

Etude par diffraction de neutrons de la solution solide $Pb_{1-x}Bi_xF_{2+x}$: Correlations entre structure et conductivité ionique

CLAUDE LUCAT, JOSIK PORTIER, JEAN-MAURICE REAU, ET PAUL HAGENMULLER

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

ET JEAN-LOUIS SOUBEYROUX

Institut Laüe-Langevin, 156 X, Centre de Tri, 38402 Grenoble, Cedex, France

Received January 24, 1979; in revised form July 3, 1979

Bragg neutron diffraction studies have been carried out on the fluorite-type solid solutions $Pb_{1-x}Bi_xF_{2+x}$ ($0 \leq x \leq 0.50$). The distribution of fluorine atoms between normal and interstitial sites as a function of the substitution rate is determined. Electrical and structural data are correlated. These results are compared with those obtained from the $Ca_{1-x}Y_xF_{2+x}$ solution.

L'étude de la conductivité anionique des fluorures de type CaF_2 ou dérivé a permis de montrer que la présence simultanée de lacunes anioniques et de cations de forte polarisabilité entraînait des conductivités particulièrement élevées (1, 2). Ainsi des matériaux de hautes performances ont-ils été mis en évidence au sein des systèmes PbF_2-SnF_2 (3), PbF_2-BiF_3 (4), PbF_2-ThF_4 (5) et $MF-BiF_3$ ($M = K, Rb, Tl$) (6).

Le système PbF_2-BiF_3 comporte un vaste domaine de solutions solides de structure dérivée de la fluorine de composition $Pb_{1-x}Bi_xF_{2+x}$ ($0 \leq x \leq 0,50$). La Fig. 1 donne quelques isothermes de la variation de la conductivité σ en fonction du taux de substitution x . Un maximum de conductivité est mis en évidence pour $x \approx 0,25$.

Une étude par diffraction de neutrons de Cheetham *et al.* (7, 8) sur des solutions solides homologues $Ca_{1-x}Y_xF_{2+x}$ ($0 \leq x \leq 0,38$) avait permis de déterminer avec pré-

cision la répartition des atomes de fluor entre positions normales et positions interstitielles décelées dans deux directions de l'espace du réseau fluorine. Le taux maximal de lacunes en site normal était atteint pour $x \approx 0,25$. Ce résultat a pu être rapproché du maximum de conductivité et du minimum d'énergie d'activation observés pour cette composition (9). Il nous a donc semblé intéressant d'étudier par diffraction de neutrons les phases $Pb_{1-x}Bi_xF_{2+x}$ dont les performances sont très supérieures à celles de $Ca_{1-x}Y_xF_{2+x}$, mais qui comportent également un maximum de conductivité pour cette valeur de x , afin d'établir des corrélations entre propriétés électriques et structurales.

1. Travaux antérieurs relatifs à $Ca_{1-x}Y_xF_{2+x}$

Dans le réseau CaF_2 les atomes de calcium n'occupent que la moitié des sites de coordination 8 d'un réseau cubique simple de

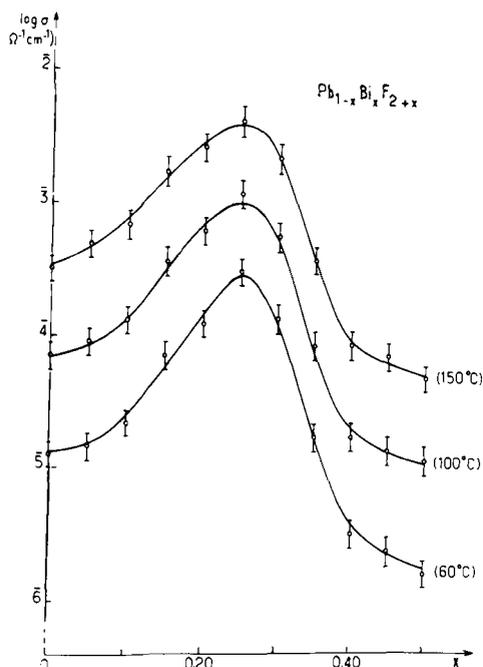


FIG. 1. Isothermes de variation à diverses températures de la conductivité en fonction de x pour la solution solide $Pb_{1-x}Bi_xF_{2+x}$ ($0 < x \leq 0,50$).

fluor. Par diffraction de neutrons sur poudre et sur monocristal Cheetham *et al.* (7, 8) ont fait apparaître une grande analogie structurale entre les solutions solides $Ca_{1-x}Y_xF_{2+x}$ et UO_{2+x} (10). La distribution des ions Ca^{2+} et Y^{3+} dans les sites cationiques est statistique. Les ions F^- supplémentaires résultant du remplacement de Ca^{2+} par Y^{3+} au sein de $Ca_{1-x}Y_xF_{2+x}$ se placent en position interstitielle. En fait deux sites interstitiels distincts sont mis en évidence: F'_{II} déplacé dans la direction $\langle 110 \rangle$ à partir de la position $V_{F_{II}}(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ vacante dans CaF_2 , F''_{II} déplacé dans la direction $\langle 111 \rangle$ (Fig. 2). De plus les positions anioniques normales F_I sont partiellement inoccupées dans la solution solide.

La répartition des fluors dans les sites normaux F_I et interstitiels F'_{II} et F''_{II} en fonction de x est donnée à la Fig. 3. Notons que le complément à 2 du nombre de fluors

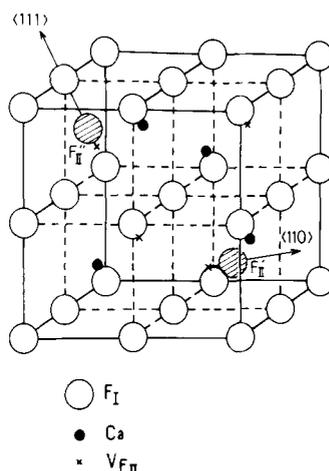


FIG. 2. La structure fluorine et les positions interstitielles F'_{II} et F''_{II} .

n_{F_I} représente le nombre de lacunes V_{F_I} du sous-réseau anionique de type CaF_2 . Les lignes discontinues tracées sur la Fig. 3 indiquent les valeurs calculées à partir du modèle de substitution théorique:

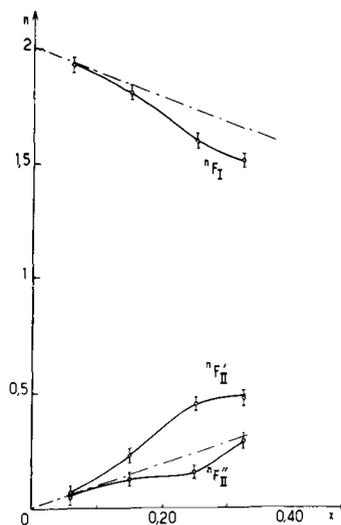
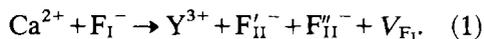


FIG. 3. Répartition des atomes de fluor dans les sites F_I , F'_{II} et F''_{II} en fonction de x dans les solutions solides $Ca_{1-x}Y_xF_{2+x}$ selon Cheetham *et al.* (8).

Selon ce modèle le remplacement du calcium par l'yttrium entraînerait l'introduction de deux fluors interstitiels avec libération d'une lacune V_{F_1} .

Un tel modèle semble effectivement confirmé pour les faibles concentrations en YF_3 , mais pour $x \geq 0,06$ les courbes expérimentales s'écartent sensiblement des droites hypothétiques (Fig. 3). Pour $0,06 < x < 0,25$, l'augmentation simultanée du nombre de lacunes V_{F_1} et du nombre des fluors $n_{\text{F}_{\text{II}}}$ est très importante, celle des fluors $n_{\text{F}'_{\text{II}}}$ est nettement plus faible. Pour $0,25 < x < 0,38$ en revanche, le nombre de lacunes et celui des atomes $n_{\text{F}_{\text{II}}}$ restent pratiquement constants, alors que celui des fluors $n_{\text{F}'_{\text{II}}}$ croît sensiblement.

Un taux maximal de lacunes en site F_1 est ainsi atteint approximativement pour la composition $\text{Ca}_{0,75}\text{Y}_{0,25}\text{F}_{2,25}$ (8). C'est pour cette même composition que $\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{F}_{2+x}$ comporte un maximum de conductivité lié à un minimum d'énergie d'activation (9).

2. Etude par diffraction de neutrons de la solution solide $\text{Pb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{F}_{2+x}$

Cette étude était destinée à affiner les positions atomiques des fluors au sein de la maille cristalline et à déterminer leur répartition entre les sites normaux et interstitiels en fonction du taux de substitution. Nous avons appliqué la méthode d'affinement utilisée par Cheetham *et al.* qui distinguent les positions interstitielles F'_{II} et F''_{II} (7, 8).

Les divers échantillons étudiés ont été préparés par synthèse directe à partir des fluorures $\text{PbF}_2\beta$ et BiF_3 en tubes scellés d'or. La réaction est totale après 15 heures de chauffe à 500°C .

Les échantillons obtenus sous forme de poudre sont introduits dans des tubes de vanadium. Les diffractogrammes ont été enregistrés à la température ambiante en utilisant une longueur d'onde incidente de $1,22 \text{ \AA}$ à l'aide du goniomètre D2 de l'Institut Laüe-Langevin à Grenoble.

Les données expérimentales ont été analysées en utilisant un programme d'affinement du profil des raies de diffraction du type Rietveld (11). Les longueurs de Fermi utilisées étaient les suivantes: $b_{\text{Pb}} = 0,94 \times 10^{-12} \text{ cm}$, $b_{\text{Bi}} = 0,86 \times 10^{-12} \text{ cm}$, $b_{\text{F}} = 0,56 \times 10^{-12} \text{ cm}$ (12). Les calculs ont été effectués sur la base des positions atomiques du groupe d'espace $Fm\bar{3}m$, les divers atomes occupant les positions particulières suivantes:

	x	y	z
Pb, Bi	0	0	0
F_1	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$
F'_{II}	u	u	$\frac{1}{2}$
F''_{II}	v	v	v

Le programme d'affinement structural comportait un certain nombre de paramètres: le facteur d'échelle, le décalage d'origine, les termes U , V et W relatifs à la fonction de résolution de l'appareil, les facteurs de température des atomes, le paramètre a de la maille cristalline, les coordonnées u et v des fluors interstitiels ainsi que les taux d'occupation des divers sites occupés. Une contrainte a été appliquée aux taux d'occupation des sites des fluors, de sorte que soit toujours vérifiée la relation suivante:

$$n_{\text{F}_1} + n_{\text{F}'_{\text{II}}} + n_{\text{F}''_{\text{II}}} = 2 + x. \quad (2)$$

n_{F_1} , $n_{\text{F}'_{\text{II}}}$ et $n_{\text{F}''_{\text{II}}}$ étant le nombre respectif de fluors F_1 , F'_{II} et F''_{II} .

Un seul facteur de température isotrope a été utilisé pour tous les fluors (B_{F}) dans les programmes initiaux d'affinement comme précédemment pour $\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{F}_{2+x}$ (8). Des facteurs de température différents ont été attribués ensuite aux fluors normaux et interstitiels dans les programmes de calcul plus élaborés.

Les diffractogrammes obtenus pour diverses compositions des solutions solides $\text{Pb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{F}_{2+x}$ sont représentés à la Fig. 4. Les intensités observées pour ces compositions sont données au Tableau I. Aucune

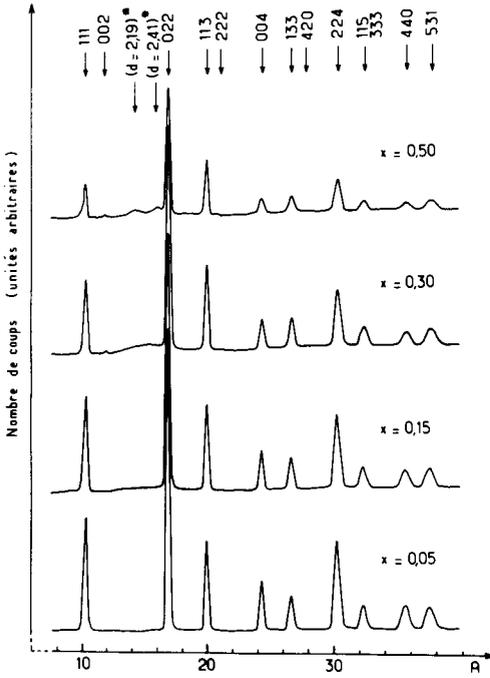


FIG. 4. Diffractogrammes neutroniques pour diverses compositions de la solution solide $Pb_{1-x}Bi_xF_{2+x}$ (*: raies de surstructure).

correction de fond continu n'a été effectuée pour diminuer l'effet de diffraction diffuse due aux fluorures. Cet effet se manifeste sur les diffractogrammes, par l'apparition d'une

bosse au pied de la raie 022, son intensité croît lorsque x augmente. Pour la composition limite $Pb_{0,50}Bi_{0,50}F_{2,50}$ se substituent à la bosse des raies de surstructure qui peuvent s'indexer dans le système quadratique avec les paramètres $a' \approx 2a$ et $c' \approx a$, a étant le paramètre de la maille fluorine. Alors que pour $x < 0,50$ il n'y a pas d'ordre à grande distance, $Pb_{0,50}Bi_{0,50}F_{2,50}$ serait donc ordonné. Nous discuterons plus loin de la nature de cet ordre.

Les valeurs des différents paramètres calculés après affinement sont reportées avec leur déviation standard aux Tableaux II et III pour les diverses compositions. Les valeurs du Tableau II supposent que les facteurs sont les mêmes pour tous les atomes de fluor, alors que celles du Tableau III recourent à des valeurs de B différentes selon que les fluorures sont en position normale ou interstitielle. Cette seconde hypothèse qui traduit l'environnement stérique différent des fluorures F_I et F_{II}' ou F_{II}'' conduit à un facteur de véricité plus faible. Les facteurs d'agitation thermique élevés traduisent une certaine incertitude des résultats.

La répartition des fluorures dans les sites normaux et interstitiels des solutions solides $Pb_{1-x}Bi_xF_{2+x}$ est donnée à la Fig. 5 en fonction de la composition. A titre indicatif

TABLEAU I

LES INTENSITÉS OBSERVÉES POUR DIVERSES COMPOSITIONS DES SOLUTIONS SOLIDES $Pb_{1-x}Bi_xF_{2+x}$

$h k l$	$x = 0,05$	$x = 0,10$	$x = 0,15$	$x = 0,25$	$x = 0,30$	$x = 0,40$	$x = 0,50$
1 1 1	64345	60242	71662	51219	36201	30856	40352
2 0 0	0	9	0	127	762	1479	1010
2 2 0	165812	158434	193702	151184	104485	99543	131538
3 1 1	54699	54484	70195	61642	44154	45326	65407
2 2 2	10	267	0	58	0	0	0
4 0 0	35916	32950	38294	26727	17645	16147	26795
3 3 1	28338	27656	34359	27581	20019	18555	27665
4 2 0	184	259	358	40	262	255	810
4 2 2	91110	84405	98340	69492	48572	45739	62538
3 3 3	6407	6575	6799	4855	2974	2621	2308
5 1 1	19805	20122	23386	19011	13454	12587	15846
4 4 0	31164	28587	31210	21347	15018	14548	15767
5 3 1	29536	29483	35406	27987	19897	20009	25187
4 4 2	0	0	72	852	1198	404	1115

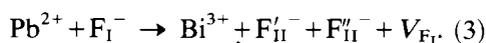
TABLEAU II

VALEUR DES DIFFÉRENTS PARAMÈTRES CRISTALLOGRAPHIQUES DANS LE CAS OÙ LES ATOMES DE FLUOR ONT LE MÊME FACTEUR *B*

<i>x</i>	0,05	0,10	0,15	0,25	0,30	0,40	0,50
<i>n</i> _{F_I}	1,84 ±0,05	1,77 ±0,03	1,70 ±0,02	1,60 ±0,02	1,60 ±0,02	1,50 ±0,02	1,48 ±0,02
<i>n</i> _{F_{II}}	0,16 ±0,09	0,24 ±0,04	0,37 ±0,04	0,57 ±0,02	0,63 ±0,02	0,81 ±0,02	0,94 ±0,02
<i>n</i> _{F_{II}'}	0,05 ±0,10	0,09 ±0,05	0,08 ±0,04	0,08 ±0,02	0,07 ±0,02	0,09 ±0,02	0,08 ±0,02
<i>u</i>	0,35 ±0,06	0,396 ±0,011	0,391 ±0,007	0,385 ±0,004	0,384 ±0,003	0,381 ±0,003	0,377 ±0,002
<i>v</i>	0,43 ±0,05	0,352 ±0,023	0,37 ±0,02	0,360 ±0,014	0,358 ±0,022	0,356 ±0,005	0,362 ±0,017
<i>B</i> (Pb, Bi)(Å ²)	0,90	1,02 ±0,20	1,25 ±0,20	1,61 ±0,08	1,56 ±0,12	2,00 ±0,14	2,06 ±0,11
<i>B</i> (F)(Å ²)	1,40	1,50 ±0,45	1,62 ±0,50	2,33 ±0,17	2,33 ±0,25	2,23 ±0,34	2,26 ±0,19
<i>a</i> (Å)	5,939 ±0,002	5,932 ±0,002	5,926 ±0,002	5,919 ±0,002	5,913 ±0,002	5,905 ±0,002	5,894 ±0,002
<i>R</i> (%)	2,2	2,6	2,8	3,3	3,3	5,1	7,2

nous avons reporté sur cette figure la répartition des fluors dans les solutions solides Ca_{1-x}Y_xF_{2+x} selon Cheetham *et al.* (8) et tracé les lignes discontinues indiquant les valeurs correspondant au modèle de substi-

tution théorique:



Pour *x* < 0,25 l'augmentation simultanée du nombre de lacunes *V*_{F_I} et du nombre de

TABLEAU III

VALEUR DES DIFFÉRENTS PARAMÈTRES CRISTALLOGRAPHIQUES DANS LE CAS OÙ LES ATOMES DE FLUOR EN POSITION NORMALE ET INTERSTITIELLE ONT DES FACTEURS *B* DIFFÉRENTS

<i>x</i>	0,05	0,10	0,15	0,25	0,30	0,40	0,50
<i>n</i> _{F_I}	1,84 ±0,05	1,75 ±0,05	1,71 ±0,04	1,66 ±0,04	1,64 ±0,02	1,52 ±0,02	1,52 ±0,02
<i>n</i> _{F_{II}}	0,16 ±0,04	0,26 ±0,04	0,36 ±0,04	0,50 ±0,04	0,54 ±0,02	0,73 ±0,02	0,93 ±0,02
<i>n</i> _{F_{II}'}	0,05 ±0,04	0,09 ±0,04	0,08 ±0,04	0,09 ±0,04	0,12 ±0,02	0,15 ±0,02	0,05 ±0,02
<i>u</i>	0,395 ±0,014	0,397 ±0,011	0,386 ±0,005	0,384 ±0,003	0,383 ±0,002	0,382 ±0,002	0,377 ±0,002
<i>v</i>	0,388 ±0,021	0,350 ±0,030	0,345 ±0,020	0,360 ±0,008	0,368 ±0,008	0,354 ±0,002	0,362 ±0,002
<i>B</i> (Pb, Bi)(Å ²)	0,95 ±0,20	1,04 ±0,10	1,28 ±0,10	1,39 ±0,04	1,41 ±0,07	1,73 ±0,08	1,74 ±0,11
<i>B</i> (F _I)(Å ²)	1,33 ±0,40	1,42 ±0,17	1,58 ±0,10	2,47 ±0,07	2,47 ±0,12	2,03 ±0,13	2,09 ±0,18
<i>B</i> (F _{II} , F _{II} ')(Å ²)	1,63 ±0,80	2,11 ±0,80	0,88 ±0,80	1,60 ±0,50	0,55 ±0,50	0,42 ±0,40	1,48 ±0,70
F _{II} '-F _{II} (Å)	2,436 ±0,006	2,466 ±0,006	2,279 ±0,004	2,243 ±0,004	2,224 ±0,004	2,205 ±0,003	2,117 ±0,003
<i>R</i> (%)	1,67	1,75	1,80	2,70	2,50	3,11	4,95

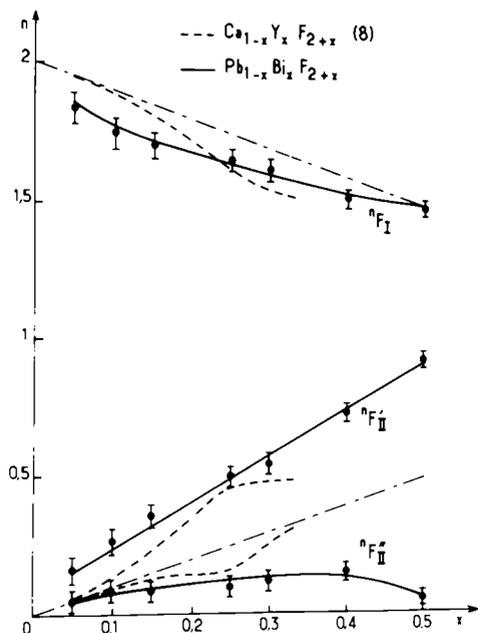


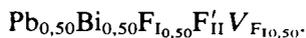
FIG. 5. Répartition des fluors dans les sites normaux et interstitiels pour les solutions solides $Pb_{1-x}Bi_xF_{2+x}$ et $Ca_{1-x}Y_xF_{2+x}$.

fluors $n_{F_{II}}$ dans $Pb_{1-x}Bi_xF_{2+x}$ est très importante, en revanche $n_{F_{II}}$ ne croît que faiblement.

Ce résultat est à rapprocher de celui obtenu pour $Ca_{1-x}Y_xF_{2+x}$. A la différence de la solution solide calcium-yttrium, la solution solide plomb-bismuth comporte une croissance initialement très rapide du nombre de V_{F_I} et de $n_{F_{II}}$ suivie d'une augmentation moins sensible cependant—surtout pour V_{F_I} —pour des taux de substitution plus importants. Pour $x < 0,25$ les courbes expérimentales relatives à $Pb_{1-x}Bi_xF_{2+x}$ s'écartent davantage des droites hypothétiques qui représentent le modèle de substitution (3). Ce modèle, qui était relativement satisfaisant aux faibles concentrations en YF_3 des solutions solides $Ca_{1-x}Y_xF_{2+x}$, ne semble donc nullement confirmé pour $Pb_{1-x}Bi_xF_{2+x}$.

Pour $x > 0,25$, à la différence de $Ca_{1-x}Y_xF_{2+x}$ qui comporte un nombre de lacunes V_{F_I} et de fluors $n_{F_{II}}$ pratiquement

constant, mais un nombre de fluors $n_{F_{II}}$ en augmentation sensible, $Pb_{1-x}Bi_xF_{2+x}$ est caractérisé par une croissance moins importante que précédemment du nombre de lacunes V_{F_I} et un fort accroissement de $n_{F_{II}}$; on constate en revanche une diminution progressive de $n_{F_{II}}$. La composition limite $Pb_{0,50}Bi_{0,50}F_{2,50}$ ne comporte pratiquement plus de fluors F'_{II} , elle peut se formuler:



Les distances interatomiques $F'_{II}-F'_{II}$ obtenues sont reportées au Tableau III. Elles sont très courtes, mais elles diminuent encore au fur et à mesure que x augmente. Il est raisonnable d'envisager, comme dans $Ca_{1-x}Y_xF_{2+x}$ (8), la formation de paires $F'_{II}-F'_{II}$ au voisinage de lacunes anioniques normales, du moins lorsque x est suffisamment grand. On peut supposer pour $x \approx 0,50$ l'apparition de chaînes de lacunes anioniques parallèlement à un axe, l'axe c par exemple. Un arrangement possible des fluors F'_{II} et des lacunes anioniques est représenté à la Fig. 6. Il met en évidence un ordre fluor-lacune selon les deux axes a et b et pourrait rendre compte du doublement de

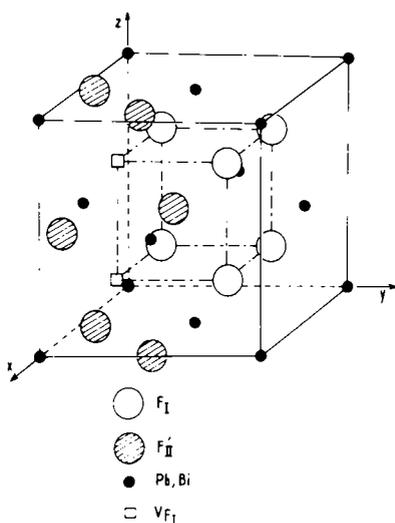


FIG. 6. Structure correspondant à la composition limite $Pb_{0,50}Bi_{0,50}F_{2,50}$.

paramètre de la maille fluorine dans ces deux directions. Cet ordre pourrait ainsi expliquer la présence des raies de surstructure observées pour cette composition. Cependant la possibilité d'un ordre plomb-bismuth n'est pas à écarter. Il n'est d'ailleurs pas incompatible avec les défauts étendus que nous proposons. Le nombre d'informations cristallographiques était malheureusement trop réduit pour nous permettre de déterminer le groupe d'espace relatif à la structure particulière de $\text{Pb}_{0,50}\text{Bi}_{0,50}\text{F}_{2,50}$.

3. Correlations entre les propriétés électriques et structurales—Comparaison avec le système $\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{F}_{2+x}$

La similitude de variation de la conductivité en fonction du taux de substitution pour les solutions solides $\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{F}_{2+x}$ et $\text{Pb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{F}_{2+x}$ ne peut s'expliquer par la variation du taux relatif de lacunes V_{FI}/x en fonction de x (Fig. 7). En effet pour les compositions étudiées V_{FI}/x augmente avec x croissant pour $\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{F}_{2+x}$, puis reste pratiquement constant au-delà de $x = 0,25$. En revanche il décroît pour $\text{Pb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{F}_{2+x}$ pour devenir sensiblement constant pour $x > 0,25$.

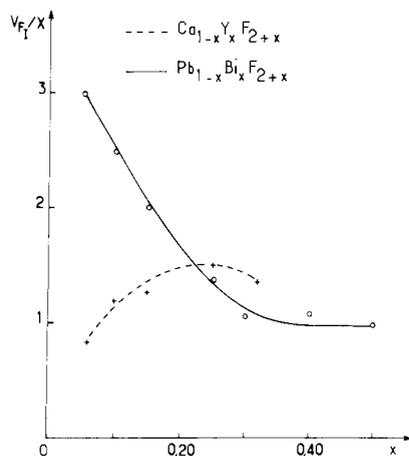


FIG. 7. Variation du taux relatif de lacunes avec x pour $\text{Pb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{F}_{2+x}$ et $\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{F}_{2+x}$.

Nous avons regroupé à la Fig. 8 l'évolution avec le taux de substitution du nombre de lacunes V_{FI} et de fluorures interstitiels $n_{\text{FI}} = n_{\text{FI}i} + n_{\text{FI}o}$, ainsi que la variation d'énergie d'activation et quelques isothermes de conductivité pour les deux solutions solides $\text{Pb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{F}_{2+x}$ et $\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{F}_{2+x}$. Nous envisagerons successivement deux domaines de composition: $x < 0,25$ et $x > 0,25$. Nous excluerons en fait de notre discussion le domaine correspondant à $x < 0,05$ pour lequel nous n'avons pas effectué d'étude par diffraction de neutrons. Pour ce domaine de composition, la détermination du taux d'occupation des sites interstitiels et normaux est en effet très imprécise tant sur monocristal que sur poudre (8).

(a) Domaine où $x < 0,25$

L'augmentation du nombre de lacunes dans la solution solide calcium-yttrium

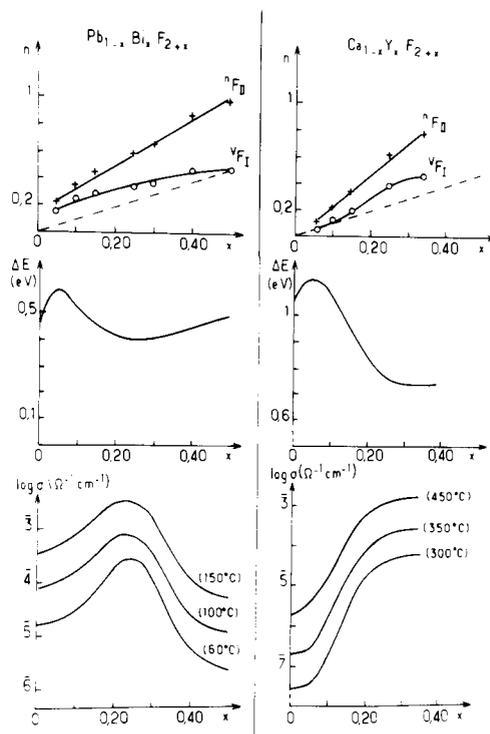


FIG. 8. Variation en fonction du taux de substitution du nombre de lacunes, de l'énergie d'activation et de la conductivité pour $\text{Pb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{F}_{2+x}$ et $\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{F}_{2+x}$.

initialement lente devient progressivement très rapide. Parallèlement l'énergie d'activation qui augmentait légèrement pour les faibles valeurs de x diminue ensuite très sensiblement. Il en résulte naturellement une forte augmentation de la conductivité.

La solution solide plomb-bismuth comporte dans ce domaine de composition une augmentation très nette du nombre de lacunes et de fluors interstitiels. Celle-ci correspond à une diminution de l'énergie d'activation.

L'accroissement de V_{F_1} est moins rapide cependant que pour $\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{F}_{2+x}$ (le taux relatif de lacunes V_{F_1}/x s'abaisse même dans un cas, alors qu'il s'accroît dans l'autre). La diminution observée de ΔE , après un légère augmentation initiale, est moins importante également. Il en résulte une variation moins sensible de la conductivité. Ce résultat est mis en évidence par la valeur du rapport des conductivités $\sigma_{x=0,25}/\sigma_{x=0,06}$. Pour chaque température considérée ce rapport est voisin de 20 pour $\text{Pb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{F}_{2+x}$, il est de 10^3 environ pour $\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{F}_{2+x}$.

Il est difficile pour $\text{Pb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{F}_{2+x}$ d'expliquer l'augmentation d'énergie d'activation et la valeur pratiquement constante de conductivité observées pour les très faibles valeurs de x puisque nous ne disposons pas de données structurales. Une hypothèse assez plausible pourrait être la tendance des premiers ions bismuth à piéger les ions fluor mobiles.

Lorsque x dépasse 0,05 le nombre fortement croissant de lacunes et de fluors interstitiels traduit un accroissement très sensible du nombre des porteurs. L'introduction progressive de fluors supplémentaires entraîne sans nul doute une diminution de l'énergie libre ΔG_T entre sites normaux et interstitiels (13). La conséquence en est à la fois une énergie d'activation plus faible et une conductivité plus élevée.

Dans $\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{F}_{2+x}$ se produit sans doute un phénomène analogue. Il est moins accentué apparemment du fait que, si les ions Ca^{2+}

et Y^{3+} peu polarisables ne favorisent pas le désordre, en revanche celui-ci apparaît plus nettement une fois un nombre suffisant de fluors supplémentaires introduits dans le réseau.

(b) *Domaine où $x > 0,25$*

Pour $0,25 < x < 0,38$ la solution solide calcium-yttrium ne manifeste plus qu'une faible augmentation du nombre de lacunes. La valeur de l'énergie d'activation est constante. Il en résulte que la conductivité ne varie pratiquement plus dans ce domaine de composition.

On observe d'autre part pour la solution solide plomb-bismuth ($0,25 < x < 0,50$) une croissance moins importante également du nombre de lacunes. Il lui correspond un accroissement sensible de l'énergie d'activation. Ce phénomène pourrait expliquer la très forte diminution de la conductivité.

Dans ce domaine de composition il semble que l'influence sur la conductivité de la mobilité des porteurs soit le phénomène prépondérant.

L'augmentation d'énergie d'activation observée lorsque x croît de 0,25 environ à 0,50 pourrait s'expliquer par la formation progressive d'un ordre entre fluors interstitiels et lacunes, d'abord local, puis de plus en plus étendu lorsqu'on approche de la composition limite $\text{Pb}_{0,50}\text{Bi}_{0,50}\text{F}_{2,50}$. On a effectivement montré dans le cas des oxydes de structure fluorine que les phases désordonnées ont une conductivité ionique supérieure à celle des phases ordonnées de même composition (14). Il est donc raisonnable d'admettre que non seulement la constitution locale de dipôles $V_{F_1}-2F_{II}$, mais également l'apparition progressive d'un ordre à grande distance dans la solution solide $\text{Pb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{F}_{2+x}$ traduirait une diminution de la mobilité du fluor. Ce dernier se trouverait d'autant plus piégé que l'espace entre dipôles successifs deviendrait plus régulier.

Entre les deux compositions limites ordonnées $PbF_2\beta$ et $Pb_{0,50}Bi_{0,50}F_{2,50}$, un maximum de désordre apparaîtrait ainsi pour la composition intermédiaire $Pb_{0,75}Bi_{0,25}F_{2,25}$; il lui correspond les meilleures performances électriques.

Remerciement

Nous remercions la DRET pour l'aide matérielle qu'elle a apportée à ce travail.

Bibliographie

1. J. M. REAU, C. LUCAT, G. CAMPET, J. CLAVERIE, ET J. PORTIER, *Electrochim. Acta* **22**, 761 (1977).
2. J. M. REAU, C. LUCAT, G. CAMPET, J. CLAVERIE, J. GRANNEC, J. PORTIER, ET P. HAGENMULLER, Brevet ANVAR n° 7533244.
3. J. M. REAU, C. LUCAT, J. PORTIER, P. HAGENMULLER, L. COT, ET S. VILMINOT, *Mater. Res. Bull.* **13**, 877 (1978).
4. C. LUCAT, G. CAMPET, J. CLAVERIE, J. PORTIER, J. M. REAU, ET P. HAGENMULLER, *Mater. Res. Bull.* **11**, 167 (1976).
5. J. M. REAU, A. RHANDOUR, C. LUCAT, J. PORTIER, ET P. HAGENMULLER, *Mater. Res. Bull.* **13**, 827 (1978).
6. C. LUCAT, PH. SORBE, J. PORTIER, J. M. REAU, P. HAGENMULLER, ET J. GRANNEC, *Mater. Res. Bull.* **12**, 145 (1977).
7. A. K. CHEETHAM, B. E. F. FENDER, D. STEELE, R. I. TAYLOR, ET B. T. M. WILLIS, *Solid State Commun.* **8**, 171 (1970).
8. A. K. CHEETHAM, B. E. F. FENDER, ET M. J. COOPER, *J. Phys. Chem. Solid State Phys.* **4**, 3107 (1971).
9. J. M. REAU, C. LUCAT, G. CAMPET, J. PORTIER, ET A. HAMMOU, *J. Solid State Chem.* **17**, 123 (1976).
10. B. T. M. WILLIS, *Proc. Brit. Ceram. Soc.* **1**, 9 (1964).
11. H. M. RIETVELD, *Acta Crystallogr.* **22**, 151 (1967).
12. G. E. BACON, *Neutron diffract. Newslett.* (February 1977).
13. R. D. ARMSTRONG, R. S. BULMER, ET T. DICKINSON, *J. Solid State Chem.* **8**, 219 (1973).
14. R. E. CARTER ET W. L. ROTH, in "Electromotive Force Measurement in High-Temperature Systems" (C. B. Alcock, Ed.), p. 125, American Elsevier, New York (1968).