

Etude par RMN des mecanismes de diffusion du fluor dans $\text{Pb}_3\text{ZrF}_{10}$

JEAN SENEGAS

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

ET JEAN-PAUL LAVAL, ET BERNARD FRIT

Laboratoire de Chimie Minérale Structurale, Laboratoire associé au CNRS N° 320 U.E.R. des Sciences de Limoges, 123, rue Albert Thomas, 87000 Limoges Cedex, France

Received July 18, 1983

^{19}F wide-line and pulsed NMR study of fluorite-type $\text{Pb}_3\text{ZrF}_{10}$ point to the presence of two kinds of fluorine atoms of different mobility. At low temperature only one is mobile with a weakly activated short-range motion (0.14 eV). Above 220 K all fluorine atoms become mobile; the exchange between both types of atoms leads to 1-D conduction with a higher activation energy (0.38 eV). At 380 K a transition in the thermal variation of T_1 (linked to a weak crystallographic transition) is associated with the onset of nearly isotropic diffusion of the fluorine ions.

Les fluorures non stoechiométriques $M_{1-x}^{\text{II}}M_x^{\text{III}}\text{F}_{2+x}$ et $M_{1-x}^{\text{II}}M_x^{\text{IV}}\text{F}_{2+2x}$ ($M^{\text{II}} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Pb}$; $M^{\text{III}} = \text{Al}, \text{In}, \text{Ln}$; $M^{\text{IV}} = \text{Zr}, \text{U}, \text{Th}$) de type fluorine excédentaire en anions ont fait l'objet ces dernières années d'un nombre important d'études. Elles utilisaient des techniques soit statiques, soit dynamiques et visaient à préciser à la fois la nature des défauts structuraux et en relation avec ces défauts la mobilité des ions fluorure (1-9).

Peu d'intérêt semble en revanche avoir été accordé aux phases ordonnées se formant dans de nombreux cas—pour les phases à base de fluorure de plomb PbF_2 en particulier—au sein même ou à proximité du domaine d'existence des solutions solides désordonnées. Il semble bien pourtant

que l'organisation des anions autour des cations dopants dans ce type de surstructures ordonnées de type fluorine excédentaire en anions, puisse fournir des indications précieuses sur la nature de l'ordre à courte distance dans les solutions solides désordonnées, tout au moins pour les compositions les plus riches en cation dopant ($x > 0,1$) (10, 11).

Ayant entrepris une étude complète des propriétés structurales et électriques de la solution solide $\text{Pb}_{1-x}\text{Zr}_x\text{F}_{2+2x}$ ($0 \leq x \leq 0,18$ à 820 K), il nous a semblé intéressant d'étendre cette étude à la phase ordonnée de type fluorine la plus proche en composition, à savoir $\text{Pb}_3\text{ZrF}_{10}$ ($\text{MX}_{2,50}$).

Les mesures de conductivité ionique ont révélé pour cette phase une mobilité anioni-

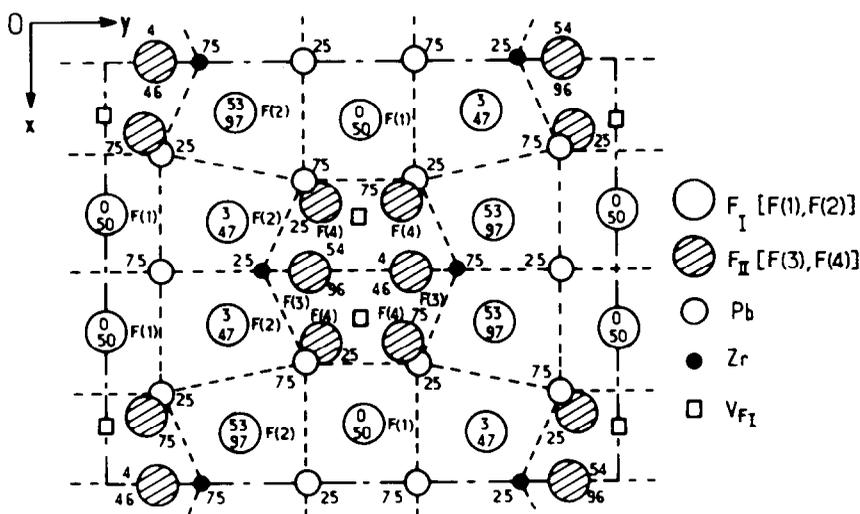


FIG. 1. Projection de la structure $\text{Pb}_3\text{ZrF}_{10}$ sur le plan $x0y$.

que, certes nettement inférieure à celle des phases désordonnées voisines, mais importante cependant pour une phase ordonnée de ce type (9). Ces mesures ne pouvant apporter qu'une vue globale des phénomènes de diffusion des ions fluorure, nous les avons complétées par une étude par RMN du ^{19}F , technique parfaitement appropriée en raison de l'absence d'effets quadripolaires à la caractérisation des mouvements locaux. Le mémoire décrit les principaux résultats obtenus.

Rappels structuraux

La Fig. 1 représente la projection sur le plan $x0y$ de la structure de $\text{Pb}_3\text{ZrF}_{10}$ (12). Cette dernière comporte des relations évidentes avec la structure fluorine dont elle a conservé, déformé toutefois, le sous-réseau cationique (traits discontinus de la Fig. 1). Les différences essentielles se situent au niveau du sous-réseau anionique excédentaire par rapport à la composition idéale de la fluorine ($\text{MX}_{2,50}$ au lieu de MX_2). Le passage de la structure fluorine PbF_2 à la structure $\text{Pb}_3\text{ZrF}_{10}$ correspond à la transforma-

tion périodique d'un certain nombre de doubles colonnes de cubes PbF_8 liés par une arête en double colonnes d'antiprismes à base quasi carrée ZrF_8 indépendants les uns des autres. Cette transformation est réalisée par simple rotation de 45° autour d'un axe quaternaire des faces carrées des cubes contenant les arêtes communes (atomes F(3) et F(4) de la Fig. 1) et séparation des sommets correspondants de part et d'autre des sites anioniques idéaux de la fluorine désormais vacants et notés V_{F_1} à la Fig. 1. Les atomes de plomb, proches des faces latérales des antiprismes ainsi formés, voient le cube de coordination original transformé en polyèdre complexe PbF_{11} (cube tricapé très déformé).

Comme on peut le constater à la Fig. 2 la structure de $\text{Pb}_3\text{ZrF}_{10}$ est constituée par l'association régulière de cubes PbF_8 , de polyèdres complexes PbF_{11} et d'antiprismes ZrF_8 dans des proportions 1-2-1. Elle résulte de l'intercroissance ordonnée, dans la proportion de deux pour un, de colonnes de type fluorine $(\text{PbF}_2)_\infty$ et de "clusters monodimensionnels" $(\text{Pb}_4\text{Zr}_2\text{F}_{16})_\infty$ centrés sur un tunnel anionique de section rectangulaire parallèle à Oz et exempt de tout cation.

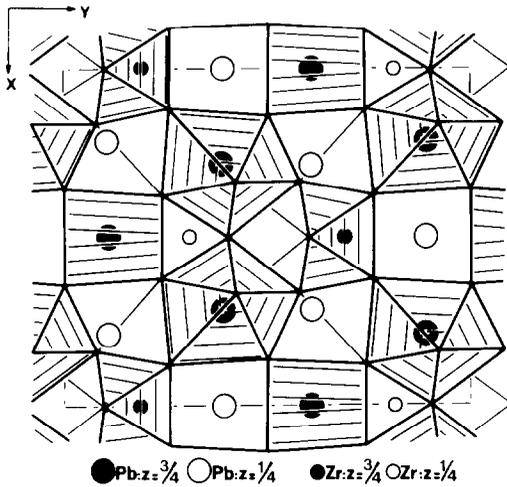


Fig. 2. Enchaînement des polyèdres anioniques dans $\text{Pb}_3\text{ZrF}_{10}$.

D'un point de vue plus formel, en distinguant les atomes de fluor F_I en position normale de la fluorine des atomes de fluor F_{II} en position interstitielle, on peut considérer que le remplacement d'un atome de plomb par un atome de zirconium entraîne:

—l'introduction de deux atomes de fluor en position interstitielle F_{II} (les atomes notés F(3) à la Fig. 1)

—le passage de deux atomes de fluor de leur site idéal F_I en position interstitielle F_{II} (les atomes notés F(4)) avec création de deux lacunes V_{F_I} .

La formule structurale de $\text{Pb}_3\text{ZrF}_{10}$ s'écrit donc: $\text{Pb}_3\text{Zr}(\text{F}_I)_6(\text{F}_{II})_4(\text{V}_{F_I})_2$

Dans un tel réseau trois sortes d'atomes peuvent être distingués:

—les atomes F(1) de type F_I : ils caractérisent la partie fluorine non déformée du réseau et sont donc en coordinence tétraédrique quasi-parfaite. Leur agitation thermique est normale (Tableau I)

—les atomes F(2) également de type F_I : ils assurent la transition entre la partie fluorine de la structure et la zone perturbée constituée par le cluster $(\text{Pb}_4\text{Zr}_2\text{F}_{16})_\infty$. Ils sont toujours en coordinence tétraédrique, mais le tétraèdre est fortement déformé. Leur agitation thermique est nettement plus élevée que celle des atomes F(1)

—les atomes F(3) et F(4) de type F_{II} : ils constituent l'intérieur du cluster et délimitent les tunnels à section rectangulaire. Leur coordinence est respectivement [3] avec une forte dissymétrie et [4] pratiquement plane (en fait 2 + 2, car deux atomes de plomb pratiquement à l'aplomb suivant l'axe Oz sont beaucoup plus éloignés). Leur agitation thermique est extrêmement élevée, ce qui compte tenu de la coordinence permet d'envisager pour eux une mobilité importante, supérieure en tout cas à celle des atomes F(1) et F(2).

Conductivité ionique de $\text{Pb}_3\text{ZrF}_{10}$

Les échantillons de $\text{Pb}_3\text{ZrF}_{10}$ ont été frittés en tubes scellés d'or à 770 K. Leur compacité est de l'ordre de 90%. Des électrodes d'or ont été déposées par évaporation sous vide. Les mesures électriques ont été effectuées en courant alternatif entre 5

TABLEAU I
COEFFICIENTS D'AGITATION THERMIQUE ISOTROPE (Å^2) ET ANISOTROPE ($\times 10^4$) DES ATOMES DE FLUOR
DANS $\text{Pb}_3\text{ZrF}_{10}$

Atome	Position	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}	B_{eq}
F(1)	8e	66(30)	17(12)	110(70)	0	0	-9(32)	1,7
F(2)	16h	56(24)	64(16)	372(100)	-19(18)	-12(41)	-90(36)	3,5
F(3)	8f	172(70)	299(82)	414(204)	0	0	306(117)	11,5
F(4)	8g	32(38)	81(35)	1473(434)	13(31)	0	0	9,4

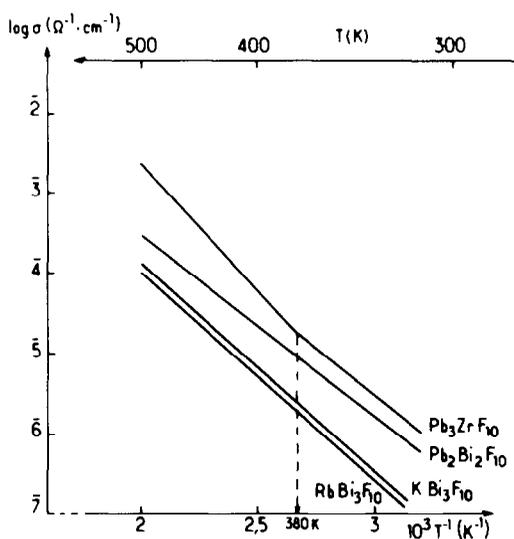


FIG. 3. Variation du logarithme de la conductivité en fonction de l'inverse de la température absolue pour $\text{Pb}_3\text{ZrF}_{10}$, $\text{Pb}_2\text{Bi}_2\text{F}_{10}$, $\text{KBi}_3\text{F}_{10}$, et $\text{RbBi}_3\text{F}_{10}$.

Hz et 10 KHz par la méthode des impédances complexes.

L'étude des propriétés électriques de $\text{Pb}_3\text{ZrF}_{10}$ a effectivement révélé une mobilité anionique relativement importante pour une phase ordonnée, de l'ordre de $10^{-5} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ à température ordinaire.

La conductivité à température donnée est nettement supérieure à celle des phases $\text{KBi}_3\text{F}_{10}$ et $\text{RbBi}_3\text{F}_{10}$ (13) isotypes de KY_3F_{10} (14) dans lesquelles l'excédent anionique est situé non plus le long de colonnes infinies, mais au sein de groupements finis, constitués par six antiprismes BiF_8 liés par un sommet autour d'une cavité cuboctaédrique. Elle est voisine en revanche de celle de $\text{Pb}_2\text{Bi}_2\text{F}_{10}$, phase probablement très proche sur le plan structural (15).

La Fig. 3 donne la variation du logarithme de la conductivité en fonction de l'inverse de la température absolue pour l'ensemble de ces phases.

La courbe relative à $\text{Pb}_3\text{ZrF}_{10}$ comporte deux parties linéaires avec un changement de pente au voisinage de 380 K, température à laquelle se produit une modification

structurale, vraisemblablement minime puisque non détectable sur les spectres de poudre mais qui se traduit sur les diagrammes d'A.T.D. par un pic réversible, endothermique à la montée en température (9). L'énergie d'activation égale à 0,50 eV en-dessous de 380 K atteint 0,62 eV au-dessus.

Techniques expérimentales de l'étude par RMN

La RMN du ^{19}F a été étudiée en champ continu pour une fréquence de 45 MHz et en champ pulsé pour des fréquences de 15 et 45 MHz. Les échantillons de $\text{Pb}_3\text{ZrF}_{10}$ préparés dans les mêmes conditions que ceux utilisés pour les mesures électriques ont été très finement broyés. Leur degré de cristallinité n'évolue pas dans la plage thermique étudiée qui s'étend de 170 K à 600 K.¹ La largeur des raies observées (0,5 à 3 G) bien supérieure aux modulations des champs utilisés (0,05 à 0,3 G selon les cas) nous assurait de la constance en forme et en largeur des signaux enregistrés.

La réponse du signal d'absorption à la variation de l'intensité du champ de radiofréquence a été systématiquement contrôlée de manière à toujours se situer dans le domaine où le facteur de saturation $\gamma^2 H_1^2 T_1 T_2$ est nettement inférieur à 1. Le signal détecté est alors proportionnel au champ de radiofréquence utilisé.

Les séquences d'impulsions $\pi/2-\tau-\pi/2$ et $\pi-\tau-\pi/2$ ont été utilisées pour la détermination du temps de relaxation spin-réseau T_1 . Le comportement de ce dernier en fonction de la fréquence a été exploré à température ambiante pour des fréquences variant de 5 à 80 MHz.

¹ Nous souhaitons remercier ici le personnel du Laboratoire de Spectroscopie Physique de l'Université Scientifique et Médicale de Grenoble pour l'aide apportée lors de l'exploration du domaine haute température.

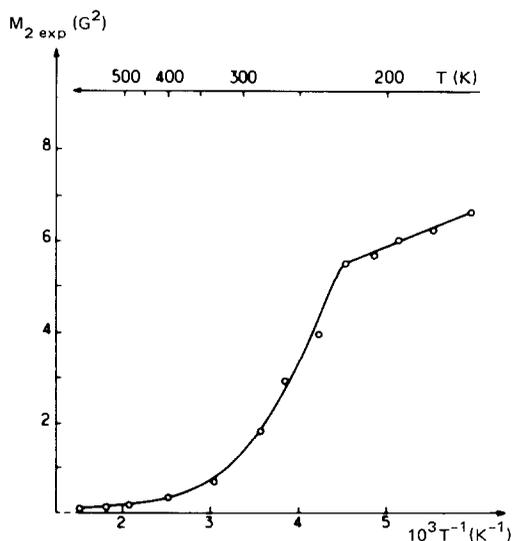


FIG. 4. Variation thermique du second moment expérimental ($M_{2, \text{exp}}$) du ^{19}F dans $\text{Pb}_3\text{ZrF}_{10}$.

La détermination du temps de relaxation spin-spin T_2 a été effectuée à 15 MHz à partir d'une séquence d'échos de spin permettant de s'affranchir des inhomogénéités de champ.

Résultats expérimentaux

a—Résonance continue

Le signal de résonance du fluor dans $\text{Pb}_3\text{ZrF}_{10}$ se rétrécit de 170 à 600 K, température à laquelle sa largeur est du même ordre de grandeur que les inhomogénéités du champ statique.

Néanmoins entre 170 et 220 K il présente une forme complexe que l'on peut attribuer à la présence de deux raies de largeurs différentes (2,8 et 6,7 G à 170 K) centrées sur la même fréquence. A température croissante la raie la plus large diminue en intensité et en largeur jusqu'à sa coalescence avec l'autre à 220 K environ. Le signal global restant toujours symétrique par rapport à la fréquence de Larmor, ce phénomène ne peut être dû à une anisotropie de déplacement chimique. Il résulte

vraisemblablement de la présence signalée plus haut de deux types d'ions F^- présentant des mobilités très différentes.

La courbe représentant la variation du second moment expérimental du fluor en fonction de l'inverse de la température absolue est donnée à la Fig. 4. Elle comporte à 220 K un changement très net de pente dont la signification sera discutée ultérieurement. On peut remarquer par ailleurs que, si la valeur limite 0,09 G^2 est atteinte pratiquement dès 500 K, aucun palier thermique ne se manifeste à basse température, le refroidissement à 170 K n'étant pas suffisant pour que soit atteint le domaine du réseau rigide de $\text{Pb}_3\text{ZrF}_{10}$.

b—Résonance pulsée

1—*Temps de relaxation spin-réseau T_1* . La détermination expérimentale de T_1 révèle un comportement parfaitement exponentiel de l'aimantation longitudinale au-dessus de 280 K. Ce résultat implique un processus relaxatif unique ou, tout au moins dans l'hypothèse de l'intervention de plusieurs mécanismes, un processus largement dominant.

En dessous de 280 K en revanche et de manière de plus en plus nette à température décroissante, l'évolution de l'aimantation semble être la somme de plusieurs exponentielles, chacune caractéristique d'un temps de relaxation différent. L'existence d'une part dans $\text{Pb}_3\text{ZrF}_{10}$ de deux types d'atomes de fluor présentant vraisemblablement une mobilité différente, la présence d'autre part, contrôlée par RPE, d'impuretés paramagnétiques permettent de penser qu'un tel phénomène résulte de l'existence simultanée de deux relaxations dipolaires et d'une relaxation électronique. Cette dernière qui devient relativement importante à basse température est la conséquence de ce qu'il est convenu d'appeler un "magnetic tagging" c'est-à-dire d'interactions hyperfines entre les spins nucléaires des atomes de fluor mobiles et les spins

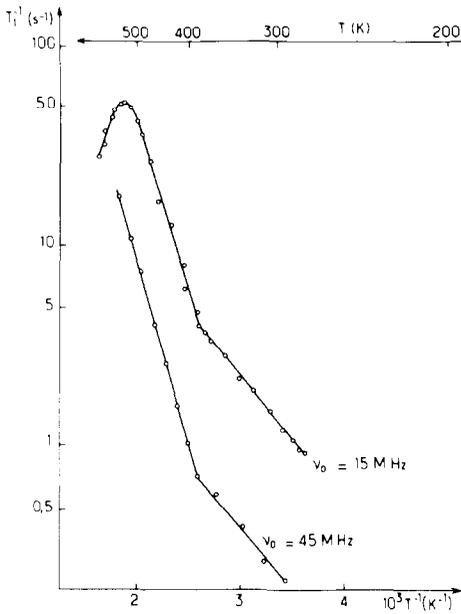


FIG. 5. Variation thermique du temps de relaxation spin-réseau T_1 (échelle semi-logarithmique).

électroniques des impuretés magnétiques fixes. Elle ne paraît pas toutefois suffisamment prépondérante à 170 K pour que l'on puisse calculer sa contribution par application d'une loi de Korringa. Aucun temps de relaxation significatif n'a donc pu être déduit du signal au dessous de 280 K.

Les évolutions thermiques du temps de relaxation T_1 aux fréquences de 15 et 45 MHz sont données à la Fig. 5 selon une échelle semi-logarithmique. Elles appellent deux remarques essentielles:

—à haute température la courbe à 15 MHz est symétrique de part et d'autre d'un maximum situé au voisinage de 335 K (le maximum de T_1^{-1} n'a pu être expérimentalement atteint à 45 MHz),

—de 280 à 500 K environ, les évolutions sont linéaires mais présentent une cassure très nette vers 380 K, température à laquelle sont déjà observés des changements de pente dans la variation thermique du logarithme de la conductivité et un pic de faible amplitude sur la courbe d'A.T.D.

L'anisotropie probable du mouvement des atomes de fluor ne permet pas de retenir un modèle de type B.P.P. pour la variation thermique de T_1 . Néanmoins le comportement exponentiel de l'aimantation longitudinale dans cette plage thermique autorise une déduction des énergies d'activation des parties linéaires des variations thermiques de $\ln(T_1^{-1})$. Celles-ci sont pratiquement identiques à 15 et 45 MHz et fournissent respectivement:

$$\begin{aligned} E_1 &= 0,14 \text{ eV} && \text{pour } T < 380 \text{ K} \\ E_2 &= 0,38 \text{ eV} && \text{pour } T > 380 \text{ K} \end{aligned}$$

2—*Temps de relaxation spin-spin T_2* . Si au delà de 220 K la décroissance de l'écho de spin semble décrite par une exponentielle unique, il n'en est pas de même de 170 à 220 K, domaine pour lequel la valeur de T_2 a été extraite de la partie linéaire aux temps longs. Elle correspond alors à la contribution des atomes de fluor les plus mobiles c'est-à-dire responsables de la raie de résonance continue la plus étroite (2,8 G).

L'évolution de l'inverse du temps de relaxation spin-spin T_2^{-1} avec la température est représentée à la Fig. 6.

Le temps de relaxation T_2 commence par augmenter de 170 à 310 K environ, puis diminue de 310 à 390 K environ pour augmenter à nouveau au delà. Un phénomène analogue a été observé pour LaF₃ (16) et PbF₂ (17), les auteurs l'attribuant à un échange entre des atomes de fluor très mobiles, tout au moins par rapport à la fréquence de référence que représente la largeur de raie dipolaire (ici $\approx 5 \times 10^4 \text{ sec}^{-1}$), et des atomes de fluor beaucoup moins mobiles, quasiment statiques.

Les énergies d'activation obtenues, pour les zones de température tout au moins où l'évolution linéaire de T_2^{-1} permet leur détermination précise, sont égales à:

$$\begin{aligned} 0,14 \text{ eV} &&& \text{pour } T < 220 \text{ K} \\ 0,35 \text{ eV} &&& \text{pour } T > 390 \text{ K} \end{aligned}$$

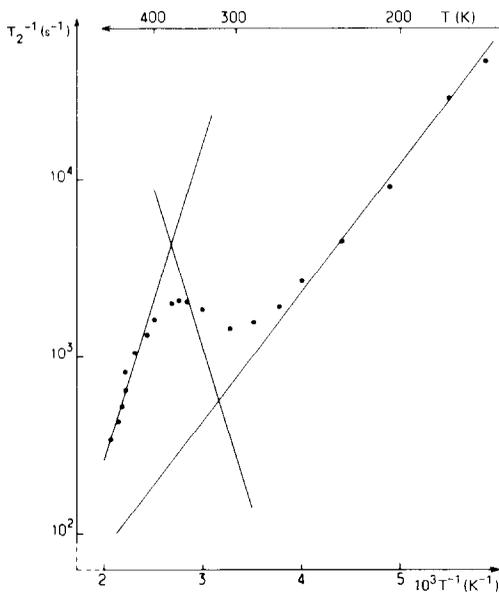


FIG. 6. Variation thermique du temps de relaxation spin-spin T_2 (échelle semi-logarithmique).

Discussion

L'absence de palier thermique à basse température sur la courbe donnant la variation du second moment en fonction de la température, de même que la forme du signal observé en dessous de 220 K, montrent clairement qu'une partie non négligeable des atomes de fluor est déjà mobile à 170 K.

Effectivement la valeur du second moment observé à cette température ($6,68 \text{ G}^2$) est largement inférieure à celle calculée dans l'hypothèse d'un sous-réseau rigide d'atomes de fluor ($7,985 \text{ G}^2$). De plus un calcul du second moment théorique, effectué en omettant la contribution des atomes F_{II} (F(3) et F(4)) susceptibles comme nous l'avons vu, de présenter une mobilité plus élevée que les atomes F_I (F(1) et F(2)) conduit à une valeur de $5,56 \text{ G}^2$, tout à fait comparable à celle observée à 220 K ($5,43 \text{ G}^2$).

L'évolution en fonction de la température du signal de résonance du second moment expérimental et des temps de relaxa-

tion T_1 et T_2 peut alors être interprétée comme suit:

De 170 à 220 K

Une partie des atomes F(3) et F(4) est caractérisée par une mobilité déjà appréciable à très basse température et en tout cas à 170 K. Très faiblement activée ($E = 0,14 \text{ eV}$), cette mobilité correspond vraisemblablement et essentiellement à des mouvements locaux du type $F(3) \longleftrightarrow F(4)$, soit au sein d'un même antiprisme ZrF_8 , soit d'antiprisme à antiprisme via les lacunes V_{F_I} . Leur temps moyen de saut τ_1 est tel que $\Delta\omega \cdot \tau_1 \ll 1$ ($\Delta\omega$ représente la largeur de raie correspondant au réseau rigide). La mobilité, mais également le nombre de ces ions mobiles augmentent régulièrement de 170 à 220 K, puisque l'intensité de la raie la plus fine du signal augmente au détriment de celle de la raie la plus large.

Les atomes F_I (F(1) et F(2)) quant à eux sont, soit immobiles, soit animés de mouvements extrêmement lents, leur fréquence de saut τ_2^{-1} étant inférieure à la largeur de raies $\Delta\omega$ du réseau rigide.

A 220 K environ

Tous les atomes F_{II} (F(3) et F(4)) sont affectés par le mouvement, qui, par un mécanisme d'échange, s'étend donc aux atomes F_I (F(1) et F(2)). On observe une coalescence des deux raies du signal de résonance et corrélativement un changement de pente sur la courbe donnant la variation de $M_{2 \text{ exp}}$ en fonction de la température.

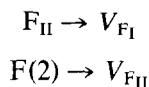
De 220 à 380 K

Goldman et Shen (16) ont montré que lorsque les mouvements à l'intérieur d'un seul sous-réseau anionique (temps moyen de saut τ_1 tel que $\Delta\omega \cdot \tau_1 \ll 1$) étaient beaucoup plus rapides que l'échange entre les deux sous-réseaux (temps moyen τ_e tel que $\Delta\omega \cdot \tau_e \gg 1$) la relaxation spin-spin pouvait se mettre sous la forme:

$$T_2^{-1} = \alpha\tau_1 + \tau_e^{-1}$$

τ_1 et τ_e , thermiquement activés, diminuant avec la température croissante, une telle expression est parfaitement à même de justifier l'évolution effectivement observée de T_2^{-1} au dessous de 380 K, à savoir une diminution suivie d'une augmentation.

Ainsi le mouvement jusqu'ici sans doute anisotrope des atomes F_{II} au sein des tunnels anioniques rectangulaires de clusters monodimensionnels $(\text{Pb}_4\text{Zr}_2\text{F}_{16})_\infty$ et utilisant les lacunes V_{F_I} , va désormais s'étendre aux atomes de type F_I les plus mobiles à température ordinaire, c'est-à-dire les atomes $F(2)$. Le mécanisme d'échange $F(2) \longleftrightarrow F_{II}$ s'effectuera de la manière suivante selon un double mouvement:



L'échange se poursuit entre les atomes $F(2)$ et $F(1)$ et tous les atomes de fluor sont alors concernés, comme l'indiquent l'unicité du signal de résonance et l'évolution purement exponentielle de l'aimantation longitudinale.

Seuls sont perçus les mouvements les moins activés, c'est-à-dire ceux correspondant aux mouvements locaux des atomes F_{II} . La faible énergie d'activation observée montre qu'il s'agit de mouvements soumis à de faibles barrières de potentiel. Sans que les mesures expérimentales le prouvent de manière irréfutable il est raisonnable de penser que cette migration se développe essentiellement le long des tunnels parallèles à l'axe Oz .

Une telle anisotropie que seules des mesures de conductivité sur monocristal pourraient rigoureusement vérifier peut de plus expliquer la différence observée entre l'énergie d'activation déduite des mesures de conductivité (0,50 eV) et l'énergie d'activation déduite des mesures de RMN (0,14 eV). Ces mesures d'impédance complexe, effectuées sur des échantillons polycristallins, traduisent en effet une conductivité

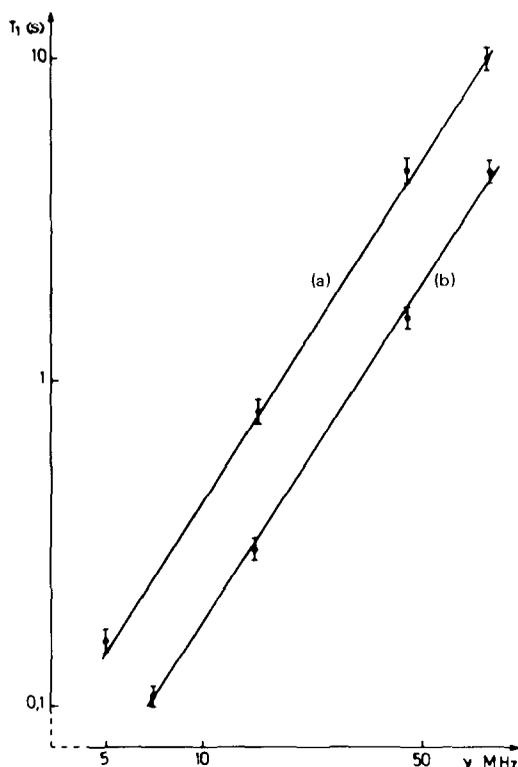


FIG. 7. Variation en fréquence du temps de relaxation spin-réseau T_1 (échelle log-log) à 290 K (a) et à 350 K (b).

moyenne, alors que celles effectuées par RMN caractérisent les mouvements les moins activés.

Un argument supplémentaire en faveur du caractère monodimensionnel des mouvements à grande distance dans ce domaine de température est apportée par la moindre dépendance en fréquence du temps de relaxation T_1 (18). Alors qu'au delà de 380 K les mesures à 45 MHz (Fig. 4) indiquent un accroissement des valeurs de T_1 compatible avec un modèle B.P.P. (19), une étude systématique à 290 et à 350 K révèle que T_1 est sensiblement proportionnel à $\omega^{3/2}$. La pente de la droite $\ln T_1 = f(\ln \nu)$ est en effet voisine de 1,5 (Fig. 7).

De 380 à 600 K

Le temps T_2 de relaxation spin-spin

augmente de nouveau montrant ainsi que l'échange s'accélère. Ce dernier pourrait être favorisé par la légère transformation structurale qui se produit aux environs de 380 K. L'énergie d'activation déduite de la partie linéaire de la variation thermique de T_2^{-1} (0,35 eV) est pratiquement identique à celle obtenue à partir de T_1 (0,38 eV) ce qui confirme bien la prédominance au delà de 380 K du mécanisme d'échange entre atomes F_I et F_{II} . Il s'en suit un mouvement de diffusion sensiblement isotrope de l'ensemble des atomes de fluor bien décrit par un modèle B.P.P. (19). La variation thermique de T_1 peut en effet être décrite par l'expression:

$$T_1^{-1} = C_D \left(\frac{\tau}{1 + \omega_0^2 \tau^2} + \frac{4\tau}{1 + 4\omega_0^2 \tau^2} \right)$$

dans laquelle:

— $\omega_0 = 2 \pi \nu_0$ est la pulsation de Larmor

— $C_D = (3/2)\gamma^2 \overline{\Delta M_2}$ traduit la contribution de l'interaction modulée $\overline{\Delta M_2}$ du fluor (γ est le rapport gyromagnétique du noyau de l'atome ^{19}F)

— τ est le temps de corrélation, c'est-à-dire ici le temps que passe un atome de fluor dans un site donné. Ce temps de corrélation τ suit une loi d'Arrhénius $\tau = \tau_0 \exp(E_A/kT)$. Connaissant la valeur de E_A (0,38 eV) et celle de τ au maximum de T_1^{-1} (comme $\omega_0 \tau = 0,62$, $\tau_{535} = 23 \times 10^{-10} \text{ sec}^{-1}$) cette expression devient:

$$\tau = 6,64 \times 10^{-13} \exp(4409/T)$$

De la valeur du temps de relaxation minimal $T_{1 \min} = 1,05 \omega_0/\gamma^2 \overline{\Delta M_2} = 19,8 \text{ ms}$ on déduit celle de l'interaction modulée: $\Delta M_2 = 7,89 \text{ G}^2$. Celle-ci est en très bon accord avec la différence (7,895 G^2) entre la valeur réduite du second moment au dessus de 500 K (0,09 G^2) et celle du second moment théorique du fluor (7,985 G^2).

Un tel résultat plaide bien en faveur d'un mouvement diffusif quasi isotrope de l'ensemble des atomes de fluor. L'écart important encore observé entre les énergies d'ac-

tivation obtenues par les mesures de conductivité (0,62 eV) et les mesures de RMN (0,38 eV) ne permet cependant pas d'exclure une conduction privilégiée le long des tunnels du cluster $(\text{Pb}_4\text{Zr}_2\text{F}_{16})_x$.

Conclusion

Confirmant les résultats de l'étude radiocristallographique antérieure (12) l'étude par RMN de $\text{Pb}_3\text{ZrF}_{10}$ a permis de distinguer deux types d'atomes de fluor qui sont successivement mobiles à température croissante: les atomes de type F_{II} (F(3) et F(4)) et ceux de type F_I (F(1) et F(2)).

A basse température seuls les atomes F_{II} des antiprismes ZrF_8 sont mobiles. Ils sont animés de mouvements essentiellement locaux, très faiblement activés (0,14 eV), du type $F(3) \longleftrightarrow F(4)$, soit au sein d'un même antiprisme, soit d'antiprisme à antiprisme via les lacunes V_{F1} .

A partir de 220 K la totalité des atomes de fluor devient mobile. Un mécanisme d'échange $F_I \longleftrightarrow F_{II}$ présentant une énergie d'activation de 0,35 à 0,38 eV favorise la conduction le long des tunnels fluorés du cluster monodimensionnel $(\text{Pb}_4\text{Zr}_2\text{F}_{16})_x$, la mobilité étant fortement anisotrope.

A 380 K une transition a lieu dans l'évolution thermique du temps de relaxation T_1 . Au dessus de cette température, l'échange prépondérant entraîne une diffusion quasi isotrope de l'ensemble des ions fluorure. On ne peut cependant pas exclure l'existence d'une conductivité axiale relativement privilégiée qui expliquerait l'écart observé entre les énergies d'activation déduites respectivement des mesures de RMN et des mesures de conductivité.

Références

1. J. SCHOONMAN, *Solid State Ion.* **5**, 71–76 (1981).
2. J. M. REAU ET J. PORTIER, "Fluorine Ion Conductors" dans *Solid Electrolytes* (P. Hagenmuller et W. Van Gool, eds.), pp. 313–333. Academic Press, New York (1978).

3. R. A. PANHUYZEN, A. F. M. ARTS, K. E. D. WAPENAAR, ET J. SCHOONMAN, *Solid State Ion.* **5**, 641-644 (1981).
4. K. E. D. WAPENAAR, J. L. VAN KOESVELD, ET J. SCHOONMAN, *Solid State Ion.* **2**, 145-154 (1981).
5. C. R. A. CATLOW, J. CORISH, K. M. DILLER, P. W. JACOBS, ET M. J. NORGETT, *J. Phys. C: Solid State Phys.* **12** (1979).
6. W. C. MACKRODT ET R. F. STEWARD, *J. Phys. Chem. Solid State Phys.* **12** (1979).
7. J. M. REAU, G. VILLENEUVE, J. PORTIER, P. HAGENMULLER, C. LUCAT, ET J. L. SOUBEYROUX, *Rev. Chim. Min.* **17**, 342 (1980).
8. J. M. REAU, S. MATAR, S. KACIM, J. C. CHAMPARNAUD, ET B. FRIT, *Solid State Ion.* **7**, 165-170 (1982).
9. P. DARBON, J. M. REAU, P. HAGENMULLER, C. DEPIERREFIXE, J. P. LAVAL, ET B. FRIT, *Mater. Res. Bull.* **16**, 382-395 (1981).
10. C. DEPIERREFIXE, Thèse de 3ème cycle, Univ. de Limoges (1980).
11. J. P. LAVAL ET B. FRIT, *J. Solid State Chem.* **49**, 237-246 (1983).
12. J. P. LAVAL ET B. FRIT, *Mater. Res. Bull.* **15**, 45-52 (1980).
13. S. MATAR, J. M. REAU, C. LUCAT, J. GRANNEC, ET P. HAGENMULLER, *Mater. Res. Bull.* **15**, 1295-1301 (1980).
14. J. W. PIERCE ET H. Y. P. HONG, "Proceedings Tenth Rare Earth Research Conference," pp. 527-537 (1973).
15. C. LUCAT, J. PORTIER, J. M. REAU, P. HAGENMULLER, ET J. L. SOUBEYROUX, *J. Solid State Chem.* **32**, 279-287 (1980).
16. M. GOLDMAN ET L. SHEN, *Phys. Rev.* **144**, 321-331 (1966).
17. J. B. BOYCE, J. C. MIKKELSEN, JR. ET M. O'KEEFFE, *Solid State Commun.* **21**, 955 (1977).
18. D. M. FOLLSTAEDT ET P. RICHARDS, *Phys. Rev.* **37**, 1571 (1976).
19. M. BLOEMBERGEN, E. M. PURCELL, ET R. V. POUND, *Phys. Rev.* **73**, 679 (1948).