

ETUDE DE LA CONDUCTION IONIQUE DU β PbF₂

J. C. GIANDUZZO, J. PISTRE et J. SALARDENNE

*Laboratoire de Recherche en Electrotechnique et Physique du Solide, Université de
Bordeaux I, 33405 TALENCE, France*

(Received May 7, 1974; in final form July 22, 1974)

Measurements were made with sintered samples in vacuum at 10^{-5} torr. Voltages of frequencies varying between 0.1 and 5×10^4 Hz at different temperatures (300 to 500 K) were used. The impedance diagrams show two regions.

- 1) a circular diagram in the high frequency region.
- 2) a poorly defined diagram in the lower frequency region.

The different temperatures yield circles centered on a straight line making an angle $\alpha\pi/2 = 20^\circ$ with the real axis.

The loss factor ($\tan \delta$) variation as a function of $\log \omega$ shows a relaxation peak clearly different when compared to the one obtained by Debye's mechanism. These two effects are due to a certain ion mobility dispersion. The curve shape is affected by the applied voltage only in the low frequency region, for which results may be explained by invoking a space charge effect due to partially blocking electrodes, whereas the high frequency phenomena represent the material's intrinsic conduction.

By extrapolating the impedance diagram, the sample dc conductivity σ was determined. The measured activation energy was found equal to 0.47 eV.

Les mesures ont été effectuées sous un vide de 10^{-5} Torr sur des échantillons de β PbF₂ préparés sous forme de pastilles frittées. Les résultats se rapportent à une étude faite en courant alternatif dans une gamme de fréquences allant de 0,1 à 5×10^4 Hz pour des températures comprises entre 300 et 500 K. Le tracé des diagrammes d'impédance fait apparaître deux parties:

- 1) aux fréquences les plus élevées on obtient un arc de cercle.
- 2) aux basses fréquences la partie circulaire se prolonge en une courbe mal définie.

Les cercles obtenus pour différentes températures sont centrés sur une droite faisant un angle $\alpha\pi/2 = 20^\circ$ avec l'axe réel. La variation du facteur de pertes $\tan \delta$ en fonction de $\log \omega$ fait apparaître un pic de relaxation dont la forme diffère notablement de celle qui correspondrait à un mécanisme de Debye. La forme de la courbe n'est affectée par l'amplitude de la tension appliquée que dans la région des basses fréquences.

Une explication qualitative de ces résultats est donnée, basée sur la création d'une charge d'espace à basse fréquence et sur une certaine dispersion de la mobilité des ions participant à la conduction. Par extrapolation du diagramme d'impédance la conductivité en continu σ de l'échantillon a pu être déterminée. La mesure de son énergie d'activation a été trouvée égale à 0,47 eV.

1 INTRODUCTION

Parmi les matériaux susceptibles d'être utilisés en tant qu'électrolytes solides, les fluorures de métaux dans lesquels le rayon du cation est grand, peuvent présenter un certain intérêt du fait de la mobilité élevée qui en résulte pour les ions fluor.¹ On peut alors espérer obtenir des conductions ioniques importantes, en particulier dans une gamme de température voisine de l'ambiante.

Une étude² sur le comportement diélectrique de quelques fluorures binaires a montré que l'angle de perte était particulièrement grand dans le cas de β PbF₂ dès la température ambiante. Cette propriété semblait devoir être expliquée par une conduction ionique importante.

Le β PbF₂ a déjà fait l'objet de précédents travaux^{3,4} dont les résultats diffèrent, notamment en ce qui concerne l'énergie d'activation de la conductivité. Nous donnons dans ce qui suit les principaux résultats d'une première étude relative à ce fluorure préparé sous forme de pastilles frittées.

2 TECHNIQUES EXPERIMENTALES

Elaboration des échantillons†

Le fluorure de plomb utilisé est un produit Koch-Light qui titre 99,95%. Il est soigneusement dégazé à

†Effectuée au Laboratoire de Chimie du Solide de l'Université de Bordeaux I.

300°C sous un vide de 10^{-3} Torr pendant 2 heures afin d'éliminer toute trace de vapeur d'eau et d'éviter ainsi une éventuelle hydrolyse du fluorure. La poudre est ensuite pastillée sous une pression de $1,5 \times 10^9$ Pa afin d'obtenir une plaquette cristalline cylindrique (diamètre 13 mm, épaisseur 1 à 2 mm), qui servira aux mesures. Elle est ensuite frittée pendant 2 heures à 450°C dans un tube d'or scellé sous atmosphère gazeuse inerte, puis on la refroidit lentement (100°C/heure) jusqu'à température ambiante.

Le taux de compacité de la pastille utilisée, c'est-à-dire le rapport entre la densité apparente et la densité théorique de la poudre, est toujours supérieur à 90%. Cette valeur élevée jointe à des conditions d'échantillonnage toujours identiques (poudre préalablement tamisée dont la granulométrie est inférieure à 20μ) permettent d'obtenir des pastilles de bonne qualité.

3 TECHNIQUES DE MESURE

Un problème technologique important concerne le choix des électrodes. Dans le cas d'un mode de conduction par anions, le risque d'oxydation du métal constituant les électrodes est d'autant plus important que la température est plus élevée. Une série d'essais préliminaires nous a finalement amenés à choisir des électrodes en or réalisées par évaporation thermique sous un vide de 10^{-6} Torr obtenu dans une enceinte équipée d'une pompe primaire à palettes et d'une pompe secondaire à diffusion d'huile. Avec les pastilles élaborées dans les conditions définies ci-dessus, et des électrodes d'or, on obtient une excellente reproductibilité dans le temps pour des mesures effectuées sur un même échantillon, et une dispersion des résultats obtenus d'un échantillon à l'autre atteignant au maximum 15%. Par contre avec des laques d'argent ou d'or, l'impédance de la pastille évolue dans le temps; dans le cas de feuilles d'or incrustées, on obtient des variations très importantes d'un échantillon à l'autre.

La Figure 1 représente le dispositif de mesure. L'échantillon est placé à l'intérieur d'un four à double enceinte. Les pertes thermiques par conduction et par rayonnement ont été réduites:

par utilisation de matériaux isolants

par l'introduction de l'ensemble expérimental dans une enceinte à vide (10^{-5} Torr).

et par le polissage intérieur du tube en inox qui sert à maintenir le montage mécaniquement.

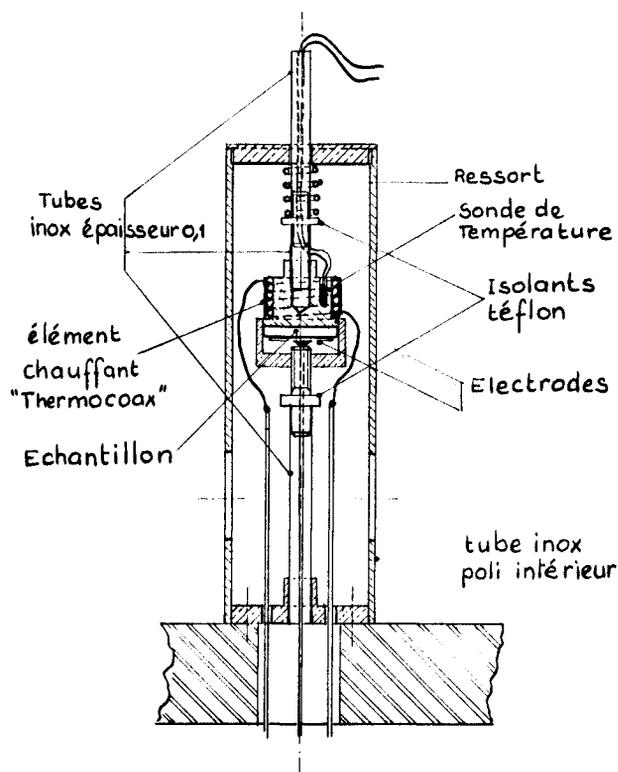


FIGURE 1 Dispositif de mesure.

La température en tout point du four, à l'équilibre, est uniforme avec une précision meilleure que le dixième de degré lorsque l'ensemble est à 500 K. Elle est repérée à l'aide d'une sonde constituée par un fil de platine qui sert de capteur à un asservissement de température dont les oscillations limites ont une amplitude inférieure à 0,1 K dans la plage 300 à 500 K utilisée. La gamme de température a été volontairement réduite dans cette étude compte tenu des risques de décomposition du fluorure.

Les mesures en courant continu ont été effectuées à l'aide d'un picoampèremètre Keithley 416. Les résultats en courant alternatif ont été obtenus grâce à un montage électronique basé sur le principe des transmittomètres utilisés pour l'étude des automatismes linéaires; il permet la mesure des impédances complexes entre 10^{-3} Hz et 5×10^4 Hz.

En ce qui concerne l'étude en alternatif, nous avons tracé, Figure 2 le diagramme d'impédance Z à diverses températures (par souci de commodité pour le diagramme nous avons porté en réalité Z^*). On peut distinguer deux parties sur ce diagramme. Tout d'abord dans le domaine des hautes fréquences, à température constante, les points se placent avec une

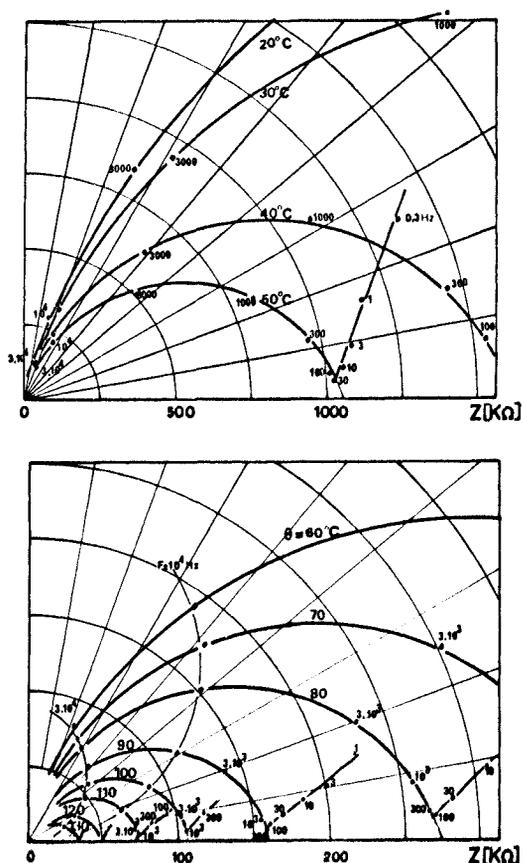


FIGURE 2a et b Diagrammes d'impédances à différentes températures (la partie imaginaire de l'impédance a été portée positivement).

bonne précision sur un cercle dont le centre est situé en-dessous de l'axe réel. L'impédance peut s'exprimer en fonction de la fréquence, sous la forme⁵

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

avec Z_∞ pratiquement nul, à l'échelle du diagramme.

En accord avec la formule ci-dessus, le lieu des centres des cercles pour différentes températures est une droite faisant l'angle $\alpha\pi/2$ avec l'axe réel. Ceci est généralement considéré comme le résultat d'une certaine dispersion de la constante de temps τ . Dans le cas d'une conduction ayant lieu par sauts successifs des anions de site à site, la dispersion des valeurs de τ peut être traduite par une dispersion des valeurs de la mobilité de ces anions. Sur la Figure 2 on mesure $\alpha\pi/2 = 20^\circ$ environ.

Au dessous d'une certaine fréquence, laquelle

dépend de la température, le déphasage augmente de nouveau en même temps que le module de l'impédance, la forme de la courbe décrite dans cette gamme de fréquences est mal définie (Figure 2). On peut sans doute attribuer cette deuxième partie du diagramme à l'influence des électrodes sur le mouvement des ions et en particulier à la création d'une charge d'espace provoquant un phénomène de polarisation interfaciale. Ce mécanisme a été étudié, moyennant certaines hypothèses simplificatrices, par différents chercheurs^{6,7,8}. Dans le cas d'un seul type d'ions, avec des électrodes complètement bloquantes, MacDonald⁷ prévoit des mécanismes de relaxation de type Debye l'un associé à la recombinaison des porteurs, l'autre à leur mobilité. Nous avons porté Figure 3, le facteur de pertes $\text{tg}\delta$ en fonction de $\log \omega$ pour différentes températures. Dans la gamme des fréquences étudiées on ne constate qu'une seule relaxation; la courbe obtenue pour $\text{tg}\delta$ diffère sensiblement de celle qui correspondrait au mécanisme Debye prévu par la théorie de MacDonald⁷ qui utilise une valeur unique de la mobilité. Il est possible de rendre compte de ce résultat en considérant une certaine dispersion des valeurs de la mobilité des anions, déjà invoquée. Cette dispersion est vraisemblablement due au fait que nos mesures sont réalisées sur des échantillons frittés et non pas monocristallins, et résulterait alors de l'influence des joints de grains.

Une augmentation de la température en provoquant un accroissement de la mobilité moyenne, déplace la fréquence du maximum des pertes diélectriques vers des valeurs plus élevées. Notons également qu'un accroissement du champ appliqué reste sans effet sur $\text{tg}\delta$ dans la zone des fréquences les plus hautes tandis qu'il provoque son augmentation aux basses fréquences. Ceci pourrait

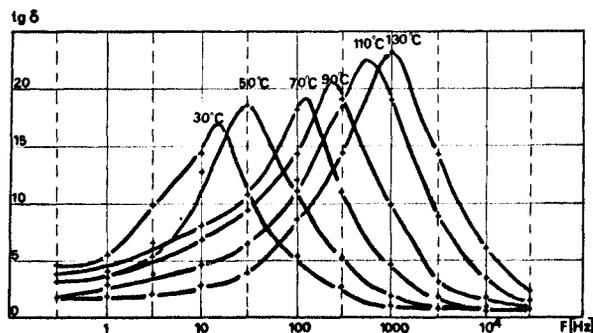


FIGURE 3 Variation de la tangente de l'angle de pertes en fonction de la fréquence, à différentes températures.

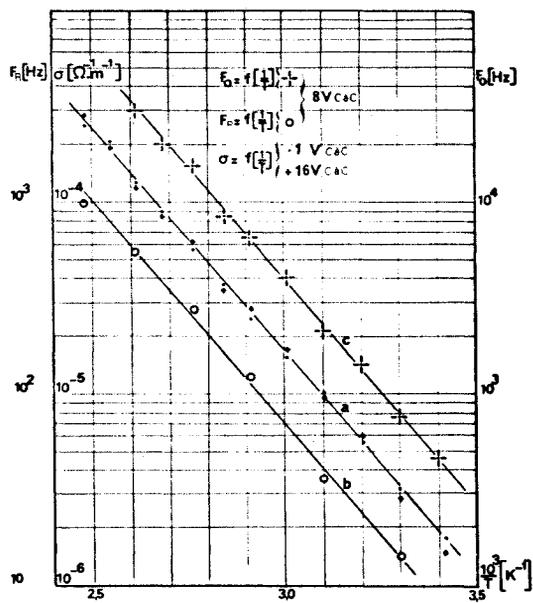


FIGURE 4 Mesure de l'énergie d'activation: a) de la conductivité σ obtenue par extrapolation du diagramme d'impédance, b) de la fréquence F_R correspondant au maximum de $\text{tg}\delta$, c) de la fréquence F_0 pour laquelle la partie imaginaire de l'impédance est maximum.

s'expliquer simplement par la relation non-linéaire entre champ et courant en présence de charge d'espace.

Si l'on fait abstraction du mécanisme de charge d'espace dû à la présence d'électrodes partiellement bloquantes et responsable d'une augmentation de l'impédance aux basses fréquences, on peut penser que les propriétés intrinsèques du matériau étudié sont caractérisées par la première partie du diagramme d'impédance. L'extrapolation pour ω tendant vers zéro de cette caractéristique permet de déterminer la "conduction en continu" de l'échantillon⁵.

Nous avons porté Figure 4, $\log \sigma = f(1/T)$ qui montre que l'énergie d'activation des ions est $\Delta E = 0,47$ eV. Dans la gamme des tensions accessibles avec notre appareillage ($0 \leq V \leq 40$ Volts), nous n'avons pas pu mettre en évidence une variation de cette énergie avec le champ appliqué.

Nous remarquons que la valeur obtenue pour ΔE est du même ordre de grandeur que celle déterminée par Mahajan³ par R.M.N. mais s'écarte notablement de celle obtenue par Schoonman⁴ sur monocristal; notons que cette dernière mesure a été effectuée à fréquence constante. D'autre part nous avons pu observer sur des échantillons ayant subi, pour des

températures supérieures à 200°C , un départ de fluor et prenant de ce fait une coloration grise, une variation notable de l'énergie d'activation mesurée.

Sur la Figure 4 nous avons également porté le logarithme de la fréquence du maximum des pertes diélectriques en fonction de $1/T$. On obtient la même énergie d'activation que pour la conductivité. Il en est encore de même si l'on porte sur ce même graphique le logarithme de la fréquence qui correspond, pour la partie semicirculaire du diagramme, au maximum de la composante imaginaire de l'impédance.

Tout ceci montre que, mis à part la forme du diagramme d'impédance aux basses fréquences, l'on a affaire à un mécanisme unique expliquant les phénomènes observés. En accord avec les travaux antérieurs^{2,3,4}, on peut penser que ce mécanisme résulte du déplacement des ions fluor, déplacement d'amplitude suffisamment faible du côté des hautes fréquences pour que tout effet de charge d'espace soit négligeable. Au-dessous d'une certaine fréquence, pour une température donnée, l'amplitude du déplacement moyen des ions pendant une alternance de la tension appliquée est telle qu'il se constitue une charge d'espace. Il en résulte une augmentation de l'impédance de la cellule qui se traduit par la deuxième partie du diagramme.

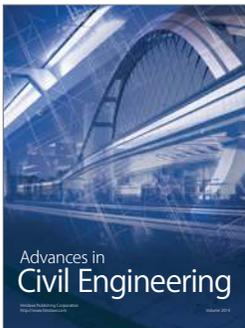
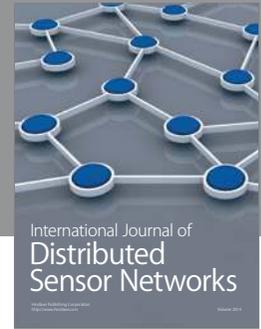
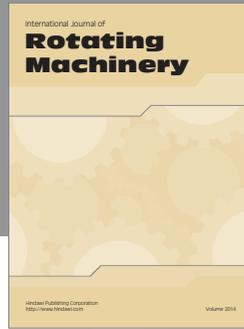
4 CONCLUSION

Nous avons étudié, entre 300 et 420 K, dans une gamme de fréquences s'étendant de $0,3$ à 5×10^4 Hz, la conduction de pastilles frittées de βPbF_2 , les électrodes étant réalisées par évaporation thermique d'or sous vide. L'ensemble des résultats obtenus a permis de décrire qualitativement le comportement diélectrique de ces échantillons. Le diagramme d'impédance peut être interprété en considérant l'influence des électrodes sur la conduction ionique ce qui permet d'isoler la conduction propre du matériau. Une certaine dispersion de la mobilité des anions participant à la conduction serait responsable de l'excentrement des cercles représentant la variation de Z avec ω à température constante; elle expliquerait également l'évolution du facteur de pertes avec la fréquence. L'extrapolation, à partir du diagramme d'impédance, de la conduction en continu a permis de déterminer l'énergie moyenne d'activation trouvée égale à $0,47$ eV. La valeur relativement faible de cette énergie, ainsi que l'ordre de grandeur trouvé pour σ permettent d'espérer que de très bons conducteurs ioniques pourront être obtenus à l'aide de solutions solides à base de βPbF_2 ; ceci

constitue l'orientation actuelle de notre travail (travail effectué en collaboration avec le laboratoire de Chimie du Solide de l'Université de Bordeaux I).

BIBLIOGRAPHIE

1. L. E. Nagel and M. O'Keeffe, Proceedings of the NATO Sponsored Advanced Study Institute on Fast Ion Transport in Solids, Solid State Batteries and Devices, Belgirate, Italy (Sept. 1972).
2. J. Claverie, G. Campet, M. Perigord, J. Portier et J. Ravez, *Mater. Res. Bull.* (en cours de parution).
3. M. Mahajan and B. D. Nageswara Rao, *Chem. Phys. Lett.* **10**, 29 (1971).
4. J. Schoonman G. J. Dirken and G. Blasse, *J. Solid State Chem.* **7**, 245. (1973).
5. D. Ravaine et J. L. Souquet, *C.R. Acad. Sci.* **277**, 489 (1973).
6. G. Jaffe, *Phys. Rev.* **85**, 354 (1952). H. Chang and G. Jaffe *J. Chem. Phys.* **20**, 1071 (1952).
7. J. R. MacDonald, *Phys. Rev.* **92**, 1 (1953).
8. R. Goffaux, *Bull. Sci. de l'A.I.M.* **3**. 4 (1966).



Hindawi

Submit your manuscripts at
<http://www.hindawi.com>

