

Corrélations entre propriétés électriques et structurales de solutions solides de type fluorine à excès d'anions: Essai de modélisation

J. M. REAU, J. SENEGAS, ET M. EL OMARI

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

Received February 13, 1989

In a fluoride ion excess CaF_2 -type solid solution of formulation $M_{1-x}^{2+}M_x'^{2+\alpha}\text{F}_{2+\alpha x}$ ($\alpha = 1, 2, 3$), the sum of the interstitial fluoride ions n_{Fint} and the sum of the vacancies in normal sites n_{\square} can be represented according to general equations $y = (mx^3 + \lambda qx)/(x^2 + q)$: the m and λ parameters depend on structural features, and q is bound to electrical properties. This model allows one to correlate in a continuous way the composition dependence of electrical properties and the progressive extension of clusterization when the substitution rate increases. © 1990 Academic Press, Inc.

Introduction

Les performances électriques remarquables manifestées par les fluorures et oxyfluorures ont entraîné au cours des dix dernières années un développement considérable des recherches sur les électrolytes solides de l'ion fluor, à la fois sur le plan fondamental et sur celui des applications. L'étude systématique de tels matériaux a conduit à la mise en évidence d'un certain nombre de critères de sélection destinés à l'optimisation des propriétés électriques (non-stoechiométrie, coordinence anionique, polarisabilité cationique, entropie de fusion . . .) et à l'élaboration de matériaux originaux à forte mobilité de l'ion fluor tels que $M\text{BiF}_4$ ($M = \text{K}, \text{Rb}, \text{Tl}$), $\text{Pb}_{0,86}\text{Ta}_{0,14}\text{F}_{2,42}$, PbSnF_4 ou TlSn_2F_5 (1–6).

Les influences conjuguées de la non-stoechiométrie et de la polarisabilité du sous-réseau cationique ont privilégié deux grandes familles de matériaux, les phases de type tysonite déficitaires en anions et

contenant l'ion bismuth (Bi^{3+}) (7, 8) d'une part, les phases de type fluorine excédentaires en anions basées sur la matrice PbF_2 β (2) d'autre part. De nouveaux critères d'optimisation tels que la différence de taille entre le cation-dopant et le cation-hôte ont été révélés (9). Tous ces critères constituent des facteurs susceptibles d'influencer, à des degrés divers, la nature de l'ordre à courte distance et la variation des propriétés électriques.

L'établissement de corrélations entre l'ordre à courte distance et les mécanismes de diffusion dans les conducteurs ioniques fluorés était donc devenu un objectif prioritaire. La connaissance des caractéristiques structurales de phases ordonnées proches des solutions solides désordonnées à longue distance s'avère alors fort utile. Ainsi la variation des propriétés électriques avec le taux de substitution au sein de $\text{K}_{1-x}\text{Bi}_x\text{F}_{1+2x}$ ($0,50 \leq x \leq 0,70$) a été expliquée à l'aide d'un modèle basé sur la structure de $\text{KBi}_3\text{F}_{10}$ ($x = 0,75$) décrivant le ré-

seau comme l'association d'un cluster cubooctaédrique et d'un "cube": bien que le nombre de lacunes augmente avec x croissant, l'affaiblissement des performances électriques lorsque x croît est étroitement lié à la diminution du nombre de lacunes dans les entités de type "cube", les lacunes piégées dans les cubooctaèdres ne jouant qu'un rôle mineur dans les mécanismes de diffusion à longue distance (10).

Les performances électriques des solutions solides de type fluorine à insertion d'anions de formulation $M_{1-x}^{2+}M_x'^{2+\alpha}F_{2+\alpha x}$ où $M = \text{Ca, Sr, Ba, Pb}$ et $M' = \text{Y, Ln, Bi}$ ($\alpha = 1$), Zr, Th ($\alpha = 2$), Ta ($\alpha = 3$) varient notablement, pour un taux de substitution donné, avec la taille et la charge des cations mis en jeu et s'expliquent à l'aide des critères d'optimisation (2). En revanche des corrélations entre la variation avec la composition des propriétés structurales et électriques n'ont jusqu'à présent été établies qu'avec quelques couples (M, M') particuliers (11, 12). On pouvait espérer que la nature de l'ordre à courte distance qui est fonction de nombreux facteurs, en particulier la taille du cation hôte, celle du cation dopant, le taux de substitution rapprocher pourrait plus généralement rendre compte de la variation des propriétés électriques avec la composition. Différents modèles d'ordre à courte distance ont été proposés à base de clusters simples ou plus étendus associant de manière différente les cations substitutionnels et les anions interstitiels de type F' , F'' ou F''' (13–22). La recherche d'une relation mathématique rendant compte de la variation des nombres des ions fluor normaux et interstitiels avec la composition et permettant d'expliquer la variation des propriétés électriques, présentait l'avantage de pouvoir interpréter de manière continue l'évolution progressive de la clustérisation. Cette équation permettrait ensuite de proposer un modèle d'ordre à courte distance au sein de solutions solides à insertion d'anions pour lesquelles n'a été

déterminée que la variation avec la composition des propriétés électriques.

La première partie de ce mémoire est consacrée à une nouvelle classification des clusters basée sur la coexistence ou non de deux types d'ions fluor interstitiels. Nous avons établi ensuite dans une deuxième partie l'expression analytique de la variation avec la composition de la somme des ions fluor interstitiels et de la somme des lacunes. Un modèle est proposé pour corrélérer les propriétés électriques et structurales d'un grand nombre de solutions solides de structure dérivée du type fluorine.

I. Classification des clusters

La structure MF_2 de type fluorine peut être décrite comme un empilement cubique simple d'anions F^- dont les cations M^{2+} occupent alternativement la moitié des sites cubiques.

Pour les très faibles taux de substitution du cation divalent par un cation tri-, tétra- ou pentavalent ($x \leq 0,01$), les solutions solides $M_{1-x}^{2+}M_x'^{2+\alpha}F_{2+\alpha x}$ de structure dérivée du type fluorine se caractérisent par l'introduction d'anions excédentaires dans les sites interstitiels par compensation de charge. Les paires de défauts ponctuels ainsi créées sont appelées communément nn ou nnn. Rappelons que la paire nn (nearest-neighbor) est de symétrie quadratique C_{4v} et la paire nnn (next nearest-neighbor) de symétrie trigonale C_{3v} (Fig. 1). La formation préférentielle de l'un ou l'autre des deux types de défauts est liée à la différence de taille entre les cations hôtes et substitutionnels (23–26).

Pour les taux de substitution plus élevés ($x \geq 0,01$) se forment des défauts structuraux plus complexes, appelés clusters, regroupant un ou plusieurs cations dopants, des lacunes anioniques et des anions interstitiels. Cette clustérisation est caractérisée par le transfert d'ions fluors des positions normales vers les positions inter-

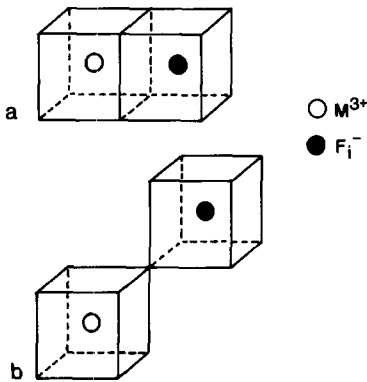


FIG. 1. Paires de défauts: (a) nn et (b) nnn.

stielles avec libération de lacunes (22). Il en résulte une amélioration des propriétés électriques liées à l'accroissement du désordre anionique (27).

Différentes études structurales par diffraction de neutrons ont permis de classer les anions interstitiels en trois catégories (13, 14, 18, 28):

—les anions en position $\frac{1}{2}, u, u$ ($0,36 \leq u \leq 0,41$) appelés F' correspondent à des anions décalés du site interstitiel idéal ($\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$) dans les directions [110].

—les anions en position v, v, v ($v \approx 0,40$) appelés F'' correspondent à des anions décalés dans les directions [111].

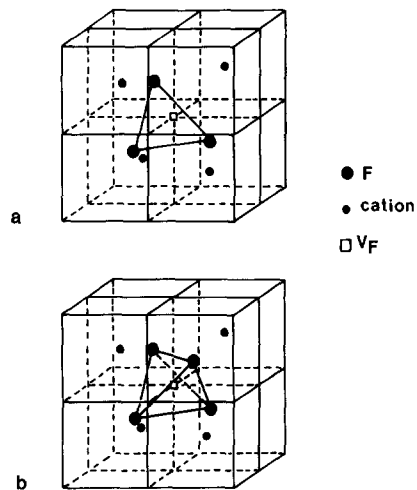
—les anions en position v, v, v ($v \approx 0,30$) appelés F''' qui sont plus proches des sites anioniques normaux F ($\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}$) que les anions F'' ont été mis en évidence dans le cas de solutions solides telles que $Pb_{1-x}Th_xF_{2+2x}$ (29) et $Ca_{1-x}M''_xF_{2+2x}$ ($M'' = Th, U$) (18, 30).

La détermination de la nature et de la distribution avec la composition des ions fluor en position normale et interstitielle alliée à la connaissance des caractéristiques structurales de phases ordonnées proches des solutions solides désordonnées a permis de proposer des modèles d'ordre à courte distance. Un large éventail de solu-

tions solides a été exploré. Trois principaux types de clusters ont été mis en évidence:

—les clusters simples de la famille 1:0: m construits autour d'une seule lacune anionique et comportant m anions interstitiels F'' . Ainsi les clusters 1:0:3 et 1:0:4 (Fig. 2) ont été proposés respectivement pour les solutions solides $Ca_{1-x}M''_xF_{2+2x}$ ($M'' = Th, U$) (18, 30) et pour la composition $Sr_{0,69}La_{0,31}F_{2,31}$ de la solution solide $Sr_{1-x}La_xF_{2+x}$ (31).

—les clusters cubooctaédriques notés 8:12:0 ou 8:12:1 basés sur l'association de 8 lacunes anioniques et de 12 anions interstitiels F' . Ce cluster est basé sur un groupement octaédrique de six antiprismes quadratiques liés par les sommets autour d'une cavité cubooctaédrique occupée ou non par un anion supplémentaire en position interstitielle F'' (Fig. 3). L'existence de tels clusters isolés dans des phases ordonnées telles que KY_3F_{10} (32), la tveïtite (33), $Na_7Zr_6F_{31}$ (34), a été proposée dans des phases désordonnées telles que $Na_{1-x}Y_xF_{1+2x}$ (35), $K_{1-x}Bi_xF_{1+2x}$ (36), $Ca_{1-x}Y_xF_{2+x}$ (15), $Sr_{0,84}Lu_{0,16}F_{2,16}$ (37).

FIG. 2. Clusters de la famille 1:0: m : (a) 1:0:3 et (b) 1:0:4.

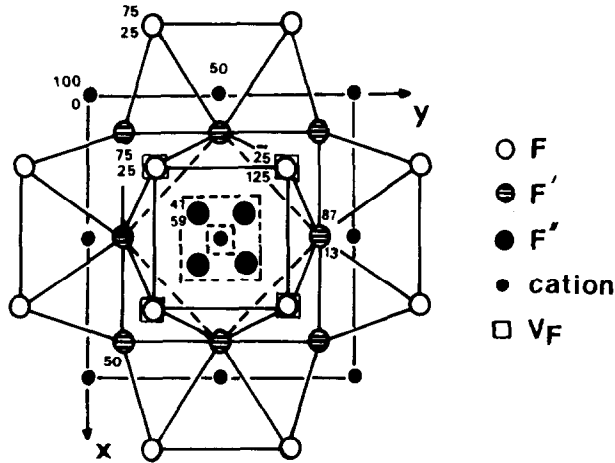


FIG. 3. Cluster cubo-octaédrique 8 : 12 : 1 projeté sur le plan xOy (seule une des huit positions F'' est occupable).

—les clusters colonnaires constitués de doubles colonnes, plus ou moins développées, soit d'antiprismes quadratiques $M'F_8$ (16), soit de prismes triangulaires monocapés $M'F_7$ (17). Ces clusters notés $2n + 2 : 4n : 2$ (Fig. 4) ou $2n + 2 : 3n : 2$ sont basés sur l'association de $(2n + 2)$ lacunes anioniques, $4n$ ou $3n$ anions interstitiels F' et 2 anions interstitiels F'' . Ces clusters de-

viennent infinis dans les phases ordonnées telles que Pb_3ZrF_{10} (38) et Pb_2InF_7 (17).

Une étude très récente vient de mettre en évidence que les conditions de stabilité relative de ces trois familles de clusters sont étroitement liées à la taille du cation dopant ainsi qu'à celle du cation hôte (39).

Il faut rappeler, par ailleurs, que d'autres

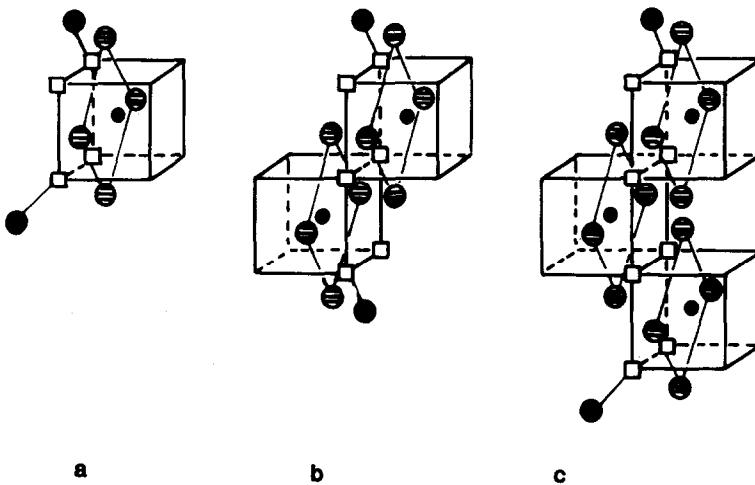


FIG. 4. Modèles d'ordre à courte distance proposés pour la solution solide $Pb_{1-x}Zr_xF_{2+2x}$ (16): (a) cluster 4 : 4 : 2, (b) cluster 6 : 8 : 2 et (c) cluster 8 : 12 : 2.

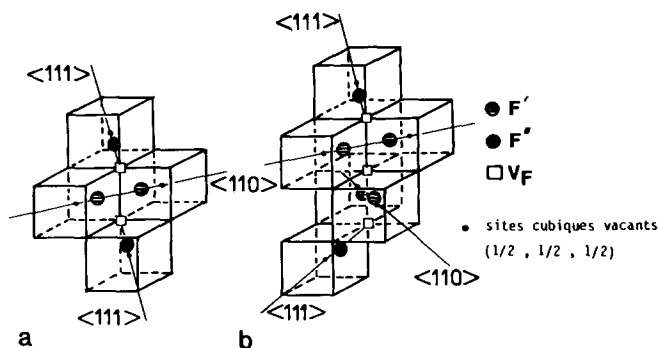


FIG. 5. Clusters 2:2:2 (a) et 3:4:2 (b) (14).

types de clusters ont été proposés: l'existence d'anions interstitiels de type F' et F'' dans la solution solide $\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{F}_{2+x}$ a été interprétée d'abord par la formation des clusters bien connus 2:2:2 et 3:4:2 (14) (Fig. 5), puis par celle du cluster 4:4:3 (Fig. 6) associant un antiprisme YF_8 et deux polyèdres YF_9 (15). L'existence de dimères La_2F_{16} (Fig. 7) associant à deux cations La^{3+} deux lacunes anioniques V_F et quatre ions fluor F'' a été suggérée dans $\text{Ca}_{0,68}\text{La}_{0,32}\text{F}_{2,32}$ (40).

Il nous est apparu nécessaire de classer les nombreux modèles à courte distance qui ont été proposés jusqu'à présent. Ils se distinguent les uns des autres en fonction des nombres d'ions fluor en position intersti-

tielle $n_{F'}$ et $n_{F''}$ et de leur variation avec le taux de substitution. Réciproquement, l'établissement de relations linéaires entre $n_{F'}$, $n_{F''}$ et x du type

$$pn_{F'} + qn_{F''} = \alpha x$$

(p et q sont des nombres entiers ou fractionnaires, x le taux de substitution, α un nombre égal respectivement à 1, 2 ou 3 lorsque l'on introduit dans la matrice MF_2 un substituant tri-, tétra- ou pentavalent) pouvait s'avérer très utile dans le choix d'un modèle à courte distance dans la mesure où la solution solide envisagée comporte un domaine d'existence suffisamment grand. Nous ne tiendrons pas compte ici de l'existence éventuelle des ions fluor F'''.

D'autre part, la neutralité électrique du cluster, la coordinence du cation dopant et les contraintes stériques seront bien en-

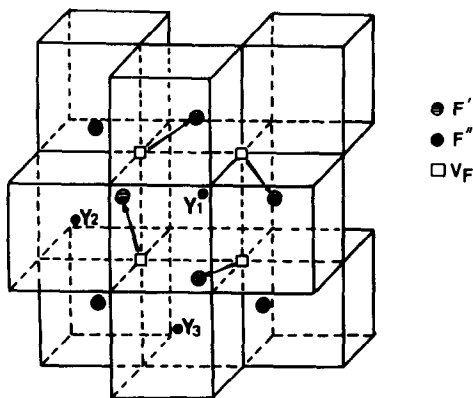
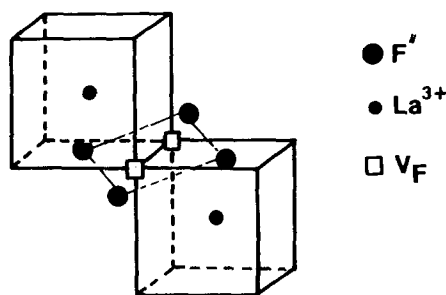


FIG. 6. Clusters 4:4:3 (15).

FIG. 7. Dimère La_2F_{16} (40).

tendu des critères qui seront pris en considération dans le choix définitif du modèle.

A. Cas général: Coexistence d'ions fluor F' et F''

Il est a priori difficile d'établir une systématique dans la mesure où de nombreux clusters, colonnaires, cubooctaédriques, rapprocher comportent simultanément des ions fluor F' et F'' . D'autre part, il est souvent difficile de déterminer la valeur de n' dans un cluster colonnaire tel que le $2n + 2:4n:n'$ par exemple. Pour des raisons d'ordre stérique (15), nous limiterons notre étude à $n' \leq 5$.

(a) *Clusters monodimensionnels bifilaires.* Les clusters colonnaires constitués de n antiprismes à base carrée ($2n + 2:4n:n'$) ou triangulaire ($2n + 2:3n:n'$) sont des clusters monodimensionnels à doubles files de lacunes.

—*Clusters $2n + 2:4n:n'$.* Les nombres de lacunes en position normale, n_{\square} , et d'interstitiels $n_{F'}$ et $n_{F''}$ sont respectivement proportionnels à $2n + 2$, $4n$ et n' . D'autre part, la somme des ions fluor est égale à $2 + \alpha x$. Les nombres d'ions fluor en position normale et interstitielle sont donnés par les équations suivantes:

$$n_F = 2 - \frac{2(n+1)\alpha x}{n' + 2n - 2} \quad (1)$$

$$n_{F'} = \frac{4n\alpha x}{n' + 2n - 2} \quad (2)$$

$$n_{F''} = \frac{n'\alpha x}{n' + 2n - 2} \quad (3)$$

L'élimination de n entre les expressions de $n_{F'}$ et $n_{F''}$ conduit à la relation générale:

$$n_{F'} + \left(\frac{2n' - 4}{n'}\right) n_{F''} = 2\alpha x \quad (4)$$

et aux applications particulières:

$$n' = 1: \quad n_{F'} - 2n_{F''} = 2\alpha x \quad (5)$$

$$n' = 2: \quad n_{F'} = 2\alpha x \quad (6)$$

$$n' = 3: \quad n_{F'} + \frac{2}{3}n_{F''} = 2\alpha x \quad (7)$$

$$n' = 4: \quad n_{F'} + n_{F''} = 2\alpha x \quad (8)$$

$$n' = 5: \quad n_{F'} + \frac{6}{5}n_{F''} = 2\alpha x. \quad (9)$$

A partir des valeurs expérimentales des nombres $n_{F'}$ et $n_{F''}$ déterminées par diffraction de neutrons pour différentes valeurs du taux de substitution, il est possible de choisir la relation la mieux satisfaite entre ces 5 applications et d'en déduire la valeur de n' dans la mesure où un cluster $2n + 2:4n:n'$ serait définitivement retenu.

L'application de ce processus à la solution solide $Pb_{1-x}Bi_xF_{2+x}$ ($0 \leq x \leq 0,50$) pour laquelle $n_{F'}$ et $n_{F''}$ ont été déterminés pour différentes valeurs de x (41) conduit aux résultats suivants rassemblés dans le tableau I. Le meilleur accord est obtenu avec la relation (6) et conduit à la valeur $n' = 2$. Il faut noter toutefois que le cluster $2n + 2:4n:2$, appliqué à $Pb_{1-x}Bi_xF_{2+x}$, n'est électriquement neutre que s'il fait intervenir $2n Bi^{3+}$.

L'application de ce même processus à la solution solide $Ca_{1-x}Y_xF_{2+x}$ ($0 \leq x \leq 0,38$) conduit sans ambiguïté à la valeur $n' = 3$ (Tableau II). Ce résultat est en accord avec la proposition du cluster $4:4:3$ pour cette solution solide dans le domaine ($0 \leq x \leq 0,25$) (15). Le $4:4:3$ est le cluster monomère du $2n + 2:4n:3$ ($n = 1$). Ce cluster $4:4:3$ qui fait intervenir 3 cations Y^{3+} est électriquement neutre.

—*Clusters $2n + 2:3n:n'$.* Les clusters colonnaires constitués de n antiprismes à base triangulaire répondent aux équations suivantes:

$$n_F = 2 - \frac{2(n+1)\alpha x}{n' + n - 2} \quad (10)$$

$$n_{F'} = \frac{3n\alpha x}{n' + n - 2} \quad (11)$$

$$n_{F''} = \frac{n'\alpha x}{n' + n - 2} \quad (12)$$

TABLEAU I
APPLICATION DU MODÈLE DE CLUSTER $2n + 2 : 4n : n'$ À $\text{Pb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{F}_{2+x}$

	x	0,05	0,10	0,15	0,25	0,30	0,40	0,48
	$2\alpha x$ ($\alpha = 1$)	0,10	0,20	0,30	0,50	0,60	0,80	0,96
$n' = 1$	$n_{F'} - 2n_{F''}$	0,10	0,08	0,20	0,32	0,30	0,43	0,83
$n' = 2$	$n_{F'}$	0,16	0,26	0,36	0,50	0,54	0,73	0,93
$n' = 3$	$n_{F'} + \frac{2}{3}n_{F''}$	0,19	0,32	0,41	0,56	0,62	0,83	0,96
$n' = 4$	$n_{F'} + n_{F''}$	0,21	0,35	0,44	0,59	0,66	0,88	0,98
$n' = 5$	$n_{F'} + \frac{4}{5}n_{F''}$	0,22	0,37	0,46	0,61	0,68	0,91	0,99

L'élimination de n entre les expressions de $n_{F'}$ et $n_{F''}$ conduit à la relation générale:

$$n_{F'} + \left(\frac{3n' - 6}{n'}\right) n_{F''} = 3\alpha x \quad (13)$$

et aux applications particulières:

$$n' = 1: n_{F'} - 3n_{F''} = 3\alpha x \quad (14)$$

$$n' = 2: n_{F'} = 3\alpha x \quad (15)$$

$$n' = 3: n_{F'} + n_{F''} = 3\alpha x \quad (16)$$

$$n' = 4: n_{F'} + \frac{2}{3}n_{F''} = 3\alpha x \quad (17)$$

$$n' = 5: n_{F'} + \frac{4}{5}n_{F''} = 3\alpha x. \quad (18)$$

Comme dans le cas du cluster $2n + 2 : 4n : n'$, la valeur de n' peut ainsi être déterminée pour le cluster $2n + 2 : 3n : n'$ à partir des données expérimentales.

Nous avons rassemblé dans le tableau III (a et b) la variation de n_F , $n_{F'}$ et $n_{F''}$ en fonction de n ($n' = \text{constante}$) pour les clusters $2n + 2 : 4n : n'$ et $2n + 2 : 3n : n'$. Un certain

nombre de remarques peuvent être suggérées:

—quelle que soit la valeur de n' envisagée, $n_{F'}$ lorsqu'il est défini, varie linéairement avec x lorsque $n = 1$. Lorsque n augmente, $n_{F''}$ décroît et $\rightarrow 0$, quels que soient les clusters envisagés. En revanche n_F et $n_{F'}$ sont des fonctions croissantes, décroissantes ou indépendantes de n en fonction de la valeur de n' envisagée.

—Lorsque $n \rightarrow \infty$, les valeurs de n_F , $n_{F'}$ et $n_{F''}$ obtenues sont spécifiques aux clusters $2n + 2 : 4n : n'$ ou $2n + 2 : 3n : n'$ envisagés mais indépendantes de la valeur de n' .

—Les clusters $2n + 2 : 4n : 4$ et $2n + 2 : 3n : 3$ comportent, quelle que soit la valeur de n , une variation linéaire de n_F et du nombre de lacunes en position normale n_{\square} ($n_{\square} = 2 - n_F$) avec la composition.

—Les clusters $2n + 2 : 4n : 2$ et $2n + 2 : 3n : 2$ comportent, quelle que soit la valeur de n , une variation linéaire de $n_{F'}$ avec la composition.

—Le rapport $n_{\square}/(n_{F'} + n_{F''})$ égal à $(2n + 2)/(4n + n')$ et $(2n + 2)/(3n + n')$ respectivement pour les clusters $2n + 2 : 4n : n'$ et $2n + 2 : 3n : n'$ a pour limite respectivement $\frac{1}{2}$ et $\frac{2}{3}$ lorsque $n \rightarrow \infty$. Suivant la valeur de n' envisagée, ce rapport est une fonction croissante, décroissante ou indépendante de n (Tableau IV). Ces valeurs limites sont les valeurs obtenues respectivement pour les phases ordonnées $\text{Pb}_3\text{ZrF}_{10}$ ($n_{\square}/n_{F'} = \frac{1}{2}$, $n_{F''} = 0$) et Pb_2InF_7 ($n_{\square}/n_{F'} = \frac{2}{3}$, $n_{F''} = 0$) (38).

TABLEAU II
APPLICATION DU MODÈLE DE CLUSTER
 $2n + 2 : 4n : n'$ À $\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{F}_{2+x}$

	x	0,06	0,10	0,15	0,25	0,32
	$2\alpha x$ ($\alpha = 1$)	0,12	0,20	0,30	0,50	0,64
$n' = 2$	$n_{F'}$	0,06	0,14	0,21	0,34	0,48
$n' = 3$	$n_{F'} + \frac{2}{3}n_{F''}$	0,09	0,19	0,30	0,51	0,68
$n' = 4$	$n_{F'} + n_{F''}$	0,11	0,22	0,34	0,60	0,78
$n' = 5$	$n_{F'} + \frac{4}{5}n_{F''}$	0,12	0,24	0,37	0,65	0,84

TABLEAU IIIa

VARIATION DE n_F , $n_{F'}$ ET $n_{F''}$ EN FONCTION DE n POUR LES CLUSTERS $2n + 2 : 4n : n'$
 (n, n' ENTIERS > 0 ; $1 \leq n' \leq 5$)

$2n + 2 : 4n : n'$	n	1	∞
$n_F = 2 - \frac{2(n+1)\alpha x}{n' + 2n - 2}$	$n' = 1, 2, 3$	$2 - \frac{4\alpha x}{n'}$	$2 - \alpha x$
	$n' = 4$		$2 - \alpha x$
	$n' = 5$		$2 - \alpha x$
$n_{F'} = \frac{4n\alpha x}{n' + 2n - 2}$	$n' = 1$	$\frac{4\alpha x}{n'}$	$2\alpha x$
	$n' = 2$		$2\alpha x$
	$n' = 3, 4, 5$		$2\alpha x$
$n_{F''} = \frac{n'\alpha x}{n' + 2n - 2}$	$n' = 1, \dots, 5$	αx	0

(b) *Clusters monodimensionnels monofilaires*: $n + 1 : 2n : n'$. Les clusters monodimensionnels monofilaires s'articulent autour d'une file de lacunes plus ou moins étendue. Ils répondent à formule générale $n + 1 : 2n : n'$ et aux équations suivantes:

$$n_F = 2 - \left(\frac{n + 1}{n' + n - 1} \right) \alpha x \quad (19)$$

$$n_{F'} = \left(\frac{2n}{n' + n - 1} \right) \alpha x \quad (20)$$

$$n_{F''} = \left(\frac{n'}{n' + n - 1} \right) \alpha x. \quad (21)$$

L'élimination de n entre $n_{F'}$ et $n_{F''}$ conduit à la relation générale:

$$n_{F'} + \left(\frac{2n' - 2}{n'} \right) n_{F''} = 2\alpha x \quad (22)$$

et aux applications particulières:

$$n' = 1: \quad n_{F'} = 2\alpha x \quad (23)$$

TABLEAU IIIb

VARIATION DE n_F , $n_{F'}$ ET $n_{F''}$ EN FONCTION DE n POUR LES CLUSTERS $2n + 2 : 3n : n'$
 (n, n' ENTIERS > 0 ; $1 \leq n' \leq 5$)

$2n + 2 : 3n : n'$	n	1(2 ^a)	$+\infty$
$n_F = 2 - \frac{2(n+1)\alpha x}{n' + n - 2}$	$n' = 1, 2$	$2 - \frac{4\alpha x}{n' - 1}$	$2 - 2\alpha x$
	$n' = 3$		$2 - 2\alpha x$
	$n' = 4, 5$		$2 - 2\alpha x$
$n_{F'} = \frac{3n\alpha x}{n' + n - 2}$	$n' = 1$	$\frac{3\alpha x}{n' - 1}$	$3\alpha x$
	$n' = 2$		$3\alpha x$
	$n' = 3, 4, 5$		$3\alpha x$
$n_{F''} = \frac{n'\alpha x}{n' + n - 2}$	$n' = 1, \dots, 5$	$\frac{n'\alpha x}{n' - 1}$	0

^a Lorsque $n' = 1$, n_F , $n_{F'}$ et $n_{F''}$ ne sont définis que pour $n > 1$.

TABLEAU IV
Variation du rapport $n_{\square}/(n_{F'} + n_{F''})$ EN FONCTION DE n POUR LES CLUSTERS
 $2n + 2:4n:n'$ ET $2n + 2:3n:n'$

$2n + 2:4n:n'$	n	1	$+\infty$
$\frac{n_{\square}}{n_{F'} + n_{F''}} = \frac{2n + 2}{4n + n'}$	$n' = 1, 2, 3$	$\frac{4}{4 + n'}$	$\frac{1}{2}$
	$n' = 4$		
	$n' = 5$		
$2n + 2:3n:n'$	n	1	$+\infty$
$\frac{n_{\square}}{n_{F'} + n_{F''}} = \frac{2n + 2}{3n + n'}$	$n' = 1, 2$	$\frac{4}{3 + n'}$	$\frac{2}{3}$
	$n' = 3$		
	$n' = 4, 5$		

$$n' = 2: n_{F'} + n_{F''} = 2\alpha x \quad (24)$$

$$n' = 3: n_{F'} + \frac{4}{3}n_{F''} = 2\alpha x. \quad (25)$$

Les équations (23) et (24) identiques respectivement aux équations (6) et (8) déterminées pour le cluster $2n + 2:4n:n'$ interviennent cependant pour des valeurs de n' moitié plus faibles.

L'application de ce processus à la solution solide $Pb_{1-x}Bi_xF_{2+x}$ ($0 \leq x \leq 0,50$) conduit alors à la valeur $n' = 1$ et à un cluster $n + 1:2n:1$ électriquement neutre.

Remarques.

—Les clusters bien connus $2:2:2$ et $3:4:2$ appartiennent aux clusters monodimensionnels monofilaires. Ce sont les deux premiers termes du cluster $n + 1:2n:n'$ correspondant à $n' = 2:n = 1$ ($2:2:2$), $n = 2$ ($3:4:2$).

—Le rapport $n_{\square}/(n_{F'} + n_{F''})$ égal à $(n + 1)/(2n + n')$ pour le cluster $n + 1:2n:n'$ a pour limite $\frac{1}{2}$ lorsque $n \rightarrow \infty$. C'est la même limite que celle calculée pour le cluster $2n + 2:4n:n'$.

(c) *Cluster cubooctaédrique: 8:12:1.* A la différence des clusters monodimensionnels ouverts, le cluster cubooctaédrique est

un cluster fermé dont les équations sont les suivantes:

$$n_F = 2 - \frac{8\alpha x}{5} \quad (26)$$

$$n_{F'} = \frac{12\alpha x}{5} \quad (27)$$

$$n_{F''} = \frac{\alpha x}{5}. \quad (28)$$

Le rapport $n_{\square}/(n_{F'} + n_{F''}) = \frac{8}{13}$ est indépendant de x .

Ce cluster mis en évidence dans des phases ordonnées telles que la tveitite de formule $Ca_{14}Y_5F_{43}$ (33) et $Na_7Zr_6F_{31}$ (34) est un cluster de grande taille dont la présence au sein de solutions solides à insertion d'anions nécessite une valeur élevée du taux de substitution. Sa neutralité électrique ne peut être assurée que par la présence d'un nombre important de cations dopants, 5 cations Y^{3+} par exemple dans la tveitite.

B. Cas particuliers: Présence d'ions fluor F' ou F''

(a) *Cluster cubooctaédrique: 8:12:0.* Le cluster $8:12:0$ qui ne fait intervenir que des ions fluor interstitiels F' a été mis en

évidence dans KY_3F_{10} (32), KBi_3F_{10} (36) et sa présence a été proposée dans $K_{1-x}Bi_xF_{1+2x}$ (36). Il lui correspond les équations suivantes:

$$n_F = 2 - 2\alpha x \quad (29)$$

$$n_{F'} = 3\alpha x. \quad (30)$$

Le rapport $n_{\square}/n_{F'} = \frac{2}{3}$ est indépendant de x .

Le cluster 8:12:0 n'est pas électriquement neutre dans KY_3F_{10} et KBi_3F_{10} où la neutralité électrique n'est finalement assurée que dans la mesure où les motifs cubooctaédriques $[KM_3F_{12}]^{2-}$ ($M = Y, Bi$) et des motifs cubiques $[K_3MF_8]^{2+}$ s'ordonnent régulièrement dans les trois directions de l'espace (32, 36).

(b) *Clusters 1:0:m*. Les clusters 1:0:m sont des clusters de petite taille comprenant seulement une lacune anionique et $m = 2, 3$ ou 4 ions fluor interstitiels F'' . Ils répondent aux équations suivantes:

$$n_F = 2 - \frac{\alpha x}{m-1} \quad (31)$$

$$n_{F'} = \frac{m}{m-1} \alpha x \quad (32)$$

$$\frac{n_{\square}}{n_{F''}} = \frac{1}{m}. \quad (33)$$

Le cluster 1:0:3 a été proposé pour les solutions solides $Ca_{1-x}M''_x F_{2+2x}$ ($M'' = Th, U$) (18, 30) et récemment pour la solution solide $Ca_{1-x}La_x F_{2+x}$ (39). Dans le cas de substituant tétravalent, le cluster 1:0:3 est électriquement neutre; en revanche, lorsque le substituant est trivalent, l'équilibre des charges entraîne la présence de deux substituants trivalents.

Remarque. Le dimère La_2F_{16} (40) qui présente les mêmes équations que le cluster 1:0:2 peut être identifié comme le cluster 2:0:4, multiple du 1:0:2.

II. Expression analytique de la variation avec la composition du nombre d'ions fluor en position interstitielle et du nombre de lacunes au sein d'une solution solide de type fluorine excédentaire en anions: Mise en place d'une équation générale

Le choix d'un modèle de cluster au sein d'une solution solide désordonnée de type fluorine excédentaire en anions est d'autant plus difficile que le nombre de clusters proposé est élevé et que les équations qui les régissent ne conduisent à des valeurs nettement distinctes que pour des valeurs relativement grandes du taux de substitution. Cependant un certain nombre de critères sont susceptibles de guider notre choix:

—La coordinence habituelle des cations dopants.

—L'existence de phases ordonnées de caractéristiques structurales connues proches de solutions solides désordonnées.

—La variation des propriétés électriques avec la composition.

Au sein d'une solution solide désordonnée, plusieurs processus de clustérisation peuvent être espérés:

—soit un cluster monomère, quelle que soit la valeur du taux de substitution.

—soit un cluster monomère qui devient progressivement un cluster étendu au fur et à mesure que x augmente.

—soit une transformation progressive d'un cluster monomère en un cluster fermé de grande taille. Dans ce cas, il apparaît raisonnable que les clusters mis en jeu aient des caractéristiques structurales voisines, en particulier la présence d'ions fluor interstitiels de même type.

D'autre part, les propriétés de conduction ionique de l'ion fluor ont été déterminées au sein de nombreuses solutions solides désordonnées à insertion d'anions (1). Dans le domaine de composition où les dé-

fautes structuraux s'organisent en clusters ($x \approx 0,01$) les propriétés électriques varient de manière très différente avec la composition selon la nature des couples (cation hôte-cation substituant) envisagés:

—soit la variation des propriétés électriques est monotone. $\log \sigma$ et ΔE_σ sont des fonctions quasi-linéaires de x , respectivement croissante et décroissante. Une telle variation a été observée pour la solution solide $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{F}_{2+x}$ ($5 \times 10^{-2} \approx x \leq 0,45$) en

accord avec le modèle EIM (enhanced ionic motion model) (12) (Figs. 8a et 8b).

—soit les propriétés électriques augmentent rapidement avec x pour les faibles taux de substitution, puis plus lentement lorsque x augmente et tendent vers une limite atteinte pour $x \approx x_L$ (x_L : valeur du taux de substitution correspondant à la limite extrême de solution solide). La solution solide $\text{Ca}_{1-x}\text{Gd}_x\text{F}_{2+x}$ présente une telle variation des propriétés électriques (11, 42) (Figs. 8a et 8b).

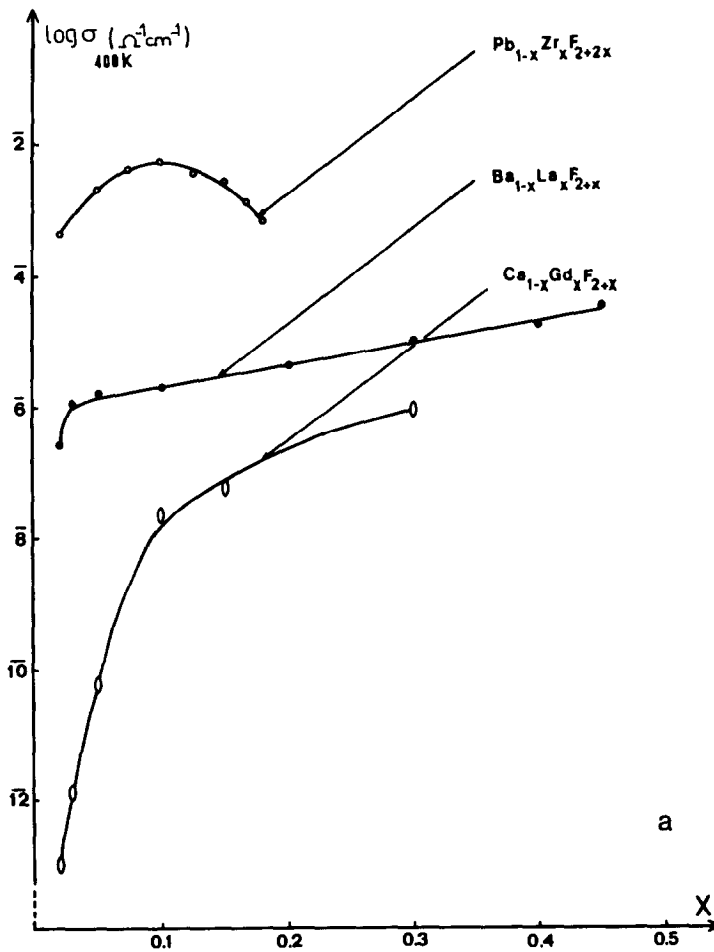


FIG. 8. (a) Variation de la conductivité à $T = 400$ K en fonction du taux de substitution pour les solutions solides $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{F}_{2+x}$ (12), $\text{Ca}_{1-x}\text{Gd}_x\text{F}_{2+x}$ (11) et $\text{Pb}_{1-x}\text{Zr}_x\text{F}_{2+2x}$ (43). (b) Variation de l'énergie d'activation ΔE_σ en fonction du taux de substitution pour les solutions solides $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{F}_{2+x}$ (12), $\text{Ca}_{1-x}\text{Gd}_x\text{F}_{2+x}$ (11) et $\text{Pb}_{1-x}\text{Zr}_x\text{F}_{2+2x}$ (43).

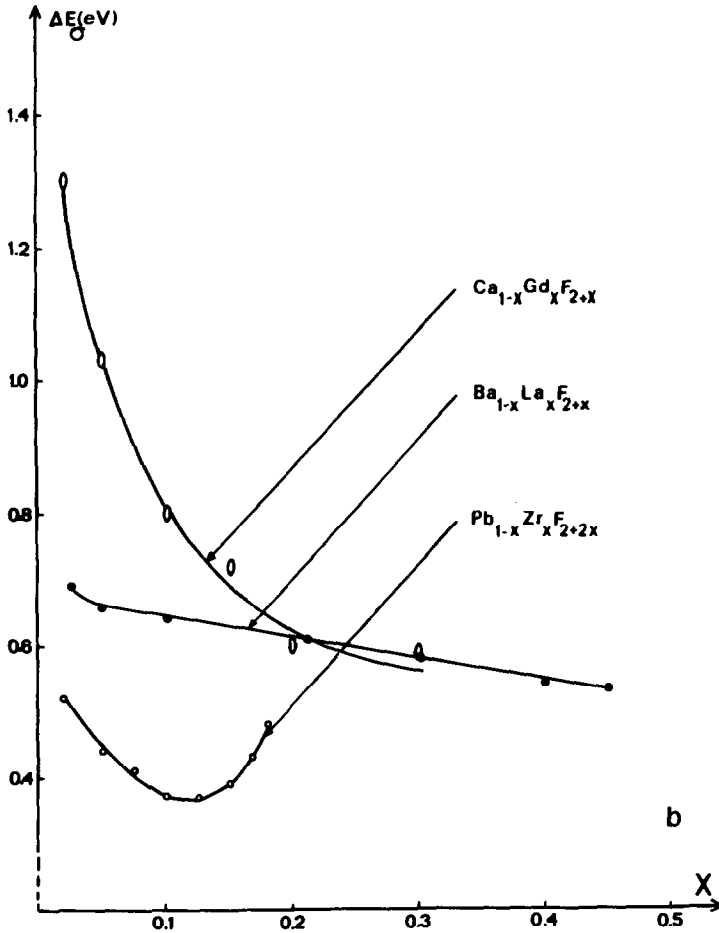


FIG. 8—Continued

—soit un maximum de conductivité lié à un minimum d'énergie d'activation est observé pour une valeur du taux de substitution inférieure à la limite extrême x_L de solution solide. Cette valeur est voisine de $x_{L/2}$ pour de nombreuses solutions solides à base de $\text{PbF}_2\beta$ telle que $\text{Pb}_{1-x}\text{Zr}_x\text{F}_{2+2x}$ par exemple (43) (Figs. 8a et 8b).

Il résulte des différentes études structurales par diffraction de neutrons de solutions solides désordonnées à insertion d'anions que les nombres d'ions fluor en position interstitielle et les nombres de lacunes sont susceptibles de varier de manière très différente avec la composition:

—soit leur variation est quasi-linéaire. Une telle variation est observée par exemple pour le nombre d'ions fluor $n_{F'}$ au sein de la solution solide $\text{Pb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{F}_{2+x}$ (41) (Fig. 9). Elle est probable pour le nombre de lacunes n_{\square} et d'ions fluor interstitiels $n_{F'}$ et $n_{F''}$ dans le cas de la solution solide $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{F}_{2+x}$ où l'existence de clusters de type 2 : 2 : 2 a été proposée pour les compositions relatives à $x = 0,209$ et $x = 0,492$ (44).

—soit l'accroissement des nombres d'ions fluor interstitiels et du nombre de lacunes augmente très rapidement pour les faibles taux de substitution, puis plus lente-

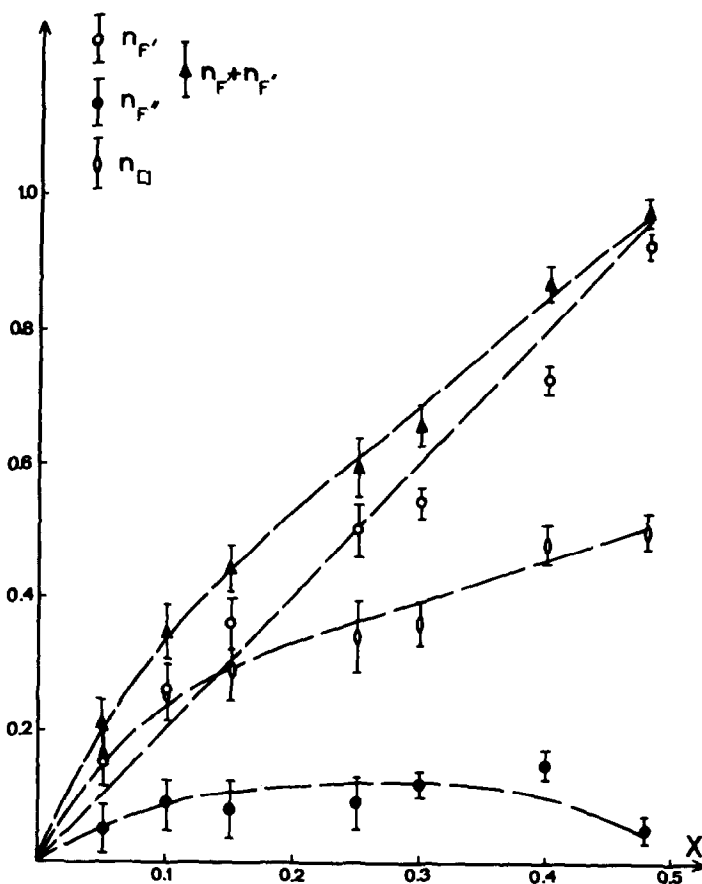


FIG. 9. Variation des nombres de lacunes n_{\square} et d'ions fluor en position interstitielle, n_F , $n_{F'}$, $n_F + n_{F'}$ en fonction du taux de substitution au sein de la solution solide $Pb_{1-x}Bi_xF_{2+x}$ (41).

ment, et tend vers une limite. La solution solide $Pb_{1-x}Bi_xF_{2+x}$ présente une telle variation (Fig. 9).

—soit un maximum est observé pour une valeur particulière du taux de substitution. C'est le cas du nombre d'ions fluor $n_{F'}$ dans $Pb_{1-x}Bi_xF_{2+x}$ (41) (Fig. 9).

Des corrélations entre propriétés électriques et structurales ont été effectuées au sein des solutions solides $Pb_{1-x}Bi_xF_{2+x}$ et $Pb_{1-x}Th_xF_{2+2x}$ (29); elles ont permis de mettre en évidence que les compositions qui présentent les meilleurs performances électriques sont proches des compositions pour lesquelles sont observés les changements de pente dans la variation avec la composi-

tion du nombre de lacunes en position normale et du nombre total d'ions fluor en position interstitielle (Figs. 9 et 10).

A. Equation représentant le nombre total d'ions fluor interstitiels en fonction du taux de substitution

La variation du nombre total d'ions fluor en position interstitielle est telle qu'au moins pour les valeurs élevées du taux de substitution, l'accroissement de ce nombre lorsque x augmente est en accord avec une direction asymptotique de pente m . Il en résulte pour la fonction $y_{int.}$ représentative du nombre total d'ions fluor interstitiels

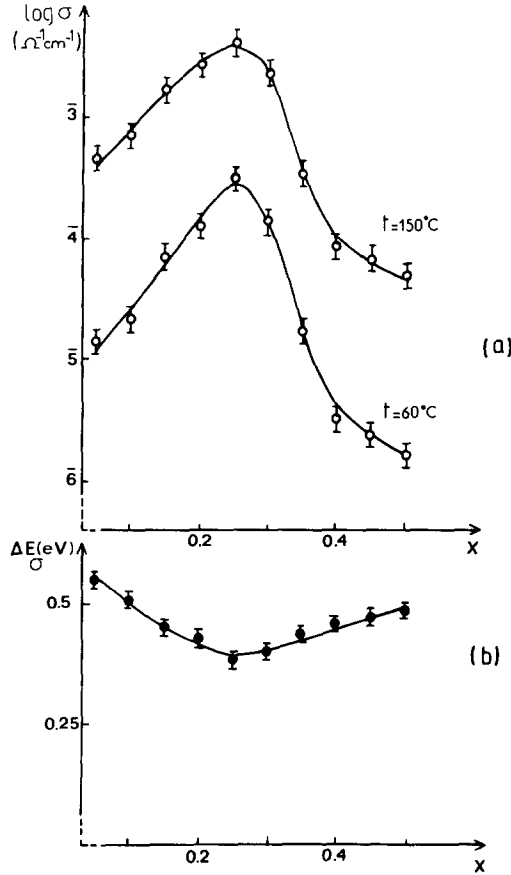


FIG. 10. (a) Isothermes de variation de la conductivité à diverses températures en fonction de x pour la solution solide $Pb_{1-x}Bi_xF_{2+x}$ ($0 < x \leq 0,50$) (45). (b) Variation de l'énergie d'activation ΔE_e en fonction de x pour la solution solide $Pb_{1-x}Bi_xF_{2+x}$ (45).

l'équation suivante:

$$y_{int.} = \frac{ax^3 + bx^2 + cx + d}{hx^2 + kx + l} \quad (34)$$

dans cette équation, les paramètres a et h sont liés par la relation $a/h = m$. $y_{int.}$ est une fonction impaire ($b = 0, k = 0$) qui passe par l'origine ($d = 0$). Posons $c/h = p$ et $l/h = q$, l'équation (34) se simplifie:

$$y_{int.} = \frac{mx^3 + px}{x^2 + q}. \quad (35)$$

Cette équation présente 3 paramètres m connu et les deux autres p et q à définir.

La dérivée de la fonction $y_{int.}$ a pour valeur à l'origine: $y'_{int.} = p/q = \lambda$. $y_{int.}$ est alors représenté par l'équation:

$$y_{int.} = \frac{mx^3 + \lambda qx}{x^2 + q} \quad (36)$$

dans laquelle m et λ sont des paramètres expérimentaux, q un paramètre ajustable.

Dans la mesure où les paramètres m et λ sont connus, la comparaison des valeurs calculées et expérimentales de $y_{int.}$ pour différentes valeurs de x permet la détermination du paramètre q .

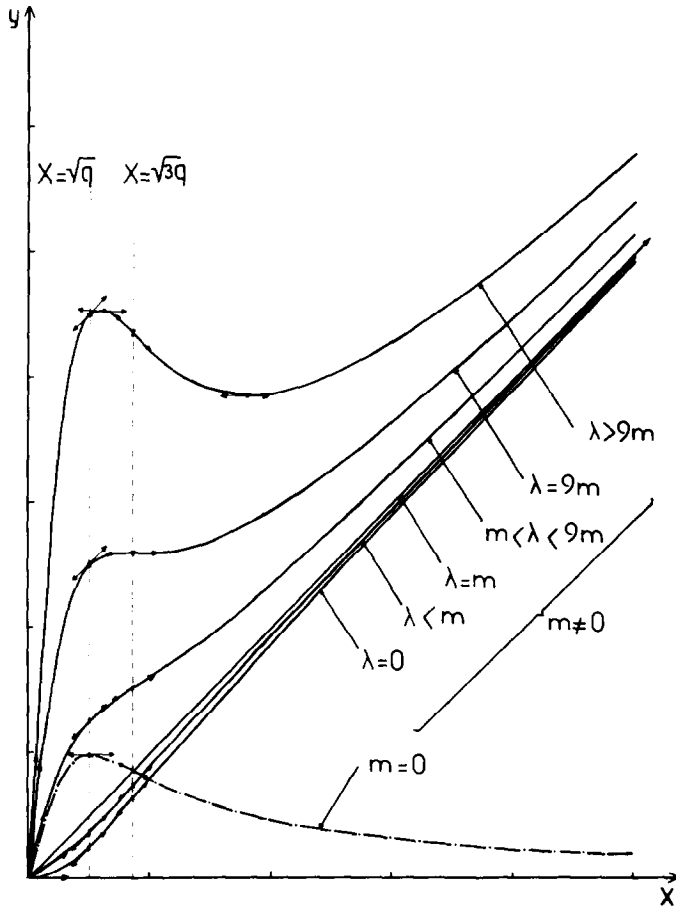


FIG. 11. Représentation graphique de $y = (mx^3 + \lambda qx)/(x^2 + q)$ suivant les valeurs relatives de λ et m .

Les courbes représentatives de $y = (mx^3 + \lambda qx)/(x^2 + q)$ suivant les valeurs relatives de λ et de m sont données dans la figure 11. Quelles que soient les valeurs de λ et m avec ($\lambda \neq m$), y présente pour $x = \sqrt{q}$ la même pente ($y' = m$) que pour $x \rightarrow \infty$ et un point d'inflexion pour $x = \sqrt{3q}$.

B. Equation représentant le nombre total de lacunes en sites normaux en fonction du taux de substitution

La fonction représentative du nombre de lacunes est $y_{\square} = y_{\text{int.}} - \alpha x$; il en résulte:

$$y_{\square} = \frac{(m - \alpha)x^3 + (\lambda - \alpha)qx}{x^2 + q}. \quad (37)$$

Cette équation n'a une signification physique que pour $m \geq \alpha$ et $\lambda \geq \alpha$. Les courbes représentatives de y_{\square} ont même allure que celles représentatives de $y_{\text{int.}}$. Lorsque $m > \alpha$, elles présentent une asymptote d'équation $y = (m - \alpha)x$.

C. Signification physique du paramètre q

y_{\square} peut être considéré comme la somme de deux fonctions y_1 et y_2 d'expressions suivantes:

$$y_1 = \frac{(m - \alpha)x^3}{x^2 + q} \quad (38)$$

$$y_2 = \frac{(\lambda - \alpha)qx}{x^2 + q}. \quad (39)$$

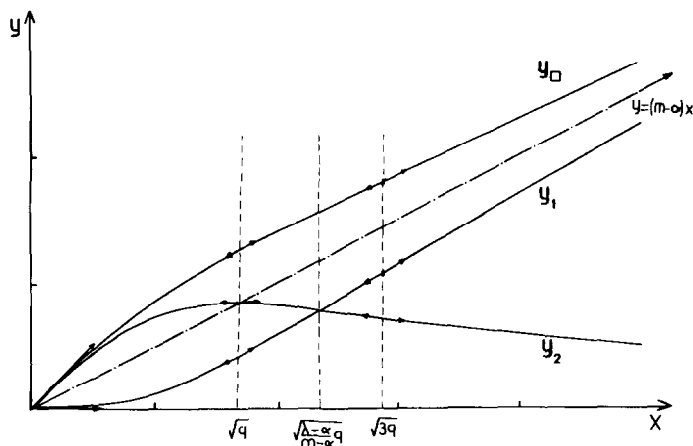


FIG. 12. Représentation graphique de y_{\square} , y_1 et y_2 correspondant à des valeurs de m , λ et q données.

Les variations de y_{\square} , y_1 et y_2 en fonction de x sont représentées dans la figure 12.

y_1 présente à l'origine une pente nulle et pour les valeurs élevées de x , a la même asymptote que y_{\square} soit $y = (m - \alpha)x$.

y_2 présente la même pente à l'origine ($\lambda - \alpha$) que y_{\square} et tend asymptotiquement vers zéro pour les valeurs élevées de x .

L'étude par diffraction de neutrons de solutions solides désordonnées à insertion d'anions à base $\text{PbF}_2\beta$, telles que $\text{Pb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{F}_{2+x}$, a mis en évidence une augmentation très rapide des nombres de lacunes n_{\square} et d'ions fluor interstitiels ($n_{\text{F}^{\cdot}} + n_{\text{F}^{\ominus}}$) pour les faibles taux de substitution suivie d'un accroissement moins important pour les taux de substitution élevés. La formation progressive d'un ordre entre fluors interstitiels et lacunes lorsque x augmente, d'abord local, puis de plus en plus étendu lorsqu'on approche de la composition limite, a été envisagée par la formation d'un cluster dont la taille augmente avec le taux de substitution. Soient $(n_{\square})_1$ et $(n_{\square})_2$ les nombres de lacunes respectivement internes et externes des clusters.

Le nombre de lacunes internes $(n_{\square})_1$ petit pour les faibles taux de substitution devient de plus en plus grand avec le développe-

ment de la clustérisation. Sa variation s'identifie à la fonction croissante y_1 .

La variation du nombre de lacunes externes $(n_{\square})_2$ (même pente à l'origine que le nombre total de lacunes pour les faibles taux de substitution puis diminution asymptotique vers zéro pour les valeurs élevées du taux de substitution), permet de l'identifier à la fonction y_2 qui présente un maximum pour $x = \sqrt{q}$.

L'étude des propriétés électriques de solutions solides désordonnées telles que $\text{Pb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{F}_{2+x}$ ($0 \leq x \leq 0,50$) a permis de mettre en évidence une amélioration sensible des performances électriques lorsque x croît dans le domaine de composition ($0,01 \leq x \leq 0,25$). Il semble raisonnable d'admettre que la clustérisation est peu développée et que les valeurs de y_2 sont supérieures à y_1 dans ce domaine de composition. En revanche la diminution des performances électriques observée lorsque $x \geq 0,25$ correspond à l'établissement d'un ordre à courte distance de plus en plus étendu. Ce développement de la clustérisation entraîne cette fois des valeurs de y_1 supérieures à y_2 .

Ainsi les meilleures performances électriques semblent être obtenues pour la composition de la solution solide correspondant

à un même nombre de lacunes dans les deux sous-réseaux ($y_1 = y_2$). Soit x_e le taux de substitution relatif à cette composition particulière. x_e et q sont reliés par la relation (Fig. 12):

$$x_e^2 = \left(\frac{\lambda - \alpha}{m - \alpha} \right) q. \quad (40)$$

L'étude comparée de la variation avec la composition des propriétés électriques des solutions solides désordonnées a montré que les variations sont très différentes selon la nature des couples hôte-substituant envisagés et que la présence d'un maximum de conductivité lié à un minimum d'énergie d'activation n'est pas mis en évidence pour chaque solution solide (Fig. 8). La comparaison des valeurs relatives de x_e et x_L (x_L : taux de substitution correspondant à la limite extrême de solution solide) pourrait expliquer ces différentes variations:

— $x_e < x_L$: la solution solide présente alors un maximum de conductivité pour la valeur x_e du taux de substitution et le paramètre q peut être déterminé à partir de la relation (40) dans la mesure où λ et m ont été convenablement choisis:

— $x_e > x_L$: aucun maximum de conductivité ne peut être mis en évidence.

La détermination du paramètre q en fonction de x_e nous amène à formuler de nouvelles équations pour $y_{\text{int.}}$, y_{\square} , y_1 et y_2 en fonction des paramètres λ , m et x_e :

$$y_{\text{int.}} = \frac{(\lambda - \alpha)mx^3 + \lambda(m - \alpha)x_e^2x}{(\lambda - \alpha)x^2 + (m - \alpha)x_e^2} \quad (41)$$

$$y_{\square} = \frac{(\lambda - \alpha)(m - \alpha)(x^3 + x_e^2x)}{(\lambda - \alpha)x^2 + (m - \alpha)x_e^2} \quad (42)$$

$$y_1 = \frac{(\lambda - \alpha)(m - \alpha)x^3}{(\lambda - \alpha)x^2 + (m - \alpha)x_e^2} \quad (43)$$

$$y_2 = \frac{(\lambda - \alpha)(m - \alpha)x_e^2x}{(\lambda - \alpha)x^2 + (m - \alpha)x_e^2}. \quad (44)$$

L'application de ce modèle mathématique à la détermination de corrélations entre

propriétés électriques et structurales au sein de différentes solutions solides de type fluorine à excès d'anions sera l'objet d'une prochaine publication.

Remerciements

Les auteurs expriment leurs remerciements à Messieurs Bernard Frit et Jean-Paul Laval, Université de Limoges, pour les discussions et suggestions relatives à ce travail.

References

1. J. M. REAU ET J. GRANNEC, "Inorganic Solid Fluorides, Chemistry and Physics" (P. Hagenmuller, Ed.), p. 423, Academic Press, New York (1985).
2. J. M. REAU, "Materials for Solid State Batteries" (B. V. R. Chowdari et S. Radhakrishna, Eds.), p. 193, World Scientific, Singapore (1986).
3. J. M. REAU, G. VILLENEUVE, J. PORTIER, P. HAGENMULLER, C. LUCAT, ET J. L. SOUBEYROUX, *Rev. Chim. Minér.* **17**, 342 (1980).
4. P. HAGENMULLER, J. M. REAU, C. LUCAT, S. MATAR, ET G. VILLENEUVE, *Solid State Ionics* **3**, 4, 341 (1981).
5. A. RHANDOUR, J. M. REAU, ET P. HAGENMULLER, *J. Solid State Chem.* **61**, 197 (1986).
6. S. VILMINOT, G. PEREZ, W. GRANIER, ET L. COT, *Rev. Chim. Minér.* **17**, 397 (1980).
7. M. W. SHAFER, G. V. CHANDRASHEKHAR, ET R. A. FIGAT, *Solid State Ionics* **5**, 633 (1981).
8. J. M. REAU, "Materials for Solid State Batteries" (B. V. R. Chowdari et S. Radhakrishna, Eds.), p. 209, World Scientific, Singapore (1986).
9. J. M. REAU, S. B. TIAN, A. RHANDOUR, S. MATAR, ET P. HAGENMULLER, *Solid State Ionics* **15**, 217 (1985).
10. P. LABORDE ET J. M. REAU, *Rev. Chim. Minér.* **23**, 532 (1986).
11. P. P. FEDOROV, T. M. TURKINA, B. P. SOBOLEV, E. MARIANI, ET M. SVANTNER, *Solid State Ionics* **6**, 331 (1982).
12. K. E. D. WAPENAAR, J. L. VAN KOESVELD, ET J. SCHOONMAN, *Solid State Ionics* **2**, 145 (1981).
13. A. K. CHEETHAM, B. E. F. FENDER, ET M. J. COOPER, *J. Phys. C* **4**, 3107 (1971).
14. A. K. CHEETHAM, B. E. F. FENDER, B. STEELE, R. I. TAYLOR, ET B. T. M. WILLIS, *Solid State Commun.* **8**, 171 (1970).
15. J. P. LAVAL ET B. FRIT, *J. Solid State Chem.* **49**, 237 (1983).
16. J. P. LAVAL, C. DEPIERREFIXE, B. FRIT, ET G. ROULT, *J. Solid State Chem.* **54**, 260 (1984).

17. S. KACIM, J. C. CHAMPARNAUD-MESJARD, ET B. FRIT, *Rev. Chim. Minér.* **19**, 99 (1982).
18. J. P. LAVAL, A. MIKOU, B. FRIT, G. ROULT, ET J. PANNETIER, *Rev. Chim. Minér.* **24**, 165 (1987).
19. J. P. LAVAL, A. MIKOU, B. FRIT, ET G. ROULT, *Solid State Ionics* (1988), à paraître.
20. P. J. BENDALL, C. R. A. CATLOW, J. CORISH, ET P. W. M. JACOBS, *J. Solid State Chem.* **51**, 1159 (1984).
21. C. R. A. CATLOW, A. V. CHADWICK, G. N. GREAVES, ET L. M. MORONEY, *Nature (London)* **312**, 601 (1984).
22. S. MATAR, J. M. REAU, P. HAGENMULLER, ET C. R. A. CATLOW, *J. Solid State Chem.* **52**, 114 (1984).
23. C. R. A. CATLOW, *J. Phys. C.* **9**, 1845 (1976).
24. M. R. BROWN, K. G. ROOTS, J. M. WILLIAMS, W. A. SHAND, C. GROTER, ET M. F. KAY, *J. Chem. Phys.* **50**, 2 (1969).
25. K. E. D. WAPENAAR ET C. R. A. CATLOW, *Solid State Ionics* **2**, 245 (1981).
26. J. CORISH, C. R. A. CATLOW, P. W. M. JACOBS, ET S. H. ONG, *Phys. Rev. B* **25**, 6425 (1982).
27. A. RHANDOUR, J. M. REAU, S. MATAR, ET P. HAGENMULLER, *J. Phys. Chem. Solids* **47**, 587 (1986).
28. B. T. M. WILLIS, *Proc. Brit. Ceram. Soc.* **1**, 9 (1964).
29. J. L. SOUBEYROUX, J. M. REAU, S. MATAR, C. LUCAT, ET P. HAGENMULLER, *Solid State Ionics* **2**, 215 (1981).
30. J. P. LAVAL, A. MIKOU, B. FRIT, ET J. PANNETIER, *J. Solid State Chem.* **61**, 359 (1986).
31. L. A. MURADYAN, B. A. MAKSIMOV, N. N. BYDANOV, V. A. SARIN, B. P. SOBOLEV, ET V. I. SIMONOV, *Kristallografiya* **31**, 248 (1986).
32. J. W. PIERCE ET H. Y. P. HONG, in "Proceedings, 10th Rare Earth Conf. Carefree, Arizona, Vol. A2, p. 527 (1973).
33. D. J. M. BEVAN, O. GREIS, ET J. STRAHLE, *Acta Crystallogr. Sect. A* **36**, 889 (1980).
34. J. H. BURNS, R. D. ELLISON, ET H. A. LEVY, *Acta Crystallogr. Sect. B* **24**, 230 (1968).
35. L. PONTONNIER, G. PATRAT, S. ALEONARD, J. J. CAPPONI, M. BRUNEL, ET F. DE BERGEVIN, *Solid State Ionics* **9**, 10, 549 (1983).
36. J. L. SOUBEYROUX, J. M. REAU, S. MATAR, G. VILLENEUVE, ET P. HAGENMULLER, *Solid State Ionics* **6**, 103 (1982).
37. L. A. MURADYAN, B. A. MAKSIMOV, ET V. I. SIMONOV, *Koord. Khim.* **12**, 1398 (1986).
38. B. FRIT ET J. P. LAVAL, *J. Solid State Chem.* **39**, 85 (1981).
39. A. ABAOUZ, Thèse de Doctorat Es-Sciences Physiques, Université de Limoges (1988).
40. A. MIKOU, Thèse de Doctorat Es-Sciences Physiques, Université de Limoges (1986).
41. C. LUCAT, J. PORTIER, J. M. REAU, P. HAGENMULLER, ET J. L. SOUBEYROUX, *J. Solid State Chem.* **32**, 279 (1980).
42. M. SVANTNER, E. MARIANI, P. P. FEDOROV, ET B. P. SOBOLEV, *Cryst. Res. Technol.* **16**, 617 (1981).
43. PH. DARBON, J. M. REAU, P. HAGENMULLER, CH. DEPIERREFIXE J. P. LAVAL, ET B. FRIT, *Mat. Res. Bull.* **16**, 389 (1981).
44. J. K. KJEMS, N. H. ANDERSEN, J. SCHOONMAN, ET K. CLAUSEN, *Physica B* **120**, 357 (1983).
45. C. V. LUCAT, G. CAMPET, J. CLAVERIE, J. PORTIER, J. M. REAU, ET P. HAGENMULLER, *Mat. Res. Bull.* **11**, 167 (1976).