

Received: December 9, 1985; accepted: April 8, 1986

ETUDE PAR R.M.N. DU ^{19}F DE LA MOBILITE ANIONIQUE DANS LA SOLUTION SOLIDE
 $\text{Pb}_{1-x}\text{Zr}_x\text{F}_{2+2x}$ ($0,025 \leq x \leq 0,18$) DE TYPE FLUORINE EXCEDENTAIRE EN ANIONS

J. SENEGAS

Laboratoire de Chimie du Solide du C.N.R.S. Université de Bordeaux I,
 351, Cours de la Libération, 33405 Talence Cedex (France)

J.P. LAVAL et B. FRIT

Laboratoire de Chimie Minérale Structurale, L.A. C.N.R.S. n° 320,
 Université de Limoges, 123, Avenue A. Thomas, 87060 Limoges Cedex (France)

SUMMARY

In order to establish correlations between the transport and structural properties of the disordered fluorite-related $\text{Pb}_{1-x}\text{Zr}_x\text{F}_{2+2x}$ ($0,025 \leq x \leq 0,18$) solid solution and of the ordered compound $\text{Pb}_5\text{ZrF}_{14}$, ^{19}F wide-line and pulsed NMR experiments have been performed in the temperature range -150°C , $+350^\circ\text{C}$.

Anionic movements begin at relatively low temperature ($\approx -40^\circ\text{C}$) but at low and moderate temperatures (generally less than 180°C) only F_i interstitials (i.e. F' , F'' interstitials and relaxed normal fluorine anions F''') and paramagnetic impurities contribute to the relaxation mechanism. Two kinds of activation energies have been deduced from respectively spin-lattice T_2 and spin-spin T_1 relaxation times. The first $E_A \approx 0.2$ eV is characteristic of fast local motions within the clusters. The second $E_B \approx 0.4$ eV, is of the same order as the activation energy obtained by conductivity measurements, and then is characteristic of long-range diffusive motions.

At higher temperature all the fluorine atoms become mobile, the exchange between F_i interstitials and normal F atoms leading to a homogeneous 3-D conduction with a higher activation energy ($E_C \approx 0,73$ eV).

All these results, and especially the evolution, with the extent of substitution X, of the electrical conductivity and the activation energies E_A and E_B (both are minimum for the $x = 0.10$ sample which exhibits the best electrical performances) can be explained on the basis of our previously proposed

short-range and long-range order models. Moreover, the evolution of E_A and E_B with ordering (E_A increases whereas E_B decreases with increasing order) perfectly confirms the validity of these structural models.

INTRODUCTION

L'étude des propriétés de conduction ionique de nombreuses phases de type fluorine excédentaire en anions et plus particulièrement de celles à base de fluorure de plomb $PbF_2\beta$ dopé par exemple avec un fluorure trivalent MF_3 [1-6] ou un fluorure tétravalent MF_4 [7-9], a permis de dégager un certain nombre de critères susceptibles de conduire à la synthèse de matériaux sans cesse plus performants [10].

L'évolution souvent complexe de la conductivité, aussi bien avec la nature du réseau d'hôte ou du cation dopant, qu'avec le taux de substitution, n'a cependant pas encore reçu d'explication tout à fait satisfaisante, en dépit des multiples études physiques et structurales. Parmi les diverses techniques utilisées, la R.M.N. du ^{19}F apparaît très complémentaire des mesures de conductivité ionique. En effet, contrairement à ces dernières qui caractérisent la seule mobilité à grande distance, elle prend également en compte les mouvements locaux et peut donc apporter des informations utiles sur le comportement des ions au voisinage des défauts structuraux. Elle n'a cependant été que rarement appliquée au cas des phases de type fluorine excédentaire en anions [11-13]. Disposant d'informations structurales particulièrement nombreuses et de modèles d'ordre à courte distance relativement élaborés dans le cas de la solution solide $Pb_{1-x}Zr_xF_{2+2x}$ [14,15] ainsi que de la phase ordonnée Pb_3ZrF_{10} proche en composition [16-18], nous avons tenté, à partir de mesures de R.M.N. continue et pulsée du ^{19}F , d'approfondir notre compréhension des phénomènes de mobilité anionique dans ces phases, et en particulier de justifier l'évolution observée de la conductivité avec la composition [8].

RAPPELS

Modèle structural

La détermination structurale par diffraction neutronique sur échantillons polycristallins [15] a révélé que la dissolution du fluorure ZrF_4 dans le réseau d'hôte fluorine se traduisait par :

- la substitution progressive et désordonnée du zirconium au plomb

- la formation importante de lacunes et d'atomes de fluor relaxés dans le sous-réseau anionique normal F, ainsi que d'anions en positions interstitielles F' ($1/2, x, x$) et F'' (x, x, z).

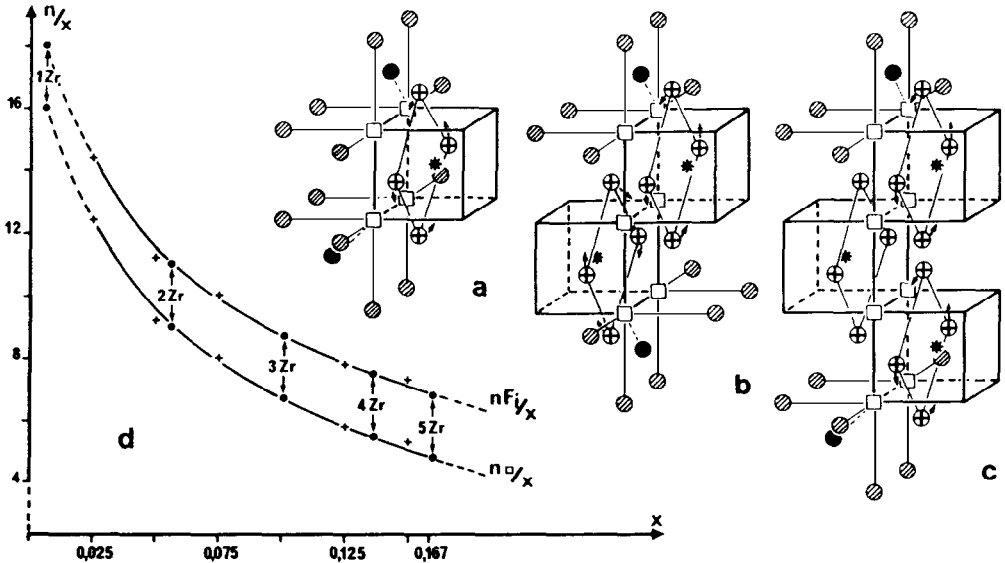


Fig. 1. Clusters proposés pour la solution solide $Pb_{1-x}Zr_xF_{2+2x}$: (a) 4:4:2-relaxé = un Zr^{4+} , (b) 6:8:2-relaxé = $2Zr^{4+}$, (c) 8:12:2-relaxé = $3Zr^{4+}$ et (d) diagramme illustrant l'adéquation des modèles théoriques aux nombres observés de lacunes et d'interstitiels par atome de zirconium substitué.

□ = lacune , ⊕ = F' , ● = F'' , ⊗ = F''' , * = Zr^{4+}

Sur la base de ces résultats nous avons été en mesure de proposer un modèle évolutif d'ordre à courte distance à base d'antiprismes quadratiques $ZrF_4F'_4$ plus ou moins déformés (Fig. 1). Evoluant avec la composition (les colonnes d'antiprismes s'allongent avec le taux en zirconium croissant) il constitue une amorce du cluster infini monodimensionnel $(Zr_2F_8)_\infty$ (Fig. 2) mis en évidence dans la structure de Pb_3ZrF_{10} [16]. Aux deux extrémités de ces clusters les anions normaux sont fortement relaxés de leur position idéale F (anions F''' de la Figure 1). En raison de l'importance de ces relaxations et des contraintes stériques sévères auxquelles sont soumis les anions interstitiels F' (cf. les flèches de la Fig. 1), anions interstitiels vrais et anions relaxés (que nous considérerons comme l'ensemble F_i des anions interstitiels) sont assez mal différenciés. Ils s'individualisent

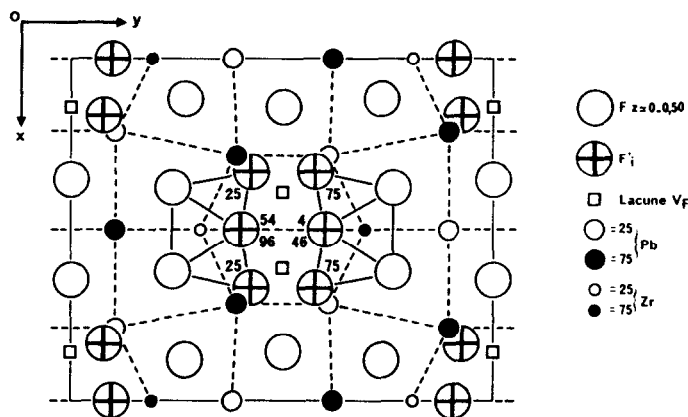


Fig. 2. Projection sur le plan xOy de la structure de Pb_3ZrF_{10} . La déformation du sous-réseau cationique de la fluorine est visualisée par les traits discontinus.

néanmoins nettement au fur et à mesure que les clusters s'agrandissent et se structurent, en particulier avec le début de mise en ordre observé à basse température pour les phases les plus riches en zirconium [14]. C'est ainsi que l'étude par diffraction X d'un monocristal partiellement ordonné, de composition correspondant à $x = 0,175$, a permis de définir assez clairement des sites interstitiels F' ($1/2, x, x$ avec $x \approx 0,38$) et F'' (x, x, x avec $x \approx 0,38$) et de mettre en évidence une relaxation importante des atomes de zirconium en $x, 0, 0$ ($x \approx 0,085$), relaxation caractéristique de la présence, sinon du cluster infini monodimensionnel de Pb_3ZrF_{10} (Fig. 2), tout au moins d'un cluster nettement plus important et structuré que ceux représentés à la Fig. 1. Cette mise en ordre semble complète avec les échantillons de composition $x = 0,167$ (Pb_5ZrF_{14}) très longuement recuits (1 mois environ) en dessous de $450^\circ C$, pour lesquels une surstructure ordonnée 3-3-1 de la fluorine de symétrie monoclinique a été isolée [14]. Faute de monocristaux de qualité suffisante sa structure cristalline fine n'a pu être résolue. De même que celle de Pb_3ZrF_{10} elle semble cependant pouvoir être décrite comme la répartition ordonnée au sein d'une matrice fluorine de doubles colonnes infinies d'antiprismes ZrF_8 indépendants [17].

Conductivité ionique

Les mesures de conductivité ionique réalisées par la méthode des impédances complexes [8] ont conduit à des résultats assez voisins de ceux obtenus avec les autres phases fluorine à base de $PbF_2\beta$.

Si l'on veut bien négliger les phases les plus faiblement dopées ($x < 0,025$) pour lesquelles Réau *et al.* [19] ont mis en évidence un comportement relativement complexe et encore assez mal interprété, les courbes de la Fig. 3 indiquent clairement que la conductivité augmente nettement jusqu'à $x \approx 0,10$, pour diminuer ensuite rapidement. L'évolution de l'énergie d'activation E_{σ} est absolument symétrique, le maximum de conductivité observé pour les compositions voisines de $x = 0,10$ étant donc associé à un minimum de l'énergie d'activation. On peut également constater à la Fig. 4 que la mise en ordre se traduit logiquement par une diminution des performances électriques (diminution de σ et augmentation de E_{σ}). Cette diminution n'est cependant pas quantitativement suffisante (comparer les valeurs obtenues pour $\text{Pb}_5\text{ZrF}_{14}$ à celles de la phase parfaitement ordonnée du même type, $\text{Pb}_3\text{ZrF}_{10}$) pour que la mise en ordre soit considérée comme totale après un recuit de 15 jours à 450°C.

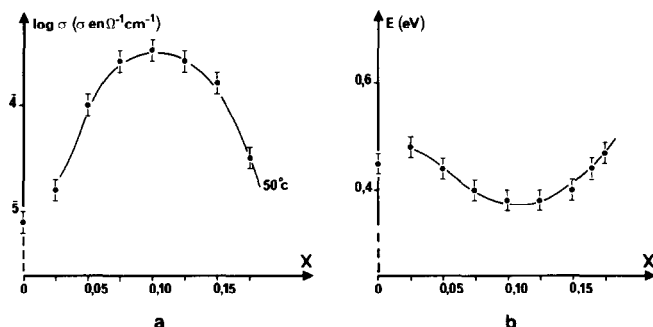


Fig. 3. Variation en fonction de la composition a) de la conductivité ionique à 50°C b) de l'énergie d'activation E_{σ}

ETUDE PAR R.M.N. DU ^{19}F

Conditions expérimentales

Pour cette étude, les échantillons ont été conditionnés sous forme pulvérulente dans des tubes étanches de 10 mm de diamètre externe. La résonance magnétique nucléaire du ^{19}F a été observée avec succès en champs continus et pulsés à l'aide de spectromètres Bruker pour une fréquence de 15 MHz et des températures comprises entre -150°C d'une part, 180°C ou 350°C d'autre part. Le gaz vecteur du refroidissement ou du chauffage était soit de l'azote, soit de l'hélium. Le très bon rapport signal/bruit du fluor dans les produits étudiés a autorisé, lors de l'étude en champ continu, l'application d'un très

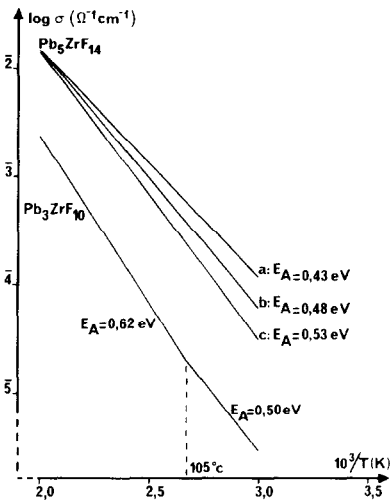


Fig. 4. Courbes donnant $\text{Log } \sigma = f(10^3/T)$ pour la phase ordonnée $\text{Pb}_3\text{ZrF}_{10}$ et pour la phase $\text{Pb}_5\text{ZrF}_{14}$ respectivement a) trempée à 600°C b) recuite 8 jours à 450°C c) recuite 15 jours à 450°C

faible champ de modulation (0,05 à 1 G) qui exclut toute déformation du signal d'absorption dérivé.

Des séquences d'impulsion classiques $\pi/2 - \tau - \pi/2$ et $\pi - \tau - \pi/2$ ont été utilisées pour la détermination du temps de relaxation spin-réseau T_1 , tandis que la technique des échos de spin a permis de mesurer le temps de relaxation spin-spin T_2 . Un programme d'acquisition et de traitement des données sur micro-ordinateur a été mis au point au Laboratoire de Chimie du Solide du C.N.R.S. de Bordeaux par Asai [20]. Il permet, par couplage au spectromètre, la détermination directe des temps de relaxation T_1 et T_2 avec leur déviation-standard après plusieurs cycles d'accumulation.

Résonance continue

L'étude de l'évolution de la forme et de la largeur de raie du fluor entre -150 et 180°C pour les compositions $x = 0,05$; $0,075$; $0,10$; $0,15$ et $0,167$ (variété désordonnée et variété ordonnée recuite 2 semaines à 450°C) conduit aux résultats illustrés par les Fig. 5 et 6 et dont on peut dégager les conclusions suivantes :

- la forme de raie à -150°C s'écarte, comme pour PbF_2 , d'une forme purement gaussienne. Sa surface augmente constamment avec x , résultat logique

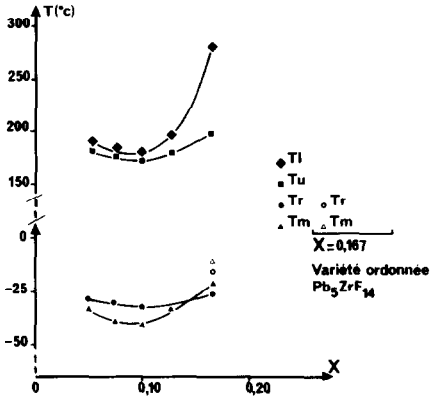


Fig. 5. Evolution avec la composition des diverses températures de transition observées en R.M.N. pour la solution solide $Pb_{1-x}Zr_xF_{2+2x}$

T_l = température de fin d'affinement de la raie unique

T_u = température à laquelle apparaît une raie unique

T_r = température de transition de $\ln T_1^{-1} = f(T)$

T_m = température à laquelle débute l'affinement de la raie de résonance.

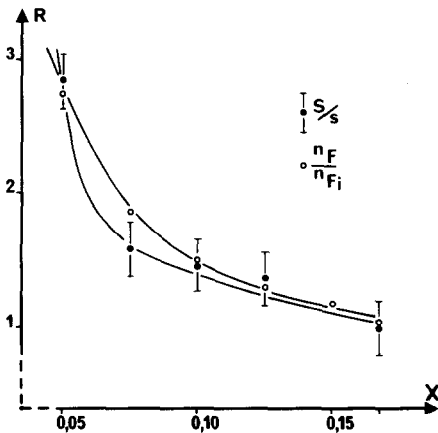


Fig. 6. Comparaison des courbes donnant la variation avec x du rapport S/s des surfaces de la raie large et de la raie étroite, et du rapport n_F/n_{Fi} du nombre des anions normaux et interstitiels

puisque le nombre d'atomes de fluor (et donc d'interactions dipolaires) croît lorsque x passe de 0 à 0,18 ;

- le début de rétrécissement par le mouvement intervient à une température T_m relativement basse, inférieure en tout cas à celle observée pour PbF₂ β [21], mais supérieure à celle de Pb₃ZrF₁₀ [18]. Elle est comprise, selon la valeur de x, et selon le degré de mise en ordre, entre -40 et -10°C. La courbe T_m = f(x) passe par un minimum pour x ≈ 0,10 (Fig. 5).

- dans la plus grande partie du domaine thermique où s'observe le rétrécissement, c'est-à-dire pour T_m < T < T_u, le signal se analyse comme la somme d'une raie étroite, d'allure lorentzienne, et d'une

raie large, analogue à celle observée pour le réseau rigide à basse température : une partie seulement des anions fluorure est donc mobile. La proportion en est donnée par le rapport des surfaces des deux raies. Or ce rapport est sensiblement égal, à 20°C, à celui observé entre atomes de fluor normaux F et atomes de fluor interstitiels F_i ($F' + F'' + F'''$) déterminés par diffraction neutronique [15] et ceci quelle que soit la valeur de x (Fig.6). De plus, ce rapport ne présente pas de variation significative pour x donné, dans le domaine thermique de rétrécissement de raie. Ainsi, les anions mobiles, en l'occurrence les interstitiels F_i resteraient en nombre sensiblement constant, observation en rapport avec les résultats de diffraction neutronique à haute et basse température [15], mais leur mobilité augmenterait avec la température croissante.

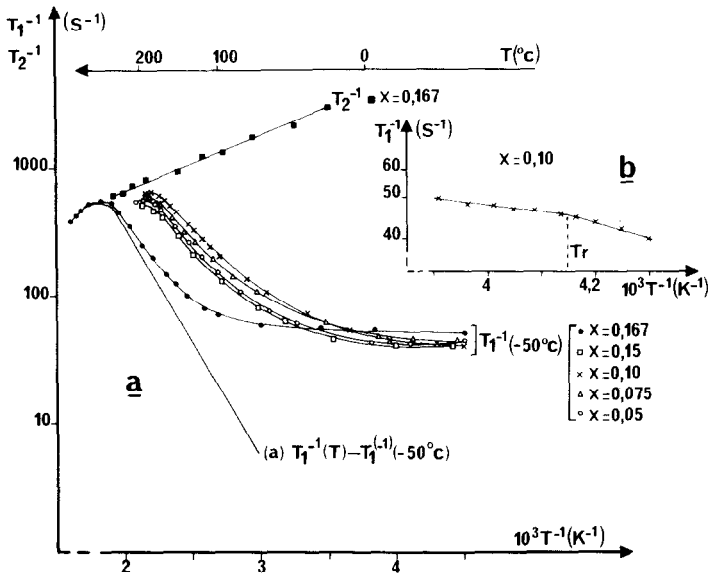


Fig. 7. a) Variation thermique des temps de relaxation T_1 et T_2 pour diverses compositions de la solution solide $\text{Pb}_{1-x}\text{Zr}_x\text{F}_{2+2x}$ désordonnée.

b) Détail de la courbe de variation thermique à basse température de T_1^{-1} pour la composition $x = 0,10$.

- à partir de températures T_U comprises selon x entre 190 et 150°C, le rétrécissement affecte l'ensemble de la raie du fluor et se poursuit jusqu'à une limite intervenant à une température T_L d'autant plus élevée que x est grand (Fig. 5). Ceci n'implique cependant pas que tous les noyaux de fluor participent simultanément à la diffusion. Comme l'ont montré Goldman et Shen

[22] pour LaF_3 , un mécanisme thermiquement activé d'échange entre sous-réseaux d'ions fluorure de mobilité très différente peut s'établir : les mesures de temps de relaxation vont permettre de préciser ce phénomène.

Résonance pulsée

Les variations thermiques des temps de relaxation spin-réseau T_1 déterminés pour l'ensemble de la solution solide, celle du temps de relaxation spin-spin T_2 pour la seule composition $x = 0,167$ (variété désordonnée), sont portées à la Fig. 7.

(a) Evolution de T_1

Pour chaque valeur de x , on observe un maximum pour T_1^{-1} à une température proche de T_L (température d'affinement limite de la raie de résonance de ^{19}F). A basse température, apparaît une cassure dans la variation thermique de T_1 (Fig. 7b) qui pourrait être l'indice d'une transition cristallographique non perceptible par diffraction X ou neutronique. La température T_r de cette transition n'est que légèrement supérieure à la température T_m du début d'affinement observé pour la raie de résonance du ^{19}F (Fig. 5). Cette transition pourrait être liée aux changements structuraux observés lors de la détermination structurale à basse température (N_2 et He liq.) des phases de composition $x = 0,10$ et $x = 0,15$ [15] : contraction des interstitiels autour du site F'' , transformation liée sans doute au blocage progressif à basse température des mouvements locaux. L'évolution avec x de la température de transition T_r est portée avec les autres températures caractéristiques à la Fig. 5. Rappelons qu'une transition analogue avait été observée à 105°C pour $\text{Pb}_3\text{ZrF}_{10}$ (Fig.4) et confirmée par A.T.D. et mesures électriques.

Les fortes valeurs de T_1^{-1} à basse température (30 à 50s^{-1} à -50°C) ainsi que leur relative dispersion d'un échantillon à l'autre indiquent qu'en l'absence de mouvement, la relaxation est dominée par les interactions avec les centres paramagnétiques présents dans les échantillons. Leur forte concentration, variable d'un échantillon à l'autre, a été contrôlée par R.P.E. Cette contribution à la relaxation dépend peu de la température et on peut en déduire l'énergie d'activation apparente de la variation thermique : $T_1^{-1}(T) - T_1^{-1}(-50^\circ\text{C})$. A titre d'exemple, la droite (a) de la Fig. 7 représente cette variation pour $x = 0,167$ (variété désordonnée). En présence de mouvements des ions F^- , deux contributions à la relaxation notées $(T_1^{-1})_i$ et $(T_1^{-1})_d$ peuvent alors intervenir. D'où

$$\tau_1^{-1}(T) - \tau_1^{-1}(-50^\circ\text{C}) = (\tau_1^{-1})_i + (\tau_1^{-1})_d \quad [1]$$

$(\tau_1^{-1})_i$ représente la relaxation par les impuretés paramagnétiques dont la diffusion atomique propage l'aimantation : elle est proportionnelle au taux d'impuretés paramagnétiques et thermiquement activée. Shen [23] a montré que l'énergie d'activation qui s'en déduit est égale aux 3/4 de l'énergie d'activation des mouvements atomiques mis en jeu.

$(\tau_1^{-1})_d$ représente la relaxation spin-réseau induite par les mouvements atomiques.

L'influence de la première de ces deux contributions est prépondérante en raison de la forte concentration en centres paramagnétiques. Donc : $(\tau_1^{-1})_i \gg (\tau_1^{-1})_d$. Les énergies d'activation E_A déduites de la variation thermique de $(\tau_1^{-1})_i$ (relation [1]) sont très proches (compte-tenu du coefficient 3/4) de celles obtenues à partir des mesures de conductivité et présentent avec x une évolution similaire (Fig. 8). Elles correspondent en effet à des mouvements assurant la diffusion de l'aimantation sur des distances de l'ordre de la distance moyenne entre centres paramagnétiques, caractéristiques donc de phénomènes de diffusion à grande distance identiques à ceux mesurés par conductivité ionique.

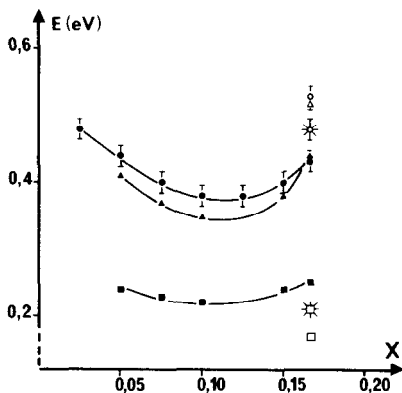


Fig. 8. Evolution avec le taux x en zirconium et avec le traitement thermique des diverses énergies d'activation obtenues à partir des mesures de conductivité ionique et de R.M.N. du ^{19}F .

E_σ	E_A	E_B	
●	▲	■	trempe
○	△	□	recuit 15 jours
✱	✱		recuit 8 jours

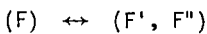
(b) Evolution de T_2

Les mesures des temps de relaxation spin-spin T_2 correspondant à la raie rétrécie par le mouvement, conduisent dans la même gamme de température à des énergies d'activation E_B voisines de 0,2 eV, c'est-à-dire nettement inférieures à celles déduites de la variation de T_1 . De telles valeurs indiquent qu'il s'agit de mouvements locaux non diffusifs des atomes de fluor. L'existence d'un minimum (Fig. 8) $E_B = 0,22$ eV pour $x \approx 0,10$, permet toutefois de penser que ces mouvements ne sont pas totalement indépendants des mouvements diffusifs à plus longue distance.

(c) Evolution de T_1 et T_2 à haute température

Dans le domaine de haute température (au-dessus de la température du maximum de T_1^{-1}), les mesures de relaxation spin-réseau et spin-spin ont été menées à une température assez élevée (350°C) pour être exploitables uniquement sur l'échantillon $x = 0,167$ (variété désordonnée). La Figure 7 montre que les valeurs de T_1^{-1} et T_2^{-1} tendent à se rejoindre. La forte énergie d'activation ($E_C = 0,73$ eV) qui se déduit de leur variation commune est très largement supérieure à celle, $E_A = 0,43$ eV, obtenue en-dessous de 280°C. Ce fait peut s'expliquer comme pour LaF_3 [22], par un mécanisme thermiquement activé d'échange entre deux sous-réseaux d'anions.

Dans la solution solide $\text{Pb}_{1-x}\text{Zr}_x\text{F}_{2+2x}$, l'étude structurale par diffraction neutronique, de même que l'évolution de la forme et de la largeur de raie en fonction de la température en résonance continue, ont montré l'existence de deux types d'atomes de fluor : F en site normal et F_i en deux sites interstitiels F' et F'', ce dernier comprenant de manière indifférenciée des interstitiels "vrais" et des anions fortement relaxés des sites normaux (F'''). Au-dessus de T_u (température d'apparition d'une raie fine unique) (Fig. 5), tous les anions participent à la diffusion, le maximum de T_1^{-1} s'observant à une température proche de T_L , température d'affinement limite de la raie de résonance unique. Toutefois, cela n'implique pas que les sous-réseaux anioniques F et F_i soient indifférenciés ni que tous les anions participent simultanément à la diffusion. On peut penser qu'au-delà de T_L , la fréquence ν_e correspondant à l'échange entre les deux sous-réseaux est plus rapide que la fréquence ν_n des mouvements internes au sous-réseau normal F mais plus lente que la fréquence ν_i des sauts des anions F' et F'' dans les sites interstitiels :



$$\nu_n < \nu_e < \nu_i$$

L'énergie d'activation $E_A = 0,43$ eV correspondrait donc aux mouvements des anions interstitiels F_i , en nombre constant avec la température, l'énergie $E_C = 0,73$ eV obtenue à plus haute température traduisant quant à elle l'échange entre les deux sous-réseaux F et F_i ; cet échange s'effectuant en effet à une fréquence ν_e plus lente que ν_i , sa contribution aux fonctions densité spectrale $J(0)$ et $J(\omega_0)$ ($\omega_0 =$ fréquence Zeeman ; $0 =$ fréquence nulle) est plus importante à haute température.

(d) Phase "ordonnée" Pb_5ZrF_{14}

L'établissement de l'ordre dans Pb_5ZrF_{14} ($x = 0,167$) se traduit par une augmentation de l'énergie d'activation E_A , quasiment équivalente à celle observée par la mesure de conductivité ionique (Fig. 8). Les températures T_m et T_r augmentent également légèrement (Fig. 5) mais au total, les modifications observées sont faibles et la mobilité des anions dans Pb_5ZrF_{14} n'est pas fondamentalement différente de celle des phases désordonnées $Pb_{1-x}Zr_xF_{2+2x}$. On peut donc se demander comme nous l'avons fait précédemment si la mise en ordre effectuée par recuit de deux semaines à $450^\circ C$ est suffisante pour obtenir un produit parfaitement ordonné. Une étude systématique des conditions de mise en ordre serait sans doute nécessaire.

L'énergie E_B déduite de la variation du temps de relaxation T_2 , diminue au contraire avec la durée croissante du recuit. Egale à $0,25$ eV pour un échantillon trempé à $600^\circ C$, elle devient égale à $0,21$ eV pour le même échantillon recuit durant 8 jours à $450^\circ C$ et atteint la valeur $0,17$ eV après un recuit de 15 jours à la même température. Cette évolution à première vue surprenante, est en fait tout à fait logique; elle est en effet liée à des mouvements locaux, ne mettant très probablement en jeu que les interstitiels "vrais", au sein des clusters, mouvements d'autant plus aisés que ces clusters se développent et se structurent, comme en atteste la valeur $0,14$ eV observée pour l'énergie d'activation de ces mouvements dans le cluster infini et parfaitement structuré de Pb_3ZrF_{10} [18]. Elle confirme de manière indirecte la validité de nos hypothèses d'ordre à courte distance [15] et du modèle structural proposé pour la phase ordonnée Pb_5ZrF_{14} [17].

CORRELATIONS STRUCTURE-PROPRIETES ELECTRIQUES

L'étude par R.M.N. a parfaitement confirmé les résultats de l'étude des propriétés de conductivité ionique, puisque, comme le montrent les courbes reportées aux Fig. 6 et 8, les différentes températures T_m , T_r , T_L et T_u , de même que les diverses énergies d'activation présentent toutes un minimum

pour la composition $\text{Pb}_{0,90}\text{Zr}_{0,10}\text{F}_{2,20}$ ($x = 0,10$) qui présente les meilleures performances électriques. Elle a de plus révélé de manière extrêmement claire le rôle primordial joué par les anions interstitiels F_i dans les mécanismes de diffusion. Il n'existe toutefois pas de corrélation directe entre le nombre de ces interstitiels et la conductivité, puisque la solution solide $\text{Pb}_{1-x}\text{Zr}_x\text{F}_{2+2x}$ n'est pas meilleure conductrice que les phases homologues du thorium et du bismuth en dépit d'un nombre beaucoup plus important d'interstitiels par cation substitué. Il semble donc que l'amélioration observée dans un premier temps de la conductivité avec le taux de zirconium croissant soit due à une augmentation de la mobilité des anions, plutôt qu'à une augmentation de leur nombre, cela en accord avec la théorie du "enhanced ionic motion" proposée par Wapenaar et al. pour la solution solide $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{F}_{2+x}$ [24,25].

Si l'on admet, comme semblent l'indiquer les mesures de R.M.N., que ce sont les anions interstitiels F_i (interstitiels vrais F' et F'' , mais également anions normaux relaxés F''') qui participent de manière prépondérante aux mouvements diffusifs, au moins à température modérée, c'est-à-dire au-dessous de $T_1 \approx 200^\circ\text{C}$, l'évolution avec x de la mobilité anionique, et par conséquent de la conductivité, peut alors simplement se justifier à partir du modèle d'ordre à courte distance proposé.

Par rapport à ce modèle, la mobilité maximum observée pour la composition $x = 0,10$ correspond en effet à la présence majoritaire de clusters 8 : 12 : 2 relaxés (Fig. 1 et 2) comportant trois cations Zr^{4+} , c'est-à-dire de clusters à la fois assez peu structurés pour présenter un désordre maximum des anions interstitiels et un rapport $n\text{F}'''/x$ encore élevé, et suffisamment élaborés et étendus pour que les anions interstitiels puissent transiter directement de cluster à cluster sans que soit nécessaire l'intervention des anions normaux F du réseau d'hôte.

Pour les valeurs de $x < 0,10$, les clusters à un ou deux cations Zr^{4+} sont trop peu étendus et trop dilués pour permettre une diffusion aisée à longue distance, alors que pour les valeurs de $x > 0,10$ les clusters à quatre, cinq ou six cations Zr^{4+} comprenant une zone centrale de mieux en mieux ordonnée et un nombre d'anions relaxés F''' plus restreint, constituent une gêne de plus en plus importante aux mouvements diffusifs à longue distance. La composition $x = 0,10$ correspondrait donc au meilleur compromis.

CONCLUSION

Ainsi dans la solution solide $Pb_{1-x}Zr_xF_{2+2x}$, un peu comme dans la phase ordonnée Pb_3ZrF_{10} , le mécanisme de conduction ionique met essentiellement en jeu les anions interstitiels, l'échange entre interstitiels vrais F' et F'' et anions normaux relaxés F''' se faisant de manière optimum pour la composition $x = 0,10$. Ce mécanisme est donc assez différent de celui proposé pour PbF_2 [26] qui implique le saut d'anions normaux sur des sites interstitiels vides. Le passage d'un mécanisme à l'autre pourrait peut-être expliquer l'anomalie observée par Réau *et al.* [19] dans l'évolution de la conductivité des phases faiblement substituées ($x \approx 0,01$), l'énergie d'activation augmentant fortement avec x croissant avant de diminuer.

Quoiqu'il en soit, il est bien évident que dans ce type de phases, l'évolution avec la composition de la mobilité anionique et donc de la conductivité, dépendra essentiellement de la nature des clusters formés : d'où la nécessité d'élaborer des modèles fiables d'ordre à courte distance si l'on veut enfin mieux comprendre leurs propriétés électriques.

REFERENCES

- 1 C. Lucat, G. Campet, J. Claverie, J. Portier, J.M. Réau et P. Hagemuller *Mat. Res. Bull.*, 11 (1976) 167.
- 2 J. Schoonman et K.E.D. Wapenaar, *J. Electrochem. Soc.*, 126(8) (1979) 1385.
- 3 P. Darbon, J.M. Réau et P. Hagemuller, *Mat. Res. Bull.*, 16 (1981) 273.
- 4 J.M. Réau, S. Matar, S. Kacim, J.C. Champarnaud-Mesjard et B. Frit, *Solid State Ionics*, 7 (1982) 165.
- 5 J.M. Réau, P.P. Fedorov, L. Rabardel, S.F. Matar et P. Hagemuller, *Mat. Res. Bull.*, 18(10) (1983) 1235.
- 6 A. Dib, Thèse Université de Grenoble (1985).
- 7 J.M. Réau, A. Rhandour, C. Lucat, J. Portier et P. Hagemuller, *Mat. Res. Bull.*, 13 (1978) 827.
- 8 P. Darbon, J.M. Réau, P. Hagemuller, C. Depierrefixe, J.P. Laval et B. Frit, *Mat. Res. Bull.*, 16 (1981) 389.
- 9 W. Granier, M. Gendry, A. El Mansouri, S. Vilminot et L. Cot, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 506 (1983) 59.
- 10 J.M. Réau, A. Rhandour, S.F. Matar et P. Hagemuller, *J. Solid State Chem.*, 55 (1984) 7.
- 11 R.J. Booth, M.R. Mustafa et B.R. Mc Garvey, *Phys. Rev.*, B 17 (1978) 4150.
- 12 R.J. Booth et B.R. Mc Garvey, *Phys. Rev. B* 21 (1980) 1627.

- 13 J.M. Réau, S. Matar, G. Villeneuve et J.L. Soubeyrou, *Solid State Ionics*, 9-10 (1983) 563.
- 14 C. Depierrefixe, R.M. Awadallah, J.P. Laval et B. Frit, *Rev. Chim. Min.*, 20 (1983) 96.
- 15 J.P. Laval, C. Depierrefixe, B. Frit et G. Roul, *J. Solid State Chem.*, 54 (1984) 260.
- 16 J.P. Laval et B. Frit, *Mat. Res. Bull.*, 14 (1979) 1517.
- 17 B. Frit et J.P. Laval, *J. Solid State Chem.*, 39 (1981) 85.
- 18 J. Sénégas, J.P. Laval et B. Frit, *J. Solid State Chem.*, 53 (1984) 344.
- 19 P. Darbon, J.M. Réau et P. Hagemuller, *Solid State Ionics*, 2 (1981) 131.
- 20 T. Asai, Thèse d'Université. Université de Bordeaux I (1981).
- 21 J. Schoonman, L.B. Ebert, C.H. Hsieh et R.A. Huggins, *J. Appl. Phys.*, 46 (1975) 7.
- 22 M. Goldman et L. Shen, *Phys. Rev.*, 144 (1966) 321.
- 23 L. Shen, *Phys. Rev.*, 172 (1968) 259.
- 24 K.E.D. Wapenaar et J. Schoonman, *Solid State Ionics*, 5 (1981) 637.
- 25 K.E.D. Wapenaar, J.L. Van Koesveld et J. Schoonman, *Solid State Ionics*, 2 (1981) 145.
- 26 K. Koto, H. Schulz et R.A. Huggins, *Solid State Ionics*, 1 (1980) 355.