

Received: February 6, 1987; accepted: May 7, 1987

ETUDE PAR R.M.N. DU ^{19}F DE LA MOBILITE ANIONIQUE DANS LA SOLUTION SOLIDE DE TYPE FLUORINE $\text{Pb}_{1-x}\text{In}_x\text{F}_{2+x}$ ET DANS LA PHASE ORDONNEE Pb_2InF_7

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)

A. MIKOU, J.P. LAVAL et B. FRIT

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

SUMMARY

C.w. and pulsed ^{19}F -N.M.R. experiments have been performed at 30 MHz on six samples of the fluorite-related solid solution $\text{Pb}_{1-x}\text{In}_x\text{F}_{2+x}$ ($x = 0.025, 0.05, 0.12, 0.15, 0.20$ and 0.25) and on the Pb_2InF_7 ($x = 0.33$) ordered phase, in the temperature range 170-480 K. A broad line, characteristic of "static" fluorine atoms is observed under a T_A temperature. Between T_A and T_B , the thermal evolution of the signal exhibits a narrow line, growing with increasing temperature at the expense of the broad one. Above T_B , only this narrow line, characteristic of the mobile fluorine atoms, subsists. Spin-lattice relaxation time T_1 has been determined in the same temperature range. Several types of distribution of activation energies between E_A (local motions) and E_B (long-range conduction) are observed: continuous repartition for $x = 0.12$ and $x = 0.15$, but discrete values for the other compositions. The mobility of fluorine is discussed in relation with the crystal structure of these phases.

INTRODUCTION

L'étude cristallographique du système $\text{PbF}_2\text{-InF}_3$ [1,2] a permis de mettre en évidence l'existence, d'une part d'une solution solide cubique désordonnée $\text{Pb}_{1-x}\text{In}_x\text{F}_{2+x}$ ($0 \leq x \leq 0,27$ à 820 K), de structure dérivée de celle de la fluorine, et d'autre part de deux composés définis Pb_2InF_7 ($\text{MX}_{2,333}$) et $\text{Pb}_7\text{In}_5\text{F}_{29}$ ($\text{MX}_{2,417}$).

APPAREILLAGE ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES

Les échantillons, correspondant aux compositions $x = 0,025 - 0,05 - 0,12 - 0,15 - 0,20 - 0,25$ et $0,33$ (Pb_2InF_7), ont été conditionnés sous forme pulvérulente dans des tubes de quartz de 10 mm de diamètre externe.

La R.M.N. du ^{19}F a été observée en champs continu et pulsé, à l'aide de spectromètres Bruker, pour une fréquence de 30 MHz correspondant à un champ statique $H_0 = 7507$ G. La gamme de température explorée s'étendait de 170 à 480 K. 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 faible champ de modulation (0,05 à 1 G) qui exclut toute déformation du signal d'absorption dérivé.

Deux types de données ont été recueillis à partir du spectre de résonance continue :

- le second moment expérimental de la raie, $M_2 \text{ exp.}$ (signal d'absorption dérivé)

- la surface de la raie de résonance intégrée. Lorsque deux raies se chevauchent, une déconvolution préalable permet d'évaluer la contribution de chaque raie. Toutes choses égales par ailleurs, la surface d'une raie est proportionnelle au nombre de noyaux qui lui ont donné naissance.

Lors de l'étude par résonance en champ pulsé, les séquences d'impulsion classiques $\frac{\pi}{2} - \tau - \frac{\pi}{2}$ et $\frac{\pi}{2} - \tau - \pi$ ont été utilisées pour la détermination du temps de relaxation spin-réseau T_1 .

RESULTATS ET DISCUSSION

Solution solide $\text{Pb}_{1-x}\text{In}_x\text{F}_{2+x}$

Résonance pulsée

La variation thermique du temps de relaxation spin-réseau T_1 est portée, pour toutes les compositions étudiées, à la Figure 2 en échelle semi-logarithmique.

Au dessous d'une certaine température, variable d'un échantillon à l'autre et comprise environ entre 300 K ($x = 0,05$) et 250 K ($x = 0,20 - 0,25$), l'évolution non exponentielle de l'aimantation longitudinale implique un processus de relaxation complexe, c'est-à-dire l'existence d'au moins deux temps de relaxation. C'est la variation du temps le plus court, le seul déterminé sans ambiguïté, qui a été alors retenue.

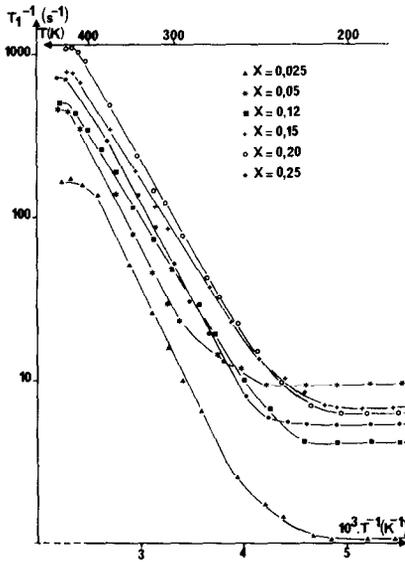


Fig. 2. Variation thermique du temps de relaxation spin-réseau T_1 pour les compositions étudiées de la solution solide $Pb_{1-x}In_xF_{2+x}$ (échelle semi logarithmique).

A plus haute température et jusqu'à 480 K le comportement devient parfaitement exponentiel. Pour chaque échantillon on observe alors une partie linéaire dans la courbe de variation $T_1^{-1} = f(10^3 T^{-1})$, suivie d'un maximum.

Dans le domaine de basse température, qui est approximativement celui pour lequel le comportement de T_1 est non exponentiel, les courbes de variation s'incurvent et tendent asymptotiquement vers des paliers. L'allure de ces variations et la forte dispersion des valeurs de T_1^{-1} correspondant à ces divers paliers (1 à 10 s^{-1}) indiquent la participation, prépondérante aux plus basses températures ($T < 210 \text{ K}$), d'une relaxation imputable à des impuretés paramagnétiques présentes en quantité variable d'un échantillon à l'autre [4]. En effet, comme l'a montré De Gennes [6], dans un cristal contenant N impuretés paramagnétiques par unité de volume, le temps de relaxation spin-réseau T_1 des moments magnétiques diffusant avec un coefficient D est donné par l'expression

$$T_1^{-1} = 0,7 \cdot 4 \pi N \cdot C^{1/4} \cdot D^{3/4} \quad (1)$$

dans laquelle C , qui mesure la force d'interaction entre l'impureté paramagnétique et le noyau résonnant, est défini par [7]

$$C = 2/5 \gamma_i^2 \cdot \gamma_F^2 \cdot h^2 \cdot S_i(S_i+1) \left[\frac{T_{1i}}{1+\omega_F^2 \cdot T_{1i}^2} + \frac{7 T_{1i}}{3(1+\omega_i^2 \cdot T_{1i}^2)} \right] \quad (2)$$

où S_i , γ_i , T_{1i} et ω_i représentent respectivement le spin, le rapport gyromagnétique, le temps de relaxation et la pulsation de Larmor de l'impureté paramagnétique et γ_F et ω_F , le rapport gyromagnétique et la pulsation de Larmor du noyau résonnant, ici le ^{19}F . Dans le dénominateur du second terme de la somme entre crochets, $(\omega_F \pm \omega_i)^2$ a été réduit à ω_i^2 , car de toute évidence, $\omega_i \gg \omega_F$. Dans ce domaine de basse température, les mouvements des ions F^- sont relativement lents. Par conséquent la relaxation est essentiellement due au phénomène de diffusion de spin, lequel est pratiquement indépendant de la température. Elle est donc constante, ce qui explique le palier observé dans la variation thermique de T_1^{-1} . De plus, comme T_1^{-1} est proportionnel à N , concentration en impuretés, ces paliers varient d'un échantillon à l'autre.

A plus haute température, les mouvements anioniques s'accélèrent ; la relaxation, toujours dominée par les impuretés paramagnétiques, dépend toutefois à la fois de la diffusion de spin et de la diffusion atomique. Cette dernière devenant rapidement prédominante (on se situe dans le domaine de rétrécissement du signal en résonance continue), la relaxation est alors thermiquement activée. Compte-tenu, d'une part de la structure très symétrique de la fluorine, d'autre part des positions interstitielles trouvées dans des solutions solides analogues [8-11], on peut s'attendre à un mécanisme de diffusion isotrope des ions F^- , tout au moins pour les faibles dopages. Dans ces conditions, leur coefficient de diffusion peut s'écrire [12]

$$D = 1/6 \cdot \tau_D^{-1} \cdot \langle l \rangle^2 \quad (3)$$

si τ_D représente le temps de diffusion, c'est-à-dire le temps moyen au bout duquel un ion F^- saute d'un site à un autre (temps de résidence + temps de saut, ce dernier étant négligeable par rapport au premier) et $\langle l \rangle$ la longueur moyenne de ce saut. τ_D , thermiquement activé, est donné par une expression $\tau_D = \tau_0 \cdot \exp \frac{E_A}{kT}$ où E_A représente l'énergie d'activation des mouvements anioniques. Le remplacement dans (1) des valeurs (2) et (3) de C et D respectivement conduit alors à

$$T_1^{-1} = 0,7 \cdot 4\pi N \left[\frac{2\gamma_i^2 \cdot \gamma_F^2 \cdot h^2 \cdot S_i(S_i+1)}{5\gamma_i^2 \cdot \gamma_F^2 \cdot T_{1i}^2} + \frac{7T_{1i}}{3(1+\omega_i^2 \cdot T_{1i}^2)} \right] \frac{1}{4} \left(\frac{<1>^2}{6} \right)^{\frac{3}{4}} \tau_D^{-\frac{3}{4}} \quad (4)$$

T_{1i} est très court, car les impuretés paramagnétiques sont fortement couplées au réseau (interaction électron-noyau). Sa valeur est de l'ordre de 10^{-8} s au voisinage de 420 K [13] et elle varie avec la température comme T^{-2} (processus Raman). Sa variation thermique est donc beaucoup moins importante que celle de τ_D et l'on peut donc raisonnablement considérer le facteur précédent $\tau_D^{-3/4}$ dans l'expression (4) comme une constante (sauf, comme nous le verrons plus loin, au voisinage du maximum de T_1^{-1}) [13,14]. Cette expression peut alors se formuler

$$T_1^{-1} \approx k \cdot \tau_D^{-3/4} = k \cdot \tau_0^{-3/4} \cdot \exp \frac{-3E_A}{4kT} \quad (5)$$

justifiant ainsi, dans ce domaine de température, l'évolution linéaire de T_1^{-1} en fonction de l'inverse de la température observée à la Figure 2.

Dans ces conditions, après avoir retranché la contribution (minime) de la relaxation due à la diffusion de spins (et représentée par les divers plateaux de la Figure 2) la pente de la partie linéaire de la variation thermique de T_1^{-1} est égale dans chaque cas aux trois-quarts de l'énergie d'activation E_A de la diffusion anionique. Les valeurs ainsi calculées de E_A sont reportées au Tableau 1.

TABLEAU 1

Energies d'activation (eV), températures (K) de début T_A et de fin T_B d'affinement de la raie de résonance, valeurs maximales de T_1^{-1} (s^{-1}) et températures correspondantes (K) pour l'ensemble des échantillons $Pb_{1-x}In_xF_{2+x}$ étudiés.

x	T_A	T_B	$T_A - T_B$	$T_1^{-1} \text{ max}$	T_{max}	E_A	E_B	$E_B - E_A$
0,025	226	313	87	175	430	0,343	0,475	0,132
0,050	213	295	82	465	446	0,320	0,443	0,123
0,120	203	285	82	490	456	0,265	0,372	0,107
0,150	213	301	88	870	453	0,265	0,375	0,109
0,200	215	313	98	1350	460	0,291	0,423	0,132
0,250	223	326	103	800	455	0,308	0,451	0,143

Avec la température croissante, la diffusion atomique devient très rapide et uniformise l'aimantation nucléaire. Le temps de diffusion τ_D devient comparable à T_{1i} , l'approximation (5) n'est plus valable et l'on mon-

tre [14] que T_1^{-1} passe par un maximum. Ce maximum est effectivement observé pour l'ensemble des échantillons. Il varie toutefois en forme et en position d'un échantillon à l'autre, (voir Fig. 2 et Tableau 1) contrairement au cas où un modèle de type B.P.P. s'applique, la condition unique étant alors que $\omega_F \cdot \tau_D \approx 0,62$ [15]. Le taux d'impuretés est en effet un facteur influant dans la mesure où c'est de lui que dépend le libre parcours moyen d'un ion F^- entre deux passages au voisinage d'une impureté. De la connaissance de ce maximum et de l'énergie d'activation E_A , et en retenant la valeur de 10^{-8} s à la température du maximum de T_1^{-1} (remarquons à ce propos qu'un modèle de type B.P.P. [15] conduirait à une valeur $\tau_D = 3,3 \cdot 10^{-9}$ s assez voisine) on peut déduire la variation thermique de τ_D pour chaque échantillon. Elle est par exemple donnée

- pour l'échantillon correspondant à $x = 0,05$, par $\tau_D = 2,4 \cdot 10^{-12} \cdot \exp \frac{3713}{T}$
- pour l'échantillon correspondant à $x = 0,25$, par $\tau_D = 3,88 \cdot 10^{-12} \cdot \exp \frac{3573}{T}$

Ces résultats nous montrent qu'à 293 K, quelle que soit la composition, le temps de résidence d'un ion F^- dans un site donné est toujours inférieur à 10^{-6} s.

Résonance continue

Le comportement thermique de la raie de résonance du fluor est analogue pour les six compositions étudiées. Les étapes caractéristiques en sont données à titre d'exemple pour la composition $x = 0,05$ à la Figure 3. On observe à basse température une raie unique de largeur constante caractéristique d'un sous-réseau d'atomes de fluor dans lequel les mouvements sont lents par rapport à l'échelle de temps $M_2^{-1/2}$ (soit environ 0,1 ms), donnée par le second moment de cette raie. Au-dessus d'une température T_A apparaît une raie plus fine (caractéristique d'ions fluorure mobiles) dont la surface s'accroît au détriment de la raie large, jusqu'à une température T_B où cette raie disparaît complètement. Au-dessus de T_B , la raie de résonance unique se rétrécit encore jusqu'à ce que sa largeur soit du même ordre de grandeur que les inhomogénéités du champ statique. Le Tableau 1 regroupe les valeurs de T_A et T_B obtenues pour les compositions étudiées.

La variation thermique du second moment expérimental du signal de résonance du fluor est donnée pour chaque composition à la Figure 4. On observe la présence, à basse température, d'un palier correspondant au réseau rigide des atomes de fluor. Sa valeur croît avec x , résultat logique puisque la quantité de fluor (et donc le nombre d'interactions dipolaires

magnétiques) augmente de PbF_2 à $\text{Pb}_{0,75}\text{In}_{0,25}\text{F}_{2,25}$ ($x = 0,25$). Seule la valeur à basse température du second moment pour la composition $x = 0,025$ présente une valeur anormalement élevée, peut-être due à des inhomogénéités de composition dans l'échantillon.

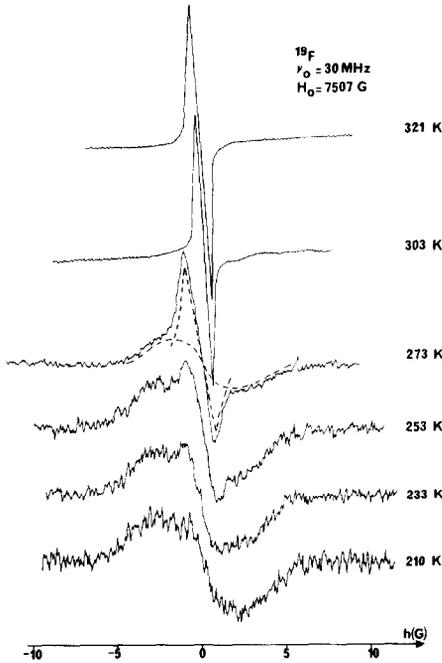


Fig. 3. Étapes caractéristiques de l'évolution thermique de la raie de résonance continue du ^{19}F pour la composition correspondant à $x=0,05$. La décomposition en une raie large et une raie étroite a été visualisée pour le signal observé à 273 K.

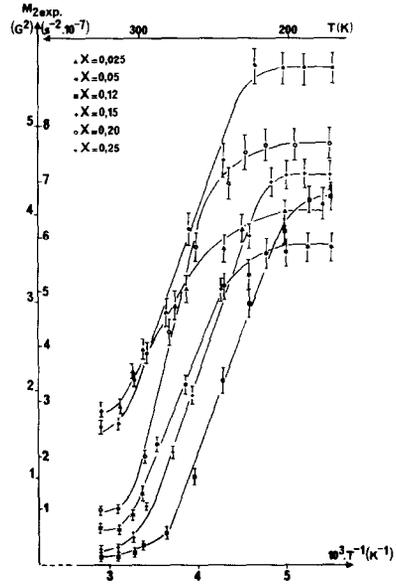


Fig. 4. Variation thermique du second moment expérimental pour les compositions étudiées.

Dans le domaine de température compris entre T_A et T_B , la proportion d'ions fluorure mobiles et statiques, au sens de la R.M.N., peut être déterminée en évaluant, pour une température donnée, les surfaces intégrées de la raie fine et de la raie large. La décomposition du signal de résonance en deux raies est visualisée pour la composition $x = 0,05$ à la Figure 3.

Discussion

La Figure 5 donne la variation, en fonction de la température, du rapport $f = \frac{n_{\text{Fm}}}{n_{\text{Ft}}}$ du nombre d'atomes de fluor mobiles au nombre total d'ato-

mes de fluor et la Figure 6, la variation du même rapport en fonction de x à différentes températures. L'examen de ces figures révèle que la proportion d'atomes de fluor mobiles, d'une part évolue de la même manière avec la composition que les performances électriques, d'autre part augmente, plus ou moins régulièrement d'un échantillon à l'autre, avec la température.

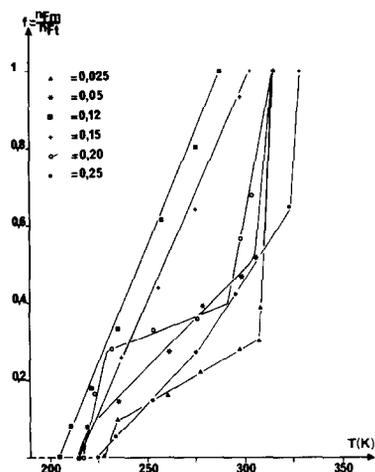


Fig. 5. Variation thermique du rapport du nombre d'atomes de fluor mobiles au nombre total d'atomes de fluor pour les diverses compositions étudiées.

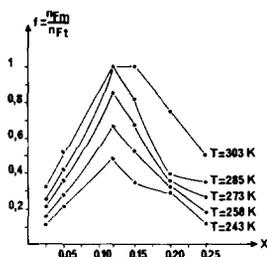


Fig. 6. Variation en fonction du taux de substitution x , à diverses températures, du rapport du nombre d'atomes de fluor mobiles au nombre total d'atomes de fluor.

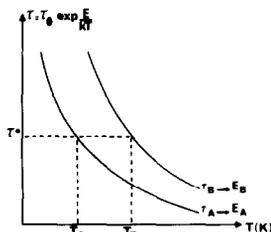


Fig. 7. Evolution thermique des temps de corrélation telle que proposée par P.J. Bray *et al.* [16]

Puisque la proportion d'anions mobiles augmente avec la température, c'est qu'il existe, tout au moins dans le domaine thermique étudié, plusieurs barrières de potentiel s'opposant à leur déplacement, autrement dit plusieurs types différents d'anions, chacun affecté lors de son mouvement d'une énergie d'activation E (et donc d'un temps de corrélation $\tau = \tau_0 \cdot \exp \frac{E}{kT}$) comprise entre deux limites extrêmes, l'inférieure E_A et la supérieure E_B . L'évolution possible avec la température, telle que proposée par P.J. Bray *et al.* [16], des temps de corrélation $\tau_A = \tau_0 \cdot \exp \frac{E_A}{kT}$ et $\tau_B = \tau_0 \cdot \exp \frac{E_B}{kT}$ correspondants est représentée à la Figure 7. Toutes les valeurs de τ permises se situent entre ces deux courbes.

D'une manière générale τ diminue avec la température croissante. Lorsque sa valeur devient de l'ordre de $M_2^{-1/2}$ on observe le rétrécissement de la raie de résonance. Soit τ^* cette valeur, constante pour un échantillon; à une température donnée, certains anions ont un temps de corrélation $\tau > \tau^*$, ils contribuent à la raie large ; d'autres ont un temps de corrélation $\tau < \tau^*$, ils contribuent à la raie fine. La variation avec la température du taux f d'anions mobiles va dépendre de la manière dont sont distribués par rapport à τ^* (lui-même indépendant de la température) les divers temps de corrélation τ . En particulier pour $T < T_A$, tous les τ sont supérieurs à τ^* et f est nul ; pour $T > T_B$, tous les τ sont inférieurs à τ^* et $f = 1$.

Au vu des variations diverses et plus ou moins continues de f en fonction de T (Fig. 5) il est difficile de retenir une fonction de distribution unique pour tous les échantillons, au contraire de ce qui se passe dans certains fluorures vitreux [5,17]. Néanmoins la connaissance de T_A et T_B permet de calculer une des deux énergies d'activation limites des mouvements des anions, si on connaît l'autre, d'après la relation :

$$\tau^* = \tau_0 \cdot \exp \frac{E_A}{kT_A} = \tau_0 \cdot \exp \frac{E_B}{kT_B}$$

qui conduit simplement à : $E_B = E_A \times \frac{T_B}{T_A}$.

Il est raisonnable de prendre pour valeur de E_A l'énergie d'activation déduite des mesures de relaxation (Tableau 1). Comme nous l'avons vu ci-dessus, celle-ci concerne les atomes de fluor les plus mobiles qui ont donc les mouvements les plus facilement activés.

Le Tableau 1 donne l'ensemble des valeurs E_A et E_B et la largeur de la distribution $E_B - E_A$ pour toutes les compositions étudiées.

Les échantillons correspondant à $x = 0,12$ et $x = 0,15$ qui possèdent les meilleures propriétés de conduction [3], présentent une variation de f quasi linéaire. Une telle linéarité implique une distribution pratiquement plate des énergies d'activation (et des temps de corrélation correspondants) du type de celle représentée à la Figure 8a. Dans ces phases le sous-réseau anionique se débloque progressivement avec la température croissante, sans que l'on puisse discerner plusieurs mécanismes distincts de diffusion. La largeur de la distribution (pratiquement identique dans les deux cas $\approx 0,08$ eV) est d'ailleurs la plus faible observée pour toute l'étendue de la solution solide. Cette situation correspondant à un nombre élevé de sites anioniques vraisemblablement proches les uns des autres mais cristallographiquement différents, dans lesquels à l'ambiante le temps de séjour d'un anion

n'excède pas 10^{-6} s, permet de comprendre l'échec des études structurales ; ces dernières devront désormais être réalisées à très basse température pour avoir quelques chances d'aboutir.

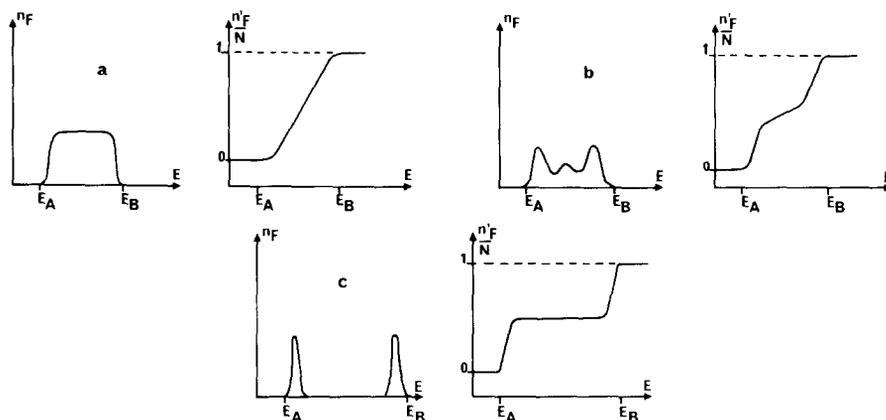


Fig. 8. Exemples possibles de distribution des énergies d'activation pour les anions de la solution solide $Pb_{1-x}In_xF_{2+x}$ et évolutions correspondantes du rapport : nombre d'anions d'énergie supérieure ou égale à E sur nombre d'anions total.

Pour les quatre autres échantillons ($x = 0,025 ; 0,05 ; 0,20$ et $0,25$) l'évolution de f avec la température présente trois parties approximativement linéaires, de pentes et d'étendues variables d'un échantillon à l'autre, indiquant par contre une distribution vraisemblablement plus quantifiée des énergies d'activation, du type par exemple de celle représentée à la Figure 8b. Cette distribution pourrait correspondre à une localisation plus précise des anions autour d'une position normale et de deux positions interstitielles.

Phase ordonnée Pb_2InF_7

Rappels structuraux

Pb_2InF_7 est très probablement isotype de K_2NbF_7 [18]. Il cristallise dans le système monoclinique (groupe d'espace $P2_1/c$) avec les paramètres : $a = 5,616(3) \text{ \AA}$, $b = 12,452(6) \text{ \AA}$, $c = 8,416(4) \text{ \AA}$, $\beta = 90,25(5)^\circ$. Sa structure peut donc être représentée de manière schématique comme indiqué à la Figure 9a. C'est une surstructure ordonnée de la fluorine ($a \approx a_F$; $b \approx 3 a_F \sqrt{2}/2$; $c \approx a_F \sqrt{2}$) dans laquelle chaque cube

original InF_8 est transformé en prisme trigonal monocapé InF_7 par substitution d'une face carrée par une face triangulaire (Fig. 9b). Cette phase correspond en fait au terme $m = 6$ de la série homologue $M_m X_{2m+2}$ de surstructures constituées par la répartition ordonnée au sein d'une matrice fluorine de colonnes infinies de prismes triangulaires monocapés indépendants [19].

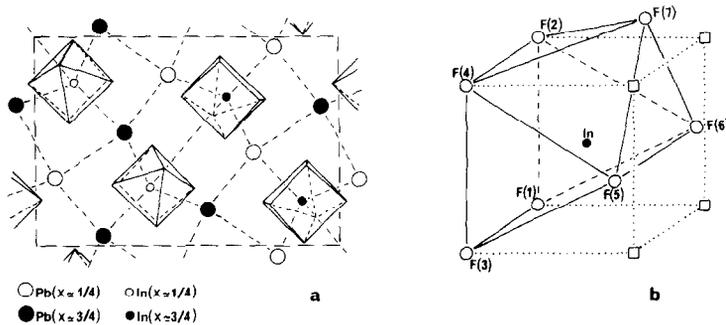


Fig. 9. a) Projection schématique sur le plan yOz de la structure cristalline de Pb_2InF_7

b) Relation du prisme trigonal monocapé InF_7 avec le cube original fluorine.

Résonance continue

Comme dans le cas de la solution solide désordonnée, trois domaines thermiques peuvent être distingués :

- au-dessous d'une température $T_A = 225$ K le signal de résonance se compose d'une raie unique, large, caractéristique d'un réseau rigide (au sens de la R.M.N.) d'atomes de fluor. Son second moment est égal à $7,3 \pm 0,2 \text{ G}^2$.

- entre $T_A = 225$ K et $T_B = 476$ K environ, deux raies coexistent : une raie large et une raie étroite qui s'affine et dont la surface s'accroît au détriment de celle de la raie large avec la température croissante.

- enfin au-dessus de 476 K seule subsiste une raie fine qui continue à se rétrécir jusqu'à ce que sa largeur soit du même ordre de grandeur que les inhomogénéités du champ statique. A 476 K son second moment vaut $0,63 \pm 0,01 \text{ G}^2$.

La Figure 10 représente trois étapes caractéristiques de cette évolution thermique du signal de résonance. Le domaine thermique ($T_B - T_A$) pour lequel deux raies sont observées c'est-à-dire pour lequel coexistent deux

types d'anions, les uns mobiles, les autres "fixes", s'étend sur 251 K environ. Il est donc plus étendu que ceux observés avec les phases désordonnées, en raison essentiellement (cf. valeurs du Tableau 1) d'une limite supérieure T_B beaucoup plus élevée. Cela indique qu'un certain nombre d'atomes de fluor sont mis beaucoup moins aisément en mouvement dans cette phase ordonnée.

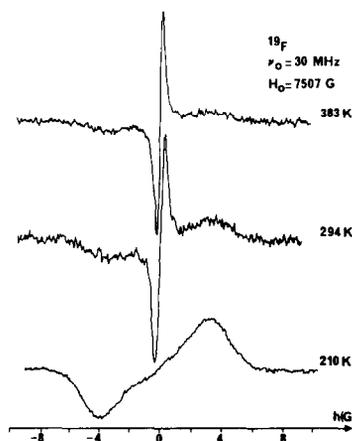


Fig. 10. Etapes caractéristiques de l'évolution thermique de la raie de résonance continue de Pb_2InF_7 .

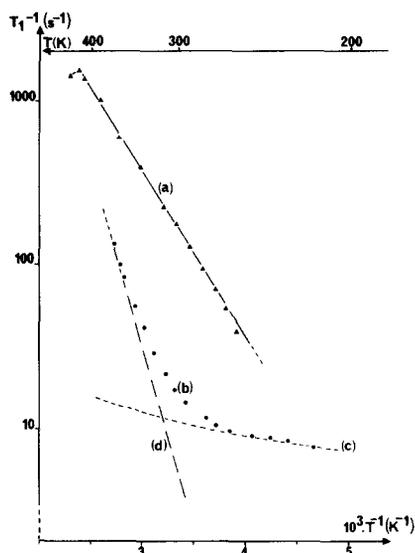


Fig. 11. Evolution thermique des temps de relaxation spin-réseau T_1 (a) et T_1' (d) pour Pb_2InF_7 .

Résonance pulsée

Dans le domaine thermique où deux raies sont observées, et contrairement aux signaux des phases désordonnées, le signal de précession libre (free induction decay ou FID), transformée de Fourier du signal de résonance continue, présente logiquement deux parties bien résolues. Nous avons donc pu relever avec précision le retour à l'équilibre des aimantations longitudinales correspondant au FID à décroissance rapide (T.F. de la raie large) et au FID à décroissance lente (T.F. de la raie étroite). Au-dessus de $T_B = 476$ K, seul le FID à décroissance lente est bien entendu observé. La variation thermique des temps de relaxation spin-réseau T_1 correspondants est représentée à la Figure 11.

Le retour à l'équilibre de l'aimantation longitudinale relative au FID lent étant parfaitement exponentiel, il lui correspond un temps T_1 parfaitement bien défini dont l'évolution est représentée par la courbe (a) de la Figure 11. La partie linéaire de cette courbe fournit la valeur de l'énergie d'activation $E_A = 0,26$ eV (compte-tenu du facteur $4/3$ lié à la présence d'impuretés paramagnétiques). Cette valeur, relativement faible, est comparable à celles déterminées pour les divers échantillons de la solution solide $Pb_{1-x}In_xF_{2+x}$ (valeurs E_A du Tableau 1). Elle correspond sans doute à des mouvements locaux d'échange ou de réorientation des anions fluorure autour du cation In^{3+} . Elle est en effet identique à celle observée pour les mouvements de réorientation des atomes de fluor autour du tantale dans le composé isotype K_2TaF_7 [20]. L'amplitude de variation du second moment avec la température est d'ailleurs du même ordre de grandeur pour les deux composés ($6,7 G^2$ pour Pb_2InF_7 ; $7,36 G^2$ pour K_2TaF_7).

Le retour à l'équilibre de l'aimantation longitudinale relative au FID à décroissance rapide est loin par contre, notamment à basse température, de s'effectuer de manière exponentielle. L'évolution du temps de relaxation global T_1 tel qu'il a pu être déterminé est représentée par la courbe (b) de la Figure 11. Son interprétation est identique à celle proposée pour les évolutions des divers échantillons de la solution solide $Pb_{1-x}In_xF_{2+x}$. En retranchant la contribution du plateau de basse température (c) on déduit de l'évolution linéaire (d) alors obtenue une énergie d'activation des mouvements atomiques $E_B = 0,56$ eV. Cette énergie relativement élevée, correspond à des mouvements diffusifs à longue distance. Elle est l'homologue pour $PbIn_2F_7$ de l'énergie d'activation E_B observée dans les divers échantillons de la solution solide $Pb_{1-x}In_xF_{2+x}$. Dans ces conditions si τ^* est la valeur du temps de corrélation responsable du rétrécissement du signal de résonance, il obéit aux relations $\tau^* = \tau_0 \cdot \exp \frac{E_A}{kT_A} = \tau_0 \cdot \exp \frac{E_B}{kT_B}$.

Alors $\frac{E_A}{E_B} = \frac{T_A}{T_B}$, relation effectivement bien vérifiée puisque $\frac{E_A}{E_B} = \frac{0,26}{0,56} = 0,464$ et $\frac{T_A}{T_B} = \frac{225}{476} = 0,473$.

Discussion

Comme dans le cas de la solution solide la proportion f d'ions fluorure mobiles entre 225 et 476 K peut être déduite du rapport des surfaces des raies fine et large intégrées. La variation thermique de f est représentée à la Figure 12. Elle comporte deux parties linéaires quasi verticales (245-260 K et 440-476 K) séparées par un large palier horizon-

tal correspondant approximativement à $f \approx 0,45$. Une telle évolution implique une distribution des énergies d'activation du type de celle représentée à la Figure 8c, c'est-à-dire correspondant à deux maxima relativement pointus, centrés sur les valeurs $E_A = 0,26$ eV et $E_B = 0,56$ eV. Contrairement au cas des phases désordonnées, nous sommes donc amenés à distinguer dans Pb_2InF_7 deux types distincts de mouvements anioniques :

- ceux locaux et faiblement activés ($E_A = 0,26$ eV) qui correspondent vraisemblablement à des échanges ou réorientations anioniques autour des cations In^{3+} et commencent à affiner le signal dès $T_A = 225$ K,

- ceux plus fortement activés ($E_B = 0,56$ eV) qui correspondent aux phénomènes de diffusion à longue distance et ne concernent la totalité des anions qu'à partir de 476 K.

Cette dualité trouve son origine dans la structure cristalline de Pb_2InF_7 et plus précisément dans ses relations avec le type fluorine. Les sept atomes de fluor constitutifs du prisme trigonal monocapé InF_7 bien que répartis sur sept sites cristallographiques indépendants de même multiplicité, peuvent toutefois être classés en deux groupes (cf. Fig.9):

- les quatre atomes F(1) - F(2) - F(3) - F(4) en position normale fluorine, constitutifs d'une face carrée du cube fluorine originel

- les trois atomes F(5) - F(6) - F(7) constitutifs de la face triangulaire substituée à une face du cube fluorine originel et qui peuvent donc être formellement considérés comme des anions interstitiels par rapport au sous-réseau fluorine.

Or le rapport quantitatif entre ces deux types d'anions est à peu de choses près le même (3/4) que celui observé à la Figure 12 entre les anions mobiles et les anions immobiles dans le large domaine thermique (260-440 K) où coexistent deux raies de résonance de même surface. Les deux types de mouvements observés peuvent donc raisonnablement être assignés à ces deux types d'anions, la non-verticalité de l'évolution de f avec la température dans les domaines thermiques 245-260 K et 440-476 K correspondant simplement au fait que les anions d'un même groupe sont tous situés sur des sites cristallographiquement indépendants et suivent par conséquent des chemins de diffusion légèrement différents. Un phénomène identique a d'ailleurs été observé dans le cas d'une autre surstructure ordonnée de la fluorine, Pb_3ZrF_{10} , pour laquelle des mouvements locaux très faiblement activés ($E = 0,14$ eV) ont été affectés aux seuls anions constitutifs de la face carrée des antiprismes ZrF_8 tournée de 45° par rapport à la face du cube fluorine originel [20].

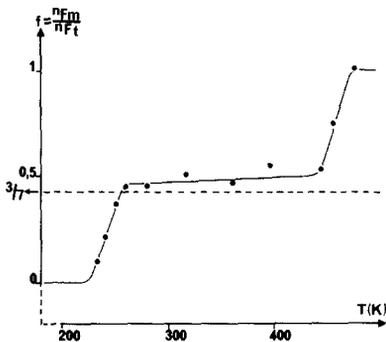


Fig. 12. Evolution thermique du rapport du nombre d'atomes de fluor mobiles au nombre total d'atomes de fluor pour Pb_2InF_7 .

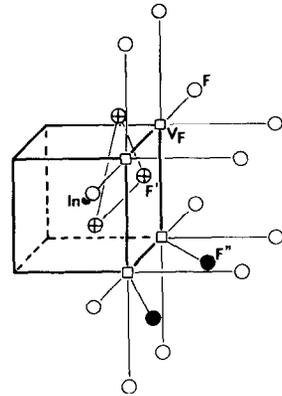


Fig. 13. Modèle de cluster envisageable pour les faibles taux d'indium dans $Pb_{1-x}In_xF_{2+x}$.

CONCLUSION ET CORRELATIONS STRUCTURE-PROPRIETES ELECTRIQUES

La Figure 1 regroupe pour la solution solide $Pb_{1-x}In_xF_{2+x}$ les diverses énergies d'activation déduites des mesures de conductivité ionique (E_σ) et de R.M.N. du ^{19}F (E_A et E_B). L'évolution avec la composition est dans chaque cas identique, un minimum étant systématiquement observé pour la phase la plus conductrice ($x = 0,12$). En outre les énergies d'activation E_B attribuées aux mouvements à longue distance sont relativement en bon accord avec celles E_σ déduites des mesures de conductivité ionique. Plus sensible, la technique de la R.M.N. a permis, comme dans le cas de la solution solide $Pb_{1-x}Zr_xF_{2+2x}$ [4] ou de la structure ordonnée Pb_3ZrF_{10} [20], de mettre en évidence deux types distincts de mouvements anioniques :

- des mouvements locaux faiblement activés ($E \approx 0,3$ eV), concernant essentiellement les anions interstitiels et dépendant donc considérablement de la nature des défauts (clusters). Ils semblent d'ailleurs d'autant plus aisés que ces défauts sont mieux structurés comme en atteste la diminution systématique de l'énergie d'activation correspondante avec le degré d'ordre croissant [4].

- des mouvements à longue distance, plus fortement activés ($E \approx 0,45$ eV) concernant l'ensemble des anions et impliquant un échange entre deux sous-réseaux anioniques plus ou moins différenciés.

Il semblerait donc que les mouvements diffusifs à longue distance, tels qu'ils sont décelés par les mesures de conductivité ionique, puissent s'amorcer au sein des défauts structuraux et être relayés ensuite à plus haute température par un échange progressivement croissant entre anions "interstitiels" des clusters et anions normaux ou relaxés de la matrice fluorine. La situation permettant l'échange le plus facile et donc les performances électriques optimales, correspondrait à des défauts d'une part suffisamment complexes et étendus pour que l'échange puisse être amorcé, d'autre part pas trop structurés pour que la distinction entre sous-réseaux anioniques (et donc la difficulté d'échange) ne soit pas trop importante. Sur ces bases et bien que les données structurales nous fassent presque totalement défaut, une justification structurale de l'évolution des propriétés de conductivité ionique de la solution solide $Pb_{1-x}In_xF_{2+x}$ peut être avancée.

Pour les faibles taux de dopage, la dissolution de InF_3 dans la matrice fluorine PbF_2 se traduit par la création de défauts peu étendus, du type de celui représenté à la Figure 13, c'est-à-dire de clusters 4:3:2 regroupant au voisinage d'un cation In^{3+} en coordinence approximativement [7], quatre lacunes, trois interstitiels de type F', et deux interstitiels de type F". Ce type de cluster, relativement mal organisé et susceptible de quelques variations d'une maille à l'autre, engendre autour de lui un nombre important d'atomes de fluor relaxés de leur position normale, et conduit à une grande variété des positions "interstitielles", entraînant donc une distribution large et quasi continue des barrières de diffusion.

Avec le taux x en indium croissant, ces clusters en nombre croissant s'agglomèrent progressivement, par groupes de deux, puis trois, puis quatre, etc..., constituant ainsi une amorce du cluster infini monodimensionnel présent dans la structure ordonnée Pb_2InF_7 . Dans une première étape ($0,05 \leq x \leq 0,12$), cette agglomération, relativement limitée, tout en maintenant un nombre important de positions "interstitielles" variées, conduit à un resserrement de la distribution des barrières de diffusion et donc à une facilité accrue d'échange entre interstitiels et anions normaux ou relaxés : la conductivité ionique augmente et l'énergie d'activation correspondante diminue (Fig. 1). Dans une deuxième étape ($0,12 \leq x \leq 0,25$), avec le nombre croissant de prismes trigonaux monocapès InF_7 associés, le cluster se structure, s'organise, les positions interstitielles se différencient de plus en plus nettement, et l'échange devient de plus

en plus difficile : la conductivité ionique diminue, l'énergie d'activation augmente tendant vers les valeurs observées pour la phase ordonnée Pb_2InF_7 .

REFERENCES

- 1 J. Ravez, J. Darriet, R. Von der Mühl et P. Hagenmuller, *J. Solid State Chem.*, 3 (1971) 234.
- 2 S. Kacim, J.C. Champarnaud-Mesjard et B. Frit, *Rev. Chim. Miné.*, 19 (1982) 199.
- 3 J.M. Réau, S. Matar, S. Kacim, J.C. Champarnaud-Mesjard et B. Frit, *Sol. State Ionics*, 7 (1982) 165.
- 4 J. Sênégas, J.P. Laval et B. Frit, *J. Fluorine Chem.*, 32 (1986) 197.
- 5 J. Sênégas, J.M. Réau, H. Aomi, P. Hagenmuller et M. Poulain, *J. Non Cryst. Solids*, 85 (1986) 315.
- 6 P.G. De Gennes, *J. Phys. Chem. Solids*, 7 (1958) 345.
- 7 H.E. Rorschach Jr., *Physica (Utrecht)*, 30 (1964) 38.
- 8 J.P. Laval, C. Depierreffix, B. Frit et G. Roult, *J. Solid State Chem.* 54 (1984) 260.
- 9 J.L. Soubeyroux, J.M. Réau, S. Matar, C. Lucat et P. Hagenmuller, *Solid State Ionics*, 2 (1981) 215.
- 10 J.P. Laval, A. Mikou, B. Frit et J. Pannetier, *J. Solid State Chem.*, 61 (1986) 359.
- 11 J.P. Laval et B. Frit, *J. Solid State Chem.*, 49 (1983) 237.
- 12 M.L. Peterson, *Solid State Physics*, 22 (1968) 409.
- 13 Y. Roinel et J.P. Winter, *Journal de Physique*, 31 (1970) 351.
- 14 T.T. Phua, B.J. Beaudry, D.T. Peterson, J.R. Torgeson, R.G. Barnes, M. Belhoul, G.A. Styles et E.F.W. Seymour, *Phys. Rev.*, B 28 (1983) 11.
- 15 N. Bloembergen, E.M. Purcell et R.V. Pound, *Phys. Rev.*, 73 (1948) 679.
- 16 P.J. Bray, D.E. Hintenlang, R.V. Mulkern, S.G. Greenbaum, D.C. Tran et M. Drexhage, *J. Non-Cryst. Solids*, 56 (1983) 27.
- 17 J. Sênégas, J.M. Réau, M. Aomi et P. Hagenmuller, *J. Non-Cryst. Solids*, 85 (1986) 315.
- 18 G.M. Brown et L.A. Walker, *Acta Cryst.*, 20 (1960) 220.
- 19 B. Frit et J.P. Laval, *J. Sol. State Chem.*, 39 (1981) 85.
- 20 J. Sênégas, J.P. Laval et B. Frit, *J. Sol. State Chem.*, 53 (1984) 344.