

Received: November 19, 1986; accepted: February 10, 1987

**ETUDE DE LA CONDUCTIVITE ANIONIQUE DANS QUELQUES FLUORURES AMORPHES OBTENUS PAR HYPERTREMPE**

**G. DEMORTAIN, J.M. REAU, G. VILLENEUVE et A. TRESSAUD**

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

**ABSTRACT**

Fluoride ion conductivity has been investigated in amorphous materials obtained in the  $BaF_2-ZnF_2$ ,  $PbF_2-ZnF_2$  and  $BaF_2-MnF_2$  systems using both NMR and complex impedance techniques. The activation energies appear to be about 0.53 eV with a good agreement between both methods. Ionic conductivities have been found to be larger than  $10^{-5} \Omega^{-1} cm^{-1}$  at 180°C, values which are among the best ones so far obtained for fluorine conducting glasses.

**RESUME**

La conductivité de l'ion fluorure a été étudiée par RMN et par la méthode des impédances complexes pour des matériaux amorphes obtenus par hypertrempe dans les systèmes  $BaF_2-ZnF_2$ ,  $PbF_2-ZnF_2$  et  $BaF_2-MnF_2$ . Les énergies d'activation sont de l'ordre de 0,53 eV et les conductivités ioniques dépassent  $10^{-5} \Omega^{-1} cm^{-1}$  à 180°C, ce qui place ces amorphes fluorés parmi les meilleurs conducteurs obtenus pour ce type de matériaux.

## INTRODUCTION

Les verres à conduction ionique élevée présentent un grand intérêt pour divers domaines de l'électrochimie des solides. Par rapport aux matériaux cristallisés, les composés vitreux offrent l'avantage d'une élaboration facile et d'une grande stabilité chimique due souvent au caractère covalent des liaisons internes ; ils permettent d'éviter les problèmes liés aux joints de grains [1].

Les verres fluorés ont connu un développement considérable dans le domaine des fibres optiques [2,3] et des composants optiques pour l'infrarouge lointain [4]. Parmi ceux-ci les verres à base d'éléments lourds obtenus dans des systèmes tels que  $\text{BaF}_2\text{-ZrF}_4\text{-ThF}_4$  ou  $\text{BaF}_2\text{-AlF}_3\text{-ZrF}_4$  possèdent, outre des propriétés optiques intéressantes [5], une conductivité anionique permettant d'envisager leur utilisation au sein de dispositifs comme électrolytes solides [6].

La technique d'hypertrempe nous a permis de stabiliser des matériaux amorphes dans divers systèmes binaires :  $\text{PbF}_2\text{-ZnF}_2$ ,  $\text{BaF}_2\text{-ZnF}_2$  et  $\text{BaF}_2\text{-MnF}_2$  [7, 8]. Nous décrivons ici l'étude des propriétés de conduction ionique. Ces résultats ont été obtenus à l'aide de la RMN et de la méthode des impédances complexes.

## CONDITIONS EXPERIMENTALES

Les difluorures utilisés sont des produits VENTRON à 99,9% desséchés sous vide à 150°C. Ils sont préalablement purifiés sous un courant de fluor à 300°C. Les mélanges sont préparés et pastillés en boîte à gants sous atmosphère inerte. Ils sont portés à environ 1100°C sous argon dans l'enceinte hermétique de l'appareillage à hypertrempe. Le matériau en fusion est ensuite éjecté à travers un orifice de 0,8 mm de diamètre sur des rouleaux de cuivre tournant à 3000 tours  $\text{min}^{-1}$ . La vitesse de trempe est d'environ  $10^6 \text{ K s}^{-1}$ . Les échantillons sont obtenus sous forme de rubans de 10 à 20  $\mu\text{m}$  environ d'épaisseur, de 4 à 5 mm de large et pouvant atteindre plusieurs cm de longueur. Ces matériaux ne sont pas hygroscopiques. Une analyse de chacun des constituants a

permis de vérifier que dans tous les cas la composition des échantillons correspondait à celle du mélange à 5% près dans les cas les moins favorables. L'absence de phase cristallisée a été d'autre part systématiquement vérifiée par voie radiocristallographique.

Dans les systèmes  $Ba_{1-x}Zn_xF_2$  et  $Pb_{1-x}Zn_xF_2$  des amorphes ont été obtenus dans une plage de composition relativement étroite avec respectivement  $0,60 \leq x \leq 0,67$  et  $0,55 \leq x \leq 0,67$ . Ce domaine est plus important dans le cas de  $Ba_{1-x}Mn_xF_2$  :  $0,60 \leq x \leq 0,80$ .

La résonance de  $^{19}F$  a été étudiée sur un spectromètre Bruker SWL 100 à onde continue utilisant la technique des bobines croisées et opérant à 76,1 MHz. Le champ magnétique est fourni par un électroaimant Drusch. La stabilité et le balayage sont contrôlés par une sonde à effet Hall. Bien qu'une étude par RMN de diverses compositions des trois systèmes ait été primitivement envisagée, seuls les spectres relatifs au système  $BaF_2-ZnF_2$  se sont avérés exploitables.

La conductivité ionique a été mesurée sur des matériaux pulvérulents pastillés d'une compacité d'environ 90%. Des électrodes d'or ont été déposées par évaporation sous vide. Les mesures électriques ont été effectuées entre 25 et 180°C en courant alternatif entre  $10^{-4}$  et  $10^4$  Hz par la méthode des impédances complexes [9] sur un appareil de type SOLARTRON. Cette étude a été effectuée pour diverses compositions dans chacun des trois systèmes.

## ETUDE PAR RMN

### Résultats expérimentaux

Les mesures ont été effectuées de 25 à 185°C sur le composé de formule  $Ba_{0,33}Zn_{0,67}F_2$ . Il n'a pas été possible de travailler à température plus élevée en raison du risque de cristallisation de l'amorphe. Des enregistrements à différentes températures de la dérivée du signal d'absorption de  $^{19}F$  sont réunis à la figure 1. A partir de  $t=70^\circ C$  une raie étroite liée à l'apparition d'espèces mobiles dans le matériau se superpose à la raie large.

Le second moment du fluor est obtenu par un traitement informatique mis au point au laboratoire à partir d'un relevé point par point du spectre de résonance. La figure 2 montre l'évolution du second moment  $M_2$  en fonction de la température  $t$ . Celui-ci décroît à partir de  $t = 50^\circ\text{C}$  environ. On peut noter que la diminution de  $M_2$  intervient avant même que la raie de rétrécissement ne soit décelable sur le spectre.

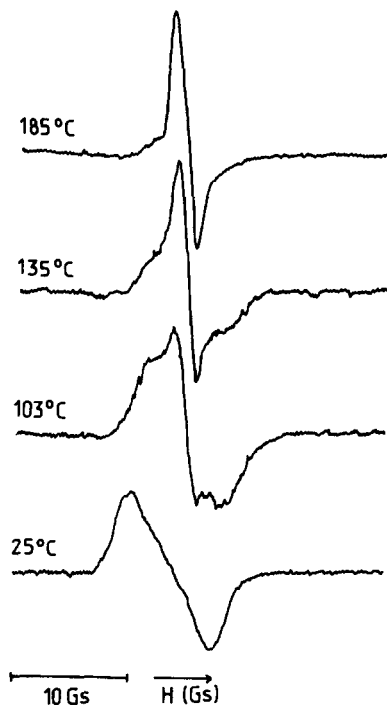


Fig. 1. Spectres RMN de l'amorphe  $\text{Ba}_{0,33}\text{Zn}_{0,67}\text{F}_2$  à diverses températures.



Fig. 2. Variation thermique du second moment  $M_2$  de l'amorphe  $\text{Ba}_{0,33}\text{Zn}_{0,67}\text{F}_2$ .

Le taux  $x$  d'ions  $\text{F}^-$  mobiles par rapport à la totalité des anions présents est déterminé pour chaque température après déconvolution des spectres dérivés. Il est obtenu à partir du rapport de l'aire de la raie fine à l'aire totale de la raie. La variation thermique de  $x$  est représentée à la figure 3 ; celui-ci atteint 57% à  $185^\circ\text{C}$ .

## Discussion

Dans le domaine de rétrécissement la fréquence de saut est reliée au second moment  $\langle \Delta\omega^2 \rangle$  et à la largeur de raie  $\Delta\omega$  exprimée en Gs par la relation [10] :

$$\nu = \alpha \gamma \Delta\omega / \text{tg} \left[ \frac{\pi}{2} \frac{[\langle \Delta\omega^2 \rangle - \langle \Delta\omega_r^2 \rangle]}{[\langle \Delta\omega_o^2 \rangle - \langle \Delta\omega_r^2 \rangle]} \right]$$

dans laquelle  $\langle \Delta\omega_o^2 \rangle$  et  $\langle \Delta\omega_r^2 \rangle$  sont les seconds moments correspondant respectivement au signal non rétréci de basse température, et à la contribution résiduelle de haute température, due aux inhomogénéités inhérentes à la technique utilisée.  $\alpha$  est une constante dépendant du mécanisme du saut et de la forme de la raie et dont la valeur est en général comprise entre 1 et 10 [10].

La variation de  $\log \nu / \alpha$  en fonction de l'inverse de la température est représentée à la figure 4. La fréquence de saut suit une loi de type Arrhénius :  $\frac{\nu}{\alpha} = \frac{\nu_o}{\alpha} \exp(-\Delta E_A^o / kT)$ . La pente de la droite fournit l'énergie d'activation  $\Delta E_A^o = 0,27$  eV. Le facteur préexponentiel  $\frac{\nu_o}{\alpha}$  qui devrait correspondre à la fréquence de vibration caractéristique de l'ion  $F^-$  ( $\sim 10^{12} s^{-1}$ ) s'avère en fait égal à  $10^8 s^{-1}$ . Une telle différence à première vue surprenante est toutefois très fréquente [11].

La variation du logarithme du pourcentage d'ions mobiles  $\log x$  en fonction de l'inverse de la température absolue est représentée à la figure 5 et montre que  $x$  est une grandeur thermodynamique activée comme la fréquence de saut :

$$x = x_o \exp(-\Delta E_A^1 / kT), \text{ avec } \Delta E_A^1 = 0,26 \text{ eV.}$$

La valeur du coefficient de diffusion  $D_{RMN}$  a été déterminée à partir de la fréquence de sauts  $\nu_2$  avec  $\alpha$  choisi arbitrairement égal à l'unité :  $D_{RMN} = \frac{\nu_2 a^2}{6}$  où  $a$  est la distance moyenne entre deux ions  $F^-$  prise égale à 3 Å. La figure 6 montre l'évolution du logarithme du coefficient de diffusion calculé en fonction de l'inverse de la température.

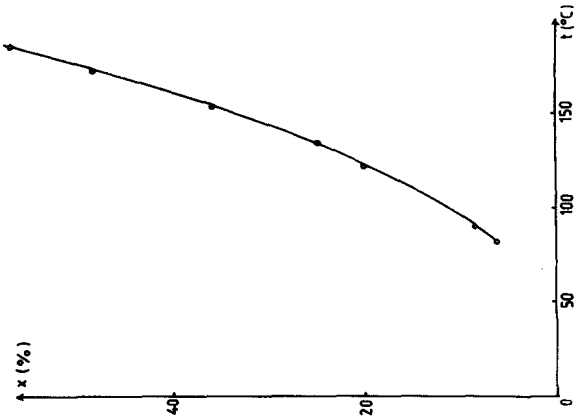


Fig. 3. Taux d'ions F<sup>-</sup> mobiles en fonction de la température de l'amorphe Ba<sub>0,33</sub>Zn<sub>0,67</sub>F<sub>2</sub>.

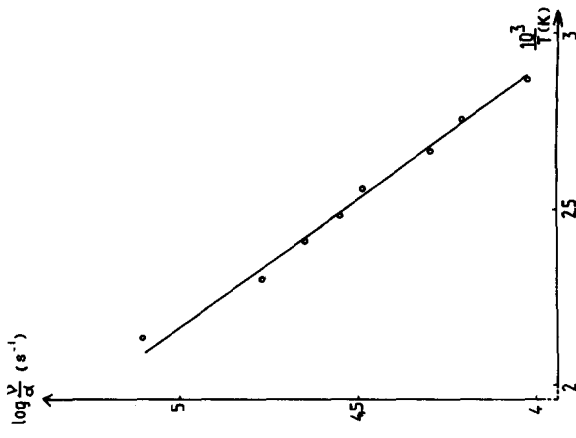


Fig. 4. Variation thermique du logarithme de la fréquence de saut v/v<sub>0</sub> de l'amorphe Ba<sub>0,33</sub>Zn<sub>0,67</sub>F<sub>2</sub>.

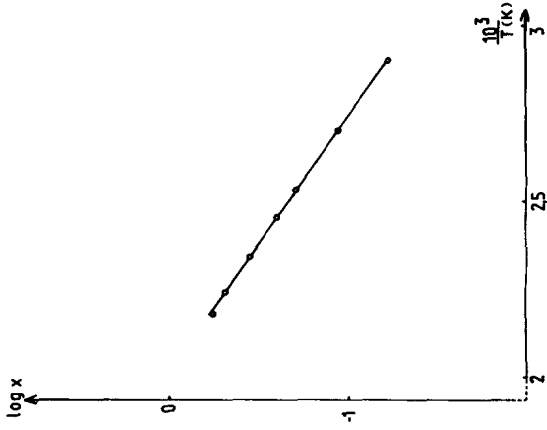


Fig. 5. Variation thermique du logarithme du taux d'ions F<sup>-</sup> mobiles de l'amorphe Ba<sub>0,33</sub>Zn<sub>0,67</sub>F<sub>2</sub>.

Cette évolution suit également une loi de type Arrhénius avec une énergie d'activation :  $\Delta E = \Delta E_A^\circ = 0,27 \text{ eV}$  et un coefficient préexponentiel  $D_{O, \text{RMN}} = 1,3 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ .

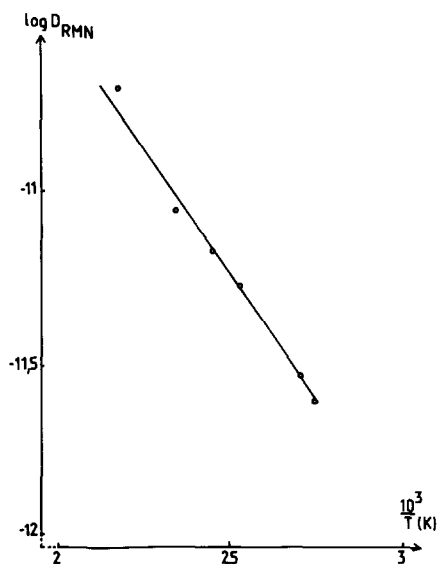


Fig. 6. Variation thermique du logarithme du coefficient de diffusion déterminé par RMN pour l'amorphe  $\text{Ba}_{0,33}\text{Zn}_{0,67}\text{F}_2$ .

#### ETUDE DE LA CONDUCTIVITE PAR LA METHODE DES IMPEDANCES COMPLEXES

La figure 7 montre la dépendance en température de la conductivité ionique pour différentes compositions d'amorphe appartenant aux trois systèmes. La conductivité ionique suit dans tous les cas une loi d'Arrhénius en fonction de la température absolue :  $\sigma = A/T \exp(-\Delta E_o/kT)$ , où  $A$  est une constante et  $\Delta E_o$  l'énergie d'activation relative aux ions  $\text{F}^-$  mobiles. Le tableau I donne les valeurs de l'énergie d'activation et de la conductivité à  $180^\circ\text{C}$  pour les diverses compositions envisagées. Ces données sont comparées à celle obtenue pour un verre à base de  $\text{ZrF}_4$  et conducteur de l'ion  $\text{F}^-$  [12].

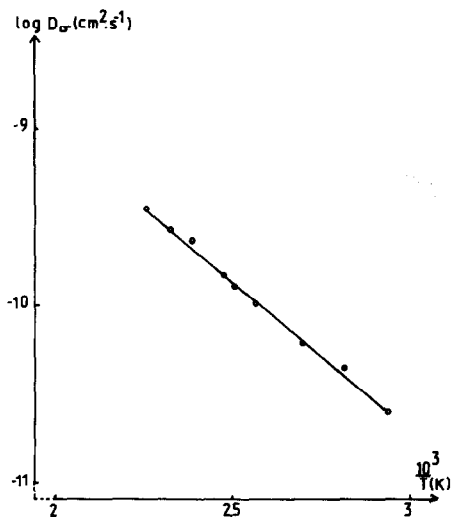


Fig. 7. Variation thermique du logarithme du produit  $\sigma T$  déterminé par impédances complexes pour diverses compositions d'amorphes fluorés.

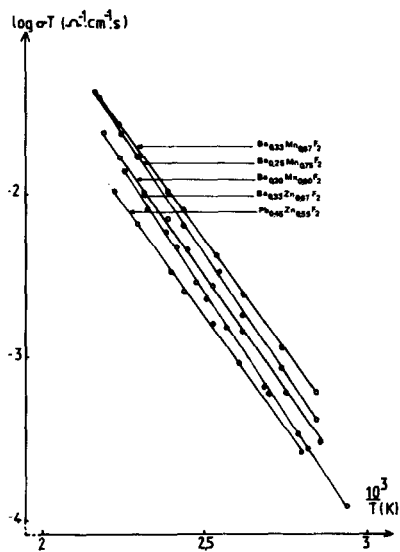


Fig. 8. Variation thermique du coefficient de diffusion déterminé par conductivité pour l'amorphe  $\text{Ba}_{0,33}\text{Zn}_{0,67}\text{F}_2$ .

#### TABLEAU I

Energie d'activation et conductivité à 180°C de diverses compositions de matériaux amorphes fluorés

Composition	$\Delta E_{\sigma}$ $\pm 0,04$ (eV)	$\sigma_{180^{\circ}\text{C}}$ ( $\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ )
$\text{Pb}_{0,45}\text{Zn}_{0,55}\text{F}_2$	0,55	$2,5 \cdot 10^{-5}$
$\text{Pb}_{0,33}\text{Zn}_{0,67}\text{F}_2$	{ 0,59 0,53*	$4,6 \cdot 10^{-5}$
$\text{Ba}_{0,33}\text{Mn}_{0,67}\text{F}_2$	0,55	$8,3 \cdot 10^{-5}$
$\text{Ba}_{0,25}\text{Mn}_{0,75}\text{F}_2$	0,58	$6,6 \cdot 10^{-5}$
$\text{Ba}_{0,20}\text{Mn}_{0,80}\text{F}_2$	0,55	$5 \cdot 10^{-5}$
$0,59\text{ZrF}_4 - 0,31\text{BaF}_2 - 0,10\text{ThF}_4$	0,76	$6,7 \cdot 10^{-6}$ (12)
$0,85\text{PbF}_2 - 0,05\text{MnF}_2 - 0,10(\text{AlPO}_3)_3$	0,63	$\sim 10^{-4}$ (16)

\*  $\Delta E_{\text{A}}^{\circ} + \Delta E_{\text{A}}^{\text{c}}$  obtenu par RMN



On peut calculer à partir des valeurs expérimentales de la conductivité la variation en fonction de la température du coefficient de diffusion de conductivité  $D_{\sigma} = k\sigma T/nq^2$ , où  $q$  est la charge de l'ion et  $n$  le nombre d'ions mobiles par unité de volume déduit des résultats de RMN. La variation avec la température des valeurs calculées du facteur de diffusion de l'amorphe  $\text{Ba}_{0,33}\text{Zn}_{0,67}\text{F}_2$  est de type Arrhénius dans le domaine de température considéré comme le montre la figure 8  $|D_{\sigma} = D_{0,\sigma} \exp(-\Delta E_{\sigma}/kT)$ , avec  $D_{0,\sigma} = 1,4 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ,  $\Delta E_{\sigma} = 0,32 \text{ eV}$ ].

On constate que les énergies d'activation déduites des droites  $\log D = f(10^3/T)$  obtenues par RMN et par conductivité sont en bon accord : ceci implique un même type de mouvement diffusif des ions  $\text{F}^-$ .

Cependant la valeur de  $D_0$  observée en RMN (Fig. 6) est environ 100 fois inférieure à celle observée par conductivité (Fig. 8), ce qui montre bien la complexité des mécanismes de saut, qui font intervenir une distribution de barrières de potentiel autour de la valeur moyenne  $\Delta E \approx 0,3 \text{ eV}$ . Un résultat similaire avait été obtenu dans le cas d'autres matériaux cristallisés [13] ou amorphes [14]. Il faut noter que dans le domaine de température envisagé, les coefficients de diffusion  $D$  sont relativement faibles. Les valeurs sont en effet nettement inférieures à celle déterminée par exemple pour  $\text{KBiF}_4$  ( $D_{180^\circ\text{C}} \approx 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ) [15].

En conclusion, la superposition de la raie fine à la raie large du spectre RMN met en évidence une distribution des énergies d'activation de la conductivité autour d'une valeur moyenne. Le bon accord obtenu entre les énergies d'activation déterminées par RMN et par conductivité prouve que le phénomène est essentiellement dû à une mobilité par diffusion des ions  $\text{F}^-$  à longue distance. Les conductivités expérimentales dépassent largement  $10^5 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$  à  $180^\circ\text{C}$ , ce qui place ces amorphes fluorés parmi les meilleurs conducteurs obtenus pour ce type de matériaux.

## REMERCIEMENTS

Les auteurs remercient M. P. Hagemuller pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail et MM. J. Portier et B. Tanguy pour les nombreuses discussions concernant les propriétés physiques des verres fluorés.

## REFERENCES

- 1 D. Ravaine, J. Non Cryst. Solids, 73 (1985) 287.
- 2 G. Chartrin, Spectra 2000, 93 (1984) 13.
- 3 S. Shibata, M. Horiguchi, K. Jinguji, S. Mitachi, T. Kanamori et T. Manabe, Electron. Letters, 17 (1981) 775.
- 4 C.A. Angell, C. Liu, H.G.K. Sundar, Symp. Halide Glasses. Material Science Forum 5 (1985) 189.
- 5 M. Poulain, L'Actualité Chimique, (5) (1984) 37.
- 6 D. Leroy, J. Lucas, M. Poulain et D. Ravaine, Mat. Res. Bull. 13 (1978) 1125.
- 7 G. Demortain, A. Tressaud, B. Tanguy, L. Rabardel, J. Grannec et P. Hagemuller, Mat. Letters 2 (1984) 320.
- 8 G. Demortain, A. Tressaud, J. Portier, B. Tanguy et P. Hagemuller, Rev. Chim. Minér. (à paraître).
- 9 J.F. Bauerle, J. Phys. Chem. Sol., 30 (1969) 2657.
- 10 N. Bloembergen, E.M. Purcell et R.V. Pound, Phys. Rev. 73 (1948) 679.
- 11 C. Berthier, in P. Vashishta, J.N. Mundy, G.K. Shenoy (Eds.), Fast ion transport in Solids, North Holland, Amsterdam, (1979) p.171.
- 12 D. Ravaine, W.G. Perera et M. Minier, J. Phys., 43 (1982) C9-407.
- 13 R.E. Walsted, R. Dupree, J.P. Remeika et A. Rodriguez, Phys. Rev. B15 (1977) 342.
- 14 J. Senegas, J.M. Reau, M. Aomi, P. Hagemuller et M. Poulain, J. Non Cryst. Solids, 85 (1986) 315.
- 15 P. Laborde, G. Villeneuve et J.M. Réau, Proceed. Fifth Europhys. Topical Conf., Lattice defects in ionics crystals, Madrid, (1986).
- 16 A.R. Kulkarni et C.A. Angell, Mat. Res. Bull., 21, (1986) 1115.