

Etude par diffraction de neutrons de la solution solide oxyfluorée $K_{0,32}Bi_{0,68}O_zF_{2,36-2z}$: Corrélations entre propriétés électriques et structurales

J. L. SOUBEYROUX

*Institut Laue Langevin, 156X Centre de Tri, ILL,
Grenoble Cedex 38042, France*

P. LABORDE, J. M. REAU,* ET P. HAGENMULLER

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

Received March 23, 1987; in revised form July 31, 1987

Neutron diffraction studies have been carried out on the fluorite-type oxyfluoride solid solution $K_{0,32}Bi_{0,68}O_zF_{2,36-2z}$. The anionic distribution between normal and interstitial sites is given as a function of anionic substitution rate. Electrical properties and structural data are correlated and discussed using a model based on the KY_3F_{10} structure which describes the lattice as associating a cubooctahedral cluster to a cubic one. At rising z the number of vacancies trapped within cubooctahedra decreases and leads to conductivity enhancement. © 1988 Academic Press, Inc.

Introduction

L'étude au sein du système ternaire $KBiF_4$ - BiF_3 - $BiOF$ de la substitution du fluor par l'oxygène dans la phase $K_{1-x}Bi_xF_{1+2x}$ ($0,50 \leq x \leq 0,70$) avait permis de mettre en évidence un large domaine de solutions solides oxyfluorées de type fluorine (1). Les propriétés électriques de ces composés $K_{1-x}Bi_xO_zF_{1+2x-2z}$ ont été étudiées en fonction des paramètres de substitution x et z . Pour une valeur donnée de x le remplacement du fluor par l'oxygène entraîne une amélioration des performances électriques (1). Il a été proposé qu'un tel

résultat pouvait être la conséquence de l'augmentation simultanée du nombre de lacunes dans les cubes du réseau dans la mesure où la "maille moyenne" de $K_{1-x}Bi_xO_zF_{1+2x-2z}$ serait constituée par l'association de l'entité cubooctaédrique $[K_hBi_{3h}F'_{12h}]^{2h-}$ à l'entité cubique $[K_{1-x-h}Bi_{x-3h}O_zF_{2-8h-2z}]^{2x-1-2h}$, h représentant la fraction d'entités cubooctaédriques. Ce modèle d'arrangement anionique basé sur la structure de KY_3F_{10} (2) a été appliqué récemment aux solutions solides fluorées $Na_{0,5-x}Y_{0,5+x}F_{2+2x}$ (3) et $K_{1-x}Bi_xF_{1+2x}$ (1). Les ions fluorure F' se placent dans les positions interstitielles, les autres anions dans les sites normaux (ou relaxés) de la maille fluorine.

* À qui toute correspondance doit être adressée.

Une étude par diffraction de neutrons de la solution solide oxyfluorée s'imposait pour vérifier cette interprétation et expliquer la variation des propriétés électriques. Il était en effet indispensable de connaître avec précision les positions des anions, fluorure et oxyde, au sein de la maille cristalline et leur répartition entre sites normaux et interstitiels lorsque z varie pour une valeur constante de x . La valeur de x a été choisie de sorte que le domaine de solutions solides le long du pseudo-binaire $K_{1-x}Bi_xF_{1+2x}-BiOF$ soit le plus grand possible au sein du système $KF-BiF_3-BiOF$ (Fig. 1). Ce choix nous a conduit à l'étude par diffraction de neutrons des compositions $K_{0,32}Bi_{0,68}O_zF_{2,36-2z}$ ($x = 0,68$) relatives à $z = 0,05$; $0,10$; $0,15$ et $0,20$.

Expérimental

Les diffractogrammes relatifs aux diverses compositions ont été enregistrés à température ambiante sur le multidétecteur à haute résolution BTI ($\lambda = 1,55 \text{ \AA}$) du réacteur NBS (Gaithersburg, MD). Les échantillons pulvérulents étaient introduits dans des porte-échantillons en vanadium. Les af-

finements des profils de raies ont été réalisés à l'aide d'un programme écrit par Prince (4). Ce programme permet de traiter les intensités des cinq compteurs simultanément. Le bruit de fond est raffiné pour chaque canal en même temps que les paramètres de profil et les paramètres structuraux. Quelques formes de raies ont été vérifiées par un affinement indépendant et sont d'allure gaussienne. Les longueurs de diffusion cohérente utilisées étaient les suivantes: $\bar{b}(K) = 0,367 \cdot 10^{-12} \text{ cm}$, $\bar{b}(Bi) = 0,852 \cdot 10^{-12} \text{ cm}$, et $\bar{b}(F,O) = 0,567 \cdot 10^{-12} \text{ cm}$ (5).

Affinement des données

Pour toutes les compositions étudiées de la solution solide $K_{0,32}Bi_{0,68}O_zF_{2,36-2z}$ seules les réflexions autorisées par la structure fluorine ont été observées. Les calculs ont donc été effectués sur la base des positions atomiques du groupe d'espace $Fm\bar{3}m$ avec une répartition statistique des cations en site $4a(0, 0, 0)$ et des ions fluorure et ions oxyde, dans les sites $8c(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$ (positions normales X_1 des ions fluorure dans CaF_2) et dans les positions interstitielles. Comme pour $Pb_{1-x}Th_xF_{2+2x}$ (6) trois positions intersti-

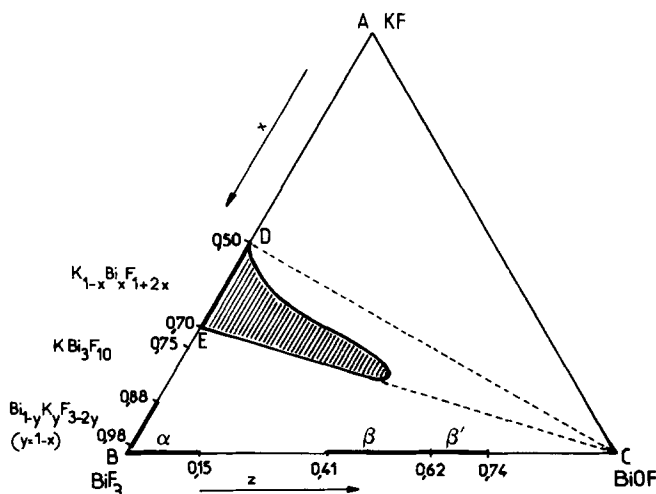


FIG. 1. Etendue du domaine obtenu à 550°C pour la solution solide oxyfluorée de structure fluorine au sein du système $KF-BiF_3-BiOF$ (1).

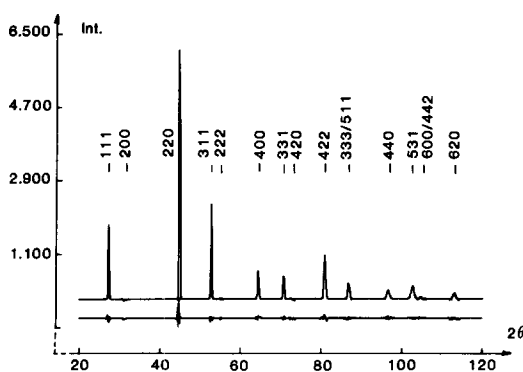


FIG. 2. Diffractogramme de $K_{0,32}Bi_{0,68}O_{0,20}F_{1,96}$ (on a également représenté les différences entre $I_{obs.}$ et $I_{calc.}$).

tielles ont été envisagées dans les calculs: les sites interstitiels vrais $X'_{II}(48i)(\frac{1}{2}, u, u)$ avec $u \approx 0,40$ et $X''_{II}(32f)(v_1, v_1, v_1)$ avec $v_1 \approx 0,42$ et le site $X'''(32f)(v_2, v_2, v_2)$ avec $v_2 \approx 0,30$ qui peut être considéré comme une position normale relaxée.

A titre d'exemple la figure 2 donne la diffractogramme obtenu pour la composition $K_{0,32}Bi_{0,68}O_{0,20}F_{1,96}$.

Il résulte des divers affinements effectués que seuls sont occupés les sites $X_I, X'_{II}(48i)$ avec $u \approx 0,37$ et $X'''(32f)$ avec $v_2 \approx 0,30$. Les différences de Fourier représentées à la figure 3 ont été obtenues en déterminant les intensités résultant des différences entre intensités observées ($I_{obs.}$) et intensités théoriques ($I_{calc.}$) calculées en plaçant les cations dans les sites (4a) et une partie des anions dans les sites (8c). Bien qu'une certaine densité anionique apparaisse dans le site X'_{II} , les affinements de structure effectués ne conduisent qu'à un très faible taux d'occupation de ce site.

Ces résultats sont très proches de ceux obtenus précédemment pour la solution solide oxyfluorée $Pb_{1-x}Bi_xO_xF_{2-x}$ ($0 \leq x \leq 0,67$): outre les positions normales X_I , les anions occupent les positions interstitielles $X'_{II}(48i)$. Pour $x > 0,50$ cependant, des sites supplémentaires $X'''(32f)$, avec $v_2 \approx 0,32$, qui sont en fait des positions normales re-

laxées, doivent également être pris en compte (7).

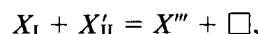
Les valeurs des différents paramètres calculés après affinement sont reportées avec leur déviation standard au tableau I pour les compositions $K_{0,32}Bi_{0,68}O_zF_{2,36-2z}$ relatives à $z = 0,05; 0,10; 0,15$ et $0,20$. Les cotes des anions $X'_{II}(48i)$ ($u \approx 0,37$) et $X'''(32f)$ ($v_2 \approx 0,30$) sont indépendantes de la valeur de z .

La variation en fonction de z de la répartition anionique dans les sites X_I, X'_{II} et X''' est représentée à la figure 4 pour $0,05 \leq z \leq 0,20$. $n_{X_I}, n_{X'_{II}}$ et $n_{X'''}$ sont dans ce domaine des fonctions quasi-linéaires de z . Les pentes des droites observées sont telles que:

$$\Delta n_{X_I} \approx \Delta n_{X'_{II}} \approx -\Delta z$$

$$\Delta n_{X'''} \approx \Delta z.$$

Il en résulte que le remplacement de deux ions fluorure par un ion oxyde et une lacune pourrait correspondre avec z croissant à la substitution suivante,



dans la mesure naturelle où X et X' représenteraient des ions fluorure et X''' un ion oxyde.

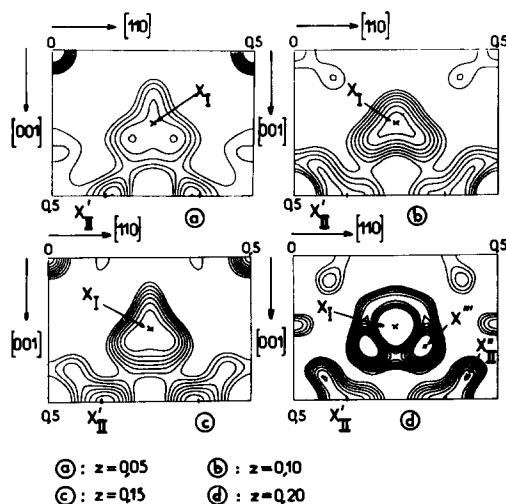


FIG. 3. Différences de Fourier obtenues pour diverses compositions de la solution solide $K_{0,32}Bi_{0,68}O_zF_{2,36-2z}$ et projetées sur les plans définis par les axes $[110]$ et $[001]$.

TABLEAU I
RÉSULTATS DES AFFINEMENTS DE DIFFRACTION
NEUTRONIQUE POUR QUATRE COMPOSITIONS DE LA
SOLUTION SOLIDE $K_{0,32}Bi_{0,68}O_zF_{2,36-2z}$

z	0,05	0,10	0,15	0,20
$B(Bi)$ (K)	2,13 (8)	2,48 (5)	2,88 (5)	3,22 (7)
$B(X_I)$	3,7 (4)	4,1 (2)	4,2 (3)	4,3 (3)
$n(X_I)$	1,16 (8)	1,17 (8)	1,04 (6)	1,02 (9)
$B(X''')$	3,7 ^a	4,1	4,2	4,3
$n(X''')$	0,45 (6)	0,47 (6)	0,59 (8)	0,61 (7)
$\nu_2(X''')$	0,299 (1)	0,309 (4)	0,305 (6)	0,309 (4)
$B(X'_{II})$	3,6 (8)	4,8 (7)	5,3 (8)	7,7 (1,5)
$n(X'_{II})$	0,70 (2)	0,62 (2)	0,57 (2)	0,53 (4)
$\mu(X'_{II})$	0,367 (1)	0,369 (1)	0,370 (1)	0,374 (2)
a (Å)	5,8886 (2)	5,8892 (2)	5,8918 (2)	5,8927 (2)
R_w (%) ^b	6,3	4,9	4,7	5,5
R_e (%)	6,3	5,0	5,5	5,4
R_I (%)	1,5	1,0	2,1	0,7
$n(X_I) + n(X''')$	1,61	1,64	1,63	1,63

^a Les facteurs de température des sites X''' , très proches des sites X_I , ont été contraints à prendre la même valeur.

^b Pour une définition des facteurs de reliabilité, se reporter à la référence (11).

La figure 4 donne également l'évolution du total des anions en sites normaux ou relaxés ($n_{X_I} + n_{X''}$). Dans le domaine de composition considéré ($0,05 \leq z \leq 0,20$), la somme ($n_{X_I} + n_{X''}$) est constante. Il en résulte que le nombre total de lacunes $|n_{V_{F_I}} = 2 - (n_{X_I} + n_{X''})|$ est lui-même constant dans ce domaine.

Nous avons également reporté sur cette figure les valeurs de n_{F_I} et de $n_{F'_{II}}$ pour le fluorure $K_{0,32}Bi_{0,68}F_{2,36}$ ($x = 0,68; z = 0$) pour lequel aucune position normale relaxée de type X''' n'a pu être mise en évidence (8). Le remplacement du fluor par l'oxygène dans cette phase $K_{0,32}Bi_{0,68}F_{2,36}$ semble donc entraîner pour les faibles taux de substitution ($z < 0,05$) une accumulation rapide d'anions en site X''' au détriment des sites X_I et X'_{II} .

Discussion

La répartition du fluor et de l'oxygène entre les divers sites anioniques X_I , X'_{II} et X''' est très délicate et sa détermination ne peut reposer que sur des hypothèses de distribution. La comparaison des données structurales obtenues pour $K_{0,32}Bi_{0,68}O_zF_{2,36-2z}$

à celles de matériaux oxyfluorés de structure voisine nous a conduit cependant à formuler une hypothèse.

—Une étude par RMN de ^{19}F effectuée pour la composition $Pb_{0,40}Bi_{0,60}O_{0,60}F_{1,40}$ de $Pb_{1-x}Bi_xO_xF_{2-x}$ ($0 \leq x \leq 0,67$) qui comporte également des sites X_I , X'_{II} et X''' a montré que la répartition anionique la plus probable pouvait être la suivante: sous-réseau X''' entièrement oxygéné, sous-réseau X'_{II} entièrement fluoré, sous-réseau X_I mixte (9).

—Une étude des propriétés structurales de l'oxyfluorure $PbZr_3O_4F_6$ a montré que ce matériau, isostructural avec KY_3F_{10} , comportait une répartition ordonnée des anions, l'oxyde constituant des cubes anioniques, le fluorure des cubooctaèdres. Des calculs de valence électrostatique et des mesures de RMN du ^{19}F ont confirmé l'existence de cette répartition ordonnée dans $PbZr_3O_4F_6$ (10).

—Enfin le modèle d'arrangement anionique précédemment proposé pour la

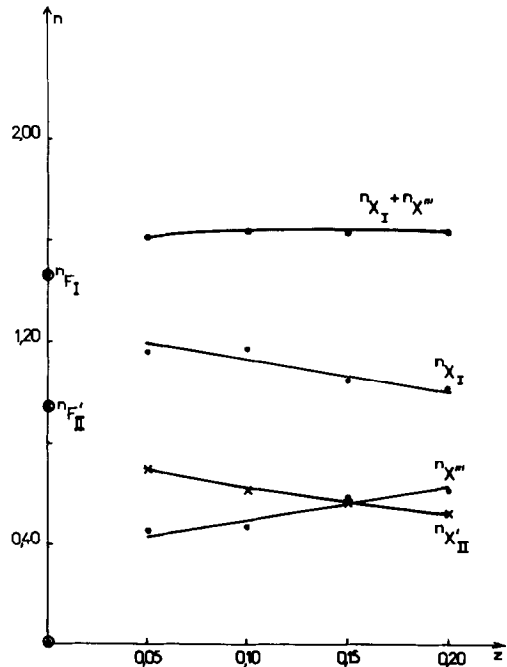


FIG. 4. Variation en fonction de z de la répartition anionique entre les sites X_I , X'_{II} et X''' .

“maille moyenne” de $K_{1-x}Bi_xO_zF_{1+2x-2z}$ implique que les entités cubooctaédriques ne comportent que des ions fluorure en position $X'_{II}(48i)$, mais que les ions oxyde se placent dans les entités cubiques.

Toutes ces considérations nous ont conduit pour la solution solide $K_{0,32}Bi_{0,68}O_zF_{2,36-2z}$ à proposer les conditions de répartition anionique suivantes:

—les ions fluorure occuperaient totalement le sous-réseau X'_{II} ;

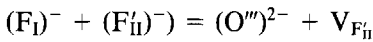
—les ions oxyde ne se placeraient que dans le sous-réseau X''' .

Il en résulterait que les sous-réseaux X_I et X'_{II} sont entièrement fluorés et que le sous-réseau X''' est mixte (tableau I).

(a) *Domaine de composition*

$$0,05 \leq z \leq 0,20$$

Le remplacement de deux ions fluorure par un ion oxyde et une lacune dans le domaine de composition $0,05 \leq z \leq 0,20$ lorsque z augmente, correspondrait formellement à la substitution suivante:



la lacune $V_{F_{II}}$ apparaissant ainsi dans le sous-réseau F'_{II} .

Le modèle d'arrangement anionique qui avait été envisagé pour la maille moyenne de $K_{0,32}Bi_{0,68}O_zF_{2,36-2z}$ (I) résultait nous l'avons vu, de l'association de l'entité cubooctaédrique $|K_hBi_{3h}F'_{12h}|^{2h-}$ et de l'entité cubique $|K_{0,32-h}Bi_{0,68-3h}O_zF_{2-8h-2z}|^{0,36-2h}$. Il impliquait que le nombre d'ions fluorure dans les sites interstitiels (48i) était indépendant de z et que le nombre de lacunes en positions normales ou relaxées augmentait avec z , entraînant ainsi une amélioration des performances électriques.

L'étude par diffraction de neutrons de $K_{0,32}Bi_{0,68}O_zF_{2,36-2z}$ a montré que dans le domaine de composition $0,05 \leq z \leq 0,20$ le nombre total d'anions en positions normales et relaxées restait constant, mais qu'en revanche le nombre d'ions fluorure en positions F'_{II} diminuait lorsque z augmentait. Il

en résulte une diminution du nombre d'entités cubooctaédriques par maille moyenne. L'amélioration des performances électriques lorsque z augmente est donc liée à la diminution du nombre de lacunes en position normale piégées dans les entités cubooctaédriques: lacunes \square_{8h} des cubooctaèdres $|K_hBi_{3h}F'_{12h}\square_{8h}|^{-2h}$.

La substitution formelle $(F_I)^- + (F'_{II})^- = (O''')^{2-} + V_{F_{II}}$ entraîne une modification de l'arrangement anionique qui impose l'existence de cubooctaèdres complets de type $|K_hBi_{3h}F'_{12h}|^{-2h'}$ où h' ($h' < h$) égal par définition à $n_{F_{II}}/12$, représente la nouvelle fraction d'entités cubooctaédriques. C'est sur cette base que sont proposées les formules développées des entités cubooctaédriques et cubiques constituant la maille moyenne de $K_{0,32}Bi_{0,68}O_zF_{2,36-2z}$ pour $z = 0,05; 0,10; 0,15$ et $0,20$. Elles sont rassemblées au tableau II. Ces formules respectent bien entendu la neutralité électrique entre les deux entités et répondent au meilleur accord possible entre les valeurs expérimentales (déterminées par diffraction de neutrons) et calculées pour $n_{F_{II}}$ et la somme $(n_{F_I} + n_{X''})$.

Le passage de la composition relative à $z = 0,05$ à celle relative à $z = 0,20$ correspond à une diminution progressive du nombre de lacunes cubooctaédriques. En revanche, les lacunes n'apparaissent dans les cubes que pour $z = 0,20$. Pour les autres valeurs de z au contraire, la neutralité électrique et la stoechiométrie dans les cubes ne sont simultanément assurées selon le modèle que par la substitution de l'oxygène au fluor et la quantité d'oxygène supplémentaire introduite dans les cubes est d'autant plus importante que z est plus petit.

La comparaison aux valeurs expérimentales des valeurs calculées selon le modèle de $n_{F_{II}}$, $(n_{F_I} + n_{X''})$ et du nombre total de lacunes $n_{V_{F_I}} = 2 - (n_{F_I} + n_{X''})$ met en évidence un excellent accord pour la composition $z = 0,20$ de $K_{0,32}Bi_{0,68}O_zF_{2,36-2z}$ (tableau II). L'accord est satisfaisant pour la compo-

TABLEAU II
FORMULES DÉVELOPPÉES DE LA MAILLE MOYENNE
DE $K_{0,32}Bi_{0,68}O_zF_{2,36-2z}$ POUR $z = 0,05$;
0,10; 0,15 ET 0,20

		$n_{exp.}$	$n_{calc.}$
$z = 0$			
$K_{0,32}Bi_{0,68}F_{2,36}$	$n_{F_{II}}$	0,94	1,22
	n_{F_I}	1,46	1,14
	$n_{V_{F_I}}$	0,54	0,86
Entité cubooctaédrique: $ K_{0,102}Bi_{0,306}F_{11,22}□_{0,816} ^{-0,20}$			
Entité cubique: $ K_{0,218}Bi_{0,374}F_{1,14}□_{0,044} ^{0,20}$			
$z = 0,05$			
$K_{0,32}Bi_{0,68}O_{0,05}F_{2,26}$	$n_{F_{II}}$	0,70	0,78
	$n_{F_I} + n_{X^-}$	1,61	1,50
	$n_{V_{F_I}}$	0,39	0,52
Entité cubooctaédrique: $ K_{0,065}Bi_{0,195}F_{10,78}□_{0,52} ^{-0,13}$			
Entité cubique: $ K_{0,255}Bi_{0,485}O_{0,08}F_{1,42} ^{+0,13}$			
$z = 0,10$			
$K_{0,32}Bi_{0,68}O_{0,10}F_{2,16}$	$n_{F_{II}}$	0,62	0,68
	$n_{F_I} + n_{X^-}$	1,64	1,55
	$n_{V_{F_I}}$	0,36	0,45
Entité cubooctaédrique: $ K_{0,057}Bi_{0,171}F_{10,684}□_{0,456} ^{-0,114}$			
Entité cubique: $ K_{0,263}Bi_{0,509}O_{0,13}F_{1,416} ^{0,114}$			
$z = 0,15$			
$K_{0,32}Bi_{0,68}O_{0,15}F_{2,06}$	$n_{F_{II}}$	0,57	0,60
	$n_{F_I} + n_{X^-}$	1,63	1,60
	$n_{V_{F_I}}$	0,37	0,40
Entité cubooctaédrique: $ K_{0,05}Bi_{0,15}F_{10,60}□_{0,40} ^{-0,10}$			
Entité cubique: $ K_{0,27}Bi_{0,53}O_{0,16}F_{1,44} ^{+0,10}$			
$z = 0,20$			
$K_{0,32}Bi_{0,68}O_{0,20}F_{1,96}$	$n_{F_{II}}$	0,53	0,53
	$n_{F_I} + n_{X^-}$	1,63	1,63
	$n_{V_{F_I}}$	0,37	0,37
Entité cubooctaédrique: $ K_{0,044}Bi_{0,132}F_{10,53}□_{0,352} ^{-0,09}$			
Entité cubique: $ K_{0,276}Bi_{0,548}O_{0,20}F_{1,43}□_{0,018} ^{0,09}$			

Note. Comparaison avec la formule relative au fluorure $K_{0,32}Bi_{0,68}F_{2,36}$ ($z = 0$).

sition $z = 0,15$ mais des écarts importants sont observés pour $z = 0,10$ et $0,05$.

(b) Extension à tout le domaine
 $0 \leq z \leq 0,20$

Nous avons représenté à la figure 5 la variation avec z des valeurs expérimentales et calculées de $n_{V_{F_I}}$ et $n_{F_{II}}$. Nous avons également reporté sur cette figure les valeurs relatives à $K_{0,32}Bi_{0,68}F_{2,36}$ ($z = 0$) (tableau II). L'écart important observé pour cette composition entre valeurs expérimentales et calculées a été expliqué anté-

rieurement; il est lié à la manière dont $n_{F_{II}}$ a été déterminé expérimentalement (8). Les courbes représentant la variation de $(n_{V_{F_I}})_{exp}$ et $(n_{F_{II}})_{exp}$ pour $z \geq 0,05$ ont été prolongées jusqu'aux valeurs calculées pour $z = 0$ (courbes pointillées). Ces courbes montrent clairement que la présence d'une très faible proportion d'atomes d'oxygène dans $K_{0,32}Bi_{0,68}F_{2,36}$ entraîne une diminution très importante des nombres de lacunes $n_{V_{F_I}}$ et d'atomes interstitiels $n_{F_{II}}$: les valeurs $n_{V_{F_I}} = 0,54$ et $n_{F_{II}} = 0,94$ correspondent sur la courbe pointillée à une composition proche de $K_{0,32}Bi_{0,68}O_{0,005}F_{2,35}$.

Conclusions

Il semble donc que la substitution oxygène-fluor dans $K_{0,32}Bi_{0,68}O_zF_{2,36-2z}$ comporte en fait deux étapes:

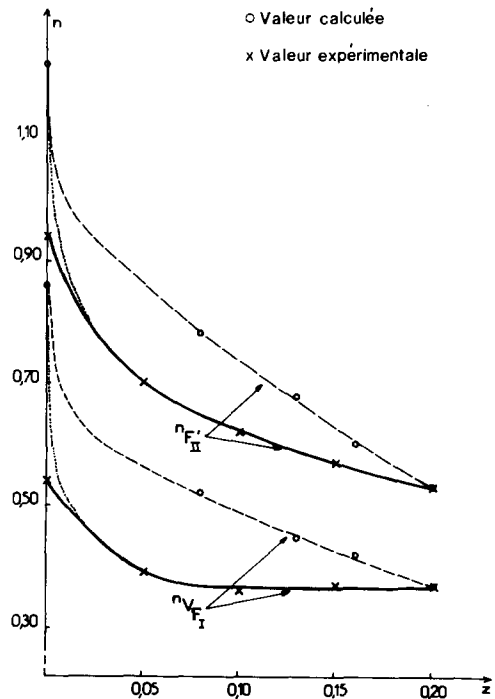


FIG. 5. Variation avec z des valeurs expérimentales et calculées de $n_{V_{F_I}}$ et de $n_{F_{II}}$.

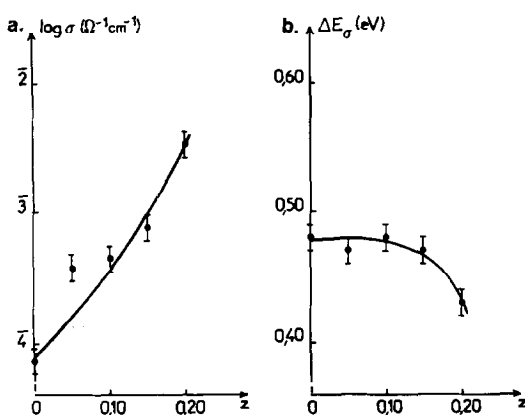


FIG. 6. (a) Variation en fonction de z de la conductivité à $T = 400$ K de la solution solide $K_{0,32}Bi_{0,68}O_zF_{2,36-2z}$. (b) Variation de l'énergie d'activation en fonction de z pour la solution solide oxyfluorée $K_{0,32}Bi_{0,68}O_zF_{2,36-2z}$.

—pour les très faibles taux de substitution, la présence de l'oxyde entraîne une diminution très rapide du nombre d'ions fluorure F'_{II} dans les sites interstitiels au profit du nombre d'anions X''' dans des sites normaux relaxés;

—au-delà de $z \approx 0,05$ la substitution $2F^- = O^{2-} + \square$ vérifie l'équation $(F_I)^- + (F'_{II})^- = (O''')^{2-} + V_{F_{II}}$. L'importance de cette substitution est proportionnelle à z .

Quelle que soit la valeur de z , le nombre de lacunes piégées dans les cubooctaèdres diminue lorsque z augmente, il en résulte une amélioration progressive des propriétés électriques (Figs. 6a et 6b).

Remarques

(1) Le point représentant $\log \sigma_{400\text{ K}}$ pour $z = 0,05$ se place légèrement au-dessus de la courbe tracée dans la figure 6a.

On peut supposer en fait que cette courbe est constituée de deux parties: $\log \sigma$ augmenterait rapidement avec z croissant pour

$0 \leq z \leq 0,05$ et plus lentement ensuite avec une évolution quasi-linéaire. Cette hypothèse serait tout-à-fait en accord avec la variation de $n_{F'_{II}}$ avec z , telle qu'elle a été déterminée par diffraction de neutrons.

(2) La substitution $2F^- = O^{2-} + \square$ dans les cubes de $K_{0,32}Bi_{0,68}F_{2,36}$ ne pouvait entraîner a priori qu'une faible variation d'énergie de réseau. En revanche la modification de la répartition des deux cations entre les deux entités cubooctaédrique et cubique liée à la diminution du nombre de cubooctaèdres lors de la substitution de l'oxygène au fluor devrait conduire à une variation d'énergie de réseau plus importante. Cette variation devrait d'ailleurs être d'autant plus sensible que la proportion d'anions O^{2-} est plus faible, elle pourrait ainsi expliquer la variation plus rapide des propriétés électriques de $K_{0,32}Bi_{0,68}O_zF_{2,36-2z}$ pour les faibles valeurs de z ($z < 0,05$).

Références

1. P. LABORDE ET J. M. REAU, *Rev. Chim. Miner.* **23**, 532 (1986).
2. J. W. PIERCE ET H. Y. P. HONG, *Proc. Rare Earth Res. Conf. 10th A2*, 527 (1973).
3. L. PONTONNIER, Thèse d'Etat, Université de Grenoble (1985).
4. E. PRINCE, *NBS Tech. Note U.S.* **8**, 1117 (1980).
5. L. KOESTER ET W. B. YELON, *Neutron News Lett.* (1983).
6. J. L. SOUBEYROUX, J. M. REAU, S. MATAR, C. LUCAT, ET P. HAGENMULLER, *Solid State Ionics* **2**, 215 (1981).
7. J. L. SOUBEYROUX, S. MATAR, J. M. REAU, ET P. HAGENMULLER, *Solid State Ionics* **14**, 337 (1984).
8. J. L. SOUBEYROUX, J. M. REAU, S. MATAR, G. VILLENEUVE, ET P. HAGENMULLER, *Solid State Ionics* **6**, 103 (1982).
9. P. LABORDE, G. VILLENEUVE, ET J. M. REAU, *Phys. Status Solidi B* **141**, 2 (1987).
10. A. MIKOU, J. P. LAVAL, B. FRIT, ET J. SENEGAS, *Rev. Chim. Miner.* **22**, 115 (1985).
11. A. SANTORO, R. S. ROTH, ET D. MINOR, *Acta Crystallogr. Sect. B* **33**, 3945 (1977).