

# Processus de clustérisation au sein des solutions solides $\text{Ca}_{1-x}\text{Ln}_x\text{F}_{2+x}$ ( $\text{Ln}=\text{La}, \text{Nd}, \text{Gd}$ ) comportant un substituant trivalent lanthanidique de grande taille

M. El Omari, J. M. Réau et J. Sénagés

*Laboratoire de Chimie du Solide du CNRS, Université de Bordeaux I, 351 cours de la Libération, 33405 Talence-Cedex (France)*

J. P. Laval et B. Frit

*Laboratoire de Chimie Minérale Structurale, associé au CNRS, no. 320, Université de Limoges, 123 avenue A. Thomas, 87060 Limoges-Cedex (France)*

(Reçu le 26 mai 1990; accepté le 22 janvier 1992)

## Abstract

The model of the processes of clusterization proposed for the anion-excess  $\text{CaF}_2$ -type solid solutions  $\text{M}_{1-x}^{2+}\text{M}'_x^{2+\alpha}\text{F}_{2+\alpha x}$  ( $\alpha=1, 2, 3$ ) has been applied to the solid solutions  $\text{Ca}_{1-x}\text{Ln}_x\text{F}_{2+x}$  ( $\text{Ln}=\text{La}, \text{Nd}, \text{Gd}$ ) involving rare earth substitutional cations of a large size. The formation of 1:0:3 clusters when  $x$  increases in the composition domain ( $0.02 \leq x \leq 0.42$ ) has been confirmed. Two sublattices of vacancies located inside the clusters ( $y_1$ ) and in the immediate neighbourhood ( $y_2$ ) are related respectively to the  $\text{F}''$  and  $\text{F}'''$  interstitial fluoride ions. The  $\text{Ca}_{1-x}\text{Gd}_x\text{F}_{2+x}$  phase characterized by the existence of the 1:0:3 clusters and the presence of the smallest substitute, has, for a given value of  $x$ , the highest percentage of vacancies  $y_2$  and the weakest space constraints. It results in the best electrical performance for that solid solution.

## Résumé

Le modèle des processus de clustérisation proposé pour les solutions solides  $\text{M}_{1-x}^{2+}\text{M}'_x^{2+\alpha}\text{F}_{2+\alpha x}$  ( $\alpha=1, 2, 3$ ) de type fluorine à excès d'anions est appliqué aux solutions solides  $\text{Ca}_{1-x}\text{Ln}_x\text{F}_{2+x}$  ( $\text{Ln}=\text{La}, \text{Nd}, \text{Gd}$ ) comportant des cations substitutionnels lanthanidiques de grande taille. La formation de clusters 1:0:3 quand  $x$  augmente dans le domaine de composition ( $0,02 \leq x \leq 0,42$ ) est confirmée. Deux sous-réseaux de lacunes localisées à l'intérieur des clusters ( $y_1$ ) et dans le voisinage immédiat ( $y_2$ ) sont reliés respectivement aux ions fluorure interstitiels  $\text{F}''$  et  $\text{F}'''$ . La phase  $\text{Ca}_{1-x}\text{Gd}_x\text{F}_{2+x}$  caractérisée par l'existence de clusters 1:0:3 et la présence du plus petit substituant, a, pour  $x$  donné, le pourcentage de lacunes  $y_2$  le plus élevé et les contraintes stériques les plus faibles. Il en résulte les meilleures performances électriques pour cette solution solide.

## Introduction

Les études par diffraction de neutrons [1] et par EXAFS [2] de la série de matériaux  $\text{Ca}_{0,68}\text{Ln}_{0,32}\text{F}_{2,32}$  ( $\text{Ln}=\text{La}, \text{Nd}, \text{Tb}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Yb}, \text{Lu}$ ) ont permis de mettre en évidence différentes structures de défauts en fonction de la

taille du cation substitutionnel: lorsque ce cation est de grande taille tel que  $\text{La}^{3+}$  qui peut adopter les coordinences 9 ou 10, des clusters de type 1:0:3 ont été proposés [3]; en revanche, pour des substituants de taille plus faible tels que  $\text{Lu}^{3+}$  qui adopte généralement la coordenance 8, des clusters cubooctaédriques de type 8:12:1 ont été suggérés [1, 2]. Rappelons que les divers clusters qui ont été mis en évidence au sein des matériaux dont la structure dérive de celle de la fluorine sont notés  $n_1:n_2:n_3$  et basés sur l'association de  $n_1$  lacunes dans les positions anioniques normales de la fluorine,  $n_2$  ions fluorure interstitiels de type  $\text{F}'$  ( $1/2, u, u$ ) et  $n_3$  ions fluorure interstitiels de type  $\text{F}''$  ( $v, v, v$ ) [4, 5].

D'autre part, la variation avec la composition des propriétés électriques des solutions solides  $\text{Ca}_{1-x}\text{M}'_x\text{F}_{2+x}$  ( $\text{M}' = \text{Y, La, Nd, Gd, Lu}$ ) trempées à partir de 950 °C [6] a permis de classer ces différentes phases en deux groupes en fonction de la taille du cation substitutionnel (Figs. 1 et 2): pour  $x \leq 0,15$ , elles sont toutes caractérisées par la présence d'un minimum de conductivité associé à un maximum d'énergie d'activation pour  $x_{\min} \neq 0,02$  et par une amélioration des propriétés électriques avec  $x$  croissant pour  $x_{\min} < x \leq 0,15$ ; mais pour  $0,15 \leq x < x_L$  ( $x_L$  = valeur limite du taux de substitution) on peut distinguer les solutions solides comportant un substituant trivalent de grande taille ( $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Gd}^{3+}$ ) qui présentent un accroissement de conductivité avec  $x$  croissant des solutions solides comportant un cation substitutionnel de petite taille ( $\text{Y}^{3+}$ ,  $\text{Lu}^{3+}$ ) caractérisées par la présence d'un maximum de conductivité associé à un minimum d'énergie d'activation pour une valeur  $x_{\max}$  du taux de substitution;  $x_{\max}$  est d'autant plus faible que le substituant est de petite taille.

Pour les valeurs de  $x$  telles que  $x > 0,02$ , les performances les plus élevées sont obtenues lorsque le substituant  $\text{M}'$  est Gd, quelle que soit la valeur du taux de substitution; les résultats antérieurs relatifs aux compositions  $\text{Ca}_{0,90}\text{Ln}_{0,10}\text{F}_{2,10}$  [7] et récemment  $\text{Ca}_{0,65}\text{Ln}_{0,35}\text{F}_{2,35}$  [8] sont ainsi confirmés.

Les différences très nettes observées dans la variation des propriétés électriques avec la composition pour les taux de substitution élevés laissent prévoir au sein des deux groupes de solutions solides  $\text{Ca}_{1-x}\text{M}'_x\text{F}_{2+x}$  des processus de clustérisation différents.

Un modèle a été récemment proposé pour corrélérer la variation des propriétés électriques avec la composition et l'extension progressive de la clustérisation lorsque  $x$  augmente au sein des solutions solides  $\text{M}_{1-x}^{2+}\text{M}_x^{2+\alpha}\text{F}_{2+\alpha x}$  de type fluorine à excès d'anions [9]. Selon ce modèle, la somme des ions fluorure en position interstitielle et la somme des lacunes en position normale sont représentées respectivement par les équations  $y_{\text{int.}}$  et  $y_{\square}$  qui dépendent de trois paramètres  $\lambda$ ,  $m$  et  $q$ :

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

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

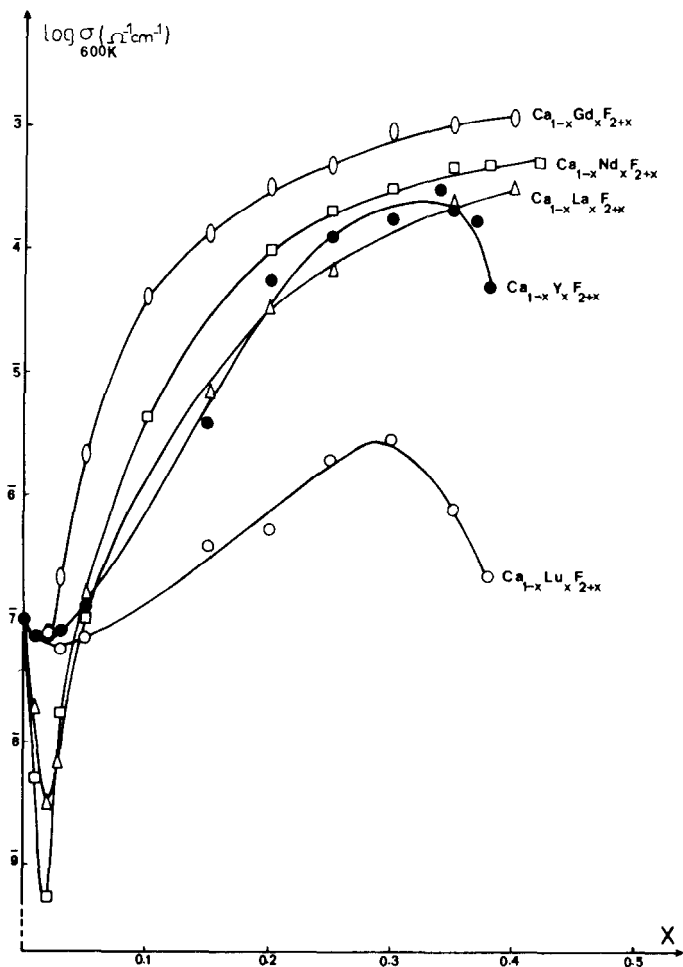


Fig. 1. Isotherme de variation de la conductivité à 600 K en fonction de  $x$  pour les solutions solides  $\text{Ca}_{1-x}\text{M}'_x\text{F}_{2+x}$  ( $\text{M}' = \text{Y, La, Nd, Gd, Lu}$ ) trempées à partir de 950 °C [6].

Les paramètres  $\lambda$  [ $\lambda = (y'_{\text{int.}})_{x=0}$ ] et  $m$  [ $m = (y'_{\text{int.}})_{x \rightarrow \infty}$ ] définissent respectivement les conditions de clustérisation pour les taux de substitution les plus faibles ou au contraire les plus élevés. L'apparition dans les isothermes de variation des propriétés électriques avec la composition d'un maximum de conductivité pour  $x_e < x_L$  entraîne la détermination du paramètre  $q$ ; il a en effet été mis en évidence que les sous-réseaux de lacunes internes  $y_1 = (m - \alpha)x^3/(x^2 + q)$  et externes  $y_2 = (\lambda - \alpha)qx/(x^2 + q)$  comportent le même nombre de lacunes pour la valeur  $x_e$  du taux de substitution; il en résulte la relation suivante entre  $x_e$  et  $q$ :  $x_e^2 = (\lambda - \alpha)q/(m - \alpha)$  [9]. La validité du modèle à courte distance proposé a été confirmée par le bon accord observé entre les nombres d'ions fluorure interstitiels et de lacunes anioniques calculés respectivement à partir des équations (1) et (2) et ceux déterminés expéri-

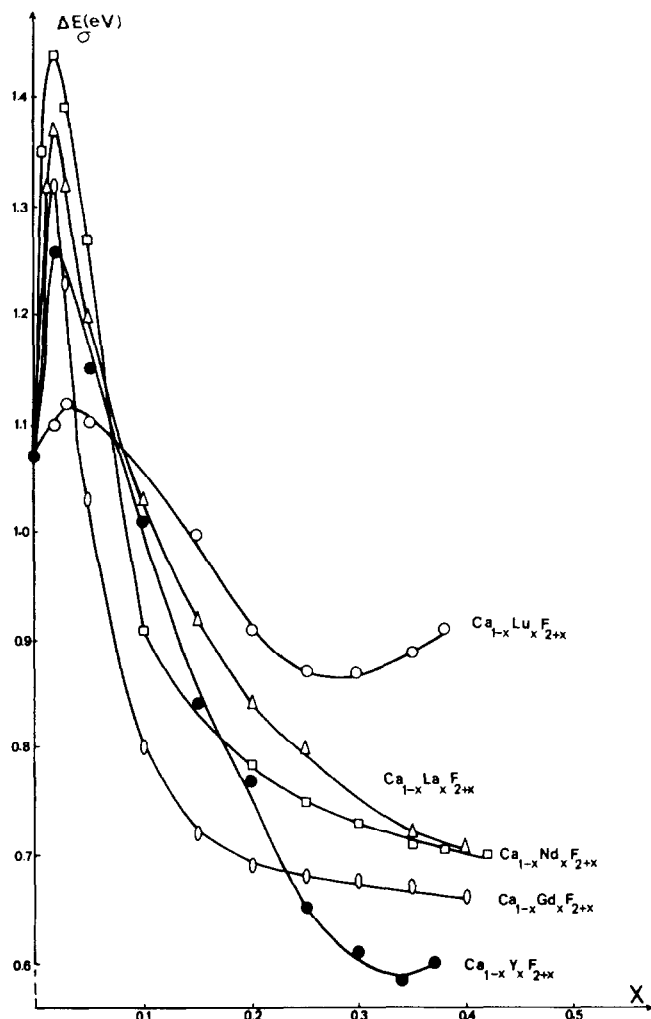


Fig. 2. Variation de l'énergie d'activation  $\Delta E_s$  en fonction de  $x$  pour les solutions solides  $\text{Ca}_{1-x}\text{M}'_x\text{F}_{2+x}$  ( $\text{M}' = \text{Y}, \text{La}, \text{Nd}, \text{Gd}, \text{Lu}$ ) trempées à partir de  $950^\circ\text{C}$  [6].

mentalement par diffraction de neutrons dans différentes solutions solides telles que  $\text{Pb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{F}_{2+x}$  [10] et  $\text{Pb}_{1-x}\text{In}_x\text{F}_{2+x}$  [11].

L'application de ce modèle aux solutions solides  $\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{F}_{2+x}$  et  $\text{Ca}_{1-x}\text{Lu}_x\text{F}_{2+x}$  qui possèdent un maximum de conductivité pour  $x_{\text{max.}} < x_{\text{L}}$  a permis de mettre en évidence dans ces solutions solides la transformation progressive de clusters monomères de type 4:4:3 en clusters fermés de grande taille (clusters cubooctaédriques 8:12:1) et de justifier les performances plus faibles de la phase du lutétium qui comporte pour une même valeur du taux de substitution un pourcentage plus élevé de clusters cubooctaédriques que la phase de l'yttrium [6].

L'objectif de ce mémoire était d'établir des corrélations entre les propriétés électriques et l'ordre à courte distance au sein des solutions solides  $\text{Ca}_{1-x}\text{Ln}_x\text{F}_{2+x}$  ( $\text{Ln}=\text{La}, \text{Nd}, \text{Gd}$ ); l'application du modèle des processus de clustérisation à courte distance pouvait permettre d'atteindre cet objectif.

### Application du modèle des processus de clustérisation à courte distance aux solutions solides $\text{Ca}_{1-x}\text{Ln}_x\text{F}_{2+x}$ ( $\text{Ln}=\text{La}, \text{Nd}, \text{Gd}$ )

L'étude par diffraction de neutrons de la solution solide  $\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x\text{F}_{2+x}$  a permis de mettre en évidence la présence de lacunes en position normale de la fluorine et d'ions fluorure en position interstitielle de type  $\text{F}''$  et  $\text{F}'''$  (Tableau 1) [3].

La variation quasi-linéaire des taux d'occupation des sites normaux et interstitiels a permis de proposer l'existence probable dans tout le domaine de solution solide d'un même modèle de cluster caractéristique de l'ordre à courte distance. Les pentes des droites  $n_{\square}/x$  ( $n_{\square}=2-n_{\text{F}}$ ),  $n_{\text{F}''}/x$  et  $n_{\text{F}'''}/x$  sont respectivement proches des valeurs 1,50, 1,50 et 1. Elles associent à 2 ions  $\text{La}^{3+}$ , 3  $\square$ , 3  $\text{F}''$  et 2  $\text{F}'''$  [3].

La prise en compte des ions fluorure interstitiels  $\text{F}'''$  comme des anions normaux relaxés a permis de déterminer un nombre de lacunes anioniques 'vraies' [ $(n_{\square})_{\text{vraie}}=2-n_{\text{F}}-n_{\text{F}''}$ ] et de proposer comme modèle de cluster le cluster 1:0:3 constitué d'une lacune 'vraie' et de trois ions fluorure  $\text{F}''$  [3]. Ce cluster qui fait intervenir deux substituants  $\text{La}^{3+}$  est électriquement neutre.

L'étude par diffraction neutronique des compositions particulières  $\text{Ca}_{0,68}\text{Ln}_{0,32}\text{F}_{2,32}$  ( $\text{Ln}=\text{Nd}, \text{Tb}$ ) a conduit également à proposer l'existence de clusters 1:0:3 pour ces matériaux [1].

Le traitement thermique (recuit de 48 h à 1000 °C et trempe) subi par les échantillons étudiés par diffraction neutronique est proche du traitement

TABLEAU 1

Valeurs finales des paramètres affinés pour la solution solide  $\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x\text{F}_{2+x}$  [3]

$2+x$	2,10	2,20	2,32	2,38
$a_{\text{F}}$ (Å)	5,520(3)	5,575(3)	5,639(3)	5,670(3)
$B_{\text{Ca/La}}$ (Å <sup>2</sup> )	1,13(2)	1,25(3)	1,18(2)	1,45(2)
$n_{\text{F}}$	1,88(1)	1,77(2)	1,57(2)	1,46(3)
$B_{\text{F}}$ (Å <sup>2</sup> )	1,15(2)	1,71(3)	2,09(3)	2,14(3)
$x_{\text{F}''}$	0,414(3)	0,414(1)	0,412(1)	0,413(1)
$n_{\text{F}''}$	0,11(2)	0,28(2)	0,48(3)	0,53(4)
$B_{\text{F}''}$ (Å <sup>2</sup> )	0,6(4)	1,5(4)	2,9(2)	2,2(1)
$x_{\text{F}'''}$	0,300(4)	0,309(4)	0,313(2)	0,305(2)
$n_{\text{F}'''}$	0,11(2)	0,15(3)	0,27(3)	0,39(4)
$B_{\text{F}'''}$ (Å <sup>2</sup> )	0,3(6)	1,7(8)	1,6(3)	2,8(3)
$R$ (%)	1,0	0,9	1,1	1,0
$R_w$ (%)	1,3	1,1	1,1	1,1

des échantillons de  $\text{Ca}_{1-x}\text{Ln}_x\text{F}_{2+x}$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Gd}$ ) utilisés pour les mesures électriques (synthèse directe des fluorures binaires à 1150 °C en tube scellé de platine suivie d'une trempe, puis recuit de 30 h à 950 °C et trempe).

La variations avec la composition des propriétés électriques de  $\text{Ca}_{1-x}\text{Ln}_x\text{F}_{2+x}$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Gd}$ ) ne présente pas de maximum de conductivité pour un taux de substitution inférieur à la limite  $x_L$  du domaine d'existence des solutions solides (Figs. 1 et 2). Cependant, l'allure des courbes de  $\log \sigma = f(x)$  et  $\Delta E_\sigma = f_1(x)$  semble indiquer pour les taux de substitution élevés la présence d'un palier qui serait atteint au-delà de  $x_L$ .

L'extension du modèle mathématique proposé pour les solutions solides telles que  $\text{Pb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{F}_{2+x}$  ou  $\text{Ca}_{1-x}\text{Lu}_x\text{F}_{2+x}$  aux solutions solides  $\text{Ca}_{1-x}\text{Ln}_x\text{F}_{2+x}$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Gd}$ ) a été envisagée dans les conditions suivantes: (i) prise en compte des ions fluorure interstitiels  $\text{F}''$ ; (ii) présence du cluster 1:0:3 dans tout le domaine de solution solide; (iii) lorsque les contraintes stériques le permettent, la formation d'un cluster 1:0:3 entraîne le déplacement de deux ions fluorure de leur position normale vers des positions interstitielles  $\text{F}'''$  avec libération de deux lacunes. Cette condition est expérimentalement vérifiée pour les faibles taux de substitution; et (iv) la limite théorique d'une solution solide à base de clusters 1:0:3 correspondant à un ordre jointif des clusters dans une solution solide  $\text{Ca}_{1-x}\text{M}'_x\text{F}_{2+x}$  égale à 0,50 n'est jamais atteinte expérimentalement. Nous avons admis que, pour les taux de substitution élevés où les contraintes stériques sont de plus en plus fortes, la formation de clusters 1:0:3 supplémentaires ne s'effectue qu'au détriment des ions fluorure de type  $\text{F}'''$ .

La croissance rapide de la conductivité observée pour les phases  $\text{Ca}_{1-x}\text{Ln}_x\text{F}_{2+x}$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Gd}$ ) dans le domaine de composition ( $0,02 \leq x \leq 0,15$ ) et sa plus faible augmentation pour  $0,15 \leq x \leq 0,42$  pourraient peut-être ainsi s'expliquer.

L'équation générale représentant la variation du nombre total d'ions fluorure en position interstitielle avec la composition  $y_{\text{int.}} = (mx^3 + \lambda qx)/(x^2 + q)$  appliquée aux solutions solides  $\text{Ca}_{1-x}\text{Ln}_x\text{F}_{2+x}$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Gd}$ ) est la suivante:

$$y_{\text{int.}} = \frac{x(3x^2 + 5q)}{2(x^2 + q)} \quad (\lambda = 5/2; m = 3/2)$$

Les équations représentant  $y_{\square}$ ,  $y_{\text{F}''}$  et  $y_{\text{F}'''}$  sont successivement:

$$y_{\square} = \frac{x(x^2 + 3q)}{2(x^2 + q)}$$

$$y_{\text{F}''} = \frac{3x}{2}$$

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

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

Les deux sous-réseaux de lacunes  $y_1$  et  $y_2$  représentent respectivement les lacunes internes et externes. La prise en compte de la lacune du cluster 1:0:3 proprement dit (indépendamment des ions fluorure  $F''$ ) comme une lacune interne se justifie d'autant mieux que l'on peut imaginer la condensation de deux clusters 1:0:3 en un cluster plus compact 2:0:6 caractérisé par les mêmes équations de base ( $y_{F''} = 3x/2$ ,  $y_1 = x/2$ ) que le 1:0:3. La représentation schématique de modèles de clusters condensés  $(2:0:6)_1$ ,  $(2:0:6)_2$  est donnée dans la Fig. 3. De tels modèles de clusters condensés ont été récemment proposés pour la solution solide  $Ba_{1-x}Th_xF_{2+2x}$  [12].

L'absence de maximum de conductivité dans la variation de  $\log \sigma_{600\text{ K}}$  avec la composition de  $Ca_{1-x}Ln_xF_{2+x}$  ( $Ln = La, Nd, Gd$ ) ne permet pas de connaître la valeur du paramètre  $q$  à partir des propriétés électriques. Les données structurales établies par diffraction de neutrons relatives à l'ensemble du domaine de composition de  $Ca_{1-x}La_xF_{2+x}$  [3] ont permis en revanche de déterminer la valeur de  $q$  par affinement entre valeurs calculées et expérimentales des nombres de lacunes et d'ions fluorure interstitiels de type  $F''$  et de type  $F'''$ . Les affinements ont conduit à attribuer la valeur  $q_{La} = 2/3$ . La solution solide  $Ca_{1-x}La_xF_{2+x}$  est caractérisée par les équations suivantes:

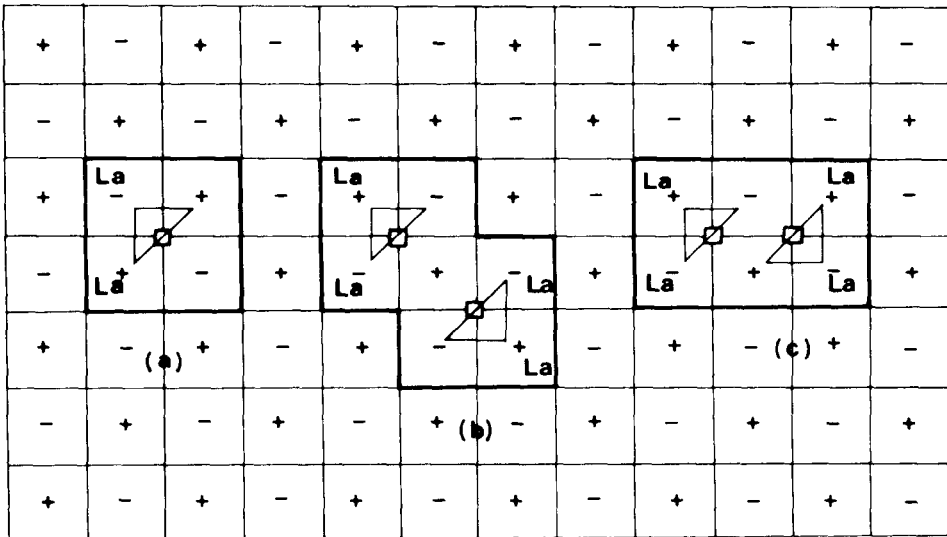


Fig. 3. Représentation schématique (a) des clusters 1:0:3 et (b) des clusters condensés  $(2:0:6)_1$  et (c)  $(2:0:6)_2$ .

$$y_{\text{int.}} = \frac{x(9x^2 + 10)}{2(3x^2 + 2)} \quad y_{\square} = \frac{x(3x^2 + 6)}{2(3x^2 + 2)}$$

$$y_{\text{F}''} = \frac{3x}{2} \quad y_1 = \frac{x}{2}$$

$$y_{\text{F}'''} = \frac{4x}{2(3x^2 + 2)} \quad y_2 = \frac{4x}{2(3x^2 + 2)}$$

Leur représentation graphique est donnée dans la Fig. 4.

Nous y avons également reporté les valeurs de  $n_{\square}$ ,  $n_{\text{F}''}$ ,  $n_{\text{F}'''}$  et la somme ( $n_{\text{F}''} + n_{\text{F}'''}$ ) déterminées par diffraction de neutrons. L'accord entre valeurs calculées et expérimentales est satisfaisant pour  $x \leq 0,32$ . En revanche, un petit écart est observé pour  $x = 0,38$ : les valeurs de  $n_{\square}$  et en particulier de  $n_{\text{F}'''}$  sont respectivement supérieures à celles de  $y_{\square}$  et de  $y_{\text{F}'''}$ . Cet écart pourrait être dû au traitement thermique des échantillons. On peut admettre en effet qu'un accroissement du désordre lié à une élévation de température se traduit par un transfert supplémentaire d'ions fluorure des positions normales vers les positions interstitielles  $\text{F}'''$ . La variation des nombres

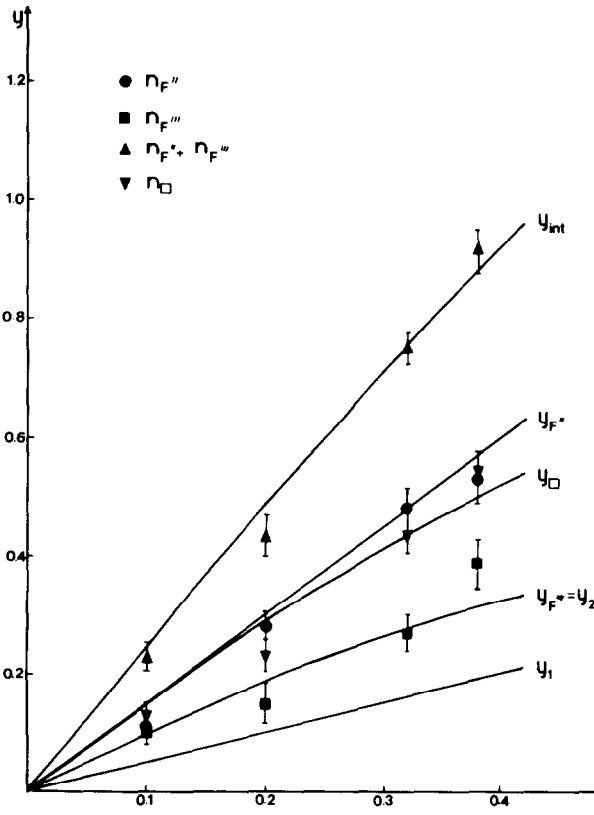


Fig. 4. Représentation graphique des fonctions  $y_{\text{int.}}$ ,  $y_{\square}$ ,  $y_{\text{F}''}$ ,  $y_{\text{F}'''}$ ,  $y_1$  et  $y_2$  relatives à  $\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x\text{F}_{2+x}$ .



d'occupation qui en résulte est d'autant plus grande que le taux de substitution est élevé. Elle peut être décelable pour  $x=0,38$ . L'étude par diffraction neutronique d'échantillons de  $\text{Ca}_{0,62}\text{La}_{0,38}\text{F}_{2,38}$  recuits très longtemps à  $1000^\circ\text{C}$  ou recuits à plus basse température pourrait permettre de vérifier cette hypothèse.

Les données expérimentales relatives aux solutions solides  $\text{Ca}_{1-x}\text{Nd}_x\text{F}_{2+x}$  et  $\text{Ca}_{1-x}\text{Tb}_x\text{F}_{2+x}$  n'ont été déterminées que pour  $x=0,32$ ; en conséquence, seule une approche de la valeur du paramètre  $q$  peut être proposée. Les affinements ont conduit à la valeur  $q_{\text{Nd}}=q_{\text{Tb}}=1$ .  $\text{Ca}_{1-x}\text{Nd}_x\text{F}_{2+x}$  et  $\text{Ca}_{1-x}\text{Tb}_x\text{F}_{2+x}$  sont caractérisés par les mêmes équations dont la représentation graphique est donnée dans la Fig. 5.

$$y_{\text{int.}} = \frac{x(3x^2+5)}{2(x^2+1)} \quad y_{\square} = \frac{x(x^2+3)}{2(x^2+1)}$$

$$y_{\text{F}''} = \frac{3x}{2} \quad y_1 = \frac{x}{2}$$

$$y_{\text{F}'''} = \frac{2x}{2(x^2+1)} \quad y_2 = \frac{2x}{2(x^2+1)}$$

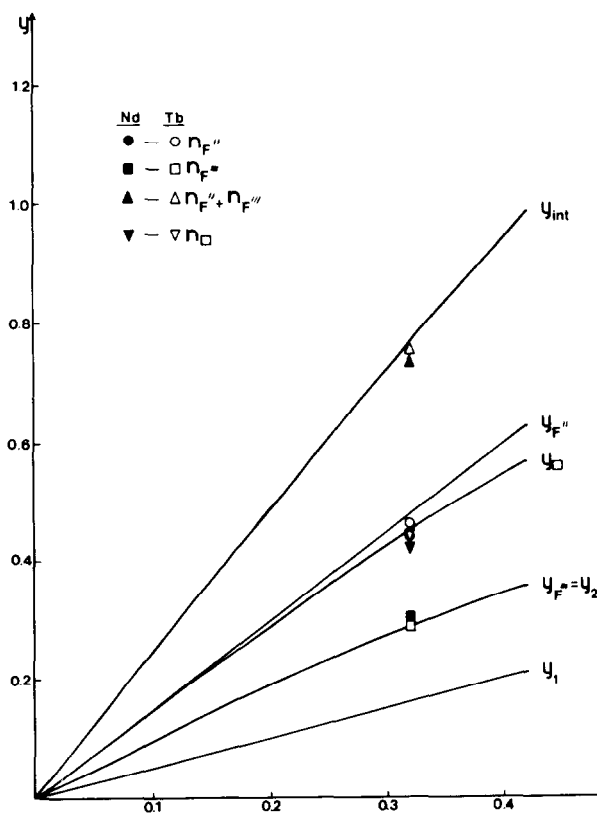


Fig. 5. Représentation graphique des fonctions  $y_{\text{int.}}$ ,  $y_{\square}$ ,  $y_{\text{F}''}$ ,  $y_{\text{F}'''}$ ,  $y_1$  et  $y_2$  relatives à  $\text{Ca}_{1-x}\text{Ln}_x\text{F}_{2+x}$  (Ln = Nd, Tb).

L'égalité des fonctions  $y_1$  et  $y_2$  intervient au sein des solutions solides  $\text{Ca}_{1-x}\text{Ln}_x\text{F}_{2+x}$  ( $\text{Ln}=\text{La}, \text{Nd}, \text{Tb}$ ) pour le taux de substitution  $x_e$  vérifiant la relation  $x_e^2=q$ , soit pour les valeurs  $x_e=0,82$  lorsque  $\text{Ln}=\text{La}$  et  $x_e=1$  lorsque  $\text{Ln}=\text{Nd}, \text{Tb}$ . Les valeurs de  $x_e$  sont nettement supérieures aux valeurs limites  $x_L$  des solutions solides ( $x_L \neq 0,42$ ). Il en résulte l'absence d'un maximum de conductivité dans la variation des propriétés électriques avec la composition pour  $\text{Ca}_{1-x}\text{Ln}_x\text{F}_{2+x}$  ( $\text{Ln}=\text{La}, \text{Nd}$ ). Ce résultat peut être extrapolé à  $\text{Ca}_{1-x}\text{Gd}_x\text{F}_{2+x}$  compte tenu de la très faible différence de taille entre les ions lanthanidiques  $\text{Gd}^{3+}$  et  $\text{Tb}^{3+}$ .

Nous avons rassemblé dans la Fig. 6 la variation avec la composition de  $\log \sigma_{600\text{ K}}$ ,  $\Delta E_\sigma$  et des fonctions  $y_1$  et  $y_2$  pour les solutions solides  $\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x\text{F}_{2+x}$  et  $\text{Ca}_{1-x}\text{Nd}_x\text{F}_{2+x}$ . Plusieurs remarques peuvent être formulées:

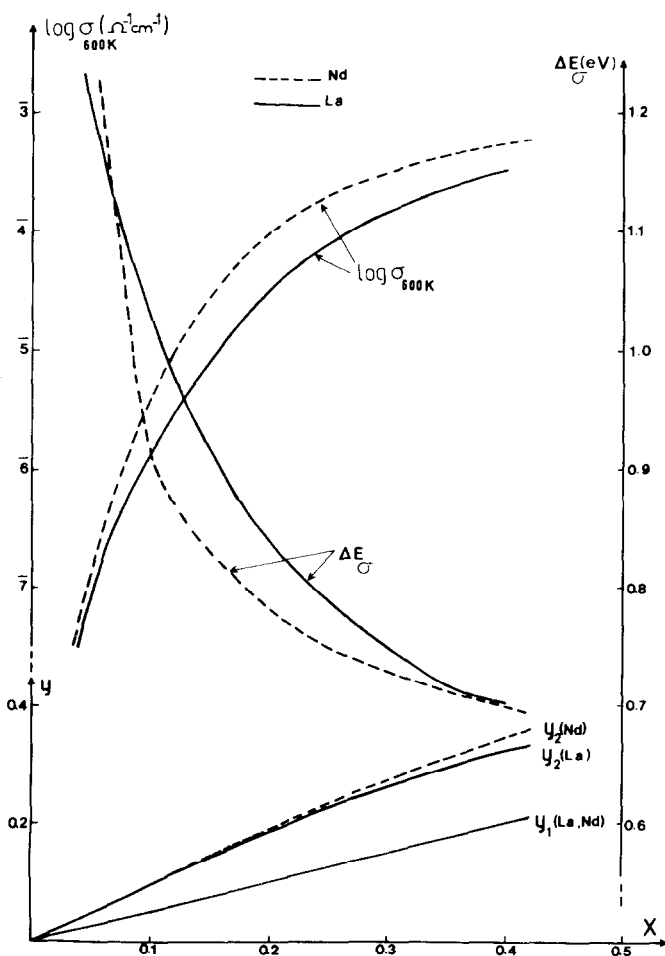


Fig. 6. Variation de  $\log \sigma_{600\text{ K}}$ ,  $\Delta E_\sigma$ ,  $y_1$  et  $y_2$  avec le taux de substitution pour  $\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x\text{F}_{2+x}$  et  $\text{Ca}_{1-x}\text{Nd}_x\text{F}_{2+x}$  trempés à partir de  $950^\circ\text{C}$ .

1. Pour les valeurs de  $x > x_{\min.}$  ( $x_{\min.} \neq 0,02$ ) le nombre de lacunes externes supérieur au nombre de lacunes internes est favorable à l'amélioration des propriétés de transport avec  $x$  croissant dans l'ensemble du domaine d'existence de chaque solution solide.
2. Quelle que soit la valeur du taux de substitution, le nombre de lacunes internes  $y_1$  est indépendant de la taille de l'ion lanthanidique  $\text{Ln}^{3+}$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Tb}$ ). En revanche, le nombre de lacunes externes  $y_2$  augmente lorsque la taille du substituant diminue.
3. Au sein des solutions solides où la clustérisation est de type 1:0:3, le paramètre  $x_e$  peut être considéré comme représentatif des contraintes stériques dans le matériau. Le paramètre  $x_e$  est d'autant plus grand que les contraintes stériques sont faibles;  $x_e$  augmente lorsque la taille du substituant diminue.
4. Toutes ces considérations entraînent de meilleures propriétés électriques pour  $\text{Ca}_{1-x}\text{Nd}_x\text{F}_{2+x}$  que pour  $\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x\text{F}_{2+x}$ .
5. L'ordre à courte distance au sein des solutions solides  $\text{Ca}_{1-x}\text{Ln}_x\text{F}_{2+x}$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Tb}$ ) est caractérisé, quelle que soit l'extension de la clustérisation, par un accroissement linéaire de  $y_{F''}$  avec le taux de substitution. Alors que le nombre de lacunes internes  $y_1$  est lié à  $y_{F''}$  ( $y_1 = y_{F''}/3$ ), le nombre de lacunes externes  $y_2$  est représenté par la même fonction que  $y_{F''}$  ( $y_2 = y_{F''}$ ).

Il apparaît ainsi que dans  $\text{Ca}_{1-x}\text{Ln}_x\text{F}_{2+x}$  ( $\text{Ln} = \text{La} \cdots \text{Tb}$ ) les ions fluorure de type  $F'''$  jouent un rôle essentiel dans les mouvements à longue distance, analogue à celui des ions interstitiels  $F''$  dans les solutions solides  $\text{Pb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{F}_{2+x}$  [10] et  $\text{Pb}_{1-x}\text{In}_x\text{F}_{2+x}$  [11] où interviennent respectivement des clusters monodimensionnels monofilaires et bifilaires.

Il apparaît également que les ions fluorure de type  $F''$  dans  $\text{Ca}_{1-x}\text{Ln}_x\text{F}_{2+x}$  ( $\text{Ln} = \text{La} \cdots \text{Tb}$ ) sont affectés principalement par des mouvements locaux comme les ions interstitiels  $F'$  dans  $\text{Pb}_{1-x}\text{M}'_x\text{F}_{2+x}$  ( $\text{M}' = \text{In}, \text{Bi}$ ).

## Conclusions

La formation de clusters de type 1:0:3 dans le domaine de composition ( $0,02 \leq x \leq x_L$ ) des solutions solides  $\text{Ca}_{1-x}\text{Ln}_x\text{F}_{2+x}$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \cdots \text{Tb}$ ) où  $\text{Ln}^{3+}$  est un cation lanthanidique de grande taille entraîne donc le déplacement d'ions fluorure des positions normales en positions interstitielles  $F'''$  avec libération d'un nombre équivalent de lacunes externes  $y_2$ . La comparaison des matériaux de même composition montre que les meilleures performances caractérisent ceux du gadolinium qui possèdent le pourcentage de lacunes externes le plus élevé et les contraintes stériques les plus faibles.

Les solutions solides  $\text{Ca}_{1-x}\text{Ln}_x\text{F}_{2+x}$  comportant des cations lanthanidiques de petite taille sont en revanche caractérisés par la transformation avec  $x$  croissant de clusters 4:4:3 en clusters 8:12:1 et, pour un taux de substitution donné, les performances électriques s'améliorent lorsque la taille du substituant augmente [6]. Les meilleures performances sont donc obtenues

pour la solution solide de l'ion lanthanidique partageant la série des solutions solides  $\text{Ca}_{1-x}\text{Ln}_x\text{F}_{2+x}$  en deux groupes caractérisés par des processus de clustérisation différents.

## Références

- 1 J. P. Laval, A. Mikou, B. Frit et G. Roult, *Solid State Ionics*, 28-30 (1988) 1300.
- 2 J. P. Laval, A. Abaouz, B. Frit et A. Le Bail, *J. Solid State Chem.*, 85 (1990) 133.
- 3 J. P. Laval, A. Abaouz et B. Frit, *J. Solid State Chem.*, 81 (1989) 271.
- 4 B. T. M. Willis, *Proc. Br. Ceram. Soc.*, 1 (1964) 9.
- 5 A. K. Cheetham, B. E. F. Fender et M. J. Cooper, *J. Phys. (C), Solid State Phys.*, 4 (1971) 3107.
- 6 M. El Omari, J. M. Réau et J. Sénagás, *J. Solid State Chem.*, 87 (1990) 430.
- 7 P. P. Fedorov, T. M. Turkina, B. P. Sobolev, E. Mariani et M. Svantner, *Solid State Ionics*, 6 (1982) 331.
- 8 A. K. Ivanov-Shits et N. I. Sorokin, *Solid State Ionics*, 36 (1989) 7.
- 9 J. M. Réau et P. Hagenmuller, *Appl. Phys. (A)*, 49 (1989) 3.
- 10 J. M. Réau, M. El Omari, J. Sénagás et P. Hagenmuller, *Mater. Res. Bull.*, 24 (1989) 1441.
- 11 J. M. Réau, J. Sénagás, M. El Omari, J. P. Laval et B. Frit, *Phys. Status Solidi (a)*, 117 (1990) 409.
- 12 A. Abaouz, *Thèse de Doctorat Es-Sciences Physiques*, Université de Limoges, 1988.