



HAL
open science

Relaxation et diffusion des porteurs de charge a courte et a longue distance dans quelques conucteurs ioniques de l'ion fluorure

Yong-Jun Xu

► **To cite this version:**

Yong-Jun Xu. Relaxation et diffusion des porteurs de charge a courte et a longue distance dans quelques conucteurs ioniques de l'ion fluorure. Matériaux. Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, 1996. Français. NNT : 1996BOR10593 . tel-00150036

HAL Id: tel-00150036

<https://theses.hal.science/tel-00150036>

Submitted on 29 May 2007

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

N° d'ordre : 1504

THESE

PRESENTEE A

L'UNIVERSITE BORDEAUX I

ECOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES

Par M. Yong-Jun XU

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR

SPECIALITE : **CHIMIE DU SOLIDE, SCIENCES DES MATERIAUX**

**RELAXATION ET DIFFUSION DES PORTEURS DE CHARGE
A COURTE ET A LONGUE DISTANCE
DANS QUELQUES CONDUCTEURS IONIQUES DE L'ION FLUORURE.**

Soutenue le 5 juillet 1996

Après avis de :

MM. B. FRIT

W. GRANIER

Professeur

Professeur

Rapporteurs

Devant la commission d'examen formée de :

MM. P. HAGENMULLER

A. BARRIERE

B. FRIT

W. GRANIER

J.M. REAU

J. SENEGAS

Professeur

Professeur

Professeur

Professeur

Directeur de recherche

Professeur

Président

Rapporteur

Examineurs

*A Xiu Qi, ma femme et Lan, ma fille
pour leur soutien et leur compréhension
tout au long de la préparation de cette thèse,*

A ma mère, A mon père,

A ma famille,

A tous ceux qui me sont chers.

A Monsieur le Professeur P. HAGENMULLER

*Hommage de ma profonde
et respectueuse reconnaissance*

A Monsieur Jean-Maurice REAU

*Témoignage de ma sincère gratitude
et de ma profonde estime.*

A Monsieur Jean SENEGAS

*Témoignage de ma sincère gratitude
et de ma profonde estime.*

Ce travail a été réalisé à l'Institut de Chimie de la Matière condensée de Bordeaux.

Que Monsieur le Professeur P.HAGENMULLER veuille bien trouver ici l'expression de ma profonde reconnaissance de m'avoir introduit dans L.C.S. et pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail et pour l'honneur qu'il me fait de présider mon jury de thèse.

Je tiens tout particulièrement à remercier Monsieur le Professeur J. ETOURNEAU, directeur de l'institut de m'y avoir accueilli et pour la sollicitude qu'il a porté sur cette thèse.

Je remercie chaleureusement Monsieur le Professeur B. FRIT de l'Université de Limoges, Directeur de LMCTS, d'avoir accepté de juger ce travail et de participer au jury.

Je remercie aussi chaleureusement Monsieur le Professeur W. GRANIER de l'Université Montpellier II d'avoir accepté de juger ce travail et de participer au jury.

Je remercie chaleureusement Monsieur le Professeur A. BARRIERE de l'Université Bordeaux I d'avoir accepté de participer au jury.

Monsieur le Professeur E. Hairetdinov et Monsieur le Professeur N. Uvarov de l'Institut de Chimie du Solide de Novossibirsk (Russie) ont réalisé des mesures de paramètres de porteurs de charge qui nous ont permis d'avoir une vue plus globale des propriétés de diffusion. Je voudrais les en remercier très sincèrement.

Monsieur L. RABARDEL et Monsieur J. VILLOT ont effectué des mesures thermiques. Je voudrais les en remercier très sincèrement.

Monsieur J.M. REAU, Directeur de Recherche au C.N.R.S., a dirigé ce travail et m'a fait bénéficier de son expérience et de ses compétences avec une constante disponibilité. Monsieur le Professeur J. SENEGAS a également dirigé ce travail ; son expérience ainsi que ses nombreux conseils ont été primordiaux pour la réalisation des études par R.M.N.. J'ai pu apprécier tout au long de cette thèse leurs qualités humaines qui ont contribué à établir une

excellente atmosphère de travail. Qu'ils trouvent ici l'expression de ma sincère gratitude et de ma profonde reconnaissance.

Je tiens également à remercier Jean-Marc BOBE qui a guidé mes premiers pas sur le spectromètre R.M.N. et sur les autres expériences ainsi que les membres du C.R.P.P., E.J. DUFOURC et G. RAFFARD notamment, pour leur aide, leur disponibilité et leur diligence en cas de problème technique.

Je voudrais associer à ces remerciements Mostafa WAHBI qui m'a initié à la spectroscopie d'impédance ainsi qu'aux techniques de synthèse en tube scellé.

Je n'oublierai pas bien sûr tous mes collègues de bureau : DONG MING, Mohamed EL OMARI, DUK YOUNG JUNG, Dominique MICHAU, Hervé MONTIGAUD, et tous les stagiaires pour leur esprit d'entraide et leur constante bonne humeur.

Enfin, je voudrais remercier amicalement tous les permanents et étudiants que j'ai côtoyés pour le travail mais aussi en dehors du laboratoire pour leur sympathie et leur simplicité qui ont fait de ce séjour à l'I.C.M.C.B. une expérience humaine très riche.

SOMMAIRE.

	Page
INTRODUCTION.	1
Références.	5
CHAPITRE I - TECHNIQUES EXPERIMENTALES.	7
I-1-Synthèse des Matériaux.	
I-1-1-Produits de départ.	8
I-1-2-Elaboration des matériaux pulvérulents.	9
I-1-3-Analyse radiocristallographique.	10
I-2-Détermination des propriétés de transport.	10
I-2-1-Diagramme d'impédance complexe.	11
I-2-2-Relaxation de conductivité.	15
I-3-Investigation par résonance magnétique nucléaire des matériaux.	17
I-3-1-Notions de base.	17
I-3-2-Instrumentation.	26
I-3-3-Traitement des données.	31
Références.	32

CHAPITRE II - LE MODELE DES PROCESSUS DE CLUSTERISATION.	34
II-1-Introduction.	35
II-2-Critères de proposition du modèle.	39
II-3-Expression analytique des processus de clustérisation.	44
II-4-Applications.	46
Références.	49
CHAPITRE III - CORRELATIONS ENTRE PROPRIETES ELECTRIQUES ET DEFAUTS ETENDUS AU SEIN DES SOLUTIONS SOLIDES $M_{1-x}M''_x F_{2+2x}$ (M = Ca, Sr, Ba, Pb; M'' = Th, U).	53
III-1-Introduction.	54
III-2-Etude comparative des solutions solides $M_{1-x}M''_x F_{2+2x}$ (M = Ca, Sr; M'' = Th, U).	56
III-3-Etude comparative des propriétés électriques des solutions solides $M_{1-x}M''_x F_{2+2x}$ (M = Ca, Sr, Ba, Pb ; M'' = Th, U).	72
III-4-Processus de clustérisation au sein des solutions solides $M_{1-x}M''_x F_{2+2x}$ (M = Ca, Sr, Ba, Pb; M'' = Th, U).	81
III-4-1-La solution solide $Ba_{1-x}Th_x F_{2+2x}$.	84
III-4-2-La solution solide $Pb_{1-x}Th_x F_{2+2x}$.	94
III-4-3-Les solutions solides $M_{1-x}U_x F_{2+2x}$ (M = Ca, Sr, Ba, Pb).	99
III-5-Diagramme -Nombre d'ions fluorure interstitiels F'' -Polarisabilité moyenne du sous-réseau cationique.	105
III-6-Conclusions.	112
Références.	114

CHAPITRE IV - ESTIMATION DES PARAMETRES DE PORTEURS DE CHARGE

DANS LA SOLUTION SOLIDE $\text{Sr}_{1-x}\text{Th}_x\text{F}_{2+2x}$.	116
IV-1-Introduction.	117
IV-2-Expression de la conductivité volumique d'un conducteur ionique en fonction de la fréquence.	118
IV-3-Procédé d'affinement.	121
IV-4-Résultats.	124
IV-4-1-Les compositions $\text{Sr}_{1-x}\text{Th}_x\text{F}_{2+2x}$ ($x > 0,05$).	125
IV-4-2-Les compositions $\text{Sr}_{1-x}\text{Th}_x\text{F}_{2+2x}$ ($x \leq 0,05$).	129
IV-5-Discussion.	135
IV-6-Conclusions.	143
Références.	144

CHAPITRE V - PROPRIETES DE TRANSPORT ET DE DIFFUSION AU SEIN

DES PHASES DU SYSTEME $\text{BiF}_3\text{-NH}_4\text{F}$.	147
V-1-Introduction.	148
V-2-Synthèse et analyse radiocristallographique des phases du système $\text{BiF}_3\text{-NH}_4\text{F}$.	151
V-3-Etude des propriétés électriques des phases du système $\text{BiF}_3\text{-NH}_4\text{F}$.	165
V-4-Investigation des phases du système $\text{BiF}_3\text{-NH}_4\text{F}$ par RMN des noyaux ^1H et ^{19}F .	177
V-4-1- $\text{NH}_4\text{Bi}_3\text{F}_{10}$ et $\text{RbBi}_3\text{F}_{10}$.	180
a) Spectres RMN de ^1H ($\text{NH}_4\text{Bi}_3\text{F}_{10}$) et de ^{19}F ($\text{NH}_4\text{Bi}_3\text{F}_{10}$ et $\text{RbBi}_3\text{F}_{10}$) à différentes températures.	180

b)Variation thermique de la largeur de raie.	192
c)Variation thermique du second moment expérimental.	197
d)Variation du temps de relaxation T_1 avec la température.	201
V-4-2-NH ₄ BiF ₄ ^{-α} , NH ₄ BiF ₄ ^{-β} et RbBiF ₄ ^{-α} .	204
a)Spectres RMN de ¹ H (NH ₄ BiF ₄ ^{-α} et NH ₄ BiF ₄ ^{-β}) et de ¹⁹ F (NH ₄ BiF ₄ ^{-α} , NH ₄ BiF ₄ ^{-β} et RbBiF ₄ ^{-α}) à différentes températures.	204
b)Variation thermique de la largeur de raie.	211
c)Variation thermique du second moment expérimental.	218
d)Variation du temps de relaxation T_1 avec la température.	225
V-5-Conclusions.	230
Références.	233
CONCLUSIONS GENERALES.	237
ANNEXES.	242
Liste des figures.	243
Liste des tableaux.	252

INTRODUCTION.

Les propriétés physiques des solides cristallins dépendent largement de leurs propriétés structurales. C'est particulièrement le cas des électrolytes solides dont les propriétés de transport sont étroitement corrélées à la nature des défauts structuraux présents au sein de ces matériaux. Les conducteurs ioniques de l'ion fluorure occupent à ce titre une place de choix, en particulier ceux dont la structure dérive des types fluorine ou tysonite [1-3]. Sur le plan des applications, ces matériaux sont importants dans de nombreux domaines : électrodes spécifiques, capteurs, dispositifs en couches minces, microionique..

Un modèle des processus de clustérisation basé sur des résultats expérimentaux obtenus par diffraction neutronique, RMN de ^{19}F et spectroscopie d'impédance a été mis en place au sein des solutions solides excédentaires en anions $\text{M}_{1-x}^{2+} \text{M}'_x{}^{3+} \text{F}_{2+x}$ de structure type fluorine et comportant des cations substitutionnels trivalents [4]. Ce modèle permet d'interpréter de manière continue l'évolution progressive de la clustérisation avec x croissant et de corrélérer les propriétés électriques aux propriétés structurales. Il permet de plus d'identifier et de déterminer le nombre de porteurs de charge responsables des mouvements à longue distance au sein de ces matériaux. La connaissance du processus de clustérisation au sein de certaines solutions solides s'est même révélée utile pour l'optimisation des propriétés de conduction ionique et par suite l'élaboration de nouveaux conducteurs ioniques à mobilité élevée de l'ion fluorure [5].

L'application du modèle d'Almond-West [6] à l'analyse des données expérimentales de conductivité, $\sigma(\nu, T)$, dans un large domaine de fréquences et de températures a permis de justifier l'intérêt du modèle des processus de clustérisation dans les solutions solides $M_{1-x}^{2+} M_x^{3+} F_{2+x}$ [7]. L'association de ces deux modèles conduit à la détermination de la nature et du nombre de porteurs de charge à longue distance dans ces matériaux [8,9].

Nous nous sommes proposé dans la première partie de ce mémoire d'étudier la validité du modèle des processus de clustérisation appliqué au cas des solutions solides $M_{1-x}^{2+} M_x^{4+} F_{2+2x}$ de structure type fluorine et comportant des cations substitutionnels tétravalents. Il était en effet important d'étudier dans quelle mesure ce modèle est un modèle général.

L'étude des propriétés électriques des solutions solides $A_{1-x}^+ Bi_x^{3+} F_{1+2x}$ ($A = Na, K, Rb, Ag, Tl$) de structure type fluorine et contenant l'ion Bi^{3+} de polarisabilité élevée a révélé l'existence de matériaux conducteurs ioniques de hautes performances. Les solutions solides du potassium et du rubidium sont des exemples significatifs où l'utilisation simultanée des techniques de diffraction de neutrons et de RMN de ^{19}F a permis d'obtenir d'importantes informations sur les mécanismes de diffusion dans ces matériaux [10,11]. L'intérêt de ces résultats nous a incité à entreprendre dans la seconde partie de ce mémoire la recherche et l'étude des propriétés électriques et de diffusion des phases du système BiF_3-NH_4F . On pouvait espérer que la présence simul-

tanée des ions NH_4^+ et F^- dans un conducteur anionique pouvait entraîner de bonnes performances électriques, les mouvements de diffusion à longue distance étant facilités par des mouvements de rotation/réorientation des ions NH_4^+ [12]. Des investigations par RMN (^1H et ^{19}F) devaient permettre de corréler les propriétés de diffusion aux propriétés plastiques des phases isolées au sein du système $\text{BiF}_3\text{-NH}_4\text{F}$.

Après avoir évoqué les techniques expérimentales (chapitre I) et rappelé le modèle des processus de clustérisation (chapitre II), nous présentons dans le chapitre III une étude comparative des processus de clustérisation au sein des solutions solides $\text{M}_{1-x}^{2+}\text{M}''_x^{4+}\text{F}_{2+2x}$ ($\text{M} = \text{Ca, Sr, Ba, Pb}$; $\text{M}'' = \text{Th, U}$). Une estimation des paramètres de porteurs de charge dans la solution solide $\text{Sr}_{1-x}\text{Th}_x\text{F}_{2+2x}$ a été réalisée à l'aide du formalisme d'Almond-West dans le chapitre IV et les deux modèles ont pu être ainsi confrontés.

La seconde partie du mémoire fait l'objet du chapitre V et est consacrée à la détermination des propriétés de conduction et de diffusion des porteurs de charge dans les phases NH_4BiF_4 et $\text{NH}_4\text{Bi}_3\text{F}_{10}$ isolées au sein du système $\text{BiF}_3\text{-NH}_4\text{F}$. Les différentes informations obtenues à partir des techniques RMN appliquées successivement aux noyaux ^1H et ^{19}F permettent d'analyser la dynamique des mouvements au sein de ces matériaux. Les résultats obtenus sont comparés à ceux issus de la spectroscopie d'impédance.

Références.

- [1] -C.R.A.Catlow, dans Inorganic Solid Fluorides (Editeur : P.Hagemmuller), Academic Press, New York, 1985, p.259.
- [2] -J.M.Réau et J.Granneec, dans Inorganic Solid Fluorides (Editeur : P.Hagemmuller), Academic Press, New York, 1985, p.423.
- [3] -J.M.Réau et P.Hagemmuller, Appl.Phys. A 49 (1989) 3.
- [4] -J.M.Réau, M.Wahbi, J.Sénégas et P.Hagemmuller, Phys.Stat. Solidi (b) 169 (1992) 331.
- [5] -M.Wahbi, J.M.Réau, J.Sénégas et P.Hagemmuller, Solid State Ionics, 59 (1993) 83.
- [6] -D.P.Almond, G.K.Duncan et A.R.West, Solid State Ionics, 8, (1983) 159.
- [7] -N.F.Uvarov et E.F.Hairetdinov, Solid State Ionics, 36, (1989) 29.
- [8] -N.F.Uvarov, E.F.Hairetdinov, J.M.Réau et P.Hagemmuller, Solid State Commun., 85 (1993) 1025.
- [9] -E.F.Hairetdinov, N.F.Uvarov, J.M.Réau, M.Wahbi et P.Hagemmuller, Solid State Ionics, 73 (1994) 93.
- [10] -J.M.Réau, J.Granneec, C.Lucat, C.Chartier, S.Matar, J.Portier et J.L.Soubeyroux, Studies Inorg.Chem., 3 (1982) 263.
- [11] -J.L.Soubeyroux, J.M.Réau, S.Matar, G.Villeneuve et P.Hagemmuller, Solid State Ionics, 6 (1982) 103.
- [12] -N.H.Andersen, P.W.S.K.Bandaranayake, M.A.Careem, M.A.K.L.Dissa-

nayake, C.N. Wijayasekera, R. Kaber, A. Lunden, B.E. Mellander, L.
Nillson et J.O. Thomas, Solid State Ionics, 57 (1992) 203.

CHAPITRE I

TECHNIQUES EXPERIMENTALES.

I-1-Synthèse des matériaux.

I-1-1-Produits de départ.

a) Les oxydes Bi_2O_3 et ThO_2 .

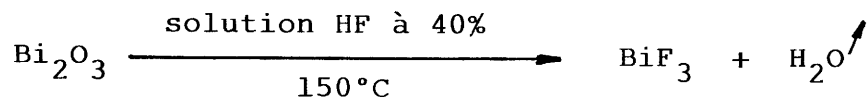
L'oxyde Bi_2O_3 utilisé est un produit commercial de haute qualité, titré 99,9% étiqueté Ventron. L'oxyde ThO_2 est un produit commercial Rhone-Poulenc (99,8%). Il est calciné à 1000°C avant usage.

b) Les fluorures bivalents MF_2 ($\text{M} = \text{Sr}, \text{Ba}$).

Ce sont des produits commerciaux ultra-purs étiquetés Aldrich.

c) Le fluorure trivalent BiF_3 .

Le fluorure trivalent BiF_3 a été préparé à partir de l'oxyde Bi_2O_3 suivant le schéma réactionnel :



La réaction est réalisée au bain de sable à 150°C environ. Le produit obtenu est ensuite placé dans un creuset d'or et porté à 400°C sous courant de HF anhydre pour éliminer les traces éventuelles d'oxydes et d'hydro- ou fluorooxydes. La pureté du fluorure BiF_3 est contrôlée par analyse radiocristallographique.

d) Les fluorures tétravalents ThF_4 et UF_4 .

Le fluorure ThF_4 a été préparé à partir de ThO_2 dans les mêmes conditions que le fluorure BiF_3 .

Le fluorure UF_4 a été préparé par déshydratation à 800°C durant 6h. sous courant de HF anhydre du fluorohydrate $\text{UF}_4 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ [1].

I-1-2-Elaboration des matériaux pulvérulents.

Les mélanges en proportions convenables des produits de départ soigneusement desséchés sont broyés dans un mortier d'agate, sous une atmosphère contrôlée ultra-pure d'azote. Ils sont ensuite introduits dans un tube d'or. Après dégazage pendant quelques heures à 150°C , les tubes sont remplis d'azote U, soudés et portés à la température de synthèse.

Les réactions à l'état solide sont totales après une chauffe de 15h. du mélange des produits de départ à la température de synthèse. Les phases à base de SrF_2 et $\text{M}''\text{F}_4$ ($\text{M}'' = \text{Th}, \text{U}$) ont été préparées à 900 et 850°C respectivement pour les couples (Sr,Th) et (Sr,U), celles à base de BaF_2 et $\text{M}''\text{F}_4$ ($\text{M}'' = \text{Th}, \text{U}$) à 850°C pour les couples (Ba,Th) et (Ba,U) [2]. Les phases à base de BiF_3 et NH_4F ont été préparées à 250°C . Toutes les chauffes sont suivies de trempe.

I-1-3-Analyse radiocristallographique.

L'identification des composés pulvérulents obtenus a été réalisée par analyse radiocristallographique à l'aide d'un spectrogoniomètre PHILIPS utilisant le rayonnement K_{α} d'une anticathode de cuivre.

Les caractéristiques structurales des différentes phases ont été obtenues à partir de diffractogrammes à déroulement lent avec étalon interne au silicium.

Après un calcul approché, les valeurs obtenues sont affinées sur ordinateur par la méthode des moindres carrés.

I-2-Détermination des propriétés de transport.

Les échantillons qui ont fait l'objet de mesures électriques ont été comprimés sous la forme de pastilles cylindriques de 8 mm de diamètre et d'épaisseur 1,5 mm environ. Ils sont ensuite recuits en tubes scellés d'or à la température de synthèse pendant 15 h. et trempés à partir de cette température. Des électrodes d'or sont alors déposées sur les faces des échantillons par évaporation sous vide secondaire dans l'enceinte d'un évaporateur EDWARDS.

La méthode de mesure retenue pour la détermination des propriétés électriques des matériaux étudiés est celle des impédances complexes. Elle est mise en oeuvre à l'aide d'un analyseur en

fréquence à réponse automatique de type SOLARTRON 1260. Pour une température donnée, les valeurs des parties réelle et imaginaire de l'impédance complexe du matériau étudié sont enregistrées en fonction de la fréquence. La gamme de fréquence utilisée est comprise entre 10^{-2} et 10^6 Hz.

La reproductibilité des mesures obtenues est vérifiée au cours de plusieurs cycles de températures.

I-2-1-Diagramme d'impédance complexe.

Le circuit électrique équivalent théorique d'un matériau conducteur ionique est constitué d'une résistance R_p et d'une capacité C_p en parallèle. L'utilisation d'électrodes bloquantes se traduit par une capacité C' en série avec le matériau (Fig. 1).

Le diagramme d'impédance complexe correspondant comporte deux parties (Fig.1) :

- un demi-cercle de diamètre R_p centré sur l'axe des abscisses associé au circuit $R_p C_p$ en parallèle, caractéristique des propriétés volumiques du matériau,
- une droite verticale associée à la capacité en série C' ($C' \gg C_p$), due aux effets au voisinage des électrodes.

La résistance R_p du matériau est déterminée par l'intersection du demi-cercle avec l'axe des abscisses (extrapolation à angle de déphasage nul).

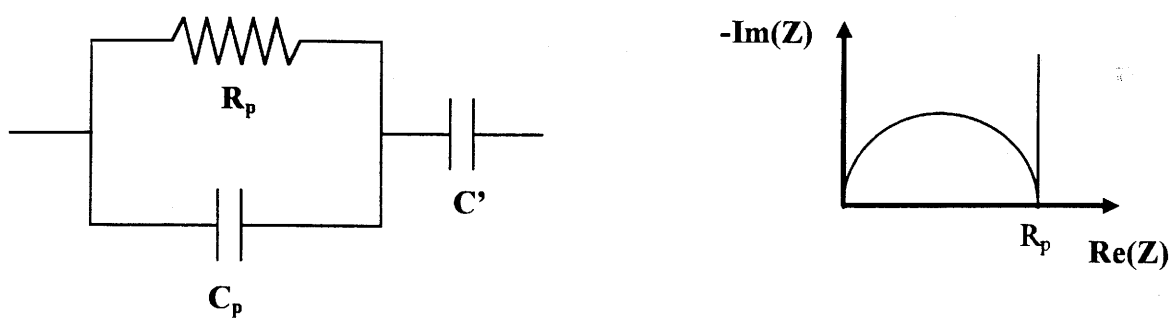


Fig. 1 : Circuit électrique équivalent théorique d'un matériau conducteur ionique analysé avec des électrodes bloquantes et diagramme d'impédance complexe correspondant.

Le diagramme d'impédance complexe, $Z'' = \text{funct.}(Z')$, obtenu pour le matériau $\text{NH}_4\text{Bi}_3\text{F}_{10}$ à diverses températures est donné, à titre d'exemple, dans la figure 2. Le diagramme expérimental est relativement éloigné du diagramme théorique et le circuit électrique équivalent associé aux propriétés volumiques du matériau est en fait plus complexe qu'un simple circuit $R_p C_p$ en parallèle.

La conductivité du matériau σ , pour une température donnée, est déduite de la résistance R_p (extrapolée à angle de déphasage nul) par la relation :

$$\sigma = (1/R_p) (e/S)$$

où e et S représentent respectivement l'épaisseur et la surface du matériau.

La variation de conductivité avec la température est de type Arrhénius lorsque les points expérimentaux correspondant au matériau étudié vérifient la relation suivante :

$$\sigma T = \sigma_0 \exp(-\Delta E_\sigma/kT)$$

Dans cette expression, σ_0 est le terme préexponentiel et ΔE_σ l'énergie d'activation du mode de conduction.

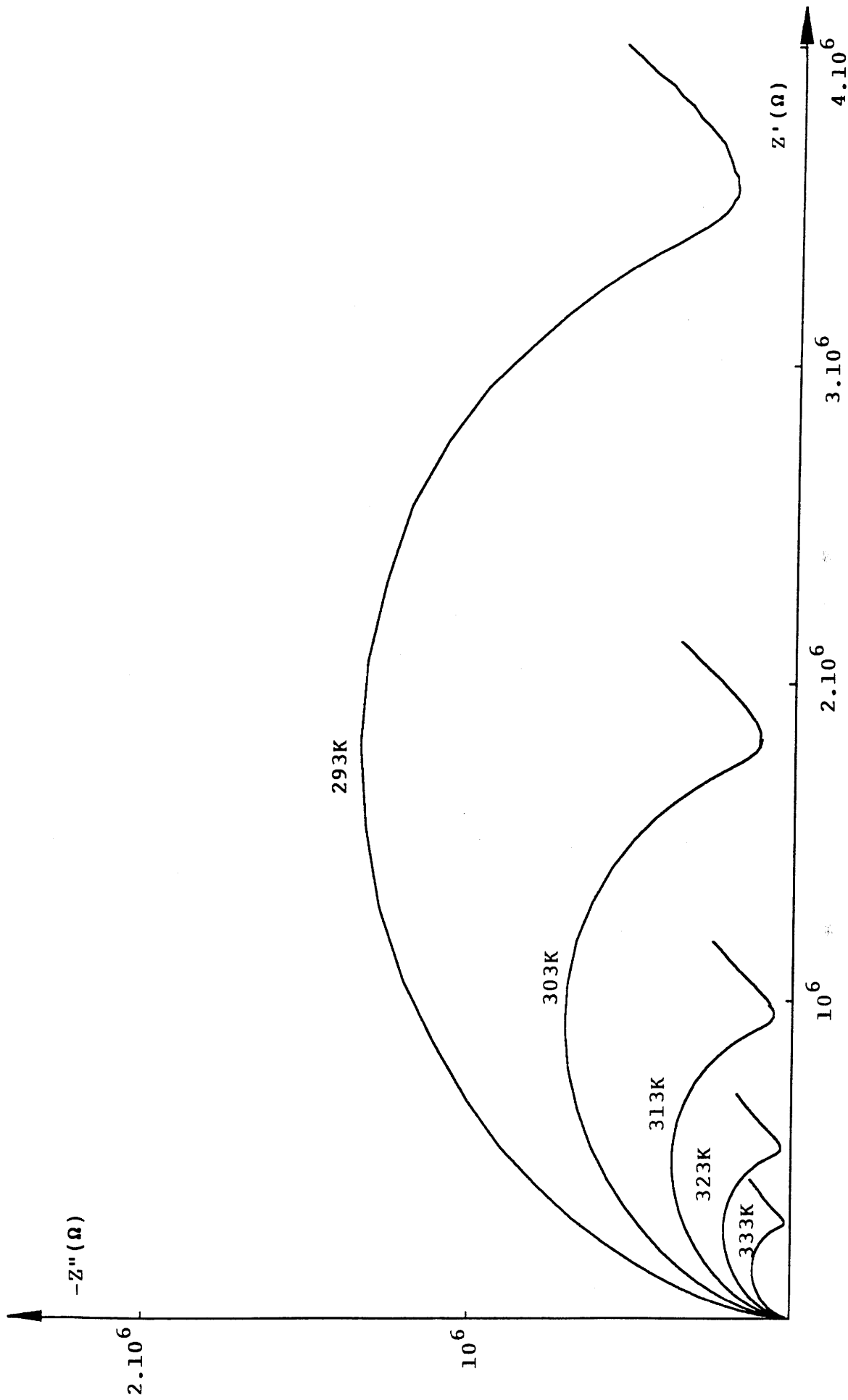


Fig.2 : Diagramme d'impédance complexe $Z'' = \text{funct.}(Z')$, à diverses températures, pour $\text{NH}_4\text{Bi}_3\text{F}_{10}$.

I-2-2-Relaxation de conductivité.

La fonction électrique appropriée à l'analyse de la relaxation diélectrique due à des porteurs de charge dans un conducteur ionique est le modulus complexe M^* qui, par définition, est l'inverse de la permittivité complexe ϵ^* [3-7]. Les fonctions électriques complexes Z^* ($Z^* = Z' - jZ''$), Y^* ($Y^* = Y' + jY''$), ϵ^* ($\epsilon^* = \epsilon' - j\epsilon''$) et M^* ($M^* = M' + jM''$) sont reliées par les relations suivantes :

$$Y^* = \frac{1}{Z^*} = j (\omega C_0) \epsilon^* = j (\omega C_0) \frac{1}{M^*}$$

où $j = (-1)^{\frac{1}{2}}$, ω ($\omega = 2\pi f$) est la fréquence angulaire et C_0 [$C_0 = \epsilon_0 (S/e)$] représente la capacité à vide du matériau étudié.

Le formalisme du modulus complexe représente l'avantage par rapport à celui de l'impédance complexe de réduire, voire de supprimer les informations relatives à l'influence des joints de grains, de la polarisation des électrodes ou d'autres effets interfaciaux dans les électrolytes solides [7]. En effet, les hauteurs des pics, $Z''_{\max.}$ et $M''_{\max.}$ observées dans la variation des parties imaginaires de Z^* et M^* avec la fréquence sont respectivement proportionnelles au terme résistif ($Z'' = kR_p$) et inversement proportionnelles au terme capacitif ($M'' = k'/C_p$) du circuit représen-

tatif d'un électrolyte solide idéal constitué d'un simple élément $R_p C_p$ en parallèle. La constante de temps d'un tel circuit $\tau_\sigma = R_p C_p$, est par définition, le temps de relaxation de conductivité [3].

L'analyse de la réponse en fréquence des données de conductivité dans le formalisme du modulus complexe permet d'avoir accès aux paramètres de porteurs de charge tels que leur fréquence de saut (f_p) ou leur temps de relaxation τ_σ ($\tau_\sigma = 1/2\pi f_p$) [8-11]. Elle permet également de comparer la relaxation de conductivité expérimentale à une relaxation idéale de type Debye [12-14].

La fonction de relaxation de type Debye pour un électrolyte solide idéal est une exponentielle linéaire de la forme $\varphi(t) = \exp[-(t/\tau_\sigma)]$ où τ_σ est le temps de relaxation de conductivité. En revanche, la fonction de relaxation relative à un électrolyte solide réel est généralement décrite par une exponentielle fractionnaire de type Kohlrausch, de la forme $\varphi(t) = \exp[-(t/\tau_\sigma)^\beta]$ [12-14]. Dans cette expression, le paramètre β ($0 < \beta < 1$) représente l'écart entre la relaxation de conductivité expérimentale et une relaxation de type Debye ($\beta = 1$) [4, 5, 15]. Les valeurs ($\beta < 1$) ont été interprétées soit comme représentatives d'une distribution de temps de relaxation [3-5], soit comme caractéristiques de mouvements coopératifs entre porteurs de charge dans les conducteurs ioniques [16-19].

I-3-Investigation par résonance magnétique nucléaire des matériaux.

I-3-1-Notions de base.

a) Le phénomène de R.M.N.

Le phénomène de R.M.N. est basé sur l'interaction des moments magnétiques $\vec{\mu}_n$ des noyaux avec les champs magnétiques \vec{B}_0 et $\vec{B}_1(\nu)$. \vec{B}_0 est le champ magnétique principal statique auquel sont soumis les noyaux en permanence. Il résulte de l'interaction de $\vec{\mu}_n$ avec \vec{B}_0 une séparation des niveaux d'énergie (Fig.3).

La différence d'énergie entre les niveaux successifs est donnée par la relation :

$$\Delta E = \gamma_n \hbar B_0 \quad \text{et} \quad \mu_n = \gamma_n \hbar I_n$$

où \hbar est la constante de Planck normalisée ($\hbar = h/2\pi$), γ_n la constante gyromagnétique du noyau et I_n le moment cinétique du noyau.

A l'équilibre, la distribution sur ces niveaux suit la loi statistique de Boltzmann :

$$n = n_0 \exp [- \Delta E / kT]$$

où n représente la population du niveau à la température T et n_0 celle à $0K$.

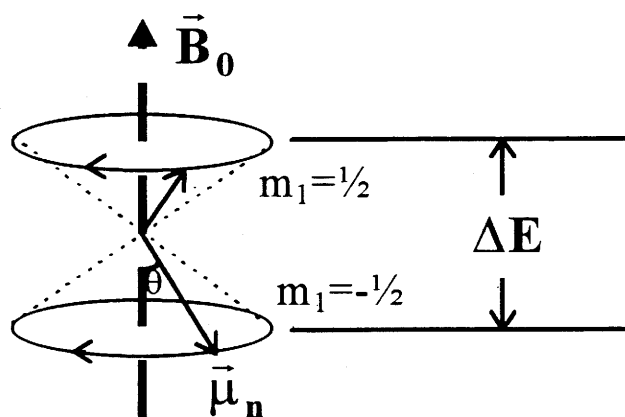


Fig.3 : Séparation des niveaux d'énergie d'un noyau de spin $\frac{1}{2}$ ayant un moment magnétique $\vec{\mu}_n$ en présence d'un champ magnétique \vec{B}_0 . Toutes les orientations de $\vec{\mu}_n$ avec le même angle θ correspondent à la même énergie.

Il en résulte une aimantation macroscopique $\vec{M}_0 = \sum \vec{\mu}_n$ dans la direction de \vec{B}_0 . Celle-ci est due à une occupation préférentielle des niveaux d'énergie les plus bas auxquels sont associées des projections de $\vec{\mu}_n$ dans le sens du champ \vec{B}_0 . L'application du champ de radiofréquence $\vec{B}_1(\nu_0)$ orthogonal à \vec{B}_0 induit une transition entre les niveaux d'énergie consécutifs des noyaux et un changement d'orientation de la magnétisation. La fréquence de cette magnétisation doit satisfaire la condition de Larmor :

$$\nu_0 = \frac{\gamma_n B_0}{2\pi} \text{ (Hz)} \quad \text{ou} \quad \omega_0 = \gamma_n B_0 \text{ (rad/s)}$$

où ν_0 et ω_0 sont respectivement la fréquence et la pulsation de résonance du noyau étudié (fréquence et pulsation de Larmor). Quand le champ de radiofréquence disparaît, le système de spins nucléaires revient à l'équilibre (\vec{M}_0 parallèle à \vec{B}_0) selon des processus de relaxation plus ou moins complexes.

Il existe deux méthodes pour produire l'absorption R.M.N. : celle du balayage à onde continue et celle de l'irradiation par impulsion.

Lors d'une expérience de R.M.N. à onde continue, l'échantillon subit le champ de radiofréquence \vec{B}_1 durant toute la durée de l'acquisition du spectre. Il s'agit soit d'un balayage en fréquence de $\vec{B}_1(\nu)$ dans un champ \vec{B}_0 constant soit d'un balayage en champ (\vec{B}_0 variable) avec un champ de radiofréquence $\vec{B}_1(\nu_0)$ constant.

La technique par impulsion consiste, dans un premier temps, à irradier l'échantillon pendant un court instant (de l'ordre de quelques μs) par un champ de radiofréquence \vec{B}_1 de fréquence ν_0 grâce à une bobine perpendiculaire au champ \vec{B}_0 . L'échantillon irradié se comporte alors comme un émetteur en revenant à son état d'équilibre. Le signal ainsi émis, récupéré par la bobine qui a délivré le champ \vec{B}_1 , est ensuite amplifié. Ce signal est de type amorti dans le temps. Un traitement mathématique (transformée de Fourier) est donc nécessaire pour obtenir le spectre dans l'espace des fréquences.

Nous ne développerons ici que la seconde technique qui est plus sensible que la première.

b) Excitation de l'échantillon.

L'échantillon est donc soumis en permanence à un champ magnétique statique \vec{B}_0 et pendant un court instant au champ de radiofréquence \vec{B}_1 (technique par impulsion). Les champs \vec{B}_0 et \vec{B}_1 peuvent être représentés dans le repère du laboratoire selon le schéma de la Figure 4. Pour simplifier la représentation, on utilise généralement un référentiel tournant autour de l'axe de \vec{B}_0 à la vitesse angulaire $\omega_0 t$ (figure 5).

Dans ce repère les moments magnétiques interagissent avec un champ magnétique effectif \vec{B}_{eff} de la forme :

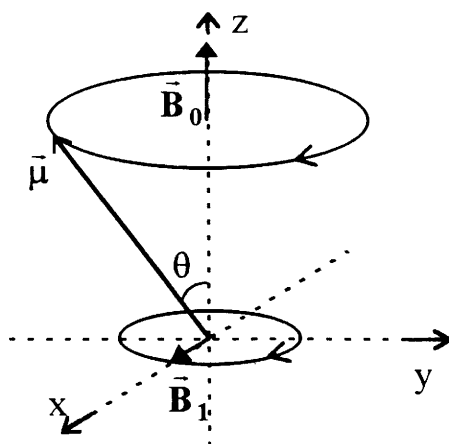


Fig.4 : Précession d'un moment magnétique $\vec{\mu}$ autour du champ magnétique \vec{B}_0 . Le champ de radiofréquence \vec{B}_1 tourne dans le plan xy à la vitesse $\omega_0 t$.

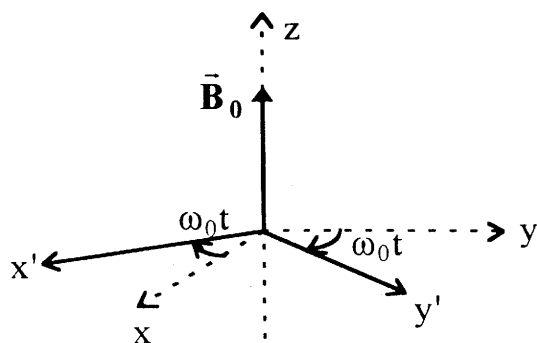


Fig.5 : Référentiel du laboratoire et référentiel tournant.

$$\vec{B}_{\text{eff.}} = \vec{B}_0 - \frac{2\pi\nu_i}{\gamma_n} \vec{k} + \vec{B}_1$$

où ν_i est la fréquence de résonance de chaque noyau i (Fig.6a). La différence entre ν_i et ν_0 résulte de la présence de champs magnétiques locaux ou de gradients de champs électriques (auxquels sont sensibles les noyaux de spin $> \frac{1}{2}$) dus à l'environnement du noyau.

Lorsque $\nu_i = \nu_0$, le champ effectif devient : $\vec{B}_{\text{eff.}} = \vec{B}_1$. Pour que tous les noyaux subissent le même champ $\vec{B}_{\text{eff.}}$, l'intensité de \vec{B}_1 doit satisfaire la relation suivante :

$$\gamma_n \cdot B_1 \gg 2\pi \Delta\nu$$

où $\Delta\nu$ (Hz) est le domaine de fréquence occupé par les différents signaux qui composent le spectre. Dans ce cas, $\vec{B}_{\text{eff.}} \approx \vec{B}_1$ et la magnétisation correspondant à chacun des noyaux exercera une précession autour de \vec{B}_1 (Fig. 6b).

La détection du signal RMN se fait dans le plan $x'y'$ (Fig.5). Pour avoir un signal maximal après l'irradiation, par exemple suivant l'axe y' , il faut amener la magnétisation \vec{M} sur cet axe, c'est-à-dire lui faire effectuer une rotation de $\pi/2$. Pour cela, l'échantillon subit une impulsion dite de $\pi/2$ suivant l'axe x' . Le champ \vec{B}_1 qui est alors appliqué pendant le temps τ doit satisfaire l'expression suivante :

$$\pi/2 = \gamma_n B_1 \tau$$

Les deux relations précédentes conduisent à : $\tau \ll 1/4(\Delta\nu)$.

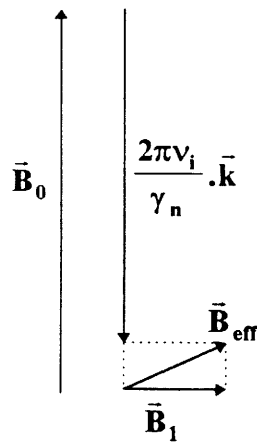


Fig.6a : Champ magnétique effectif \vec{B}_{eff} .

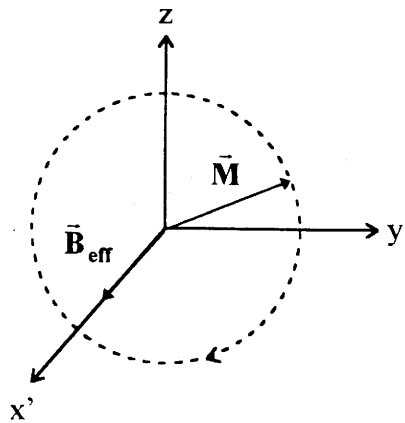


Fig.6b : Evolution de la magnétisation \vec{M} en présence du champ \vec{B}_{eff} . dans le référentiel tournant ($\vec{B}_{\text{eff}} \simeq \vec{B}_1$).

Dans le cas des échantillons solides où $\Delta\nu$ est très important, il est indispensable d'utiliser des impulsions très courtes, donc très intenses.

c) Evolution du signal RMN après l'excitation.

Quand l'irradiation disparaît, la magnétisation tend à revenir à sa position d'équilibre le long de l'axe z. Cette relaxation se fait selon deux processus différents.

Le premier, qui est la relaxation entre spins, consiste en un déphasage des spins dans le plan x'y' (Fig.7a) La résultante \bar{M} de ces spins tend donc vers une valeur nulle (Fig.7b). La diminution de son amplitude est caractérisée par le temps T_2 (temps de relaxation spin-spin).

Au cours du second processus, le système de spins cède son énergie à son environnement en se relaxant le long de l'axe du champ principal (axe z). L'aimantation M revient parallèlement à \bar{B}_0 . Ainsi la magnétisation suivant l'axe z reprend sa valeur initiale M_0 qu'elle avait avant le pulse d'irradiation (Fig.7c). Cette évolution est appelée relaxation spin-réseau et est caractérisée par le temps T_1 (temps de relaxation spin-réseau).

Dans le cas des échantillons solides, $T_1 \gg T_2$.

La détection du signal RMN se fait selon les deux axes du plan x'y' (détection en phase et en quadrature de phase). Ces axes sont appelés axes réel et imaginaire. L'axe réel est celui sur lequel

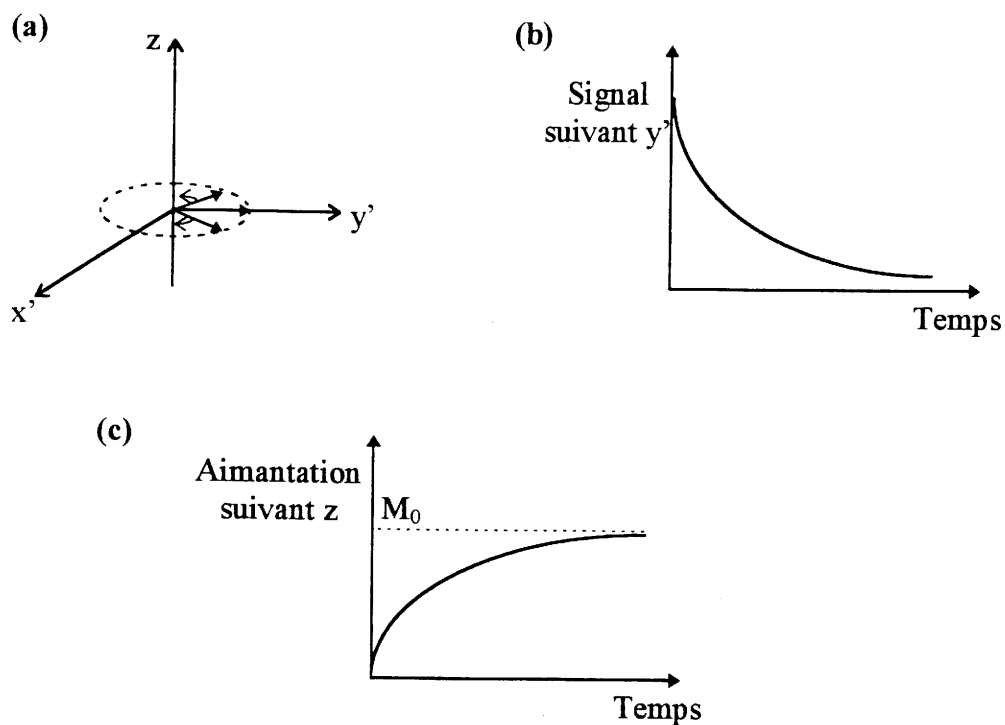


Fig. 7 a) Evolution, dans le référentiel tournant, des moments magnétiques $\vec{\mu}_n$ après un pulse de $\pi/2$.
 b) Evolution de la projection de \vec{M} suivant l'axe y' en fonction du temps.
 c) Evolution de la projection de \vec{M} suivant l'axe z en fonction du temps.

la magnétisation \vec{M} est alignée juste après l'irradiation. L'évolution du signal observé dans la bobine après l'irradiation (Free Induction Decay, F.I.D.) provient de la variation dans le temps des projections de la magnétisation selon les deux axes de mesure.

Ce signal est ensuite traité numériquement afin d'obtenir le spectre de l'échantillon dans l'espace des fréquences. La position de chaque raie d'un spectre (déplacement chimique δ) dépend de l'environnement atomique local. Elle est définie par rapport à une fréquence de référence et s'exprime directement en Hz ou en ppm en utilisant la relation suivante :

$$\delta(\text{ppm}) = 10^6 \frac{\nu - \nu_{\text{ref.}}}{\nu_{\text{ref.}}}$$

I-3-2-Instrumentation.

a) Le spectromètre R.M.N.

Le spectromètre utilisé au cours de ce travail est un MSL 200 BRÜKER. Il est principalement composé de :

- un aimant supraconducteur (champ magnétique principal B_0 égal à 4,7 Tesla),
- un émetteur de radiogréquence (champ B_1),
- une bobine sonde,
- un récepteur,
- un ordinateur pour le traitement de données.

L'émetteur est composé d'un générateur de signaux (synthétiseur), d'un générateur d'impulsion, d'un modulateur et d'un amplificateur de puissance. Le signal amplifié de l'émetteur est envoyé à un circuit résonant LC dans lequel la bobine d'induction entoure l'échantillon (sonde). Le signal émis par celui-ci est reçu par la même bobine puis envoyé au détecteur via un préamplificateur et un amplificateur. Le signal est ensuite traité mathématiquement (transformée de Fourier).

b) Technique d'acquisition.

Une expérience de R.M.N. consiste en une accumulation d'acquisitions afin d'améliorer le rapport signal sur bruit. La séquence d'acquisition la plus simple ne comporte qu'un seul pulse d'irradiation par accumulation et peut être représentée de la manière suivante (Fig.8) :

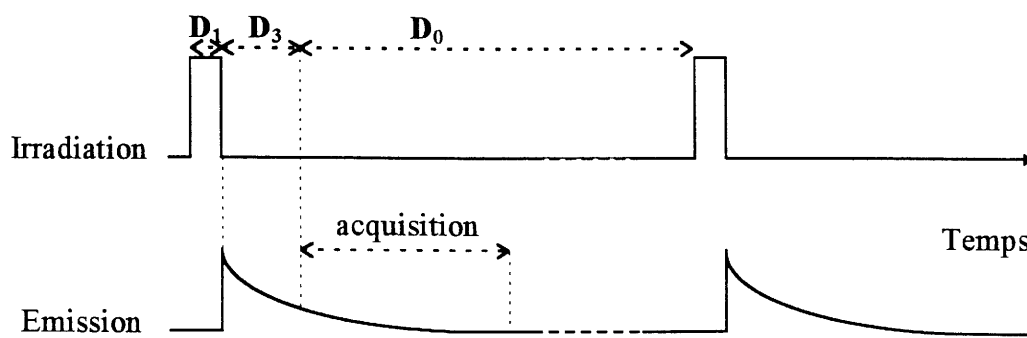


Fig.8 : Séquence d'acquisition "ONEPULSE" ne comportant qu'un seul pulse d'irradiation par accumulation.

D_1 est la durée du pulse d'irradiation. Le temps D_0 dépend du temps de relaxation spin-réseau T_1 . D_0 est en général fixé à 5 fois le temps T_1 pour permettre à la magnétisation de revenir à l'équilibre avant de procéder à l'accumulation suivante.

Le temps mort D_3 du récepteur est dû à la double utilisation de la bobine entourant l'échantillon comme émettrice du champ de radiofréquence \vec{B}_1 et comme réceptrice du signal de l'échantillon. En effet, le pulse d'irradiation doit être complètement amorti avant de commencer l'acquisition.

Ce temps mort peut atteindre une dizaine de μs . pour les très fortes impulsions. Il pose un grave problème en RMN du solide car le signal émis par l'échantillon s'amortit en quelques dizaines de μs . Une partie importante de l'information est ainsi perdue.

La solution de ce problème réside en l'utilisation de techniques d'écho de spin qui consistent à déplacer l'origine dans le temps du signal RMN au-delà du temps mort du récepteur. Elles sont constituées généralement de deux impulsions de champ de radiofréquence, séparées par un temps τ , et ont pour effet de refocaliser les spins déphasés à un temps τ au-delà de la dernière impulsion. La transformée de Fourier de ce signal, à partir du sommet de l'écho, permet d'obtenir des spectres sans distorsion et sans perte d'information.

La plus connue de ces techniques est celle appelée écho de Hahn. Elle est constituée d'un pulse de $\pi/2$ et d'un pulse de π et est généralement utilisée pour les noyaux de spin égal

à $\frac{1}{2}$ (Fig. 9a). Une autre technique est la technique d'écho-solide ou écho-quadrupolaire. Elle est formée de deux pulses de $\pi/2$ dont les axes d'application sont orthogonaux l'un par rapport à l'autre. Cette séquence est généralement utilisée pour les noyaux de spin supérieur ou égal à 1 dans lesquels l'interaction quadrupolaire domine (Fig. 9b).

La deuxième séquence permet à temps égaux de pulse $\pi/2$ une meilleure couverture spectrale de l'irradiation que la première. Elle peut être utilisée pour les noyaux de spin $\frac{1}{2}$ à condition

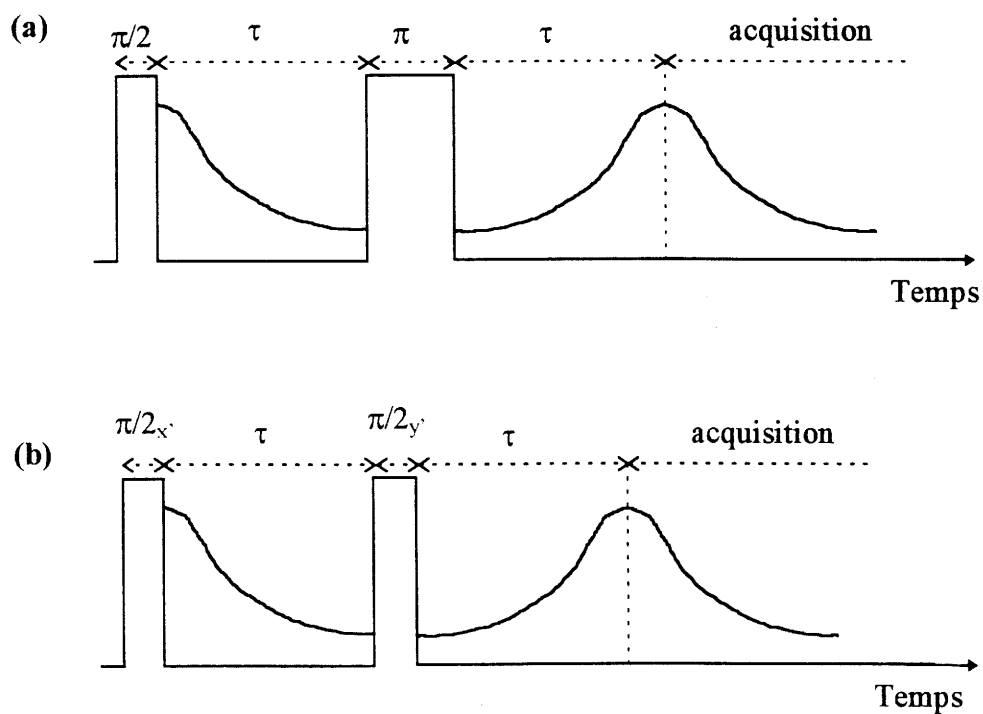


Fig. 9 : -a) Séquence d'écho de Hahn, -b) Séquence d'écho-solide.

que la projection de la magnétisation sur l'axe imaginaire reste nulle ou quasi-nulle pendant la relaxation spin-spin. Cette condition est respectée pour tous les spectres de ^{19}F étudiés dans ce mémoire, comme dans la plupart des cas en RMN du solide de ^{19}F [20,21].

Nous avons donc utilisé la technique d'écho-solide pour chacun des spectres.

c) Paramètres d'acquisition.

Les paramètres d'acquisition utilisés au cours de ce travail sont les suivants :

- cas de ^1H :

-Fréquence d'irradiation (B_1) : 200,13 MHz

-Fenêtre spectrale d'observation : 1 MHz

-Longueur de pulse (D_1) : 1,0 μs .

-Temps séparant les deux pulses : 8 μs

-Temps d'attente (D_0) entre deux accumulations : 5 s

- cas de ^{19}F :

-Fréquence d'irradiation : 188,310 MHz

-Fenêtre spectrale d'observation : 1 MHz

-Longueur de pulse (D_1) : 1,8 μs (limite inférieure de l'appareillage)

-Temps séparant les deux pulses : 8 μ s

-Temps d'attente (D_0) entre deux

accumulations : variable suivant T_1 .

Les spectres présentés par la suite sont gradués en ppm , la fréquence d'irradiation servant de référence. Dans ces conditions, le déplacement chimique de ^{19}F pour une solution de NaF est de - 125 ppm.

Dans le cas du proton, l'origine des spectres correspond à la fréquence de Larmor (200,13 MHz).

I-3-3-Traitement des données.

Les spectres de ^1H et de ^{19}F des matériaux étudiés peuvent être simulés à l'aide de fonctions lorentziennes et gaussiennes. Les simulations ont été effectuées sur ordinateur P.C. avec le logiciel WINFIT. L'ajustement des pics se fait ici automatiquement à partir des données fournies par l'opérateur (simulation approchée ou données d'un autre spectre). Il peut se faire, soit sur tous les paramètres, soit en fixant certains d'entre-eux (déplacement chimique, par exemple).

Références.

- [1] -R.Papiernik, B.Gaudreau et B.Frit, J.Solid State Chem.,
25 (1978) 143.
- [2] -A.Abaouz, Thèse (Limoges, France, 1988).
- [3] -P.B.Macedo, C.T.Moynihan et R.A.Bose, Phys.Chem.glasses,
13 (1972) 171.
- [4] -F.S.Howell, R.A.Bose, P.B.Macedo et C.T.Moynihan, J.Phys.
Chem., 78 (1974) 639.
- [5] -C.T.Moynihan, L.P.Boesch et N.L.Laberge, Phys. Chem.
Glasses, 14 (1973) 122.
- [6] -K.L.Ngai et U.Strom, Phys.Rev., B 38 (1988) 10350.
- [7] -I.M.Hodge, M.D.Ingram et A.R.West, J.Electroanal. Chem.,
74 (1976) 125.
- [8] -B.V.R.Chowdari et K.Radhakrishnan, J.Non-Cryst.Solids,
108 (1989) 323.
- [9] -B.V.R.Chowdari et K.Radhakrishnan, J.Non-Cryst. Solids,
110 (1989) 101.
- [10]-B.V.R.Chowdari et S.K.Akhter, J.Non-Cryst.Solids, 116
(1990) 16.
- [11]-S.W.Martin et C.A.Angell, J.Non-Cryst.Solids, 83 (1986)
185.
- [12]-G.Williams et D.C.Watts, Trans.Faraday Soc., 66 (1970)80.
- [13]-G.Williams,D.C.Watts,S.Dev et A.North, Trans.Faraday
Soc., 67 (1971) 1323.

- [14]-G.Williams et P.Harins, Faraday Symp.Chem.Soc., 6 (1972)
14.
- [15]-K.L.Ngai et S.W.Martin, Phys.Rev., B 40 (1989) 10550.
- [16]-K.L.Ngai, J.N.Mundy, H.Jain, G.Balzer-Jöllenbeck et O.Kanert,
Phys.Rev. B 39 (1989) 6169.
- [17]-K.L.Ngai et H.Jain, Solid State Ionics, 18-19 (1986) 362.
- [18]-J.M.Réau, S.Rossignol, B.Tanguy, M.A.Paris, J.M.Rojo et J.Sanz,
Solid State Ionics, 80 (1995) 283.
- [19]-J.M.Réau, S.Rossignol, B.Tanguy, J.M.Rojo, P.Herrero, R.M.Rojas
et J.Sanz, Solid State Ionics, 74 (1994) 65.
- [20]-M.Pezat, J.Sénégas, G.Villeneuve, H.H.Park et A.Tressaud, J.
Solid State Chem., 77 (1988) 4268.
- [21]-A.Uhlherr et D.R.Mac Farlane, J.Non-Cryst. Solids, 140
(1992) 134.

CHAPITRE II

LE MODELE DES PROCESSUS DE CLUSTERISATION.

II-1-Introduction.

Un modèle des processus de clustérisation a été mis en place au sein des solutions solides de type fluorine excédentaires en anions de formulation $M_{1-x}^{2+} M_x^{2+\alpha} F_{2+\alpha x}$. Il permet d'interpréter de manière continue l'évolution progressive de la clustérisation avec x croissant et de corrélérer les propriétés électriques aux propriétés structurales.

Les caractéristiques fondamentales de la structure de défauts dans les matériaux de structure type fluorine sont à l'heure actuelle bien établies. Cette structure 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. Au sein des solutions solides $M_{1-x}^{2+} M_x^{2+\alpha} F_{2+\alpha x}$, deux étapes doivent être considérées avec x croissant :

* Pour les très faibles taux de substitution du cation divalent par un cation tri-, tétra- ou pentavalent ($x \lesssim 0,01$), les anions excédentaires compensateurs de charge se placent dans les cavités cubiques vacantes voisines de celles occupées par les cations dopants. 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} . La formation préférentielle de l'une ou l'autre des deux types de défauts est liée à la différence de taille entre les cations hôtes et substitutionnels [1-4].

* Pour les taux de substitution plus élevés ($x \gtrsim 0,01$) se forment des défauts structuraux plus étendus, appelés "clusters". Ces clusters regroupent autour d'un ou plusieurs cations substitutionnels des lacunes anioniques et des anions interstitiels. De tels clusters appelés $n_1:n_2:n_3:n_4$ sont basés sur l'association de n_1 lacunes dans les positions normales F_I ($\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}$) du réseau de type fluorine, n_2 ions fluorure interstitiels F'_{II} dans les positions ($\frac{1}{2}, u, u : 0,35 \lesssim u \lesssim 0,40$), n_3 ions fluorure interstitiels F''_{II} dans les positions ($v, v, v : v \approx 0,41$) et n_4 ions fluorure interstitiels F'''_{II} dans les positions ($w, w, w : 0,28 \lesssim w \lesssim 0,33$). Pour simplifier les écritures, les anions interstitiels seront désignés dans la suite de ce mémoire par les notations F' , F'' et F''' [5 à 7].

La clustérisation entraîne un transfert significatif d'ions fluorure des positions normales en positions interstitielles, créant ainsi un grand nombre de lacunes. Il en résulte une amélioration sensible de la conductivité de l'ion fluorure F^- [8].

Divers modèles d'ordre à courte distance ont été proposés au sein des solutions solides $M_{1-x}^{2+} M_x^{2+\alpha} F_{2+\alpha x}$ désordonnées à longue distance [1,6 à 10]. Une classification des clusters possibles a été présentée, basée sur la présence ou non d'ions fluorure interstitiels de nature différente [11]. Les premiers modèles d'ordre à courte distance, les clusters 2:2:2:0 et 3:4:2:0, ont été proposés par Cheetham et al. pour interpréter les données structurales obtenues par diffraction neutronique des compositions $Ca_{1-x} Y_x F_{2+x}$ ($0,10 \lesssim x \lesssim 0,15$) [12]. Des méthodes de simu-

lation ont permis à Catlow de montrer, sur la base de considérations énergétiques, la grande stabilité de ces clusters [1]. Cet auteur a même établi qu'un cluster 2:2:2+1:0, c'est-à-dire un cluster 2:2:2:0 qui aurait capturé un interstitiel F" supplémentaire serait le cluster dominant dans $\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x\text{F}_{2+x}$ ($x \approx 0,05$) [13]. Il est cependant difficile d'envisager l'existence d'un tel cluster qui n'est pas électriquement neutre. Laval et Frit ont proposé, en revanche, sur la base de la transformation locale d'un cube CaF_8 en antiprisme à base carrée idéal YF_8 , l'existence dans $\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{F}_{2+x}$ d'un nouveau cluster, le 4:4:3:0 [10]. Ce modèle à courte distance présente des distances F'-F' raisonnables, à la différence des clusters 2:2:2:0 et 3:4:2:0 qui génèrent des distances F'-F' trop courtes. Ces auteurs ont montré d'autre part que les clusters 4:4:n:0 (avec $2 < n < 5$) résultant de cette transformation peuvent être considérés comme des précurseurs de clusters bien organisés présents dans des phases ordonnées de structure dérivée du type fluorine, tels que le cluster cubooctaédrique 8:12:1:0 présent dans la tveitite $\text{Ca}_{14}\text{Y}_5\text{F}_{43}$ [14,15], dans $\text{Na}_7\text{Zr}_6\text{F}_{31}$ [16], ou bien le cluster colonne à double file de lacunes présent dans $\text{Pb}_3\text{ZrF}_{10}$ [17,18].

Divers modèles de mécanismes de conduction ont été proposés pour les solutions solides $\text{M}_{1-x}^{2+}\text{M}'_x^{3+}\text{F}_{2+x}$ ($x \gtrsim 0,01$) où M et M' représentent respectivement Ca, Sr, Ba et Y, La-Lu. Schoonman et al. ont suggéré un modèle, le E.I.M. modèle ("enhanced ionic motion"), à partir de la variation avec la composition des propriétés électriques de $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{F}_{2+x}$ ($x \gtrsim 0,05$): en effet, une augmentation

linéaire de $\log \sigma$ et une diminution linéaire de l'énergie d'activation ΔE_g caractérisent cette solution solide lorsque x augmente [19,20]. Selon ce modèle, la conductivité est due à un nombre limité d'ions fluorure interstitiels mobiles et la variation de conductivité avec x est liée à la variation de mobilité des ions fluorure résultant d'interactions électrostatiques entre les défauts.

Un autre modèle, le "defect region" modèle, a été développé par Ivanov-Shifts et al. [21 à 27]. Il est basé sur la variation avec la composition des propriétés électriques des solutions solides $M_{1-x}(Y-Ln)_x F_{2+x}$ et repose sur le modèle de percolation [28] et des données structurales obtenues par diffraction de neutrons [29]. Les régions de défauts sont constituées d'un noyau contenant des ions lanthanidiques et des ions fluorure "gelés" et d'une périphérie de réseau fluorine distordu contenant les ions mobiles. Selon ce modèle, la conductivité est déterminée par le rapport des conductivités dans la région de défauts et dans la matrice.

Ces modèles constituent une bonne approche des mécanismes de conduction. Cependant, ils ne peuvent être appliqués à toutes les solutions solides de type fluorine à excès d'anions, en particulier à celles qui présentent un maximum de conductivité dans la variation de conductivité avec x . D'autre part, elles ne permettent pas d'identifier la nature des ions fluorure responsables des mouvements à longue distance dans ces matériaux. C'est pourquoi un nouveau modèle, appelé le "modèle des processus de

clustérisation" a été proposé par Réau et al., basé à la fois sur la variation avec x des propriétés électriques et sur les résultats obtenus par diffraction neutronique et/ou par résonance magnétique nucléaire de ^{19}F . Ce modèle, plus général, est applicable à toutes les solutions solides de type fluorine à excès d'anions [7,11].

II-2-Critères de proposition du modèle.

La sélection de modèles d'ordre à courte distance possibles au sein des solutions solides désordonnées de type fluorine est d'autant plus difficile que le nombre de clusters de base proposés est élevé et que les équations qui les régissent ne conduisent à des valeurs nettement distinctes que pour les valeurs élevées du taux de substitution. Les clusters de base principaux sont représentés dans la Figure 1 :

- les clusters bien connus 2:2:2:0 et 3:4:2:0 [12],
- le cluster 4:4:3:0 qui associe dans $\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{F}_{2+x}$ un antiprisme YF_8 à deux polyèdres YF_9 [10],
- le cluster cubooctaédrique 8:12:1:0 basé sur l'association de 8 lacunes anioniques et de 12 anions interstitiels F' . Il résulte du groupement octaédrique de six antiprismes quadratiques liés par les sommets autour d'une cavité cubooctaédrique occupée par un anion en position interstitielle F'' [14],
- les clusters 1:0:m:0 ($m = 3,4$) construits autour d'une seule lacune anionique et comportant m anions interstitiels F'' [30].

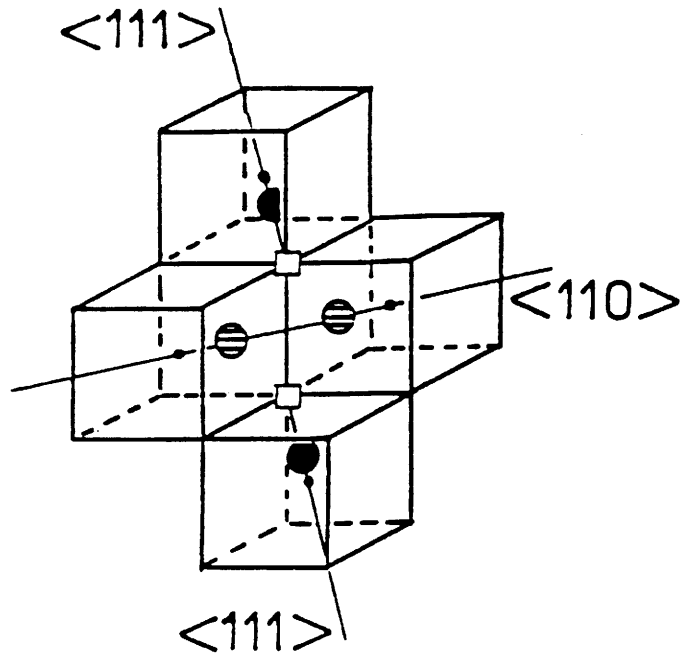


Fig.1(a) : Le cluster 2:2:2:0.

- ⊖ F'
- F''
- VF

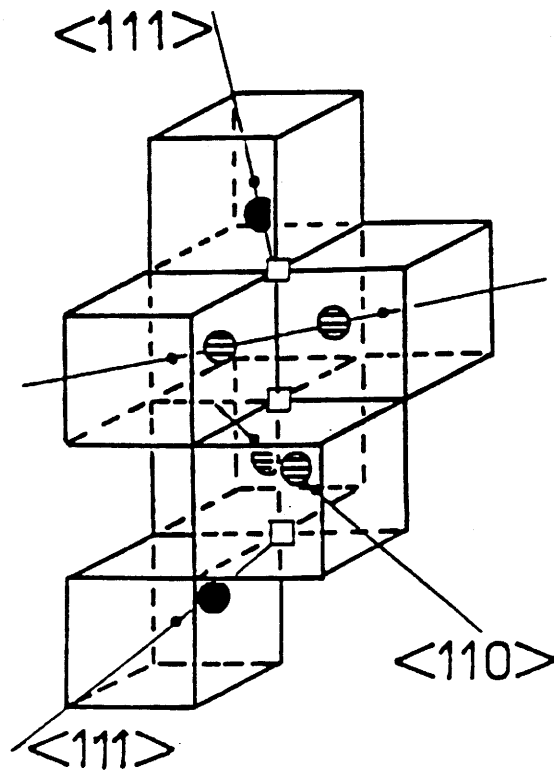


Fig.1(b) : Le cluster 3:4:2:0.

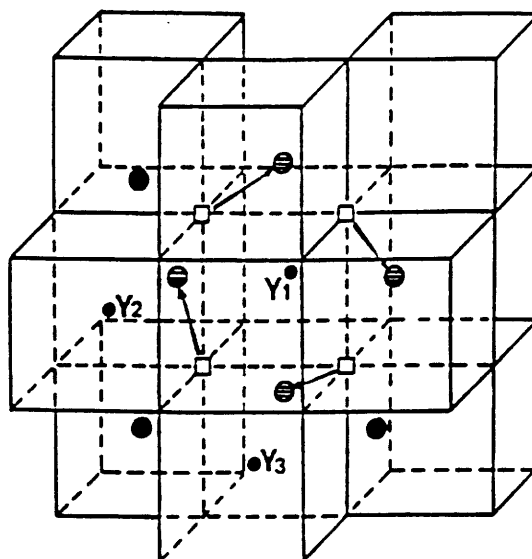


Fig.1(c) : Le cluster 4:4:3:0.

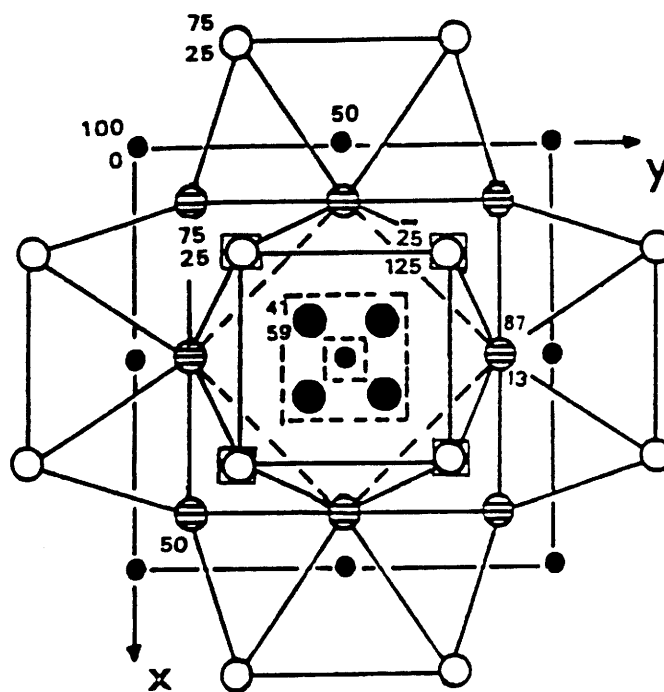
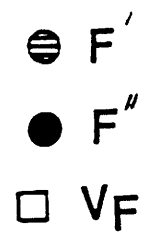


Fig.1(d) : Projection sur le plan xOy du cluster 8:12:1:0.
 (seule une des huit positions F'' est occupée)

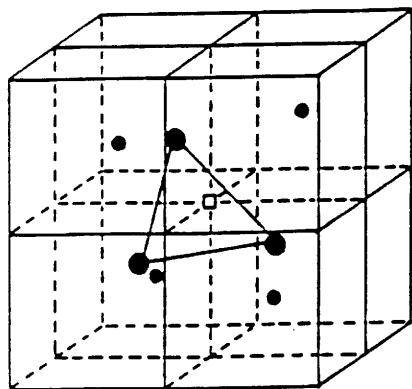


Fig.1(e)

Le cluster 1:0:3:0

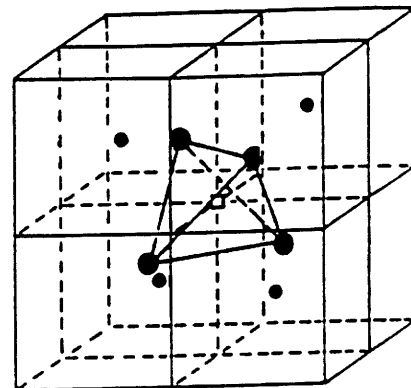


Fig.1(f)

Le cluster 1:0:4:0.

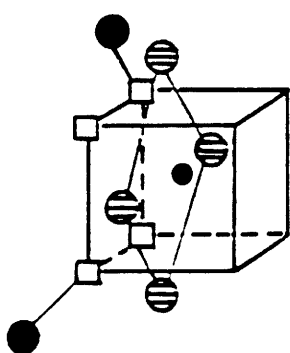


Fig.1(g)

Le cluster $2n+2:4n:2:0$
correspondant à $n=1$.

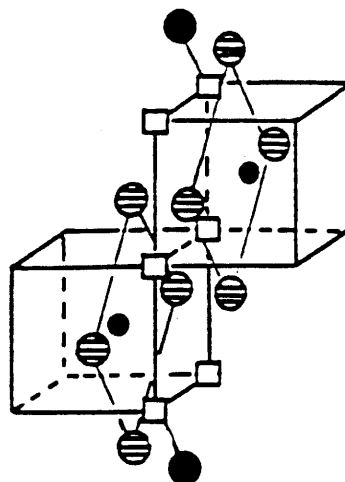
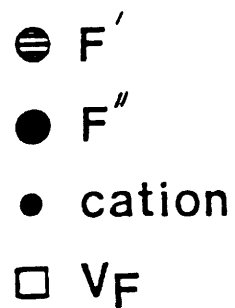


Fig.1(h)

Le cluster $2n+2:4n:2:0$
correspondant à $n=2$



- les clusters "colonne" constitués de doubles colonnes plus ou moins développées, soit d'antiprismes quadratiques $M'F_8$ [31], soit de prismes triangulaires monocapés $M'F_7$ [32]. Ces clusters notés $2n+2:4n:2:0$ et $2n+2:3n:2:0$ où n est le nombre de cations substitutionnels deviennent infinis dans les phases ordonnées telles que Pb_3ZrF_{10} [17] ou Pb_2InF_7 [32]. Les clusters $2n+2:4n:2:0$ correspondant à $n=1$ et $n=2$ sont représentés dans la figure 1(g,h).

Un certain nombre de critères susceptibles de guider le choix d'un modèle d'ordre à courte distance ont été mis en évidence. Ils sont d'ordre structural ou bien reliés aux propriétés électriques :

- le ou les différents types d'ions fluorure interstitiels présents dans la solution solide et la variation avec x de la distribution anionique entre les sites normaux et interstitiels,
- le nombre de coordination usuel des cations substitutionnels,
- la connaissance des données structurales de phases ordonnées de compositions proches de celles des solutions solides désordonnées,
- la variation avec x des propriétés électriques qui dépendent de la nature des couples (cation hôte - cation substitutionnel) concernés [11,21,33],
- la neutralité électrique des clusters. Il est raisonnable d'admettre que les clusters sont, comme les paires de défauts ponctuels, électriquement neutres.

II-3-Expression analytique des processus de clustérisation.

La mise en place d'une relation mathématique rendant compte de la variation avec x des nombres d'ions fluorure dans les sites normaux et interstitiels et permettant d'expliquer la variation avec x des propriétés électriques présentait l'avantage de pouvoir interpréter de manière continue l'extension progressive de la clustérisation au sein des solutions solides $M_{1-x}^{2+} M_x^{2+\alpha} F_{2+\alpha x}$. Divers processus de clustérisation peuvent être espérés quand x augmente :

- soit la formation d'un même cluster, quelle que soit la valeur de x ,
- soit la transformation progressive de clusters de petite taille en clusters fermés de grande taille,
- soit la transformation progressive de clusters "colonne" de petite taille en clusters plus étendus.

* L'existence d'un maximum de conductivité pour un taux de substitution $x_{\max.} < x_L$ (x_L représente la limite supérieure du domaine de solution solide : $0,01 \lesssim x \lesssim x_L$) implique la transformation progressive lorsque x augmente de clusters favorables à l'amélioration des propriétés électriques en clusters défavorables.

* Le taux de substitution $x_{\max.}$ est proche du taux de substitution x_s pour lequel le nombre d'ions fluorure $(F_i)_m$ responsables

des mouvements à longue distance est le plus élevé et leur diffusion la plus rapide.

Les ions $(F_i)_m$ peuvent être représentés par la fonction

$$y(F_i)_m = \frac{k x_s^2 x}{x^2 + x_s^2} \quad (1)$$

qui présente un maximum pour $x=x_s$, le paramètre k étant défini par les conditions de clustérisation pour les plus faibles valeurs de x : $k = [dy(F_i)_m/dx]_{x=0}$ [7].

La variation du nombre total d'ions fluorure en position interstitielle est, d'autre part, telle que, pour les valeurs élevées de x , son accroissement avec x est en accord avec une direction asymptotique de pente m . La somme des ions fluorure interstitiels et la somme des lacunes dans les sites normaux peuvent donc être représentées respectivement par les fonctions générales $y_{int.}$ et y_{\square} ($y_{\square} = y_{int.} - \alpha x$) respectivement, qui dépendent de trois paramètres, λ , m et x_s :

$$y_{int.} = \frac{m x^3 + \lambda x_s^2 x}{x^2 + x_s^2} \quad (2)$$

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

Le paramètre x_s a été défini; les paramètres λ ($\lambda \geq k$) et m sont définis respectivement par les conditions de clustérisation pour les valeurs les plus faibles et les plus élevées de x :

$$\lambda = (dy_{int.}/dx)_{x=0} \quad \text{et} \quad m = (dy_{int.}/dx)_{x \rightarrow \infty} \quad [7].$$

II-4-Applications.

L'application de ce modèle a permis d'établir les processus de clustérisation dans différentes séries de solutions solides $M_{1-x}^{2+} M'_x F_{2+\alpha x}$ et d'identifier les ions fluorure responsables des mouvements à longue distance dans ces matériaux.

- Ainsi, la présence de clusters "colonne" de plus en plus étendus caractérise les solutions solides $Pb_{1-x} Bi_x F_{2+x}$, $Pb_{1-x} In_x F_{2+x}$ et $Pb_{1-x} Zr_x F_{2+2x}$. Ces clusters sont soit monofilaires, $n+1:2n:1:0$, dans $Pb_{1-x} Bi_x F_{2+x}$, soit bifilaires, $2n+2:3n:2:0$ et $2n+2:4n:2:0$ dans $Pb_{1-x} In_x F_{2+x}$ et $Pb_{1-x} Zr_x F_{2+2x}$ respectivement. Dans les trois solutions solides, les ions fluorure interstitiels F'' représentés par une équation de type $y_{F''} = kx_s^2 / (x^2 + x_s^2)$ sont les ions $(F_i)_m$ [34 à 36].

- La transformation progressive de clusters 4:4:3:0 en clusters cubooctaédriques 8:12:1:0 a été mise en évidence dans $Ba_{1-x} Bi_x F_{2+x}$: les ions $(F_i)_m$ sont les ions fluorure interstitiels des clusters 4:4:3:0 dont l'équation représentative est $(y_{int.})_{4430} = 35x_s^2 / 15(x^2 + x_s^2)$ [37,38]. Ce même processus de clustérisation caractérise les solutions solides $Ca_{1-x} M'_x F_{2+x}$ dans lesquelles M' est Y, Er-Lu [39].

- La transformation progressive de clusters 3:2:3:0 en clusters 2:0:6:0 a été proposée dans $Sr_{1-x} Bi_x F_{2+x}$; ce sont alors les ions F' qui sont responsables des mouvements à longue distance [40 à 42].

Il apparaît donc que le type d'ions fluorure interstitiels

responsables des mouvements à longue distance dépend du processus de clustérisation au sein de chaque solution solide considérée.

La détermination des paramètres de porteurs de charge (concentration, mobilité..) dans différentes solutions solides excédentaires en anions a permis de justifier la validité du modèle des processus de clustérisation. Les pourcentages de porteurs de charge dans quelques solutions solides, $\text{Pb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{F}_{2+x}$ [43,44], $\text{Ba}_{1-x}\text{Bi}_x\text{F}_{2+x}$ [45], $\text{Sr}_{1-x}\text{Bi}_x\text{F}_{2+x}$ [42], ont en effet été évalués expérimentalement à partir d'analyses de la variation de la conductivité $\sigma(\nu, T)$ dans un large domaine de fréquences et de températures en utilisant l'approche d'Almond-West [46, 47]. A titre d'exemple, la variation avec x du pourcentage de porteurs de charge par motif élémentaire, $n(\text{F}_m)\%$, dans $\text{Ba}_{1-x}\text{Bi}_x\text{F}_{2+x}$, déterminée par cette méthode peut être comparée dans la Figure 2 à la fonction $(y_{\text{int.}})_{4430} \%$ déterminée à partir du modèle. Un accord satisfaisant a été obtenu, confirmant ainsi le processus de clustérisation proposé pour cette solution solide [45].

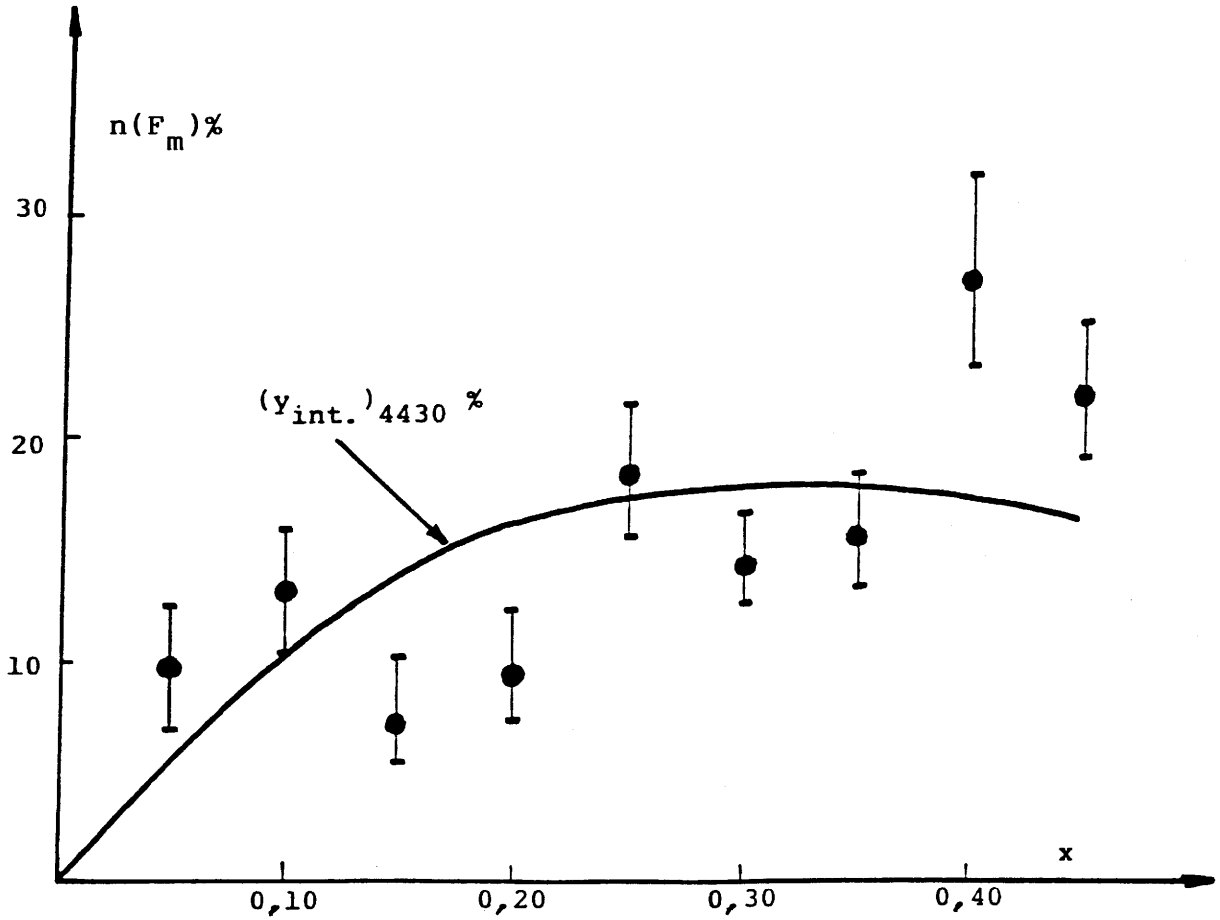


Fig.2 : Variation avec x du pourcentage de porteurs de charge par motif élémentaire, $n(F_m)\%$, évalué à partir de l'approche d'Almond-West et représentation graphique de la fonction $(y_{int.})_{4430} \%$ pour $Ba_{1-x}Bi_xF_{2+x}$.

Références.

- [1] -C.R.A.Catlow, J.Phys. C , Solid State Physics, 9 (1976) 1845.
- [2] -M.R.Brown, K.G.Roots, J.M.Williams, W.A.Shand, G.Groter et M.F.Kay, J.Chem.Phys., 50 (1969) 2.
- [3] -K.E.D.Wapenaar et C.R.A.Catlow, Solid State Ionics, 2 (1981) 245.
- [4] -J.Corish, C.R.A.Catlow, P.W.M.Jacobs et S.H.Ong, Phys. Rev. B 25 (1982) 6425.
- [5] -J.P.Laval, A.Mikou, B.Frit et G.Roult, Solid State Ionics, 28-30 (1988) 1300.
- [6] -A.K.Cheetham, B.E.F.Fender, B.Steele, R.I.Taylor et B.T.M. Willis, Solid State Commun., 8 (1970) 171.
- [7] -J.M.Réau, M.Wahbi, J.Sénégas et P.Hagenmuller, Phys. Stat. Sol. (b) 169 (1992) 331.
- [8] -M.S.Matar, J.M.Réau, P.Hagenmuller et C.R.A.Catlow, J.Solid State Chem., 52 (1984) 114.
- [9] -P.J.Bendall, C.R.A.Catlow, J.Corish et P.W.M.Jacobs, J.Solid State Chem., 51 (1984) 159.
- [10]-J.P.Laval et B.Frit, J.Solid State Chem., 49 (1983) 237.
- [11]-J.M.Réau et P.Hagenmuller, Appl. Phys. A , 49 (1989) 3.
- [12]-A.K.Cheetham, B.E.F.Fender et M.J.Cooper, J.Phys. C,4 (1971) 3107.
- [13]-C.R.A.Catlow, A.V.Chadwick et J.Corish, J.Solid State Chem., 48 (1983) 65.

- [14]-D.J.M.Bevan, O.Greis et J.Strahle, *Acta Cryst. A* , 36
(1980) 889.
- [15]-D.J.M.Bevan, J.Strahle et O.Greis, *J.Solid State Chem.*,
44 (1982) 75.
- [16]-J.H.Burns, R.D.Ellison et H.A.Levy, *Acta Cryst. B*,24 ,
(1968) 230.
- [17]-B.Frit et J.P.Laval, *J.Solid State Chem.*, 39 (1981) 85.
- [18]-J.P.Laval et B.Frit, *Mat.Res.Bull.*, 14 (1979) 1517.
- [19]-K.E.D.Wapenaar, J.L.van Koesveld et J.Schoonman, *Solid
State Ionics*, 2 (1981) 145.
- [20]-K.E.D.Wapenaar et J.Schoonman, *Solid State Ionics*, 5
(1981) 637.
- [21]-P.P.Fedorov, T.M.Turkina, B.P.Sobolev, E.Mariani et M.
Svantner, *Solid State Ionics*, 6 (1982) 331.
- [22]-M.Svantner, E.Mariani, P.P.Fedorov et B.P.Sobolev, *Cryst.
Res. Tech.*, 16 (1981) 617.
- [23]-E.F.Hairetdinov, A.K.Ivanov-Shifts, N.I.Sorokin, B.Sobo-
lev et P.P.Fedorov, *Sov.Phys.Solid State*, 28 (1986) 1426.
- [24]-A.K.Ivanov-Shifts, N.I.Sorokin et A.I.Baranov, *Sov.Phys.
Solid State*, 29 (1987) 1831.
- [25]-A.K.Ivanov-Shifts, N.I.Sorokin, P.P.Fedorov et B.P.Sobo-
lev, *Solid State Ionics*, 31 (1989) 253.
- [26]-A.K.Ivanov-Shifts, N.I.Sorokin, P.P.Fedorov et B.P.Sobo-
lev, *Solid State Ionics*, 31 (1989) 269.
- [27]-A.K.Ivanov-Shifts, N.I.Sorokin, P.P.Fedorov et B.P. So-
bolev, *Solid State Ionics*, 37 (1990) 125.

- [28]-S.Kirkpatrick, Rev.Mod.Phys., 45 (1973) 574.
- [29]-L.A.Muradyan, B.A.Maksimov, B.F.Mamin, N.N.Bydanov, V.A.Sarin, B.P.Sobolev et V.I.Simonov, Kristallografiya, 31 (1986) 248.
- [30]-J.P.Laval, A.Mikou, B.Frit et J.Pannetier, J.Solid State Chem., 61 (1986) 359.
- [31]-J.P.Laval, C.Depierrefixe, B.Frit et G.Roult, J.Solid State Chem., 54 (1984) 260.
- [32]-S.Kacim, J.C.Champarnaud-Mesjard et B.Frit, Rev.Chim.Miner. 19 (1982) 99.
- [33]-K.E.D.Wapenaar et J.Schoonman, J.Electrochem. Soc., 126 (1979) 667.
- [34]-M.Wahbi, J.M.Réau et J.Sénégas, Phys.Stat.Sol. (a) 125 (1991) 517.
- [35]-M.Wahbi, J.M.Réau et J.Sénégas, Mat.Letters, 13 (1992) 218.
- [36]-M.Wahbi, J.M.Réau, J.Sénégas et P.Hagenmuller, Solid State Ionics, 59 (1993) 83.
- [37]-J.L.Soubeyroux, J.M.Réau, M.Wahbi, J.Sénégas et Suh Kyung Soo, Solid State Commun., 82 (1992) 63.
- [38]-Suh Kyung Soo, J.Sénégas, J.M.Réau, M.Wahbi et P.Hagenmuller, J.Solid State Chem., 97 (1992) 212.
- [39]-M.El Omari, J.M.Réau et J.Sénégas, J.Solid State Chem., 87 (1990) 430.
- [40]-J.L.Soubeyroux, J.M.Réau, M.Wahbi, J.Sénégas et Suh Kyung Soo, Solid State Commun., 83 (1992) 259.

- [41]-Suh Kyung Soo, J. Sénégas, J. M. R au, M. Wahbi et P. Hagenmuller, *J. Solid State Chem.*, 104 (1993) 215.
- [42]-E. F. Hairetdinov, N. F. Uvarov, M. Wahbi, J. M. R au, Xu Yong Jun et P. Hagenmuller, *Solid State Ionics*, 1995, in press.
- [43]-N. F. Uvarov, E. F. Hairetdinov, J. M. R au et P. Hagenmuller, *Solid State Commun.*, 79 (1991) 635.
- [44]-E. F. Hairetdinov, N. F. Uvarov, J. M. R au, M. Wahbi et P. Hagenmuller, *Solid State Ionics*, 73 (1994) 93.
- [45]-N. F. Uvarov, E. F. Hairetdinov, J. M. Réau et P. Hagenmuller, *Solid State Commun.*, 85 (1993) 1025.
- [46]-D. P. Almond, A. R. West et R. Grant, *Solid State Commun.*, 44 (1982) 1277.
- [47]-D. P. Almond, G. Duncan et A. R. West, *Solid State Ionics*, 8 (1983) 159.

CHAPITRE III

CORRELATIONS ENTRE PROPRIETES ELECTRIQUES ET DEFAUTS ETENDUS
AU SEIN DES SOLUTIONS SOLIDES $M_{1-x}M''_x F_{2+2x}$ ($M = Ca, Sr, Ba, Pb;$
 $M'' = Th, U$).

III-1-Introduction.

L'application du modèle des processus de clustérisation à différentes solutions solides de type fluorine à excès d'anions et comportant des cations substitutionnels trivalents a permis de mettre en évidence différents processus de clustérisation (Chapitre II). Ces processus dépendent de la nature des couples cationiques (M, M') présents dans $M_{1-x}^{2+} M'_x^{3+} F_{2+x}$. Ainsi les quatre solutions solides $M_{1-x}^{2+} Bi_x^{3+} F_{2+x}$ (M = Sr, Cd, Ba, Pb) présentent-elles des variations de conductivité avec le taux de substitution très différentes (Fig.1) et sont caractérisées par des processus de clustérisation distincts :

- transformation avec x croissant de clusters 3:2:3:0 en clusters 2:0:6:0 dans $Sr_{1-x} Bi_x F_{2+x}$ [1,2],
- présence de clusters 4:4:4:0 dans $Cd_{1-x} Bi_x F_{2+x}$ [3],
- transformation de clusters 4:4:3:0 en clusters cubooctaédriques 8:12:1:0 dans $Ba_{1-x} Bi_x F_{2+x}$ [4],
- extension de clusters colonne monofilaires n+1:2n:1:0 dans $Pb_{1-x} Bi_x F_{2+x}$ [5].

Nous nous sommes proposé d'étendre nos investigations aux solutions solides $M_{1-x}^{2+} M''_x^{4+} F_{2+2x}$ comportant un cation substitutionnel tétravalent (M'' = Th, U). Les solutions solides $Ca_{1-x} M''_x F_{2+2x}$ (M'' = Th, U) et $M_{1-x} Th_x F_{2+2x}$ (M = Sr, Ba) ont été l'objet d'études approfondies par diffraction de neutrons [6 à 8] : l'existence du même cluster de base 1:0:3:0 a été proposé dans ces so-

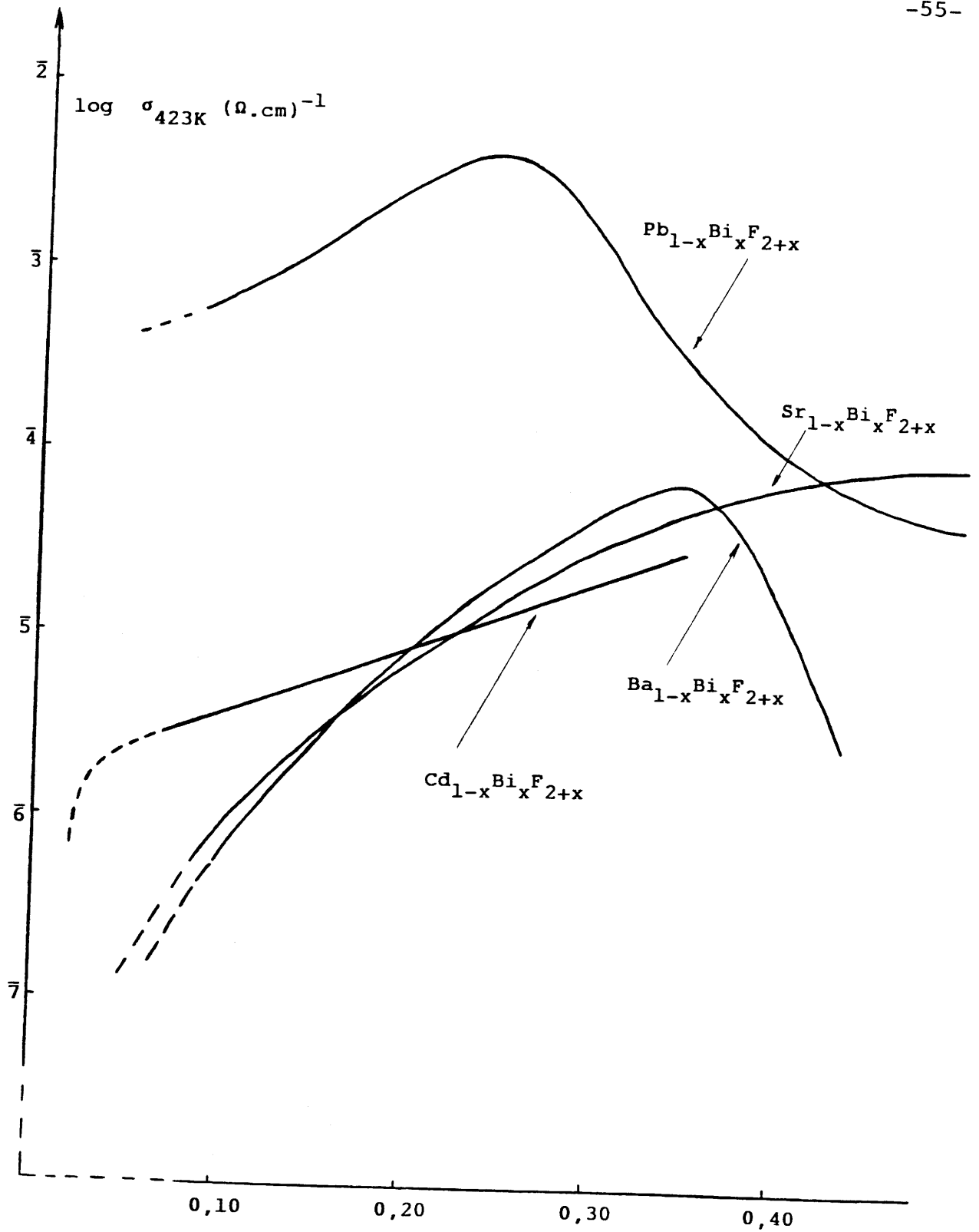


Fig.1 : Variation de $\log \sigma_{423K}$ en fonction de x pour les solutions solides $M_{1-x}Bi_xF_{2+x}$ ($M = Sr, Cd, Ba, Pb$).

lutions solides. Ce cluster de base est engendré par la transformation dans un réseau fluorine d'un cube élémentaire $M^{2+}(F_I)_8$ en un polyèdre $M^{4+}(F_I)_7F''_3$ (Fig.2) . Les études électriques consacrées en revanche à ces solutions solides n'ont été que fragmentaires [9 à 11]. Par suite, des processus de clustérisation n'ont pu être proposés que pour $Ca_{1-x}M''_x F_{2+2x}$ ($M'' = Th, U$) : la transformation progressive avec x croissant de clusters 4:0:3:3 en clusters 1:0:3:0 s'est avérée comme un processus de clustérisation valide dans ces deux solutions solides [11].

La connaissance de la distribution anionique au sein des solutions solides $M_{1-x}Th_x F_{2+2x}$ ($M = Sr, Ba$) [8] nous a incité à déterminer la variation avec la composition des propriétés de transport et la nature des processus de clustérisation dans ces solutions solides. La détermination de l'influence du cation-hôte sur les processus de clustérisation dans les solutions solides comportant un même cation substitutionnel tétravalent, Th^{4+} ou U^{4+} , a été finalement complétée avec les phases du plomb divalent, $Pb_{1-x}M''_x F_{2+2x}$ ($M'' = Th, U$).

III-2-Etude comparative des solutions solides $M_{1-x}M''_x F_{2+2x}$ ($M = Ca, Sr$; $M'' = Th, U$).

Les solutions solides $Sr_{1-x}M''_x F_{2+2x}$ ($M'' = Th, U$) de structure type fluorine comportent les domaines d'existence suivants :
($0 \leq x \leq 0,225$ à $900^\circ C$) pour la solution solide du thorium ,

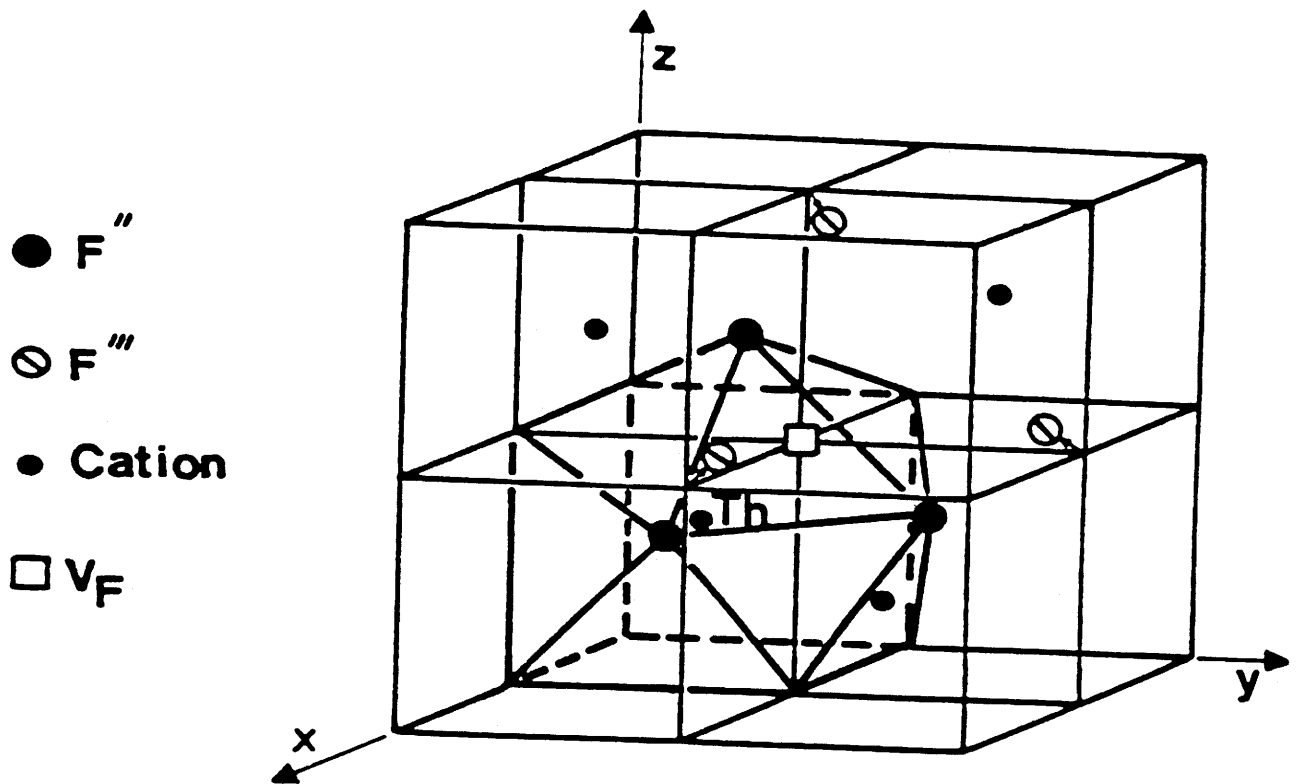


Fig.2 : Le cluster de base 1:0:3:0 engendré par la transformation, dans un réseau fluorine, d'un cube élémentaire $M^{2+}(F_I)_8$ en un polyèdre $M^{4+}(F_I)_7F''_3$.

($0 \leq x \leq 0,235$ à 850°C) pour celle de l'uranium [8,12]. Une étude par diffraction de neutrons de $\text{Sr}_{1-x}\text{Th}_x\text{F}_{2+2x}$ a permis d'identifier la présence de lacunes dans les sites anioniques normaux F_I du réseau fluorine, celle d'anions dans les sites interstitiels F'' et F''' et de proposer dans $\text{Sr}_{1-x}\text{Th}_x\text{F}_{2+2x}$ l'existence des mêmes clusters de base 1:0:3:0 que dans $\text{Ca}_{1-x}\text{M}''_x\text{F}_{2+2x}$ ($\text{M}'' = \text{Th}, \text{U}$) [8,11].

Les échantillons appartenant aux solutions solides $\text{Sr}_{1-x}\text{M}''_x\text{F}_{2+2x}$ ($\text{M}'' = \text{Th}, \text{U}$), qui ont été utilisés pour les mesures électriques, correspondent aux taux de substitution suivants : $x = 0,05, 0,10, 0,15, 0,18, 0,20$ et $0,225$ pour $\text{M}'' = \text{Th}$ et $x = 0,05, 0,10, 0,15, 0,18, 0,22$ et $0,235$ pour $\text{M}'' = \text{U}$. Ils ont été préparés dans les mêmes conditions expérimentales que ceux étudiés par diffraction de neutrons [8]. Les matériaux ont été synthétisés à partir de mélanges des fluorures SrF_2 et $\text{M}''\text{F}_4$ ($\text{M}'' = \text{Th}, \text{U}$), en tubes scellés d'or, à 900 et 850°C respectivement pour les couples (Sr,Th) et Sr,U), pendant 15 h. Une analyse par diffraction X des échantillons obtenus après trempe a confirmé l'existence des solutions solides désordonnées à longue distance , $\text{Sr}_{1-x}\text{Th}_x\text{F}_{2+2x}$ ($0 \leq x \leq 0,225$) et $\text{Sr}_{1-x}\text{U}_x\text{F}_{2+2x}$ ($0 \leq x \leq 0,235$) avec des caractéristiques structurales en accord avec les données antérieures [12]. Les mesures de conductivité ont été effectuées sur des pastilles frittées en tubes scellés d'or aux températures de synthèse, puis trempées à partir de ces températures. Leur compacité est d'environ 90%.

La variation de conductivité avec la température est donnée dans les figures 3a et 3b pour différentes compositions des solutions solides strontium-thorium et strontium-uranium, respectivement. Dans le domaine de températures considéré, un comportement de type Arrhénius est mis en évidence pour chaque composition étudiée : $\sigma = \sigma_0 \exp(-\Delta E_\sigma/kT)$.

L'isotherme $\log \sigma$ à 400K et la variation de l'énergie d'activation ΔE_σ en fonction de x sont représentés dans les figures 4a et 4b pour les solutions solides $\text{Sr}_{1-x}\text{M}^{n+}\text{F}_{2+2x}$. A titre de comparaison, les courbes relatives à $\text{Ca}_{1-x}\text{Th}\text{F}_{2+2x}$ ($0 \leq x \leq 0,18$) et $\text{Ca}_{1-x}\text{U}\text{F}_{2+2x}$ ($0 \leq x \leq 0,19$) [11] sont également représentées dans les figures 4a et 4b :

- Les deux solutions solides du strontium présentent un maximum de conductivité associé à un minimum d'énergie d'activation pour une valeur du taux de substitution $x_{\text{max.}} < x_L$, x_L étant le taux de substitution correspondant à la limite extrême de solution solide. Elles se distinguent des solutions solides du calcium qui ont des domaines d'existence plus petits et pour lesquels aucun maximum de conductivité n'a été observé pour $x < x_L$.

- $x_{\text{max.}}$ ($x_{\text{max.}} \approx 0,20$) est proche de x_L au sein des deux solutions solides du strontium et ne dépend pas apparemment de la nature du cation substitutionnel, Th^{4+} ou U^{4+} .

- Les propriétés électriques varient de manière analogue dans le domaine de composition ($0,05 \leq x \leq x_{\text{max.}}$) pour les matériaux

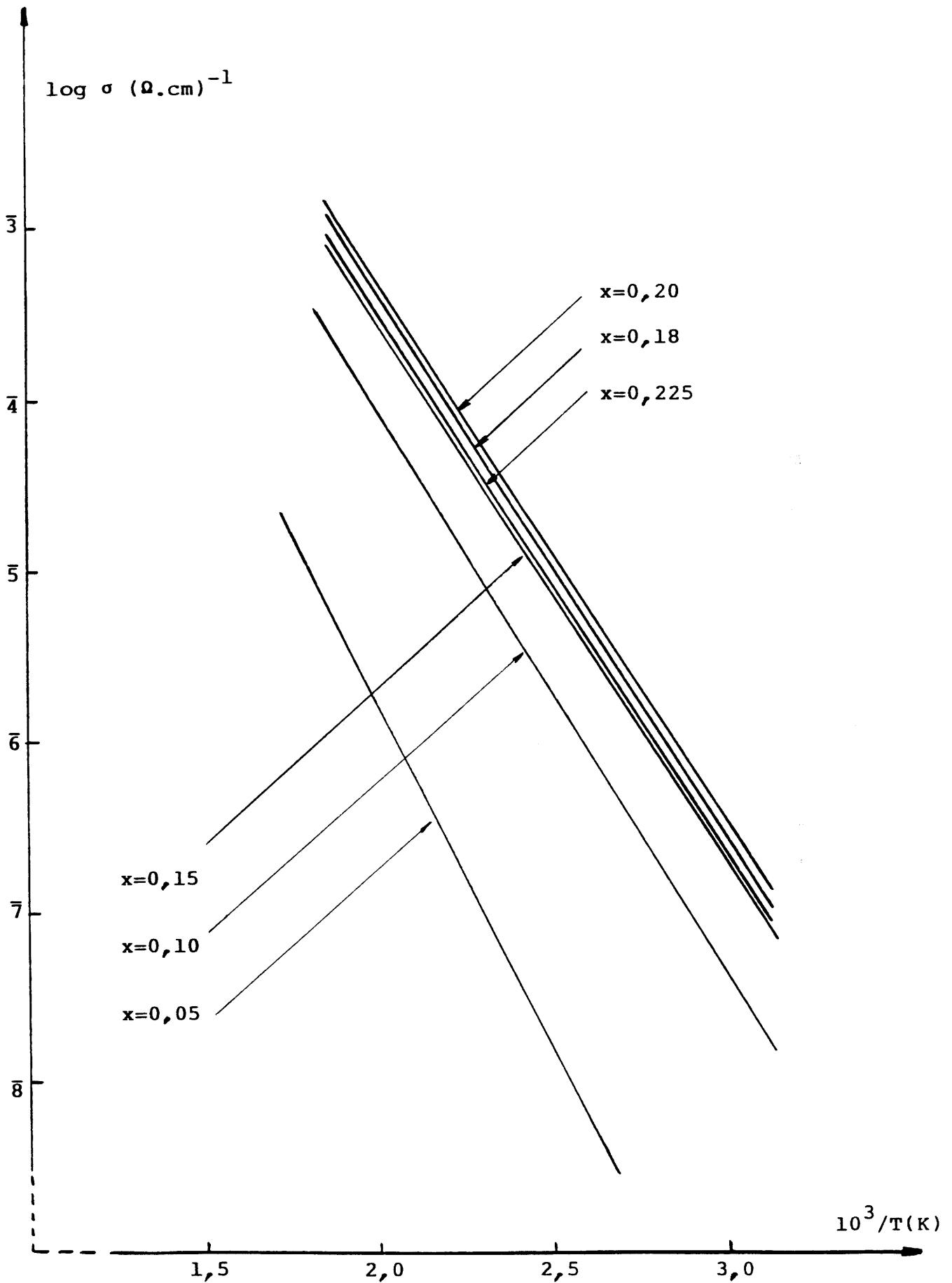


Fig.3a : Variation de $\log \sigma$ en fonction de $10^3/T(K)$ pour quelques compositions de la solution solide $Sr_{1-x}Th_xF_{2+2x}$.

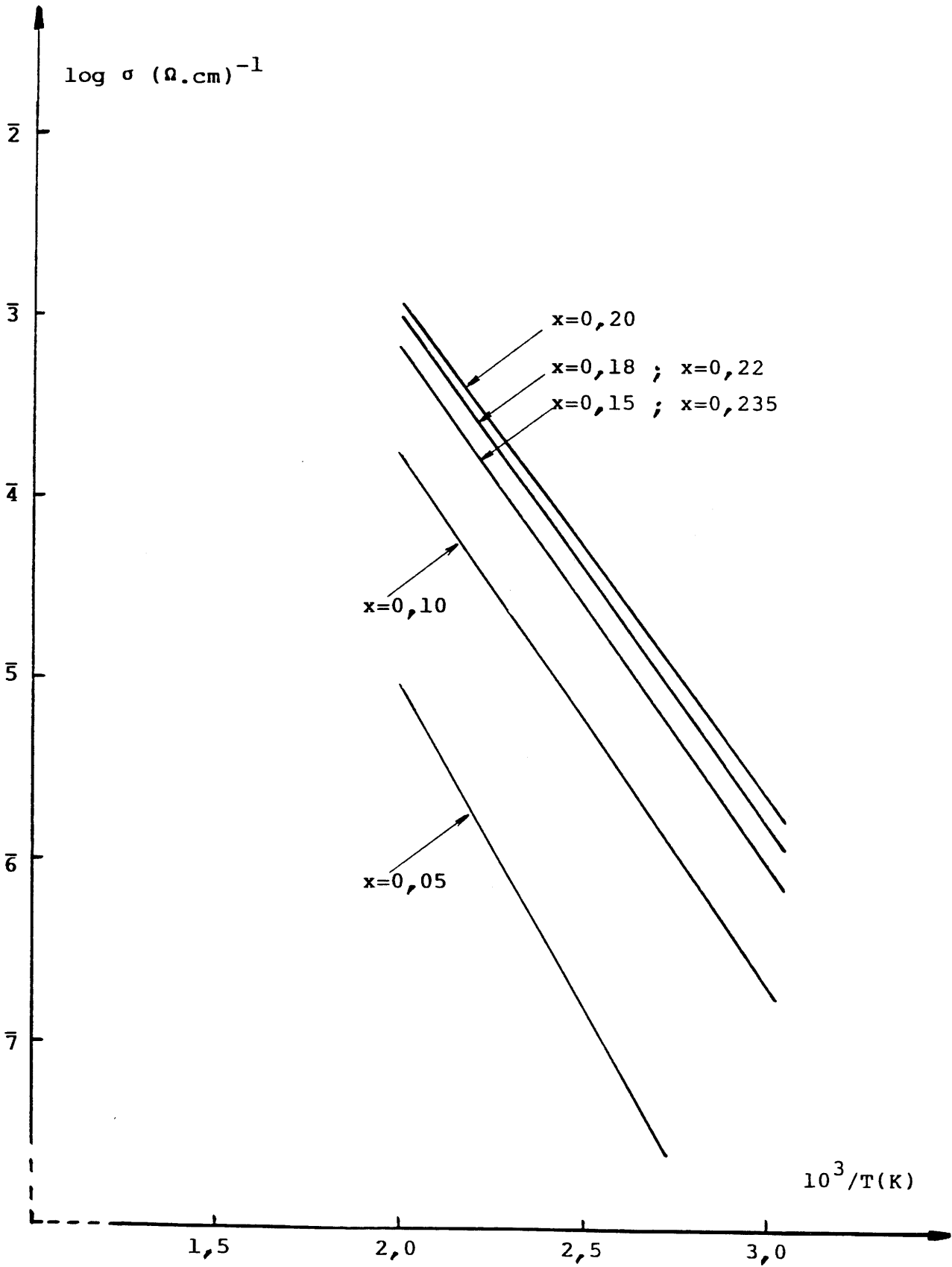


Fig.3b : Variation de $\log \sigma$ en fonction de $10^3/T(K)$ pour quelques compositions de la solution solide $Sr_{1-x}U_xF_{2+2x}$.

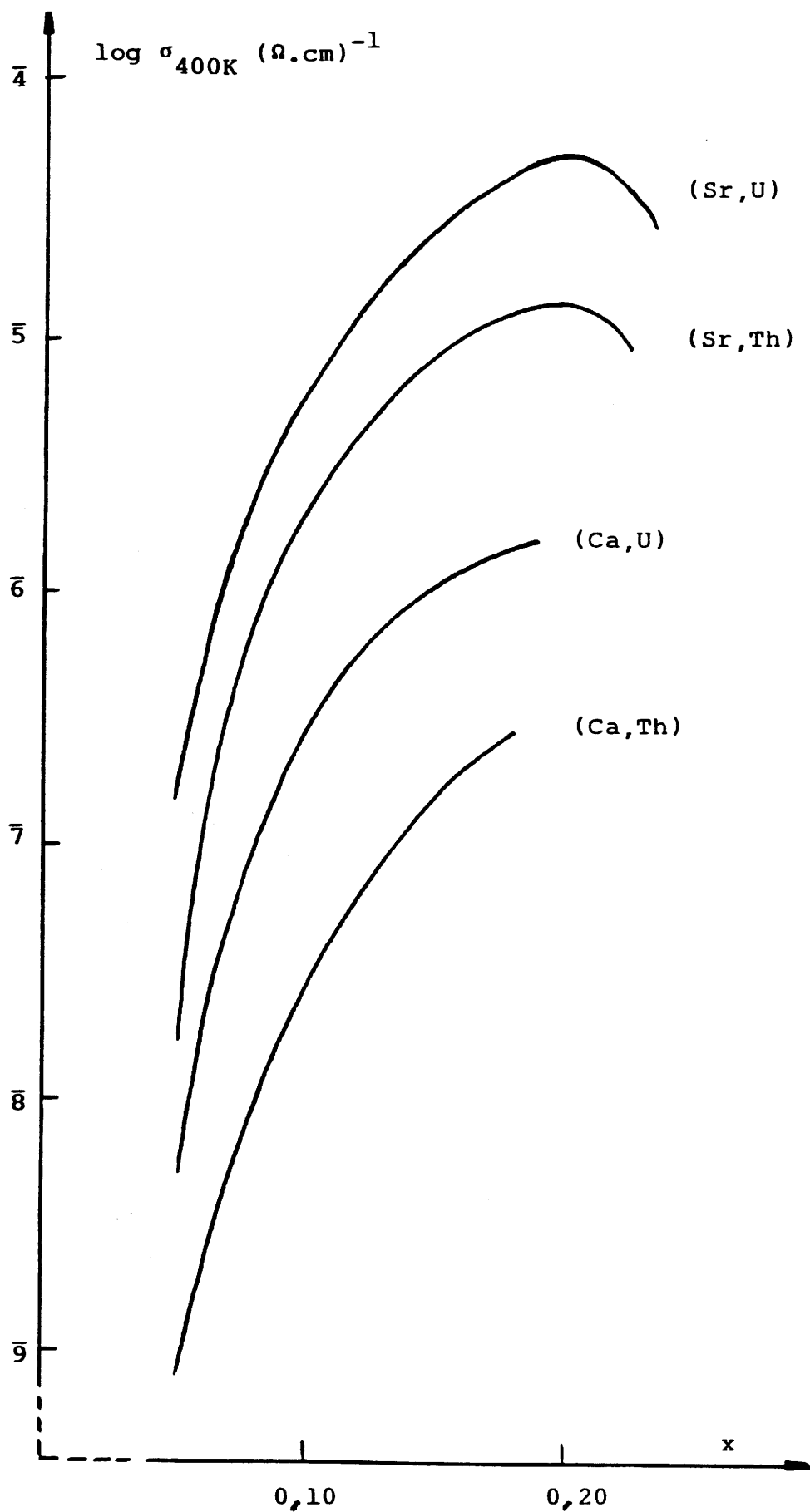


Fig.4a : Variation de $\log \sigma_{400K}$ en fonction de x pour les solutions solides $M_{1-x}M''_x F_{2+2x}$ ($M = \text{Ca, Sr}$; $M'' = \text{Th, U}$).

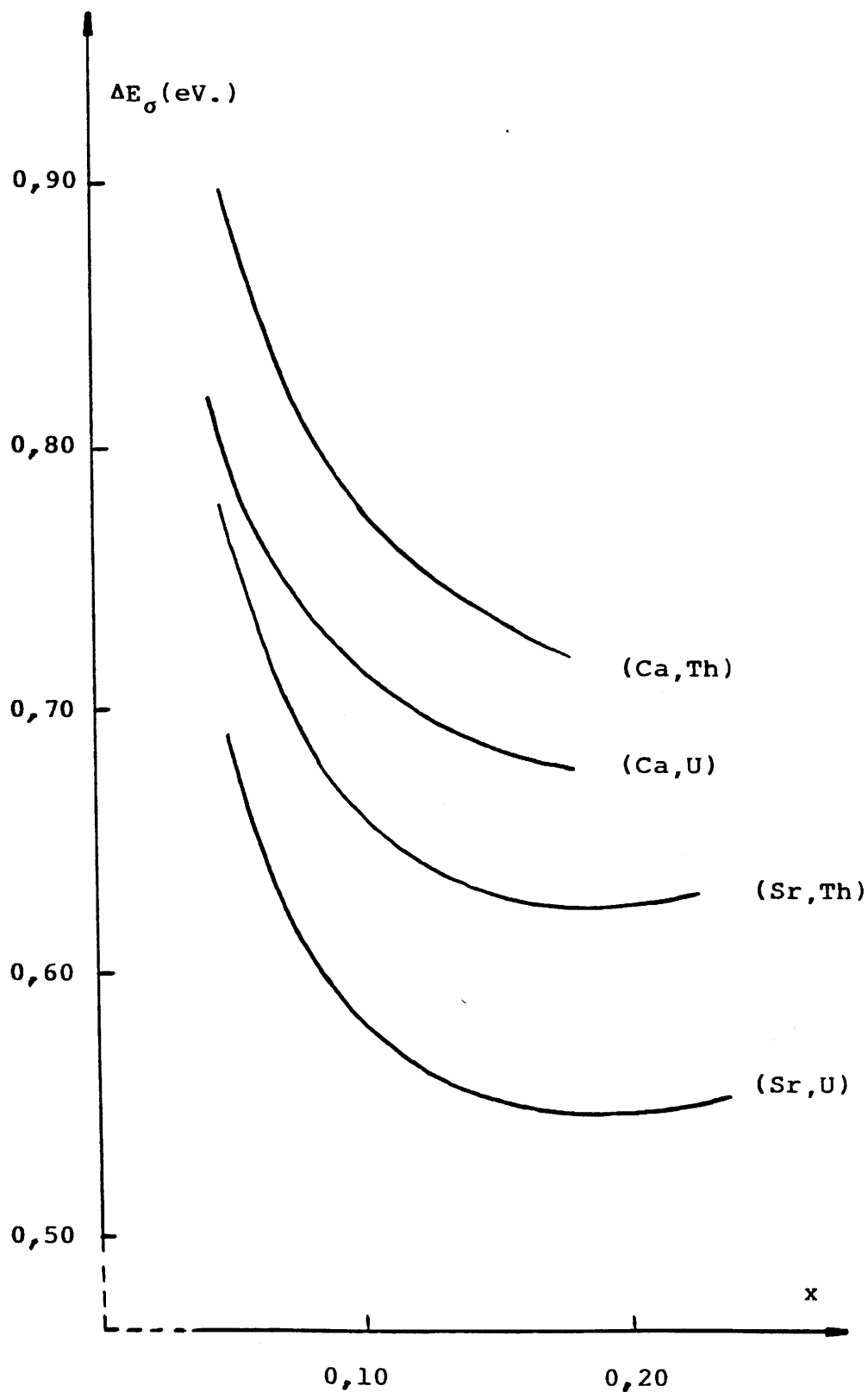


Fig.4b : Variation de ΔE_{σ} en fonction de x pour les solutions solides $M_{1-x}M''_x F_{2+2x}$ ($M = Ca, Sr$; $M'' = Th, U$).

du strontium et dans le domaine ($0,05 \lesssim x \lesssim x_L$) pour ceux du calcium : augmentation rapide de $\log \sigma_{400K}$ avec x croissant, associée à une forte diminution de ΔE_0 .

- Pour une valeur donnée de x , quel que soit le cation substitutionnel tétravalent, la conductivité est plus élevée pour les composés du strontium que pour ceux du calcium.

- Pour une valeur donnée de x , quel que soit le cation-hôte, la conductivité est plus élevée pour les composés de l'uranium que pour ceux du thorium.

Nous avons reporté dans la figure 5 la variation du paramètre de la maille élémentaire a_c en fonction de x pour les solutions solides $M_{1-x}M''_x F_{2+2x}$ ($M = Ca, Sr$; $M'' = Th, U$) [12] : a_c est nettement plus grand pour les matériaux du strontium qui comportent un cation-hôte de plus grande taille que ceux du calcium. Au sein de chaque solution solide, le remplacement du cation M^{2+} par le cation M''^{4+} , qui est lié, indépendamment des ions interstitiels F'' , au mécanisme de substitution ($M^{2+} = M''^{4+} + 3F'' + \square$) [8,11], entraîne une dilatation de la maille élémentaire. D'autre part, au sein des deux séries $Ca_{1-x}M''_x F_{2+2x}$ et $Sr_{1-x}M''_x F_{2+2x}$, la dilatation est plus grande avec le cation Th^{4+} de taille légèrement supérieure à celle du cation U^{4+} .

Pour un taux de substitution donné, les composés du strontium qui comportent des mailles unitaires plus grandes que les composés du calcium ont une conductivité plus élevée. La présence de goulots d'étranglement plus larges dans les phases du

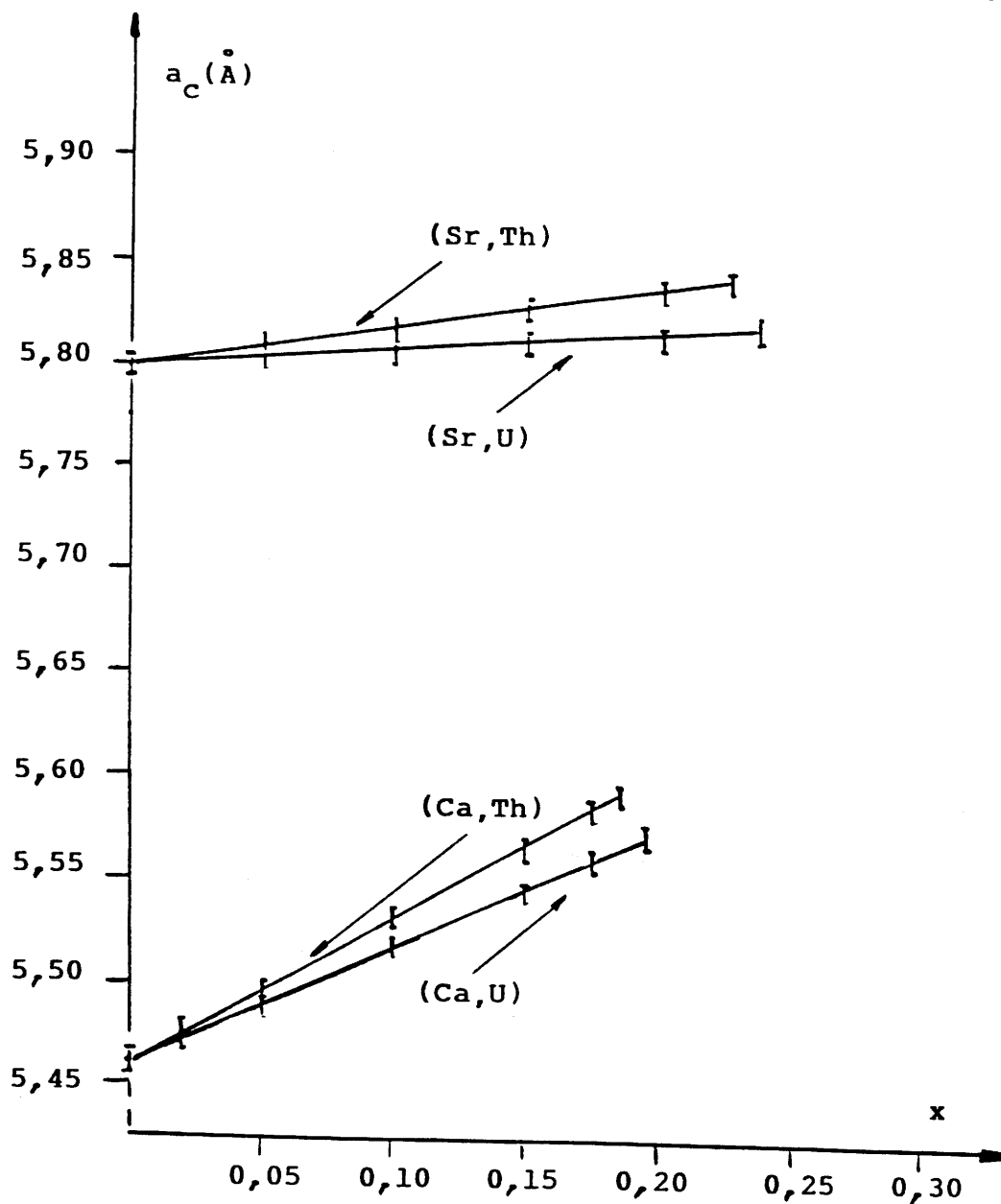


Fig.5 -Variation du paramètre a_c en fonction de x pour les solutions solides $M_{1-x}M''_x F_{2+2x}$ ($M = Ca, Sr$; $M'' = Th, U$) [12].

strontium pourrait entraîner une plus grande mobilité des porteurs de charge dans ces matériaux et par suite une conductivité plus élevée. Par ailleurs, au sein des deux séries $\text{Ca}_{1-x}\text{M}''\text{F}_{2+2x}$ et $\text{Sr}_{1-x}\text{M}''\text{F}_{2+2x}$, la conductivité des phases de l'uranium est supérieure à celle des phases du thorium. La présence d'un cation tétravalent de plus grande polarisabilité dans les matériaux de l'uranium que dans ceux du thorium entraîne une valeur plus faible de ΔE_{σ} et donc une conductivité plus élevée.

Les solutions solides $\text{Ca}_{1-x}\text{M}''\text{F}_{2+2x}$ ont été l'objet de corrélations entre propriétés électriques et structurales [11] : La transformation progressive avec x croissant de clusters 4:0:3:3 en clusters 1:0:3:0 a été considéré comme un processus de clustérisation valide dans ces solutions solides. Les équations représentatives des nombres d'ions fluorure interstitiels F'' , F''' , de leur somme et de la somme des lacunes en position normale dans $\text{Ca}_{1-x}\text{Th}_x\text{F}_{2+2x}$ et $\text{Ca}_{1-x}\text{U}_x\text{F}_{2+2x}$ sont les suivantes :

$$\begin{array}{l}
 \text{Ca}_{1-x}\text{Th}_x\text{F}_{2+2x} \\
 \left| \begin{array}{ll}
 y_{\text{F}''} = 3x & y_{\text{F}'''} = \frac{3x}{18x^2 + 1} \\
 \\
 y_{\text{int.}} = \frac{x(54x^2 + 6)}{18x^2 + 1} & y_{\square} = \frac{x(18x^2 + 4)}{18x^2 + 1}
 \end{array} \right.
 \end{array}$$

$$\begin{array}{l}
 \text{Ca}_{1-x}\text{U}_x\text{F}_{2+2x} \\
 \left. \begin{array}{l}
 y_{\text{F}''} = 3x \\
 y_{\text{int.}} = \frac{x(24x^2 + 24)}{18x^2 + 4}
 \end{array} \right\}
 \begin{array}{l}
 y_{\text{F}'"} = \frac{12x}{18x^2 + 4} \\
 y_{\square} = \frac{x(18x^2 + 16)}{18x^2 + 4}
 \end{array}
 \end{array}$$

Puisque les solutions solides $\text{Ca}_{1-x}\text{M}''\text{F}_{2+2x}$ ne comportent pas de maximum de conductivité pour $x_{\text{max.}} < x_L$ (Fig. 4a), ces équations ont été établies à partir d'affinements entre les valeurs calculées et les données expérimentales déterminées par diffraction de neutrons [11].

Selon le modèle des processus de clustérisation (Chapitre II), les ions $(\text{F}_i)_m$ responsables des mouvements à longue distance sont représentés par une fonction $y(\text{F}_i)_m$,

$$y(\text{F}_i)_m = \frac{k x_s^2 x}{x^2 + x_s^2} \quad (1)$$

qui présente un maximum pour $x = x_s$ et la droite ($y = kx$) comme tangente à l'origine. Les fonctions $(y_{\text{F}'})_{(\text{Ca,Th})}$ et $(y_{\text{F}'})_{(\text{Ca,U})}$ sont de la forme $y(\text{F}_i)_m$ avec ($k = 3$) et $x_s = \sqrt{1/18} \approx 0,236$ pour la solution solide calcium-thorium et ($k = 3$) et $x_s = \sqrt{4/18} \approx 0,471$ pour la solution solide calcium-uranium. Conformément au modèle, les ions F'' seraient les ions fluorure responsables des mouvements à longue distance dans ces solutions solides [11].

La présence dans $\text{Sr}_{1-x}\text{Th}_x\text{F}_{2+2x}$ [8] d'ions fluorure interstitiels de même type que dans $\text{Ca}_{1-x}\text{M}''\text{F}_{2+2x}$ (F'' et F') et la gran-

de analogie entre les variations de conductivité avec x pour $\text{Sr}_{1-x}\text{Th}_x\text{F}_{2+2x}$ dans le domaine ($0,05 \lesssim x \lesssim x_{\text{max.}}$) et pour $\text{Ca}_{1-x}\text{M}''\text{F}_{2+2x}$ dans le domaine ($0,05 \lesssim x \lesssim x_L$) nous a incité à proposer un processus de clustérisation dans $\text{Sr}_{1-x}\text{Th}_x\text{F}_{2+2x}$ proche de celui mis en évidence dans $\text{Ca}_{1-x}\text{M}''\text{F}_{2+2x}$.

Les valeurs expérimentales de $n_{\text{F}''}$, $n_{\text{F}'}$, $n_{\text{int.}}$ ($n_{\text{int.}} = n_{\text{F}''} + n_{\text{F}'}$) et n_{\square} déterminées par diffraction de neutrons de diverses compositions de la solution solide $\text{Sr}_{1-x}\text{Th}_x\text{F}_{2+2x}$ [8] sont reportées dans le tableau 1. Les points représentatifs de $n_{\text{F}''}$ se placent, quel que soit x , de part et d'autre de la droite ($y_{\text{F}''} = 3x$) (Fig.6). Ce résultat est en accord avec la formation dans $\text{Sr}_{1-x}\text{Th}_x\text{F}_{2+2x}$ du cluster de base 1:0:3:0 caractérisé par les équations ($y_{\square} = x$; $y_{\text{F}''} = 3x$) lorsqu'un cation M^{2+} est remplacé par un cation M''^{4+} dans le réseau fluorine (Fig.2).

Le modèle des processus de clustérisation a été appliqué à $\text{Sr}_{1-x}\text{Th}_x\text{F}_{2+2x}$ à partir des considérations suivantes :

- La formation du cluster de base engendre la transformation du cube élémentaire $\text{Sr}^{2+}(\text{F}_{\text{I}})_8$ en un polyèdre $\text{Th}^{4+}(\text{F}_{\text{I}})_7\text{F}''_3$.

- Les points représentatifs de $n_{\text{F}'}$ se placent de part et d'autre d'une courbe représentée par une fonction de type $y(\text{F}_{\text{I}})_m$ admettant un maximum pour $x_s \approx 0,20$ et la droite ($y = 3x$) comme tangente à l'origine (Fig.6). Les ions F' situés à l'extérieur des polyèdres $\text{Th}(\text{F}_{\text{I}})_7\text{F}''_3$, thermodynamiquement moins stables que les ions F'' sont, en accord avec le modèle, les ions $(\text{F}_{\text{I}})_m$ dans $\text{Sr}_{1-x}\text{Th}_x\text{F}_{2+2x}$.

Tableau 1

Valeurs expérimentales et calculées des nombres d'ions fluorure interstitiels et du nombre de lacunes en site normal F_I , pour quelques compositions de la solution solide $Sr_{1-x}Th_xF_{2+2x}$.

x	0,05	0,10	0,15	0,20
$n_{F''}$ exp.[8]	0,13(2)	0,30(3)	0,44(3)	0,56(3)
$Y_{F''}$ calc.	0,15	0,30	0,45	0,60
$n_{F'}$ exp.[8]	0,12(2)	0,20(3)	0,24(4)	0,34(4)
$Y_{F'}$ calc.	0,14	0,24	0,29	0,30
$n_{int.}$ exp.[8]	0,25	0,50	0,68	0,90
$Y_{int.}$ calc.	0,29	0,54	0,74	0,90
n_{\square} exp.[8]	0,15(2)	0,30(3)	0,38(3)	0,50(3)
Y_{\square} calc.	0,19	0,34	0,44	0,50

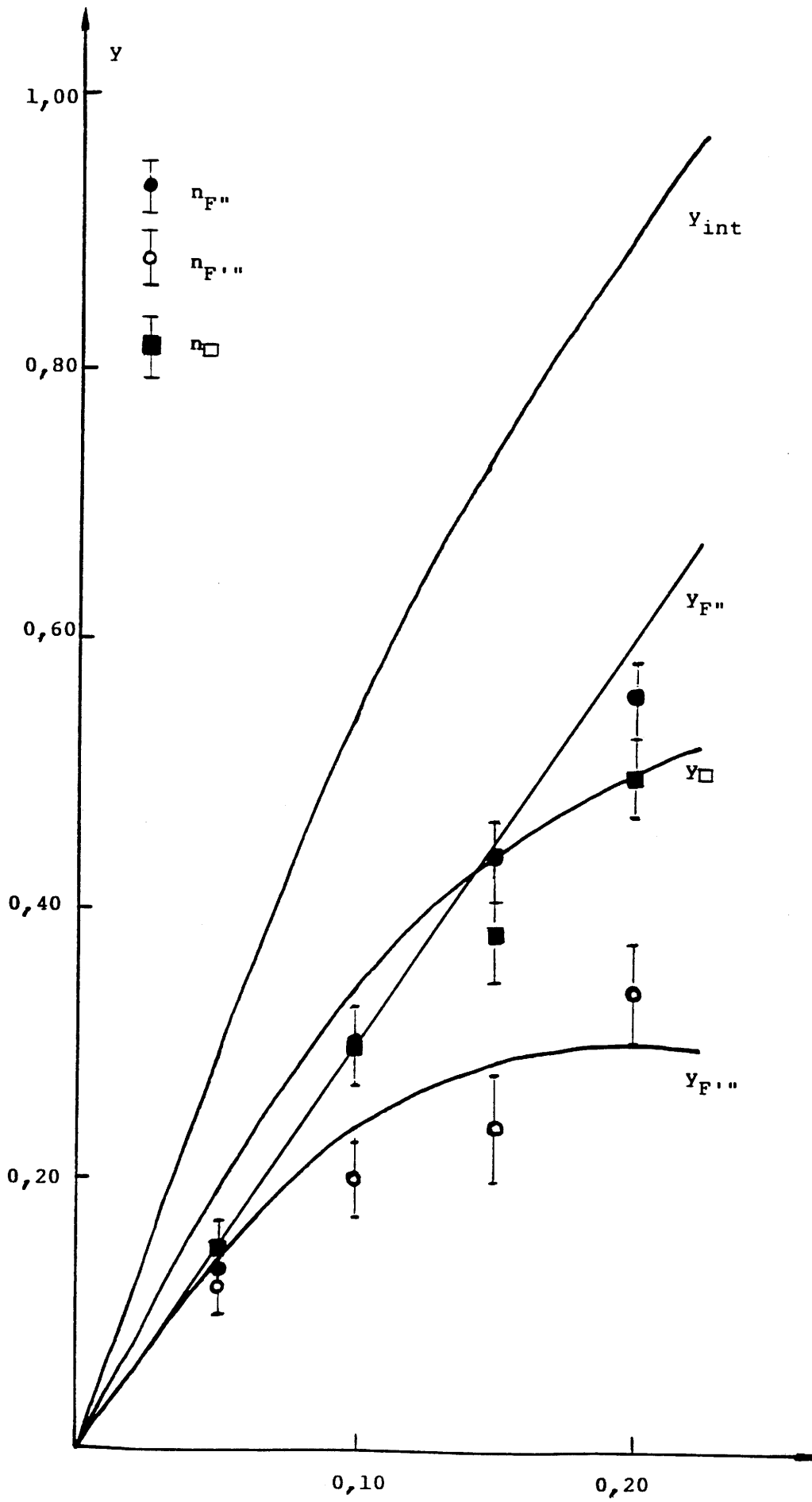


Fig.6 : Valeurs expérimentales de $n_{F''}$, $n_{F''}$, n_{\square} et représentation graphique des fonctions $y_{F''}$, $y_{F''}$, y_{int} . et y_{\square} pour la solution solide $\text{Sr}_{1-x}\text{Th}_x\text{F}_{2+2x}$.

- Pour les faibles valeurs de x , la formation du cluster de base 1:0:3:0 entraîne le déplacement supplémentaire de trois ions F_I en sites interstitiels F'' créant ainsi trois nouvelles lacunes; Ce défaut étendu est le cluster 4:0:3:3.

- Pour les valeurs élevées de x , lorsque les contraintes stériques deviennent de plus en plus fortes, la formation linéaire avec x de clusters 4:0:3:3 est de plus en plus difficile et les clusters créés sont alors de plus en plus de type 1:0:3:0.

Les expressions analytiques des fonctions représentatives des ions F'' , F''' , de la somme des ions fluorure interstitiels et de la somme des lacunes en sites F_I ont été déterminées en identifiant x_s à x_{max} , valeur de x pour laquelle $\log \sigma_{400K}$ est maximum, soit $x_s = 0,20$:

$$\begin{aligned}
 Y_{F''} &= 3x & Y_{F'''} &= y(F_i)_m = \frac{3x}{25x^2 + 1} \\
 Y_{int.} &= \frac{x(75x^2 + 6)}{25x^2 + 1} & Y_{\square} &= \frac{x(25x^2 + 4)}{25x^2 + 1}
 \end{aligned}$$

Les courbes représentative de ces fonctions sont données dans la figure 6. Les valeurs calculées de $Y_{F''}$, $Y_{F'''}$, $Y_{int.}$ et Y_{\square} peuvent être comparées au tableau 1 aux valeurs expérimentales déterminées par diffraction de neutrons [8]. Le bon accord observé entre valeurs calculées et expérimentales confirme la validité du processus de clustérisation proposé pour

$\text{Sr}_{1-x}\text{Th}_x\text{F}_{2+2x}$, c'est-à-dire la transformation progressive avec x croissant de clusters 4:0:3:3 en clusters 1:0:3:0.

Il est vraisemblable que ce processus de clustérisation est également valable pour la solution solide $\text{Sr}_{1-x}\text{U}_x\text{F}_{2+2x}$ qui comporte une variation de $\log \sigma_{400\text{K}}$ avec x analogue à celle de $\text{Sr}_{1-x}\text{Th}_x\text{F}_{2+2x}$ et, en particulier, un maximum de conductivité pour la même valeur x_{max} ($\approx 0,20$) du taux de substitution. $\text{Sr}_{1-x}\text{U}_x\text{F}_{2+2x}$ serait alors caractérisé par les mêmes équations analytiques que $\text{Sr}_{1-x}\text{Th}_x\text{F}_{2+2x}$.

III-3-Etude comparative des propriétés électriques des solutions solides $\text{M}_{1-x}\text{M}''_x\text{F}_{2+2x}$ ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Pb}$; $\text{M}'' = \text{Th}, \text{U}$).

A la différence des solutions solides $\text{Ca}_{1-x}\text{M}''_x\text{F}_{2+2x}$ et $\text{Sr}_{1-x}\text{M}''_x\text{F}_{2+2x}$ ($\text{M}'' = \text{Th}, \text{U}$) qui présentent une dilatation de la maille élémentaire lorsque x croît, $\text{Ba}_{1-x}\text{Th}_x\text{F}_{2+2x}$ ($0 \leq x \leq 0,29$) et $\text{Ba}_{1-x}\text{U}_x\text{F}_{2+2x}$ ($0 \leq x \leq 0,285$) sont caractérisés par un réseau-hôte de grande taille et une contraction avec x croissant de la maille élémentaire (Fig.7) [12]. Une investigation des propriétés électriques des solutions solides du baryum a été entreprise afin de déterminer l'influence du cation-hôte sur les propriétés de transport dans l'ensemble du domaine des solutions solides $\text{M}_{1-x}\text{M}''_x\text{F}_{2+2x}$ ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) comportant le cation substitutionnel $\text{M}'' = \text{Th}^{4+}$ ou U^{4+} .

Les diverses compositions $\text{Ba}_{1-x}\text{M}''_x\text{F}_{2+2x}$ ($\text{M}'' = \text{Th}, \text{U}$) qui ont été

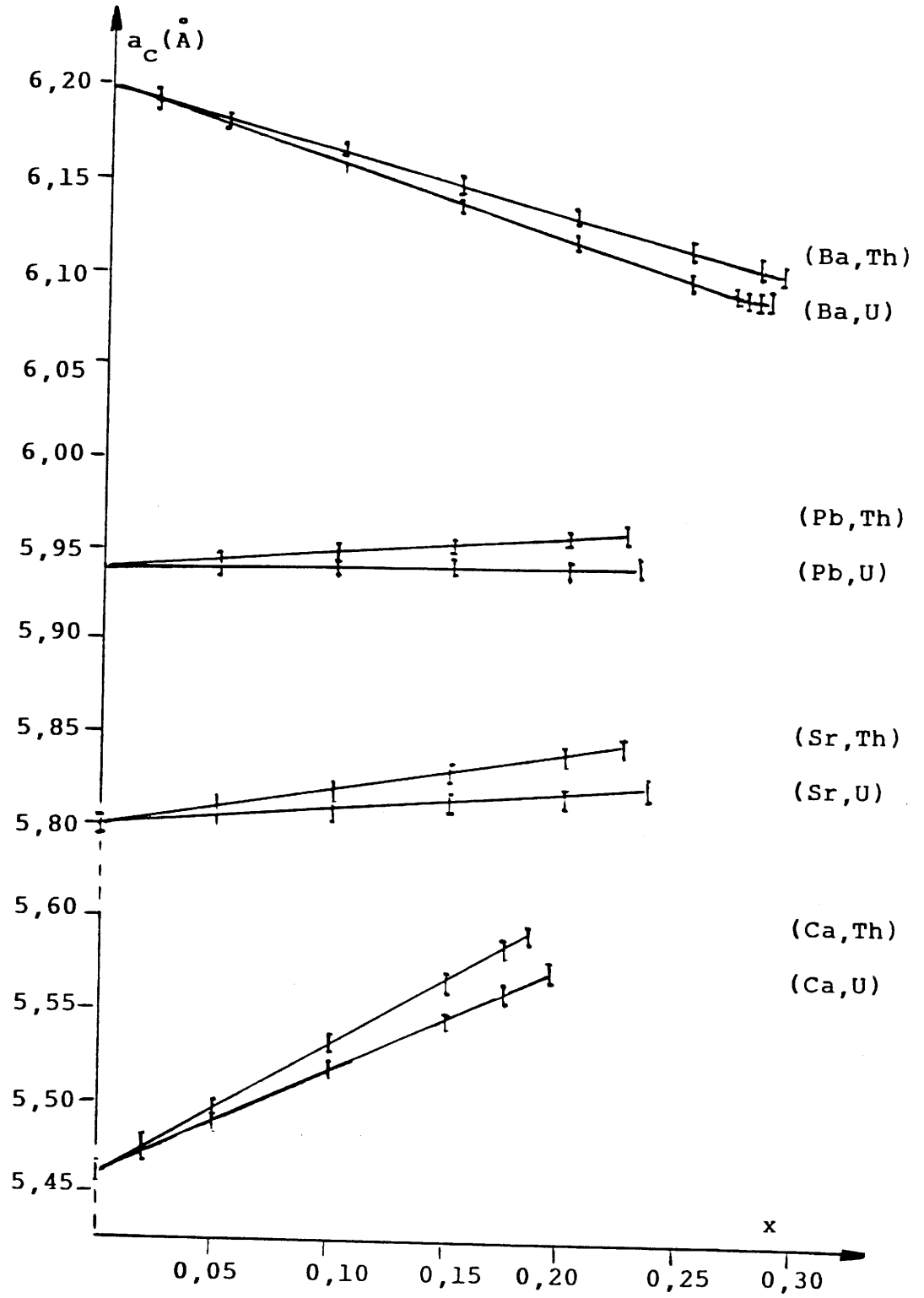


Fig. 7 -Variation du paramètre a_c en fonction de x pour les solutions solides $M_{1-x}M''_x F_{2+2x}$ ($M = Ca, Sr, Ba, Pb$; $M'' = Th, U$) [12].

l'objet de mesures électriques ont été préparées dans les mêmes conditions expérimentales que celles antérieurement étudiées par diffraction de neutrons [8]; elles ont été obtenues par synthèse des fluorures BaF_2 et $M''F_4$ en proportions convenables, en tubes scellés d'or, à $850^\circ C$, pendant 15 h. L'analyse par diffraction X des échantillons obtenus après trempe a confirmé l'existence des solutions solides désordonnées à longue distance, $Ba_{1-x}Th_xF_{2+2x}$ ($0 \leq x \leq 0,29$) et $Ba_{1-x}U_xF_{2+2x}$ ($0 \leq x \leq 0,285$), de caractéristiques structurales en accord avec les données antérieures [12]. Les mesures électriques ont été effectuées sur des pastilles frittées en tubes scellés d'or à la température de synthèse, puis trempées à partir de cette température. La compacité des pastilles ainsi préparées est d'environ 90%.

La variation de conductivité avec la température est donnée dans les figures 8a et 8b pour différentes compositions des solutions solides baryum-thorium et baryum-uranium, respectivement. Dans le domaine de température considéré, la variation de conductivité avec la température est de type Arrhénius, quel que soit l'échantillon étudié : $\sigma = \sigma_0 \exp(-\Delta E_\sigma/kT)$.

Fig.9a et 9b montrent respectivement l'isotherme $\log \sigma_{400K}$ et la variation de ΔE_σ en fonction de x pour les solutions solides $Ba_{1-x}M''_x F_{2+2x}$ ($M'' = Th, U$). A titre de comparaison, les courbes relatives à $Ca_{1-x}M''_x F_{2+2x}$ et $Sr_{1-x}M''_x F_{2+2x}$ ($M'' = Th, U$) ont été représentées dans les figures 9a et 9b :

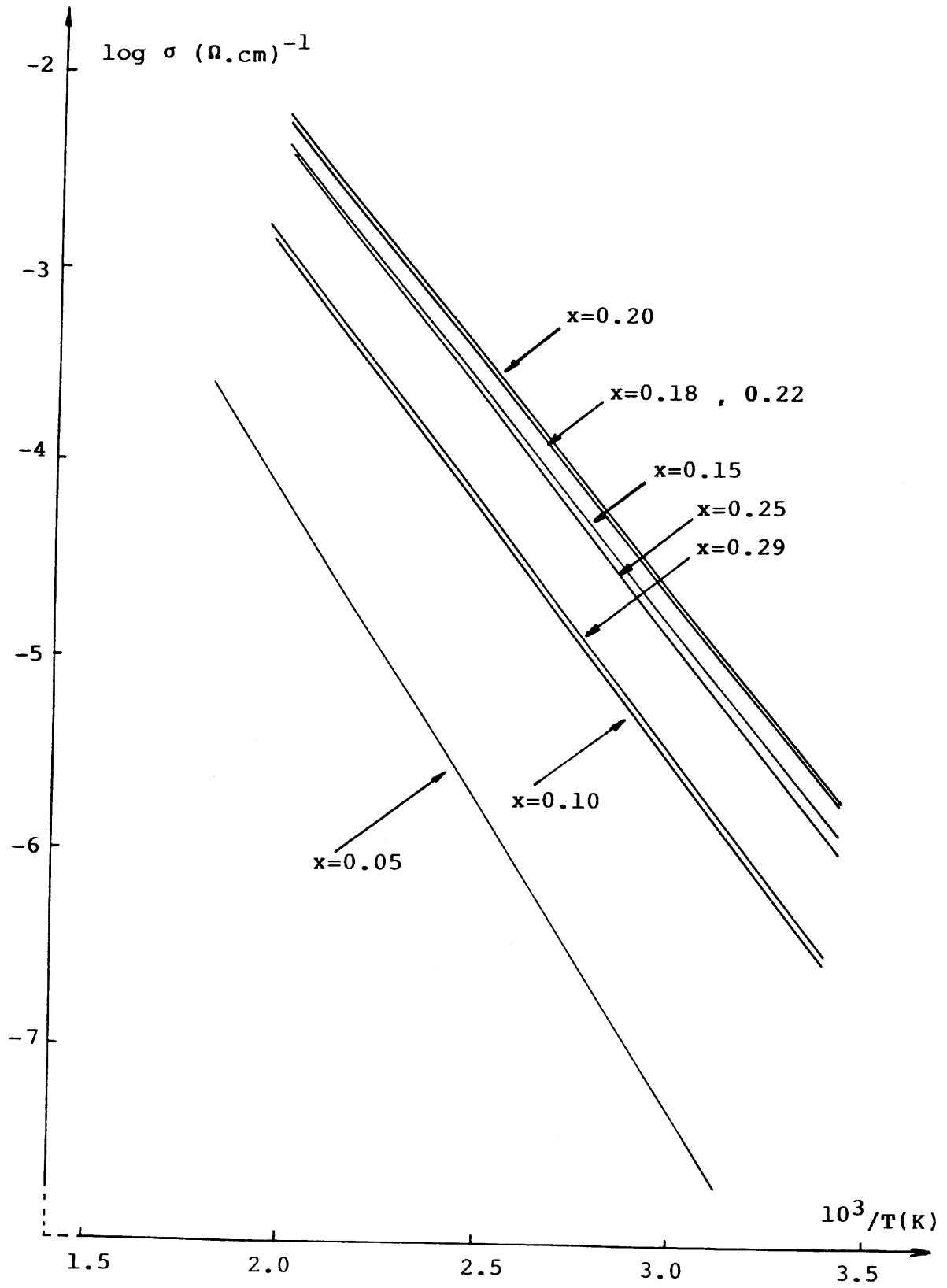


Fig.8a -Variation de $\log \sigma$ en fonction de $10^3/T(K)$ pour quelques compositions de la solution solide $\text{Ba}_{1-x}\text{Th}_x\text{F}_{2+2x}$.

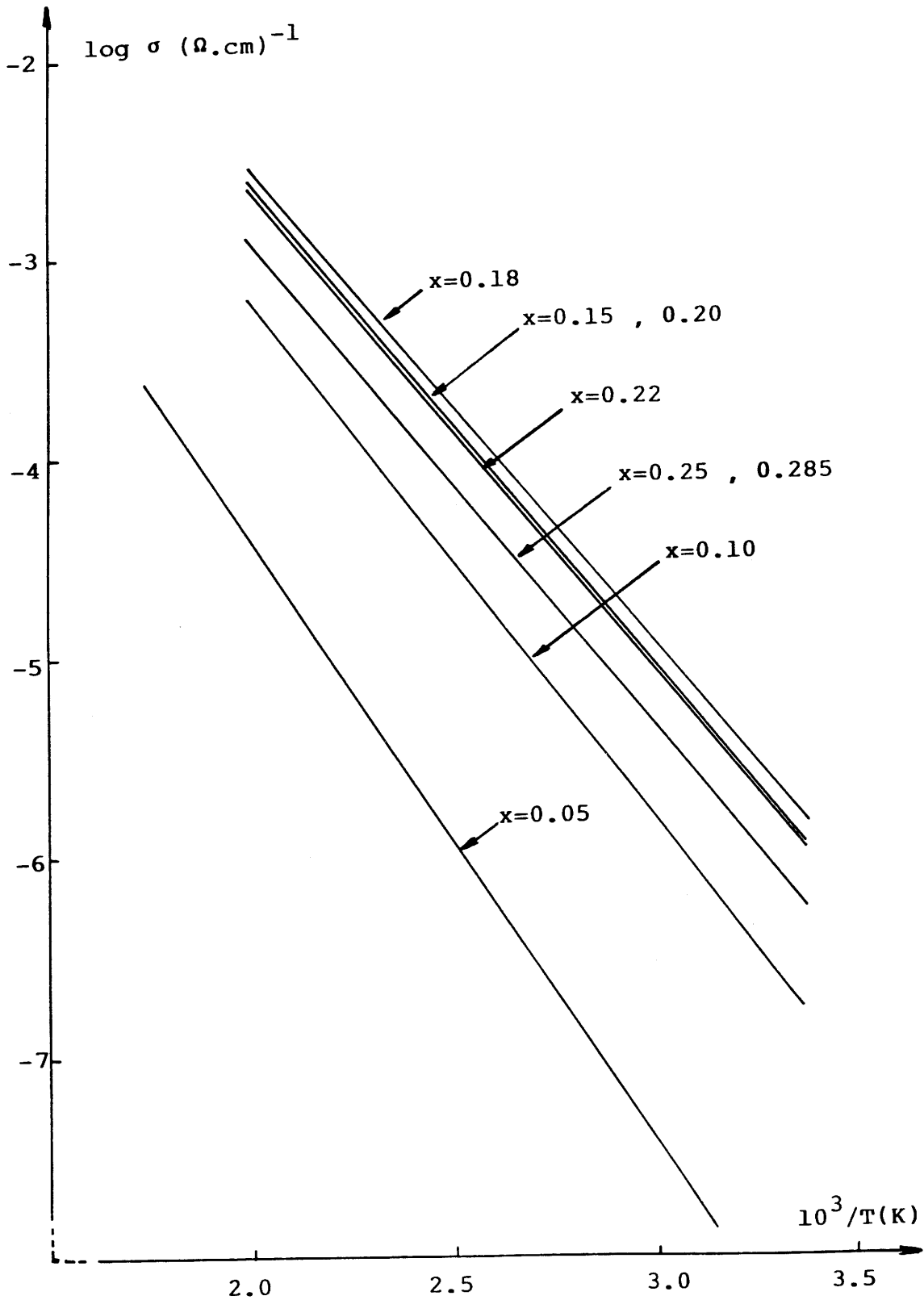


Fig.8b -Variation de $\log \sigma$ en fonction de $10^3/T(\text{K})$ pour quelques compositions de la solution solide $\text{Ba}_{1-x}\text{U}_x\text{F}_{2+2x}$.

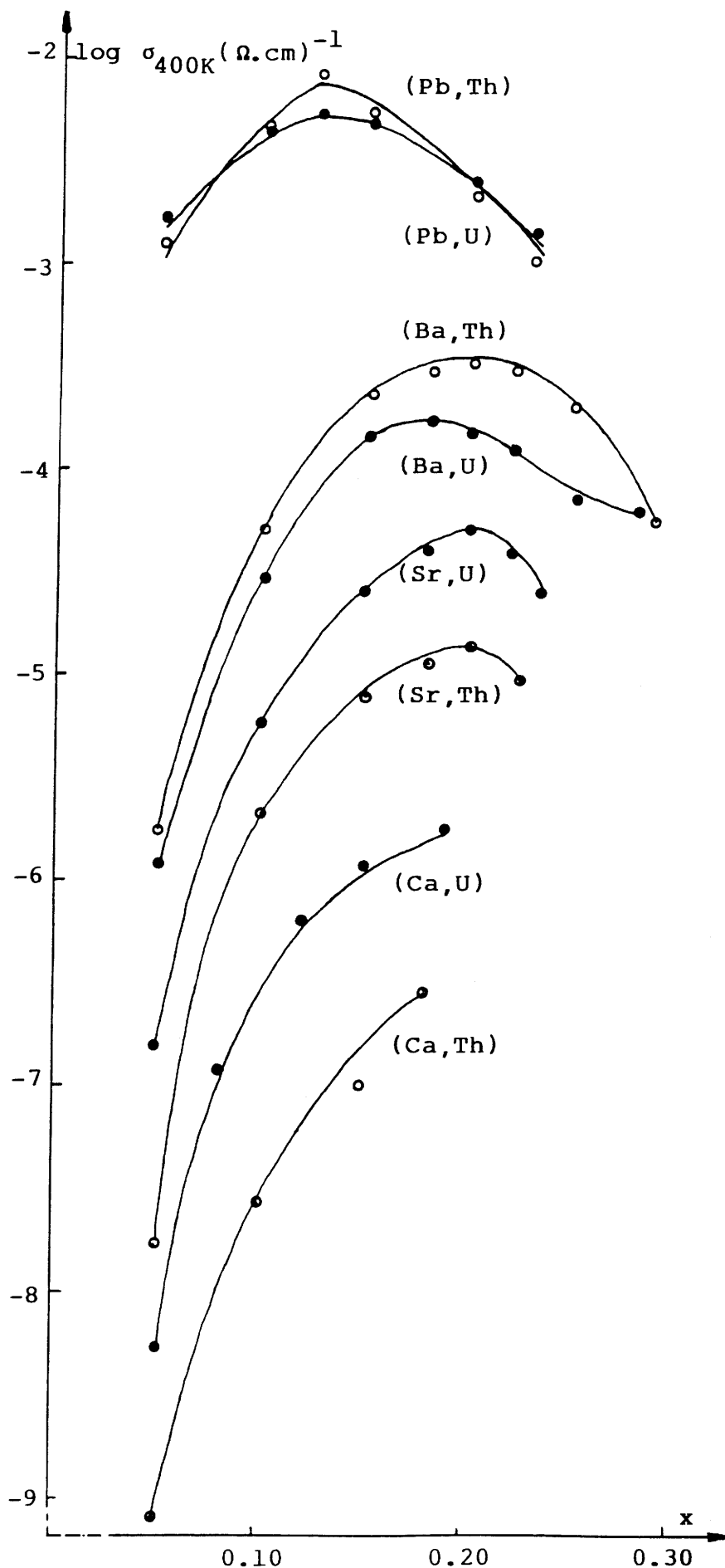


Fig.9a -Variation de $\log \sigma_{400K}$ en fonction de x pour les solutions solides $M_{1-x}M''_x F_{2+2x}$ ($M = \text{Ca, Sr, Ba, Pb}$; $M'' = \text{Th, U}$).

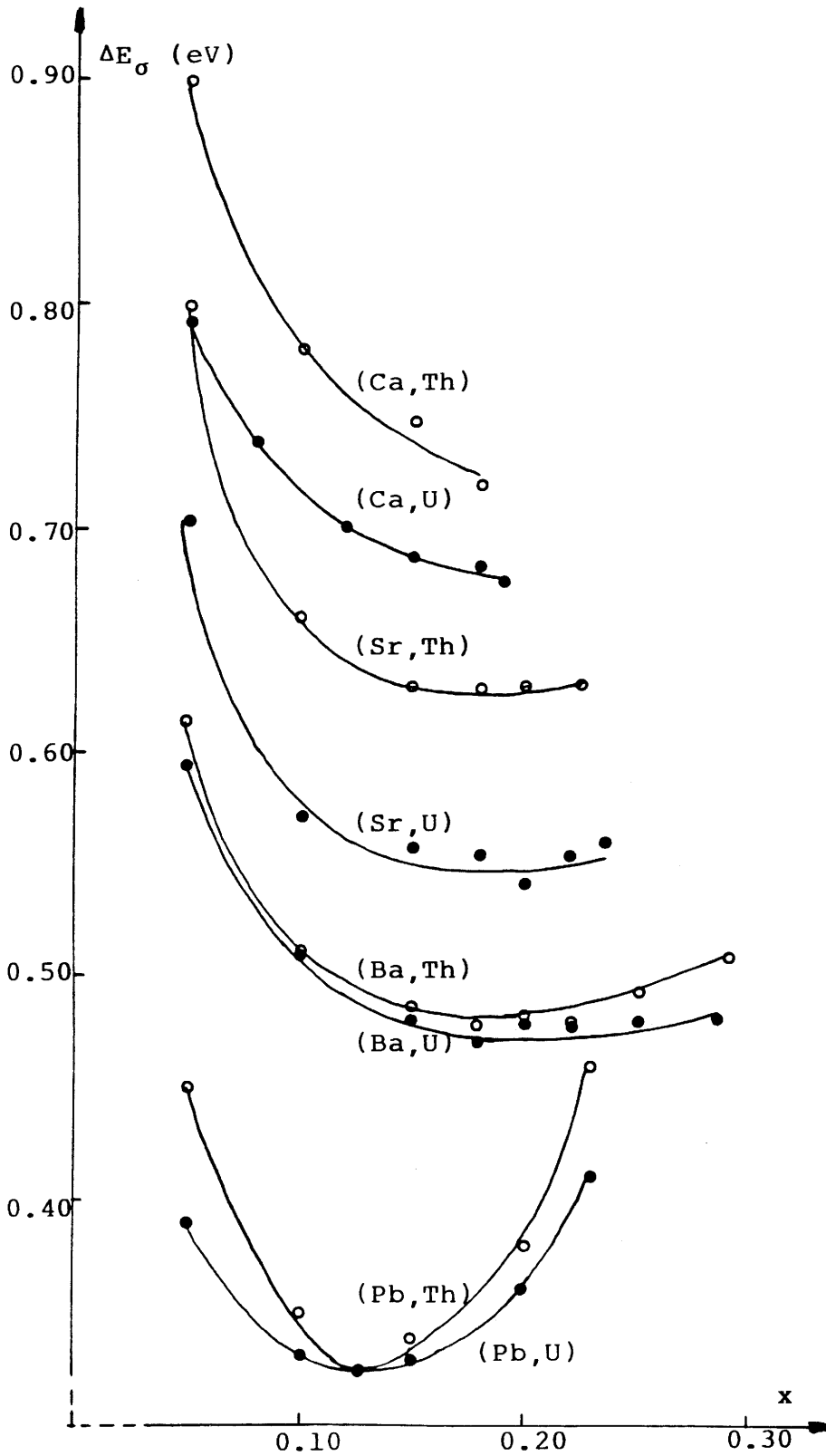


Fig.9b -Variation de ΔE_σ en fonction de x pour les solutions solides $M_{1-x}M''_x F_{2+2x}$ ($M = Ca, Sr, Ba, Pb$; $M'' = Th, U$).

- A la différence des solutions solides du calcium, celles du baryum et du strontium présentent un maximum de conductivité associé à un minimum de ΔE_σ pour un taux de substitution $x_{\max.} < x_L$, x_L correspondant à la limite extrême du domaine de solution solide.

- Une augmentation rapide de $\log \sigma_{400K}$ avec x croissant et une forte diminution de ΔE_σ sont observées pour toutes les solutions solides $M_{1-x}M''_x F_{2+2x}$ ($M = Ca, Sr, Ba$; $M'' = Th, U$) dans le domaine de composition ($0,05 \lesssim x \lesssim x_{\max.}$) pour les matériaux du baryum et du strontium et dans le domaine ($0,05 \lesssim x \lesssim x_L$) pour ceux du calcium.

- Au sein des deux solutions solides du strontium, $x_{\max.}$ ($x_{\max.} \simeq 0,20$) est proche de x_L et ne dépend pas apparemment de la nature du cation substitutionnel tétravalent, Th^{4+} ou U^{4+} . En revanche, $x_{\max.}$ et x_L sont nettement séparés dans les solutions solides du baryum, dont les domaines d'existence sont plus larges que ceux observés pour les solutions solides du strontium. De plus, $x_{\max.}$ est légèrement plus petit lorsque $M'' = U$: $x_{\max.} \simeq 0,20$ et $\simeq 0,18$ pour $Ba_{1-x}Th_x F_{2+2x}$ et $Ba_{1-x}U_x F_{2+2x}$ respectivement.

- Pour une valeur de x donnée, quel que soit le cation tétravalent substitutionnel, la conductivité ionique est d'autant plus élevée que la taille du cation-hôte est plus grande : $\sigma_{(Ba, M'')} > \sigma_{(Sr, M'')} > \sigma_{(Ca, M'')}$.

- Pour une valeur de x fixe, la conductivité des matériaux de l'uranium est supérieure à celle des fluorures de thorium lorsque

le cation-hôte est Ca^{2+} ou Sr^{2+} . En revanche, lorsque M est le baryum, la conductivité la plus élevée est observée pour les matériaux du thorium.

- Prenant en compte la variation du paramètre de maille élémentaire a_c avec x pour les solutions solides $M_{1-x}M''_x\text{F}_{2+2x}$ ($M = \text{Ca, Sr, Ba}$; $M'' = \text{Th, U}$) [12] (Fig.7), on peut noter que, quel que soit x , une conductivité plus élevée est observée pour les phases de l'uranium lorsque la substitution formelle ($M^{2+} = M^{4+} + 2\text{F}^-$) entraîne une dilatation de la maille élémentaire ($M = \text{Ca, Sr}$). En revanche, elle apparaît pour la phase du thorium lorsque la substitution conduit à une contraction de la maille élémentaire ($M = \text{Ba}$).

Pour une valeur de x fixe les goulots d'étranglement les plus larges interviennent vraisemblablement dans les phases du baryum qui présentent des mailles élémentaires plus grandes que celles du strontium et du calcium. Quelle que soit la matrice-hôte, le remplacement de Th^{4+} par U^{4+} de taille légèrement plus petite n'entraîne qu'un effet secondaire.

Les variations de $\log \sigma_{400\text{K}}$ et de ΔE_σ relatives aux solutions solides $\text{Pb}_{1-x}\text{Th}_x\text{F}_{2+2x}$ [13] et $\text{Pb}_{1-x}\text{U}_x\text{F}_{2+2x}$ [14] ont été représentées dans les figures 9a et 9b. La comparaison des propriétés électriques des solutions solides $M_{1-x}M''_x\text{F}_{2+2x}$ ($M = \text{Ca, Sr, Ba, Pb}$; $M'' = \text{Th, U}$) montre que la taille de la maille élémentaire n'est pas le critère le plus important pour l'optimisation des propriétés de transport de tels matériaux. Les fluorures de

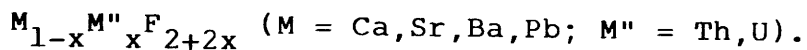
plomb dont les mailles élémentaires sont de taille intermédiaire entre celles des phases du strontium et du baryum présentent les meilleures propriétés électriques (Fig.9 a et b).

Considérons la polarisabilité des différents cations mis en jeu dans cette étude (Tableau 2) [15] et assumons que, pour un matériau donné, la polarisabilité moyenne, P_a , du sous-réseau cationique soit telle que :

$$P_a = (1-x) P_M + (x) P_{M''}$$

Les variations de $\log \sigma_{400K}$ et de ΔE_σ en fonction de P_a sont représentées dans la figure 10 pour les compositions fluorées relatives à $x = 0,18$. Ce taux de substitution correspond à l'introduction dans la matrice-hôte d'un nombre maximum de cations substitutionnels pour toutes les solutions solides : x_L est en effet égal à 0,18 dans $Ca_{1-x}Th_xF_{2+2x}$ qui présente le plus petit domaine d'existence. ΔE_σ diminue et $\log \sigma_{400K}$ augmente régulièrement lorsque P_a augmente (Fig.10). Les propriétés de transport de ces solutions solides apparaissent donc étroitement corrélées à la polarisabilité moyenne du sous-réseau cationique.

III-4-Processus de clustérisation au sein des solutions solides



Le modèle des processus de clustérisation (Chapitre II) a été appliqué successivement aux solutions solides baryum-thorium

Tableau 2

Polarisabilité et rayons ioniques des différents cations considérés.

M^{n+}	$P (\text{Å}^3) [15]$	$r(\text{Å}) [16]$
Ca^{2+}	0,9	1,26
Sr^{2+}	1,4	1,40
Ba^{2+}	2,4	1,56
Pb^{2+}	3,7 à 5 *	1,43
Th^{4+}	2,7	1,19
U^{4+}	3,2	1,14

* : Les calculs de P_a ont été effectués avec la valeur

$$P_{(\text{Pb}^{2+})} = 4.$$

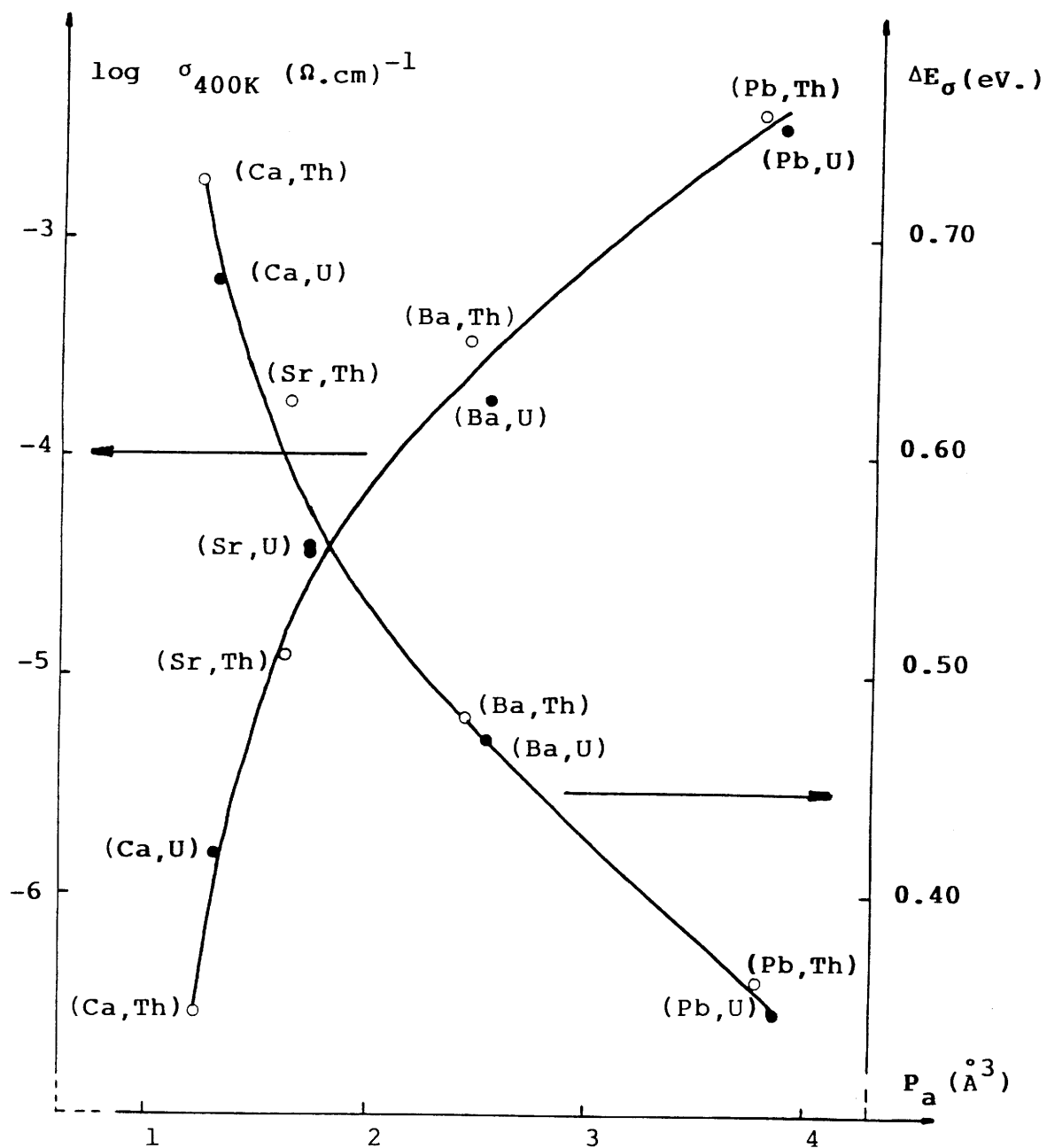


Fig.10 - Variation de $\log \sigma_{400K}$ et de ΔE_σ en fonction de la polarisabilité moyenne (P_a) du sous-réseau cationique pour les fluorures $M_{1-x}M''_x F_{2+2x}$ correspondant à $x = 0,18$ ($M = \text{Ca, Sr, Ba, Pb}$; $M'' = \text{Th, U}$).

et plomb-thorium , puis aux solutions solides de l'uranium.

III-4-1-La solution solide $Ba_{1-x}Th_xF_{2+2x}$.

L'application du modèle des processus de clustérisation aux solutions solides $Ca_{1-x}M''_x F_{2+2x}$ ($M'' = Th, U$) et $Sr_{1-x}Th_x F_{2+2x}$ a montré que la transformation progressive avec x croissant de clusters 4:0:3:3 en clusters 1:0:3:0 était un processus valide (Chapitre III-2). La présence dans $Ba_{1-x}Th_x F_{2+2x}$ d'ions fluorure interstitiels de même type que dans $M_{1-x}Th_x F_{2+2x}$ ($M = Ca, Sr$) a été mise en évidence par diffraction de neutrons et l'existence de clusters de base 1:0:3:0 a été proposée dans cette solution solide [8]. La grande analogie entre les variations de conductivité avec x observées pour $Ba_{1-x}Th_x F_{2+2x}$ et $Sr_{1-x}Th_x F_{2+2x}$ et l'existence probable de clusters de base 1:0:3:0 dans ces matériaux nous a incité à proposer un processus de clustérisation dans $Ba_{1-x}Th_x F_{2+2x}$ proche de celui mis en évidence dans $Sr_{1-x}Th_x F_{2+2x}$.

Les valeurs expérimentales de $n_{F''}$, $n_{F'}$, $n_{int.}$ ($= n_{F''} + n_{F'}$) et n_{\square} déterminées par diffraction de neutrons de $Ba_{1-x}Th_x F_{2+2x}$ [8] sont reportées dans le tableau 3.

La solution solide $Ba_{1-x}Th_x F_{2+2x}$ présente comme $Sr_{1-x}Th_x F_{2+2x}$ un maximum de conductivité pour $x_{max.} \simeq 0,20$ (Fig. 9a) et des valeurs de $n_{F''}$ en bon accord avec la fonction ($y_{F''} = 3x$) (Fig. 11 et Tableau 3). En revanche, quelle que soit la valeur de x , $n_{F'}$

Tableau 3

Valeurs expérimentales et calculées des nombres d'ions fluorure interstitiels et du nombre de lacunes en site normal F_I , pour quelques compositions de la solution solide $Ba_{1-x}Th_xF_{2+2x}$.

x	0,05	0,10	0,15	0,20	0,25	0,28
$n(F'')_1$ [8]	0,12(3)	0,29(2)	0,46(2)	0,57(4)	0,64(4)	0,70(3)
$n(F'')_2$ [8]	0,12(3)	0,29(2)	0,46(2)	0,57(4)	0,14(6)	0,14(3)
$n_{F''} = n(F'')_1 + n(F'')_2$ [8]	0,15	0,30	0,45	0,60	0,78(10)	0,84(6)
$y_{F''}$					0,75	0,84
$n_{F \cdot \cdot}$ [8]	0,12(2)	0,16(2)	0,16(2)	0,14(3)	0,19(2)	0,20(4)
$y_{F \cdot \cdot}$	0,10	0,16	0,19	0,20	0,20	0,19
$n_{F''} + n_{F \cdot \cdot}$ [8]	0,24	0,45	0,62	0,71	0,97	1,04
$y_{int.}$	0,25	0,46	0,64	0,80	0,95	1,03
n_{\square} [8]	0,14(2)	0,25(3)	0,32(4)	0,31(6)	0,47(6)	0,48(6)
y_{\square}	0,15	0,26	0,34	0,40	0,45	0,47

est plus petit dans la phase du baryum que dans la phase du strontium (Tableaux 1 et 3) : il en résulte que la fonction $y_{F''} = 2 x_s^2 x / (x^2 + x_s^2)$ conduit pour les ions F'' à un meilleur accord entre valeurs calculées et expérimentales que la fonction $y_{F''} = 3 x_s^2 x / (x^2 + x_s^2)$ relative à la phase du strontium. Ces considérations nous permettent de proposer pour $Ba_{1-x}Th_xF_{2+2x}$ le processus de clustérisation suivant : transformation progressive avec x croissant de clusters 3:0:3:2 en clusters 1:0:3:0. Les expressions analytiques des fonctions $y_{F''}$, $y_{F''}$, $y_{int.}$ et y_{\square} relatives à $Ba_{1-x}Th_xF_{2+2x}$ sont déterminées en identifiant x_s à $x_{max.}$, soit $x_s = 0,20$:

$$y_{F''} = 3x \qquad y_{F''} = y_{(F_i)_m} = \frac{2x}{25x^2 + 1}$$

$$y_{int.} = \frac{x(75x^2 + 5)}{25x^2 + 1} ; \qquad y_{\square} = \frac{x(25x^2 + 3)}{25x^2 + 1}$$

Comme dans $Sr_{1-x}Th_xF_{2+2x}$, les ions $(F_i)_m$ responsables des mouvements à longue distance dans $Ba_{1-x}Th_xF_{2+2x}$ sont les ions F'' . Les courbes représentatives de ces fonctions sont données dans la figure 11. Le bon accord observé entre valeurs calculées et expérimentales confirme la validité du processus de clustérisation proposé pour $Ba_{1-x}Th_xF_{2+2x}$ (Tableau 3 et Fig.11).

La différence observée entre les valeurs de n_{\square} et y_{\square} pour $x = 0,20$ peut s'expliquer de la manière suivante : en effet,

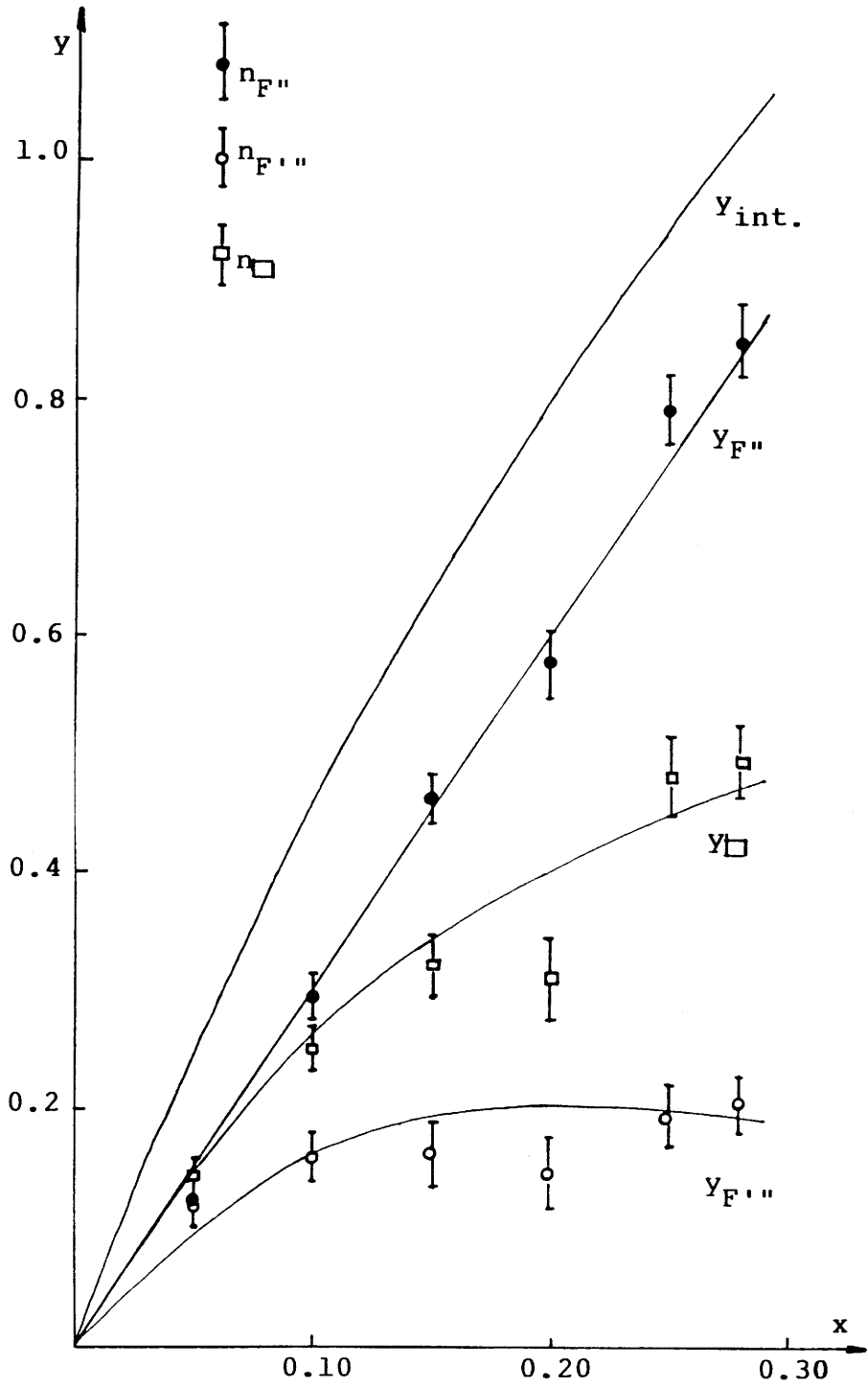
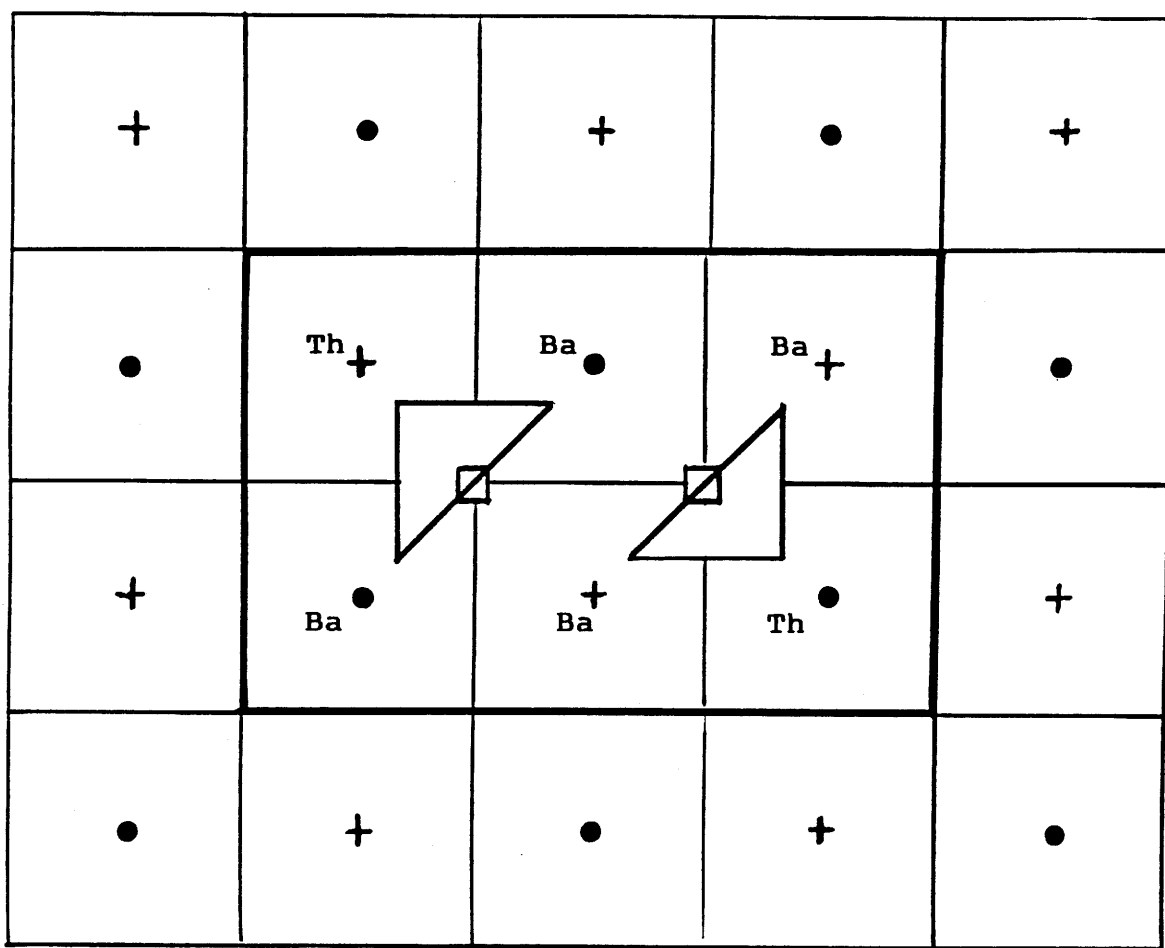


Fig.11 -Valeurs expérimentales de $n_{F''}$, $n_{F'}$, n_{\square} et représentation graphique des fonctions $y_{F''}$, $y_{F'}$, $y_{int.}$ et y_{\square} pour la solution solide $Ba_{1-x}Th_xF_{2+2x}$.

$n_{F''}$ représente la somme de deux groupes d'ions fluorure F'' , les ions $(F'')_1$ de coordonnées classiques ($v, v, v : v \simeq 0,41$) et les ions $(F'')_2$ situés dans un site très diffus ($\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$) [8]. Ces ions $(F'')_2$ ont été identifiés seulement pour $x > 0,20$ (Tableau 3), mais il est raisonnable de supposer la présence d'un petit nombre d'ions $(F'')_2$ pour $x = 0,20$: il résulterait de la prise en compte de ces anions supplémentaires une valeur plus élevée de n_{\square} .

La valeur limite expérimentale du domaine de solution solide $Ba_{1-x}Th_xF_{2+2x}$ ($x_L = 0,29$) est supérieure à la valeur limite théorique pour une solution solide basée sur la présence de clusters 1:0:3:0 et correspondant à un ordre à longue distance de tels clusters [$(x_L)_{\text{théor.}} = 0,25$]. Cette limite théorique ne devrait être ni dépassée, ni même approchée. C'est la raison pour laquelle la condensation de deux clusters 1:0:3:0 en un cluster plus dense 2:0:6:0 a été proposée pour $x \geq 0,25$ afin de rendre compte de l'étendue du domaine de solution solide (Fig.12) [8] : en effet, la valeur $(x_L)_{\text{théor.}}$ calculée pour une solution solide basée sur des clusters 2:0:6:0 et correspondant à un ordre à longue distance de ces clusters est 0,33.

Nous avons donc envisagé pour $Ba_{1-x}Th_xF_{2+2x}$ la transformation progressive avec x croissant de clusters 3:0:3:2 en clusters condensés 2:0:6:0. Puisque les clusters 1:0:3:0 et 2:0:6:0 sont régis par les mêmes équations ($y_{\square} = x ; y_{F''} = 3x$), la transformation de clusters 3:0:3:2 en clusters 2:0:6:0 conduit aux mê-



Cubes élémentaires de dessus (+) et de dessous (o).

Fig.12 -Représentation schématique du cluster 2:0:6:0.

mes expressions analytiques de $y_{F''}$, $y_{F'}$, $y_{int.}$ et y_{\square} que la transformation de clusters 3:0:3:2 en clusters 1:0:3:0. Considérant la transformation de clusters 3:0:3:2 en clusters 2:0:6:0 dans $Ba_{1-x}Th_xF_{2+2x}$, le nombre total de clusters est donné par l'expression suivante :

$$[(y_{clust.})_{tot.}]_{(Ba,Th)} = \frac{x(25x^2 + 2)}{2(25x^2 + 1)}$$

La courbe représentative de cette fonction est caractérisée par la droite ($y = x$) comme tangente à l'origine et la droite ($y = x/2$) comme asymptote lorsque $x \rightarrow \infty$ (Fig. 13). La droite ($y = x$) correspond à la transformation de clusters 4:0:3:3 en clusters 1:0:3:0 ou à la présence unique des clusters de base 1:0:3:0. La droite ($y = x/2$) correspond à la présence unique de clusters 2:0:6:0. Le nombre total de clusters calculé pour $x_L = 0,29$, $[(y_{clust.})_{tot.} \simeq 0,19]$, est inférieur à 0,25. Ce résultat permet de sélectionner comme processus de clustérisation dans $Ba_{1-x}Th_xF_{2+2x}$ la transformation de clusters 3:0:3:2 en clusters condensés 2:0:6:0.

La transformation de clusters 4:0:3:3 en clusters 2:0:6:0 peut également être envisagée comme processus de clustérisation dans $Sr_{1-x}Th_xF_{2+2x}$ et $Ca_{1-x}Th_xF_{2+2x}$: en effet, les valeurs de x_L relatives à ces solutions solides, $(x_L)_{(Sr,Th)} \simeq 0,225$ et $(x_L)_{(Ca,Th)} \simeq 0,18$, sont inférieures à 0,25 mais ne sont pas très éloignées de cette valeur. Le nombre total de clusters

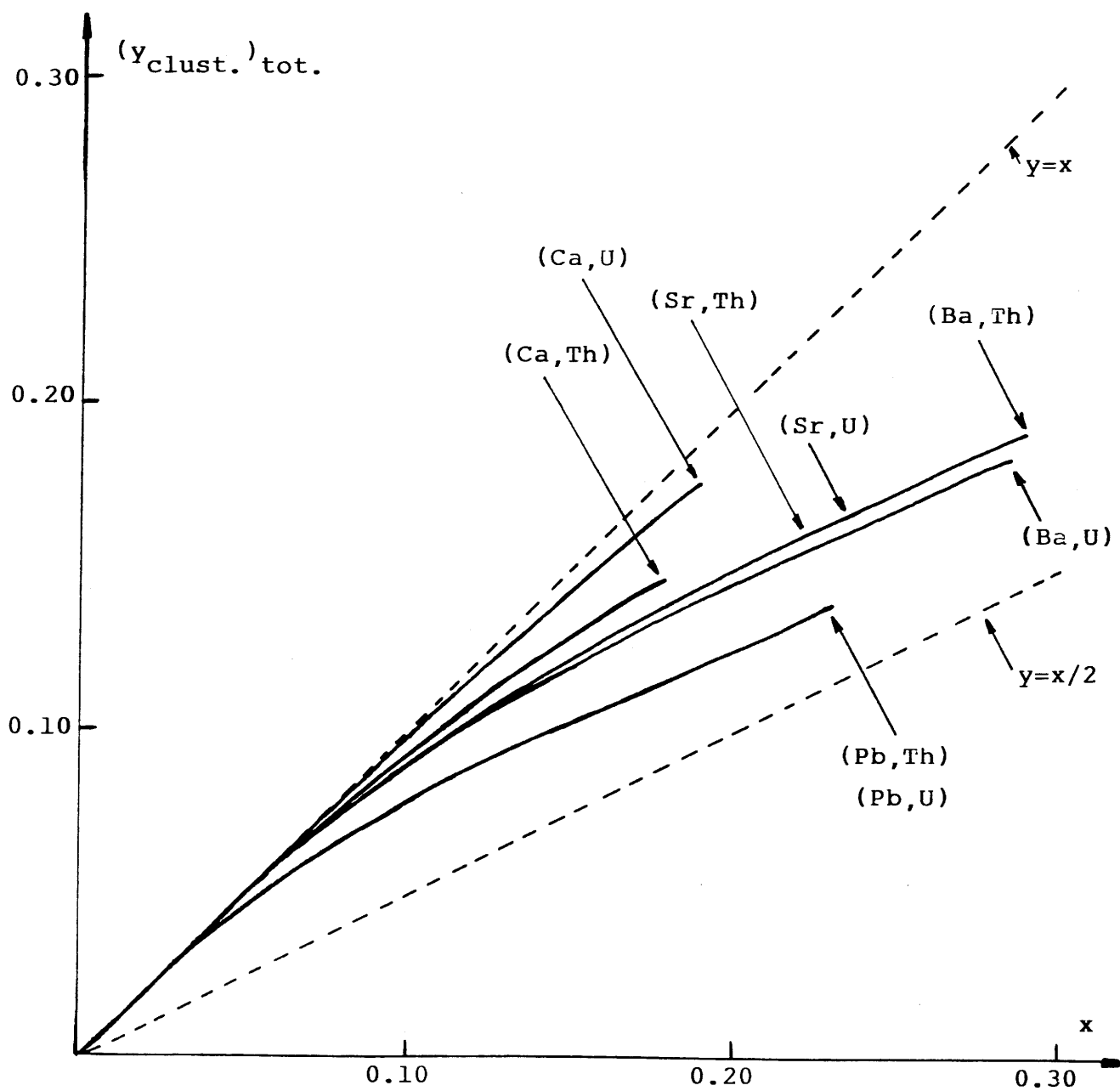


Fig.13 -Représentation graphique de la fonction $(y_{\text{clust.}})_{\text{tot.}}$ pour les solutions solides $M_{1-x}M''_x F_{2+2x}$ ($M = Ca, Sr, Ba, Pb$; $M'' = Th, U$).

dans $Sr_{1-x}Th_xF_{2+2x}$ et $Ca_{1-x}Th_xF_{2+2x}$ correspondant à cette hypothèse est :

$$[(y_{\text{clust.}})_{\text{tot.}}]_{(Sr,Th)} = \frac{x(25x^2 + 2)}{2(25x^2 + 1)}$$

$$[(y_{\text{clust.}})_{\text{tot.}}]_{(Ca,Th)} = \frac{x(18x^2 + 2)}{2(18x^2 + 1)}$$

Les courbes représentatives de ces fonctions sont données à la figure 13. Les valeurs de $(y_{\text{clust.}})_{\text{tot.}}$ calculées pour les limites supérieures des domaines de solution solide, soit $\approx 0,16$ pour $(x_L)_{(Sr,Th)}$ et $\approx 0,15$ pour $(x_L)_{(Ca,Th)}$ sont proches de la valeur calculée pour $(x_L)_{(Ba,Th)}$. Ce résultat plaide en faveur de la transformation de clusters 4:0:3:3 en clusters condensés 2:0:6:0 dans $Sr_{1-x}Th_xF_{2+2x}$ et $Ca_{1-x}Th_xF_{2+2x}$. Les modèles de défauts étendus suggérés pour de telles solutions solides [6] sont ainsi confirmés.

Les solutions solides $M_{1-x}Th_xF_{2+2x}$ ($M = Ca, Sr, Ba$) sont donc caractérisées par des processus de clustérisation très proches. Pour les faibles valeurs de x , la formation du cluster de base 1:0:3:0 entraîne le déplacement d'un nombre d'ions fluorure des sites normaux F_I en sites interstitiels F'' plus petit dans la phase du baryum que dans les phases du strontium et du calcium (Fig.14). Ceci résulte apparemment des contraintes stériques qui sont d'autant plus faibles que la matrice d'accueil est plus

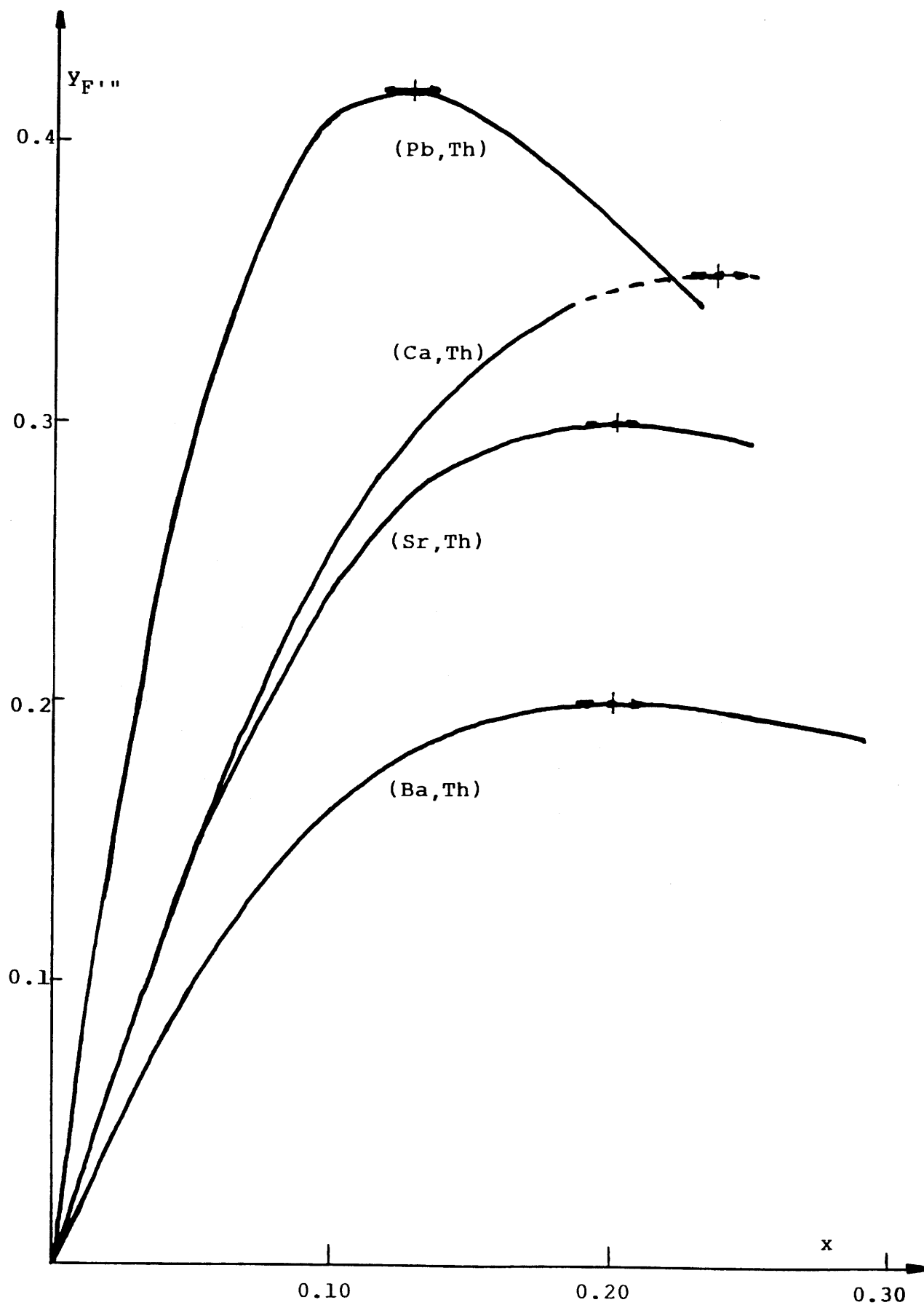


Fig.14 -Représentation graphique de la fonction $y_{F^{IV}}$ pour les solutions solides $M_{1-x}Th_xF_{2+2x}$ ($M = Ca, Sr, Ba, Pb$).

grande.

III-4-2-La solution solide $Pb_{1-x}Th_xF_{2+2x}$.

Le modèle des processus de clustérisation a été également appliqué à la solution solide $Pb_{1-x}Th_xF_{2+2x}$ pour laquelle la distribution anionique entre sites normaux et interstitiels avait été déterminée par diffraction de neutrons pour différentes compositions [17].

Les trois types d'ions fluorure interstitiels, F' , F'' et F''' , ont été mis en évidence dans $Pb_{1-x}Th_xF_{2+2x}$ [17] : les coordonnées des sites F'' et F''' sont classiques; en revanche, le site F' ($\frac{1}{2}, u, u$: $u \simeq 0,41$) est relativement éloigné de sa position usuelle ($\frac{1}{2}, u, u$: $0,35 \lesssim u \lesssim 0,40$). Les valeurs expérimentales de $n_{F'}$, $n_{F''}$, $n_{F'''}$, $(n_{F'} + n_{F''})$ et n_{\square} déterminées pour diverses valeurs de x sont reportées dans le tableau 4 et la figure 15.

Quelle que soit la valeur de x , $n_{F'}$ et $n_{F''}$ se placent respectivement de part et d'autre des droites ($y_{F'} = 4x/3$) et ($y_{F''} = 5x/3$). Par suite, la somme $(n_{F'} + n_{F''})$ est en accord avec l'équation ($y_{F'} + y_{F''} = 3x$). Il apparaît ainsi que la somme des ions F' et F'' dans $Pb_{1-x}Th_xF_{2+2x}$ joue un rôle analogue à celui des ions F'' ($y_{F''} = 3x$) dans les autres solutions solides du thorium, $M_{1-x}Th_xF_{2+2x}$ ($M = Ca, Sr, Ba$). De plus, un nouvel affinement de la composition $Pb_{0,80}Th_{0,20}F_{2,40}$ basé sur l'absence de site

Tableau 4

Valeurs expérimentales et calculées des nombres d'ions fluorure interstitiels et du nombre de lacunes en site normal F_I , pour quelques compositions de la solution solide $Pb_{1-x}Th_xF_{2+2x}$.

x	0,05	0,10	0,125	0,15	0,20	0,23
$n_{F'}$ [17]	-	0,14(4)	0,18(3)	0,19(3)	0,28(3)	0,28(5)
$Y_{F'}$ = 4x/3	0,067	0,133	0,167	0,20	0,267	0,307
$n_{F''}$ [17]	0,12(2)	0,19(4)	0,22(3)	0,25(3)	0,34(3)	0,41(5)
$Y_{F''}$ = 5x/3	0,083	0,167	0,208	0,25	0,333	0,383
$n_{F'} + n_{F''}$ [17]	0,12	0,33	0,40	0,44	0,62	0,69
$Y_{F'} + Y_{F''}$ = 3x	0,15	0,30	0,375	0,45	0,60	0,69
$n_{F'}$ [17]	0,37(8)	0,37(8)	0,40(8)	0,41(10)	0,40(10)	0,31(10)
$Y_{F'}$ [17]	0,30	0,41	0,42	0,41	0,37	0,34
$n_{F'} + n_{F''} + n_{F''}$ [17]	0,49	0,70	0,80	0,85	1,02	1,00
$Y_{int.}$	0,45	0,71	0,795	0,86	0,97	1,03
n_{\square} [17]	0,39(8)	0,50(8)	0,55(8)	0,55(10)	0,62(10)	0,54(10)
Y_{\square}	0,35	0,51	0,545	0,56	0,57	0,57

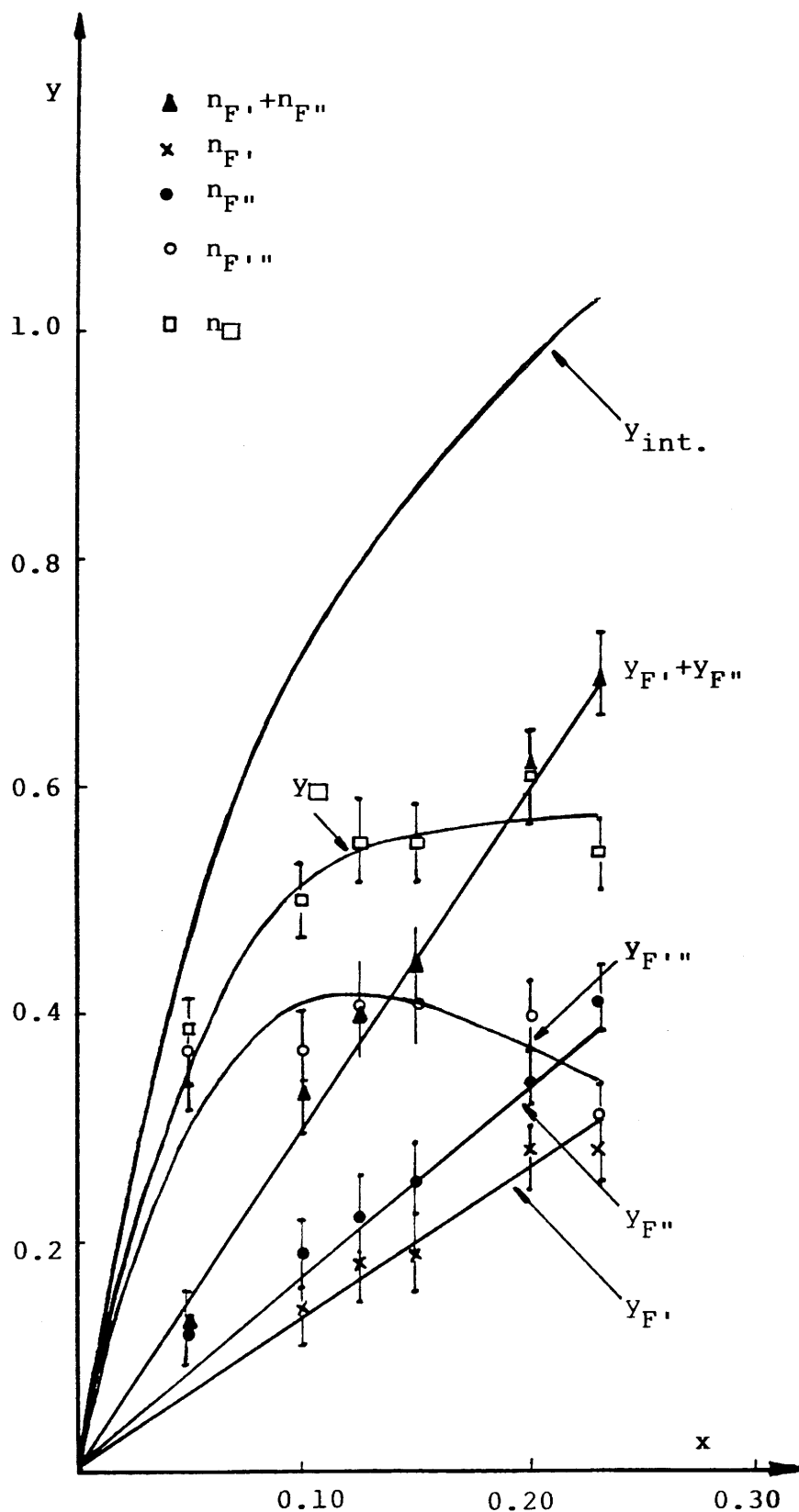


Fig.15-Valeurs expérimentales de $n_{F'}$, $n_{F''}$, $n_{F'''}$, $(n_{F'} + n_{F''})$ et n_{\square} et représentation graphique des fonctions $y_{F'}$, $y_{F''}$, $y_{F'''}$, $(y_{F'} + y_{F''})$, $y_{int.}$ et y_{\square} pour la solution solide $Pb_{1-x}Th_xF_{2+2x}$.

F' conduit à un taux d'occupation du site F'' proche de la somme $(n_{F'} + n_{F''})$ issue du premier affinement [8]. $Pb_{1-x}Th_xF_{2+2x}$ est donc probablement caractérisé par la présence de clusters de base analogues à ceux des autres solutions solides du thorium. Puisqu'il n'est pas nécessaire de considérer un site F' bien différencié, le cluster de base dans $Pb_{1-x}Th_xF_{2+2x}$ sera appelé le cluster "1:0:3:0" avec des ions (F'')* situés dans une position moyenne (v_m, v_m, v_m) entre les positions F' et F'' initiales. La mise en place du processus de clustérisation dans $Sr_{1-x}Bi_xF_{2+x}$ caractérisé par la présence d'ions fluorure interstitiels de types F' , F'' et F''' , a fait l'objet de considérations analogues [1,2].

D'autre part, les points représentatifs de $n_{F''}$ se placent dans la figure 15 de part et d'autre d'une courbe qui présente la droite $(y = 7x)$ comme tangente à l'origine et un maximum pour une valeur x_s ($x_s \simeq 0,119$) proche de $x_{max.}$ ($x_{max.} \simeq 0,125$) pour lequel un maximum de conductivité est observé dans la variation de $\log \sigma_{400K}$ avec x (Fig. 9a) . Selon le modèle des processus de clustérisation (Chapitre II), les ions F''' sont, dans $Pb_{1-x}Th_xF_{2+2x}$ comme dans les autres solutions solides du thorium, les ions $(F'_i)_m$ responsables des mouvements à longue distance dans ces matériaux. L'expression analytique de $y_{F''}$ est :

$$y_{F''} = \frac{7x}{70x^2 + 1} = y(F'_i)_m = \frac{kx_s^2 x}{x^2 + x_s^2} \quad (\text{avec } k=7 \text{ et } x_s^2=1/70)$$

La solution solide $Pb_{1-x}Th_xF_{2+2x}$ est ainsi caractérisée par la transformation progressive avec x croissant de clusters "8:0:3:7" soit en clusters "1:0:3:0" soit en clusters condensés "2:0:6:0". En fait, la valeur de $(x_L)_{(Pb,Th)}$, $[(x_L)_{(Pb,Th)} \approx 0,23]$, proche de 0,25, nous conduit à sélectionner la transformation de clusters "8:0:3:7" en clusters "2:0:6:0". Les expressions analytiques de la somme des ions fluorure interstitiels et de la somme des lacunes en site normal sont les suivantes :

$$y_{int.} = \frac{x(210x^2 + 10)}{70x^2 + 1} \quad y_{\square} = \frac{x(70x^2 + 8)}{70x^2 + 1}$$

Les courbes représentatives de ces fonctions sont données dans la figure 15. Les valeurs calculées pour les différentes fonctions caractéristiques de $Pb_{1-x}Th_xF_{2+2x}$ peuvent être comparées dans le tableau 4 aux valeurs expérimentales déterminées par diffraction de neutrons. Le bon accord obtenu entre valeurs calculées et expérimentales confirme la validité du processus de clustérisation proposé pour cette solution solide (Fig.15 et Tableau 4).

La variation avec x du nombre total de clusters dans $Pb_{1-x}Th_xF_{2+2x}$ est :

$$[(y_{clust.})_{tot.}]_{(Pb,Th)} = \frac{x(70x^2 + 2)}{2(70x^2 + 1)}$$

Cette fonction est représentée dans la figure 13. Quelle que soit la valeur de x , $(y_{\text{clust.}})_{\text{tot.}}$ est plus petit dans $\text{Pb}_{1-x}\text{Th}_x\text{F}_{2+2x}$ que dans $\text{M}_{1-x}\text{Th}_x\text{F}_{2+2x}$ ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) et, pour $x = x_L$, $[(y_{\text{clust.}})_{\text{tot.}}]_{(\text{Pb}, \text{Th})} \simeq 0,14$. La valeur de x_s , plus petite dans $\text{Pb}_{1-x}\text{Th}_x\text{F}_{2+2x}$ que dans les autres solutions solides, entraîne, pour une valeur de x donnée, un nombre de clusters "8:0:3:7" plus faible que les nombres de clusters 4:0:3:3 ou 3:0:3:2 et, en revanche, un nombre plus élevé de clusters "2:0:6:0" (Fig. 16 a et b). Finalement, quel que soit x , $\text{Pb}_{1-x}\text{Th}_x\text{F}_{2+2x}$ présente un nombre total de clusters plus faible que les autres solutions solides.

Le nombre d'ions F'' est, par contre, plus élevé dans $\text{Pb}_{1-x}\text{Th}_x\text{F}_{2+2x}$ que dans $\text{M}_{1-x}\text{Th}_x\text{F}_{2+2x}$ ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) (Fig.14). Ce résultat ne peut être attribué aux contraintes stériques puisque les mailles unitaires dans la phase du plomb sont de taille intermédiaire entre celles des phases du baryum et du strontium (Fig.7). C'est la présence dans $\text{Pb}_{1-x}\text{Th}_x\text{F}_{2+2x}$ de cations Pb^{2+} de polarisabilité élevée (doublet $6s^2$) (Tableau 2) qui favorise le déplacement d'un plus grand nombre d'ions fluorure des sites normaux en sites F'' [18,19].

III-4-3-Les solutions solides $\text{M}_{1-x}\text{U}_x\text{F}_{2+2x}$ ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Pb}$).

La transformation avec x croissant de clusters 4:0:3:3 en clusters 1:0:3:0 a été proposée comme processus de clustérisation

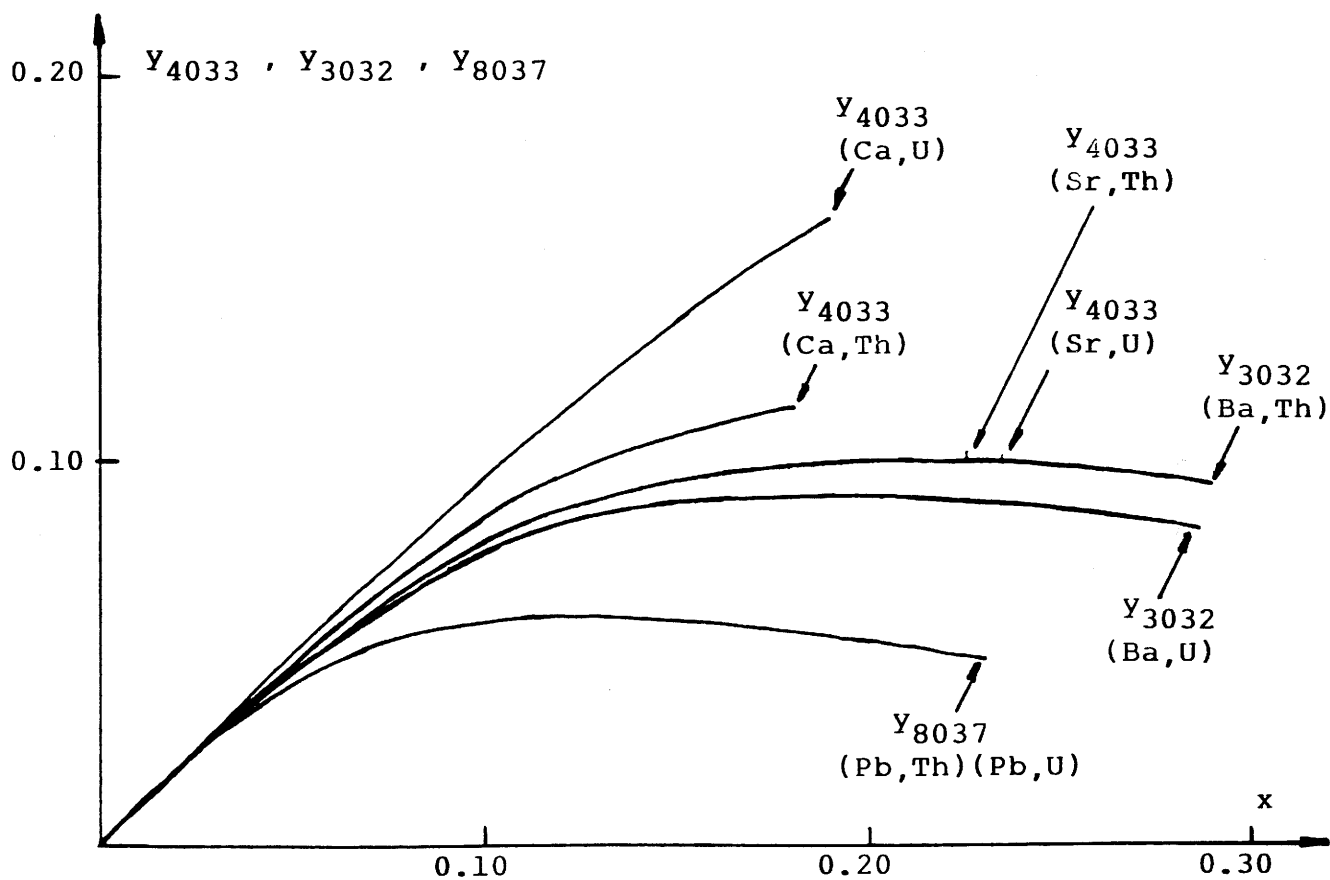


Fig.16 a -Représentation graphique des fonctions Y_{4033} , Y_{3032} et Y_{8037} relatives aux solutions solides $M_{1-x}M''x^2F_{2+2x}$ ($M = Ca, Sr, Ba, Pb$; $M'' = Th, U$).

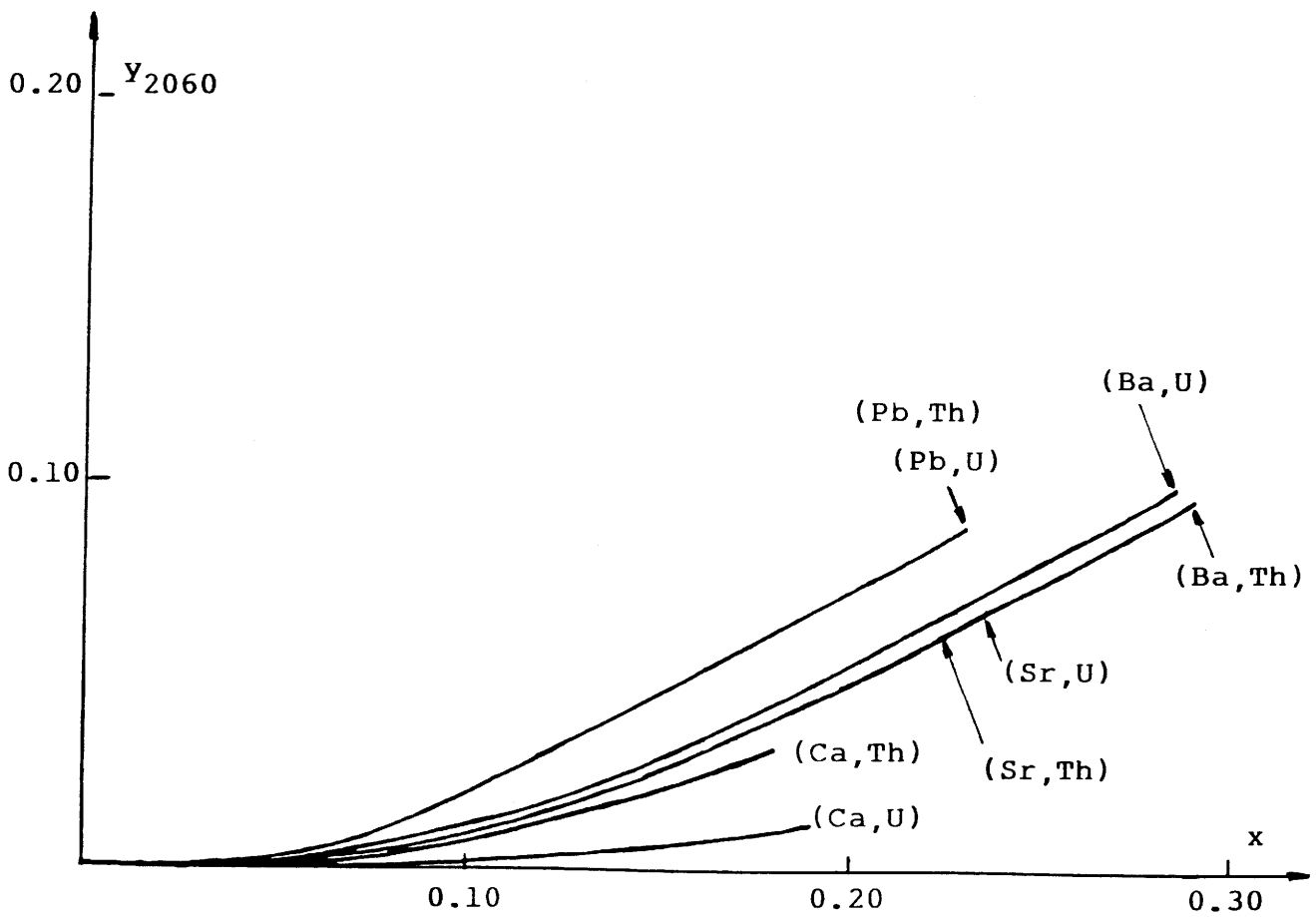


Fig.16 b- Représentation graphique de la fonction y_{2060} pour les solutions solides $M_{1-x}M''_x F_{2+2x}$ ($M = Ca, Sr, Ba, Pb; M'' = Th, U$).

dans $\text{Ca}_{1-x}\text{U}_x\text{F}_{2+2x}$ [11] et $\text{Sr}_{1-x}\text{U}_x\text{F}_{2+2x}$. Comme dans les solutions solides homologues du thorium, la transformation de clusters 4:0:3:3 en clusters condensés 2:0:6:0 peut également être envisagée comme une hypothèse valide. Le nombre total de clusters correspondant à cette hypothèse est donné par les expressions suivantes :

$$[(y_{\text{clust.}})_{\text{tot.}}]_{(\text{Ca,U})} = \frac{x(18x^2 + 8)}{2(18x^2 + 4)}$$

$$[(y_{\text{clust.}})_{\text{tot.}}]_{(\text{Sr,U})} = \frac{x(25x^2 + 2)}{2(25x^2 + 1)}$$

Le nombre total de clusters dans $\text{Sr}_{1-x}\text{U}_x\text{F}_{2+2x}$ est représenté par la même fonction que dans $\text{M}_{1-x}\text{Th}_x\text{F}_{2+2x}$ ($\text{M} = \text{Sr, Ba}$). En effet, ces trois solutions solides présentent un maximum de conductivité pour des valeurs de $x_{\text{max.}}$ très proches ($x_{\text{max.}} \approx 0,20$) et sont caractérisées par des valeurs de x_{s} identiques ($x_{\text{s}} = 0,20$).

Les valeurs de $(y_{\text{clust.}})_{\text{tot.}}$ obtenues pour la limite supérieure des domaines des solutions solides calcium-uranium et strontium-uranium sont égales à $\approx 0,18$ pour $(x_{\text{L}})_{(\text{Ca,U})}$ et $\approx 0,17$ pour $(x_{\text{L}})_{(\text{Sr,U})}$ (Fig. 13) : elles sont proches de celles calculées pour les phases homologues du thorium. Ces résultats plaident en faveur de la transformation de clusters 4:0:3:3 en clusters condensés 2:0:6:0 dans $\text{Ca}_{1-x}\text{U}_x\text{F}_{2+2x}$ et $\text{Sr}_{1-x}\text{U}_x\text{F}_{2+2x}$.

La variation avec x des propriétés électriques de $Ba_{1-x}U_xF_{2+2x}$ est très proche de celle relative à $Ba_{1-x}Th_xF_{2+2x}$ et les valeurs de $x_{max.}$ correspondant au maximum de $\log \sigma_{400K}$, égales respectivement à $\approx 0,18$ et $\approx 0,20$ pour les phases de l'uranium et du thorium, sont voisines (Fig.9a). Ces résultats nous incitent à proposer dans $Ba_{1-x}U_xF_{2+2x}$ le même processus de clustérisation que dans $Ba_{1-x}Th_xF_{2+2x}$. Les équations caractéristiques de $Ba_{1-x}U_xF_{2+2x}$ ont été déterminées à partir du modèle des processus de clustérisation (Chapitre II) en identifiant x_s à $x_{max.}$, soit $x_s = 0,18$:

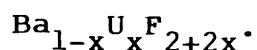
$$y_{F''} = 3x \qquad y_{F''} = \frac{2x}{30x^2 + 1}$$

$$y_{int.} = \frac{x(90x^2 + 5)}{30x^2 + 1} \qquad y_{\square} = \frac{x(30x^2 + 3)}{30x^2 + 1}$$

Le nombre total de clusters dans $Ba_{1-x}U_xF_{2+2x}$ est donné par l'expression suivante :

$$[(y_{clust.})_{tot.}]_{(Ba,U)} = \frac{x(30x^2 + 2)}{2(30x^2 + 1)}$$

La courbe représentative de cette fonction est donnée dans la figure 13. Le nombre total de clusters calculé pour $x_L = 0,285$, $[(y_{clust.})_{tot.} \approx 0,18]$, est inférieur à 0,25. Ce résultat plaide en faveur de la transformation de clusters 3:0:3:2 en clusters 2:0:6:0 comme processus de clustérisation possible dans



La variation avec x des nombres de clusters 3:0:3:2 et 2:0:6:0 peut être comparée dans les figures 16 a et 16 b pour les deux solutions solides $\text{Ba}_{1-x}\text{M}''\text{F}_{2+2x}$ ($\text{M}'' = \text{Th}, \text{U}$) : quel que soit x , le nombre de clusters favorables à une conductivité plus élevée est plus petit et, en revanche, le nombre de clusters condensés 2:0:6:0 est plus grand dans la phase de l'uranium que dans celle du thorium. Puisque la différence de taille entre les cations hôte et substitutionnel est légèrement plus grande dans $\text{Ba}_{1-x}\text{U}_x\text{F}_{2+2x}$ que dans $\text{Ba}_{1-x}\text{Th}_x\text{F}_{2+2x}$, la tendance à l'établissement d'un ordre avec x croissant est plus forte dans la phase de l'uranium (Tableau 2). Il en résulte que le maximum de conductivité intervient pour une valeur plus petite de x_{max} dans la phase de l'uranium et que, pour x donné, la phase de l'uranium a une conductivité plus faible que celle du thorium, bien que la polarisabilité de l'ion U^{4+} soit supérieure à celle de l'ion Th^{4+} (Fig. 9a).

Les propriétés électriques des deux solutions solides $\text{Pb}_{1-x}\text{M}''\text{F}_{2+2x}$ ($\text{M}'' = \text{Th}, \text{U}$) sont très proches : elles présentent en particulier un maximum de conductivité pour la même valeur x_{max} . ($x_{\text{max}} \cong 0,125$) (Fig. 9a). Par suite, le processus de clustérisation proposé dans $\text{Pb}_{1-x}\text{Th}_x\text{F}_{2+2x}$, c'est-à-dire la transformation progressive avec x croissant de clusters "8:0:3:7" en clusters "2:0:6:0" peut être considéré comme valide dans $\text{Pb}_{1-x}\text{U}_x\text{F}_{2+2x}$. L'application du modèle des processus de clustérisation

conduit aux mêmes expressions analytiques des nombres d'ions fluorure interstitiels, des nombres de lacunes et des nombres de clusters pour les deux solutions solides (Fig. 13,16 a et 16 b).

III-5-Diagramme-Nombre d'ions fluorure interstitiels F'' -Polarisabilité moyenne du sous-réseau cationique.

A la différence des solutions solides $M_{1-x}Bi_xF_{2+x}$ ($M = Sr, Cd, Ba, Pb$) [1 à 4], qui sont caractérisées chacune par un processus de clustérisation distinct, les solutions solides $M_{1-x}M''_xF_{2+2x}$ ($M = Ca, Sr, Ba, Pb; M'' = Th, U$) comportent un même cluster de base et des processus de clustérisation très proches.

Des processus de clustérisation très proches ont été également établis au sein des solutions solides $Pb_{1-x}Bi_xF_{2+x}$, $Pb_{1-x}In_xF_{2+x}$ et $Pb_{1-x}Zr_xF_{2+2x}$: extension avec x croissant de clusters "colonne", monofilaires de type $n+1:2n:1:0$, bifilaires de types $2n+2:3n:2:0$ et $2n+2:4n:2:0$ dans respectivement $Pb_{1-x}Bi_xF_{2+x}$, $Pb_{1-x}In_xF_{2+x}$ et $Pb_{1-x}Zr_xF_{2+2x}$ [20]. Au sein de chaque solution solide, les matériaux de meilleures performances électriques sont caractérisés par la présence de clusters de dimension ($n=2$), c'est-à-dire comportant deux cations substitutionnels. La comparaison des propriétés électriques de ces matériaux a permis d'établir que la diminution du nombre de clusters de même dimension et l'augmentation du pourcentage

d'ions fluorure mobiles à longue distance influencent favorablement les propriétés de transport de l'ion fluorure [20].

Il nous a paru intéressant d'étudier la validité de ces critères dans le cas des solutions solides $M_{1-x}M''_x F_{2+2x}$ ($M = Ca, Sr, Ba, Pb$; $M'' = Th, U$).

La variation de $\log \sigma_{400K}$ en fonction du nombre total de clusters, $(y_{clust.})_{tot.}$, est donnée dans la figure 17a pour les compositions $M_{1-x}M''_x F_{2+2x}$ correspondant à une même valeur du taux de substitution ($x = 0,12$ et $0,18$). Quel que soit x , une augmentation de conductivité est observée lorsque $(y_{clust.})_{tot.}$ diminue, montrant ainsi la validité du critère "nombre de clusters". Prenant en compte que $(y_{clust.})_{tot.}$ est la somme du nombre de clusters favorables à une amélioration des propriétés électriques (y_{4033} , y_{3032} ou y_{8037}) et du nombre de clusters condensés (y_{2060}), il résulte de la comparaison des compositions relatives à une même valeur de x que la conductivité augmente lorsque le nombre de clusters favorables diminue (Fig.17b).

La variation de $\log \sigma_{400K}$ en fonction de $y_{F''}$ est donnée dans la figure 18 pour les compositions $M_{1-x}M''_x F_{2+2x}$ relatives à $x = 0,12$ et $0,18$. Quel que soit x , le passage des compositions du baryum à celles du plomb entraîne à la fois une augmentation de $y_{F''}$ et de $\log \sigma_{400K}$, conformément au critère d'optimisation "nombre d'ions fluorure mobiles à longue distance". En revanche, le passage des compositions du baryum à celles du strontium puis à celles du calcium, qui correspond également à une augmentation

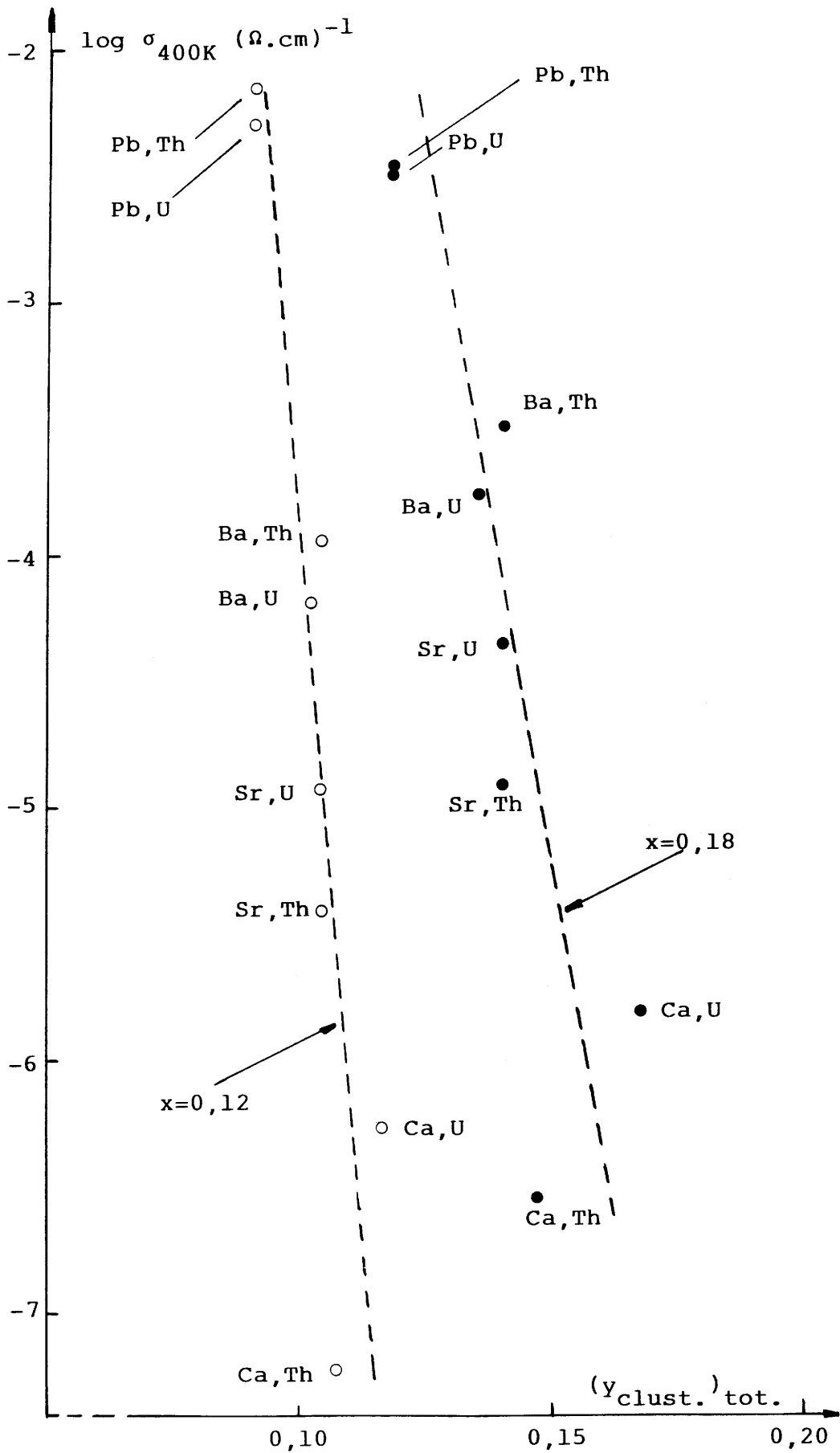


Fig.17a-Variation de $\log \sigma_{400K}$ en fonction du nombre total de clusters, $(y_{clust.})_{tot.}$, pour les compositions $M_{1-x}M''_x F_{2+2x}$ relatives à $x=0,12$ et $x=0,18$ ($M = Ca, Sr, Ba, Pb$; $M'' = Th, U$).

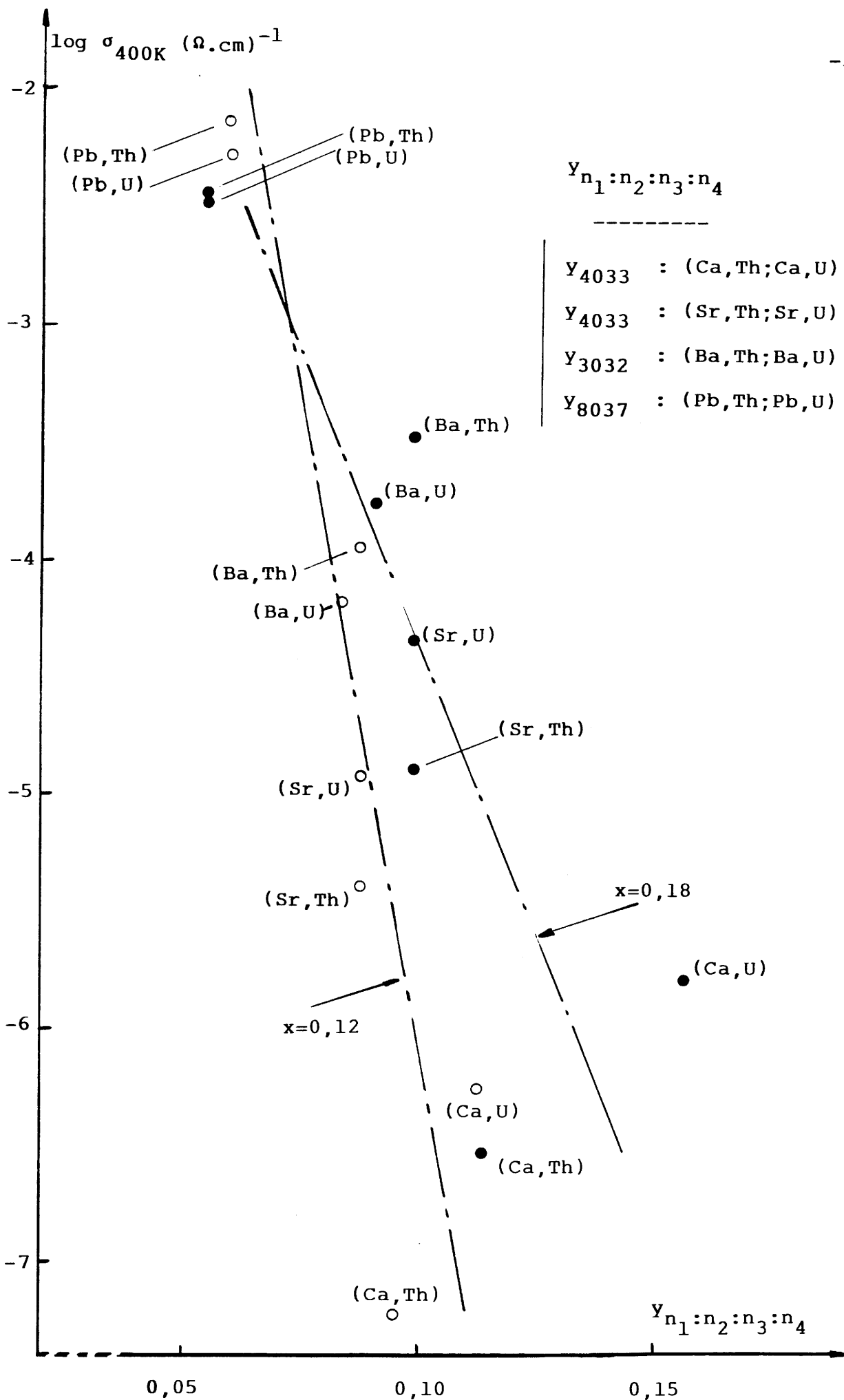


Fig.17b-Variation de $\log \sigma_{400K}$ en fonction de Y_{4033}, Y_{3032} ou Y_{8037} pour les compositions $M_{1-x}M''x_2+2x$ relatives à $x=0,12$ et $x=0,18$ ($M=Ca, Sr, Ba, Pb$; $M'' = Th, U$).

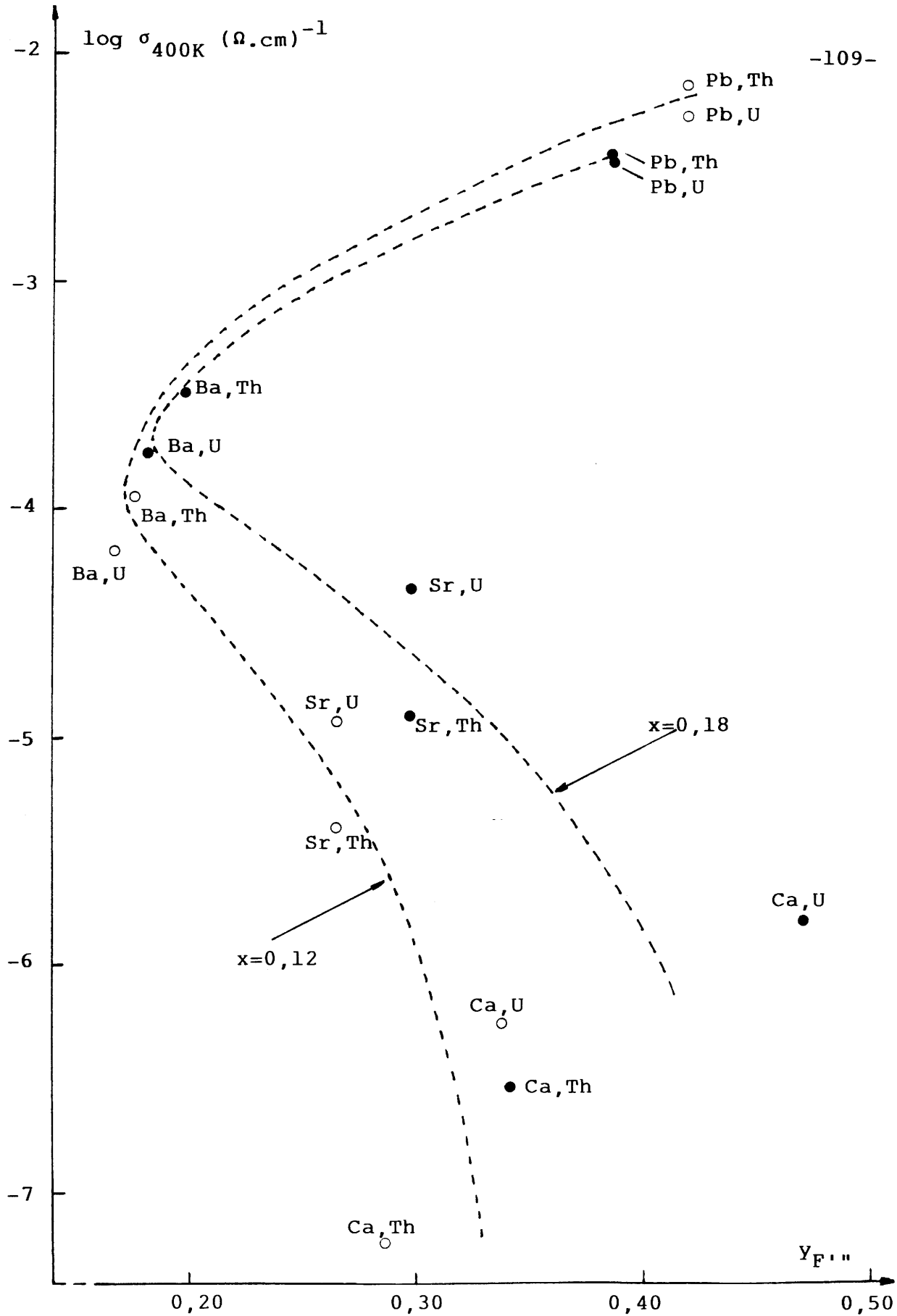


Fig.18 -Variation de $\log \sigma_{400K}$ en fonction de $y_{F''}$ pour les compositions $M_{1-x}M''_x F_{2+2x}$ relatives à $x=0,12$ et $x=0,18$. ($M = \text{Ca, Sr, Ba, Pb}$; $M'' = \text{Th, U}$). (les lignes en pointillé sont des guides pour l'oeil).

de $y_{F''}$, entraîne une diminution de la conductivité. Il faut noter cependant que l'augmentation du nombre d'ions F'' des compositions du baryum à celles du strontium et du calcium est étroitement liée aux contraintes stériques de plus en plus importantes avec la diminution du volume de la maille élémentaire.

Considérant les compositions $M_{1-x}M''_x F_{2+2x}$ ($M = Ca, Sr, Ba, Pb$; $M'' = Th, U$) correspondant à $x = 0,06$, $0,12$ et $0,18$, celles-ci ont été reportées dans un diagramme (P_a , $y_{F''}$) dans lequel P_a représente la polarisabilité moyenne du sous-réseau cationique et $y_{F''}$ la fonction représentative du nombre d'ions fluorure interstitiels F'' (Fig.19). Quel que soit x , un minimum apparaît pour les compositions du baryum, il résulte à la fois de la présence de cations polarisables et de contraintes stériques :

* Les cations de polarisabilité plus élevée favorisent le déplacement d'un plus grand nombre d'anions des positions normales F_I de la structure fluorine en position F'' . Ainsi les points représentatifs de (Pb, M'') se placent en haut et à droite de ceux représentant (Ba, M'') .

* Les contraintes stériques sont d'autant plus fortes que la maille élémentaire est de plus petite taille. Par suite le nombre d'ions fluorure F'' augmente des compositions du baryum à celles du strontium puis à celles du calcium et cette augmentation est d'autant plus grande que x est plus élevé (Fig.19).

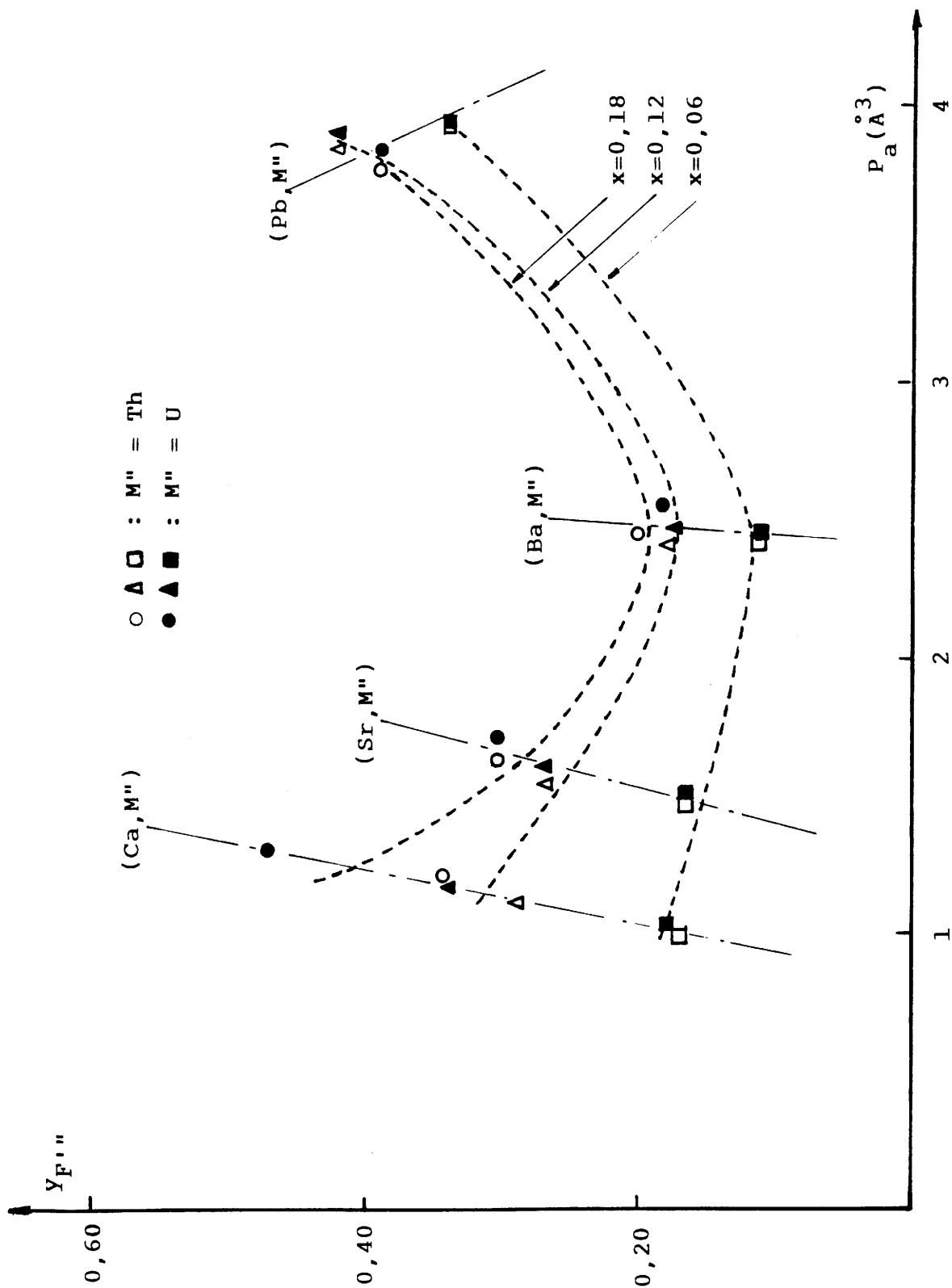


Fig.19 -Variation de Y_{F111} en fonction de P_a pour les compositions $M_{1-x}M''_x F_{2+2x}$ relatives à $x = 0,06$, $0,12$ et $0,18$ (les lignes en pointillé sont des guides pour l'oeil).

III-6-Conclusions.

Des processus de clustérisation ont été proposés au sein des solutions solides $M_{1-x}M''_x F_{2+2x}$ ($M = Ca, Sr, Ba, Pb$; $M'' = Th, U$). La structure à courte distance dans ces matériaux dérive du même cluster de base 1:0:3:0. Sa formation entraîne le transfert d'ions fluorure des sites normaux F_I en sites interstitiels F'' . Le nombre de ces ions F'' est d'autant plus élevé que les contraintes stériques sont plus fortes et que la polarisabilité moyenne du sous-réseau cationique est plus élevée. Il en résulte pour les faibles taux de substitution la formation de clusters 4:0:3:3, 4:0:3:3, 3:0:3:2 et 8:0:3:7 dans respectivement les phases du calcium, du strontium, du baryum et du plomb. Ces clusters sont tous favorables à une augmentation de conductivité. Pour les taux de substitution plus élevés, ces clusters se transforment progressivement en clusters condensés 2:0:6:0. Les solutions solides $M_{1-x}M''_x F_{2+2x}$ sont donc caractérisées par des processus de clustérisation très proches.

Les propriétés électriques de chaque solution solide ont été déterminées en fonction de la température et de la composition. Les ions $(F_i)_m$ responsables des mouvements à longue distance dans ces matériaux sont, en accord avec le modèle des processus de clustérisation, les ions fluorure interstitiels de type F'' . La comparaison des propriétés électriques des différentes compositions $M_{1-x}M''_x F_{2+2x}$ relatives à une même valeur de x montre

que la conductivité ionique dans ces matériaux est d'autant plus grande que la polarisabilité moyenne du sous-réseau cationique est plus élevée.

References.

- [1] -J.L.Soubeyroux, J.M.Réau, M.Wahbi, J.Sénégas et Suh Kyung Soo, Solid State Commun., 83 (1992) 259.
- [2] -E.F.Hairetdinov, N.F.Uvarov, M.Wahbi, J.M.Réau, Xu Yong Jun et P.Hagenmuller, Solid State Ionics, 1995, in press.
- [3] -M.Wahbi, Thèse (Bordeaux I, France, 1992).
- [4] -J.L.Soubeyroux, J.M.Réau, M.Wahbi, J.Sénégas et Suh Kyung Soo, Solid State commun. , 82 (1992) 63.
- [5] -M.Wahbi, J.M.Réau et J.Sénégas, Phys.Stat.Sol., (a), 125 , (1991) 517.
- [6] -J.P.Laval, A.Mikou, B.Frit et J.Pannetier, J.Solid State Chem., 61 (1986) 359.
- [7] -J.P.Laval, A.Mikou, B.Frit, G.Roult et J.Pannetier, Rev. Chim. Miner., 24 (1987) 165.
- [8] -A.Abaouz, Thèse (Limoges, France, 1988).
- [9] -N.H.Andersen, K.Clausen et J.K.Kjems, dans : Transport-Structure Relations in Fast Ion and Mixed Conductors, eds. F.W.Poulsen, N.H.Andersen, K.Clausen, S.Skaarup et O.T. Sorensen (Riso National Lab., Roskilde, 1985) p.171.
- [10]-M.Ouwerkerk, F.J.Veldkamp et J.Schoonman , Solid State Ionics, 22 (1987) 173.
- [11]-M.El Omari, J.M.Réau, J.Sénégas, J.P.Laval et B.Frit, J.Solid State Chem., 92 (1991) 312.
- [12]-A.Mikou, Thèse (Limoges, France, 1986).

- [13]-J.M.Réau, A.Rhandour, C.Lucat, J.Portier and P.Hagenmuller, *Mat.Res.Bull.*, 13 (1978) 827.
- [14]-A.Rhandour, Thèse (Bordeaux, France, 1979).
- [15]-C.K.Jorgensen, *Top. Curr. Chem.*, 56 (1975) 38.
- [16]-R.D.Shannon et C.T.Prewitt, *Acta Cryst.*, A 32 (1976) 751.
- [17]-J.L.Soubeyroux, J.M.Réau, S.Matar, P.Hagenmuller et C.Lucat, *Solid State Ionics*, 2 (1981) 215.
- [18]-J.Portier, J.M.Réau, S.Matar, J.L.Soubeyroux et P.Hagenmuller, *Solid State Ionics*, 11 (1983) 83.
- [19]-Y.Ito, T.Mukoyama, S.Yoxhikado et K.Koto, *Solid State Ionics*, 67 (1994) 307.
- [20]-M.Wahbi, J.M.Réau, J.Sénégas et P.Hagenmuller, *Solid State Ionics*, 59 (1993) 83.

CHAPITRE IV

ESTIMATION DES PARAMETRES DE PORTEURS DE CHARGE

DANS LA SOLUTION SOLIDE $\text{Sr}_{1-x}\text{Th}_x\text{F}_{2+2x}$.

Ce travail a été réalisé en collaboration avec E.F.Hairetdinov et N.F.Uvarov (Institute for Solid State Chemistry, Novosibirsk, Russie).

IV-1-Introduction.

La formation de clusters dans les solutions solides $M_{1-x}^{2+}M'_x^{2+\alpha}F_{2+\alpha x}$ de type fluorine et leur transformation progressive avec x croissant influencent fortement les propriétés électriques de ces matériaux. L'application du modèle des processus de clusterisation permet de déterminer la nature et la fonction représentative du nombre d'ions fluorure $(F_i)_m$ responsables des mouvements à longue distance dans ces solutions solides [1]. Ainsi les ions $(F_i)_m$ dans $M_{1-x}M''_x F_{2+2x}$ ($M = Ca, Sr, Ba, Pb; M'' = Th, U$) seraient les ions interstitiels de type F'' (Chap.III). Il nous a paru important de vérifier ces résultats par une voie expérimentale et de justifier ainsi la validité du modèle. Les paramètres de porteurs de charge (concentration, mobilité..) peuvent être estimés à partir d'analyses des données de conductivité $\sigma(\nu, T)$ dans un large domaine de fréquences et de températures en utilisant l'approche d'Almond-West [2,3]. L'application de cette méthode aux solutions solides $Sr_{1-x}Bi_x F_{2+x}$ et $Pb_{1-x}Bi_x F_{2+x}$ a permis ainsi de montrer que les porteurs de charge sont effectivement les ions F' dans la phase du strontium et les ions F'' dans celle du plomb [4 à 6]. Nous avons donc appliqué

l'approche d'Almond-West à différentes compositions de la solution solide $\text{Sr}_{1-x}\text{Th}_x\text{F}_{2+2x}$ afin de déterminer les paramètres de porteurs de charge dans ces matériaux.

IV-2-Expression de la conductivité volumique d'un conducteur ionique en fonction de la fréquence.

La conductivité d'un conducteur ionique est déterminée principalement par la concentration des porteurs de charge et leur mobilité qui dépend de la fréquence de saut des ions mobiles. Il est très difficile de déterminer séparément ces deux termes. Des informations relatives à la dynamique des processus de conduction ionique peuvent être issues de techniques expérimentales, telles que la R.M.N. [7]. Cependant l'énergie d'activation déduite des mesures R.M.N. est le plus souvent nettement inférieure à l'énergie d'activation de conductivité et correspond alors à des mouvements locaux. Cette différence est due au fait que les mesures R.M.N. sont faites à haute fréquence ($\approx 10^8$ Hz), c'est-à-dire dans un domaine de fréquences où la conductivité ionique varie avec la fréquence (Fig.1); il en résulte alors une variation de conductivité avec la température à fréquence fixe plus faible que celle de la conductivité ionique $\sigma_{d.c.}$.

Jonscher a suggéré que la dispersion est une propriété "universelle" des matériaux diélectriques et est une conséquence des interactions complexes entre les espèces mobiles [9]. Il a

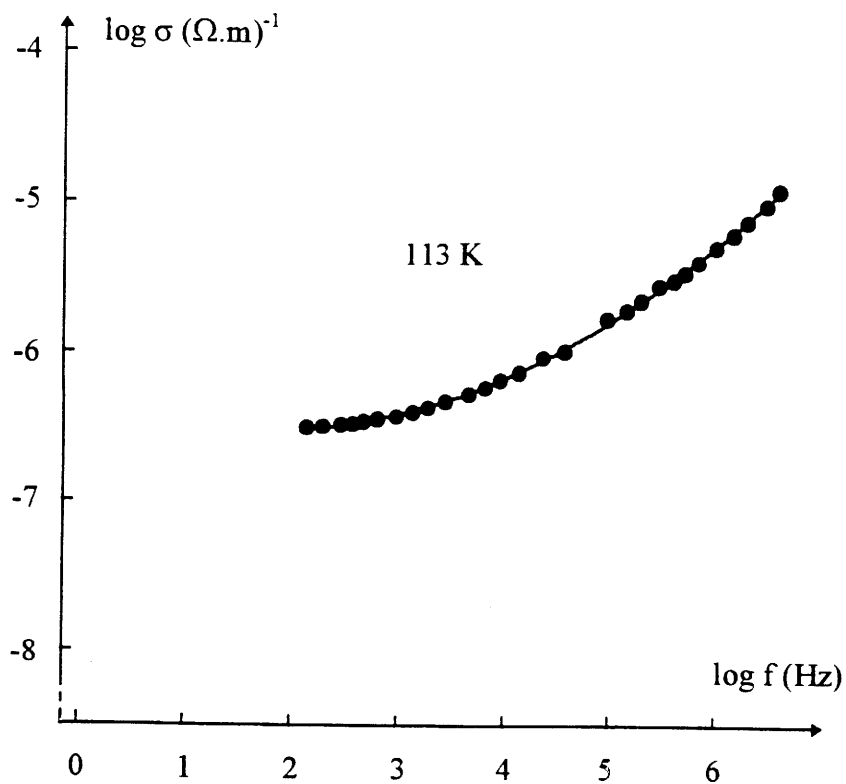


Fig.1 -Variation de la conductivité d'un cristal d'alumine β au sodium à 113K en fonction de la fréquence [8].

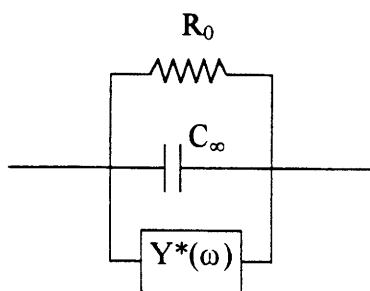


Fig.2 -Circuit électrique équivalent à un électrolyte solide "réel" dispersif [9].

proposé pour un électrolyte solide réel dispersif le circuit électrique équivalent représenté dans la figure 2. Ce modèle comprend, en parallèle, les éléments classiques R_0 et C_ω du matériau idéal et une admittance supplémentaire $Y^*(\omega)$, de la forme $Y^*(\omega) = A \omega^n + i B \omega^n$, représentative des propriétés dispersives du matériau. L'admittance totale du circuit est alors :

$$[Y^*(\omega)]_{\text{tot.}} = (R_0)^{-1} + A \omega^n + i (B \omega^n + \omega C_\omega)$$

Les parties réelle et imaginaire de l'admittance correspondent respectivement à la conductivité $\sigma(\omega)$ et au produit de la fréquence angulaire ω ($\omega = 2\pi f$) par la capacitance $C(\omega)$ du circuit équivalent :

$$\begin{aligned} \sigma(\omega) &= \sigma_{\text{d.c.}} + A \omega^n \\ C(\omega) &= C_\omega + B \omega^{n-1} \end{aligned}$$

Les paramètres A et B sont reliés par la relation de Jonscher [$A = B \cotg(n\pi/2)$] qui implique que le rapport de l'énergie perdue par cycle sur l'énergie stockée par cycle, égal à $\cotg(n\pi/2)$, est indépendant de la fréquence [10].

Le modèle de Jonscher a été développé par Almond et West qui ont proposé de décrire la réponse en fréquence de la conductivité volumique des conducteurs ioniques par l'expression suivante [2,3] :

$$\sigma_b(f, T) = \sigma_{\text{d.c.}} [1 + (f/v_h)^n] \quad (1)$$

Dans cette expression, $\sigma_{d.c.}$ est la limite basse fréquence de la conductivité volumique du matériau, ν_h est la fréquence de saut des porteurs de charge à longue distance, de la forme $[\nu_h = \nu_0 \exp(-E_\mu/kT)]$, f est la fréquence du champ électrique externe appliqué à l'échantillon, n ($0 < n < 1$) est un paramètre sans dimension caractéristique de la dispersion dans le matériau. Dans l'expression de ν_h , ν_0 et E_μ sont respectivement le facteur préexponentiel et l'énergie de migration des porteurs de charge.

Selon l'équation (1), une augmentation de la conductivité $\sigma_b(f,T)$ intervient, à T fixé, pour $f > \nu_h$ (Fig.1). Hairetdinov a proposé une justification de l'équation (1) en considérant, dans le domaine de fréquences $f > \nu_h$, les porteurs de charge comme des dipôles de comportement non-Debye ($0 < n < 1$) [11]. L'application de cette équation a permis la détermination des paramètres de porteurs de charge dans divers conducteurs ioniques tels que l'alumine- β - Na^+ [12], les solutions solides fluorées $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{F}_{2+2x}$ [11], $\text{Ba}_{1-x}\text{Bi}_x\text{F}_{2+x}$ [13] ou des verres fluorés à base de ZrF_4 [14].

IV-3-Procédé d'affinement.

Lorsque le domaine des fréquences de mesure est suffisamment large, la partie réelle de la conductivité, $\sigma_{a.c.}(f,T)$, en courant alternatif d'un conducteur ionique varie avec la fréquence

(Fig.1). Le domaine des hautes fréquences correspond aux propriétés volumiques du matériau à la température considérée. Lorsque la température augmente, une diminution de conductivité peut être observée lorsque la fréquence diminue dans le domaine des basses fréquences; elle correspond aux effets de polarisation au voisinage des électrodes. Pour traduire aussi bien que possible les données de conductivité, les deux composantes doivent alors être prises en compte.

Les effets dus aux électrodes qui, dans le cas présent, sont bloquantes, peuvent être représentés sous la forme soit d'un simple élément capacitif, soit d'une admittance à angle de phase constant (CPA élément) de la forme [15] :

$$Y_{CPA}^* = Y_e \omega^a (\cos a\pi/2 + i \sin a\pi/2) \quad (2)$$

Bottleberghs a montré que le CPA élément décrit mieux les effets d'électrodes : en effet, si on considère le circuit électrique composé d'une impédance d'électrode représenté par un simple élément capacitif en série avec l'impédance volumique du matériau, une pente égale à 2 caractérise aux basses fréquences la variation de $\log \sigma_{a.c.}$ en fonction de $\log f$; expérimentalement, la pente est proche de 1, ce qui nous a conduit à sélectionner un élément CPA pour décrire les effets de polarisation aux électrodes [15].

Dans le domaine des hautes fréquences, la conductivité volumique a été décrite par l'expression d'Almond-West [2,3], c'est-

à-dire :

$$\sigma_b(f,T) = \sigma_{d.c.} [1 + (f/v_h)^n] \quad (1)$$

$\sigma_{d.c.}$ dépend principalement de la fréquence de saut et de la concentration de porteurs de charge $N(T)$:

$$\begin{aligned} \sigma_{d.c.} &= e N(T) \mu(T) \\ &= e^2 N(T) \gamma a_h^2 (v_0/kT) \exp(-E_\mu/kT) \end{aligned} \quad (3)$$

où la distance de saut a_h a été choisie telle que $a_h = a_c/2$, a_c étant le paramètre de la maille élémentaire, γ est un facteur géométrique égal à 1/6 pour les cristaux cubiques, v_0 est le facteur préexponentiel de la fréquence de saut, E_μ l'énergie de migration, les autres paramètres ayant leur signification conventionnelle.

La conductivité volumique $\sigma_b(f,T)$ peut donc s'écrire de la manière suivante :

$$\begin{aligned} \sigma_b(f,T) &= (e^2 a_h^2 / 6kT) N(T) v_0 \exp(-E_\mu/kT) \\ &\quad \times \left| 1 + [f/v_0 \exp(-E_\mu/kT)]^n \right| \end{aligned} \quad (4)$$

$N(T)$ peut être thermiquement activé et est alors de la forme :

$$N(T) = N_0 \exp(-E_0/kT) \quad (5)$$

Considérant l'impédance volumique et l'impédance d'électrode connectées en série, la conductivité totale, $\sigma_{a.c.}(f,T)$,

s'écrit :

$$\sigma_{ac}(f,T) = \frac{Y_e \omega^a (\sigma_b Y_e \omega^a + \sigma_b^2 \cos a\pi/2 + \omega^2 \epsilon_\omega^2 \cos a\pi/2)}{\sigma_b^2 + 2Y_e \omega^a (\sigma_b \cos a\pi/2 + \omega \epsilon_\omega \sin a\pi/2) + (Y_e \omega^a)^2 + \omega^2 \epsilon_\omega^2} \quad (6)$$

Dans l'équation (6), $\sigma_{a.c.}(f,T) = (1/Z) \cos \varphi (L/S)$ est la partie réelle de la conductivité complexe de l'unité électrochimique mesurée avec la constante de cellule (L/S) ; ω ($\omega = 2\pi f$) est la fréquence angulaire du champ appliqué, ϵ_ω est la limite à haute fréquence de la constante diélectrique de l'échantillon, σ_b est donné par l'équation (4), Y_e est le module de l'élément CPA qui coïncide avec une impédance de Warburg quand $a = \pi/4$ [15]. La représentation de l'impédance d'électrode par un élément CPA ne constitue qu'une approximation dans la description des processus d'électrode qui ne sont d'ailleurs pas le but de cette étude. Cependant, sa prise en compte dans le modèle électrique permet d'extraire de manière plus précise les paramètres de conductivité volumique du matériau à partir de la variation de $\sigma_{a.c.}(f,T)$ en fonction de la fréquence.

Lorsque les effets d'électrode sont négligeables, l'équation (4) est suffisante pour rendre compte des données expérimentales.

IV-4-Résultats.

Les compositions $Sr_{1-x}Th_xF_{2+2x}$ étudiées correspondent aux valeurs de x égales à 0,0125 , 0,025 , 0,05 , 0,10 , 0,15 , 0,18,

0,20 et 0,225. Elles ont été préparées dans les mêmes conditions expérimentales que celles étudiées par diffraction de neutrons [16] : synthèse à partir des fluorures SrF_2 et ThF_4 , en tubes scellés d'or, à 900°C et trempe à partir de cette température (Chapitre III-2). Les mesures de conductivité ont été effectuées sur des pastilles frittées en tubes scellés d'or à 900°C et ensuite trempées. La compacité des échantillons obtenus est d'environ 90%. Les mesures de conductivité $\sigma_{\text{a.c.}}(f, T)$ ont été effectuées à l'aide d'un analyseur d'impédance HP-4192 dans les domaines de fréquences (10 Hz- 1 MHz) et de températures (250 -450K).

Les données électriques expérimentales des échantillons $\text{Sr}_{1-x}\text{Th}_x\text{F}_{2+2x}$ correspondant à $x > 0,05$ pour lesquels aucune contribution dipolaire n'a été détectée, seront d'abord analysées ; celles des échantillons correspondant aux plus faibles taux de substitution ($x \leq 0,05$), pour lesquels des relaxations dipolaires ont été mises en évidence à basse température, seront ensuite analysées.

IV-4-1-Les compositions $\text{Sr}_{1-x}\text{Th}_x\text{F}_{2+2x}$ ($x > 0,05$).

Une analyse non-linéaire des moindres carrés a été appliquée à l'ajustement des données expérimentales à l'équation (6) ou, lorsque les effets d'électrode sont négligeables, à l'équation (4).

Dans une première étape, chaque isotherme de conductivité correspondant à un échantillon donné a été analysé indépendamment des autres isothermes afin de déterminer la variation des paramètres N et n en fonction de la température. Les paramètres d'ajustement sont v_h , n , N , Y_e et a , les deux derniers paramètres n'intervenant qu'aux températures où les effets d'électrode sont détectés. Les valeurs de n , $\log N$ et $\log v_h$ extraites des ajustements relatifs à diverses températures sont rassemblées dans le tableau 1 pour les échantillons correspondant à $x = 0,10$, $0,15$ et $0,20$: quel que soit x , $\log v_h$ augmente avec la température; en revanche, les paramètres N et n apparaissent comme indépendants de la température.

La prise en compte de ce dernier résultat nous a conduit, dans une seconde étape, à analyser simultanément tous les isothermes correspondant à un échantillon donné, les paramètres d'ajustement étant alors v_0 , E_μ , n , N , Y_e et a . Les courbes théoriques d'Arrhénius de $\log v_h$ en fonction de $10^3/T(K)$ calculées pour $x = 0,10$ et $0,15$ à partir des paramètres ajustés $\log v_0$ et E_μ (second processus d'affinement) peuvent être comparées dans la figure 3 aux valeurs de $\log v_h$ obtenues à partir des différents isothermes de conductivité (premier processus) : un bon accord entre les résultats de l'analyse des données à l'aide des deux processus d'affinement est mis en évidence. Le second processus d'ajustement conduit bien entendu à une meilleure précision puisqu'il prend en compte un plus grand nombre de données expérimentales.

Tableau 1

Paramètres de porteurs de charge évalués à partir du premier processus d'ajustement pour diverses compositions $\text{Sr}_{1-x}\text{Th}_x\text{F}_{2+2x}$.

x	T(K)	n	log N (cm^{-3})	log ν_h (Hz)
0,10	292	$0,64 \pm 0,09$	$21,4 \pm 0,2$	$2,8 \pm 0,2$
	311	$0,63 \pm 0,09$	$21,5 \pm 0,2$	$3,5 \pm 0,2$
	344	$0,63 \pm 0,10$	$21,5 \pm 0,2$	$4,5 \pm 0,2$
	376	$0,59 \pm 0,11$	$21,3 \pm 0,3$	$5,5 \pm 0,3$
	413	$0,76 \pm 0,15$	$21,4 \pm 0,3$	$6,3 \pm 0,3$
0,15	294	$0,61 \pm 0,08$	$21,5 \pm 0,2$	$3,7 \pm 0,2$
	323	$0,63 \pm 0,09$	$21,4 \pm 0,2$	$4,8 \pm 0,2$
	349	$0,66 \pm 0,10$	$21,4 \pm 0,2$	$5,5 \pm 0,2$
	378	$0,75 \pm 0,15$	$21,5 \pm 0,3$	$6,2 \pm 0,3$
0,20	253	$0,68 \pm 0,08$	$21,2 \pm 0,2$	$2,5 \pm 0,2$
	295	$0,85 \pm 0,10$	$21,3 \pm 0,2$	$4,2 \pm 0,2$
	321	$0,83 \pm 0,10$	$21,4 \pm 0,2$	$5,0 \pm 0,2$
	363	$0,85 \pm 0,11$	$21,6 \pm 0,3$	$5,9 \pm 0,3$

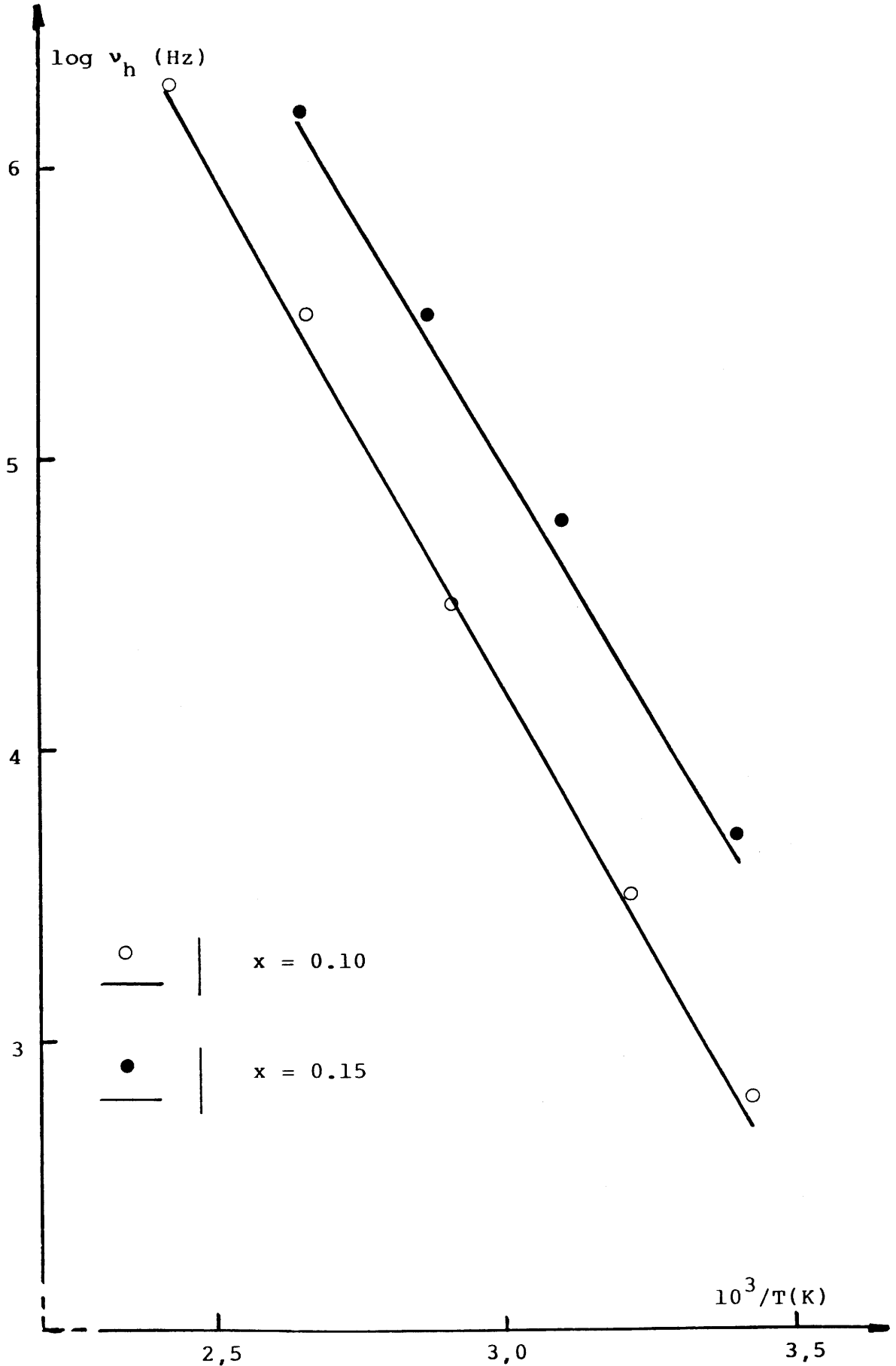


Fig.3 -Variation avec la température de la fréquence de saut déterminée à partir de l'analyse de $\sigma_{a.c.}(f,T)$ selon le premier (o) et le second (droite) processus d'affinement pour les compositions $Sr_{1-x}Th_xF_{2+2x}$ ($x=0,10$) et ($x=0,15$).

L'indépendance thermique des paramètres N et n dans le domaine de température considéré est ainsi confirmée.

Les courbes théoriques $\sigma_{a.c.}(f,T)$ déterminées au moyen du second processus d'affinement sont représentées à différentes températures en fonction de la fréquence et à différentes fréquences en fonction de la température respectivement dans les figures 4a et 4b pour l'échantillon correspondant à $x = 0,15$. Un bon accord entre les courbes théoriques et les valeurs expérimentales est mis en évidence dans l'ensemble des domaines de fréquence et de température étudiés.

IV-4-2-Les compositions $Sr_{1-x}Th_xF_{2+2x}$ ($x \lesssim 0,05$).

L'analyse des données expérimentales des échantillons correspondants à $x \lesssim 0,05$ est plus délicate. A titre d'exemple, les données expérimentales correspondant à $x = 0,025$ sont représentées dans les diagrammes $(\log \sigma, \log \nu)$ à T constant et $(\log \sigma, 10^3/T(K))$ à ν constant dans les figures 5a et 5b respectivement : les points expérimentaux se placent de part et d'autre de courbes isothermes et isochrones de forme complexe. La présence dans la figure 5b de deux maxima dans le domaine des basses températures peut être interprétée par la présence de dipôles de types nn et nnn lorsque la concentration en cations substitutionnels est faible.

La contribution supplémentaire $\sigma_{di}(f,T)$ due à ces dipôles

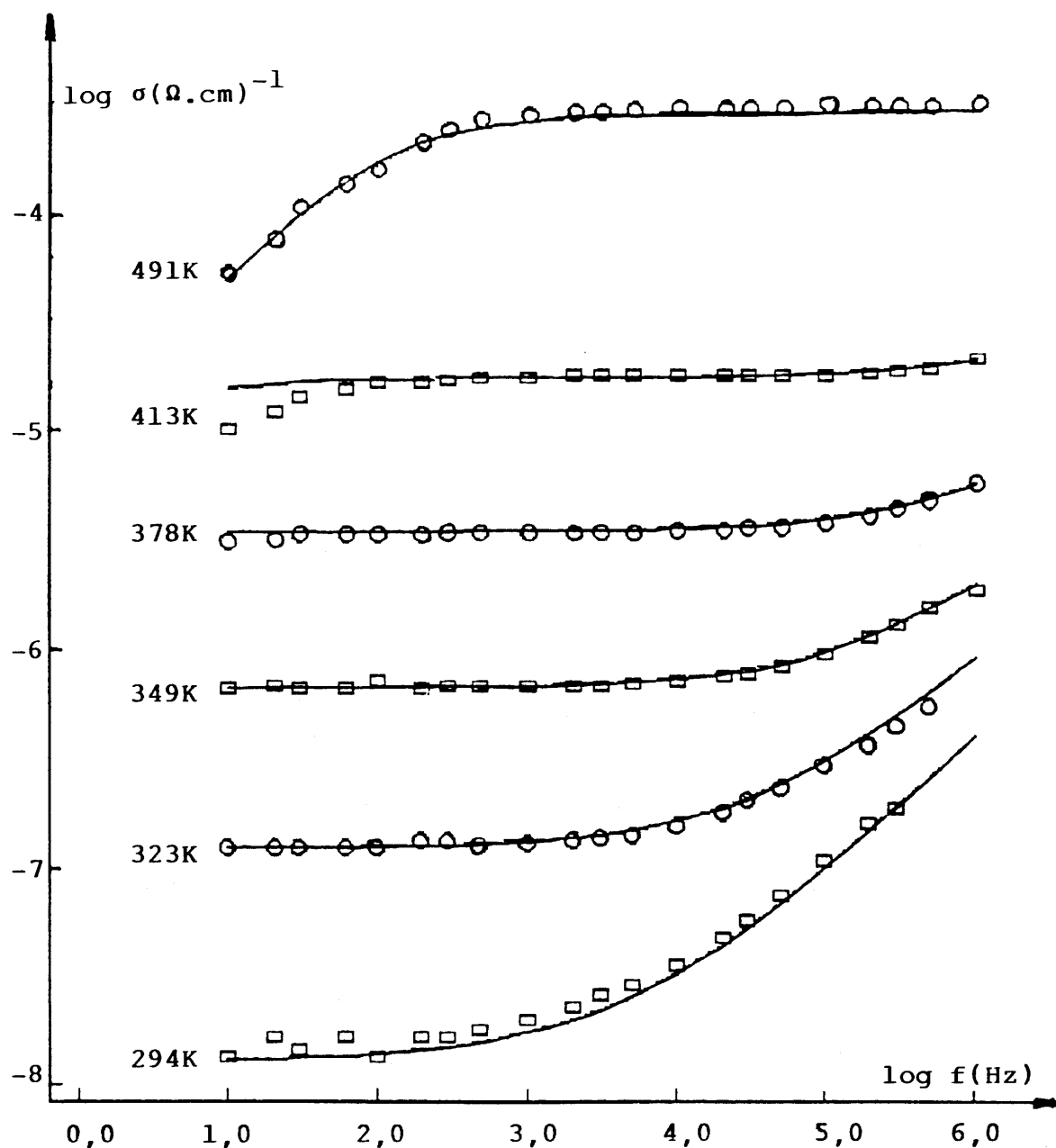


Fig.4a -Variation de la conductivité en fonction de la fréquence à différentes températures pour $\text{Sr}_{0,85}\text{Th}_{0,15}\text{F}_{2,30}$ (les lignes correspondent à la variation obtenue selon le second processus d'affinement).

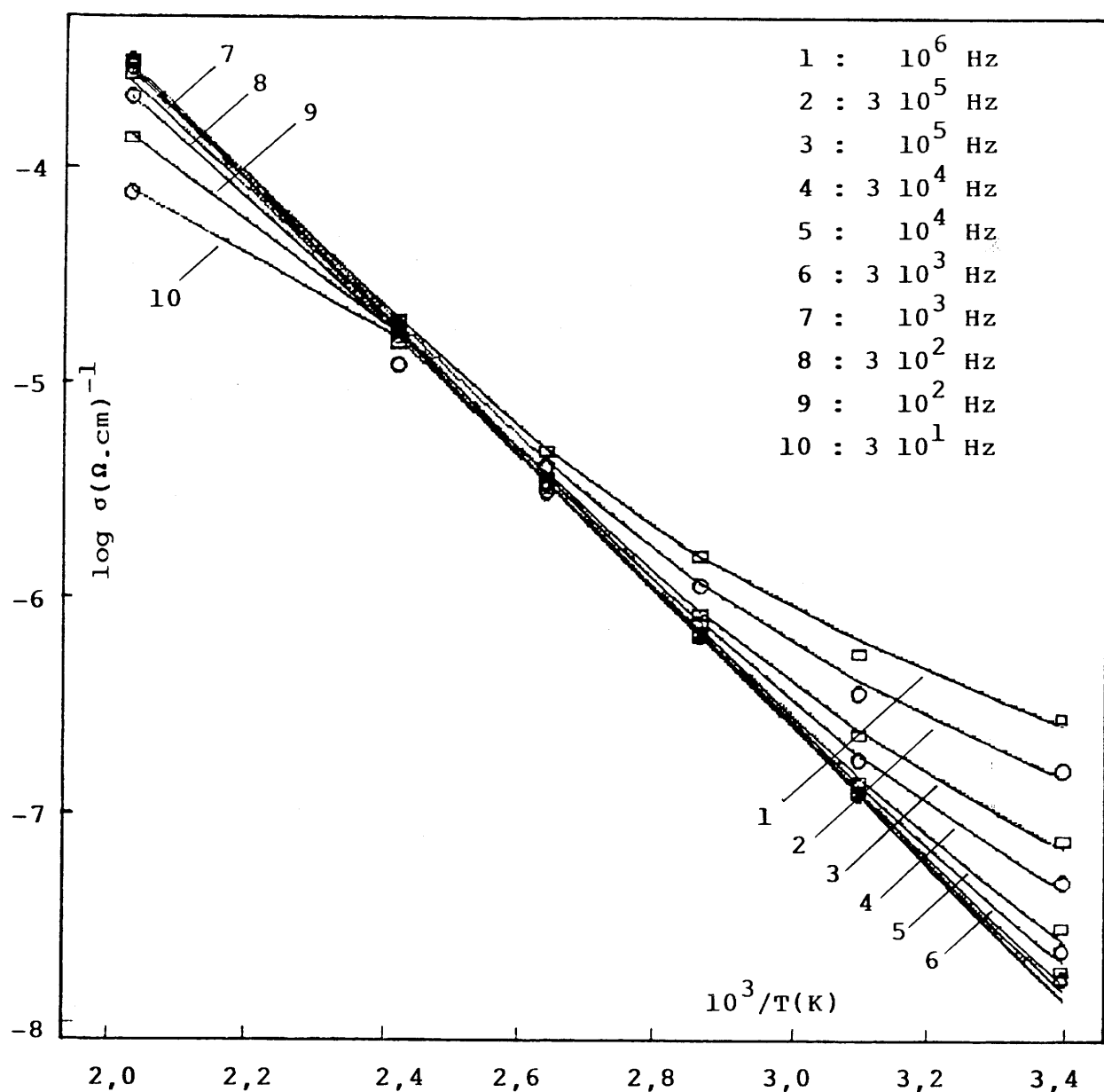


Fig.4b-Variation de la conductivité en fonction de la température à diverses fréquences pour $\text{Sr}_{0,85}\text{Th}_{0,15}\text{F}_{2,30}$ (les lignes correspondent à la variation obtenue selon le second processus d'affinement).

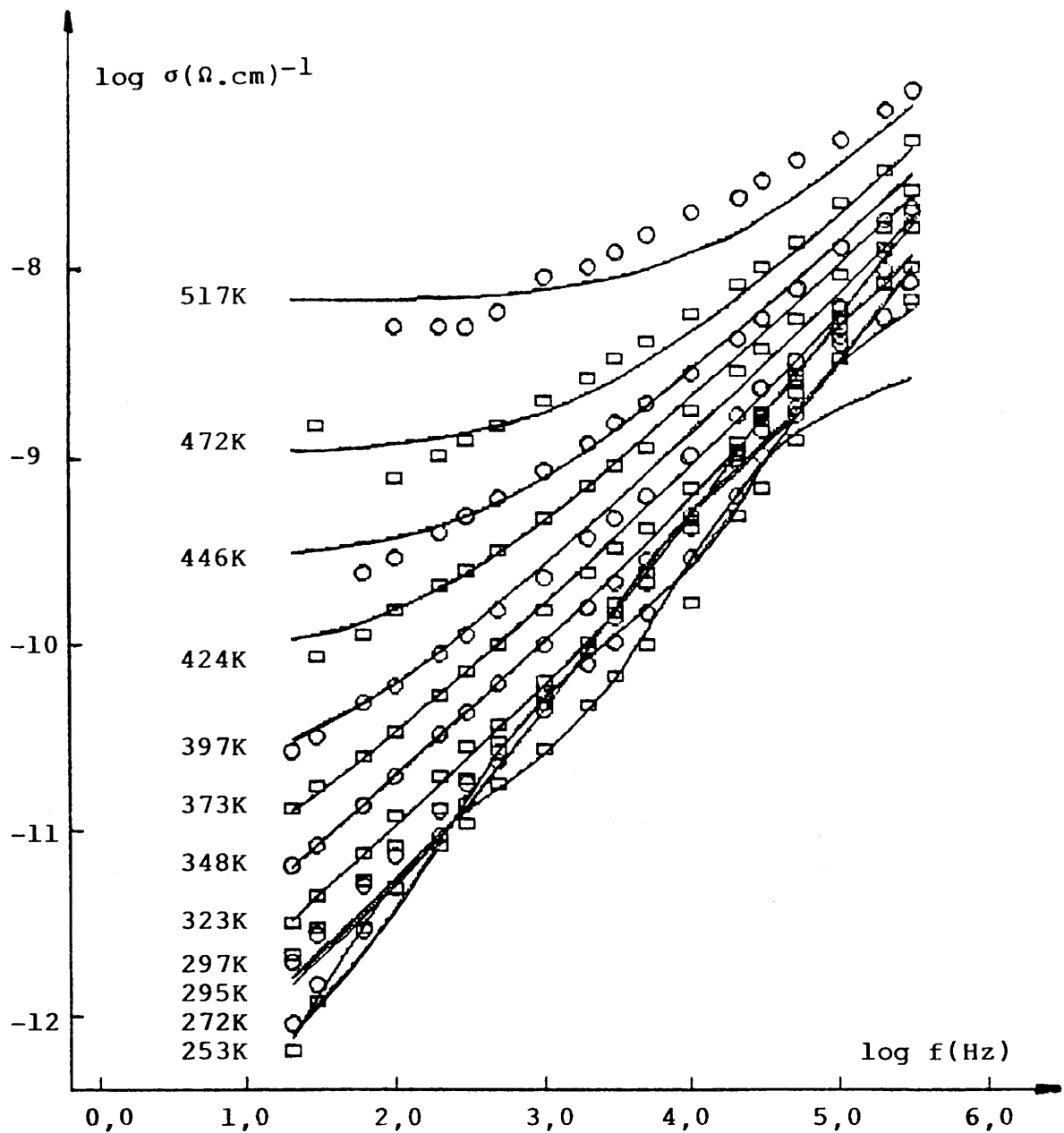


Fig.5a -Variation de la conductivité en fonction de la fréquence à différentes températures pour $Sr_{0,975}Th_{0,025}F_{2,050}$ (les lignes correspondent à la variation obtenue selon le second processus d'affinement).

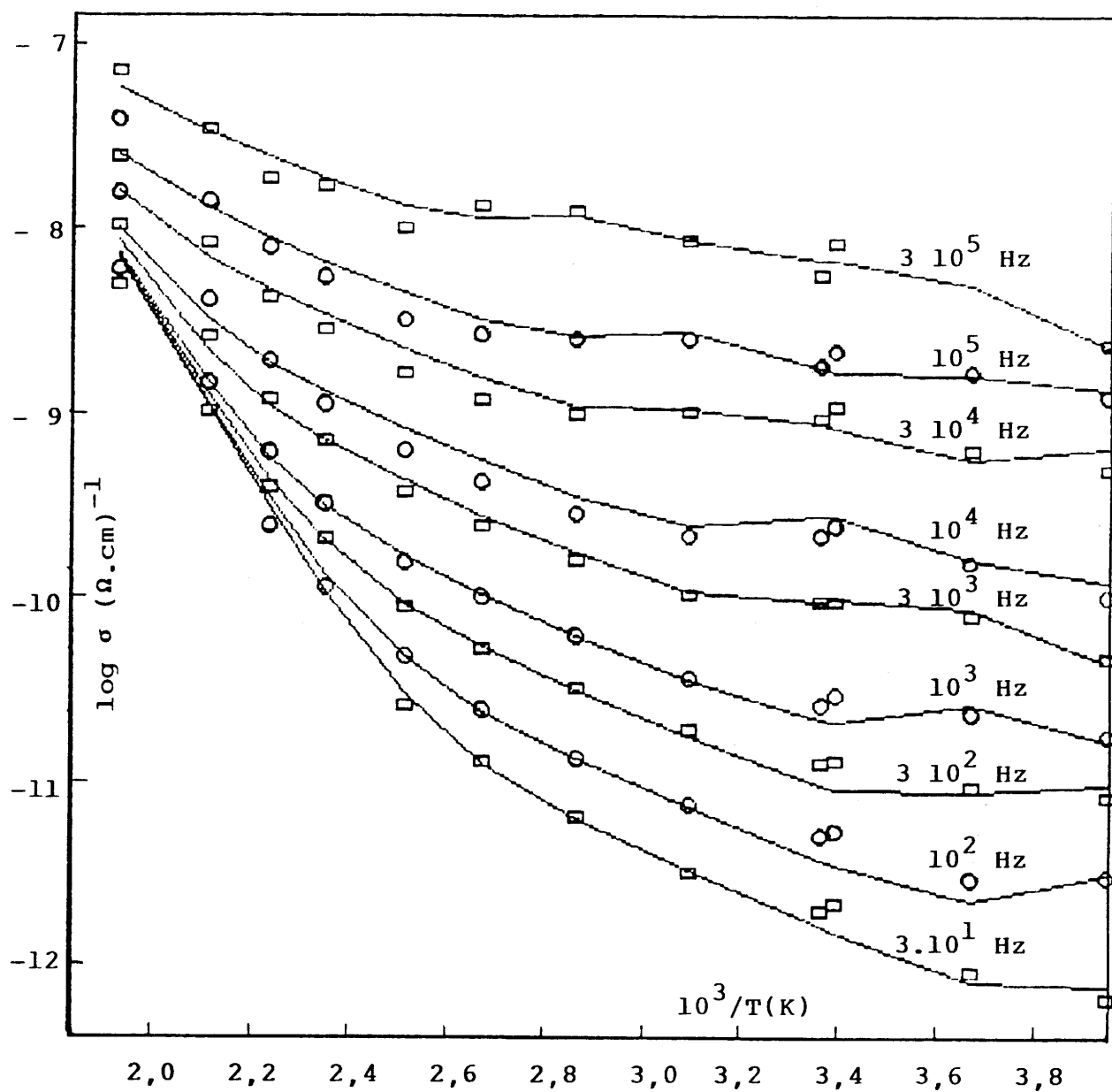


Fig.5b-Variation de la conductivité en fonction de la température à diverses fréquences pour $\text{Sr}_{0,975}\text{Th}_{0,025}\text{F}_{2,050}$ (les lignes correspondent à la variation obtenue selon le second processus d'affinement).

peut être représentée par l'expression de Cole et Cole [17] :

$$\sigma_{di}(f,T) = \frac{2\pi f \Delta\epsilon_{di} (f/v_{di})^\beta \sin \pi\beta/2}{1 + 2 (f/v_{di})^\beta \cos \pi\beta/2 + (f/v_{di})^{2\beta}} \quad (7)$$

où $\Delta\epsilon_{di}$ est l'augmentation de constante diélectrique due aux dipôles, v_{di} est la fréquence de réorientation de ces dipôles, β ($0 < \beta < 1$) un paramètre indiquant l'écart à une relaxation de type Debye, la relaxation de type Debye correspondant au cas particulier ($\beta = 1$). v_{di} est thermiquement activé, de la forme $v_{di} = v_{di}^0 \exp(-E_{di}/kT)$ où E_{di} est l'énergie d'activation de réorientation dipolaire. $\Delta\epsilon_{di}$ est donné par la formule de Langevin :

$$\Delta\epsilon_{di} = \epsilon_s - \epsilon_\infty = (p_{di}^2 N_{di}) / 3kT \quad (8)$$

où p_{di} et N_{di} sont respectivement le moment dipolaire et la concentration de dipôles. Les valeurs des moments dipolaires correspondant aux dipôles nn et nnn dans les compositions $Sr_{1-x}Th_xF_{2+2x}$ ($x < 0,05$) sont égales respectivement à $3,4 \cdot 10^{-29}$ Cbm et $8 \cdot 10^{-29}$ Cbm [18].

Les courbes théoriques déterminées à partir de $\sigma_{a.c.}(f,T)_{total}$ égal à la somme des deux contributions $\sigma_{a.c.}(f,T)$ et $\sigma_{di}(f,T)$ sont représentées dans les figures 5a et 5b pour $x = 0,025$. Les paramètres de dipôles correspondant au meilleur accord entre données calculées et expérimentales sont rassemblés dans le ta-

bleau 2 pour quelques valeurs de x . Compte tenu du nombre élevé de paramètres d'ajustement, les paramètres de dipôles sont évalués avec moins de précision que les paramètres de porteurs de charge.

Les valeurs de E_{nn} et E_{nnn} sont typiques des énergies de réorientation des dipôles nn et nnn déterminées pour des complexes $M^{3+}-F_i^-$ dans diverses solutions solides $M_{1-x}Ln_xF_{2+2x}$ ($M = Sr, Ba$) [11, 19 à 26]. Cependant, la constitution des dipôles nn ou nnn dans $Sr_{1-x}Th_xF_{2+2x}$ est difficile à préciser; en effet, les dipôles $M^{4+}-F_i^-$, qui ont fait l'objet du calcul, ne sont pas électriquement neutres et des calculs théoriques ont montré par ailleurs que les paires nn et nnn dans $CaF_2:U^{4+}$ (dopé) sont moins stables que les dimères angulaires constitués de l'association des deux paires [27].

IV-5-Discussion.

Les paramètres de porteurs de charge déterminés à partir du second processus d'ajustement ainsi que les nombres de porteurs de charge par motif élémentaire, $n(F_m)$, sont reportés dans le tableau 3 pour les compositions $Sr_{1-x}Th_xF_{2+2x}$ étudiées. La variation de $n(F_m)$ avec x est donnée dans la figure 6 : une augmentation de $n(F_m)$ est d'abord observée lorsque x croît, puis un large plateau pour $0,10 \lesssim x \lesssim 0,20$ et enfin une diminution de $n(F_m)$ pour $x \gtrsim 0,20$.

Tableau 2

Paramètres des dipôles nn et nnn pour quelques compositions

 $\text{Sr}_{1-x}\text{Th}_x\text{F}_{2+2x}$ ($x < 0,05$).

x	0,0125	0,025	0,05
$\log \nu_0$ (Hz)	11,9 $\pm 0,4$	12,5 $\pm 0,5$	12,1 $\pm 0,6$
E_{nn} (eV.)	0,42 $\pm 0,03$	0,41 $\pm 0,03$	0,44 $\pm 0,04$
$1-\beta$	0,78 $\pm 0,15$	0,85 $\pm 0,13$	0,85 $\pm 0,14$
$\log N_{nn}$ (cm^{-3})	20,8 $\pm 0,4$	20,1 $\pm 0,4$	20,8 $\pm 0,4$
$\log \nu_0$ (Hz)	12,7 $\pm 0,5$	14,3 $\pm 0,4$	
E_{nnn} (eV.)	0,72 $\pm 0,05$	0,62 $\pm 0,05$	
$1-\beta$	0,69 $\pm 0,12$	0,85 $\pm 0,15$	
$\log N_{nnn}$ (cm^{-3})	21,2 $\pm 0,4$	19,8 $\pm 0,3$	

Tableau 3

Paramètres de porteurs de charge évalués à partir du second processus d'ajustement pour diverses compositions $\text{Sr}_{1-x}\text{Th}_x\text{F}_{2+2x}$.

x	0,0125	0,025	0,05	0,10	0,15	0,18	0,20	0,225
$\log \nu_0$ (Hz)	13,6 $\pm 0,5$	13,2 $\pm 0,6$	14,2 $\pm 0,3$	14,8 $\pm 0,3$	15,1 $\pm 0,3$	15,3 $\pm 0,3$	14,9 $\pm 0,3$	14,8 $\pm 0,3$
E_μ (eV.)	0,82 $\pm 0,03$	0,93 $\pm 0,03$	0,90 $\pm 0,03$	0,70 $\pm 0,02$	0,67 $\pm 0,02$	0,67 $\pm 0,02$	0,65 $\pm 0,02$	0,63 $\pm 0,02$
n	0,37 $\pm 0,15$	0,73 $\pm 0,14$	0,60 $\pm 0,05$	0,63 $\pm 0,04$	0,64 $\pm 0,04$	0,64 $\pm 0,03$	0,64 $\pm 0,04$	0,73 $\pm 0,04$
$\log \sigma_{dc}$ $(\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ (373 K)	-10,1 $\pm 0,3$	-11,5 $\pm 0,3$	-9,0 $\pm 0,3$	-6,4 $\pm 0,1$	-5,6 $\pm 0,1$	-5,4 $\pm 0,1$	-5,4 $\pm 0,1$	-5,6 $\pm 0,1$
a	-	-	-	-	0,65 $\pm 0,05$	0,68 $\pm 0,05$	0,56 $\pm 0,04$	0,63 $\pm 0,05$
$\log Y_e$ $(\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$	-	-	-	-	-5,2 $\pm 0,3$	-5,1 $\pm 0,3$	-5,1 $\pm 0,3$	-5,2 $\pm 0,3$
$\log N$ $(\text{cm})^{-3}$	20,6 $\pm 0,4$	21,0 $\pm 0,4$	22,0 $\pm 0,4$	21,5 $\pm 0,2$	21,5 $\pm 0,2$	21,5 $\pm 0,2$	21,4 $\pm 0,2$	21,2 $\pm 0,2$
$n(F_m)$	0,019	0,049	0,49	0,156	0,157	0,157	0,125	0,079

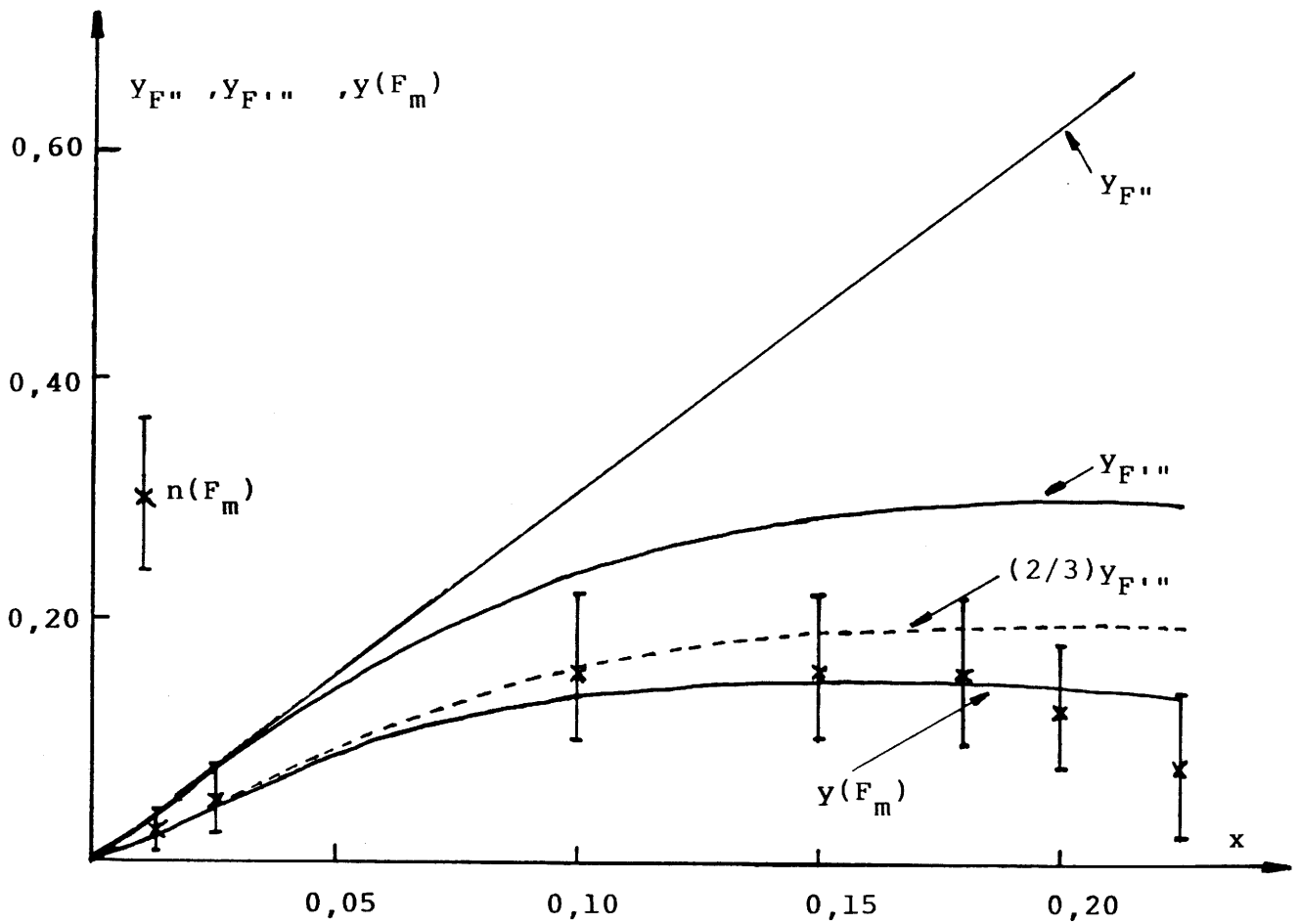


Fig.6 -Valeurs expérimentales de $n(F_m)$, nombre de porteurs de charge par motif élémentaire, et représentation graphique des fonctions $y(F_m)$, $Y_{F''}$, $Y_{F'''}$ et $(2/3)Y_{F'''}$.

La concentration des porteurs de charge dans les matériaux étudiés a également été estimée à partir d'une autre approche, sur la base de la relation B.N.N. proposée par Barton [28], Nakajima [29] et Namikawa [30] :

$$\sigma_{d.c.} = \epsilon_0 \Delta\epsilon \omega_m \quad (9)$$

Dans cette relation, ϵ_0 est la permittivité du vide ($\epsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12}$ F/m), $\Delta\epsilon$ ($\Delta\epsilon = \epsilon_s - \epsilon_\omega$) est l'amplitude de la relaxation de conductivité et ω_m est la fréquence du pic de pertes. Cette relation implique que les énergies d'activation relatives à $\sigma_{d.c.}$ et à ω_m sont très proches. Elle peut donc être appliquée aux différentes compositions $Sr_{1-x}Th_xF_{2+2x}$ pour lesquelles le nombre de porteurs de charge N est indépendant de la température.

La figure 7 donne, à titre d'exemple, quelques isothermes de la variation de $\epsilon(\omega)/\epsilon_0$ en fonction de la fréquence pour $x=0,10$: ϵ_ω et ϵ_s sont déterminés respectivement à haute et basse fréquences. Lorsque la température augmente, une contribution supplémentaire due aux effets de polarisation aux électrodes apparaît aux fréquences les plus faibles. Le tableau 4 donne les valeurs de N calculées à partir de $\Delta\epsilon$, soit $N(\Delta\epsilon)$, par la formule de Langevin (équation 8), dans laquelle le moment dipolaire a été choisi $p = e(a_c/2)$. La comparaison des valeurs de N et de $N(\Delta\epsilon)$ relatives à une même valeur de x (Tableaux 3 et 4) montre un bon accord entre les résultats issus de l'analyse des données de conductivité $\sigma(f,T)$ et des données de permittivité $\Delta\epsilon(f,T)$.

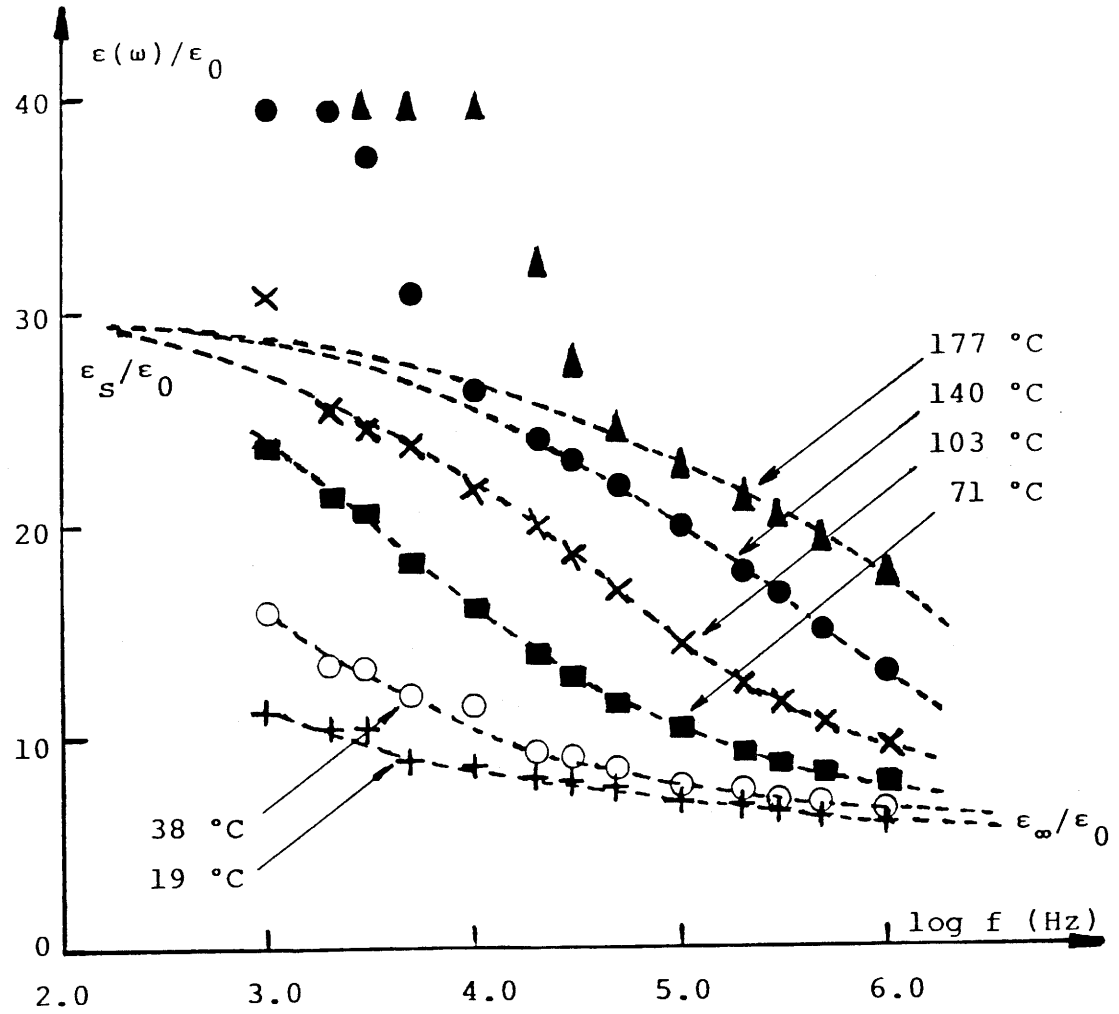
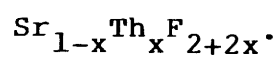


Fig.7 -Variation de la permittivité $\epsilon(\omega)/\epsilon_0$ en fonction de la fréquence, à différentes températures, pour $\text{Sr}_{0,90}\text{Th}_{0,10}\text{F}_{2,20}$.

Tableau 4

Paramètres diélectriques déterminés pour diverses compositions



x	$\epsilon_{\infty}/\epsilon_0$	$\Delta\epsilon/\epsilon_0$	$\log N_{\text{di}} (\text{cm})^{-3}$
0,0125	$7,0 \pm 0,2$	$0,2 \pm 0,2$	--
0,025	$7,2 \pm 0,2$	$2,0 \pm 0,4$	$20,3 \pm 0,2$
0,10	$7,5 \pm 0,2$	$22,0 \pm 1,5$	$21,3 \pm 0,3$
0,15	$14,1 \pm 0,3$	$32,0 \pm 2,4$	$21,5 \pm 0,2$
0,18	$13,3 \pm 0,3$	$35,0 \pm 2,6$	$21,5 \pm 0,2$
0,20	$12,2 \pm 0,2$	$32,0 \pm 2,4$	$21,3 \pm 0,2$
0,225	$7,8 \pm 0,2$	$16,0 \pm 1,5$	$21,1 \pm 0,1$

L'application du modèle des processus de clustérisation à $\text{Sr}_{1-x}\text{Th}_x\text{F}_{2+2x}$ a permis de proposer que cette solution solide est caractérisée par la transformation progressive avec x croissant de clusters 4:0:3:3 en clusters 2:0:6:0 et que les ions $(\text{F}_i)_m$ responsables des mouvements à longue distance dans $\text{Sr}_{1-x}\text{Th}_x\text{F}_{2+2x}$ sont les ions fluorure interstitiels de type F'' (Chapitre III). La fonction représentative des ions F'' , $y_{\text{F}''} = 3x/(25x^2 + 1)$ est effectivement de type $y(\text{F}_i)_m = k x_s^2 x / (x^2 + x_s^2)$ avec $k=3$ et $x_s = \sqrt{1/25} = 0,20$ (Chapitre II). Les fonctions représentatives des anions interstitiels F'' et F''' ($y_{\text{F}'''} = 3x$) sont reportées dans la figure 6.

Les points représentatifs de $n(\text{F}_m)$ dans la figure 6 se placent de part et d'autre de la courbe représentative de la fonction $y(\text{F}_m) = 2x/(44x^2 + 1)$, qui présente un maximum pour $x \approx 0,15$ et la droite ($y=2x$) comme tangente à l'origine. La comparaison de $y(\text{F}_m)$ avec $y_{\text{F}''}$ et $y_{\text{F}'''}$ confirme que les ions $(\text{F}_i)_m$ dans $\text{Sr}_{1-x}\text{Th}_x\text{F}_{2+2x}$ sont de type F'' . Nous avons également reporté dans la figure 6 la courbe représentative de la fonction $(2/3)y_{\text{F}''}$: un meilleur accord peut être observé entre $y(\text{F}_m)$ et $(2/3)y_{\text{F}''}$: il apparaîtrait ainsi, dans la limite de la précision des mesures, que les 2/3 des ions F'' seulement seraient porteurs de charge à longue distance dans $\text{Sr}_{1-x}\text{Th}_x\text{F}_{2+2x}$.

IV-6-Conclusions.

Les paramètres de porteurs de charge et de dipôles ont été évalués dans diverses compositions de la solution solide $Sr_{1-x}Th_xF_{2+2x}$ à partir d'une analyse des données de conductivité $\sigma_{a.c.}$ dans un large domaine de températures et de fréquences. Cette analyse a été réalisée à l'aide du modèle d'Almond-West.

La nature des porteurs de charge à longue distance, identifiée sur la base du modèle des processus de clustérisation, est confirmée. Les ions $(F_i)_m$ responsables des mouvements à longue distance dans $Sr_{1-x}Th_xF_{2+2x}$ sont les ions fluorure interstitiels de type F'' , situés dans le proche environnement des clusters de base 1:0:3:0.

References.

- [1] - J.M.Réau, M.Wahbi, J.Sénégas et P.Hagemmuller, Phys.Stat. Sol. (b) 169 (1992) 331.
- [2] - D.P.Almond, A.R.West et R.Grant, Solid State Commun., 44 (1982) 1277.
- [3] - D.P.Almond, G.Duncan et A.R.West, Solid State Ionics, 8, (1983) 159.
- [4] - E.F.Hairetdinov, N.F.Uvarov, M.Wahbi, J.M.Réau, Xu Yong Jun et P.Hagemmuller, Solid State Ionics, 1995, in press.
- [5] - N.F.Uvarov, E.F.Hairetdinov, J.M.Réau et P.Hagemmuller, Solid State Commun., 79 (1991) 635.
- [6] - E.F.Hairetdinov, N.F.Uvarov, J.M.Réau, M.Wahbi et P.Hagemmuller, Solid State Ionics, 73 (1994) 93.
- [7] - S.W.Martin, Mat. Chem. Phys., 23 (1989) 225.
- [8] - P.G.Bruce, A.R.West et D.P.Almond, Solid State Ionics, 7, (1982) 57.
- [9] - A.K.Jonscher et R.M.Hill, dans : Physics of Thin Films, eds. G.Haas, M.H.Francombe et R.W.Hoffman, Vol. 8 (Academic Press, New York, 1975) p. 169.
- [10]- A.K.Jonscher, dans : Physics of Thin Films, eds. G.Haas, M.H.Francombe et R.W.Hoffman, Vol. 11 (Academic Press, New York, 1980) p. 205.
- [11]- N.F.Uvarov et E.F.Hairetdinov, Solid State Ionics, 36 (1989) 29.

- [12]- D.P.Almond, C.C.Hunter et A.R.West, *J.Mater.Science*, 19 (1984) 3236.
- [13]- N.F.Uvarov,E.F.Hairetdinov,J.M.Réau et P.Hagenmuller, *Solid State Ionics*, 85 (1993) 1025.
- [14]- N.F.Uvarov,E.F.Hairetdinov,J.M.Réau,J.M.Bohe,J.Sénégas et M.Poulain, *Solid State Ionics*, 74 (1994) 195.
- [15]- P.H.Bottleberghs, dans : *Solid Electrolytes*, eds. P.Hagenmuller et W. van Gool (Academic Press, New York,1978) p. 145.
- [16]- J.P.Laval, A.Mikou, B.Frit et J.Pannetier, *J. Solid State Chem.*, 61 (1986) 359.
- [17]- K.S.Cole et R.H.Cole, *J. Chem. Phys.*, 9 (1941) 341.
- [18]- A.B.Aalders et H.W.den Hartog, *Phys.Rev. B* 19 (1979) 2163.
- [19]- K.E.D.Wapenaar et C.R.A.Catlow, *Solid State Ionics*, 2 , (1981) 245.
- [20]- J.Corish, C.R.A.Catlow, P.W.M.Jacobs et S.H.Ong, *Phys. Rev. B* 25 (1982) 6425.
- [21]- A.V.Chadwick, *Solid State Ionics*, 8 (1983) 209.
- [22]- H.W.den Hartog et J.C.Langevoort, *Phys. Rev. B* 24 (1981) 3547.
- [23]- J.Meuldijk, H.H.Mulder et H.W.den Hartog, *Phys.Rev. B* 25 , (1982) 5204.
- [24]- J.Meuldijk et H.W.den Hartog, *Phys.Rev. B* 28 (1983) 1036.
- [25]- H.W.den Hartog, K.F.Pen et J.Meuldijk, *Phys. Rev. B* 28 (1983) 6031.

- [26]- P.Dorenbos, A. v.d. Lee et H.W.den Hartog, Phys.Rev. B
37 (1988) 10312.
- [27]- S.F.Matar, J.M.Réau, P.Hagenmuller et C.R.A.Catlow, J.
Solid State Chem., 52 (1984) 114.
- [28]- J.L.Barton, Verres Réfr., 20 (1966) 328.
- [29]- T.Nakajima, in : 1971, Ann.Rept. Conf. on Electric Insu-
lation and Dielectric Phenomena, Williamsburg (Nat. Acad.
Sci.).
- [30]- H.Namikawa, J. Non-Cryst. Solids, 18 (1975) 173.

CHAPITRE V

PROPRIETES DE TRANSPORT ET DE DIFFUSION AU SEIN DES PHASES
DU SYSTEME $\text{BiF}_3\text{-NH}_4\text{F}$.

V-1-Introduction.

La présence de cations de polarisabilité élevée dans les conducteurs ioniques de l'ion fluorure est un critère d'optimisation des propriétés électriques [1]. Il en résulte que, depuis une dizaine d'années, la recherche des conducteurs ioniques de l'ion F^- de hautes performances électriques s'est orientée vers de nombreux systèmes fluorés contenant soit PbF_2 , soit BiF_3 . Sur le plan structural, ces matériaux appartiennent le plus souvent à deux grandes familles, les solutions solides excédentaires en anions de structure dérivée du type fluorine, les solutions solides déficitaires en anions de structure dérivée du type tysonite. Citons, par exemple, les solutions solides $M_{1-x}Bi_xF_{2+x}$ ($M = Sr, Cd, Ba, Pb$) et $Bi_{1-y}M_yF_{3-y}$ ($M = Cd, Ba, Pb$) dont les structures dérivent respectivement des types fluorine et tysonite [2-5].

Une autre famille de solutions solides à insertion d'anions a été mise en évidence; elle répond à la formule générale $A_{1-x}^+Bi_x^{3+}F_{1+2x}$ et contient simultanément des cations A^+ et Bi^{3+} , A^+ représentant un cation monovalent ($A = Na, K, Rb, Ag, Tl$) [6,7]. Deux exemples significatifs sont représentés par les solutions solides du potassium et du rubidium où l'utilisation simultanée des techniques de diffraction de neutrons et de R.M.N. de ^{19}F a permis d'obtenir d'importantes informations sur les mécanismes de diffusion dans ces matériaux [7-9].

Les variétés de haute température des compositions limites $ABiF_4$

des solutions solides $A_{1-x}Bi_xF_{1+2x}$ ($0,50 \leq x \leq 0,70$ pour $A = K$; $0,50 \leq x \leq 0,60$) pour $A = Rb$), $KBiF_4-\beta$ et $RbBiF_4-\gamma$, dont la structure dérive de la fluorine, sont d'excellents conducteurs ioniques de l'ion F^- (Fig.1). En revanche, les performances des phases ordonnées ABi_3F_{10} ($x = 0,75$) isotypes de KY_3F_{10} sont nettement plus faibles; leur structure est caractérisée par une alternance dans les trois directions de l'espace de motifs type cube $|ABi_3F_8|^{2+}$ et de motifs cubooctaédriques $|ABi_3F_{12}|^{2-}$.

La diminution régulière, lorsque x augmente, de la conductivité de $A_{1-x}Bi_xF_{1+2x}$ a été corrélée à l'existence d'un ordre entre les deux entités de type cube $(F_I)_8$ et de type cubooctaèdre $(F'_{II})_{12}$, les ions fluorure F_I et F'_{II} se plaçant respectivement dans les sites normaux (8c) et interstitiels (48i : $\frac{1}{2}, u, u$) de la maille type fluorine; cet ordre d'abord local fait place avec x croissant à un ordre de plus en plus étendu précurseur de l'ordre à grande distance dans ABi_3F_{10} [8]. L'étude par RMN de ^{19}F a confirmé le caractère progressif de cette évolution [9].

Des variétés de basse température ont été mises en évidence par recuit prolongé pour les compositions $ABiF_4$ ($A = K, Rb$); leurs performances électriques sont voisines de celles des phases ordonnées ABi_3F_{10} (Fig.1). Ce traitement thermique a la même influence sur les propriétés électriques que la substitution du bismuth à l'alcalin [10,11].

Les performances électriques des compositions $KBiF_4$ et $RbBiF_4$ ($\sigma_{100^\circ C} \simeq 4.10^{-3}$ et $5.10^{-3} (\Omega.cm)^{-1}$ respectivement) et l'intérêt

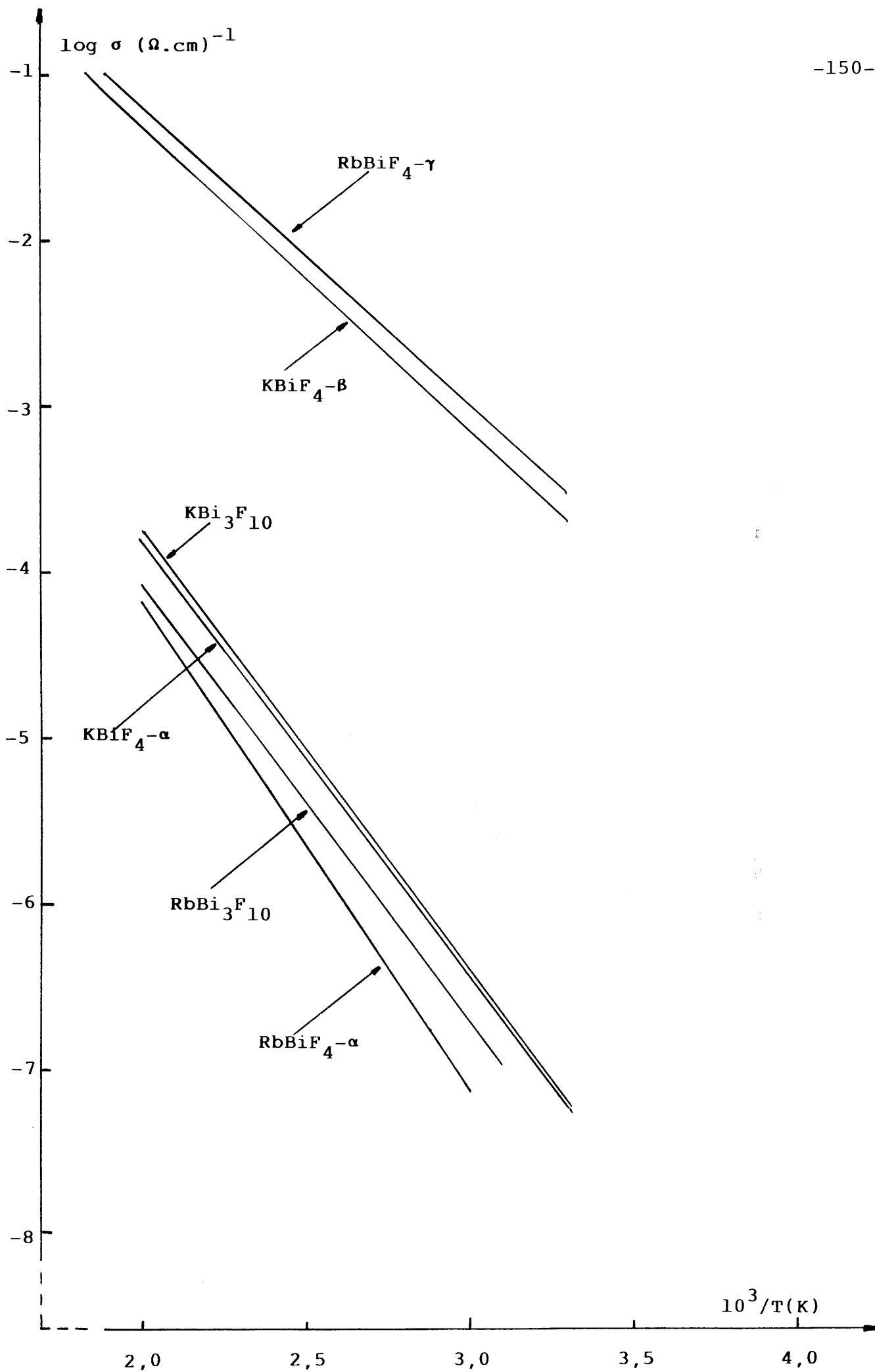


Fig.1 - Variation de $\log \sigma$ vs. $10^3/T(K)$ pour quelques fluorures.

des corrélations établies entre les propriétés électriques et structurales des phases $A_{1-x}Bi_xF_{1+2x}$ et ABi_3F_{10} nous a incité à entreprendre la recherche et l'étude des propriétés électriques et de diffusion des phases du système BiF_3-NH_4F . On pouvait espérer que la présence simultanée des ions NH_4^+ et F^- dans un conducteur anionique pouvait entraîner de bonnes performances électriques, les mouvements de diffusion à longue distance étant facilités par des mouvements de rotation des ions NH_4^+ . Il en est bien ainsi dans Li_2SO_4 , par exemple, où les mouvements des ions Li^+ sont assistés par des mouvements de rotation des ions SO_4^{2-} dans un mécanisme de roue dentée [12,13]. Des investigations par RMN (1H et ^{19}F) devaient permettre de corréler les propriétés de diffusion aux propriétés plastiques des phases isolées au sein du système BiF_3-NH_4F .

V-2-Synthèse et analyse radiocristallographique des phases du système BiF_3-NH_4F .

Les études antérieures du système BiF_3-NH_4F avaient permis de mettre en évidence deux phases de formulation NH_4BiF_4 , que nous appellerons $NH_4BiF_4-\alpha$, et $NH_4Bi_3F_{10}$.

$NH_4BiF_4-\alpha$ a été préparé par Haendler et al. [14,15] par addition à 60°C d'une solution méthanolique de bromure de bismuth à une solution concentrée fortement agitée de fluorure d'ammonium dans le méthanol. La quantité de bromure de bis-

muth est calculée de sorte qu'un excès de fluorure d'ammonium subsiste après réaction. La réaction est instantanée. Le précipité obtenu est filtré, lavé à froid avec du méthanol pour éliminer les traces résiduelles de bromure d'ammonium, puis lavé avec de l'éther anhydre et séché à 60°C. Le fluorobismuthate d'ammonium obtenu a été identifié par analyse chimique et diffraction de rayons X (Tableau 1) [14].

La structure de $\text{NH}_4\text{BiF}_4-\alpha$ a été déterminée sur monocristal par Aurivillius et al. [16]. La maille élémentaire est de symétrie monoclinique (groupe d'espace $P2_1/c$) avec les paramètres $a = 8,317 \text{ \AA}$, $b = 7,597 \text{ \AA}$, $c = 6,486 \text{ \AA}$, $\beta = 93,55^\circ$. Le nombre de motifs par maille est $Z = 4$.

Les atomes de bismuth dans $\text{NH}_4\text{BiF}_4-\alpha$ sont coordonnés à neuf atomes de fluor, comme dans YF_3 [17] et BiF_3 [18]. Les polyèdres de coordination des atomes de bismuth, liés par des arêtes et des faces, constituent des plans infinis de composition BiF_4^- parallèles au plan yOz (Fig.2a). Les atomes d'azote se placent dans des plans parallèles au plan yOz de part et d'autre du plan médian ($x = \frac{1}{2}$) entre les plans BiF_4^- . Ils sont coordonnés irrégulièrement à huit atomes de fluor, avec quatre distances courtes ($2,73 \text{ \AA} < d < 2,93 \text{ \AA}$) et quatre distances longues ($3,10 \text{ \AA} < d < 3,39 \text{ \AA}$). Il est probable que, pour des raisons électrostatiques, les liaisons $\text{N}\dots\text{H-F}$ soient dirigées dans $\text{NH}_4\text{BiF}_4-\alpha$ selon les directions azote-fluor les plus courtes, comme dans la structure de NH_4HF_2 [19].

Tableau 1
 Diffractogramme RX de $\text{NH}_4\text{BiF}_4-\alpha$.

h k l	$d_{\text{calc.}} (\text{Å})$	$d_{\text{obs.}} (\text{Å})$	I/I ₀
1 0 0	8,30	8,34	100
1 1 0	5,60	5,61	46
1 1 $\bar{1}$	4,33	4,34	37
1 1 1	4,15	4,15	31
0 2 0	3,798	3,797	5
2 1 0	3,642	3,645	43
0 2 1	3,276	3,279	66
2 1 $\bar{1}$	3,251	3,258	42
2 1 1	3,103	3,100	34
1 2 $\bar{1}$	3,081	3,084	40
1 2 1	3,015	3,017	22
1 0 2	2,954	2,957	9
1 1 $\bar{2}$	2,855	2,859	3
1 1 2	2,754	2,757	6
2 2 $\bar{1}$	2,612	2,616	6
3 1 0	2,600	2,605	7
2 1 $\bar{2}$	2,488	2,492	17
0 2 2	2,464	2,466	13
3 1 $\bar{1}$	2,463		

Tableau 1 (suite)

1 3 0	2,422	2,421	5
3 1 1	2,365	2,366	10
2 1 2	2,357	2,358	18
1 3 $\bar{1}$	2,282	2,284	2
3 0 $\bar{2}$	2,171	2,175	4
2 2 $\bar{2}$	2,164	2,164	20
3 1 $\bar{2}$	2,087	2,090	9
2 2 2	2,076	2,074	18
2 3 $\bar{1}$	2,071		
1 1 $\bar{3}$	2,043	2,044	2
3 0 2	2,042		
2 3 1	2,031	2,030	5

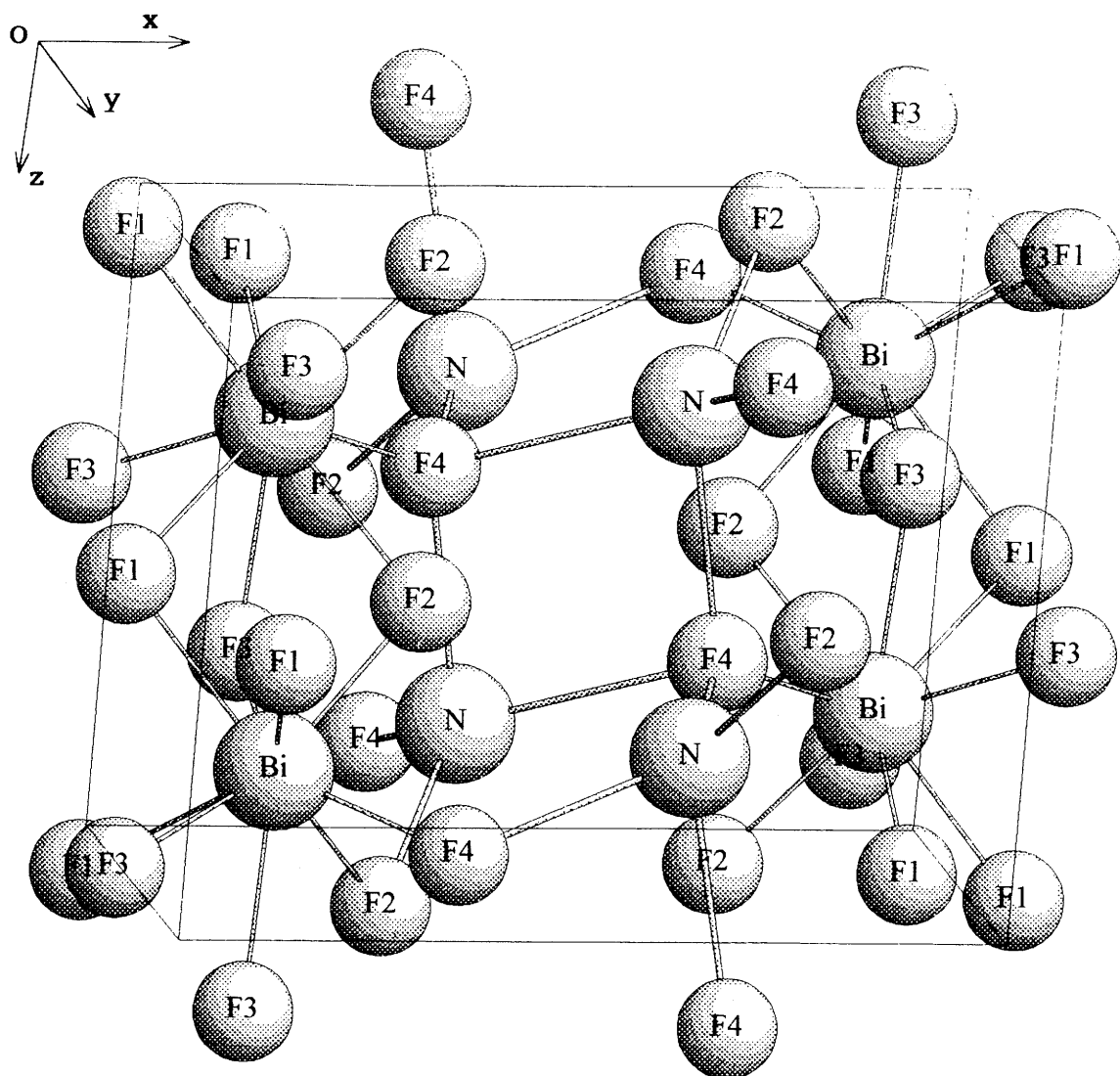


Fig.2a : Structure de $\text{NH}_4\text{BiF}_4-\alpha$: les protons se placent à partir de l'azote dans la direction des atomes de fluor les plus proches (3 F_4 et 1 F_2) et tels que $d_{\text{N-H}} = 1,02 \text{ \AA}$.

La phase $\text{NH}_4\text{Bi}_3\text{F}_{10}$, récemment mise en évidence par Niznansky et al. [20], a été préparée par action à 300°C pendant 1h. du fluorure d'ammonium NH_4F sur l'oxyde Bi_2O_3 sous une atmosphère d'argon. Elle a été identifiée par analyse chimique et diffraction de rayons X. Le diffractogramme de $\text{NH}_4\text{Bi}_3\text{F}_{10}$, analogue à ceux de $\text{KBi}_3\text{F}_{10}$ et de $\text{RbBi}_3\text{F}_{10}$ [21], a été identifié sur la base d'une maille cubique dont le paramètre ($a_c = 11,974 \text{ \AA}$) est sensiblement le double de celui d'une maille fluorine élémentaire. $\text{NH}_4\text{Bi}_3\text{F}_{10}$ cristallise dans le groupe d'espace $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$ avec huit motifs élémentaires par maille. Une étude de la stabilité thermique de $\text{NH}_4\text{Bi}_3\text{F}_{10}$ a permis aux auteurs de montrer que cette phase est peu stable et se décompose partiellement en BiF_3 après un traitement de 4h. à 300°C sous courant d'argon [20].

Pour éviter une décomposition éventuelle des phases appartenant au système $\text{BiF}_3\text{-NH}_4\text{F}$, nous avons procédé à la synthèse de ces phases à partir des fluorures BiF_3 et NH_4F , à 250°C , pendant 12h., en tube scellé d'or. L'analyse RX des différents produits trempés à partir de cette température montre l'existence de deux phases de formulations NH_4BiF_4 , que nous appellerons $\text{NH}_4\text{BiF}_4\text{-}\beta$, et $\text{NH}_4\text{Bi}_3\text{F}_{10}$. $\text{NH}_4\text{BiF}_4\text{-}\beta$ apparaît ainsi comme une variété haute température de $\text{NH}_4\text{BiF}_4\text{-}\alpha$ préparé en solution méthanolique à plus basse température.

L'existence de NH_4BiF_4 sous deux variétés allotropiques a été confirmée en portant $\text{NH}_4\text{BiF}_4\text{-}\alpha$ à 250°C en tube scellé d'or. Le

spectre du produit obtenu après trempe à partir de cette température est celui de $\text{NH}_4\text{BiF}_4^{-\beta}$. De plus, une analyse thermique différentielle de $\text{NH}_4\text{BiF}_4^{-\alpha}$ en tube scellé, met en évidence un pic endothermique à $t \simeq 180^\circ\text{C}$, caractéristique de la transition $\alpha \rightarrow \beta$. Cette transition n'est pas réversible.

La grande analogie entre les spectres de $\text{NH}_4\text{BiF}_4^{-\beta}$ et de la variété basse température $-\alpha$ de RbBiF_4 [11] a permis d'indexer le spectre de $\text{NH}_4\text{BiF}_4^{-\beta}$ sur la base d'une maille orthorhombique avec les paramètres $a = 13,241 \text{ \AA}$, $b = 7,787 \text{ \AA}$, $c = 14,980 \text{ \AA}$ (Tableau 2). Il apparaît ainsi que la structure de $\text{NH}_4\text{BiF}_4^{-\beta}$ dérive, comme celle de $\text{RbBiF}_4^{-\alpha}$, de la structure de $\text{KCeF}_4^{-\beta}$ [22]. Les paramètres de ces trois phases sont consignés dans le tableau 3. L'ordre supplémentaire dans $\text{RbBiF}_4^{-\alpha}$ et $\text{NH}_4\text{BiF}_4^{-\beta}$ qui implique des valeurs deux fois plus grandes des paramètres a et b est vraisemblablement induit par la plus grande différence de taille entre les cations dans $\text{RbBiF}_4^{-\alpha}$ et $\text{NH}_4\text{BiF}_4^{-\beta}$ que dans $\text{KCeF}_4^{-\beta}$.

A la différence de KBiF_4 et RbBiF_4 qui comportent des variétés de haute température de structure dérivée du type fluorine, $\text{KBiF}_4^{-\beta}$ et $\text{RbBiF}_4^{-\gamma}$ respectivement [7], NH_4BiF_4 ne présente pas de variété allotropique de plus haute température que la variété β . Cette absence est probablement liée à la faible stabilité thermique de ce matériau. Une thermogravimétrie sous azote U de $\text{NH}_4\text{BiF}_4^{-\alpha}$ a mis en évidence, à température croissante, une décomposition de NH_4BiF_4 dès $t \simeq 150^\circ\text{C}$ en

Tableau 2

Diffractogrammes RX de $\text{NH}_4\text{BiF}_4^{-\beta}$ et $\text{RbBiF}_4^{-\alpha}$.

$\text{NH}_4\text{BiF}_4^{-\beta}$				$\text{RbBiF}_4^{-\alpha}$			
h k l	$d_{\text{calc.}} (\text{\AA})$	$d_{\text{obs.}} (\text{\AA})$	I/I ₀	h k l	$d_{\text{calc.}} (\text{\AA})$	$d_{\text{obs.}} (\text{\AA})$	I/I ₀
0 0 2	7,49	7,56	70	0 0 2	7,47	7,48	30
2 0 2	4,96	4,99	38	2 0 2	4,96	4,95	25
1 1 3	4,01	4,01	18	1 1 3	4,00	4,03	4
0 2 1	3,768	3,776	8	0 2 1	3,766	3,771	4
				0 2 2	3,451	3,454	10
3 1 2	3,417	3,422	40				
1 2 2	3,343	3,334	30	1 2 2	3,340	3,343	50
4 0 0	3,310	3,305	25	4 0 0	3,316	3,309	100
2 2 1	3,275	3,285	100	2 2 1	3,275	3,273	90
4 0 2	3,028	3,031	20	4 0 2	3,031	3,021	8
4 1 1	2,985	2,974	12	4 1 1	2,989	2,996	5
				1 2 3	2,987	2,969	8
3 2 2	2,720	2,718	22	3 2 2	2,721	2,726	4
				0 2 4	2,695	2,710	5
0 3 1	2,558	2,558	12	0 3 1	2,556	2,553	5
				5 1 0	2,511	2,513	5
4 2 1	2,487	2,491	10	4 2 1	2,489	2,486	8

Tableau 2 (suite)

				1 3 2	2,410	2,403	5
4 2 2	2,390	2,392	5				
1 1 6	2,340	2,345	40	1 1 6	2,335	2,339	45
2 3 2	2,299	2,294	13	2 3 2	2,299	2,297	28
4 0 5	2,221	2,218	6	4 0 5	2,220	2,219	5
3 0 6	2,173			3 0 6	2,170		
		2,168	12			2,170	10
5 2 1	2,167			5 2 1	2,169		
6 0 2	2,117	2,118	6	6 0 2	2,120	2,120	7
0 1 7	2,064	2,064	2	0 1 7	2,058	2,054	5
4 3 1	2,024	2,027	14	4 3 1	2,024	2,026	10
5 2 3	2,005	2,008	3				
4 0 6	1,994	1,996	6	4 0 6	1,991	1,993	16
0 4 1	1,931	1,931	14	0 4 1	1,929	1,928	25
6 2 1	1,904	1,905	25	6 2 1	1,907	1,907	50
4 3 3	1,890	1,889	17	4 3 3	1,890	1,888	20
0 4 2	1,884	1,883	15	0 4 2	1,883	1,883	20

Tableau 3

Paramètres des mailles élémentaires des phases $\text{KCeF}_4^{-\beta}$,
 $\text{RbBiF}_4^{-\alpha}$ et $\text{NH}_4\text{BiF}_4^{-\beta}$.

$\text{KCeF}_4^{-\beta}$ [22]	$a_0 = 6,289 \overset{\circ}{\text{Å}}$ $b_0 = 3,804 \overset{\circ}{\text{Å}}$ $c_0 = 15,596 \overset{\circ}{\text{Å}}$
$\text{RbBiF}_4^{-\alpha}$ [11]	$a = 13,266 \pm 0,030 \overset{\circ}{\text{Å}} \quad \approx \quad 2 a_0$ $b = 7,783 \pm 0,030 \overset{\circ}{\text{Å}} \quad \approx \quad 2 b_0$ $c = 14,942 \pm 0,030 \overset{\circ}{\text{Å}} \quad \approx \quad c_0$
$\text{NH}_4\text{BiF}_4^{-\beta}$	$a = 13,241 \pm 0,030 \overset{\circ}{\text{Å}} \quad \approx \quad 2 a_0$ $b = 7,787 \pm 0,030 \overset{\circ}{\text{Å}} \quad \approx \quad 2 b_0$ $c = 14,980 \pm 0,030 \overset{\circ}{\text{Å}} \quad \approx \quad c_0$

$\text{NH}_4\text{Bi}_3\text{F}_{10}$, puis en BiF_3 avec départ de NH_4F . A 300°C , la décomposition de NH_4BiF_4 en BiF_3 est totale.

La synthèse de $\text{NH}_4\text{Bi}_3\text{F}_{10}$ à partir des fluorures BiF_3 et NH_4F à 250°C en tube scellé d'or a confirmé l'existence de cette phase mise en évidence par Niznanski et al. [20]. Les diffractogrammes de $\text{NH}_4\text{Bi}_3\text{F}_{10}$ préparé par les deux méthodes sont en effet très proches (Tableau 4). L'apparition dans le diffractogramme de $\text{NH}_4\text{Bi}_3\text{F}_{10}$ préparé par synthèse en tube scellé de petites raies supplémentaires indexables sur la base du paramètre $a_c = 11,974 \text{ \AA}$ et du groupe d'espace $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$ indique cependant que la synthèse en tube scellé conduit à un matériau mieux cristallisé. De plus, l'existence de ces raies implique le choix de la maille multiple de symétrie cubique et de paramètre $a_c \simeq 2 a_F$, a_F étant le paramètre de la maille fluorine.

Isotype des phases KY_3F_{10} [23] et $\text{ABi}_3\text{F}_{10}$ ($A = \text{K, Rb, Tl}$) [7, 21], $\text{NH}_4\text{Bi}_3\text{F}_{10}$ est caractérisé par l'existence d'un ordre 1-3 entre les atomes d'ammonium et de bismuth qui occupent respectivement les sites (8c) et (24e) et une alternance dans le réseau de petits cubes contenant les uns huit atomes de fluor (sites 32f) (motifs de type fluorine $|\text{NH}_4\text{Bi}_3\text{F}_8|^{2+}$), les autres douze atomes de fluor (sites 48i) (motifs cubooctaédriques $|\text{NH}_4\text{Bi}_3\text{F}_{12}|^{2-}$) (Fig.2b). Le polyèdre de coordination des atomes de bismuth est un antiprisme BiF_8 constitué d'atomes de fluor provenant en parties égales des motifs $|\text{NH}_4\text{Bi}_3\text{F}_8|^{2+}$ et $|\text{NH}_4\text{Bi}_3\text{F}_{12}|^{2-}$.

Le système $\text{BiF}_3\text{-NH}_4\text{F}$ est donc caractérisé, comme les autres

Tableau 4

Diffractogramme RX de $\text{NH}_4\text{Bi}_3\text{F}_{10}$.

		Niznanski et al. [20]		ce travail	
h k l	$d_{\text{calc.}} (\text{\AA})$	$d_{\text{obs.}} (\text{\AA})$	I/I ₀	$d_{\text{obs.}} (\text{\AA})$	I/I ₀
2 0 0	5,99	6,00	10	5,97	19
2 2 0	4,23	4,23	14	4,22	26
3 1 1	3,61			3,59	2
2 2 2	3,456	3,450	100	3,449	100
4 0 0	2,993	2,988	36	2,991	44
3 3 1	2,747			2,750	2
4 2 0	2,677	2,677	4	2,677	8
4 2 2	2,444	2,445	4	2,445	7
5 1 1 3 3 3	2,304			2,306	4
4 4 0	2,117	2,115	35	2,118	43
5 3 1	2,024			2,027	3
6 0 0 4 4 2	1,996	1,996	4	1,996	9
6 2 0	1,893	1,894	2	1,893	2
5 3 3	1,826			1,827	4
6 2 2	1,805	1,804	30	1,806	38

Tableau 4 (suite)

4 4 4	1,728	1,727	8	1,731	10
7 1 1 5 5 1	1,677			1,678	2
6 4 0	1,661	1,662	2	1,663	4
6 4 2	1,600	1,601	2	1,603	5
7 3 1	1,559			1,560	1
8 0 0	1,497	1,497	3	1,494	4
8 2 0	1,452			1,454	2
8 2 2 6 6 0	1,411			1,413	2
6 6 2	1,373	1,373	8	1,372	9
8 4 0	1,339	1,338	5	1,337	7
8 4 2	1,306			1,304	2
6 6 4	1,276			1,274	1
8 4 4	1,222	1,222	4	1,221	5

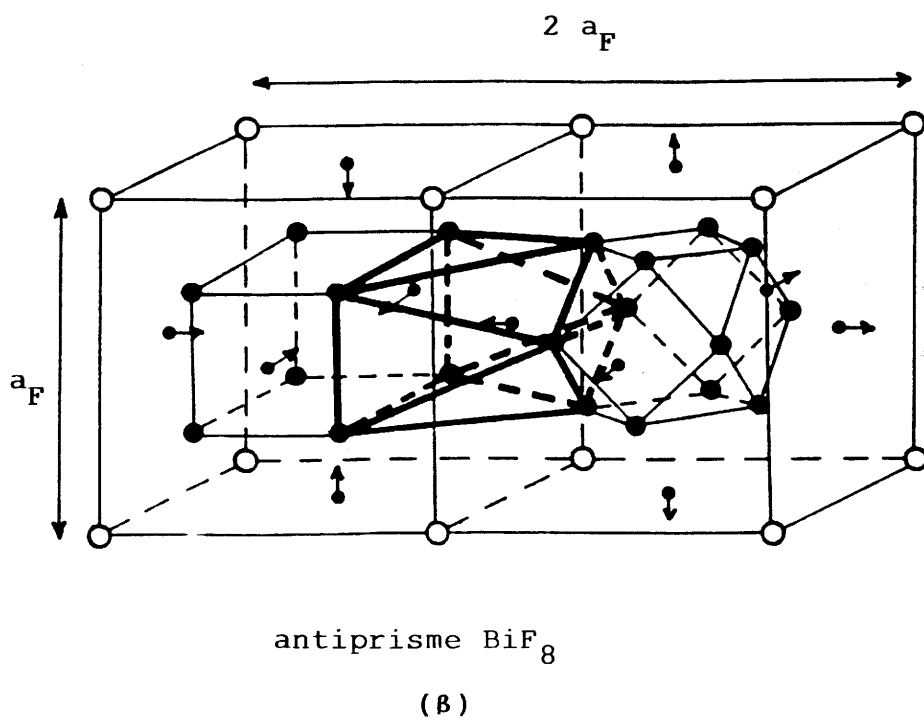
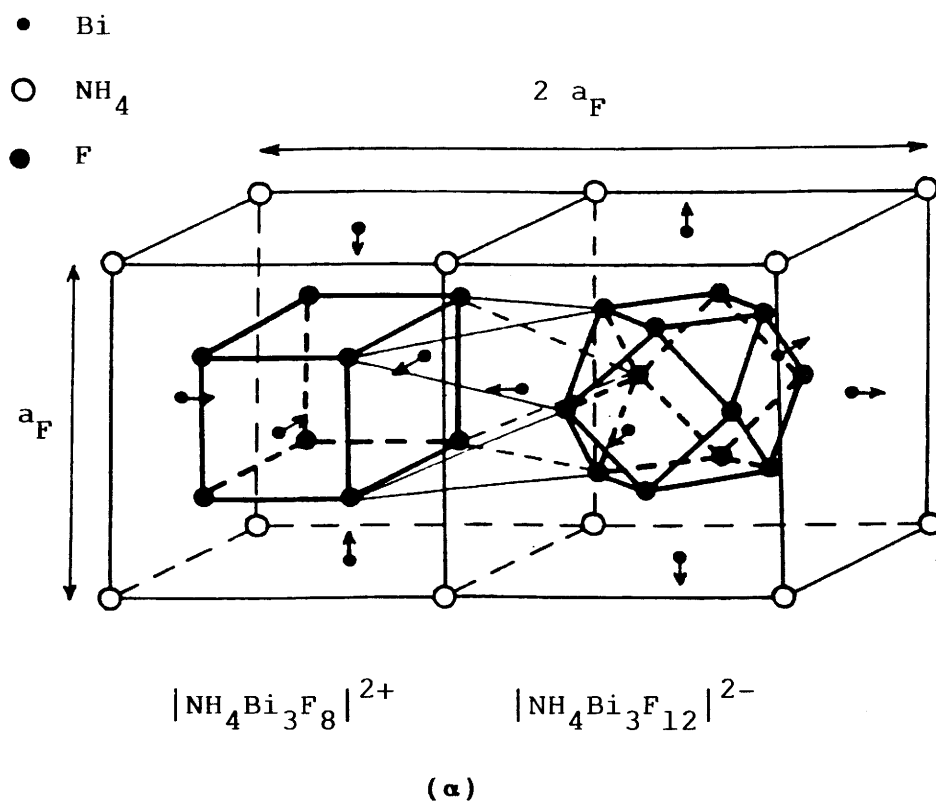


Fig.2b - Structure de la phase NH₄Bi₃F₁₀ : (α) les motifs $|\text{NH}_4\text{Bi}_3\text{F}_8|^{2+}$ et $|\text{NH}_4\text{Bi}_3\text{F}_{12}|^{2-}$; (β) l'antiprisme BiF₈.

systèmes $\text{BiF}_3\text{-AF}$ ($A = \text{K, Rb, Tl}$) par l'existence de deux composés définis, NH_4BiF_4 et $\text{NH}_4\text{Bi}_3\text{F}_{10}$. En revanche, aucun domaine de solution solide de formulation $(\text{NH}_4)_{1-x}\text{Bi}_x\text{F}_{1+2x}$ ($0,50 \leq x \leq x_L$) analogue à $A_{1-x}\text{Bi}_x\text{F}_{1+2x}$ ($A = \text{K, Rb, Tl}$) n'a été mis en évidence au sein du système $\text{BiF}_3\text{-NH}_4\text{F}$.

V-3-Etude des propriétés électriques des phases du système $\text{BiF}_3\text{-NH}_4\text{F}$.

$\text{NH}_4\text{BiF}_4\text{-}\alpha$, $\text{NH}_4\text{BiF}_4\text{-}\beta$ et $\text{NH}_4\text{Bi}_3\text{F}_{10}$ ont été l'objet de mesures électriques par spectroscopie d'impédance. Les échantillons utilisés pour les mesures ont été mis sous forme de pastilles frittées en tube scellé à 150°C dans le cas de $\text{NH}_4\text{BiF}_4\text{-}\alpha$ et à 250°C dans les cas de $\text{NH}_4\text{BiF}_4\text{-}\beta$ et $\text{NH}_4\text{Bi}_3\text{F}_{10}$. Les capacités obtenues sont de l'ordre de 85%. Les mesures de conductivité ont été réalisées, sous atmosphère d'hélium, entre 250 et 370K, pour plusieurs cycles de température.

La figure 3a donne, à titre d'exemple, le diagramme d'impédance complexe, $Z'' = \text{funct.}(Z')$, à diverses températures pour la phase $\text{NH}_4\text{Bi}_3\text{F}_{10}$.

La variation de $\log \sigma$ en fonction de $1000/T$ est représentée dans la figure 3b pour les différentes phases étudiées. Dans le domaine de température considéré, la variation de conductivité avec la température est de type Arrhénius. Nous avons également reporté dans la figure 3b, à titre de comparaison, la variation

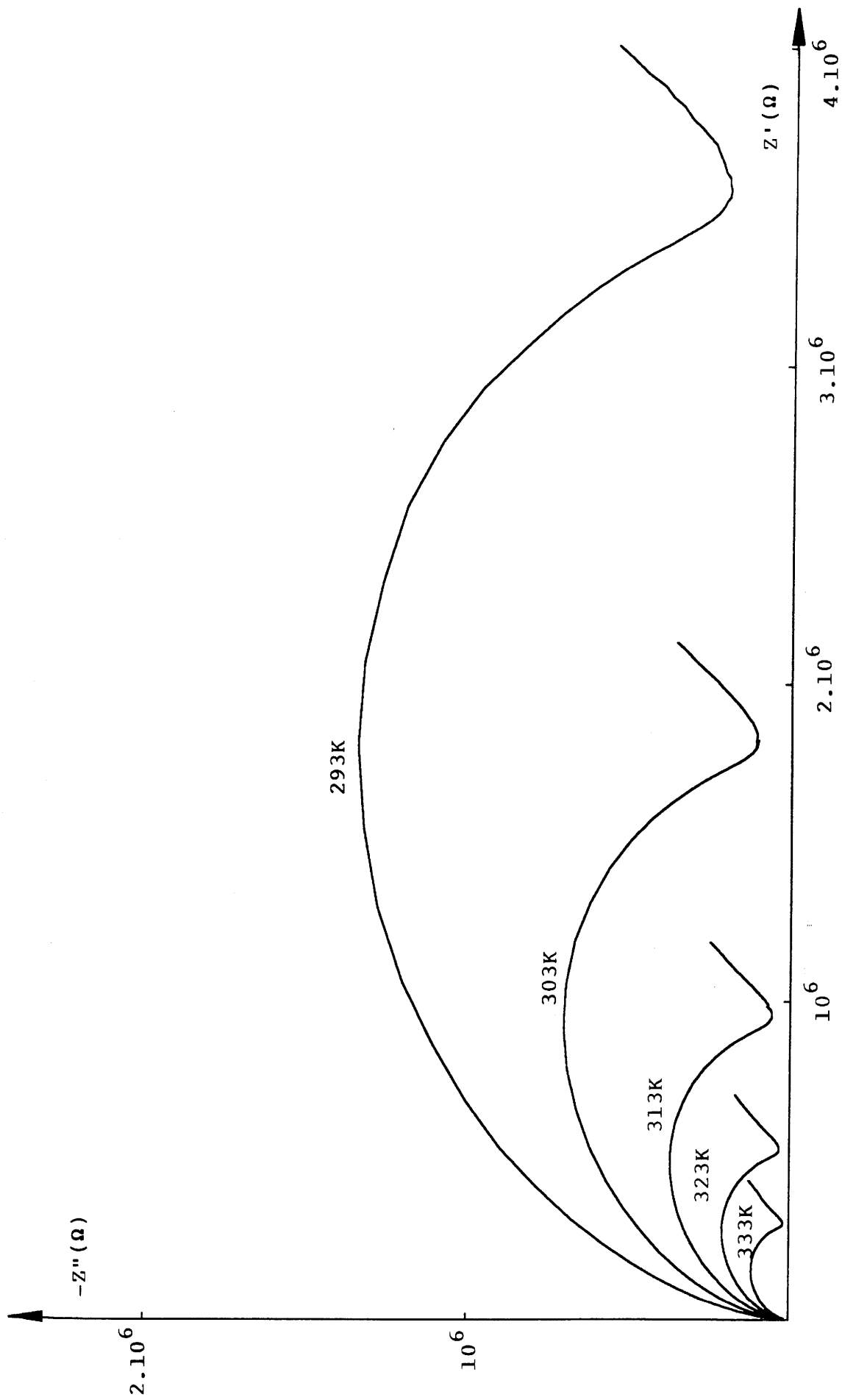


Fig.3a - Diagramme d'impédance complexe $Z = \text{funct.}(Z')$, à diverses températures, pour $\text{NH}_4\text{Bi}_3\text{F}_{10}$.

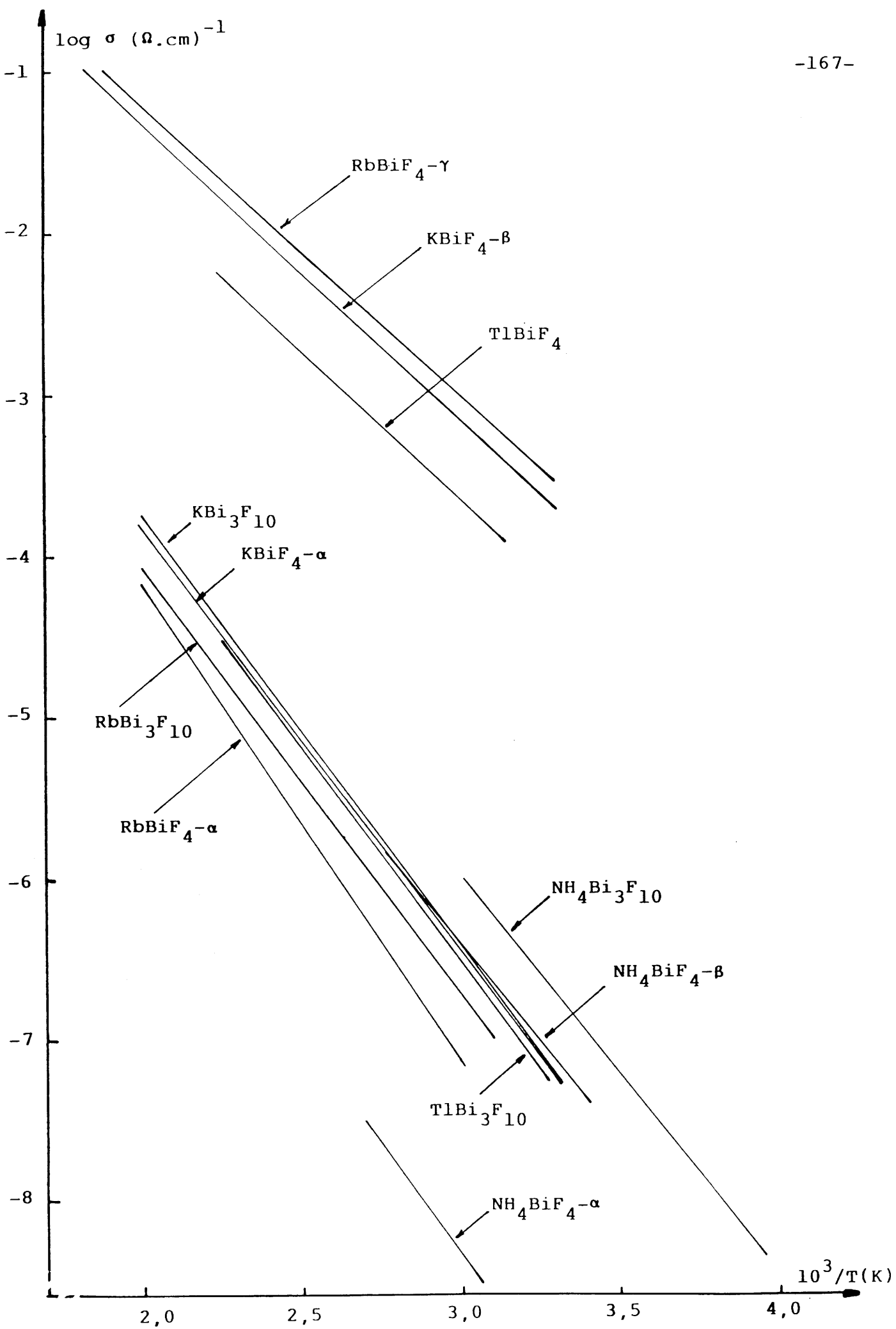


Fig.3b : Variation de $\log \sigma$ vs. $10^3/T$ (k) pour divers matériaux fluorés

de $\log \sigma$ en fonction de $1000/T$ pour les différentes phases mises en évidence au sein des systèmes $\text{BiF}_3\text{-AF}$ ($A = \text{K, Rb, Tl}$) [6,7,10,11,21]. Plusieurs remarques peuvent être formulées :

- Compte tenu de leur faible stabilité thermique, les phases du système $\text{BiF}_3\text{-NH}_4\text{F}$ n'ont pu être l'objet de mesures électriques que dans un domaine de basses températures ($T \leq 370\text{K}$) et il en résulte que les conductivités mesurées sont relativement faibles : $\sigma_{370\text{K}} \approx 10^{-6} (\Omega.\text{cm})^{-1}$.

- Quel que soit le système $\text{BiF}_3\text{-AF}$ ($A = \text{K, Rb, NH}_4$) envisagé, les variétés $\text{ABiF}_4\text{-}\alpha$ de plus basse température qui sont caractérisées par un degré d'ordre plus élevé que les variétés de plus haute température, comportent une énergie d'activation plus élevée et, pour une même température, une conductivité ionique plus faible (Tableau 5).

- La comparaison des propriétés électriques de $\text{NH}_4\text{BiF}_4\text{-}\beta$ et de $\text{RbBiF}_4\text{-}\alpha$, qui sont caractérisées par des propriétés structurales très proches, montre que les performances électriques de la phase de l'ammonium sont supérieures à celles de la phase du rubidium (Tableau 5).

- La comparaison des propriétés électriques des phases $\text{ABi}_3\text{F}_{10}$ ($A = \text{K, Rb, Tl, NH}_4$) montre également que la phase de l'ammonium a les meilleures performances électriques (Tableau 5 et Fig.3b).

Le formalisme du modulus complexe $M^* = 1/\epsilon^* = j \omega C_0 Z^*$ où $j = (-1)^{\frac{1}{2}}$, ω ($\omega = 2\pi f$) est la fréquence angulaire et C_0 la capacité à vide du matériau, a été adopté pour déterminer les

Tableau 5

Valeurs de conductivité à 60°C et de l'énergie d'activation de quelques fluorures de bismuth trivalent.

	$\sigma_{60^\circ\text{C}} (\Omega.\text{cm})^{-1}$	ΔE_σ (eV.)
$\text{KBiF}_4\text{-}\beta$ (H.T.)	- 3,16	0,38
$\text{KBiF}_4\text{-}\alpha$ (B.T.)	- 6,46	0,49
$\text{RbBiF}_4\text{-}\gamma$ (H.T.)	- 3,00	0,37
$\text{RbBiF}_4\text{-}\alpha$ (B.T.)	- 7,15	0,59
TlBiF_4	- 3,65	0,36
$\text{NH}_4\text{BiF}_4\text{-}\beta$ (H.T.)	- 6,42	0,48
$\text{NH}_4\text{BiF}_4\text{-}\alpha$ (B.T.)	- 8,35	0,55
$\text{KBi}_3\text{F}_{10}$	- 6,44	0,53
$\text{RbBi}_3\text{F}_{10}$	- 6,74	0,53
$\text{TlBi}_3\text{F}_{10}$	- 6,50	0,53
$\text{NH}_4\text{Bi}_3\text{F}_{10}$	- 6,00	0,49

temps de relaxation de conductivité dans $\text{NH}_4\text{Bi}_3\text{F}_{10}$ et $\text{RbBi}_3\text{F}_{10}$. Ce formalisme permet en effet de s'affranchir des problèmes relatifs à la polarisation des électrodes et autres effets interfaciaux dans les électrolytes solides [24].

La variation de $\log M'$ (M' : partie réelle du module complexe) à diverses températures en fonction de $\log f$ est représentée dans la figure 4a pour $\text{NH}_4\text{Bi}_3\text{F}_{10}$. Quelle que soit la température, M' atteint à hautes fréquences une valeur constante $M'_\infty = 1/\epsilon'_\infty$. Aux basses fréquences, la valeur de M' est très petite, ce qui indique que les phénomènes de polarisation aux électrodes se traduisent par une contribution à M^* négligeable et peuvent être ignorés lorsque les données électriques sont analysées dans le formalisme du module complexe [25].

Les spectres normalisés M''/M''_{max} relatifs à diverses températures sont donnés dans la figure 4b. Pour une température donnée, le spectre de M''/M''_{max} en fonction de la fréquence met en évidence un pic dissymétrique centré approximativement dans la région de dispersion de M' . Le petit domaine de fréquence où le pic est observé correspond au passage à fréquence décroissante d'une mobilité à courte distance à une mobilité à longue distance. D'une manière plus quantitative, il est défini par la relation $\omega\tau_\sigma=1$, où τ_σ représente le temps de relaxation de conductivité le plus probable [25].

De part et d'autre de la fréquence du pic, les courbes dissymétriques de M''/M''_{max} en fonction de la fréquence sont en ac-

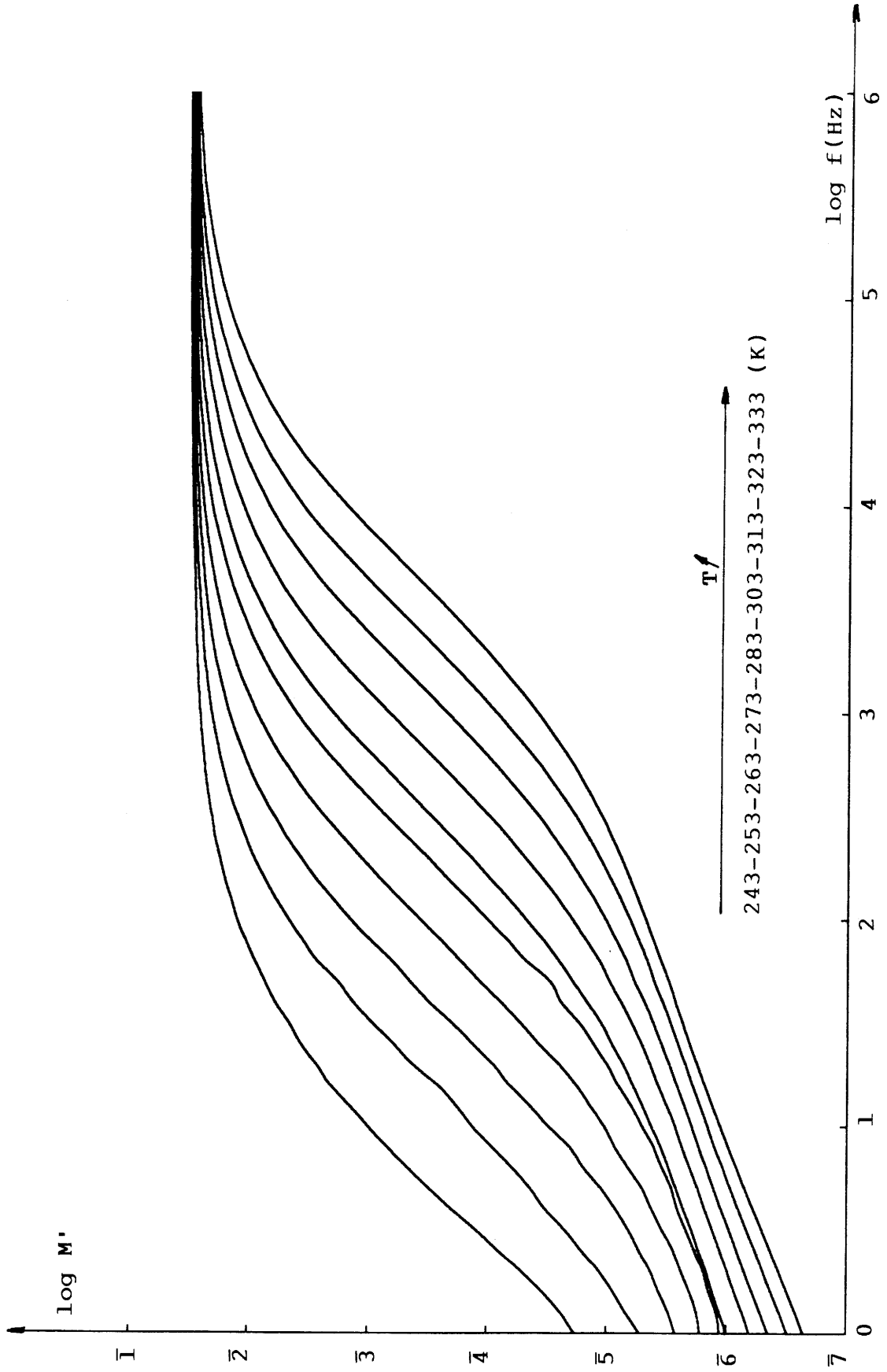


Fig.4a : Variation de $\log M'$ en fonction de $\log f$, à diverses températures, pour $\text{NH}_4\text{Bi}_3\text{F}_{10}$.

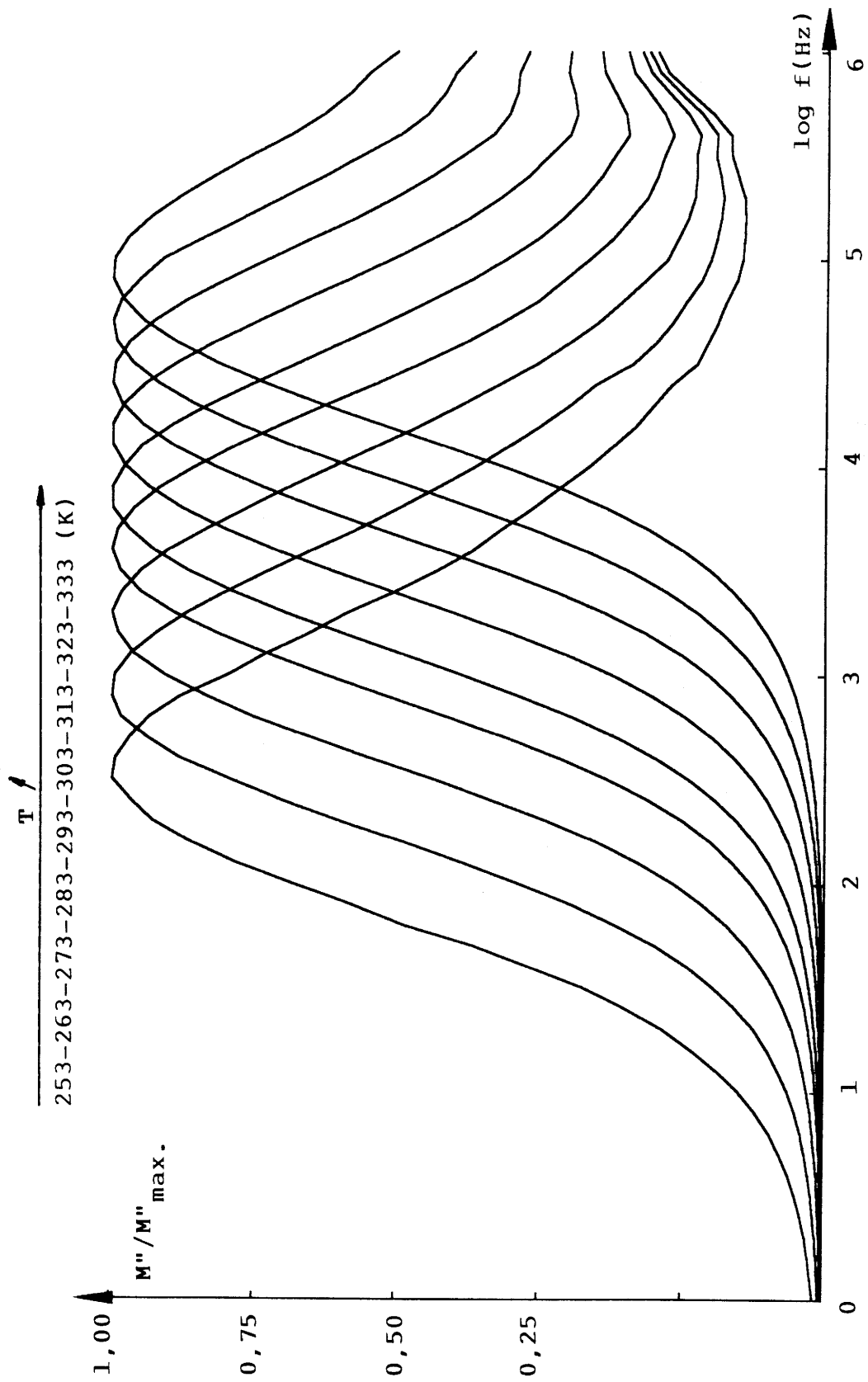


Fig. 4b : Variation de $M''/M''_{max.}$ en fonction de $\log f$, à diverses températures, pour $\text{NH}_4\text{Bi}_3\text{F}_{10}$.

cord avec un comportement non exponentiel de la fonction de relaxation et peuvent être décrites par la fonction de Kohlrausch $\varphi(t) = \exp[-(t/\tau_\sigma)^\beta]$ [25-27] : dans cette expression, τ_σ et β ($0 < \beta < 1$) sont respectivement le temps de relaxation de conductivité et le paramètre de Kohlrausch qui représente l'écart entre la relaxation de conductivité expérimentale et une relaxation de type Debye ($\beta=1$). Les valeurs inférieures à 1 du paramètre β ($\beta = 1,14/\text{FWHH}$ où FWHH est la largeur à mi-hauteur du pic de M''/M''_{max}) ont été interprétées soit comme représentatives d'une distribution de temps de relaxation [28,29], soit comme caractéristiques de mouvements coopératifs entre porteurs de charge [30-32].

Lorsque la température augmente, le maximum du pic du modulus M''/M''_{max} se déplace vers les hautes fréquences (Fig.4b). La variation de la fréquence de saut f_p ($f_p = 1/2\pi\tau_\sigma$) relative à M''_{max} en fonction de la température est donnée pour $\text{NH}_4\text{Bi}_3\text{F}_{10}$ dans la figure 4c où a été reportée également la variation avec la température de la conductivité de ce matériau. Un comportement de type Arrhénius avec des énergies d'activation très proches ($\Delta E_\sigma = 0.49$ eV., $\Delta E_f = 0.50$ eV.) peut être observé pour la conductivité et la fréquence de saut. Ce résultat suggère que le transport des ions F^- dans $\text{NH}_4\text{Bi}_3\text{F}_{10}$ est dû à un mécanisme de "hopping" [24].

L'analyse des données électriques de $\text{RbBi}_3\text{F}_{10}$ dans le formalisme du modulus complexe conduit à des résultats analogues. Les variations de $\log f_p$ avec la température peuvent être comparées

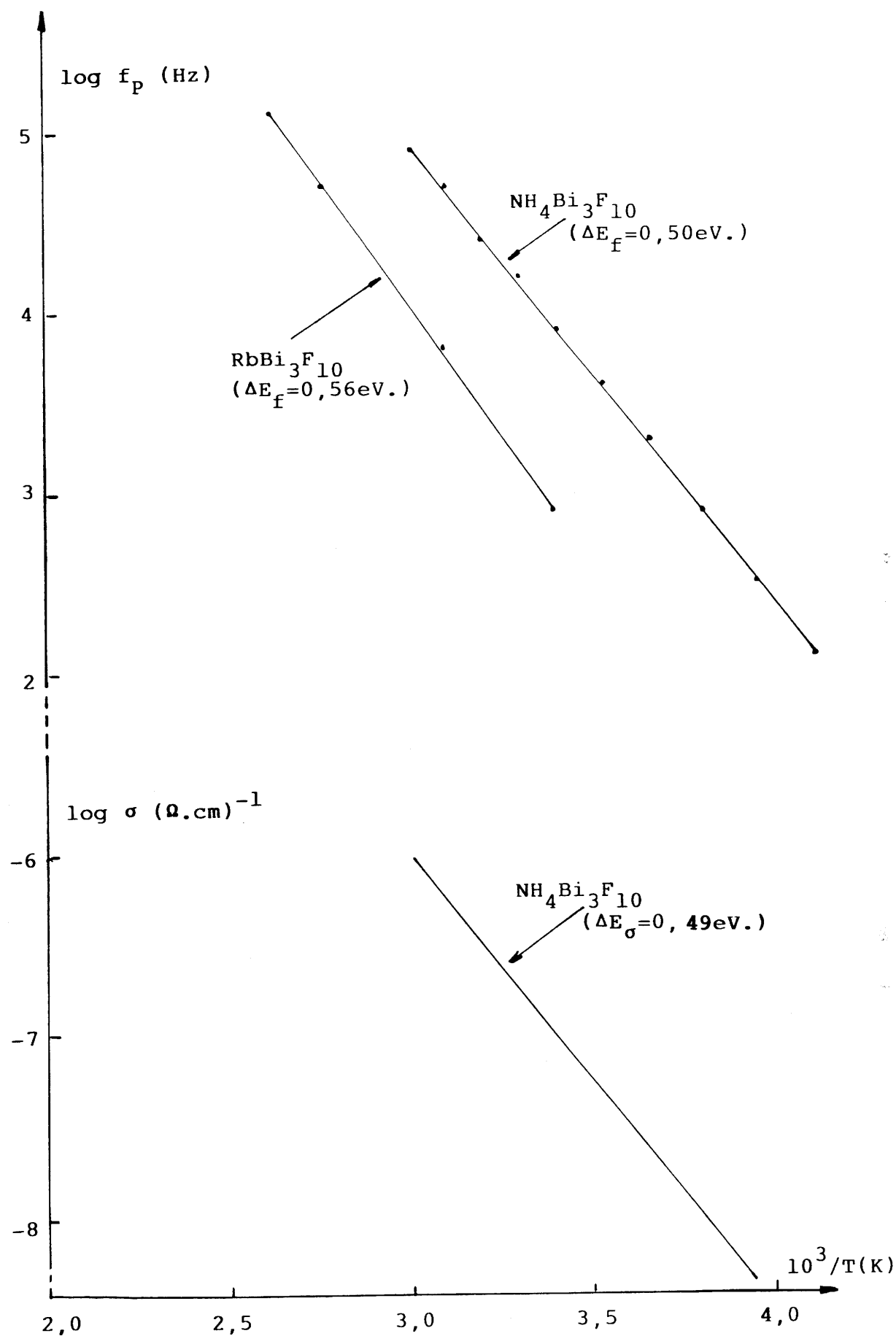


Fig.4c : Variation de la conductivité pour $\text{NH}_4\text{Bi}_3\text{F}_{10}$ et de la fréquence de saut pour $\text{NH}_4\text{Bi}_3\text{F}_{10}$ et $\text{RbBi}_3\text{F}_{10}$ en fonction de la température.

dans la figure 4c pour $\text{NH}_4\text{Bi}_3\text{F}_{10}$ et $\text{RbBi}_3\text{F}_{10}$. Quelle que soit la température, la fréquence de saut à température donnée est plus élevée dans $\text{NH}_4\text{Bi}_3\text{F}_{10}$ qui présente de meilleures performances électriques (Fig.4c et Tableau 5).

D'autre part, la variation du paramètre β avec la température est représentée dans la figure 4d pour $\text{NH}_4\text{Bi}_3\text{F}_{10}$ et $\text{RbBi}_3\text{F}_{10}$. Dans le domaine de température considéré, β ne dépend que très peu de la température. La valeur de β est plus faible pour le fluorure d'ammonium que pour le fluorure de rubidium. Un tel résultat peut s'interpréter par une plus large distribution des temps de relaxation dans $\text{NH}_4\text{Bi}_3\text{F}_{10}$, conséquence des mouvements supplémentaires des ions NH_4^+ propres à ce matériau.

Les deux phases de l'ammonium $\text{NH}_4\text{BiF}_4^{-\beta}$ et $\text{NH}_4\text{Bi}_3\text{F}_{10}$, comparées aux phases homologues du rubidium, $\text{RbBiF}_4^{-\alpha}$ et $\text{RbBi}_3\text{F}_{10}$ respectivement, présentent de meilleures propriétés électriques à longue distance (Fig.3b et Tableau 5). Un même comportement peut être observé au sein des séries ASn_2F_5 et A_2SbF_5 ($\text{A} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Tl}, \text{NH}_4$) où la phase de l'ammonium a les meilleures performances électriques [34,37]. La plus grande mobilité des ions F^- dans les phases de l'ammonium est vraisemblablement due à des mouvements assistés de rotation des ions NH_4^+ dans un mécanisme de roue dentée [12,13]. Des investigations par RMN (^1H et ^{19}F) des phases du système $\text{BiF}_3\text{-NH}_4\text{F}$ ont donc été entreprises afin de déterminer la nature des différents mouvements dans ces matériaux en fonction de la température.

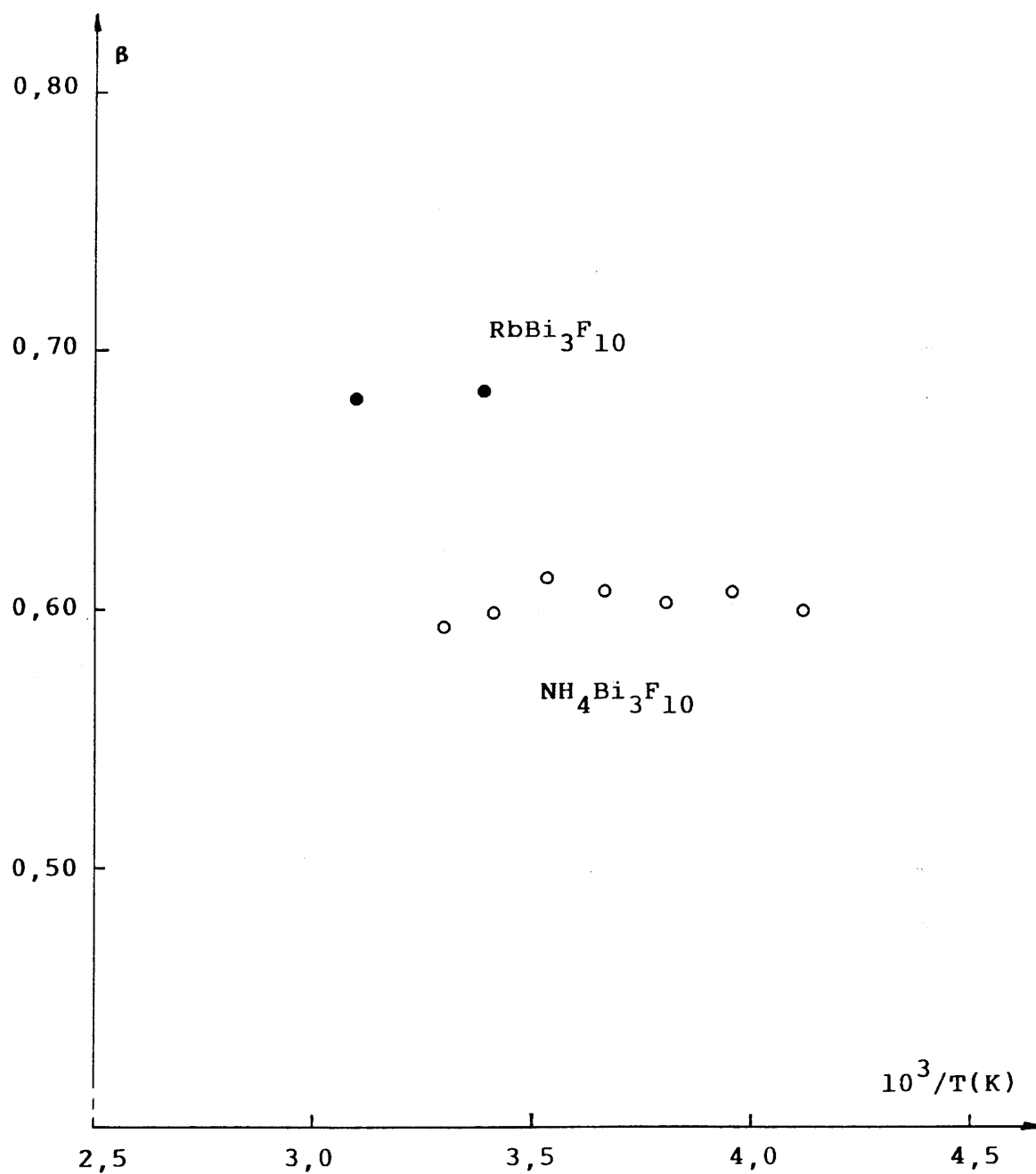


Fig.4d : Variation du paramètre de Kohlrausch (β) en fonction de la température pour $\text{NH}_4\text{Bi}_3\text{F}_{10}$ et $\text{RbBi}_3\text{F}_{10}$.

V-4-Investigation des phases du système $\text{BiF}_3\text{-NH}_4\text{F}$ par RMN des noyaux ^1H et ^{19}F .

Les différentes informations obtenues à partir des techniques RMN appliquées successivement aux noyaux ^1H et ^{19}F , variation de la largeur de raie et du second moment avec la température, mesure des temps de relaxation, ont permis d'analyser la dynamique des mouvements de l'ion NH_4^+ dans divers matériaux fluorés de l'ammonium, tels que NH_4AlF_4 [33], $\text{NH}_4\text{Sn}_2\text{F}_5$ [34], $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ [35, 36], $(\text{NH}_4)_2\text{SbF}_5$ [37], $(\text{NH}_4)_3\text{MF}_6$ ($\text{M} = \text{Al}, \text{In}, \text{Ga}$) [38-41], $(\text{NH}_4)_3\text{ZrF}_7$ [42,43]. Dans ces matériaux, les ions NH_4^+ sont animés de mouvements de réorientation, thermiquement activés, dès les très basses températures et dans un large domaine thermique. Ces mouvements peuvent être des rotations autour d'axes privilégiés tels que les axes C_2 ou C_3 . A température croissante, les ions NH_4^+ peuvent être animés de mouvements de rotation isotrope, dans la mesure où l'énergie thermique est suffisante pour contre-carrer le champ électrique dû aux anions proches voisins. Enfin, dans un domaine de plus haute température, si les mouvements à longue distance sont dus aux ions F^- dans des phases telles que $\text{NH}_4\text{Sn}_2\text{F}_5$ [34] et $(\text{NH}_4)_2\text{SbF}_5$ [37], des mouvements de diffusion des ions NH_4^+ ont été annoncés dans des phases telles que $(\text{NH}_4)_3\text{MF}_6$ ($\text{M} = \text{Al}, \text{In}, \text{Ga}$) [38-41] et $(\text{NH}_4)_3\text{ZrF}_7$ [42,43].

Une représentation schématique de la variation de la largeur

de raie du proton ^1H avec la température est donnée dans la figure 5 pour les matériaux de l'ammonium; deux étapes peuvent expérimentalement être mises en évidence à température croissante [44] :

- Un premier retrécissement de la largeur de raie, du plateau de basse température (réseau rigide) au plateau médian, correspond aux mouvements de rotation de l'ion ammonium. Dans ce domaine, la raie reste d'allure gaussienne car les interactions dipolaires statiques subsistent entre les atomes d'hydrogène appartenant à des groupements NH_4^+ différents et dont la position moyenne, fixe, est celle de l'atome d'azote.

- A plus haute température, un second retrécissement, du plateau médian au plateau de haute température est attribué à des mouvements de diffusion (H^+ ou NH_4^+) à-travers le réseau. Dans ce domaine diffusif où la raie devient lorentzienne, une dynamique d'échange a lieu entre protons appartenant à des groupements NH_4^+ différents.

La largeur de raie résiduelle, de l'ordre de 0,1 G. , résulte de l'inhomogénéité du champ magnétique expérimental.

Une investigation par RMN des noyaux ^1H et ^{19}F des phases $\text{NH}_4\text{BiF}_4^{-\alpha}$, $\text{NH}_4\text{BiF}_4^{-\beta}$ et $\text{NH}_4\text{Bi}_3\text{F}_{10}$ a été entreprise. Par souci de comparaison, elle a été étendue , dans le cas du noyau ^{19}F , aux phases homologues du rubidium , $\text{RbBiF}_4^{-\alpha}$ et $\text{RbBi}_3\text{F}_{10}$. Nous présenterons tout d'abord les résultats relatifs aux phases de plus haute symétrie, $\text{NH}_4\text{Bi}_3\text{F}_{10}$ et $\text{RbBi}_3\text{F}_{10}$.

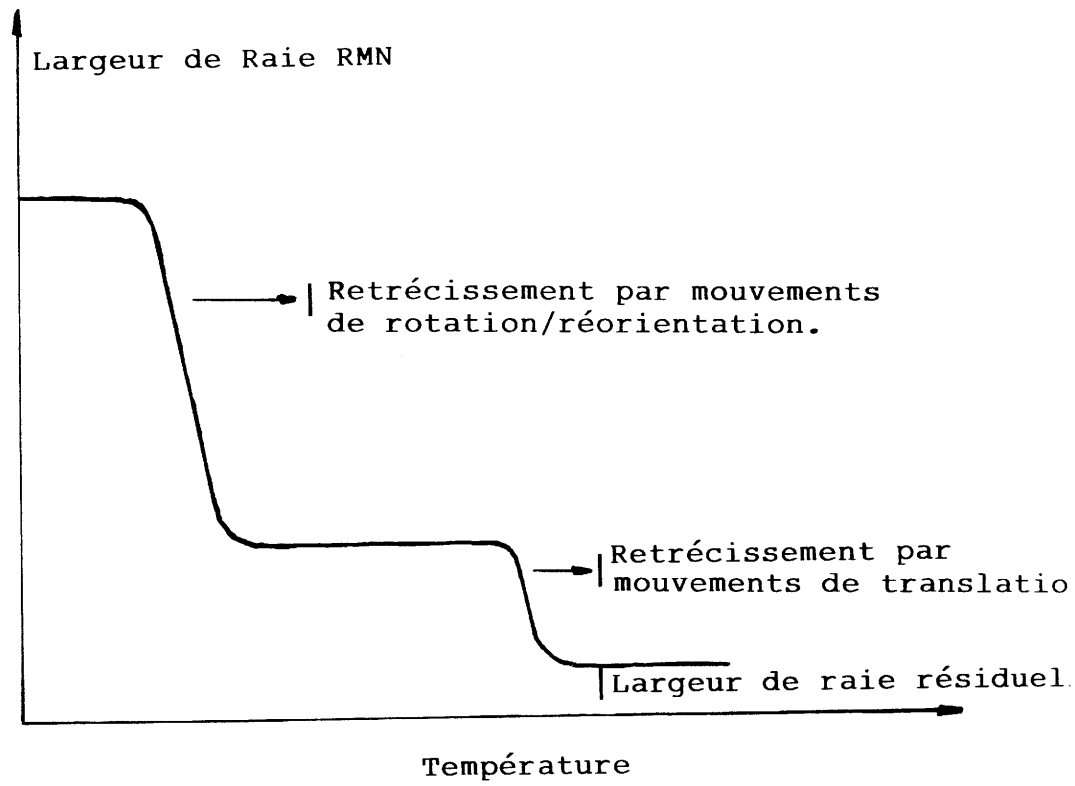


Fig.5 : Représentation schématique de la variation de la largeur de raie RMN de ^1H en fonction de la température pour un matériau à l'état solide contenant l'ion ammonium.

V-4-1-NH₄Bi₃F₁₀ et RbBi₃F₁₀.

a) Spectres RMN de ¹H (NH₄Bi₃F₁₀) et de ¹⁹F (NH₄Bi₃F₁₀ et RbBi₃F₁₀) à différentes températures.

Le spectre RMN de proton à différentes températures est représenté dans la figure 6a pour NH₄Bi₃F₁₀. La raie est symétrique dans tout le domaine des températures de mesure et se retrécit à température croissante. Une déconvolution de la raie est donnée dans la figure 6b pour T = 293K : un bon accord est obtenu avec un mélange de deux fonctions, l'une gaussienne, l'autre lorentzienne, de même largeur à mi-hauteur ($\Delta H_{1/2} = 93,26$ ppm), centrées sur la même fréquence ($\nu = -3,87$ ppm) et telles que le rapport Gauss./Lorent. soit égal à 0,80. A température croissante, les simulations indiquent une diminution régulière du rapport Gauss./Lorent. de 1 (193K) à 0,50 (403K). La variation du spectre de proton avec la température et les résultats de simulation impliquent l'existence dans NH₄Bi₃F₁₀ de mouvements des ions NH₄⁺ dont la nature sera précisée plus loin.

Le spectre RMN de ¹⁹F à différentes températures est donné dans la figure 7a pour NH₄Bi₃F₁₀. Deux pics, appelés p₁ et p₂, sont mis en évidence à la température de mesure la plus basse (123K). Une déconvolution du spectre à cette température, donnée dans la figure 7b, montre la présence de deux contributions, dans le rapport p₁/p₂ = 40/60. La nature gaussienne

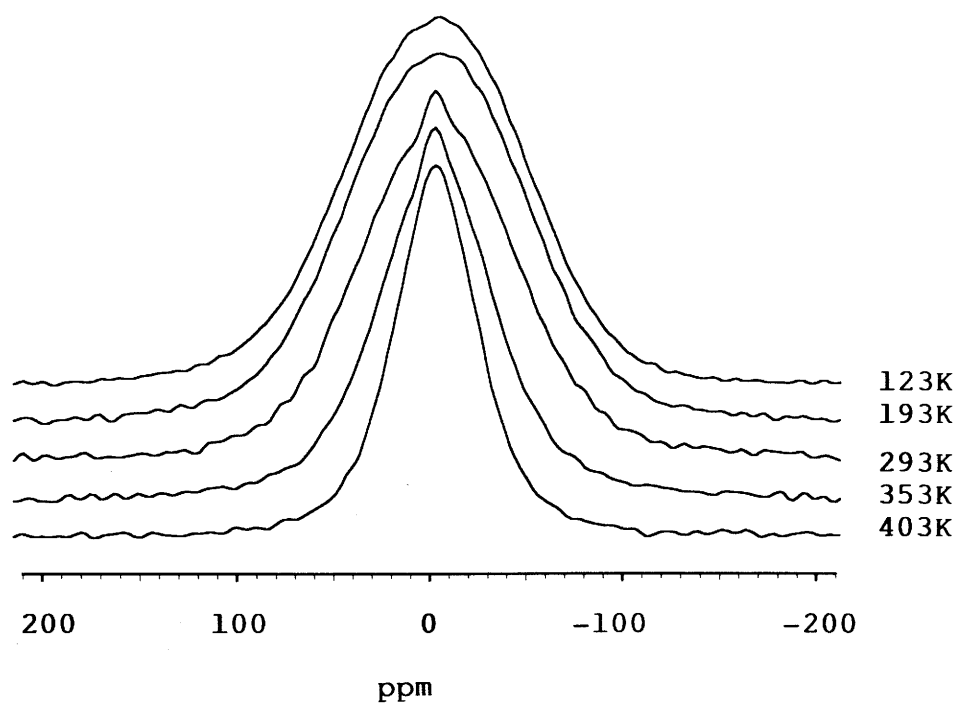


Fig.6a : Variation thermique du spectre RMN de ^1H pour $\text{NH}_4\text{Bi}_3\text{F}_{10}$.

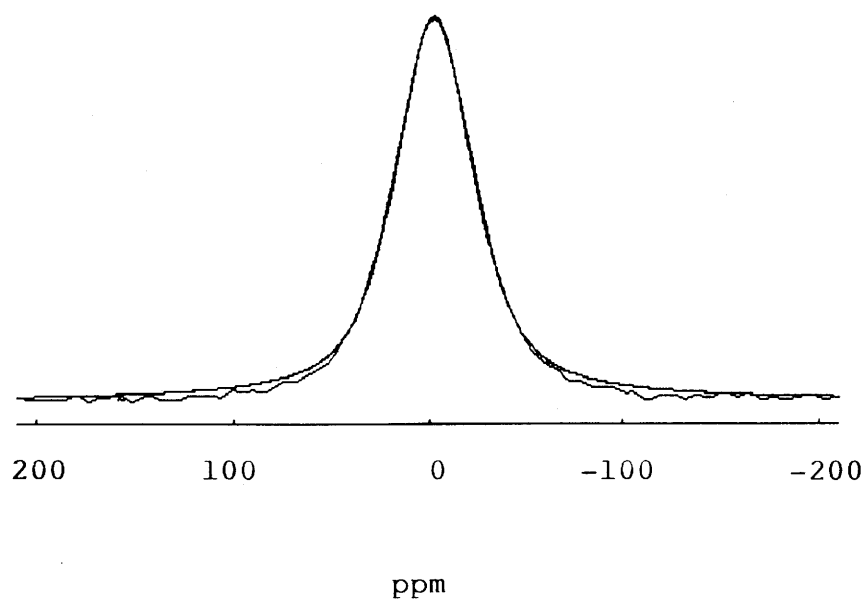


Fig.6b : Déconvolution du spectre RMN de ^1H à 293K pour $\text{NH}_4\text{Bi}_3\text{F}_{10}$.

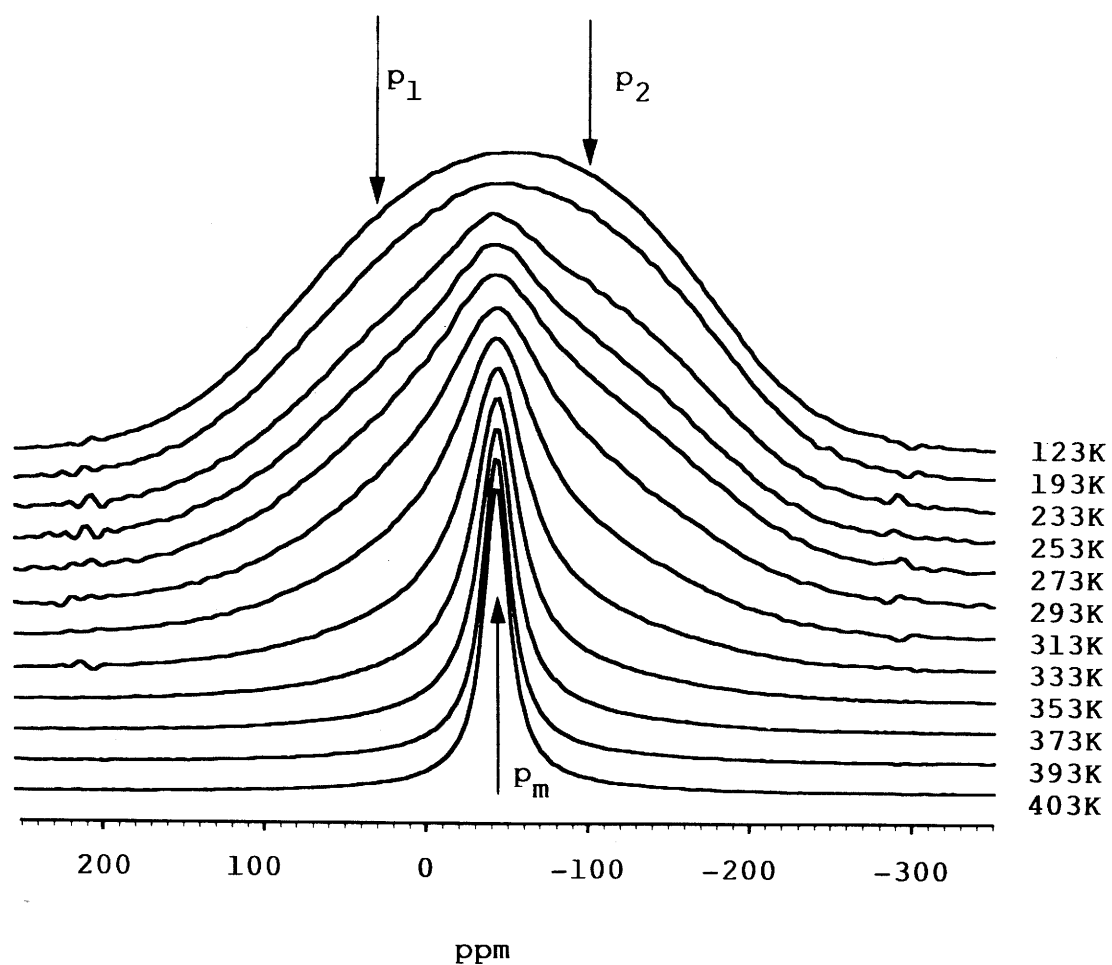


Fig.7a : Variation thermique du spectre RMN de ^{19}F pour $\text{NH}_4\text{Bi}_3\text{F}_{10}$.

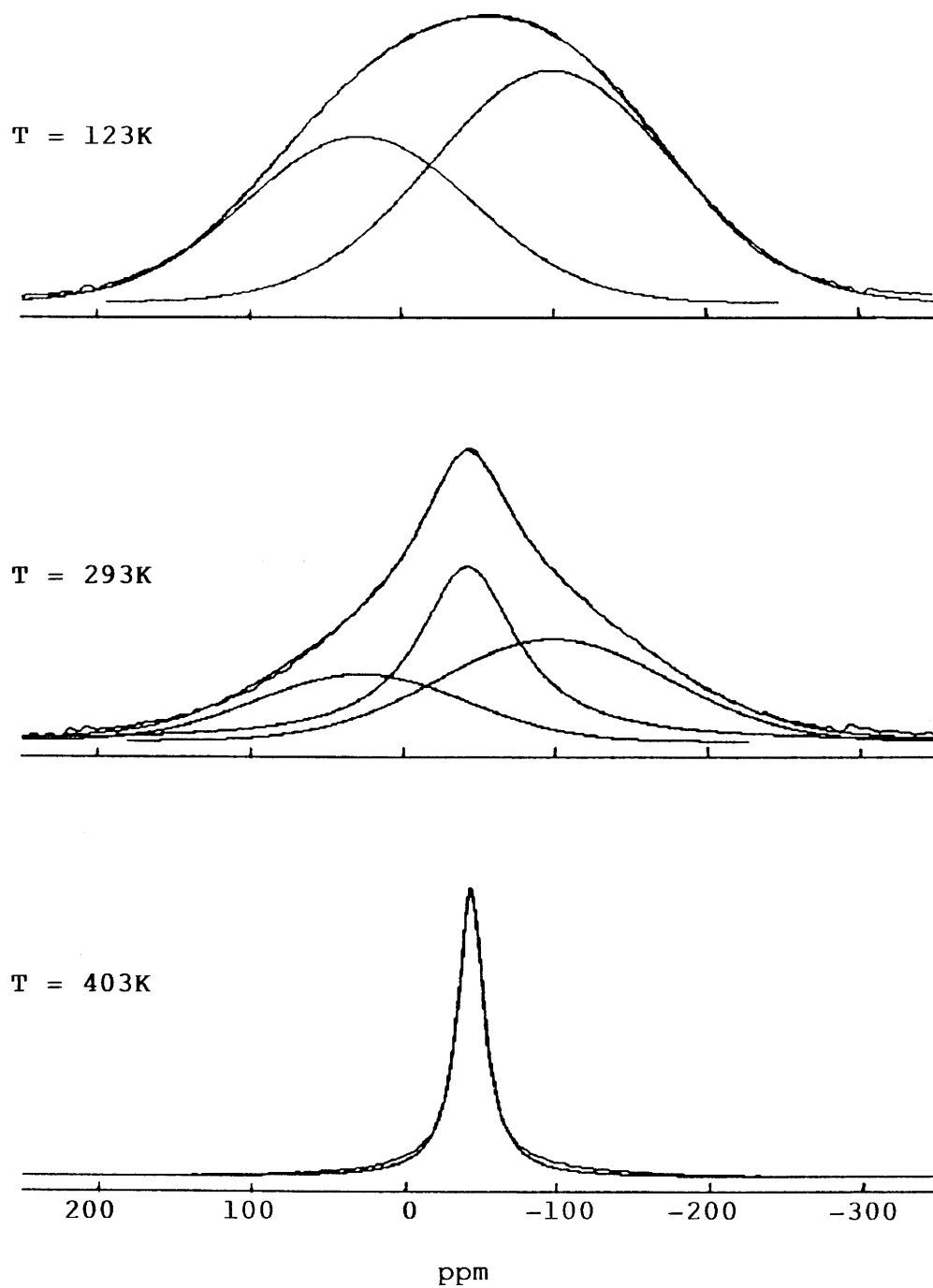


Fig.7b : Déconvolution du spectre RMN de ^{19}F à différentes températures pour $\text{NH}_4\text{Bi}_3\text{F}_{10}$.

des deux fonctions de simulation implique qu'à cette température tous les ions F^- sont fixes à l'échelle de la RMN. La structure de $NH_4Bi_3F_{10}$ a été précédemment décrite comme une alternance dans les trois directions de l'espace de motifs de type "cubelet", $|NH_4Bi_3F_8|^{2+}$, et de motifs cubooctaédriques, $|NH_4Bi_3F_{12}|^{2-}$. Le rapport des ions fluorure dans ces deux motifs étant égal à 8/12, les pics p_1 et p_2 apparaissent comme représentatifs des ions fluorure appartenant respectivement aux motifs de type "cubelet" et aux motifs cubooctaédriques.

Au-dessus de $T \simeq 200K$, un nouveau pic p_m , situé entre les pics p_1 et p_2 , peut être observé et croît avec la température (Fig. 7a). A titre indicatif, les déconvolutions du spectre de ^{19}F à 293 et 403K sont représentés dans la figure 7b. Le pic p_m simulé par une fonction lorentzienne représente les ions fluorure mobiles à l'échelle de la RMN. A 403K, la proportion d'ions fluorure mobiles est voisine de 100% (Fig. 7b).

La variation thermique des pourcentages d'ions F^- proportionnels aux surfaces des pics p_1 , p_2 et p_m est donnée dans la figure 7c. Le pic p_m augmente avec la température au détriment à la fois des deux pics p_1 et p_2 ; en effet, la valeur du rapport p_1/p_2 peut être considérée comme constante et proche de 0,66, quelle que soit la température (Fig. 7d) . La proportion d'ions fluorure mobiles à l'échelle de la RMN augmente lentement avec la température entre 123 et $\simeq 250K$, puis rapidement au-dessus de $\simeq 250K$ (Fig. 7c).

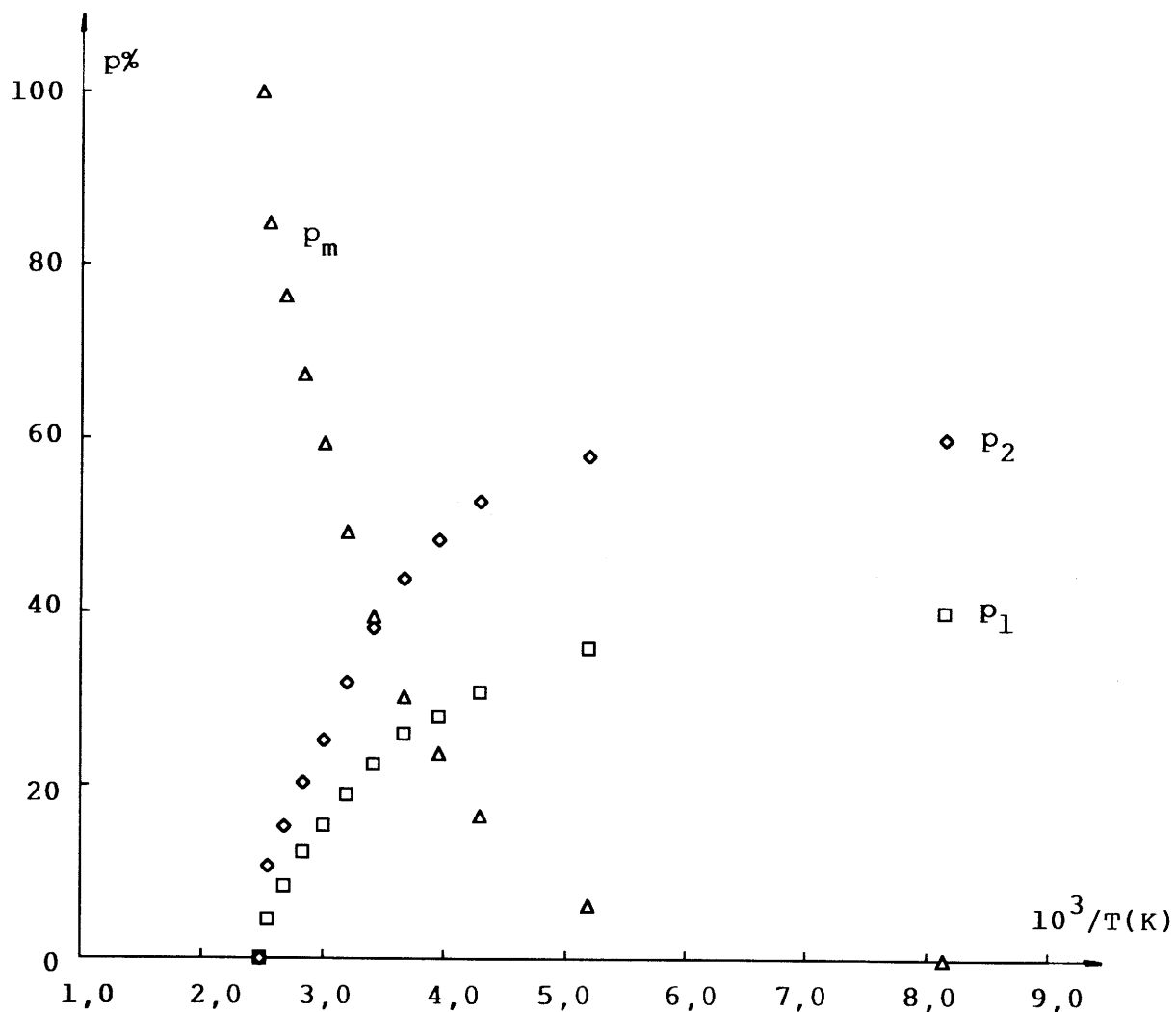


Fig.7c : Variation thermique des pourcentages d'ions F^- proportionnels aux surfaces des pics p_1, p_2 et p_m correspondant à la déconvolution de la raie RMN de ^{19}F pour $NH_4Bi_3F_{10}$.

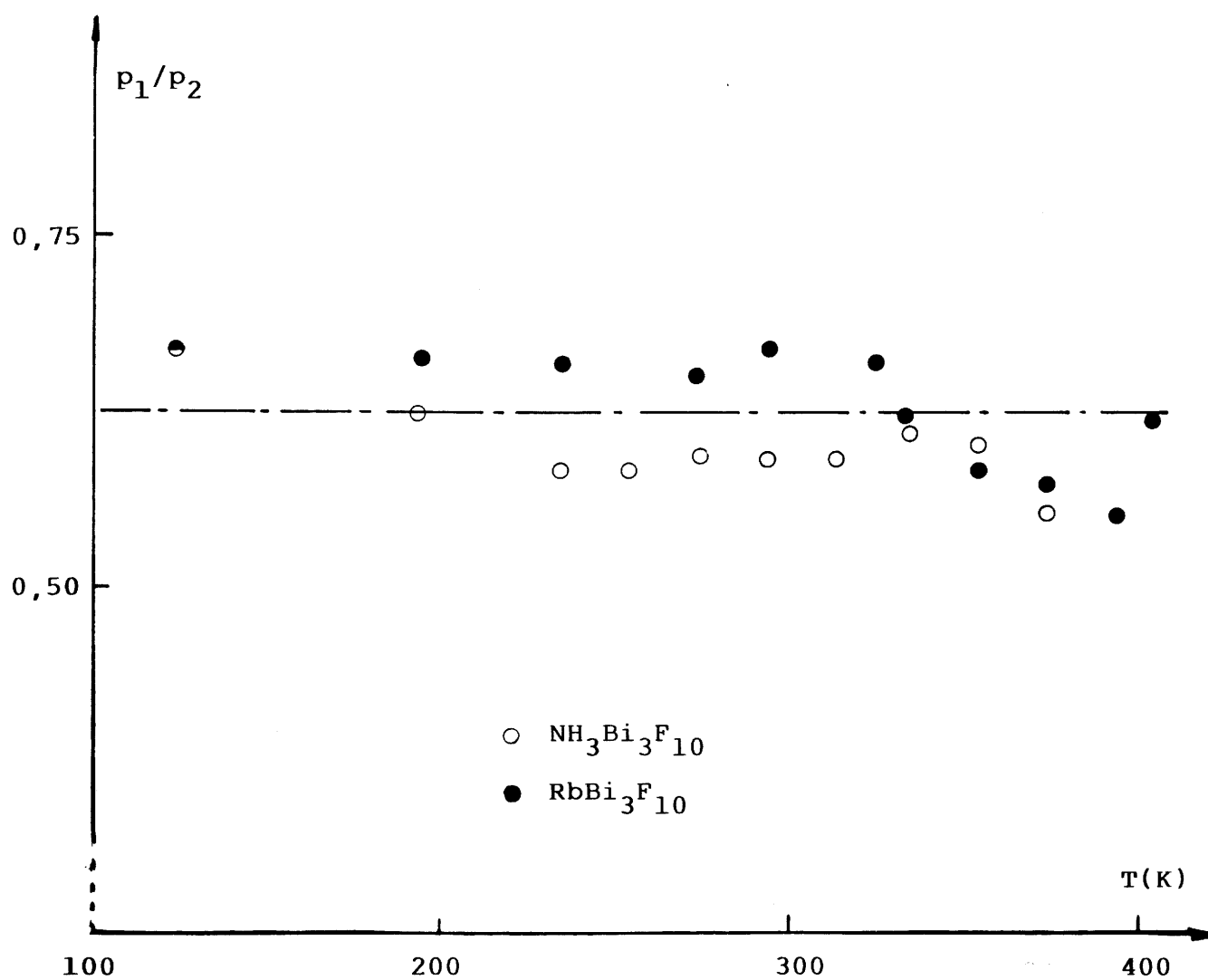


Fig.7d : Variation avec la température du rapport p_1/p_2 pour $NH_4Bi_3F_{10}$ et $RbBi_3F_{10}$.

Les figures 8a et 8b donnent respectivement le spectre RMN de ^{19}F et la déconvolution de ce spectre pour $\text{RbBi}_3\text{F}_{10}$ à différentes températures. Les résultats obtenus pour le fluorure de rubidium sont très proches de ceux mis en évidence pour le fluorure homologue de l'ammonium. A température croissante, un pic p_m représentatif des ions fluorure mobiles à l'échelle de la RMN se développe au détriment des deux pics p_1 et p_2 représentatifs des deux sous-réseaux fluorés fixes et tels que le rapport de leurs surfaces à 123K soit $p_1/p_2 = 40/60$.

La variation thermique des pourcentages d'ions fluorure proportionnels aux surfaces des pics p_1 , p_2 et p_m est représentée pour $\text{RbBi}_3\text{F}_{10}$ dans la figure 8c : l'augmentation de p_m avec la température au détriment de p_1 et p_2 est analogue à celle observée pour $\text{NH}_4\text{Bi}_3\text{F}_{10}$ (Fig. 7c) et, quelle que soit la température, les points représentatifs du rapport p_1/p_2 se placent de part et d'autre de la même droite horizontale ($p_1/p_2 \simeq 0,63$) pour les deux matériaux, $\text{RbBi}_3\text{F}_{10}$ et $\text{NH}_4\text{Bi}_3\text{F}_{10}$ (Fig. 7d).

La variation thermique du pourcentage d'ions fluorure mobiles à l'échelle de la RMN dans ces deux fluorures peut être comparée dans la figure 8d. Quelle que soit la température, $(p_m)\%$ est un peu plus élevé pour la phase de l'ammonium que pour celle du rubidium, et, à la température expérimentale la plus élevée (403K), $(p_m)\%$ est $\simeq 100$ pour $\text{NH}_4\text{Bi}_3\text{F}_{10}$ et seulement $\simeq 80$ pour $\text{RbBi}_3\text{F}_{10}$. Ces résultats de RMN de ^{19}F corroborent ceux obtenus par spectroscopie d'impédance. En effet, le fluorure

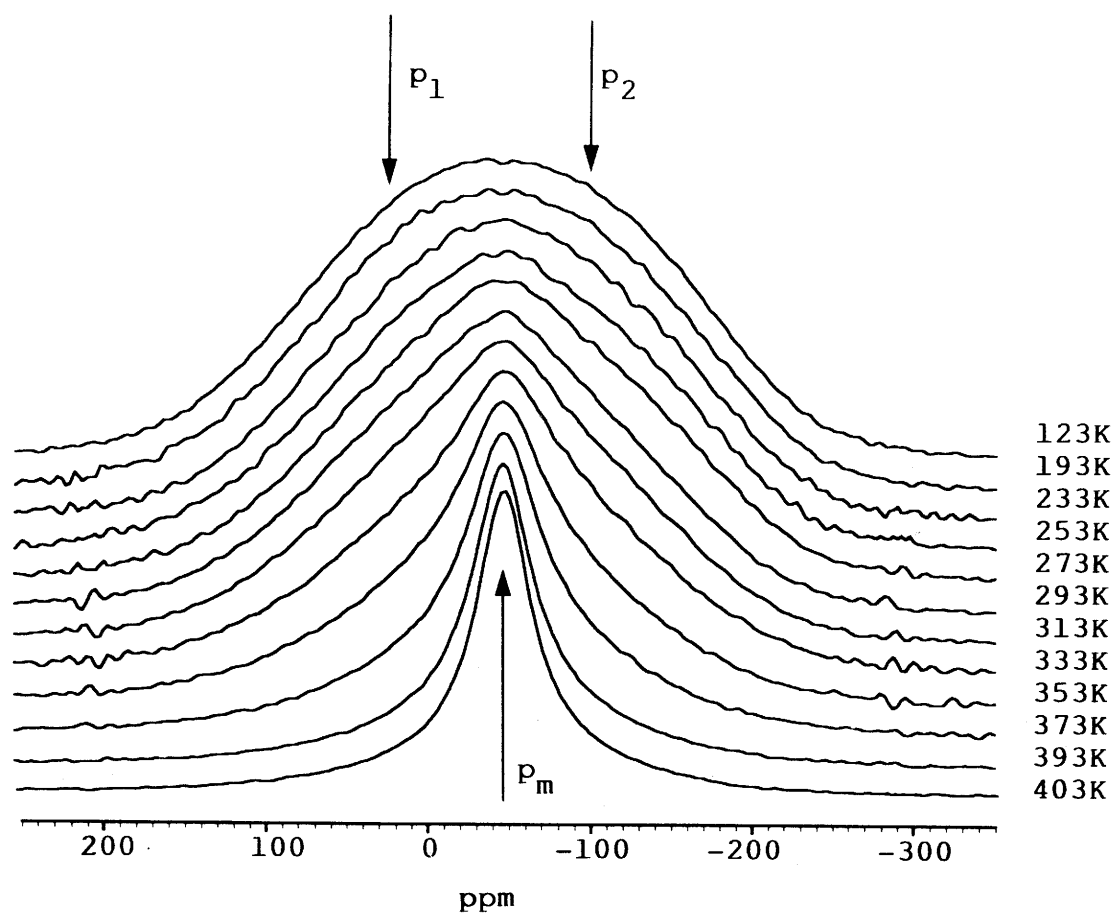


Fig.8a : Variation thermique du spectre RMN de ^{19}F pour $\text{RbBi}_3\text{F}_{10}$.

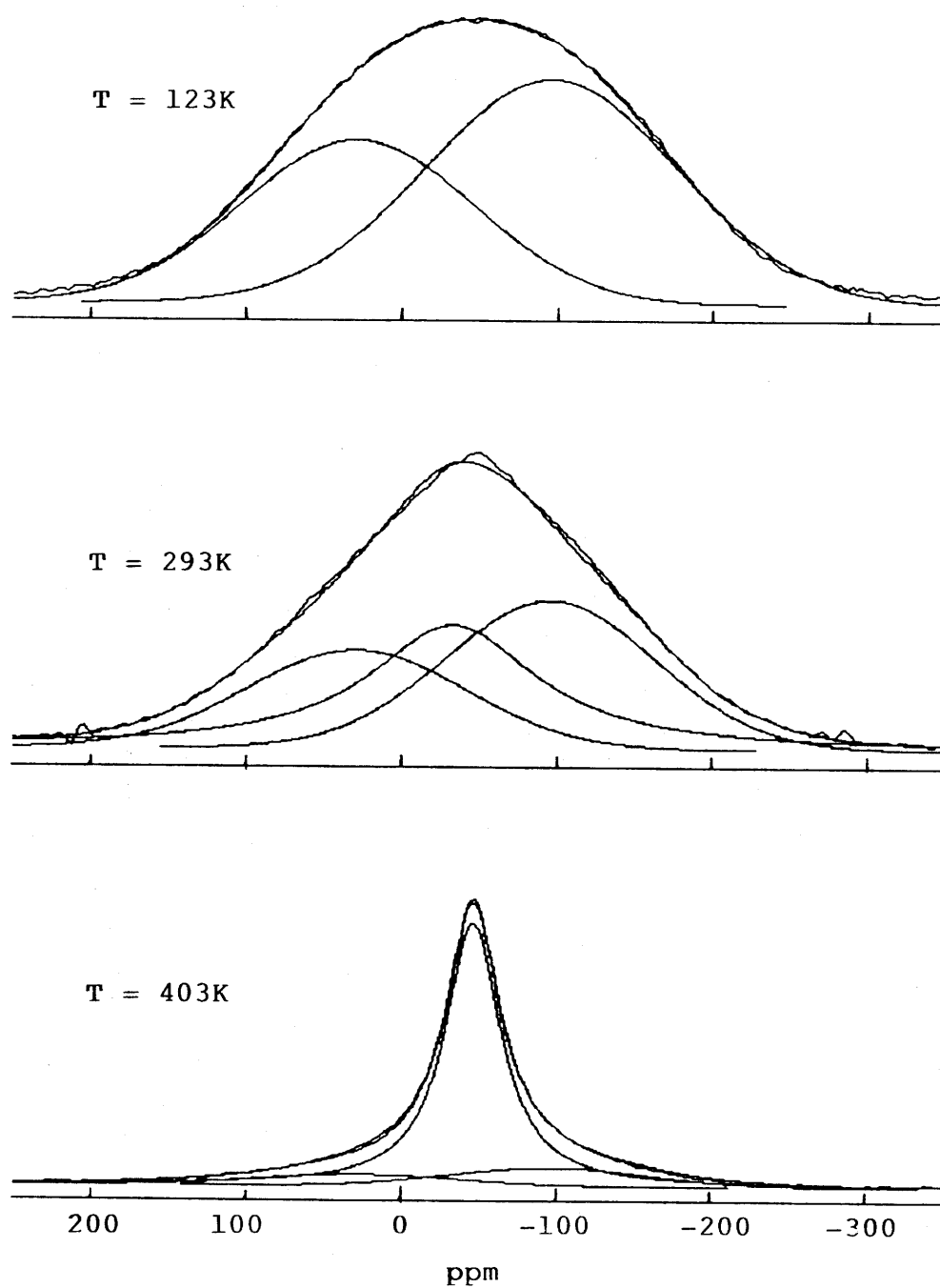


Fig.8b : Déconvolution du spectre RMN de ^{19}F à différentes températures pour $\text{RbBi}_3\text{F}_{10}$.

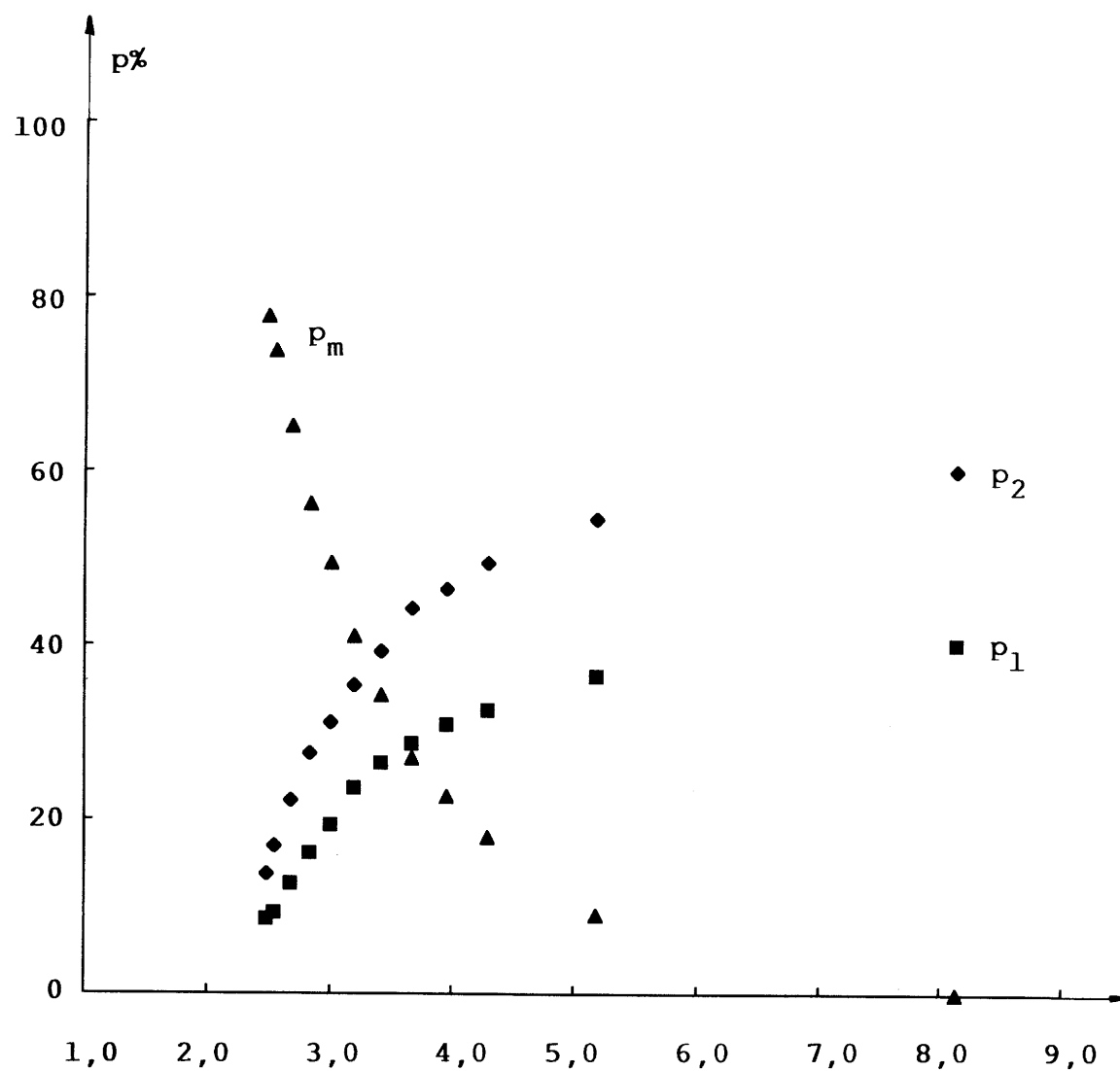


Fig.8c : Variation thermique des pourcentages d'ions F^- proportionnels aux surfaces des pics p_1 , p_2 et p_m correspondant à la déconvolution de la raie RMN de ^{19}F pour $RbBi_3F_{10}$.

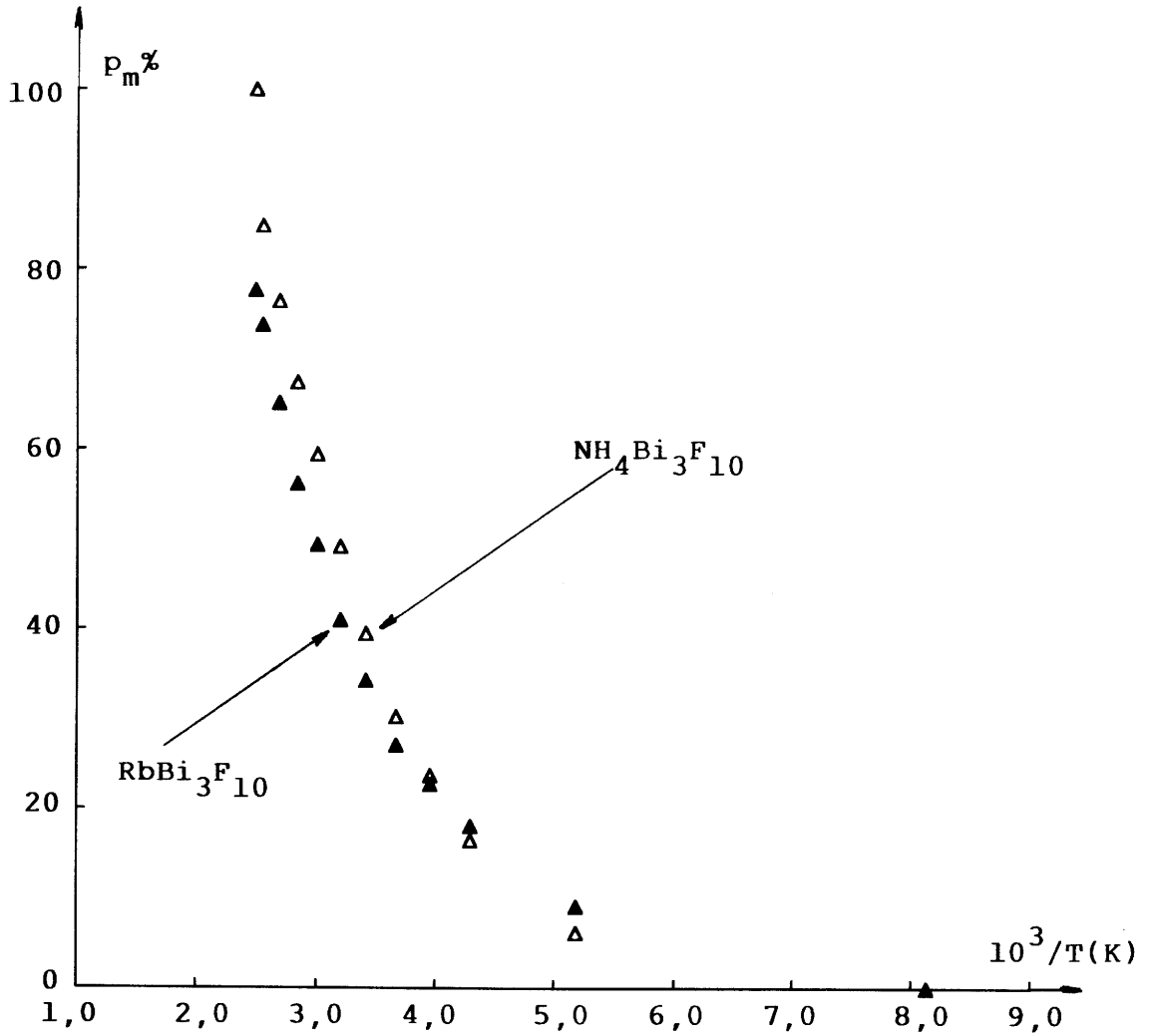


Fig.8d : Variation thermique de p_m % pour $\text{NH}_4\text{Bi}_3\text{F}_{10}$ et $\text{RbBi}_3\text{F}_{10}$.

d'ammonium présente des propriétés électriques supérieures à celles du fluorure du rubidium (Fig. 3b et Tableau 5).

b) Variation thermique de la largeur de raie.

La variation de la largeur de raie RMN en fonction de la température pour les noyaux ^1H ($\text{NH}_4\text{Bi}_3\text{F}_{10}$) et ^{19}F ($\text{NH}_4\text{Bi}_3\text{F}_{10}$ et $\text{RbBi}_3\text{F}_{10}$) est donnée dans la figure 9a. Deux domaines thermiques peuvent être distingués à température croissante, de 123 à $\approx 200\text{K}$, puis de $\approx 200\text{K}$ à 403K.

La largeur de la raie du proton ne varie pas dans le domaine de basse température ($123\text{K} \leq T < 200\text{K}$) où un palier est mis en évidence ($\Delta H_{\frac{1}{2}} \approx 5$ Gauss); puis, au-dessus de 200K, un retrécissement progressif apparaît à température croissante.

A 123K, $\text{NH}_4\text{Bi}_3\text{F}_{10}$ et $\text{RbBi}_3\text{F}_{10}$ présentent la même largeur de raie du noyau ^{19}F ($\Delta H_{\frac{1}{2}} \approx 12,4$ Gauss) : ce résultat implique l'existence à cette température de mouvements dus uniquement aux ions NH_4^+ , mouvements qui moyennent les interactions dipolaires H-F. Si tel n'était pas le cas, la présence d'interactions supplémentaires H-F entraînerait une valeur de largeur de raie plus élevée dans le cas du matériau de l'ammonium que dans celui du rubidium.

Au-dessus de $T \approx 200\text{K}$, un retrécissement rapide des largeurs de raie de ^{19}F apparaît pour les deux fluorures $\text{ABi}_3\text{F}_{10}$ ($\text{A} = \text{Rb}, \text{NH}_4$). Quelle que soit la température, la largeur de raie du

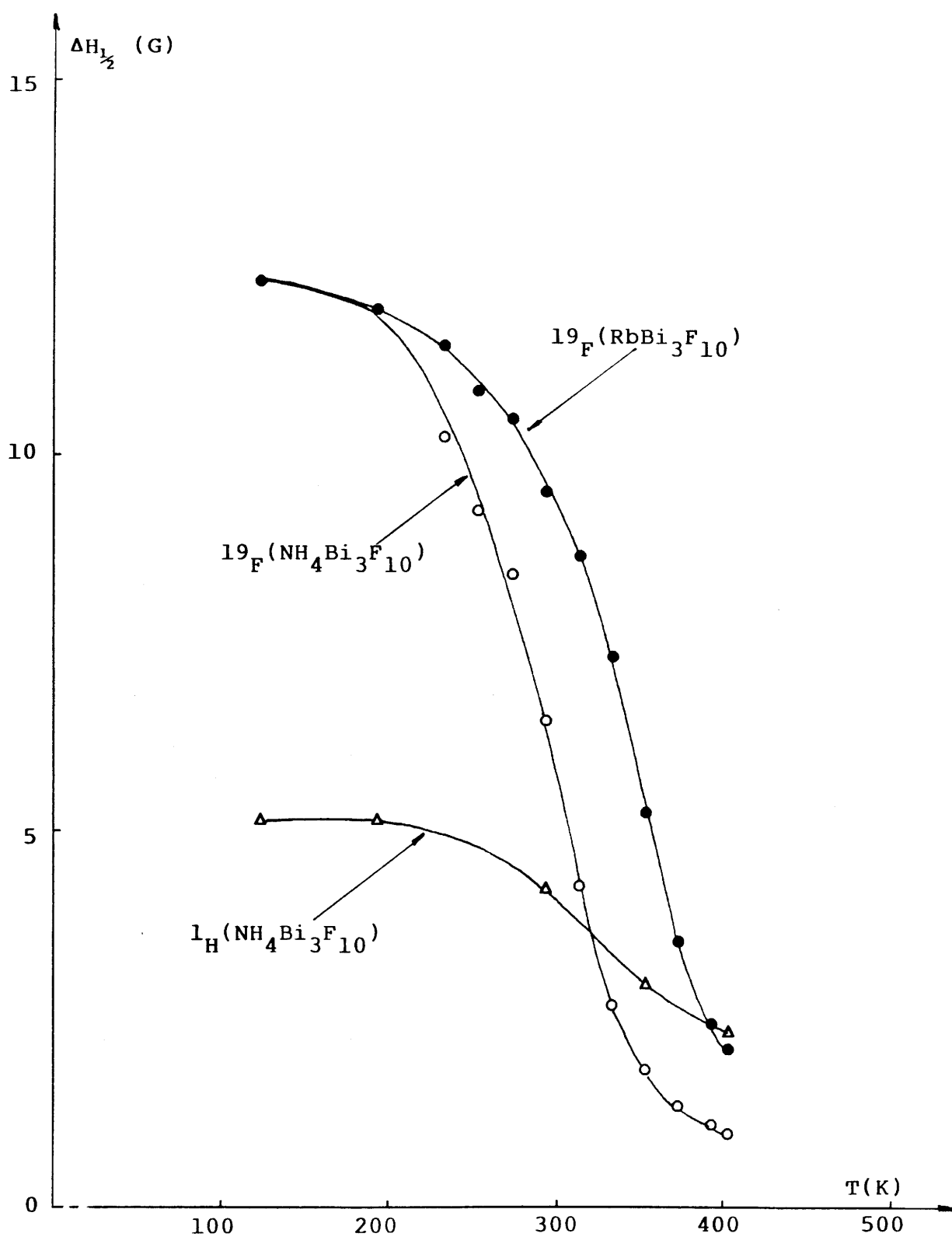


Fig.9a : Variation de la largeur à mi-hauteur ($\Delta H_{1/2}$) des raies RMN de ^1H et ^{19}F en fonction de la température pour $\text{NH}_4\text{Bi}_3\text{F}_{10}$ et $\text{RbBi}_3\text{F}_{10}$.

matériau de l'ammonium est plus étroite que celle du matériau du rubidium, résultat en accord avec les meilleures performances électriques de $\text{NH}_4\text{Bi}_3\text{F}_{10}$.

La variation thermique de la fréquence de saut ν_s a été déterminée pour les ions NH_4^+ (dans $\text{NH}_4\text{Bi}_3\text{F}_{10}$) et F^- (dans $\text{NH}_4\text{Bi}_3\text{F}_{10}$ et $\text{RbBi}_3\text{F}_{10}$) à partir de la variation de la largeur de raie avec la température. Quel que soit l'ion envisagé, le retrécissement de la raie intervient lorsque la fréquence de saut des ions mobiles est de l'ordre de grandeur de la largeur de raie (exprimée en Hz) du réseau rigide. La variation thermique de ν_s se déduit de celle de la largeur de raie à mi-hauteur, $\Delta H_{1/2}$, grâce à l'expression [44] :

$$\nu_s = \frac{\alpha \left| \Delta H_{1/2} - \Delta H_r \right|}{\text{tg} \left| \frac{\pi \left| \Delta H_{1/2} - \Delta H_r \right|^2}{2 \left| \Delta H_R - \Delta H_r \right|} \right|}$$

où : $-\Delta H_{1/2}$ est la largeur à mi-hauteur mesurée à la température T,

$-\Delta H_R$ est la largeur à mi-hauteur de la raie représentative du réseau rigide enregistrée à basse température,

$-\Delta H_r$ est la largeur de raie résiduelle due aux inhomogénéités de champ,

$-\alpha$ est un facteur de forme de raie choisi égal à 1 dans le cas présent (la partie centrale du réseau rigide à basse

température correspond à une fonction gaussienne).

La variation de $\log v_s$ en fonction de $1000/T$ est donnée dans la figure 9b pour $\text{NH}_4\text{Bi}_3\text{F}_{10}$ (^1H et ^{19}F) et $\text{RbBi}_3\text{F}_{10}$ (^{19}F). Quel que soit l'ion considéré, v_s augmente avec la température dans le domaine de température ($300\text{K} < T < 400\text{K}$), suivant une loi de type Arrhénius :

$$v_s = v_0 \exp(-\Delta E_{\text{NMR}}/kT)$$

L'énergie d'activation ΔE_{NMR} déduite de la largeur de raie du proton pour $\text{NH}_4\text{Bi}_3\text{F}_{10}$ ($\Delta E_{\text{NMR}} \cong 0,11 \text{ eV.}$) est faible et correspond à des mouvements de réorientation/rotation des ions NH_4^+ dans ce matériau. Cette valeur est en effet de l'ordre de grandeur de l'énergie d'activation caractéristique de ce type de mouvement des ions NH_4^+ dans $(\text{NH}_4)_2\text{SbF}_5$ [37] et $(\text{NH}_4)_{3-x}\text{K}_x\text{AlF}_6$ [39,40].

La comparaison de la variation de v_s avec la température, pour l'ion F^- , dans $\text{NH}_4\text{Bi}_3\text{F}_{10}$ et $\text{RbBi}_3\text{F}_{10}$ montre que la fréquence de saut est plus rapide, à température donnée, dans le cas du fluorure d'ammonium, résultat en accord avec les meilleures performances électriques de ce matériau. Par ailleurs, les énergies d'activation ΔE_{NMR} égales à 0,25 eV. ($\text{NH}_4\text{Bi}_3\text{F}_{10}$) et 0,23 eV. ($\text{RbBi}_3\text{F}_{10}$) sont voisines et nettement inférieures aux énergies d'activation ΔE_σ déterminées par spectroscopie d'impédance : 0,49 eV. ($\text{NH}_4\text{Bi}_3\text{F}_{10}$) et 0,53 eV. ($\text{RbBi}_3\text{F}_{10}$) (Tableau 5). On peut donc en déduire que les mouvements des ions F^-

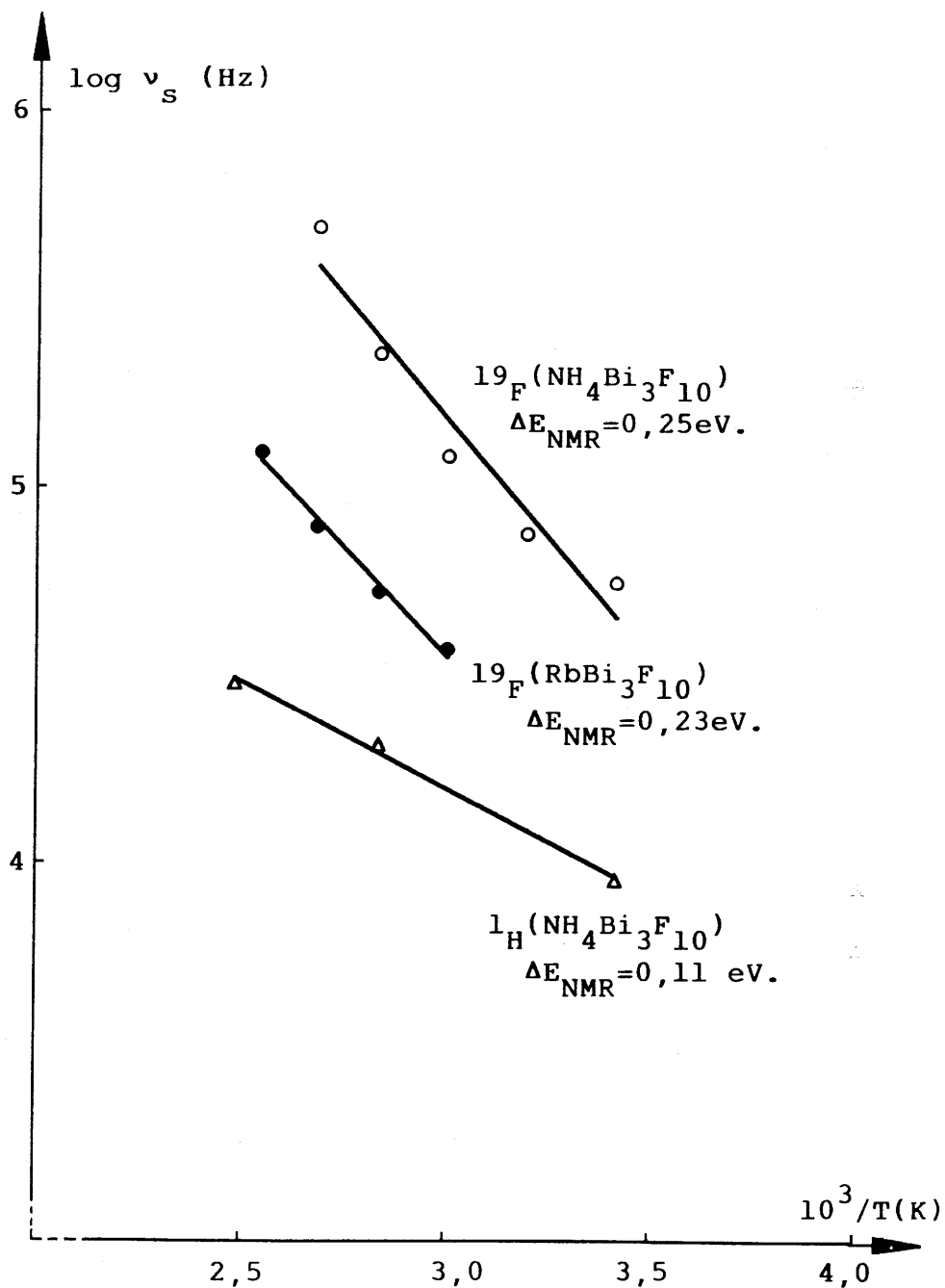


Fig.9b : Variation de la fréquence de saut avec la température pour $\text{NH}_4\text{Bi}_3\text{F}_{10}$ (^1H et ^{19}F) et $\text{RbBi}_3\text{F}_{10}$ (^{19}F).

à l'échelle de la RMN sont des mouvements à courte distance ne nécessitant pas le franchissement de hautes barrières de potentiel.

c) Variation thermique du second moment expérimental.

Les variations du second moment expérimental $(M_2)_{\text{exp.}}$ en fonction de la température, représentées dans la figure 10, sont en accord avec les variations de la largeur de raie.

Dans le cas du proton, le plateau de basse température ($T \lesssim 300\text{K}$) observé pour $\text{NH}_4\text{Bi}_3\text{F}_{10}$ correspond à la valeur $6,4 \text{ G}^2$ de $(M_{2\text{H}})_{\text{exp.}}$. Cette valeur est du même ordre de grandeur que celles observées entre 100 et 300K pour $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ [$(M_{2\text{H}})_{\text{exp.}} \simeq 6,4 \text{ G}^2$] [35] et entre 160 et 220K pour $(\text{NH}_4)_3\text{InF}_6$ [$(M_{2\text{H}})_{\text{exp.}} \simeq 5,5 \text{ G}^2$] [40], caractéristiques de mouvements de rotation/réorientation des ions NH_4^+ dans ces matériaux. La diminution de $(M_{2\text{H}})_{\text{exp.}}$ au-dessus de 300K apparaît fortement corrélée à la décroissance rapide de $(M_{2\text{F}})_{\text{exp.}}$ dans le même domaine de température, les mouvements des ions F^- entraînant la modulation des interactions dipolaires "croisées" H-F (Fig.10) [34].

Dans le cas du noyau ^{19}F , les plateaux de basse température observés pour $\text{NH}_4\text{Bi}_3\text{F}_{10}$ et $\text{RbBi}_3\text{F}_{10}$ correspondent à des valeurs de $(M_{2\text{F}})_{\text{exp.}}$ égales respectivement à 23,4 et 24,3 G^2 . Ces valeurs, très proches, confirment que les ions NH_4^+ dans $\text{NH}_4\text{Bi}_3\text{F}_{10}$ sont animés de mouvements de rotation/réorientation dans ce domaine de température. La diminution progressive de $(M_{2\text{F}})_{\text{exp.}}$ à température crois-

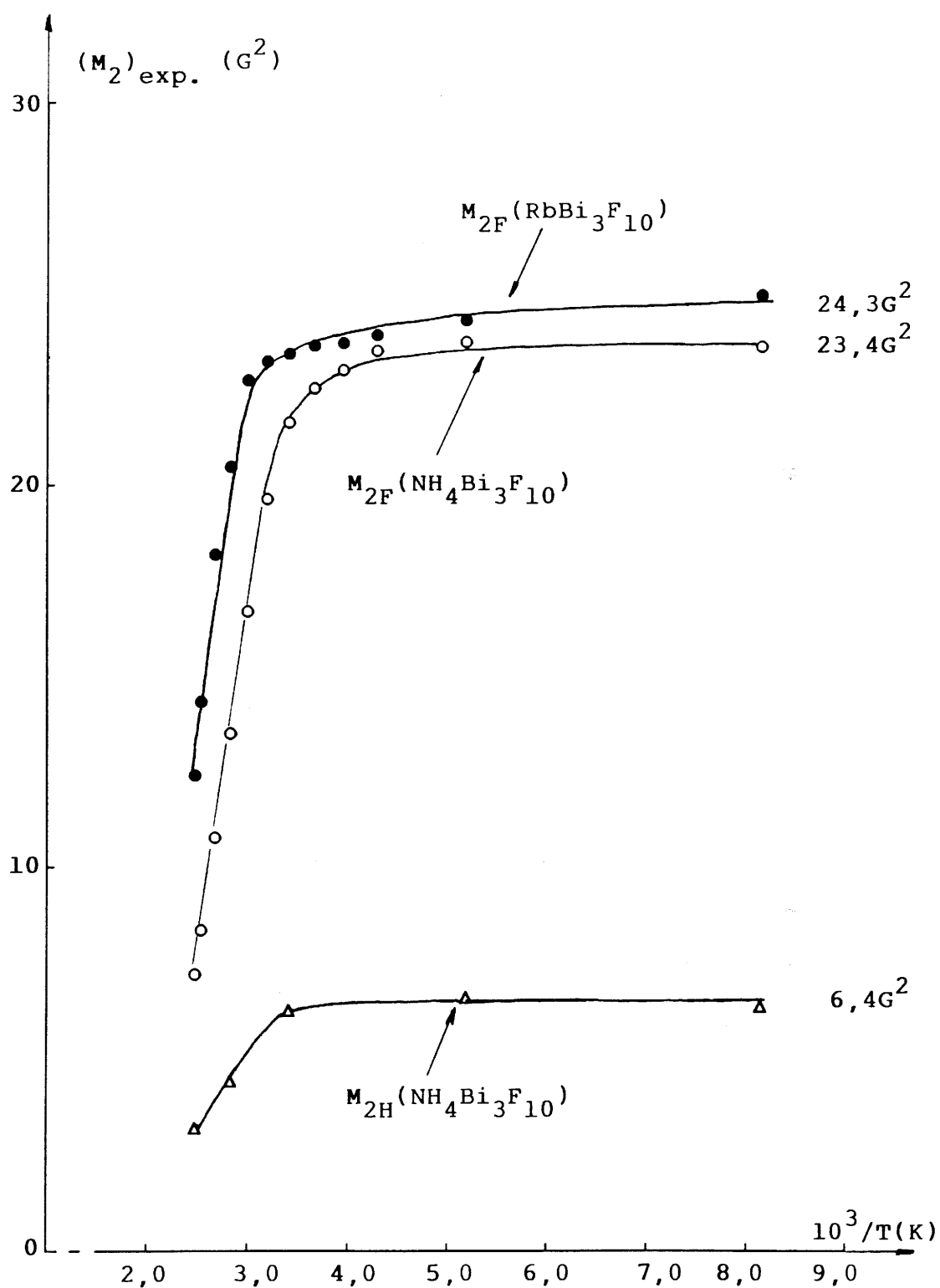


Fig.10 : Variation du second moment expérimental avec la température pour $\text{NH}_4\text{Bi}_3\text{F}_{10}$ (^1H et ^{19}F) et $\text{RbBi}_3\text{F}_{10}$ (^{19}F).

sante traduit l'apparition de mouvements de diffusion des ions F^- dans $NH_4Bi_3F_{10}$ et $RbBi_3F_{10}$ (Fig.10). Cette diminution apparaît à température plus basse pour $NH_4Bi_3F_{10}$ que pour $RbBi_3F_{10}$ et au-dessus de $T \approx 300K$, la valeur de $(M_{2F})_{exp.}$ est plus faible pour le fluorure d'ammonium que pour le fluorure de rubidium. Ces résultats sont en accord avec les meilleures propriétés électriques de $NH_4Bi_3F_{10}$ mises en évidence par spectroscopie d'impédance.

Afin de préciser la nature des mouvements des ions NH_4^+ et F^- dans ces matériaux, les valeurs du second moment théorique ont été calculées à partir de plusieurs hypothèses (protons fixes ou en mouvement) et comparées aux valeurs de $(M_{2H})_{exp.}$ et $(M_{2F})_{exp.}$.

Les valeurs de $(M_{2H})_{th.}$ et $(M_{2F})_{th.}$ ont été calculées pour $NH_4Bi_3F_{10}$ en plaçant les différents atomes dans les positions cristallographiques de $RbBi_3F_{10}$ [45], isotype de $NH_4Bi_3F_{10}$ et de paramètre très proche. Elles sont rassemblées dans le tableau 6. Dans l'hypothèse du réseau rigide, les protons ont été placés dans la direction des ions F^- soit appartenant aux cubelets (F_8) soit appartenant aux cubooctaèdres (F_{12}) et tels que la distance N-H soit égale à $1,02 \text{ \AA}$ [35]. Les positions protoniques correspondantes sont notées respectivement H_{F_8} et $H_{F_{12}}$ dans le tableau 6. Dans l'hypothèse de la réorientation des ions NH_4^+ , les quatre protons (H_N) ont été placés dans leur position moyenne, celle du site de l'azote, avec une multiplicité égale à quatre.

Tableau 6

Valeurs des seconds moments théoriques, $(M_{2H})_{th.}$ et $(M_{2F})_{th.}$, calculées à partir de différentes hypothèses de mouvement dans $NH_4Bi_3F_{10}$.

6a-Coordonnées atomiques.

	x	y	z	Multiplicité	Remarques
F ₈	0,11	0,11	0,11	1	cubelet
F ₁₂	0,50	0,34	0,34	1	cubooctaèdre
N	0,25	0,25	0,25	1	
Bi	0,24	0,00	0,00	1	
H _N	0,25	0,25	0,25	4	réorientation NH ₄ ⁺
H _{F₈}	0,20	0,20	0,20	1	réseau rigide
H _{F₁₂}	0,30	0,30	0,30	1	réseau rigide

6b-Résultats.

		Réseau rigide (H en H _{F₈})	Réseau rigide (H en H _{F₁₂})	Réorientation de NH ₄ ⁺
NH ₄ ⁺	M ₂ (H-H)intra.	48,86 G ²	48,86 G ²	0,00 G ²
	M ₂ (H-H)inter.	0,32 G ²	0,32 G ²	0,26 G ²
	M ₂ (H-F)	7,70 G ²	5,97 G ²	2,75 G ²
	(M _{2H}) _{th.}	56,88 G ²	55,15 G ²	3,01 G ²
F ⁻	M ₂ (F-F)	6,14 G ²	6,14 G ²	6,14 G ²
	M ₂ (F-H), (F-Bi)	4,67 G ²	3,90 G ²	3,35 G ²
	(M _{2F}) _{th.}	10,81 G ²	10,04 G ²	9,49 G ²

Les valeurs de $(M_{2H})_{th.}$ correspondant à l'hypothèse du réseau rigide (Tableau 6) sont très supérieures à la valeur expérimentale observée dans le domaine des basses températures [$(M_{2H})_{exp.} \approx 6,4 \text{ G}^2$]; il en résulte que les ions NH_4^+ sont animés dès 125K de mouvements de rotation/réorientation dans $NH_4Bi_3F_{10}$.

Par ailleurs, les valeurs expérimentales correspondant aux plateaux de basse température [$(M_{2H})_{exp.} \approx 6,4 \text{ G}^2$ et $(M_{2F})_{exp.} \approx 23,4 \text{ G}^2$] sont nettement supérieures aux valeurs théoriques calculées dans l'hypothèse des ions F^- en réseau rigide et des ions NH_4^+ en mouvement (Tableau 6]. Un tel résultat n'a bien sûr aucune signification. En fait, $NH_4Bi_3F_{10}$ présente une forte anisotropie de déplacement chimique de l'ion F^- due aux différents environnements de ce noyau et à un champ magnétique expérimental en l'occurrence très élevé. Il en résulte des valeurs du second moment expérimental surévaluées par rapport aux valeurs réelles qui seraient obtenues par extrapolation à champ nul pour s'affranchir de l'anisotropie de déplacement chimique [46,47]. Il en est de même pour $RbBi_3F_{10}$ qui présente une valeur de $(M_{2F})_{exp.}$ ($\approx 24,3 \text{ G}^2$) supérieure à la valeur de $(M_{2F})_{th.}$ ($\approx 8,51 \text{ G}^2$) calculée à partir de la même hypothèse que pour $NH_4Bi_3F_{10}$.

d) Variation du temps de relaxation T_1 avec la température.

La variation thermique du temps de relaxation T_1 du proton dans $NH_4Bi_3F_{10}$ et de l'ion fluorure dans $NH_4Bi_3F_{10}$ et $RbBi_3F_{10}$

est représentée dans la figure 11.

La présence dans le cas du proton d'un maximum de T_1^H pour $T \simeq 300K$ met en évidence l'existence de deux mécanismes de relaxation qui interviennent successivement à température croissante. Compte tenu du domaine de température expérimental, aucune des deux températures correspondant à un minimum de T_1^H n'a pu être déterminée.

Une énergie d'activation $\Delta E_{r,NMR}$ a été évaluée à partir de la branche haute température située à gauche du minimum de T_1^H de basse température : $\Delta E_{r,NMR} \simeq 0,05$ eV. Elle représente l'énergie de réorientation des ions NH_4^+ dans $NH_4Bi_3F_{10}$. Cette valeur est plus faible que celle déterminée à partir de la variation de ν_s en fonction de la température ($\Delta E_{NMR} \simeq 0,11$ eV.) (Fig. 9b). Cette différence peut être attribuée, dans la détermination de $\Delta E_{r,NMR}$, à un mécanisme de relaxation croisée entre les noyaux 1H et ^{19}F .

Les variations avec la température du temps de relaxation T_1^F dans $NH_4Bi_3F_{10}$ et $RbBi_3F_{10}$ sont analogues : présence à basse température d'un large plateau puis décroissance de T_1^F à température croissante vers un minimum de T_1^F dont la température n'a pu être expérimentalement déterminée. L'énergie d'activation évaluée à partir de la branche basse température du minimum de T_1^F est $\Delta E_{r,NMR} \simeq 0,30$ eV. pour les deux matériaux (Fig.11) ; cette valeur est proche des valeurs de ΔE_{NMR} déterminées à partir de la variation de ν_s avec la température (Fig. 9b), con-

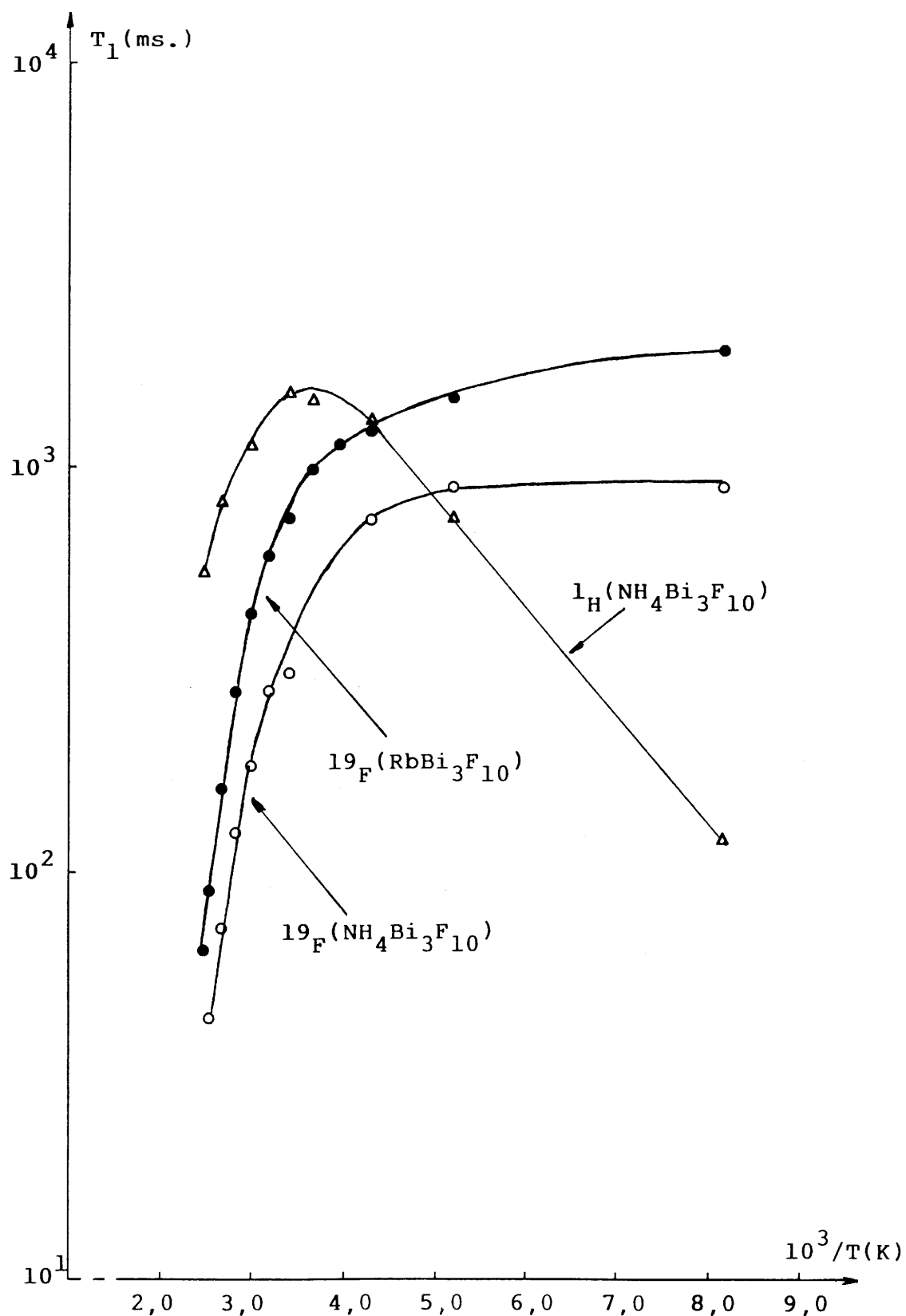


Fig.11 : Variation du temps de relaxation T_1 avec la température pour $NH_4Bi_3F_{10}$ (1H et ^{19}F) et $RbBi_3F_{10}$ (^{19}F) .

firmant ainsi que les mouvements des ions fluorure à l'échelle de la RMN dans $\text{NH}_4\text{Bi}_3\text{F}_{10}$ et $\text{RbBi}_3\text{F}_{10}$ sont des mouvements de diffusion à courte distance.

D'autre part, on peut remarquer que, quelle que soit la température, T_1^{F} a une valeur plus faible pour $\text{NH}_4\text{Bi}_3\text{F}_{10}$ que pour $\text{RbBi}_3\text{F}_{10}$ (Fig.11) ; ce résultat est en accord avec la variation de ν_s avec la température pour ces deux phases (Fig.9b) : en effet, la fréquence de saut ν_s est plus élevée, à température donnée, pour $\text{NH}_4\text{Bi}_3\text{F}_{10}$ que pour $\text{RbBi}_3\text{F}_{10}$.

V-4-2- NH_4BiF_4 - α , NH_4BiF_4 - β et RbBiF_4 - α .

- a) Spectres RMN de ^1H (NH_4BiF_4 - α et NH_4BiF_4 - β) et de ^{19}F (NH_4BiF_4 - α , NH_4BiF_4 - β et RbBiF_4 - α) à différentes températures.

Le spectre RMN du proton à différentes températures est représenté pour NH_4BiF_4 - α et NH_4BiF_4 - β dans les figures 12a et 13a respectivement. Pour ces deux matériaux, la raie est symétrique dans tout le domaine de température considéré et se retrécit légèrement à température croissante.

Des essais de déconvolution de la raie RMN de ^1H à partir d'un mélange de deux fonctions, l'une gaussienne, l'autre lorentzienne, de même largeur à mi-hauteur $\Delta H_{1/2}$ et centrées sur une même fréquence ont montré que, quelle que soit la température, un bon accord est obtenu en simulant la courbe expérimentale par une seule

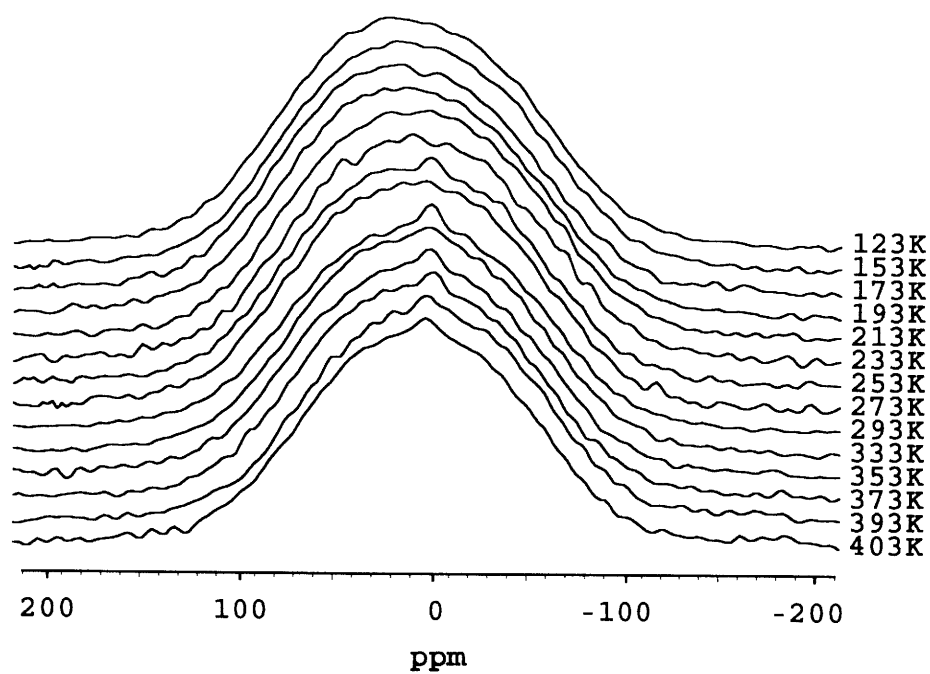


Fig.12a : Variation thermique du spectre RMN de ^1H pour $\text{NH}_4\text{BiF}_4\text{-}\alpha$.

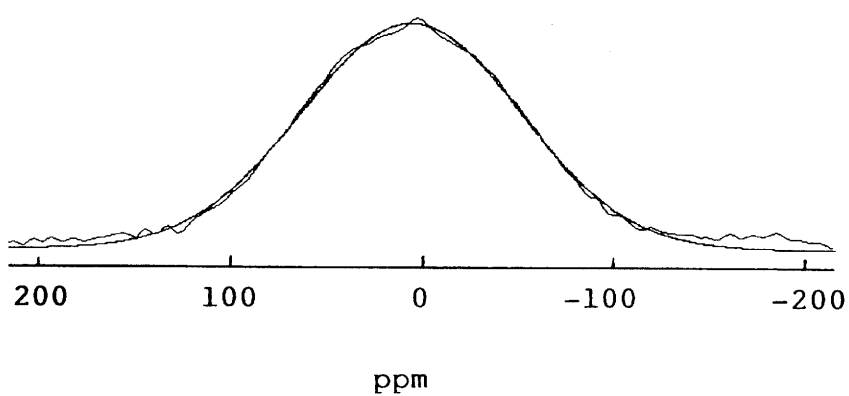


Fig.12b : Déconvolution du spectre RMN de ^1H à 403K pour $\text{NH}_4\text{BiF}_4\text{-}\alpha$.

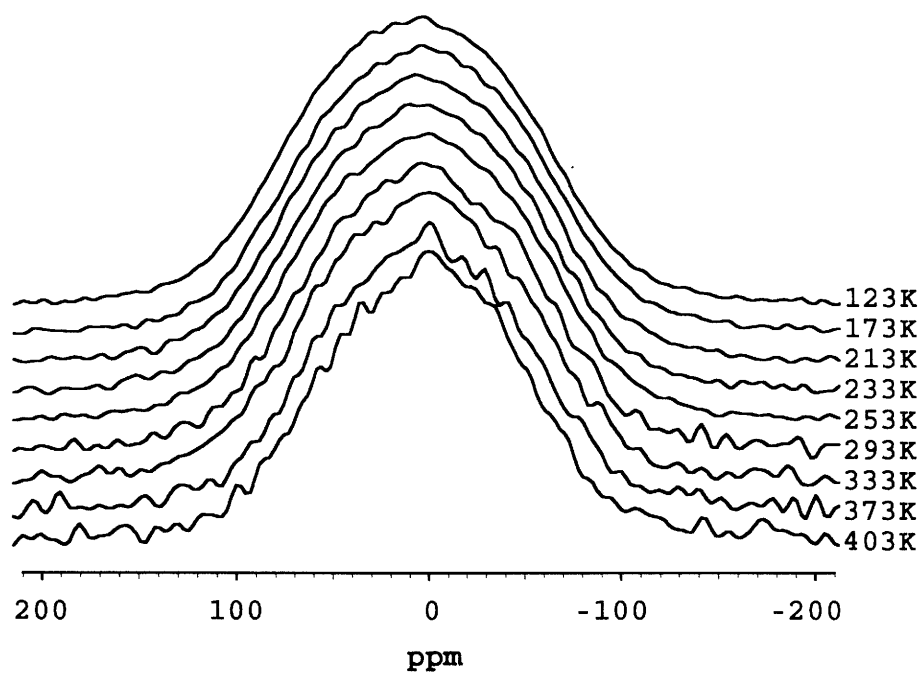


Fig.13a : Variation thermique du spectre RMN de ^1H pour $\text{NH}_4\text{BiF}_4\text{-}\beta$.

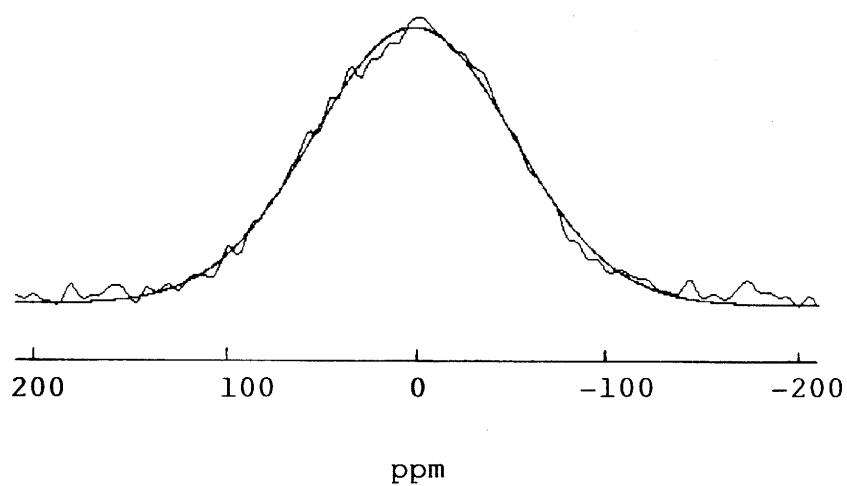


Fig.13b : Déconvolution du spectre RMN de ^1H à 403K pour $\text{NH}_4\text{BiF}_4\text{-}\beta$.

fonction gaussienne. A titre indicatif, les courbes expérimentale et simulée du spectre RMN de ^1H à 403K, température de mesure la plus élevée, sont représentées pour les deux variétés α et β dans les figures 12b et 13b respectivement. Ces résultats de simulation impliquent que les interactions dipolaires H-H entre groupements NH_4 différents sont très faibles et que, même à 403K, aucun échange protonique n'intervient entre ces groupements, ni dans $\text{NH}_4\text{BiF}_4^{-\alpha}$, ni dans $\text{NH}_4\text{BiF}_4^{-\beta}$. En revanche, l'existence de mouvements au sein des groupements NH_4 eux-mêmes susceptibles de moduler les interactions intradipolaires H-H n'est pas exclue.

Le spectre RMN de ^{19}F à différentes températures est donné pour $\text{NH}_4\text{BiF}_4^{-\alpha}$ et $\text{NH}_4\text{BiF}_4^{-\beta}$ dans les figures 14a et 15a respectivement. Quelle que soit la température, le spectre obtenu pour les deux variétés allotropiques est très symétrique, indiquant ainsi que les ions fluorure appartiennent au même sous-réseau anionique, résultat en accord avec les propriétés structurales pour la phase de basse température α [16].

Les déconvolutions des spectres de ^{19}F à différentes températures sont représentées pour $\text{NH}_4\text{BiF}_4^{-\alpha}$ et $\text{NH}_4\text{BiF}_4^{-\beta}$ dans les figures 14b et 15b. Un bon accord est obtenu avec un mélange de deux fonctions, l'une gaussienne, l'autre lorentzienne, de même $\Delta H_{1/2}$ et centrées sur la même fréquence. A température croissante, la valeur du rapport Gauss/Lorentz. diminue progressivement de 1 (273K) à 0 (403K) pour la variété α et de 1 (293K) à 0 (383K) pour la variété β . A 403K, la proportion d'ions fluorure mobiles

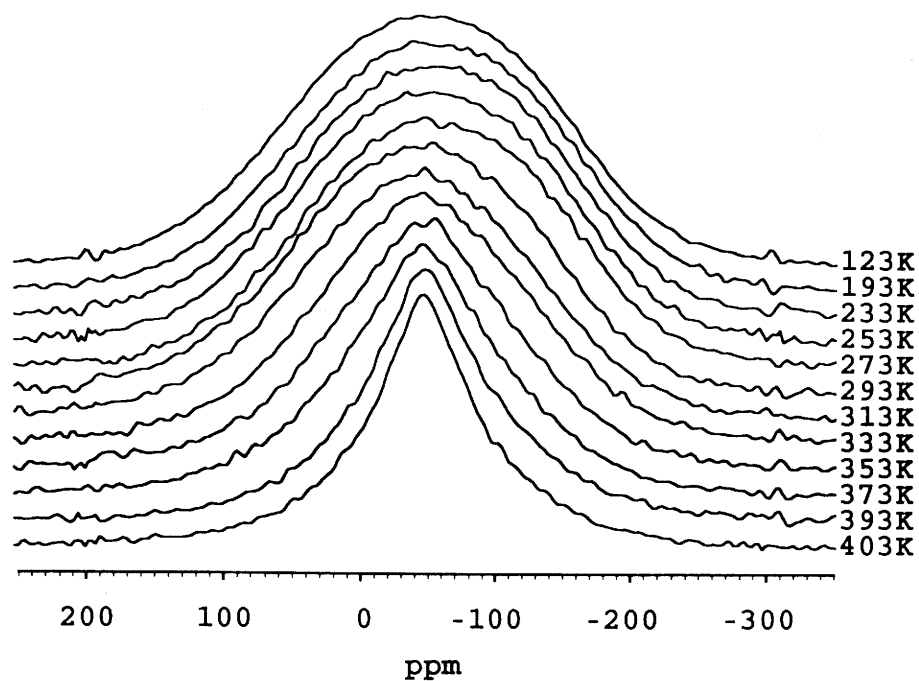
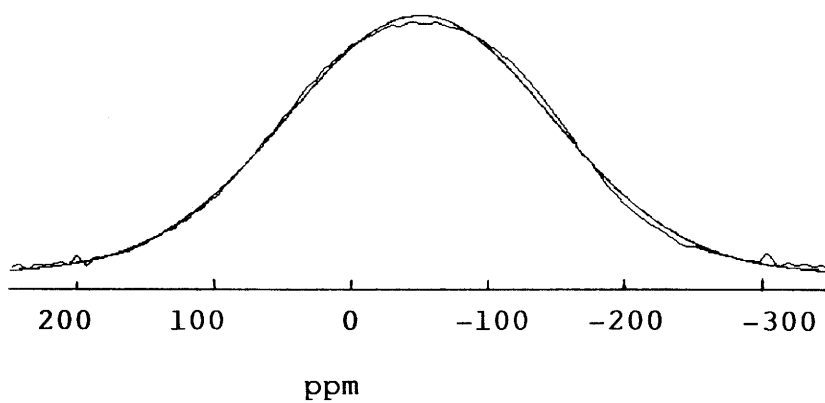


Fig.14a : Variation thermique du spectre RMN de ^{19}F pour $\text{NH}_4\text{BiF}_4\text{-}\alpha$.

T=123K



T=403K

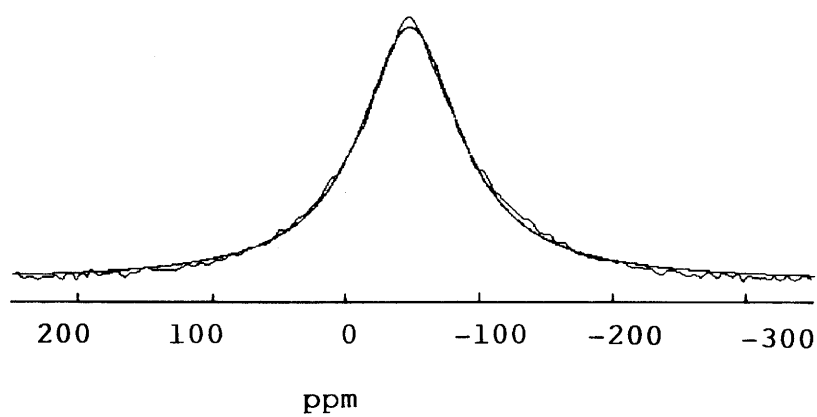


Fig.14b : Déconvolution du spectre RMN de ^{19}F à différentes températures pour $\text{NH}_4\text{BiF}_4\text{-}\alpha$.

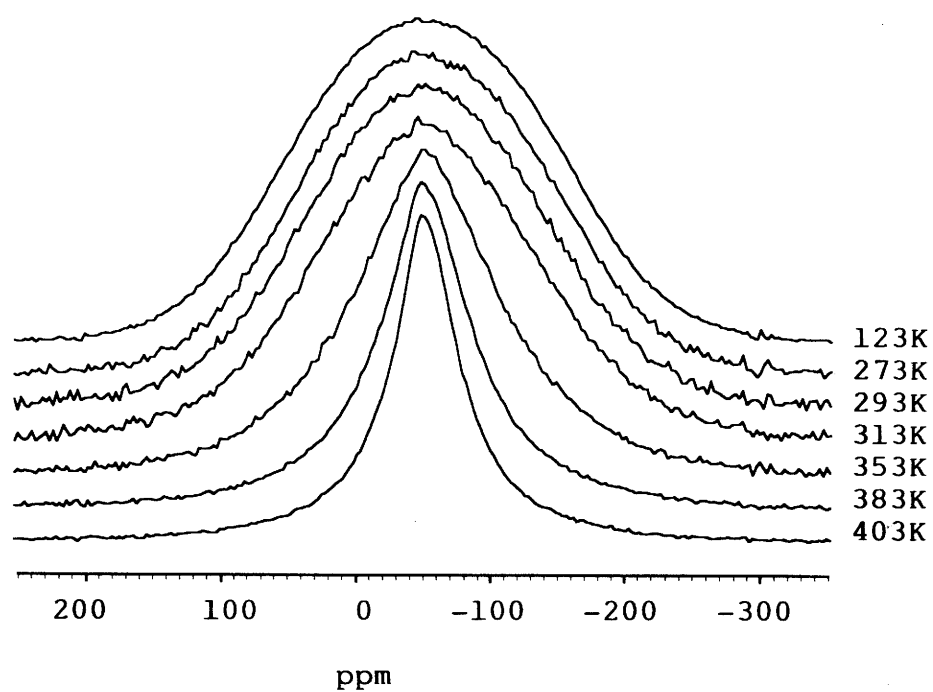


Fig.15a : Variation thermique du spectre RMN de ^{19}F pour $\text{NH}_4\text{BiF}_4\text{-}\beta$.

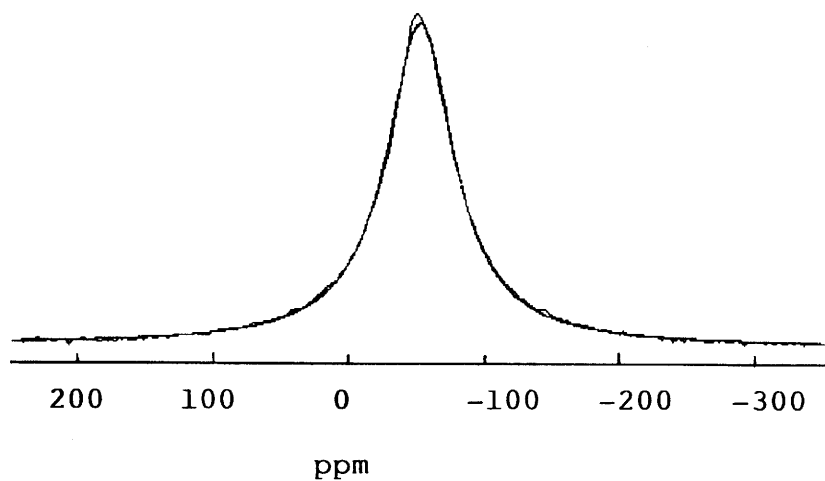


Fig.15b : Déconvolution du spectre RMN de ^{19}F à 403K pour $\text{NH}_4\text{BiF}_4\text{-}\beta$.

à l'échelle de la RMN est donc voisine de 100% dans $\text{NH}_4\text{BiF}_4^{-\alpha}$ et $\text{NH}_4\text{BiF}_4^{-\beta}$.

Le spectre RMN de ^{19}F à différentes températures est donné pour $\text{RbBiF}_4^{-\alpha}$ dans la figure 16a. Il présente une forte dissymétrie et est très différent de ceux relatifs à $\text{NH}_4\text{BiF}_4^{-\alpha}$ et $\text{NH}_4\text{BiF}_4^{-\beta}$. La déconvolution du spectre de basse température (123K) montre la présence de deux contributions simulées par des fonctions gaussiennes (Fig.16b). A cette température, tous les ions F^- sont donc fixes à l'échelle de la RMN. $\text{RbBiF}_4^{-\alpha}$ apparaît ainsi comme caractérisé par l'existence de deux sous-réseaux fluorés.

La déconvolution des spectres relatifs à $T \gtrsim 293\text{K}$ met en évidence la présence d'une troisième contribution simulée par une fonction lorentzienne qui augmente avec la température au détriment des deux autres contributions (Fig.16b). Les caractéristiques spectrales de $\text{RbBiF}_4^{-\alpha}$ relatives à différentes températures sont reportées dans le tableau 7.

b) Variation thermique de la largeur de raie.

La variation de la largeur de raie RMN du proton en fonction de la température est donnée dans la figure 17a. Dans le domaine thermique considéré ($123 \lesssim T(\text{K}) \lesssim 403$), un léger retrécissement apparaît progressivement à température croissante. Il est un peu plus important pour $\text{NH}_4\text{BiF}_4^{-\beta}$ que pour $\text{NH}_4\text{BiF}_4^{-\alpha}$.

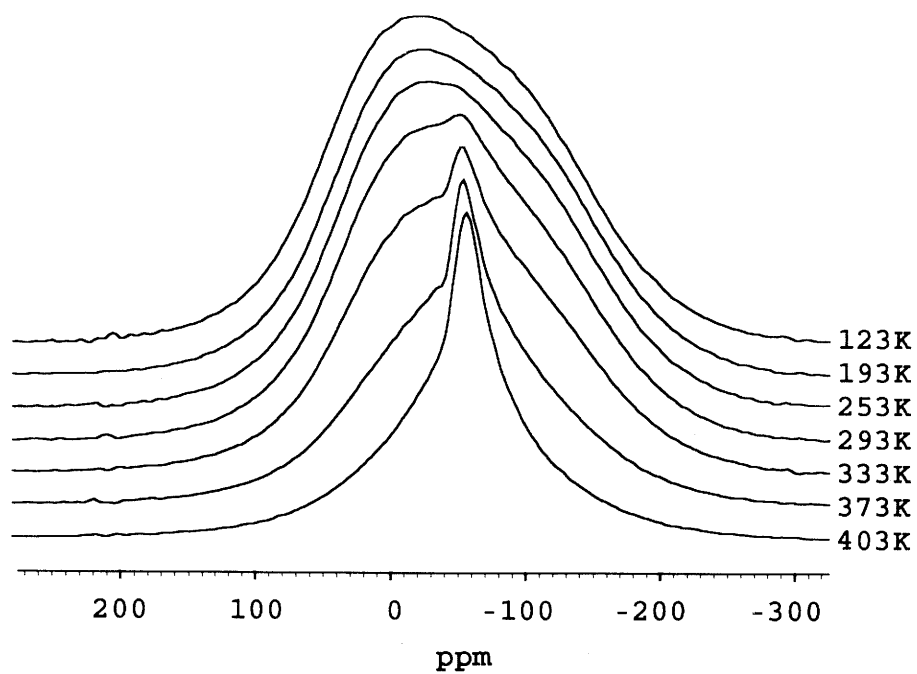
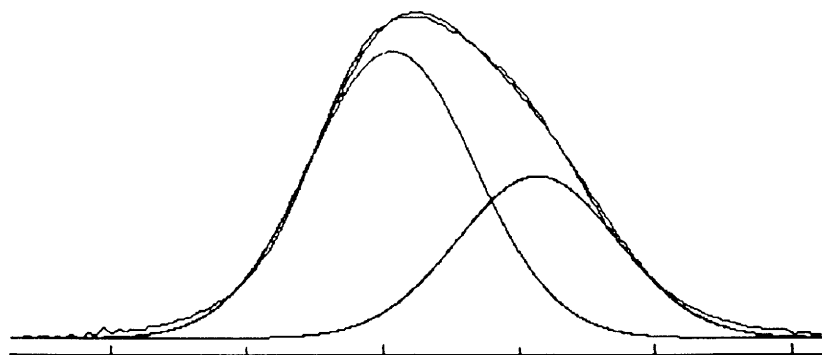
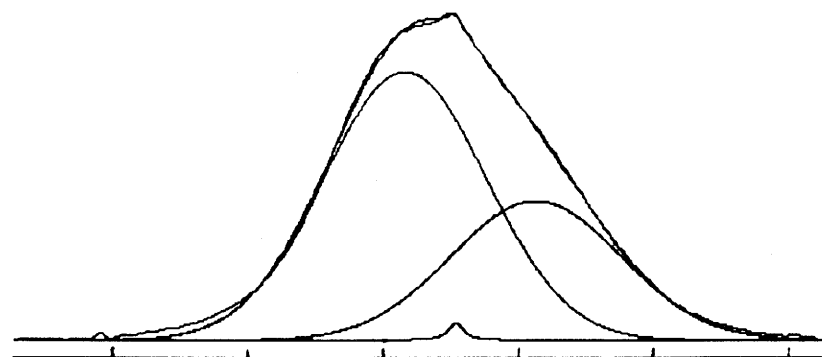


Fig.16a : Variation thermique du spectre RMN de ^{19}F pour $\text{RbBiF}_4-\alpha$.

T=123K



T=293K



T=403K

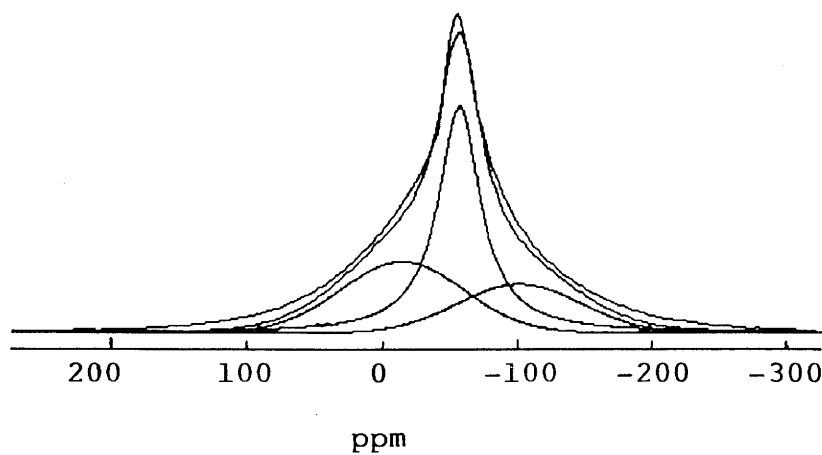


Fig.16b : Déconvolution du spectre RMN de ^{19}F à différentes températures pour $\text{RbBiF}_4-\alpha$.

Tableau 7

Caractéristiques spectrales (obtenues par simulation) de la raie RMN de ^{19}F à différentes températures pour $\text{RbBiF}_4^{-\alpha}$.

Température	Fonction	Position (ppm)	largeur (ppm)	Pourcentage
123K	Gauss.	- 6,0	142,4	64,5
	Gauss.	-113,0	147,4	35,5
193K	Gauss.	0,4	129,7	49,6
	Gauss.	- 97,0	154,3	50,4
253K	Gauss.	- 4,4	132,2	50,9
	Gauss.	- 98,2	156,6	49,1
293K	Gauss.	- 16,1	141,3	64,5
	Lorentz.	- 53,7	13,9	0,6
	Gauss.	-113,0	147,4	34,9
333K	Gauss.	- 26,2	152,3	71,7
	Lorentz.	- 53,6	17,2	2,9
	Gauss.	-113,0	147,4	25,4
373K	Gauss.	- 26,2	150,4	61,1
	Lorentz.	- 55,3	30,8	16,6
	Gauss.	-122,0	147,4	22,3
403K	Gauss.	- 14,5	107,2	30,4
	Lorentz.	- 56,9	38,3	48,9
	Gauss.	-101,5	107,2	20,7

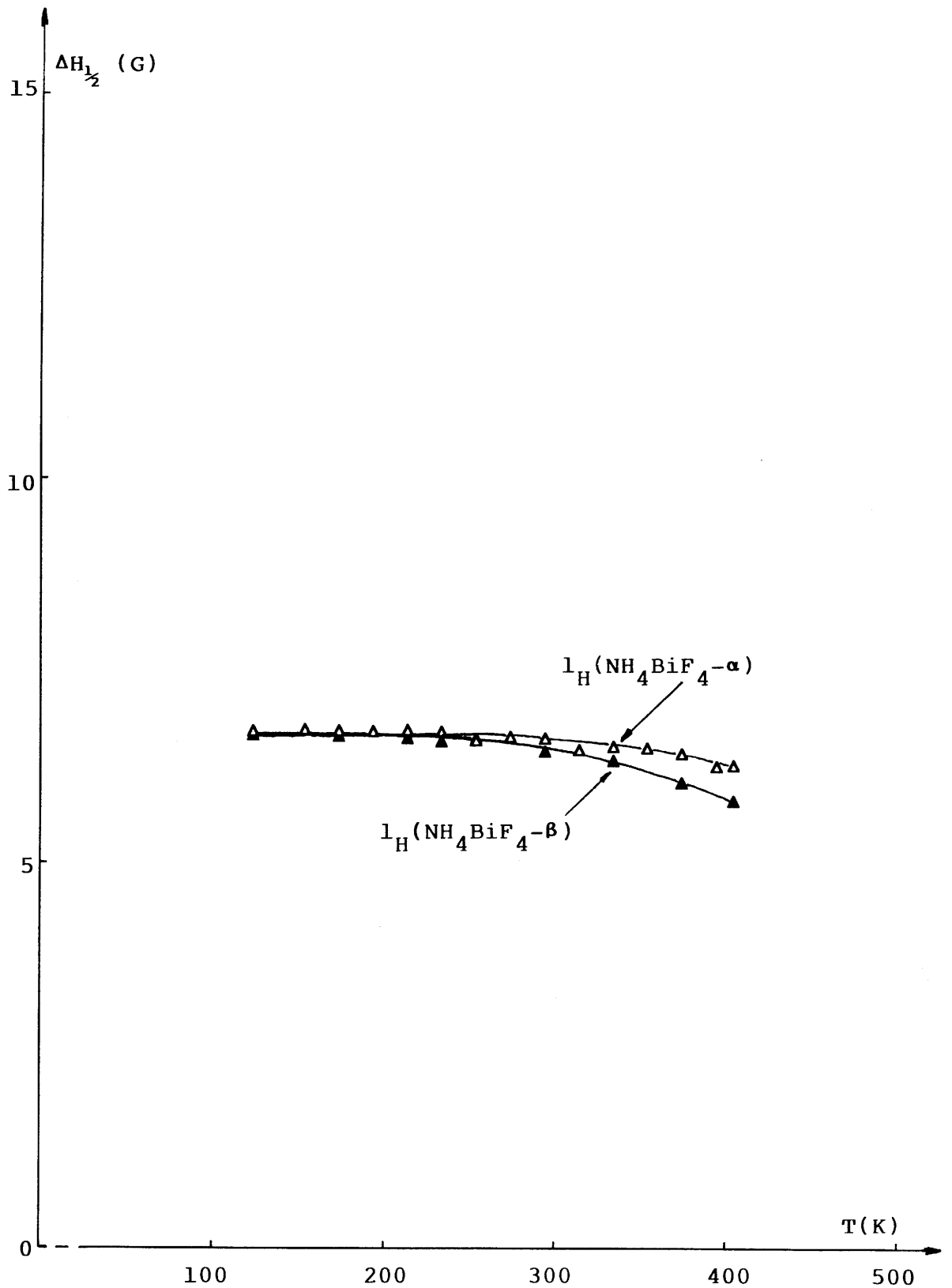


Fig.17a : Variation de la largeur à mi-hauteur ($\Delta H_{1/2}$) de la raie RMN de ^1H en fonction de la température pour $\text{NH}_4\text{BiF}_4-\alpha$ et $\text{NH}_4\text{BiF}_4-\beta$.

La valeur de $\Delta H_{1/2}$ observée pour ces deux phases à la plus basse température expérimentale ($\Delta H_{1/2} \simeq 6,7$ G.) est suffisamment faible pour considérer qu'à cette température les interactions intramoléculaires au sein des groupements NH_4^+ sont moyennées par les mouvements de rotation/réorientation des ions ammonium dans ces deux phases [48].

La variation thermique de la largeur de raie RMN de ^{19}F est représentée dans la figure 17b pour $\text{NH}_4\text{BiF}_4^{-\alpha}$, $\text{NH}_4\text{BiF}_4^{-\beta}$ et $\text{RbBiF}_4^{-\alpha}$: pour chaque matériau, un plateau est mis en évidence à basse température ($T \lesssim 200\text{K}$).

Les valeurs de $\Delta H_{1/2}$ à 123K correspondant à $\text{NH}_4\text{BiF}_4^{-\alpha}$ et $\text{NH}_4\text{BiF}_4^{-\beta}$ sont très proches, 10,7 et 10,3 G respectivement, et légèrement supérieures à celle relative à $\text{RbBiF}_4^{-\alpha}$ (9,5 G). Cette différence est cependant insuffisante pour être représentative de l'existence dans les fluorures d'ammonium d'interactions supplémentaires $(\text{H-F})_{\text{intra}}$ au sein des groupements NH_4^+ . Il est donc raisonnable de supposer l'existence à cette température de mouvements de rotation/réorientation des ions NH_4^+ dans $\text{NH}_4\text{BiF}_4^{-\alpha}$ et $\text{NH}_4\text{BiF}_4^{-\beta}$, résultat analogue à celui mis en évidence dans $\text{NH}_4\text{Bi}_3\text{F}_{10}$.

Au-dessus de $T \simeq 200\text{K}$, un retrécissement de la largeur de raie de ^{19}F apparaît pour les trois matériaux étudiés. Le retrécissement est plus rapide pour $\text{NH}_4\text{BiF}_4^{-\beta}$ que pour $\text{NH}_4\text{BiF}_4^{-\alpha}$ et $\text{RbBiF}_4^{-\alpha}$.

La variation thermique de la fréquence de saut des ions F^- dans $\text{NH}_4\text{BiF}_4^{-\alpha}$ et $\text{NH}_4\text{BiF}_4^{-\beta}$ a été déterminée à partir de la variation thermique de la largeur de raie, $\Delta H_{1/2}$ [44]. v_s augmente avec la tem-

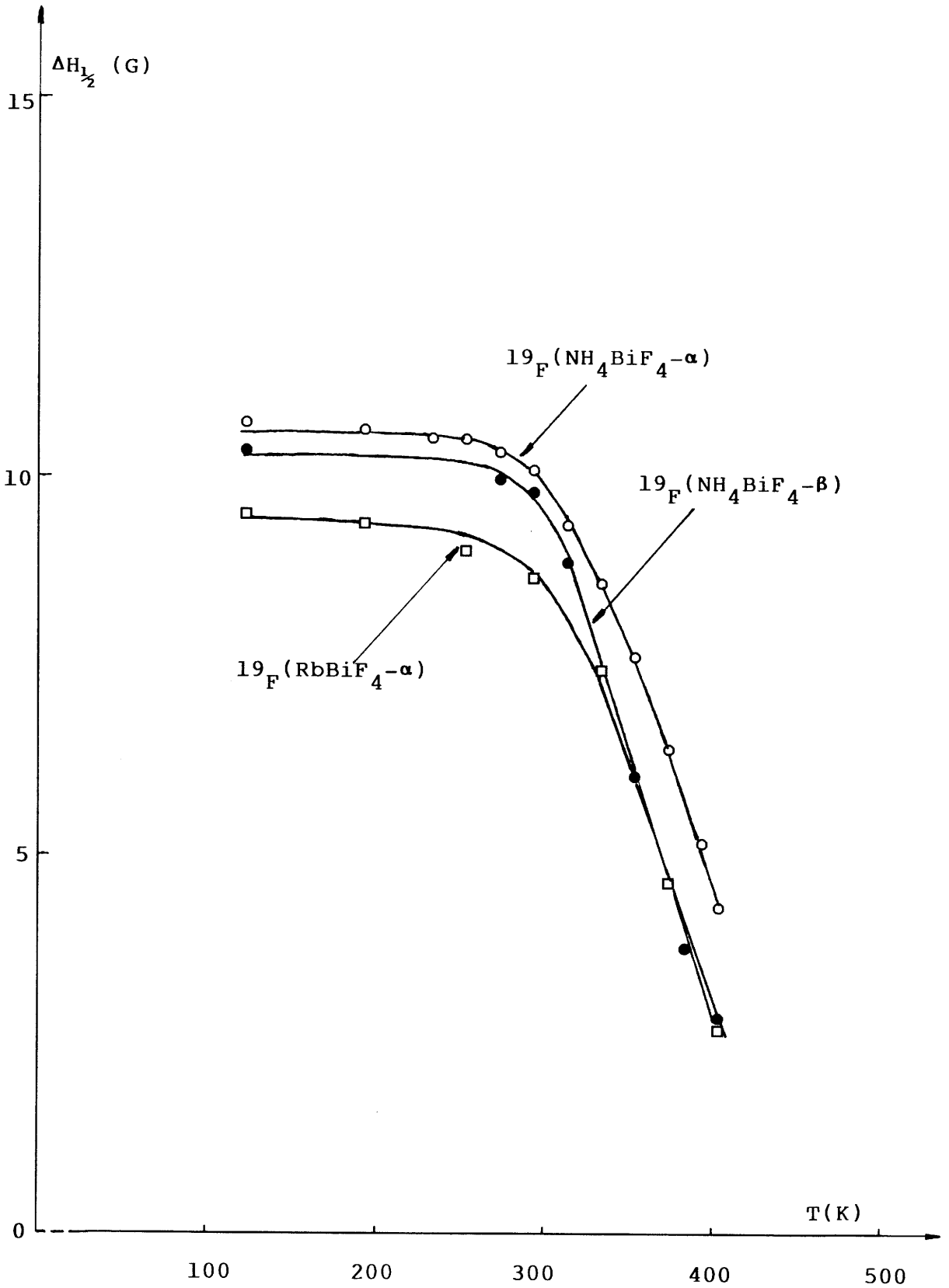


Fig.17b : Variation de la largeur à mi-hauteur ($\Delta H_{1/2}$) de la raie RMN de ^{19}F en fonction de la température pour $\text{NH}_4\text{BiF}_4-\alpha$, $\text{NH}_4\text{BiF}_4-\beta$ et $\text{RbBiF}_4-\alpha$.

pérature dans le domaine thermique ($300 \lesssim T(K) \lesssim 400$) suivant une loi de type Arrhénius (Fig. 17c) :

$$\nu_s = \nu_0 \exp(-\Delta E_{\text{NMR}} / kT)$$

Les valeurs de l'énergie d'activation ΔE_{NMR} sont égales à 0,20 et 0,26 eV. pour $\text{NH}_4\text{BiF}_4\text{-}\alpha$ et $\text{NH}_4\text{BiF}_4\text{-}\beta$ respectivement. Elles sont nettement inférieures aux valeurs de l'énergie d'activation ΔE_σ déterminées par spectroscopie d'impédance, 0,55 et 0,48 eV. pour les variétés α et β respectivement (Tableau 5). Les mouvements des ions F^- à l'échelle de la RMN dans $\text{NH}_4\text{BiF}_4\text{-}\alpha$ et $\text{NH}_4\text{BiF}_4\text{-}\beta$ sont donc, comme dans $\text{NH}_4\text{Bi}_3\text{F}_{10}$, des mouvements à courte distance ne nécessitant pas le franchissement de hautes barrières de potentiel.

c) Variation thermique du second moment expérimental.

Les variations thermiques des second moments expérimentaux, $(M_{2\text{H}})_{\text{exp.}}$ et $(M_{2\text{F}})_{\text{exp.}}$, sont représentées dans la figure 18a pour les différentes phases étudiées. Elles sont en accord avec les variations thermiques de la largeur de raie.

Dans le cas du proton, les plateaux de basse température observés pour $\text{NH}_4\text{BiF}_4\text{-}\alpha$ et $\text{NH}_4\text{BiF}_4\text{-}\beta$ correspondent aux valeurs de $(M_{2\text{H}})_{\text{exp.}}$ égales respectivement à 8,9 et 8,6 G^2 . Ces valeurs sont légèrement supérieures à celles relatives à $\text{NH}_4\text{Bi}_3\text{F}_{10}$ [$(M_{2\text{H}})_{\text{exp.}} \simeq 6,4 \text{ G}^2$] ou $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ [$(M_{2\text{H}})_{\text{exp.}} \simeq 6,4 \text{ G}^2$] [35], elles caractérisent cependant des mouvements de rotation/réorientation des

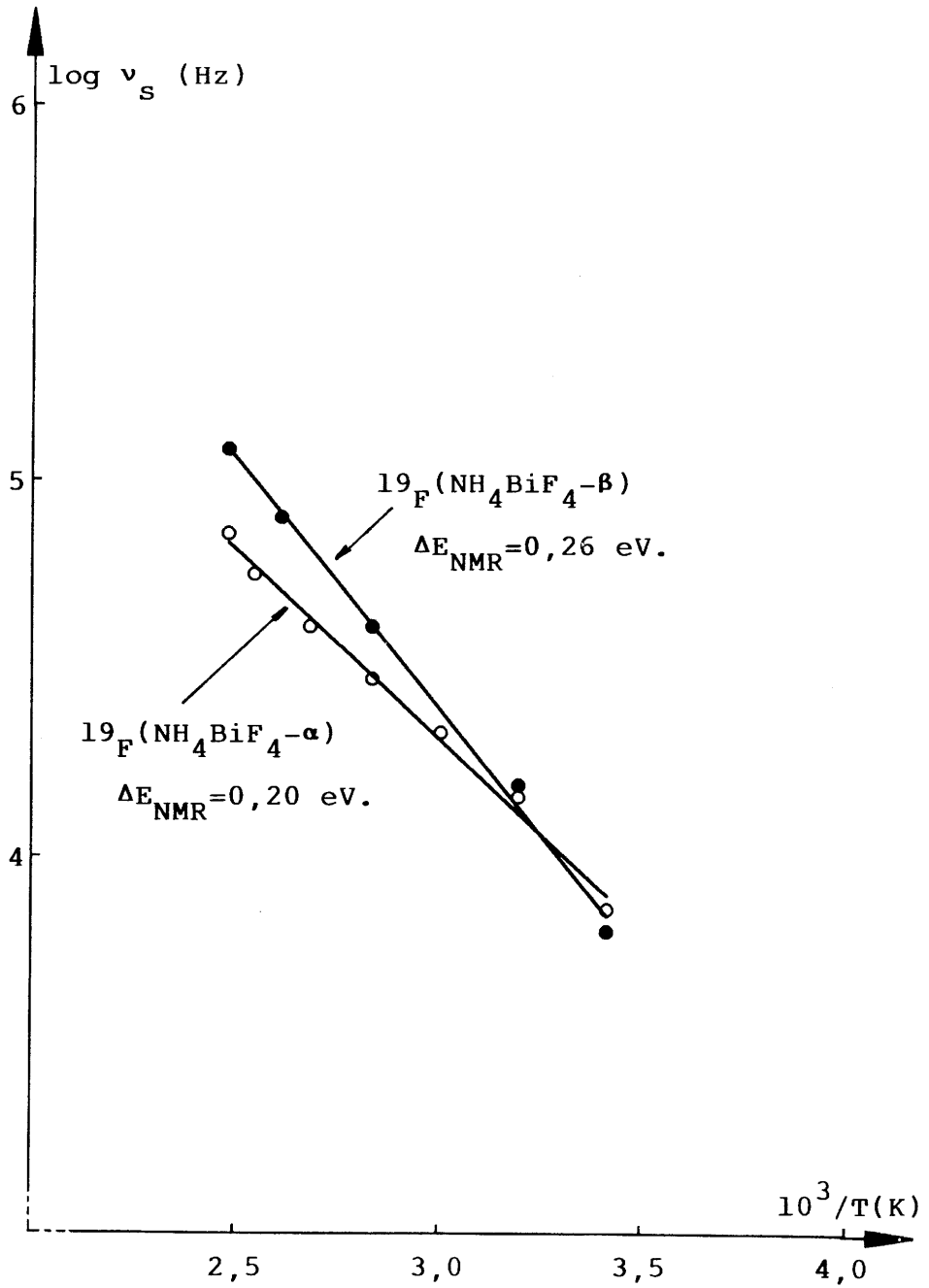


Fig.17c : Variation de la fréquence de saut avec la température pour $\text{NH}_4\text{BiF}_4-\alpha$ et $\text{NH}_4\text{BiF}_4-\beta$ (raie de ^{19}F).

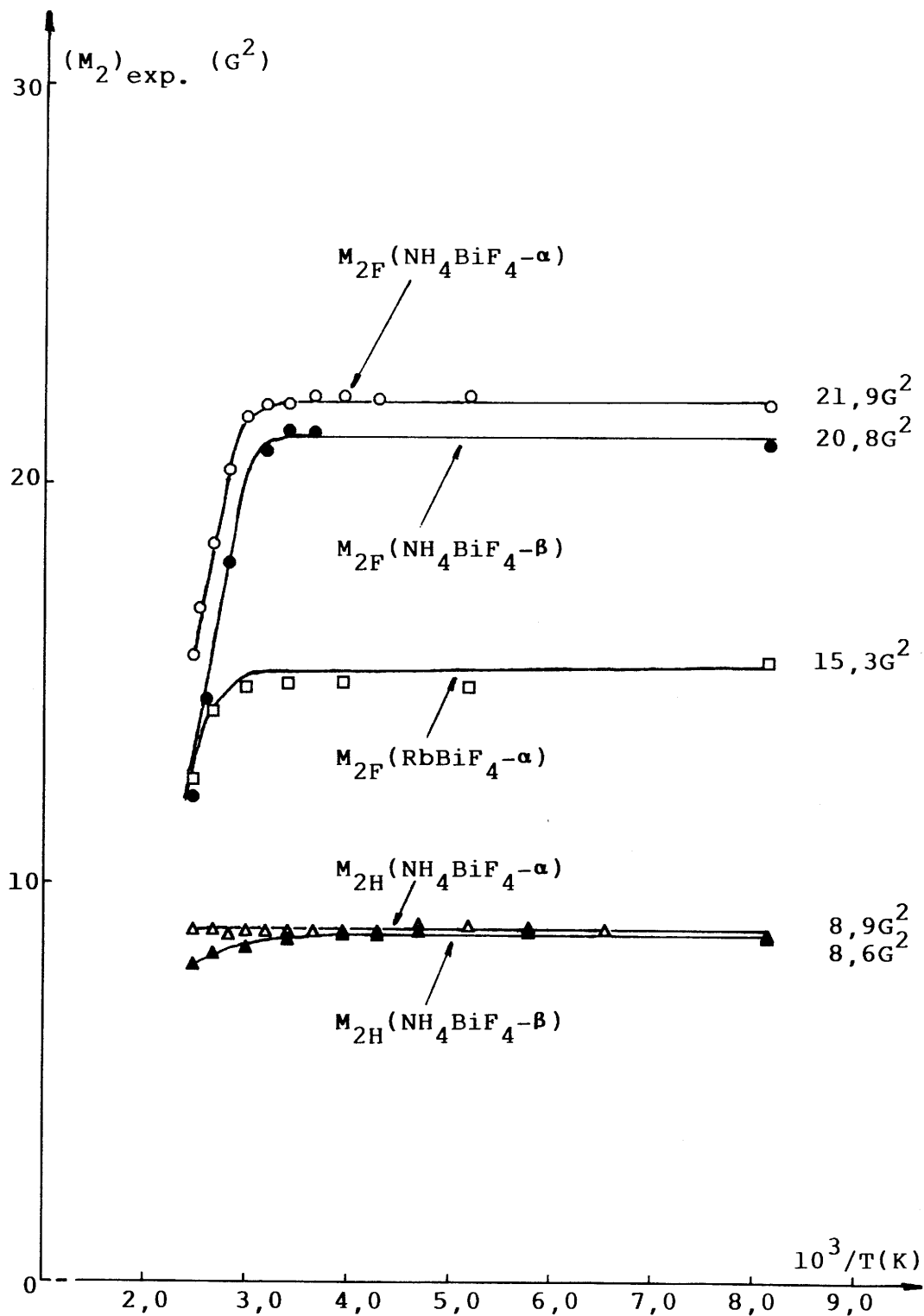


Fig.18a : Variation du second moment expérimental avec la température pour $\text{NH}_4\text{BiF}_4-\alpha$ (^1H et ^{19}F), $\text{NH}_4\text{BiF}_4-\beta$ (^1H et ^{19}F) et $\text{RbBiF}_4-\alpha$ (^{19}F).

ions NH_4^+ dans $\text{NH}_4\text{BiF}_4^{-\alpha}$ et $\text{NH}_4\text{BiF}_4^{-\beta}$. Une légère diminution de $(M_{2\text{H}})_{\text{exp.}}$ peut être observée au-dessus de 300K pour $\text{NH}_4\text{BiF}_4^{-\beta}$; elle apparaît fortement corrélée à la décroissance rapide de $(M_{2\text{F}})_{\text{exp.}}$ dans le même domaine de température.

Dans le cas du noyau ^{19}F , les plateaux de basse température observés pour $\text{NH}_4\text{BiF}_4^{-\alpha}$ et $\text{NH}_4\text{BiF}_4^{-\beta}$ correspondent à des valeurs de $(M_{2\text{F}})_{\text{exp.}}$ égales respectivement à 21,9 et 20,8 G^2 . Ces valeurs sont proches et voisines de celle relative à $\text{NH}_4\text{Bi}_3\text{F}_{10}$ [$(M_{2\text{F}})_{\text{exp.}} \approx 23,4 \text{G}^2$]. Le plateau de basse température observé pour $\text{RbBiF}_4^{-\alpha}$ correspond en revanche à une valeur plus faible de $(M_{2\text{F}})_{\text{exp.}}$ ($\approx 15,3 \text{G}^2$). La diminution progressive de $(M_{2\text{F}})_{\text{exp.}}$ à température croissante traduit l'apparition de mouvements de diffusion des ions F^- dans les trois phases considérées (Fig. 18a). Cette diminution apparaît à température plus basse pour $\text{NH}_4\text{BiF}_4^{-\beta}$ que pour les deux autres phases et, à 403K, température expérimentale la plus élevée, les valeurs de $(M_{2\text{F}})_{\text{exp.}}$ sont telles que :

$$[(M_{2\text{F}})_{\text{exp.}}]_{\text{NH}_4\text{BiF}_4^{-\beta}} < [(M_{2\text{F}})_{\text{exp.}}]_{\text{RbBiF}_4^{-\alpha}} < [(M_{2\text{F}})_{\text{exp.}}]_{\text{NH}_4\text{BiF}_4^{-\alpha}}$$

Ces résultats sont en accord avec les propriétés électriques de ces trois phases mises en évidence par spectroscopie d'impédance (Fig.3b et Tableau 5) :

$$\sigma_{333\text{K}}(\text{NH}_4\text{BiF}_4^{-\beta}) > \sigma_{333\text{K}}(\text{RbBiF}_4^{-\alpha}) > \sigma_{333\text{K}}(\text{NH}_4\text{BiF}_4^{-\alpha})$$

La comparaison des seconds moments expérimentaux des noyaux ^1H et ^{19}F aux seconds moments théoriques calculés à partir de plusieurs hypothèses (protons fixes ou en mouvement) pouvait permettre de préciser la nature des mouvements des ions NH_4^+ et F^- dans

ces matériaux. Le calcul de $(M_{2H})_{th.}$ et $(M_{2F})_{th.}$ a donc été envisagé dans le cas de $NH_4BiF_4^{-\alpha}$ dont la structure avait été déterminée sur monocristal [16].

Les coordonnées atomiques des différents atomes de $NH_4BiF_4^{-\alpha}$ sont rassemblées dans le tableau 8. Dans l'hypothèse du réseau rigide, les protons ont été placés dans la direction des ions F^- les plus proches du site de l'azote et tels que la distance d_{N-H} soit égale à $1,02 \text{ \AA}$ [35] (Fig.18b et 18c). Dans l'hypothèse de la réorientation des ions NH_4^+ les quatre protons ont été placés dans leur position moyenne, celle du site de l'azote, avec une multiplicité égale à quatre.

La valeur de $M_2^{(H-H)}_{intra.}$ correspondant aux interactions protoniques au sein des groupements NH_4 , calculée dans l'hypothèse du réseau rigide, est très élevée : $M_2^{(H-H)}_{intra.} \simeq 83,66 \text{ G}^2$ (Tableau 8). Elle est très supérieure à la valeur calculée dans le cas où le tétraèdre NH_4 est régulier comme dans $NH_4Bi_3F_{10}$: $M_2^{(H-H)}_{intra.} \simeq 48,86 \text{ G}^2$. La distortion des groupements NH_4 dans $NH_4BiF_4^{-\alpha}$ entraîne la présence de distances H-H plus courtes et plus longues ($1,26 \text{ \AA} \lesssim d_{H-H} \lesssim 1,86 \text{ \AA}$) que dans le cas d'un tétraèdre régulier ($d_{H-H} = 1,67 \text{ \AA}$). La valeur de $(M_{2H})_{th.}$ correspondant à l'ensemble des interactions dipolaires dans $NH_4BiF_4^{-\alpha}$, calculée dans l'hypothèse du réseau rigide, est par suite très supérieure à la valeur expérimentale observée dans le domaine des basses températures [$(M_{2H})_{exp.} \simeq 8,9 \text{ G}^2$]; il en résulte que l'existence dès 125K de mouvements de rotation/réorientation des ions

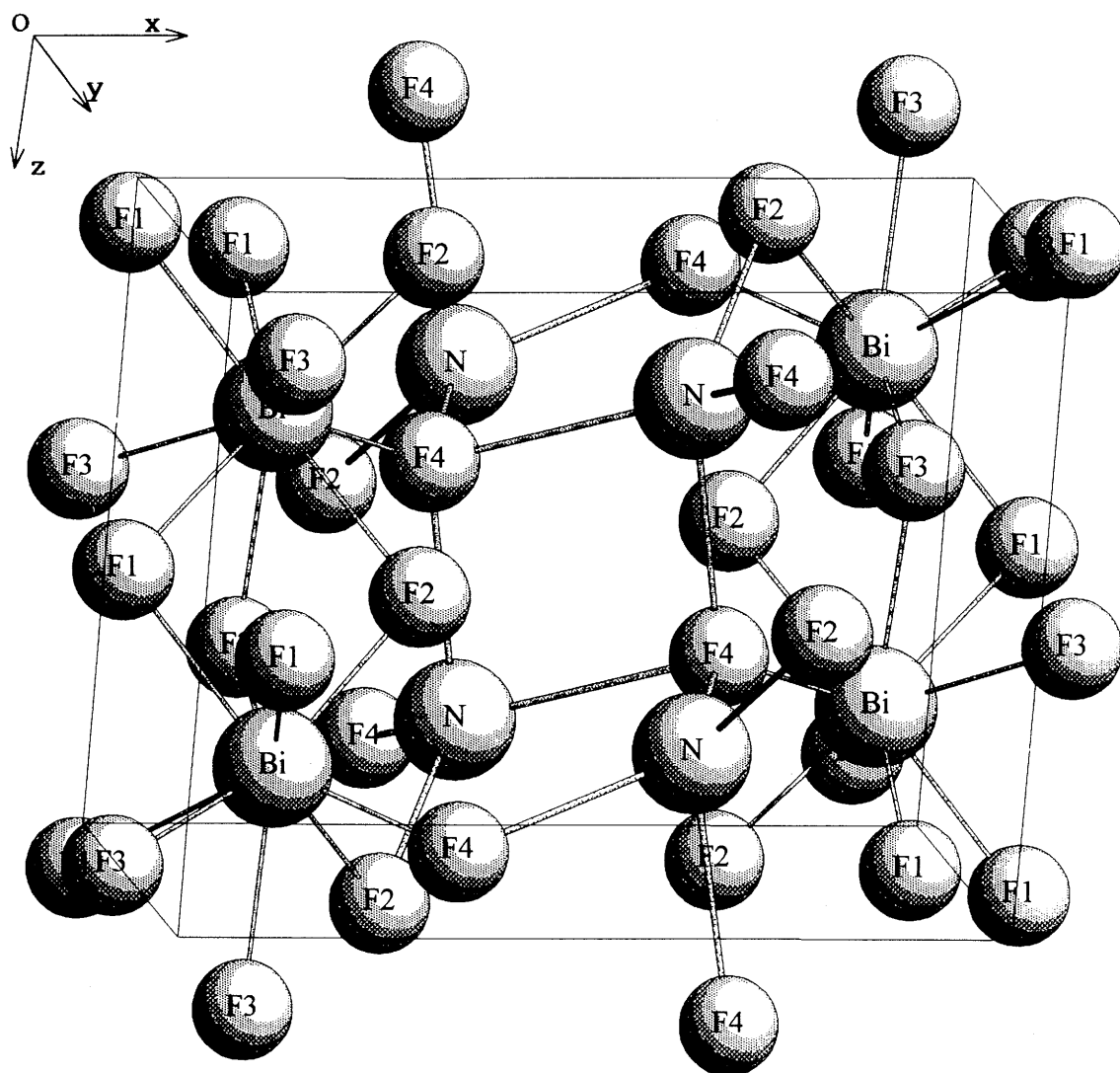


Fig.18b : Structure de $\text{NH}_4\text{BiF}_4\text{-}\alpha$: les protons se placent à partir de l'azote dans la direction des atomes de fluor les plus proches (3 F_4 et 1 F_2) et tels que $d_{\text{N-H}} = 1.02 \text{ \AA}$.

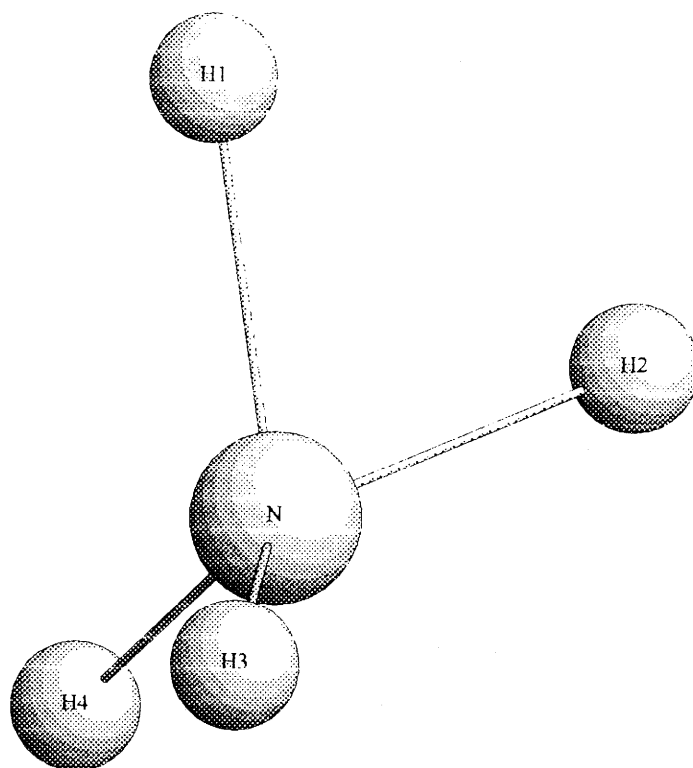


Fig.18c : Stéréogramme du radical ammonium.

Les protons H_1, H_2 et H_3 sont dans la direction des trois atomes F_4 et le proton H_4 dans celle de l'atome F_2 . Les angles \widehat{HNH} sont égaux à $108,82^\circ$ ($\widehat{H_1NH_4}$), $123,69^\circ$ ($\widehat{H_4NH_3}$), $130,38^\circ$ ($\widehat{H_3NH_2}$), $76,16^\circ$ ($\widehat{H_2NH_1}$), $110,78^\circ$ ($\widehat{H_1NH_3}$) et $96,78^\circ$ ($\widehat{H_4NH_2}$).

NH_4^+ dans $\text{NH}_4\text{BiF}_4-\alpha$ est confirmée. Elle peut être étendue à $\text{NH}_4\text{BiF}_4-\beta$ qui présente une valeur de $(M_{2H})_{\text{exp.}}$ très voisine.

Par ailleurs, les valeurs de $(M_{2H})_{\text{exp.}}$ et de $(M_{2F})_{\text{exp.}}$ correspondant aux paliers de basse température sont nettement supérieures aux valeurs théoriques calculées dans l'hypothèse des ions F^- en réseau rigide et des ions NH_4^+ en mouvement (Tableau 8). Un tel résultat, analogue à celui mis en évidence dans $\text{NH}_4\text{Bi}_3\text{F}_{10}$, n'a bien sûr aucune signification. En fait, $\text{NH}_4\text{BiF}_4-\alpha$ présente également une forte anisotropie de déplacement chimique de l'ion F^- due aux différents environnements de ce noyau et à un champ magnétique expérimental, en l'occurrence, très élevé. Il en résulte des valeurs du second moment expérimental surévaluées par rapport aux valeurs réelles qui seraient obtenues par extrapolation à champ nul pour s'affranchir de l'anisotropie de déplacement chimique [46,47].

La différence importante entre les valeurs de $(M_{2F})_{\text{exp.}}$ correspondant aux plateaux de basse température observés pour $\text{NH}_4\text{BiF}_4-\beta$ et $\text{RbBiF}_4-\alpha$ peut s'expliquer par l'existence d'environnements différents pour les ions F^- dans ces deux phases, résultat déjà suggéré par les simulations des spectres de ^{19}F de basse température (Fig.15b et 16b).

d) Variation du temps de relaxation T_1 avec la température.

La variation thermique du temps de relaxation T_1 des noyaux

Tableau 8

Valeurs des seconds moments théoriques, $(M_{2H})_{th.}$ et $(M_{2F})_{th.}$, calculées à partir de différentes hypothèses de mouvement dans $NH_4BiF_4-\alpha$.

8a-Coordonnées atomiques.

	x	y	z	Multiplicité	Remarques
Bi	0,889	0,107	0,246	1	
N	0,387	0,113	0,268	1	
F ₁	0,083	0,142	0,544	1	
F ₂	0,721	0,180	0,497	1	
F ₃	0,906	0,073	0,875	1	
F ₄	0,323	0,047	0,857	1	
H ₁	0,363	0,088	0,114	1	réseau rigide
H ₂	0,491	0,056	0,223	1	réseau rigide
H ₃	0,363	0,242	0,302	1	réseau rigide
H ₄	0,349	0,009	0,352	1	réseau rigide
H _N	0,387	0,113	0,268	4	réorientation NH_4^+

8b-Résultats.

		Réseau rigide	Réorientation de NH_4^+
NH_4^+	$M_2(H-H)_{intra.}$	83,66 G ²	0 G ²
	$M_2(H-H)_{inter.}$	3,94 G ²	2,28 G ²
	$M_2(H-F)$	6,43 G ²	2,24 G ²
	$M_2(H-Bi)$	0,23 G ²	0,18 G ²
	$M_2(H-N)$	1,92 G ²	0,01 G ²
	$(M_{2H})_{th.}$	96,18 G ²	4,71 G ²
F^-	$M_2(F-F)$	5,23 G ²	5,23 G ²
	$M_2(F-H)$	7,26 G ²	2,53 G ²
	$M_2(F-Bi)$	1,71 G ²	1,71 G ²
	$M_2(F-N)$	0,01 G ²	0,01 G ²
	$(M_{2F})_{th.}$	14,21 G ²	9,48 G ²

^1H et ^{19}F est représentée dans la figure 19 pour les phases $\text{NH}_4\text{BiF}_4^{-\alpha}$, $\text{NH}_4\text{BiF}_4^{-\beta}$ et $\text{RbBiF}_4^{-\alpha}$.

La présence dans le cas de $\text{NH}_4\text{BiF}_4^{-\beta}$ d'un maximum de T_1^{H} à $T \approx 350\text{K}$ met en évidence l'existence de deux mécanismes de relaxation qui interviennent successivement à température croissante. Compte tenu du domaine de températures expérimental, aucune des deux températures correspondant à un minimum de T_1^{H} n'a pu être déterminée. Un tel comportement a été mis en évidence précédemment pour $\text{NH}_4\text{Bi}_3\text{F}_{10}$ dont les performances électriques sont plus élevées et qui présente un maximum de T_1^{H} à une température plus faible ($T \approx 300\text{K}$) (Fig.11).

La variation thermique de T_1^{H} relative à $\text{NH}_4\text{BiF}_4^{-\alpha}$ est analogue à celle de $\text{NH}_4\text{BiF}_4^{-\beta}$, mais décalée vers les hautes températures. Il en résulte qu'à la température expérimentale la plus élevée, le maximum de T_1^{H} n'est pas encore atteint et qu'en revanche, dans le domaine des plus basses températures, T_1^{H} tend vers un minimum à température décroissante.

La présence dans le cas de $\text{NH}_4\text{BiF}_4^{-\alpha}$ d'un maximum de T_1^{F} à $T \approx 270\text{K}$ confirme l'existence de deux mécanismes de relaxation intervenant successivement à température croissante. Dans le domaine des basses températures, la variation thermique de T_1^{F} est voisine de celle de T_1^{H} et un minimum de T_1^{F} peut être observé à $T \approx 150\text{K}$. Un tel comportement montre que la relaxation des ions F^- est dominée dès les très basses températures par les mouvements de rotation/réorientation des ions NH_4^+ . Des résultats

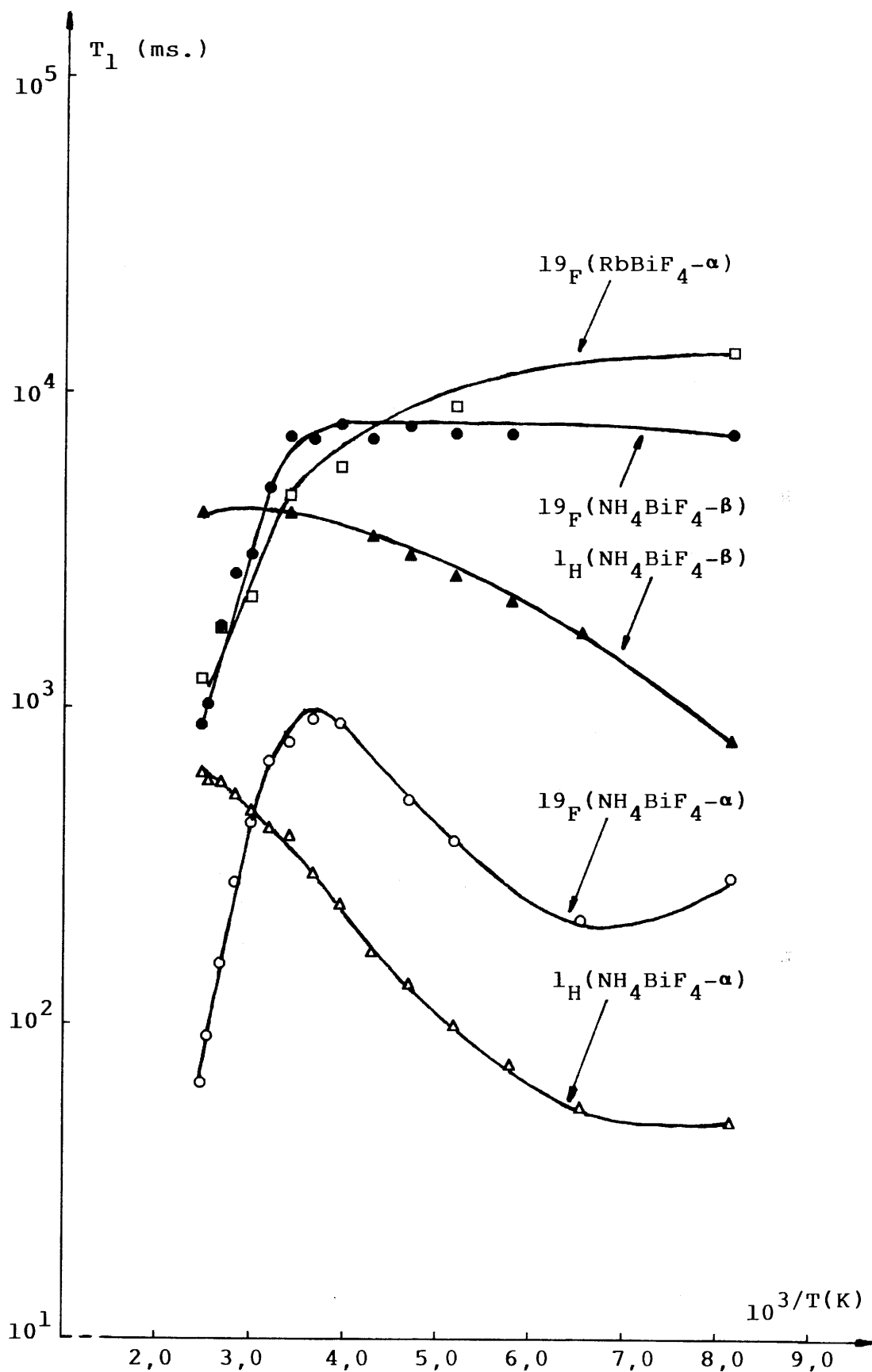


Fig.19 : Variation du temps de relaxation T_1 avec la température pour $\text{NH}_4\text{BiF}_4\text{-}\alpha$ (^1H et ^{19}F), $\text{NH}_4\text{BiF}_4\text{-}\beta$ (^1H et ^{19}F) et $\text{RbBiF}_4\text{-}\alpha$ (^{19}F).

analogues ont été obtenus par RMN de ^{19}F du fluorure $(\text{NH}_4)_2\text{SbF}_5$ [37].

Dans le domaine de haute température ($T > 270\text{K}$), T_1^{F} décroît à température croissante vers un minimum de T_1^{F} dont la température n'a pu être déterminée expérimentalement. L'énergie d'activation évaluée à partir de la branche basse température du minimum de T_1^{F} est $\Delta E_{r,\text{NMR}} \approx 0,28 \text{ eV.}$, valeur nettement inférieure à l'énergie d'activation ΔE_{σ} ($\approx 0,55 \text{ eV.}$) déterminée par spectroscopie d'impédance. Il en résulte que les mouvements des ions F^- à l'échelle de la RMN dans $\text{NH}_4\text{BiF}_4-\alpha$ sont des mouvements de diffusion à courte distance.

La variation avec la température de T_1^{F} dans $\text{NH}_4\text{BiF}_4-\beta$ et $\text{RbBiF}_4-\alpha$ sont analogues : présence à basse température d'un large plateau, puis décroissance de T_1^{F} à température croissante vers un minimum de T_1^{F} dont la température n'a pu être expérimentalement déterminée. Les valeurs de l'énergie d'activation $\Delta E_{r,\text{NMR}}$, évaluées à partir de la branche basse température du minimum, $0,22 \text{ eV.}$ pour $\text{NH}_4\text{BiF}_4-\beta$ et $0,15 \text{ eV.}$ pour $\text{RbBiF}_4-\alpha$, sont très inférieures aux valeurs de ΔE_{σ} , $0,48$ et $0,59 \text{ eV.}$ respectivement (Tableau 5). Les mouvements des ions F^- à l'échelle de la RMN dans $\text{NH}_4\text{BiF}_4-\beta$ et $\text{RbBiF}_4-\alpha$ sont donc des mouvements de diffusion à courte distance comme dans $\text{NH}_4\text{BiF}_4-\alpha$, $\text{NH}_4\text{Bi}_3\text{F}_{10}$ et $\text{RbBi}_3\text{F}_{10}$.

V-5-Conclusions.

Les énergies d'activation déterminées soit par spectroscopie d'impédance (ΔE_{σ}) soit par RMN (variation thermique de la largeur de raie et du temps de relaxation T_1) et caractéristiques des mouvements des ions F^- ou NH_4^+ dans les différentes phases étudiées sont rassemblées dans le tableau 9.

Quel que soit le matériau envisagé, les valeurs de ΔE_{NMR} et $\Delta E_{r,NMR}$ sont suffisamment proches pour considérer que les mouvements des ions F^- (et également des ions NH_4^+) mis en évidence par les deux techniques RMN sont de même nature.

Dans le cas du proton, ces énergies sont très faibles et correspondent, comme dans $(NH_4)_2SbF_5$ par exemple, à des mouvements de réorientation/rotation des ions NH_4^+ dans le matériau.

Dans le cas de l'ion fluorure, les énergies d'activation sont plus élevées mais nettement inférieures aux valeurs de ΔE_{σ} caractéristiques des mouvements à longue distance. Les mouvements des ions F^- à l'échelle de la RMN sont donc des mouvements à courte distance.

Une étude comparative des seconds moments expérimental et théorique a permis de confirmer la nature des mouvements des ions NH_4^+ et F^- dans ces matériaux.

Les mouvements de rotation/réorientation des ions NH_4^+ facilitent les mouvements de diffusion des ions F^- dans les phases de l'ammonium. Il en résulte une plus grande mobilité des ions F^-

Tableau 9

Energies d'activation déterminées par spectroscopie d'impédance (ΔE_σ) et par RMN pour les différentes phases étudiées.

	ΔE_σ (eV.)	$\Delta E_{\text{NMR}} (\nu_s)$ (eV.)		$\Delta E_{r,\text{NMR}} (T_1)$ (eV.)	
		^1H	^{19}F	^1H	^{19}F
$\text{NH}_4\text{Bi}_3\text{F}_{10}$	0,49	0,11	0,25	0,05	0,30
$\text{RbBi}_3\text{F}_{10}$	0,53		0,23		0,30
$\text{NH}_4\text{BiF}_4^{-\alpha}$	0,55		0,20		0,28
$\text{NH}_4\text{BiF}_4^{-\beta}$	0,48		0,26		0,22
$\text{RbBiF}_4^{-\alpha}$	0,59				0,15

et de meilleures propriétés électriques à longue distance pour les phases de l'ammonium comparées aux phases homologues du rubidium.

Références.

- [1] -J.M.Réau, A.Rhandour, S.Matar et P.Hagenmuller, *J.Solid State Chem.*, 55 (1984) 7.
- [2] -J.M.Réau, *Mat.Sol. State Batt.*, (1986) 193.
- [3] -J.M.Réau, *Mat.Sol. State Batt.*, (1986) 209.
- [4] -P.Lagassié, J.Granec, M.El Omari et J.M.Réau, *Rev.Chim. Miner.*, 24 (1987) 328.
- [5] -M.El Omari, J.M.Réau et J.Sénégas, *Physica Status Solidi*, (a) 121 (1990) 415.
- [6] -J.M.Réau, J.Granec, C.Lucat, C.Chartier, S.Matar, J.Portier et J.L.Soubeyroux, *Studies Inorg. Chem.*, 3 (1982) 263.
- [7] -S.Matar, Thèse (Bordeaux I, France, 1983).
- [8] -J.L.Soubeyroux, J.M.Réau, S.Matar, G.Villeneuve et P.Hagenmuller, *Solid State Ionics*, 6 (1982) 103.
- [9] -P.Laborde, G.Villeneuve, J.M.Réau et P.Hagenmuller, *Z.anorg. allg. Chem.*, 537 (1986) 40.
- [10]-S.Matar, J.M.Réau, J.Granec et L.Rabardel, *J.Solid State Chem.*, 50 (1983) 1.
- [11]-S.Matar, J.M.Réau, L.Rabardel, J.Granec et P.Hagenmuller, *Mat. Res. Bull.*, 18 (1983) 1485.
- [12]-A.Lunden, *Solid State Commun.*, 65 (1988) 1237.
- [13]-A.S.Campbell, K.G.Mac Donald et E.A.Secco, *J.Solid State Chem.*, 81 (1989) 65.
- [14]-H.M.Haendler, F.A.Johnson et D.S.Crocket, *J.Amer.Chem.Soc.*,

80 (1958) 2662.

- [15]-D.S.Crocket et H.M.Haendler, J.Amer.Chem.Soc., 82 (1960) 4158.
- [16]-B.Aurivillius et C.I.Lindblom, Acta.Chem.Scand., 18 (1964) 1554.
- [17]-A.Zalkin et D.H.Templeton, J.Amer.Chem.Soc., 75 (1953) 2453.
- [18]-B.Aurivillius, Acta. Chem. Scand., 9 (1955) 1206.
- [19]-L.Pauling, The Nature of the Chemical Bond, 3rd.Ed., Cornell University Press, Ithaca, N.Y. (1960) p.460.
- [20]-D.Niznansky et J.L.Rehspringer, J.Mater.Res., 7 (1992) 2511.
- [21]-S.Matar, J.M.Réau, C.Lucat, J.Granec et P.Hagenmuller, Mat. Res. Bull., 15 (1980) 1295.
- [22]-G.Brunton, Acta.Cryst., B 25 (1969) 600.
- [23]-J.W.Pierce et H.Y.P.Hong, Proc. 10 th rare earth Conf., Carefree (U.S.A.) A 2 (1973) 527.
- [24]-B.V.R.Chowdari et K.Radhakrishnan, J.Non-Cryst.Solids, 110 (1989) 101.
- [25]-D.P.Almond et A.R.West, Solid State Ionics, 11 (1983) 57.
- [26]-G.Williams et D.C.Watts, Trans. Faraday Soc. , 23 (1970) 625.
- [27]-K.L.Ngai et S.W.Martin, Phys.Rev., B 40 (1989) 10550.
- [28]-F.S.Howell, R.A.Bose, P.B.Macedo et C.T.Moynihan, J.Phys. Chem., 78 (1974) 639.

- [29]-C.T.Moynihan, L.P.Boesch et N.L.Laberge, Phys.Chem. Glasses, 14 (1973) 122.
- [30]-K.L.Ngai, J.N.Mundy, H.Jain, G.Baver-Jollenbeck et O.Karnert, Phys.Rev., B 39 (1989) 6169.
- [31]-K.L.Ngai et H.Jain, Solid State Ionics, 18-19 (1986) 362.
- [32]-K.L.Ngai, J.Phys. (IV) C2 (1992) 61.
- [33]-M.Mackowiak et R.J.C.Brown, Mat.Res.Bull., 19 (1984) 249.
- [34]-J.P.Battut, J.Dupuis, S.Soudani, W.Granier, S.Vilminot et H.Wahbi, Solid State Ionics, 22 (1987) 247.
- [35]-R.Blinc et G.Lahajnar, J.Chem.Phys., 47 (1967) 4146.
- [36]-J.H.Strange et M.Terenzi, J.Phys.Chem.Solids, 33 (1972) 923.
- [37]-Yu.N.Moskvich, B.I.Cherkasov, A.M.Polyakov, A.A.Sukkovskii et R.L.Davidovich, Phys.Stat.Solidi (b) 156 (1989) 615.
- [38]-K.Moriya, T.Matsuo, H.Suga et S.Seki, Bull. Chem.Soc. , (Japan) 52 (1979) 3152.
- [39]-K.Irokawa et Y.Furukawa, J.Phys.Chem.Solids, 49 (1988) 1047.
- [40]-A.Sasaki, Y.Furukawa et Nakamura, Ber. Bunsenges Physik Chem. , 93 (1989) 1142.
- [41]-Y.Furukawa, A.Sasaki et D.Nakamura, Solid State Ionics, 42 (1990) 223.
- [42]-M.Pintar, G.Lahajnar et J.Slivnik, Mol. Phys., 12 (1967) 117.
- [43]-V.Gaumet, C.Latouche, D.Avignat et J.Dupuis, Solid State

Ionic, 74 (1994) 29.

[44]-N.Bloemberger, E.M.Purcell et R.V.Pound, Phys.Rev., 73
(1948) 679.

[45]-S.F.Matar, J.M.Réau, P.Hagenmuller et C.R.A.Catlow, J.
Solid State Chem., 52 (1984) 114.

[46]-P.S.Allen, M.J.Mc Call, F.Aubke et B.A.Dunell, J.Chem.Soc.,
Faraday Trans II , 73 (1977) 769.

[47]-C.P.Slichter, Principles of Magnetic Resonance, Springer-
Verlag (1992) p.92.

[48]-M.S.Whittingham, P.S.Connell et R.A.Huggins, J.Solid State
Chem., 5 (1972) 321.

CONCLUSIONS GENERALES.

Le travail présenté s'inscrit dans le cadre général des études de conduction ionique et de diffusion de l'ion fluorure dans les fluorures inorganiques.

La première partie de ce mémoire a été consacrée à l'application du modèle des processus de clustérisation aux solutions solides $M_{1-x}M''_x F_{2+2x}$ ($M = Ca, Sr, Ba, Pb; M'' = Th, U$) de structure de type fluorine et comportant des cations substitutionnels tétravalents. Cette étude a montré que ce modèle est un modèle général, valide pour les solutions solides $M_{1-x}^{2+}M''_x^{2+\alpha} F_{2+\alpha x}$ ($\alpha = 1, 2$) dont la structure dérive du type fluorine.

Les différents processus de clustérisation proposés au sein des solutions solides $M_{1-x}M''_x F_{2+2x}$ ont un trait commun essentiel : la structure à courte distance dérive du même cluster de base 1:0:3:0 engendré par la transformation d'un cube élémentaire $M^{2+}(F_I)_8$ en un polyèdre $M''^{4+}(F_I)_7 F''_3$ ($M'' = Th, U$). Sa formation entraîne le transfert d'ions fluorure des sites normaux F_I en sites interstitiels F'' . Le nombre de ces ions F'' est d'autant plus élevé que les contraintes stériques sont plus fortes et que la polarisabilité moyenne du sous-réseau cationique est plus élevée. Il en résulte pour les faibles taux de substitution la formation respective de clusters 4:0:3:3, 4:0:3:3, 3:0:3:2 et 8:0:3:7 dans les phases du calcium, du strontium, du baryum et du plomb. Ces clusters sont tous favorables à une augmentation de la conductivité. Pour les taux de substitution plus élevés, ces clusters se transforment progressivement en clusters condensés 2:0:6:0. Les solutions solides $M_{1-x}M''_x F_{2+2x}$ sont donc caractérisées par des processus de

clustérisation très proches.

Les ions $(F_i)_m$ responsables des mouvements à longue distance dans les solutions solides $M_{1-x}M''_x F_{2+2x}$ sont les ions fluorure interstitiels de type F''' . Il en résulte qu'au sein des solutions solides de formulation générale $M_{1-x}M'^{2+}_x F_{2+\alpha x}$ ($\alpha = 1,2$), la nature des ions $(F_i)_m$, que ce soient des ions F' , F'' ou F''' , est fonction du processus de clustérisation spécifique à chaque solution solide considérée; en revanche, les ions interstitiels $(F_i)_m$ sont localisés dans le voisinage immédiat des clusters de base, quel que soit le processus de clustérisation.

Une analyse des données de conductivité $\sigma_{a.c.}$ dans un large domaine de températures et de fréquences a été réalisée pour différentes compositions de la solution solide $Sr_{1-x}Th_x F_{2+2x}$ à l'aide du modèle d'Almond-West. La variation du nombre de porteurs de charge à longue distance et de leur mobilité a été évaluée en fonction de la composition. Ces porteurs de charge ont été identifiés aux ions interstitiels F''' , confirmant ainsi les résultats issus du modèle des processus de clustérisation.

Les propriétés de transport et de diffusion de l'ion fluorure dans les phases du système BiF_3-NH_4F sont l'objet de la seconde partie de ce mémoire. Deux fluorures ont été isolés, $NH_4Bi_3F_{10}$ et NH_4BiF_4 , ce dernier sous deux variétés allotropiques, α de basse température et β de haute température. $NH_4Bi_3F_{10}$, isotype des phases KY_3F_{10} et ABi_3F_{10} ($A = K, Rb, Tl$), est caractérisé par l'existence d'un ordre 1-3 entre les cations ammonium et bismuth

et une alternance dans le réseau de motifs de type fluorine $|\text{NH}_4\text{Bi}_3\text{F}_8|^{2+}$ et de motifs cubooctaédriques $|\text{NH}_4\text{Bi}_3\text{F}_{12}|^{2-}$. La structure de $\text{NH}_4\text{BiF}_4^{-\alpha}$ est constituée parallèlement au plan yOz d'une alternance de deux plans (NH_4^+) et de deux plans (BiF_4^-). La structure de $\text{NH}_4\text{BiF}_4^{-\beta}$ n'a pas été déterminée. Elle pourrait dériver, comme la variété de basse température α de RbBiF_4 , de la structure de $\text{KCeF}_4^{-\beta}$. A la différence de KBiF_4 et de RbBiF_4 , NH_4BiF_4 ne présente pas de variété de haute température de type fluorine, et aucun domaine de solution solide analogue à $\text{A}_{1-x}\text{Bi}_x\text{F}_{1+2x}$ ($\text{A} = \text{K}, \text{Rb}$) n'a été isolé au sein du système $\text{BiF}_3\text{-NH}_4\text{F}$.

Les deux phases de l'ammonium, $\text{NH}_4\text{BiF}_4^{-\beta}$ et $\text{NH}_4\text{Bi}_3\text{F}_{10}$ comparées aux phases du rubidium $\text{RbBiF}_4^{-\alpha}$ et $\text{RbBi}_3\text{F}_{10}$ respectivement présentent de meilleures propriétés électriques à longue distance. La plus grande mobilité des ions F^- dans les phases de l'ammonium a été attribuée à des mouvements assistés de rotation/réorientation des ions NH_4^+ .

Cette hypothèse a été confirmée par des investigations par RMN des phases $\text{NH}_4\text{BiF}_4^{-\alpha}$, $\text{NH}_4\text{BiF}_4^{-\beta}$ et $\text{NH}_4\text{Bi}_3\text{F}_{10}$ appliquées successivement aux noyaux ^1H et ^{19}F . A titre de comparaison, une étude par RMN de ^{19}F des phases $\text{RbBiF}_4^{-\alpha}$ et $\text{RbBi}_3\text{F}_{10}$ a été simultanément entreprise.

Dans le cas du proton, les énergies d'activation déterminées à partir de la variation thermique de la largeur de raie (ΔE_{NMR}) ou du temps de relaxation T_1 ($\Delta E_{\text{r,NMR}}$) sont très faibles ($\approx 0,10$ eV.) et correspondent à des mouvements de rotation/réorientation des

ions NH_4^+ dans les matériaux de l'ammonium étudiés.

Dans le cas de l'ion fluorure, les valeurs de ΔE_{NMR} et $\Delta E_{\text{r,NMR}}$ sont plus élevées (0,20 eV. - 0,30 eV.) mais nettement inférieures aux valeurs de ΔE_{σ} (0,50 eV. - 0,60 eV.) déterminées par spectroscopie d'impédance et caractéristiques des mouvements à longue distance. Les mouvements des ions F^- à l'échelle de la RMN dans les matériaux étudiés sont donc des mouvements à courte distance.

La nature des mouvements des ions NH_4^+ et F^- dans les phases de l'ammonium a été confirmée par une étude comparative des seconds moments expérimental et théorique. Les mouvements de rotation/réorientation des ions NH_4^+ facilitent les mouvements de diffusion des ions F^- dans les phases de l'ammonium. Il en résulte une plus grande mobilité des ions F^- et de meilleures propriétés électriques à longue distance pour les phases de l'ammonium comparées aux phases homologues du rubidium.

ANNEXES.

LISTE DES FIGURES.

CHAPITRE I

- Fig.1 -Circuit électrique équivalent théorique d'un matériau conducteur ionique analysé avec des électrodes bloquantes et diagramme d'impédance complexe correspondant.
- Fig.2 -Diagramme d'impédance complexe $Z'' = \text{funct.}(Z')$, à diverses températures, pour $\text{NH}_4\text{Bi}_3\text{F}_{10}$.
- Fig.3 -Séparation des niveaux d'énergie d'un noyau de spin $\frac{1}{2}$ ayant un moment magnétique $\vec{\mu}_n$ en présence d'un champ magnétique \vec{B}_0 . Toutes les orientations de $\vec{\mu}_n$ avec le même angle θ correspondent à la même énergie.
- Fig.4 -Précession d'un moment magnétique $\vec{\mu}$ autour du champ magnétique \vec{B}_0 . Le champ de radiofréquence \vec{B}_1 tourne dans le plan xy à la vitesse $\omega_0 t$.
- Fig.5 -Référentiel du laboratoire et référentiel tournant.
- Fig.6 -(a)-Champ magnétique effectif $\vec{B}_{\text{eff.}}$, -(b)-Evolution de la magnétisation \vec{M} en présence du champ $\vec{B}_{\text{eff.}}$ dans le référentiel tournant ($\vec{B}_{\text{eff.}} \approx \vec{B}_1$).
- Fig.7 -(a)-Evolution, dans le référentiel tournant, des moments magnétiques $\vec{\mu}_n$ après un pulse de $\pi/2$. -(b)-Evolution de

la projection de \vec{M} suivant l'axe y' en fonction du temps.
 -(c)-Evolution de la projection de \vec{M} suivant l'axe z en fonction du temps.

Fig.8 -Séquence d'acquisition "ONEPULSE" ne comportant qu'un seul pulse d'irradiation par accumulation.

Fig.9 -(a)-Séquence d'écho de Hahn, -(b)-Séquence d'écho solide.

CHAPITRE II

Fig.1 -(a)-Le cluster 2:2:2:0 , -(b)-Le cluster 3:4:2:0 , -(c)-Le cluster 4:4:3:0 , -(d)-Projection sur le plan xOy du cluster 8:12:1:0 (seule une des huit positions F" est occupée), -(e)-Le cluster 1:0:3:0 , -(f)-Le cluster 1:0:4:0, -(g)-Le cluster $2n+2:4n:2:0$ correspondant à $n = 1$,-(h)-le cluster $2n+2:4n:2:0$ correspondant à $n = 2$.

Fig.2 -Variation avec x du pourcentage de porteurs de charge par motif élémentaire, $n(F_m)\%$, évalué à partir de l'approche d'Almond-West et représentation graphique de la fonction $(y_{int.})_{4430} \%$ pour $Ba_{1-x}Bi_xF_{2+x}$.

CHAPITRE III

Fig.1 -Variation de $\log \sigma_{423K}$ en fonction de x pour les solutions solides $M_{1-x}^{2+}Bi_x^{3+}F_{2+x}$ (M = Sr,Cd,Ba,Pb).

Fig.2 -Le cluster de base 1:0:3:0 engendré par la transformation,

dans un réseau fluorine, d'un cube élémentaire $M^{2+}(F_I)_8$
 en un polyèdre $M^{4+}(F_I)_7F''_3$.

Fig.3a-Variation de $\log \sigma$ en fonction de $10^3/T(K)$ pour quelques
 compositions de la solution solide $Sr_{1-x}Th_xF_{2+2x}$.

Fig.3b-Variation de $\log \sigma$ en fonction de $10^3/T(K)$ pour quelques
 compositions de la solution solide $Sr_{1-x}U_xF_{2+2x}$.

Fig.4a-Variation de $\log \sigma_{400K}$ en fonction de x pour les solutions
 solides $M_{1-x}M''_xF_{2+2x}$ ($M = Ca, Sr; M'' = Th, U$).

Fig.4b-Variation de ΔE_σ en fonction de x pour les solutions solides
 $M_{1-x}M''_xF_{2+2x}$ ($M = Ca, Sr; M'' = Th, U$).

Fig.5 -Variation du paramètre a_c en fonction de x pour les solutions
 solides $M_{1-x}M''_xF_{2+2x}$ ($M = Ca, Sr; M'' = Th, U$) [12].

Fig.6 -Valeurs expérimentales de $n_{F''}, n_{F'}, n_\square$ et représentation
 graphique des fonctions $y_{F''}, y_{F'}, y_{int.}$ et y_\square pour la
 solution solide $Sr_{1-x}Th_xF_{2+2x}$.

Fig.7 -Variation du paramètre a_c en fonction de x pour les solutions
 solides $M_{1-x}M''_xF_{2+2x}$ ($M = Ca, Sr, Ba, Pb; M'' = Th, U$) [12].

Fig.8a-Variation de $\log \sigma$ en fonction de $10^3/T(K)$ pour quelques
 compositions de la solution solide $Ba_{1-x}Th_xF_{2+2x}$.

Fig.8b-Variation de $\log \sigma$ en fonction de $10^3/T(K)$ pour quelques
 compositions de la solution solide $Ba_{1-x}U_xF_{2+2x}$.

Fig.9a-Variation de $\log \sigma_{400K}$ en fonction de x pour les solutions
 solides $M_{1-x}M''_xF_{2+2x}$ ($M = Ca, Sr, Ba, Pb; M'' = Th, U$).

Fig.9b-Variation de ΔE_σ en fonction de x pour les solutions solides
 $M_{1-x}M''_xF_{2+2x}$ ($M = Ca, Sr, Ba, Pb; M'' = Th, U$).

- Fig.10 -Variation de $\log \sigma_{400K}$ et de ΔE_{σ} en fonction de la polarisabilité moyenne (P_a) du sous-réseau cationique pour les fluorures $M_{1-x}M''_x F_{2+2x}$ correspondant à $x = 0,18$ ($M = Ca, Sr, Ba, Pb; M'' = Th, U$).
- Fig.11 -Valeurs expérimentales de $n_{F''}, n_{F'}, n_{\square}$ et représentation graphique des fonctions $y_{F''}, y_{F'}, y_{int.}$ et y_{\square} pour la solution solide $Ba_{1-x}Th_x F_{2+2x}$.
- Fig.12 -Représentation schématique du cluster 2:0:6:0.
- Fig.13 -Représentation graphique de la fonction $(y_{clust.})_{tot.}$ pour les solutions solides $M_{1-x}M''_x F_{2+2x}$ ($M = Ca, Sr, Ba, Pb; M'' = Th, U$).
- Fig.14 -Représentation graphique de la fonction $y_{F''}$ pour les solutions solides $M_{1-x}Th_x F_{2+2x}$ ($M = Ca, Sr, Ba, Pb$).
- Fig.15 -Valeurs expérimentales de $n_{F'}, n_{F''}, (n_{F'} + n_{F''})$ et n_{\square} et représentation graphique des fonctions $y_{F'}, y_{F''}, y_{F'}, (y_{F'} + y_{F''}), y_{int.}$ et y_{\square} pour la solution solide $Pb_{1-x}Th_x F_{2+2x}$.
- Fig.16a-Représentation graphique des fonctions y_{4033}, y_{3032} et y_{8037} relatives aux solutions solides $M_{1-x}M''_x F_{2+2x}$ ($M = Ca, Sr, Ba, Pb; M'' = Th, U$).
- Fig.16b-Représentation graphique de la fonction y_{2060} pour les solutions solides $M_{1-x}M''_x F_{2+2x}$ ($M = Ca, Sr, Ba, Pb; M'' = Th, U$).
- Fig.17a-Variation de $\log \sigma_{400K}$ en fonction du nombre total de clusters, $(y_{clust.})_{tot.}$, pour les compositions $M_{1-x}M''_x F_{2+2x}$

relatives à $x = 0,12$ et $x = 0,18$ ($M = \text{Ca, Sr, Ba, Pb}$; $M'' = \text{Th, U}$).

Fig.17b-Variation de $\log \sigma_{400K}$ en fonction de Y_{4033} , Y_{3032} ou Y_{8037} pour les compositions $M_{1-x}M''_x F_{2+2x}$ relatives à $x = 0,12$ et $x = 0,18$ ($M = \text{Ca, Sr, Ba, Pb}$; $M'' = \text{Th, U}$).

Fig.18 -Variation de $\log \sigma_{400K}$ en fonction de $y_{F, \dots}$ pour les compositions $M_{1-x}M''_x F_{2+2x}$ relatives à $x = 0,12$ et $x = 0,18$ ($M = \text{Ca, Sr, Ba, Pb}$; $M'' = \text{Th, U}$). (les lignes en pointillé sont des guides pour l'oeil).

Fig.19 -Variation de $y_{F, \dots}$ en fonction de P_a pour les compositions $M_{1-x}M''_x F_{2+2x}$ relatives à $x = 0,06$, $0,12$ et $0,18$ (les lignes en pointillé sont des guides pour l'oeil).

CHAPITRE IV

Fig.1 -Variation de la conductivité d'un cristal d'alumine β au sodium à 113K en fonction de la fréquence [8].

Fig.2 -Circuit électrique équivalent à un électrolyte solide réel dispersif [9].

Fig.3 -Variation avec la température de la fréquence de saut déterminée à partir de l'analyse de $\sigma_{a.c.}(f, T)$ selon le premier (o) et le second (droite) processus d'affinement pour les compositions $\text{Sr}_{1-x}\text{Th}_x\text{F}_{2+2x}$ ($x = 0,10$) et ($x = 0,15$).

Fig.4a -Variation de la conductivité en fonction de la fréquence à différentes températures pour $\text{Sr}_{0,85}\text{Th}_{0,15}\text{F}_{2,30}$ (les lignes correspondent à la variation obtenue selon le second processus d'affinement).

- Fig.4b -Variation de la conductivité en fonction de la température à diverses fréquences pour $\text{Sr}_{0,85}\text{Th}_{0,15}\text{F}_{2,30}$ (les lignes correspondent à la variation obtenue selon le second processus d'affinement).
- Fig.5a -Variation de la conductivité en fonction de la fréquence à différentes températures pour $\text{Sr}_{0,975}\text{Th}_{0,025}\text{F}_{2,050}$ (les lignes correspondent à la variation obtenue selon le second processus d'affinement).
- Fig.5b -Variation de la conductivité en fonction de la température à diverses fréquences pour $\text{Sr}_{0,975}\text{Th}_{0,025}\text{F}_{2,050}$ (les lignes correspondent à la variation obtenue selon le second processus d'affinement).
- Fig.6 -Valeurs expérimentales de $n(F_m)$, nombre de porteurs de charge par motif élémentaire, et représentation graphique des fonctions $y(F_m)$, $y_{F''}$, $y_{F''''}$ et $(2/3)y_{F''''}$.
- Fig.7 -Variation de la permittivité $\epsilon(\omega)/\epsilon_0$ en fonction de la fréquence, à différentes températures, pour $\text{Sr}_{0,90}\text{Th}_{0,10}\text{F}_{2,20}$.

CHAPITRE V

- Fig.1 -Variation de $\log \sigma$ vs. $10^3/T(K)$ pour quelques fluorures.
- Fig.2a -Structure de $\text{NH}_4\text{BiF}_4-\alpha$: les protons se placent à partir de l'azote dans la direction des atomes de fluor les plus proches ($3 F_4$ et $1 F_2$) et tels que $d_{\text{N-H}} = 1,02 \text{ \AA}$.
- Fig.2b -Structure de la phase $\text{NH}_4\text{Bi}_3\text{F}_{10}$: (α) les motifs $[\text{NH}_4\text{Bi}_3\text{F}_8]^{2+}$

et $|\text{NH}_4\text{Bi}_3\text{F}_{12}|^{2-}$; (β) l'antiprisme BiF_8 .

- Fig.3a -Diagramme d'impédance complexe $Z'' = \text{funct.}(Z')$, à diverses températures, pour $\text{NH}_4\text{Bi}_3\text{F}_{10}$.
- Fig.3b -Variation de $\log \sigma$ vs. $10^3/T(\text{K})$ pour divers matériaux fluorés.
- Fig.4a -Variation de $\log M'$ en fonction de $\log f$, à diverses températures, pour $\text{NH}_4\text{Bi}_3\text{F}_{10}$.
- Fig.4b -Variation de $M''/M''_{\text{max.}}$ en fonction de $\log f$, à diverses températures, pour $\text{NH}_4\text{Bi}_3\text{F}_{10}$.
- Fig.4c -Variation de la conductivité pour $\text{NH}_4\text{Bi}_3\text{F}_{10}$ et de la fréquence de saut pour $\text{NH}_4\text{Bi}_3\text{F}_{10}$ et $\text{RbBi}_3\text{F}_{10}$ en fonction de la température.
- Fig.4d -Variation du paramètre de Kohlrausch (β) en fonction de la température pour $\text{NH}_4\text{Bi}_3\text{F}_{10}$ et $\text{RbBi}_3\text{F}_{10}$.
- Fig.5 -Représentation schématique de la variation de la largeur de raie RMN de ^1H en fonction de la température pour un matériau à l'état solide contenant l'ion ammonium.
- Fig.6a -Variation thermique du spectre RMN de ^1H pour $\text{NH}_4\text{Bi}_3\text{F}_{10}$.
- Fig.6b -Déconvolution du spectre RMN de ^1H à 293K pour $\text{NH}_4\text{Bi}_3\text{F}_{10}$.
- Fig.7a -Variation thermique du spectre RMN de ^{19}F pour $\text{NH}_4\text{Bi}_3\text{F}_{10}$.
- Fig.7b -Déconvolution du spectre RMN de ^{19}F à différentes températures pour $\text{NH}_4\text{Bi}_3\text{F}_{10}$.
- Fig.7c -Variation thermique des pourcentages d'ions F^- proportionnels aux surfaces des pics p_1 , p_2 et p_m correspondant à la déconvolution de la raie RMN de ^{19}F pour $\text{NH}_4\text{Bi}_3\text{F}_{10}$.
- Fig.7d -Variation avec la température du rapport p_1/p_2 pour $\text{NH}_4\text{Bi}_3\text{F}_{10}$ et $\text{RbBi}_3\text{F}_{10}$.

- Fig.8a -Variation thermique du spectre RMN de ^{19}F pour $\text{RbBi}_3\text{F}_{10}$.
- Fig.8b -Déconvolution du spectre RMN de ^{19}F à différentes températures pour $\text{RbBi}_3\text{F}_{10}$.
- Fig.8c -Variation thermique des pourcentages d'ions F^- proportionnels aux surfaces des pics p_1 , p_2 et p_m correspondant à la déconvolution de la raie RMN de ^{19}F pour $\text{RbBi}_3\text{F}_{10}$.
- Fig.8d -Variation thermique de p_m % pour $\text{NH}_4\text{Bi}_3\text{F}_{10}$ et $\text{RbBi}_3\text{F}_{10}$.
- Fig.9a -Variation de la largeur à mi-hauteur ($\Delta H_{\frac{1}{2}}$) des raies RMN de ^1H et ^{19}F en fonction de la température pour $\text{NH}_4\text{Bi}_3\text{F}_{10}$ et $\text{RbBi}_3\text{F}_{10}$.
- Fig.9b -Variation de $\log \nu_s$ avec la température pour $\text{NH}_4\text{Bi}_3\text{F}_{10}$ (^1H et ^{19}F) et $\text{RbBi}_3\text{F}_{10}$ (^{19}F).
- Fig.10 -Variation du second moment expérimental avec la température pour $\text{NH}_4\text{Bi}_3\text{F}_{10}$ (^1H et ^{19}F) et $\text{RbBi}_3\text{F}_{10}$ (^{19}F).
- Fig.11 -Variation du temps de relaxation T_1 avec la température pour $\text{NH}_4\text{Bi}_3\text{F}_{10}$ (^1H et ^{19}F) et $\text{RbBi}_3\text{F}_{10}$ (^{19}F).
- Fig.12a-Variation thermique du spectre RMN de ^1H pour $\text{NH}_4\text{BiF}_4-\alpha$.
- Fig.12b-Déconvolution du spectre RMN de ^1H à 403K pour $\text{NH}_4\text{BiF}_4-\alpha$.
- Fig.13a-Variation thermique du spectre RMN de ^1H pour $\text{NH}_4\text{BiF}_4-\beta$.
- Fig.13b-Déconvolution du spectre RMN de ^1H à 403K pour $\text{NH}_4\text{BiF}_4-\beta$.
- Fig.14a-Variation thermique du spectre RMN de ^{19}F pour $\text{NH}_4\text{BiF}_4-\alpha$.
- Fig.14b-Déconvolution du spectre RMN de ^{19}F à différentes températures pour $\text{NH}_4\text{BiF}_4-\alpha$.
- Fig.15a-Variation thermique du spectre RMN de ^{19}F pour $\text{NH}_4\text{BiF}_4-\beta$.
- Fig.15b-Déconvolution du spectre RMN de ^{19}F à 403K pour $\text{NH}_4\text{BiF}_4-\beta$.

- Fig.16a-Variation thermique du spectre RMN de ^{19}F pour $\text{RbBiF}_4-\alpha$.
- Fig.16b-Déconvolution du spectre RMN de ^{19}F à différentes températures pour $\text{RbBiF}_4-\alpha$.
- Fig.17a-Variation de la largeur à mi-hauteur ($\Delta H_{\frac{1}{2}}$) de la raie RMN de ^1H en fonction de la température pour $\text{NH}_4\text{BiF}_4-\alpha$ et $\text{NH}_4\text{BiF}_4-\beta$.
- Fig.17b-Variation de la largeur à mi-hauteur ($\Delta H_{\frac{1}{2}}$) de la raie RMN de ^{19}F en fonction de la température pour $\text{NH}_4\text{BiF}_4-\alpha$, $\text{NH}_4\text{BiF}_4-\beta$ et $\text{RbBiF}_4-\alpha$.
- Fig.17c-Variation de $\log \nu_s$ avec la température pour $\text{NH}_4\text{BiF}_4-\alpha$ et $\text{NH}_4\text{BiF}_4-\beta$ (raie de ^{19}F).
- Fig.18a-Variation du second moment expérimental avec la température pour $\text{NH}_4\text{BiF}_4-\alpha$ (^1H et ^{19}F), $\text{NH}_4\text{BiF}_4-\beta$ (^1H et ^{19}F) et $\text{RbBiF}_4-\alpha$ (^{19}F).
- Fig.18b-Structure de $\text{NH}_4\text{BiF}_4-\alpha$: les protons se placent à partir de l'azote dans la direction des atomes de fluor les plus proches (3 F_4 et 1 F_2) et tels que $d_{\text{N-H}} = 1,02 \text{ \AA}$.
- Fig.18c-Stéréogramme du radical ammonium.
- Les protons H_1 , H_2 et H_3 sont dans la direction des trois atomes F_4 et le proton H_4 dans celle de l'atome F_2 . Les angles $\widehat{\text{H}\text{N}\text{H}}$ sont égaux à $108,82^\circ$ ($\widehat{\text{H}_1\text{N}\text{H}_4}$), $123,69^\circ$ ($\widehat{\text{H}_4\text{N}\text{H}_3}$), $130,38^\circ$ ($\widehat{\text{H}_3\text{N}\text{H}_2}$), $76,16^\circ$ ($\widehat{\text{H}_2\text{N}\text{H}_1}$), $110,78^\circ$ ($\widehat{\text{H}_1\text{N}\text{H}_3}$) et $96,78^\circ$ ($\widehat{\text{H}_4\text{N}\text{H}_2}$).
- Fig.19 -Variation du temps de relaxation T_1 avec la température pour $\text{NH}_4\text{BiF}_4-\alpha$ (^1H et ^{19}F), $\text{NH}_4\text{BiF}_4-\beta$ (^1H et ^{19}F) et $\text{RbBiF}_4-\alpha$ (^{19}F).

LISTE DES TABLEAUX.

CHAPITRE III

Tableau 1 : Valeurs expérimentales et calculées des nombres d'ions fluorure interstitiels et du nombre de lacunes en site normal F_I , pour quelques compositions de la solution solide $Sr_{1-x}Th_xF_{2+2x}$.

Tableau 2 : Polarisabilité et rayons ioniques des différents cations considérés.

Tableau 3 : Valeurs expérimentales et calculées des nombres d'ions fluorure interstitiels et du nombre de lacunes en site normal F_I , pour quelques compositions de la solution solide $Ba_{1-x}Th_xF_{2+2x}$.

Tableau 4 : Valeurs expérimentales et calculées des nombres d'ions fluorure interstitiels et du nombre de lacunes en site normal F_I , pour quelques compositions de la solution solide $Pb_{1-x}Th_xF_{2+2x}$.

CHAPITRE IV

Tableau 1 : Paramètres de porteurs de charge évalués à partir du premier processus d'ajustement pour diverses compositions $Sr_{1-x}Th_xF_{2+2x}$.

Tableau 2 : Paramètres des dipôles nn et nnn pour quelques compositions $\text{Sr}_{1-x}\text{Th}_x\text{F}_{2+2x}$ ($x < 0,05$).

Tableau 3 : Paramètres de porteurs de charge évalués à partir du second processus d'ajustement pour diverses compositions $\text{Sr}_{1-x}\text{Th}_x\text{F}_{2+2x}$.

Tableau 4 : Paramètres diélectriques déterminés pour diverses compositions $\text{Sr}_{1-x}\text{Th}_x\text{F}_{2+2x}$.

CHAPITRE V

Tableau 1 : Diffraction RX de NH_4BiF_4 - α .

Tableau 2 : Diffraction RX de NH_4BiF_4 - β et RbBiF_4 - α .

Tableau 3 : Paramètres des mailles élémentaires des phases KCeF_4 - β , RbBiF_4 - α et NH_4BiF_4 - β .

Tableau 4 : Diffraction RX de $\text{NH}_4\text{Bi}_3\text{F}_{10}$.

Tableau 5 : Valeurs de conductivité à 60°C et de l'énergie d'activation de quelques fluorures de bismuth trivalent.

Tableau 6 : Valeurs des seconds moments théoriques, $(M_{2H})_{th.}$ et $(M_{2F})_{th.}$, calculées à partir de différentes hypothèses de mouvement dans $\text{NH}_4\text{Bi}_3\text{F}_{10}$.

Tableau 7 : Caractéristiques spectrales (obtenues par simulation) de la raie RMN de ^{19}F à différentes températures pour RbBiF_4 - α .

Tableau 8 : Valeurs des seconds moments théoriques, $(M_{2H})_{th.}$ et $(M_{2F})_{th.}$, calculées à partir de différentes hypothèses de mouvement dans NH_4BiF_4 - α .

Tableau 9 : Energies d'activation déterminées par spectroscopie d'impédance (ΔE_{σ}) et par RMN pour les différentes phases étudiées.

Vu et approuvé

Talence, le

Le Président de

l'Université de Bordeaux I

