situ et par là même être rendu plus réactif par l'addition d'un fluorure métallique jouant le rôle de fluorurant.

Plusieurs mélanges ayant été testés, des monocristaux de la phase mise en évidence par frittage ont été isolés dans un bain comportant : du chlorure de sodium, du fluorure d'yttrium et du fluorure de zinc. L'examen des clichés de diffraction X des produits obtenus avec diverses compositions de ce mélange et après différents traitements thermiques nous a conduit à la méthode de préparation suivante, correspondant approximativement à la réaction :



Le mélange initial, mis en tubes de platine scellés, est porté trois jours à 800°C, puis refroidi lentement jusqu'à 600°C, température à laquelle il est maintenu pendant deux semaines. Après avoir éliminé par rinçage les sels solubles dans l'eau, le résidu obtenu se présentant sous la forme de monocristaux quasiment sphériques, de diamètre voisin de 2/10 de millimètre, est identifié aux RX comme une phase de symétrie cubique P et de paramètre $a = 5,508 \text{ \AA}$.

II - Détermination de la structure de la phase ordonnée de symétrie cubique simple et de maille $a = 5,508 \text{ \AA}$

1 - Caractérisation

Les examens radiocristallographiques effectués à la chambre de précession, en utilisant des poses allant jusqu'à 300 H n'ont pas mis en évidence de réflexions de surstructure autres que celles correspondant à un abaissement de symétrie du cubique F de la phase désordonnée au cubique P. Les clichés de diffraction X ont donc été indexés dans une maille de $5,508 \text{ \AA}$, les groupes spatiaux possibles étant Pm3m, P432, P43m, Pm3 ou P23.

2 - Mesure des intensités diffractées

Les mesures ont été effectuées aux RX, à la longueur d'onde de l'argent, sur un monocristal sphérique de rayon $R = 0,01 \text{ cm}$, dans les conditions expérimentales décrites au chapitre III, paragraphe II-2. La sphère d'Ewald ayant été explorée dans sa totalité, les 3162 réflexions mesurées, correspondant à un angle θ compris entre 2 et 25 degrés conduisent, après réduction des données et moyenne sur les réflexions équivalentes, à un jeu de 109 réflexions indépendantes. Pour la composition $\text{Na}_{0,36}\text{Y}_{0,64}\text{F}_{2,28}$, le coefficient d'absorption linéaire étant de 229 cm^{-1} à la longueur d'onde de l'argent, la correction d'absorption correspondant à une sphère a été appliquée.

3 - Résolution de la structure

Le modèle d'ordre sur les cations proposé par Zalkin et Templeton (2) pour $\text{NaY}_3\text{F}_{10}$, consistant à placer les atomes de sodium aux sommets de la maille cubique et les atomes d'yttrium au milieu des faces, d'abord testé, a

conduit à un facteur de véracité de 32 %. Les cartes de Fourier et Fourier-différence réalisées à partir de ce modèle ont montré que les atomes de fluor se répartissaient dans deux sous-réseaux : $F'_{\langle 110 \rangle}$ et $F''_{\langle 111 \rangle}$ analogues aux sous-réseaux $F_{\langle 110 \rangle}$ et $F'_{\langle 111 \rangle}$ précédemment observés dans les solutions solides désordonnées $Na_{0,5-x}Y_{0,5+x}F_{2+2x}$, le nombre de sites équivalents étant réduit d'un facteur 4. Etant donné l'occupation des sites $F'_{\langle 110 \rangle}$: $12j (\frac{1}{2}, u, u)$ et $F''_{\langle 111 \rangle}$: $8g (w, w, w)$ le modèle structural a été décrit dans les deux seuls groupes d'espace possibles $Pm3m$ et $P432$. Après introduction des atomes de fluor dans les facteurs de structure calculés, les cartes de Fourier-différence ont montré un excès de densité électronique sur le site primitivement attribué à l'yttrium. L'occupation de ce site par un mélange sodium-yttrium a donc été envisagée. Les proportions de ce mélange ont été déterminées par une série de cartes de Fourier-différence, le résultat optimum correspondant à 5/6 d'yttrium et 1/6 de sodium.

Les affinements de structure conduisent pour un facteur de confiance de 3,1 % aux résultats suivants (figure 3) :

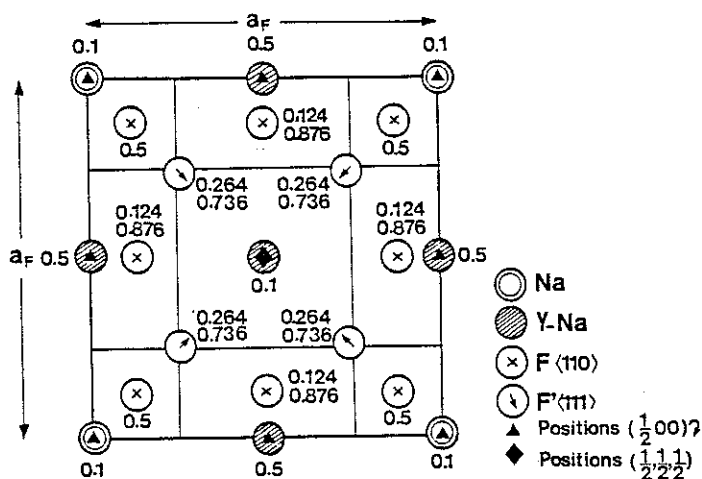
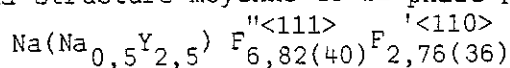


Figure 3

Projection [001] de la structure moyenne de la phase partiellement ordonnée



Pm3m (P432)	Na	Y-Na	$F''_{\langle 111 \rangle}$	$F'_{\langle 110 \rangle}$
Positions	1a(0,0,0)	3c(0, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$)	8g(w,w,w)	12j($\frac{1}{2}$, u, u)
Paramètres de position			0,264(1)	0,124(2)
$B(\text{\AA}^2)$	0,75(5)	1,3(6)	1,5(4)	2,0(3)
taux d'occupation des sites	1	0,166 Na + 0,833 Y	0,85(5)	0,23(3)
Nombre d'atomes	1	0,5 Na + 2,5 Y	6,82(40)	2,76(36)

Non totalement ordonnée au niveau des cations, la phase préparée par flux a une formule voisine de $\text{Na}_{1,5}\text{Y}_{2,5}\text{F}_9$, soit $\text{Na}(\text{Na}_{0,5}\text{Y}_{2,5})F''_{\langle 111 \rangle} F'_{\langle 110 \rangle}$. Dans le tableau I ont été reportées les différentes formules testées pour la phase ordonnée. Etant donné l'étroitesse du domaine d'existence des "solutions solides ordonnées", la formule cationique déterminée à partir des cartes de Fourier ne peut être considérée comme correspondant exactement à la composition du monocristal étudié. La dimension de la maille : 5,508 Å permet cependant de penser que le flux de chlorure a favorisé la précipitation du terme limite le moins riche en yttrium.

4 - Description de la structure

La structure moyenne de la phase partiellement ordonnée se déduit de la structure moyenne des phases $\text{Na}_{0,5-x}\text{Y}_{0,5+x}\text{F}_{2+2x}$ par un abaissement de symétrie. Les atomes de sodium occupant le sommet de la maille cubique, 5 atomes d'yttrium et 1 atome de sodium se partagent le milieu des faces (figure 3). Le sous-réseau des fluors normaux F_N de la structure Fluorine, non

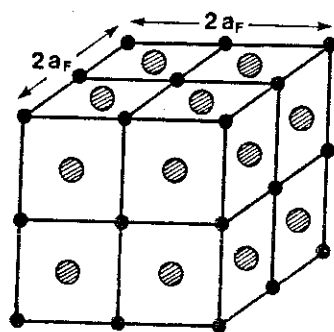
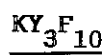
Tableau I

Composition YF_3	62,5 %	64,2 %	66,6 %	75 %
Formule type $Na_{0,5-x}Y_{0,5+x}F_{2+2x}$	$Na_{0,375}Y_{0,625}F_{2,25}$	$Na_{0,36}Y_{0,64}F_{2,28}$	$Na_{0,33}Y_{0,67}F_{2,34}$	$Na_{0,25}Y_{0,75}F_{2,5}$
Composition de la maille élémentaire	$Na_{1,5}Y_{2,5}F_9$	$Na_{1,44}Y_{2,56}F_{9,12}$	$Na_{1,33}Y_{2,67}F_{9,34}$ ou NaY_2F_7	NaY_3F_{10}
Paramètre a de la maille cubique	5,508(2)	5,515(3)		
Phases observées	solutions solides de symétrie cubique simple		déformation rhom- boédrique de la Fluorine	$NaY_{2,7}F_9 + YF_3$

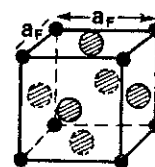
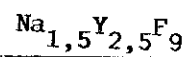
entièrement occupé et légèrement déformé, est décrit par le sous-réseau $F''_{\langle 111 \rangle}$ dont les atomes de fluor, déplacés suivant $[111]$ en direction du site vacant $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ se trouvent à 0,13 Å du site régulier F_N . (figure 4). Les atomes de fluor de type interstitiel, décrits par le sous-réseau $F'_{\langle 110 \rangle}$ sont situés uniquement dans les cubes anioniques vides centrés sur les positions de type $(\frac{1}{2}, 0, 0)$, le cube anionique contracté, centré sur la position $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$, restant toujours vide.

La structure moyenne de la phase partiellement ordonnée $Na_{1,5}Y_{2,5}F_9$ présente des analogies avec celle de la phase ordonnée KY_3F_{10} (figure 4). Cette dernière, résolue par Pierce (6) dans une maille cubique $Fm\bar{3}m$ de paramètre double de celui de la structure Fluorine, peut se décrire par l'empilement de 8 unités cubiques de paramètre a_F dont les sommets sont occupés par les atomes de potassium et le milieu des 6 faces par les atomes d'yttrium. Les atomes de fluor se répartissent en deux sous-réseaux (figure 4) :

- l'un correspondant aux atomes de fluor normaux déplacés de leur site régulier pour former des cubes vides contractés ($8 F''_{\langle 111 \rangle}$) analogues au cube centré sur la position $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ dans $Na_{1,5}Y_{2,5}F_9$,

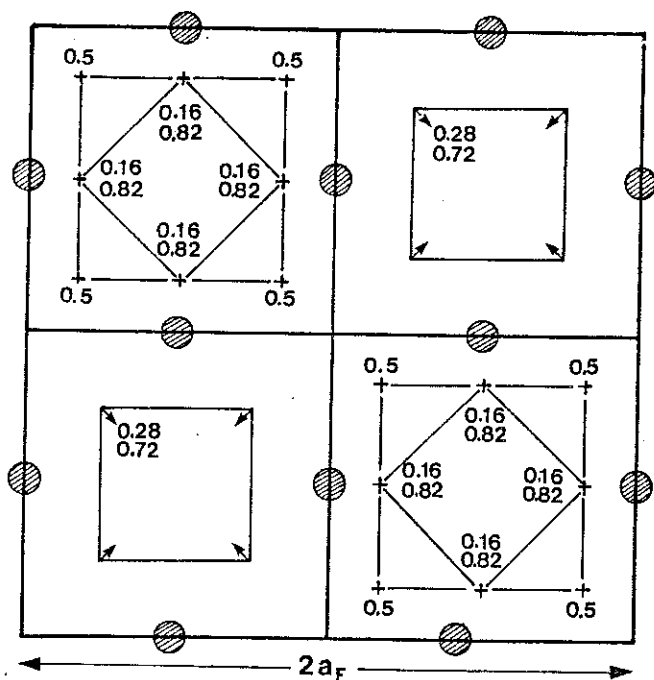


a



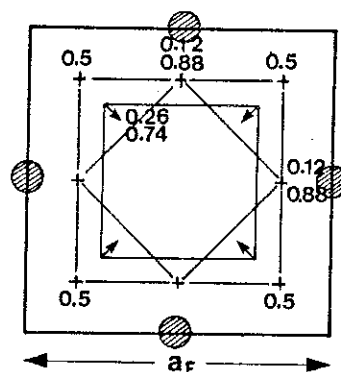
● Me = K, Na
 ● Y, Y-Na

b



c

● Y, Y-Na
 + F' <110> $z = 5.0$
 ➤ F'' <111>



d

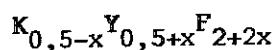
Figure 4 : Disposition des cations dans KY_3F_{10} (a) et $\text{Na}_{1,5}\text{Y}_{2,5}\text{F}_9$ (b)
 Arrangement anionique moyen autour des cations situés à la cote $z = 0,5$ de la maille Fluorine de base KY_3F_{10} (c) et $\text{Na}_{1,5}\text{Y}_{2,5}\text{F}_9$ (d)

- l'autre correspondant aux fluors de type $F'_{\langle 110 \rangle}$, ces derniers ayant la particularité d'être arrangés par deux dans le même cubelet anionique, suivant la même direction $[110]$ ($d_{F-F} = 2,83 \text{ \AA}$).

La structure moyenne de la phase $Na_{1,5}Y_{2,5}F_9$ indiquant une distance de $1,98 \text{ \AA}$ entre deux positions $F'_{\langle 110 \rangle}$ situées suivant la même direction $[110]$, la coexistence de deux atomes de fluor de type interstitiel dans le même cubelet anionique semble exclue, à priori.

III - Modèle d'enchaînement anionique compatible avec la structure moyenne

1 - Caractéristiques structurales de quelques phases ordonnées



1-1 Environnement du cation trivalent

L'étude structurale des composés ordonnés apparaissant dans les systèmes $KF-(Ln,Y)F_3$ montre que les anions premiers voisins, constituant l'environnement du cation trivalent, sont généralement disposés suivant trois configurations :

- un cube plus ou moins déformé,
- un antiprisme à base carrée,
- une bipyramide pentagonale.

Nous excluons de cette discussion l'environnement de type bipyramide observé seulement avec les terres rares de faible rayon ionique du lutétium au thullium (7, 8). Les configurations de types cubes ou antiprismes, ainsi que leur mélange dans une même structure semblent essentiellement dépendre de la concentration en cations monovalents et cations trivalents, c'est-à-dire de l'excédent anionique à incorporer (tableau II).

Tableau II

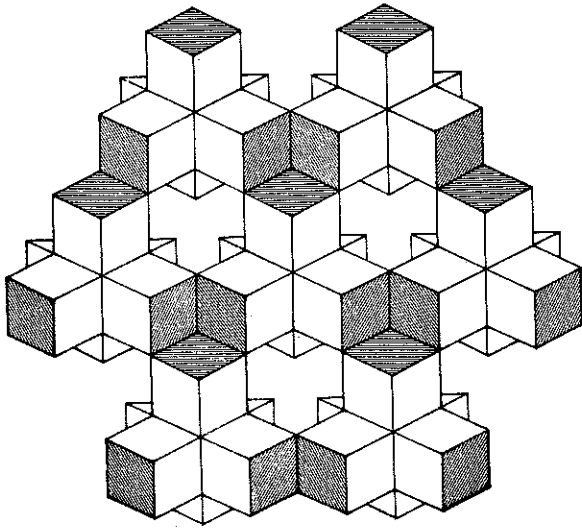
Environnement du cation trivalent	excédent anionique	Formule
cubes cubes et antiprismes antiprismes	$K_{0,5}Y_{0,5}F_2$ $K_{0,33}Y_{0,66}F_{2,33}$ $K_{0,25}Y_{0,75}F_{2,5}$	$KErF_4$ (9) KHo_2F_7 (10) KY_3F_{10} (6), KYb_3F_{10} (20) βKEr_3F_{10} (11)

On observe en effet, que dans le composé $KErF_4$, les atomes d'erbium sont environnés de 8 atomes de fluor formant un cube très déformé alors que dans les composés de type KLn_3F_{10} les cations trivalents sont tous au centre d'antiprismes de fluor.

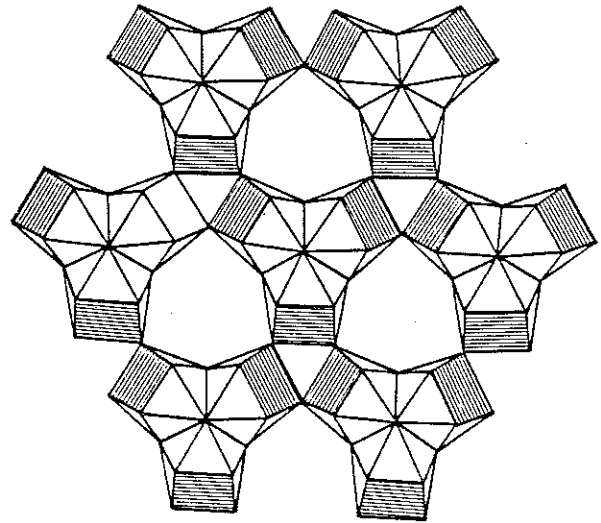
1-2 Considérations sur l'enchaînement anionique des phases ordonnées de type $K_{0,5-x}Y_{0,5+x}F_{2+2x}$

Dans ces phases, les antiprismes de fluor ne sont jamais isolés, mais associés par trois pour former des motifs Ln_3F_{19} (figure 5b et 5c) dont l'enchaînement bidimensionnel forme des plans perpendiculaires à la direction [111] de la maille cubique de base. Comme nous l'avons déjà dit, la charpente anionique de la structure Fluorine est constituée de cubelets de fluor alternativement vides ou centrés par un cation. La formation du motif Ln_3F_{19} correspondant à l'association autour d'un cubelet vide, de trois cubes centrés par un cation dont les trois faces externes ont tourné de 45° dans leurs plans (figure 5 a, b, c).

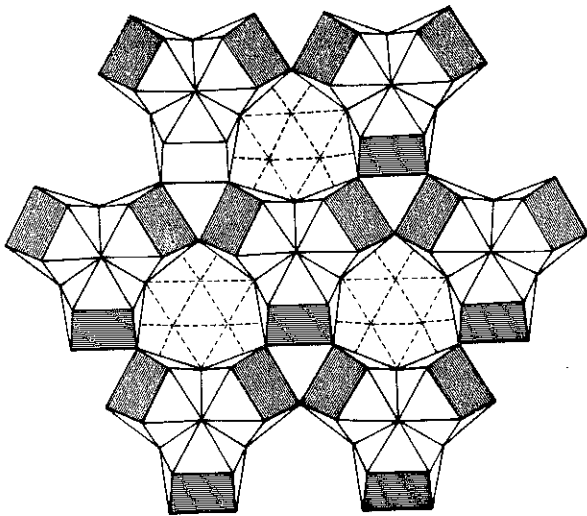
Les trois types structuraux observés pour les phases KLn_3F_{10} peuvent être décrits à partir d'une couche unique constituée par l'association de deux plans d'antiprismes (figure 5b, 5c, 5d). La liaison entre plans s'effectue par la réunion de deux motifs Ln_3F_{19} autour du même cubelet vide, conduisant à la formation de l'entité Ln_6F_{32} constituée de six antiprismes greffés sur un cube vide (figure 6a). Empilées perpendiculairement à la direction [111] de la maille cubique de base, le glissement de ces couches, les unes par rapport aux autres s'effectue suivant une séquence variant avec les différents types structuraux présentés par les phases KLn_3F_{10} .



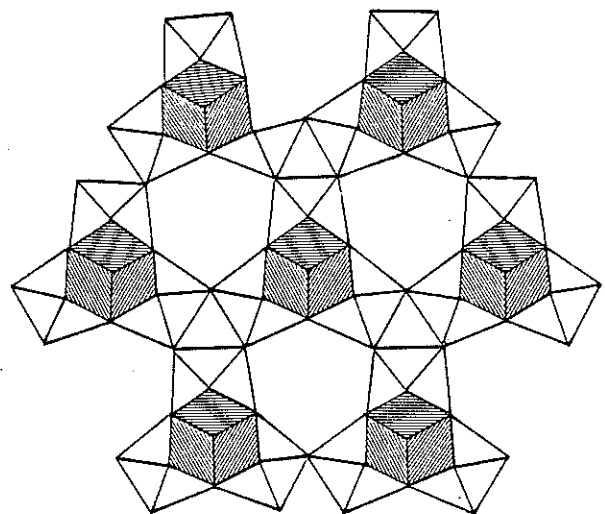
a) Structure Fluorine, plan de cubes, perpendiculaire à $[111]$



b) Plan d'antiprismes (motifs Ln_3F_{19} vue de dessus)

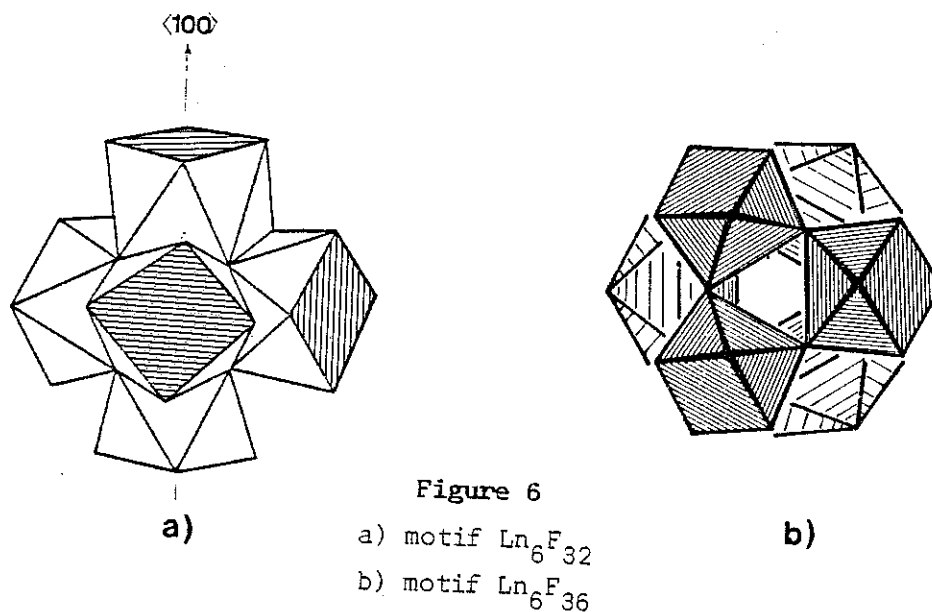


d) Formation de couche par superposition des plans d'antiprismes, (motifs Ln_6F_{32})



c) Plan d'antiprismes (motifs Ln_3F_{19} vue de dessous)

Figure 5 : Description structurale de base des structures ordonnées de type $\text{KLn}_3\text{F}_{10}$



- Pour KY_3F_{10} (6), la liaison entre les couches s'effectue par la mise en commun des sommets des six faces externes de six antiprismes appartenant à six motifs Ln_6F_{32} , trois groupements étant pris dans la couche inférieure, les trois autres dans la couche supérieure. Cette liaison ménage des cavités anioniques de forme cuboctaédrique, comportant douze atomes de fluor, l'association de six antiprismes par les sommets de leur face tournée constituant le motif Ln_6F_{36} (figure 6b et 7a).

- Pour $\text{KYb}_3\text{F}_{10}$ (22), la liaison s'effectue encore par la mise en commun de six sommets pris sur les six faces externes de six antiprismes. Dans ce modèle structural, ces six antiprismes sont tels que trois appartiennent à trois motifs Ln_6F_{32} d'une couche, les trois autres à un même groupement Ln_6F_{32} de la couche suivante. La cavité anionique ainsi formée, schématisée figure 7b comporte dix atomes de fluor.

- Pour $\beta\text{KEr}_3\text{F}_{10}$ (11) dont la structure est beaucoup plus complexe, on observe que les cavités anioniques assurant la liaison entre les couches comportent soit dix soit douze atomes de fluor.

Parmi les trois types structuraux observés pour les phases $\text{KLn}_3\text{F}_{10}$, seul l'empilement des plans cationiques de KY_3F_{10} , de séquence ABC ABC.... est de type Fluorine. Il n'en est pas de même pour les deux autres types structuraux dont les séquences d'empilement sont ABAB.... pour $\text{KYb}_3\text{F}_{10}$ (20)

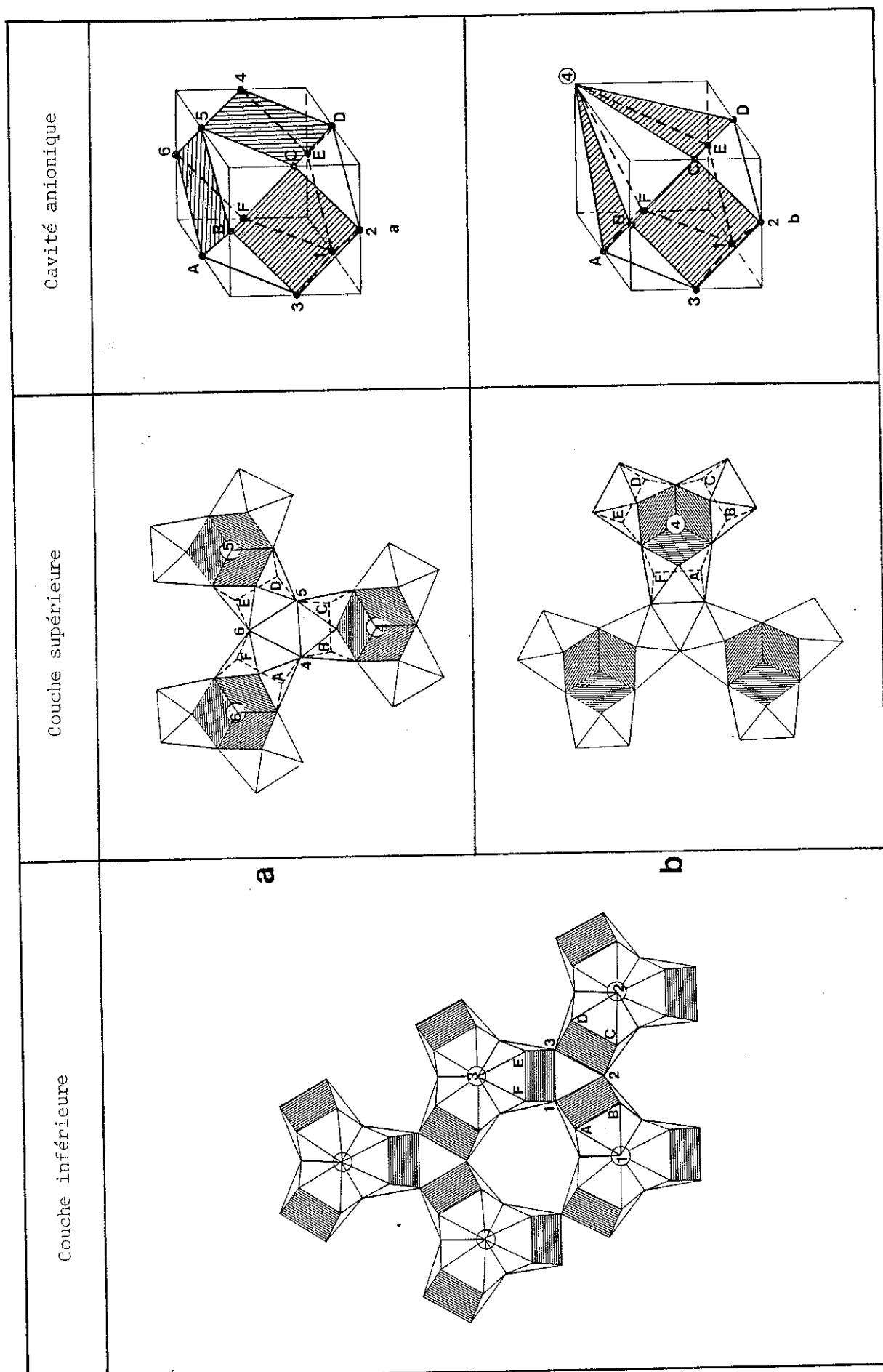


Figure 7 : Cavités anioniques ménagées par la jonction entre couche a) pour KY_3F_{10} , b) pour KYb_3F_{10}

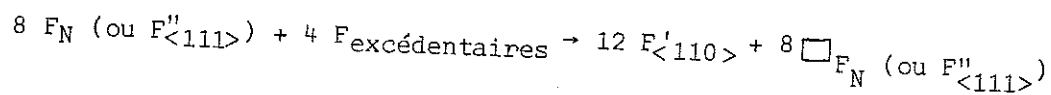
et ACABCA..... pour $\beta\text{KEr}_3\text{F}_{10}$ (11). Ceci a permis à Bevan (12) de proposer l'unité Ln_6F_{36} comme motif de base pour les phases ordonnées $\text{K}_{0,5-x}\text{Ln}_{0,5+x}\text{F}_{2+2x}$ dont la structure dérive directement de celle de la Fluorine.

La structure de KY_3F_{10} peut ainsi être décrite par la superposition de couches formées par la liaison bidimensionnelle des unités Ln_6F_{36} . Il en est de même en ce qui concerne KHo_2F_7 (10), composé pour lequel la séquence d'empilement des plans cationiques est de type Fluorine. Dans cette structure les couches constituées par les entités cuboctaédriques sont séparées par des couches de type Fluorine comportant des cubes anioniques plus ou moins déformés, centrés par la terre rare ou par le potassium.

Plus généralement, Greis et Bevan (13) ont montré que les motifs Ln_6F_{36} se retrouvent dans toutes les structures Fluorine excédentaires en anions isolées dans les systèmes $\text{Me}^{\text{II}}\text{F}_2 - \text{LnF}_3$, ($\text{Me}^{\text{II}} = \text{Ba}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Pb}$) avec toutefois la présence possible de un ou deux atomes de fluor supplémentaires dans la cavité cuboctaédrique F_{12} . Dans ces composés de formule $\text{Me}_{1-x}^{\text{II}}\text{Ln}_x\text{F}_{2+x}$, les motifs Ln_6F_{36} ne forment plus des couches mais s'ordonnent dans une matrice Fluorine plus ou moins déformée, suivant une périodicité dépendante de l'excès d'anions à incorporer.

1-3 Description du sous-réseau anionique de KY_3F_{10} , sur-structure de type Fluorine

L'examen détaillé de la structure des phases ordonnées de type Fluorine montre que la formation d'antiprismes de fluor résulte de la rotation à 45° d'une des faces du cube anionique occupé par le cation trivalent, les atomes de fluor correspondant à cette face tournée se trouvant en position interstielle de type $\text{F}'_{\langle 110 \rangle}$ dans les cubes anioniques vides directement adjacents (figure 8a). De même, l'association de 6 atomes d'yttrium autour d'un cubelet anionique vide conduit par rotation des 6 faces internes à la formation d'un cuboctaèdre dans les 12 sommets sont occupés par des atomes de type $\text{F}'_{\langle 110 \rangle}$, libérant 8 lacunes dont le sous-réseau des fluors normaux F_N (ou légèrement déplacés $\text{F}''_{\langle 111 \rangle}$) (figure 8b). La formation du complexe Ln_6F_{36} permet d'incorporer l'excédent anionique suivant le schéma :



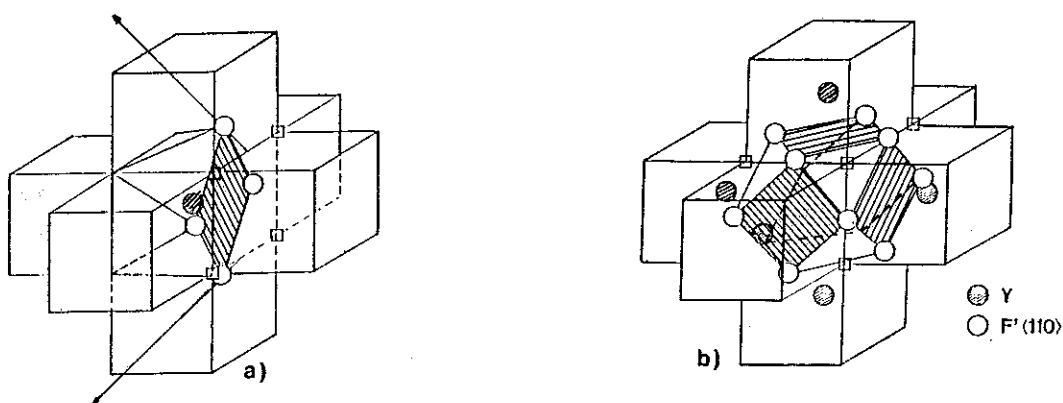


Figure 8

- a) Formation des antiprismes de fluor dans la structure Fluorine
 b) Formation du cuboctaèdre de fluor par l'association des six faces tournées de six antiprismes centrés par un cation trivalent (motif Ln_6F_{36})

La structure du composé ordonné KY_3F_{10} , résolue par Pierce (6) dans une maille cubique F de paramètre $a = 2a_F$ ($Z = 8$), peut être décrite par la juxtaposition de 2 types de mailles cubiques de même paramètre a_F , l'une de formule $[\text{KY}_3\text{F}_{12}]^{2-}$ comportant un cuboctaèdre d'anions ($12 \text{ F}'_{\langle 110 \rangle}$), l'autre de formule $[\text{KY}_3\text{F}_8]^{2+}$ comportant un cubelet anionique vide et contracté ($8 \text{ F}''_{\langle 111 \rangle}$) (figure 9). La répartition de ces mailles s'effectue dans le rapport 1/1 de telle sorte que $4 [\text{KY}_3\text{F}_{12}]^{2-} + 4 [\text{KY}_3\text{F}_8]^{2+} = 8\text{KY}_3\text{F}_{10}$, le nombre d'atomes de fluor affiné dans les deux sous-réseaux fluor étant compatible avec cette description. La structure de KY_3F_{10} peut se décrire par la superposition de 2 couches. Dans chacune des couches, les mailles cuboctaédriques se déduisent les unes des autres par une translation de vecteur $\vec{a} + \vec{b}$, et d'une couche à l'autre par une translation $\vec{a} + \vec{c}$ (figure 10). L'examen d'une de ces couches montre que les entités de type cubelet vide contracté correspondent en fait au cube anionique central du motif Ln_6F_{32} d'abord utilisé par Aléonard (20) pour décrire les structures ordonnées de type $\text{KLn}_3\text{F}_{10}$.

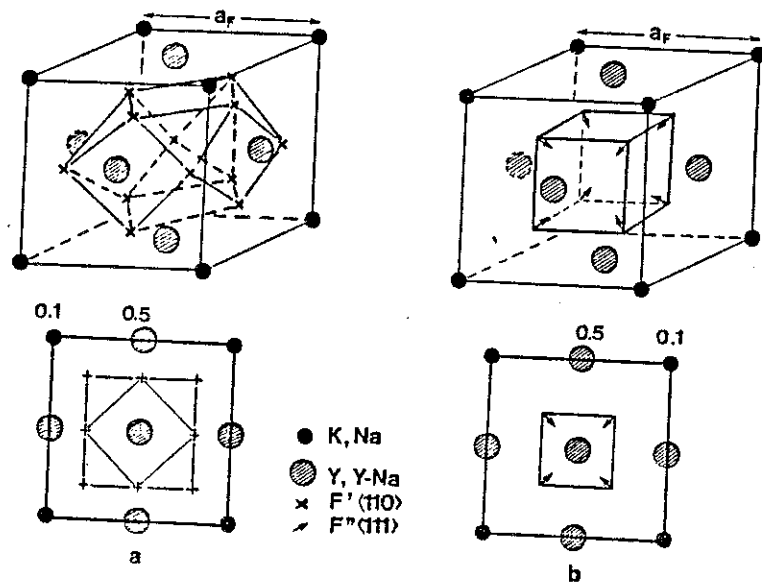


Figure 9 : Définition des mailles élémentaires de base contenant
 a) un cuboctaèdre de fluor $[KY_3F'_{12}\langle 110 \rangle]^{2-}$
 b) un cube contracté de fluor $[KY_3F''_8\langle 111 \rangle]^{2+}$

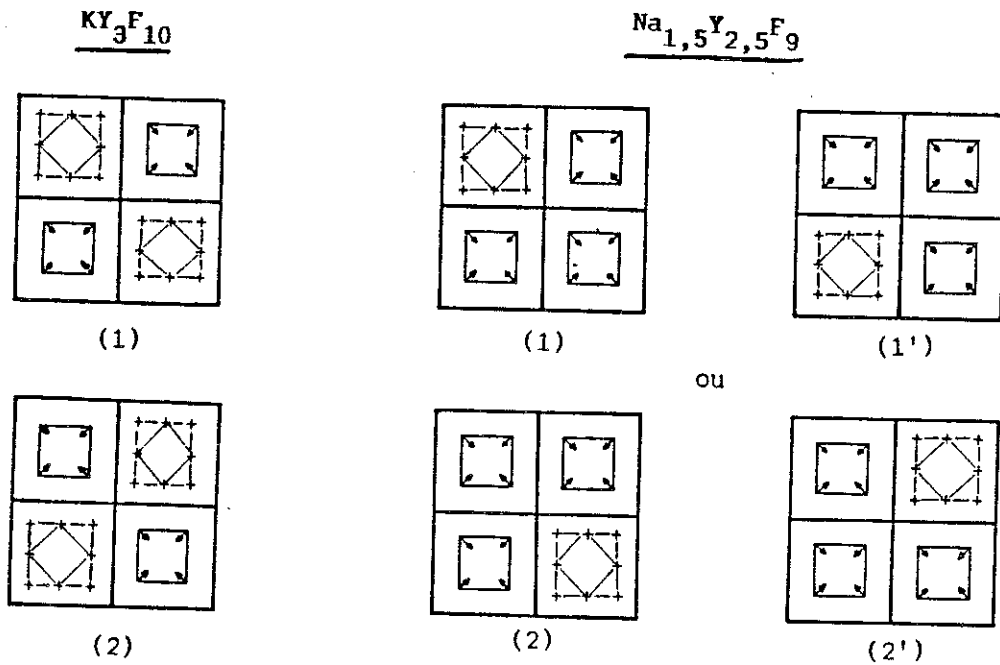


Figure 10 : Description de la structure de KY_3F_{10} et du modèle idéal de $Na_{1,5}Y_{2,5}F_9$

2 - Proposition pour la phase $\text{Na}_{1,5}\text{Y}_{2,5}\text{F}_9$ d'un enchaînement anionique idéal incluant l'excédent anionique sous forme de cuboctaèdre

2-1 Modèle idéal décrit par analogie avec KY_3F_{10}

La structure moyenne de la phase $\text{Na}_{1,5}\text{Y}_{2,5}\text{F}_9$ déterminée dans une maille cubique $a = 5,508 \text{ \AA}$ est compatible avec la présence des deux entités anioniques observées dans KY_3F_{10} . Toutes deux centrées sur la position $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ de la maille moyenne, la première de type cube contracté ($8 \text{ F}'_{\langle 111 \rangle}$) conserve sensiblement la charpente de la structure Fluorine, la seconde de type cuboctaèdre associe douze atomes de fluor de type $\text{F}'_{\langle 110 \rangle}$, situés en positions interstitielles dans les cubes anioniques centrés en $(\frac{1}{2}, 0, 0)$ de la maille moyenne.

La formule cationique déterminée par l'affinement de structure, soit $1,5 \text{ Na} + 2,5 \text{ Y}$, correspond à un excédent anionique d'un atome de fluor par rapport à la structure Fluorine. L'incorporation de cet excès sous forme de cuboctaèdre devra donc s'effectuer sur quatre mailles, l'une comportant l'entité cuboctaédrique, les trois autres un cube vide contracté.

La répartition cationique des unités de base $[\text{KY}_3\text{F}_8]^{2+}$ et $[\text{KY}_3\text{F}_{12}]^{2-}$, utilisées pour la description de la structure de KY_3F_{10} , reflète l'ordre 1/3 observé sur les cations. La distribution des atomes de sodium et d'yttrium dans les unités de même type s'effectuera de telle sorte que :

- la formule cationique moyenne soit vérifiée,
- les antiprismes de fluor soient, comme dans KHo_2F_7 (10), exclusivement centrés par de l'yttrium.

On imposera donc à la maille incluant le cuboctaèdre la composition $[\text{NaY}_3\text{F}'_{12}]^{2-}$. La vérification de la formule moyenne demande alors que les mailles incluant les cubelets contractés aient la composition cationique moyenne $[\text{Na}(\text{Na}_{0,67}\text{Y}_{2,33})\text{F}_8]^{0,66+}$ de telle sorte que :

$$2 \left[[\text{NaY}_3\text{F}'_{12}]^{2-} + 3 [\text{Na}(\text{Na}_{0,67}\text{Y}_{2,33})\text{F}_8]^{0,66+} \right] = 8 [\text{Na}_{1,5}\text{Y}_{2,5}\text{F}_6]^{<111>} [\text{F}_3]^{<110>}$$

Par analogie avec KY_3F_{10} , décrit dans une maille cubique de paramètre $a = 2 a_F$, le modèle anionique le plus ordonné pourrait comprendre deux entités cuboctaédriques se déduisant l'une de l'autre dans une translation $\vec{a} + \vec{b} + \vec{c}$ (figure 10b), la coexistence de cuboctaèdres d'anions suivant les directions $[110]$ impliquant, à priori, la présence de deux atomes de fluor $F'_{\langle 110 \rangle}$ dans le même cube anionique comme cela s'observe pour KY_3F_{10} .

2-2 Comparaison entre la structure de KY_3F_{10} et le modèle idéal proposé pour $Na_{1,5}Y_{2,5}F_9$

L'enchaînement anionique autour des cations situés à la cote 0,5 et à la cote 0 ou 1 de la maille Fluorine de base a été représenté en perspective pour KY_3F_{10} et $Na_{1,5}Y_{2,5}F_9$ idéalisé sur les (figures 11a, b, c, d). Ces figures montrent la formation du cuboctaèdre par introduction d'atomes de fluor en positions interstitielles $F'_{\langle 110 \rangle}$, leur présence induisant non seulement huit lacunes dans la charpente anionique de la structure Fluorine, mais aussi la relaxation des atomes de fluor normaux les plus proches. Elles montrent également comment, de la présence simultanée de deux atomes de fluor $F'_{\langle 110 \rangle}$ dans le même cube anionique, découle la séquence cuboctaèdre-cube contracté observé pour KY_3F_{10} . Pour ce dernier, l'environnement de l'yttrium est uniquement de type antiprisme, celui du potassium est par contre constitué de 4 atomes de fluor $F''_{\langle 111 \rangle}$ premiers voisins, disposés suivant un tétraèdre ($d_{K.F''_{\langle 111 \rangle}} = 2,83 \text{ \AA}$) et de 12 $F'_{\langle 110 \rangle}$ seconds voisins situés à $3,20 \text{ \AA}$.

Le modèle d'enchaînement anionique proposé pour $Na_{1,5}Y_{2,5}F_9$ est tel que les cations situés à la cote 0,5 peuvent avoir un environnement de type antiprisme ou cube de fluor, le désordre résiduel observé entre l'yttrium et le sodium devant obligatoirement s'effectuer dans ces derniers. L'environnement des atomes de sodium situés aux sommets de la maille élémentaire est dans le cas idéal un octaèdre constitué de six atomes de fluor $F''_{\langle 111 \rangle}$. Les distances interatomiques correspondant aux environnements de types cube, antiprisme et octaèdre sont indiquées figure 12.

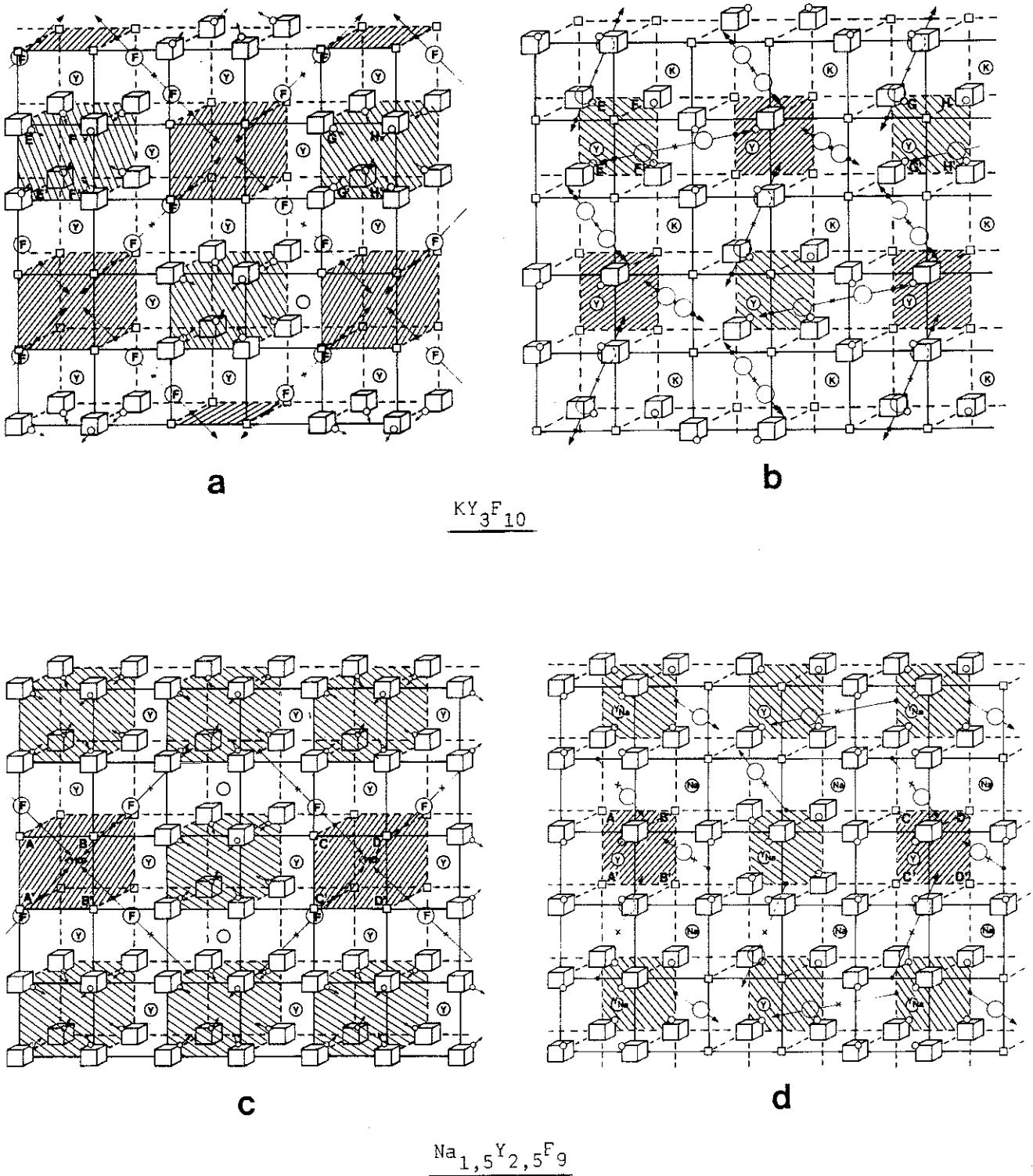


Figure 11

Représentation de l'enchaînement anionique autour des cations situés à la cote 0,5 (a,c) et 0 ou 1 (b,d) de la maille Fluorine de base pour KY_3F_{10} (a,b) et le modèle idéal $\text{Na}_{1,5}\text{Y}_{2,5}\text{F}_9$ (c,d)

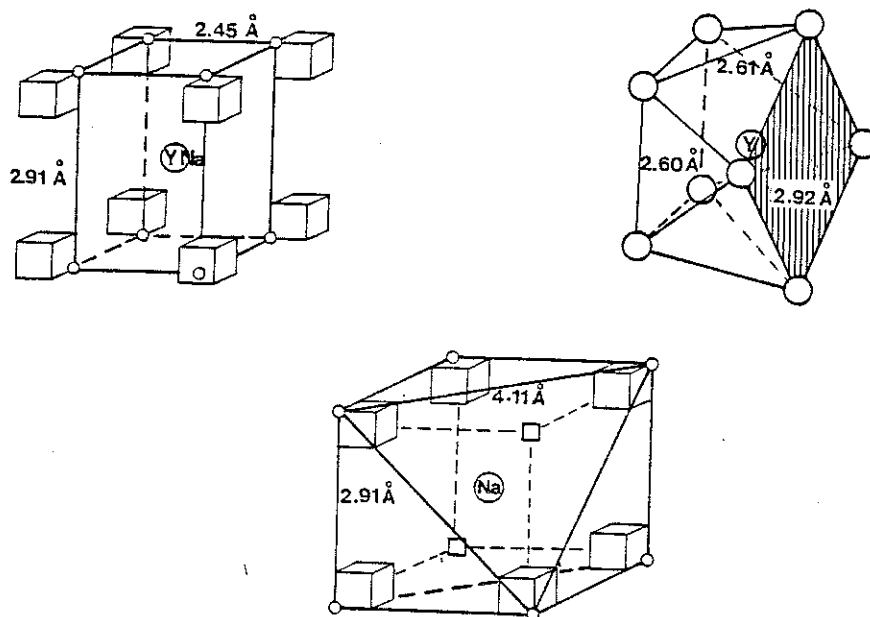


Figure 12

Environnements possibles des cations dans le modèle idéalisé proposé
pour $\text{Na}_{1,5}\text{Y}_{2,5}\text{F}_9$

3 - Proposition d'un modèle réaliste

3-1 Affinement du modèle idéal, comparaison au modèle précédemment affiné

Comme nous l'avons vu l'affinement de la structure moyenne de la phase partiellement ordonnée conduit à la formule $\text{Na}(\text{Na}_{0,5}\text{Y}_{2,5})\text{F}_{6,82(40)}'\text{F}_{2,75(36)}''$ pour un facteur de véracité $R_w = 3,1 \%$. Comme nous l'avons indiqué, le rapport sodium-yttrium de même que le nombre des atomes de fluor des sous-réseaux $\text{F}''_{\langle 111 \rangle}$ et $\text{F}'_{\langle 110 \rangle}$ ont été déterminés, de manière fine, par des séries de synthèse de Fourier-différence, l'affinement des modèles structuraux étant ensuite réalisé sans imposer de contrainte en ce qui concerne le taux d'occupation des sites fluor.

L'affinement du modèle idéal, correspondant à la formule $\text{Na}(\text{Na}_{0,5}\text{Y}_{2,5})\text{F}_{6,82(40)}'\text{F}_{2,75(36)}''$, conduit à un facteur de véracité de $3,9 \%$. Comme le montre le tableau IV où sont reportés les résultats des deux affinements, dans le modèle idéal, les atomes de fluor de type $\text{F}''_{\langle 110 \rangle}$ ont un facteur de

Tableau IV

Affinements structuraux de la phase partiellement ordonnée

			Modèle idéal	Modèle réaliste moyen
Rw (%)			3,9 %	3,1 %
Na	(1a)(0, 0, 0)	PP B(Å) ²	1 1,0(3)	1 0,75(5)
Na-Y	(3c) (0, ½, ½)	PP B(Å) ²	0,166 Na + 0,833 Y 1,3(4)	0,166 Na + 0,833 Y 1,3(6)
F'' _{<111>}	(8g) (w, w, w)	w	0,264	0,264(1)
		PP	0,74	0,85(5)
		B(Å) ²	0,8(2)	1,5(4)
F'' _{<110>}	(12j) (½, u, u)	u	0,124	0,124(2)
		PP	0,25	0,23(3)
		B(Å) ²	6,0(5)	2,0(3)
Formule			Na(Na _{0,5} Y _{2,5})F ₆ ^{''<111>} F ₃ ^{'<110>}	Na(Na _{0,5} Y _{2,5})F _{6,82(40)} ^{''<111>} F _{2,76(36)} ^{'<110>}

température élevé ($6 \text{ \AA}^2$) alors que les atomes de type $F''_{\langle 111 \rangle}$ ont un facteur de température un peu faible ($0,8 \text{ \AA}^2$). Ceci pouvait laisser supposer que dans le modèle réel le nombre des atomes de fluor $F''_{\langle 111 \rangle}$ et $F''_{\langle 110 \rangle}$ ne correspondait pas exactement à celui du modèle idéal. L'affinement des taux d'occupation de ces sites a effectivement montré que le nombre des anions présents dans les différents sous-réseaux, bien que très voisin de celui du modèle idéal, était systématiquement supérieur à six, en ce qui concerne les atomes de type $F''_{\langle 111 \rangle}$.

3-2 Proposition d'un modèle réaliste compatible avec les résultats des affinements structuraux

Avec l'hypothèse que tous les atomes de fluor de type $F''_{\langle 110 \rangle}$ sont associés sous forme de cuboctaèdres, les formules moyennes du modèle idéal et du modèle affiné ont été développées en fonction des entités anioniques de

Tableau V

		Compositions extrêmes déduites du modèle affiné	
Modèle idéal			
Formules proposées		$\text{Na}(\text{Na}_{0,5}^{\text{Y}}\text{F}_{2,5})_{\text{F}}^{\text{I} < 110 > \text{F}_{6,82(40)}^{\text{I} < 110 >}} \text{F}_{2,76(36)}^{\text{I} < 110 >}$	
Unités de type cuboctaèdre $z[\text{NaY}_3^{\text{I} < 110 > \text{F}_{12}^{\text{I} < 110 >}}]_{-2z}$		$\text{Na}(\text{Na}_{0,5}^{\text{Y}}\text{F}_{2,5})_{\text{F}}^{\text{I} < 110 > \text{F}_{2,76}^{\text{I} < 110 >}}$	$\text{Na}(\text{Na}_{0,5}^{\text{Y}}\text{F}_{2,5})_{\text{F}}^{\text{I} < 110 > \text{F}_{6,82}^{\text{I} < 110 >}} \text{F}_{(9-6,82)}^{\text{I} < 110 >}$
Unités de type cube contracté $[\text{Na}_{1-z}(\text{Na}_{0,25}^{\text{Y}}\text{F}_{2,5-3z}^{\text{I} < 110 > \text{F}_{8-8z}^{\text{I} < 110 >}})]_{\text{F}}^{\text{I} < 110 >}$ Vérification de l'ordre 1/3 sur les cations Charge cationique: 9 - 10 z Nombre de fluor $\text{F}^{\text{I} < 110 >}$ à placer: 9 - 12 z Place dans le sous-réseau $\text{F}^{\text{I} < 110 >}$: 8 - 8 z Défaut de charge Compensation par substitution $\text{F}^{\text{I} < 110 >}$ - oxygène		$[\text{Na}_{0,25}^{\text{Y}}\text{F}_{0,75}^{\text{I} < 110 > \text{F}_3^{\text{I} < 110 >}}]_{-0,50}$	$[\text{Na}_{0,18}^{\text{Y}}\text{F}_{0,55}^{\text{I} < 110 > \text{F}_{2,18}^{\text{I} < 110 >}}]_{-0,36}$
		$[\text{Na}_{0,75}(\text{Na}_{0,5}^{\text{Y}}\text{F}_{1,75}^{\text{I} < 110 > \text{F}_6^{\text{I} < 110 >}})]_{+0,50}$ 2,25/0,75 = 3 6,5 6,5 - 0,5 = 6 6 0 /	$[\text{Na}_{0,82}(\text{Na}_{0,5}^{\text{Y}}\text{F}_{1,95}^{\text{I} < 110 > \text{F}_{6,54}^{\text{I} < 110 >}})]_{+0,63}$ 2,45/0,82 ~ 3 7,17 7,17 - 0,36 = 6,81 6,54 -0,27 $[\text{Na}_{0,82}(\text{Na}_{0,5}^{\text{Y}}\text{F}_{1,95}^{\text{I} < 110 > \text{F}_{6,27}^{\text{I} < 110 >}})]_{+0,36}$
Formules développées		$[\text{Na}_{0,25}^{\text{Y}}\text{F}_{0,75}^{\text{I} < 110 > \text{F}_3^{\text{I} < 110 >}}]_{-0,50}$ $[\text{Na}_{0,75}(\text{Na}_{0,5}^{\text{Y}}\text{F}_{1,75}^{\text{I} < 110 > \text{F}_6^{\text{I} < 110 >}})]_{+0,50}$	$[\text{Na}_{0,18}^{\text{Y}}\text{F}_{0,55}^{\text{I} < 110 > \text{F}_{2,18}^{\text{I} < 110 >}}]_{-0,36}$ $[\text{Na}_{0,82}(\text{Na}_{0,5}^{\text{Y}}\text{F}_{1,95}^{\text{I} < 110 > \text{F}_{6,27}^{\text{I} < 110 >}})]_{+0,36}$
% de fluor substitué sur $\text{F}^{\text{I} < 110 >}$ sur la totalité		1,3 % 0,9 %	4,1 % 3 %

types cuboctaèdre et cube contracté précédemment définies. L'incertitude observée en ce qui concerne le nombre d'atomes de fluor dans les deux sous-réseaux nous a amené à considérer deux répartitions anioniques limites, compatibles avec la formule $\text{Na}_{1,5}\text{Y}_{2,5}\text{F}_9$, l'une conservant le nombre de fluor $\text{F}'_{\langle 110 \rangle}$ affiné, l'autre au contraire, le nombre de fluor $\text{F}''_{\langle 111 \rangle}$.

La répartition des atomes dans les deux types de mailles a été effectuée de la manière suivante (tableau V) :

- la totalité des atomes de fluor $\text{F}'_{\langle 110 \rangle}$ étant associée sous forme de cuboctaèdre, la distribution sodium-yttrium correspondante s'effectue proportionnellement, en respectant le rapport 1/3,

- le reste des cations a ensuite été distribué dans l'unité de base de type cube contracté, de telle sorte que les sommets de la maille soient exclusivement occupés par des atomes de sodium, le désordre résiduel s'effectuant au milieu des faces. L'ordre partiel sur les cations impose que le nombre d'atomes situés au sommet de la maille et le nombre d'atomes répartis au milieu des faces soient aussi dans le rapport 1/3.

Ces considérations montrent (tableau V) que pour la composition cationique retenue (1,5 Na + 2,5 Y), la répartition des atomes de fluor du modèle idéal, correspondant à une unité cuboctaédrique pour 3 unités de type cube contracté, compense exactement l'excès de charge.

Il n'en est pas de même en ce qui concerne le modèle affiné. En effet, suivant le nombre de fluors interstitiels $\text{F}'_{\langle 110 \rangle}$ retenu pour le modèle, le rapport entre le nombre d'unités cuboctaédriques et le nombre d'unités de type cube contracté qui est de 1 pour 3,3 dans l'hypothèse la plus riche, tombe à 1 pour 4,5 pour la teneur la plus faible en $\text{F}'_{\langle 110 \rangle}$. La charge cationique des unités de type cube contracté, diminuée de la charge résiduelle des entités cuboctaédriques correspondantes conduit à un nombre de fluor $\text{F}''_{\langle 111 \rangle}$ supérieur à la place disponible dans le sous-réseau considéré. La stabilité de cette phase partiellement ordonnée dont la structure de type Fluorine excédentaire en anions apparaît moins riche en unités cuboctaédriques que le modèle idéal, ne peut s'expliquer que par la substitution du fluor par de l'oxygène dans le sous-réseau des fluors quasiment normaux de la structure Fluorine ($\text{F}''_{\langle 111 \rangle}$).

L'hypothèse suivant laquelle les atomes d'oxygène substitués ne peuvent pas se trouver dans l'unité cuboctaédrique s'appuie sur les observations structurales de phases oxyfluorées comportant des groupements cuboctaédriques, dans lesquelles les atomes d'oxygène ont toujours été trouvés sur les sites de type $F''_{\langle 111 \rangle}$ ($PbZr_6F_{22}O_2$ (16), $Tl_2Zr_3OF_{12}$ (17), $PbZr_3F_6O_4$ (18)).

Dans cette phase partiellement ordonnée, de symétrie moyenne cubique P, le taux de substitution du fluor par de l'oxygène se révèle relativement faible. Ramener le nombre de fluor $F'_{\langle 110 \rangle}$ de la valeur 3 proposée dans le modèle idéal à 2,76 comme l'indiquent les affinements structuraux ou même à 2,18, correspond à la substitution de 1,3 à 4,1 % des atomes de fluor du sous-réseau $F'_{\langle 111 \rangle}$, soit 0,9 à 3 % du nombre total des anions. Ces taux sont inférieurs à ceux déterminés dans certains de nos échantillons désordonnés, dosés par activation γ , et plus particulièrement au taux maximum de 8,8 % de substitution possible du fluor par de l'oxygène, déterminé pour la solution solide désordonnée de composition limite $Na_{0,36}Y_{0,64}F_{2,28}$ [$=Na_{1,44}Y_{2,56}F_{9,12}$] (chapitre I, tableau III). On rappellera d'autre part que pour des taux de substitution compris entre 4,4 et 8,8 %, des recuits de cette phase à 500°C conduisent à l'apparition d'une surstructure de type quadratique [$a \sim b \sim 7,8 \text{ \AA}$, $c = k 5,5 \text{ \AA}$] caractérisée par une évolution du paramètre c en fonction de la concentration en oxygène.

3-3 Modèle d'enchaînement anionique pour la phase partiellement ordonnée $Na_{1,5}Y_{2,5}F''_{\langle 111 \rangle}F'_{\langle 110 \rangle}$ $F_{2,76(36)}$

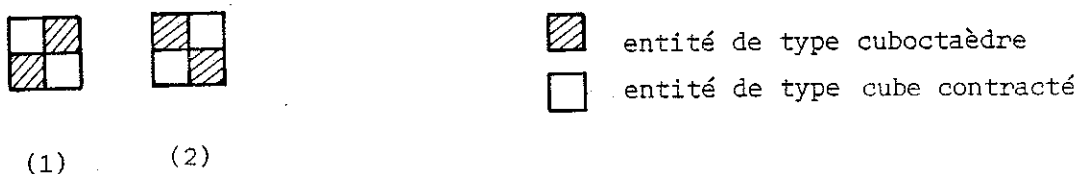
Nous avons vu que les enchaînements anioniques de KY_3F_{10} et du modèle idéal proposé pour la phase partiellement ordonnée peuvent se décrire par la propagation d'entités cuboctaédriques remplaçant dans la charpente anionique de la structure Fluorine des entités de type cube contracté.

a) Enchaînement anionique de KY_3F_{10}

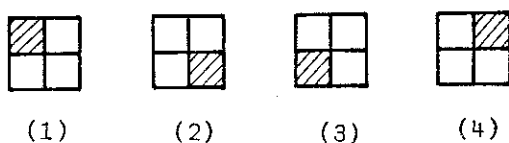
Comme l'indique la figure 13, celui-ci peut être décrit par la superposition de couches dans lesquelles les entités cuboctaédriques se déduisent les unes des autres : dans une couche par une translation de vecteur $\vec{a} + \vec{b}$ et d'une couche à l'autre par une translation de vecteur $\vec{a} + \vec{c}$. Nous avons vu

Figure 13

a) Description de KY_3F_{10} . Empilement des couches suivant la séquence 1212....



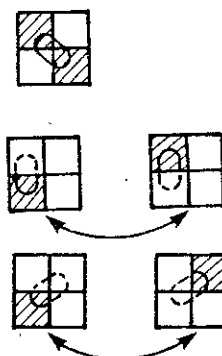
b) Description du modèle idéal $Na_{1,5}Y_{2,5}F_9$: empilement des couches de type 1, 2 et 3, 4



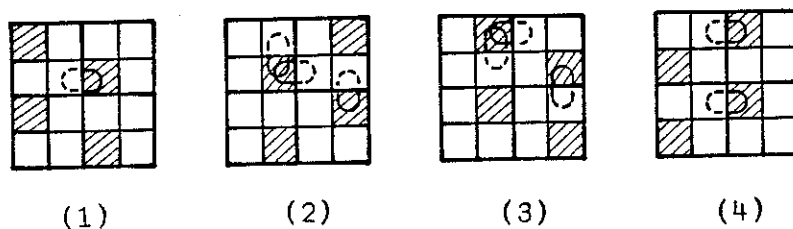
c) Description des contiguités entre cuboctaèdres

. de type $\langle 110 \rangle$. dans une couche
. par empilement des couches

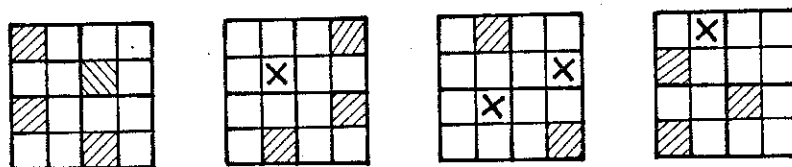
. de type $\langle 111 \rangle$. par empilement des couches



d) Modèle réaliste proposé dans 64 mailles : empilement de couches de type 1, 2, 3 et 4. Mise en évidence des contiguités de type $\langle 110 \rangle$



e) Suppression des contiguités de type $\langle 110 \rangle$ par suppression de 4 entités cuboctaédriques



que ces juxtapositions que nous appellerons contiguités de type $\langle 110 \rangle$ sont liées à la présence de deux atomes de fluor de type $F'_{\langle 110 \rangle}$ dans le même cubelet anionique.

b) Enchaînement anionique du modèle idéal

Par analogie avec KY_3F_{10} , le modèle idéal proposé comprendrait deux unités cuboctaédriques pour huit mailles unitaires. L'arrangement de ces deux entités devrait s'effectuer de telle sorte que les contiguités de type $\langle 110 \rangle$ soient exclues. Ceci conduirait en effet à positionner deux atomes de fluor de type $F'_{\langle 110 \rangle}$ dans le même cubelet anionique alors que les affinements structuraux indiquent une distance trop faible entre les deux sites possibles (1,98 Å). Les entités cuboctaédriques devraient donc se déduire d'une couche à l'autre par une translation de vecteur $\vec{a} + \vec{b} + \vec{c}$ (figure 13, couches 1, 2, 3, 4). Le fait que ne soit observée qu'une maille moyenne de 5,5 Å laisse envisager un certain désordre d'empilement associant des couches de types 1, 2, 3 et 4, conduisant à nouveau à des contiguités de type $[110]$. Un modèle d'enchaînement anionique associant les entités cuboctaédriques en contiguités de type $[111]$ et $[110]$ ne pourrait être retenu que si la probabilité de présence des atomes de fluor de type $F'_{\langle 110 \rangle}$ était fortement déformée comme cela s'observe dans les solutions solides désordonnées $Na_{0,5-x}Y_{0,5+x}F_{2+2x}$ (chapitre III, figure 2). Une telle déformation qui conduirait en effet à des distances correctes entre deux atomes $F'_{\langle 110 \rangle}$ situés dans le même cubelet anionique n'a malheureusement pas pu être mise en évidence pour la phase partiellement ordonnée $Na_{1,5}Y_{2,5}F_9$. Les monocristaux étant trop petits pour une étude aux neutrons, celle-ci a été réalisée aux RX. La contribution des atomes de fluor de type $F'_{\langle 110 \rangle}$ est alors beaucoup trop faible pour que la déformation de leur probabilité de présence sur les cartes de Fourier puisse être raisonnablement retenue.

c) Enchaînement anionique d'un modèle réaliste compatible avec la formule affinée

Des considérations sur la formule du modèle idéal $Na_{1,5}Y_{2,5}F_6^{\langle 111 \rangle} F_3^{\langle 110 \rangle}$ et la formule affinée $Na_{1,5}Y_{2,5}F_{6,82(40)}F_{2,76(36)}^{\langle 110 \rangle}$ nous ont amené à envisager un modèle réaliste moins riche en unités cuboctaédriques que le modèle idéal, et dans lequel la compensation totale de la charge ne pouvait s'effectuer que

par substitution du fluor par de l'oxygène dans le sous-réseau $F_{\langle 111 \rangle}''$, c'est-à-dire dans les unités de type cube contracté. Le passage d'un modèle idéal à un modèle réaliste pourrait donc s'effectuer par suppression épisodique d'entités cuboctaèdres de façon aléatoire ou de manière à limiter voir supprimer les contiguités de type $\langle 110 \rangle$.

Tableau 6

	$Na_{1,5}Y_{2,5}F_{6,3}''\langle 111 \rangle F_{3}'\langle 110 \rangle$	$Na_{1,5}Y_{2,5}F_{6,08}''\langle 111 \rangle F_{2,76}'\langle 110 \rangle_{0,08}$	$Na_{1,5}Y_{2,5}F_{6,27}''\langle 111 \rangle F_{2,18}'\langle 110 \rangle_{0,27}$
Nombre de mailles moyennes pour former un cuboctaèdre	$12/3 = 4$	$12/2,76 = 4,3$	$12/2,18 = 5,5$
% d'entités cuboctaèdres	$1/4 = 25 \%$	$1/4,3 \sim 23 \%$	$1/5,5 \sim 18 \%$
Pour 64 mailles moyennes nombre d'entités cuboctaèdres	$16 \rightarrow 16/64 = 25 \%$	$15 \rightarrow 15/64 = 23 \%$	$12 \rightarrow 12/64 = 18,8 \%$ $11 \rightarrow 11/64 = 17,1 \%$

Sur le tableau 6 a été reporté à titre indicatif le pourcentage des cuboctaèdres d'anions présents dans le modèle idéal et le modèle affiné suivant les valeurs limites envisagées pour le nombre de fluors de type $F_{\langle 110 \rangle}'$. Pour illustrer ces propos et à titre d'exemple, on montre que le passage du modèle idéal au modèle affiné correspondrait, dans un domaine de 64 mailles unitaires ($4 a_F \times 4 a_F \times 4 a_F$), à la suppression d'un cuboctaèdre si la formule retenue est $Na_{1,5}Y_{2,5}F_{6,08}''\langle 111 \rangle F_{2,76}'\langle 110 \rangle_{0,08}$. Pour la formule extrême $Na_{1,5}Y_{2,5}F_{6,27}''\langle 111 \rangle F_{2,18}'\langle 110 \rangle_{0,27}$, cette suppression qui serait de quatre ou cinq entités cuboctaédriques permet de s'affranchir de la totalité des contiguités de type $\langle 110 \rangle$ à l'intérieur de ce même domaine (figure 13d, 13e).

Ces considérations sur l'enchaînement anionique des phases de formule $Na_{1,5}Y_{2,5}F_{6,82(40)}''\langle 111 \rangle F_{2,76(36)}'\langle 110 \rangle$ ne sont cependant pas tout à fait irréalistes, l'obtention de cette phase s'étant révélée beaucoup plus difficile après chaque amélioration de nos méthodes de préparation, en particulier après dégazage sous-vide à 300°C des tubes de platine et des poudres utilisées dans les synthèses chimiques.

IV - Discussion et comparaison aux phases ordonnées de type $\text{Me}^{\text{I}}_{0,5-x}\text{Bi}_{0,5+x}\text{F}_{2+2x}$ ($\text{Me}^{\text{I}} = \text{K}, \text{Rb}$)

Les affinements structuraux ont montré que la phase partiellement ordonnée $\text{Na}(\text{Na}_{0,5}\text{Y}_{2,5}\text{F}_{6,82(40)}^{\text{N}})^{\text{I}}_{2,76(36)}^{\text{I}} \langle 111 \rangle \text{F}'^{\text{I}}_{2,32(12)} \langle 110 \rangle$ correspond à un ordre partiel sur les cations de la solution solide limite $\text{Na}_{0,36}\text{Y}_{0,64}\text{F}_{2,28}$, soit $\text{Na}_{1,44}\text{Y}_{2,56}\text{F}_{4,00(12)}^{\text{N}} \text{F}_{2,64(12)}^{\text{I}} \text{F}_{2,32(12)}^{\text{I}}$. L'examen des formules développées du terme ordonné et du terme désordonné correspondant montre que cet ordre n'induit pas de réarrangement notable des atomes de fluor dans les différents sous-réseaux.

Matar (17,18) signale avoir isolé des phases ordonnées de composition $\text{Me}^{\text{I}}\text{Bi}_3\text{F}_{10}$ ($\text{Me}^{\text{I}} = \text{K}, \text{Rb}$) auxquelles il attribue une structure de type KY_3F_{10} soit $\text{KY}_3\text{F}_4^{\text{N}} \text{F}_6^{\text{I}} \langle 111 \rangle \text{F}'^{\text{I}}_{6} \langle 110 \rangle$ par extrapolation du nombre des atomes de fluor observé à faible concentration dans les deux sous-réseaux anioniques des phases désordonnées $\text{Me}^{\text{I}}_{0,5-x}\text{Bi}_{0,5+x}\text{F}_{2+2x}$ (19) (tableau 7, figure 14). Ces auteurs préfèrent ne pas retenir les résultats obtenus pour la concentration limite des solutions solides, les clichés de diffraction sur poudre correspondants montrant une réflexion supplémentaire non indexable dans la maille Fluorine de base ou dans une maille de paramètre double.

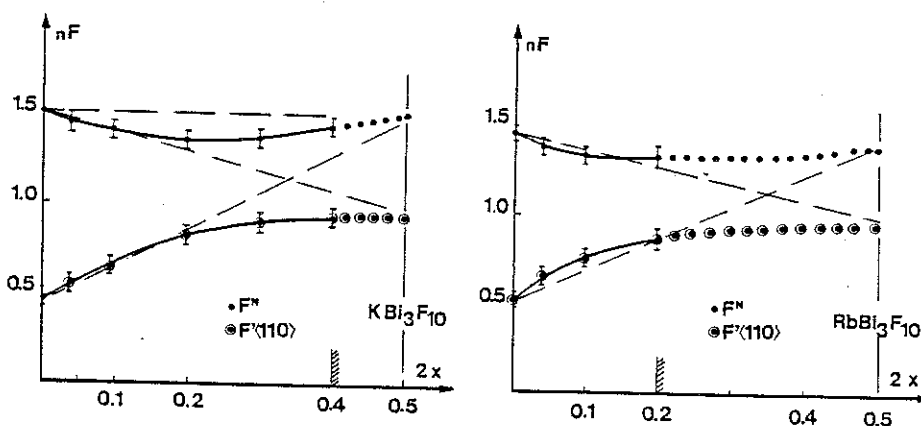


Figure 14

Détermination de la répartition anionique des phases ordonnées de type $\text{Me}^{\text{I}}\text{Bi}_3\text{F}_{10}$,
extrapolation du nombre des atomes de fluor observé dans les phases désordonnées

$\text{Me}^{\text{I}}_{0,5-x}\text{Bi}_{0,5+x}\text{F}_{2+2x}$:

--- à faible concentration (S. Matar (17))

... pour les concentrations limites

Tableau VII

limite des solutions solides désordonnées à structure Fluorine	Formule développée correspondant à la limite des sol. sol. désordonnées	Formule de la phase ordonnée	Formules développées proposées pour les phases ordonnées
$\text{Na}_{0,36}^{\text{Y}}\text{O},64^{\text{F}}2,28$	$\text{Na}_{1,44}^{\text{Y}}2,56^{\text{F}}4,00^{\text{N}}(12)^{\text{F}}1,58(12)^{\text{F}}2,32(12)^{\text{F}}\langle 110 \rangle$	de $\text{Na}_{1,5}^{\text{Y}}2,5^{\text{F}}9$ à $\text{Na}_{1,44}^{\text{Y}}2,56^{\text{F}}9,12$	$\text{Na}_{1,5}^{\text{Y}}2,5^{\text{F}}6,82(40)^{\text{F}}2,76(36)^{\text{F}}\langle 110 \rangle$
$\text{K}_{0,30}^{\text{Bi}}\text{O},70^{\text{F}}2,40$	$\text{K}_{1,2}^{\text{Bi}}2,8^{\text{F}}6,3,6^{\text{N}}\langle 110 \rangle$	$\text{KBi}_3\text{F}_{10}$ (18)	$\text{KBi}_3^{\text{N}}\text{F}_{4,6}^{\text{F}}\langle 110 \rangle$ (17) $\sim \text{KBi}_3^{\text{N}}\text{F}_{6,4}^{\text{F}}\langle 110 \rangle$
$\text{Rb}_{0,40}^{\text{Bi}}\text{O},60^{\text{F}}2,20$	$\text{Rb}_{1,6}^{\text{Bi}}2,4^{\text{F}}6,2,8^{\text{N}}\langle 110 \rangle$	$\text{RbBi}_3\text{F}_{10}$ (18)	$\text{RbBi}_3^{\text{N}}\text{F}_{4,6}^{\text{F}}\langle 110 \rangle$ (17) $\sim \text{RbBi}_3^{\text{N}}\text{F}_{6,4}^{\text{F}}\langle 110 \rangle$

Si l'on examine ces résultats en tenant compte de ceux obtenus pour $\text{Na}_{1,5}\text{Y}_{2,5}\text{F}_9$, on observe que (tableau 7, figure 14) :

- le terme limite des solutions solides désordonnées $\text{K}_{1,2}\text{Bi}_{0,8}\text{F}_{9,6}$ correspond à une formule voisine de $\text{KBi}_3\text{F}_{10}$ alors que la phase de composition limite $\text{Rb}_{1,6}\text{Bi}_{2,4}\text{F}_{8,8}$ s'en écarte notablement,

- l'extrapolation du nombre des atomes de fluor observé pour les concentrations limites conduit à une formule développée de type $\text{Me}^{\text{I}}\text{Bi}_3^{\text{N}}\text{F}_6^{\text{N}}\text{F}'_{4,8}\langle 110 \rangle$. Moins riche en atomes de fluor de type interstitiel que $\text{KY}_3\text{F}_4^{\text{N}}\langle 111 \rangle\text{F}'_{6,8}\langle 110 \rangle$, cette répartition est par contre voisine de celle déterminée pour la composition limite désordonnée et partiellement ordonnée des solutions solides $\text{Na}_{0,5-x}\text{Y}_{0,5+x}\text{F}_{2+2x}$.

Le cliché de diffraction X sur poudre de la phase $\text{KBi}_3\text{F}_{10}$ (18) s'indexant parfaitement dans une maille élémentaire de symétrie cubique P et de paramètre $a_{\text{F}} = 5,69 \text{ \AA}$, un comportement analogue à $\text{Na}_{1,5}\text{Y}_{2,5}\text{F}_9$ n'est peut être pas à exclure. Dans l'hypothèse où tous les atomes de fluor de types interstitiels sont associés sous forme de cuboctaèdres une répartition anionique de type $\text{K}_{1,2}\text{Bi}_{2,8}\text{F}_6^{\text{N}}\text{F}'_{3,6}\langle 110 \rangle$ nécessite comme nous l'avons montré une compensation de charge par substitution du fluor par de l'oxygène dans le sous-réseau des fluors normaux F_{N} (ou $\text{F}''_{\langle 111 \rangle}$) de la structure Fluorine. Les formules développées du terme limite désordonné et d'une phase ordonnée de composition $\text{KBi}_3\text{F}_{10}$ deviendraient alors $\text{K}_{1,2}\text{Bi}_{2,8}\text{F}_5^{\text{N}}\text{F}'_{3,6}\text{O}_{0,4}\langle 110 \rangle$ et $\text{KBi}_3\text{F}_4^{\text{N}}\text{F}'_{4,7}\text{O}_{0,7}\langle 110 \rangle$, les réflexions supplémentaires observées pour les phases désordonnées de composition limite pouvant traduire la difficulté d'obtenir des phases fluorées exemptes d'oxygène.

REFERENCES

- 1 - W. Nowacki
Z. Krist., (1938), 100,242
- 2 - A. Zalkin, B. Templeton
J. Am. Chem. Soc., (1953), 75,2543
- 3 - F. Hund
Z. fur anorg. and allgemeine Chemie, (1950), 263
- 4 - R.E. Thoma, G.M. Hebert, H. Insley, C.F. Weaver
Inorg. Chem., (1963), 5,1005
- 5 - R.E. Thoma
Revue de Chimie Minérale, (1973), 10 363
- 6 - J.W. Pierce, H.Y.P. Hong
Proc. 10th Rare Earth Research Conf., Editor E.J. Kevane, (1973), 527
- 7 - Y. Le Fur, S. Aléonard, M.F. Gorius, M.T. Roux
J. of Solid State Chem., (1980), 35,29
- 8 - S. Aléonard, M.T. Roux, B. Lambert
J. of Solid State Chem., (1982), 42,80
- 9 - Y. Le Fur
Thèse doctorat, Grenoble, (1977)
- 10 - Y. Le Fur, S. Aléonard, M.F. Gorius, M.T. Roux
Acta Cryst., (1982) , B38, 1431
- 11 - S. Aléonard, J.C. Guitel, M.T. Roux
J. of Solid State Chem., (1978), 24,331
- 12 - D.J.M. Bevan, O. Greis , J. Strähle
Acta Cryst., (1980), A36, 889

- 13 - O. Greis
The Rare Earth in Moderne Science and Technology, Editor G.J. Mc Carthy,
J.J. Rhyne, H.B. Silber, (1980), 2,167
- 14 - J.P. Laval, B. Frit
Revue de Chimie Minérale, (1983), 20,368
- 15 - I. Mansowri, D. Avignant
J. of Solid State Chem., (1984), 51,91
- 16 - A. Mikou, J.P. Laval, B. Frit
soumis à J. of Solid State Chem.
- 17 - S. Matar
Thèse de doctorat, Université de Bordeaux, (1983)
- 18 - S. Matar, J.M. Réau, C. Lucat, J. Grannec, P. Hagenmuller
Mat. Res. Bull., 15, 1295, (1980)
- 19 - J.M. Réau, S. Matar, G. Villeneuve, J.L. Soubeyroux
Solid State Ionics, (1983), 9, 10,563
- 20 - S. Aléonard, Y. Le Fur, L. Pontonnier, M.F. Gorius, M.T. Roux
Annales de chimie : sciences des matériaux, (1978), 3,417

CHAPITRE V

DIFFUSION DES ELECTRONS, DES RX ET DES NEUTRONS : APPORT A L'ETUDE STRUCTURALE DE LA PHASE PARTIELLEMENT ORDONNEE $\text{Na}_{1,5}\text{Y}_{2,5}\text{F}_9$ ET DU TERME DESORDONNE $\text{Na}_{0,41}\text{Y}_{0,59}\text{F}_{2,18}$

L'analyse de l'intensité diffractée par un échantillon à structure désordonnée donne des informations sur la structure périodique moyenne. Si la configuration locale des atomes ne peut être déduite directement de la structure moyenne, des modèles d'arrangement des atomes (compatibles avec les distances interatomiques et les taux d'occupation des sites déterminés par l'affinement de structure) peuvent être proposés.

Une association des atomes de fluor de type interstitiel sous forme de cuboctaèdres d'anions a ainsi pu être proposée pour la phase semi-ordonnée $\text{Na}_{1,5}\text{Y}_{2,5}\text{F}_9$. Aucune information n'a pu être déduite, par contre, en ce qui concerne le désordre de substitution des atomes de sodium et d'yttrium au milieu des faces de la maille cubique élémentaire.

L'analyse de l'intensité diffusée en dehors des pics de Bragg permet d'accéder à l'écart-type par rapport à la structure périodique moyenne (1).

-Le désordre de substitution de deux atomes A et B sur le même site s'accompagne d'intensité diffusée dans le fond continu, dont la moyenne vaut $I_s = N m_A m_B (f_A - f_B)^2$ où m_A et m_B , f_A et f_B représentent respectivement les proportions et les pouvoirs diffusants des atomes A et B. L'ordre ou le désordre parfait de deux atomes ne sont que des cas extrêmes entre lesquels il existe des états partiellement ordonnés caractérisés par les paramètres α_j , appelés paramètres de degré d'ordre (Cowley, (2)). L'existence d'un ordre à courte distance entre les deux types d'atomes substitués conduit à une modulation du fond continu.

- Le désordre de déplacement généralement associé au désordre de substitution résulte de la relaxation des atomes substitués eux-mêmes ou de leurs environnements. Il produit une seconde modulation du fond continu qui croît proportionnellement à la distance du centre du réseau ($\vec{s}$).

- A ceci vient se superposer la diffusion diffuse d'origine thermique associée à la vibration thermique des atomes, dont l'intensité croît proportionnellement au carré de la distance par rapport à l'origine du réseau :

$$I_s \sim [1 - \exp(-\frac{B_s^2}{2})] \sim \frac{B_s^2}{2}$$

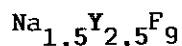
Dans la première partie de ce chapitre, un arrangement local des atomes de sodium et d'yttrium au milieu des faces de la maille cubique de $\text{Na}_{1,5}\text{Y}_{2,5}\text{F}_9$ sera déduit de la géométrie des surfaces de diffusion observées sur des clichés de diffraction électronique.

Dans la seconde et la troisième partie de ce chapitre, la diffusion diffuse correspondant à un échantillon à structure Fluorine moyenne $\text{Na}_{0,41}\text{Y}_{0,59}\text{F}_{2,18}$ sera étudiée aux neutrons à température ambiante et à 760°C.

La séparation de la contribution élastique à l'intensité totale diffusée permettra d'aborder la discussion sur la nature du désordre anionique.

PARTIE I

ARRANGEMENT DES CATIONS SUBSTITUES DANS LA PHASE PARTIELLEMENT ORDONNEE



I - Mise en évidence de l'intensité diffusée dans l'espace réciproque.

Etude par diffraction électronique

1 - Apports de la diffraction d'électrons dans l'étude des phases désordonnées

Bien que la dépendance en fonction du numéro atomique soit moins marquée, le pouvoir de diffusion des électrons par la matière est sensiblement analogue à celui des RX. Cependant, les avantages de la diffraction électronique sont liés essentiellement au flux important d'électrons dont on dispose et à la dimension réduite (quelques centaines d'angströms) des monocristaux utilisés. En effet :

- les interactions électrons-matière étant fortes, le faisceau d'électrons est fortement absorbé par l'échantillon. Les effets thermiques et les études réalisées en transmission imposent de travailler sur des cristallites de quelques centaines d'angströms d'épaisseur. Il est alors possible de mettre en évidence des réflexions de surstructure correspondant à un ordre existant sur un nombre limité de mailles élémentaires (domaines ordonnés) dont la répétition non périodique ne conduit pas à l'apparition de réflexions de surstructure observables par diffraction des RX. La formation de franges de réseaux, obtenues par interférence entre le faisceau direct et une ou plusieurs réflexions de diffraction colinéaires peut permettre de déterminer les dimensions et les agencements de ces domaines (3).

- étant donné le flux élevé d'électrons incidents, des phénomènes de faible intensité, comme la diffusion diffuse, peuvent être mis en évidence à côté des pics de Bragg. A partir des clichés de diffraction électronique, il est possible de situer l'intensité diffusée et de reconstituer la forme des nappes de diffusion dans l'espace réciproque. Si la mesure de l'intensité diffusée est difficile par cette méthode, l'approche géométrique,

relativement rapide, permet de préparer la mesure au compteur de l'intensité diffusée aux RX ou aux neutrons par un monocristal.

Nous verrons d'autre part, qu'à partir de la forme et de la répartition de l'intensité diffusée dans l'espace réciproque, il est possible d'approcher l'arrangement local de deux atomes substitués sur le même site.

Il existe cependant une difficulté expérimentale liée à l'échauffement de l'échantillon, qui, bombardé par le flux d'électrons, dissipe l'énergie absorbée sous forme de chaleur. Les expériences étant réalisées sous vide secondaire, le refroidissement de l'échantillon ne peut s'effectuer par convection : aussi, assiste-t-on lors de l'étude des phases désordonnées ou partiellement ordonnées, à des recuits incontrôlés, la température de l'échantillon étant fonction de son épaisseur et du flux d'électrons incidents. Au cours d'une expérience, il n'est pas rare de voir des cristallites se modifier ou même se sublimer et sur les clichés de diffraction électronique correspondants, apparaître ou disparaître les réflexions de surstructure ou la diffusion diffuse.

En l'absence de porte-échantillon refroidi, il est impératif de travailler rapidement sur des cristallites de faible épaisseur et de vérifier la reproductibilité des résultats obtenus sur plusieurs échantillons exposés à différents flux d'électrons.

Signalons, d'autre part, que l'interprétation des clichés de diffraction électronique est parfois délicate, en particulier lorsqu'il s'agit d'échantillons dont la structure est de symétrie peu élevée et les paramètres de la maille élémentaire de grandes dimensions. Un léger écart à l'orientation des cristallites peut alors faire apparaître des taches n'appartenant pas au plan réciproque étudié qui peuvent être attribuées à tort à l'existence d'une surstructure (3).

2 - Préparation des échantillons, obtention des clichés de diffraction de la phase $\text{Na}(\text{Na}_{0,5}\text{Y}_{2,5})\text{F}_9$

Les clichés de diffraction électronique ont été réalisés sur le microscope électronique Philips EM 400 T (120 KV) du laboratoire.

Le porte-échantillon utilisé est une grille de cuivre sur laquelle a été déposée une membrane de carbone dite à "trous". Les échantillons à étudier, finement broyés à sec ou dans de l'alcool, sont mis en suspension dans du n-butyl. La poudre est déposée sur la membrane de carbone par passage de la grille dans la suspension.

La diffraction d'électrons a été réalisée sur des morceaux de cristallites transparents, présentant un bord fin situé dans un trou de la membrane de carbone (figure 1). Si la maille de $5,508 \text{ \AA}$ et la symétrie cubique



Figure 1 : Echantillon dans un trou de la membrane de carbone

simple n'ont pas posé de problèmes pour l'identification des plans du réseau réciproque, il n'en a par contre pas été de même en ce qui concerne l'effet thermique. L'accumulation d'informations provenant d'un même cristallite a été fonction de façon critique non seulement du choix de l'échantillon et de

son épaisseur mais aussi de la dextérité de l'expérimentateur. Dans l'étude de ce fluorure à structure Fluorine partiellement ordonnée, on a pu en effet observer, de façon non reproductible, des recuits ayant conduit à un degré d'ordre plus élevé ; plus généralement, l'effet thermique lié à une exposition prolongée au flux d'électrons a conduit à une altération de l'ordre initial.

Les plans réciproques correspondant aux zones $[001]$, $[110]$ et $[111]$ (figure 2a, b, c) ont généralement pu être observés pour un même cristallite. Afin de mettre en évidence une éventuelle intensité diffuse, les clichés ont été réalisés avec des temps d'exposition prolongée (200 secondes). On a observé de façon reproductible que l'intensité diffusée se répartissait, autour des réflexions de la structure Fluorine de base (de type hkl même parité), sur des lignes passant par les réflexions de surstructure qui sont de type hkl non même parité:

- sur les plans $(001)^*$ (figure 2a), ces lignes sont orientées suivant les directions $[110]^*$,

- sur les plans $(110)^*$ (figure 2b), ces lignes forment, parallèlement à la direction c^* , deux séries de "festons", passant par les réflexions de type hkl non même parité et entourant les réflexions de la structure Fluorine, festons sur lesquels il est possible d'observer un renforcement périodique de l'intensité diffusée,

- sur les plans $(111)^*$ (figure 2c), l'intensité diffusée forme autour des réflexions de structure :

- . des anneaux, difficilement observables sur les clichés, les réflexions de la structure Fluorine étant sursaturées,

- . des hexagones dont les sommets sont des réflexions de surstructure.

Des clichés de diffraction correspondant à ces trois types de plans réciproques légèrement désorientés (figure 3) montrent que l'intensité

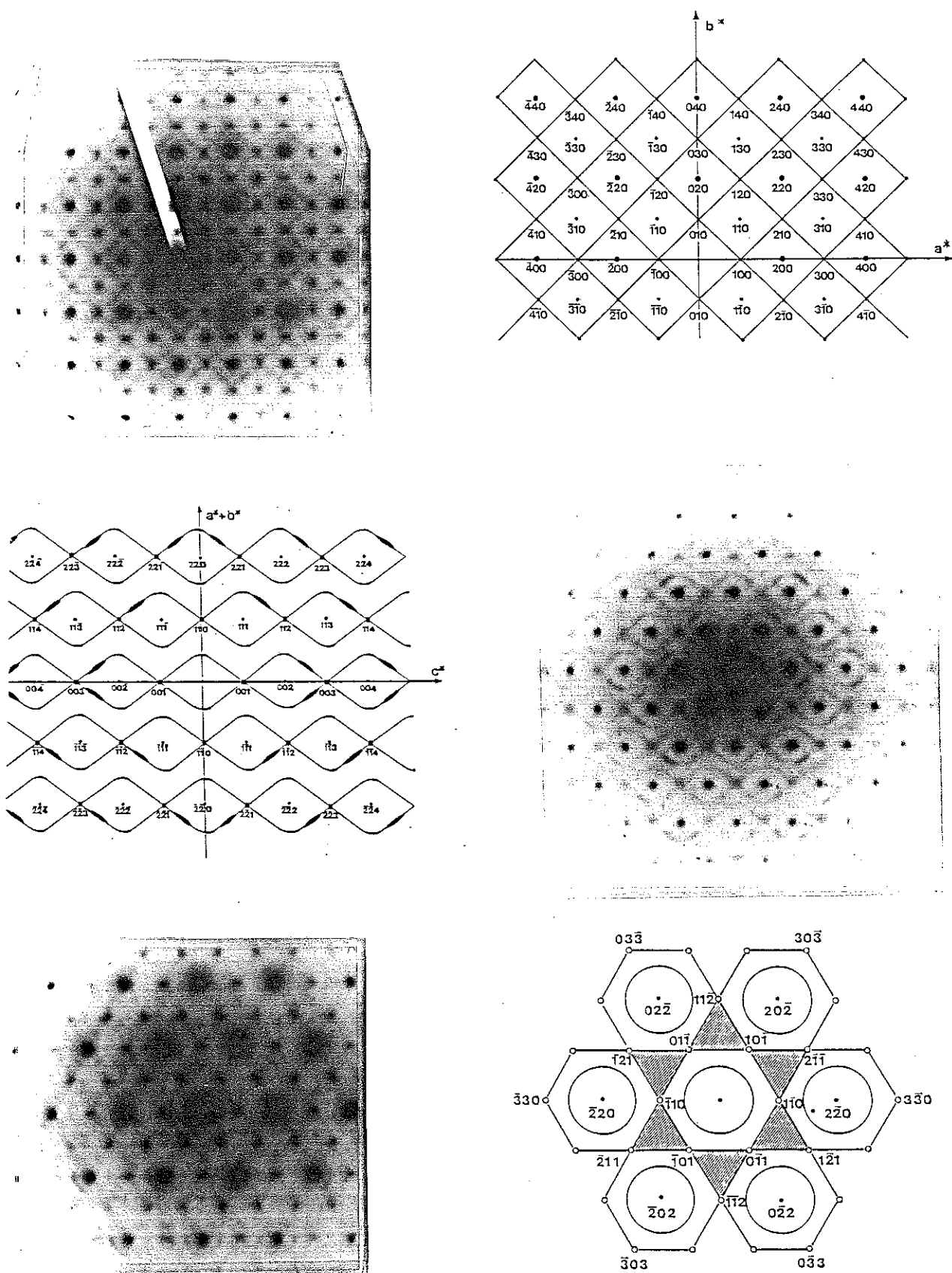
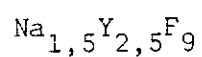


Figure 2



Plans réciproques correspondant aux zones $[001]$ (a), $[110]$ (b) et $[111]$ (c)

diffusée se répartit en dehors des plans, formant des surfaces de diffusion que la symétrie élevée a permis de reconstituer.

L'intensité diffusée est en première approximation localisée sur des octaèdres situés autour des réflexions de la structure Fluorine, reliés entre eux par les réflexions de surstructure. Ces octaèdres forment dans l'espace réciproque deux réseaux tridimensionnels imbriqués (figure 4), mais distincts, dont les sections sont visibles sur les plans réciproques $(110)^*$ (figure 2b) :

- l'un, situé autour des réflexions de la structure Fluorine de type h, k, l impairs, relie les réflexions de surstructure telles que $h + k + l = 2n$ (figure 5a),

- l'autre, situé autour des réflexions de structure h, k, l pairs, relie les réflexions de surstructure de type $h + k + l = 2n + 1$ (figure 5b).

Les lignes diffuses apparaissant sur les clichés de diffraction correspondent alors respectivement :

- sur le plan réciproque $(001)^*$ (figure 2a), à la section des octaèdres centrés autour des réflexions h, k, l pairs, les réflexions de surstructure qui apparaissent isolées (de type $h + k + l = 2n$) étant les sommets du second réseau d'octaèdres,

- sur le plan $(110)^*$ (figure 2b), à la section des deux réseaux distincts d'octaèdres,

- sur le plan $(111)^*$ (figure 2c), les anneaux observés correspondent à la section suivant $[111]^*$ de l'octaèdre entourant directement les réflexions de type h, k, l pairs. Les hexagones dont les sommets sont des réflexions de type $h + k + l = 2n$, correspondent à la section suivant $[111]^*$ du second réseau d'octaèdres situés autour des réflexions de type h, k, l impairs. Les triangles associant trois à trois ces hexagones correspondent à des faces d'octaèdres.

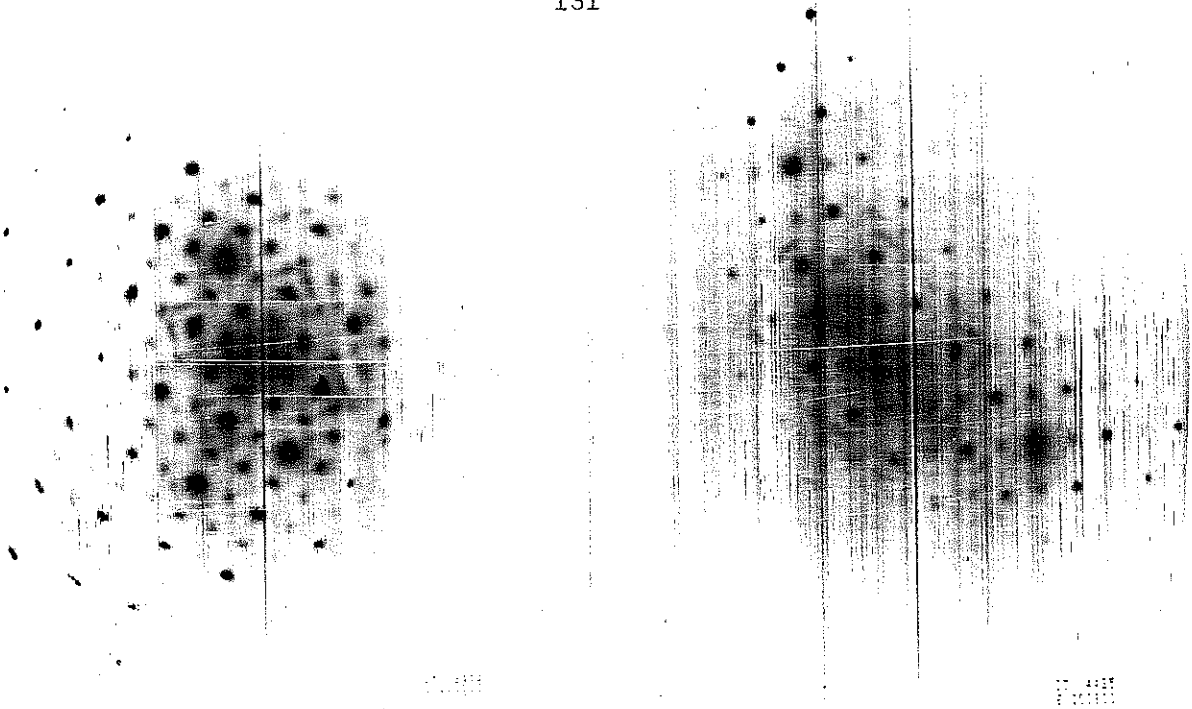


Figure 3

Plans réciproques (001)*et (110)*légèrement désorientés

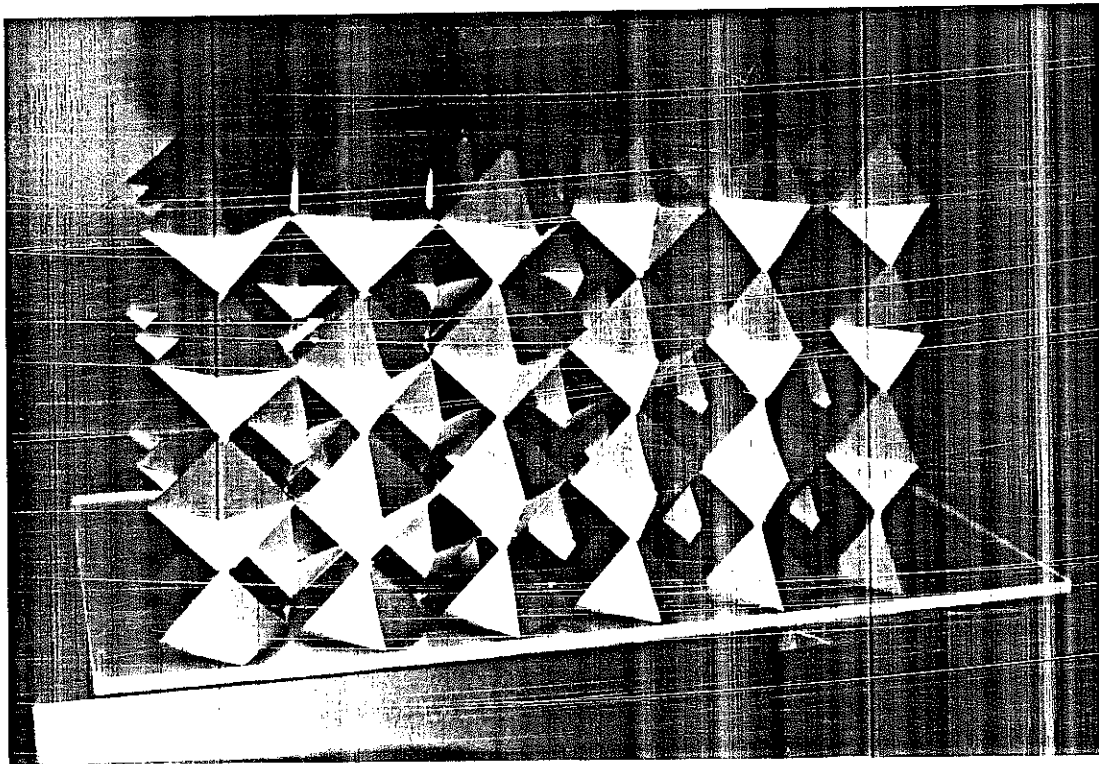
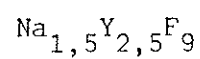


Figure 4



Matérialisation des deux réseaux tridimensionnels d'octaèdres de diffusion observés dans l'espace réciproque

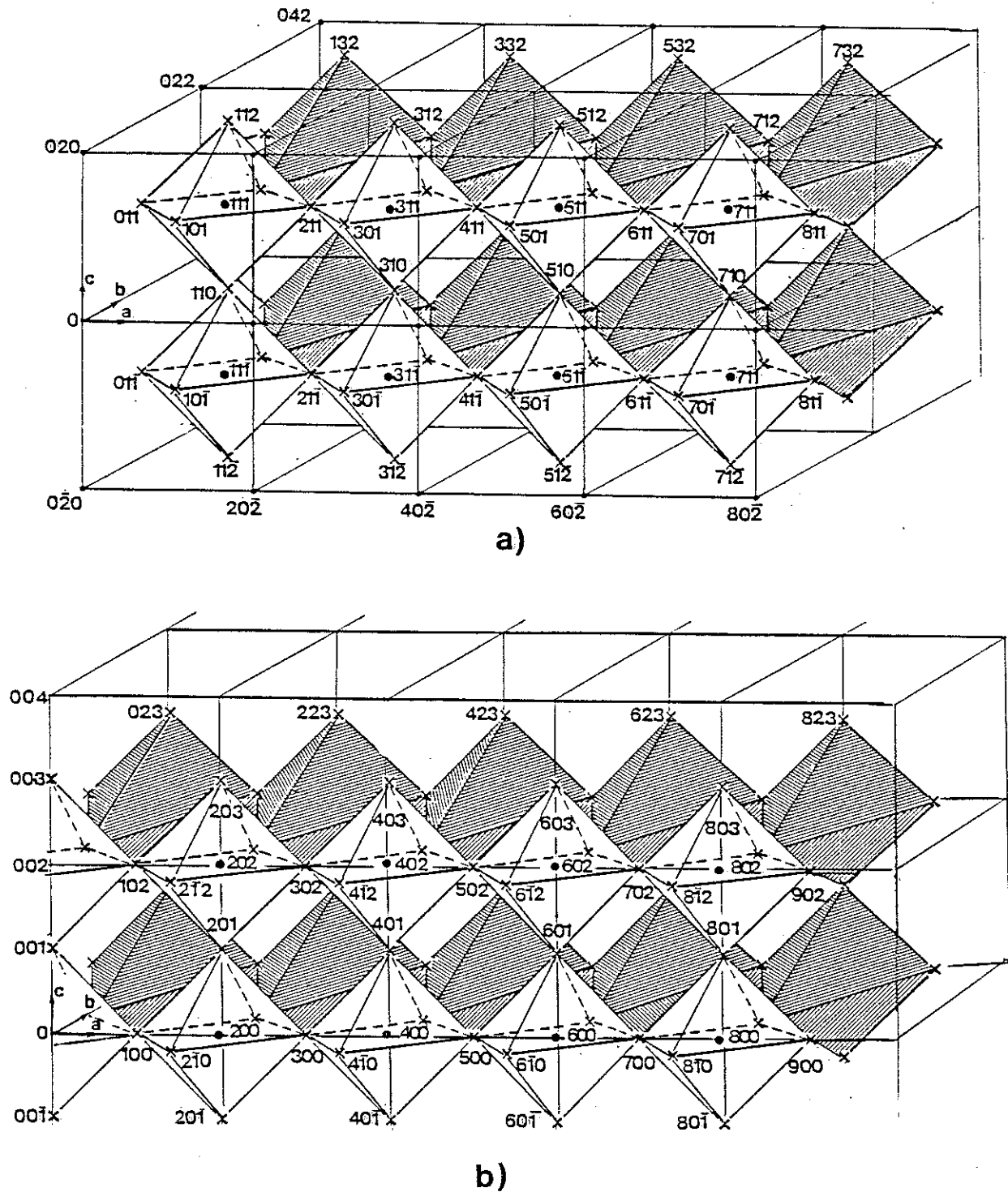


Figure 5

- a) Octaèdres de diffusion situés autour des taches de structure de type hkl impairs, reliés par les réflexions de surstructure de type $h+k+l = 2n$
- b) Octaèdres de diffusion situés autour des taches d'indice h,k,l pairs, reliés par les réflexions de surstructure de type $h+k+l = 2n + 1$

3 - Comparaison avec les clichés de diffraction électronique de la phase ordonnée KY_3F_{10}

Nous avons vu que l'abaissement de symétrie observé entre la structure des solutions solides $Na_{0,5-x}Y_{0,5+x}F_{2+2x}$ et celle de la phase $Na_{1,5}Y_{2,5}F_9$ correspond à l'établissement d'un ordre entre les atomes de sodium qui occupent les sommets de la maille cubique et un cation moyen de composition $0,17 Na + 0,83 Y$ situé au milieu des faces. La répétition irrégulière de deux atomes de nature différente sur le même site (ou désordre de substitution) conduit à des figures de diffraction identiques à celle du cristal où le même réseau est occupé par un seul type d'atome, l'atome considéré étant dans ce cas l'atome moyen. L'imperfection de l'ordre, qui correspond à une rupture de périodicité du cristal, a pour effet d'élargir symétriquement les réflexions correspondant à la surstructure moyenne et s'accompagne d'intensité diffusée en dehors des pics de Bragg (1).

Sur la figure 6 sont comparés les clichés de diffraction électronique correspondant aux plans réciproques de type $(001)^*$ de la phase partiellement ordonnée $Na_{1,5}Y_{2,5}F_9$ et du composé KY_3F_{10} pour lequel la description structurale proposés au chapitre IV montre que l'ordre $1/3$ observé sur les

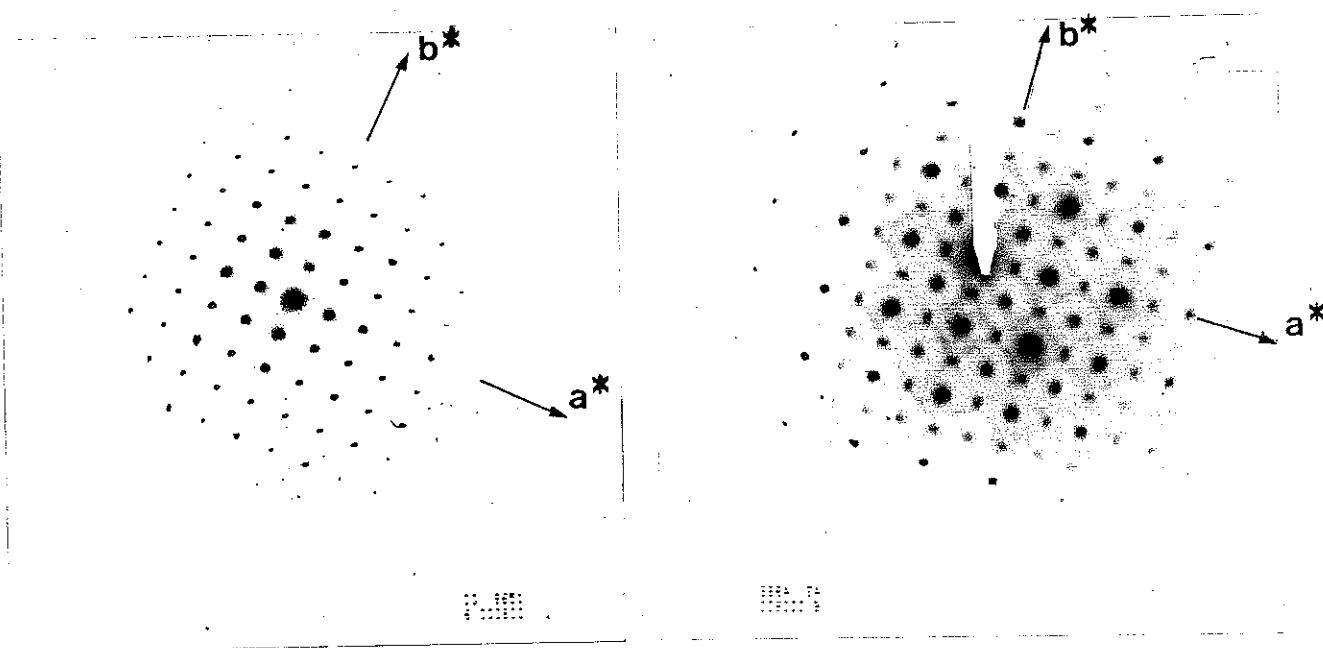


Figure 6

Plan réciproque correspondant à la zone $[001]$

- a) KY_3F_{10}
- b) $Na_{1,5}Y_{2,5}F_9$

cations, de type Cu_3Au , se décrivait dans une maille de paramètre a_F et de réseau cubique P. On observe que les réflexions de Bragg qu'elles soient de structure ou de surstructure par rapport à la Fluorine sont fines pour le composé KY_3F_{10} . Les réflexions de surstructure du terme partiellement ordonné $\text{Na}_{1,5}\text{Y}_{2,5}\text{F}_9$ sont par contre élargies ; la dimension des taches de structure doit être attribuée à la surexposition (200 s) des clichés qui, par contre, a permis de mettre en évidence l'intensité diffusée.

II - Application de la théorie des amas invariants à la phase partiellement ordonnée $\text{Na}(\text{Na}_{0,5}\text{Y}_{2,5}\text{F}_9)$ (collaboration F. de Bergevin)

1 - Description de la méthode

Si l'intensité diffusée associée à un désordre de substitution est strictement rassemblée sur un lieu géométrique, l'état d'ordre qui lui correspond peut être décrit par l'arrangement régulier de polyèdres identiques, ayant même composition que la composition moyenne de l'échantillon.

Développée par Sauvage, Parthé (4) et De Ridder (5,6), cette théorie fut d'abord introduite par de Bergevin et Brunel (7). Le principe de base est une généralisation de la règle d'électroneutralité de Pauling (8), imposant que dans les systèmes ternaires, la charge soit compensée à courte distance, ce qui implique que dans l'état idéal, la composition des polyèdres (ou amas) soit la même que la composition macroscopique du cristal. L'expression de la condition d'invariance des amas pour chaque type de polyèdres envisagés, conduit à une relation linéaire entre les paramètres d'ordre à courte distance (de Bergevin, Brunel (9,10), de Ridder (5)) qui permet d'établir l'expression analytique du lieu géométrique où l'intensité diffusée doit se trouver rassemblée.

L'arrangement local des cations substitués $\text{A}^{3+} - \text{B}^+$ dans les phases $\text{A}^{3+} \text{B}^+ \text{X}_2^{2-}$ à structure NaCl a été décrit par Brunel et de Bergevin (7) par la juxtaposition d'octaèdres jointifs entre eux par une arête, dont la composition est la composition moyenne du cristal (figure 7a), soit 3 atomes A et 3 atomes B. A partir de la relation linéaire entre les paramètres d'ordre à courte distance, relative à ce type d'amas, les auteurs ont établi que l'intensité diffusée associée au désordre $\text{A}^{3+} - \text{B}^+$ devrait se trouver concentrée

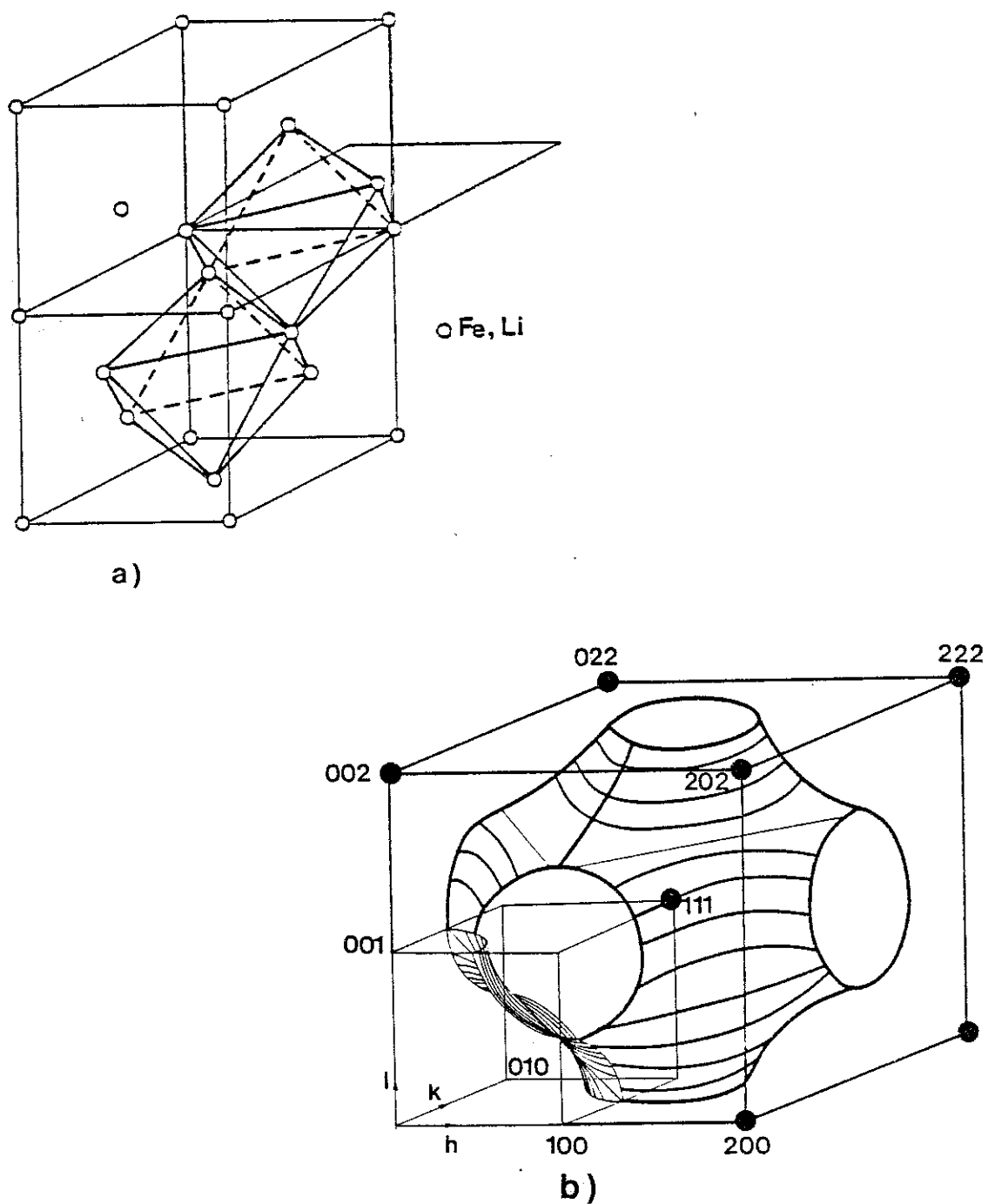


Figure 7

- a) Enchaînement des amas octaédriques décrivant le désordre de substitution de deux ions A^{3+} - B^+ dans les phases $A^{3+} B^+ X_2^{2-}$ à structure NaCl
- b) Surface d'équation $\cos \pi h + \cos \pi k + \cos \pi l = 0$ calculée par Brunel et de Bergevin (7) sur laquelle l'intensité diffusée correspondant à l'amas doit se trouver condensée

sur la surface $\cos\pi h + \cos\pi k + \cos\pi l = 0$ (figure 7b) : surface de diffusion effectivement observée par diffraction d'électrons sur FeLiO_2 par Aupress (11) et Cowley (12).

La forme des lieux géométriques de l'intensité diffusée dans l'espace réciproque, calculée par de Ridder (5) pour différents types d'amas compatibles, avec un réseau cubique faces centrées, a été représentée figure 8. On observe que :

- pour un amas centro-symétrique, l'intensité diffusée se condense sur une surface,
- pour un amas non centro-symétrique, l'intensité diffusée se rassemble sur des lignes.

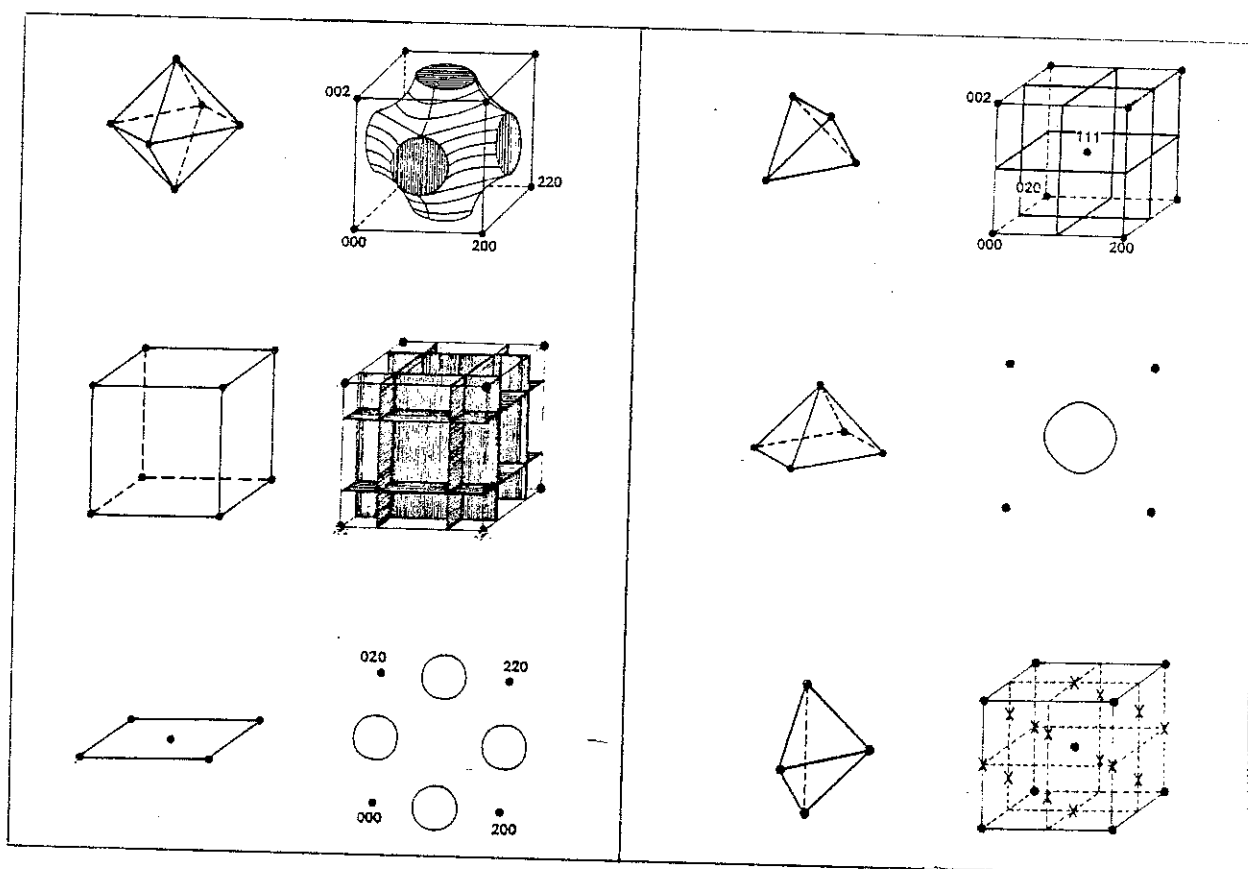


Figure 8

Différents types d'amas compatibles avec un réseau cubique faces centrées et distribution des intensités diffusées associées calculée par de Ridder (5)

Inversement, à partir de la géométrie de la surface sur laquelle se trouve condensée l'intensité diffusée observée dans l'espace réciproque, il est possible de proposer des amas invariants, permettant de décrire l'arrangement local de deux ions substitués : la surface de diffusion observée par Sauvage et Parthé (13) par diffraction d'électrons sur $VC_{0,75}$, attribuée au désordre carbone-carbone, a pu être explicitée sur la base d'un amas octaédrique.

C'est ce type de méthode qui a été appliqué à la phase $Na_{1,5}Y_{2,5}F_9$.

Si $\omega(r)$ est la fonction qui représente la densité de site pour un amas origine, tous les autres se déduisant par les translations $\vec{r}_j$ du réseau, et $D(r)$ la densité de pouvoir diffusant du cristal liée à la partie non périodique, la condition d'invariance des amas s'exprime par :

$$\int_V \omega(r) \cdot D(\vec{r} + \vec{r}_j) dV(r) = 0 \quad (\text{de Bergevin (14), de Ridder (6)})$$

Par transformée de Fourier, ce produit de convolution devient si $\Omega(s)$ et $F(s)$ sont les transformées de Fourier de $\omega(r)$ et $D(r)$:

$$\Omega(s) \cdot F(s) = 0$$

ce qui exprime que l'amplitude diffusée $F(s)$ est différente de zéro seulement sur la surface d'équation $\Omega(s) = 0$.

Par transformée de Fourier de la fonction ω_j décrivant l'amas considéré, on détermine l'équation de la surface :

$$\Omega(s) = 0 = \sum_j \omega_j e^{2\pi i \vec{H} \cdot \vec{r}_j}$$

avec $\vec{H}(h,k,l)$, vecteur de diffusion,
 $\vec{r}_j(x_j, y_j, z_j)$, coordonnées des atomes constituant l'amas, l'origine étant prise au centre de l'amas.

2 - Application à la phase partiellement ordonnée $\text{Na}(\text{Na}_{0,5}\text{Y}_{2,5})\text{F}_9$

La théorie des amas invariants a été appliquée à la phase partiellement ordonnée $\text{Na}(\text{Na}_{0,5}\text{Y}_{2,5})\text{F}_9$ en tenant compte des considérations suivantes :

- l'intensité diffusée a, en première approximation, été attribuée au désordre sodium-yttrium existant au milieu des faces de la maille cubique élémentaire. Cette intensité diffusée étant condensée sur une surface, les amas invariants envisagés sont de type centro-symétriques.

- La théorie des amas invariants ayant été développée dans le cas où les atomes appartiennent à un même réseau de Bravais, l'ensemble du réseau des cations, qui est de type cubique F, est à considérer. On inclura donc dans le raisonnement le réseau des sodiums ordonnés.

- La surface calculée devra satisfaire aux observations, c'est-à-dire passer par les réflexions de surstructure [$\Omega(100) = 0$ et $\Omega(110) = 0$] et couper les plans réciproques $(100)^*$, $(110)^*$ et $(111)^*$ conformément à ce qui a été observé par diffraction d'électrons.

Il y a deux centres de symétrie qui sont également centre d'un groupe cubique ponctuel : le site atomique et le centre d'un octaèdre de premiers voisins.

2-1 Amas ayant son origine au centre d'un octaèdre de premiers voisins

L'amas constitué des six atomes de l'octaèdre de premiers voisins n'ayant pas la composition moyenne du cristal, les huit seconds voisins situés aux sommets de la maille cubique ont été ajoutés. A partir de l'amas I représenté figure 9, une surface a été calculée.

Cette surface passe par les réflexions de surstructure ($\Omega(100) = 0$ et $\Omega(110) = 0$), mais son intersection avec le plan réciproque $l = 0$ qui s'effectue suivant les droites $h = 1$, $k = 1$ ne correspond pas aux résultats expérimentaux, l'intensité diffusée étant dans ce plan rassemblée sur des lignes d'équations $h \pm k = 1$.

Amas I		ω_j	(x_j, y_j, z_j)
Origine de l'amas	Centre de l'octaèdre	/	/
1er voisins	6 milieux de faces	C_1	$(0, 0, \frac{1}{2})$
2e voisins	8 sommets de cube	C_2	$(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$
$\Omega(s) = \sum_j \omega_j \exp(2\pi i \vec{H} \cdot \vec{s}_j) = 2 C_1 [\cos\pi h + \cos\pi k + \cos\pi l] + 8 C_2 [\cos\pi h \cos\pi k + \cos\pi k \cos\pi l + \cos\pi l \cos\pi h]$			
$\Omega(100) = 0 \quad 4 C_2 - C_1 = 0 \text{ vérifié si } C_2 = C_1/4$ $\Omega(110) = 0$			
$\Omega(s) = 0 \quad = 2 C_1 [\cos\pi h + \cos\pi k + \cos\pi l + \cos\pi h \cos\pi k + \cos\pi k \cos\pi l + \cos\pi l \cos\pi h] = 0$			

L'extension de ce type d'amas à 24 atomes supplémentaires n'a pas été envisagé.

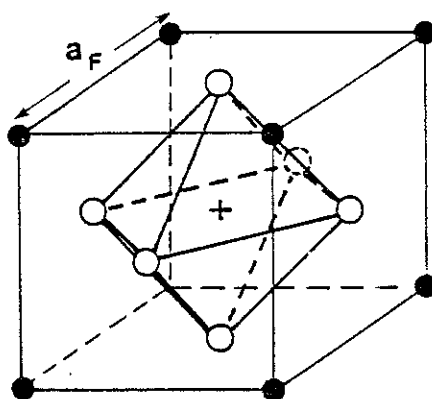


Figure 9

Amas I

Amas centré au centre d'un octaèdre de premiers voisins

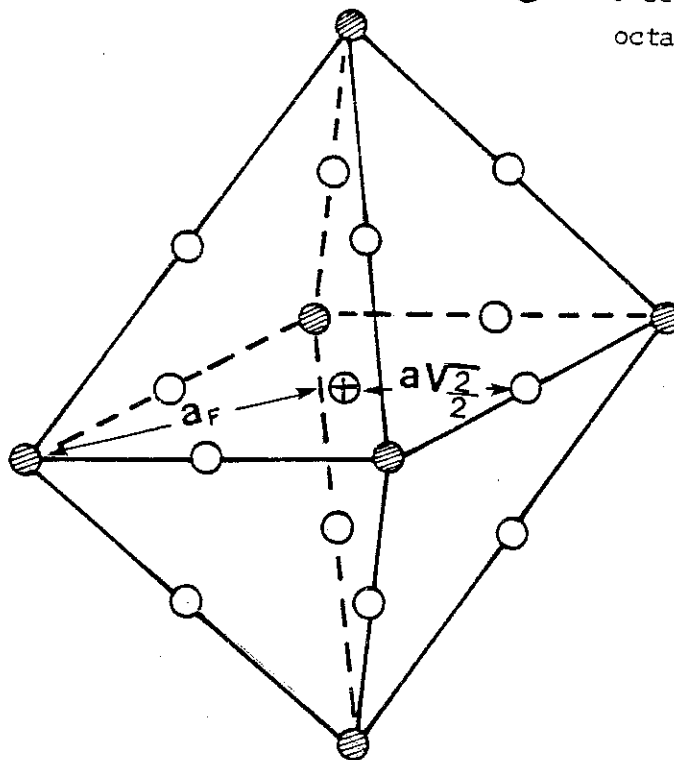
2-2 Amas centré sur un site atomique

L'amas constitué d'un atome central pris comme origine, de ses 12 premiers voisins situés à la distance $a_F \frac{\sqrt{2}}{2}$ et de ses 6 seconds voisins situés à a_F (figure 10) permet de calculer une surface satisfaisant aux conditions expérimentales.

Figure 10 : Amas II.

Amas centré sur un site atomique et comprenant :

- ⊕ - 1'atome central
- - 12 premiers voisins formant un cuboctaèdre
- - 6 seconds voisins formant un octaèdre



Amas II	ω_j	(x_j, y_j, z_j)
Origine de l'amas	C_0	(0,0,0)
1er voisins situés à $a_F \frac{\sqrt{2}}{2}$	C_1	$\pm (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$ 12 atomes
2e voisins situés à a_F	C_2	$\pm (1, 0, 0)$ 6 atomes
$\Omega(s) = \sum_j \omega_j \exp 2\pi i (\vec{H} \cdot \vec{r}_j)$	$C_0 + 4C_1 [\cos \pi h \cos \pi k + \cos \pi k \cos \pi l]$ $+ 2 C_2 [\cos 2\pi h + \cos 2\pi k + \cos 2\pi l]$	
$\Omega(100) = 0$ $\Omega(110) = 0$	$C_0 - 4C_1 + 6C_2 = 0$ vérifié pour $C_0 = 1$ $C_1 = 1$ $C_2 = \frac{1}{2}$	
$\Omega(s) = 0$	$1 + 4 [\cos \pi h \cos \pi k + \cos \pi k \cos \pi l + \cos \pi l \cos \pi h]$ $+ [\cos 2\pi h + \cos 2\pi k + \cos 2\pi l]$	

L'intensité diffusée correspondant à ce type d'amas doit se trouver rassemblée sur la surface d'équation :

$$\Omega(s) = 0 = 1 + 4 [\cos \pi h \cos \pi k + \cos \pi k \cos \pi l + \cos \pi l \cos \pi h] + [\cos 2\pi h + \cos 2\pi k + \cos 2\pi l]$$

Afin de vérifier si la répartition théorique de l'intensité diffusée correspondait à celle observée dans les plans réciproques (001)*, (110)*, et (111)*, $\Omega(hkl)$ a été calculé dans ces trois types de plans. Les points de ces plans où la relation $\Omega(hkl) = 0$ est vérifiée, définissent effectivement des figures dont la géométrie est analogue à celle où l'intensité diffusée a été observée par diffraction d'électrons (figure 11 a, b, c).

3 - Discussion

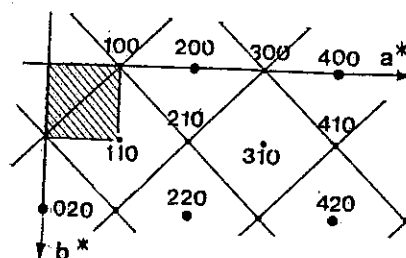
L'amas ayant permis de calculer la surface satisfaisant aux conditions expérimentales se compose :

- d'un atome central, pondération 1,
- de ses 12 premiers voisins situés à $a_F \frac{\sqrt{2}}{2}$, pondération 1,
- de ses 6 seconds voisins situés à a_F , pondération $\frac{1}{2}$.

$k=0$

0	100	99	94	87	79	69	58	47	37	28	20	13	8	4	1	0	0
1	99	97	92	86	77	67	57	46	36	27	19	12	7	4	1	0	0
2	94	92	88	82	74	64	54	43	33	24	17	10	6	2	0	-1	-1
3	87	86	82	76	68	58	48	38	29	20	13	7	3	0	-2	-3	-3
4	79	77	74	68	60	51	42	32	23	16	9	4	0	-3	-5	-6	-6
5	69	67	64	58	51	43	34	25	17	10	4	0	-3	-5	-7	-8	-8
6	58	57	54	48	42	34	26	18	11	5	0	-4	-7	-9	-10	-10	-10
7	47	46	43	38	32	25	18	11	5	0	-4	-7	-10	-11	-12	-12	-12
8	37	36	33	29	23	17	11	5	0	-4	-7	-10	-11	-12	-12	-12	-12
9	28	27	24	20	16	10	5	0	-4	-7	-10	-11	-12	-12	-12	-12	-12
10	20	19	17	13	9	4	0	-4	-7	-10	-11	-12	-12	-12	-12	-12	-12
11	13	12	10	7	4	0	-3	-7	-10	-11	-12	-12	-12	-12	-12	-12	-12
12	8	7	6	3	0	-3	-6	-9	-11	-12	-12	-12	-12	-12	-12	-12	-12
13	4	4	2	0	-2	-5	-8	-10	-12	-12	-12	-12	-12	-12	-12	-12	-12
14	1	1	0	-2	-4	-7	-9	-11	-12	-12	-12	-12	-12	-12	-12	-12	-12
15	0	0	-1	-3	-5	-8	-10	-11	-12	-12	-12	-12	-12	-12	-12	-12	-12
16	0	0	-1	-3	-5	-8	-10	-12	-12	-12	-12	-12	-12	-12	-12	-12	-12

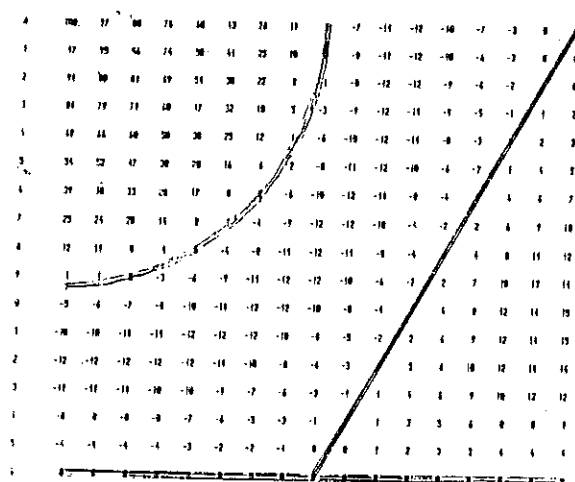
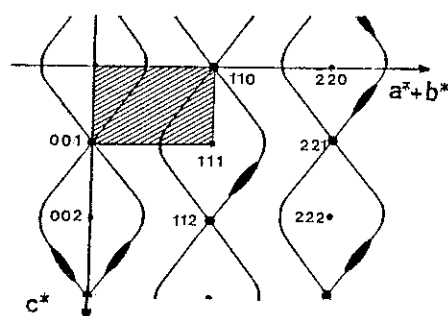
plan de type (001)*



111PRIN ANAPOLIT
CO C1 C2 1.0 1.0 0.5
MODE DE CARTE : CARRE 100, RECT 110 (C/R)?R
(11 - K) = 16 3 0

0	100	97	88	74	60	43	26	11	-7	-11	-12	-10	-7	-3	0	0	0
1	98	95	87	74	59	42	25	10	0	-8	-11	-12	-10	-6	-2	0	0
2	94	91	83	71	53	37	23	9	-1	-8	-12	-12	-9	-5	-1	0	1
3	87	85	77	65	50	34	19	6	-3	-10	-12	-11	-8	-3	0	1	1
4	79	76	69	57	43	28	14	2	-6	-11	-12	-10	-6	-1	3	7	8
5	69	66	59	49	36	22	9	1	-8	-12	-11	-8	-3	2	8	12	13
6	58	56	49	39	27	15	3	-5	-10	-12	-10	-5	0	7	14	18	20
7	47	45	39	30	19	8	0	-8	-12	-12	-8	-2	6	14	21	26	28
8	37	35	30	22	12	2	-5	-10	-12	-10	-5	2	12	22	30	35	37
9	28	26	21	14	6	-2	-8	-12	-12	-8	0	8	19	30	39	45	47
10	20	18	14	7	-3	-10	-12	-10	-5	3	15	27	39	49	56	64	67
11	13	12	8	2	-3	-8	-11	-12	-8	-1	9	22	36	49	59	66	69
12	8	7	3	-1	-4	-10	-12	-11	-6	2	14	28	43	57	69	74	79
13	4	3	0	-3	-8	-11	-12	-10	-3	6	19	34	50	65	77	85	87
14	1	0	-1	-5	-9	-12	-12	-8	-1	9	23	39	55	71	83	91	94
15	0	0	-3	-6	-10	-12	-11	-8	0	10	25	42	59	74	87	95	98
16	0	0	-3	-7	-10	-12	-11	-7	1	11	26	43	60	76	90	97	99

plan de type (110)*



plan de type (111)*

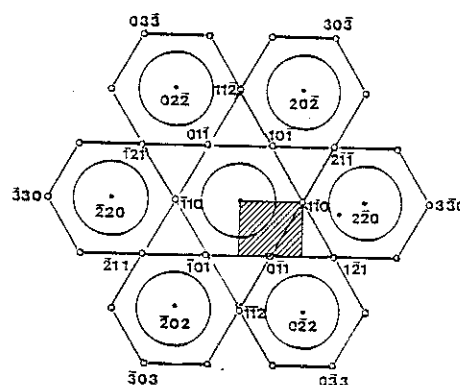
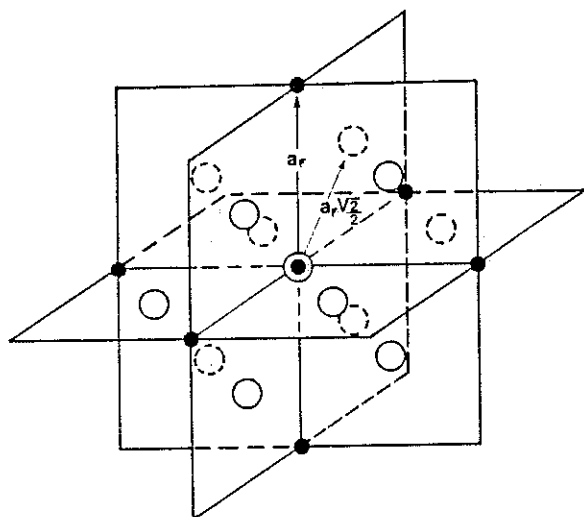
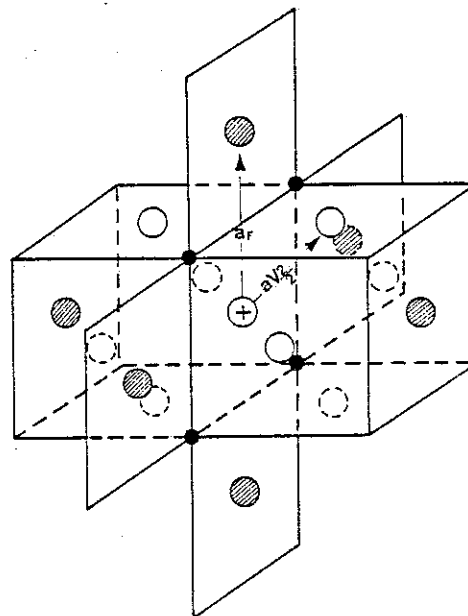


Figure 11

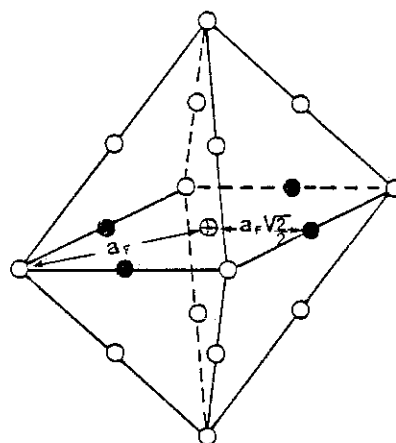
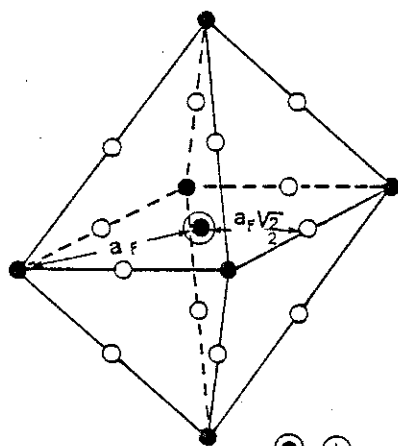
Accord entre la surface de diffusion $[\Omega(hkl) = 0]$ calculée dans des plans de type (001)*, (110)* et (111)* et les intensités observées dans les plans réciproques correspondants



ou



ou



- ⊕ Origine de l'amas
 ● sommet de la maille
 ○ milieu de face
 ● milieu de face (poids $\frac{1}{2}$)

a)

b)

Figure 12

Amas II

- a) centré sur un sommet de cube
 b) centré sur un milieu de face

Cet amas comprenant 16 atomes pondérés doit avoir la composition cationique moyenne de l'échantillon, soit 6 atomes de sodium et 10 atomes d'yttrium.

La relation d'amas devra être vérifiée quelle que soit l'origine choisie (sommets de cubes ou milieux de faces). Le calcul de la surface ayant été effectué pour un amas origine, les autres s'en déduisent par les translations du réseau.

Suivant que l'origine est choisie aux sommets du cube ou au milieu des faces, les configurations de l'amas (représentées figure 12) sont les suivantes :

Amas II	Configurations		Pondération
	a	b	
Atome central	Sommet de cube	Milieu de face	1
12 premiers voisins situés à $a_F \frac{\sqrt{2}}{2}$	12 milieux de faces	4 sommets de cubes 8 milieux de faces	1
6 seconds voisins situés à a_F	6 sommets de cubes	6 milieux de faces	$\frac{1}{2}$

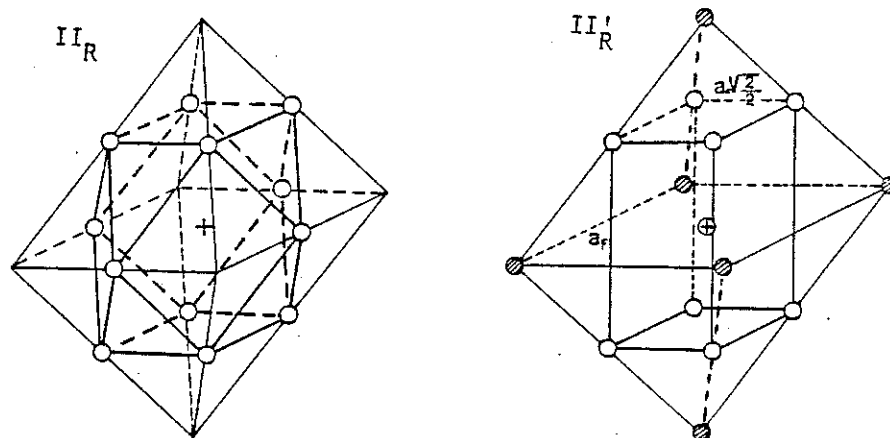
Il apparaît que l'amas se compose de 4 atomes pondérés sommets de cubes et de 12 atomes pondérés milieux de faces. Le réseau cationique étant partiellement ordonné (chapitre IV), les sommets de la maille cubique ne peuvent être occupés que par les atomes de sodium. La répartition des 6 atomes de sodium et des 10 atomes d'yttrium parmi les 16 atomes de l'amas s'effectuera donc de la manière suivante : 4 Na aux sommets de cubes + [2Na + 10 Y] aux milieux des faces.

On retrouve au niveau de l'amas, l'ordre partiel $\text{Na}(\text{Na}_{0,5}\text{Y}_{2,5})\text{F}_9$ déterminé par l'affinement de structure. Les sommets de cubes seront retirés de l'amas II ; les amas réduits II_R et II'_R , uniquement constitués de milieux de faces, auront alors la même composition que l'ensemble des centres de faces (figure 13) :

. Amas II_R : 12 atomes (2Na + 10 Y) premiers voisins d'un atome de sodium situé au sommet du cube (cuboctaèdre),

- . Amas II'_R : 12 atomes pondérés ($2Na + 10 Y$)
- $\oplus$ - 1 atome central, milieu de faces, pondération 1,
 - $\circ$ - 8 atomes situés à $a_F \frac{\sqrt{2}}{2}$, milieu de faces, pondération 1,
 - $\bullet$ - 6 atomes situés à a_F , milieu de faces, pondération $\frac{1}{2}$.

Figure 13 : Configurations possibles de l'amas II réduit



4 - Conclusion

L'application de la théorie des amas invariants à la phase $Na_{1,5}Y_{2,5}F_9$ montre que les nappes d'intensité diffusée observées dans l'espace réciproque peuvent être associées au désordre sodium-yttrium existant au milieu des faces de la maille cubique. Il n'a pas été tenu compte des renforcements d'intensité observés sur les surfaces. Ces renforcements pourraient être attribués aux déplacements locaux des cations substitués et des anions proches voisins.

L'ordre local sodium-yttrium peut être décrit par l'arrangement régulier des polyèdres de type II_R et II'_R ayant même composition que l'ensemble des centres des faces, soit $2 Na + 10 Y$. La disposition des 2 atomes de sodium parmi les 12 atomes pondérés constituant les amas laisse au départ envisager un grand nombre de configurations possibles.

Cependant, la relation d'amas devant être vérifiée quelque soit l'origine choisie : sommet de cube ou milieu de face, les configurations II_R et II'_R sont interpénétrantes, ce qui impose des contraintes sur l'arrangement

des atomes de sodium dans chacun des amas. Pris isolément, un amas II_R et un amas II'_R dont les origines sont distantes de $a_F \frac{\sqrt{2}}{2}$ ont 8 atomes en commun (figure 14). L'extension de la relation d'amas à tous les sommets et à tous les milieux de faces est un problème complexe qui restreint les possibilités d'arrangement des atomes de sodium.

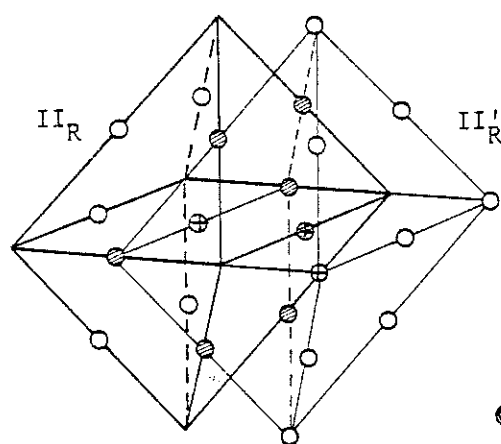


Figure 14 : Interpénétration de deux configurations d'amas prises isolément : II_R centré sur un sommet de cube et II'_R centré sur un milieu de face situé à la distance $\frac{a_F \sqrt{2}}{2}$

● atomes communs

La disposition des atomes de sodium et d'yttrium doit aussi tenir compte des considérations sur l'enchaînement anionique de la phase partiellement ordonnée $Na_{1,5}Y_{2,5}F_9$ (chapitre IV). Nous avons en effet proposé de décrire la structure de cette phase par la juxtaposition de mailles élémentaires comportant un cube anionique vide et contracté, juxtaposition dans laquelle on remplace épisodiquement une de ces unités par une maille incluant un cuboctaèdre de fluor (figure 15). La substitution, qui s'effectue dans le rapport 2 pour 8 mailles dans un modèle idéal, s'abaisse à 1,4 dans un modèle réaliste compatible avec les résultats des affinements structuraux.

Par analogie aux phases ordonnées $K_{0,5-x}Ln_{0,5+x}F_{2+2x}$ ($Ln = Y, Ho, Er, Yb$) dans la structure desquelles on observe que les antiprismes de fluors sont uniquement centrés par un cation trivalent, la distribution cationique des mailles incluant les cuboctaèdres d'anions (association de 6 antiprismes) sera uniquement de type $[NaY_3F_{12}]^{2-}$.

La répartition des atomes de sodium et d'yttrium au milieu des faces de la maille de type cube contracté dépendra d'une part de la proximité d'une maille cuboctaédrique et d'autre part, de l'application de la relation d'amas à chaque sommet et à chaque milieu de faces de la maille elle-même et des mailles adjacentes.

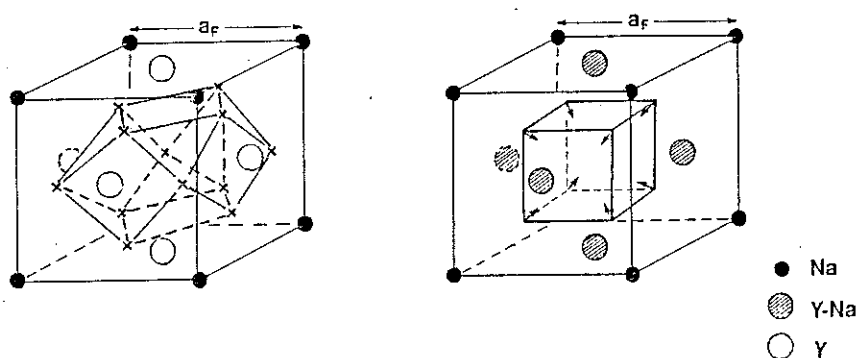


Figure 15

- Maille unitaire comportant un cuboctaèdre de fluor ; les milieux des faces sont occupés par 6 atomes d'yttrium.
- Maille unitaire incluant un cube anionique : les milieux des faces comportent un désordre sodium-yttrium.

PARTIE II

MISE EN EVIDENCE D'UNE STRUCTURE EN MICRO-DOMAINES DANS LES SOLUTIONS

SOLIDES DESORDONNEES $\text{Na}_{0,5-x}\text{Y}_{0,5+x}\text{F}_{2+2x}$

I - Etude par diffraction électronique des solutions solides $\text{Na}_{0,5-x}\text{Y}_{0,5+x}\text{F}_{2+2x}$ Localisation de l'intensité diffusée

Les compositions $2x = 0,02 ; 0,08 ; 0,18$ et $0,28$ des solutions solides $\text{Na}_{0,5-x}\text{Y}_{0,5+x}\text{F}_{2+2x}$ ont successivement été étudiées. Les clichés correspondant aux zones [001], [110] et [111] d'un même cristallite ont été réalisés dans les conditions expérimentales décrites dans la première partie de ce chapitre, paragraphe I.

Sur la figure 16 sont comparés les clichés correspondant à la limite désordonnée des solutions solides $\text{Na}_{0,36}\text{Y}_{0,64}\text{F}_{2,28}$ et à la phase partiellement ordonnée $\text{Na}_{1,5}\text{Y}_{2,5}\text{F}_9$ ($\text{Na}_{0,375}\text{Y}_{0,625}\text{F}_{2,25}$) dont la structure dérive de celle des phases désordonnées par un abaissement de symétrie lié comme nous l'avons vu à l'ordre partiel sur les cations.

On observe, et ceci quelle que soit la composition des phases, que l'intensité diffusée en dehors des réflexions caractéristiques de la structure Fluorine (h,k,l même parité) est rassemblée sous forme de spots diffus aux noeuds du réseau réciproque correspondant aux réflexions de surstructure (h,k,l non même parité) de la phase partiellement ordonnée. Plus étalés que les réflexions de surstructure, la forme de ces spots a été reconstituée dans l'espace réciproque en utilisant les symétries du réseau. L'intensité diffusée apparaît rassemblée sous forme de plaquettes sensiblement carrées et de faible épaisseur, dont l'orientation peut être décrite en fonction de l'indice du noeud où elles sont situées (figure 17).

Les spots diffus observés dans les zones de type [001] correspondent alors aux plaquettes coupées suivant une grande diagonale de leurs faces carrées (100, 010,) ou suivant leur épaisseur (110, 330,). Pour les zones de type [110], la section de ces plaquettes s'effectue par contre parallèlement au côté du carré.

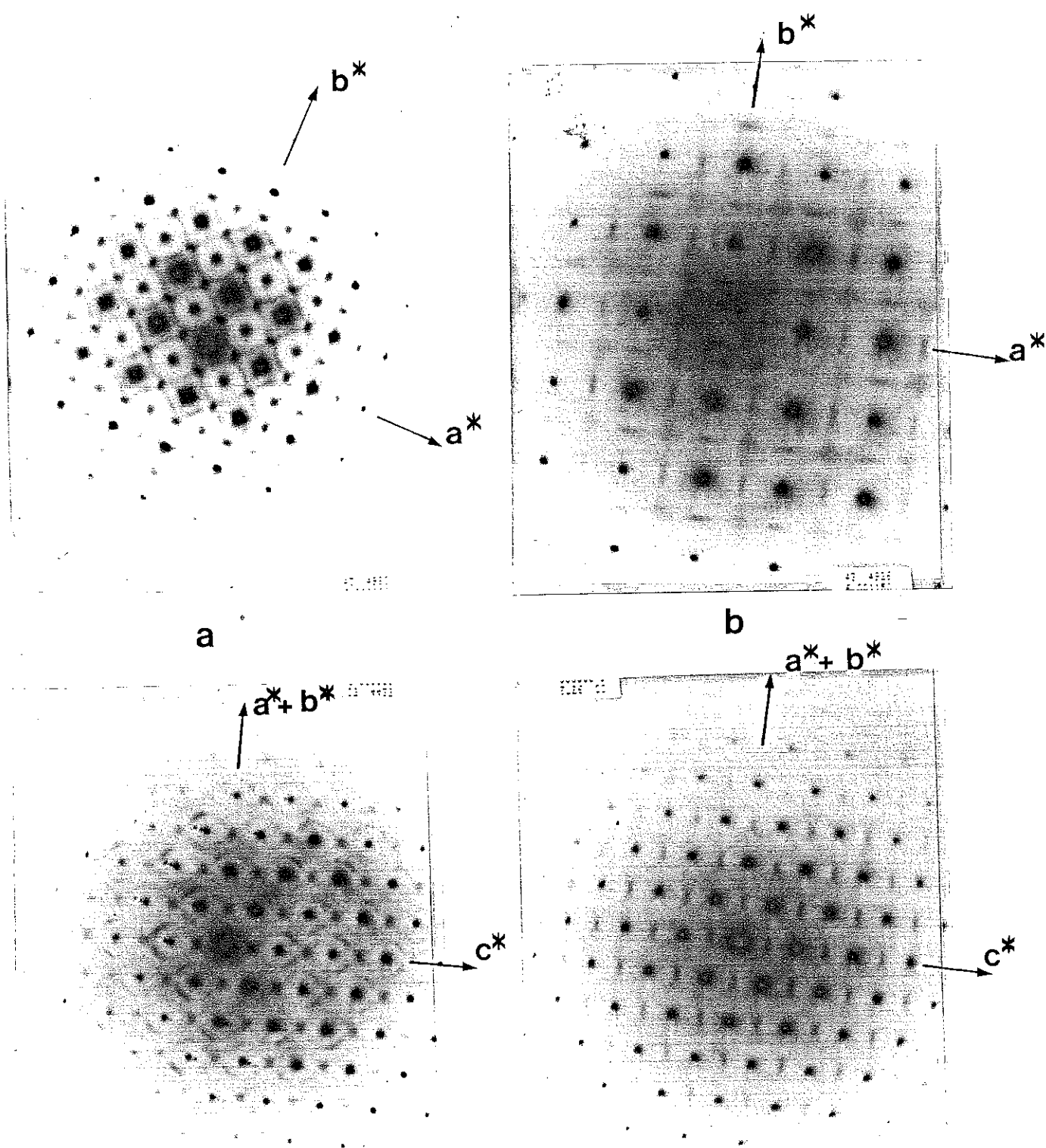


Figure 16

Clichés de diffraction électronique correspondant aux plans de type $(100)^*$, $(110)^*$

a) de la phase désordonnée $\text{Na}_{0,36}\text{Y}_{0,64}\text{F}_{2,18}$

b) de la phase partiellement ordonnée $\text{Na}_{1,5}\text{Y}_{2,5}\text{F}_9$

Indice du noeud	Plaquette contenue dans le plan	Grandes diagonales parallèles à :
$h + k = 2n$	$(001)^*$	$[h00]^*$ et $[0k0]^*$
$k + l = 2n$	$(h00)^*$	$[0k0]^*$ et $[00l]^*$
$h + l = 2n$	$(0k0)^*$	$[h00]^*$ et $[00l]^*$

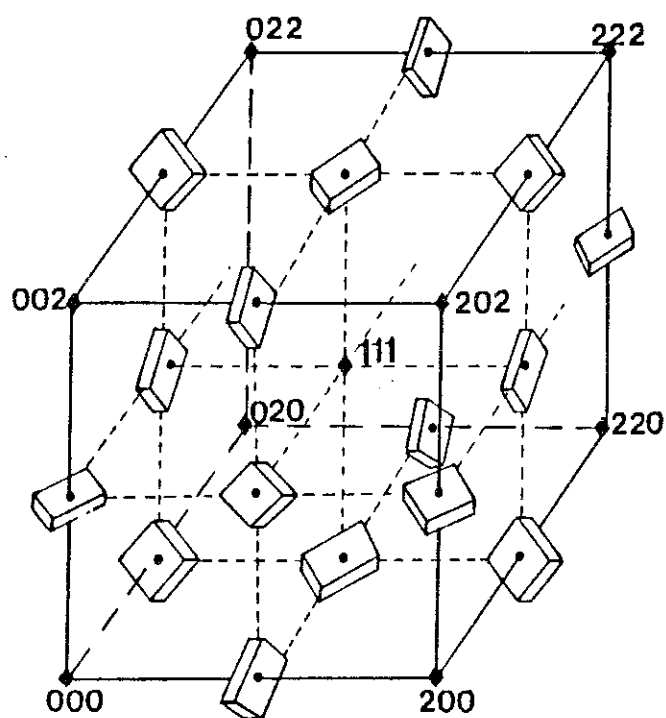
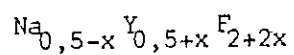


Figure 17

Orientation des plaquettes de diffusion observées dans l'espace
réciproque pour les phases désordonnées



II - Mesure sur un échantillon de composition $\text{Na}_{0,41}\text{Y}_{0,59}\text{F}_{2,18}$ de la dimension des plaquettes de diffusion (Collaboration G. Patrat)

1 - Techniques expérimentales

La dimension des plaquettes de diffusion a été déterminée par des mesures au compteur réalisées sur un échantillon de composition intermédiaire $\text{Na}_{0,41}\text{Y}_{0,59}\text{F}_{2,18}$, se présentant sous la forme d'un monocristal cylindrique de 4 mm de diamètre et de 4 mm de hauteur.

Des expériences ont successivement été réalisées :

1-1 Aux RX, à température ambiante, sur diffractomètre à 4 cercles Nonius à la longueur d'onde de l'argent. Le monocristal étant monté sur une tête goniométrique de telle sorte que les génératrices du cylindre soient parallèles à l'axe de rotation de la tête, les mesures ont été effectuées par réflexion sur le sommet de l'échantillon dont la surface avait été au préalable polie. La contribution au fond continu due à la fluorescence de l'yttrium a été absorbée par une feuille de nickel placée à l'avant du détecteur.

1-2 Aux neutrons, à température ambiante et à 760°C sur le diffractomètre à 4 cercles DIO de l'Institut Laue Langevin de Grenoble à la longueur d'onde de $1,25 \text{ \AA}$, au cours de deux expériences distinctes :

- l'une, réalisée à température ambiante,
- l'autre, à 760°C.

Le dispositif expérimental utilisé pour maintenir l'échantillon en température est celui qui a été décrit pour la mesure des intensités diffractées à 760°C (chapitre III, paragraphe IV). Afin de prévenir la contamination par l'oxygène, le monocristal était hermétiquement clos dans une capsule de platine de 2/10 de millimètre d'épaisseur.

2 - Profils de quelques spots diffus

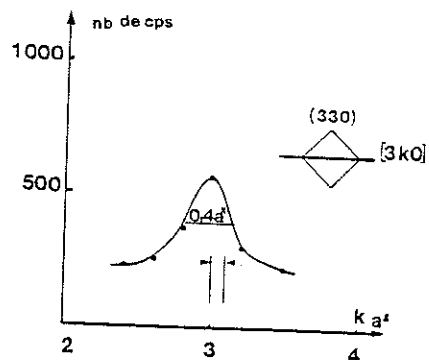
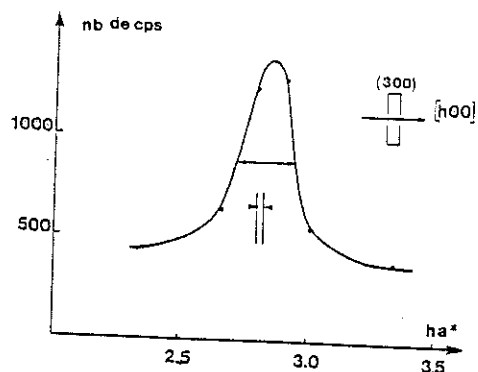
Les spots situés aux noeuds du réseau de type (h,k,l) non même parité, ont été balayés par pas de 0,1 a* suivant des directions simples de l'espace réciproque.

Quelques profils correspondant à des plaquettes coupées suivant une grande diagonale ou suivant leur épaisseur ont été reportés figure 18. Les expériences à partir desquelles ils ont été obtenus ainsi que leurs largeurs à mi-hauteur sont indiquées tableau I. Les profils correspondant à la plaquette (300) à 760°C ont été établis après soustraction point par point des intensités obtenues dans des balayages de type [h00]* et [3k0]* réalisés, sur le monocristal et sa capsule d'une part et sur une capsule vide identique d'autre part.

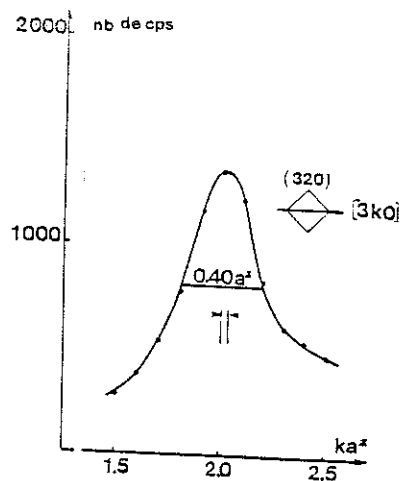
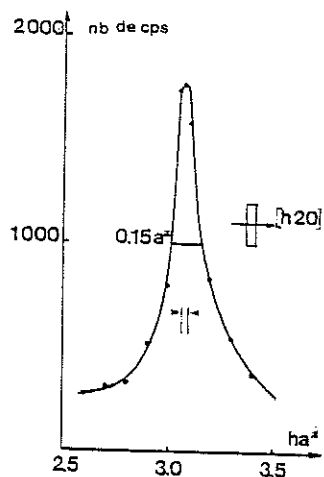
Tableau I

Indices du noeud	Conditions expérimentales	Balayage	Largeur à mi-hauteur (Γ)	Résolution instrumentale
320	Neutrons Tamb.	[h20]* épaisseur	0,15 a*	0,02 a*
		[3k0]* diagonale	0,40 a*	0,02 a*
330	RX Tamb.	[h00]* diagonale	0,40 a*	0,05 a*
300	RX Tamb.	[h00]* épaisseur	0,20 a*	0,05 a*
300	Neutrons 760°C	[h00]* épaisseur	0,20 a*	
		[3k0]* diagonale	0,50 a*	

RX, Tambiante



neutrons, Tambiante



neutrons, T = 760°C

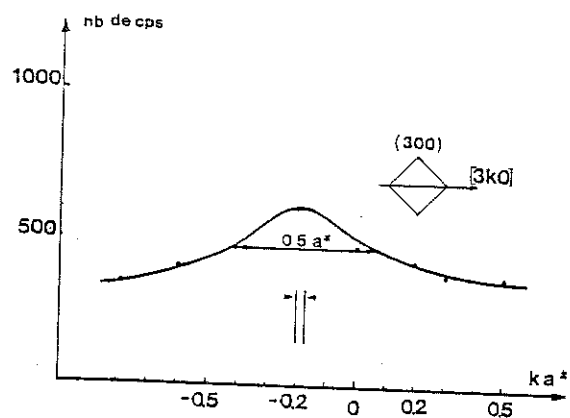
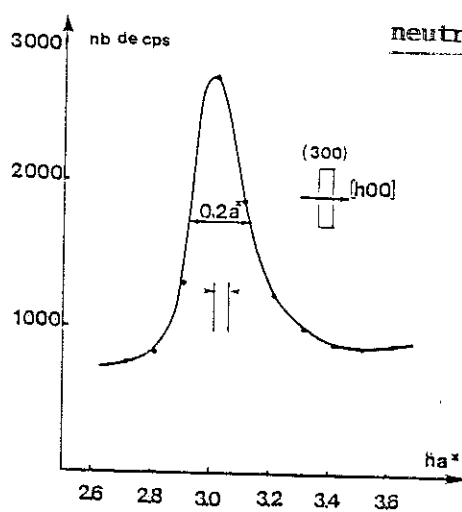
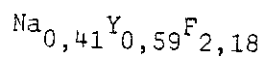


Figure 18



Profils obtenus pour quelques plaquettes diffuses à température ambiante (neutrons-RX) et à 760°C (neutrons)

La résolution instrumentale a été évaluée en déterminant la largeur des réflexions de Bragg de l'échantillon, situées dans le même domaine angulaire que les plaquettes étudiées et balayées dans des conditions expérimentales analogues (même dimension de fentes). Sur la figure 19, ont été reportés les profils obtenus à température ambiante pour la réflexion 400 balayée suivant $[h00]^*$; $[4k0]^*$ et $[40l]^*$ par pas de $0,01 \text{ a}^*$. Les largeurs instrumentales correspondantes ont été indiquées tableau I ainsi que sur les différents profils de spots diffus reproduits figure 18. Avec l'hypothèse d'une forme de raie gaussienne, l'influence de la résolution expérimentale est faible et a été négligée.

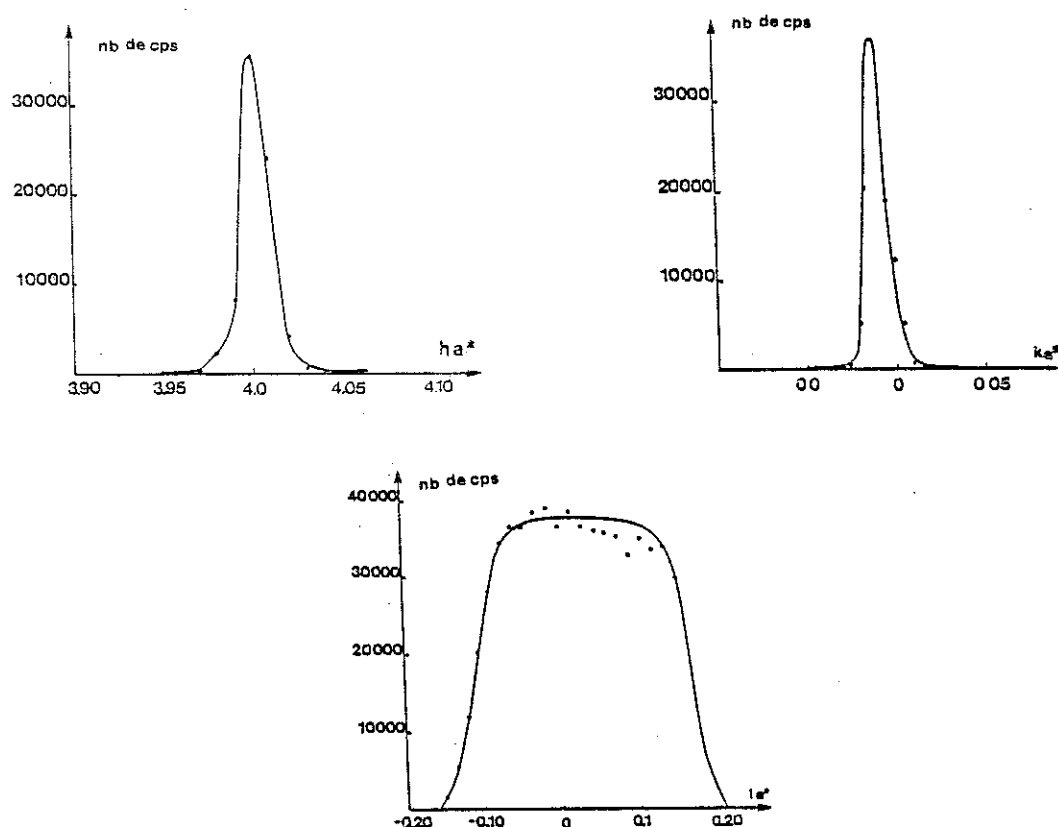


Figure 19

$\text{Na}_{0,41}\text{Y}_{0,59}\text{F}_{2,18}$, neutrons, Tambiante.

Détermination de la résolution instrumentale à partir de la réflexion (400)

III - Modèle de structure en microdomaines, pour la phase désordonnée de composition $\text{Na}_{0,41}\text{Y}_{0,59}\text{F}_{2,18}$

1 - Taille moyenne des microdomaines

La forme des plaquettes de diffusion où se trouve rassemblée l'intensité diffusée laisse supposer que la structure locale de la phase désordonnée $\text{Na}_{0,41}\text{Y}_{0,59}\text{F}_{2,18}$ peut être décrite par un modèle de microdomaines dont la taille moyenne se déduit de celle des plaquettes de diffusion. Avec cette hypothèse, si Γ est la largeur à mi-hauteur des profils de l'intensité diffusée dans l'espace réciproque, dans l'espace direct la dimension des microdomaines sera de l'ordre de $1/\Gamma$ (15,16).

Compte tenu des mesures effectuées, dans la phase désordonnée $\text{Na}_{0,41}\text{Y}_{0,59}\text{F}_{2,18}$, ces microdomaines auront en moyenne la forme de parallélépipèdes à base carrée de côté $\frac{\sqrt{2}}{0,4 \text{ a}^*}$ soit 3,5 a et de hauteur $\frac{1}{0,15 \text{ a}^*}$ soit 6,5 a (pour une maille cubique élémentaire de 5,503 Å).

2 - Composition des microdomaines

Les plaquettes de diffusion étant situées aux noeuds de surstructure de la phase partiellement ordonnée $\text{Na}_{1,5}\text{Y}_{2,5}\text{F}_9$, un ordre partiel de même type a été envisagé pour les cations des microdomaines.

La comparaison de la structure anionique moyenne des phases désordonnées $\text{Na}_{0,5-x}\text{Y}_{0,5+x}\text{F}_{2+2x}$ à celle de la phase partiellement ordonnée $\text{Na}_{1,5}\text{Y}_{2,5}\text{F}_9$ (figure 20) montre que les deux entités anioniques retenues pour décrire les phases ordonnées (KY_3F_{10} , $\text{Na}_{1,5}\text{Y}_{2,5}\text{F}_9$), c'est-à-dire :

- le cuboctaèdre associant 12 atomes de fluor de type $\text{F}'_{\langle 110 \rangle}$ (ordonnée) ou $\text{F}_{\langle 110 \rangle}$ (désordonnée),
- le cube anionique vide plus ou moins déformé associant 8 atomes de fluor en site régulier F_N ou écartés vers les positions $\text{F}'_{\langle 111 \rangle}$ (désordonnée) et $\text{F}''_{\langle 111 \rangle}$ (ordonnée)

sont compatibles avec la structure anionique moyenne des phases désordonnées.

Par analogie avec $\text{Na}_{1,5}\text{Y}_{2,5}\text{F}_9$, les sommets des mailles élémentaires composant les microdomaines seront donc occupés par des atomes de sodium. Le milieu des faces des mailles comportant un cuboctaèdre de fluor sera occupé uniquement par de l'yttrium alors qu'un désordre sodium-yttrium au milieu des faces des unités comportant un cube anionique permettra de rétablir la composition cationique moyenne des solutions solides $\text{Na}_{0,5-x}\text{Y}_{0,5+x}\text{F}_{2+2x}$ ($0 < 2x \leq 0,28$).

3 - Articulations entre microdomaines

L'orientation des plaquettes de diffusion dans l'espace réciproque laisse envisager un agencement tridimensionnel des microdomaines parallèlement aux trois côtés $\vec{a}_1$, $\vec{a}_2$ et $\vec{a}_3$ de la maille cubique élémentaire.

Pour satisfaire la structure moyenne dans laquelle les atomes de sodium et d'yttrium occupent en mélange statistique les sommets et les milieux de faces de la maille, l'articulation entre microdomaines devra s'effectuer avec un glissement faisant correspondre les sommets des cubes d'un domaine aux milieux des faces des mailles élémentaires moyennes pour le domaine suivant, c'est-à-dire avec un vecteur de translation de type $\frac{\vec{a}_1 + \vec{a}_2}{2}$ ou $\frac{\vec{a}_2 + \vec{a}_3}{2}$ ou $\frac{\vec{a}_3 + \vec{a}_1}{2}$. Ces considérations ont été illustrées figure 20, au niveau des mailles élémentaires moyennes et au niveau de la jonction entre microdomaines.

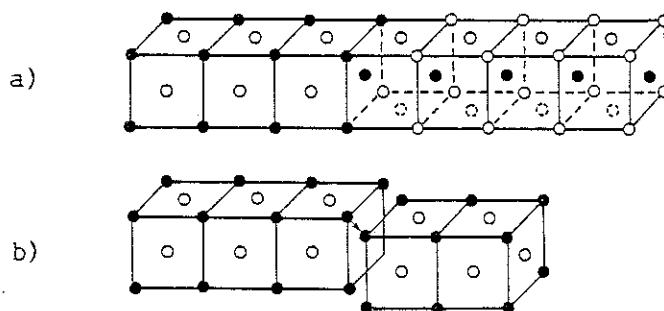
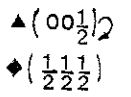
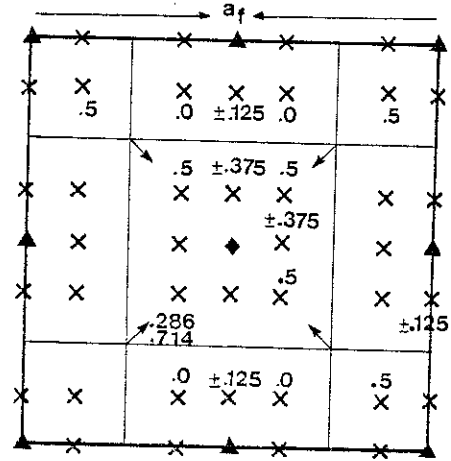
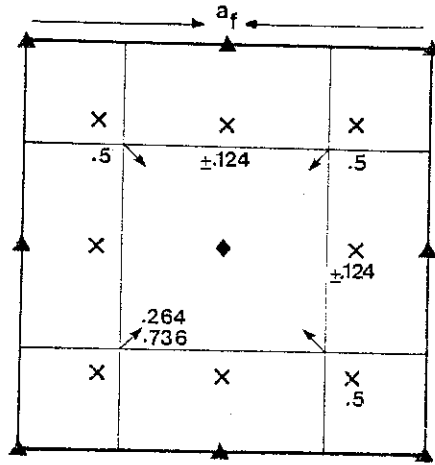
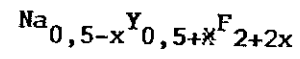
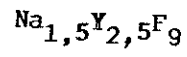


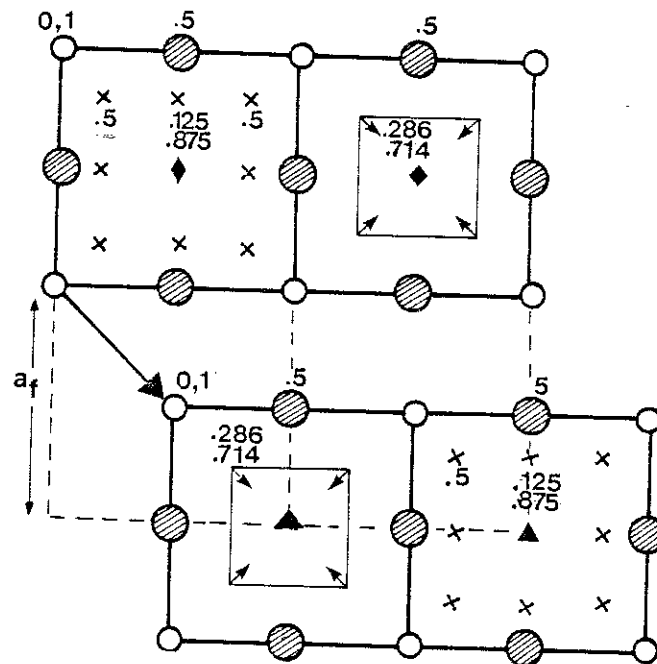
Figure 20

Modèle de jonction entre microdomaines représenté

- a) au niveau des mailles élémentaires moyennes
- b) au niveau des microdomaines



Projections des structures moyennes



A la jonction entre microdomaine, exemple de cuboctaèdre centré en $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$ (♦) et $0, 0, \frac{1}{2}$ (▲)

Figure 21

Dans les translations envisagées, l'entité cuboctaédrique uniquement centrée sur la position $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ de la maille cubique élémentaire des phases ordonnées, ou semi-ordonnées telles KY_3F_{10} et $Na_{1,5}Y_{2,5}F_9$, se déplace vers les positions $(\frac{1}{2}, 0, 0)$ de la maille moyenne. Ceci est en parfait accord avec la structure moyenne des phases désordonnées dans laquelle la multiplicité des sites possibles pour les atomes de fluor en positions interstitielles $F_{\langle 110 \rangle}$ autorise le centrage d'une entité cuboctaédrique sur n'importe quel centre de cube anionique vide. La compatibilité entre mailles moyennes et jonctions entre microdomaines a été illustrée figure 21.

Les vecteurs de translation utilisés pour décrire les articulations entre domaines pour les phases désordonnées $Na_{0,5-x}Y_{0,5+x}F_{2+2x}$ ne sont pas sans évoquer les correspondances entre domaines antiphases observés pour Cu_3Au dont la structure désordonnée (Fm3m, $a = 3,13 \text{ \AA}$) peut être décrite par un arrangement tridimensionnel de mailles élémentaires ordonnées (Pm3m, $a = 3,78 \text{ \AA}$) (17,18,19).

Si les solutions solides $Na_{0,5-x}Y_{0,5+x}F_{2+2x}$ ont également une structure désordonnée (Fm3m, $a \sim 5,5 \text{ \AA}$) et une phase ordonnée $Na(Na_{0,5}Y_{2,5})F_9$ (Pm3m, $a = 5,508 \text{ \AA}$), le problème de l'ordre local sur les cations est cependant plus complexe, car dans ce cas, il faut tenir compte de l'environnement anionique. On remarquera :

- que la phase $Na(Na_{0,5}Y_{2,5})F_9$ n'atteignant pas la stoechiométrie Cu_3Au ne peut être ordonnée dans la maille élémentaire,

- que la composition des solutions solides $Na_{0,5-x}Y_{0,5+x}F_{2+2x}$ évolue notablement de $Cu_{1,02}Au_{0,98}$ à $Cu_{2,5}Au_{1,5}$; or, les études qui ont été développées sur les domaines antiphases le sont au voisinage des stoechiométries $CuAu$ et Cu_3Au .

TROISIEME PARTIE

NATURE DE L'INTENSITE DIFFUSEE

La nature de l'intensité diffusée était susceptible d'apporter quelques informations sur le type de désordre affectant le sous-réseau anionique des solutions solides désordonnées $\text{Na}_{0,5-x}\text{Y}_{0,5+x}\text{F}_{2+2x}$. Indiscernables par l'analyse des pics de Bragg, le modèle désordonné et le modèle anharmonique (chapitre III) doivent donner lieu à différents types de diffusion diffuse.

En effet, si les atomes de fluor en site régulier F_N sont écartés en position $\text{F}'_{\langle 111 \rangle}$:

- de façon permanente, le désordre statique qui en résulte doit se traduire par une contribution élastique à la diffusion diffuse ou EDS (Elastic Diffuse Scattering),

- de façon périodique dans le temps, en raison des vibrations : ce phénomène, thermiquement activé donne lieu à une diffusion diffuse purement inélastique ou TDS (Thermal Diffuse Scattering).

Cette intensité diffusée dans le fond continu croît régulièrement comme le carré de la distance au centre du réseau réciproque $(\vec{s})^2$. Elle est modulée par les corrélations entre les déplacements d'atomes.

La diffusion diffuse d'origine thermique dont l'incidence sous les pics de Bragg a été discutée au chapitre III, s'accompagne d'une variation de l'énergie de la particule incidente. Extrêmement faible et seulement analysable par effet Mössbauer dans le cas des photons X, elle se traduit par contre dans le cas des neutrons par une variation de la longueur d'onde des neutrons diffusés. Un cristal analyseur placé sur le trajet du faisceau diffusé par l'échantillon permet d'effectuer une analyse en énergie ou de séparer la contribution élastique de l'intensité totale diffusée (20).

Sur le goniomètre à 4 cercles D10 de l'Institut Laue Langevin de Grenoble, des mesures sans analyseur et avec analyseur de l'intensité totale diffusée à température ambiante et à 760°C ont été réalisées sur un échantillon

de composition $\text{Na}_{0,41}\text{Y}_{0,59}\text{F}_{2,18}$, afin d'évaluer l'ordre de grandeur de la contribution inélastique.

1 - Dispositif expérimental

Le dispositif est celui décrit dans la partie B de ce chapitre. En plus du dispositif chauffant dont le goniomètre a été équipé pour l'expérience, un analyseur, monocristal courbe de graphite, a été placé sur le trajet du faisceau diffusé. Afin de séparer la contribution élastique, le détecteur est placé en position de réflexion sélective (008) pour une diffusion élastique correspondant à la longueur d'onde utilisée, soit $\lambda_N = 1,25 \text{ \AA}$. L'ensemble rigide cristal analyseur-détecteur est mobile dans le plan équatorial. La résolution $\Delta\lambda/\lambda$ de ce dispositif est de l'ordre de 2 à 3 %. Le schéma d'un tel dispositif a été représenté figure 23

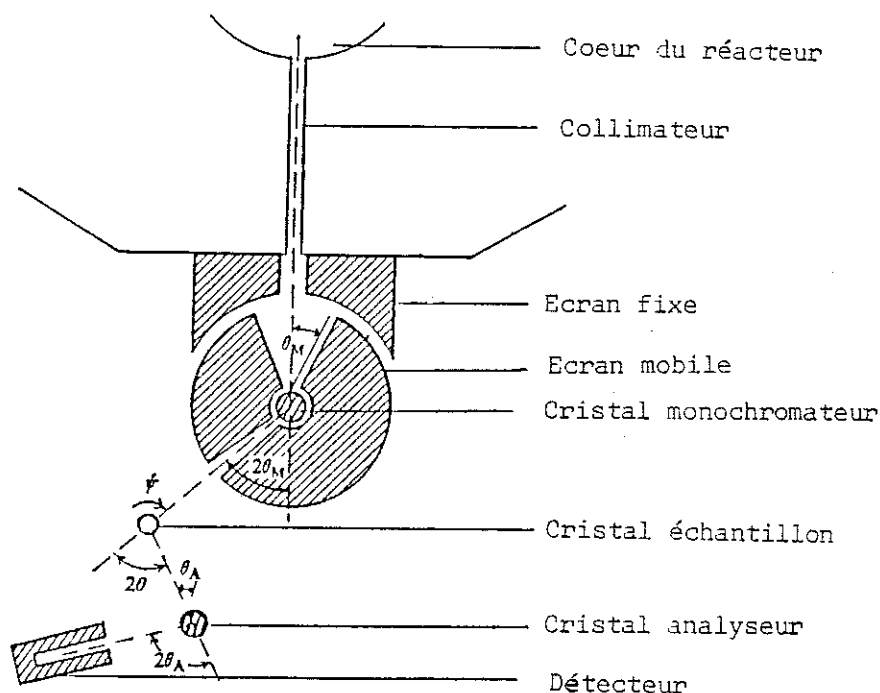


Figure 23

Schéma du dispositif utilisé pour séparer la contribution élastique de l'intensité totale diffusée par l'échantillon

2 - Mesure de l'intensité diffusée

Dans un temps imparti, trop court, respectivement 10 jours pour l'expérience à température ambiante et 9 jours pour l'expérience en température, seuls quelques noeuds du réseau réciproque ont pu être explorés. L'intensité diffusée étant faible, les temps de comptage déjà longs doivent être considérablement allongés pour les mesures avec l'analyseur. A 760°C, ces dernières ont été effectuées sur le monocristal scellé dans une capsule de platine : aussi, chaque point a du être corrigé de la contribution du platine mesurée dans des conditions analogues sur une capsule vide. Au cours de cette expérience, l'intensité diffusée a été mesurée avec une statistique médiocre.

Type d'expérience		Nombre de coups moniteur par point de mesure	Temps de comptage par point
T ambiante	sans analyseur	50 000	88 s
	avec analyseur	120 000	207 s
760°C	sans analyseur	50 000	88 s
	avec analyseur	70 000	119 s
Capsule seule	sans analyseur	10 000	18 s
T = 760°C	avec analyseur	10 000	18 s

Chaque plaquette fait l'objet de 27 points de mesure correspondant à des valeurs de h k et l non entières définies en fonction de son orientation dans l'espace. La valeur des intensités intégrées correspondant à quelques spots diffus a été reportée tableau II.

Dans une expérience préliminaire réalisée sur D10 à température ambiante sur l'échantillon lui-même, 20 réflexions de Bragg situées dans un domaine angulaire θ compris entre 10° et 46° ont été mesurées sans analyseur et avec analyseur à la même longueur d'onde. Le rapport de l'intensité intégrée totale à l'intensité intégrée correspondant aux mesures effectuées avec l'a-

nalyseur a été calculé pour chaque réflexion et reporté en fonction de l'angle θ (figure 24). On observe qu'à la longueur d'onde utilisée ($\lambda_N = 1,25 \text{ \AA}$) et à température ambiante, dans les conditions expérimentales, ce rapport n'évolue pas en fonction de l'angle de mesure.

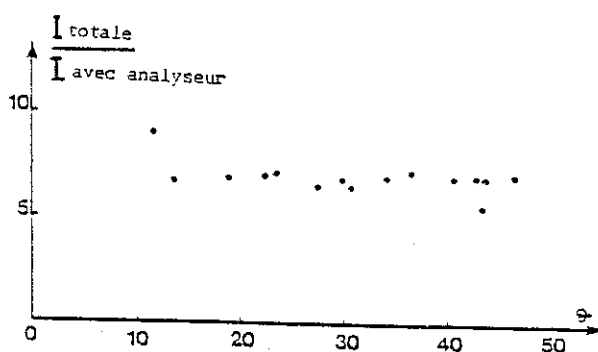
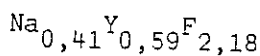


Figure 24



Evolution du rapport de l'intensité intégrée totale à l'intensité mesurée avec analyseur en fonction de l'angle θ de mesure (D10 : ILL Grenoble, $\lambda_N = 1,25 \text{ \AA}$, température ambiante, analyseur-détecteur en position de réflexion élastique)

Ces constatations nous ont conduits à utiliser le rapport de l'intensité des réflexions de Bragg du composé lui-même, mesurée dans les conditions expérimentales mêmes, comme moyen simple et rapide de normalisation des mesures.

La normalisation de l'intensité diffusée d'origine élastique à l'intensité totale a été effectuée à partir des réflexions de Bragg situées dans le même domaine angulaire que les spots diffus étudiés ($9,8^\circ < \theta < 13,5^\circ$) et mesurées au cours de l'expérience à température ambiante.

3 - Evaluation de la contribution inélastique à l'intensité diffusée

La contribution inélastique à l'intensité totale diffusée rassemblée dans les plaquettes a été évaluée de la manière suivante :

$$\text{Contribution inélastique (\%)} = \frac{I_{\text{diffusée totale}} - I_{\text{diffusée élastique}}^{\text{normalisée}}}{I_{\text{diffusée totale}}}$$

Les valeurs correspondantes évaluées à température ambiante et à 760°C ont été reportées tableau II.

Tableau II
Température ambiante

Noeud du réseau	210	221	300	320	310	330
Intensité diffusée totale	23 415	14 605	5 979	18 304	7 287	10 422
Intensité diffusée élastique normalisée	6 678	3 752	2 800	4 830	2 814	5 600
Contribution inélastique (%)	71	74	53	73	62	46
T = 760°C						
Noeud du réseau	210	221	300	320	310	330
Intensité diffusée totale	12 897	16 591	25 208	10 192	12 560	8 975
Intensité (*) diffusée élastique normalisée	4 312	3 010	1 736	1 750	2 408	644
Contribution (**) inélastique (%)	67	82	93	83	81	93

(*) statistique médiocre

(**) sous réserve

Les résultats expérimentaux montrent qu'à température ambiante la contribution inélastique à l'intensité totale diffusée rassemblée dans les spots diffus est de l'ordre de 63 %.

Si cette intensité diffusée a d'abord été associée au désordre sodium-yttrium existant dans la structure de la phase désordonnée (micro-domaine), la contribution inélastique importante laissant présager une part de désordre dynamique devrait par contre être associée aux atomes de fluor de type $F'_{\langle 111 \rangle}$, qui dans la structure Fluorine moyenne (Fm3m) ont été décrits par la position 32f (x,x,x; x = 0,286) (chapitre III).

Le désordre de déplacement des anions dans cette structure Fluorine comportant des cations de charges différentes et des anions en positions interstitielles est probablement une étude complexe. Une exploration systématique de l'espace réciproque, mettant en évidence des maxima d'intensité diffusée purement inélastiques auraient pu, en particulier, indiquer s'il s'agissait de déplacements corrélés entre eux.

REFERENCES

- 1 - A. Guinier
Théorie et technique de la radiocristallographie, 3e édition, Dunod (Paris)
- 2 - J.M. Cowley
J. Appl. Phys., (1950), 21,24
- 3 - J.P. Eberhart
Méthodes physiques d'étude des minéraux et des matériaux solides,
doin Editeurs-Paris
- 4 - M. Sauvage, E. Parthe
Acta Cryst., (1974), A30, 239
- 5 - R. de Ridder, G. Van Tendeloo, S. Amelinckx
Acta Cryst., (1976), A32, 216
- 6 - R. de Ridder, G. Van Tendeloo, V. Vandick, S. Amelinckx
Journ. de Physique, (1977), 12,38 - C7-178
- 7 - M. Brunel, F. de Bergevin, M. Gondrand
J. Phys. Chem. Solids, (1972), 33, 1927
- 8 - L. Pauling
The Nature of the Chemical Bond, 3rd ed. Ithaca Cornell University Press
(1960), 547
- 9 - M. Brunel, F. de Bergevin
Solid State Comm., (1966), 4,165
- 10 - M. Brunel, F. de Bergevin
Solid State Comm., (1970), 8,431
- 11 - J.G. Aupress
J. Mat. Sci. (1971), 6,313

- 12 - J.M. Cowley
Acta Cryst., (1973), A29, 527
- 13 - M. Sauvage, E. Parthe
Acta Cryst., (1972), A28, 607
- 14 - F. de Bergevin
Bull. Mineral., (1980), 103,348
- 15 - D.B. Mc Whan, P.D. Dernier, C. Vettier, A.S. Cooper, J.P. Remeika
Phys. Review B, (1978), 17-10,4043
- 16 - R.J. Cava
Solid State Ionics, (1981), 5,47
- 17 - A. Guinier, R. Giffoul
Revue de métallurgie, (1948), 10,387
- 18 - S. Ogawa
J. of the Phys. Soc. of Japan (1962), 17,253
- 19 - J. Zhu, J.M. Cowley
Acta Cryst., (1982), A38, 718
- 20 - B.T.M. Willis, A.W. Pryor
Thermal vibrations in Crystallography, Cambridge, Bridge University Press, (1975)

CHAPITRE VI

DISCUSSION DES DIVERS RESULTATS

I - Association cuboctaédrique des atomes de fluor interstitiels $F_{\langle 110 \rangle}$ dans les phases désordonnées de type $Me_{0,5-x}^I Me_{0,5+x}^{III} F_{2+2x}$

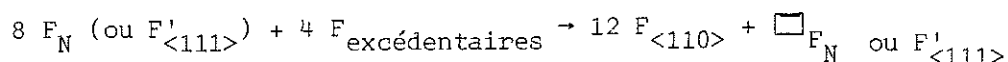
1 - Vérification du modèle pour les phases désordonnées $Na_{0,5-x} Y_{0,5+x} F_{2+2x}$

L'affinement de la structure moyenne des solutions solides $Na_{0,5-x} Y_{0,5+x} F_{2+2x}$ (chapitre III) a montré que les atomes de fluor se répartissaient sur trois réseaux :

- F_N correspond aux atomes de fluor normaux de la structure Fluorine,
- $F'_{\langle 111 \rangle}$ correspondant à des atomes de fluor écartés, suivant $[111]$, de leur site régulier F_N et décrits par la position 32f (x,x,x; $x = 0,286$),
- $F_{\langle 110 \rangle}$ correspondant à des atomes de fluor en positions dites interstitielles dans les cubes anioniques dits "vides" de la structure Fluorine.

La répartition de l'intensité diffusée étant compatible avec une structure en microdomaines (chapitre V, partie II), ces derniers ont été décrits par analogie à la phase partiellement ordonnée $Na_{1,5} Y_{2,5} F_9$ (chapitre IV) en utilisant les deux types de mailles cubiques élémentaires mises en évidence dans $KY_3 F_{10}$.

L'une, dont la distribution cationique est totalement ordonnée comporte un cuboctaèdre de fluor permettant d'incorporer l'excédent anionique dans la structure Fluorine :



La seconde comporte un cube anionique vide contracté ($8 F_N$ ou $F'_{\langle 111 \rangle}$). Sa distribution cationique ordonnée dans $KY_3 F_{10}$, comporte dans la phase

Tableau I

Formules	$[Na_y^Y F_{3y}^{<110>} \square_{8y}^{2y-}]$	$[Na_{0,5-x-y}^Y 0,5+x-3y]$	$F_{2-8y}^{<111>}$ ou N_{2x-2y}	Nombre de fluor F_N et F' affiné	% de fluor substitué
$Na_{0,49}^Y 0,59^F 2,02$	$[(Na_{0,04}^Y 0,13^F \square_{0,35}^{0,08-})]$	$[(Na_{0,45}^Y 0,18^F 1,59-0,08^F 1,66^F)]^{0,15-}$	$[Na_{0,45}^Y 0,38^F 1,51^F \square_{0,15}^{0,08+}]^{0,08+}$	1,44(7)	-
$Na_{0,48}^Y 0,52^F 2,04$	$[(Na_{0,04}^Y 0,13^F \square_{0,35}^{0,08-})]$	$[(Na_{0,44}^Y 0,39^F 1,61-0,08^F 1,66^F)]^{0,13-}$	$[Na_{0,44}^Y 0,39^F 1,53^F \square_{0,13}^{0,08+}]^{0,08+}$	1,52(8)	-
$Na_{0,46}^Y 0,54^F 2,08$	$[(Na_{0,01}^Y 0,04^F \square_{0,09}^{0,02-})]$	$[(Na_{0,45}^Y 0,50^F 1,95-0,32^F 1,90^F)]^{0,03+}$	$[Na_{0,45}^Y 0,50^F 1,87^F 0,03^F]^{0,02+}$	1,84(7)	1,5
$Na_{0,41}^Y 0,59^F 2,18$	$[(Na_{0,03}^Y 0,09^F \square_{0,23}^{0,06-})]$	$[(Na_{0,38}^Y 0,50^F 1,88-0,06^F 1,76^F)]^{0,06+}$	$[Na_{0,38}^Y 0,50^F 1,70^F 0,06^F]^{0,06+}$	1,78(6)	2,8
$Na_{0,36}^Y 0,64^F 2,28$	$[(Na_{0,05}^Y 0,15^F \square_{0,39}^{0,10-})]$	$[(Na_{0,31}^Y 0,49^F 1,78-0,10^F 1,60^F)]^{0,08+}$	$[Na_{0,31}^Y 0,49^F 1,52^F 0,08^F]^{0,10+}$	1,66(6)	3,4
Forme ordonnée					
$Na_{0,38}^Y 0,63^F 2,25$	$[Na_{0,06}^Y 0,18^F \square_{0,48}^{0,12-}]$	$[(Na_{0,32}^Y 0,46^F 1,7-0,12^F 1,56^F)]^{0,02+}$	$[Na_{0,32}^Y 0,46^F 1,54^F 0,02^F]^{0,12+}$		
$K_{0,5}^{Bi} 0,5^F 2$	$[K_{0,04}^{Bi} 0,13^F \square_{0,33}^{0,08-}]$	$[(K_{0,46}^{Bi} 0,37^F 1,57-0,08^F 1,66^F)]^{0,17-}$	$[K_{0,46}^{Bi} 0,37^F 1,57^F \square_{0,17}^{0,08+}]^{0,08+}$	1,50(5)	
$K_{0,45}^{Bi} 0,55^F 2,10$	$[K_{0,06}^{Bi} 0,17^F \square_{0,44}^{0,12-}]$	$[K_{0,39}^{Bi} 0,38^F 1,53-0,12^F 1,54^F]^{0,13-}$	$[K_{0,39}^{Bi} 0,38^F 1,41^F \square_{0,13}^{0,12+}]^{0,12+}$	1,44(2)	
$K_{0,40}^{Bi} 0,60^F 2,20$	$[K_{0,07}^{Bi} 0,21^F \square_{0,56}^{0,14-}]$	$[(K_{0,33}^{Bi} 0,39^F 1,50-0,14^F 1,44^F)]^{0,08-}$	$[K_{0,33}^{Bi} 0,39^F 1,36^F \square_{0,03}^{0,14+}]^{0,14+}$	1,36(6)	
$K_{0,35}^{Bi} 0,65^F 2,30$	$[K_{0,08}^{Bi} 0,23^F \square_{0,60}^{0,16-}]$	$[(K_{0,27}^{Bi} 0,42^F 1,53-0,16^F 1,38^F)]^{0,01-}$	$[K_{0,27}^{Bi} 0,42^F 1,37^F \square_{0,01}^{0,16+}]^{0,16+}$	1,40(3)	
$K_{0,30}^{Bi} 0,70^F 2,40$	$[K_{0,08}^{Bi} 0,23^F \square_{0,63}^{0,16-}]$	$[(K_{0,22}^{Bi} 0,47^F 1,63-0,16^F 1,38^F)]^{0,09+}$	$[K_{0,22}^{Bi} 0,47^F 1,29^F 0,09^F]^{0,16+}$	1,46(3)	3,3

$\square \rightarrow \square_{F_N}$ ou $F'_{<111>}$

$\text{Na}_{1,5}\text{Y}_{2,5}\text{F}_9$ ainsi que dans les solutions solides $\text{Na}_{0,5-x}\text{Y}_{0,5+x}\text{F}_{2+2x}$ un désordre sodium-yttrium au milieu des faces de la maille élémentaire.

Avec cette description, la formule de KY_3F_{10} peut être développée de la manière suivante :

$$2\text{KY}_3\text{F}_{10} = [\text{KY}_3\text{F}_{12}]^{2-} + [\text{KY}_3\text{F}_8]^{2+}$$

Avec l'hypothèse que, comme cela s'observe dans les phases ordonnées KY_3F_{10} et $\text{Na}_{1,5}\text{Y}_{2,5}\text{F}_9$, dans les phases désordonnées $\text{Na}_{0,5-x}\text{Y}_{0,5+x}\text{F}_{2+2x}$ les atomes de fluor de type interstitiel $\text{F}_{\langle 110 \rangle}$ ne sont jamais isolés mais associés sous forme de cuboctaèdres, leur formule développée devra s'écrire :

$$\text{Na}_{0,5-x}\text{Y}_{0,5+x}\text{F}_{2+2x} = [\text{Na}_y\text{Y}_3\text{F}_{12y}]^{-2y} + [\text{Na}_{0,5-x-y}\text{Y}_{0,5+x-3y}\text{F}'_{2-8y}{}^{\langle 111 \rangle} \text{ ou } \text{N}]^{+2x-2y}$$

et être compatible avec le nombre des atomes de fluor affiné dans les différents sous réseaux.

Les formules développées correspondant aux compositions $2x = 0,02$; $0,04$; $0,08$; $0,18$ et $0,28$ (tableau I) ont été établies de la manière suivante :

- le nombre d'atomes de fluor de type $\text{F}_{\langle 110 \rangle}$ déterminant la fraction (y) d'entités cuboctaédriques contenues dans la maille moyenne, conditionne la répartition cationique correspondante, ordonnée dans le rapport 1/3.

- le reste des cations est réparti dans des unités comportant des entités anioniques de type cube. Compte tenu de l'excédent de charge provenant des fractions de mailles comportant les cuboctaèdres d'anions, la compensation de la charge cationique par une occupation totale des sites fluor constituant les cubelets anioniques fait apparaître, suivant la composition des solutions solides, un excès ou un défaut de charge (tableau I).

Si dans ce modèle, l'excès de charge relatif aux compositions $2x = 0,02$ et $0,04$ peut être compensé par l'introduction de lacunes dans le sous-réseau anionique des entités de type cube, le défaut de charge correspon-

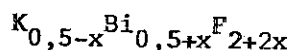
dant aux compositions $2x = 0,08$; $0,18$ et $0,28$ ne peut être pris en compte que par la substitution du fluor par de l'oxygène dans les cubelets anioniques. Déjà envisagé dans le modèle structural proposé pour la phase partiellement ordonnée $\text{Na}_{1,5}\text{Y}_{2,5}\text{F}_9$ et longuement discuté au chapitre I comme inhérent aux synthèses chimiques des solutions solides $\text{Na}_{0,5-x}\text{Y}_{0,5+x}\text{F}_{2+2x}$, le pourcentage de substitution nécessaire dans ce modèle est de l'ordre de grandeur de la quantité d'oxygène dosée par activation γ sur des monocristaux élaborés suivant le même procédé que celui ayant servi aux déterminations structurales.

Le modèle d'arrangement anionique associant en cuboctaèdres la totalité des atomes de fluor de type interstitiel se trouve conforté par le fait que le nombre d'anions en position F_N ou $\text{F}'_{\langle 111 \rangle}$ que nécessite ce modèle est très voisin de celui déterminé par les affinements structuraux. On observe en effet (tableau I) que pour :

- $x = 0,02$ et $0,04$; le nombre de fluor F_N et $\text{F}'_{\langle 111 \rangle}$ affiné correspond aux anions du modèle,

- $x = 0,08$; $0,18$ et $0,28$; le nombre de fluor déterminé par affinement correspond à la totalité des sites anioniques (F_N ou $\text{F}'_{\langle 111 \rangle}$) qu'implique le modèle, l'oxygène substitué ne pouvant être mis en évidence par diffraction des neutrons.

2 - Vérification du modèle pour les phases désordonnées



A partir de calculs d'énergie de stabilité de réseau, Matar (1) a montré la stabilité de la configuration cuboctaédrique d'anions dans les phases à structure Fluorine de type $\text{Me}_{0,5-x}^{\text{I}}\text{Bi}_{0,5+x}\text{F}_{2+2x}$.

Etant donnée l'évolution différente en fonction de l'excès d'anions, du nombre des atomes en position interstitielle $\text{F}_{\langle 110 \rangle}$ observé entre les solutions solides $\text{Na}_{0,5-x}\text{Y}_{0,5+x}\text{F}_{2+2x}$ et $\text{K}_{0,5-x}\text{Bi}_{0,5+x}\text{F}_{2+2x}$ (figure 1), la compatibilité entre un arrangement cuboctaédrique de ces derniers et la répartition anionique affinée par Soubeyroux (2) a également été examinée (tableau I). Avec cette hypothèse : quelle que soit la composition des solutions solides $\text{K}_{0,5-x}\text{Bi}_{0,5+x}\text{F}_{2+2x}$, il existe un certain nombre de lacunes de fluor dans les mailles contenant une entité anionique de type cube. Ce nombre diminue régulièrement jusqu'à la composition limite

$2x = 0,40$ pour laquelle il est également nécessaire d'envisager une compensation de charge par introduction d'oxygène.

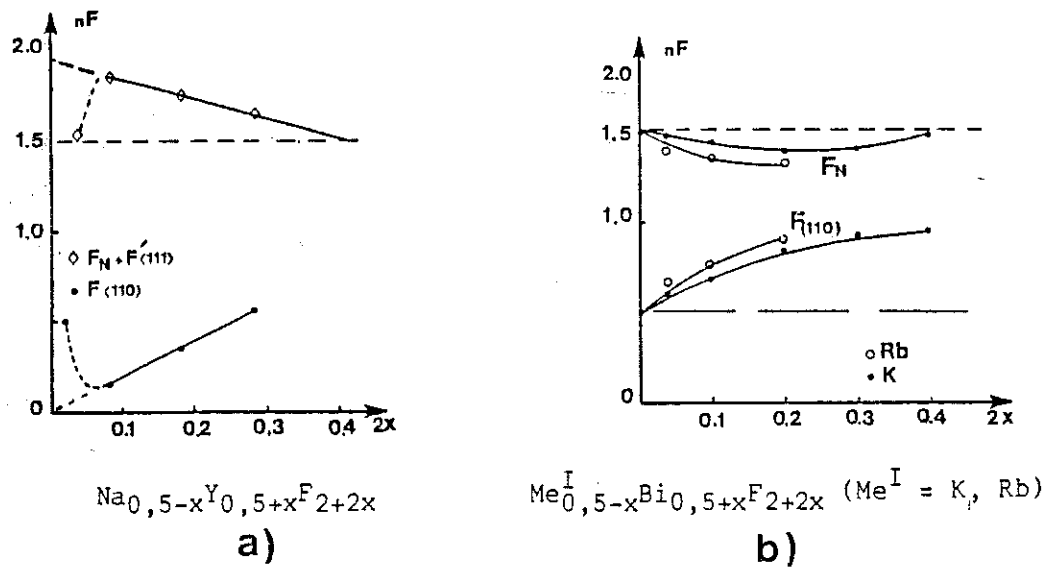
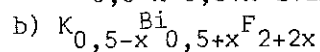
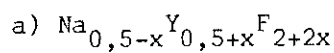


Figure 1

Evolution du nombre d'atomes de fluor en position interstitielle $\text{F}_{\langle 110 \rangle}$



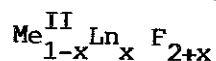
3 - Discussion

L'évolution en fonction de l'enrichissement en cationstrivalents du nombre d'atomes de fluor en position interstitielle $\text{F}_{\langle 110 \rangle}$ dans les phases $\text{Na}_{0,5-x}\text{Y}_{0,5+x}\text{F}_{2+2x}$ a donc été réexaminée à la faveur de ces résultats (figure 1). Dans le modèle proposé, il est raisonnable de penser que leur structure ne peut admettre qu'un nombre limité d'entités cuboctaédriques, de l'ordre de celui observé dans les solutions solides limites ($2x = 0,02$ et $0,28$) pour lesquelles le nombre d'atomes de fluor de type $\text{F}_{\langle 110 \rangle}$ est analogue. On remarque de plus que la phase partiellement ordonnée ne correspond pas à une réorganisation

notable des anions, le nombre moyen d'entités cuboctaédriques envisageables étant du même ordre de grandeur que dans la phase désordonnée de composition analogue ($2x = 0,28$).

Si à faible concentration ($2x = 0,02$ et $0,04$), la structure Fluorine des phases $\text{Na}_{0,5-x}\text{Y}_{0,5+x}\text{F}_{2+2x}$ se trouve stabilisée par une déformation maximale du sous-réseau anionique, l'extension du domaine de stabilité semble associée à la présence d'oxygène. Pour des concentrations supérieures à $0,08$, la structure Fluorine se trouve stabilisée par la présence de 2 à 3 % d'oxygène. Le nombre d'atomes de fluor en position interstitielle évolue alors linéairement comme cela s'observe dans les solutions solides $\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{F}_{2+x}$ et $\text{Pb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{F}_{2+x}$, c'est-à-dire que par extrapolation à concentration nulle le nombre d'atomes de fluor en position interstitielle est trouvé nul (figure 1).

4 - Rappels sur les types d'arrangements anioniques proposés dans les structures Fluorine excédentaires en anions de type



Les méthodes spectroscopiques ont montré que la compensation de charge dans les structures Fluorine faiblement dopées par un cation trivalent s'effectuait par introduction d'un atome de fluor excédentaire au centre des cubes anioniques vides (3).

Suivant le rayon ionique du cation de la matrice et celui du cation substitué, la compensation peut s'effectuer en proche voisin (nn) ou en second voisin (nnn) (figure 2). La stabilité des deux configurations $\text{Ln}^{3+}\text{-F}_{\text{interstitiel}}$ a été calculée pour différents composés à structure Fluorine. Corish et Catlow (4) montrent que CaF_2 est plus favorable à des compensations de type nn, BaF_2 à des compensations de type nnn, SrF_2 à des compensations des deux types.

Lorsque le nombre de cations substitués augmente, et ceci particulièrement dans les solutions solides $\text{Me}_{1-x}^{\text{II}} \text{Ln}_x \text{F}_{2+x}$ fortement dopées, ces compensations simples s'associent pour former des clusters plus étendus.

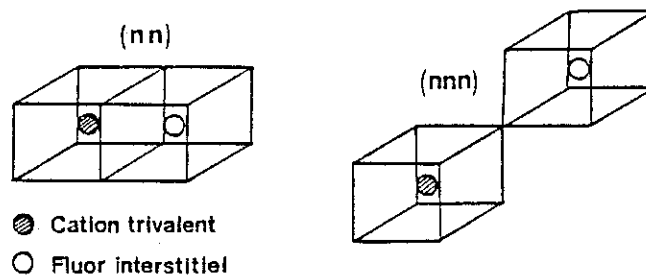


Figure 2

Compensation de charge par introduction d'un atome de fluor

a) en premier voisin (nn)

b) en second voisin (nnn)

Le cluster 2:2:2 (figure 3a) proposé par Cheetham et Fender (5,6) pour les solutions solides $\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{F}_{2+x}$ correspond en fait à l'association coplanaire de deux paires Ln^{3+} -Fluor interstitiel dont la stabilisation s'effectue par la relaxation suivant $[110]$ des deux atomes de fluor interstitiels ($\text{F}_{\langle 110 \rangle}$) en direction des cations substitués, relaxation entraînant celle de deux atomes de fluor normaux qui passent en position interstitielle de type $\text{F}_{\langle 111 \rangle}$ libèrent deux lacunes de fluor dans le sous-réseau des fluors normaux.

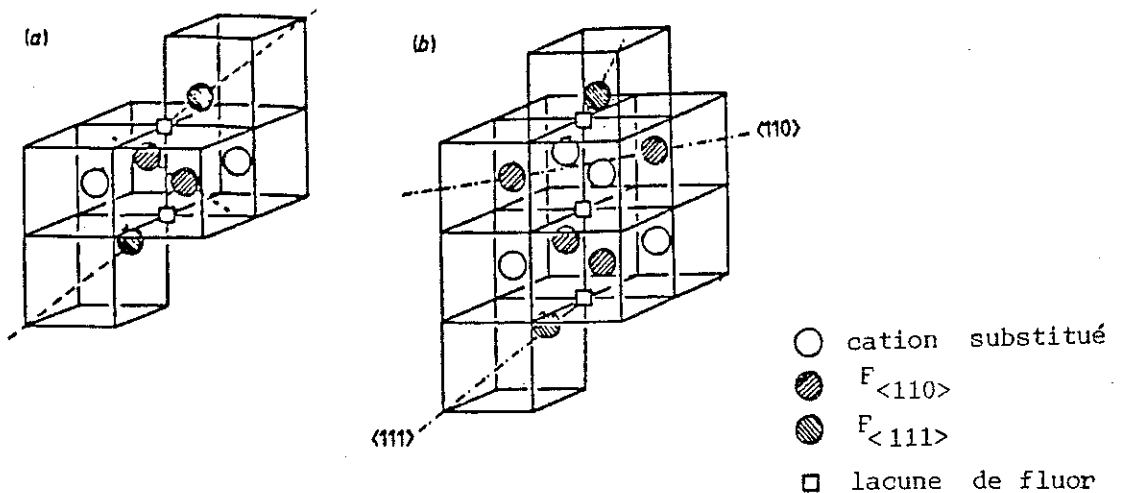


Figure 3

Cluster 2:2:2 (a) et cluster 4:3:2 (b)

A plus forte concentration en cations trivalents, des associations progressives interviennent comme le cluster 4:3:2 (figure 3b) composé de trois paires $\text{Ln}^{3+}\text{-F}_{\langle 110 \rangle}$, de trois lacunes de fluor F_N et de deux atomes de fluor en position interstitielle $\text{F}_{\langle 111 \rangle}$.

Ces clusters, dont la stabilité dans la structure Fluorine a largement été discutée (Catlow 4,7) ont généralement été pris comme modèles d'arrangement anionique pour les solutions solides à structure Fluorine excédentaire en anions de type $\text{Me}_{1-x}^{\text{II}}\text{Ln}_x^{3+}\text{F}_{2+x}$.

A l'heure actuelle, s'appuyant sur les résultats des déterminations structurales moyennes et de la spectrométrie EXAFS ainsi que sur les calculs de stabilité des défauts, un examen plus systématique des associations spécifiques pouvant exister en fonction de la matrice (CaF_2 , BaF_2 , SrCl_2) et du cation substitué, est effectué. C'est ainsi que les auteurs proposent des associations de type Ln_6X_{12} (entité anionique cuboctaédrique et cations associés) notamment dans les phases $\text{Ca}_{0,95}\text{La}_{0,05}\text{F}_{2,05}$ (8), $\text{Ca}_{0,95}\text{Er}_{0,05}\text{F}_{2,05}$ (9) et $\text{Sr}_{0,9}\text{Pr}_{0,10}\text{Cl}_{2,10}$ (10), associations auxquelles ils accordent une plus grande stabilité dans la structure Fluorine qu'aux clusters 2:2:2 et 4:3:2.

Cependant, le cluster Ln_6X_{12} n'est probablement pas la seule association existant dans les phases $\text{Me}_{1-x}^{\text{II}}\text{Ln}_x^{3+}\text{F}_{2+x}$. Les spectres EXAFS réalisés sur les phases désordonnées $\text{Ca}_{0,9}\text{Ln}_{0,1}\text{F}_{2,1}$ ($\text{Ln} = \text{Yb}, \text{Er}, \text{Nd}, \text{Gd}, \text{La}$) ne peuvent pas tous être exclusivement explicités sur la base du cuboctaèdre d'anions : il semble que d'autres types de "petits clusters" doivent aussi être envisagés (9).

II - Etude par résonance magnétique nucléaire

(Y. Chabre, Laboratoire de Spectrométrie Physique, Grenoble)

Parallèlement aux mesures de conductivité électrique réalisées par la méthode des impédances complexes et aux déterminations structurales visant à préciser le type de clusters atomiques associant les espèces susceptibles de participer à la conductivité, une étude par résonance magnétique nucléaire a été réalisée (11,12). Moyen d'investigation de processus de diffusion dans les cristaux ioniques, la RMN est sensible aussi bien aux mouvements

locaux qu'aux mouvements à grande distance par l'intermédiaire des temps de relaxation spin-spin (T_2) et spin-réseau (T_1), dont les taux de relaxation (T_2^{-1} et T_1^{-1}) sont proportionnels aux densités spectrales des fluctuations des interactions mises en jeu (interactions dipolaires magnétiques entre spins nucléaires principalement).

Les temps de relaxation spin-spin (T_2) et spin-réseau (T_1) du fluor ont été mesurés sur un domaine de température conservant la structure Fluorine d'un monocristal de composition $\text{Na}_{0,41}\text{Y}_{0,59}\text{F}_{2,18}$ et leurs évolutions reportées en coordonnées d'Arrhénius (figure 4).

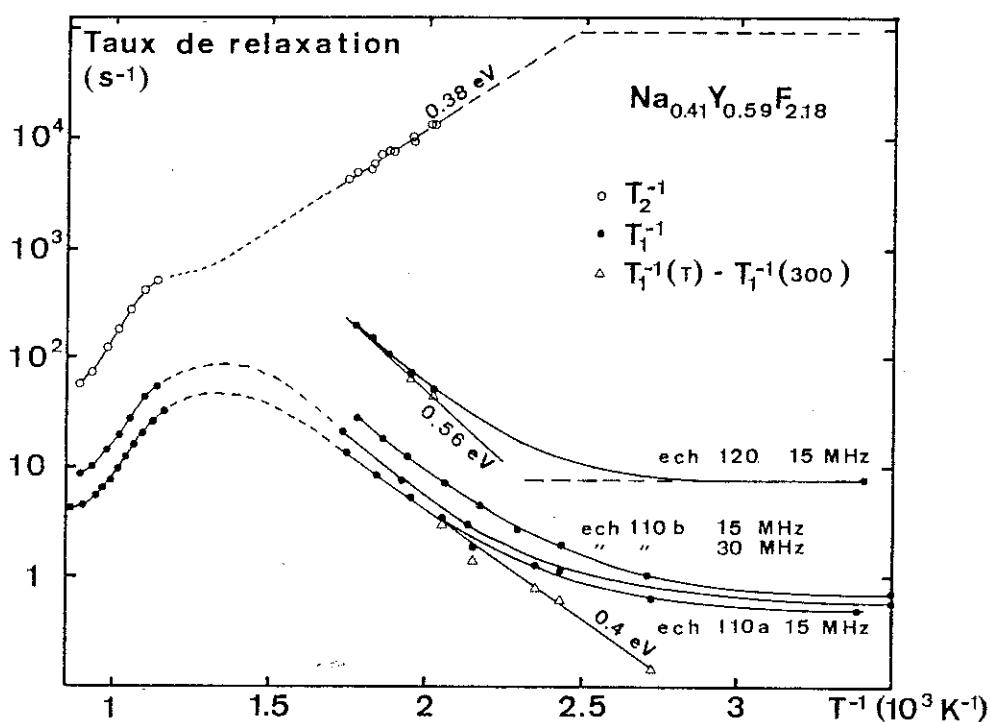


Figure 4

Etude de $\text{Na}_{0,41}\text{Y}_{0,59}\text{F}_{2,18}$ par résonance magnétique nucléaire (11)

$T < 300^\circ\text{C}$

Le signal de précession libre s'analyse en une contribution gaussienne, raie large relative à des fluors immobiles et en une contribution lo-

rentzienne qui correspond à des fluors mobiles, c'est-à-dire à des temps caractéristiques T_2 supérieurs au temps caractéristique σ de la gaussienne.

L'analyse suivant l'expression

$$s(t) = n_1 \exp\left(-\frac{t^2}{2\sigma^2}\right) + n_2 \exp\left(-\frac{t}{T_2}\right)$$

permet par extrapolation à $t = 0$ de séparer la proportion de noyaux mobiles n_2 .

Dans le domaine de température considéré, l'évolution des différents paramètres de même que les temps de relaxation spin-réseau correspondants ont été reportés tableau II.

Tableau II

T(°C)	$\sigma(\mu s)$	n_1	$T_2(\mu s)$	n_2	$T_1(ms)$
27	12	1		0	288
175	16,4	0,85	44	0,15	
214	16,8	0,70	57	0,30	180
239	18	0,46	65	0,54	116
252	18	0,45	75	0,55	95
270	19	0,28	88	0,72	62
295		0	125	1	32

A 295°C, du point de vue de la RMN, les atomes de fluor sont indiscernables. L'énergie d'activation de 0,38 eV déduite de la dépendance en température de T_2^{-1} est à associer à des mouvements localisés d'atomes.

L'énergie d'activation déduite de la variation avec la température de la relaxation spin réseau (T_1^{-1} figure 4), systématiquement plus faible que celle déterminée par conductivité ($\sim 0,6$ eV), dépend de l'échantillon étudié ($0,4 \text{ eV} < E_{\text{RMN}} < 0,6 \text{ eV}$). Les auteurs ont mis en évidence le rôle des impuretés paramagnétiques (10 à 100 ppm) sur la relaxation spin-réseau du composé $\text{Na}_{0,41}\text{Y}_{0,59}\text{F}_{2,18}$. Rôle reconnu pour les composés à structure Fluorine comme BPbF_2 (13) ou à structure LaF_3 (14). Shem (14), Berthier et Chabre (12) ont

montré que grâce aux impuretés paramagnétiques on pouvait séparer les mouvements locaux des mouvements à grande distance, l'énergie d'activation déduite de T_1 étant les 3/4 de celle déduite des mesures de conductivité.

T > 690°C

La dépendance en température n'est pas simplement exponentielle mais correspond néanmoins à une énergie d'activation de 0,95 eV, ce qui est loin des 0,3 eV déduits des mesures de conductivité. L'extrapolation des valeurs de T_1^{-1} et T_2^{-1} ne conduit pas à des valeurs égales à la fusion. Un tel comportement également observé sur βPbF_2 au-dessus de sa température de transition diffuse, a été attribué par Boyce (15) à des mouvements corrélés d'atomes avec persistance de modes basses fréquences dont l'évidence a été montrée par Catlow (16) et Hayes (17) alors que Gordon et Strange (18) l'associe à l'histoire thermique de l'échantillon et au rôle des impuretés paramagnétiques. Le facteur 10 observé entre T_2^{-1} et T_1^{-1} aussi bien sur $\text{Na}_{0,41}\text{Y}_{0,59}\text{F}_{2,18}$ que sur un échantillon de composition $\text{Na}_{0,36}\text{Lu}_{0,64}\text{F}_{2,28}$ ne pouvant uniquement être justifié par la présence d'impuretés paramagnétiques, la théorie prévoyant dans ce cas un facteur 4, l'hypothèse des mouvements corrélés d'atomes devrait également être retenue.

Dans le domaine de température considéré, le retrécissement de la raie du sodium se produit aux environs de 830°C. La remontée de T_1^{-1} observée à cette température correspond à la mobilité du sodium, début de la fusion pâteuse de l'échantillon.

III - Discussion des propriétés de conductivité

Les propriétés de conductivité des solutions solides à structure Fluorine de type $\text{Me}_{0,5-x}^{\text{I}}\text{Me}_{0,5+x}^{\text{III}}\text{F}_{2+2x}$ ($\text{Me}^{\text{I}} = \text{Na, K, Rb, Me}^{\text{III}} = \text{Y, Bi}$) (dont l'évolution en fonction de l'excès d'anions a été reportée figure 5) ont été examinées, compte tenu des résultats structuraux obtenus et du modèle d'arrangement anionique local proposé.

Comme nous l'avons dit, la structure Fluorine des solutions solides $\text{Na}_{0,5-x}\text{Y}_{0,5+x}\text{F}_{2+2x}$ stable au-dessus de 690°C, est altérée par des recuits effectués à des températures comprises entre 350° et 690°C. Les propriétés

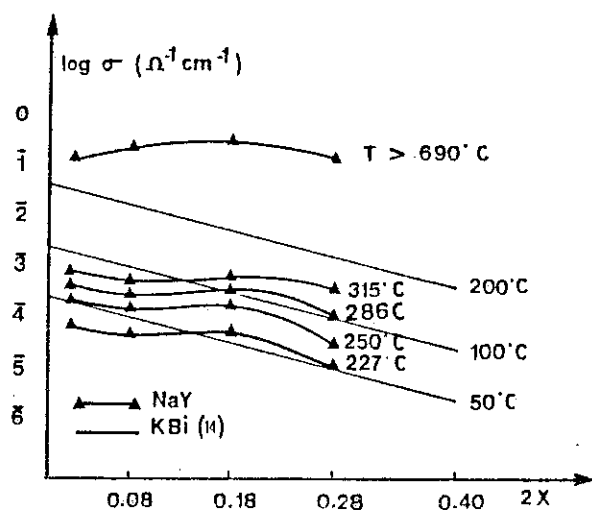
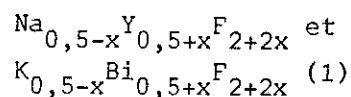


Figure 5 : Evolutions en fonction de l'excès d'anions des conductivités des solutions solides



de conductivité ont donc été étudiées dans deux domaines de température, soit $T < 350^\circ\text{C}$ et $T > 690^\circ\text{C}$. Quel que soit le domaine de température, la dépendance entre la conductivité et l'excès d'anions est peu marquée. Par contre, l'énergie d'activation voisine de 0,6 eV au-dessous de 350°C est de l'ordre de 0,3 eV au-dessus de 690°C .

1 - $T < 350^\circ\text{C}$

Dans ce domaine de température, la conductivité de CaF_2 , BaF_2 , PbF_2 augmente d'un à deux ordres de grandeur en fonction du dopage. Si celle des phases $\text{Na}_{0,5-x}\text{Y}_{0,5+x}\text{F}_{2+2x}$ évolue peu, la conductivité de $\text{K}_{0,5-x}\text{Bi}_{0,5+x}\text{F}_{2+2x}$ diminue par contre linéairement. La conductivité des fluorures CaF_2 , BaF_2 , dopés par un fluorure de terre rare est généralement associée à la migration d'atomes de fluor en positions interstitielles (Schoonman (19)).

Pour les fortes concentrations, le mécanisme proposé par Waapenaar et Schoonman (19) associe l'évolution des conductivités non pas à une augmentation des espèces mobiles mais à une augmentation de leur mobilité. La conductivité qui s'effectue suivant un processus "d'interstitiel non colinéaire" est favorisée par la présence de clusters atomiques étendus dont la présence entraîne la relaxation des ions normaux du réseau (en position interstitielle de type $\text{F}_{\langle 111 \rangle}$ par exemple), ce qui leur permet ensuite de passer dans une position interstitielle avec une énergie d'activation plus faible que pour le réseau non distordu. Avec cette hypothèse, l'existence de diverses configurations de clusters entraînant divers types de sauts peut alors expliquer les différences observées sur les conductivités et les énergies d'activation des dif-

férentes phases : $\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{F}_{2+x}$, $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{F}_{2+x}$ (19), $\text{Pb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{F}_{2+x}$, $\text{Pb}_{1-x}\text{Th}_x\text{F}_{2+2x}$ (chapitre II).

Dans le modèle d'arrangement anionique proposé pour les phases $\text{Me}_{0,5-x}^{\text{I}}\text{Me}_{0,5+x}^{\text{III}}\text{F}_{2+2x}$, les atomes de fluor de type interstitiel ne sont jamais isolés mais associés à six cations trivalents situés autour des entités cuboctaédriques. Etant donné que le début du rétrécissement de la raie du sodium n'a été observé par RMN qu'à 830°C l'yttrium, dont la diffusion est négligeable dans les domaines de température considérés, devrait assurer la stabilité thermique du cluster $\text{Y}_6\text{F}_{12}^{<110>}$. Sur cette base, la conductivité des solutions solides $\text{Na}_{0,5-x}\text{Y}_{0,5+x}\text{F}_{2+2x}$ devrait d'abord être associée aux atomes de fluor en position F_N (ou $\text{F}'_{<111>}$) de la structure Fluorine, atomes constituant les anions des mailles élémentaires comportant un cubelet vide plus ou moins déformé. On remarquera (tableau I) que s'il existe des lacunes de fluor dans le sous-réseau F_N ou $\text{F}'_{<111>}$, la quasi-totalité se trouve piégée dans les cuboctaèdres (8F_N ou $\text{F}'_{<111>}$ pour 12 $\text{F}_{<110>}$) et ne peuvent participer à la conductivité.

. Les formules développées correspondant aux phases $\text{K}_{0,5-x}\text{Bi}_{0,5+x}\text{F}_{2+2x}$ montrent que dans le modèle envisagé, il existe un certain nombre de "lacunes vraies" dans le sous-réseau anionique constituant les cubelets vides et contractés, facteur favorable au mouvement des atomes de fluor de type F_N (ou $\text{F}'_{<111>}$). La diminution du nombre de "lacunes vraies" en fonction de la concentration des solutions solides reflète l'évolution de la conductivité de ces phases.

. Pour les solutions solides $\text{Na}_{0,5-x}\text{Y}_{0,5+x}\text{F}_{2+2x}$ des "lacunes vraies" n'existent qu'à faible concentration ($2x \leq 0,04$). Lorsque $2x \geq 0,08$, le mécanisme de conductivité est analogue à celui des fluorures non dopés tels CaF_2 ou βPbF_2 dans le régime extrinsèque, c'est-à-dire gouverné par les impuretés existant dans le sous-réseau F_N (ou $\text{F}'_{<111>}$). Ceci pourrait expliquer que dans le domaine de température considéré ($T < 350^\circ\text{C}$), la conductivité des solutions solides est pratiquement indépendante de l'excès d'anions mais, par contre, fortement dépendante de la pureté des échantillons étudiés, comme nous l'avons expérimentalement observé. L'énergie d'activation mesurée, voisine de 0,6 eV, est de l'ordre de grandeur ^{de} celle de βPbF_2 dans le régime extrinsèque (0,6 eV, Schoonman (20) et Kennedy (21)) et de celle de CaF_2 mesurée sous pression partielle d'oxygène (0,63 eV Hammou (22)) attribuée à un mécanisme de diffusion par lacunes de fluor.

Dans le domaine de température considéré, la conductivité des solutions solides $\text{Na}_{0,5-x}\text{Y}_{0,5+x}\text{F}_{2+2x}$ doit se trouver favorisée par l'existence d'atomes de fluor en position relaxée ($\text{F}'_{\langle 111 \rangle}$) par rapport à leur site régulier F_N ou par la vibration préférentielle de ces derniers que la forte contribution inélastique (60 %) à l'intensité totale diffusée à température ambiante peut refléter. L'étude par RMN réalisée sur le terme $\text{Na}_{0,41}\text{Y}_{0,59}\text{F}_{2,18}$ montre que le nombre des atomes de fluor "mobiles" augmente régulièrement de 125 à 295°C, température à laquelle la distinction entre un sous-réseau mobile et un sous-réseau rigide n'est plus possible. Ceci semble indiquer que les 16 % d'atomes de fluor en position interstitielle $\text{F}_{\langle 110 \rangle}$, pour la composition $\text{Na}_{0,41}\text{Y}_{0,59}\text{F}_{2,18}$, s'échangent avec les atomes de fluor du sous-réseau F_N (ou $\text{F}'_{\langle 111 \rangle}$). Mais les atomes de fluor interstitiels étant liés dans les clusters $\text{Y}_6\text{F}_{12}^{\langle 110 \rangle}$, cet échange devrait être lent.

$T > 690^\circ\text{C}$

Si la conductivité des phases $\text{Na}_{0,5-x}\text{Y}_{0,5+x}\text{F}_{2+2x}$ reste peu dépendante de l'excès d'anions, on observe par contre une réduction de l'énergie d'activation qui voisine de 0,6 eV au-dessous de 350°C devient de l'ordre de 0,3 eV. Ce comportement est comme nous l'avons développé au chapitre II, à rapprocher de celui des composés à structure Fluorine comme CaF_2 , BPbF_2 , SrCl_2 ... qui dans un domaine de température situé en-dessous de leur point de fusion voient leur conductivité devenir quasiment indépendante de la température, après une transition diffuse caractérisée par une forte anomalie de chaleur spécifique. Au dessus de la température de transition diffuse, la conductivité associée à une faible énergie d'activation ($\sim 0,2$ eV) croît moins vite que dans le régime de conductivité intrinsèque, ce qui implique des interactions entre les défauts, supprimant leur génération thermique future.

Les études structurales visant à préciser le degré de désordre du sous-réseau des espèces mobiles au-dessus de la température de transition diffuse (études que nous avons commentées au chapitre III en fonction de la structure moyenne à 760°C de la phase $\text{Na}_{0,41}\text{Y}_{0,59}\text{F}_{2,18}$) ont montré :

- d'une part, l'importance du désordre affectant le sous-réseau des fluors normaux auquel les auteurs attribuent plus généralement une nature dynamique liée à la vibration préférentielle suivant $[111]$ de ces atomes,

- d'autre part, l'existence d'atomes de fluor en positions interstitielles $F_{\langle 110 \rangle}$ et $F_{\langle 111 \rangle}$. Quoique Gillan par des calculs de simulation dynamique (23) attribue la probabilité de trouver un anion au voisinage du centre du cube à la forte vibration anharmonique des ions du réseau, les sites interstitiels $F_{\langle 110 \rangle}$ et $F_{\langle 111 \rangle}$ sont observés par Koto (24) sur les cartes de Fourier de βPbF_2 à 647 °C et retenus dans les modèles structuraux proposés par Dickens et Hayes (25). Par ailleurs, Catlow (26) a montré que l'existence d'atomes en positions interstitielles permettait de rendre compte de la brusque variation du coefficient élastique C_{11} des composés à structure Fluorine à travers la transition diffuse. Parallèlement, des expériences de diffusion quasi-élastique réalisées sur βPbF_2 et CaF_2 ont pu être explicitées sur la base de clusters éphémères de type 2:2:2 impliquant également des atomes de fluor en positions interstitielles (27).

Dans les structures fortement dopées de type $\text{Me}_{1-x}^{\text{II}}\text{Me}_x^{\text{III}}\text{F}_{2+x}$ et $\text{Me}_{0,5-x}^{\text{I}}\text{Me}_{0,5+x}^{\text{III}}\text{F}_{2+2x}$ le même type de déformations du sous-réseau anionique que celui affectant les structures Fluorine non dopées au-dessus de leur température de transition diffuse a été mis en évidence et ceci à température ambiante.

Catlow (28), Chadwick (9) et Schoonman (29) ont montré que la température de transition diffuse se trouvait considérablement réduite voire supprimée par le dopage. Aussi, la recherche de composés ayant des propriétés de conductivité élevée au voisinage de la température ambiante a-t-elle amené l'étude des structures Fluorine à plus faibles points de fusion comme $\text{Pb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{F}_{2+x}$ ou $\text{K}_{0,5-x}\text{Bi}_{0,5+x}\text{F}_{2+2x}$, réalisée d'une manière générale au voisinage de la température ambiante.

Dans tout le domaine de stabilité de la structure Fluorine des phases $\text{Na}_{0,5-x}\text{Y}_{0,5+x}\text{F}_{2+2x}$, c'est-à-dire de 690°C jusqu'à leur point de fusion, leurs conductivités sont caractérisées par une énergie d'activation plus faible qu'au voisinage de la température ambiante.

Sur les cartes de Fourier (figure 7) correspondant à l'étude structurale du terme $\text{Na}_{0,41}\text{Y}_{0,59}\text{F}_{2,18}$ réalisée dans les deux domaines de température, la densité nucléaire représentant à température ambiante les sites anioniques possibles est bien localisée quoique fortement déformée suivant [100]

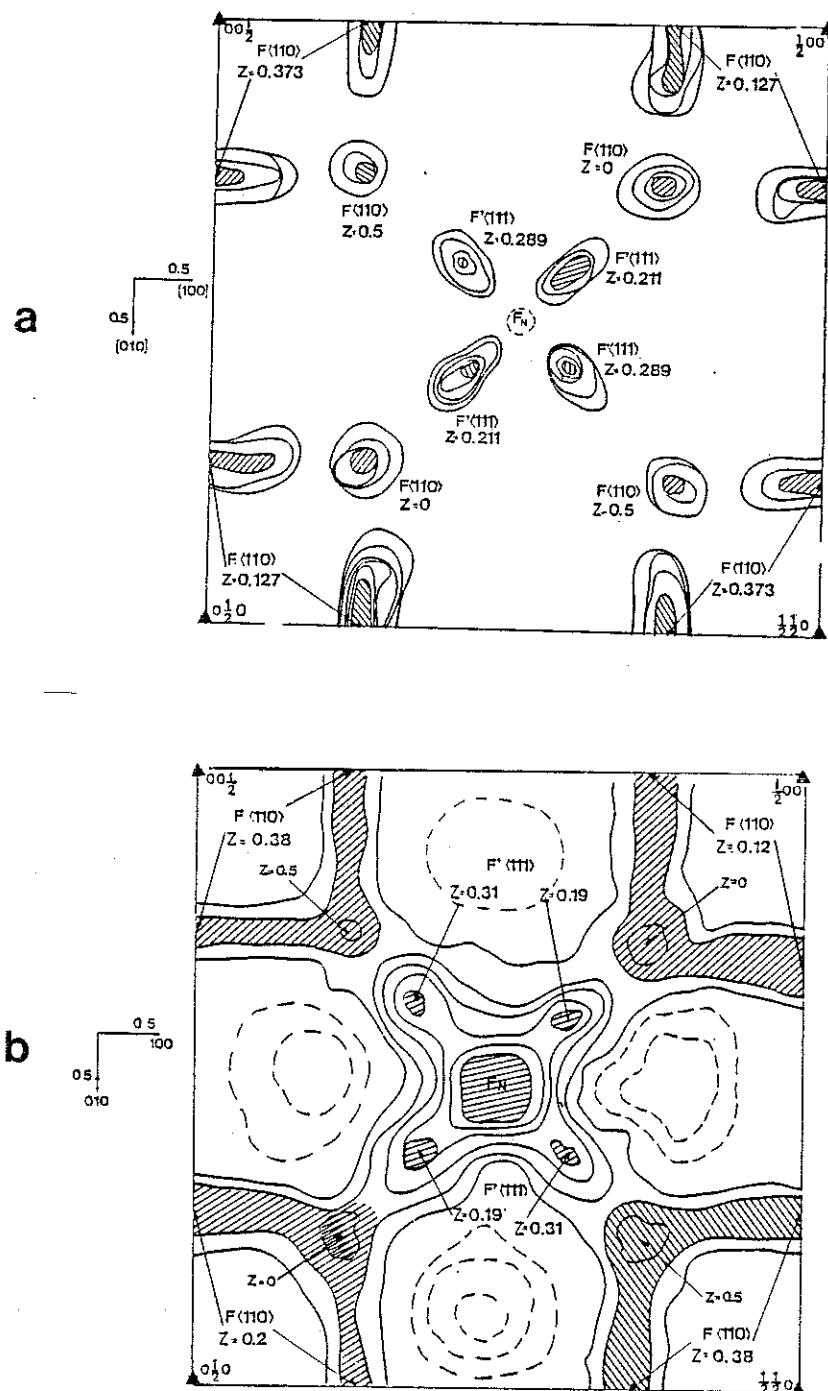


Figure 7

$\text{Na}_{0.41}\text{Y}_{0.59}\text{F}_{2.18}$: projections de Fourier-différence
 a) à température ambiante [$F_{\text{obs}} - F_{\text{cal}}(\text{Y-Na}, F_N)$]
 b) à 760°C [$F_{\text{obs}} - F_{\text{cal}}(\text{Y-Na})$]

pour les atomes de fluor en position interstitielle $F_{\langle 110 \rangle}$. On observe qu'à 760°C la densité nucléaire englobe la totalité des sites anioniques possibles, le centre des cubes anioniques restant vides.

Bien qu'à 760°C la densité nucléaire ne soit pas exclusivement concentrée sur des sites cristallographiques bien définis, l'affinement de la structure moyenne indique que :

- le sous-réseau des fluors normaux F_N se dépeuple en faveur du sous-réseau $F'_{\langle 111 \rangle}$ dont les positions moyennes situées à 0,30 Å du site régulier à température ambiante s'écartent à 0,56 Å à 760°C. Une telle évolution avec la température est compatible avec l'hypothèse d'un sous-réseau $F'_{\langle 111 \rangle}$ traduisant la vibration préférentielle des anions en site régulier F_N .

- le nombre d'atomes de fluor en positions interstitielles est sensiblement conservé. Etant donné la densité nucléaire très étalée, il n'est pas possible de préciser si dans ce domaine de température des atomes de fluor $F_{\langle 110 \rangle}$ supplémentaires sont thermiquement induits.

Nos résultats expérimentaux sont en accord avec les travaux de Dixon et Gillan qui par des calculs de simulations dynamiques des espèces mobiles dans les conducteurs ioniques à structure Fluorine CaF_2 (30), βPbF_2 (31) ou SrCl_2 (13), associent la conductivité en-dessous de la température de transition diffuse à la vibration préférentielle des anions. Au-delà de cette température, ils prévoient un étalement de la densité anionique X_N avec déformation de la probabilité de présence non seulement suivant [111] mais aussi suivant [100], indication d'un échange direct entre anions premiers voisins. Cette dernière déformation n'a pu être mise en évidence dans les solutions solides $\text{Na}_{0,5-x}\text{Y}_{0,5+x}\text{F}_{2+2x}$ ni à température ambiante, ni à 760°C.

Dans le modèle structural retenu pour décrire la structure des phases $\text{Na}_{0,5-x}\text{Y}_{0,5+x}\text{F}_{2+2x}$, des mailles élémentaires contenant soit un cube anionique soit un cuboctaèdre se juxtaposent dans un rapport dépendant de la concentration des solutions solides.

	Nombre de mailles incluant un cube anionique
	Nombre de mailles incluant un cuboctaèdre
$\text{Na}_{0,49}\text{Y}_{0,51}\text{F}_{2,02}$	$\sim 4,5$
$\text{Na}_{0,48}\text{Y}_{0,52}\text{F}_{2,04}$	$\sim 4,7$
$\text{Na}_{0,46}\text{Y}_{0,54}\text{F}_{2,08}$	~ 20
$\text{Na}_{0,41}\text{Y}_{0,59}\text{F}_{2,18}$	~ 7
$\text{Na}_{0,36}\text{Y}_{0,64}\text{F}_{2,28}$	~ 4

La migration des espèces mobiles F_N suivant un mécanisme indirect devrait s'effectuer, étant données les déformations observées dans le sous-réseau, suivant les directions [111], c'est-à-dire avec passage au voisinage du centre du cube vide plutôt que par échange direct suivant une direction [100] (figure 8). Dans le domaine de température inférieur à 350°C, l'échange entre les sous-réseaux F_N et $\text{F}_{<110>}$ doit être lent, ces derniers étant liés dans leurs clusters. La conductivité s'accompagne de mouvements locaux caractérisés par une énergie d'activation de 0,38 eV.

Au-dessus de 760°C, l'augmentation des amplitudes de vibration des anions en site régulier F_N conduit à un étalement de la densité nucléaire englobant la totalité des sites disponibles. L'indication du chemin de diffusion des atomes de fluor F_N vers les sites interstitiels $\text{F}_{<110>}$ via le sous-réseau $\text{F}'_{<111>}$ reflète le mécanisme d'interstitiel non colinéaire (figure 9) généralement retenu pour la migration des espèces mobiles dans les composés à structure Fluorine au-dessus de leur température de transition diffuse (SrCl_2 , Bendall (32) ; βPbF_2 , Gordon et Strange (18), Catlow (33)).

Le changement de mécanisme de conductivité dans ces structures est associé à la création thermique d'un désordre interstitiel au voisinage de la température de transition diffuse, création caractérisée par une augmentation de l'énergie d'activation mesurée au voisinage de cette température (0,88 eV pour βPbF_2). Catlow montre que l'augmentation du désordre interstitiel, par ailleurs observé sur les cartes de Fourier de βPbF_2 , augmente la probabilité de diffusion des anions et entraîne la diminution de l'énergie d'activation nécessaire à un mécanisme d'interstitiel indirect (0,2 à 0,3 eV).

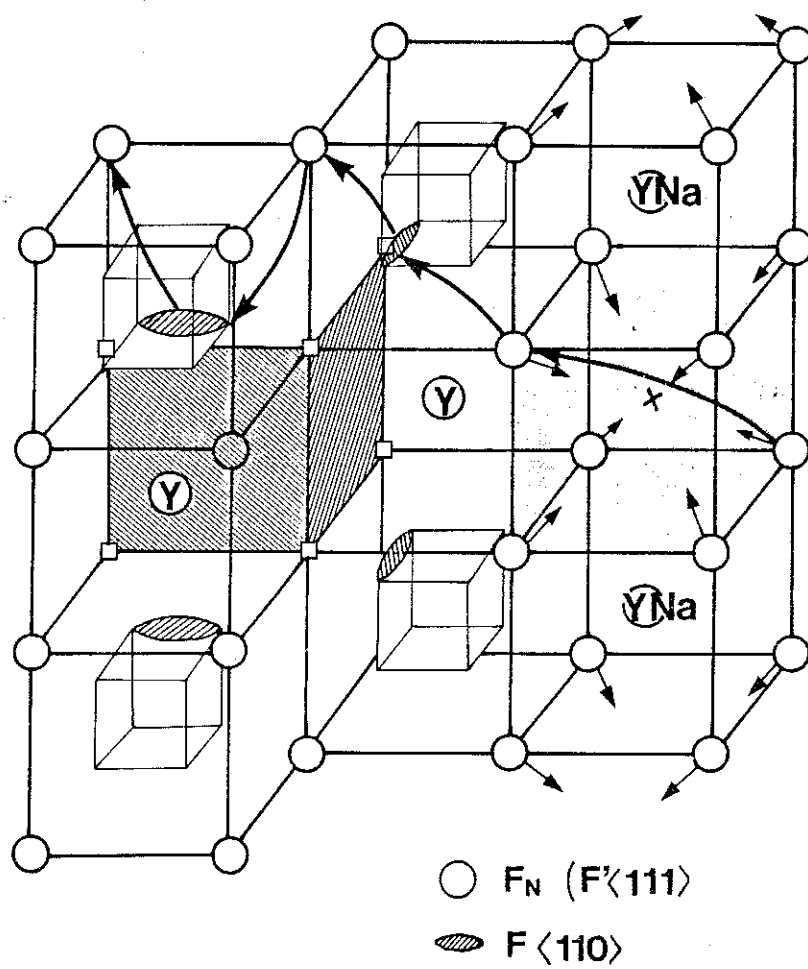
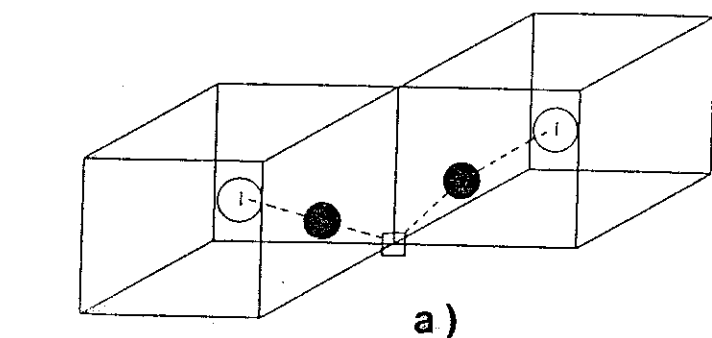


Figure 8



- ① Site interstitiel
- Anion migrant
- Lacune d'anion

b)

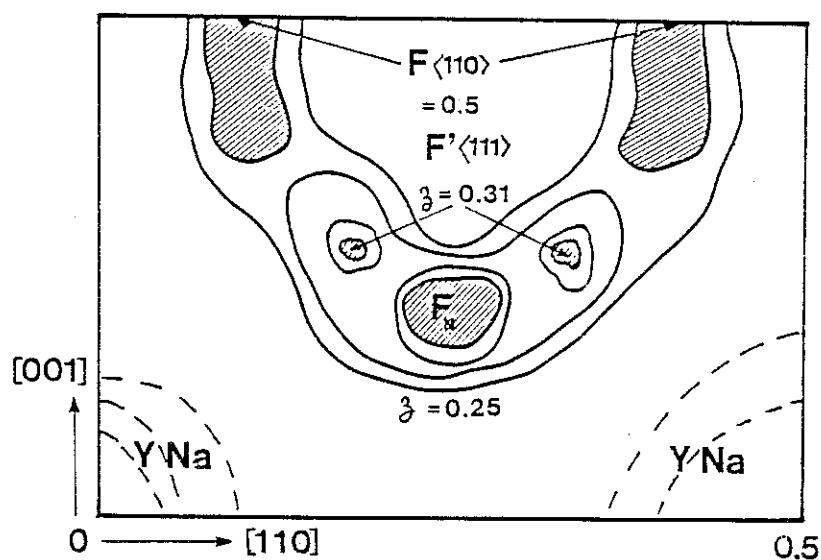


Figure 9

- a) Mécanisme d'interstitiel indirect dans les composés à structure Fluorine
- b) Projection de Fourier [110] correspond à $\text{Na}_{0,41}\text{Y}_{0,59}\text{F}_{2,18}$ à 760°C

Les chemins de diffusion suggérés par l'analyse des cartes de Fourier de $\text{Na}_{0,41}\text{Y}_{0,59}\text{F}_{2,18}$ à 760°C sont en faveur d'un échange entre les anions de type F_N et $\text{F}_{\langle 110 \rangle}$. Ce mécanisme d'interstitiel indirect doit également être retenu pour les échanges entre sites interstitiels $\text{F}_{\langle 110 \rangle}$, comme l'indique la projection $[110]$ de la carte de Fourier aucune densité nucléaire ne relie directement ces sites (figure 9).

Comparée à l'énergie d'activation déduite des mesures de conductivité (0,3 eV), la valeur élevée de l'énergie d'activation déterminée par RMN peut avoir plusieurs causes :

- l'existence de mouvements corrélés d'atomes, hypothèse retenue dans les composés à structure Fluorine au-dessus de leur température de transition diffuse (15,16,17),

- la génération thermique d'interstitiels $\text{F}_{\langle 110 \rangle}$ par création de lacunes dans le sous-réseau F_N et dont la présence au voisinage du centre des cubes anioniques "dit vides" facilite la diffusion par un mécanisme d'interstitiel indirect (33),

- ou les deux simultanément.

REFERENCES

- 1 - S. Matar
Thèse d'Etat, Université de Bordeaux, (1983)
- 2 - J.L. Soubeyroux, J.M. Réau, S. Matar, G. Villeneuve, P. Hagemuller
Solid State Ionics, (1982), 6,103
- 3 - Crystal with the Fluorite structure W. Hayes (1974)
Clarendon Press, Oxford
- 4 - J. Corish, C.R.A. Catlow, P.W.N. Jacobs, S.H. Ong
Physical Review B, (1982), 24, 10,6425
- 5 - A.K. Cheetham, B.E.F. Fender, J.M. Cooper
J. Phys. C : Solid State Phys., (1971), 4,3107
- 6 - D. Steele, P.E. Childs, B.E.F. Fender
J. Phys. C : Solid State Phys., (1972), 5,2677
- 7 - C.R.A. Catlow
J. Phys. C : Solid State Phys., (1973), 6, L64,70
- 8 - C.R.A. Catlow, A.V. Chadwick, J. Corish
J. of Solid State Chem. (1983), 48,65
- 9 - J.A. Archer, A.V. Chadwick, I.R. Jack, B. Zegiri,
Solid State Ionics, (1983), 9, 10,505
- 10 - P.J. Bendall, C.R.A. Catlow, B.E.F. Fender
J. Phys. C : Solid State Phys., (1984), 17,797
- 11 - Y. Chabre, C. Berthier
Proceedings of the 19th Metallurgy Colloquium, INSTN, Saclay (1976)
- 12 - Y. Chabre, C. Berthier, L. Pontonnier
19th Congress Ampere, Heidelberg (1976)

- 13 - R.D. Hogg, S.P. Vernon, V. Jaccarino
Phys. Rev. Letters, (1977), 39,481
- 14 - L. Shen
Phys. Rev. (1968), 172,259
- 15 - J.B. Boyce, J.C. Micklesew, M. O'Keefe
Solid State Comm., (1977), 21,955
- 16 - C.R.A. Catlow, M.J. Norgett, J.A. Ross
J. Phys. C :Solid State Phys., (1977), 10,1627
- 17 - W. Hayes, A.J. Rushworth, J.F. Ryan, R.J. Elliott, W.G. Kleppmann
J. Phys. C :Solid State Phys., (1977), 10,L111
- 18 - R.E. Gordon, J.H. Strange
J. Phys. C : Solid State Phys., (1978), 11, 3213
- 19 - K.E.D. Waapenar, J.L. Van Koesveld, J. Schoonman
Solid State Ionics, (1981), 2,145
- 20 - J. Schoonman, L.B. Ebert, C.H. Hsieh, R.A. Huggins
Journ. of Applied Phys., (1975), 46, 7,2873
- 21 - J.H. Kennedy, R. Miles, J. Hunter
Journ. of the Electrochem. Soc. Electrochemical Science and Technologie
(1973), 1441
- 22 - V. Levitskii, A. Hammou, M. Duclot, C. Desportes
Journ. de Chimie Physique, (1976), 3,305
- 23 - M. Dixon, M.J. Gillan
J. Phys. C :Solid State Phys., (1980), 13,1919
- 24 - K. Koto, H. Sulcz, R.A. Huggins
Solid State Ionics, (1980), 1,355

- 25 - M.H. Dickens, W. Hayes, M.T. Hutchings
J. Phys. C, (1976), C7,354
- 26 - C.R.A. Catlow
Comments Solid State Phys., (1980), 9,5,157
- 27 - K. Clausen, W. Hayes, M.T. Hutchings, J.K. Kjems, P. Schnabel, C. Smith
Solid State Ionics, (1981), 5,589
- 28 - C.R.A. Catlow, J.D. Comins, F.A. Germano, R.T. Harley, W. Hayes, I.B. Owen
J. Phys. C : Solid State Phys., (1981), 14,329
- 29 - J. Schoonman
Solid State Ionics (1981), 5,71
- 30 - M. Dixon, M.J. Gillan
Journ. Phys. C : Solid State Phys., (1978), 11,L165
- 31 - A.B. Walker, M. Dixon, M.J. Gillan
Journ. Phys. C : Solid State Phys., (1982), 15,4061
- 32 - P.J. Bendall, C.R.A. Catlow, B.E.F. Fender
J. Phys. C : Solid State Phys., (1981), 14,4377
- 33 - C.R.A. Catlow, R.T. Harley, W. Hayes
J. Phys. C : Solid State Phys., (1977), 10,L111

CONCLUSIONS

La conductivité électrique des solutions solides $\text{Na}_{0,5-x}\text{Y}_{0,5+x}\text{F}_{2+2x}$, mesurée par la méthode des impédances complexes dans les deux domaines de température conservant la structure Fluorine, est quasiment indépendante de la concentration des solutions solides. L'énergie d'activation voisine de 0,6 eV en-dessous de 350°C devient de l'ordre de 0,3 eV dans tout le domaine de stabilité thermique de la structure Fluorine, c'est-à-dire de 690°C jusqu'à la fusion. Ce comportement étant à rapprocher de celui des structures Fluorine CaF_2 , βPbF_2 au-dessus de leur température de transition diffuse, une étude cristallographique visant à préciser les complexes associant les atomes de fluor responsables de la conductivité a donc été réalisée à température ambiante et à 760°C.

L'affinement de la structure moyenne d'un terme partiellement ordonné $\text{Na}(\text{Na}_{0,5}\text{Y}_{2,5})\text{F}_9$ et la détermination de l'arrangement des atomes de fluor montrent que l'incorporation de l'excédent anionique dans la structure Fluorine s'effectue par formation de complexes Y_6F_{12} associant 6 atomes d'yttrium à 12 atomes de fluor en positions interstitielles de type $\text{F}_{\langle 110 \rangle}$. La formation des entités cuboctaédriques s'effectue suivant le schéma

$$8 \text{ F}_{\text{normaux}} + 4 \text{ F}_{\text{excédentaires}} \rightarrow 12 \text{ F}_{\langle 110 \rangle} + 8 [\]_{\text{F}_N}$$

Dans le modèle proposé et ceci quelle que soit la composition des solutions solides, les atomes de fluor dits interstitiels ne sont jamais isolés mais associés dans les motifs $\text{Y}_6\text{F}_{12}^{\langle 110 \rangle}$. On montre d'autre part que si la stabilisation de la structure Fluorine s'effectue à faible concentration ($2x \leq 0,04$) par une déformation du sous-réseau anionique, l'extension du domaine de composition semble lié à la substitution de 2 à 3 % d'atomes de fluor en site régulier F_N par de l'oxygène.

De la répartition et de la forme de l'intensité diffusée aux électrons, aux RX ou aux neutrons par ces phases à structure désordonnée, il a été possible :

- de décrire le désordre sodium-yttrium existant au milieu des faces de la maille cubique du composé partiellement ordonné $\text{Na}(\text{Na}_{0,5}\text{Y}_{2,5})\text{F}_9$, par un amas invariant centré sur un site atomique et ayant même composition que l'ensemble des milieux de faces;

- de proposer une structure en microdomaines pour les solutions solides $\text{Na}_{0,5-x}\text{Y}_{0,5+x}\text{F}_{2+2x}$. La description de ces microdomaines peut être réalisée en utilisant les deux types de mailles élémentaires mises en évidence dans KY_3F_{10} et $\text{Na}_{1,5}\text{Y}_{2,5}\text{F}_9$, l'une comportant l'entité cuboctaédrique permettant d'inclure l'excédent anionique et l'autre, de type Fluorine, un cubelet de fluor.

L'approche structurale des mécanismes de conductivité par ion fluor dans les solutions solides $\text{Na}_{0,5-x}\text{Y}_{0,5+x}\text{F}_{2+2x}$ associée aux indications de la résonance magnétique nucléaire amène à penser que dans le domaine de température inférieur à 350°C , la conductivité est favorisée par le désordre affectant le sous-réseau des fluors normaux, désordre statique ou vibrations préférentielles que peut refléter la forte contribution inélastique à l'intensité diffusée (60 %) mesurée aux neutrons, à température ambiante. Le mouvement rapide des atomes de fluor sur leurs sites semble résulter de la migration des lacunes de fluor : inhérentes à la structure pour les compositions $2x < 0,04$, liées aux impuretés pour les compositions supérieures ou égales à 0,08. L'échange entre les fluors en site régulier F_N et les fluors interstitiels devrait être plus lent, les interstitiels étant liés dans les clusters $\text{Y}_6\text{F}_{12}^{<110>}$.

Au-dessus de 690°C , l'étude cristallographique réalisée à 760°C montre un étalement de la probabilité de présence des anions, probablement lié à une augmentation de la vibration préférentielle des anions, indication des chemins de moindre énergie pour la diffusion des espèces mobiles. Comme dans les composés à structure Fluorine au-dessus de leur température de transition diffuse, la conductivité devrait être associée à un mécanisme d'interstitiel non colinéaire.

100

Résumé

La conductivité électrique des solutions solides $\text{Na}_{0,5-x}\text{Y}_{0,5+x}\text{F}_{2+2x}$ mesurée par la méthode des impédances complexes dans les deux domaines de température conservant la structure Fluorine, est quasiment indépendante de la concentration des solutions solides. L'énergie d'activation voisine de 0,6 eV en-dessous de 350°C devient de l'ordre de 0,3 eV dans tout le domaine de stabilité thermique de la structure Fluorine, c'est-à-dire de 690°C jusqu'à la fusion. Ce comportement étant à rapprocher de celui des structures Fluorine CaF_2 , BPbF_2 ,... au-dessus de leur température de transition diffuse, une étude cristallographique visant à préciser les complexes associant les atomes de fluor responsables de la conductivité a donc été réalisée à température ambiante et à 760°C.

L'affinement de la structure moyenne d'un terme partiellement ordonné $\text{Na}(\text{Na}_{0,5}\text{Y}_{2,5})\text{F}_9$ et la détermination de l'arrangement des atomes de fluor montrent que l'incorporation de l'excédent anionique dans la structure Fluorine s'effectue par formation de complexes Y_6F_{12} associant 6 atomes d'yttrium à 12 atomes de fluor en positions interstitielles de type $\text{F}_{\langle 110 \rangle}$. La formation des entités cuboctaédriques s'effectue suivant le schéma $8 \text{ F}_{\text{normaux}} + 4 \text{ F}_{\text{excédentaires}} \rightarrow 12 \text{ F}_{\langle 110 \rangle} + 8 [\]_{\text{F}_H}$.

Dans le modèle proposé et ceci quelle que soit la composition des solutions solides, les atomes de fluor dits interstitiels ne sont jamais isolés mais associés dans les motifs $\text{Y}_6\text{F}_{12}^{\langle 110 \rangle}$. On montre d'autre part que si la stabilisation de la structure Fluorine s'effectue à faible concentration ($2x \leq 0,04$) par une déformation du sous-réseau anionique, l'extension du domaine de composition semble liée à la substitution de 2 à 3 % d'atomes de fluor en site régulier F_H par de l'oxygène.

De la répartition et de la forme de l'intensité diffusée aux électrons, aux RX ou aux neutrons par ces phases à structure désordonnée, il a été possible :

- de décrire le désordre sodium-yttrium existant au milieu des faces de la maille cubique du composé partiellement ordonné $\text{Na}(\text{Na}_{0,5}\text{Y}_{2,5})\text{F}_9$ par un amas invariant centré sur un site atomique et ayant même composition que l'ensemble des milieux de faces
- de proposer une structure en microdomaines pour les solutions solides $\text{Na}_{0,5-x}\text{Y}_{0,5+x}\text{F}_{2+2x}$. La description de ces microdomaines peut être réalisée en utilisant les deux types de mailles élémentaires mises en évidence dans KY_3F_{10} et $\text{Na}_{1,5}\text{Y}_{2,5}\text{F}_9$, l'une comportant l'entité cuboctaédrique permettant d'inclure l'excédent anionique et l'autre, de type Fluorine, un cubelet de fluor.

L'approche structurale des mécanismes de conductivité par ion fluor dans les solutions solides $\text{Na}_{0,5-x}\text{Y}_{0,5+x}\text{F}_{2+2x}$ associée aux indications de la résonance magnétique nucléaire amène à penser que dans le domaine de température inférieur à 350°C, la conductivité est favorisée par le désordre affectant le sous-réseau des fluors normaux, désordre statique ou vibrations préférentielles que peut refléter la forte contribution inélastique à l'intensité diffusée (60 %) mesurée aux neutrons, à température ambiante. Le mouvement rapide des atomes de fluor sur leurs sites semble résulter de la migration des lacunes de fluor : inhérentes à la structure pour les compositions $2x < 0,04$, liées aux impuretés pour les compositions supérieures ou égales à 0,08. L'échange entre les fluors en site régulier F_H et les fluors interstitiels devrait être plus lent, les interstitiels étant liés dans les clusters $\text{Y}_6\text{F}_{12}^{\langle 110 \rangle}$.

Au-dessus de 690°C, l'étude cristallographique réalisée à 760°C montre un étalement de la probabilité de présence des anions, probablement lié à une augmentation de la vibration préférentielle des anions, indication des chemins de moindre énergie pour la diffusion des espèces mobiles. Comme dans les composés à structure Fluorine au-dessus de leur température de transition diffuse, la conductivité devrait être associée à un mécanisme d'interstitiel non colinéaire.

Mots clés

Mesure de conductivité électrique
Méthode des impédances complexes
Diffraction et diffusion des RX et des électrons
Diffraction et diffusion des neutrons
à température ambiante et à 760°C

Fluorures. Solutions solides
 $\text{Na}_{0,5-x}\text{Y}_{0,5+x}\text{F}_{2+2x}$
Structure Fluorine excédentaire en anions
Conducteurs anioniques
Structures moyennes
Amas invariants
Cuboctaèdres d'anions
Désordre statique ou désordre dynamique

