

Etude par résonance magnétique des phénomènes diffusifs dans les phases du système NaF-BiF₃

JEAN SENEGAS, C. CHARTIER, ET J. GRANNEC

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

Received January 24, 1983

Une étude par RMN large bande sur ¹⁹F et ²³Na a été entreprise pour des températures comprises entre -100 et +200°C sur la phase NaBiF₄ et deux compositions ($x = 0,62$ et $x = 0,68$) de la solution solide Na_{1-x}Bi_xF_{1+2x}. Alors que le sodium ne comporte pas de mobilité décelable dans NaBiF₄, il possède une mobilité appréciable dans la solution solide. Les mouvements du fluor dans NaBiF₄ sont faiblement activés (0,28 eV) et semblent uniquement dus à des déplacements locaux (mouvements corrélés ou réorientations). Dans la solution solide la quantité d'ions fluor mobiles augmente avec la température. Par comparaison avec les mesures d'impédance complexe et compte tenu du domaine thermique exploré, les énergies d'activation relevées (0,18 eV pour $x = 0,62$ et 0,20 eV pour $x = 0,68$) peuvent se rattacher à des phénomènes préluant la conductivité à longue distance qui se manifeste à température plus élevée.

¹⁹F and ²³Na wide-line NMR studies are reported on NaBiF₄ and the solid solution Na_{1-x}Bi_xF_{1+2x} for $x = 0.62$ and $x = 0.68$ in the -100° to +200°C temperature range. No sodium mobility could be detected in NaBiF₄, but the mobility is significant in the solid solution. The fluorine motions are weakly activated (0.28 eV) in NaBiF₄ and result only from short-range motion (correlated motions or reorientations). In the solid solution the concentration of mobile fluoride ions increases with temperature. Compared to the values given by complex impedance measurements, the activation energies in this thermal range (0.18 eV for $x = 0.62$ and 0.20 eV for $x = 0.68$) may be correlated with phenomena preceding the long range conductivity which appears at higher temperature.

Les études réalisées sur les électrolytes solides ont montré que parmi les conducteurs anioniques les fluorures occupaient une place de choix, car à la différence de leurs homologues oxygénés ils comportent une conductivité élevée à température relativement basse. Ce sont également de très bons isolants électroniques, ce qui permet une utilisation aisée dans les dispositifs électrochimiques. Enfin leur point de fusion, inférieur à celui des oxydes, facilite la mise en forme.

Compte tenu de ces facteurs favorables à la mobilité du fluor nous nous sommes attachés en particulier à l'étude du système

NaF-BiF₃ dans le but d'établir des corrélations entre propriétés électriques et structurales. La résonance magnétique nucléaire des noyaux ¹⁹F et ²³Na s'avère en effet une technique de choix pour suivre la mobilité des ions correspondants dans les diverses phases de ce système.

Rappels des Propriétés Structurales et Electriques

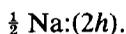
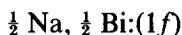
L'analyse radiocristallographique des phases du système NaF-BiF₃ obtenues par trempe à partir de 430°C a révélé l'existence d'un composé défini NaBiF₄ et d'une

TABLEAU I
CONDUCTIVITÉS À 100°C ET ÉNERGIES D'ACTIVATION
COMPARÉES (MESURES PAR IMPÉDANCE COMPLEXE ET
PAR RMN) POUR LA PHASE NaBiF₄ ET DEUX
COMPOSITIONS DE LA SOLUTION SOLIDE
Na_{1-x}Bi_xF_{1+2x}

	NaBiF ₄	x = 0,62	x = 0,68
σ(100°C) Ω ⁻¹ · cm ⁻¹	2.10 ⁻⁷	8,7.10 ⁻⁴	3.10 ⁻⁴
Δ (eV) conductivité	0,65	0,50	0,59
E _A (eV) RMN	0,28	0,18	0,20

solution solide cubique de composition Na_{1-x}Bi_xF_{1+2x} (0,60 ≤ x ≤ 0,70) de structure dérivée de celle de la fluorine de même groupe d'espace (*Fm3m*) (1).

NaBiF₄ est isotype de NaNdF₄ (2). Il cristallise dans le système hexagonal (groupe *P6*) avec les paramètres *a* = 6,134(6) Å et *c* = 3,714(5) Å. Comme NaNdF₄ sa structure est partiellement ordonnée avec la répartition suivante des atomes de sodium et bismuth:



Pour la solution solide désordonnée Na_{1-x}Bi_xF_{1+2x} (0,60 ≤ x ≤ 0,70) le paramètre de la maille élémentaire croît linéairement avec *x* de 5,678(5) Å pour *x* = 0,60 à 5,745(5) Å pour *x* = 0,70.

Au Tableau I sont rassemblées les conductivités à 100°C et les énergies d'activation correspondant aux compositions limites de la solution solide Na_{1-x}Bi_xF_{1+2x} et à la phase NaBiF₄.

Expérimentation et Traitement des Données

La RMN des noyaux ¹⁹F et ²³Na a été

suivie en champ continu à 21 MHz de -100° à +200°C. L'appareillage se compose d'un électroaimant Drusch à alimentation stabilisée. Une sonde à effet Hall, placée dans l'entrefer, permet de contrôler la régulation temporelle du champ statique. L'homogénéité du champ, Δ*H*/*H* est de l'ordre de 10⁻⁵ dans le volume étudié.

Le spectromètre large bande est un appareil commercial Bruker. Un système de détection synchrone fournit le signal dérivé du signal de résonance.

La forme des raies de résonance dépend du type de noyau étudié et des divers mouvements susceptibles d'animer les ions mobiles. Dans le domaine du réseau rigide, les raies sont larges (plusieurs gauss (G)) et se rapprochent plus ou moins de gaussiennes. Lorsque le spin est supérieur à 1 (*I* = $\frac{3}{2}$ pour ²³Na), on peut observer des éclatements quadrupolaires du premier ou du second ordre qui se superposent à la largeur purement dipolaire de la raie de résonance. Lorsqu'à température croissante les ions voient leur mobilité augmenter, on observe un rétrécissement du signal de résonance. Sa détermination fournit une indication sur la mobilité. Le rétrécissement limite est obtenu lorsque la largeur de la raie n'est plus limitée que par les inhomogénéités du champ statique (0,1 G environ).

Le très bon rapport signal sur bruit détecté dans le cas du fluor a permis le plus souvent de n'utiliser qu'un très faible champ de modulation, évitant ainsi toute déformation ou élargissement appréciable du signal de résonance. Pour le sodium qui possède un spin nucléaire *I* = $\frac{3}{2}$ et un fort moment quadrupolaire (0,15.10⁻²⁴ cm²), le spectre de résonance quadrupolaire peut se répartir sur plusieurs raies (transitions - $\frac{3}{2}$ → - $\frac{1}{2}$; - $\frac{1}{2}$ → + $\frac{1}{2}$; + $\frac{1}{2}$ → + $\frac{3}{2}$): le rapport signal sur bruit diminue en conséquence et exige l'utilisation d'un fort champ de modulation. Des corrections s'avèrent parfois nécessaires alors pour l'évaluation correcte du second moment expérimental. L'expres-

sion corrigée du second moment $M_{2\text{corr}}$ s'écrit alors

$$M_{2\text{corr}} = M_{2\text{exp}} - \frac{H_m^2}{4}$$

où

$M_{2\text{exp}}$ est la valeur déduite du spectre expérimental (en G²),

H_m la valeur du champ de modulation utilisé (en G).

Le second moment expérimental s'obtient par relevé point par point de la forme de raie et traitement par un programme de calcul mis au point au laboratoire par J. Senegas et M. Saux.

Le second moment théorique se calcule à partir de l'expression de Van Vleck (3) modifiée pour tenir compte d'une occupation partielle éventuelle de certains sites du réseau cristallin:

$$M_{2\text{th}} = \frac{3}{5} \gamma_I^2 \hbar^2 I(I+1) N^{-1} \alpha_i^{-1} \sum_{i,j=1}^N \alpha_i \alpha_j r_{ij}^{-6} \\ + \frac{4}{15} \hbar^2 N^{-1} \alpha_i^{-1} \sum_{i=1}^N \sum_s \gamma_s^2 S(S+1) \\ \sum_{i,k=1}^N \alpha_i \alpha_j r_{ik}^{-6}$$

où \hbar , γ , $r_{i,j,k}$, I , et S ont leur signification habituelle dans l'expression de Van Vleck et où

N est le nombre de sites susceptibles d'être occupés par les noyaux résonants dans la maille,

$\alpha_{i,j,k}$ le taux d'occupation respectif des sites i , j , ou k .

Dans le calcul du second moment théorique de ²³Na, l'existence de couplages quadrupolaires entraîne une correction de l'expression habituelle de Van Vleck (4). Lorsque les noyaux du sodium ne sont pas tous placés dans des sites identiques (cas de NaBiF₄), le rapport M_{2Q}/M_{2D} des seconds moments en présence et en l'absence d'interactions quadrupolaires est égal à 0,87

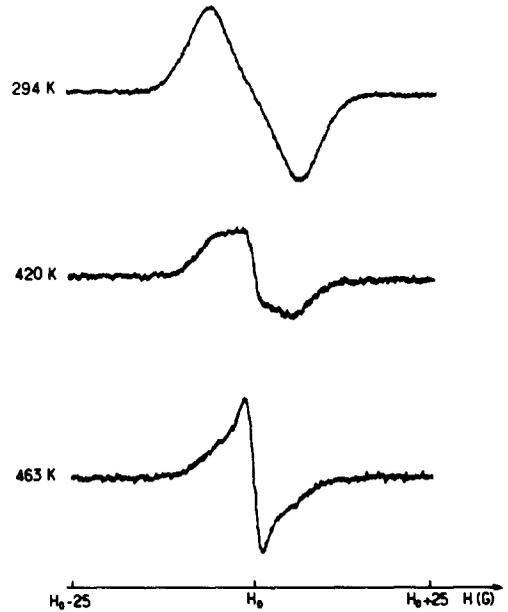


FIG. 1. Raies de résonance du ¹⁹F dans la phase NaBiF₄ à diverses températures.

(ceci ne concerne que la raie correspondant à la transition nucléaire $-\frac{1}{2} \rightarrow +\frac{1}{2}$, c'est-à-dire la raie centrale du spectre).

Résultats et Discussion

1. La Phase NaBiF₄

1.1 Etude des mécanismes diffusifs de ¹⁹F. L'évolution du signal de résonance du fluor avec la température montre la présence de deux raies distinctes (Fig. 1). La raie large, seule visible à l'ambiante, correspond aux ions F⁻ fixes. La largeur et l'intensité de cette raie diminuent quand la température croît, au profit d'une raie lorentzienne que l'on peut attribuer aux atomes de fluor mobiles. L'évolution simultanée de ces deux raies signifie que le nombre de fluors mobiles augmente à partir de 70°C environ.

La Fig. 2 représente la variation du second moment expérimental de ¹⁹F en fonction de l'inverse de la température absolue. La mobilité devient sensible à 60°C envi-

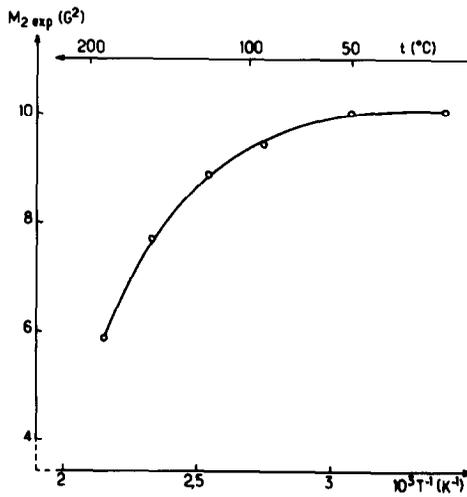


Fig. 2. Second moment expérimental de ^{19}F dans NaBiF_4 .

ron. A température inférieure en effet la largeur des raies de résonance ne varie pas, ce que traduit un second moment expérimental constant. La température maximale admissible par l'appareil utilisé (200°C) n'a pas permis d'observer la disparition complète de la raie large de résonance correspondant aux atomes de fluor qui ne sont pas mobiles.

Le calcul du second moment théorique du ^{19}F dans NaBiF_4 aboutit à une valeur de 10 G^2 , sensiblement égale à la valeur expérimentale: ceci confirme que les ions F^- sont fixes au sens de la RMN, pour $T < 60^\circ\text{C}$.

L'énergie d'activation du mouvement des ions F^- a été calculée à partir de la variation thermique du temps de corrélation τ de la manière suivante:

τ se déduit de la variation du second moment à l'aide d'une expression dérivée de celle de Kubo et Tomita (5):

$$\tau = \frac{k}{\sqrt{M_{2\text{exp}}}} \tan\left(\frac{\pi}{2} \left[\frac{M_{2\text{exp}}}{M_{2\text{R}}} \right]\right)$$

où

$M_{2\text{R}}$ est le second moment correspondant au réseau rigide,

k une constante qui ne dépend que de la forme de la raie de résonance.

Le temps de corrélation ayant un comportement activé de la forme $\tau = \tau_0 \exp(E_A/kT)$, la pente de la droite $\text{Ln} \tan(\pi/2 [M_{2\text{exp}}/M_{2\text{R}}]) - 1/2 \text{Ln} M_{2\text{exp}} = f(1/T)$ permet de déterminer l'énergie d'activation E_A (Fig. 3).

La valeur obtenue, c'est-à-dire 0,28 eV (Tableau I), est beaucoup plus faible que celle déduite des mesures de conductivité (0,65 eV). Ce résultat ne saurait surprendre dans la mesure où la RMN est sensible uniquement aux mouvements locaux, nécessairement de plus basse énergie d'activation que ceux concernés par la mobilité à grande distance mesurée en conductivité.

Il semblerait donc que dans NaBiF_4 , les ions F^- soient animés de mouvements corrélés ou de mouvements de réorientation dans des clusters du genre de ceux décrits par Catlow (6) et observés dans les phases de type fluorine ou dérivant de la fluorine.

1.2 Etude des mécanismes diffusifs du ^{23}Na . La Fig. 4 illustre les principales

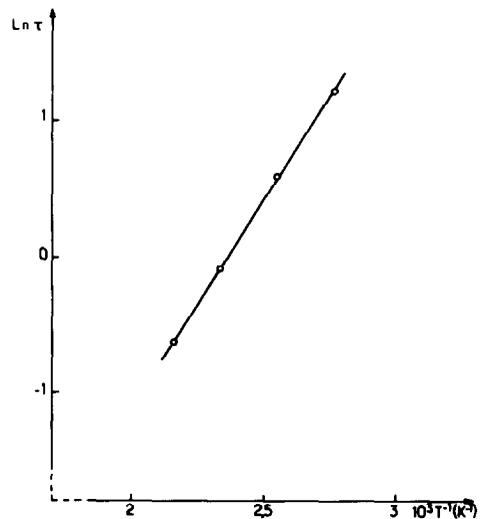


Fig. 3. Variation du logarithme du temps de corrélation τ du ^{19}F dans NaBiF_4 , en fonction de l'inverse de la température absolue.



FIG. 4. Raies de résonance du ^{23}Na dans la phase NaBiF_4 à diverses températures.

étapes de l'évolution du spectre de résonance du sodium dans NaBiF_4 . Ce spectre est la superposition d'une raie dipolaire et d'un éclatement quadropolaire du second ordre.

Du fait de son environnement, plus dissymétrique en site (1*f*) qu'en site (2*h*), le sodium est soumis à des interactions quadropolaires plus importantes dans le premier cas que dans le second, ce qui permet d'attribuer la raie éclatée au sodium en site (1*f*) et la raie dipolaire au sodium en site (2*h*).

L'examen des largeurs de raies en fonction de la température ne laisse pas apparaître d'évolution significative de 20 à 180°C, ce qui tend à prouver que le sodium n'est pas mobile dans cet intervalle de températures malgré la faible distance (1,16 Å) entre deux sites (2*h*) voisins occupés à 50% par le sodium.

2. La Solution Solide $\text{Na}_{1-x}\text{Bi}_x\text{F}_{1+2x}$ ($0,60 \leq x \leq 0,70$)

2.1 Etude des mécanismes diffusifs du ^{19}F et du ^{23}Na .

Deux compositions choisies parce que proches des limites de la solution solide ($x = 0,62$ et $x = 0,68$) ont été étu-

diées pour faire ressortir l'évolution des phénomènes au sein de celle-ci.

Les Fig. 5 et 6 relatives à la composition $x = 0,62$ montrent l'évolution des formes des raies de résonance de ^{19}F et de ^{23}Na à diverses températures.

Comme dans le cas de NaBiF_4 , les spectres de résonance de ^{19}F au sein de la solution solide montrent l'existence de deux raies distinctes: une raie large, correspondant aux fluors fixes, est seule visible à basse température (-80°C). Quand la température augmente, la largeur et l'intensité de cette raie diminuent, tandis qu'apparaît une autre raie, beaucoup plus étroite, traduisant la présence d'ions F^- mobiles.

Ce phénomène s'interprète comme une augmentation du nombre d'ions fluors mobiles avec la température, cette mobilité étant elle-même thermiquement activée. Ce

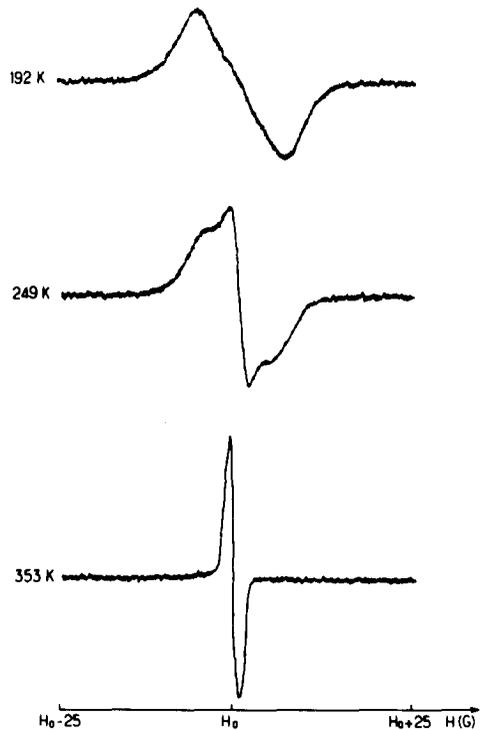


FIG. 5. Raies de résonance du ^{19}F pour la composition $\text{Na}_{0,38}\text{Bi}_{0,62}\text{F}_{2,24}$ de la solution solide $\text{Na}_{1-x}\text{Bi}_x\text{F}_{1+2x}$ à diverses températures.

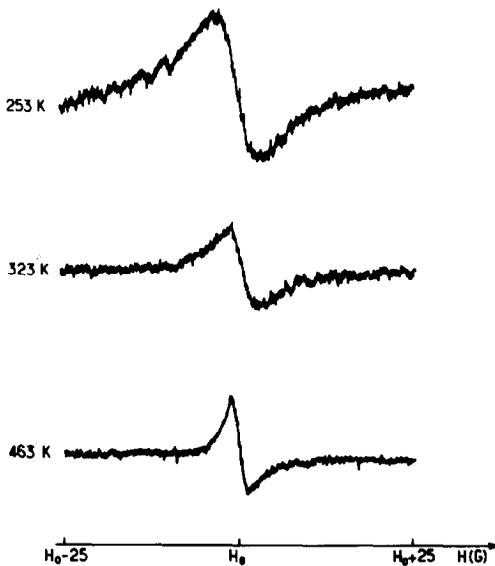


FIG. 6. Raies de résonance du ^{23}Na pour la composition $\text{Na}_{0,38}\text{Bi}_{0,62}\text{F}_{2,24}$ de la solution solide $\text{Na}_{1-x}\text{Bi}_x\text{F}_{1+2x}$ à diverses températures.

résultat diffère de celui obtenu par G. Villeneuve *et al.* (7) pour les solutions solides $\text{K}_{1-x}\text{Bi}_x\text{F}_{1+2x}$ et $\text{Rb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{F}_{1+2x}$, pour lesquelles n'apparaît qu'une seule raie de résonance de ^{19}F , s'affinant à température croissante. Dans le domaine de température considéré (-100 à 200°C), les solutions solides au potassium et au rubidium comportaient par conséquent un nombre sensiblement constant d'ions F^- mobiles.

Pour le signal de résonance de ^{23}Na on note l'absence d'effets quadrupolaires, ce qui peut s'expliquer par l'occupation par le sodium d'un seul type de site (4a) relativement symétrique dans la structure fluorine. La raie large, enregistrée à la plus basse température atteinte, correspond aux ions Na^+ fixes. Cette raie s'affine quand la température augmente, traduisant un accroissement de la mobilité du sodium, le nombre des ions mobiles demeurant cette fois constant: c'est l'ensemble des ions Na^+ qui participe donc à la diffusion.

Les seconds moments expérimentaux relatifs à ^{19}F et à ^{23}Na ont été reportés à la

Fig. 7 pour les deux compositions étudiées. Les courbes relatives à ^{19}F font apparaître un domaine de rétrécissement qui s'étend de -50 à $+50^\circ\text{C}$ pour $x = 0,68$ et de -80 à $+20^\circ\text{C}$ pour $x = 0,62$. Ce résultat, qui traduit une plus grande mobilité des fluors pour la composition moins riche en bismuth ($x = 0,62$), est en bon accord avec les mesures de conductivité ionique.

La température maximale atteinte de $+200^\circ\text{C}$ n'a pas permis l'observation du rétrécissement limite de la raie du sodium qui s'effectue donc à une température supérieure à 200°C .

Si l'on compare, comme le permet la Fig. 7, les seconds moments expérimentaux de ^{19}F et de ^{23}Na , on remarque que les domaines thermiques de mobilité diffèrent sensiblement de (-80 à $+50^\circ\text{C}$ pour ^{19}F , de $+5$ à 200°C au moins pour ^{23}Na). Les interactions dipolaires $\text{F}-\text{F}$, prédominantes à basse température, et $\text{F}-\text{Na}$ sont pratiquement annulées par la diffusion des ions fluors lorsque débute le rétrécissement de la raie relative à ^{23}Na . C'est donc uniquement

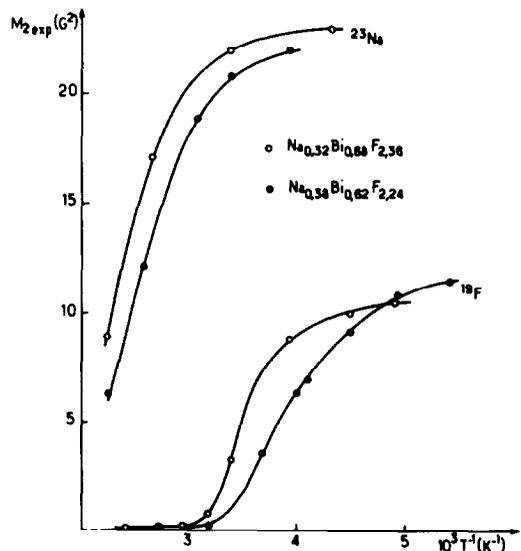


FIG. 7. Comparaison des seconds moments expérimentaux du ^{19}F et du ^{23}Na pour les compositions $x = 0,62$ et $x = 0,68$ de la solution solide $\text{Na}_{1-x}\text{Bi}_x\text{F}_{1+2x}$.

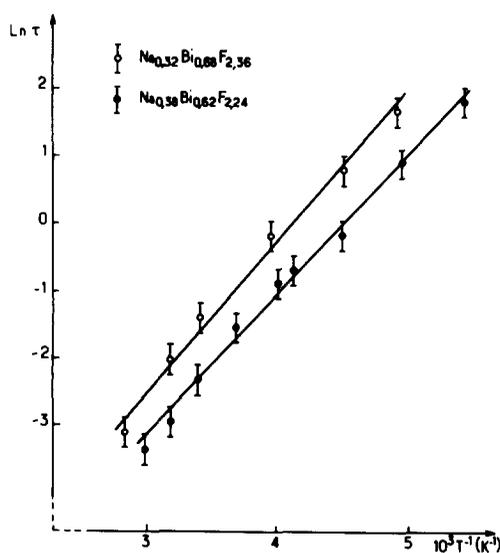


FIG. 8. Variation du logarithme du temps de corrélation τ du ^{19}F en fonction de l'inverse de la température absolue pour les compositions $x = 0,62$ et $x = 0,68$ de la solution solide $\text{Na}_{1-x}\text{Bi}_x\text{F}_{1+2x}$.

le fluor qui assure la mobilité à grande distance mesurée en conductivité.

Les valeurs des énergies d'activation ont été déterminées à partir de la variation thermique du temps de corrélation τ relatif au fluor (Fig. 8):

$$\text{pour } x = 0,62 \quad E_A = 0,18 \text{ eV}$$

$$\text{pour } x = 0,68 \quad E_A = 0,20 \text{ eV.}$$

Ces valeurs sont beaucoup plus faibles que celles obtenues à partir des mesures de conductivité (0,50 eV et 0,59 eV, respectivement). Mais le domaine thermique exploré est différent et ces énergies d'activation doivent être considérées comme liées à des mouvements locaux, précurseurs de la conductivité à longue distance déterminée par les mesures d'impédances complexes.

2.2 Etude des mécanismes de sauts. Pour tenter de préciser la nature des sites interstitiels occupés ainsi que les modes de déplacement des ions mobiles dans le réseau, des calculs de second moment théorique ont été entrepris à l'aide d'un programme

informatique sur ordinateur faisant intervenir les données cristallographiques suivantes relatives à la structure: système cristallin; paramètres; translation du mode de réseau; tableau des équivalents; coordonnées atomiques des atomes en sites non équivalents; taux d'occupation de ces sites; distances minimales d'interaction.

Par analogie avec les systèmes $\text{K}_{1-x}\text{Bi}_x\text{F}_{1+2x}$ et $\text{Rb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{F}_{1+2x}$ étudiés par Soubeyroux *et al.* (8), les ions fluors supplémentaires sont supposés placés en site (48i).

Cependant les calculs effectués à partir de cette hypothèse n'ont pas permis un bon accord entre les seconds moments théoriques et expérimentaux, quelle que soit la distance minimale fluor-fluor prise en compte.

On peut donc supposer que les ions F^- se répartissent non seulement dans les sites normaux (8c) et les sites interstitiels (48i), mais aussi dans les sites interstitiels (32f), comme cela est le cas pour la solution solide $\text{Pb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{F}_{2+2x}$ (9) et la solution solide $\text{CaF}_2\text{-YF}_3$ (6).

Dès lors le calcul théorique ne pouvait plus aboutir puisqu'intervenaient deux inconnues (le taux d'occupation des divers sites du fluor et la distance minimale F-F).

Pour lever toute ambiguïté concernant la position des fluors dans le réseau, il sera donc nécessaire de compléter l'étude par RMN par des déterminations de localisation atomique par diffraction de neutrons. Cette dernière technique permettra en effet de préciser la nature des sites occupés ainsi que leurs taux d'occupation respectifs.

Conclusions

La RMN a montré pour NaBiF_4 un décalage vers les hautes températures de la mobilité du fluor par rapport aux bons conducteurs des ions F^- . Ce décalage est en bon accord avec la faible conductivité de NaBiF_4 . Aucun mouvement du sodium n'a pu

être décelé dans le domaine thermique considéré (-100 à $+200^{\circ}\text{C}$).

Pour la solution solide de type fluorine du système $\text{NaF}-\text{BiF}_3$, nous avons montré que le fluor et le sodium étaient l'un et l'autre mobiles, mais dans des domaines de température différents. Le fluor assure seul la mobilité à grande distance mesurée par la conductivité. Les raies de résonance de ^{19}F laissent apparaître une augmentation du nombre de fluors mobiles avec la température. Ce phénomène n'était pas décelable en conductivité, car il se produit à une température trop basse pour permettre des mesures électriques suffisamment sensibles.

Nous n'avons pu préciser la répartition et le type de mouvements relatifs au fluor, car nous ne connaissons pas les taux d'occupation des divers sites possibles du fluor. Des études par diffraction de neutrons permettront de préciser ce point.

Des mesures de temps de relaxation du fluor et du sodium permettront prochaine-

ment d'étudier directement les mouvements du fluor dans le domaine thermique correspondant aux mesures de conductivité ionique.

Références

1. C. CHARTIER, J. GRANNEC, J. M. REAU, J. PORTIER, ET P. HAGENMULLER, *Mater. Res. Bull.* **16**, 1159 (1981).
2. J. H. BURNS, *Inorg. Chem.* **4**, 881 (1965).
3. J. M. VAN VLECK, *Phys. Rev.* **74**, 1168 (1948).
4. A. ABRAGAM, "Les Principes du Magnétisme Nucléaire," PUF, 1961.
5. R. KUBO ET K. TOMITA, *J. Phys. Soc. Japan* **9**, 888 (1954).
6. C. R. A. CATLOW, *J. Phys. C* **9**, 1859 (1976).
7. G. VILLENEUVE, S. MATAR, J. M. REAU, ET P. HAGENMULLER, *Solid State Ionics*, en cours de parution.
8. J. L. SOUBEYROUX, J. M. REAU, G. VILLENEUVE, ET P. HAGENMULLER, *Solid State Ionics* **6**, 103 (1982).
9. J. L. SOUBEYROUX, J. M. REAU, S. MATAR, C. LUCAT, ET P. HAGENMULLER, *Solid State Ionics* **2**, 215 (1981).