

Mécanismes d'échange entre sous-réseaux fluorés au sein de nouveaux matériaux oxyfluorés de structure tysonite

A. RHANDOUR, J. M. REAU, ET P. HAGENMULLER

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

Received March 17, 1986; in revised form August 1, 1986

In order to elucidate the exchange mechanism between fluorine sublattices in materials with tysonite structure the influence of the replacement of oxygen by fluorine on the electrical properties of ThOF_2 within the $\text{Th}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_{1-x}\text{F}_{2+x}$ ($0 \leq x \leq 0.33$) solid solution has been investigated. Correlations between the anionic distribution and the possibility of an exchange between fluorine sublattices have been established. © 1987 Academic Press, Inc.

Introduction

Les fluorures LnF_3 ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}$) sont de bons conducteurs ioniques (1) et leurs performances peuvent être améliorées par création de lacunes au sein des solutions solides déficitaires en anions formulées $\text{Ln}_{1-y}\text{B}_y\text{F}_{3-y}$ ($\text{B} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) (2-4). Ces fluorures cristallisent dans le système trigonal avec le groupe d'espace $\bar{P}3c_1$ (5, 6). Dans le réseau de LaF_3 les anions occupent trois sous-réseaux indépendants appelés respectivement F_1 , F_2 , F_3 et dans lesquels les atomes de fluor correspondent aux rapports 12 : 4 : 2. Une étude récente des mécanismes de conduction dans LaF_3 a permis de mettre en évidence l'existence de divers types de sauts indépendants les uns des autres ne faisant pas intervenir d'échange entre les divers sous-réseaux fluorés (6).

En revanche les oxyfluorures de structure tysonite n'ont fait l'objet que de rares investigations (7, 8). Cette classe de matériaux présente pourtant l'avantage d'associer une conductivité de l'ion F^- conven-

able à une stabilité thermique plus élevée. Ainsi le remplacement progressif du fluor par l'oxygène dans CeF_3 entraîne-t-il une amélioration des performances électriques avec x croissant au sein de la solution solide $\text{Ce}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_x\text{F}_{3-2x}$; elle est liée à l'augmentation du nombre de lacunes (8).

Les fluorures et oxyfluorures de structure dérivée du type tysonite anisi que les solutions solides déficitaires en anions qui en dérivent sont caractérisés par l'existence de deux domaines de température correspondant à des lois d'Arrhénius pour l'évolution de la conductivité avec la température. L'énergie d'activation relative au domaine de haute température est plus faible que celle caractérisant le domaine de basse température, la température de changement de pente a été interprétée en termes d'échanges entre sous-réseaux anionique (9).

En revanche l'évolution thermique de la conductivité de l'oxyfluorure stoechiométrique ThOF_2 qui comporte également la structure tysonite ($P6_3/mcm$), mais qui ne

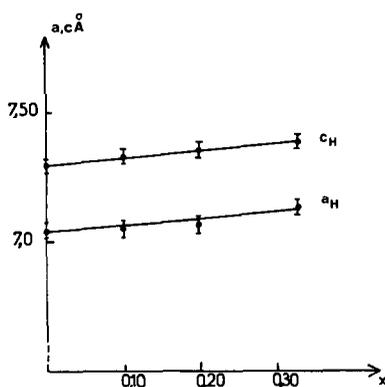


FIG. 1. Variation des paramètres a_H et c_H en fonction de x pour la solution solide $\text{Th}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_{1-x}\text{F}_{2+x}$.

possède que deux sous-réseaux anioniques A et B correspondant respectivement aux anions F^- et O^{2-} n'est marqué par aucun changement de pente, du moins entre 20 et 400°C (8). Il semble donc qu'aucun échange ne se produit pour ThOF_2 où le sous-réseau B est entièrement oxygéné.

L'existence de matériaux oxyfluorés de structure tysonite dans lesquels le sous-réseau B serait *partiellement* occupé par des ions fluor pouvait permettre une meilleure compréhension des mécanismes d'échange entre les sous-réseaux A et B . Nous limitant aux phases pour lesquelles le rapport anions/cations est égal à 3, nous avons entrepris l'étude du remplacement dans ThOF_2 de l'oxygène par le fluor au sein du système $\text{ThOF}_2\text{-BiF}_3$.

Préparation et analyse radiocristallographique

Les diverses compositions du système $\text{ThOF}_2\text{-BiF}_3$ ont été préparées à partir des composés ThO_2 , ThF_4 , et BiF_3 . Les mélanges en proportions convenables sont introduits dans des tubes d'or, soumis à un dégazage à 150°C puis scellés sous argon. Les réactions sont totales après 12 heures de chauffe à 900°C .

L'analyse radiocristallographique des phases obtenues par trempe à partir de cette température révèle l'existence d'une solution solide de symétrie hexagonale et de composition $\text{Th}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_{1-x}\text{F}_{2+x}$ ($0 \leq x \leq 0,33$). Les paramètres a_H et c_H de la maille élémentaire croissent légèrement avec x (Fig. 1). Le remplacement simultané du couple ($\text{Th}^{4+} + \text{O}^{2-}$) par le couple ($\text{Bi}^{3+} + \text{F}^-$) dans ThOF_2 entraîne une faible dilatation de la maille qui résulte de la substitution de Th^{4+} par Bi^{3+} de plus grande taille.

Propriétés de transport de la solution solide $\text{Th}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_{1-x}\text{F}_{2+x}$ ($0 \leq x \leq 0,33$)

Les propriétés électriques ont été étudiées pour les compositions correspondant à $x = 0,10$, $0,20$, et $0,33$.

Etude de la conductivité électrique

Les échantillons utilisés sont des pastilles frittées à 900°C en tubes scellés d'or. Leur compacité est voisine de 90%, des électrodes d'or ont été déposées par évaporation sous vide. Les mesures ont été effectuées en courant alternatif entre 10^{-2} et 10^{+4} Hz par la méthode des impédances complexes. Elles sont réalisées entre 120 et 550°C pour plusieurs cycles de température.

La figure 2 donne la variation du logarithme de la conductivité en fonction de l'inverse de la température absolue, pour les compositions envisagées de la solution solide $\text{Th}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_{1-x}\text{F}_{2+x}$. Dans le domaine de température considérée, deux régions caractérisées par un comportement de type Arrhénius sont observées pour chacune des trois compositions. Les énergies d'activation relatives aux domaines de basse et haute température, respectivement, ΔE_1 et ΔE_2 , et les températures de changement de pente sont rassemblées au tableau I.

La solution relative à $x = 0,33$ au contraire des deux autres possède un comportement analogue à celui des fluorures

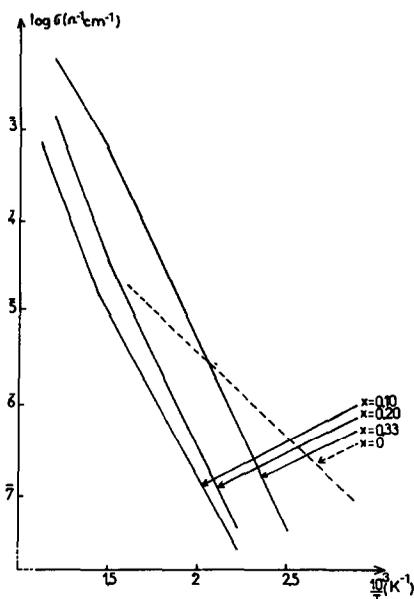


FIG. 2. Variation du logarithme de la conductivité en fonction de l'inverse de la température absolue pour les compositions correspondant à $x = 0, 0,10, 0,20$, et $0,33$.

$Ln_{1-y}B_yF_{3-y}$ ($Ln = La, Ce$; $B = Ca, Sr, Ba$) puisque $\Delta E_2 < \Delta E_1$. Ce résultat caractérise l'existence d'un échange entre les sous-réseaux anioniques à partir de $t \approx 400^\circ C$.

Les compositions relatives à $x = 0,10$ et $0,20$ possèdent en revanche des énergies d'activation correspondant à $\Delta E_2 > \Delta E_1$. Ce comportement ne peut être lié à un échange entre sous-réseaux à la température de changement de pente.

Discussion

Il nous a semblé raisonnable de supposer que comme dans $ThOF_2$ la mobilité des ions O^{2-} dans $Th_{1-x}Bi_xO_{1-x}F_{2+x}$ était négligeable par rapport à celle des ions F^- .

La comparaison des propriétés électriques de $ThOF_2$ et des compositions relatives à $x = 0,10, 0,20$, et $0,33$ dans le domaine de basse température permet de mettre en évidence les résultats suivants (tableau I):

Le passage de $ThOF_2$ à $Th_{0,90}Bi_{0,10}O_{0,90}F_{2,10}$ correspond à l'augmentation du nombre de cations à polarisabilité élevée mais aussi à la diminution du goulot d'étranglement pour les fluores mobiles. Ce dernier effet sera justifié plus loin. Parmi ces deux phénomènes concurrentiels l'influence sur les propriétés de transport du second est prépondérante: les performances électriques de $Th_{0,90}Bi_{0,10}O_{0,90}F_{2,10}$ sont nettement plus faibles que celles de $ThOF_2$.

En revanche le passage de $Th_{0,90}Bi_{0,10}O_{0,90}F_{2,10}$ à $Th_{0,80}Bi_{0,20}O_{0,80}F_{2,20}$ puis à $Th_{0,66}Bi_{0,33}O_{0,66}F_{2,33}$ s'accompagne d'une amélioration de la conductivité mais d'une légère augmentation de l'énergie d'activation. Ce résultat pourrait être lié à l'influence de plus en plus sensible de la polarisabilité des cations bismuth.

Un résultat important a été mis en évidence par ailleurs: aucun échange entre sous-réseaux anioniques n'est observé pour

TABLEAU I
ÉNERGIES D'ACTIVATION, CONDUCTIVITÉS À 180° ET TEMPÉRATURES DE CHANGEMENT DE PENTE POUR
 $Th_{1-x}Bi_xO_{1-x}F_{2+x}$

$Th_{1-x}Bi_xO_{1-x}F_{2+x}$	ΔE_1 (eV) (basse temp.)	ΔE_2 (eV) (haute temp.)	$\sigma_{180^\circ C}$ ($\Omega^{-1} cm^{-1}$)	Temp. de change. de pente
$x = 0$	$\approx 0,37$		$1,6 \times 10^{-6}$	
$x = 0,10$	$\approx 0,71$	$\approx 1,04$	3×10^{-8}	410
$x = 0,20$	$\approx 0,79$	$\approx 1,02$	$5,6 \times 10^{-8}$	402
$x = 0,33$	$\approx 0,82$	$\approx 0,61$	$7,6 \times 10^{-7}$	402

TABLEAU II
OCCUPATION DES DEUX SOUS-RESEAUX ANIONIQUES PAR L'OXYGÈNE ET LE FLUOR

Th _{1-x} Bi _x O _{1-x} F _{2-x} (Z = 6)	Occupation du sous-réseau A sites (12k)	Occupation du sous-réseau B		Echange entre les deux sous-réseaux
		Sites (4c)	Sites (2a)	
x = 0 Th ₆ O ₆ F ₁₂	12F ₁	4O	2O	Pas d'échange
x = 0,10 Th _{5,4} Bi _{0,6} O _{5,4} F _{12,6}	12F ₁	4O	1,4O et 0,6F ₂	Pas d'échange
x = 0,20 Th _{4,8} Bi _{1,2} O _{4,8} F _{13,2}	12F ₁	4O	0,8O et 1,2F ₂	Pas d'échange
xc = 0,33 Th ₄ Bi ₂ O ₄ F ₁₄	12F ₁	4O	2F ₂	Échange

O : oxygène
F₁ : fluor
F₂ : fluor

$x = 0,01$ et $x = 0,20$, celui-ci n'apparaît que pour $x = 0,33$. Il nous a paru intéressant de corrélérer ces phénomènes avec la distribution des anions sur les divers sites possibles.

La structure de ThOF₂ ($P6_3/mcm$, $Z = 6$) comporte deux sous-réseaux anioniques A et B. Le sous-réseau A constitué des sites (12k) est occupé par les ions fluor. Le sous-réseau B comprend les sites (4c) et (2a), il est entièrement oxygéné.

Le passage de Th₆O₆F₁₂ ($x = 0$) à Th₄Bi₂O₄F₁₄ ($x = 0,33$) au sein de la maille élémentaire pourrait correspondre au remplacement progressif de l'oxygène par le fluor dans les sites (2a), les sites (12k) et (4c) n'étant occupés respectivement que par des fluors et des oxygènes dans le domaine de la solution solide (tableau II). Les sites (2a) seraient donc entièrement fluorés pour Th₄Bi₂O₄F₁₄. Par conséquent un échange entre les sous-réseaux A et B ne paraît possible que lorsque tous les sites (2a) sont occupés par des fluors. Pour confirmer la validité de cette hypothèse nous avons entrepris une détermination par simulation de la répartition anionique dans les compositions particulières Th₅BiO₅F₁₃ ($x = 0,167$) et Th₄Bi₂O₄F₁₄ ($x = 0,33$).

Etude de la stabilité de Th₅BiO₅F₁₃ et Th₄Bi₂O₄F₁₄ par simulation

La connaissance des paramètres de potentiel à courte distance entre les diverses paires d'ions mises en jeu dans Th₅BiO₅F₁₃ et Th₄Bi₂O₄F₁₄ (Th⁴⁺-O²⁻, Th⁴⁺-F⁻, Bi³⁺-O²⁻, Bi³⁺-F⁻, O²⁻-O²⁻, F⁻-F⁻ (tableau III) et la grande analogie structurale de ces composés avec ThOF₂ a permis de déterminer leur stabilité pour diverses hypothèses de répartition de O et de F dans les divers sites anioniques.

Techniques de simulation

Le programme utilisé s'appelle META-POCS (16). L'étude a été effectuée en faisant appel au modèle de la "coquille" (shell model) qui consiste à considérer pour chaque ion un "coeur" (noyau atomique + électrons internes) de charge $X|e|$ et une "coquille" de charge $Y|e|$ où $(X + Y)|e| = Z|e|$ est la charge ionique totale. L'interaction entre le "coeur" et sa "coquille" est régie par un potentiel harmonique de la forme

$$V = \frac{1}{2}Kb^2,$$

où b est le déplacement du "coeur" par

TABLEAU III
PARAMÈTRES DE POTENTIEL À COURTE DISTANCE ET PARAMÈTRES DE
"COQUILLE" UTILISÉS POUR LA SIMULATION DES COMPOSITIONS $\text{Th}_5\text{BiO}_5\text{F}_{13}$ ET
 $\text{Th}_4\text{Bi}_2\text{O}_4\text{F}_{14}$

Paires d'ions	A (eV)	ρ (Å)	C (eV · Å ⁻⁶)	K (eV · Å ⁻²)	$\gamma e $	Réf.
Th ⁴⁺ -O ²⁻	1.147,7	0,3949	0,0	193,1	7,28	10
O ²⁻ -O ²⁻	22.764,3	0,149	43,83	257,85	-2,83	11
Th ⁴⁺ -F ⁻	8.357,10	0,2689	0,0			12
F ⁻ -F ⁻	1.127,7	0,2753	26,8	36,50	-1,405	13
F ⁻ -O ²⁻	1,127,7	0,2753	26,8			
Bi ³⁺ -O ²⁻	2.107,9	0,351	0,0	115,64	6,58	14
Bi ³⁺ -F ⁻	5.168,66	0,2777	0,0			14

rapport à sa "coquille" et K une constante. Les interactions à courte distance sont gouvernées par un potentiel de la forme

$$\phi_{ij}(r_{ij}) = A_{ij} \exp\left(-\frac{r_{ij}}{\rho_{ij}}\right) - \frac{C_{ij}}{r_{ij}^6},$$

où A_{ij} est le facteur de répulsion, ρ_{ij} celui de dureté et C_{ij} une constante de Van der Waals. L'énergie de cohésion par maille élémentaire s'écrit alors

$$U(r) = \frac{1}{2} \sum_{ij} \frac{q_i q_j}{r_{ij}} + \frac{1}{2} \sum_{ij} \phi_{ij}(r_{ij}),$$

r_{ij} étant la distance interatomique.

Choix des positions atomiques

Nous avons utilisé pour les configurations de départ les coordonnées réduites déterminées par simulation pour ThOF_2 dans le groupe $P6_3/mcm$ (8). Nous supposons donc au départ que:

- Les atomes de thorium et de bismuth sont en sites (6g) ($x, 0, \frac{1}{4}$, avec $x = 0,667$).
- Les atomes de fluor placés en sites (12k) ($x, 0, z$, avec $x = 0,333$ et $z = 0,0817$).
- L'oxygène occupe les sites (4c) ($\frac{1}{2}, \frac{3}{8}, \frac{1}{4}$).
- Les atomes de fluor et d'oxygène se placent dans les sites (2a) ($0,0,\frac{1}{4}$). Ceux-ci y seraient en proportions égales dans $\text{Th}_5\text{BiO}_5\text{F}_{13}$. En revanche les sites (2a) se-

raient entièrement fluorés dans $\text{Th}_4\text{Bi}_2\text{O}_4\text{F}_{14}$.

Deux hypothèses ont été formulées lors de la simulation de $\text{Th}_5\text{BiO}_5\text{F}_{13}$, l'oxygène occupant le site (2a) pouvant être placé à la cote du bismuth ou à celle du thorium. Deux hypothèses ont été avancées également pour $\text{Th}_4\text{Bi}_2\text{O}_4\text{F}_{14}$ dans la mesure où les deux bismuths se placent ou non à la même cote.

Resultats des calculs

L'étude effectuée sur $\text{Th}_5\text{BiO}_5\text{F}_{13}$ et $\text{Th}_4\text{Bi}_2\text{O}_4\text{F}_{14}$ a conduit à une convergence des calculs pour les deux cas envisagés. Cependant l'énergie de cohésion et les relaxations des divers atomes diffèrent d'une hypothèse à l'autre. Nous avons retenu pour la suite de cette étude les configurations qui aboutissent à l'énergie la plus faible.

La valeur minimale de l'énergie de cohésion par maille élémentaire correspond pour $\text{Th}_5\text{BiO}_5\text{F}_{13}$ ($U_1 = -84,08$ eV) à l'hypothèse où l'oxygène du site (2a) est placé à la même cote que le thorium (Fig. 3a). Il en résulte que l'oxygène et le fluor qui occupent les sites (2a) sont entourés respectivement par 3 thoriums et par 2 thoriums et 1 bismuth.

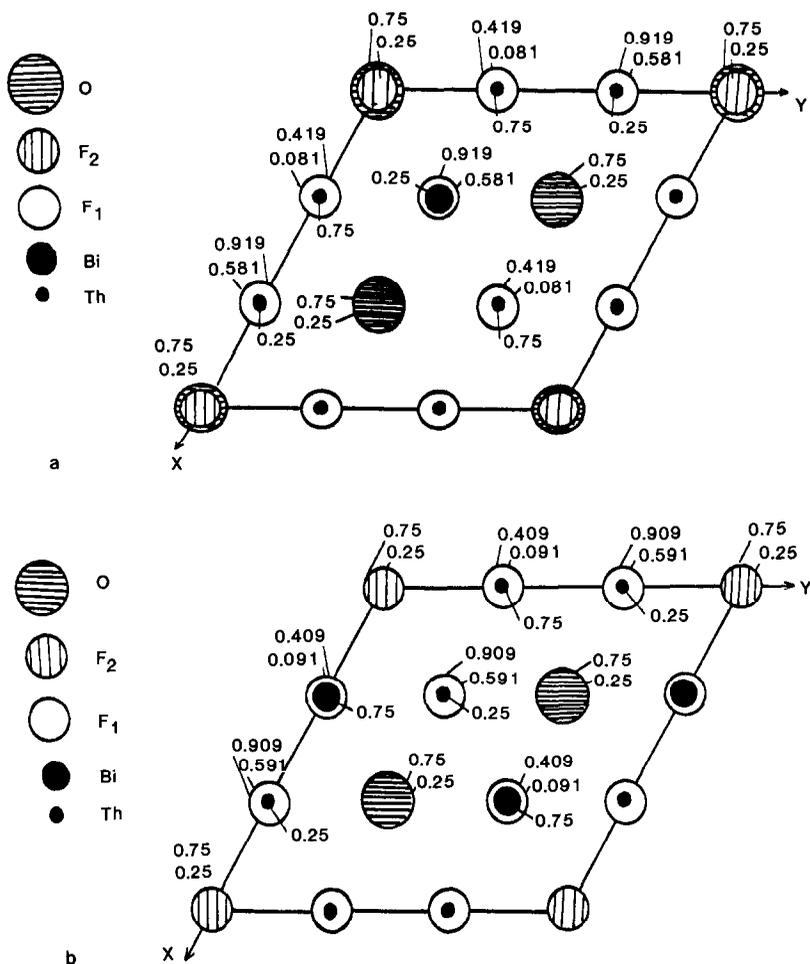


FIG. 3. (a) Projection de la structure de $Th_5BiO_5F_{13}$ sur le plan xOy . (b) Projection de la structure de $Th_4Bi_2O_4F_{14}$ sur le plan xOy .

D'autre part, l'énergie de cohésion est minimale pour $Th_4Bi_2O_4F_{14}$ ($U_2 = -77,15$ eV) lorsque les deux atomes de bismuth comportent des cotes identiques (Fig. 3b).

Nous avons consigné aux tableaux IV et V les coordonnées réduites et les distances interatomiques relatives à $Th_5BiO_5F_{13}$ et $Th_4Bi_2O_4F_{14}$ après relaxation.

Plusieurs remarques s'imposent:

(a) Les relaxations affectent aussi bien le sous-réseau cationique que le sous-réseau anionique.

(b) A la différence de $ThOF_2$, les atomes de bismuth et de thorium n'occupent plus une position particulière ($x, 0, 0,25$) avec $x = 0,67$.

(c) Les projections des cations et des fluorures F_1 en position $(12k)$ ne sont plus confondues comme dans $ThOF_2$.

(d) Les oxygènes placés en sites $(4c)$ restent à la même cote que les cations. Leur relaxation dans leur propre plan entraîne cependant un déplacement vers le thorium.

(e) Les coordonnées réduites obtenues après relaxation ne semblent plus corre-

TABLEAU IV
COORDONNÉES RÉDUITES ET DISTANCES
INTERATOMIQUES RELATIVES À $\text{Th}_5\text{BiO}_5\text{F}_{13}$

Atomes	Coordonnées réduites après relaxation		
	x	y	z
5Th(6g)	0,650	0,0	0,25
	0,0	0,334	0,75
	0,0	0,650	0,25
	0,667	0,667	0,75
	0,334	0,0	0,75
1Bi(6g)	0,344	0,344	0,25
1O(2a)	0,0	0,0	0,75
4O(4c)	0,332	0,692	0,25
	0,335	0,672	0,75
	0,696	0,332	0,25
1F ₂ (2a)	0,672	0,335	0,75
	-0,008	-0,005	0,25
12F ₁ (12k)	0,324	0,0	0,081
	0,0	0,324	0,081
	0,682	0,682	0,081
Distances interatomiques			
Bi-O:	2,53 Å	Th-3O:	2,36 Å
Bi-6F ₁ :	2,69 Å	Th-4F ₁ :	2,67 Å
Bi-2F ₁ :	2,42 Å	Th-2F ₁ :	2,62 Å
Bi-F ₂ :	2,49 Å	Th-2F ₁ :	2,43 Å
	F ₁ -F ₁ :	2,48 Å, 2,58 Å	
	F ₁ -F ₂ :	2,60 Å	

spondre exactement au groupe d'espace $P6_3/mcm$.

Par ailleurs d'autres distributions anioniques ont été envisagées entre les divers sites possibles: la présence des fluors F₂ dans les sites (4c), celle des oxygènes dans les sites (12k) ou bien la répartition statistique des oxygènes et des fluors sur les divers sites possibles conduisent à une configuration instable et ces hypothèses ne peuvent être retenues.

(1) Comme pour ThOF₂ un calcul a été effectué en choisissant comme hypothèse de départ les coordonnées réduites de LaF₃ qui avaient été elles-mêmes déterminées par diffraction de neutrons (17). Les résultats après relaxation sont identiques à ceux

obtenus précédemment qui sont consignés aux tableaux IV et V. En particulier les oxygènes en sites (4d) qui se trouvaient placés avant relaxation à des cotes différentes de celles des cations ont effectivement les mêmes cotes que ceux-ci.

(2) Les valeurs des énergies de cohésion $U_1 = -84,08$ eV et $U_2 = -77,15$ eV obtenues respectivement pour $\text{Th}_5\text{BiO}_5\text{F}_{13}$ et $\text{Th}_4\text{Bi}_2\text{O}_4\text{F}_{14}$ sont supérieures à celle de ThOF₂ ($U = -90,95$ eV), mais nettement inférieures cependant à celle de LaF₃ ($U = -50,27$ eV). La stabilité des matériaux de structure tysonite est évidemment d'autant plus grande que leur teneur en oxygène est plus élevée.

TABLEAU V
COORDONNÉES RÉDUITES ET DISTANCES
INTERATOMIQUES POUR $\text{Th}_4\text{Bi}_2\text{O}_4\text{F}_{14}$

Atomes	Coordonnées réduites après relaxation		
	x	y	z
4Th(6g)	0,648	0,0	0,25
	0,0	0,648	0,75
	0,0	0,344	0,75
	0,344	0,344	0,25
	0,344	0,0	0,75
2Bi(6g)	0,344	0,0	0,75
	0,656	0,656	0,75
4O(4c)	0,331	0,668	0,25
	0,302	0,634	0,75
	0,668	0,331	0,25
	0,698	0,333	0,75
2F ₂ (2a)	0,0	0,0	0,25
12F ₁ (12k)	0,323	0,0	0,091
	0,0	0,323	0,091
	0,677	0,0	0,091
Distances interatomiques			
Bi-2O:	2,47 Å	Th-2O:	2,32 Å
Bi-2F ₁ :	2,52 Å	Th-4F ₁ :	2,67 Å
Bi-4F ₁ :	2,70 Å	Th-2F ₁ :	2,60 Å
Bi-2F ₁ :	2,68 Å	Th-2F ₁ :	2,40 Å
Bi-F ₂ :	2,47 Å	Th-F ₂ :	2,50 Å
	F ₁ -F ₁ :	2,34 Å, 2,60 Å	
	F ₁ -F ₂ :	2,56 Å	
	O-O:	3,63 Å	

Mouvements des fluors F_1 et F_2

Ceux-ci sont illustrés par la figure 3a et b. Considérons tout d'abord les fluors F_1 (sites $12k$) dans leur sous-réseau. Ceux-ci peuvent se déplacer à travers les plans cationiques mais également entre plans cationiques eux-mêmes assurant ainsi comme dans LaF_3 (6) et ThOF_2 une mobilité tridimensionnelle des anions qui se déplacent selon un mouvement en dents de scie.

Le saut des ions fluor F_1 à travers les plans cationiques au sein de $\text{Th}_5\text{BiO}_5\text{F}_{13}$ ne peut être qu'un mouvement parallèle à l'axe c . Les goulots d'étranglement à travers les sections triangulaires constituées de 2 Th et 1 Bi, puis de 3 Th ($r \approx 0,95 \text{ \AA}$ et $r \approx 1 \text{ \AA}$, respectivement) sont plus étroits encore que celui déterminé pour ThOF_2 ($r \approx 1,03 \text{ \AA}$) (8). Il en est de même pour $\text{Th}_4\text{Bi}_2\text{O}_4\text{F}_{14}$ où les triangles constitués de 1 Th et 2 Bi, puis de 3 Th conduisent à des sections de passage $r \approx 0,95 \text{ \AA}$ et $r \approx 0,99 \text{ \AA}$, respectivement.

Le mouvement des fluors F_1 dans $\text{Th}_5\text{BiO}_5\text{F}_{13}$ et $\text{Th}_4\text{Bi}_2\text{O}_4\text{F}_{14}$ entre les plans cationiques a lieu préférentiellement dans le plan perpendiculaire à l'axe c avec une composante cependant le long de l'axe c , comme dans ThOF_2 : $V_{\perp c} \approx 80\%$, $V_{\parallel c} \approx 20\%$.

En revanche le mouvement des atomes de fluor F_2 indépendamment des fluors F_1 ne peut avoir lieu que dans une direction parallèle à c . Comme les oxygènes ne participent pas au mécanisme de conduction, ce mouvement ne se produit en fait que pour $\text{Th}_4\text{Bi}_2\text{O}_4\text{F}_{14}$ qui ne comporte que des ions fluors dans les sites (2a).

Un échange entre les sous-réseaux F_1 et F_2 n'est envisageable qu'à partir de 400°C environ, résultat mis en évidence par les mesures de conductivité (Fig. 2). Le mouvement F_1 - F_2 s'effectue alors à travers un triangle constitué de 2 atomes de thorium et d'1 atome de bismuth. La section du goulot d'étranglement est suffisante pour le

permettre ($r \approx 1.11 \text{ \AA}$). L'impossibilité des déplacements des fluors F_2 dans leur sous-réseau pour les faibles taux de substitution explique sans doute que l'échange ne se produit que lorsque l'oxygène a pratiquement disparu des sites (2a).

Conclusions

Dans les fluorures LnF_3 ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}$) la nature du sous-réseau mobile à basse température avait fait l'objet de plusieurs études contradictoires (9, 18-20).

L'étude des propriétés de transport de la solution solide $\text{Th}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_{1-x}\text{F}_{2+x}$ ($0 \leq x \leq 0,33$) a permis de mettre en évidence qu'à basse température seul le sous-réseau F_1 intervient dans les mécanismes de conduction. En revanche pour la composition limite $\text{Th}_4\text{Bi}_2\text{O}_4\text{F}_{14}$ un échange F_1 - F_2 intervient à plus haute température. L'extrapolation de ces conclusions aux fluorures LnF_3 ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}$) confirme les résultats obtenus par Goldman et Shen. Ces auteurs ont en effet déduits de l'étude de LaF_3 par R.M.N. que le sous-réseau le plus mobile à basse température est celui de type F_1 (9).

References

1. L. E. NAGEL ET M. O'KEEFFE, "Fast Ion Transport in Solids," p. 165 (W. Van Gool, Ed.), North Holland, Amsterdam (1973).
2. A. ROOS, A. F. AALDERS, J. SCHOONMAN, A. F. M. ARTS, ET M. W. DE WIJN, *Solid State Ionics* **9-10**, 571 (1983).
3. J. TAKAHASHI, H. IWAHARA, ET J. E. SHIKAWA, *J. Electrochem. Soc.* **124**, 280 (1977).
4. H. GEIGER, G. SCHON, ET H. STORK, *Solid State Ionics* **15**, 155 (1985).
5. I. BRACH ET H. SCHULZ, *Solid State Ionics* **15**, 135 (1985).
6. A. RHANDOUR, J. M. REAU, S. F. MATAR, S. B. TIAN, ET P. HAGENMULLER, *Mater. Res. Bull.* **20**, 1309 (1985).
7. J. SCHOONMAN, G. J. DIRKSEN, ET R. W. BONNE, *Solid State Comm.* **19**, 783-786 (1976).
8. A. RHANDOUR, J. M. REAU, S. MATAR, ET P. HAGENMULLER, *J. Solid State Chem.* **64**, 206 (1986).

9. M. GOLDMAN ET L. SHEN, *Phys. Rev.* **144**, 321, 1966.
10. G. V. LEWIS ET C. R. A. CATLOW, *J. Phys. C* **18**, 1149 (1985).
11. V. BUTLER, C. R. A. CATLOW, B. E. F. FENDER, ET J. H. HARDING, *Solid State Ionics* **8**, 109 (1983).
12. C. R. A. CATLOW, communication privée.
13. C. R. A. CATLOW, R. M. DILLER, ET M. J. NORGETT, *J. Phys. C* **10**, 1395 (1977).
14. C. R. A. CATLOW, communication privée.
15. A. N. CORMAK, communication privée.
16. C. R. A. CATLOW ET W. C. MACKRODT (Eds.), in "Computer Simulation of Solids," Chap. 1, Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York (1982).
17. A. K. CHEETHAM, B. E. F. FENDER, H. FUESS, ET A. F. WRIGHT, *Acta Crystallogr. Sect. B* **32**, 94 (1976).
18. A. ROOS, A. F. AALDERS, J. SCHOONMAN, A. F. M. ARTS, ET H. W. DEWIJN, *Solid State Ionics* **9-10**, 571 (1983).
19. A. F. AALDERS, A. POLMAN, A. F. M. ARTS, ET H. W. DEWIJN, *Solid State Ionics* **9-10**, 539 (1983).
20. F. C. CASE ET P. P. MAHENDROO, *J. Phys. Chem. Solids* **42**, 385 (1981).