

Étude des propriétés électriques et radiocristallographiques de la solution solide fluorine au sein du système $\text{PbF}_2\text{--TeF}_4\text{--TeO}_2$

A. Ider^a, J.P. Laval^a, J. Carré^b, J.P. Bastide^b, B. Frit^{a,*}

^a Laboratoire de Matériaux Céramiques et Traitements de Surface, URA CNRS no. 320, Av. A. Thomas, 87100 Limoges-Cedex, France

^b Laboratoire de Thermochimie Minérale, URA CNRS no. 116, INSA de Lyon, Bât. 401, 20 Av. A. Einstein, 69621 Villeurbanne-Cedex, France

Reçu le 7 novembre 1994; accepté le 18 décembre 1994

Abstract

A new non-stoichiometric lead-tellurium oxide fluoride with a disordered anion-excess fluorite-type structure has been synthesized in the solid state and characterized. Its compositional range at 200 °C has been defined within the $\text{PbF}_2\text{--TeO}_2\text{--TeF}_4$ system. Its ionic conductivity has been measured and its change with composition analyzed for the three solid solutions $\text{Pb}_{1-x}\text{Te}_x\text{F}_{2+2x}$, $\text{Pb}_{1-x}\text{Te}_x\text{F}_2\text{O}_x$ ($0 \leq x \leq 0.20$) and $\text{Pb}_{1-x}\text{Te}_x\text{F}_{2-2x}\text{O}_{2x}$ ($0 \leq x \leq 0.70$).

In each case, a conductivity minimum associated with a maximum activation energy has been observed for very low extents of tellurium doping x . For the $\text{Pb}_{1-x}\text{Te}_x\text{F}_{2+2x}$ phase, a significant increase in the conductivity σ and of the fluorite subcell parameter a_F was observed for $x \approx 0.1$. This corresponds to the occurrence of a complex modulated superstructure. The partially ordered $\text{Pb}_{0.80}\text{Te}_{0.20}\text{F}_{2.40}$ phase is a good anionic conductor with an electrical performance of the same order as that of the best fluorides known to date.

Résumé

Au sein du système $\text{PbF}_2\text{--TeF}_4\text{--TeO}_2$ un large domaine de solution solide de type fluorine excédentaire en anions, très original, a été mis en évidence et caractérisé à l'état solide. Son domaine d'extension à 200 °C a été délimité. La conductivité ionique de ces matériaux a été mesurée et analysée au sein de trois solutions solides $\text{Pb}_{1-x}\text{Te}_x\text{F}_{2+2x}$, $\text{Pb}_{1-x}\text{Te}_x\text{F}_2\text{O}_x$ ($0 \leq x \leq 0,20$) et $\text{Pb}_{1-x}\text{Te}_x\text{F}_{2-2x}\text{O}_{2x}$ ($0 \leq x \leq 0,70$).

Un minimum de conductivité associé à un maximum d'énergie d'activation pour les faibles taux de dopage a été observé pour l'ensemble des solutions solides fluorine. Dans le cas de la solution solide purement fluorée $\text{Pb}_{1-x}\text{Te}_x\text{F}_{2+2x}$ et pour $x \approx 0,1$ une nette croissance de la conductivité ainsi que du paramètre de maille ont été observées. Elle correspond à l'apparition d'une surstructure modulable complexe. La phase $\text{Pb}_{0,80}\text{Te}_{0,20}\text{F}_{2,40}$ partiellement ordonnée se situe parmi les meilleurs conducteurs ioniques par ions F^- .

Keywords: Non-stoichiometric lead-tellurium oxide fluoride; Disordered anion-excess fluorite type structure; Ionic conductivity; X-Ray powder diffraction studies

1. Introduction

Parmi les nombreux conducteurs ioniques par ions F^- , les plus performants actuellement connus correspondent aux solutions solides $\text{Pb}_{1-x}\text{M}_x^{2+}\text{F}_{2+2x}$ de type fluorine excédentaire en anions. De nombreuses phases de ce type ont été préparées et Réau et al. [1–8] ont tenté de corréler leur conductivité avec un certain nombre de paramètres tels le taux ou la nature du cation dopant. Ils ont aussi montré que les matériaux les plus performants correspondent soit à des cations dopants fortement chargés (M^{4+} ou M^{5+}) [2,7,16], induisant à la fois un fort taux d'anions interstitiels et une déformation importante (et donc un désordre étendu) des

sous-réseaux cationiques et surtout anioniques, soit à des cations fortement polarisables comme les cations à doublet électronique inerte tels que Sn^{2+} , Sb^{3+} , Bi^{3+} [1,6,8,10]. Ce sont en effet ces cations qui assurent de très bonnes propriétés électriques aux phases telles que PbSnF_4 [3] ou les solutions solides $\text{Pb}_{1-x}\text{Sb}_x\text{F}_{2+x}$ [8] et $\text{Pb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{F}_{2+x}$ [1,8].

Sur les bases de tels critères, il était possible d'envisager des performances électriques intéressantes pour la solution solide $\text{Pb}_{1-x}\text{Te}_x\text{F}_{2+2x}$. Nous l'avons donc synthétisée, caractérisée au sein du pseudo-binaire $\text{PbF}_2\text{--TeF}_4$ et nous avons mesuré sa conductivité ionique. Puis, de manière à mettre en évidence et analyser l'influence de la substitution O/F sur la mobilité anionique, nous avons effectué le même type d'études au sein des pseudo-binaires $\text{PbF}_2\text{--TeOF}_2$ et $\text{PbF}_2\text{--TeO}_2$.

* Auteur auquel la correspondance doit être adressée.

2. Produits de départ

PbF_2 et TeO_2 sont des produits commerciaux, de marque Aldrich et de pureté supérieure à 99%. Préalablement calcinés à 550 °C pendant 12 h, ils sont conservés avant usage dans un dessiccateur ou en boîte à gants ultra-sèche.

TeF_4 a été synthétisé au laboratoire par décomposition thermique de NaTeF_5 [19,20]. C'est un produit extrêmement hygroscopique et corrosif. Il doit être impérativement stocké et manipulé en boîte à gants, sous atmosphère rigoureusement sèche et désoxygénée [20–22].

3. Synthèse, analyse et caractérisation des trois solutions solides

Les trois solutions solides ont été préparées par synthèse directe, en phase solide, entre le fluorure PbF_2 et le fluorure et/ou l'oxyde de tellure, en tube scellé de platine, sous atmosphère rigoureusement sèche et désoxygénée d'argon.

La pesée du tube scellé avant et après réaction, puis ouvert après réaction, a permis de s'assurer de l'intégrité du mélange réactionnel. L'analyse radiocristallographique des produits pulvérulents obtenus a permis de déterminer l'étendue du domaine d'existence de chaque phase. Elle a été réalisée à l'abri de l'air, à l'aide d'une chambre Guinier–De Wolff utilisant le rayonnement $K\alpha_1$ du cuivre. Les résultats en sont illustrés sur la Fig. 1.

Dans le cas du système PbF_2 – TeO_2 , le traitement thermique des divers mélanges a été le suivant: chauffage de 24 h à 500 °C, suivi d'un recuit de 24 h à 200 °C, puis d'une trempe à l'eau. L'analyse radiocristallographique indique que dans ces conditions le domaine d'existence de la solution solide $\text{Pb}_{1-x}\text{Te}_x\text{F}_{2-2x}\text{O}_{2x}$ correspond à $0 \leq x \leq 0,70$.

Dans le cas des systèmes PbF_2 – TeF_4 et PbF_2 – TeOF_2 , compte-tenu de la grande instabilité dès 193 °C du tétrafluorure TeF_4 [22], le traitement thermique a été le suivant: montée lente à 150 °C, maintien à cette température pendant 12 h, montée lente à 200 °C et maintien à cette température

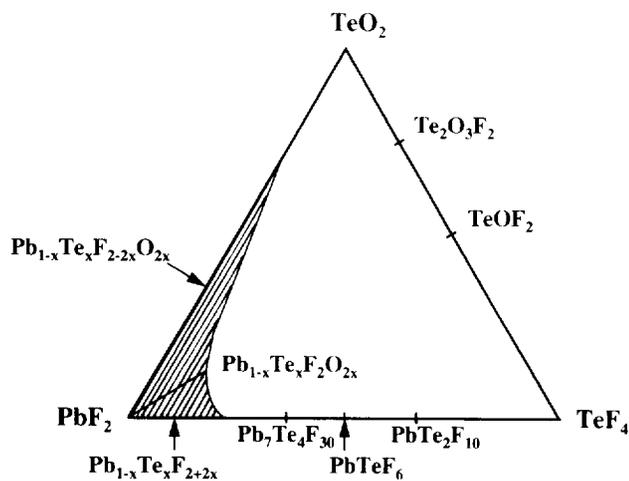


Fig. 1. Diagramme de phases du système PbF_2 – TeF_4 – TeO_2 (200 °C).

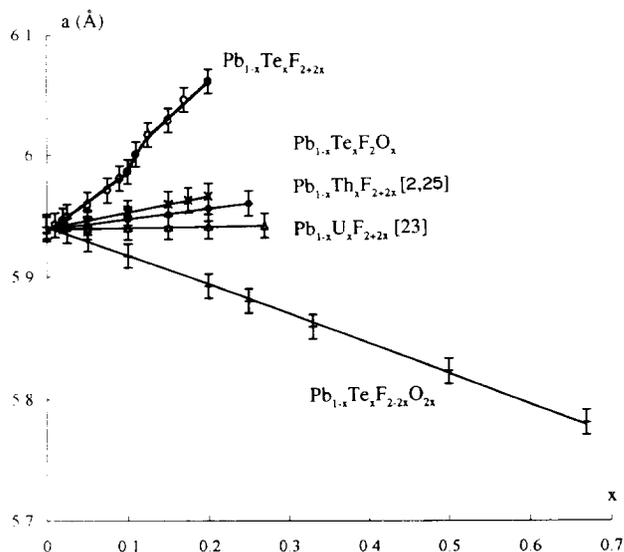


Fig. 2. Evolution du paramètre de maille en fonction de la composition pour les trois solutions étudiées et pour les deux solutions solides homologues $\text{Pb}_{1-x}\text{M}_x\text{F}_{2+2x}$ ($\text{M} = \text{U}, \text{Th}$).

pendant 12 h également, montée et maintien pendant 24 h à 500 °C, puis recuit de même durée à 200 °C, et enfin trempe à l'eau. Dans ces conditions le domaine d'existence des deux solutions solides correspond à $0 \leq x \leq 0,20$.

Plus précisément, dans le cas de la phase purement fluorée, dès $x > 0,10$ l'analyse radiocristallographique indique l'apparition, en plus des raies du sous-réseau, de raies de faible intensité dont la position et l'intensité évoluent avec le taux x en tellure croissant, sans que pour autant le sous-réseau cubique ne se déforme. Caractéristiques d'un phénomène de mise en ordre complexe et d'une surstructure modulable, elles n'ont pu être indexées avec certitude. Leur apparition coïncide, comme nous le verrons plus loin sur la Fig. 2, à une augmentation brutale du paramètre du sous-réseau fluorine.

4. Evolution des paramètres de maille

Les paramètres de maille a_F ont été affinés par la méthode des moindres carrés, à l'aide des programmes ERACEL [23] ou U-FIT [24], à partir des diverses distances réticulaires mesurées avec précision sur les diagrammes de diffraction X. Ces mesures ont été réalisées avec un porte-échantillon étanche, à l'aide d'un diffractomètre Siemens D5000 équipé d'un monochromateur arrière et utilisant la radiation $K\alpha$ du cuivre.

L'évolution avec le taux de substitution x en tellure de ces paramètres est reportée sur la Fig. 2 pour les trois solutions solides étudiées, ainsi que pour les deux solutions solides homologues $\text{Pb}_{1-x}\text{Th}_x\text{F}_{2+2x}$ et $\text{Pb}_{1-x}\text{U}_x\text{F}_{2+2x}$ [2,7,25].

Pour la solution solide purement fluorée $\text{Pb}_{1-x}\text{Te}_x\text{F}_{2+2x}$, le paramètre a_F augmente très nettement avec x croissant. La substitution de Pb^{2+} par Te^{4+} plus petit est donc largement compensée par l'insertion de deux ions fluorure. Cette augmentation est beaucoup plus importante que dans le cas des

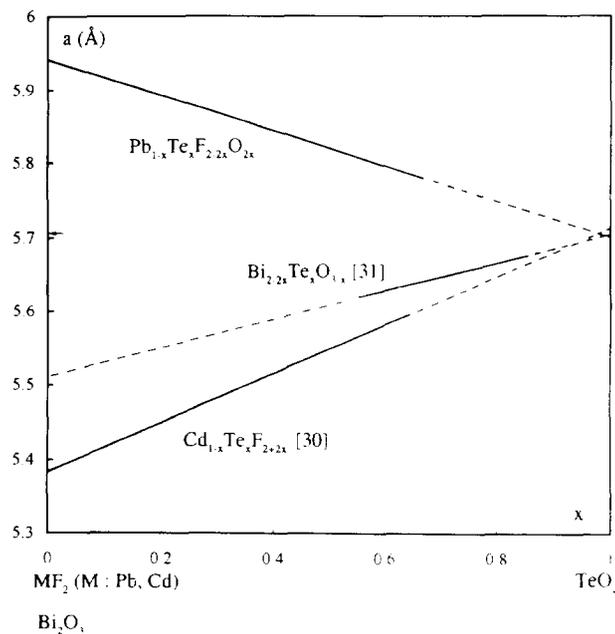


Fig. 3. Evolution des paramètres de maille en fonction de la composition pour un certain nombre de solutions solides de structure fluorine à base de TeO_2 .

solutions solides à base de Th^{4+} et surtout U^{4+} , ce qui est somme toute logique si l'on considère que le rayon ionique du cation Te^{4+} en coordinence [8], bien qu'encore mal connu, puisque non porté par exemple dans les tables les plus récentes de Shannon [26], est vraisemblablement nettement supérieur à ceux des deux autres cations tétravalents. L'extrapolation, d'une part des valeurs de Shannon de la coordinence [6] à la coordinence [8], d'autre part de l'évolution du paramètre de maille a_F d'un certain nombre de solutions solides de structure fluorine et à base de TeO_2 , à une hypothétique fluorine TeO_2 (Fig. 3) conduit dans chaque cas à une valeur du rayon ionique de Te^{4+} en coordinence [8] voisine de 1,10 Å. Ce rayon tout en restant inférieur à celui de Pb^{2+} (1,29 Å) est effectivement supérieur à ceux reportés pour U^{4+} (1,00 Å) et Th^{4+} (1,05 Å).

Pour la solution solide $\text{Pb}_{1-x}\text{Te}_x\text{F}_{2-2x}\text{O}_{2x}$, l'augmentation de a_F est beaucoup moins prononcée mais reste toutefois supérieure à celle du paramètre des phases dopées au thorium ou à l'uranium, l'insertion d'un anion oxyde suffisant largement à compenser la substitution $\text{Pb}^{2+}/\text{Te}^{4+}$.

Quant à la solution solide $\text{Pb}_{1-x}\text{Te}_x\text{F}_{2-2x}\text{O}_{2x}$, son paramètre de maille diminue logiquement avec x croissant: la substitution d'un ion oxyde à un ion fluorure ne suffit bien évidemment pas à compenser la contraction du sous-réseau cationique.

5. Étude de la conductivité ionique

5.1. Préparation des échantillons

Les échantillons étudiés en conductivité ionique ont été comprimés sous forme de pastilles cylindriques de 5 mm de diamètre et 1,5 mm environ d'épaisseur.

Ces échantillons ont été frittés en tubes scellés d'or ou de platine, à 400 °C pour les phases du système $\text{PbF}_2\text{-TeO}_2$, à 450 °C pour les autres. Leur compacité était de l'ordre de 94%. Des électrodes d'or ont été déposées par évaporation sous vide sur les faces des pastilles.

Les mesures de conductivité ont été effectuées dans une cellule étanche réalisée au laboratoire. Les échantillons ont été ainsi manipulés entièrement à l'abri de l'air. La résistance ohmique des matériaux étudiés a été déterminée par la méthode des impédances complexes, en utilisant un pont d'impédance 4194A de Hewlett Packard, la fréquence utilisée variant de 100 Hz à 40 MHz.

Les mesures ont été réalisées pour plusieurs cycles de température entre 25 et 250 °C, température au delà de laquelle une corrosion non négligeable des électrodes d'or est observée.

5.2. Résultats

Nous avons porté sur la Fig. 4, à titre d'exemple, la variation du logarithme décimal de la conductivité en fonction de l'inverse de la température absolue pour diverses compositions de la solution solide $\text{Pb}_{1-x}\text{Te}_x\text{F}_{2-2x}\text{O}_{2x}$ ($0 \leq x \leq 0,70$).

Dans le domaine de température considéré, σ suit une loi de type Arrhénius, c'est-à-dire de la forme $\sigma = nq\mu_0 \exp(-\Delta E/kT)$, où n représente le nombre de porteurs de charge q et de mobilité $\mu_0 \exp(-\Delta E/kT)$, et ΔE l'énergie d'activation liée au mécanisme de conduction. Des résultats analogues sont obtenus pour les deux autres solutions solides. Les Figs. 5–7 donnent la variation du logarithme de la conductivité σ pour diverses températures et l'évolution de

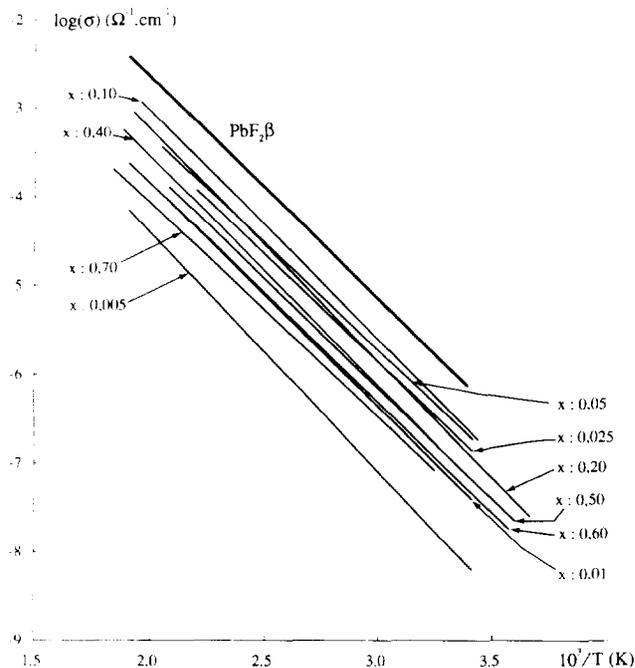


Fig. 4. Variation de $\log(\sigma)$ en fonction de l'inverse de la température pour diverses compositions de la solution solide $\text{Pb}_{1-x}\text{Te}_x\text{F}_{2-2x}\text{O}_{2x}$.

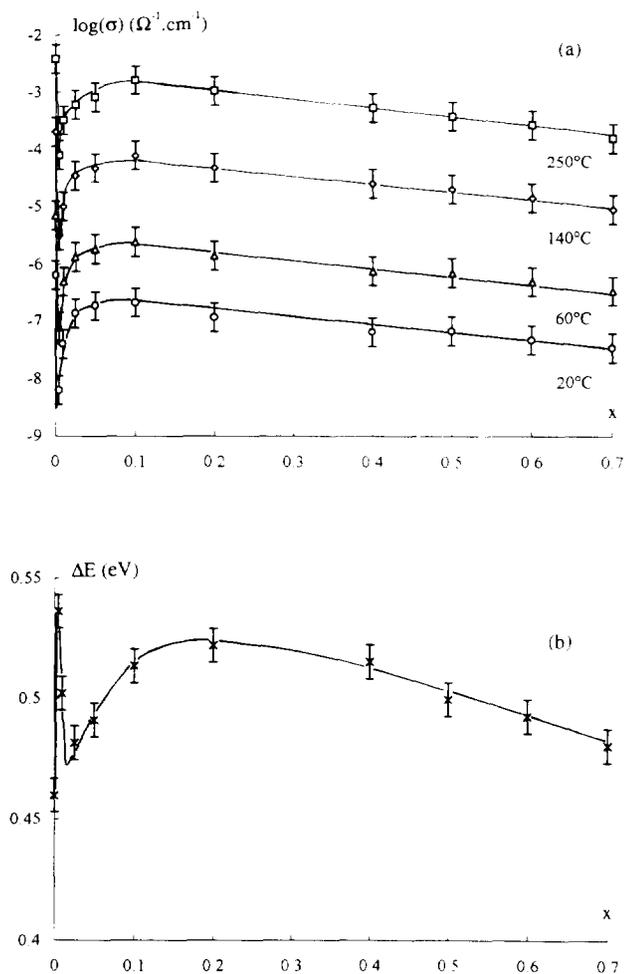


Fig. 5. Isothermes de variation de σ (a) et évolution de ΔE (b) en fonction du taux x de substitution pour $\text{Pb}_{1-x}\text{Te}_x\text{F}_{2-2x}\text{O}_{2x}$.

l'énergie d'activation ΔE en fonction du taux de substitution x , respectivement pour les solutions solides $\text{Pb}_{1-x}\text{Te}_x\text{F}_{2-2x}\text{O}_{2x}$, $\text{Pb}_{1-x}\text{Te}_x\text{F}_2\text{O}_x$ et $\text{Pb}_{1-x}\text{Te}_x\text{F}_{2+2x}$.

Pour chacune de ces trois solutions solides, deux domaines distincts peuvent être distingués quant à l'évolution des propriétés électriques.

Le premier domaine relativement restreint ($0 \leq x \leq 0,025$) correspond aux faibles taux de substitution en tellure. On y observe un minimum très net de conductivité, associé à un maximum tout aussi net de l'énergie d'activation. La présence d'un tel minimum de conductivité a été observée par Réau et al. pour la quasi totalité des solutions solides $\text{Pb}_{1-x}\text{M}_x^{2+n}\text{F}_{2+nx}$ étudiées [8,11,14,17]. Une justification indiscutable de ce phénomène n'a pas encore été fournie, mais trois types d'hypothèses ont été avancées: (i) tendance des premiers cations dopants M^{3+} , M^{4+} ou M^{5+} présents à piéger localement les anions F^- mobiles [8,27]; (ii) blocage des mouvements des anions F^- par la formation de paires isolées de défauts oxygénés [16]; et (iii) formation, lors de la densification des échantillons, d'une certaine quantité de $\alpha\text{-PbF}_2$ aux performances électriques très inférieures à celles de $\beta\text{-PbF}_2$.

Le fait que le minimum de conductivité soit observé pour des valeurs de x progressivement croissantes, de la solution solide $\text{Pb}_{1-x}\text{Te}_x\text{F}_{2-2x}\text{O}_{2x}$ à la solution solide $\text{Pb}_{1-x}\text{Te}_x\text{F}_{2+2x}$ ($x_{\text{min}} \approx 0,003$ – $0,006$ et $0,009$ respectivement) semble indiquer que la forte diminution de la conductivité aux faibles taux de substitution est plutôt liée à la présence d'une faible quantité d'oxygène qu'à un taux donné de cation dopant. Cela conduirait donc à privilégier la deuxième hypothèse sans infirmer pour autant la troisième, l'expérience nous ayant révélé que la présence de traces d'oxygène dans ces phases inhibait très nettement la formation de la variété $\beta\text{-PbF}_2$ [28,29].

Le deuxième domaine, beaucoup plus étendu, correspond aux taux plus élevés de substitution en tellure: $x \geq 0,1$ pour la solution solide $\text{Pb}_{1-x}\text{Te}_x\text{F}_{2-2x}\text{O}_{2x}$; $x \geq 0,05$ pour la solution solide $\text{Pb}_{1-x}\text{Te}_x\text{F}_2\text{O}_x$; et $x \geq 0,02$ pour la solution solide $\text{Pb}_{1-x}\text{Te}_x\text{F}_{2+2x}$.

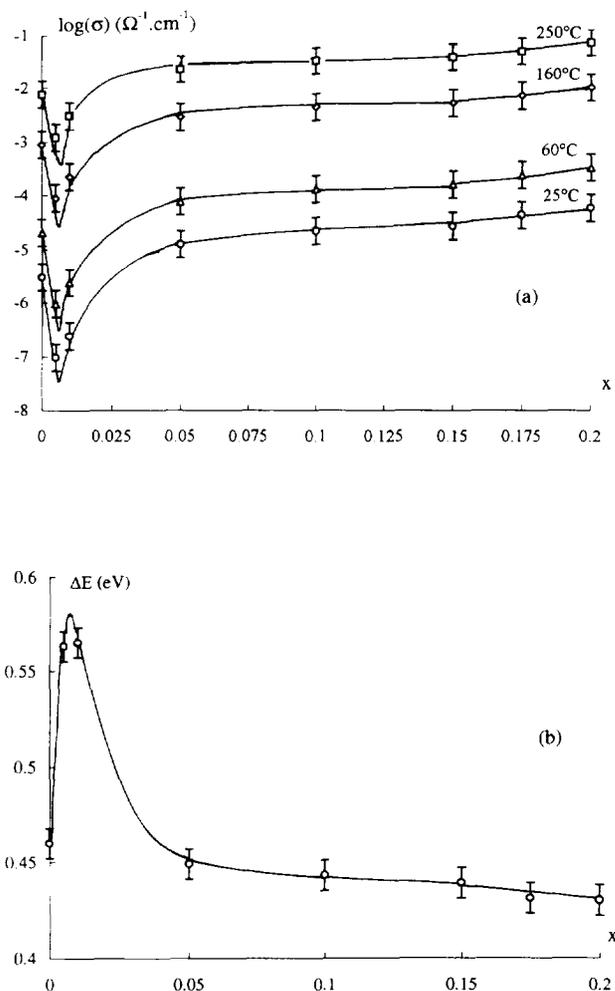


Fig. 6. Isothermes de variation de σ (a) et évolution de ΔE (b) en fonction du taux x de substitution pour $\text{Pb}_{1-x}\text{Te}_x\text{F}_2\text{O}_x$.

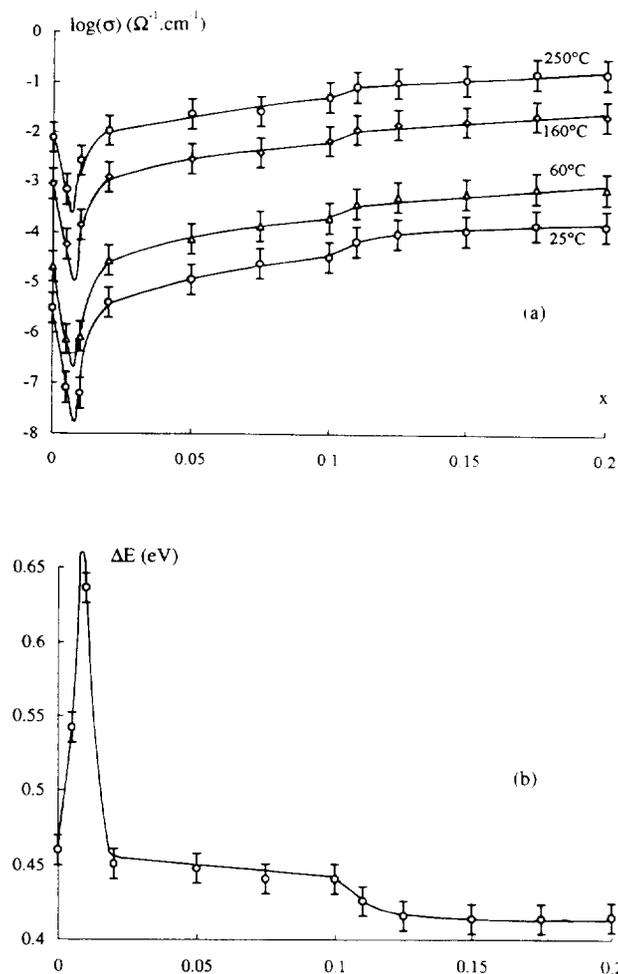


Fig. 7. Isothermes de variation de σ (a) et évolution de ΔE (b) en fonction du taux de substitution pour $\text{Pb}_{1-x}\text{TeF}_{2+2x}$.

Deux types de comportement y sont observés:

1. Dans le cas de la solution solide du système $\text{PbF}_2\text{--TeO}_2$, la conductivité σ de même que l'énergie d'activation ΔE décroissent régulièrement avec le taux en tellure croissant. Si la décroissance de ΔE est difficile à expliquer, celle de σ est par contre tout à fait logique: elle traduit tout simplement la diminution du nombre d'espèces mobiles F^- et leur difficulté croissante à se déplacer dans une matrice fluorine conservant une stoechiométrie MX_2 et se contractant (a_{F} diminue, comme nous l'avons vu, avec x croissant).

2. Pour les deux autres solutions solides, c'est au contraire une croissance régulière de la conductivité, associée à une décroissance de l'énergie d'activation, qui est observée.

Cette évolution, fréquemment rencontrée dans la plupart des solutions solides de type fluorine excédentaires en anions, est l'expression d'une augmentation de la mobilité et du nombre des espèces mobiles (augmentation du nombre de lacunes sur les sites anioniques normaux et du nombre d'anions en positions interstitielles) avec le taux croissant en cation dopant. Elle est logiquement plus accentuée dans le cas de la solution solide purement fluorée.

Remarque

Pour la solution solide purement fluorée, une augmentation brutale de la conductivité, associée à une diminution aussi nette de ΔE , est observée pour les compositions voisines de $x=0,1$ (Fig. 7). Cet accident correspond, comme nous l'avons vu précédemment, à l'apparition d'une surstructure modulable complexe. Une telle évolution est a priori quelque peu surprenante, dans la mesure où la mise en ordre des défauts dans ce type de phases se traduit généralement par une diminution de la conductivité ionique [2,7,11,14]. Elle montre bien le caractère tout à fait original de cette surstructure dont la formation correspond d'ailleurs à une augmentation assez étonnante du paramètre de maille a_{F} du sous-réseau fluorine. Seule une étude structurale approfondie par diffraction des rayons X et des neutrons permettra de lui donner une explication claire.

5.3. Comparaison avec les autres phases à base de PbF_2

Les courbes des Figs. 8 et 9 permettent de comparer l'évolution des caractéristiques électriques de la solution solide purement fluorée avec celles des phases homologues à base de PbF_2 comportant, soit un autre cation tétravalent

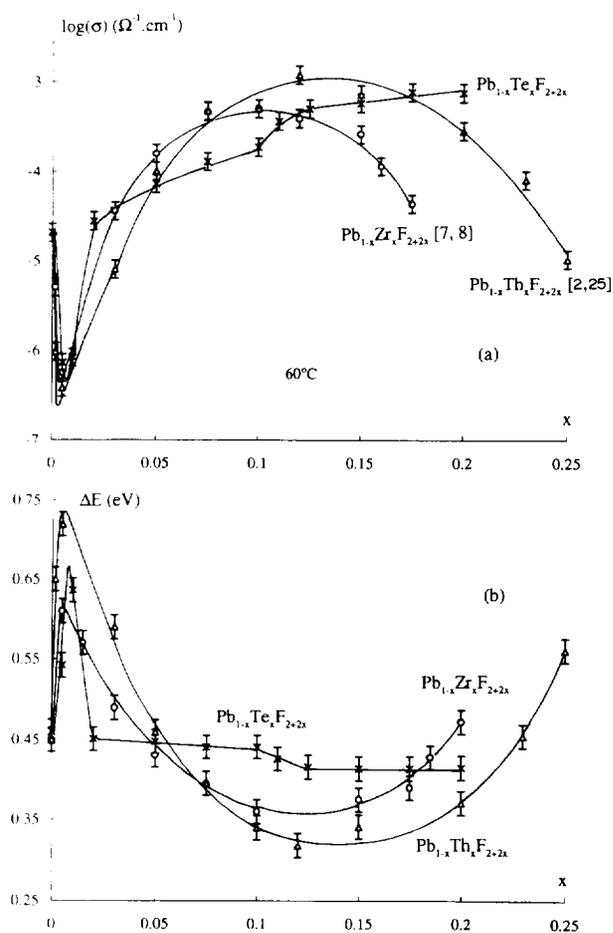


Fig. 8. Evolution à 60 °C avec la composition x de la conductivité σ (a) et de l'énergie d'activation ΔE (b) pour trois solutions solides dopées avec un élément tétravalent (Zr^{IV} , Th^{IV} , Te^{IV}).

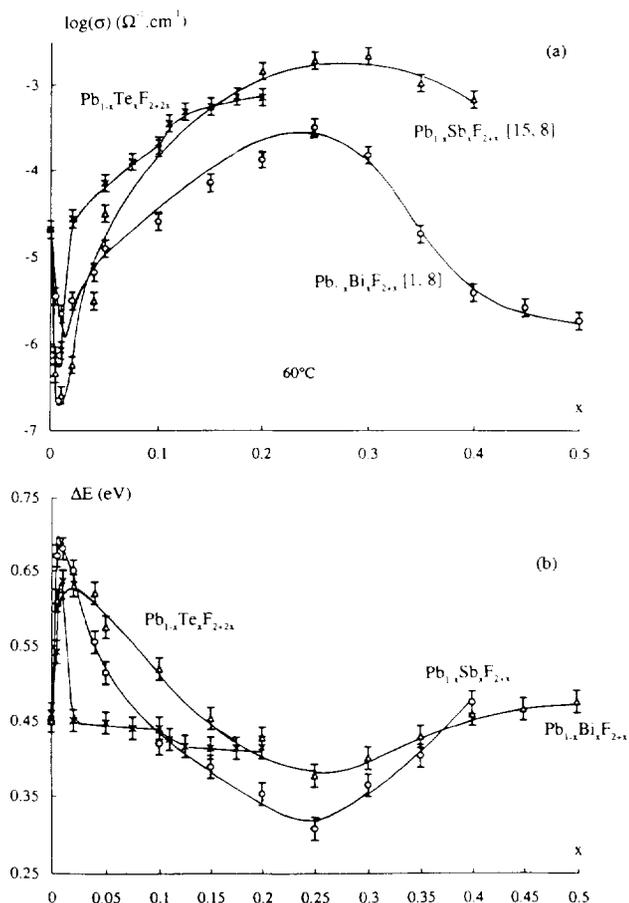


Fig. 9. Evolution à 60 °C avec la composition x de la conductivité σ (a) et de l'énergie d'activation ΔE (b) pour trois solutions solides dopées avec un cation comportant une paire inerte (Sb^{3+} , Bi^{3+} , Te^{4+}).

(Zr^{4+} et Th^{4+} en l'occurrence) soit un autre cation à paire non engagée tels Sb^{3+} et Bi^{3+} .

On peut constater que le comportement pour les faibles taux de dopage est absolument similaire à celui observé pour l'ensemble des autres phases, ce qui semble confirmer que le minimum de conductivité est relativement indépendant de la nature et du taux du cation dopant.

Pour les taux plus élevés de substitution on remarque au contraire une différence assez nette du comportement. Alors que toutes les autres phases présentent pour les taux les plus élevés une diminution sensible de la conductivité, associée à une augmentation de l'énergie d'activation (le maximum de σ et le minimum de ΔE se situant généralement vers le milieu du domaine chimique d'existence), la solution solide $\text{Pb}_{1-x}\text{Te}_x\text{F}_{2+2x}$ améliore progressivement ses performances avec x croissant (on note tout au plus un léger plafonnement de ces dernières pour les plus fortes valeurs de x).

Cette différence de comportement est vraisemblablement la conséquence, d'une part d'un phénomène tout à fait original de clusterisation et de mise en ordre des défauts structuraux, d'autre part d'un accroissement particulièrement important du volume de la maille fluorine de base, phénomènes eux-mêmes liés à la spécificité cristalchimique du

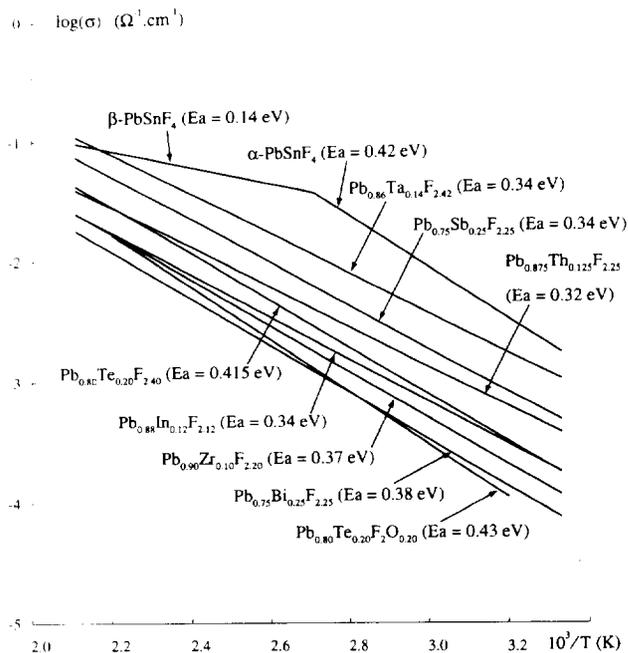


Fig. 10. Variation de la conductivité de divers conducteurs anioniques fluorés en fonction de l'inverse de la température.

cation Te^{4+} (activité stéréochimique particulièrement importante de la paire solitaire, rayon ionique anormalement élevé, etc.).

6. Conclusions

Comme nous l'avions supposé, les solutions solides à base de $\beta\text{-PbF}_2$ dopé au tellure sont d'excellents conducteurs anioniques. Les courbes de la Fig. 10 montrent en effet que les performances de la phase $\text{Pb}_{0.80}\text{Te}_{0.20}\text{F}_{2.40}$ la situent au niveau des meilleurs conducteurs par ions fluorure actuellement connus.

Cette étude a par ailleurs permis de confirmer pour ce type de phases: (i) le phénomène, encore mal expliqué, de chute de la conductivité pour les faibles taux de dopage; (ii) l'influence négative des ions O^{2-} sur la mobilité des ions F^- ; et (iii) le caractère très spécifique des composés fluorés ou oxyfluorés du tellure (IV).

Bibliographie

- [1] C. Lucat, G. Campet, J. Claverie, J. Portier, J.M. Réau et P. Hagenmuller, *Mater. Res. Bull.*, 11 (1976) 167.
- [2] J.M. Réau, A. Rhandour, C. Lucat, J. Portier et P. Hagenmuller, *Mater. Res. Bull.*, 13 (1978) 827.
- [3] J.M. Réau, C. Lucat, J. Portier, P. Hagenmuller, L. Cot et S. Vilminot, *Mater. Res. Bull.*, 13 (1978) 877.
- [4] C. Lucat, A. Rhandour, J.M. Réau, J. Portier et P. Hagenmuller, *Ann. Chim. (Paris)*, (1978) 279.
- [5] C. Lucat, A. Rhandour, J.M. Réau, J. Portier et P. Hagenmuller, *J. Solid State Chem.*, 29 (1979) 373.

- [6] C. Lucat, A. Rhandour, L. Cot et J.M. Réau, *Solid State Commun.*, 32 (1979) 167.
- [7] Ph. Darbon, J.M. Réau, P. Hagenmuller, Ch. Depierreux, J.P. Laval et B. Frit, *Mater. Res. Bull.*, 16 (1981) 389.
- [8] Ph. Darbon, J.M. Réau et P. Hagenmuller, *Solid State Ionics*, 2 (1981) 131.
- [9] P. Hagenmuller, J.M. Réau, C. Lucat, S. Matar et G. Villeneuve, *Solid State Ionics*, 3/4 (1981) 341.
- [10] J.M. Réau, J. Grannec, C. Lucat, C. Chartier, S. Matar, J. Portier et P. Hagenmuller, *J. Fluorine Chem.*, 19 (1982) 363.
- [11] J.M. Réau, S. Matar, S. Kacim, J.C. Champarnaud et B. Frit, *Solid State Ionics*, 7 (1982) 165.
- [12] S. Matar, J.M. Réau et P. Hagenmuller, *J. Fluorine Chem.*, 20 (1982) 529.
- [13] J.M. Réau, P.P. Fedorov, L. Rabardel, S. Matar et P. Hagenmuller, *Mater. Res. Bull.*, 18 (1983) 1235.
- [14] J.L. Soubeyroux, S. Matar, J.M. Réau et P. Hagenmuller, *Solid State Ionics*, 14 (1984) 337.
- [15] J.M. Réau, A. Rhandour, S. Matar et P. Hagenmuller, *J. Solid State Chem.*, 55 (1984) 7.
- [16] J.M. Réau et J. Grannec, *Inorg. Solid Fluorides*, 12 (1985) 424.
- [17] A. Rhandour, J.M. Réau et P. Hagenmuller, *J. Solid State Chem.*, 51 (1986) 197.
- [18] M. Wahbi, J.M. Réau et J. Sénégas, *Phys. Status Solidi A*, 125 (1991) 517.
- [19] J.P. Bastide, P. Germain, J. Thourey et G. Perachon, *Mater. Res. Bull.*, 19 (1984) 7.
- [20] J. Carré, P. Claudy, M. Kollmansberger, J. Bousquet, E. Garnier et P. Barberi, *J. Fluorine Chem.*, 11 (1978) 613.
- [21] G.A.R. Hartley, T.H. Henry et R. Whytlaw-Gray, *Nature*, 142 (1938) 956.
- [22] J.H. Junkin, H.A. Bernhardt et E.J. Barber, *J. Am. Chem. Soc.*, 74 (1952) 5749.
- [23] A. Le Bail, H. Duroy et J.L. Fourquet, *Mater. Res. Bull.*, 23 (1988) 447.
- [24] M. Evain, programme non publié, Institut des Matériaux de Nantes, 1992.
- [25] A. Mikou, *Thèse de Doctorat ès Sciences*, Université de Limoges, 1986.
- [26] R.D. Shannon, *Acta Crystallogr.*, A32 (1976) 751.
- [27] C.C. Liang et A.V. Joshi, *J. Electrochem. Soc., Electrochem. Sci. Technol.*, (1973) 466.
- [28] J.H. Kennedy, R. Miles et J. Hunter, *J. Electrochem. Soc., Electrochem. Sci. Technol.*, (1973) 1441.
- [29] P.W.M. Jacobs et S.H. Ong, *J. Solid State Chem.*, 32 (1980) 193.
- [30] J.P. Laval et B. Frit, travaux non publiés.
- [31] M. El Farissi, *Thèse de Doctorat ès Sciences*, Université de Limoges, 1987.